

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B1)

(11) 特許番号  
特許第5261780号  
(P5261780)

(45) 発行日 平成25年8月14日 (2013. 8. 14)

(24) 登録日 平成25年5月10日 (2013. 5. 10)

(51) Int. Cl.

B 2 2 F 9/24 (2006.01)

F I

B 2 2 F 9/24 C

B 2 2 F 9/24 E

請求項の数 8 (全 33 頁)

|               |                              |           |                     |
|---------------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2012-555230 (P2012-555230) | (73) 特許権者 | 595111804           |
| (86) (22) 出願日 | 平成24年10月2日 (2012. 10. 2)     |           | エム・テクニク株式会社         |
| (86) 国際出願番号   | PCT/JP2012/075463            |           | 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番1 |
| 審査請求日         | 平成25年2月13日 (2013. 2. 13)     |           | 6号                  |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2012-201023 (P2012-201023) | (74) 代理人  | 100086346           |
| (32) 優先日      | 平成24年9月12日 (2012. 9. 12)     |           | 弁理士 鮫島 武信           |
| (33) 優先権主張国   | 日本国 (JP)                     | (72) 発明者  | 前川 昌輝               |
| 早期審査対象出願      |                              |           | 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番1 |
|               |                              |           | 6号 エム・テクニク株式会社内     |
|               |                              | (72) 発明者  | 榎村 真一               |
|               |                              |           | 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番1 |
|               |                              |           | 6号 エム・テクニク株式会社内     |
|               |                              | 審査官       | 田中 永一               |
|               |                              |           | 最終頁に続く              |

(54) 【発明の名称】 金属微粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも2種類の被処理流動体を用いるものであり、  
そのうちで少なくとも1種類の被処理流動体は、少なくとも1種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体であり、  
上記以外の被処理流動体で少なくとも1種類の被処理流動体は、少なくとも1種類の還元剤を含む流体であり、  
上記の被処理流動体を、対向して配設された、接近・離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する少なくとも2つの処理用面間にできる薄膜流体中で混合し、金属微粒子を析出させるものであり、  
上記少なくとも1種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と、上記少なくとも1種類の還元剤を含む流体との、少なくとも何れか一方の被処理流動体は、水とポリオールとを混合させた水含有ポリオールを含み、かつ、1価のアルコールを含まないものであり、  
上記水含有ポリオールに含まれる水の比率を5 wt %～60 wt %の範囲に制御することによって、析出させる金属微粒子の粒子径を制御するとともにその変動係数を5 %未満に制御することを特徴とする、金属微粒子の製造方法。

【請求項 2】

上記ポリオールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ポリプロピレングリコールから選ばれる少なくとも何れか1種であることを特

徴とする、請求項 1 に記載の金属微粒子の製造方法。

【請求項 3】

上記少なくとも 1 種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と、上記少なくとも 1 種類の還元剤を含む流体との、何れか一方の被処理流動体は、上記水含有ポリオールを含み、かつ、1 価のアルコールを含まないことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の金属微粒子の製造方法。

【請求項 4】

上記少なくとも 1 種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体は、上記水含有ポリオールを含み、かつ、1 価のアルコールを含まないことを特徴とする、請求項 3 に記載の金属微粒子の製造方法。

10

【請求項 5】

上記少なくとも 1 種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と、上記少なくとも 1 種類の還元剤を含む流体との、双方の被処理流動体は、上記水含有ポリオールを含み、かつ、1 価のアルコールを含まないことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の金属微粒子の製造方法。

【請求項 6】

上記少なくとも 1 種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と上記少なくとも 1 種類の還元剤を含む流体とのうちの何れか一方の被処理流動体が、上記薄膜流体を形成しながら上記両処理用面間を通過し、

上記何れか一方の被処理流動体は流される流路とは独立した別途の導入路を備えており、上記少なくとも 2 つの処理用面の少なくとも何れか一方に上記別途の導入路に通じる開口部を少なくとも一つ備え、

20

上記少なくとも 1 種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と上記少なくとも 1 種類の還元剤を含む流体とのうちの何れか他方の被処理流動体を、上記開口部から上記少なくとも 2 つの処理用面の間に導入して、上記少なくとも 1 種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と上記少なくとも 1 種類の還元剤を含む流体とを、上記薄膜流体中で混合することを特徴とする、請求項 1 ～ 5 の何れかに記載の金属微粒子の製造方法。

【請求項 7】

上記金属及び／又は金属化合物は、ニッケル、銀、ニッケル化合物、銀化合物から選ばれる少なくとも何れか 1 種であり、

30

上記還元剤は、ニッケル、銀から選ばれる少なくとも何れか 1 種を析出させるための還元剤であることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 の何れかに記載の金属微粒子の製造方法。

【請求項 8】

上記少なくとも 1 種類の金属化合物がニッケル化合物であり、上記少なくとも 1 種類の還元剤がニッケルを析出させるための還元剤であり、上記析出させるニッケル微粒子の粒子径の平均値が 350 nm 以下であることを特徴とする、請求項 1 ～ 7 の何れかに記載の金属微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属微粒子の製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、触媒、導電性材料、磁性材料、二次電子放出材料、発光体、吸熱体、エネルギー貯蔵材料、電極材料、色材など、幅広い分野において金属微粒子が求められており、使用目的に応じた粒子径をもつ、様々な金属微粒子が必要とされている。金属微粒子の製造方法は、気相法と液相法に大別される。気相法においては、金属イオンを含む溶液を高温雰囲気中に噴霧して熱分解する方法などが一般的であるが、均一な粒子径や結晶子径の粒子を得る事が難しいだけでなく、装置も大きくなり易く、エネルギーコストが高くなるなどの問題があり、現状は液相法が主流となっている。

50

## 【0003】

特許文献1のように、溶媒として実質的に水のみを用いる液相法の場合には、粒子径の制御などが難しく、処方等が複雑になる問題があった。そこで、特許文献2または3に記載されたような、溶媒に多価アルコール（ポリオール）を用いたポリオール還元法が、粒子径の均一性や分散性を改善する観点から注目されている。しかしながら、ポリオール還元法は、高温で長時間の還元反応を要することや、一様な還元反応が難しいために実際には粒子径を制御することが難しいなどの課題があった。また、特許文献4や5に記載されているようなポリオールに別途の還元剤を含むことによって、より均一な粒子を作製する方法もある。しかし、上記の全ての方法において、均一な還元反応を行うには一定の反応時間を必要とするため、反応用のタンク等を用いたバッチ式の還元方法を採用せざるを得ず、反応中における温度や濃度などの均一性を確保することが難しかった。そのため、均一な粒子径の金属微粒子を連続的に生産できる方法が求められていた。さらに、溶媒としてポリオールを用いる場合には、金属微粒子の原料となる金属化合物のポリオールへの溶解度が低いために金属化合物を溶解したポリオール溶液の調整に長時間を要することや、一度調製した金属化合物のポリオール溶液から、時間と共に金属化合物が析出することがあるなど、金属微粒子を安定的に生産することが難しいという課題があった。加えて、特許文献5では、炭素数4以下の1価のアルコールとポリオールとの混合溶媒を用いる方法が提案されているが、引火点の低い1価のアルコールを有する溶媒を加熱した状態で一定時間反応させるため、反応の制御が難しいだけでなく、安全性の観点からも課題があった。以上のことから、連続的且つ安定的に、均一且つ均質な金属微粒子を製造できる方法が懇願されていた。

10

20

## 【0004】

本願出願人によって特許文献6のような連続的且つ安定的に均一且つ均質な金属微粒子を製造する方法が提供されているが、得られる金属微粒子の粒子径やその変動係数を制御する方法については具体的に開示されていなかった。特に、特許文献6の明細書段落「0153」には、「上記溶媒としては上記金属化合物を溶解することができるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、水、有機溶媒等を挙げることができる」ことや「上記金属化合物の溶解性の点から、水、アルコール並びに、水及びアルコールの混合溶液が好ましい」との記載はあるが、溶媒として水及びアルコールの混合溶液を用い、水及びアルコールの混合溶液中の水の比率を制御することによって、得られる金属微粒子の粒子径やその変動係数を制御する旨の記載はない。

30

また、特許文献5には、炭素数4以下の1価のアルコールとポリオールとの混合溶媒と、水との混合液を用いる方法が提案されているが、混合溶媒と水との混合比率を制御することにより、析出する金属粉末の粒径を制御することは記載されているが、析出する金属粉末の粒径の変動係数を5%未満に制御する旨の記載はない。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】特開平11-302709号公報

【特許文献2】特開昭59-173206号公報

【特許文献3】国際公開WO2006/062186号パンフレット

【特許文献4】特開2009-24254号公報

【特許文献5】特開2003-27115号公報

【特許文献6】国際公開WO2009/008390号パンフレット

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明はこのことに鑑み、これまで以上に連続的且つ安定的に均一且つ均質な金属微粒子の製造方法を提供するものであり、得られる金属微粒子の粒子径及びその変動係数を制御し、粒子径及びその変動係数を制御された金属微粒子を製造することを目的とする。よ

40

50

り望ましくは、得られる金属微粒子の粒子径及びその変動係数を制御するとともに、生産性を向上させた金属微粒子の製造方法の提供を図るものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために、本発明は、少なくとも2種類の被処理流動体を用いるものであり、そのうちで少なくとも1種類の被処理流動体は、少なくとも1種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体であり、上記以外の被処理流動体で少なくとも1種類の被処理流動体は、少なくとも1種類の還元剤を含む流体であり、上記の被処理流動体を、対向して配設された、接近・離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する少なくとも2つの処理用面間にできる薄膜流体中で混合し、金属微粒子を析出させるものであり、上記少なくとも1種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と、上記少なくとも1種類の還元剤を含む流体との、少なくとも何れか一方の被処理流動体は、水とポリオールとを混合させた水含有ポリオールを含み、かつ、1価のアルコールを含まないものであり、上記水含有ポリオールに含まれる水の比率を5wt%～60wt%の範囲に制御することによって、析出させる金属微粒子の粒子径を制御するとともにその変動係数を5%未満に制御することを特徴とする、金属微粒子の製造方法を提供する。

10

【0008】

また、本発明は、上記ポリオールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ポリプロピレングリコールから選ばれる少なくとも何れか1種であるものとして実施することができる。

20

また、本発明は、上記少なくとも1種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と、上記少なくとも1種類の還元剤を含む流体との、何れか一方の被処理流動体は、上記水含有ポリオールを含み、かつ、1価のアルコールを含まないものとして実施することができる、上記少なくとも1種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体は、上記水含有ポリオールを含み、かつ、1価のアルコールを含まないものとして実施することができる。

また、本発明は、上記少なくとも1種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と、上記少なくとも1種類の還元剤を含む流体との、双方の被処理流動体は、上記水含有ポリオールを含み、かつ、1価のアルコールを含まないものとして実施することができる。

【0009】

30

また、本発明は、上記少なくとも1種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と上記少なくとも1種類の還元剤を含む流体とのうち何れか一方の被処理流動体が、上記薄膜流体を形成しながら上記両処理用面間を通過し、上記何れか一方の被処理流動体が流される流路とは独立した別途の導入路を備えており、上記少なくとも2つの処理用面の少なくとも何れか一方に上記別途の導入路に通じる開口部を少なくとも一つ備え、上記少なくとも1種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と上記少なくとも1種類の還元剤を含む流体とのうちの何れか他方の被処理流動体を、上記開口部から上記少なくとも2つの処理用面の間に導入して、上記少なくとも1種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と上記少なくとも1種類の還元剤を含む流体とを、上記薄膜流体中で混合するものとして実施することができる。

40

【0010】

また、本発明は、上記金属及び／又は金属化合物は、ニッケル、銀、ニッケル化合物、銀化合物から選ばれる少なくとも何れか1種であり、上記還元剤は、ニッケル、銀から選ばれる少なくとも何れか1種を析出させるための還元剤であるものとして実施することができる。

また、本発明は、上記少なくとも1種類の金属化合物がニッケル化合物であり、上記少なくとも1種類の還元剤がニッケルを析出させるための還元剤であり、上記析出させるニッケル微粒子の粒子径の平均値が350nm以下であるものとして実施することができる。

【0011】

50

本発明の実施の態様の一例を示せば、被処理流動体に圧力を付与する流体圧付与機構と、上記少なくとも2つの処理用面のうち第1処理用面を備えた第1処理用部と、上記少なくとも2つの処理用面のうち第2処理用面を備えた第2処理用部とを備え、これらの処理用部を相対的に回転させる回転駆動機構とを備え、上記の各処理用面は、上記の圧力が付与された被処理流動体が流される、密封された流路の一部を構成するものであり、上記第1処理用部と第2処理用部のうち、少なくとも第2処理用部は受圧面を備えるものであり、且つ、この受圧面の少なくとも一部が上記第2処理用面により構成され、この受圧面は、上記の流体圧付与機構が被処理流動体に付与する圧力を受けて第1処理用面から第2処理用面を離反させる方向に移動させる力を発生させ、対向して配設された、接近・離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する第1処理用面と第2処理用面との間に上記の圧力が付与された被処理流動体を通されることにより、上記被処理流動体が上記薄膜流体を形成し、この薄膜流体中において、金属微粒子を析出させる金属微粒子の製造方法として実施することができる。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明は、少なくとも1種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と少なくとも1種類の還元剤を含む流体とを、対向して配設された、接近・離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する少なくとも2つの処理用面の間にできる薄膜流体中で混合し、金属微粒子を析出させるものであって、少なくとも1種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と、少なくとも1種類の還元剤を含む流体との、少なくとも何れか一方の流体には水とポリオールとを混合させた水含有ポリオールを含み、かつ、1価のアルコールを含まず、水含有ポリオール中の水の比率を制御することによって、析出させる金属微粒子の粒子径及びその変動係数を制御できることを見出し、水含有ポリオール中の水の比率を5wt%～60wt%の範囲に制御することによって、その変動係数を5%未満とできることを見出した。また、少なくとも1種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体に水含有ポリオールを含み、水含有ポリオール中の水の比率を高くすることによって、単位時間当たりの金属微粒子の生成量を増加できることを見出し、従来の製造方法では困難であった、粒子径を制御された金属微粒子の連続的且つ安定的な大量生産を可能とした。さらに、少なくとも1種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と、少なくとも1種類の還元剤を含む流体との、少なくとも何れか一方に含まれる水含有ポリオール中の水の比率を制御することによって、金属微粒子を析出させる際の反応温度を低下させることも可能となり、これまで以上に低コスト、低エネルギーで異なる粒子径の金属微粒子を制御して作製する事が可能となり、安価且つ安定的に金属微粒子を提供する事ができるほか、分散性の良い金属微粒子を提供することができたものである。

