

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92116000

※申請日期：92-06-13

※IPC 分類：B22F 9/24

壹、發明名稱：(中文/英文)

金屬微粉末之製法

Process for Producing Metal Fine Powder

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

住友電氣工業股份有限公司(住友電氣工業株式会社)

SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.

代表人：(中文/英文)

岡山紀男

Norio OKAYAMA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市中央區北浜四丁目 5 番 33 號

5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka, Japan

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

參、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 稻澤信二(稻澤信二)/INAZAWA, Shinji

2. 真嶋正利/MAJIMA, Masatoshi

3. 小山惠司/KOYAMA, Keiji

4. 谷佳枝/TANI, Yoshie

住居所地址：(中文/英文)

1. 〒554-0024 日本國大阪府大阪市此花區島屋一丁目 1 番 3 號

住友電氣工業株式会社 大阪製作所內

2. ~ 4. 同上

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 4. 日本/Japan

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 2002.06.14 特願 2002-174563

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

住居所地址：(中文/英文)

1. 〒554-0024 日本國大阪府大阪市此花區島屋一丁目 1 番 3 號

住友電氣工業株式会社 大阪製作所內

2. ~ 4. 同上

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 4. 日本/Japan

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎ 本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 2002.06.14 特願 2002-174563

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

(一)發明所屬之技術領域

本發明關於極微細的金屬微粉末之製法。

(二)先前技術

近來，各種金屬或合金所成的粒徑為次微米等級之微小金屬微粉末例如：

- 活用金屬或合金本身作為導電材料的特性和微小度，而利用於電容器、異方向性導電膜、導電糊、導電片等，及

- 活用作為觸媒材料的特性和微小度，而利用於碳奈米管之成長觸媒或氣體化學物質的反應觸媒等，以及

- 活性作為磁性材料的特性和微小度，而利用於電磁波屏蔽材等，

而且檢應其利用。

又，作為微小金屬微粉末的製法，有提案在氣相中進行金屬微粉末的析出、成長之氣相法，或在液中進行之液相法等之各種製法。

例如在日本發明公開公報平成 11 年第 80816 號中，揭示氣相法的製法之一例，為在含硫的氣氛中，將氯化鎳的蒸氣還原，以製造鎳之微粉末的方法。

又，作為以氣相法來製造金屬微粉末的方法，一般亦有進行所謂的化學蒸鍍(CVD)法。

另一方面，在日本發明公開公報平成 11 年第 302709 號中，揭示氣相法的製法之一例，為在含有胼、次磷酸鹼

金屬鹽或氫化硼鹼金屬鹽當作還原劑的還原劑水溶液中，將至少含有鎳離子的水溶液滴下，將該鎳離子等還原、析出，而製造鎳或其合金的微粉末之方法。

然而，在由上述日本發明公開公報平成 11 年第 80816 號所記載的方法所製造的金屬微粉末中，通常含有 500~2000ppm 程度的硫。因此有造成金屬微粉末的純度降低及伴隨著使導電率等降低之問題。

又，在含有上述公報中所記載的製造方法或 CVD 之習知氣相法係皆有問題，即使用其所實施的製造裝置之初期成本及運轉成本係極高的。

而且，氣相法由於金屬成長速度慢而且上述製造裝置係為批式，故亦有難以一次大量生產金屬微粉末之問題。

再者，在氣相法中，由於金屬成長速度慢，故必須設定長的反應時間。因此，反應初期中所析出而開始成長的金屬微粉末，與比其更慢析出而開始成長的金屬微粉末，在反應結束時的粒徑之差異係大的，故所製造的金屬微粉末之粒度分佈有變寬的傾向。因此，若欲得到粒徑更均勻的金屬微粉末，則必須大量去除粒徑過大和粒徑過小者，而亦有收率大幅降低的問題。

因此，氣相法所製造的金屬微粉末由於製造成本明顯高，故現狀的用途有限。

與其相對的液相法，最低限度為若有攪拌液體的裝置則可能實施，故與氣相法比較下，液相法係能顯著地降低製造裝置的初期成本及運轉成本。

又，與氣相法比較下，液相法由於金屬成長速度快且裝置的大型化亦容易，故即使為批式製造裝置也能一次大量生產。又，若使用連續式的製造裝置，更能大量生產。

而且，由於成長速度快而反應的設定時間短，多數的金屬微粉末之析出與成長可幾乎同時地、均一地進行。因此，能以高收率來製造粒度分佈窄且粒徑均勻的金屬微粉末。

然而，例如在前述的日本發明公開公報平成 11 年第 302709 號所記載的方法中，由於使用次磷酸鹼金屬鹽或氫化硼鹼金屬鹽當作還原劑的方法會使金屬和硼共析出，故有所製造的金屬微粉末之純度降低、所伴隨的導電率等之特性降低的問題。

另一方面，在使用胼或胼系化合物當作還原劑的情況中雖然不會發生共析出，但是由於該些化合物係為危險物質，故在處理上有必須嚴格的安全管理之問題。

作為使用沒有該些問題的新穎還原劑之液相法來製造金屬微粉末的方法，日本發明專利公報第 3018655 號中揭示一種使用三氯化鈦的製造方法。

即，製作金屬元素的水溶性化合物與視需要選用的錯合劑溶解於水中所成的水溶液，接著在該水溶液中加入氨水當作 pH 調整劑，以將溶液的 pH 調整到 9 以上，藉由添加三氯化鈦當作還原劑，利用三價鈦離子之氧化時的還原作用，將金屬元素的離子還原，析出以製造金屬微粉末。

而且在上述公報中，贊揚藉由該製造方法係能安全地

製造不含雜質的高純度金屬微粉末。

然而，本案發明人檢討上述製造方法時，得知有下列問題。

(1)上述製造方法雖然能製造平均粒徑 $400\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 程度的金屬微粉末，但是即使調整反應條件也不能製造比其更小粒徑的平均粒徑 400nm 以下等的微細金屬微粉末。

(2)雖然在上述公報中沒有記載，但是在三氯化鈦本身濃度 100%的狀態下加到 pH 為 9 以上的水溶液中時，所添加的三氯化鈦幾乎全部與水進行激烈的反應，由於水解而以氧化鈦析出液中及沈澱。又，即使添加安定鹽酸水溶液狀態的三氯化鈦，所添加的三氯化鈦仍約 20%程度與水反應，由於水解而以氧化鈦析出及沈澱。因此，在上述公報中，三氯化鈦僅能使用一次，由於三氯化鈦的保存或處理係困難的且價格高的，以三氯化鈦僅能一次使用的製法方法之製造成本係高的，故所製造的金屬微粉末之單價亦高。因此，上述公報中所記載的製造方法在實驗室水準或許能得到某些程度的結果，但是不適用於金屬微粉末的工業生產。

