



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월12일
 (11) 등록번호 10-1988239
 (24) 등록일자 2019년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B22F 9/24 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 B22F 9/24 (2013.01)
 B22F 2999/00 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-7009254
 (22) 출원일자(국제) 2012년10월02일
 심사청구일자 2017년09월25일
 (85) 번역문제출일자 2015년04월10일
 (65) 공개번호 10-2015-0054984
 (43) 공개일자 2015년05월20일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/075463
 (87) 국제공개번호 WO 2014/041705
 국제공개일자 2014년03월20일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2012-201023 2012년09월12일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020090010477 A*
 (뒷면에 계속)
 전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
엠. 테크닉 가부시카가이샤
 일본 오사카후 이즈미시 테크노스테이지 2초메 2-16
 (72) 발명자
마에카와 마사키
 일본 오사카후 이즈미시 테크노스테이지 2초메 2-16 엠. 테크닉 가부시카가이샤 나이
에노무라 마사카즈
 일본 오사카후 이즈미시 테크노스테이지 2초메 2-16 엠. 테크닉 가부시카가이샤 나이
 (74) 대리인
하영욱

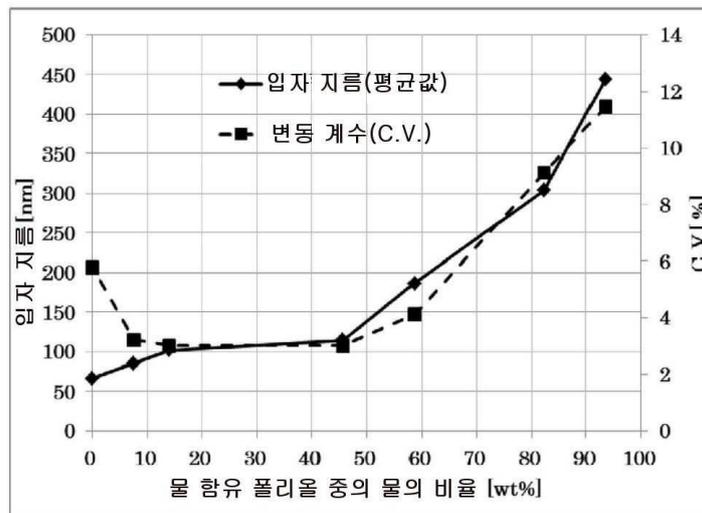
심사관 : 정영훈

(54) 발명의 명칭 **금속 미립자의 제조 방법**

(57) 요약

입자 지름 및 그 변동 계수가 제어된 금속 미립자의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다. 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와, 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체 중 적어도 2종류의 피처리 유동체를 사용하여 상기 피처리 유동체를 대향해서 배치되고, 접근·이반 가능하고, 적어도 한쪽이 다른쪽에 대하여 상대적으로 회전하는 적어도 2개의 처리용 면 사이에 생성되는 박막 유체 중에서 혼합하여 금속 미립자를 석출시킨다. 그때, 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와, 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체 중 적어도 어느 한쪽의 피처리 유동체는 물과 폴리올을 혼합시킨 물 함유 폴리올을 포함하고, 또한 1가의 알코올을 포함하지 않는 것이며, 물 함유 폴리올에 포함되는 물의 비율을 제어함으로써 석출시키는 금속 미립자의 입자 지름 및 그 변동 계수를 제어한다.

대표도 - 도7



(56) 선행기술조사문헌

KR1020100022093 A

KR1020100029093 A

KR1020100034032 A

KR1020100047252 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 2종류의 피처리 유동체를 사용하는 것이며,

그 중에서 적어도 1종류의 피처리 유동체는 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체이며,

상기 이외의 피처리 유동체에서 적어도 1종류의 피처리 유동체는 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체이며,

상기 피처리 유동체를 대향해서 배치되고, 접근·이반 가능하고, 적어도 한쪽이 다른쪽에 대하여 상대적으로 회전하는 적어도 2개의 처리용 면 사이에 생성되는 박막 유체 중에서 혼합하여 금속 미립자를 석출시키는 것이며,

상기 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와, 상기 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체 중 적어도 어느 한쪽의 피처리 유동체는 물과 폴리올을 혼합시킨 물 함유 폴리올을 포함하고, 1가의 알코올을 포함하지 않는 것이며,

상기 물 함유 폴리올에 포함되는 물의 비율을 5wt%~60wt%의 범위로 제어함으로써 석출시키는 금속 미립자의 입자 지름을 제어함과 아울러 그 변동 계수를 5% 미만으로 제어하는 것을 특징으로 하는 금속 미립자의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리올은 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세린, 폴리프로필렌글리콜로부터 선택되는 적어도 어느 1종인 것을 특징으로 하는 금속 미립자의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와, 상기 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체 중 어느 한쪽의 피처리 유동체는 상기 물 함유 폴리올을 포함하고, 1가의 알코올을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 금속 미립자의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체는 상기 물 함유 폴리올을 포함하고, 1가의 알코올을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 금속 미립자의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와, 상기 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체의 쌍방의 피처리 유동체는 상기 물 함유 폴리올을 포함하고, 1가의 알코올을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 금속 미립자의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와 상기 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체 중 어느 한쪽의 피처리 유동체는 상기 박막 유체를 형성하면서 상기 양쪽 처리용 면 사이를 통과하고,

상기 어느 한쪽의 피처리 유동체가 흐르는 유로와는 독립된 별도의 도입로를 구비하고 있고,

상기 적어도 2개의 처리용 면 중 적어도 어느 한쪽에 상기 별도의 도입로로 통하는 개구부를 적어도 1개 구비하고,

상기 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와 상기 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체 중 어느 다른쪽의 피처리 유동체를 상기 개구부로부터 상기 적어도 2개의 처리용 면 사이로 도입해서 상기 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와 상기 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체를 상기 박막 유체 중에서 혼합하는 것을 특징으로 하는 금속 미립자의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 금속 및/또는 금속 화합물은 니켈, 은, 니켈 화합물, 은 화합물로부터 선택되는 적어도 어느 1종이며,

상기 환원제는 니켈, 은으로부터 선택되는 적어도 어느 1종을 석출시키기 위한 환원제인 것을 특징으로 하는 금속 미립자의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 적어도 1종류의 금속 화합물이 니켈 화합물이며, 상기 적어도 1종류의 환원제가 니켈을 석출시키기 위한 환원제이며, 상기 석출시키는 니켈 미립자의 입자 지름의 평균값이 350nm 이하인 것을 특징으로 하는 금속 미립자의 제조 방법.

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 미립자의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 촉매, 도전성 재료, 자성 재료, 2차 전자 방출 재료, 발광체, 흡열체, 에너지 저장 재료, 전극 재료, 색재 등 폭넓은 분야에 있어서 금속 미립자가 요구되어 있고, 사용 목적에 따른 입자 지름을 갖는 여러 가지 금속 미립자가 필요로 되어 있다. 금속 미립자의 제조 방법은 기상법과 액상법으로 크게 구별된다. 기상법에 있어서는 금속 이온을 포함하는 용액을 고온 분위기 중에 분무해서 열분해하는 방법 등이 일반적이지만, 균일한 입자 지름이나 결정자 지름의 입자를 얻는 것이 어려울 뿐만 아니라 장치도 커지기 쉽고, 에너지 비용이 높아지는 등의 문제가 있어 현상상은 액상법이 주류로 되어 있다.

[0003] 특허문헌 1과 같이 용매로서 실질적으로 물만을 사용하는 액상법의 경우에는 입자 지름의 제어 등이 어려워 처방 등이 복잡해지는 문제가 있었다. 그래서, 특허문헌 2 또는 3에 기재된 바와 같은 용매에 다가 알코올(폴리올)을 사용한 폴리올 환원법이 입자 지름의 균일성이나 분산성을 개선하는 관점으로부터 주목받고 있다. 그러나, 폴리올 환원법은 고온에서 장시간의 환원 반응을 요하는 것이나, 똑같은 환원 반응이 어렵기 때문에 실제로는 입자 지름을 제어하는 것이 어려운 등의 과제가 있었다. 또한, 특허문헌 4나 5에 기재되어 있는 바와 같은 폴리올에 별도의 환원제를 포함함으로써 보다 균일한 입자를 제작하는 방법도 있다. 그러나, 상기 모든 방법에 있어서 균일한 환원 반응을 행하기 위해서는 일정한 반응 시간을 필요로 하기 때문에 반응용의 탱크 등을 사용한 배치식의 환원 방법을 채용할 수밖에 없어 반응 중에 있어서의 온도나 농도 등의 균일성을 확보하는 것이 어려웠다. 그 때문에 균일한 입자 지름의 금속 미립자를 연속적으로 생산할 수 있는 방법이 요구되어 있었다. 또한, 용매로서 폴리올을 사용할 경우에는 금속 미립자의 원료가 되는 금속 화합물의 폴리올로의 용해도가 낮기 때문에 금속 화합물을 용해한 폴리올 용액의 조정에 장시간을 요하는 것이나, 한번 조제한 금속 화합물의 폴리올 용액으로부터 시간과 함께 금속 화합물이 석출되는 경우가 있는 등 금속 미립자를 안정적으로 생산하는 것이 어렵다는 과제가 있었다. 또한, 특허문헌 5에서는 탄소수 4개 이하의 1가의 알코올과 폴리올의 혼합

용매를 사용하는 방법이 제안되어 있지만, 인화점이 낮은 1가의 알코올을 갖는 용매를 가열한 상태에서 일정 시간 반응시키기 때문에 반응의 제어가 어려울 뿐만 아니라 안전성의 관점으로부터도 과제가 있었다. 이상의 점으로부터 연속적이며 또한 안정적으로 균일하며 또한 균질한 금속 미립자를 제조할 수 있는 방법이 간원되어 있었다.

[0004] 본원출원인에 의해 특허문헌 6과 같은 연속적이며 또한 안정적으로 균일하며 또한 균질한 금속 미립자를 제조하는 방법이 제공되고 있지만, 얻어지는 금속 미립자의 입자 지름이나 그 변동 계수를 제어하는 방법에 대해서는 구체적으로 개시되어 있지 않았다. 특히, 특허문헌 6의 명세서 단락 [0153]에는 「상기 용매로서는 상기 금속 화합물을 용해할 수 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 물, 유기 용매 등을 들 수 있다」는 것이나 「상기 금속 화합물의 용해성의 점으로부터 물, 알코올, 및 물 및 알코올의 혼합 용액이 바람직하다」라는 기재는 있지만, 용매로서 물 및 알코올의 혼합 용액을 사용하고, 물 및 알코올의 혼합 용액 중의 물의 비율을 제어함으로써 얻어지는 금속 미립자의 입자 지름이나 그 변동 계수를 제어하는 취지의 기재는 없다.

[0005] 또한, 특허문헌 5에는 탄소수 4개 이하의 1가의 알코올과 폴리에올의 혼합 용매와 물의 혼합액을 사용하는 방법이 제안되어 있지만, 혼합 용매와 물의 혼합 비율을 제어함으로써 석출하는 금속 분말의 입경을 제어하는 것은 기재되어 있지만, 석출하는 금속 분말의 입경의 변동 계수를 5% 미만으로 제어하는 취지의 기재는 없다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평 11-302709호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 소 59-173206호 공보
- (특허문헌 0003) 국제 공개 W02006/062186호 팸플릿
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 2009-24254호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 2003-27115호 공보
- (특허문헌 0006) 국제 공개 W02009/008390호 팸플릿

발명의 내용

[0007] 본 발명은 이것을 감안하여 지금까지 이상으로 연속적이며 또한 안정적으로 균일하며 또한 균질한 금속 미립자의 제조 방법을 제공하는 것이며, 얻어지는 금속 미립자의 입자 지름 및 그 변동 계수를 제어하고, 입자 지름 및 그 변동 계수가 제어된 금속 미립자를 제조하는 것을 목적으로 한다. 보다 바람직하게는 얻어지는 금속 미립자의 입자 지름 및 그 변동 계수를 제어함과 아울러, 생산성을 향상시킨 금속 미립자의 제조 방법의 제공을 도모하는 것이다.

[0008] 상기 과제를 해결하기 위해서 본 발명은 적어도 2종류의 피처리 유동체를 사용하는 것이며, 그 중에서 적어도 1종류의 피처리 유동체는 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체이며, 상기 이외의 피처리 유동체에서 적어도 1종류의 피처리 유동체는 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체이며, 상기 피처리 유동체를 대향해서 배치되고, 접근·이반 가능하고, 적어도 한쪽이 다른쪽에 대하여 상대적으로 회전하는 적어도 2개의 처리용 면 사이에 생성되는 박막 유체 중에서 혼합하여 금속 미립자를 석출시키는 것이며, 상기 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와, 상기 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체 중 적어도 어느 한쪽의 피처리 유동체는 물과 폴리올을 혼합시킨 물 함유 폴리올을 포함하고, 또한 1가의 알코올을 포함하지 않는 것이며, 상기 물 함유 폴리올에 포함되는 물의 비율을 제어함으로써 석출시키는 금속 미립자의 입자 지름 및 그 변동 계수를 제어하는 것을 특징으로 하는 금속 미립자의 제조 방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 물 함유 폴리올에 포함되는 물의 비율을 5wt%~60wt%의 범위로 제어함으로써 상기 변동 계수를 5% 미만으로 제어하는 것으로서 실시할 수 있다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 폴리올이 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세린, 폴리프로필렌글리콜로부터 선택되는 적어도 어느 1종인 것으로서 실시할 수 있다.

- [0011] 또한, 본 발명은 상기 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와, 상기 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체 중 어느 한쪽의 피처리 유동체는 상기 물 함유 폴리올을 포함하고, 또한 1가의 알코올을 포함하지 않는 것으로서 실시할 수 있고, 상기 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체는 상기 물 함유 폴리올을 포함하고, 또한 1가의 알코올을 포함하지 않는 것으로서 실시할 수 있다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와, 상기 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체의 쌍방의 피처리 유동체는 상기 물 함유 폴리올을 포함하고, 또한 1가의 알코올을 포함하지 않는 것으로서 실시할 수 있다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와 상기 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체 중 어느 한쪽의 피처리 유동체가 상기 박막 유체를 형성하면서 상기 양쪽 처리용 면 사이를 통과하고, 상기 어느 한쪽의 피처리 유동체가 흐르는 유로와는 독립된 별도의 도입로를 구비하고 있고, 상기 적어도 2개의 처리용 면의 적어도 어느 한쪽에 상기 별도의 도입로로 통하는 개구부를 적어도 1개 구비하고, 상기 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와 상기 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체 중 어느 다른쪽의 피처리 유동체를 상기 개구부로부터 상기 적어도 2개의 처리용 면 사이로 도입해서 상기 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와 상기 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체를 상기 박막 유체 중에서 혼합하는 것으로서 실시할 수 있다.
- [0014] 또한, 본 발명은 상기 금속 및/또는 금속 화합물은 니켈, 은, 니켈 화합물, 은 화합물로부터 선택되는 적어도 어느 1종이며, 상기 환원제는 니켈, 은으로부터 선택되는 적어도 어느 1종을 석출시키기 위한 환원제인 것으로서 실시할 수 있다.
- [0015] 또한, 본 발명은 상기 적어도 1종류의 금속 화합물이 니켈 화합물이며, 상기 적어도 1종류의 환원제가 니켈을 석출시키기 위한 환원제이며, 상기 석출시키는 니켈 미립자의 입자 지름의 평균값이 350nm 이하인 것으로서 실시할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 실시형태의 일례를 나타내면 피처리 유동체에 압력을 부여하는 유체압 부여 기구와, 상기 적어도 2개의 처리용 면 중 제 1 처리용 면을 구비한 제 1 처리용 부와, 상기 적어도 2개의 처리용 면 중 제 2 처리용 면을 구비한 제 2 처리용 부를 구비하고, 이들 처리용 부를 상대적으로 회전시키는 회전 구동 기구를 구비하고, 상기 각 처리용 면은 상기 압력이 부여된 피처리 유동체가 흐르는 밀봉된 유로의 일부를 구성하는 것이며, 상기 제 1 처리용 부와 제 2 처리용 부 중 적어도 제 2 처리용 부는 수압면을 구비하는 것이며, 또한 이 수압면의 적어도 일부가 상기 제 2 처리용 면에 의해 구성되고, 이 수압면은 상기 유체압 부여 기구가 피처리 유동체에 부여하는 압력을 받아서 제 1 처리용 면으로부터 제 2 처리용 면을 이반시키는 방향으로 이동시키는 힘을 발생시켜 대향해서 배치되고, 접근·이반 가능하고, 적어도 한쪽이 다른쪽에 대하여 상대적으로 회전하는 제 1 처리용 면과 제 2 처리용 면 사이에 상기 압력이 부여된 피처리 유동체가 통과됨으로써 상기 피처리 유동체가 상기 박막 유체를 형성하고, 이 박막 유체 중에 있어서 금속 미립자를 석출시키는 금속 미립자의 제조 방법으로서 실시할 수 있다.
- [0017] (발명의 효과)
- [0018] 본 발명은 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체를 대향해서 배치되고, 접근·이반 가능하고, 적어도 한쪽이 다른쪽에 대하여 상대적으로 회전하는 적어도 2개의 처리용 면 사이에 생성되는 박막 유체 중에서 혼합하여 금속 미립자를 석출시키는 것이며, 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와, 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체 중 적어도 어느 한쪽의 유체에는 물과 폴리올을 혼합시킨 물 함유 폴리올을 포함하고, 또한 1가의 알코올을 포함하지 않고, 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 제어함으로써 석출시키는 금속 미립자의 입자 지름 및 그 변동 계수를 제어할 수 있는 것을 발견하여 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 5wt%~60wt%의 범위로 제어함으로써 그 변동 계수를 5% 미만으로 할 수 있는 것을 발견했다. 또한, 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체에 물 함유 폴리올을 포함하고, 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 높게 함으로써 단위 시간당 금속 미립자의 생성량을 증가시킬 수 있는 것을 발견하여 종래의 제조 방법에서는 곤란했던 입자 지름이 제어된 금속 미립자의 연속적이며 또한 안정적인 대량 생산을 가능하게 했다. 또한, 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와, 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체 중 적어도 어느 한쪽에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 제어함으로써 금속 미립자를 석출시킬 때의 반응 온도를 저하시키는 것도 가능해지고, 지금까지 이상으로 저비용, 저에너지로 다른 입자 지름의 금속 미립자를 제어해서 제작하는 것이 가능해져 저렴하며 또한 안정적으로 금속