20

30

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本願発明の実施の形態に係る流体処理装置の略断面図である。

【図2】(A)は図1に示す流体処理装置の第1処理用面の略平面図であり、(B)は同装置の処理用面の要部拡大図である。

【図3】(A)は同装置の第2導入部の断面図であり、(B)は同第2導入部を説明するための処理用面の要部拡大図である。

40

【図4】試料4において作製されたニッケル微粒子のSEM写真である。

【図5】試料11において作製された銀微粒子のTEM写真である。

【図6】試料16において作製された銀粒子のTEM写真である。

【図7】試料1～7にて第1流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率に対するニッケル微粒子の粒子径(平均値)及び粒子径の変動係数(C.V.)の変化を示すグラフである。

【図8】試料8～16にて第1流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率に対する銀微粒子の粒子径(平均値)及び粒子径の変動係数(C.V.)の変化を示すグラフである。

【図9】試料18～24にて第1流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率に対するニ

50

ニッケル微粒子の粒子径（平均値）及び粒子径の変動係数（C. V.）の変化を示すグラフである。

【図10】試料25～30にて第1流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率に対するニッケル微粒子の粒子径（平均値）及び粒子径の変動係数（C. V.）の変化を示すグラフである。

【図11】試料32～36にて第1流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率に対するニッケル微粒子の粒子径（平均値）及び粒子径の変動係数（C. V.）の変化を示すグラフである。

【図12】試料37, 38, 35, 39にて第2流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率に対するニッケル微粒子の粒子径（平均値）及び粒子径の変動係数（C. V.）の変化を示すグラフである。

10

【図13】試料40～45にて第1流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率に対するニッケル微粒子の粒子径（平均値）及び粒子径の変動係数（C. V.）の変化を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下に、図面に基づき本発明の実施の形態の一例を取り上げて、具体的に説明する。

【0015】

（金属）

本発明における金属は、特に限定されない。化学周期表上における全ての金属である。一例として、Ti、Fe、W、Pt、Au、Cu、Ag、Pd、Ni、Mn、Co、Ru、V、Zn、Zr、Sn、In、Te、Ta、Bi、Sbなどの金属元素が挙げられる。それらの金属について、単体元素の金属であっても、複数元素を含む合金や金属元素に非金属元素を含む物質であっても良い。当然、卑金属と貴金属の合金としても実施できる。

20

【0016】

（金属化合物）

本発明における金属化合物としては、特に限定されない。一例としては、金属の塩、酸化物、水酸化物、水酸化酸化物、窒化物、炭化物、錯体、有機塩、有機錯体、有機化合物またはそれらの水和物、有機溶媒和物などが挙げられる。金属の塩としては特に限定されないが、金属の硝酸塩や亜硝酸塩、硫酸塩や亜硫酸塩、蟻酸塩や酢酸塩、リン酸塩や亜リン酸塩、次亜リン酸塩や塩化物、オキシ塩やアセチルアセトナート塩またはそれらの水和物、有機溶媒和物などが挙げられる。これらの金属化合物は、それぞれ単独で用いても良く、複数の混合物として用いても良い。

30

【0017】

（還元剤）

本発明に用いる還元剤としては、金属及び／または金属化合物、好ましくは金属イオンを還元することができる物質であり、特に限定されないが、ヒドラジンまたはヒドラジン一水和物、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、水素化ホウ素金属塩、水素化アルミニウム金属塩、水素化トリエチルホウ素金属塩、グルコース、クエン酸、アスコルビン酸、タンニン酸、ジメチルホルムアミド、テトラブチルアンモニウムボロヒドリド、次亜リン酸ナトリウム（ $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ）、金属の化合物またはそれらのイオン、好ましくは遷移金属の化合物またはそれらのイオン（鉄、チタンなど）などが挙げられる。上記の還元剤は、それぞれ単独で用いても良く、複数の混合物として用いても良い。

40

【0018】

本発明においては、少なくとも1種類の金属及び／または金属化合物を含む流体を用いるものであり、少なくとも1種類の上記の金属及び／または金属化合物を、溶媒と混合し、溶解または分子分散して用いることが好ましい。

また、本発明においては、少なくとも1種類の還元剤を含む流体を用いるものであり、少なくとも1種類の上記の還元剤を、溶媒と混合し、溶解または分子分散して用いることが好ましい。

50

そして、少なくとも１種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と、少なくとも１種類の還元剤を含む流体との、少なくとも何れか一方の流体は、後述する水含有ポリオールを含み、かつ、メタノールやエタノールなどの１価のアルコールを含まないものであり、少なくとも１種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体に用いられる溶媒と、少なくとも１種類の還元剤を含む流体に用いられる溶媒との、少なくとも何れか一方の溶媒に、当該水含有ポリオールを用いることが好ましい。

#### 【００１９】

（水含有ポリオール）

本発明に用いる水含有ポリオールは、水とポリオールとを混合させたものである。水としては特に限定されないが、イオン交換水やＲＯ水、純水や超純水などが挙げられる。また、ポリオールは、２価以上のアルコールであり、エチレングリコールやプロピレングリコール、トリメチレングリコールやテトラエチレングリコール、またはジエチレングリコールやグリセリン、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどが挙げられる。

#### 【００２０】

本発明においては、水含有ポリオールに含まれる水の比率を制御することによって、得られる金属微粒子の粒子径及びその変動係数を制御することができる。対象となる金属種や目的の粒子径などに応じて、その比率を調整して実施することができる。

粒子径の変動係数とは、得られる金属微粒子の均一さの度合いを表す指標となるものであり、金属微粒子の粒子径分布における平均粒子径と標準偏差とから、変動係数（ $C.V.$ ）（％）＝標準偏差÷平均粒子径×１００の式にて求められる。この変動係数の値が小さいほど得られる金属微粒子の粒子径の分布は狭く、金属微粒子としての均一性が高い。また、この変動係数の値が大きいほど金属微粒子としての均一性が低いため、例えば工業的に用いるには、必要なサイズの粒子径の金属微粒子以外を分級作業で取り除く必要があるなどの問題が発生する場合がある。

ポリオール還元法での還元力は、一般的に、還元する際の温度や、金属塩の種類、ポリオールの種類などに依存する。本発明においては、還元温度や金属塩の種類、ポリオールの種類による還元力の制御とともに、水含有ポリオールに含まれる水の比率を制御することによって、作製する金属微粒子の粒子径及びその変動係数を制御することができると、本願出願人は考える。ここで、ポリオール還元法とは、ポリオールによる金属イオンの還元のほかポリオールと別途の還元剤とを併用する金属イオンの還元をも含めたものを言う。

本発明においては、得られる金属微粒子の粒子径の制御は、水含有ポリオール中の水の比率を高くすることで粒子径が大きくなるよう制御し、水含有ポリオール中の水の比率を低くすることで粒子径が小さくなるよう制御することが好ましい。また、本発明においては、得られる金属微粒子の粒子径の変動係数の制御は、水含有ポリオール中の水の比率を５ｗｔ％～６０ｗｔ％の範囲に制御することで粒子径の変動係数を５％未満に制御することが好ましい。

そして、少なくとも１種類の金属及び／又は金属化合物を水含有ポリオールに溶解して、少なくとも１種類の金属及び／または金属化合物を含む流体とすることが好ましい。一般的に、ポリオールのみを溶媒として用いた場合、水のみを溶媒として用いた場合と比べ、金属及び／または金属化合物の溶解度が低い。水含有ポリオールを溶媒に用いることによって、ポリオールのみを溶媒として用いた場合と比べて、少なくとも１種類の金属及び／または金属化合物を含む流体中の金属及び／または金属化合物の濃度を高くすることができ、特に、後述する流体処理装置のような連続生産可能な装置を用いた場合には、その生産量並びに生産効率を飛躍的に向上させることが可能である。

#### 【００２１】

（金属微粒子の析出）

本発明においては、水含有ポリオール中の水の比率を、５ｗｔ％～６０ｗｔ％の範囲に制御することが好ましく、１０ｗｔ％～５５ｗｔ％の範囲に制御することがより好ましい

。得られる金属微粒子の粒子径の変動係数を5%未満に制御することが可能である。水含有ポリオール中の水の比率が5wt%～60wt%の範囲を超えると、得られる金属微粒子の粒子径の変動係数が5%以上となる。要因としては、水含有ポリオール中の水とポリオールとの混合比率とポリオールの還元能とが、金属微粒子の粒子径の変動係数に影響しているためと、本願出願人は考える。

また、水を混合することによってポリオールの引火性液体としての危険性を低減できる利点があり、水含有ポリオール中の水の比率が40wt%を超える場合には、危険物の適用の対象外とできる利点がある。

#### 【0022】

(その他の溶媒)

本発明に用いる水含有ポリオール以外の溶媒は、特に限定されず、種々の溶媒を用いることができる。水含有ポリオール以外の溶媒としては、特に限定されないが、上述した水含有ポリオールに用いられる水やポリオール、メタノールやエタノールのようなアルコール系有機溶媒、アセトンやメチルエチルケトンのようなケトン系有機溶媒、酢酸エチルや酢酸ブチルのようなエステル系有機溶媒、ジメチルエーテルやジブチルエーテルなどのエーテル系有機溶媒、ベンゼンやトルエン、キシレンなどの芳香族系有機溶媒、ヘキサンや、ペンタンなどの脂肪族炭化水素系有機溶媒などが挙げられる。また、水含有ポリオール以外の溶媒として、後述する酸性物質を用いてもよい。上記の溶媒はそれぞれ単独で使用しても良く、複数を混合して使用しても良い。

また、本発明においては、水含有ポリオールに、水とポリオール以外の溶媒を、本発明に影響しない程度に用いてもよく、また、用いなくてもよい。水とポリオール以外の溶媒としては、アセトンやメチルエチルケトンのようなケトン系有機溶媒、酢酸エチルや酢酸ブチルのようなエステル系有機溶媒、ジメチルエーテルやジブチルエーテルなどのエーテル系有機溶媒、ベンゼンやトルエン、キシレンなどの芳香族系有機溶媒、ヘキサンや、ペンタンなどの脂肪族炭化水素系有機溶媒などが挙げられる。上記の溶媒はそれぞれ単独で使用しても良く、複数を混合して使用しても良い。

また、上記のアルコール系有機溶媒やポリオールを溶媒として用いた場合には、溶媒そのものが還元剤としても働く利点がある。

しかしながら、本発明の制御を簡易に実行する上で、被処理流動体に1価のアルコールを含まない方が有利である。

#### 【0023】

また、水含有ポリオール、または水含有ポリオール以外の溶媒に、塩基性物質または酸性物質を混合または溶解して用いてもよい。塩基性物質としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの金属水酸化物、ナトリウムメトキシドやナトリウムイソプロポキシドのような金属アルコキシド、さらにトリエチルアミンや2-ジエチルアミノエタノール、ジエチルアミンなどのアミン系化合物などが挙げられる。酸性物質としては、王水、塩酸、硝酸、発煙硝酸、硫酸、発煙硫酸などの無機酸や、ギ酸、酢酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、シュウ酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸などの有機酸が挙げられる。

#### 【0024】

(流体処理装置)

本発明においては、少なくとも1種類の金属及び／または金属化合物を含む流体と、少なくとも1種類の還元剤を含む流体とを、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる、薄膜流体中で混合する方法を用いて行うことが好ましく、例えば、特許文献6に示される装置と同様の原理の装置を用いて混合する事によって金属微粒子を析出させることが好ましい。

#### 【0025】

以下、図面を用いて上記流体処理装置の実施の形態について説明する。

#### 【0026】

図1～図3に示す流体処理装置は、接近・離反可能な少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する処理用部における処理用面の間で被処理物を処理するものであって、被処

10

20

30

40

50



理流動体のうちの第1の被処理流動体である第1流体を処理用面間に導入し、前記第1流体を導入した流路とは独立し、処理用面間に通じる開口部を備えた別の流路から被処理流動体のうちの第2の被処理流動体である第2流体を処理用面間に導入して処理用面間で上記第1流体と第2流体を混合・攪拌して処理を行う装置である。なお、図1においてUは上方を、Sは下方をそれぞれ示しているが、本発明において上下前後左右は相対的な位置関係を示すに止まり、絶対的な位置を特定するものではない。図2(A)、図3(B)においてRは回転方向を示している。図3(B)においてCは遠心力方向(半径方向)を示している。