(三)發明內容

本發明之目的為提供新穎的金屬微粉末之製法，其能更便宜且大量地、安全地來製造比目前者更微細而且粒徑均勻的不含雜質之高純度金屬微粉末。

為了達成該目的，本發明的金屬微粉末之製法的特徵為包括：

以陰極電解處理含有 4 價鈦離子的 pH 為 7 以下之水溶

液，將 4 價鈦離子的一部分還原成 3 價，以調製 3 價鈦離子和 4 價鈦離子混合存在的還原劑水溶液之步驟，及

在上述還原劑水溶液中，添加及混合成爲金屬微粉末基礎的至少一種金屬元素之水溶性化合物，藉由 3 價鈦離子氧化成 4 價鈦離子時的還原作用，而使金屬元素的離子被還原、析出，以得到金屬微粉末之步驟。

3 價鈦離子在如前述地本身氧化時，具有還原及析出金屬元素的離子以使金屬微粉末成長之功能。與其相對的 4 價鈦離子，經本案發明人的檢討，係爲具有當作成長抑制劑以抑制金屬微粉末的成長之功能。

又，在同時含有 3 價鈦離子和 4 價鈦離子的還原劑水溶液中，兩者不能完全獨立地存在，3 價和 4 價離子係數個構成團簇，全體和水以錯合物化狀態存在。

因此，在 1 個團簇中，藉由 3 價鈦離子還原及析出金屬元素的離子以使金屬微粉末成長的功能，以及藉由 4 價鈦離子抑制金屬微粉末的成長之功能，邊對同一個金屬微粉末作用，邊形成金屬微粉末。

因此，與前述公報中所記載的方法比較下，即與使用僅具有金屬微粉末成長功能的習用還原劑的液相法或與使用僅具有金屬微粉末成長功能的僅能一次使用的三氯化鈦比較下，本發明的製造方法係能製得粒徑更小的平均粒徑 400nm 以下的微細金屬微粉末。

然而就本發明的製造方法而言，在反應開始時的還原劑水溶液中，藉由改變 3 價鈦離子與 4 價鈦離子的存在比

率，藉由上述團簇中的兩離子，能調整相反功能的強弱，故亦可任意控制所製造的金屬微粉末之平均粒徑。

又，由於本發明的製造方法係為液相反應而成長速度快，故設定短的反應時間，多數的金屬微粉末之析出和成長可幾乎同時地且均一地進行。因此，能以高收率製得粒徑分佈窄且粒徑均勻的金屬微粉末。

而且，由於鈦離子的離子化傾向非常大，故金屬元素的離子還原、析出之際，幾乎沒有析出金屬鈦。

因此，在所製造的金屬微粉末中，實質上不含有鈦（即使含有也在 100ppm 以下）。因此，金屬微粉末為高純度且導電等特性優良者。

而且因此液中所存在的鈦離子總量係幾乎沒有變化。當經由上述反應而析出金屬微粉末時，鈦離子幾乎全量氧化成 4 價。因此以陰極電解處理反應的液，以使 4 價鈦離子的一部分還原成 3 價時，還原劑水溶液可多次被再生，而可重複使用於金屬微粉末的製造。

又，在初次反應時，必須製作含 4 價鈦離子的水溶液，但是其主要原料的四氯化鈦在工業上係比上述公報所記載的製造方法所用的三氯化鈦更多用，而有容易取得且明顯便宜的優點。

又，含有初次反應時所製作的或前回反應後所回收的 4 價鈦離子之溶液係皆在 pH 7 以下的狀態，在接著的陰極電解處理時或以及金屬微粉末的析出時，能安定地被使用。即，在其後的陰極電解處理時或金屬微粉末的析出時，液

的 pH 雖然有變動，但如上述地含有起始原料的 4 價鈦離子之水溶液的 pH 在製造過程中皆為 7 以下，而能製造金屬微粉末，不會發生由於水解而生成氧化鈦等。

而且，在含上述 4 價鈦離子的水溶液經陰極電解處理以得到還原劑水溶液時，藉由控制該電解處理的條件，亦可以如上述地簡單地調整 3 價鈦離子與 4 價鈦離子的存在比率。

因此，藉由本發明的製造方法，能更便宜且大量地、安全地來製造比目前者更微細而且粒徑均勻的不含雜質之高純度金屬微粉末。

再者，作為還原劑水溶液中的含 4 價鈦離子之水溶液，較佳為使用含該離子之 4 倍莫耳數的氯離子之水溶液。

就 4 價鈦離子而言，當在氯離子比上述範圍更少的水中時，與氫氧 (OH^-) 離子反應而容易生成 TiO^{2+} 離子。而且，由於該離子係安定的，故在大部分情況中，即使進行陰極電解處理，上述 TiO^{2+} 離子中的 4 價鈦離子也不會進行至 3 價的還原反應，幾乎全部的通電量都是耗費在將氫離子還原而僅產生氫氣。

與其相對地，在含有氯離子為鈦離子之 4 倍莫耳數以上的水溶液中， TiO^{2+} 離子的一部分係被氯取代成氯化鈦錯合物 $[\text{TiCl}_x (x \text{ 係 } 1 \sim 4)]$ 。而且，由於該氯化鈦錯合物的中的 4 價鈦係為比較自由的狀態，故藉由陰極電解處理，可能更簡單且有效率地還原成 3 價。

該水溶液較宜使用如上述可容易取得的明顯便宜之四

氯化鈦的安定鹽酸酸性水溶液。

藉由 3 價鈦離子氧化成 4 價時的還原作用，可以析出的金屬元素例如為 Ag、Au、Bi、Co、Cu、Fe、In、Ir、Mn、Mo、Ni、Pb、Pd、Pt、Re、Rh、Sn 及 Zn。若使用它們中的一種當作金屬元素，則可以製造由該金屬元素單體所成的金屬微粉末。又，若使用上述金屬元素的至少兩種，則可能製造由該些金屬的合金所成的金屬微粉末。

