

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03820639.0

[45] 授权公告日 2009年5月6日

[11] 授权公告号 CN 100484865C

[22] 申请日 2003.7.8 [21] 申请号 03820639.0

[30] 优先权

[32] 2002.7.15 [33] KR [31] 10-2002-0041376

[86] 国际申请 PCT/KR2003/001354 2003.7.8

[87] 国际公布 WO2004/007350 英 2004.1.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.28

[73] 专利权人 韩华石油化学株式会社

地址 韩国首尔

[72] 发明人 明岬在 白珍珠 朴世雄 郑畅模

宋圭镐

[56] 参考文献

JP1219166A 1989.9.1

US5039452A 1991.8.13

CN1290572A 2001.4.11

CN1089930A 1994.7.27

JP9052772A 1997.2.25

JP2001350274A 2001.12.21

JP8169715A 1996.7.2

审查员 段珂瑜

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

金属氧化物微粒的制备方法

[57] 摘要

本专利揭示了制备金属氧化物微粒的方法，该方法包括下列步骤：将含有 i) 水，ii) 至少一种水溶性金属硝酸盐，以及 iii) 氨或铵盐的反应混合物在反应温度为 250 - 700℃，反应压力为 180 - 550 巴下，在反应区域内反应 0.01 秒 - 10 分钟，制备金属氧化物颗粒。在反应混合物内金属硝酸盐的含量在 0.01 - 20 重量%。从生成的反应产物中分离与回收金属氧化物颗粒。根据本发明，制备出纳米级金属氧化物，与反应同时产生的有害副产物在同一反应器内被有效地分解。

1. 一种制备金属氧化物微粒的方法，包括下列步骤：

a) 使含有 i) 水，ii) 至少一种水溶性金属硝酸盐，以及 iii) 氨或铵盐的反应混合物在反应温度为 300-700℃，反应压力为 180-550 巴下，在反应区域内反应 0.01 秒-10 分钟，以合成金属氧化物颗粒，在反应混合物中，金属硝酸盐的含量为 0.01-20 重量%；以及

b) 从生成的反应产物中分离并回收金属氧化物颗粒；

其中，步骤 a) 在连续反应器中进行，反应混合物内所含的氨或铵盐相对于由金属氧化物合成反应从金属硝酸盐按化学计量关系转化所得的硝酸的摩尔比为 0.5-3.0。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述连续反应器为管式反应器。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：步骤 a) 包括：

提供经加压与加热的水；

提供经加压或加压/加热的金属硝酸盐水溶液；

提供经加压或加压/加热的含氨或铵盐的流体；以及

将经加热与加压的水与金属硝酸盐水溶液和含氨或铵盐的流体按单步或多步方式混合，然后使反应混合物起反应；

其中，反应混合物的温度为 300-700℃，压力为 180-550 巴，且所述含氨或铵盐的流体为氨气、氨水或铵盐的水溶液形式。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：步骤 a) 包括：

提供经加压与加热的金属硝酸盐水溶液；

提供经加压或加压/加热的氨水或铵盐水溶液；

将金属硝酸盐水溶液和氨水或铵盐水溶液混合，然后使反应混合物起反应，

其中，反应混合物的温度为 300-700℃，压力为 180-550 巴。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：反应温度在 300-550℃ 范围内。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：反应压力在 180-400 巴范围内。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：水溶性金属硝酸盐的金属选自铈、锌、钴、镍、铜、铁、铝、钛、钡和锰。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述氨或铵盐为氨气、氨水或铵盐的水溶液形式。

---

9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述金属氧化物颗粒的粒度为 1-1000nm。

10. 如权利要求 1-9 中任一项所述的方法，还包括在金属氧化物颗粒合成之前或期间，将碱性溶液或酸性溶液，和/或一种还原剂或氧化剂加入到反应混合物中。

## 金属氧化物微粒的制备方法

### 技术领域

本发明涉及金属氧化物微粒的制备方法。更具体地说，本发明涉及在超临界水或接近超临界水条件下制备金属氧化物微粒，而同时在同一反应器内使产生的有害副产品得以分解的方法。