미립자를 제공할 수 있는 이외에 분산성이 좋은 금속 미립자를 제공할 수 있었던 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본원발명의 실시형태에 의한 유체 처리 장치의 대략 단면도이다.
- 도 2(A)는 도 1에 나타내는 유체 처리 장치의 제 1 처리용 면의 대략 평면도이며, 도 2(B)는 동 장치의 처리용 면의 요부 확대도이다.
- 도 3(A)는 동 장치의 제 2 도입부의 단면도이며, 도 3(B)는 동 제 2 도입부를 설명하기 위한 처리용 면의 요부 확대도이다.
- 도 4는 시료 4에 있어서 제작된 니켈 미립자의 SEM 사진이다.
- 도 5는 시료 11에 있어서 제작된 은 미립자의 TEM 사진이다.
- 도 6은 시료 16에 있어서 제작된 은 입자의 TEM 사진이다.
- 도 7은 시료 1~7에서 제 1 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율에 대한 니켈 미립자의 입자 지름(평균값) 및 입자 지름의 변동 계수(C.V.)의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 시료 8~16에서 제 1 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율에 대한 은 미립자의 입자 지름(평균값) 및 입자 지름의 변동 계수(C.V.)의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 9는 시료 18~24에서 제 1 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율에 대한 니켈 미립자의 입자 지름(평균값) 및 입자 지름의 변동 계수(C.V.)의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 10은 시료 25~30에서 제 1 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율에 대한 니켈 미립자의 입자 지름(평균값) 및 입자 지름의 변동 계수(C.V.)의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 11은 시료 32~36에서 제 1 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율에 대한 니켈 미립자의 입자 지름(평균값) 및 입자 지름의 변동 계수(C.V.)의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 12는 시료 37, 38, 35, 39에서 제 2 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율에 대한 니켈 미립자의 입자 지름(평균값) 및 입자 지름의 변동 계수(C.V.)의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 13은 시료 40~45에서 제 1 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율에 대한 니켈 미립자의 입자 지름(평균값) 및 입자 지름의 변동 계수(C.V.)의 변화를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하에 도면에 의거하여 본 발명의 실시형태의 일례를 들어 구체적으로 설명한다.
- [0021] (금속)
- [0022] 본 발명에 있어서의 금속은 특별히 한정되지 않는다. 화학 주기율표상에 있어서의 모든 금속이다. 일례로서, Ti, Fe, W, Pt, Au, Cu, Ag, Pd, Ni, Mn, Co, Ru, V, Zn, Zr, Sn, In, Te, Ta, Bi, Sb 등의 금속 원소를 들 수 있다. 이들 금속에 대해서 단체 원소의 금속이어도 복수 원소를 포함하는 합금이나 금속 원소에 비금속 원소를 포함하는 물질이어도 좋다. 물론, 비금속과 귀금속의 합금으로서도 실시할 수 있다.
- [0023] (금속 화합물)
- [0024] 본 발명에 있어서의 금속 화합물로서는 특별히 한정되지 않는다. 일례로서는 금속의 염, 산화물, 수산화물, 수산화산화물, 질화물, 탄화물, 착체, 유기염, 유기착체, 유기 화합물 또는 그들의 수화물, 유기 용매화물 등을 들 수 있다. 금속의 염으로서 특별히 한정되지 않지만, 금속의 질산염이나 아질산염, 황산염이나 아황산염, 포름산염이나 아세트산염, 인산염이나 아인산염, 차아인산염이나 염화물, 옥시염이나 아세틸아세토네이트염 또는 그들의 수화물, 유기 용매화물 등을 들 수 있다. 이들 금속 화합물은 각각 단독으로 사용해도 좋고, 복수의 혼합물로서 사용해도 좋다.
- [0025] (환원제)
- [0026] 본 발명에 사용하는 환원제로서는 금속 및/또는 금속 화합물, 바람직하게는 금속 이온을 환원할 수 있는 물질이며, 특별히 한정되지 않지만, 히드라진 또는 히드라진 1수화물, 포름알데히드수폭실산 나트륨, 수소화붕소 금속

염, 수소화알루미늄 금속염, 수소화트리에틸붕소 금속염, 글루코오스, 시트르산, 아스코르브산, 탄닌산, 디메틸 포름아미드, 테트라부틸암모늄보로히드라이드, 차아인산 나트륨(NaH_2PO_2), 금속의 화합물 또는 그들의 이온, 바람직하게는 전이 금속의 화합물 또는 그들의 이온(철, 티탄 등) 등을 들 수 있다. 상기 환원제는 각각 단독으로 사용해도 좋고, 복수의 혼합물로서 사용해도 좋다.

[0027] 본 발명에 있어서는 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체를 사용하는 것이며, 적어도 1종류의 상기 금속 및/또는 금속 화합물을 용매와 혼합하고, 용해 또는 분자 분산해서 사용하는 것이 바람직하다.

[0028] 또한, 본 발명에 있어서는 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체를 사용하는 것이며, 적어도 1종류의 상기 환원제를 용매와 혼합하고, 용해 또는 분자 분산해서 사용하는 것이 바람직하다.

[0029] 그리고, 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와, 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체 중 적어도 어느 한쪽의 유체는 후술하는 물 함유 폴리올을 포함하고, 또한 메탄올이나 에탄올 등의 1가의 알코올을 포함하지 않는 것이며, 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체에 사용할 수 있는 용매와, 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체에 사용할 수 있는 용매 중 적어도 어느 한쪽의 용매에 상기 물 함유 폴리올을 사용하는 것이 바람직하다.

[0030] (물 함유 폴리올)

[0031] 본 발명에 사용하는 물 함유 폴리올은 물과 폴리올을 혼합시킨 것이다. 물로서는 특별히 한정되지 않지만, 이온 교환수나 R0수, 순수나 초순수 등을 들 수 있다. 또한, 폴리올은 2가 이상의 알코올이며, 에틸렌글리콜이나 프로필렌글리콜, 트리메틸렌글리콜이나 테트라에틸렌글리콜, 또는 디에틸렌글리콜이나 글리세린, 폴리에틸렌글리콜이나 폴리프로필렌글리콜 등을 들 수 있다.

[0032] 본 발명에 있어서는 물 함유 폴리올에 포함되는 물의 비율을 제어함으로써 얻어지는 금속 미립자의 입자 지름 및 그 변동 계수를 제어할 수 있다. 대상이 되는 금속종이나 목적의 입자 지름 등에 따라 그 비율을 조정해서 실시할 수 있다.

[0033] 입자 지름의 변동 계수란 얻어지는 금속 미립자의 균일함의 정도를 나타내는 지표가 되는 것이며, 금속 미립자의 입자 지름 분포에 있어서의 평균 입자 지름과 표준편차로부터 변동 계수(C.V.)(%)=표준편차÷평균 입자 지름×100의 식에 의해 구해진다. 이 변동 계수의 값이 작을수록 얻어지는 금속 미립자의 입자 지름의 분포는 좁고, 금속 미립자로서의 균일성이 높다. 또한, 이 변동 계수의 값이 클수록 금속 미립자로서의 균일성이 낮기 때문에, 예를 들면 공업적으로 사용하기 위해서는 필요한 사이즈의 입자 지름의 금속 미립자 이외를 분급 작업으로 제거할 필요가 있는 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0034] 폴리올 환원법에서의 환원력은 일반적으로 환원 시의 온도나, 금속염의 종류, 폴리올의 종류 등에 의존한다. 본 발명에 있어서는 환원 온도나 금속염의 종류, 폴리올의 종류에 의한 환원력의 제어와 함께 물 함유 폴리올에 포함되는 물의 비율을 제어함으로써 제작하는 금속 미립자의 입자 지름 및 그 변동 계수를 제어할 수 있는 것으로 본원출원인은 생각한다. 여기에서, 폴리올 환원법이란 폴리올에 의한 금속 이온의 환원 이외에 폴리올과 별도의 환원제를 병용하는 금속 이온의 환원도 포함한 것을 말한다.

[0035] 본 발명에 있어서는 얻어지는 금속 미립자의 입자 지름의 제어는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 높게 함으로써 입자 지름이 커지도록 제어하고, 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 낮게 함으로써 입자 지름이 작아지도록 제어하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서는 얻어지는 금속 미립자의 입자 지름의 변동 계수의 제어는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 5wt%~60wt%의 범위로 제어함으로써 입자 지름의 변동 계수를 5% 미만으로 제어하는 것이 바람직하다.

[0036] 그리고, 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 물 함유 폴리올에 용해해서 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체로 하는 것이 바람직하다. 일반적으로 폴리올만을 용매로서 사용했을 경우, 물만을 용매로서 사용했을 경우에 비해 금속 및/또는 금속 화합물의 용해도가 낮다. 물 함유 폴리올을 용매에 사용함에 따라서 폴리올만을 용매로서 사용했을 경우에 비해 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체 중의 금속 및/또는 금속 화합물의 농도를 높게 할 수 있고, 특히 후술하는 유체 처리 장치와 같은 연속 생산 가능한 장치를 사용했을 경우에는 그 생산량 및 생산 효율을 비약적으로 향상시키는 것이 가능하다.

[0037] (금속 미립자의 석출)

[0038] 본 발명에 있어서는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 5wt%~60wt%의 범위로 제어하는 것이 바람직하고,

10wt%~55wt%의 범위로 제어하는 것이 보다 바람직하다. 얻어지는 금속 미립자의 입자 지름의 변동 계수를 5% 미만으로 제어하는 것이 가능하다. 물 함유 폴리올 중의 물의 비율이 5wt%~60wt%의 범위를 초과하면 얻어지는 금속 미립자의 입자 지름의 변동 계수가 5% 이상이 된다. 요인으로서 물 함유 폴리올 중의 물과 폴리올의 혼합 비율과 폴리올의 환원능이 금속 미립자의 입자 지름의 변동 계수에 영향을 주고 있기 때문인 것으로 본원출원인은 생각한다.

[0039] 또한, 물을 혼합함으로써 폴리올의 인화성 액체로서의 위험성을 저감할 수 있는 이점이 있고, 물 함유 폴리올 중의 물의 비율이 40wt%를 초과할 경우에는 위험물의 적용의 대상 외로 할 수 있는 이점이 있다.

[0040] (기타 용매)

[0041] 본 발명에 사용하는 물 함유 폴리올 이외의 용매는 특별히 한정되지 않고, 여러 가지 용매를 사용할 수 있다. 물 함유 폴리올 이외의 용매로서는 특별히 한정되지 않지만, 상술한 물 함유 폴리올에 사용되는 물이나 폴리올, 메탄올이나 에탄올과 같은 알코올계 유기 용매, 아세톤이나 메틸에틸케톤과 같은 케톤계 유기 용매, 아세트산 에틸이나 아세트산 부틸과 같은 에스테르계 유기 용매, 디메틸에테르나 디부틸에테르 등의 에테르계 유기 용매, 벤젠이나 톨루엔, 크실렌 등의 방향족계 유기 용매, 헥산이나 펜탄 등의 지방족 탄화수소계 유기 용매 등을 들 수 있다. 또한, 물 함유 폴리올 이외의 용매로서 후술하는 산성 물질을 사용해도 좋다. 상기 용매는 각각 단독으로 사용해도 좋고, 복수를 혼합해서 사용해도 좋다.

[0042] 또한, 본 발명에 있어서는 물 함유 폴리올에 물과 폴리올 이외의 용매를 본 발명에 영향을 주지 않을 정도로 사용해도 좋고, 또한 사용하지 않아도 좋다. 물과 폴리올 이외의 용매로서는 아세톤이나 메틸에틸케톤과 같은 케톤계 유기 용매, 아세트산 에틸이나 아세트산 부틸과 같은 에스테르계 유기 용매, 디메틸에테르나 디부틸에테르 등의 에테르계 유기 용매, 벤젠이나 톨루엔, 크실렌 등의 방향족계 유기 용매, 헥산이나 펜탄 등의 지방족 탄화수소계 유기 용매 등을 들 수 있다. 상기 용매는 각각 단독으로 사용해도 좋고, 복수를 혼합해서 사용해도 좋다.

[0043] 또한, 상기 알코올계 유기 용매나 폴리올을 용매로서 사용했을 경우에는 용매 그 자체가 환원제로서도 기능하는 이점이 있다.

[0044] 그러나, 본 발명의 제어를 간단히 실행함에 있어서, 피처리 유동체에 1가의 알코올을 포함하지 않는 편이 유리하다.

[0045] 또한, 물 함유 폴리올 또는 물 함유 폴리올 이외의 용매에 염기성 물질 또는 산성 물질을 혼합 또는 용해해서 사용해도 좋다. 염기성 물질로서는 수산화 나트륨이나 수산화칼륨 등의 금속 수산화물, 나트륨메톡시드나 나트륨이소프로폭시드와 같은 금속 알콕시드, 또한 트리에틸아민이나 2-디에틸아미노에탄올, 디에틸아민 등의 아민계 화합물 등을 들 수 있다. 산성 물질로서는 황수, 염산, 질산, 발연 질산, 황산, 발연 황산 등의 무기산이나, 포름산, 아세트산, 클로로아세트산, 디클로로아세트산, 옥살산, 트리플루오로아세트산, 트리클로로아세트산 등의 유기산을 들 수 있다.

[0046] (유체 처리 장치)

[0047] 본 발명에 있어서는 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와, 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체를 접근·이반 가능하게 서로 대향해서 배치되고, 적어도 한쪽이 다른쪽에 대하여 회전하는 처리용면 사이에 생성되는 박막 유체 중에서 혼합하는 방법을 사용해서 행하는 것이 바람직하고, 예를 들면 특허문헌 6에 나타내어지는 장치와 마찬가지로의 원리의 장치를 사용해서 혼합함으로써 금속 미립자를 석출시키는 것이 바람직하다.

[0048] 이하, 도면을 사용해서 상기 유체 처리 장치의 실시형태에 대하여 설명한다.