#### 【0027】

この装置は、被処理流動体として少なくとも2種類の流体を用いるものであり、そのうちで少なくとも1種類の流体については被処理物を少なくとも1種類含むものであり、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面を備え、これらの処理用面の間で上記の各流体を合流させて薄膜流体とするものであり、当該薄膜流体中において上記の被処理物を処理する装置である。この装置は、上述のとおり、複数の被処理流動体を処理することができるが、単一の被処理流動体を処理することもできる。

10

#### 【0028】

この流体処理装置は、対向する第1及び第2の、2つの処理用部10、20を備え、少なくとも一方の処理用部が回転する。両処理用部10、20の対向する面が、夫々処理用面となる。第1処理用部10は第1処理用面1を備え、第2処理用部20は第2処理用面2を備える。

20

#### 【0029】

両処理用面1、2は、被処理流動体の流路に接続され、被処理流動体の流路の一部を構成する。この両処理用面1、2間の間隔は、適宜変更して実施することができるが、通常は、1mm以下、例えば0.1μmから50μm程度の微小間隔に調整される。これによって、この両処理用面1、2間を通過する被処理流動体は、両処理用面1、2によって強制された強制薄膜流体となる。

#### 【0030】

この装置を用いて複数の被処理流動体を処理する場合、この装置は、第1の被処理流動体の流路に接続され、当該第1被処理流動体の流路の一部を形成すると共に、第1被処理流動体とは別の、第2被処理流動体の流路の一部を形成する。そして、この装置は、両流路を合流させて、処理用面1、2間において、両被処理流動体を混合し、反応させるなどの流体の処理を行なう。なお、ここで「処理」とは、被処理物が反応する形態に限らず、反応を伴わずに混合・分散のみがなされる形態も含む。

30

#### 【0031】

具体的に説明すると、上記の第1処理用部10を保持する第1ホルダ11と、第2処理用部20を保持する第2ホルダ21と、接面圧付与機構と、回転駆動機構と、第1導入部d1と、第2導入部d2と、流体圧付与機構pとを備える。

#### 【0032】

図2(A)へ示す通り、この実施の形態において、第1処理用部10は、環状体であり、より詳しくはリング状のディスクである。また、第2処理用部20もリング状のディスクである。第1、第2処理用部10、20の材質は、金属の他、カーボン、セラミック、焼結金属、耐磨耗鋼、サファイア、その他金属に硬化処理を施したものや、硬質材をライニングやコーティング、メッキなどを施工したものを採用することができる。この実施の形態において、両処理用部10、20は、互いに対向する第1、第2の処理用面1、2の少なくとも一部が鏡面研磨されている。

40

この鏡面研磨の面粗度は、特に限定されないが、好ましくはRa0.01~1.0μm、より好ましくはRa0.03~0.3μmとする。

#### 【0033】

少なくとも一方のホルダは、電動機などの回転駆動機構(図示せず)にて、他方のホル

50

ダに対して相対的に回転することができる。図1の50は、回転駆動機構の回転軸を示しており、この例では、この回転軸50に取り付けられた第1ホルダ11が回転し、この第1ホルダ11に支持された第1処理用部10が第2処理用部20に対して回転する。もちろん、第2処理用部20を回転させるようにしてもよく、双方を回転させるようにしてもよい。また、この例では、第1、第2ホルダ11、21を固定しておき、この第1、第2ホルダ11、21に対して第1、第2処理用部10、20が回転するようにしてもよい。

#### 【0034】

第1処理用部10と第2処理用部20とは、少なくとも何れか一方が、少なくとも何れか他方に、接近・離反可能となっており、両処理用面1、2は、接近・離反できる。

#### 【0035】

この実施の形態では、第1処理用部10に対して、第2処理用部20が接近・離反するもので、第2ホルダ21に設けられた収容部41に、第2処理用部20が出没可能に収容されている。但し、これとは、逆に、第1処理用部10が、第2処理用部20に対して接近・離反するものであってもよく、両処理用部10、20が互いに接近・離反するものであってもよい。

#### 【0036】

この収容部41は、第2処理用部20の、主として処理用面2側と反対側の部位を収容する凹部であり、平面視において、円を呈する、即ち環状に形成された、溝である。この収容部41は、第2処理用部20を回転させ得る十分なクリアランスを持って、第2処理用部20を収容する。なお、第2処理用部20は軸方向に平行移動のみが可能のように配置してもよいが、上記クリアランスを大きくすることにより、第2処理用部20は、収容部41に対して、処理用部20の中心線を、上記収容部41の軸方向と平行の関係を崩すように傾斜して変位できるようにしてもよく、さらに、第2処理用部20の中心線と収容部41の中心線とが半径方向にずれるように変位できるようにしてもよい。

このように、3次元的に変位可能に保持するフローティング機構によって、第2処理用部20を保持することが望ましい。

#### 【0037】

上記の被処理流動体は、各種のポンプや位置エネルギーなどによって構成される流体圧付与機構pによって圧力が付与された状態で、第1導入部d1と、第2導入部d2から両処理用面1、2間に導入される。この実施の形態において、第1導入部d1は、環状の第2ホルダ21の中央に設けられた通路であり、その一端が、環状の両処理用部10、20の内側から、両処理用面1、2間に導入される。第2導入部d2は、第1の被処理流動体と反応させる第2の被処理流動体を処理用面1、2へ供給する。この実施の形態において、第2導入部d2は、第2処理用部20の内部に設けられた通路であり、その一端が、第2処理用面2にて開口する。流体圧付与機構pにより加圧された第1の被処理流動体は、第1導入部d1から、両処理用部10、20の内側の空間に導入され、第1処理用面1と第2処理用面2との間を通り、両処理用部10、20の外側に通抜けようとする。これらの処理用面1、2間において、第2導入部d2から流体圧付与機構pにより加圧された第2の被処理流動体が供給され、第1の被処理流動体と合流し、混合、攪拌、乳化、分散、反応、晶出、晶析、析出などの種々の流体処理がなされ、両処理用面1、2から、両処理用部10、20の外側に排出される。なお、減圧ポンプにより両処理用部10、20の外側の環境を負圧にすることもできる。

#### 【0038】

上記の接面圧付与機構は、第1処理用面1と第2処理用面2とを接近させる方向に作用させる力を、処理用部に付与する。この実施の形態では、接面圧付与機構は、第2ホルダ21に設けられ、第2処理用部20を第1処理用部10に向けて付勢する。

#### 【0039】

前記の接面圧付与機構は、第1処理用部10の第1処理用面1と第2処理用部20の第2処理用面2とが接近する方向に押す力（以下、接面圧力という）を発生させるための機構である。この接面圧力と、流体圧力などの両処理用面1、2間を離反させる力との均衡

10

20

30

40

50

によって、nm単位ないしμm単位の微小な膜厚を有する薄膜流体を発生させる。言い換えれば、上記力の均衡によって、両処理用面1、2間の間隔を所定の微小間隔に保つ。

#### 【0040】

図1に示す実施の形態において、接面圧付与機構は、上記の収容部41と第2処理用部20との間に配位される。具体的には、第2処理用部20を第1処理用部10に近づく方向に付勢するスプリング43と、空気や油などの付勢用流体を導入する付勢用流体導入部44とにて構成され、スプリング43と上記付勢用流体の流体圧力とによって、上記の接面圧力を付与する。このスプリング43と上記付勢用流体の流体圧力とは、いずれか一方が付与されるものであればよく、磁力や重力などの他の力であってもよい。この接面圧付与機構の付勢に抗して、流体圧付与機構pにより加圧された被処理流動体の圧力や粘性などによって生じる離反力によって、第2処理用部20は、第1処理用部10から遠ざかり、両処理用面間に微小な間隔を開ける。このように、この接面圧力と離反力とのバランスによって、第1処理用面1と第2処理用面2とは、μm単位の精度で設定され、両処理用面1、2間の微小間隔の設定がなされる。上記離反力としては、被処理流動体の流体圧や粘性と、処理用部の回転による遠心力と、付勢用流体導入部44に負圧を掛けた場合の当該負圧、スプリング43を引っ張りスプリングとした場合のバネの力などを挙げることができる。この接面圧付与機構は、第2処理用部20ではなく、第1処理用部10に設けてもよく、双方に設けてもよい。

10

#### 【0041】

上記の離反力について、具体的に説明すると、第2処理用部20は、上記の第2処理用面2と共に、第2処理用面2の内側（即ち、第1処理用面1と第2処理用面2との間への被処理流動体の進入口側）に位置して当該第2処理用面2に隣接する離反用調整面23を備える。この例では、離反用調整面23は、傾斜面として実施されているが、水平面であってもよい。被処理流動体の圧力が、離反用調整面23に作用して、第2処理用部20を第1処理用部10から離反させる方向への力を発生させる。従って、離反力を発生させるための受圧面は、第2処理用面2と離反用調整面23とになる。

20

#### 【0042】

さらに、この図1の例では、第2処理用部20に近接用調整面24が形成されている。この近接用調整面24は、離反用調整面23と軸方向において反対側の面（図1においては上方の面）であり、被処理流動体の圧力が作用して、第2処理用部20を第1処理用部10に接近させる方向への力を発生させる。

30

#### 【0043】

なお、第2処理用面2及び離反用調整面23に作用する被処理流動体の圧力、即ち流体圧は、メカニカルシールにおけるオープニングフォースを構成する力として理解される。処理用面1、2の接近・離反の方向、即ち第2処理用部20の出没方向（図1においては軸方向）と直交する仮想平面上に投影した近接用調整面24の投影面積A1と、当該仮想平面上に投影した第2処理用部20の第2処理用面2及び離反用調整面23との投影面積の合計面積A2との、面積比A1/A2は、バランス比Kと呼ばれ、上記オープニングフォースの調整に重要である。このオープニングフォースについては、上記バランスライン、即ち近接用調整面24の面積A1を変更することで、被処理流動体の圧力、即ち流体圧により調整できる。

40

#### 【0044】

摺動面の実面圧P、即ち、接面圧力のうち流体圧によるものは次式で計算される。

$$P = P_1 \times (K - k) + P_s$$

#### 【0045】

ここでP1は、被処理流動体の圧力即ち流体圧を示し、Kは上記のバランス比を示し、kはオープニングフォース係数を示し、Psはスプリング及び背圧力を示す。

#### 【0046】

このバランスラインの調整により摺動面の実面圧Pを調整することで処理用面1、2間を所望の微小隙間量にし被処理流動体による流動体膜を形成させ、生成物などの処理され

50

た被処理物を微細とし、また、均一な反応処理を行うのである。

なお、図示は省略するが、近接用調整面 2 4 を離反用調整面 2 3 よりも広い面積を持ったものとして実施することも可能である。

#### 【0047】

被処理流動体は、上記の微小な隙間を保持する両処理用面 1, 2 によって強制された薄膜流体となり、環状の両処理用面 1, 2 の外側に移動しようとする。ところが、第 1 処理用部 1 0 は回転しているので、混合された被処理流動体は、環状の両処理用面 1, 2 の内側から外側へ直線的に移動するのではなく、環状の半径方向への移動ベクトルと周方向への移動ベクトルとの合成ベクトルが被処理流動体に作用して、内側から外側へ略渦巻き状に移動する。

10

#### 【0048】

なお、回転軸 5 0 は、鉛直に配置されたものに限定するものではなく、水平方向に配位されたものであってもよく、傾斜して配位されたものであってもよい。被処理流動体は両処理用面 1, 2 間の微細な間隔にて処理がなされるものであり、実質的に重力の影響を排除できるからである。また、この接面圧付与機構は、前述の第 2 処理用部 2 0 を変位可能に保持するフローティング機構と併用することによって、微振動や回転アライメントの緩衝機構としても機能する。

#### 【0049】

流体の運動において、慣性力と粘性力の比を表す無次元数をレイノルズ数と呼び、以下の式で表される。

20

$$\text{レイノルズ数 } Re = \text{慣性力} / \text{粘性力} = \rho V L / \mu = V L / \nu$$

ここで、 $\nu = \mu / \rho$  は動粘度、 $V$  は代表速度、 $L$  は代表長さ、 $\rho$  は密度、 $\mu$  は粘度を示す。

そして、流体の流れは、臨界レイノルズ数を境界とし、臨界レイノルズ数以下では層流、臨界レイノルズ数以上では乱流となる。

上記流体処理装置の両処理用面 1, 2 間は微小間隔に調整されるため、両処理用面 1, 2 間に保有される流体の量は極めて少ない。そのため、代表長さ  $L$  が非常に小さくなり、両処理用面 1, 2 間を通過する薄膜流体の遠心力は小さく、薄膜流体中は粘性力の影響が大きくなる。従って、上記のレイノルズ数は小さくなり、薄膜流体は層流となる。

遠心力は、回転運動における慣性力の一種であり、中心から外側に向かう力である。遠心力は、以下の式で表される。

30

$$\text{遠心力 } F = m a = m v^2 / R$$

ここで、 $a$  は加速度、 $m$  は質量、 $v$  は速度、 $R$  は半径を示す。

上述の通り、両処理用面 1, 2 間に保有される流体の量は少ないため、流体の質量に対する速度の割合が非常に大きくなり、その質量は無視できるようになる。従って、両処理用面 1, 2 間にできる薄膜流体中においては重力の影響を無視できる。そのため、本来微粒子として析出させることが難しい比重差のある 2 種以上の金属元素を含む合金や複合金属化合物などの微粒子においても、両処理用面 1, 2 間にできる薄膜流体中で析出させることができる。

