

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012年5月10日(10.05.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/060208 A1

- (51) 国際特許分類:
C25C 5/00 (2006.01) C01B 33/023 (2006.01)
B22F 9/20 (2006.01) C25B 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/073877
- (22) 国際出願日: 2011年10月18日(18.10.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-246040 2010年11月2日(02.11.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 学校法人同志社(The Doshisha) [JP/JP]; 〒6028580 京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武町6-0-1番地 Kyoto (JP). アイ' エムセップ株式会社 (I'MSEP CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6008813 京都府京都市下京区中堂寺南町1-3-4番地 Kyoto (JP).

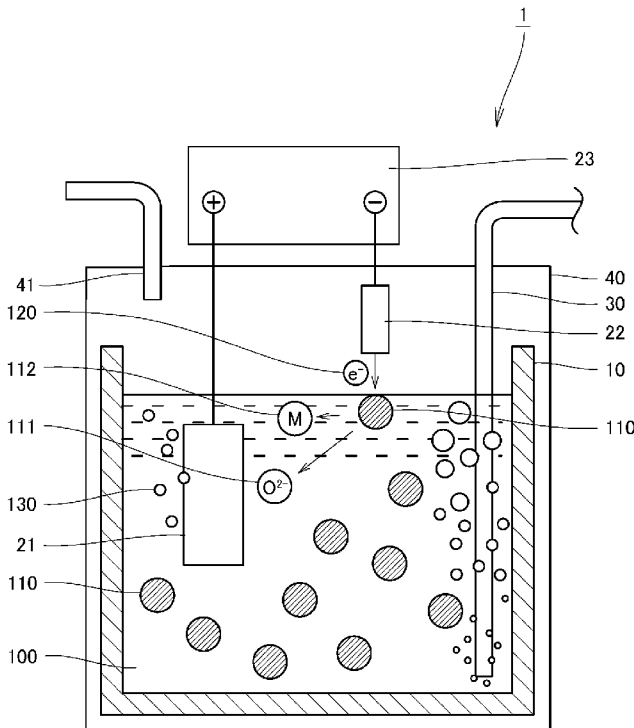
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 伊藤 靖彦 (ITO Yasuhiko) [JP/JP]; 〒6100394 京都府京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内 Kyoto (JP). 徳重 学(TOKUSHIGE Manabu) [JP/JP]; 〒6100394 京都府京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内 Kyoto (JP). 錦織 徳二郎(NISHIKIORI Tokujiro) [JP/JP]; 〒6008813 京都府京都市下京区中堂寺南町1-3-4番地 アイ' エムセップ株式会社内 Kyoto (JP). 辻村 浩行(TSUJIMURA Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6008813 京都府京都市下京区中堂寺南町1-3-4番地 アイ' エムセップ株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 赤岡 迪夫, 外(AKAOKA Michio et al.); 〒5410047 大阪府大阪府中央区淡路町2丁目1番13号 弘栄ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR METAL MICROPARTICLE

(54) 発明の名称: 金属微粒子の製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a production method for metal microparticle, wherein metallic oxide can be used as a raw material, and impurities are difficult to mix into fused salts and the generated metal microparticles. A production method for metal microparticle (112) is used for reducing metallic oxide powders (110) in an electrolytic bath (100) by generating cathode discharge in the vicinity of the surface of the electrolytic bath (100) in which the metallic oxide powders (110) have been suspended in fused salts.

(57) 要約: 金属酸化物を原料として用いることが可能であって、熔融塩および生成した金属微粒子中に不純物が混入しにくい、金属微粒子の製造方法を提供する。金属微粒子(112)の製造方法は、熔融塩中に金属酸化物粉末(110)を懸濁させた電解浴(100)の表面近傍において陰極放電を発生させることによって電解浴(100)中の金属酸化物粉末(110)を還元させる。

WO 2012/060208 A1



GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ

シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 金属微粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、一般的には金属微粒子の製造方法に関し、特定的には、熔融塩電解による金属微粒子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、金属微粒子を形成する方法としては、例えば、陰極放電を利用したプラズマ誘起電解法がある。この方法では、陰極から発生させた放電電子により熔融塩中の金属イオンを電気化学的に還元することによって、熔融塩中に金属微粒子を形成することができる。

[0003] このプラズマ誘起電解法では、熔融塩中に金属イオンを供給する必要がある。例えば、国際公開第2005/111272号（特許文献1）には、プラズマ誘起電解法による金属微粒子の製造方法が記載されており、目的とする金属微粒子を構成する金属の酸化物を含む原料を熔融塩中に溶解させて、熔融塩中に金属イオンを供給することが記載されている。また、目的とする金属微粒子を構成する金属を含む陽極を熔融塩中に配置し、陽極からの電気化学的な溶解により熔融塩中に金属イオンを供給することが記載されている。

[0004] また、河村（H. Kawamura）、森谷（K. Moritani）、伊藤（Y. Ito）、「Discharge electrolysis in molten chloride: formation of fine silver particles」、プラズマズ アンド イオンズ（Plasmas & Ions）、1998年、第1号、p. 29（非特許文献1）にはプラズマ誘起電解法による銀微粒子の製造方法が記載されている。銀イオンの供給手段としては、銀を含むハロゲン化物として塩化銀を原料として、これを熔融塩中に添加し化学的に溶解させて生成する銀イオンを用いる方法が用いられている。