[0049] 도 1~도 3에 나타내는 유체 처리 장치는 접근·이반 가능하고, 적어도 한쪽이 다른쪽에 대하여 상대적으로 회전하는 처리용 부에 있어서의 처리용 면 사이에서 피처리물을 처리하는 것이며, 피처리 유동체 중 제 1 피처리 유동체인 제 1 유체를 처리용 면 사이로 도입하고, 상기 제 1 유체를 도입한 유로와는 독립된 처리용 면 사이로 통하는 개구부를 구비한 별도의 유로로부터 피처리 유동체 중 제 2 피처리 유동체인 제 2 유체를 처리용 면 사이로 도입해서 처리용 면 사이에서 상기 제 1 유체와 제 2 유체를 혼합·교반해서 처리를 행하는 장치이다. 또한, 도 1에 있어서 U는 상방을, S는 하방을 각각 나타내고 있지만, 본 발명에 있어서 상하 전후 좌우는 상대적인 위치 관계를 나타내는 것에 그치며, 절대적인 위치를 특정하는 것은 아니다. 도 2(A), 도 3(B)에 있어서 R은 회전 방향을 나타내고 있다. 도 3(B)에 있어서 C는 원심력 방향(반경 방향)을 나타내고 있다.

- [0050] 이 장치는 피처리 유동체로서 적어도 2종류의 유체를 사용하는 것이며, 그 중에서 적어도 1종류의 유체에 대해서는 피처리물을 적어도 1종류 포함하는 것이며, 접근·이반 가능하게 서로 대향해서 배치되고, 적어도 한쪽이 다른쪽에 대하여 회전하는 처리용 면을 구비하고, 이들 처리용 면 사이에서 상기 각 유체를 합류시켜서 박막 유체로 하는 것이며, 상기 박막 유체 중에 있어서 상기 피처리물을 처리하는 장치이다. 이 장치는 상술한 바와 같이 복수의 피처리 유동체를 처리할 수 있지만, 단일의 피처리 유동체를 처리할 수도 있다.
- [0051] 이 유체 처리 장치는 대향하는 제 1 및 제 2의 2개의 처리용 부(10, 20)를 구비하고, 적어도 한쪽 처리용 부가 회전한다. 양쪽 처리용 부(10, 20)가 대향하는 면이 각각 처리용 면이 된다. 제 1 처리용 부(10)는 제 1 처리용 면(1)을 구비하고, 제 2 처리용 부(20)는 제 2 처리용 면(2)을 구비한다.
- [0052] 양쪽 처리용 면(1, 2)은 피처리 유동체의 유로에 접속되어 피처리 유동체의 유로의 일부를 구성한다. 이 양쪽 처리용 면(1, 2) 사이의 간격은 적당히 변경해서 실시할 수 있지만, 통상은 1mm 이하, 예를 들면 0.1 μ m~50 μ m 정도의 미소 간격으로 조정된다. 이것에 의해, 이 양쪽 처리용 면(1, 2) 사이를 통과하는 피처리 유동체는 양쪽 처리용 면(1, 2)에 의해 강제된 강제 박막 유체가 된다.
- [0053] 이 장치를 사용해서 복수의 피처리 유동체를 처리할 경우, 이 장치는 제 1 피처리 유동체의 유로에 접속되어 상기 제 1 피처리 유동체의 유로의 일부를 형성함과 아울러, 제 1 피처리 유동체와는 별도의 제 2 피처리 유동체의 유로의 일부를 형성한다. 그리고, 이 장치는 양쪽 유로를 합류시켜서 처리용 면(1, 2) 사이에 있어서 양쪽 피처리 유동체를 혼합하여 반응시키는 등의 유체의 처리를 행한다. 또한, 여기에서 「처리」란 피처리물이 반응하는 형태에 한정되지 않고, 반응을 수반하지 않고 혼합·분산만이 이루어지는 형태도 포함한다.
- [0054] 구체적으로 설명하면 상기 제 1 처리용 부(10)를 유지하는 제 1 홀더(11)와, 제 2 처리용 부(20)를 유지하는 제 2 홀더(21)와, 접면압 부여 기구와, 회전 구동 기구와, 제 1 도입부(d1)와, 제 2 도입부(d2)와, 유체압 부여 기구(p)를 구비한다.
- [0055] 도 2(A)에 나타내는 바와 같이 이 실시형태에 있어서, 제 1 처리용 부(10)는 환상체이며, 보다 상세하게는 링형상의 디스크이다. 또한, 제 2 처리용 부(20)도 링형상의 디스크이다. 제 1, 제 2 처리용 부(10, 20)의 재질은 금속 이외에 카본, 세라믹, 소결 금속, 내마모강, 사파이어, 기타 금속에 경화 처리를 실시한 것이나, 경질재를 라이닝이나 코팅, 도금 등을 시공한 것을 채용할 수 있다. 이 실시형태에 있어서, 양쪽 처리용 부(10, 20)는 서로 대향하는 제 1, 제 2 처리용 면(1, 2)의 적어도 일부가 경면 연마되어 있다.
- [0056] 이 경면 연마의 면조도는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 Ra 0.01~1.0 μ m, 보다 바람직하게는 Ra 0.03~0.3 μ m로 한다.
- [0057] 적어도 한쪽의 홀더는 전동기 등의 회전 구동 기구(도면 생략)이며, 다른쪽의 홀더에 대하여 상대적으로 회전할 수 있다. 도 1의 50은 회전 구동 기구의 회전축을 나타내고 있고, 이 예에서는 이 회전축(50)에 부착된 제 1 홀더(11)가 회전하고, 이 제 1 홀더(11)에 지지된 제 1 처리용 부(10)가 제 2 처리용 부(20)에 대하여 회전한다. 물론, 제 2 처리용 부(20)를 회전시키도록 해도 좋고, 쌍방을 회전시키도록 해도 좋다. 또한, 이 예에서는 제 1, 제 2 홀더(11, 21)를 고정해 두고, 이 제 1, 제 2 홀더(11, 21)에 대하여 제 1, 제 2 처리용 부(10, 20)가 회전하도록 해도 좋다.
- [0058] 제 1 처리용 부(10)와 제 2 처리용 부(20)는 적어도 어느 한쪽이 적어도 어느 다른쪽에 접근·이반 가능하게 되어 있어 양쪽 처리용 면(1, 2)은 접근·이반할 수 있다.
- [0059] 이 실시형태에서는 제 1 처리용 부(10)에 대하여 제 2 처리용 부(20)가 접근·이반하는 것이며, 제 2 홀더(21)에 형성된 수용부(41)에 제 2 처리용 부(20)가 출몰 가능하게 수용되어 있다. 단, 이와는 반대로 제 1 처리용 부(10)가 제 2 처리용 부(20)에 대하여 접근·이반하는 것이어도 좋고, 양쪽 처리용 부(10, 20)가 서로 접근·이반하는 것이어도 좋다.
- [0060] 이 수용부(41)는 제 2 처리용 부(20)의 주로 처리용 면(2)측과 반대측의 부위를 수용하는 오목부이며, 평면으로 볼 때에 원을 나타내는, 즉 환상으로 형성된 홈이다. 이 수용부(41)는 제 2 처리용 부(20)를 회전시킬 수 있는 충분한 클리어런스를 갖고 제 2 처리용 부(20)를 수용한다. 또한, 제 2 처리용 부(20)는 축방향으로 평행 이동만이 가능하도록 배치해도 좋지만, 상기 클리어런스를 크게 함으로써 제 2 처리용 부(20)는 수용부(41)에 대하여 처리용 부(20)의 중심선을 상기 수용부(41)의 축방향과 평행의 관계를 무너뜨리도록 경사지게 변위할 수 있도록 해도 좋고, 또한 제 2 처리용 부(20)의 중심선과 수용부(41)의 중심선이 반경 방향으로 어긋나도록 변위할 수 있도록 해도 좋다.

- [0061] 이와 같이, 3차원적으로 변위 가능하게 유지하는 플로팅 기구에 의해 제 2 처리용 부(20)를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0062] 상기 피처리 유동체는 각종 펌프나 위치 에너지 등으로 구성되는 유체압 부여 기구(p)에 의해 압력이 부여된 상태로 제 1 도입부(d1)와, 제 2 도입부(d2)로부터 양쪽 처리용 면(1, 2) 사이로 도입된다. 이 실시형태에 있어서 제 1 도입부(d1)는 환상의 제 2 홀더(21)의 중앙에 형성된 통로이며, 그 일단이 환상의 양쪽 처리용 부(10, 20)의 내측으로부터 양쪽 처리용 면(1, 2) 사이로 도입된다. 제 2 도입부(d2)는 제 1 피처리 유동체와 반응시키는 제 2 피처리 유동체를 처리용 면(1, 2)으로 공급한다. 이 실시형태에 있어서, 제 2 도입부(d2)는 제 2 처리용 부(20)의 내부에 형성된 통로이며, 그 일단이 제 2 처리용 면(2)에서 개구한다. 유체압 부여 기구(p)에 의해 가압된 제 1 피처리 유동체는 제 1 도입부(d1)로부터 양쪽 처리용 부(10, 20)의 내측의 공간으로 도입되고, 제 1 처리용 면(1)과 제 2 처리용 면(2) 사이를 지나 양쪽 처리용 부(10, 20)의 외측으로 빠져나가려고 한다. 이들 처리용 면(1, 2) 사이에 있어서, 제 2 도입부(d2)로부터 유체압 부여 기구(p)에 의해 가압된 제 2 피처리 유동체가 공급되어 제 1 피처리 유동체와 합류해서 혼합, 교반, 유화, 분산, 반응, 정출, 정석, 석출 등의 여러 가지 유체 처리가 이루어지고, 양쪽 처리용 면(1, 2)으로부터 양쪽 처리용 부(10, 20)의 외측으로 배출된다. 또한, 감압 펌프에 의해 양쪽 처리용 부(10, 20)의 외측의 환경을 부압으로 할 수도 있다.
- [0063] 상기 접면압 부여 기구는 제 1 처리용 면(1)과 제 2 처리용 면(2)을 접근시키는 방향으로 작용시키는 힘을 처리용 부에 부여한다. 이 실시형태에서는 접면압 부여 기구는 제 2 홀더(21)에 설치되고, 제 2 처리용 부(20)를 제 1 처리용 부(10)를 향해서 바이어싱한다.
- [0064] 상기 접면압 부여 기구는 제 1 처리용 부(10)의 제 1 처리용 면(1)과 제 2 처리용 부(20)의 제 2 처리용 면(2)이 접근하는 방향으로 누르는 힘(이하, 접면압력이라고 한다)을 발생시키기 위한 기구이다. 이 접면압력과, 유체압력 등의 양쪽 처리용 면(1, 2) 사이를 이반시키는 힘의 균형에 의해 mm 단위 또는 μm 단위의 미소한 막두께를 갖는 박막 유체를 발생시킨다. 바꿔 말하면, 상기 힘의 균형에 의해 양쪽 처리용 면(1, 2) 사이의 간격을 소정의 미소 간격으로 유지한다.
- [0065] 도 1에 나타내는 실시형태에 있어서, 접면압 부여 기구는 상기 수용부(41)와 제 2 처리용 부(20) 사이에 배워진다. 구체적으로는 제 2 처리용 부(20)를 제 1 처리용 부(10)에 근접하는 방향으로 바이어싱하는 스프링(43)과, 공기나 오일 등의 바이어싱용 유체를 도입하는 바이어싱용 유체 도입부(44)로 구성되고, 스프링(43)과 상기 바이어싱용 유체의 유체압력에 의하여 상기 접면압력을 부여한다. 이 스프링(43)과 상기 바이어싱용 유체의 유체압력은 어느 한쪽이 부여되는 것이면 좋고, 자력이나 중력 등의 다른 힘이어도 좋다. 이 접면압 부여 기구의 바이어싱에 저항해서 유체압 부여 기구(p)에 의해 가압된 피처리 유동체의 압력이나 점성 등에 의해 생기는 이반력에 의해 제 2 처리용 부(20)는 제 1 처리용 부(10)로부터 떨어져 양쪽 처리용 면 사이에 미소한 간격을 형성한다. 이와 같이, 이 접면압력과 이반력의 밸런스에 의해 제 1 처리용 면(1)과 제 2 처리용 면(2)은 μm 단위의 정밀도로 설정되고, 양쪽 처리용 면(1, 2) 사이의 미소 간격의 설정이 이루어진다. 상기 이반력으로서의 피처리 유동체의 유체압이나 점성과, 처리용 부의 회전에 의한 원심력과, 바이어싱용 유체 도입부(44)에 부압을 가했을 경우의 상기 부압, 스프링(43)을 인장 스프링으로 했을 경우의 스프링의 힘 등을 들 수 있다. 이 접면압 부여 기구는 제 2 처리용 부(20)가 아니라 제 1 처리용 부(10)에 설치해도 좋고, 쌍방에 설치해도 좋다.
- [0066] 상기 이반력에 대해서 구체적으로 설명하면 제 2 처리용 부(20)는 상기의 제 2 처리용 면(2)과 함께 제 2 처리용 면(2)의 내측[즉, 제 1 처리용 면(1)과 제 2 처리용 면(2) 사이로의 피처리 유동체의 진입구측]에 위치해서 상기 제 2 처리용 면(2)에 인접하는 이반용 조정면(23)을 구비한다. 이 예에서는 이반용 조정면(23)은 경사면으로서 실시되어 있지만 수평면이어도 좋다. 피처리 유동체의 압력이 이반용 조정면(23)에 작용해서 제 2 처리용 부(20)를 제 1 처리용 부(10)로부터 이반시키는 방향으로의 힘을 발생시킨다. 따라서, 이반력을 발생시키기 위한 수압면은 제 2 처리용 면(2)과 이반용 조정면(23)이 된다.
- [0067] 또한, 이 도 1의 예에서는 제 2 처리용 부(20)에 근접용 조정면(24)이 형성되어 있다. 이 근접용 조정면(24)은 이반용 조정면(23)과 축방향에 있어서 반대측의 면(도 1에 있어서는 상방의 면)이며, 피처리 유동체의 압력이 작용해서 제 2 처리용 부(20)를 제 1 처리용 부(10)에 접근시키는 방향으로의 힘을 발생시킨다.
- [0068] 또한, 제 2 처리용 면(2) 및 이반용 조정면(23)에 작용하는 피처리 유동체의 압력, 즉 유체압은 기계 밀봉에 있어서의 오프닝 포스를 구성하는 힘으로서 이해된다. 처리용 면(1, 2)의 접근·이반의 방향, 즉 제 2 처리용 부(20)의 출물 방향(도 1에 있어서는 축방향)과 직교하는 가상 평면 상에 투영된 근접용 조정면(24)의 투영 면적(A1)과, 상기 가상 평면 상에 투영된 제 2 처리용 부(20)의 제 2 처리용 면(2) 및 이반용 조정면(23)의 투영 면적의 합계 면적(A2)의 면적비(A1/A2)는 밸런스비(K)로 불리고, 상기 오프닝 포스의 조정에 중요하다. 이 오프닝

포스에 대해서는 상기 밸런스 라인, 즉 근접용 조정면(24)의 면적(A1)을 변경함으로써 피처리 유동체의 압력, 즉 유체압에 의해 조절할 수 있다.

[0069] 슬라이딩면의 실면압(P), 즉 접면압력 중 유체압에 의한 것은 다음 식에 의해 계산된다.

[0070]
$$P=P1 \times (K-k)+Ps$$

[0071] 여기에서, P1은 피처리 유동체의 압력, 즉 유체압을 나타내고, K는 상기의 밸런스비를 나타내고, k는 오프닝 포스 계수를 나타내고, Ps는 스프링 및 배압력을 나타낸다.

[0072] 이 밸런스 라인의 조절에 의해 슬라이딩면의 실면압(P)을 조정함으로써 처리용 면(1, 2) 사이를 소망의 미소 간극량으로 하여 피처리 유동체에 의한 유동체막을 형성시켜서 생성물 등의 처리된 피처리물을 미세하게 하고, 또한 균일한 반응 처리를 행하는 것이다.

[0073] 또한, 도시는 생략하지만 근접용 조정면(24)을 이반용 조정면(23)보다 넓은 면적을 가진 것으로 해서 실시하는 것도 가능하다.

[0074] 피처리 유동체는 상기 미소 간극을 유지하는 양쪽 처리용 면(1, 2)에 의해 강제된 박막 유체가 되어 환상의 양쪽 처리용 면(1, 2)의 외측으로 이동하려고 한다. 그런데, 제 1 처리용 부(10)는 회전하고 있으므로 혼합된 피처리 유동체는 환상의 양쪽 처리용 면(1, 2)의 내측으로부터 외측으로 직선적으로 이동하는 것은 아니고, 환상의 반경 방향으로의 이동 벡터와 둘레 방향으로의 이동 벡터의 합성 벡터가 피처리 유동체에 작용해서 내측으로부터 외측에 대략 소용돌이상으로 이동한다.