#### 【0050】

40

第 1、第 2 処理用部 1 0、2 0 は、その少なくともいずれか一方を、冷却或いは加熱して、その温度を調整するようにしてもよく、図 1 では、第 1、第 2 処理用部 1 0、2 0 に温調機構（温度調整機構）J 1, J 2 を設けた例を図示している。また、導入される被処理流動体を冷却或いは加熱して、その温度を調整するようにしてもよい。これらの温度は、処理された被処理物の析出のために用いることもでき、また、第 1、第 2 処理用面 1, 2 間における被処理流動体にベナール対流若しくはマランゴニ対流を発生させるために設定してもよい。

#### 【0051】

図 2 に示すように、第 1 処理用部 1 0 の第 1 処理用面 1 には、第 1 処理用部 1 0 の中心側から外側に向けて、即ち径方向について伸びる溝状の凹部 1 3 を形成して実施してもよ

50

い。この凹部 13 の平面形状は、図 2 (B) へ示すように、第 1 処理用面 1 上をカーブして或いは渦巻き状に伸びるものや、図示はしないが、真っ直ぐ外方向に伸びるもの、L 字状などに屈曲あるいは湾曲するもの、連続したもの、断続するもの、枝分かれするものであってもよい。また、この凹部 13 は、第 2 処理用面 2 に形成するものとしても実施可能であり、第 1 及び第 2 の処理用面 1, 2 の双方に形成するものとしても実施可能である。この様な凹部 13 を形成することによりマイクロポンプ効果を得ることができ、被処理流動体を第 1 及び第 2 の処理用面 1, 2 間に吸引することができる効果がある。

#### 【0052】

この凹部 13 の基端は第 1 処理用部 10 の内周に達することが望ましい。この凹部 13 の先端は、第 1 処理用部 1 の外周面側に向けて伸びるもので、その深さ（横断面積）は、基端から先端に向かうにつれて、漸次減少するものとしている。

この凹部 13 の先端と第 1 処理用面 1 の外周面との間には、凹部 13 のない平坦面 16 が設けられている。

#### 【0053】

前述の第 2 導入部 d2 の開口部 d20 を第 2 処理用面 2 に設ける場合は、対向する上記第 1 処理用面 1 の平坦面 16 と対向する位置に設けることが好ましい。

#### 【0054】

この開口部 d20 は、第 1 処理用面 1 の凹部 13 からよりも下流側（この例では外側）に設けることが望ましい。特に、マイクロポンプ効果によって導入される際の流れ方向が処理用面間で形成されるスパイラル状で層流の流れ方向に変換される点よりも外径側の平坦面 16 に対向する位置に設置することが望ましい。具体的には、図 2 (B) において、第 1 処理用面 1 に設けられた凹部 13 の最も外側の位置から、径方向への距離  $n$  を、約 0.5 mm 以上とするのが好ましい。特に、流体中から微粒子を析出させる場合には、層流条件下にて複数の被処理流動体の混合と、微粒子の析出が行なわれることが望ましい。開口部 d20 の形状は、図 2 (B) や図 3 (B) に実線で示すように円形状であってもよく、図 2 (B) に点線で示すように、リング状ディスクである処理用面 2 の中央の開口を取り巻く同心円状の円環形状であってもよい。円環形状の開口部 d20 を処理用面 2 の中央の開口取り巻く同心円状に設けなくてもよい。また、開口部を円環形状とした場合、その円環形状の開口部は連続していてもよいし、不連続であってもよい。

円環形状の開口部 d20 を処理用面 2 の中央の開口を取り巻く同心円状に設けた場合、処理用面 1, 2 間に導入する第 2 流体を同一条件で導入することができるため、より均一な拡散・反応・析出等の流体処理を行うことができる。微粒子を量産する場合には、開口部を円環形状とすることが好ましい。

#### 【0055】

この第 2 導入部 d2 は方向性を持たせることができる。例えば、図 3 (A) に示すように、上記の第 2 処理用面 2 の開口部 d20 からの導入方向が、第 2 処理用面 2 に対して所定の仰角 ( $\theta 1$ ) で傾斜している。この仰角 ( $\theta 1$ ) は、0 度を超えて 90 度未満に設定されており、さらに反応速度が速い反応の場合には 1 度以上 45 度以下で設置されるのが好ましい。

#### 【0056】

また、図 3 (B) に示すように、上記の第 2 処理用面 2 の開口部 d20 からの導入方向が、上記の第 2 処理用面 2 に沿う平面において、方向性を有するものである。この第 2 流体の導入方向は、処理用面の半径方向の成分にあっては中心から遠ざかる外方向であって、且つ、回転する処理用面間における流体の回転方向に対しての成分にあっては順方向である。言い換えると、開口部 d20 を通る半径方向であって外方向の線分を基準線  $g$  として、この基準線  $g$  から回転方向  $R$  への所定の角度 ( $\theta 2$ ) を有するものである。この角度 ( $\theta 2$ ) についても、0 度を超えて 90 度未満に設定されることが好ましい。

#### 【0057】

この角度 ( $\theta 2$ ) は、流体の種類、反応速度、粘度、処理用面の回転速度などの種々の条件に応じて、変更して実施することができる。また、第 2 導入部 d2 に方向性を全く持

10

20

30

40

50

たせないこともできる。

【0058】

上記の被処理流動体の種類とその流路の数は、図1の例では、2つとしたが、1つであってもよく、3つ以上であってもよい。図1の例では、第2導入部d2から処理用面1、2間に第2流体を導入したが、この導入部は、第1処理用部10に設けてもよく、双方に設けてもよい。また、一種類の被処理流動体に対して、複数の導入部を用意してもよい。また、各処理用部に設けられる導入用の開口部は、その形状や大きさや数は特に制限はなく適宜変更して実施し得る。また、上記第1及び第2の処理用面間1、2の直前或いはさらに上流側に導入用の開口部を設けてもよい。

【0059】

なお、処理用面1、2間にて上記処理を行う事が出来れば良いので、上記とは逆に、第1導入部d1より第2流体を導入し、第2導入部d2より第1流体を導入するものであっても良い。つまり、各流体における第1、第2という表現は、複数存在する流体の第n番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第3以上の流体も存在し得る。

【0060】

上記流体処理装置においては、析出・沈殿または結晶化のような処理が、図1に示すように、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1、2の間で強制的に均一混合しながら起こる。処理された被処理物の粒子径や単分散度は処理用部10、20の回転数や流速、処理用面1、2間の距離や、被処理流動体の原料濃度、または被処理流動体の溶媒種等を適宜調整することにより、制御することができる。

【0061】

以下、上記の装置を用いて行う金属微粒子の製造方法の具体的な態様について説明する。

【0062】

上記の流体処理装置において、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する処理用面1、2の間に形成される薄膜流体中で、少なくとも1種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と、少なくとも1種類の還元剤を含む流体とを混合させて、金属微粒子を析出させる。その際、少なくとも1種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と、少なくとも1種類の還元剤を含む流体との、少なくとも何れか一方の流体には、水含有ポリオールを含み、かつ、1価のアルコールを含まないものであり、水含有ポリオールに含まれる水の比率を制御する。

【0063】

上記の金属微粒子の析出は、本願の図1に示す装置の、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1、2間の薄膜流体中で強制的に均一混合しながら起こる。

【0064】

まず、一つの流路である第1導入部d1より、第1流体として少なくとも1種類の金属及び／または金属化合物を含む流体を、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1、2間に導入して、この処理用面間に第1流体から構成された薄膜流体である第1流体膜を作る。

【0065】

次いで別流路である第2導入部d2より、第2流体として少なくとも1種類の還元剤を含む流体を、上記処理用面1、2間に作られた第1流体膜に直接導入する。

【0066】

上記のように、被処理流動体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を固定された処理用面1、2間にて、第1流体と第2流体とが混合され、上記の金属微粒子の析出を行う事が出来る。この時、第1流体である、少なくとも1種類の金属及び／または金属化合物を含む流体が、1種類の金属元素を含む場合であれば

10

20

30

40

50

、単体の金属微粒子の析出を行うことが出来るし、2種以上の金属元素を含むことによってそれらの金属元素の合金粒子を析出させることが可能である。

【0067】

なお、処理用面1, 2間にて上記を行う事が出来れば良いので、上記とは逆に、第1導入部d1より第2流体を導入し、第2導入部d2より第1流体を導入するものであっても良い。つまり、各流体における第1、第2という表現は、複数存在する流体の第n番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第3以上の流体も存在し得る。

【0068】

前述のように、第1導入部d1、第2導入部d2以外に第3導入部d3を処理装置に設けることもできるが、この場合にあっては、例えば各導入部から、第1流体として少なくとも1種類の金属及び／または金属化合物を含む流体、第2流体として第1流体に用いられた金属及び／または金属化合物とは異なる少なくとも1種類の金属及び／または金属化合物を含む流体、第3流体として少なくとも1種類の還元剤を含む流体をそれぞれ別々に処理装置に導入することが可能である。そうすると、各流体の濃度や圧力を個々に管理することができ、上記の析出をより精密に制御することができる。なお、各導入部へ導入する被処理流動体（第1流体～第3流体）の組み合わせは、任意に設定できる。第4以上の導入部を設けた場合も同様であって、このように処理装置へ導入する流体を細分化できる。このように、複数の、少なくとも1種類の金属及び／または金属化合物を含む流体を別々の導入部より導入することで、コアシェル型の合金粒子などを作製することができる。

さらに、第1、第2流体等の被処理流動体の温度を制御したり、第1流体と第2流体等との温度差（即ち、供給する各被処理流動体の温度差）を制御することもできる。供給する各被処理流動体の温度や温度差を制御するために、各被処理流動体の温度（処理装置、より詳しくは、処理用面1, 2間に導入される直前の温度）を測定し、処理用面1, 2間に導入される各被処理流動体の加熱又は冷却を行う機構を付加して実施することも可能である。

【0069】

（pH領域）

本発明において、少なくとも1種類の金属及び／または金属化合物を含む流体や少なくとも1種類の還元剤を含む流体のpHは、特に限定されない。用いる金属及び／または金属化合物や還元剤の種類や濃度、目的や対象となる金属種などによって、適宜変更する事が可能である。

【0070】

（分散剤等）

また、本発明においては、目的や必要に応じて各種分散剤や界面活性剤を用いる事ができる。特に限定されないが、界面活性剤及び分散剤としては一般的に用いられる様々な市販品や、製品または新規に合成したものなどを使用できる。特に限定されないが、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤や、各種ポリマーなどの分散剤などを挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどをポリオールとして用いた場合には、ポリオールが分散剤としても作用する。

【0071】

（温度）

本発明において、少なくとも1種類の金属及び／または金属化合物を含む流体と少なくとも1種類の還元剤を含む流体とを混合する際の温度は、特に限定されない。用いる金属及び／または金属化合物の種類や還元剤の種類、対象とする金属種やそれぞれの流体のpHなどによって適切な温度で実施することが可能である。

【0072】

（酸化物や水酸化物を含む場合）

また、本発明における金属微粒子は、酸化物や水酸化物、酸化水酸化物などを一部含ん

10

20

30

40

50

でも実施できる。

【実施例】

【0073】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に示す。しかし、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0074】

なお、以下の実施例において、「中央から」というのは、図1に示す処理装置の「第1導入部d1から」という意味であり、第1流体は、第1導入部d1から導入される、前述の第1被処理流動体を指し、第2流体は、図1に示す処理装置の第2導入部d2から導入される、前述の第2被処理流動体を指す。また、第2導入部d2の開口部d20として、図2(B)に点線で示すように、処理用面2の中央の開口を取り巻く同心円状の円環形状のものをを用いた。

【0075】

(走査型電子顕微鏡観察)

走査型電子顕微鏡(SEM)観察には、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)：日本電子製のJSM-7500Fを使用し、得られた金属微粒子粉体を観察した。観察条件としては、加速電圧を15kV、観察倍率を5千倍以上とし、粒子径については、SEM観察にて確認された金属微粒子の一次粒子径を粒子径とし、100個の一次粒子径の平均値を粒子径の平均値として採用した。また、変動係数(C.V.)を、 $C.V. = \text{標準偏差} \div \text{粒子径の平均値} \times 100 (\%)$ にて算出した。

(X線回折測定)

X線回折(XRD)測定には、粉末X線回折測定装置 X'Pert PRO MPD (XRD スペクトリス PAnalytical 事業部製)を使用した。測定条件は、Cu対陰極、管電圧45kV、管電流40mA、 $0.016 \text{ step}/10 \text{ sec}$ 、測定範囲は $10 \sim 100 [^\circ 2\theta]$  (Cu)である。得られたニッケル微粒子の乾燥粉体の結晶子径をXRD測定結果より算出した。シリコン多結晶盤は、 $47.3^\circ\text{C}$ に確認されるピークを使用し、得られたニッケル回折パターンの $44.5^\circ$ 付近のピークにScherrer式  $D = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$  を当てはめた。

ここで、KはScherrer定数であり、 $K = 0.9$ とする。 $\lambda$ は使用したX線管球の波長、 $\beta$ は半値幅、 $\theta$ は回折角を用いて算出した。

【0076】

(透過電子顕微鏡)

透過電子顕微鏡(TEM)観察には、透過型電子顕微鏡、JEM-2100 (JEOL 製)を用い、得られた金属微粒子粉体を観察した。観察条件としては、加速電圧を200kV、観察倍率を3万倍以上とし、粒子径については、TEM観察にて確認された金属微粒子の一次粒子径を粒子径とし、100個の一次粒子径の平均値を粒子径の平均値として採用した。また、変動係数(C.V.)を、 $C.V. = \text{標準偏差} \div \text{粒子径の平均値} \times 100 (\%)$ にて算出した。