[0005] 一方、特開2007-16293号公報（特許文献2）には、熔融塩中に金属酸化物の粉末を懸濁させて電解浴とし、電解浴中に浸漬させた陰極の表面で、接触した金属酸化物の粉末を電気化学的に還元することで陰極上に析出させる方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2005/111272号

特許文献2：特開2007-16293号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：河村（H. Kawamura）、森谷（K. Moritani）、伊藤（Y. Ito）、「Discharge electrolysis in molten chloride: formation of fine silver particles」、プラズマズ アンド イオンズ（Plasmas & Ions）、1998年、第1号、p. 29

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、非特許文献1に記載の金属微粒子の製造方法では、熔融塩中に溶解し得る化合物として、金属のハロゲン化物が用いられている。そのため、目的とする金属微粒子を構成する金属のハロゲン化物を別途用意する必要がある。また、特許文献1に記載の金属微粒子の製造方法において、一般的に市場で安価に入手しやすい金属酸化物の粉末を原料として用いる場合、原料を熔融塩中に化学的に溶解させるために、熔融塩の組成が大きく制限される。

[0009] また、特許文献1に記載の金属微粒子の製造方法において、陽極として用いる原料には、目的とする金属微粒子を構成する金属が含まれている必要があり、金属酸化物の粉末のみを陽極として用いて熔融塩中に金属イオンを供給することは困難である。

[0010] 一方で、特許文献2に記載の金属の製造方法では、電解浴中の金属酸化物の粉末は、電解浴中に配置される陰極表面で電気化学的に還元され、目的とする金属が膜状に電析する。従って、膜状に電析した金属を粒子状で回収することは困難である。また、陰極基材の成分が、析出した金属中に不純物として混入する可能性もある。

[0011] このように、一般的に市場で安価に入手しやすい金属酸化物の粉末を原料として利用して、プラズマ誘起電解法により金属微粒子を製造するためには、従来の方法では多くの課題がある。

[0012] そこで、この発明の目的は、金属酸化物の粉末を原料として用いることが可能であって、電解浴中および生成した金属微粒子中に不純物が混入しにくい、金属微粒子の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、鋭意検討の結果、金属微粒子、特に、金属のナノ粒子を生成する新しい手法を考案するに至った。この方法では、金属酸化物の粉末を原料として、これを熔融塩中に懸濁させて電解浴とし、この電解浴に対してプラズマ誘起電解を行うことで、金属酸化物粉末を放電電子により電気化学的に還元する。

[0014] この発明に従った金属微粒子の製造方法は、熔融塩中に金属酸化物の粉末を懸濁させた電解浴の表面近傍において陰極放電を発生させることによって電解浴中の金属酸化物粉末を還元させる。

[0015] 目的とする金属微粒子を構成する金属のバルク金属や金属のハロゲン化物と比較して、金属酸化物の粉末は一般的に入手が容易である。また、金属酸化物の粉末を熔融塩中に懸濁させればよいので、金属酸化物を熔融塩中に化学的に溶解させる場合と比較して、使用する熔融塩の組成に課せられる制限が緩和される。

[0016] 一方、電解浴中に浸漬された陰極表面上において金属酸化物を還元するのではなく、電解浴の表面近傍において放電電子により金属酸化物の粉末を還元することによって、金属が陰極上に電析するのではなく金属微粒子として

電解浴中に生成するので、製造された金属微粒子を回収しやすい。また、陰極基材由来の不純物が、電解浴中および生成した金属微粒子中に混入しにくくなる。

[0017] このようにすることにより、金属酸化物の粉末を原料として用いることが可能であって、電解浴中および生成した金属微粒子中に不純物が混入しにくい、金属微粒子の製造方法を提供することができる。

[0018] この発明に従った金属微粒子の製造方法においては、金属酸化物粉末の還元は、電解浴を攪拌しながら行われることが好ましい。

[0019] このようにすることにより、金属酸化物粉末の還元が均一に進行しやすくなる。

[0020] この発明に従った金属微粒子の製造方法は、(a) 溶融塩を用意するステップと、(b) 溶融塩中に金属酸化物の粉末を懸濁させて電解浴を生成するステップと、(c) 電解浴中に陽極を配置するステップと、(d) 電解浴の外部において前記電解浴の表面近傍に陰極を配置するステップと、(e) 陰極と電解浴表面との間に放電を発生させて、金属酸化物の粉末を還元するための電圧を、陽極と陰極との間に印加して通電するステップとを備える。

[0021] 金属酸化物の粉末を溶融塩中に懸濁させて電解浴とし、陰極と電解浴表面との間に放電を発生させて、金属酸化物の粉末を還元するための電圧を、陽極と陰極との間に印加して通電することによって、金属酸化物の粉末を還元することができる。

[0022] 金属酸化物が粉末状であることにより、金属酸化物が溶融塩中に懸濁・分散しやすくなり、金属酸化物の粉末の還元が均一に進行しやすくなる。

[0023] 一方、陰極を電解浴中に浸漬するのではなく、電解浴の近傍に配置することによって、電解浴中および生成した金属微粒子中に、陰極基材由来の不純物が混入しにくくなる。また、金属が陰極上に電析するのではなく金属微粒子として電解浴中に生成するので、製造された金属微粒子を回収しやすい。