### 背景技术

一般说来，微粒被定义为其粒度小于 100nm。具有这种粒度的金属氧化物颗粒被广泛用于包括晶片 CMP（化学机械抛光）浆料的抛光领域，包括防紫外线乳剂的化妆品/医药领域，化学反应催化剂领域，以及包括涂料，磁性、电子与光学装置的其它领域。在将来，可以期待金属氧化物微粒作为一个重要因素在下一代纳米技术、环境/能源技术、生物技术等方面起作用。

金属氧化物微粒的制备方法根据反应相可以分为气相法、液相法和固相法。

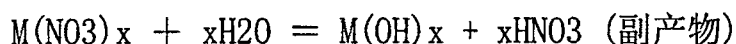
气相法包括金属或金属前体的气化，随后气化的金属或金属前体与氧反应等步骤。在这种情况下，根据气化与反应的类型，气相法可以分为火焰燃烧热解、激光气化、等离子体气化、喷雾热解等。气相法的优点在于方法简单，粒度均匀而又微细，但缺点是能耗高，设备昂贵，产率低，因而经济效益差。

而且，固相法的代表有加热法与机械化学法。特别是，加热法被认为是典型的无机颗粒制备方法，此时将前体在高温炉内进行一段长时间的热解反应，然后氧化成金属氧化物，然后再经历另一段长时间的结晶过程，再磨碎成微粒。尽管加热法制备方法简单，但其缺点是容易引入杂质，而且要在高温下反应很长一段时间。而机械化学制备法的特征，在于金属前体的表面经过高能高速的机械作用而得以活化。然而，此方法也有缺点，如研磨过程中磨球与磨筒磨损而引入杂质，反应时间过长，还需要煅烧过程。

此外，液相法包括水热制备法、溶胶-凝胶法、微乳法等。关于微乳法，是使一种表面活性剂与金属前体的混合物在胶束中反应，使得生成的产物沉淀，由此有可能产生均匀粒度的颗粒。然而，起反应容器作用的胶束浓度较，因此产生大量的废物，而且产率低，另外还有其它缺点，诸如，需采用昂贵的表面活性剂，还要采

用煅烧过程。而溶胶-凝胶法主要用来制备 TiO<sub>2</sub>，用此法可制得均匀的细微颗粒。但是难以实现大规模生产。水热制备法被广泛用作液相法，水用作反应介质或反应物。因而，使用的温度与压力不太高。然而，此法产生的颗粒粒度大，粒度分布也宽。特别当原料为硝酸盐、硫酸盐和盐酸盐时，如同其它液相法一样会产生废酸。

作为一种水热制备法，日本 Ajiri 等人在 Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 39, 4901-4907 (2000) 撰文评述了超临界水热制备法。根据所述方法，一种水溶性金属盐在超临界水的条件下（温度 ≥ 374℃，压力 ≥ 221.2 巴）反应能很方便地制得纳米级颗粒。然而，超临界水热制备法也会如下述反应式 1 所示产生废酸。反应式 1：



其中 M 表示金属。

关于超临界水热制备方法，WO 87/04421 与 US Patent No. 5, 635, 154 分别揭示了间歇式与连续式的方法。在间歇式方法中，反应过程相对较长，即数十分钟，因此难以控制粒度，且获得的粒度分布宽。而连续方法，反应时间较短，从 0.1 秒至数分钟，无需煅烧过程，且反应产物很纯。此外，容易控制结晶过程与晶粒大小。

在 US Patent No. 5, 433, 878、5, 480, 630 与 5, 635, 154 中，揭示了制备金属氧化物微粒的方法，该方法采用连续管式反应器，金属盐在 200℃ 或以上，250-500kg/cm<sup>2</sup> 压力下分解反应 1-10 分钟。然而，上述方法也有缺点，会产生诸如硝酸与盐酸等废酸。

现今，副产物，尤其由上述制备方法产生的有害含氮化合物（如硝酸）的量基于环境法而严格受到限制。因此，要求对有害含氮化合物另行转化处理。在这种情况下，对由此产生的氮化合物的处理技术进行了充分的研究。