【0077】

図1に示される流体処理装置を用いて、試料1～7として、ニッケル化合物を含む流体と還元剤を含む流体とを、対向して配設された、接近・離反可能な処理用面をもつ、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1、2間に形成される薄膜流体中で混合し、薄膜流体中で金属微粒子としてニッケル微粒子を作製した。

【0078】

中央から第1流体としてニッケル化合物を含む流体を、供給圧力=0.50MPaG、回転数1700rpmで送液しながら、第2流体として、還元剤を含む流体を処理用面1、2間に導入し、第1流体と第2流体とを薄膜流体中で混合した。ニッケル微粒子分散液が処理用面1、2間より吐出された。吐出されたニッケル微粒子分散液を磁石の上に置き、ニッケル微粒子を沈降させ、上澄み液を除去した後に、純水にて洗浄する作業を3回行い、得られたウェットケーキを $25^\circ\text{C}$ で大気圧にて乾燥し、ニッケル微粒子の乾燥粉体



を作製した。乾燥後のニッケル微粒子粉体のXRD測定の結果、FCC型のNiと一致する結晶構造を持つことがわかり、さらにその粉体を硝酸  $\text{HNO}_3$  に溶解させた溶液のICP測定により、不純物のない、ニッケル微粒子が作製されたことがわかった。また、ニッケル微粒子の粒子径をSEM観察によって確認し、粒子径の平均値と粒子径の変動係数を算出した。また、結晶子径をX線回折(XRD)測定から算出した。

表1及び表2に、第1流体と第2流体の処理条件(処方及び運転条件)を示す。また、表1に第1流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率を、表2に得られたニッケル微粒子の粒子径の平均値(表2には「粒子径と表記」と粒子径の変動係数(C.V.)、結晶子径を示す。また、第1流体及び第2流体の温度は、第1流体と第2流体のそれぞれを処理装置に導入する直前(より詳しくは、処理用面1, 2間に導入する直前)に温調(加熱・冷却)して、測定した温度である。

ここで、表中における略記号は、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は硫酸ニッケル六水和物、EGはエチレングリコール、PEG600はポリエチレングリコール600、PWは純水、HMHはヒドラジン-水和物、KOHは水酸化カリウムを示す。また、本実施例に用いたエチレングリコールに元々含まれる水は1.0wt%未満であったため、元々含まれる水については、考慮しない。また、試料4において得られたニッケル微粒子のSEM写真を図4に示す。また、図7に試料1～7にて第1流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率に対するニッケル微粒子の粒子径(平均値)及び粒子径の変動係数(C.V.)の変化を示す。

【0079】

【表1】

| 試料 | 第一流体 処方及び運転条件                             |          |       |       |          |      | 水含有ポリオール中の水の比率 |
|----|-------------------------------------------|----------|-------|-------|----------|------|----------------|
|    | 濃度[mol/L]                                 | 濃度 [wt%] |       |       | 流量       | 温度   |                |
|    | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 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          |

【0080】

【表2】

| 試料 | 第二流体 処方及び運転条件 |       |       |          |      | 粒子径   | C.V.  | 結晶子径 |
|----|---------------|-------|-------|----------|------|-------|-------|------|
|    | 濃度[wt%]       |       |       | 流量       | 温度   |       |       |      |
|    | HMH           | KOH   | PW    | [ml/min] | [°C] |       |       |      |
| 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 |

【0081】

試料1～7より、第1流体に含まれる水含有ポリオール中の水の比率を制御することによって、ニッケル微粒子の粒子径及びその変動係数、結晶子径を制御できることが確認できた。具体的には、水含有ポリオール中の水の比率を高くすることでニッケル微粒子の粒子径や結晶子径が大きくなるよう制御でき、水含有ポリオール中の水の比率を低くすることでニッケル微粒子の粒子径や結晶子径が小さくなるよう制御できることを確認した。ま

た、水含有ポリオール中の水の比率を5 wt %～60 wt %の範囲に制御することによって、ニッケル微粒子の粒子径の変動係数が5 %未満となることを確認した。

また、第1流体に含まれる水含有ポリオール中の水の比率を高くすると、第1流体の温度が低い条件で還元反応が可能となり、結果として、ニッケル微粒子を析出させる際の反応温度を低くすることができるため、従来の製造方法と比べて、低コスト、低エネルギーでニッケル微粒子を作製できることを確認した。

一方、溶媒として水を含有しないポリオールを用いた試料1の第1流体は、第1流体を室温(25℃)で調製してから30分間経過後に析出物が生じ、その後、試料1の第1流体を加熱してもその析出物は溶解しなかった。よって、試料1の第1流体は、ニッケル微粒子作製に用いる流体としては不適切であると判断した。

10

#### 【0082】

次に、図1に示される流体処理装置を用いて、試料8～16として、銀化合物を含む流体と還元剤を含む流体とを、対向して配設された、接近・離反可能な処理用面をもつ、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2間に形成される薄膜流体中で混合し、薄膜流体中で金属微粒子として銀微粒子を作製した。

#### 【0083】

中央から第1流体として銀化合物を含む流体を、供給圧力=0.15 MPa G、回転数1700 rpmで送液しながら、第2流体として、還元剤を含む流体を処理用面1, 2間に導入し、第1流体と第2流体とを薄膜流体中で混合した。銀微粒子分散液が処理用面1, 2間より吐出された。吐出された銀微粒子分散液を遠心分離処理(18000 G 20分間)にて銀微粒子を沈降させ、上澄み液を除去した後に、純水にて洗浄する作業を3回行い、得られたウェットケーキを25℃の大気圧にて乾燥し、銀微粒子の乾燥粉体を作製した。乾燥後の銀微粒子粉体のXRD測定及びICP測定の結果、不純物のない、銀微粒子が作製されたことがわかった。また、銀微粒子の粒子径をTEM観察によって確認し、粒子径の平均値と粒子径の変動係数を算出した。試料8, 13, 14, 15, 16においては、後述するように、得られた銀微粒子が凝集したため、凝集・融着した銀粒子を観察し、粒子径の平均値と粒子径の変動係数を算出した。

20

表3、表4に、第1流体と第2流体の処理条件(処方及び運転条件)を示す。また、表3に単位時間当たりの銀微粒子の生成量(Ag生成量)と第1流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率を、表4に得られた銀微粒子の粒子径の平均値(表4では「粒子径」と表記)と粒子径の変動係数(C.V.)を示す。また、第1流体及び第2流体の温度は、第1流体と第2流体のそれぞれを処理装置に導入する直前(より詳しくは、処理用面1, 2間に導入する直前)に温調(加熱・冷却)して、測定した温度である。

30

ここで、表中における略記号は、AgNO<sub>3</sub>は硝酸銀、EGはエチレングリコール、PVP(K=30)はポリビニルピロリドン(K=30)、PWは純水、HMHはヒドラジン一水和物、KOHは水酸化カリウムを示す。また、本実施例に用いたエチレングリコールに元々含まれる水は1.0 wt %未満であったため、元々含まれる水については、考慮しない。また、試料11において得られた銀微粒子のTEM写真を図5に、試料16において得られた銀粒子のTEM写真を図6に示す。また、図8に試料8～16にて第1流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率に対する銀微粒子の粒子径(平均値)及び粒子径の変動係数(C.V.)の変化を示す。

40

#### 【0084】

【表 3】

| 試料 | 第一流体 処方及び運転条件     |         |       |          |      | Ag生成量<br>[g/min] | 水含有ポリオール中の<br>水の比率<br>[wt%] |
|----|-------------------|---------|-------|----------|------|------------------|-----------------------------|
|    | 濃度[mol/L]         | 濃度[wt%] |       | 流量       | 温度   |                  |                             |
|    | AgNO <sub>3</sub> | EG      | PW    | [ml/min] | [°C] |                  |                             |
| 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                      |

10

【0085】

【表 4】

| 試料 | 第二流体 処方及び運転条件 |      |           |       |          |      | 粒子径<br>[nm] | C. V.<br>[%] |
|----|---------------|------|-----------|-------|----------|------|-------------|--------------|
|    | 濃度[wt%]       |      |           |       | 流量       | 温度   |             |              |
|    | HMH           | KOH  | PVP(K=30) | PW    | [ml/min] | [°C] |             |              |
| 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        |

20

【0086】

試料8～16より、第1流体に含まれる水含有ポリオール中の水の比率を制御することによって、銀微粒子の粒子径及びその変動係数を制御できることが確認できた。具体的には、試料8を除き、水含有ポリオール中の水の比率を高くすることで銀微粒子の粒子径が大きくなるよう制御でき、水含有ポリオール中の水の比率を低くすることで銀微粒子の粒子径が小さくなるよう制御できることを確認した。また、水含有ポリオール中の水の比率を5wt%～60wt%の範囲に制御することによって、銀微粒子の粒子径の変動係数が5%未満となることを確認した。

30

試料8、13、14、15、16においては、銀微粒子分散液を処理用面1、2間より吐出させた後、10分程度で明らかに銀微粒子分散液中の銀微粒子が凝集する様子が確認され、図6に示すように、見かけ上、凝集・融着した銀粒子が確認された。一方、試料9～12においては、吐出後10分程度で銀微粒子分散液中の銀微粒子が凝集する様子は確認できなかった。よって、水含有ポリオール中の水の比率が5wt%～60wt%の範囲でエチレングリコールと純水とを混合した水含有ポリオールを用いることで、分離の良い銀微粒子を効率よく作製することが可能であることがわかった。

40

また、試料8の第1流体において、エチレングリコールよりなる水を含まないポリオールへの0.14mol/L AgNO<sub>3</sub>の溶解には、2時間以上の時間を要し、0.14mol/Lを超えるAgNO<sub>3</sub>を溶解することはできなかった。しかしながら、試料9～16のように、第1流体の溶媒としてエチレングリコールと純水とを混合させた水含有ポリオールを用いることによって、AgNO<sub>3</sub>の溶媒への溶解が短時間で行えるとともに、第1流体に含まれる水含有ポリオール中の水の比率を高くすると、第1流体中のAgNO<sub>3</sub>の濃度を高くすることが可能となり、試料11～16の単位時間あたりに作製される銀微

50

粒子の生成量は、試料 8 と比べて多くなった。以上のことから、第 1 流体に水含有ポリオールを含むことによって、銀微粒子の生成量を増大させることが可能となった。

#### 【0087】

次に、図 1 に示される流体処理装置を用いて、試料 17～24 として、ニッケル化合物を含む流体と還元剤を含む流体とを、対向して配設された、接近・離反可能な処理用面をもつ、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面 1，2 間に形成される薄膜流体中で混合し、薄膜流体中で金属微粒子としてニッケル微粒子を作製した。

#### 【0088】

中央から第 1 流体としてニッケル化合物を含む流体を、供給圧力=0.30MPaG、回転数 1700 rpm で送液しながら、第 2 流体として、還元剤を含む流体を処理用面 1，2 間に導入し、第 1 流体と第 2 流体とを薄膜流体中で混合した。ニッケル微粒子分散液が処理用面 1，2 間より吐出された。吐出されたニッケル微粒子分散液を磁石の上に置き、ニッケル微粒子を沈降させ、上澄み液を除去した後に、純水にて洗浄する作業を 3 回行い、得られたウェットケーキを 25℃で大気圧にて乾燥し、ニッケル微粒子の乾燥粉体を作製した。乾燥後のニッケル微粒子粉体の XRD 測定の結果、FCC 型の Ni と一致する結晶構造を持つことがわかり、さらにその粉体を硝酸 HNO<sub>3</sub> に溶解させた溶液の ICP 測定より、不純物のない、ニッケル微粒子が作製されたことがわかった。また、ニッケル微粒子の粒子径を SEM 観察によって確認し、粒子径の平均値と粒子径の変動係数を算出した。また、結晶子径を X 線回折 (XRD) 測定から算出した。

表 5 及び表 6 に、第 1 流体と第 2 流体の処理条件 (処方及び運転条件) を示す。また、表 5 に単位時間当たりのニッケル微粒子の生成量 (Ni 生成量) と第 1 流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率を、表 6 に得られたニッケル微粒子の粒子径の平均値 (表 6 では「粒子径」と表記) と粒子径の変動係数 (C.V.)、結晶子径を示す。また、第 1 流体及び第 2 流体の温度は、第 1 流体と第 2 流体のそれぞれを処理装置に導入する直前 (より詳しくは、処理用面 1，2 間に導入する直前) にて温調 (加熱・冷却) して、測定した温度である。

ここで、表中における略記号は、NiSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O は硫酸ニッケル六水和物、DEG はジエチレングリコール、PEG600 はポリエチレングリコール 600、PW は純水、HMH はヒドラジン一水和物、KOH は水酸化カリウムを示す。また、本実施例に用いたジエチレングリコールに元々含まれる水は 0.5wt% 未満であったため、元々含まれる水については、考慮しない。また、図 9 に試料 18～24 にて第 1 流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率に対するニッケル微粒子の粒子径 (平均値) 及び粒子径の変動係数 (C.V.) の変化を示す。

#### 【0089】

##### 【表 5】

| 試料 | 第一流体 処方及び運転条件                        |         |       |       |          |      | Ni 生成量  | 水含有ポリオール中の水の比率 |
|----|--------------------------------------|---------|-------|-------|----------|------|---------|----------------|
|    | 濃度[mol/L]                            | 濃度[wt%] |       |       | 流量       | 温度   |         |                |
|    | NiSO <sub>4</sub> ・6H <sub>2</sub> O | PEG600  | DEG   | PW    | [ml/min] | [°C] | [g/min] | [wt%]          |
| 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          |