[0024] このようにすることにより、金属酸化物の粉末を原料として用いることが可能であって、電解浴中および生成した金属微粒子中に不純物が混入しにく

い、金属微粒子の製造方法を提供することができる。

[0025] この発明に従った金属微粒子の製造方法においては、原料となる金属酸化物は、シリコン、チタン、タンタル、ニオブ、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、または、タングステンの酸化物であることが好ましい。

[0026] この発明に従った金属微粒子の製造方法においては、溶融塩中の金属酸化物粉末の含有量は、溶融塩重量に対して0.1~20wt%であることが好ましい。

[0027] 溶融塩重量に対する金属酸化物の含有量が0.1wt%よりも小さい場合には、陰極近傍に供給される金属酸化物の量が少なくなって還元反応がスムーズに進行し難くなることがある。一方、含有量が20wt%よりも大きい場合には、電解浴中に懸濁・分散されずに電解浴底に沈殿したり電解浴上表面部に留まったりするほか、電解浴の粘性が高くなるなど、電解操作に困難を伴うことがある。そこで、金属酸化物粉末の含有量が溶融塩重量に対して0.1~20wt%であることにより、これらの難点を回避することができる。

[0028] この発明に従った金属微粒子の製造方法においては、金属酸化物の粉末は、平均粒子径が0.5nm~100 μ mであることが好ましい。

[0029] このようにすることにより、金属酸化物粉末を電解浴中で均一に懸濁・分散できるので、得られる金属微粒子の組成や粒子径の均一性を高めることができる。

[0030] この発明に従った金属微粒子の製造方法においては、溶融塩は、LiF、NaF、KF、RbF、CsF、LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、LiBr、NaBr、KBr、RbBr、CsBr、LiI、NaI、KI、RbI、または、CsIのアルカリ金属ハロゲン化物、MgF₂、CaF₂、SrF₂、BaF₂、MgCl₂、CaCl₂、SrCl₂、BaCl₂、MgBr₂、CaBr₂、SrBr₂、BaBr₂、MgI₂、CaI₂、SrI₂、または、BaI₂のアルカリ土類金属ハロゲン化物の少なくとも1つ以上を含むことが好ましい。

[0031] この発明に従った金属微粒子の製造方法においては、電解浴の温度が300℃～1000℃であることが好ましい。

[0032] より低温で実施する場合には、使用できる溶融塩の組成が大きく制限され、また溶融塩中の酸化物イオンの溶解度や拡散速度が低下して陽極電流密度が低くなるため、十分な生産性を得るためには陽極構造や電解槽構造等に工夫が必要となる。一方、より高温で実施する場合には、電解槽等で使用する装置構造材料が大幅に制限されるなど、実作業上の課題が増えることになる。そこで、電解浴の温度を300℃～1000℃にすることにより、使用する溶融塩の組成や構造材料等の自由度を維持しつつ、金属微粒子を製造することができる。

[0033] この発明に従った金属微粒子の製造方法においては、電解浴の温度が400℃～700℃であることがより好ましい。

発明の効果

[0034] 以上のように、この発明によれば、金属酸化物の粉末を原料として用いることが可能であって、電解浴中および生成した金属微粒子中に不純物が混入しにくい、金属微粒子の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]本発明の一つの実施形態の金属微粒子の製造装置の全体を模式的に示す図である。

[図2]本発明の金属微粒子の製造方法によって製造された金属微粒子のTEM像を示す図である。

[図3]本発明の金属微粒子の製造方法によって製造された金属微粒子のX線回折パターンを示す図である。

発明を実施するための形態

[0036] 以下、この発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

[0037] 図1に示すように、この発明の一つの実施形態の金属微粒子112の製造方法を実施するための金属微粒子112の製造装置1は、電解浴100を収容する容器10と、陽極21と、陰極22と、陽極21と陰極22とが接続

される電源部23と、アルゴンガス供給部30と、アルゴン雰囲気保持部40とを備える。電解浴100は、溶融塩と金属酸化物粉末110とを含む。金属酸化物粉末110は、電解浴中に懸濁・分散されている。金属微粒子112は電解浴100中に生成する。

[0038] まず、電解浴100に含まれる溶融塩中に懸濁されている金属酸化物粉末110について説明する。金属酸化物粉末110は、溶融塩中で電気化学的に還元されて金属が得られる種類の金属の酸化物やその合金の酸化物の粉末であれば特に制限されない。金属酸化物粉末110は、特に、シリコン、チタン、タンタル、ニオブ、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、または、タングステンの酸化物であることが好ましい。また、金属酸化物粉末110の純度についても特に制限されない。高純度の金属微粒子112を得ようとする場合には、より高純度の金属酸化物粉末110を用いることが好ましい。金属酸化物粉末110の結晶性についても特に制限されない。金属酸化物粉末110は、例えば、単結晶であってもよいし、アモルファスであってもよい。

[0039] 電解浴100の溶融塩中に懸濁させる金属酸化物粉末110の量は、金属酸化物粉末110の還元反応が進行する限り、特に制限はない。金属酸化物粉末110は、溶融塩の重量に対して0.1~20wt%であることが好ましい。溶融塩の重量に対する金属酸化物粉末110の含有量が0.1wt%よりも小さい場合には、陰極22の近傍に供給される金属酸化物粉末110の量が少なくなって還元反応がスムーズに進行し難くなることがある。一方、溶融塩の重量に対する金属酸化物粉末110の含有量が20wt%よりも大きい場合には、電解浴100中に懸濁されずに電解浴100の底に沈殿したり電解浴100の上表面部に留まったりするほか、電解浴100の粘性が高くなるなど、電解操作に困難を伴うことがある。そこで、金属酸化物粉末110が溶融塩の重量に対して0.1~20wt%であることにより、これらの難点を回避することができる。また、連続的に電解を行う際には必要量を一度に添加するのではなく、適量を電解の進行に応じて適宜追加供給する