藉由本發明的製造方法，可以製造如前述的平均粒徑 400nm 以下(其為迄今為止所不能製得者)的極微細金屬微粉末。

於析出金屬微粉末後的含 4 價鈦之水溶液，係如前述經由陰極電解處理以再生成還原劑水溶液，而可重複使用於金屬微粉末的製造。因此，能顯著降低金屬微粉末的製造成本。

(四)實施方式

實施發明的最佳形態

本發明的金屬微粉末之製造方法包括

(I)以陰極電解處理含有 4 價鈦離子的 pH 為 7 以下之水溶液，將 4 價鈦離子的一部分還原成 3 價，以得到 3 價鈦離子和 4 價鈦離子混合存在的還原劑水溶液之步驟，及

(II)在上述還原劑水溶液中，添加及混合成為金屬微粉末基礎的至少一種金屬元素之水溶性化合物，藉由 3 價鈦離子氧化成 4 價鈦離子時的還原作用，而使金屬元素的離子被還原、析出，以得到金屬微粉末之步驟。

在上述的第(I)步驟中，含4價鈦離子的且pH調整到7以下的指定值之水溶液，係可使用初次反應時所製作者，或前次反應後所回收者。

前者之初次反應時所製作的水溶液，例如可為安定的四氯化鈦之鹽酸酸性水溶液。由於該水溶液當然為pH在7以下，因此可照原樣地使用於次一步驟的陰極電解處理，再者亦可在調整pH後用於陰極電解處理。

又就後者之由前次反應後所回收的水溶液(由於混有金屬元素離子的混合液殘留在還原劑水溶液中，故以下稱為「混合殘液」)，若pH在7以下，則可照原樣地使用於次一步驟的陰極電解處理，再者亦可在調整pH後用於陰極電解處理。又，當然若pH超過7時，則在將其值調整到7以下後，再使用於陰極電解處理。

又，於連續重複進行金屬微粉末的製造的情況中，在以陰極電解處理初次水溶液的pH和第2次以後的混合殘液之pH時，較宜使pH固定在7以下一定之值，以保持其後固定的反應條件。

為了降低水溶液或殘存溶液的pH，可單純地添加酸。但是，若為了如下述補充氯離子，或為了使離子的蓄積對於液中的影響儘量小等，上述酸較宜使用與四氯化鈦和陰離子同樣的氯之構造簡單的鹽酸。

另一方面，為了提高水溶液或殘存溶液的pH，直接投入鹼係簡單的。然而，若考慮使離子的蓄積對於液中的影響儘量小，則較佳為在例如為將水溶液或混合殘液注入由

陰離子交換膜所分隔的 2 槽式電解槽之一方的槽內，同時在另一方的槽內投入氫氧化鈉水溶液等的鹼，靜置，藉由氫氧離子的擴散滲透以提高 pH。

又在此發明中，亦可併用初次反應時所製作的水溶液與前次反應後所回收的混合殘液。在必須併用的情況，例如為將新的水溶液補充給金屬微粉末之過濾分離等所損失的混合殘液之情況等。

初次反應時所製作的水溶液與前次反應後所回收的混合殘液較佳為如前述地皆含有 4 價鈦離之 4 倍莫耳數以上的氯離子。

於初次反應時，製作如前述的四氯化鈦當作起始原料的水溶液之情況中，該水溶液中已經含有來自上述四氯化鈦的鈦離子之四倍莫耳數的氯離子。又，四氯化鈦水溶液由於必須如前述安全化而給予鹽酸酸性，故水溶液中亦含有來自該鹽酸的氯離子，對於鈦離子而言氯離子量係充分足夠的。

因此，當使用四氯化鈦的鹽酸酸性水溶液當作初次的水溶液時，藉由陰極電解處理，可以簡單且有效率地製造 3 價鈦離子和 4 價鈦離子混合存在的還原劑水溶液。

然而，在陰極電解處理時，氯離子係移向陽極側，陽極奪取電子，使氯氣由液中放出，故當重複陰極電解處理時，氯離子的量有慢慢降低的傾向。

因此，在前次反應後所回收的混合殘液中，為了使氯離子的莫耳數維持在鈦離子的莫耳數之 4 倍以上，較佳為

必須隨時補充氯離子。

爲了補充氯離子，可在另途將含氯離子的水溶性化合物加到液中。然而，在如前述當使用鹽酸當作降低 pH 值的酸，或在如後述當使用氯化物當作所析出的金屬元素之水溶性化合物，較佳爲在補充該些化合物的同時，補充氯離子。

如此，則可另行準備含氯離子的水溶性化合物，隨時方便地將其加到液中，而且經常將液的氯離子之莫耳數保持在 4 價鈦離子的 4 倍莫耳數以上之高水平。

而且，氯離子的莫耳數當爲 4 價鈦離子的莫耳數之 4 倍程度時，陰極電解處理時的通電量程度僅爲顯示利用於將 4 價鈦離子還原成 3 價鈦離子時的陰極效率之數值%。氯離子的莫耳數當爲 4 價鈦離子的莫耳數之 6 倍時，陰極效率爲 60%，當爲 8 倍時，陰極效率爲 95%，陰極效率係顯著地上升。

即，氯離子的莫耳數愈大，則陰極效率的上升愈大，但是若氯離子的莫耳數超過 4 價鈦離子的莫耳數之 10 倍，則不僅無法得到以上的添加效果，而且恐怕多餘的氯離子會影響反應。

因此，於初次反應時所製作的水溶液或於前次反應後所回收的混合殘液中，所含有的氯離子之莫耳數更佳爲 4 價鈦離子的莫耳數之 4~10 倍。

其次在本發明中，以陰極電解處理上述的水溶液或混合殘液，將 4 價鈦離子的一部分還原成 3 價鈦離子，而得

到 3 價鈦離子和 4 價鈦離子混合存在的還原劑水溶液。

作為其的具體方法，例如與上述 pH 調整時所使用者同樣地，準備由陰離子交換膜所分隔的 2 槽式電解槽。

其次，將水溶液或混合殘液注入該電解槽之一方的槽內，同時在另一方的槽內投入硫酸鈉水溶液等，而且在電極浸漬於兩方的液中之狀態下，以含 4 價鈦離子的水溶液或混合殘液之側當作陰極，以硫酸鈉水溶液之側當作陽極，使直流電液通過。