#### 【0090】

【表 6】

| 試料 | 第二流体 処方及び運転条件 |       |       |          |      | 粒子径   | C. V. | 結晶子径 |
|----|---------------|-------|-------|----------|------|-------|-------|------|
|    | 濃度[wt%]       |       |       | 流量       | 温度   | [nm]  | [%]   | [nm] |
|    | HMH           | KOH   | PW    | [ml/min] | [°C] |       |       |      |
| 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 |

## 【0091】

試料18～24より、第1流体に含まれる水含有ポリオール中の水の比率を制御することによって、ニッケル微粒子の粒子径及びその変動係数、結晶子径を制御できることが確認できた。具体的には、水含有ポリオール中の水の比率を高くすることでニッケル微粒子の粒子径や結晶子径が大きくなるよう制御でき、水含有ポリオール中の水の比率を低くすることでニッケル微粒子の粒子径や結晶子径が小さくなるよう制御できることを確認した。また、水含有ポリオール中の水の比率を5wt%～60wt%の範囲に制御することによって、ニッケル微粒子の粒子径の変動係数が5%未満となることを確認した。

試料17の第1流体の溶媒はポリオールのみであり、試料18～24の第1流体の溶媒である水含有ポリオールに比べて、ニッケル化合物（硫酸ニッケル六水和物）の飽和溶解度が低だけでなく、第1流体を室温（25℃）で調製して直ぐに析出物が生じたため、試料17の第1流体を用いてニッケル微粒子を作製することができなかった。よって、試料17の第1流体は、ニッケル微粒子作製に用いる流体としては不適切であると判断した。

また、第1流体に含まれる水含有ポリオール中の水の比率を高くすると、第1流体中の硫酸ニッケル六水和物の濃度も高くすることができると、水含有ポリオール中の水の比率を高くすることによって、単位時間あたりに作製されるニッケル微粒子の生成量を増大させることが可能となった。

試料18～24においては、第1流体の温度、第2流体の温度ともに同じ温度で実施したが、第1流体に含まれる水含有ポリオール中の水の比率を制御することによって、ニッケル微粒子の粒子径及びその変動係数を制御できることや、水含有ポリオール中の水の比率を5wt%～60wt%の範囲に制御することによって、ニッケル微粒子の粒子径の変動係数が5%未満となることを確認した。

## 【0092】

図1に示される流体処理装置を用いて、試料25～31として、ニッケル化合物を含む流体と還元剤を含む流体とを、対向して配設された、接近・離反可能な処理用面をもつ、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1，2間に形成される薄膜流体中で混合し、薄膜流体中で金属微粒子としてニッケル微粒子を作製した。

## 【0093】

中央から第1流体としてニッケル化合物流体を、供給圧力=0.30MPaG、回転数1700rpmで送液しながら、第2流体として、還元剤を含む流体を処理用面1，2間に導入し、第1流体と第2流体とを薄膜流体中で混合した。ニッケル微粒子分散液が処理用面1，2間より吐出された。吐出されたニッケル微粒子分散液を磁石の上に置き、ニッケル微粒子を沈降させ、上澄み液を除去した後に、純水にて洗浄する作業を3回行い、得られたウェットケーキを25℃で大気圧にて乾燥し、ニッケル微粒子の乾燥粉体を作製した。乾燥後のニッケル微粒子粉体のXRD測定の結果、FCC型のNiと一致する結晶構造を持つことがわかり、さらにその粉体を硝酸HNO<sub>3</sub>に溶解させた溶液のICP測定より、不純物のない、ニッケル微粒子が作製されたことがわかった。また、ニッケル微

粒子の粒子径をSEM観察によって確認し、粒子径の平均値と粒子径の変動係数を算出した。また、結晶子径をX線回折(XRD)測定から算出した。

表7及び表8に、第1流体と第2流体の処理条件(処方及び運転条件)を示す。また、表7には単位時間当たりのニッケル微粒子の生成量(Ni生成量)と第1流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率を、表8には得られたニッケル微粒子の粒子径の平均値(表8では「粒子径」と表記)と粒子径の変動係数(C.V.)、結晶子径を示す。また、第1流体及び第2流体の温度は、第1流体と第2流体のそれぞれを処理装置に導入する直前(より詳しくは、処理用面1, 2間に導入する直前)にて温調(加熱・冷却)して、測定した温度である。

ここで、表中における略記号は、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は硫酸ニッケル六水和物、PGはプロピレングリコール、PEG600はポリエチレングリコール600、PWは純水、HMHはヒドラジン一水和物、KOHは水酸化カリウムを示す。また、本実施例に用いたプロピレングリコールに元々含まれる水は1.0wt%未満であったため、元々含まれる水については、考慮しない。また、図10に試料25～30にて第1流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率に対するニッケル微粒子の粒子径(粒子径)及び粒子径の変動係数(C.V.)の変化を示す。

【0094】

【表7】

| 試料 | 第一流体 処方及び運転条件                             |         |       |       |          |      | Ni生成量 | 水含有ポリオール中の水の比率 |
|----|-------------------------------------------|---------|-------|-------|----------|------|-------|----------------|
|    | 濃度[mol/L]                                 | 濃度[wt%] |       |       | 流量       | 温度   |       |                |
|    | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | PEG600  | PG    | PW    | [ml/min] | [°C] |       |                |
| 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          |

【0095】

【表8】

| 試料 | 第二流体 処方及び運転条件 |     |    |          |      | 粒子径   | C.V.  | 結晶子径 |
|----|---------------|-----|----|----------|------|-------|-------|------|
|    | 濃度[wt%]       |     |    | 流量       | 温度   |       |       |      |
|    | HMH           | KOH | PW | [ml/min] | [°C] |       |       |      |
| 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   | —     | —     | —    |

【0096】

試料25～30より、第1流体に含まれる水含有ポリオール中の水の比率を制御することによって、ニッケル微粒子の粒子径及びその変動係数、結晶子径を制御できることを確認した。具体的には、水含有ポリオール中の水の比率を高くすることでニッケル微粒子の粒子径や結晶子径が大きくなるようにでき、水含有ポリオール中の水の比率を低くすることでニッケル微粒子の粒子径や結晶子径が小さくなるよう制御できることを確認した。また、水含有ポリオール中の水の比率を5wt%～60%の範囲に制御することによって、ニッケル微粒子の粒子径の変動係数が5%未満となることを確認した。

また、第1流体に含まれる水含有ポリオール中の水の比率を高くすると、第1流体中の硫酸ニッケル六水和物の濃度も高くすることができるため、水含有ポリオール中の水の比

率を高くすることによって、単位時間あたりに作製されるニッケル微粒子の生成量を増大させることが可能となった。また、第1流体に含まれる水含有ポリオール中の水の比率を高くすると、第1流体の温度が低い条件で還元反応が可能となり、結果として、ニッケル微粒子を析出させる際の反応温度を低くすることができるため、従来の製造方法と比べて、低コスト、低エネルギーでニッケル微粒子を作製することができることを確認した。

一方、試料25においては、第1流体調整後に析出物を生じなかったが、第1流体の調製に5時間を要した。また、溶解時間に9時間以上の長時間を要すれば、プロピレングリコールに硫酸ニッケル六水和物が20wt%程度溶解することについても確認したが、現実的でないと判断した。また試料31においては、プロピレングリコールを全く用いずに、ニッケル微粒子の作製を試みたが、還元が十分に行われず、ニッケル微粒子の作製が不可能であった。

10

#### 【0097】

図1に示される流体処理装置を用いて、試料32～39として、ニッケル化合物を含む流体と還元剤を含む流体とを、対向して配設された、接近・離反可能な処理用面をもつ、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1，2間に形成される薄膜流体中で混合し、薄膜流体中で金属微粒子としてニッケル微粒子を作製した。

#### 【0098】

中央から第1流体として還元剤を含む流体を、供給圧力=0.30MPaG、回転数1700rpmで送液しながら、第2流体として、ニッケル化合物を含む流体を処理用面1，2間に導入し、第1流体と第2流体とを薄膜流体中で混合した。ニッケル微粒子分散液が処理用面1，2間より吐出された。吐出されたニッケル微粒子分散液を磁石の上に置き、ニッケル微粒子を沈降させ、上澄み液を除去した後に、純水にて洗浄する作業を3回行い、得られたウェットケーキを25℃で大気圧にて乾燥し、ニッケル微粒子の乾燥粉体を作製した。乾燥後のニッケル微粒子粉体のXRD測定の結果、FCC型のNiと一致する結晶構造を持つことがわかり、さらにその粉体を硝酸HNO<sub>3</sub>に溶解させた溶液のICP測定より、不純物のないニッケル微粒子が作製されたことがわかった。また、ニッケル微粒子の粒子径をSEM観察によって確認し、粒子径の平均値と粒子径の変動係数を算出した。また、結晶子径をX線回折(XRD)測定から算出した。

20

表9及び表10に、第1流体と第2流体の処理条件(処方及び運転条件)を示す。また、表9には第1流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率、表10には、単位時間当たりのニッケル微粒子の生成量(Ni生成量)と、得られたニッケル微粒子の粒子径の平均値(表10では「粒子径」と表記)と粒子径の変動係数(C.V.)、結晶子径、第2流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率を示す。また、第1流体及び第2流体の温度は、第1流体と第2流体のそれぞれを処理装置に導入する直前(より詳しくは、処理用面1，2間に導入する直前)にて温調(加熱・冷却)して、測定した温度である。

30

ここで、表中における略記号は、NiSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>Oは硫酸ニッケル6水和物、EGはエチレングリコール、PEG600はポリエチレングリコール600、PWは純水、HMHはヒドラジン一水和物、KOHは水酸化カリウムを示す。また、本実施例に用いたエチレングリコールに元々含まれる水は1.0wt%未満であったため、元々含まれる水については、考慮しない。また、図11に試料32～36にて第1流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率に対するニッケル微粒子の粒子径(平均値)及びその変動係数(C.V.)の変化を、図12に試料37、38、35、39にて第2流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率に対するニッケル微粒子の粒子径(平均値)及び粒子径の変動係数(C.V.)の変化を示す。

40

#### 【0099】

【表 9】

| 試料 | 第一流体 処方及び運転条件 |      |       |       |          |      | 水含有ポリオール中の水の比率 |
|----|---------------|------|-------|-------|----------|------|----------------|
|    | 濃度[wt%]       |      |       |       | 流量       | 温度   |                |
|    | HMH           | KOH  | EG    | PW    | [ml/min] | [°C] |                |
| 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          |

【0100】

【表 10】

| 試料 | 第二流体 処方及び運転条件                        |         |       |       |          |      | 粒子径   | C. V. | 結晶子径 | Ni生成量   | 水含有ポリオール中の水の比率 |
|----|--------------------------------------|---------|-------|-------|----------|------|-------|-------|------|---------|----------------|
|    | 濃度[mol/L]                            | 濃度[wt%] |       |       | 流量       | 温度   |       |       |      |         |                |
|    | NiSO <sub>4</sub> ・6H <sub>2</sub> O | PEG600  | EG    | PW    | [ml/min] | [°C] |       |       |      | [g/min] |                |
| 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          |

【0101】

試料32～39より、第1流体と第2流体とに含まれる水含有ポリオール中の水の比率を制御することによって、粒子径及びその変動係数、結晶子径を制御できることを確認した。具体的には、実施例32～36より、第1流体に含まれる水含有ポリオール中の水の比率を高くすることでニッケル微粒子の粒子径や結晶子径が大きくなるよう制御でき、水含有ポリオール中の水の比率を低くすることでニッケル微粒子の粒子径や結晶子径が小さくなるよう制御できることを確認し、実施例37、38、35、39より、第2流体に含まれる水含有ポリオール中の水の比率を高くすることでニッケル微粒子の粒子径や結晶子径が大きくなるよう制御でき、水含有ポリオール中の水の比率を低くすることでニッケル微粒子の粒子径や結晶子径が小さくなるよう制御できることを確認した。また、実施例32～36より、第1流体に含まれる水含有ポリオール中の水の比率を5wt%～60wt%の範囲に制御することによって、ニッケル微粒子の粒子径の変動係数が5%未満となることを確認し、実施例37、38、35、39より、第2流体に含まれる水含有ポリオール中の水の比率を制御することによって、ニッケル微粒子の粒子径の変動係数が5%未満となることを確認した。

また、試料32～36においては、第1流体に含まれる水含有ポリオール中の水の比率を高くすると、第1流体の温度が低い条件で還元反応が可能となり、結果として、ニッケル微粒子を析出させる際の反応温度を低くすることができるため、従来の製造方法と比べて、低コスト、低エネルギーでニッケル微粒子を作製できることを確認した。

さらに、少なくとも1種類の金属化合物を含む流体と少なくとも1種類の還元剤を含む流体の双方に水含有ポリオールを含み、双方のうちの何れか一方に含まれる水含有ポリオール中の水の比率を制御することによって、ニッケル微粒子の粒子径及びその変動係数を制御できることを確認した。

【0102】

図1に示される流体処理装置を用いて、試料40～45として、ニッケル化合物を含む



流体と還元剤を含む流体とを、対向して配設された、接近・離反可能な処理用面をもつ、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面 1，2 間に形成される薄膜流体中で混合し、薄膜流体中で金属微粒子としてニッケル微粒子を作製した。