のが好ましい。

[0040] 電解浴100の溶融塩中に懸濁させる金属酸化物粉末110の大きさについては、金属酸化物粉末110の比重に応じて適宜調整する必要があるが、平均粒子径が0.5nm~100 μ mであることが好ましい。このようにすることにより、金属酸化物粉末を電解浴中で均一に懸濁・分散できるので、得られる金属微粒子112の組成や粒子径の均一性を高めることができる。また、金属酸化物粉末110の粉末の平均粒子径が大きい場合には、還元反応が粉末の内部にまで到達しない可能性が高くなり、また電解浴中で沈降しやすくなるために、均一な懸濁・分散が困難になる。一方、平均粒子径が小さい場合には、添加時に雰囲気内に舞い上がったり、浴表面に留まることで確実な添加が困難になるため、緩く押し固めたペレット状にして添加するなどの工夫が必要である。

[0041] 次に、電解浴100の溶融塩について説明する。使用する溶融塩としては、例えば、LiF、NaF、KF、RbF、CsF、LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、LiBr、NaBr、KBr、RbBr、CsBr、LiI、NaI、KI、RbI、CsI等のアルカリ金属ハロゲン化物や、MgF₂、CaF₂、SrF₂、BaF₂、MgCl₂、CaCl₂、SrCl₂、BaCl₂、MgBr₂、CaBr₂、SrBr₂、BaBr₂、MgI₂、CaI₂、SrI₂、BaI₂等のアルカリ土類金属ハロゲン化物の少なくとも1種が挙げられる。これらの化合物は単独又は二種以上を組み合わせ使用できる。その組み合わせや混合比は限定的ではなく、所望する作動温度等に応じて適宜設定すればよい。

[0042] 特に金属酸化物粉末110の比重が大きい場合には、電解浴中での酸化物粉末の速やかな沈降が生じ懸濁が困難になることを避けるため、より比重の大きい組成の溶融塩を使用するのが好ましい。

[0043] 電解浴100の浴温度は、対象となる金属の種類や、使用する溶融塩の組成などに応じて適宜調整すればよいが、300~1000℃で行うのが好ましく、400~700℃がより好ましい。より低温で実施する場合には、使

用できる熔融塩の組成が大きく制限され、また熔融塩中の酸化物イオンの溶解度や拡散速度が低下して陽極電流密度が低くなるため、十分な生産性を得るためには陽極構造や電解槽構造等に工夫が必要となる。一方、より高温で実施する場合には、電解槽等で使用する装置構造材料が大幅に制限されるなど、実作業上の課題が増えることになる。

[0044] 次に、陽極 2 1 と陰極 2 2 と電源部 2 3 について説明する。陰極（放電陰極） 2 2 については、プラズマ誘起電解において通常用いられる陰極 2 2 であれば利用でき、タングステンが例示できる。

[0045] 陽極 2 1 では、金属酸化物粉末 1 1 0 の還元により生成した酸化物イオン 1 1 1 が酸化され酸素ガスが生成する。したがって、熔融塩電解で通常用いられる酸素発生陽極 2 1 が利用でき、ニッケルフェライトなどの導電性セラミクスや導電性ダイヤモンドが例示できる。ただし、電解開始直後などの電解浴 1 0 0 中の酸化物イオン 1 1 1 の濃度が低い場合、電解電流の大きさによっては、たとえば $LiCl-KCl$ などの熔融塩化物を熔融塩として用いる場合には、陽極 2 1 で塩素が発生し、陽極 2 1 が損耗する可能性がある。そのため、陽極 2 1 反応に応じて黒鉛やグラッシーカーボンなどの炭素電極を使い分ける、もしくは酸化リチウムや酸化カルシウムなどの添加により酸化物イオン 1 1 1 をあらかじめ電解浴 1 0 0 中に供給しておくことで電解初期においても陽極反応が酸素発生となるようにする、などの措置を講じるのが好ましい。

[0046] このように、この発明に従った金属微粒子の製造方法においては、電解浴は、酸化リチウムや酸化カルシウムなどのアルカリ金属酸化物やアルカリ土類金属酸化物を含むことが好ましい。このようにすることにより、電解浴中に酸化物イオンを供給することができるので、電解開始直後から陽極では酸化物イオンが酸化されて酸素ガスが発生する。この場合、陽極に炭素電極を用いると炭素が消耗するので、電解初期の段階からニッケルフェライトなどの不溶性酸素発生陽極を用いることが好ましい。

[0047] 電源部 2 3 は、陰極 2 2 と電解浴表面との間に放電を発生させて、金属酸

化物粉末 110 を還元するための電圧を、陽極 21 と陰極 22 との間に印加するためのものである。

[0048] 次に、アルゴンガス供給部 30 とアルゴン雰囲気保持部 40 について説明する。アルゴンガス供給部 30 は、電解浴 100 中にアルゴンガスを供給するためのものである。電解浴 100 中にアルゴンガスを供給することによって、電解浴 100 が攪拌される。アルゴンガス供給部 30 は、電解浴 100 を攪拌する攪拌部の一例である。電解浴 100 の攪拌の方法としては、アルゴンや窒素などの不活性ガス吹込みによるガス攪拌、攪拌羽根による機械式攪拌、ガラスやセラミクスに封入した磁石からなる高温用の攪拌子による攪拌、MHD 対流による攪拌などが例示できる。