如此作，則將 4 價鈦離子的一部分還原成 3 價，而製得 3 價鈦離子和 4 價鈦離子混合存在的還原劑水溶液。

如上述，若調整 3 價鈦離子和 4 價鈦離子在還原劑水溶液的存在比率，則例如由第 1 圖所示，可任意控制所製造的金屬微粉末之平均粒徑。

圖中，橫軸表示反應開始時還原劑水溶液中 3 價和 4 價鈦離子之全量中，3 價鈦離子所佔有的濃度(%)，縱軸表示所製造的金屬微粉末之平均粒徑(nm)。

因此，當 3 價鈦離子的濃度為 100%時，即還原劑水溶液中 4 價鈦離子係不存在時，所形成的金屬微粉末之平均粒徑係超過 400nm，但是當 3 價鈦離子的濃度降低，而伴隨著 4 價鈦離子的濃度上升時，金屬微粉末的平均粒徑慢慢變小。當 3 價鈦離子的濃度為 0%時，即 3 價鈦離子不存在而全量皆為 4 價鈦離子時，由於還原反應不進行，故不形成金屬微粉末，即顯示平均粒徑為 0nm。

又，第 1 圖終究是一例而已，3 價鈦離子的濃度與金屬

微粉末的平均粒徑之關係並不限於第 1 圖所示者，可由後述的實施例之結果等更明瞭。

例如，在實施例 1 中，當 3 價鈦離子的濃度為 60%時，鎳微粉末的平均粒徑為 260nm。又，在實施例 2 中，當 3 價鈦離子的濃度為 30%時，鎳微粉末的平均粒徑為 150nm。它們的結果為皆偏移到比圖式之例子更小粒徑側。又，由實施例 1 和實施例 3~5 的結果可知，即使 3 價鈦離子的濃度固定為 60%時，所析出的金屬元素若不同，則金屬微粉末的粒徑亦為不同值。

為了調整 3 價鈦離子和 4 價鈦離子在還原劑水溶液中的存在比率，可控制水溶液的 pH 或電解處理時間等的陰極電解處理條件。例如加長陰極電解處理時間，則能提高 3 價鈦離子的存在比率。

其次，前進到上述第 (II) 步驟，在還原劑水溶液中添加及混合成為金屬微粉末基礎的至少一種金屬元素之水溶性化合物。

金屬元素例如可為如上述的 Ag、Au、Bi、Co、Cu、Fe、In、Ir、Mn、Mo、Ni、Pb、Pd、Pt、Re、Rh、Sn 及 Zn 等的 1 種或 2 種以上。

又，作為該些金屬元素的水溶性化合物，例如可為硫酸鹽化合物或氯化物各種水溶性化合物。但是於連續重複地進行金屬微粉末的製造時，若如上述亦同時補充氯離子，或為了使離子的蓄積對於液中的影響儘量小等，以及考慮在水中的大溶解度等時，則較宜以氯化物當作水溶性化合

物。

金屬元素的水溶性化合物雖然可直接投入還原劑水溶液中，但是在該情況時，由於所投入的化合物之同圍首先進行局部反應，故有金屬微粉末的粒徑不均，且粒度分佈變寬之虞。

因此，金屬元素的水溶性化合物較佳為以水來稀釋成水溶液（以下當作「反應液」）的狀態，加到還原劑水溶液中。

又，初次所添加的反應液，視需要可配合錯合劑。

錯合劑可使用習知的各種錯合劑。

但是為了製造粒徑儘量小且粒度分佈儘量窄的金屬微粉末，於藉由 3 價鈦離子的氧化以使金屬元素的離子被還原、析出時，液中所產生的金屬微粉末之核的大小要增大，儘可能地縮短其後的還原反應之時間係重要的。為了實現它，同時控制 3 價鈦離子的氧化速度及金屬元素離子的還原反應速度係有效的，因此較宜皆將 3 價鈦離子和金屬元素離子錯合物化。

具有該功能的錯合劑，例如可為至少一種由檸檬酸鈉 $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ 、酒石酸鈉 $[\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$ 、醋酸鈉 $[\text{NaCH}_3\text{CO}_2]$ 、葡萄糖酸 $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7]$ 、硫代硫酸鈉 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ 、氨 $[\text{NH}_3]$ 及伸乙二胺四乙酸 $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8]$ 之族群所選出者。

又，於連續重複地製造金屬微粉末時，為了補充所消耗的金屬元素之離子，較佳為將前次反應後所回收的混合殘液之一部分，在陰極處理前以極少量取出，在其中溶解

補充部分的金屬元素之水溶性化合物，以製作補充的反應液，將該補充反應液加到經由陰極電解處理所再生的還原劑水溶液中。如此作，則能將混合液的濃度維持固定。又在該期間，由錯合劑並沒有消耗，初次的添加部分係存在於液中，故沒有補充的必要。

又，特別地在初次反應時，較佳為將還原劑水溶液的 pH 調整在預定的範圍內。

還原劑水溶液的 pH 之調整時間點可為在將反應液加到該還原劑水溶液之前，亦可在添加後，為了調整還原劑水溶液的 pH，例如可添加碳酸鈉水溶液、氨水溶液、氫氧化鈉水溶液等當作 pH 調整劑。但是，還原劑水溶液的 pH 若起初在預定的範圍內，則可省略 pH 的調整。

又，於第 2 次以後的反應時，於一般情況，由於還原劑水溶液的 pH 係維持在最初所調整的範圍內，故可省略 pH 的調整。因此，第 2 次以後，亦考慮防止液的組成之變化，惟有 pH 在指定的範圍之外時，才添加 pH 調整劑以調整 pH。

還原劑水溶液的 pH 會左右金屬的析出速度，進而影響析出的金屬微粉末之形狀。

例如，由於還原劑水溶液的 pH 愈高則金屬的析出速度愈快，故於反應初期中產生大量的極微小金屬微粉末，其在成長過程中容易多數個結合而成為團簇或鏈狀等的形狀。

較宜地，在鎳或其合金等的具有順磁性的金屬之情況中，反應初期大量地產生極微小的金屬微粉末，但是由於

具有單結晶構造，故單純地分極成 2 極，容易成多數個互相以鏈狀繫合的狀態。而且，反應前進時，由於金屬或合金更析出且固定鏈狀構造，故具有順磁性的金屬微粉末係成為鏈狀。

另一方面，由於還原劑水溶液的 pH 愈低則金屬的析出速度愈慢，故於反應初期中所產生金屬微粉末之粒徑大，而且數目變小，同時其之成長顯示在金屬微粉末之表面均一地進行。因此，金屬微粉末接近球形。