[0075] 또한, 회전축(50)은 연직으로 배치된 것에 한정되는 것은 아니고, 수평 방향으로 배워진 것이어도 좋고, 경사지게 배워진 것이어도 좋다. 피처리 유동체는 양쪽 처리용 면(1, 2) 사이의 미세한 간격에 의해 처리가 이루어지는 것이며, 실질적으로 중력의 영향을 배제할 수 있기 때문이다. 또한, 이 접면압 부여 기구는 상술한 제 2 처리용 부(20)를 변위 가능하게 유지하는 플로팅 기구와 병용함으로써 미진동이나 회전 얼라인먼트의 완충 기구로서도 기능한다.

[0076] 유체의 운동에 있어서 관성력과 점성력의 비를 나타내는 무차원수를 레이놀즈수라고 부르고, 이하의 식으로 나타내어진다.

[0077]
$$\text{레이놀즈수}(Re)=\text{관성력}/\text{점성력}=\rho VL/\mu=VL/v$$

[0078] 여기에서, $v=\mu/\rho$ 는 동점도, V는 대표 속도, L은 대표 길이, ρ 는 밀도, μ 는 점도를 나타낸다.

[0079] 그리고, 유체의 흐름은 임계 레이놀즈수를 경계로 하여 임계 레이놀즈수 이하에서는 층류, 임계 레이놀즈수 이상에서는 난류가 된다.

[0080] 상기 유체 처리 장치의 양쪽 처리용 면(1, 2) 사이는 미소 간격으로 조정되기 때문에 양쪽 처리용 면(1, 2) 사이에 보유되는 유체의 양은 극히 적다. 그 때문에 대표 길이(L)가 매우 작아져 양쪽 처리용 면(1, 2) 사이를 통과하는 박막 유체의 원심력은 작고, 박막 유체 중은 점성력의 영향이 커진다. 따라서, 상기 레이놀즈수는 작아져 박막 유체는 층류가 된다.

[0081] 원심력은 회전 운동에 있어서의 관성력의 1종이며, 중심으로부터 외측을 향하는 힘이다. 원심력은 이하의 식으로 나타내어진다.

[0082]
$$\text{원심력}(F)=ma=mv^2/R$$

[0083] 여기에서, a는 가속도, m은 질량, v는 속도, R은 반경을 나타낸다.

[0084] 상술한 바와 같이 양쪽 처리용 면(1, 2) 사이에 보유되는 유체의 양은 적기 때문에 유체의 질량에 대한 속도의 비율이 매우 커져 그 질량은 무시할 수 있게 된다. 따라서, 양쪽 처리용 면(1, 2) 사이에 생성되는 박막 유체 중에 있어서는 중력의 영향을 무시할 수 있다. 그 때문에 원래 미립자로서 석출시키는 것이 어려운 비중차가 있는 2종 이상의 금속 원소를 포함하는 합금이나 복합 금속 화합물 등의 미립자에 있어서도 양쪽 처리용 면(1, 2) 사이에 생성되는 박막 유체 중에서 석출시킬 수 있다.

[0085] 제 1, 제 2 처리용 부(10, 20)는 그 적어도 어느 한쪽을 냉각 또는 가열해서 그 온도를 조정하도록 해도 좋고, 도 1에서는 제 1, 제 2 처리용 부(10, 20)에 온도 기구(온도 조정 기구)(J1, J2)를 설치한 예를 도시하고 있다. 또한, 도입되는 피처리 유동체를 냉각 또는 가열해서 그 온도를 조정해도 좋다. 이들 온도는 처리된 피처리물의

석출을 위해서 사용할 수도 있고, 또한 제 1, 제 2 처리용 면(1, 2) 사이에 있어서의 피처리 유동체에 베나르 대류 또는 마랑고니 대류를 발생시키기 위해서 설정해도 좋다.

- [0086] 도 2에 나타내는 바와 같이 제 1 처리용 부(10)의 제 1 처리용 면(1)에는 제 1 처리용 부(10)의 중심측으로부터 외측을 향해서, 즉 지름 방향에 대해서 연장되는 홈상의 오목부(13)를 형성해서 실시해도 좋다. 이 오목부(13)의 평면형상은 도 2(B)에 나타내는 바와 같이 제 1 처리용 면(1) 위를 커버하거나 또는 소용돌이상으로 연장되는 것이나, 도시는 하지 않지만 곧장 외측 방향으로 연장되는 것, L자상 등으로 굴곡 또는 만곡하는 것, 연속한 것, 단속하는 것, 분기되는 것이어도 좋다. 또한, 이 오목부(13)는 제 2 처리용 면(2)에 형성하는 것으로서도 실시 가능하며, 제 1 및 제 2 처리용 면(1, 2)의 쌍방에 형성하는 것으로서도 실시 가능하다. 이러한 오목부(13)를 형성함으로써 마이크로 펌프 효과를 얻을 수 있어 피처리 유동체를 제 1 및 제 2 처리용 면(1, 2) 사이로 흡인할 수 있는 효과가 있다.
- [0087] 이 오목부(13)의 기단은 제 1 처리용 부(10)의 내주에 도달하는 것이 바람직하다. 이 오목부(13)의 선단은 제 1 처리용 부면(1)의 외주면측을 향해서 연장되는 것이며, 그 깊이(횡단면적)는 기단으로부터 선단을 향함에 따라 점차 감소하는 것으로 하고 있다.
- [0088] 이 오목부(13)의 선단과 제 1 처리용 면(1)의 외주면 사이에는 오목부(13)가 없는 평탄면(16)이 형성되어 있다.
- [0089] 상술한 제 2 도입부(d2)의 개구부(d20)를 제 2 처리용 면(2)에 형성할 경우에는 대향하는 상기 제 1 처리용 면(1)의 평탄면(16)과 대향하는 위치에 형성하는 것이 바람직하다.
- [0090] 이 개구부(d20)는 제 1 처리용 면(1)의 오목부(13)보다 하류측(이 예에서는 외측)에 형성하는 것이 바람직하다. 특히, 마이크로 펌프 효과에 의해 도입될 때의 흐름 방향이 처리용 면 사이에서 형성되는 스파이럴상으로 층류의 흐름 방향으로 변환되는 점보다 외경측의 평탄면(16)에 대향하는 위치에 설치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 도 2(B)에 있어서, 제 1 처리용 면(1)에 형성된 오목부(13)의 가장 외측의 위치로부터 지름 방향으로의 거리(n)를 약 0.5mm 이상으로 하는 것이 바람직하다. 특히, 유체 중으로부터 미립자를 석출시킬 경우에는 층류 조건 하에서 복수의 피처리 유동체의 혼합과, 미립자의 석출이 행해지는 것이 바람직하다. 개구부(d20)의 형상은 도 2(B)나 도 3(B)에 실선으로 나타내는 바와 같이 원형상이어도 좋고, 도 2(B)에 점선으로 나타내는 바와 같이 링형상 디스크인 처리용 면(2)의 중앙의 개구를 둘러싸는 동심원상의 원환상이어도 좋다. 원환상의 개구부(d20)를 처리용 면(2)의 중앙의 개구를 둘러싸는 동심원상으로 형성하지 않아도 좋다. 또한, 개구부를 원환상으로 했을 경우, 그 원환상의 개구부는 연속하고 있어도 좋고, 불연속이어도 좋다.
- [0091] 원환상의 개구부(d20)를 처리용 면(2)의 중앙의 개구를 둘러싸는 동심원상으로 형성했을 경우, 처리용 면(1, 2) 사이로 도입하는 제 2 유체를 동일 조건에서 도입할 수 있기 때문에 보다 균일한 확산·반응·석출 등의 유체 처리를 행할 수 있다. 미립자를 양산할 경우에는 개구부를 원환상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0092] 이 제 2 도입부(d2)는 방향성을 갖게 할 수 있다. 예를 들면, 도 3(A)에 나타내는 바와 같이 상기 제 2 처리용 면(2)의 개구부(d20)로부터의 도입 방향이 제 2 처리용 면(2)에 대하여 소정의 양각($\theta 1$)으로 경사져 있다. 이 양각($\theta 1$)은 0° 초과 90° 미만으로 설정되어 있고, 또한 반응 속도가 빠른 반응의 경우에는 1° 이상 45° 이하로 설정되는 것이 바람직하다.
- [0093] 또한, 도 3(B)에 나타내는 바와 같이 상기 제 2 처리용 면(2)의 개구부(d20)로부터의 도입 방향이 상기 제 2 처리용 면(2)을 따르는 평면에 있어서 방향성을 갖는 것이다. 이 제 2 유체의 도입 방향은 처리용 면의 반경 방향의 성분과 있어서는 중심으로부터 멀어지는 외측 방향이며, 또한 회전하는 처리용 면 사이에 있어서의 유체의 회전 방향에 대한 성분과 있어서는 순방향이다. 바꿔 말하면, 개구부(d20)를 지나는 반경 방향이며 외측 방향의 선분을 기준선(g)으로 하고, 이 기준선(g)으로부터 회전 방향(R)으로의 소정의 각도($\theta 2$)를 갖는 것이다. 이 각도($\theta 2$)에 대해서도 0° 초과 90° 미만으로 설정되는 것이 바람직하다.
- [0094] 이 각도($\theta 2$)는 유체의 종류, 반응 속도, 점도, 처리용 면의 회전 속도 등의 여러 가지 조건에 따라 변경해서 실시할 수 있다. 또한, 제 2 도입부(d2)에 방향성을 전혀 갖게 하지 않을 수도 있다.
- [0095] 상기 피처리 유동체의 종류와 그 유로의 수는 도 1의 예에서는 2개로 했지만, 1개이어도 좋고, 3개 이상이어도 좋다. 도 1의 예에서는 제 2 도입부(d2)로부터 처리용 면(1, 2) 사이에 제 2 유체를 도입했지만, 이 도입부는 제 1 처리용 부(10)에 형성해도 좋고, 쌍방에 형성해도 좋다. 또한, 1종류의 피처리 유동체에 대하여 복수의 도입부를 준비해도 좋다. 또한, 각 처리용 부에 형성되는 도입용의 개구부는 그 형상이나 크기나 수는 특별히 제한 없이 적당히 변경해서 실시할 수 있다. 또한, 상기 제 1 및 제 2 처리용 면 사이(1, 2)의 직전 또는 상류측

에 도입용의 개구부를 더 형성해도 좋다.

- [0096] 또한, 처리용 면(1, 2) 사이에서 상기 처리를 행할 수 있으면 좋으므로 상기와는 반대로 제 1 도입부(d1)로부터 제 2 유체를 도입하고, 제 2 도입부(d2)로부터 제 1 유체를 도입하는 것이어도 좋다. 즉, 각 유체에 있어서의 제 1, 제 2라는 표현은 복수 존재하는 유체의 제 n 번째라는 식별을 위한 의미를 갖는 것에 지나지 않는 것이며, 제 3 이상의 유체도 존재할 수 있다.
- [0097] 상기 유체 처리 장치에 있어서는 석출·침전 또는 결정화와 같은 처리가 도 1에 나타내는 바와 같이 접근·이반 가능하게 서로 대향해서 배치되고, 적어도 한쪽이 다른쪽에 대하여 회전하는 처리용 면(1, 2) 사이에서 강제적으로 균일 혼합하면서 일어난다. 처리된 피처리물의 입자 지름이나 단분산도는 처리용 부(10, 20)의 회전수나 유속, 처리용 면(1, 2) 사이의 거리나 피처리 유동체의 원료 농도 또는 피처리 유동체의 용매종 등을 적당히 조정함으로써 제어할 수 있다.
- [0098] 이하, 상기 장치를 사용해서 행하는 금속 미립자의 제조 방법의 구체적인 실시형태에 대하여 설명한다.
- [0099] 상기 유체 처리 장치에 있어서, 접근·이반 가능하게 서로 대향해서 배치되고, 적어도 한쪽이 다른쪽에 대하여 상대적으로 회전하는 처리용 면(1, 2) 사이에 형성되는 박막 유체 중에서 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와, 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체를 혼합시켜서 금속 미립자를 석출시킨다. 그 때, 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와, 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체 중 적어도 어느 한쪽의 유체에는 물 함유 폴리올을 포함하고, 또한 1가의 알코올을 포함하지 않는 것이며, 물 함유 폴리올에 포함되는 물의 비율을 제어한다.
- [0100] 상기 금속 미립자의 석출은 본원의 도 1에 나타내는 장치의 접근·이반 가능하게 서로 대향해서 배치되고, 적어도 한쪽이 다른쪽에 대하여 회전하는 처리용 면(1, 2) 사이의 박막 유체 중에서 강제적으로 균일 혼합하면서 일어난다.
- [0101] 우선, 1개의 유로인 제 1 도입부(d1)로부터 제 1 유체로서 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체를 접근·이반 가능하게 서로 대향해서 배치되고, 적어도 한쪽이 다른쪽에 대하여 회전하는 처리용 면(1, 2) 사이로 도입해서 이 처리용 면 사이에 제 1 유체로 구성된 박막 유체인 제 1 유체막을 제작한다.
- [0102] 이어서, 별도의 유로인 제 2 도입부(d2)로부터 제 2 유체로서 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체를 상기 처리용 면(1, 2) 사이에 제작된 제 1 유체막에 직접 도입한다.
- [0103] 상기와 같이 피처리 유동체의 공급압과 회전하는 처리용 면의 사이에 가해지는 압력의 압력 밸런스에 의해 거리가 고정된 처리용 면(1, 2) 사이에서 제 1 유체와 제 2 유체가 혼합되어 상기 금속 미립자의 석출을 행할 수 있다. 이때, 제 1 유체인 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체가 1종류의 금속 원소를 포함하는 경우이면 단체의 금속 미립자의 석출을 행할 수 있고, 2종 이상의 금속 원소를 포함함으로써 그들 금속 원소의 합금 입자를 석출시키는 것이 가능하다.
- [0104] 또한, 처리용 면(1, 2) 사이에서 상기를 행할 수 있으면 좋으므로 상기와는 반대로 제 1 도입부(d1)로부터 제 2 유체를 도입하고, 제 2 도입부(d2)로부터 제 1 유체를 도입하는 것이어도 좋다. 즉, 각 유체에 있어서의 제 1, 제 2라는 표현은 복수 존재하는 유체의 제 n 번째라는 식별을 위한 의미를 갖는 것에 지나지 않는 것이며, 제 3 이상의 유체도 존재할 수 있다.
- [0105] 상기한 바와 같이 제 1 도입부(d1), 제 2 도입부(d2) 이외에 제 3 도입부(d3)를 처리 장치에 형성할 수도 있지만 이 경우에 있어서는, 예를 들면 각 도입부로부터 제 1 유체로서 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체, 제 2 유체로서 제 1 유체에 사용된 금속 및/또는 금속 화합물과는 다른 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체, 제 3 유체로서 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체를 각각 따로따로 처리 장치에 도입하는 것이 가능하다. 그렇게 하면 각 유체의 농도나 압력을 개별적으로 관리할 수 있어 상기 석출을 보다 정밀하게 제어할 수 있다. 또한, 각 도입부에 도입하는 피처리 유동체(제 1 유체~제 3 유체)의 조합은 임의로 설정할 수 있다. 제 4 이상의 도입부를 형성했을 경우도 마찬가지이며, 이와 같이 처리 장치에 도입하는 유체를 세분화할 수 있다. 이와 같이, 복수의 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체를 별도의 도입부로부터 도입함으로써 코어셸형의 합금 입자 등을 제작할 수 있다.
- [0106] 또한, 제 1, 제 2 유체 등의 피처리 유동체의 온도를 제어하거나, 제 1 유체와 제 2 유체 등의 온도차(즉, 공급하는 각 피처리 유동체의 온도차)를 제어할 수도 있다. 공급하는 각 피처리 유동체의 온도나 온도차를 제어하기 위해서 각 피처리 유동체의 온도[처리 장치, 보다 상세하게는 처리용 면(1, 2) 사이로 도입되기 직전의 온도]를

측정하고, 처리용 면(1, 2) 사이로 도입되는 각 피처리 유동체의 가열 또는 냉각을 행하는 기구를 부가해서 실시하는 것도 가능하다.