[0049] アルゴン雰囲気保持部 40 は、電解浴 100 と陰極 22 の周囲をアルゴン雰囲気下に保つためのものである。アルゴン雰囲気保持部 40 は、例えば、電解浴 100 と陰極 22 との全体を覆う箱体で構成されていてもよい。アルゴン雰囲気保持部 40 は、アルゴンガス排出部 41 を含む。アルゴンガス供給部 30 によってアルゴン雰囲気保持部 40 内に供給されたアルゴンガスは、アルゴンガス排出部 41 を通ってアルゴンガス雰囲気保持部 40 の外部に排出される。

[0050] 以上のように構成される、図 1 に示す金属微粒子 112 の製造装置 1 による金属微粒子 112 の製造工程について説明する。

[0051] まず、ステップ (a) では、熔融塩を用意する。次に、ステップ (b) では、熔融塩中に、原料となる金属酸化物粉末 110 を懸濁させて電解浴 100 を生成する。ステップ (c) では、電解浴 100 中に陽極 21 を配置し、ステップ (d) では、電解浴 100 の近傍に陰極 22 を配置する。陰極 22 は、電解浴 100 の表面の上方において電解浴 100 の表面の近傍に配置される。ステップ (e) では、陰極 22 と電解浴表面との間に放電を発生させて、金属酸化物粉末 110 を還元するための電圧を、陽極 21 と陰極 22 との間に印加して通電する。ステップ (f) では、電解浴 100 を攪拌する。なお、(a) ~ (f) のステップは、上述の (a) ~ (f) の順に行われて

もよいし、他の順序で行われてもよい。また、複数のステップが同時に行われてもよい。

[0052] 金属酸化物粉末 110 が懸濁されている溶融塩を含む電解浴 100 は、アルゴンガス供給部 30 によって電解浴 100 中に吹き込まれるアルゴンガスで攪拌されて、金属酸化物粉末 110 が陰極 22 直下の電解浴表面近傍に常に供給される。陰極 22 直下の電解浴表面近傍では、陰極 22 から電解浴 100 中に供給される放電電子 120 によって、金属酸化物粉末 110 が電気化学的に還元され、酸化物イオン 111 と金属微粒子 112 とが生成する。酸化物イオン 111 は、陽極 21 において酸化されて、酸素ガス 130 となる。

[0053] 陽極 21 と陰極 22 との間の電圧印加を停止した後、電解浴 100 中に生成した金属微粒子 112 を溶融塩とともに回収する。最後に、固化塩を水洗により除去して、金属微粒子 112 を得ることができる。

[0054] 以上のように、金属微粒子 112 の製造方法は、溶融塩中に金属酸化物粉末 110 を懸濁・分散させた電解浴 100 の表面近傍において陰極放電を発生させることによって、電解浴 100 中の金属酸化物粉末 110 を還元させる。

[0055] また、金属微粒子 112 の製造方法は、(a) 溶融塩を用意するステップと、(b) 溶融塩中に金属酸化物粉末 110 を懸濁させて電解浴 100 を生成するステップと、(c) 電解浴 100 中に陽極 21 を配置するステップと、(d) 電解浴 100 の外部において電解浴 100 の表面近傍に陰極 22 を配置するステップと、(e) 陰極 22 と電解浴表面との間に放電を発生させて、金属酸化物粉末 110 を還元するための電圧を、陽極 21 と陰極 22 との間に印加して通電するステップとを備える。

[0056] 金属微粒子 112 の製造装置 1 においては、金属酸化物粉末 110 を溶融塩中に懸濁させて電解浴 100 とし、陰極 22 と電解浴表面との間に放電を発生させて、金属酸化物粉末 110 を還元するための電圧を、陽極 21 と陰極 22 との間に印加して通電することによって、金属酸化物粉末 110 を還

元することができる。

[0057] 目的とする金属微粒子 112 を構成する金属のバルク金属や金属のハロゲン化合物と比較して、金属酸化物粉末 110 は一般的に安価での入手が容易である。また、金属酸化物粉末 110 を電解浴 100 中に懸濁させればよいので、金属酸化物粉末 110 を電解浴 100 中に化学的に溶解させる場合と比較して、使用する溶融塩の組成に課せられる制限が緩和される。また、金属酸化物粉末 110 が粉末状であることにより、金属酸化物粉末 110 が電解浴中に懸濁・分散しやすくなり、金属酸化物粉末 110 の還元が均一に進行しやすくなる。

[0058] 一方、電解浴 100 中に浸漬された陰極 22 の表面上において金属酸化物粉末 110 を還元するのではなく、電解浴 100 の表面近傍において陰極放電により金属酸化物粉末 110 を還元することによって、陰極 22 の基材由来の不純物が電解浴 100 中もしくは金属微粒子 112 中に混入しにくくなる。また、金属が陰極 22 上に電析するのではなく金属微粒子として電解浴中に生成するので、製造された金属微粒子を回収しやすい。

[0059] このようにすることにより、金属酸化物の粉末を原料として用いることが可能であって、電解浴中および生成した金属微粒子中に不純物が混入しにくい、金属微粒子の製造方法を提供することができる。