在这方面，日本专利公开 (Laid-open Publication) No. 2001-197449 揭示了将含氮化合物与氧化剂在超临界或次超临界条件下进行水热反应，并从反应物中除去抑制催化剂的材料，此后，产生的氨或 N<sub>2</sub>O 在一特种催化剂存在条件下分解。另外，在 Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 37, PP 2547-2557 (1997) 一文中，揭示了在温度约为 450-530℃，压力约为 300 巴的超临界水条件下，硝酸盐与氨的分解。此外，在 Ind. Eng. Chem. Vol. 11, No. 4, pp. 432-438 一文中，J. Korean 报道了在超临界水条件下含氮废水的氧化，结果在铵离子与硝酸根离子之间发生氮化反应。还有，为了分解所产生的氮化合物，提出了各种方法，如生物分解或催化剂分解方法。然而，制备金属氧化物微粒，以及对制备金属氧化物微粒的同时产生的有害含氮化合物在

同一反应器内进行处理的技术尚未开发出来。

### 发明内容

本专利发明人针对解决相关领域中所遭遇的问题进行了大量而又彻底的研究，意欲除去在制备金属氧化物微粒时产生的有害含氮化合物，结果发现含有 i) 水，ii) 至少一种水溶性金属硝酸盐，以及 iii) 氨或铵盐的反应物在超临界（或接近超临界）水条件下连续反应，制备出纳米级金属氧化物微粒，同时作为上述反应的副产物，如硝酸之类氮化合物在同一反应器内能被有效地分解。上述发现就导致了本发明。

特别是，本专利发明人发现作为副产物同时产生的有害含氮化合物，甚至在比本方法现有技术更为温和条件下可以有效地被转化成无害化合物。

所以，本发明的目的是提供一种制备金属氧化物微粒的方法。在此方法中，制备纳米级金属氧化物颗粒，同时产生的有害副产物在同一反应器内被有效地分解，制备过程之后要排放的有害含氮化合物的量大大降低，因而得到高质量的产品，此方法对环境无害而又有经济效益。

为了达到上述目的，提供一种制备金属氧化物微粒的方法。该方法包括：

将含有 i) 水，ii) 至少一种水溶性金属硝酸盐，以及 iii) 氨或铵盐的反应混合物在 250-700°C 反应温度，180-550 巴反应压力之下，在反应区内反应 0.01 秒-10 分钟，制备金属氧化物颗粒，反应混合物内金属硝酸盐的含量为 0.01-20 重量%；

然后从生成的反应产物中分离回收金属氧化物颗粒。

在上述方法中，制备金属氧化物粒的同时产生的有害含氮化合物在步骤 a) 在同一反应区域内被转化成无害的含氮化合物。

### 本发明最佳实施方式

根据本发明，金属氧化物微粒的制备方法是将水、至少一种水溶性金属硝酸盐、以及氨或铵盐在超临界（或接近超临界）水条件下，在反应器内，较佳在连续反应器内反应，制备粒度为 1-1000nm 的微细颗粒。除了制备金属氧化物颗粒之外，作为其副产物产生的有害含氮化合物（如硝酸）可以在同一反应器或反应区域内转化，由此大大降低制备过程后被排放的有害含氮化合物的量。

根据本发明，用于制备金属氧化物的金属没有什么限制，只要其硝酸盐水溶性即可，它选自 IA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB、VIA、VIB、

VIIB、VIII 族元素，镧系和锕系元素或它们的组合。具体而言，这种金属的例子有铈、铟、钴、镍、铜、铁、铝、钛、钡和锰。

所用的金属硝酸盐较佳为其水溶液形式。这样，金属硝酸盐溶液没有浓度限制。然而，该金属盐在总反应物中的浓度为 0.01-20 重量%，较佳为 0.05-10 重量%。如果浓度低于 0.01 重量%，则由于浓度太稀而产率太低。另一方面，如果浓度高于 20 重量%，制备用的溶液的粘度很高，溶液的流动性很低，因而质量下降。

根据本发明，氨或铵盐的作用是将制备金属氧化物颗粒的同时产生的有害含氮化合物转化为无害的化合物。为此，其最佳形式为氨气、氨水或例如氨基甲酸铵这些铵盐的水溶液。使用的氨或铵盐按相对于由金属氧化物制备反应所采用的金属硝酸盐生成的，要化学计量转化的硝酸，其摩尔比为 0.5-3.0，较佳为 0.8-2.0。当摩尔比小于 0.5 时，有害含氮化合物的转化率不够。而摩尔比超过 3.0 会造成在废液内含有过多的氨或铵盐。