- [0107] (pH 영역)
- [0108] 본 발명에 있어서, 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체나 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체의 pH는 특별히 한정되지 않는다. 사용하는 금속 및/또는 금속 화합물이나 환원제의 종류나 농도, 목적이나 대상이 되는 금속종 등에 따라 적당히 변경하는 것이 가능하다.
- [0109] (분산제 등)
- [0110] 또한, 본 발명에 있어서는 목적이나 필요에 따라 각종 분산제나 계면활성제를 사용할 수 있다. 특별히 한정되지 않지만, 계면활성제 및 분산제로서는 일반적으로 사용되는 여러 가지 시판품이나, 제품 또는 신규로 합성한 것 등을 사용할 수 있다. 특별히 한정되지 않지만, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제나, 각종 폴리머 등의 분산제 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 또한, 폴리에틸렌글리콜이나 폴리프로필렌글리콜 등을 폴리올로서 사용했을 경우에는 폴리올이 분산제로서도 작용한다.
- [0111] (온도)
- [0112] 본 발명에 있어서, 적어도 1종류의 금속 및/또는 금속 화합물을 포함하는 유체와 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체를 혼합할 때의 온도는 특별히 한정되지 않는다. 사용하는 금속 및/또는 금속 화합물의 종류나 환원제의 종류, 대상으로 하는 금속종이나 각각의 유체의 pH 등에 따라 적절한 온도에서 실시하는 것이 가능하다.
- [0113] (산화물이나 수산화물을 포함할 경우)
- [0114] 또한, 본 발명에 있어서의 금속 미립자는 산화물이나 수산화물, 산화 수산화물 등을 일부 포함해도 실시할 수 있다.
- [0115] 실시예
- [0116] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 나타낸다. 그러나, 본 발명은 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0117] 또한, 이하의 실시예에 있어서, 「중양으로부터」라는 것은 도 1에 나타내는 처리 장치의 「제 1 도입부(d1)로부터」라는 의미이며, 제 1 유체는 제 1 도입부(d1)로부터 도입되는 상기 제 1 피처리 유동체를 가리키고, 제 2 유체는 도 1에 나타내는 처리 장치의 제 2 도입부(d2)로부터 도입되는 상기 제 2 피처리 유동체를 가리킨다. 또한, 제 2 도입부(d2)의 개구부(d20)로서 도 2(B)에 점선으로 나타내는 바와 같이 처리용 면(2)의 중앙의 개구를 둘러싸는 동심원상의 원환상의 것을 사용했다.
- [0118] (주사형 전자현미경 관찰)
- [0119] 주사형 전자현미경(SEM) 관찰에는 전계 방사형 주사 전자현미경(FE-SEM): JEOL Ltd.제의 JSM-7500F를 사용하여 얻어진 금속 미립자 분체를 관찰했다. 관찰 조건으로서의 가속 전압을 15kV, 관찰 배율을 5000배 이상으로 하고, 입자 지름에 대해서는 SEM 관찰에 의해 확인된 금속 미립자의 1차 입자 지름을 입자 지름으로 하고, 100개의 1차 입자 지름의 평균값을 입자 지름의 평균값으로서 채용했다. 또한, 변동 계수(C.V.)를 C.V.=표준편차÷입자 지름의 평균값×100(%)으로 산출했다.
- [0120] (X선 회절 측정)
- [0121] X선 회절(XRD) 측정에는 분말 X선 회절 측정 장치 X'Pert PRO MPD(XRD 스펙트리스 PANalytical 사업부 제품)를 사용했다. 측정 조건은 Cu대음극, 관전압 45kV, 관전류 40mA, 0.016step/10sec, 측정 범위는 10~100[° 2θ](Cu)이다. 얻어진 니켈 미립자의 건조 분체의 결정자 지름을 XRD 측정 결과로부터 산출했다. 실리콘 다결정 반은 47.3°C에 확인되는 피크를 사용하고, 얻어진 니켈 회절 패턴의 44.5° 부근의 피크에 Scherrer식 $D=K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$ 을 대입했다.
- [0122] 여기에서, K는 Scherrer 정수이며, K=0.9로 한다. λ는 사용한 X선 관구의 파장, β은 반값폭, θ는 회절각을 사용해서 산출했다.
- [0123] (투과 전자현미경)

[0124] 투과 전자현미경(TEM) 관찰에는 투과형 전자현미경, JEM-2100(JEOL Ltd.제)을 사용하여 얻어진 금속 미립자 분체를 관찰했다. 관찰 조건으로서는 가속 전압을 200kV, 관찰 배율을 3만배 이상으로 하고, 입자 지름에 대해서는 TEM 관찰에 의해 확인된 금속 미립자의 1차 입자 지름을 입자 지름으로 하고, 100개의 1차 입자 지름의 평균값을 입자 지름의 평균값으로서 채용했다. 또한, 변동 계수(C.V.)를 $C.V.=\text{표준편차} \div \text{입자 지름의 평균값} \times 100(\%)$ 으로 산출했다.

[0125] 도 1에 나타내어지는 유체 처리 장치를 사용해서 시료 1~7로서 니켈 화합물을 포함하는 유체와 환원제를 포함하는 유체를 대향해서 배치되고, 접근·이반 가능한 처리용 면을 갖고, 적어도 한쪽이 다른쪽에 대하여 회전하는 처리용 면(1, 2) 사이에 형성되는 박막 유체 중에서 혼합하여 박막 유체 중에서 금속 미립자로서 니켈 미립자를 제작했다.

[0126] 중앙으로부터 제 1 유체로서 니켈 화합물을 포함하는 유체를 공급압력= 0.50MPaG, 회전수 1700rpm으로 송액하면서 제 2 유체로서 환원제를 포함하는 유체를 처리용 면(1, 2) 사이로 도입하고, 제 1 유체와 제 2 유체를 박막 유체 중에서 혼합했다. 니켈 미립자 분산액이 처리용 면(1, 2) 사이로부터 토출되었다. 토출된 니켈 미립자 분산액을 자석 위에 두고, 니켈 미립자를 침강시켜 상청액을 제거한 후에 순수로 세정하는 작업을 3회 행하고, 얻어진 웨트 케이크를 25℃에서 대기압에서 건조하여 니켈 미립자의 건조 분체를 제작했다. 건조 후의 니켈 미립자 분체의 XRD 측정의 결과, FCC형의 Ni과 일치하는 결정 구조를 갖는 것을 알 수 있고, 또한 그 분체를 질산 HNO₃에 용해시킨 용액의 ICP 측정에 의해 불순물이 없는 니켈 미립자가 제작된 것을 알 수 있었다. 또한, 니켈 미립자의 입자 지름을 SEM 관찰에 의해 확인하여 입자 지름의 평균값과 입자 지름의 변동 계수를 산출했다. 또한, 결정자 지름을 X선 회절(XRD) 측정으로부터 산출했다.

[0127] 표 1 및 표 2에 제 1 유체와 제 2 유체의 처리 조건(처방 및 운전 조건)을 나타낸다. 또한, 표 1에 제 1 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 표 2에 얻어진 니켈 미립자의 입자 지름의 평균값(표 2에는 「입자 지름으로 표기」)과 입자 지름의 변동 계수(C.V.), 결정자 지름을 나타낸다. 또한, 제 1 유체 및 제 2 유체의 온도는 제 1 유체와 제 2 유체 각각을 처리 장치에 도입하기 직전[보다 상세하게는 처리용 면(1, 2) 사이로 도입하기 직전]에 온도 조절(가열·냉각)해서 측정된 온도이다.

[0128] 여기에서, 표 중에 있어서의 약기호는 NiSO₄·6H₂O는 황산 니켈 6수화물, EG는 에틸렌글리콜, PEG600은 폴리에틸렌글리콜600, PW는 순수, HMH는 히드라진 1수화물, KOH는 수산화칼륨을 나타낸다. 또한, 본 실시형태에 사용한 에틸렌글리콜에 원래 포함되는 물은 1.0wt% 미만이었기 때문에 원래 포함되는 물에 대해서는 고려하지 않는다. 또한, 시료 4에 있어서 얻어진 니켈 미립자의 SEM 사진을 도 4에 나타낸다. 또한, 도 7에 시료 1~7에서 제 1 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율에 대한 니켈 미립자의 입자 지름(평균값) 및 입자 지름의 변동 계수(C.V.)의 변화를 나타낸다.

표 1

시료	제 1 유체 처방 및 운전 조건					물 함유 폴리올 중의 물의 비율 [wt%]	
	농도 [mol/L]	농도 [wt%]			유량		온도
	NiSO ₄ ·6H ₂ O	PEG600	EG	PW	[ml/min]		[°C]
1	0.2	0.76	94.79	0.00	400	143	0.00
2	0.2	0.80	87.29	7.22	400	141	7.58
3	0.2	0.80	81.12	13.39	400	140	14.05
4	0.2	0.81	50.96	43.45	400	130	45.63
5	0.2	0.81	38.45	55.92	400	130	58.75
6	0.2	0.85	15.96	78.19	400	125	82.31
7	0.2	0.85	5.32	88.83	400	125	93.51

[0129]

표 2

시료	제 2 유체 처방 및 운전 조건					입자 지름	C. V.	결정자 지름
	농도 [wt%]			유량	온도			
	HMH	KOH	PW	[ml/min]	[°C]	[nm]	[%]	[nm]
1	70.00	10.00	20.00	50	25	66.7	5.78	16.2
2	70.00	10.00	20.00	50	25	85.6	3.21	18.9
3	70.00	10.00	20.00	50	25	101.9	3.01	30.0
4	70.00	20.00	10.00	50	25	114.6	3.01	30.5
5	70.00	20.00	10.00	50	25	186.4	4.12	30.5
6	70.00	20.00	10.00	50	25	304.0	9.12	35.5
7	70.00	20.00	10.00	50	25	444	11.45	42.9

[0130]

[0131]

시료 1~7로부터 제 1 유체에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 제어함으로써 니켈 미립자의 입자 지름 및 그 변동 계수, 결정자 지름을 제어할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 구체적으로는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 높게 함으로써 니켈 미립자의 입자 지름이나 결정자 지름이 커지도록 제어할 수 있고, 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 낮게 함으로써 니켈 미립자의 입자 지름이나 결정자 지름이 작아지도록 제어할 수 있는 것을 확인했다. 또한, 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 5wt%~60wt%의 범위로 제어함으로써 니켈 미립자의 입자 지름의 변동 계수가 5% 미만인 것을 확인했다.

[0132]

또한, 제 1 유체에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 높게 하면 제 1 유체의 온도가 낮은 조건에서 환원 반응이 가능해져 결과적으로 니켈 미립자를 석출시킬 때의 반응 온도를 낮게 할 수 있기 때문에 종래의 제조 방법에 비해 저비용, 저에너지로 니켈 미립자를 제작할 수 있는 것을 확인했다.

[0133]

한편, 용매로서 물을 함유하지 않는 폴리올을 사용한 시료 1의 제 1 유체는 제 1 유체를 실온(25°C)에서 조제하고 나서 30분간 경과 후에 석출물이 발생하고, 그 후에 시료 1의 제 1 유체를 가열해도 그 석출물은 용해되지 않았다. 따라서, 시료 1의 제 1 유체는 니켈 미립자 제작에 사용하는 유체로서는 부적절하다고 판단했다.

[0134]

이어서, 도 1에 나타내어지는 유체 처리 장치를 사용해서 시료 8~16로서 은 화합물을 포함하는 유체와 환원제를 포함하는 유체를 대향해서 배치되고, 접근·이반 가능한 처리용 면을 갖고, 적어도 한쪽이 다른쪽에 대하여 회전하는 처리용 면(1, 2) 사이에 형성되는 박막 유체 중에서 혼합하여 박막 유체 중에서 금속 미립자로서 은 미립자를 제작했다.

[0135]

중앙으로부터 제 1 유체로서 은 화합물을 포함하는 유체를 공급압력=0.15MPaG, 회전수 1700rpm으로 송액하면서 제 2 유체로서 환원제를 포함하는 유체를 처리용 면(1, 2) 사이로 도입하고, 제 1 유체와 제 2 유체를 박막 유체 중에서 혼합했다. 은 미립자 분산액이 처리용 면(1, 2) 사이로부터 토출되었다. 토출된 은 미립자 분산액을 원심분리 처리(18000G 20분간)로 은 미립자를 침강시켜 상청액을 제거한 후에 순수로 세정하는 작업을 3회 행하고, 얻어진 웨트 케이크를 25°C의 대기압에서 건조하여 은 미립자의 건조 분체를 제작했다. 건조 후의 은 미립자 분체의 XRD 측정 및 ICP 측정의 결과, 불순물이 없는 은 미립자가 제작된 것을 알 수 있었다. 또한, 은 미립자의 입자 지름을 TEM 관찰에 의해 확인하여 입자 지름의 평균값과 입자 지름의 변동 계수를 산출했다. 시료 8, 13, 14, 15, 16에 있어서는 후술하는 바와 같이 얻어진 은 미립자가 응집되었기 때문에 응집·용착된 은 입자를 관찰하여 입자 지름의 평균값과 입자 지름의 변동 계수를 산출했다.

[0136]

표 3, 표 4에 제 1 유체와 제 2 유체의 처리 조건(처방 및 운전 조건)을 나타낸다. 또한, 표 3에 단위 시간당 은 미립자의 생성량(Ag 생성량)과 제 1 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 표 4에 얻어진 은 미립자의 입자 지름의 평균값(표 4에서는 「입자 지름」으로 표기)과 입자 지름의 변동 계수(C.V.)를 나타낸다. 또한, 제 1 유체 및 제 2 유체의 온도는 제 1 유체와 제 2 유체 각각을 처리 장치에 도입하기 직전[보다 상세하게는 처리용 면(1, 2) 사이로 도입하기 직전]에 온도 조절(가열·냉각)해서 측정된 온도이다.

[0137]

여기에서, 표 중에 있어서의 약기호는 AgNO₃은 질산 은, EG는 에틸렌글리콜, PVP(K=30)는 폴리비닐피롤리돈(K=30), PW는 순수, HMH는 히드라진 1수화물, KOH는 수산화칼륨을 나타낸다. 또한, 본 실시형태에 사용한 에틸렌글리콜에 원래 포함되는 물은 1.0wt% 미만이었기 때문에 원래 포함되는 물에 대해서는 고려하지 않는다. 또한, 시료 11에 있어서 얻어진 은 미립자의 TEM 사진을 도 5에, 시료 16에 있어서 얻어진 은입자의 TEM 사진을 도 6에 나타낸다. 또한, 도 8에 시료 8~16에서 제 1 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율에 대한 은 미립자의 입자 지름(평균값) 및 입자 지름의 변동 계수(C.V.)의 변화를 나타낸다.

표 3

시료	제 1 유체 처방 및 운전 조건					Ag 생성량 [g/min]	물 함유 폴리올 중의 물의 비율 [wt%]	
	농도[mol/L]		농도[wt%]		유량 [ml/min]			온도 [°C]
	AgNO ₃	EG	PW					
8	0.14	97.90	0.00	250	27	3.78	0.00	
9	0.14	91.50	6.40	250	27	3.78	6.54	
10	0.14	84.55	13.35	250	27	3.78	13.64	
11	0.27	52.83	43.00	250	27	7.28	44.87	
12	0.27	50.67	45.16	250	27	7.28	47.13	
13	0.34	36.57	58.16	250	27	9.17	61.40	
14	0.41	13.75	83.07	250	27	11.06	85.80	
15	0.41	6.93	89.89	250	27	11.06	92.84	
16	0.41	0.00	95.77	250	27	11.06	100.00	

[0138]

표 4

시료	제 2 유체 처방 및 운전 조건						입자 지름 [nm]	C. V. [%]
	농도 [wt%]				유량 [ml/min]	온도 [°C]		
	HMH	KOH	PVP(K=30)	PW				
8	7.00	3.00	10.00	80.00	100	24	12.7	8.45
9	7.00	3.00	10.00	80.00	100	24	10.6	3.21
10	7.00	3.00	10.00	80.00	100	24	10.8	3.21
11	7.00	3.00	10.00	80.00	100	24	11.1	3.15
12	7.00	3.00	10.00	80.00	100	24	11.3	3.21
13	7.00	3.00	10.00	80.00	100	24	11.4	5.14
14	7.00	3.00	10.00	80.00	100	24	11.9	9.12
15	7.00	3.00	10.00	80.00	100	24	12.6	11.12
16	7.00	3.00	10.00	80.00	100	24	13.5	13.56

[0139]

[0140]

시료 8~16으로부터 제 1 유체에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 제어함으로써 은 미립자의 입자 지름 및 그 변동 계수를 제어할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 구체적으로는 시료 8을 제외하고, 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 높게 함으로써 은 미립자의 입자 지름이 커지도록 제어할 수 있고, 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 낮게 함으로써 은 미립자의 입자 지름이 작아지도록 제어할 수 있는 것을 확인했다. 또한, 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 5wt%~60wt%의 범위로 제어함으로써 은 미립자의 입자 지름의 변동 계수가 5% 미만인 되는 것을 확인했다.