[0060] また、金属微粒子 112 の製造方法においては、金属酸化物粉末 110 の還元は、電解浴 100 を攪拌しながら行われることにより、金属酸化物粉末 110 の還元が均一に進行しやすくなる。

実施例

[0061] この発明の金属微粒子の製造方法によって金属微粒子、特にナノ粒子が生成されることを次のようにして確認した。

[0062] 溶融塩を用意するステップ (a) として、溶融 LiCl-KCl 共融組成塩 (200 g) を大気圧アルゴン雰囲気下で溶融させ、450°C で保持した。溶融塩中に金属酸化物の粉末を懸濁させて電解浴を生成するステップ (b) として、3 g の二酸化ケイ素粉末 (SiO₂, 325 mesh) を添加して

、アルゴンガス吹込みにより電解浴を攪拌することで電解浴中に懸濁・分散させた。電解浴中に陽極を配置するステップ(c)として、グラッシーカーボンによって構成される陽極を電解浴中に配置した。電解浴の外部において電解浴の表面近傍に陰極を配置するステップ(d)として、放電極である陰極としてはタングステン棒を電解浴の表面上方に配置した。ステップ(e)として、上記の電解浴に対してプラズマ誘起カソード電解(電解電流1 A、20,000 C)を行った。最後に、浴中に形成した粒子を熔融塩とともに回収し、冷却・固化した塩を水洗により除去して、生成した粒子を得た。

[0063] 図2に示すように、生成した粒子をTEMにより観察した結果、数十nm程度のナノ粒子の形成が確認された。

[0064] 図3に示すように、生成した粒子をXRDにより分析した結果、シリコンに帰属される回折パターンが観測された。このことから、二酸化ケイ素粉末が放電電子により還元されて、シリコンナノ粒子が形成されたことが確かめられた。

[0065] 以上に開示された実施の形態と実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。本発明の範囲は、以上の実施の形態と実施例ではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての修正や変形を含むものである。

符号の説明

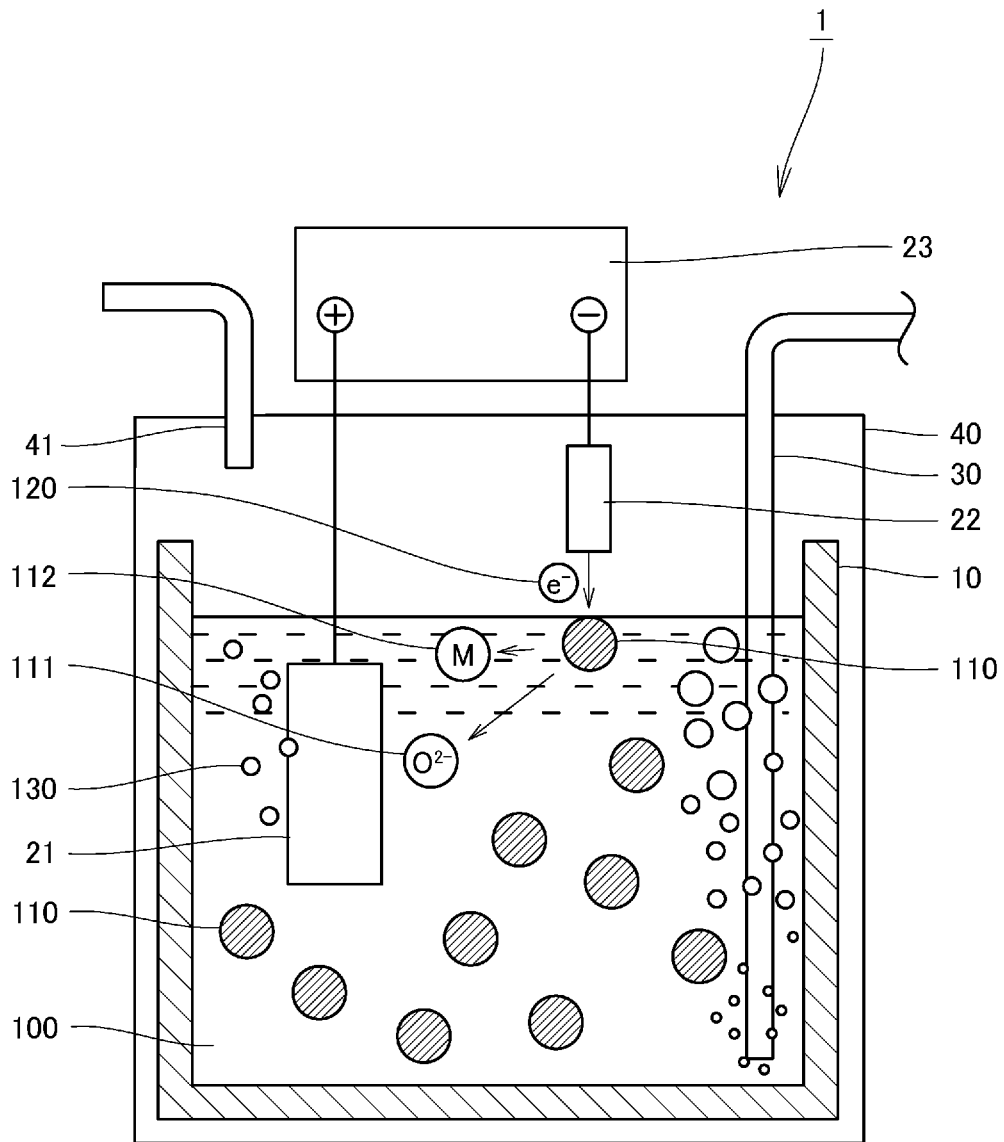
[0066] 21 : 陽極、22 : 陰極、100 : 電解浴、110 : 金属酸化物粉末、112 : 金属微粒子。