#### 【0103】

中央から第 1 流体として還元剤を含む流体を、供給圧力=0.30MPaG、回転数 1700rpm で送液しながら、第 2 流体として、ニッケル化合物を含む流体を処理用面 1，2 間に導入し、第 1 流体と第 2 流体とを薄膜流体中で混合した。ニッケル微粒子分散液が処理用面 1，2 間より吐出された。吐出されたニッケル微粒子分散液を磁石の上に置き、ニッケル微粒子を沈降させ、上澄み液を除去した後に、純水にて洗浄する作業を 3 回繰り返し、得られたウェットケーキを 25℃で大気圧にて乾燥し、ニッケル微粒子の乾燥粉体を作製した。乾燥後のニッケル微粒子粉体の XRD 測定の結果、FCC 型の Ni と一致する結晶構造を持つことがわかり、さらにその粉体を硝酸 HNO<sub>3</sub> に溶解させた溶液の ICP 測定より、不純物のないニッケル微粒子が作製されたことがわかった。また、ニッケル微粒子の粒子径を SEM 観察によって確認し、粒子径の平均値と粒子径の変動係数を算出した。結晶子径は X 線解析 (XRD) 測定から算出した。

表 11 及び表 12 に、第 1 流体と第 2 流体の処理条件 (処方及び運転条件) を示す。また、表 11 には第 1 流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率を、表 12 に得られたニッケル微粒子の粒子径の平均値 (表 12 では「粒子径」と表記) と粒子径の変動係数 (C.V.)、結晶子径、単位時間当たりのニッケル微粒子の生成量 (Ni 生成量) とを示す。また、第 1 流体及び第 2 流体の温度は、第 1 流体と第 2 流体のそれぞれを処理装置に導入する直前 (より詳しくは、処理用面 1，2 間に導入する直前) にて温調 (加熱・冷却) して、測定した温度である。

ここで、表中における略記号は、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O は硝酸ニッケル 6 水和物、EG はエチレングリコール、BYK-154 はディスパービッグ BYK-154 (ビクケミー社製分散剤)、PW は純水、HMH はヒドラジン水和物、KOH は水酸化カリウムを示す。また、本実施例に用いたエチレングリコールに元々含まれる水は 1.0wt% 未満であったため、元々含まれる水については、考慮しない。また、図 13 に試料 40～45 において第 1 流体に用いた水含有ポリオール中の水の比率に対するニッケル微粒子の粒子径 (平均値) と粒子径の変動係数 (C.V.) の変化を示す。

#### 【0104】

##### 【表 11】

| 試料 | 第一流体 処方及び運転条件 |      |         |       |       |          |      | 水含有ポリオール中の水の比率 |
|----|---------------|------|---------|-------|-------|----------|------|----------------|
|    | 濃度[wt%]       |      |         |       |       | 流量       | 温度   |                |
|    | 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          |

#### 【0105】

【表 1 2】

| 試料 | 第二流体 処方及び運転条件                                        |         |          |      | 粒子径   | C. V. | 結晶子径 | Ni生成量   |
|----|------------------------------------------------------|---------|----------|------|-------|-------|------|---------|
|    | 濃度[mol/L]                                            | 濃度[wt%] | 流量       | 温度   | [nm]  | [%]   | [nm] |         |
|    | Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O | PW      | [ml/min] | [°C] |       |       |      | [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    |

10

## 【0 1 0 6】

試料 4 0 ～ 4 5 より、第 1 流体に含まれる水含有ポリオール中の水の比率を制御することによって、ニッケル微粒子の粒子径及びその変動係数、結晶子径を制御できることを確認した。具体的には、水含有ポリオール中の水の比率を高くすることでニッケル微粒子の粒子径や結晶子径が大きくなるよう制御でき、水含有ポリオール中の水の比率を低くすることでニッケル微粒子の粒子径や結晶子径が小さくなるよう制御できることを確認した。また、水含有ポリオール中の水の比率を 5 w t % ～ 6 0 % の範囲に制御することによって、ニッケル微粒子の粒子径の変動係数が 5 % 未満となることを確認した。

また、第 1 流体に含まれる水含有ポリオール中の水の比率を高くすると、第 1 流体の温度が低い条件で還元反応が可能となり、結果として、ニッケル微粒子を析出させる際の反応温度を低くすることができるため、従来の製造方法と比べて、低コスト、低エネルギーでニッケル微粒子を作製できることを確認した。

20

## 【符号の説明】

## 【0 1 0 7】

- 1 第 1 処理用面
- 2 第 2 処理用面
- 1 0 第 1 処理用部
- 1 1 第 1 ホルダ
- 2 0 第 2 処理用部
- 2 1 第 2 ホルダ
- d 1 第 1 導入部
- d 2 第 2 導入部
- d 2 0 開口部

30

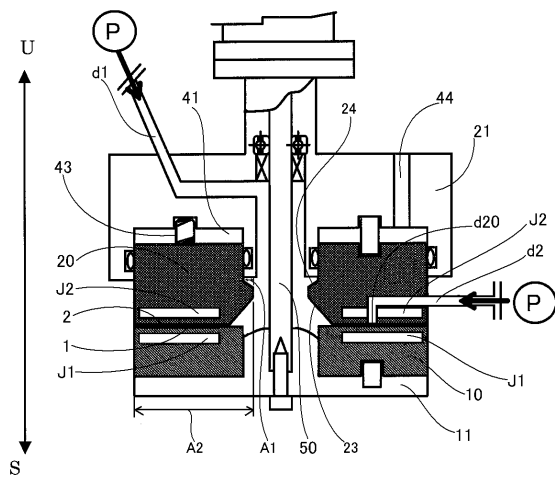
## 【要約】

粒子径及びその変動係数を制御された金属微粒子の製造方法を提供することを課題とする。

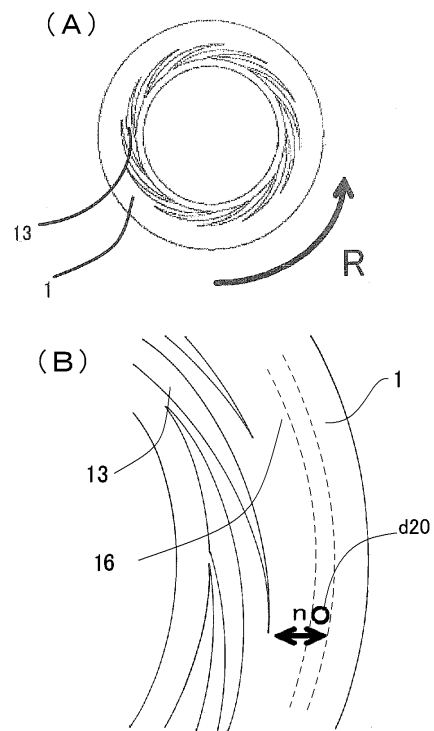
少なくとも 1 種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と、少なくとも 1 種類の還元剤を含む流体との、少なくとも 2 種類の被処理流動体を用い、上記の被処理流動体を、対向して配設された、接近・離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する少なくとも 2 つの処理用面間にできる薄膜流体中で混合し、金属微粒子を析出させる。その際、少なくとも 1 種類の金属及び／又は金属化合物を含む流体と、少なくとも 1 種類の還元剤を含む流体との、少なくとも何れか一方の被処理流動体は、水とポリオールとを混合させた水含有ポリオールを含み、かつ、1 価のアルコールを含まないものであり、水含有ポリオールに含まれる水の比率を制御することによって、析出させる金属微粒子の粒子径及びその変動係数を制御する。