根据本发明，反应在 250°C 或以上，180 巴或以上，较佳为 250-700°C，180-550 巴，更佳为 300-550°C，200-400 巴的超临界（或接近超临界）水条件下进行。如果反应在温度低于 250°C，压力小于 180 巴之下进行，制备的颗粒粒度大，且含氮化合物副产物分解不完全。而反应温度与压力太高，会导致金属氧化物颗粒的重新溶解，因而影响了经济效益。由于所使用的反应物充分混合所需时间较短，生成的颗粒粒度更为均匀。因此，混料箱设计成产生所需的颗粒粒度分布。而且，反应温度、反应压力、以及进料速率、进料位置与反应物溶液的浓度要作适当控制。

关于本发明中使用的反应器，由于金属氧化物颗粒的制备与有害含氮化合物的转化都在短时间内进行，最好采用能缩短反应时间的连续反应器，而不使用需要较长反应时间的间歇式或半间歇式反应器。特别是，管式反应器最佳。反应时间为 0.01 秒-10 分钟，较佳为 0.1 秒-2 分钟。

值得注意是有害含氮化合物的转化可以在比上述现有技术更为温和的条件下（低于 400°C）有效进行（高达约 96%）。可以认为，这样一种意想不到的结果是在所述转化反应的区域中有生成的金属氧化物颗粒的缘故。

考虑到反应时间相对较短，且为了得到均匀粒度分布，所用反应物的混合应在短时间内进行，因此最好各反应物预先经受特定步骤，如加压、加热或加压/加热，促使在反应时已达到所要求的反应条件。

根据本发明的一个实施方式，适用的反应物包括水（如去离子水）、一种或一种以上金属硝酸盐的水溶液、以及含有氨或铵盐（如氨气、氨水、铵盐水溶液）的

液体。

水可以先行加热到一预定温度并加压到一预定压力，以便于促使达到引起当与金属硝酸盐水溶液与含氨或铵盐溶液混合时能达到金属氧化物微粒制备反应所要求的压力与温度。

反应物的混合可以采用步或单步进行。例如，经过加热与加压的水可以先与含氨或铵盐的溶液混合，然后再与至少一种金属硝酸盐溶液混合。或者，水先与至少一种金属硝酸盐溶液混合，然后再与含氨或铵盐的溶液混合。

金属硝酸盐溶液在混合前可以先加压或者加压/加热。在这种情况下，根据所需的反应压力（如 180 巴或以上）决定优选的加压压力，而温度取决于金属硝酸盐的种类。在这方面，可以不要加热过程，或者即使加热的话，加热的温度不应引起金属硝酸盐的水解。如果反应之前出现金属硝酸盐的水解，取决于采用的金属硝酸盐的种类，可能产生溶胶或凝胶，提高了粘度，使得反应器的操作变得困难，并且制备的颗粒也较大。另外，当氧化物颗粒要求由多种金属组成时，将制备这种金属氧化物颗粒所需的其它一些金属硝酸盐溶液分别或一起加压或加压/加热，再混合。

含氨或铵盐的溶液在混合之前可以经过加压或加压/加热处理。

根据本发明的另一实施方式，不单独采用水，可将氨水或铵盐溶液加热到预定的温度与预定的压力，然后再与一种或一种以上的金属硝酸盐溶液混合。

还有，为了控制制备的颗粒的粒度、形状、物理性质、以及制备速度，可以在制备金属氧化物颗粒之前或期间，在反应混合物中加入例如氢氧化钾等碱溶液，或例如硫酸等酸溶液。碱溶液或酸溶液的加入量最好相对于金属硝酸盐的摩尔比为 0.1-20。而且，在制备金属氧化物颗粒之前或期间，在反应混合物中可以加入一种还原剂，如氢；或氧化剂，如氧或过氧化氢。还原剂或氧化剂的加入量最好相对于金属硝酸盐的摩尔比为 0.1-20。