請求の範囲

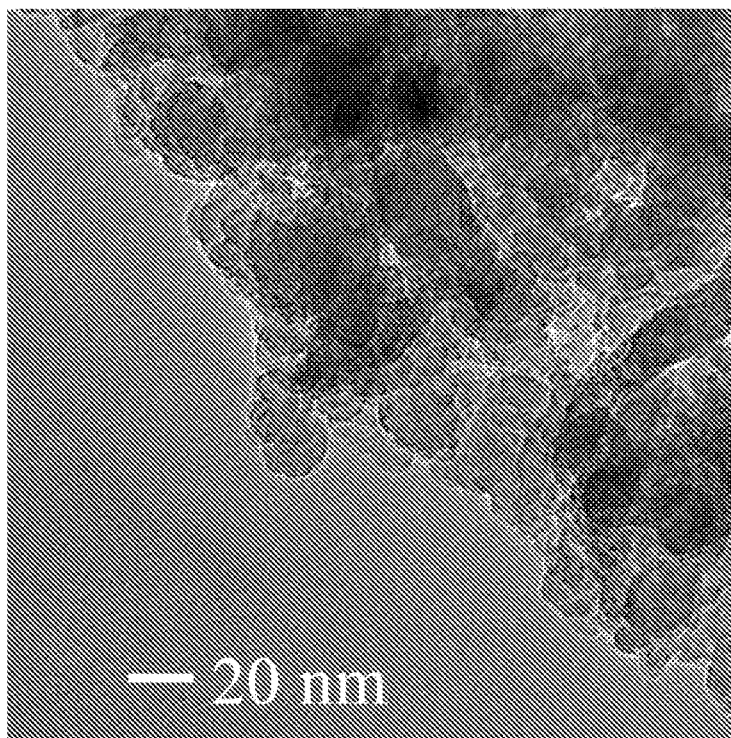
- [請求項1] 溶融塩中に金属酸化物の粉末（110）を懸濁させた電解浴（100）の表面近傍において陰極放電を発生させることによって前記電解浴（100）中の金属酸化物粉末（110）を還元させる、金属微粒子（112）の製造方法。
- [請求項2] 前記金属酸化物粉末（110）の還元は、前記電解浴（100）を攪拌しながら行われる、請求項1に記載の金属微粒子（112）の製造方法。
- [請求項3] (a) 溶融塩を用意するステップと、
(b) 前記溶融塩中に金属酸化物の粉末（110）を懸濁させて電解浴（100）を生成するステップと、
(c) 前記電解浴（100）中に陽極（21）を配置するステップと、
(d) 前記電解浴（100）の外部において前記電解浴（100）の表面近傍に陰極（22）を配置するステップと、
(e) 前記陰極（22）と前記電解浴（100）表面との間に放電を発生させて前記金属酸化物の粉末（110）を還元するための電圧を、前記陽極（21）と前記陰極（22）との間に印加して通電するステップとを備える、請求項1に記載の金属微粒子（112）の製造方法。
- [請求項4] 前記金属酸化物は、シリコン、チタン、タンタル、ニオブ、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、または、タングステンの酸化物である、請求項1に記載の金属微粒子（112）の製造方法。
- [請求項5] 前記金属酸化物粉末（110）の含有量は、溶融塩重量に対して0.1～20wt%である、請求項1に記載の金属微粒子（112）の製造方法。
- [請求項6] 前記金属酸化物粉末（110）は、平均粒子径が0.5nm～100μmである、請求項1に記載の金属微粒子（112）の製造方法。

- [請求項7] 前記溶融塩は、LiF、NaF、KF、RbF、CsF、LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、LiBr、NaBr、KBr、RbBr、CsBr、LiI、NaI、KI、RbI、または、CsIのアルカリ金属ハロゲン化物、MgF₂、CaF₂、SrF₂、BaF₂、MgCl₂、CaCl₂、SrCl₂、BaCl₂、MgBr₂、CaBr₂、SrBr₂、BaBr₂、MgI₂、CaI₂、SrI₂、または、BaI₂のアルカリ土類金属ハロゲン化物の少なくとも1つ以上を含む、請求項1に記載の金属微粒子(112)の製造方法。
- [請求項8] 前記電解浴(100)は、浴の温度が300℃～1000℃である、請求項1に記載の金属微粒子(112)の製造方法。
- [請求項9] 前記電解浴(100)は、浴の温度が400℃～700℃である、請求項1に記載の金属微粒子(112)の製造方法。