[0141]

시료 8, 13, 14, 15, 16에 있어서는 은 미립자 분산액을 처리용 면(1, 2) 사이로부터 토출시킨 후, 10분 정도에서 명백하게 은 미립자 분산액 중의 은 미립자가 응집하는 모양이 확인되어 도 6에 나타내는 바와 같이 외관상 응집·응착된 은 입자가 확인되었다. 한편, 시료 9~12에 있어서는 토출 후 10분 정도에서 은 미립자 분산액 중의 은 미립자가 응집되는 모양은 확인할 수 없었다. 따라서, 물 함유 폴리올 중의 물의 비율이 5wt%~60wt%의 범위에서 에틸렌글리콜과 순수를 혼합한 물 함유 폴리올을 사용함으로써 분리가 좋은 은 미립자를 효율 좋게 제작할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0142]

또한, 시료 8의 제 1 유체에 있어서 에틸렌글리콜로 이루어지는 물을 포함하지 않는 폴리올로의 0.14mol/LAgNO₃의 용해에는 2시간 이상의 시간을 요하여 0.14mol/L을 초과하는 AgNO₃을 용해할 수는 없었다. 그러나, 시료 9~16과 같이 제 1 유체의 용매로서 에틸렌글리콜과 순수를 혼합시킨 물 함유 폴리올을 사용함으로써 AgNO₃의 용매로의 용해가 단시간에 행해짐과 아울러, 제 1 유체에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 높게 하면 제 1 유체 중의 AgNO₃의 농도를 높게 하는 것이 가능해져 시료 11~16의 단위 시간당 제작되는 은 미립자의 생성량은 시료 8에 비해 많아졌다. 이상의 점에서 제 1 유체에 물 함유 폴리올을 포함함으로써 은 미립자의 생성량을 증대시키는 것이 가능해졌다.

[0143] 이어서, 도 1에 나타내어지는 유체 처리 장치를 사용해서 시료 17~24로서 니켈 화합물을 포함하는 유체와 환원제를 포함하는 유체를 대향해서 배치되고, 접근·이반 가능한 처리용 면을 갖고, 적어도 한쪽이 다른쪽에 대하여 회전하는 처리용 면(1, 2) 사이에 형성되는 박막 유체 중에서 혼합하여 박막 유체 중에서 금속 미립자로서 니켈 미립자를 제작했다.

[0144] 중앙으로부터 제 1 유체로서 니켈 화합물을 포함하는 유체를 공급압력=0.30MPaG, 회전수 1700rpm으로 송액하면서 제 2 유체로서 환원제를 포함하는 유체를 처리용 면(1, 2) 사이로 도입하고, 제 1 유체와 제 2 유체를 박막 유체 중에서 혼합했다. 니켈 미립자 분산액이 처리용 면(1, 2) 사이로부터 토출되었다. 토출된 니켈 미립자 분산액을 자석 위에 두고, 니켈 미립자를 침강시켜 상청액을 제거한 후에 순수로 세정하는 작업을 3회 행하고, 얻어진 웨트 케이크를 25℃에서 대기압에서 건조하여 니켈 미립자의 건조 분체를 제작했다. 건조 후의 니켈 미립자 분체의 XRD 측정의 결과, FCC형의 Ni과 일치하는 결정 구조를 갖는 것을 알 수 있고, 또한 그 분체를 질산 HNO₃에 용해시킨 용액의 ICP 측정으로부터 불순물이 없는 니켈 미립자가 제작된 것을 알 수 있었다. 또한, 니켈 미립자의 입자 지름을 SEM 관찰에 의해 확인하여 입자 지름의 평균값과 입자 지름의 변동 계수를 산출했다. 또한, 결정자 지름을 X선 회절(XRD) 측정으로부터 산출했다.

[0145] 표 5 및 표 6에 제 1 유체와 제 2 유체의 처리 조건(처방 및 운전 조건)을 나타낸다. 또한, 표 5에 단위 시간당 니켈 미립자의 생성량(Ni 생성량)과 제 1 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을, 표 6에 얻어진 니켈 미립자의 입자 지름의 평균값(표 6에서는 「입자 지름」으로 표기)과 입자 지름의 변동 계수(C.V.), 결정자 지름을 나타낸다. 또한, 제 1 유체 및 제 2 유체의 온도는 제 1 유체와 제 2 유체 각각을 처리 장치에 도입하기 직전[보다 상세하게는 처리용 면(1, 2) 사이로 도입하기 직전]에 온도 조절(가열·냉각)해서 측정한 온도이다.

[0146] 여기에서, 표 중에 있어서의 약기호는 NiSO₄·6H₂O는 황산 니켈 6수화물, DEG는 디에틸렌글리콜, PEG600은 폴리에틸렌글리콜600, PW는 순수, HMH는 히드라진 1수화물, KOH는 수산화칼륨을 나타낸다. 또한, 본 실시형태에 사용한 디에틸렌글리콜에 원래 포함되는 물은 0.5wt% 미만이었기 때문에 원래 포함되는 물에 대해서는 고려하지 않는다. 또한, 도 9에 시료 18~24에서 제 1 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율에 대한 니켈 미립자의 입자 지름(평균값) 및 입자 지름의 변동 계수(C.V.)의 변화를 나타낸다.

표 5

시료	제 1 유체 처방 및 운전 조건						Ni 생성량 [g/min]	물 함유 폴리올 중의 물의 비율 [wt%]
	농도[mol/L]	농도[wt%]			유량	온도		
	NiSO ₄ ·6H ₂ O	PEG600	DEG	PW	[ml/min]	[°C]		
17	0.05	0.39	98.41	0.00	-	-	-	0.00
18	0.05	0.39	94.14	4.27	400	130	1.17	4.32
19	0.10	0.39	82.69	14.59	400	130	2.28	14.94
20	0.10	0.39	64.65	32.63	400	130	2.28	33.41
21	0.19	0.75	47.40	47.40	400	130	4.46	49.61
22	0.19	0.75	26.95	70.33	400	130	4.46	71.74
23	0.19	0.75	14.98	82.30	400	130	4.46	83.95
24	0.19	0.75	5.14	92.25	400	130	4.46	94.00

[0147]

표 6

시료	제 2 유체 처방 및 운전 조건					입자 지름	C. V.	결정자 지름
	농도 [wt%]			유량 [ml/min]	온도 [°C]			
	HMH	KOH	PW			[nm]	[%]	[nm]
17	-	-	-	-	-	-	-	-
18	25.00	20.00	55.00	150	40	93.6	5.01	24.9
19	25.00	20.00	55.00	150	40	101.2	3.45	25.2
20	25.00	20.00	55.00	150	40	125.6	2.56	25.6
21	20.00	30.00	50.00	150	40	157.8	2.42	27.8
22	20.00	30.00	50.00	150	40	187.6	6.87	28.1
23	20.00	30.00	50.00	150	40	257.9	8.84	28.4
24	20.00	30.00	50.00	150	40	389	11.23	29.1

[0148]

[0149]

시료 18~24로부터 제 1 유체에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 제어함으로써 니켈 미립자의 입자 지름 및 그 변동 계수, 결정자 지름을 제어할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 구체적으로는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 높게 함으로써 니켈 미립자의 입자 지름이나 결정자 지름이 커지도록 제어할 수 있고, 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 낮게 함으로써 니켈 미립자의 입자 지름이나 결정자 지름이 작아지도록 제어할 수 있는 것을 확인했다. 또한, 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 5wt%~60wt%의 범위로 제어함으로써 니켈 미립자의 입자 지름의 변동 계수가 5% 미만이 되는 것을 확인했다.

[0150]

시료 17의 제 1 유체의 용매는 폴리올뿐이며, 시료 18~24의 제 1 유체의 용매인 물 함유 폴리올에 비해 니켈 화합물(황산 니켈 6수화물)의 포화 용해도가 낮을 뿐만 아니라 제 1 유체를 실온(25°C)에서 조제해서 즉시 석출물이 발생했기 때문에 시료 17의 제 1 유체를 사용해서 니켈 미립자를 제작할 수 없었다. 따라서, 시료 17의 제 1 유체는 니켈 미립자 제작에 사용하는 유체로서는 부적절하다고 판단했다.

[0151]

또한, 제 1 유체에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 높게 하면 제 1 유체 중의 황산 니켈 6수화물의 농도도 높게 할 수 있기 때문에 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 높게 함으로써 단위 시간당 제작되는 니켈 미립자의 생성량을 증대시키는 것이 가능해졌다.

[0152]

시료 18~24에 있어서는 제 1 유체의 온도, 제 2 유체의 온도 모두 같은 온도에서 실시했지만, 제 1 유체에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 제어함으로써 니켈 미립자의 입자 지름 및 그 변동 계수를 제어할 수 있는 것이나, 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 5wt%~60wt%의 범위로 제어함으로써 니켈 미립자의 입자 지름의 변동 계수가 5% 미만이 되는 것을 확인했다.

[0153]

도 1에 나타내어지는 유체 처리 장치를 사용해서 시료 25~31로서 니켈 화합물을 포함하는 유체와 환원제를 포함하는 유체를 대향해서 배치되고, 접근·이반 가능한 처리용 면을 갖고, 적어도 한쪽이 다른쪽에 대하여 회전하는 처리용 면(1, 2) 사이에 형성되는 박막 유체 중에서 혼합하여 박막 유체 중에서 금속 미립자로서 니켈 미립자를 제작했다.

[0154]

중양으로부터 제 1 유체로서 니켈 화합물 유체를 공급압력=0.30MPaG, 회전수 1700rpm으로 송액하면서 제 2 유체로서 환원제를 포함하는 유체를 처리용 면(1, 2) 사이로 도입하고, 제 1 유체와 제 2 유체를 박막 유체 중에서 혼합했다. 니켈 미립자 분산액이 처리용 면(1, 2) 사이로부터 토출되었다. 토출된 니켈 미립자 분산액을 자석 위에 두고, 니켈 미립자를 침강시켜 상청액을 제거한 후에 순수로 세정하는 작업을 3회 행하고, 얻어진 웨트 케이크를 25°C에서 대기압에서 건조하여 니켈 미립자의 건조 분체를 제작했다. 건조 후의 니켈 미립자 분체의 XRD 측정의 결과, FCC형의 Ni과 일치하는 결정 구조를 갖는 것을 알 수 있고, 또한 그 분체를 질산 HNO₃에 용해시킨 용액의 ICP 측정으로부터 불순물이 없는 니켈 미립자가 제작된 것을 알 수 있었다. 또한, 니켈 미립자의 입자 지름을 SEM 관찰에 의해 확인하여 입자 지름의 평균값과 입자 지름의 변동 계수를 산출했다. 또한, 결정자 지름을 X선 회절(XRD) 측정으로부터 산출했다.

[0155]

표 7 및 표 8에 제 1 유체와 제 2 유체의 처리 조건(처방 및 운전 조건)을 나타낸다. 또한, 표 7에는 단위 시간당 니켈 미립자의 생성량(Ni 생성량)과 제 1 유체에 사용된 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을, 표 8에는 얻어진 니켈 미립자의 입자 지름의 평균값(표 8에서는 「입자 지름」으로 표기)과 입자 지름의 변동 계수(C.V.), 결정자 지름을 나타낸다. 또한, 제 1 유체 및 제 2 유체의 온도는 제 1 유체와 제 2 유체 각각을 처리 장치에 도입

하기 직전[보다 상세하게는 처리용 면(1, 2) 사이로 도입하기 직전]에 온도 조절(가열·냉각)해서 측정된 온도이다.

[0156] 여기에서, 표 중에 있어서의 약기호는 NiSO₄·6H₂O는 황산 니켈 6수화물, PG은 프로필렌글리콜, PEG600은 폴리에틸렌글리콜600, PW는 순수, HMH는 히드라진 1수화물, KOH는 수산화칼륨을 나타낸다. 또한, 본 실시형태에 사용한 프로필렌글리콜에 원래 포함되는 물은 1.0wt% 미만이었기 때문에 원래 포함되는 물에 대해서는 고려하지 않는다. 또한, 도 10에 시료 25~30에서 제 1 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율에 대한 니켈 미립자의 입자 지름(입자 지름) 및 입자 지름의 변동 계수(C.V.)의 변화를 나타낸다.

표 7

시료	제 1 유체 처방 및 운전 조건						Ni 생성량 [g/min]	물 함유 폴리올 중의 물의 비율 [wt%]
	농도 [wt%]				유량 [ml/min]	온도 [°C]		
	NiSO ₄ ·6H ₂ O	PEG600	PG	PW				
25	0.20	0.83	94.26	0.00	400	132	4.70	0.00
26	0.20	0.83	88.60	5.66	400	132	4.70	5.95
27	0.40	1.64	74.59	14.21	400	130	9.39	15.71
28	0.40	1.64	48.84	39.96	400	126	9.39	44.18
29	0.93	3.80	27.79	47.62	400	122	21.76	60.12
30	1.18	4.39	10.23	59.76	400	119	27.70	80.34
31	1.18	4.39	0.00	69.99	400	119	-	94.10

[0157]

표 8

시료	제 2 유체 처방 및 운전 조건					입자 지름 [nm]	C. V. [%]	결정자 지름 [nm]
	농도 [wt%]			유량 [ml/min]	온도 [°C]			
	HMH	KOH	PW					
25	70	10	20	30	56	65.4	10.68	18.2
26	70	10	20	30	56	71.2	3.59	19.5
27	70	20	10	100	45	83.1	3.31	20.1
28	70	20	10	100	40	115.6	2.24	26.9
29	70	20	10	150	25	131.2	2.36	27.3
30	70	20	10	150	24	157.6	7.98	31.3
31	70	20	10	150	24	-	-	-

[0158]

[0159] 시료 25~30으로부터 제 1 유체에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 제어함으로써 니켈 미립자의 입자 지름 및 그 변동 계수, 결정자 지름을 제어할 수 있는 것을 확인했다. 구체적으로는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 높게 함으로써 니켈 미립자의 입자 지름이나 결정자 지름이 커지도록 할 수 있고, 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 낮게 함으로써 니켈 미립자의 입자 지름이나 결정자 지름이 작아지도록 제어할 수 있는 것을 확인했다. 또한, 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 5wt%~60%의 범위로 제어함으로써 니켈 미립자의 입자 지름의 변동 계수가 5% 미만이 되는 것을 확인했다.

[0160] 또한, 제 1 유체에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 높게 하면 제 1 유체 중의 황산 니켈 6수화물의 농도도 높게 할 수 있기 때문에 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 높게 함으로써 단위 시간당 제작되는 니켈 미립자의 생성량을 증대시키는 것이 가능해졌다. 또한, 제 1 유체에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 높게 하면 제 1 유체의 온도가 낮은 조건에서 환원 반응이 가능해져 결과적으로 니켈 미립자를 석출시킬 때의 반응 온도를 낮게 할 수 있기 때문에 종래의 제조 방법에 비해 저비용, 저에너지로 니켈 미립자를 제작할 수 있는 것을 확인했다.

[0161] 한편, 시료 25에 있어서는 제 1 유체 조정 후에 석출물을 발생시키지 않았지만, 제 1 유체의 조제에 5시간을 필요로 했다. 또한, 용해 시간에 9시간 이상의 장시간을 요하면 프로필렌글리콜에 황산 니켈 6수화물이 20wt%정도 용해되는 것에 대해서도 확인했지만 현실적이지 않다고 판단했다. 또한, 시료 31에 있어서는 프로필렌글리콜을 전혀 사용하지 않고 니켈 미립자의 제작을 시험해 보았지만, 환원이 충분하게 행해지지 않아 니켈 미립자의 제

작이 불가능했다.

[0162] 도 1에 나타내어지는 유체 처리 장치를 사용해서 시료 32~39로서 니켈 화합물을 포함하는 유체와 환원제를 포함하는 유체를 대향해서 배치되고, 접근·이반 가능한 처리용 면을 갖고, 적어도 한쪽이 다른쪽에 대하여 회전하는 처리용 면(1, 2) 사이에 형성되는 박막 유체 중에서 혼합하여 박막 유체 중에서 금속 미립자로서 니켈 미립자를 제작했다.