因此，較佳為對應於所要形成的金屬微粉末之何種形狀（鏈狀或團簇狀或球形），將還原劑水溶液的 pH 調整在適合其的範圍內。

實施例

以下基於實施例和比較例來更詳細說明本發明。

實施例 1（鎳微粉末的製造）

[還原劑水溶液的初次準備]

準備四氯化鈦的 20%鹽酸酸性水溶液。以該水溶液在下一步驟中經陰極電解處理所得到的還原劑水溶液與下一項中所述的反應液依預定的比例混合，同時添加 pH 調整劑或視需要選用的離子交換水，以製作預定量的混合液之際，相對於該混合液的總量，使 3 價和 4 價鈦離子的合計莫耳數成為 0.2M(莫耳/升)之狀態，而設定四氯化鈦的量。液的 pH 為 4。

其次，將該水溶液注入一由旭硝子(股)製的陰離子交換膜所分隔 2 槽式電解槽之一方的槽內。又，在上述電解

槽的另一方之槽內投入莫耳濃度 0.1M 的硫酸鈉水溶液。

然後，在各液中浸漬碳氈電極，以四氯化鈦的水溶液側當作陰極，以硫酸鈉水溶液側當作陽極，將 3.5V 的直流電流控制在恒定電壓而通電，以對水溶液進行陰極電解處理，而製備還原劑水溶液。

藉由陰極電解處理，將還原劑水溶液的 4 價鈦離子的 60%還原成 3 價，液之 pH 成爲 1。

[反應液的製作]

將氯化鎳和檸檬酸三鈉溶解在離子交換水中以製作反應液。設定氯化鎳的量以使得相對於上述混合液的總量，莫耳濃度成爲 0.16M。

又，調整檸檬酸三鈉的量以使得相對於上述混合液的總量，莫耳濃度成爲 0.3M。

[鎳微粉末的製造(初次)]

將上述還原劑水溶液投入反應槽內，邊維持液溫在 50℃，邊在攪拌下添加當作 pH 調整劑的碳酸鈉飽和水溶液，以將 pH 調整成 5.2，而且在徐徐添加反應液後，再視需要添加離子交換水，以製作預定量的混合液。反應液和離子交換水係經預先溫熱到 50℃才加入。

然後，邊將混合液的液溫維持在 50℃，邊數分鐘繼續攪拌，由於析出沈澱物，而停止攪拌，立刻過濾分離沈澱物，將其水洗後，進行乾燥而得到微粉末。反應結束時的混合液之 pH 爲 4.0。又，混合液中的鈦離子幾乎全量爲 4 價。

藉由 ICP 發光分析法來測量所得到的微粉末之組成時，確認爲純度 99.94% 的鎳。

又，使用掃描式電子顯微鏡照相機來照相，以觀察上述鎳微粉末的外觀，其實際的尺寸在 $1.8\mu\text{m} \times 2.4\mu\text{m}$ 的矩形狀範圍內，全部鎳微粉末的粒徑經實際測量，求得其平均值爲 260nm。

又，由上述實測結果，求得顯示鎳微粉末的粒徑與頻率的累積百分率之關係的累積曲線，由該累積曲線，根據式(1)：

$$G_1(\%) = (d_{50} - d_{10}) / d_{50} \times 100 \quad (1)$$

，以 10% 粒徑的鎳微粉末之粒徑 d_{10} 相對於 50% 粒徑的鎳微粉末之粒徑 d_{50} ，求得粒徑差 G_1 ，其爲 53.6%。

又同樣地，根據式(2)：

$$G_2(\%) = (d_{90} - d_{10}) / d_{50} \times 100 \quad (2)$$

，以 90% 粒徑的鎳微粉末之粒徑 d_{90} 相對於 50% 粒徑的鎳微粉末之粒徑 d_{50} ，求得粒徑差 G_2 ，其爲 116.8%。

而且，由該結果確認，第 1 次所製造的鎳微粉末之粒徑係明顯小，而且粒度分佈窄且粒徑均勻。

[還原劑水溶液的再生]

將過濾分離鎳微粉末後的混合殘液之少部分徐徐加到粉末狀的氯化鎳中，以製作鎳的補充反應液。設定氯化鎳的量，以使得在將該補充反應液加到下一步驟之以陰極電解處理混合殘液的剩餘部分而再生的還原劑水溶液中，以製作新的混合液時，相對於該新混合液的總量，其莫耳濃

度成爲 0.16M。

又，將混合殘液的剩餘部分之全量注入與前述相同的 2 槽式電解槽之一的槽內，同時在另一方的槽內投入莫耳濃度爲 0.1M 的硫酸鈉水溶液。

然後，在各液中浸漬碳氈電極，以混合殘液側當作陰極，以硫酸鈉水溶液側當作陽極，將 3.5V 的直流電流控制在恒定電壓而通電，以作陰極電解處理。

陰極電解處理的進行使得在混合殘液的全量中，4 價鈦離子的 60%還原成 3 價，藉以將混合殘液的剩餘部分再生成還原劑水溶液。又，由於在陰極處水的電解亦並行，故氫離子被消耗，再生後的還原劑水溶液之 pH 成爲 7。

再者，調整還原劑水溶液之再生及鎳的補充反應液時之製作時所使用的混合殘液之 pH，使成爲 4.0。即，前次反應結束時的混合液之 pH 爲如前述在 4.0 時，則照原樣地使用金屬微粉末回收後的混合殘液，但 pH 若大於 4.0 時，則將鹽酸水溶液加到混合殘液中以將 pH 調整成 4.0。又，pH 若小於 4.0 時，則將混合殘液注入前述 2 槽式電解槽之一的槽內，同時在另一方的槽內投入莫耳濃度爲 0.1M 的氫氧化鈉水溶液，靜置，藉由氫氧離子的擴散滲透作用，而將 pH 調整成 4.0。

[鎳微粉末的製造(第二次)]

將上述所再生的還原劑水溶液投入反應槽內，邊維持液溫在 50℃，邊在攪拌下添加上述補充反應液，以製作預定量的新混合液。pH 成爲 5~6。該補充反應液係經預先溫

熱到 50℃才加入。

然後，邊將液溫維持在 50℃，邊數分鐘繼續攪拌，由於析出沈澱物，而停止攪拌，立刻過濾分離沈澱物，將其水洗後，進行乾燥而得到微粉末。反應結束時的混合液之 pH 為 4.0。又，混合液中的鈦離子幾乎全量為 4 價。