为了合适地使用制备的金属氧化物微粒，将金属氧化物微粒的浆料冷却，随后，将金属氧化物颗粒浓缩，从浆料中分离，再经干燥与回收。冷却方法采用热交换器等进行。浓缩与分离方法例如采用离心、过滤等方法进行。干燥方法包括烘箱干燥，冷冻干燥，喷雾干燥等一类方法。浆料可以直接在高温与高压下喷雾，由此同时进行分离与干燥方法。如有必要，还可增加清洗方法。

这样制备的金属氧化物微粒由单种金属氧化物、多种金属氧化物或掺杂了其它金属化合物的金属氧化物组成，它们能由可以包括任何一种选自 IA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB、VIA、VIB、VIIB、VIII 族元素，镧系、锕系元



素或它们的组合的单种金属硝酸盐或多种金属硝酸盐制成。这一类金属氧化物，例如为氧化铈 ( $\text{CeO}_2$ )、氧化锌 ( $\text{ZnO}$ )、钛酸钡 ( $\text{BaTiO}_3$ )、氧化铁 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、氧化铜 ( $\text{CuO}$ )、氧化钴 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )、氧化镍 ( $\text{NiO}$ )、氧化锰 ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )、勃姆石 ( $\text{AlOOH}$ )、六铁酸钡 ( $\text{Ba}_0.6\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、氧化锂钴、氧化锂锰、氧化锂镍等。

金属氧化物微粒的粒度为 1-1000nm，较佳为 5-500nm。如果颗粒粒度小于 1nm，则这种氧化物颗粒难以处置，且颗粒出现严重团聚，因而提高了一次或二接近颗粒的粒度。而如果颗粒粒度超过 1000nm，则微粒的特性大大下降。

已经对本发明作了一般性描述，结合下面的一些实施例，可以对本发明得到进一步的理解，除非另有指明，这些实施例并非意在对本发明进行限制，仅作示范而已。

### 实施例 1

用直径为 1/4 英吋的管子，以 60g/分的流量注入去离子水，然后在温度为 510℃下加热，在压力为 300 巴下加压，以 5g/分流量，通过直径 1/4 英吋的管子注入 2.8 重量%的硝酸铈 ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 溶液，再加压到 300 巴。然后以 5g/分流量，通过直径 1/4 英吋的管子注入相对于随后由硝酸铈的分解反应由硝酸铈按化学计量关系要转化成硝酸的摩尔比约为 0.9 的氨水溶液，加压到 300 巴。硝酸铈溶液，氨水溶液与热的去离子水，每种都处于加压状态，混合后在 425℃反应 7.2 秒。生成的浆液经过冷却，然后进行离心方法与干燥方法，从浆液中分离出生成的颗粒。颗粒经 XRD 与 SEM 分析，确认为八面体氧化铈，其平均直径为 40nm。从分离掉颗粒的流出液经 IC (离子色谱) 法分析。结果是流出液中  $\text{NO}_3^-$  的浓度是 180ppm， $\text{NO}_2^-$  是 2.2ppm， $\text{NH}_4^+$  是 15ppm，因此可以证实，约 79%的硝酸铈按化学计量关系产生的硝酸根离子 (857ppm) 被分解了，且在所用的氨水溶液中所含铵离子的约 93% (221ppm) 被分解了。

### 实施例 2

本实施例按实施例 1 相同方式进行，不同的是氨水溶液中氨对于由硝酸铈按化学计量关系转化而成的硝酸的摩尔比为 1.1。生成的浆液经过冷却，然后进行离心方法与干燥方法，从浆液中分离出生成的颗粒。颗粒经 XRD 与 SEM 分析，确认为八面体的氧化铈，其平均直径为 40nm。而且，分离掉颗粒后的流出液经 IC 分析发现含有 50ppm $\text{NO}_3^-$ ，20ppm $\text{NO}_2^-$  与 35ppm $\text{NH}_4^+$ 。因此，可以证实，约 92%由硝酸铈按化