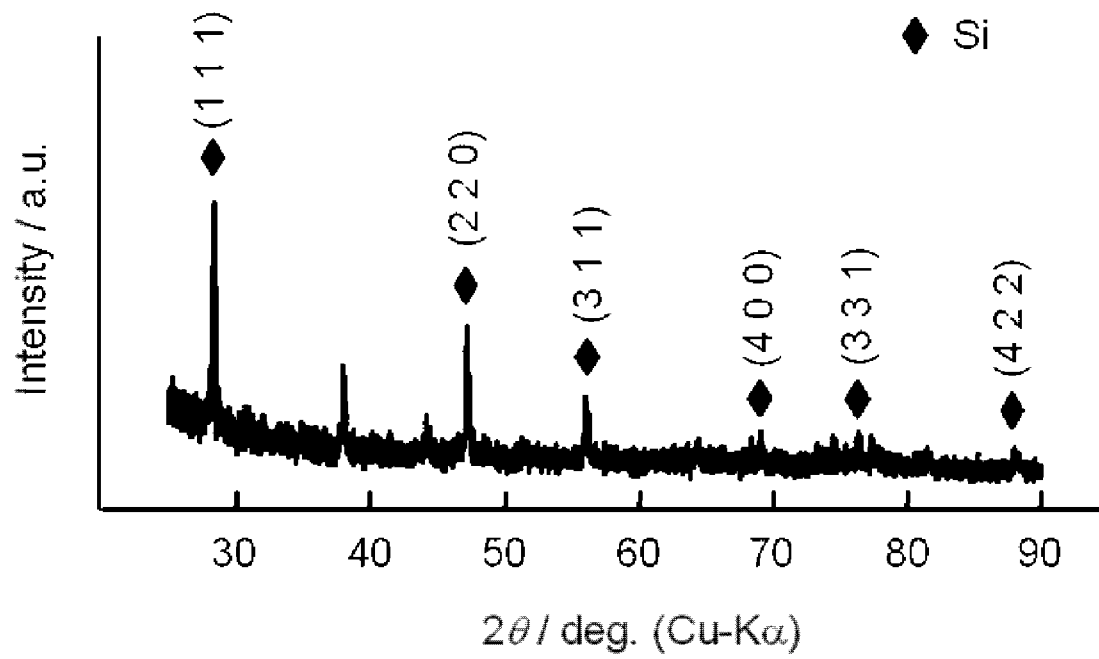
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25C5/00(2006.01)i, B22F9/20(2006.01)i, C01B33/023(2006.01)i, C25B1/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25C5/00, B22F9/20, C01B33/023, C25B1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-524073 A (Qinetiq Ltd.), 12 August 2003 (12.08.2003), entire text & GB 3971 D0 & GB 2359564 A & WO 2001/062996 A1 & WO 2001/062994 A1 & WO 2001/062995 A1 & CA 2401034 A & AU 3387101 A & AU 3387601 A & AU 3389001 A & GB 2362164 A & EP 1257677 A & EP 1257678 A & EP 1257679 A & GB 2376241 A & US 2003/0047462 A1 & US 2003/0047463 A1 & CN 1404530 A & US 2003/0057101 A1 & JP 2003-524072 A & ZA 200206405 A & ZA 200309129 A & EP 1489192 A1 & AT 286150 T & DE 60108081 D & EA 5348 B & ES 2231443 T & US 2005/0175496 A1 & DE 60108081 T	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 January, 2012 (16.01.12)

Date of mailing of the international search report
24 January, 2012 (24.01.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073877

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	& US 2006/0110277 A1 & EA 8264 B & CN 1982506 A & EA 200601812 A & AT 372395 T & DE 60130322 D & DE 60130322 T & EP 1956102 A2 & EA 13138 B & JP 4703931 B & US 2011/0158843 A1 JP 2001-508130 A (Trustees of Boston University), 19 June 2001 (19.06.2001), page 24 & WO 1998/030738 A2 & CA 2277847 A & AU 5734898 A & NO 993345 A & EP 951586 A & US 5976345 A & US 6299742 B1 & JP 2010-285694 A & JP 4689773 B	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C25C5/00(2006.01)i, B22F9/20(2006.01)i, C01B33/023(2006.01)i, C25B1/00(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C25C5/00, B22F9/20, C01B33/023, C25B1/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-524073 A (キネテイツク・リミテツド) 2003.08.12, 全文 & GB 3971 D0 & GB 2359564 A & WO 2001/062996 A1 & WO 2001/062994 A1 & WO 2001/062995 A1 & CA 2401034 A & AU 3387101 A & AU 3387601 A & AU 3389001 A & GB 2362164 A & EP 1257677 A & EP 1257678 A & EP 1257679 A & GB 2376241 A & US 2003/0047462 A1 & US 2003/0047463 A1 & CN 1404530 A & US 2003/0057101 A1 & JP 2003-524072 A & ZA 200206405 A & ZA 200309129 A & EP 1489192 A1 & AT 286150 T & DE 60108081 D & EA 5348 B & ES 2231443 T & US 2005/0175496 A1 & DE 60108081 T & US 2006/0110277 A1 & EA 8264	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16.01.2012	国際調査報告の発送日 24.01.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 瀧口 博史 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E 3032

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	B & CN 1982506 A & EA 200601812 A & AT 372395 T & DE 60130322 D & DE 60130322 T & EP 1956102 A2 & EA 13138 B & JP 4703931 B & US 2011/0158843 A1 JP 2001-508130 A (トラスティーズ オブ ボストン ユニバーシティー) 2001.06.19, 第24頁 & WO 1998/030738 A2 & CA 2277847 A & AU 5734898 A & NO 993345 A & EP 951586 A & US 5976345 A & US 6299742 B1 & JP 2010-285694 A & JP 4689773 B	1-9