藉由 ICP 發光分析法來測量所得到的微粉末之組成時，確認為純度 99.94%的鎳。

又，與上述同樣地來實際測量上述鎳微粉末的平均粒徑，其為 260nm。

再者，由上述實測結果，求得如上述的粒徑差 G_1 、 G_2 ，結果 $G_1=80\%$ ， $G_2=78\%$ 。

然後，由該結果確認，第 2 次所製造的鎳微粉末係與第 1 次的平均粒徑成一致，而且粒度分佈窄且粒徑均勻。

[鎳微粉末的製造(第三次以後)]

於第 2 次鎳粉末之製造後的混合殘液中，視需要調整 pH 成 4.0 後，與前述同樣地作以再生還原劑水溶液，及製作鎳的補充反應液，使用該液在與第 2 次同樣的條件下，重覆進行以製造第 3 次以後的鎳微粉末。

如此作的任一情況中，可連續地製造粒度分佈窄且粒徑均勻的鎳微粉末，其平均粒徑皆固定在 260nm，而且粒徑差 G_1 、 G_2 皆在 80%的範圍內，而且粒度分佈窄且粒徑均勻。
實施例 2 (鎳微粉末的製造)

[還原劑水溶液的再生]

與上述實施例 1 同樣地作將第 1 項之鎳微粉末製造 8

後的混合殘液的 pH 根據需要調整成 4.0 後，將其少部分徐徐加到粉末狀的氯化鎳中，以製作鎳的補充反應液。設定氯化鎳的量，以使得在將該補充反應液加到下一步驟之以陰極電解處理混合殘液的剩餘部分而再生的還原劑水溶液中，以製作新的混合液時，相對於該新混合液的總量，其莫耳濃度成為 0.08M。

又，將混合殘液的剩餘部分之全量注入與前述相同的 2 槽式電解槽之一方的槽內，同時在另一方的槽內投入莫耳濃度為 0.1M 的硫酸鈉水溶液。

然後，在各液中浸漬碳氈電極，以混合殘液側當作陰極，以硫酸鈉水溶液側當作陽極，將 3.5V 的直流電流控制在恒定電壓而通電，以作陰極電解處理。

陰極電解處理的進行使得在混合殘液的全量中，4 價鈦離子的 30% 還原成 3 價，藉以將混合殘液的剩餘部分再生成還原劑水溶液。又，由於在陰極處水的電解亦並行，故氫離子被消耗，再生過的還原劑水溶液之 pH 成為 6.2。

[鎳微粉末的製造(第二次)]

將上述所再生的還原劑水溶液投入反應槽內，邊維持液溫在 50℃，邊在攪拌下添加上述補充反應液，以製作預定量的新混合液。pH 成為 5~6。該補充反應液係經預先溫熱到 50℃ 才加入。

然後，邊將液溫維持在 50℃，邊數分鐘繼續攪拌，由於析出沈澱物，而停止攪拌，立刻過濾分離沈澱物，將其水洗後，進行乾燥而得到微粉末。反應結束時的混合液之 pH

為 4.0。又，混合液中的鈦離子幾乎全量為 4 價。

藉由 ICP 發光分析法來測量所得到的微粉末之組成時，確認為純度 99.9%的鎳。

又，與上述同樣地來實際測量上述鎳微粉末的平均粒徑，其為 150nm。

再者，由上述實測結果，求得如上述的粒徑差 G_1 、 G_2 ，結果 $G_1=81\%$ ， $G_2=79\%$ 。

然後，由該結果確認，實施例 2 的第 2 次所製造的鎳微粉末，由於在反應開始時將液中的 3 價鈦離子之存在比率減小，故其平均粒徑係被控制在比第 1 次更小，而且粒度分佈窄且粒徑均勻。

[鎳微粉末的製造(第三次以後)]

於第 2 次鎳粉末之製造後的混合殘液中，視需要調整 pH 成 4.0 後，與前述同樣地作以再生還原劑水溶液，及製作鎳的補充反應液，使用該液在與第 2 次同樣的條件下，重覆進行以製造第 3 次以後的鎳微粉末。

如此作的任一情況中，可連續地製造粒度分佈窄且粒徑均勻的鎳微粉末，其平均粒徑皆固定在 150nm，而且粒徑差 G_1 、 G_2 皆在 70%的範圍內，

實施例 3 (銅微粉末之製造)

[還原劑水溶液的製作]

與實施例 1 之初次同樣地準備，製作用於將 4 價鈦離子的 60%還原成 3 價的 pH=1 之還原劑水溶液。

[反應液的製作]

將氯化銅、檸檬酸三鈉和酒石酸鈉溶解在離子交換水中以製作反應液。設定氯化銅的量，以使得在將該反應液依預定比例與上述還原劑水溶液混合，同時添加 pH 調整劑或視需要選用的離子交換水，以製作預定量的混合液之際，相對於該混合液的總量，其莫耳濃度成為 0.16M。又，調整檸檬酸三鈉和酒石酸鈉的量，以使得相對於各混合液的總量，其莫耳濃度成為 0.15M。

[銅微粉末的製造]

將上述還原劑水溶液投入反應槽內，邊維持液溫在 50℃，邊在攪拌下添加當作 pH 調整劑的 25%氨水溶液，以將 pH 調整成 5.2，而且在徐徐添加反應液後，再視需要添加離子交換水，以製作預定量的混合液。反應液和離子交換水係經預先溫熱到 50℃才加入。

然後，邊將混合液的液溫維持在 50℃，邊數分鐘繼續攪拌，由於析出沈澱物，而停止攪拌，立刻過濾分離沈澱物，將其水洗後，進行乾燥而得到微粉末。反應結束時的混合液之 pH 為 3.9。又，混合液中的鈦離子幾乎全量為 4 價。

藉由 ICP 發光分析法來測量所得到的微粉末之組成時，確認為純度 99.9%的銅。

又，與上述同樣地來實際測量上述銅微粉末的平均粒徑，其為 300nm。

再者，由上述實測結果，求得如上述的粒徑差 G_1 、 G_2 ，結果 $G_1=92\%$ ， $G_2=110\%$ 。

然後，由該結果確認，實施例 3 所製造的銅微粉末之粒徑係明顯小，而且粒度分佈窄且粒徑均勻。

實施例 4（鈮-鉑合金微粉末之製造）

[還原劑水溶液的製作]

與實施例 1 之初次同樣地準備，製作用於將 4 價鈦離子的 60%還原成 3 價的 pH=1 之還原劑水溶液。

[反應液的製作]