学计量关系产生的硝酸根离子被分解了,且所用的氨水溶液中所含铵离子的约86%被分解了。

### 实施例3

本实施例按实施例1相同方式进行,不同的是氨水溶液中氨对于由硝酸铈按化学计量关系转化而成的硝酸的摩尔比为1.5。生成的浆液经过冷却,然后进行离心方法与干燥方法,因而从浆液中分离出生成的颗粒。颗粒经XRD与SEM分析,确认为八面体的氧化铈,其平均直径为40nm。而且,分离掉颗粒后的流出液经IC分析发现含有72ppmNO<sub>3</sub><sup>-</sup>,15ppmNO<sub>2</sub><sup>-</sup>与40ppmNH<sub>4</sub><sup>+</sup>。因此,可以证实,约90%由硝酸铈铵化学计量关系产生的硝酸根离子被分解了,且所用的氨水溶液中所含铵离子的约89%被分解了。

### 比较例1

本实施例按实施例1相同方式进行,不同的是不采用氨水溶液,并且注入硝酸铈溶液的速率为10g/分。生成的浆液经过冷却,然后进行离心方法与干燥方法,从浆液中分离出生成的颗粒。颗粒经XRD与SEM分析,确认为八面体的氧化铈,其平均直径为40nm。而且,分离掉颗粒后的流出液经IC分析发现含有1700ppmNO<sub>3</sub><sup>-</sup>。基于上述结果,可以认为副产物硝酸根离子几乎没有分解。

### 实施例4-19

以流量80g/分,通过直径为1/4英吋的管子注入去离子水,并且加热加压。以流量4g/分,在室温下通过直径为1/4英吋的管子注入硝酸铈溶液,并且加压。通过直径为1/4英吋的管子注入氨水溶液,并且加压,氨水溶液中氨对于由硝酸铈按化学计量关系转化而成的硝酸的摩尔比为1.1。硝酸铈溶液,氨水溶液与热的去离子水,每种都处于加压状态,混合后再在预定温度下反应。最终混合后,改变温度、压力、硝酸铈浓度与反应器体积,让反应持续1-20秒。生成的浆液经过冷却,然后进行离心方法与干燥方法,从浆液中分离出生成的颗粒。颗粒经XRD与SEM分析。分离掉颗粒后的溶液经IC分析测定NO<sub>3</sub><sup>-</sup>与NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的浓度。结果列于下表1。从表1可见生成的氧化铈颗粒粒度(平均XRD)为33.13-64.55nm。而且,分解率((加入量-排出量)/加入量x100)在66.7-96.3重量%范围之内,但取决于分解条件稍有变化。

表 1

实施 例	温度 (°C)	压力 (巴)	浓度 (Wt%)	反应器 (cm <sup>3</sup> )	粒度 (nm)	硝酸盐 (ppm)	亚硝酸盐 (ppm)	分解率 (%)
4	425	300	1.5	4.4	46.88	338.9	8.9	94.6
5	385	300	1.5	4.4	64.55	1410.0	3.6	78.0
6	385	230	1.5	4.4	58.77	658.7	0.0	89.7
7	425	230	1.5	4.4	44.05	1010.0	9.5	84.1
8	425	300	0.5	4.4	43.20	274.6	4.1	87.0
9	385	300	0.5	4.4	59.33	712.0	1.4	66.7
10	385	230	0.5	4.4	39.57	570.4	2.4	73.3
11	425	230	0.5	4.4	35.95	340.2	5.7	83.9
12	385	300	0.5	62.74	53.96	451.9	0.0	78.9
13	425	300	0.5	62.74	50.20	31.8	47.4	96.3
14	385	230	0.5	62.74	33.13	302.3	2.3	85.8
15	425	230	0.5	62.74	57.83	126.7	69.6	90.8
16	385	300	1.5	62.74	63.29	1658.7	6.6	74.1
17	385	230	1.5	62.74	59.62	1134.2	3.7	82.3
18	425	230	1.5	62.74	34.30	319.8	18.8	94.7
19	425	300	1.5	62.74	53.64	784.4	19.5	87.5