40

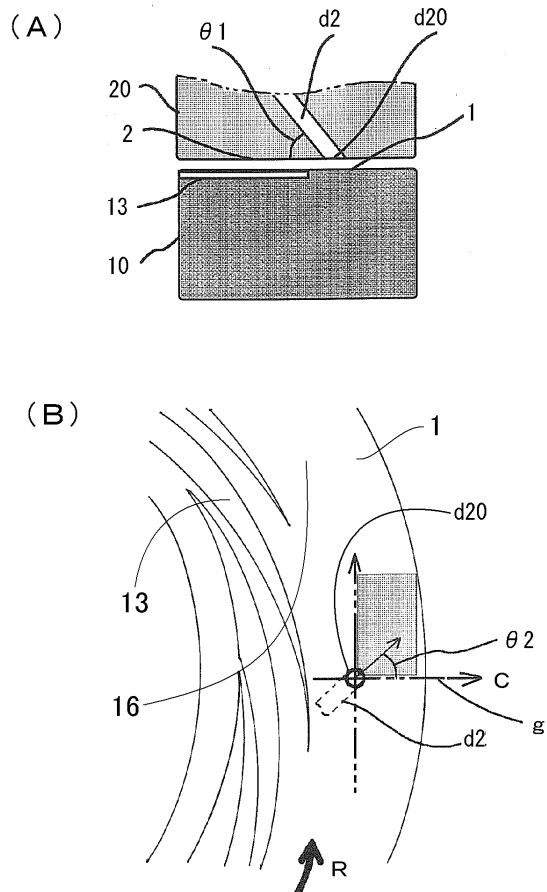
【図 1】



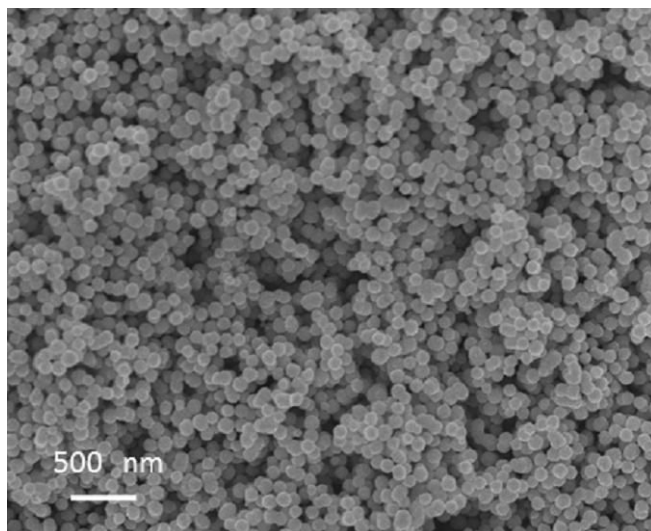
【図 2】



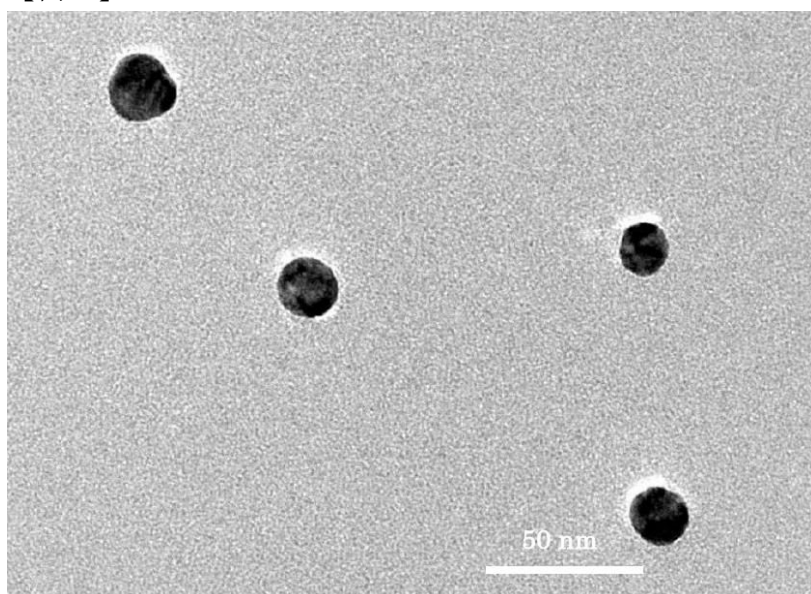
【図 3】



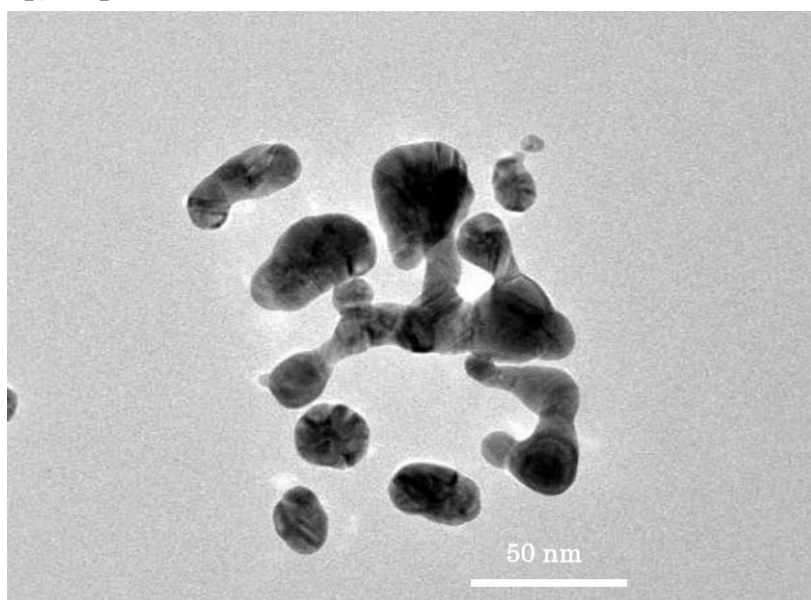
【図 4】



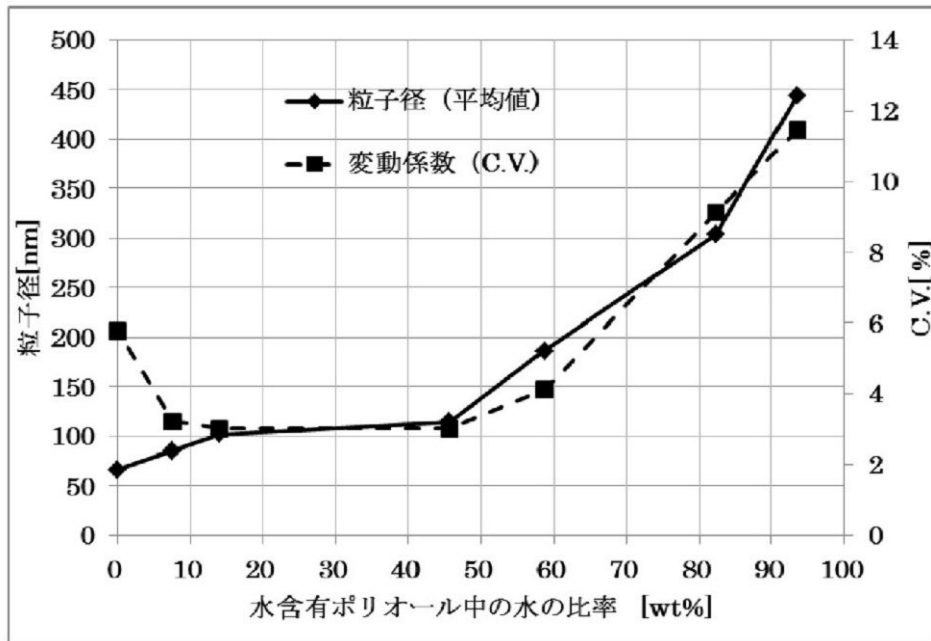
【図 5】



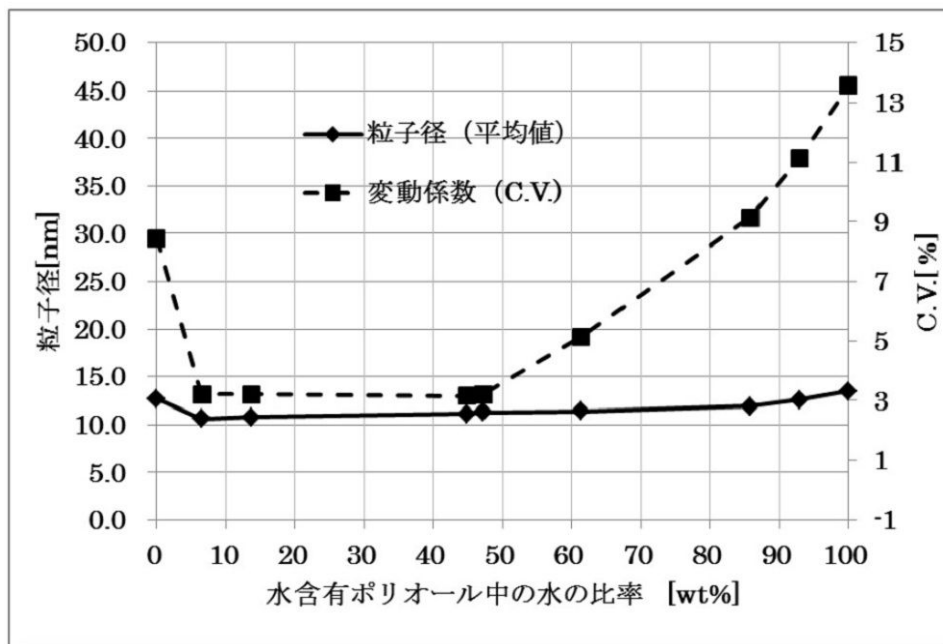
【図 6】



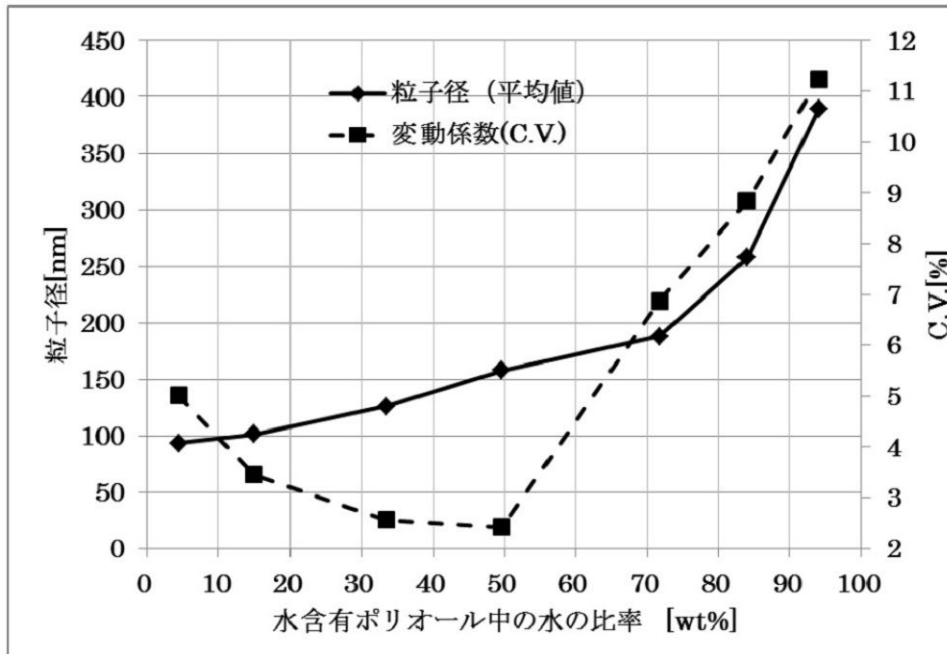
【図 7】



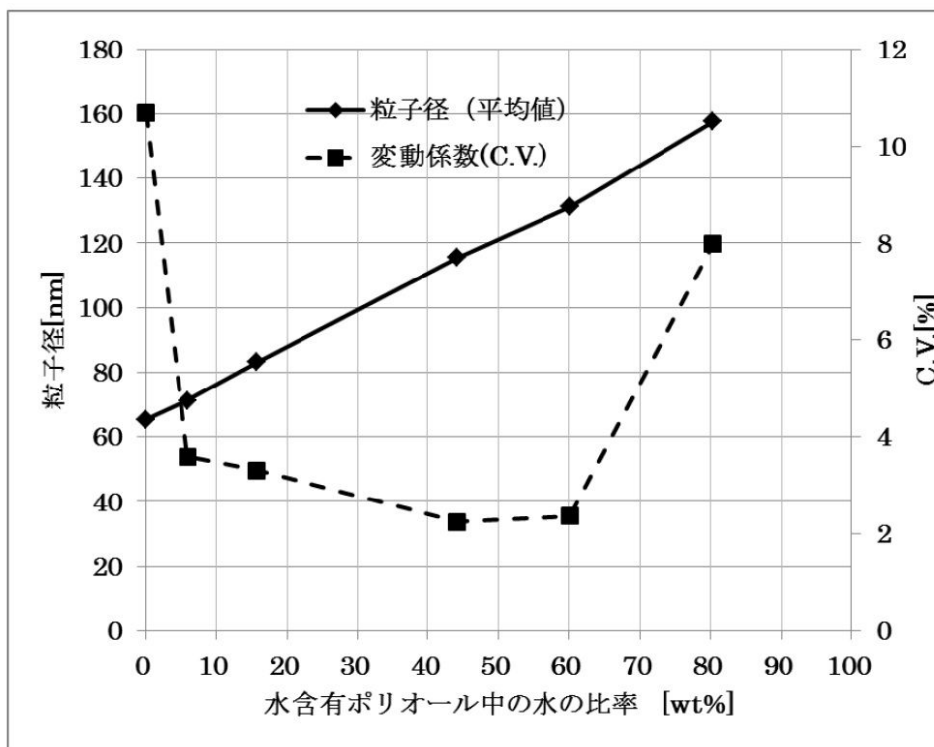
【図 8】



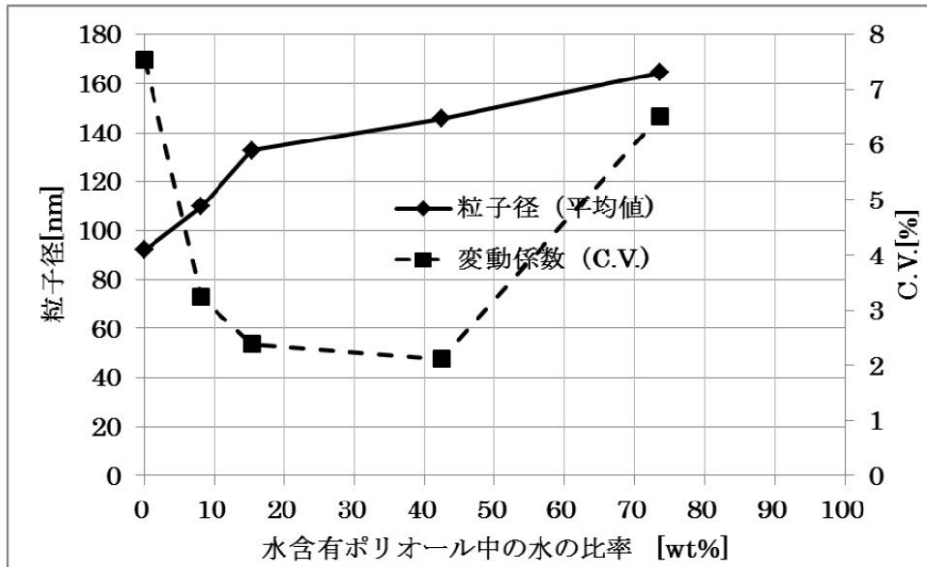
【図 9】



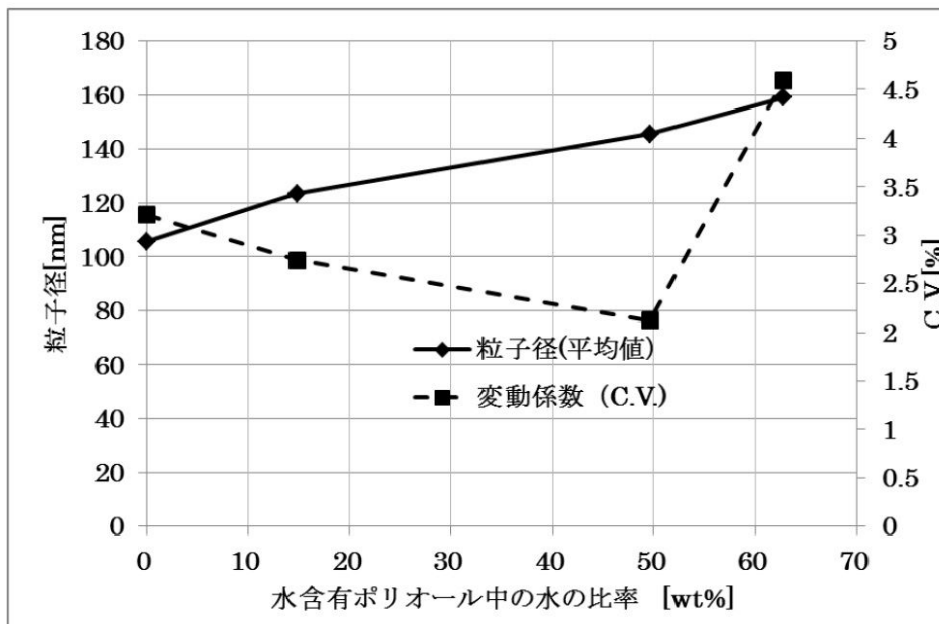
【図 10】



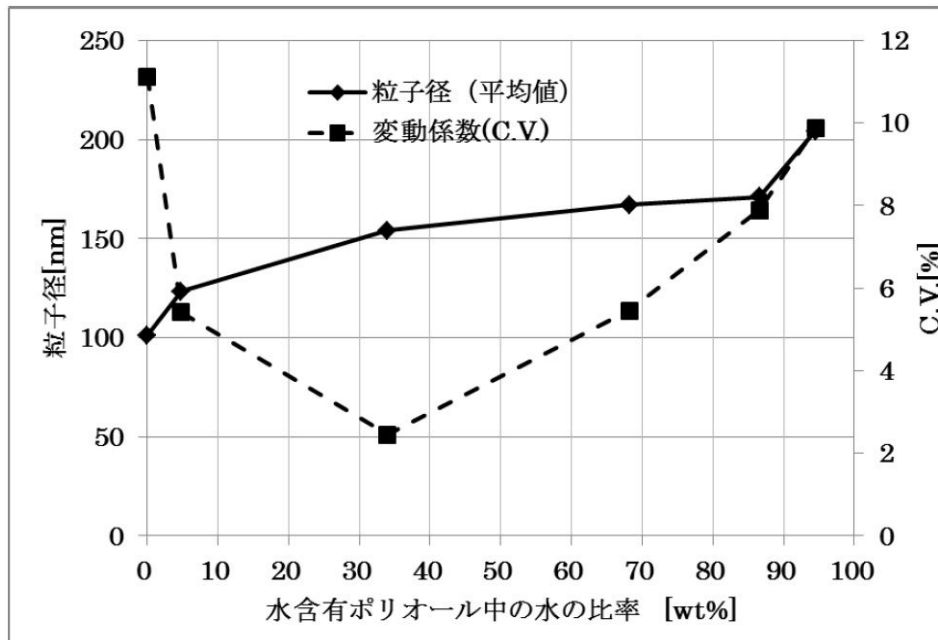
【図 1 1】



【図 1 2】



【図 1 3】





---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2012/014530 (WO, A1)  
特開2009-24254 (JP, A)  
国際公開第2012/124046 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B22F 9/24