將氯化鈮、氯鉑酸、檸檬酸三鈉和酒石酸鈉溶解在離子交換水中以製作反應液。設定氯化鈮的量，以使得在將該反應液依預定比例與上述還原劑水溶液混合，同時添加 pH 調整劑或視需要選用的離子交換水，以製作預定量的混合液之際，相對於該混合液的總量，其莫耳濃度成為 0.06M。又，亦調整氯鉑酸的量以使得其相對於混合液的總量，莫耳濃度成為 0.06M。再者，調整檸檬酸三鈉和酒石酸鈉的量，以使得相對於混合液的總量，其莫耳濃度皆成為 0.15M。

[合金微粉末的製造]

將上述還原劑水溶液投入反應槽內，邊維持液溫在 50℃，邊在攪拌下添加當作 pH 調整劑的 1N 氫氧化鈉水溶液，以將 pH 調整成 5.2，而且在徐徐添加反應液後，再視需要添加離子交換水，以製作預定量的混合液。反應液和離子交換水係經預先溫熱到 50℃才加入。

然後，邊將混合液的液溫維持在 50℃，邊數分鐘繼續攪拌，由於析出沈澱物，而停止攪拌，立刻過濾分離沈澱物，將其水洗後，進行乾燥而得到微粉末。反應結束時的

混合液之 pH 爲 4.2。又，混合液中的鈦離子幾乎全量爲 4 價。

藉由 ICP 發光分析法來測量所得到的微粉末之組成時，確認其爲 50Pd-50Pt 合金。又，其純度爲 99.9%。

又，與上述同樣地來實際測量上述合金微粉末的平均粒徑，其爲 80nm。

再者，由上述實測結果，求得如上述的粒徑差 G_1 、 G_2 ，結果 $G_1=40\%$ ， $G_2=90\%$ 。

然後，由該結果確認，實施例 4 所製造的鈀-鉑合金微粉末之粒徑係明顯小，而且粒度分佈窄且粒徑均勻。

實施例 5（銀微粉末之製造）

[還原劑水溶液的製作]

與實施例 1 之初次同樣地準備，製作用於將 4 價鈦離子的 60%還原成 3 價的 pH=1 之還原劑水溶液。

將氯化銀、25%氨水溶液、檸檬酸三鈉和酒石酸鈉溶解在離子交換水中以製作反應液。設定氯化銀的量，以使得在將該反應液依預定比例與上述還原劑水溶液混合，同時添加視需要選用的離子交換水以製作預定量的混合液之際，相對於該混合液的總量，其莫耳濃度成爲 0.24M。又，調整氨水溶液的量，以使得相對於混合液的總量，氨之莫耳濃度成爲 1.2M。再者，調整檸檬酸三鈉和酒石酸鈉的量，以使得相對於混合液的總量，其莫耳濃度皆成爲 0.15M。

[銀微粉末的製造]

將上述還原劑水溶液投入反應槽內，邊維持液溫在

50℃，邊在攪拌下徐徐添加反應液後，視需要添加離子交換水，以製作預定量的混合液。反應液和離子交換水係經預先溫熱到 50℃才加入。

然後，邊將混合液的液溫維持在 50℃，邊數分鐘繼續攪拌，由於析出沈澱物，而停止攪拌，立刻過濾分離沈澱物，將其水洗後，進行乾燥而得到微粉末。反應結束時的混合液之 pH 為 6.8。又，混合液中的鈦離子幾乎全量為 4 價。

藉由 ICP 發光分析法來測量所得到的微粉末之組成時，確認為純度 99.9%的銀。

又，與上述同樣地來實際測量上述銀微粉末的平均粒徑，其為 100nm。

再者，由上述實測結果，求得如上述的粒徑差 G_1 、 G_2 ，結果 $G_1=80\%$ ， $G_2=190\%$ 。

然後，由該結果確認，實施例 5 所製造的銀微粉末之粒徑係明顯小，而且粒度分佈窄且粒徑均勻。

其次，為了檢查驗證前述日本發明專利公報第 3018655 號所記載的發明，而在以下的比較例 1 中追加試驗該公報的實施例 5。

比較例 1（鎳微粉末的製造）

首先將氯化鎳、脒基三乙酸三鈉和檸檬酸三鈉溶解在離子交換水中，以製作水溶液。

其次，在該水溶液中加入 25%氨水溶液以將 pH 調整成 10.0 後，邊將液溫維持在 50℃邊攪拌下，於氮氣流中，在

不與外氣接觸下，使用注射器將三氯化鈦注入，以製作預定量的混合液。

就各成分相對於混合液的總量之濃度而言，氯化鎳為 0.04M，脒基三乙酸三鈉為 0.1M，檸檬酸三鈉為 0.1M，三氯化鈦為 0.04M。

於注入三氯化鈦的瞬間，液的一部分變白濁，但數分鐘後白濁不見了，而得到由白色沈澱物與其上堆積的黑色沈澱物之 2 色沈澱物。

此處，分別採集該 2 色沈澱物，分別水洗、乾燥，而得而白色與黑色的 2 色微粉末。

藉由 ICP 發光分析法來測量其中的白色微粉之組成，結果為氧化鈦。秤量其之量，確認在液中所加的鈦離子係幾乎全量以氧化鈦析出。

另一方面，確認黑色微粉末係純度 76% 的鎳。

與上述同樣地來實際測量該鎳微粉末之平均粒徑，結果為 $1\mu\text{m}$ 。

而且，由該些結果確認，比較例 1 之使用僅能用一次的三氯化鈦，係不能製造 400nm 以下平均粒徑小的鎳微粉末。

此處，為了試驗比較例 1 的改良，而進行以下的比較例 2。

比較例 2

首先將氯化鎳、脒基三乙酸三鈉和檸檬酸三鈉溶解在離子交換水中，以製作水溶液。

其次，在該水溶液中加入 25%氨水溶液以將 pH 調整成 10.5 後，邊將液溫維持在 50℃邊攪拌下，於氮氣流中，在不與外氣接觸下，使用注射器將三氯化鈦的 20%鹽酸酸性水溶液注入，以製作預定量的混合液。