### 实施例 20

以流量 5g/分，室温时通过直径为 1/4 英寸的管子注入硝酸锌溶液 (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)，并且加压。用直径为 1/4 英寸的管子，以 60g/分的速率注入氨水溶液，并且加热加压，然后与加压的硝酸锌溶液混合。此后，混合的溶液控制在温度为 400°C，压力为 300 巴。混合液中 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 与氨的浓度分别为 0.05M 与 0.11M。反应器的体积控制在能进行反应 30 秒。生成的浆液经过冷却，然后进行离心方法与干燥方法，从浆液中分离出生成的颗粒。颗粒经 XRD 与 SEM 分析。结果，生成的 ZnO 被确认为呈短棒状晶体，其平均长度为 80nm。还有，分离掉颗粒后的流出液，用 IC 分析其 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>浓度。结果为：NO<sub>3</sub><sup>-</sup>与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的浓度分别为 351ppm

和 21ppm。因此，可以证实，94.9%的副产物硝酸被分解了。

### 实施例 21

以流量 5g/分，室温时通过直径为 1/4 英吋的管子注入硝酸钴溶液 ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )，并且加压。以流量 5g/分，室温时通过直径为 1/4 英吋的管子注入氢氧化锂溶液 ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )，并且加压。上述溶液先混合，再将加热与加压的去离子水以 60 g/分流量加入到混合液中，使得反应器内的温度与压力分别达到 400 °C 与 300 巴。为了有效进行氧化反应，去离子水先与过氧化氢混合，加热加压后再使用。此后，以流量 5g/分，通过直径为 1/4 英吋的管子注入氨水溶液，并且加压，随后对先前混合的溶液进行第二接近混合。最终混合后，溶液中含有 0.4M LiOH，0.01M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ ，0.07M 过氧化氢和 0.033M 氨。反应器的体积控制能进行反应 1 分钟。生成的浆液经过冷却，然后进行离心方法与干燥方法，从浆液中分离出生成的颗粒。颗粒经 XRD 与 SEM 分析。结果，生成的  $\text{LiCoO}_2$  被证实为呈八角形片状晶体，其平均直径为 55nm。分离掉颗粒后的溶液用 IC 分析  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{NO}_2^-$  的浓度。结果为： $\text{NO}_3^-$  与  $\text{NO}_2^-$  的浓度分别为 72ppm 和 18ppm。因此，可以确认 95.2%的副产物硝酸被分解了。

### 实施例 22

以流量 5g/分，室温时通过直径为 1/4 英吋的管子注入硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) 与硝酸钡 ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) 的混合溶液，并且加压。以流量 5g/分，室温时通过直径为 1/4 英吋的管子注入氢氧化钾溶液，并且加压。去离子水经加热加压并以 30 g/分，通过直径为 1/4 英吋的管子注入。这三种加压溶液首先混合。此后，控制去离子水的温度与流量，使得先前混合的溶液分别保持在 200 °C 与 300 巴。然后以 30g/分的流量注入加热加压的氨水溶液，再进行第二接近混合。最终混合后反应温度与压力分别为 400 °C 与 300 巴。在这种情况下，最终混合的反应各组分的浓度分别为 0.02M 硝酸铁，0.04M 硝酸钡，0.56M 氢氧化钾和 0.154M 氨。反应器的体积控制为能进行反应 1 分钟。生成的浆液经过冷却，然后进行离心方法与干燥方法，从浆液中分离出生成的颗粒。颗粒经 XRD 与 SEM 分析。结果，生成的颗粒为六铁酸钡 ( $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ )，呈六角形片状晶体，其平均直径为 160nm。分离掉颗粒后的流出液用 IC 分析  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{NO}_2^-$  的浓度。发现  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{NO}_2^-$  的浓度分别为 367ppm 和 56ppm。因此，可以确认 95.1%的副产物硝酸被分解了。

### 工业用途

如上所述，本发明提供了金属氧化物微粒制备的一种方法，它的优点在于制备纳米级金属氧化物微粒和氮化合物的有效去除是在同一反应器内，具体是让含有 i) 水，ii) 至少一种水溶性金属硝酸盐，以及 iii) 氨或铵盐的反应混合物在超临界或接近超临界水条件下反应。该方法最好在诸如连续管式反应器内，以连续反应方式进行。因而，可以避免环境污染，降低制备成本。

本发明以示例性形式进行了描述，但是应该理解，这里采用的术语本质上是说明性的，而不是用来限制。根据上述说明，本发明可以有许多改进和变化。因此，可以明白，只要在附加权利要求范围内，可以实施本发明，除了特殊指出外。