[0163] 중앙으로부터 제 1 유체로서 환원제를 포함하는 유체를 공급압력=0.30MPaG, 회전수 1700rpm으로 송액하면서 제 2 유체로서 니켈 화합물을 포함하는 유체를 처리용 면(1, 2) 사이로 도입하고, 제 1 유체와 제 2 유체를 박막 유체 중에서 혼합했다. 니켈 미립자 분산액이 처리용 면(1, 2) 사이로부터 토출되었다. 토출된 니켈 미립자 분산액을 자석 위에 두고, 니켈 미립자를 침강시켜 상청액을 제거한 후에 순수로 세정하는 작업을 3회 행하고, 얻어진 웨트 케이크를 25℃에서 대기압에서 건조하여 니켈 미립자의 건조 분체를 제작했다. 건조 후의 니켈 미립자 분체의 XRD 측정의 결과, FCC형의 Ni과 일치하는 결정 구조를 갖는 것을 알 수 있고, 또한 그 분체를 질산 HNO₃에 용해시킨 용액의 ICP 측정으로부터 불순물이 없는 니켈 미립자가 제작된 것을 알 수 있었다. 또한, 니켈 미립자의 입자 지름을 SEM 관찰에 의해 확인하여 입자 지름의 평균값과 입자 지름의 변동 계수를 산출했다. 또한, 결정자 지름을 X선 회절(XRD) 측정으로부터 산출했다.

[0164] 표 9 및 표 10에 제 1 유체와 제 2 유체의 처리 조건(처방 및 운전 조건)을 나타낸다. 또한, 표 9에는 제 1 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율, 표 10에는 단위 시간당 니켈 미립자의 생성량(Ni 생성량)과, 얻어진 니켈 미립자의 입자 지름의 평균값(표 10에서는 「입자 지름」으로 표기)과 입자 지름의 변동 계수(C.V.), 결정자 지름, 제 2 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 나타낸다. 또한, 제 1 유체 및 제 2 유체의 온도는 제 1 유체와 제 2 유체 각각을 처리 장치에 도입하기 직전[보다 상세하게는 처리용 면(1, 2) 사이로 도입하기 직전]에 온도 조절(가열·냉각)해서 측정된 온도이다.

[0165] 여기에서, 표 중에 있어서의 약기호는 NiSO₄·6H₂O는 황산 니켈 6수화물, EG는 에틸렌글리콜, PEG600은 폴리에틸렌글리콜600, PW는 순수, HMH는 히드라진 1수화물, KOH는 수산화칼륨을 나타낸다. 또한, 본 실시형태에 사용한 에틸렌글리콜에 원래 포함되는 물은 1.0wt% 미만이었기 때문에 원래 포함되는 물에 대해서는 고려하지 않는다. 또한, 도 11에 시료 32~36에서 제 1 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율에 대한 니켈 미립자의 입자 지름(평균값) 및 그 변동 계수(C.V.)의 변화를 도 12에 시료 37, 38, 35, 39에서 제 2 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율에 대한 니켈 미립자의 입자 지름(평균값) 및 입자 지름의 변동 계수(C.V.)의 변화를 나타낸다.

표 9

시료	제 1 유체 처방 및 운전 조건						물 함유 폴리올 중의 물의 비율 [wt%]
	농도 [wt%]				유량 [ml/min]	온도 [°C]	
	HMH	KOH	EG	PW			
32	2.65	2.12	95.23	0.00	600	132	0.00
33	2.65	2.12	87.49	7.74	600	130	8.13
34	2.65	2.12	80.63	14.60	600	130	15.33
35	2.50	2.00	55.00	40.50	600	129	42.41
36	2.50	2.00	25.00	70.50	600	129	73.82
37	2.50	2.00	55.00	40.50	600	128	42.41
38	2.50	2.00	55.00	40.50	600	128	42.41
39	2.50	2.00	55.00	40.50	600	128	42.41

[0166]

표 10

시료	제 2 유체 처방 및 운전 조건						입자 지름 [nm]	C. V. [%]	결정자 지름 [nm]	Ni 생성량 [g/min]	물 함유 폴리올 중의 물의 비율 [wt%]
	농도 [mol/L]	농도 [wt%]			유량	온도					
	NiSO ₄ ·6H ₂ O	PEG600	EG	PW	[ml/min]	[°C]					
32	0.18	0.75	47.40	47.40	100	35	92.1	7.54	16.3	1.07	49.61
33	0.18	0.75	47.40	47.40	100	35	109.7	3.24	17.4	1.07	49.61
34	0.18	0.75	47.40	47.40	100	35	132.6	2.38	18.8	1.07	49.61
35	0.18	0.75	47.40	47.40	100	35	145.6	2.12	28.6	1.07	49.61
36	0.18	0.75	47.40	47.40	100	35	164.5	6.51	31.1	1.07	49.61
37	0.18	0.75	94.80	0.00	100	35	105.7	3.21	24.5	1.07	0.00
38	0.18	0.75	80.58	14.22	100	35	123.4	2.74	25.6	1.07	14.88
39	0.18	0.75	34.84	59.96	100	35	158.9	4.59	31.1	1.07	62.75

[0167]

[0168]

시료 32~39로부터 제 1 유체와 제 2 유체에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 제어함으로써 입자 지름 및 그 변동 계수, 결정자 지름을 제어할 수 있는 것을 확인했다. 구체적으로는 실시예 32~36으로부터 제 1 유체에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 높게 함으로써 니켈 미립자의 입자 지름이나 결정자 지름이 커지도록 제어할 수 있고, 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 낮게 함으로써 니켈 미립자의 입자 지름이나 결정자 지름이 작아지도록 제어할 수 있는 것을 확인하고, 실시예 37, 38, 35, 39로부터 제 2 유체에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 높게 함으로써 니켈 미립자의 입자 지름이나 결정자 지름이 커지도록 제어할 수 있고, 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 낮게 함으로써 니켈 미립자의 입자 지름이나 결정자 지름이 작아지도록 제어할 수 있는 것을 확인했다. 또한, 실시예 32~36으로부터 제 1 유체에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 5wt%~60wt%의 범위로 제어함으로써 니켈 미립자의 입자 지름의 변동 계수가 5% 미만인 것을 확인하고, 실시예 37, 38, 35, 39로부터 제 2 유체에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 제어함으로써 니켈 미립자의 입자 지름의 변동 계수가 5% 미만인 것을 확인했다.

[0169]

또한, 시료 32~36에 있어서는 제 1 유체에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 높게 하면 제 1 유체의 온도가 낮은 조건에서 환원 반응이 가능해져 결과적으로 니켈 미립자를 석출시킬 때의 반응 온도를 낮게 할 수 있기 때문에 종래의 제조 방법에 비해 저비용, 저에너지로 니켈 미립자를 제작할 수 있는 것을 확인했다.

[0170]

또한, 적어도 1종류의 금속 화합물을 포함하는 유체와 적어도 1종류의 환원제를 포함하는 유체의 쌍방에 물 함유 폴리올을 포함하고, 쌍방 중 어느 한쪽에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 제어함으로써 니켈 미립자의 입자 지름 및 그 변동 계수를 제어할 수 있는 것을 확인했다.

[0171]

도 1에 나타내어지는 유체 처리 장치를 사용해서 시료 40~45로서 니켈 화합물을 포함하는 유체와 환원제를 포함하는 유체를 대향해서 배치되고, 접근·이반 가능한 처리용 면을 갖고, 적어도 한쪽이 다른쪽에 대하여 회전하는 처리용 면(1, 2) 사이에 형성되는 박막 유체 중에서 혼합하여 박막 유체 중에서 금속 미립자로서 니켈 미립자를 제작했다.

[0172]

중앙으로부터 제 1 유체로서 환원제를 포함하는 유체를 공급압력=0.30MPaG, 회전수 1700rpm으로 송액하면서 제 2 유체로서 니켈 화합물을 포함하는 유체를 처리용 면(1, 2) 사이로 도입하고, 제 1 유체와 제 2 유체를 박막 유체 중에서 혼합했다. 니켈 미립자 분산액이 처리용 면(1, 2) 사이로부터 토출되었다. 토출된 니켈 미립자 분산액을 자석 위에 두고, 니켈 미립자를 침강시켜 상청액을 제거한 후에 순수로 세정하는 작업을 3회 행하고, 얻어진 웨트 케이크를 25°C에서 대기압에서 건조하여 니켈 미립자의 건조 분체를 제작했다. 건조 후의 니켈 미립자 분체의 XRD 측정의 결과, FCC형의 Ni과 일치하는 결정 구조를 갖는 것을 알 수 있고, 또한 그 분체를 질산 HNO₃에 용해시킨 용액의 ICP 측정으로부터 불순물이 없는 니켈 미립자가 제작된 것을 알 수 있었다. 또한, 니켈 미립자의 입자 지름을 SEM 관찰에 의해 확인하여 입자 지름의 평균값과 입자 지름의 변동 계수를 산출했다. 결정자 지름은 X선 해석(XRD) 측정으로부터 산출했다.

[0173]

표 11 및 표 12에 제 1 유체와 제 2 유체의 처리 조건(처방 및 운전 조건)을 나타낸다. 또한, 표 11에는 제 1 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을, 표 12에 얻어진 니켈 미립자의 입자 지름의 평균값(표 12에서는 「입자 지름」으로 표기)과 입자 지름의 변동 계수(C.V.), 결정자 지름, 단위 시간당 니켈 미립자의 생성량(Ni 생성량)을 나타낸다. 또한, 제 1 유체 및 제 2 유체의 온도는 제 1 유체와 제 2 유체 각각을 처리 장치에 도입하기 직전[보다 상세하게는 처리용 면(1, 2) 사이로 도입하기 직전]에 온도 조절(가열·냉각)해서 측정한다.

온도이다.

[0174] 여기에서, 표 중에 있어서의 약기호는 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 는 질산 니켈 6수화물, EG는 에틸렌글리콜, BYK-154는 디스 퍼빅 BYK-154(BYK-Chemie GmbH제 분산제), PW는 순수, HMH는 히드라진 1수화물, KOH는 수산화칼륨을 나타낸다. 또한, 본 실시형태에 사용한 에틸렌글리콜에 원래 포함되는 물은 1.0wt% 미만이었기 때문에 원래 포함되는 물에 대해서는 고려하지 않는다. 또한, 도 13에 시료 40~45에 있어서 제 1 유체에 사용한 물 함유 폴리올 중의 물의 비율에 대한 니켈 미립자의 입자 지름(평균값)과 입자 지름의 변동 계수(C.V.)의 변화를 나타낸다.

표 11

시료	제 1 유체 처방 및 운전 조건						물 함유 폴리올 중의 물의 비율	
	농도 [wt%]					유량	온도	[wt%]
	HMH	KOH	BYK-154	EG	PW	[ml/min]	[°C]	
40	1.00	0.15	0.13	97.85	0.00	400	131	0.00
41	1.00	0.15	0.13	93.15	4.70	400	130	4.80
42	1.00	0.15	0.13	64.57	33.28	400	125	34.01
43	1.00	0.15	0.13	31.15	66.70	400	122	68.17
44	1.00	0.15	0.13	13.15	84.70	400	122	86.56
45	1.00	0.15	0.13	5.41	92.44	400	122	94.47

[0175]

표 12

시료	제 2 유체 처방 및 운전 조건				입자 지름	C. V.	결정자 지름	Ni 생성량
	농도 [mol/L]	농도 [wt%]	유량	온도				
	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	PW	[ml/min]	[°C]	[nm]	[%]	[nm]	[g/min]
40	1.00	70.9	10	20	101.1	11.12	12.3	2.91
41	1.00	70.9	10	20	123.4	5.41	13.4	2.91
42	1.00	70.9	10	20	154.1	2.45	13.8	2.91
43	1.00	70.9	10	20	167.1	5.45	14.9	2.91
44	1.00	70.9	10	20	171.2	7.89	16.7	2.91
45	1.00	70.9	10	20	204.3	9.87	17.8	2.91

[0176]

[0177] 시료 40~45로부터 제 1 유체에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 제어함으로써 니켈 미립자의 입자 지름 및 그 변동 계수, 결정자 지름을 제어할 수 있는 것을 확인했다. 구체적으로는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 높게 함으로써 니켈 미립자의 입자 지름이나 결정자 지름이 커지도록 제어할 수 있고, 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 낮게 함으로써 니켈 미립자의 입자 지름이나 결정자 지름이 작아지도록 제어할 수 있는 것을 확인했다. 또한, 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 5wt~60%의 범위로 제어함으로써 니켈 미립자의 입자 지름의 변동 계수가 5% 미만이 되는 것을 확인했다.

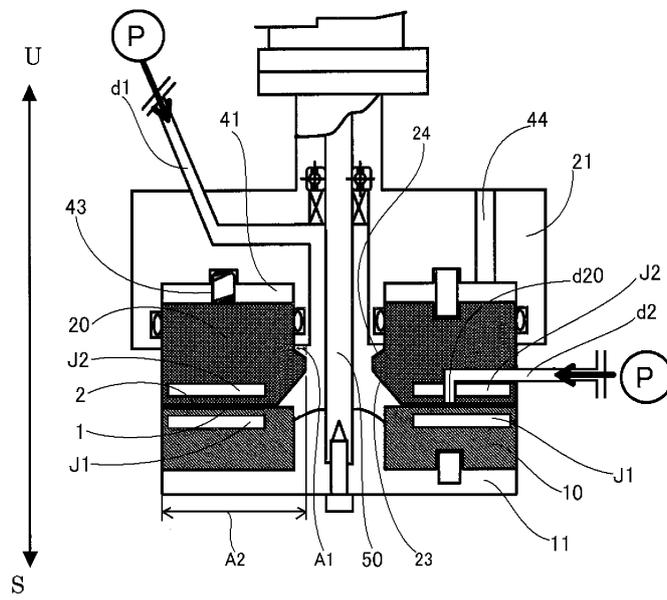
[0178] 또한, 제 1 유체에 포함되는 물 함유 폴리올 중의 물의 비율을 높게 하면 제 1 유체의 온도가 낮은 조건에서 환원 반응이 가능해져 결과적으로 니켈 미립자를 석출시킬 때의 반응 온도를 낮게 할 수 있기 때문에 종래의 제조 방법에 비해 저비용, 저에너지로 니켈 미립자를 제작할 수 있는 것을 확인했다.