就各成分相對於混合液的總量之濃度而言，氯化鎳為 0.04M，脞基三乙酸三鈉為 0.1M，檸檬酸三鈉為 0.1M，三氯化鈦為 0.04M。

於注入三氯化鈦的水溶液瞬間，液的一部分變白濁，但數分鐘後白濁不見了，而得到由白色沈澱物與其上堆積的黑色沈澱物之 2 色沈澱物。又，pH 上升到 2.0 為止。

此處，分別採集該 2 色沈澱物，分別水洗、乾燥，而得而白色與黑色的 2 色微粉末。

藉由 ICP 發光分析法來測量其中的白色微粉之組成，結果為氧化鈦。秤量其之量，確認在液中所加的鈦離子係約 20%量以氧化鈦析出。

另一方面，確認黑色微粉末係純度 92%的鎳。

與上述同樣地來實際測量該鎳微粉末之平均粒徑，結果為 0.8 μ m。

而且，由該些結果確認，比較例 2 之亦使用僅能用一次的三氯化鈦，係不能製造 400nm 以下平均粒徑小的鎳微粉末。

(五)圖式簡單說明

第 1 圖顯示使用含 3 價鈦離子和 4 價鈦離子的還原劑水溶液，將金屬元素的離子還原以析出金屬微粉末時，3 價

鈦離子的離子濃度對於金屬微粉末的平均粒徑之影響的曲線圖。

伍、中文發明摘要：

本發明之目的為提供新穎的金屬微粉末之製法，其能更便宜且大量地、安全地來製造比目前者更微細而且粒徑均勻的不含雜質之高純度金屬微粉末，其特徵為以陰極電解處理含有 4 價鈦離子的 pH 為 7 以下之水溶液，將 4 價鈦離子的一部分還原成 3 價，以調製 3 價鈦離子和 4 價鈦離子混合存在的還原劑水溶液，在還原劑水溶液中添加及混合成為金屬微粉末基礎的至少一種金屬元素之水溶性化合物，藉由 3 價鈦離子氧化成 4 價鈦離子時的還原作用，而使金屬元素的離子被還原、析出，以製造金屬微粉末。

陸、英文發明摘要：

A object of the present invention is to provide a novel process for producing metal fine powder, which may safely, cheaply and massively produce an impurity-free high purity metal fine powder which is finer than conventional one and has homogeneous particle diameter. The metal fine powder is produced by subjecting an aqueous solution having a pH of less than 7 and containing tetravalent titanium ions to a cathodic electrolysis treatment so that part of the tetravalent titanium ions are reduced to trivalence and thus an aqueous reducing agent solution having both trivalent titanium ions and tetravalent titanium ions is prepared, and adding to and mixing with the aqueous reducing agent solution a water-soluble compound of at least one metal element which is to be as the basis of the metal fine power, so that metal element ions are reduced and precipitated by the reduction during the trivalent titanium ions are oxidized to tetravalent titanium ions.

拾、申請專利範圍：

1. 一種金屬微粉末之製法，其包括：

以陰極電解處理含有 4 價鈦離子的 pH 為 7 以下之水溶液，將 4 價鈦離子的一部分還原成 3 價，以調製 3 價鈦離子和 4 價鈦離子混合存在的還原劑水溶液之步驟，及

在該還原劑水溶液中，添加及混合成為金屬微粉末基礎的至少一種金屬元素之水溶性化合物，藉由 3 價鈦離子氧化成 4 價鈦離子時的還原作用，而使金屬元素的離子被還原、析出，以得到金屬微粉末之步驟。

2. 如申請專利範圍第 1 項之金屬微粉末之製法，其中作為成為還原劑水溶液基礎的含 4 價鈦離子之水溶液，係使用含該離子之 4 倍莫耳數的氯離子之水溶液。

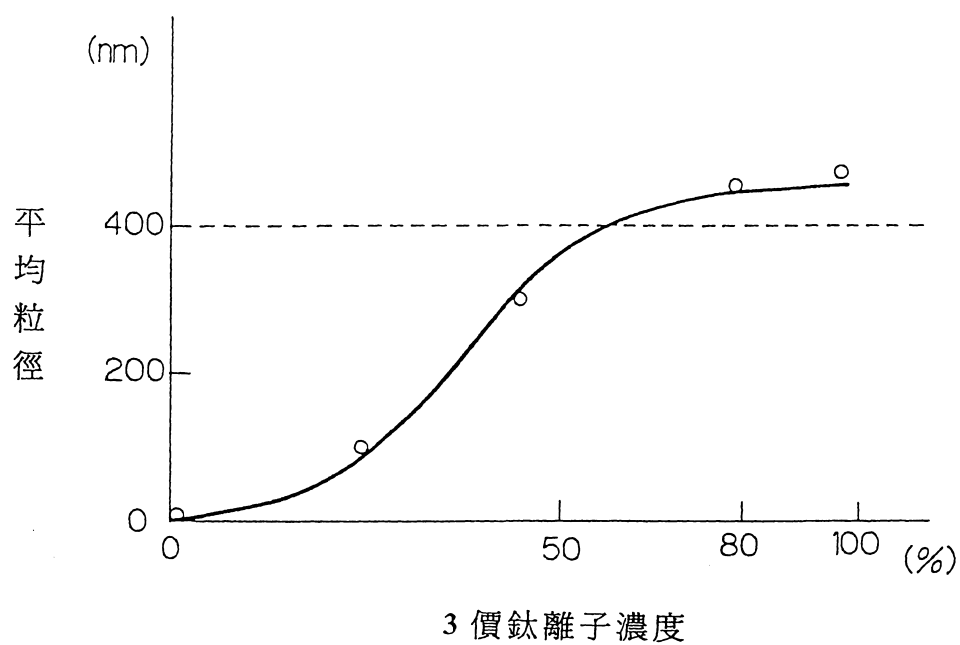
3. 如申請專利範圍第 2 項之金屬微粉末之製法，其中作為含 4 價鈦離子之水溶液，係使用四氯化鈦之鹽酸酸性水溶液。

4. 如申請專利範圍第 1 項之金屬微粉末之製法，其中作為成為金屬微粉末基礎的至少一種金屬元，係至少一種選自於由 Ag、Au、Bi、Co、Cu、Fe、In、Ir、Mn、Mo、Ni、Pb、Pd、Pt、Re、Rh、Sn 及 Zn 所構成族群者。

5. 如申請專利範圍第 1 項之金屬微粉末之製法，其係用於製造平均粒徑 400nm 以下的金屬微粉末。

6. 如申請專利範圍第 1 項之金屬微粉末之製法，其中於析出金屬微粉末後的含 4 價鈦之水溶液，係經陰極電解處理以再生成還原劑水溶液，而重複使用於金屬微粉末的製造。

拾壹、圖式：



第1圖

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：