부호의 설명

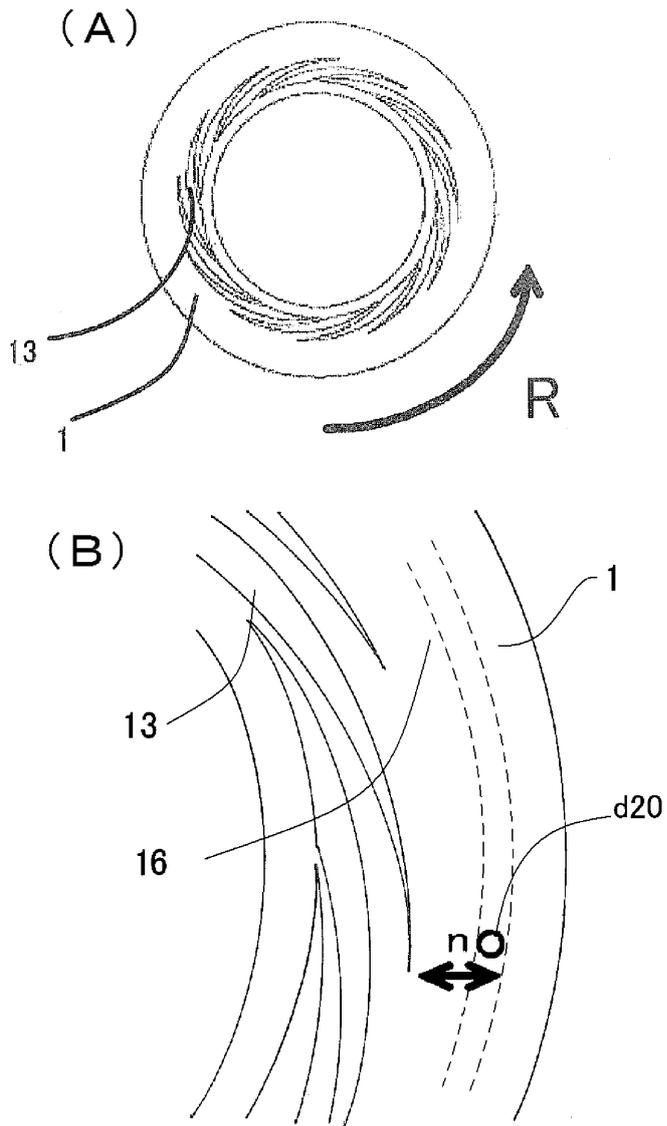
- [0179]
- 1 : 제 1 처리용 먼
 - 2 : 제 2 처리용 먼
 - 10 : 제 1 처리용 부
 - 11 : 제 1 홀더
 - 20 : 제 2 처리용 부
 - 21 : 제 2 홀더
 - d1 : 제 1 도입부
 - d2 : 제 2 도입부
 - d20 : 개구부

도면

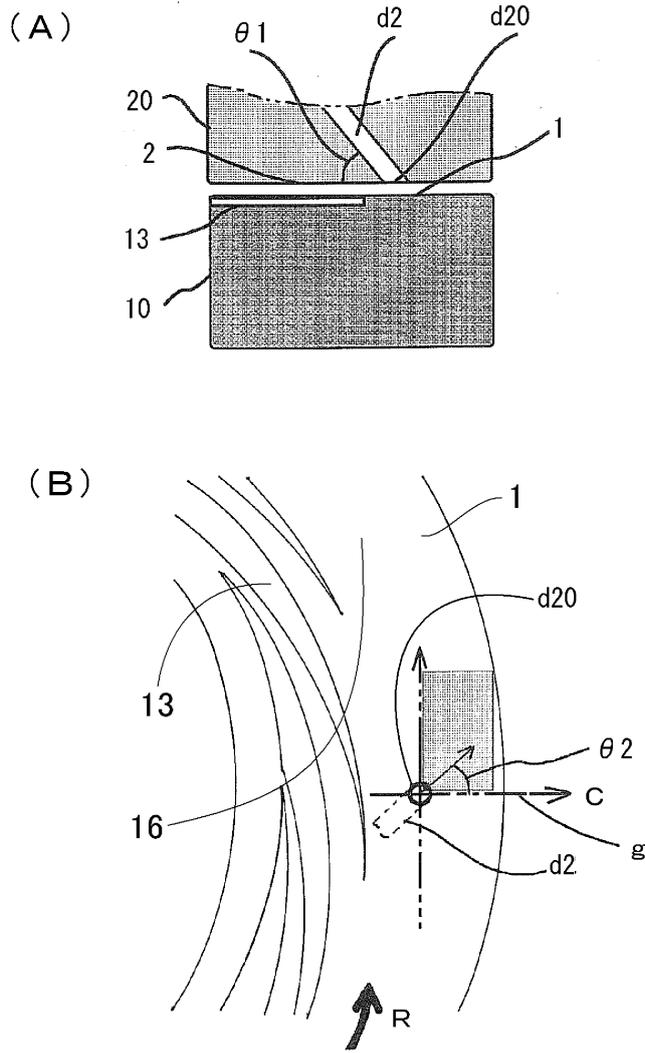
도면1



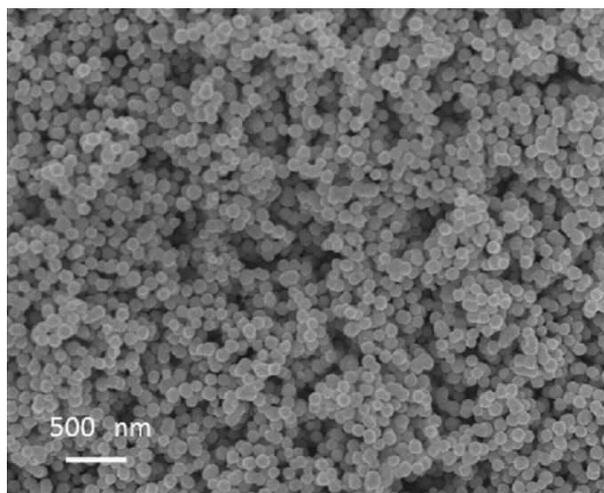
도면2



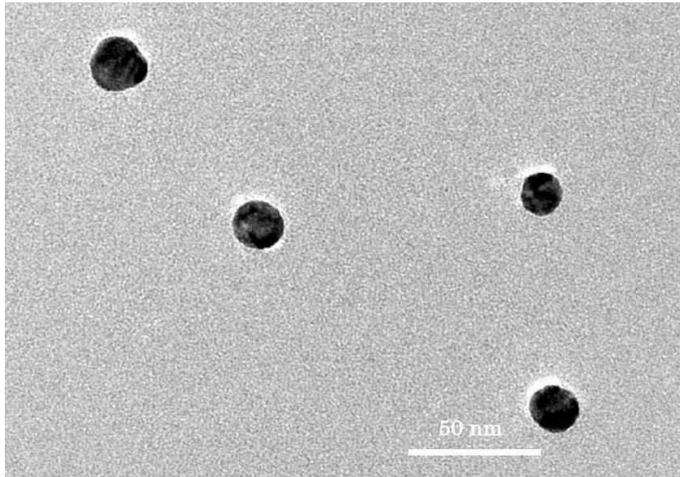
도면3



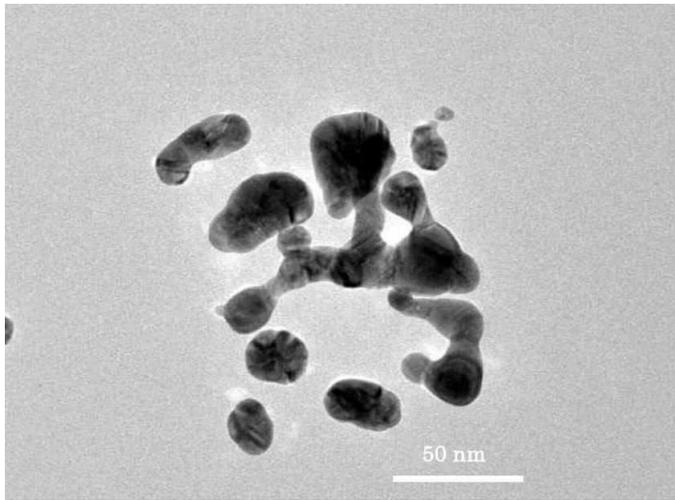
도면4



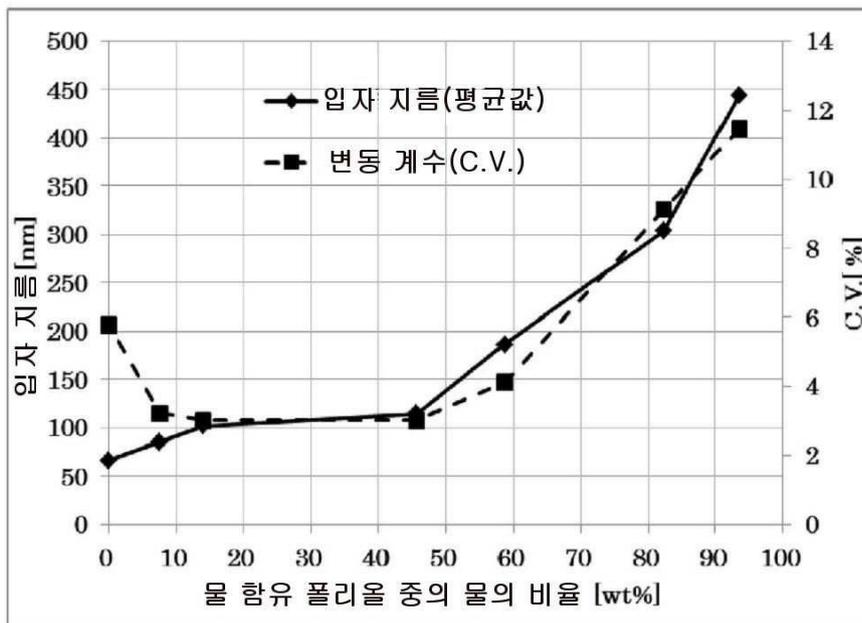
도면5



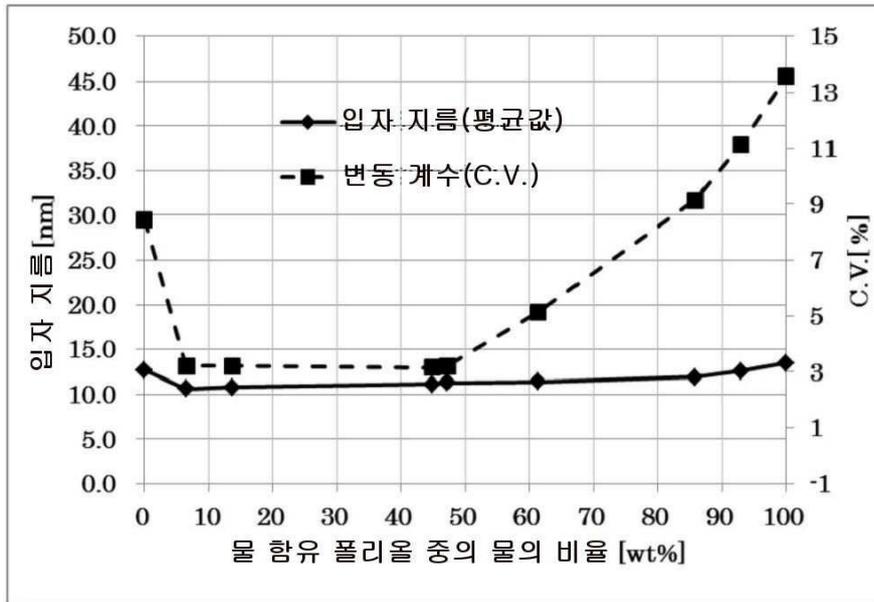
도면6



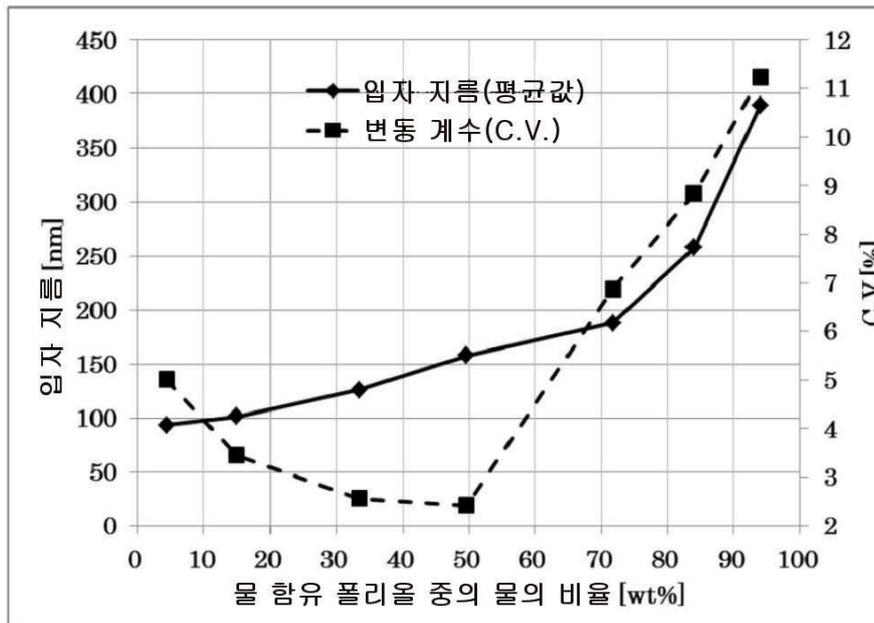
도면7



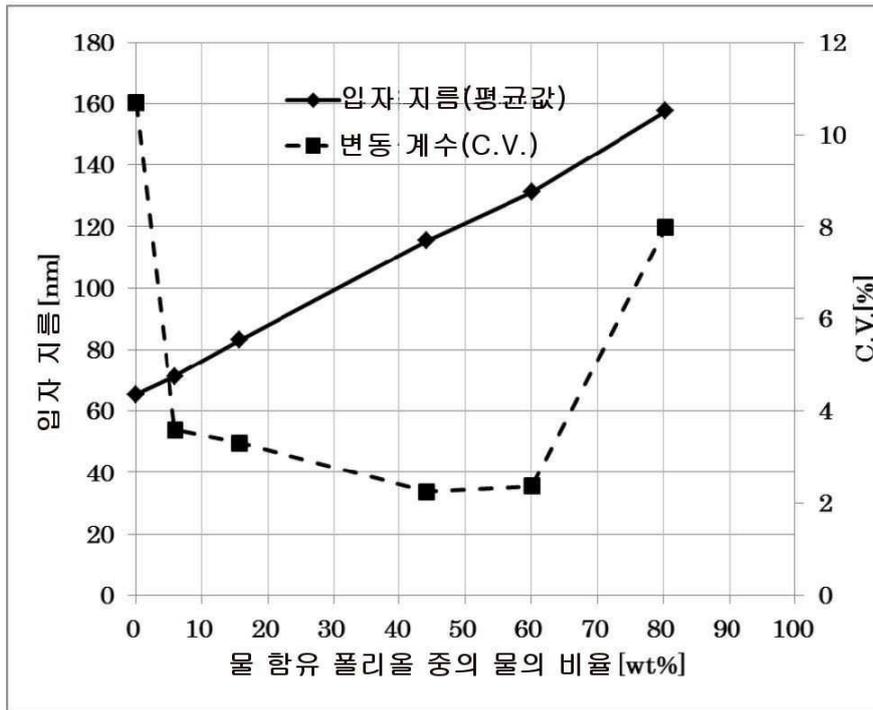
도면8



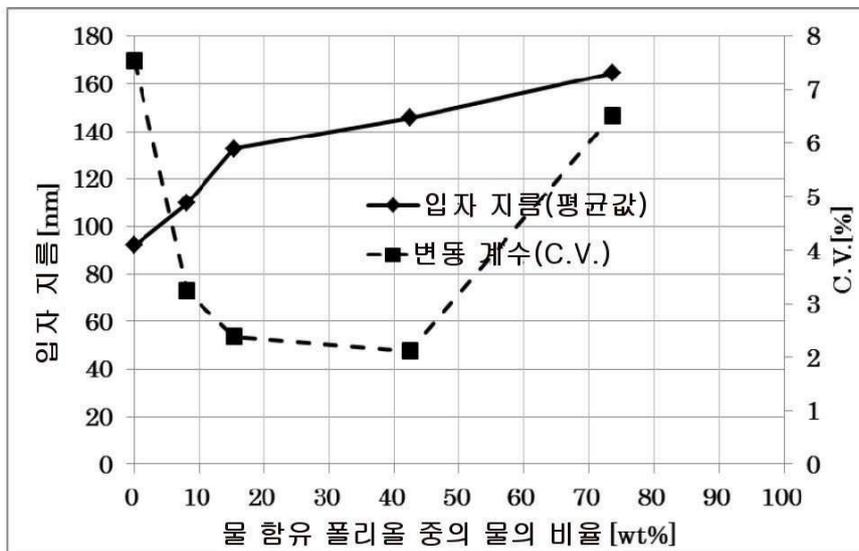
도면9



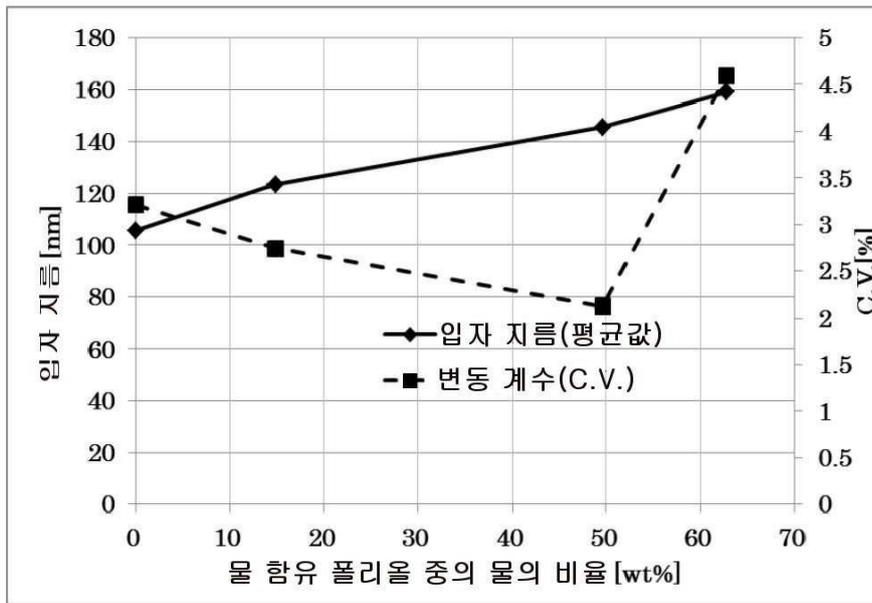
도면10



도면11



도면12



도면13

