

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4570879号
(P4570879)

(45) 発行日 平成22年10月27日(2010.10.27)

(24) 登録日 平成22年8月20日(2010.8.20)

(51) Int.Cl. F I
CO 1 G 3/05 (2006.01) C O 1 G 3/05
CO 1 C 3/08 (2006.01) C O 1 C 3/08

請求項の数 10 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-587733 (P2003-587733)	(73) 特許権者	506390498
(86) (22) 出願日	平成15年4月15日(2003.4.15)		モーメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・インク
(65) 公表番号	特表2005-523862 (P2005-523862A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 アルバニー コーポレート ウッズ ブールヴァード 22
(43) 公表日	平成17年8月11日(2005.8.11)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/011608	(74) 代理人	100116872
(87) 国際公開番号	W02003/091159		弁理士 藤田 和子
(87) 国際公開日	平成15年11月6日(2003.11.6)	(72) 発明者	ルイス, ケンリック・エム
審査請求日	平成18年4月13日(2006.4.13)		アメリカ合衆国、11368、ニューヨーク州、レゴ・パーク、57ティーエイチ・アベニュー・エーピーティー9エム、98-40番
(31) 優先権主張番号	60/375,957		
(32) 優先日	平成14年4月25日(2002.4.25)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノサイズの銅 (I) 化合物の製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0.1 ~ 600 ナノメートルの平均粒径を有する銅 (I) 化合物を製造する方法であって、

銅 (II) 前駆体を含む不連続極性相、並びに、界面活性剤を有する非極性又は低極性の連続相を有する第1のマイクロエマルジョンを準備する工程、

アスコルビン酸、アスコルビン酸エステル、亜硫酸の塩、亜リン酸の塩、及び還元糖からなる群から選択される銅 (II) 銅 (I) 還元剤又は、アルカリ金属のシアン化物、チオシアン酸塩、イソシアン化物、シアン酸塩、イソシアン酸塩、及びセレンシアン酸塩 (selenocyanate) からなる群から選択される対応する擬ハロゲン化合物の塩を含む不連続極性相、並びに、界面活性剤を有する非極性又は低極性の連続相を有する第2のマイクロエマルジョンを準備する工程、

反応混合物中で第1及び第2のマイクロエマルジョンを合わせる工程、並びに

0.1 ~ 600 ナノメートルの平均粒径を有する銅 (I) 化合物を反応混合物から分離する工程

を含んでなる、前記方法。

【請求項 2】

第1及び第2のマイクロエマルジョンを準備する工程が、非極性溶媒中に、シリコーン界面活性剤、グルコシド系界面活性剤、アルキルフェノールアルコキシラート、アルキルポリグリコシド、アルキルアンモニウム塩、有機スルホン酸金属塩、及びスルホスクシネ

10

20

ートからなる群から選択される界面活性剤を準備することを含んでいる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

低又は非極性溶媒中に界面活性剤を準備する工程がさらに低又は非極性溶媒中に界面活性剤及び補助界面活性剤を準備することを含んでおり、補助界面活性剤と界面活性剤の重量比が約 1 : 5 ~ 2 : 3 である、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

銅 (I I) 前駆体を含む第 1 のマイクロエマルジョンを準備する工程において、銅 (I I) 前駆体が、ハロゲン化銅、ハロゲン化銅 - アルカリ金属ハロゲン化物錯体、硫酸銅、カルボン酸銅、及び擬ハロゲン化銅からなる群から選択される、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 5】

銅 (I I) 銅 (I) 還元剤又は対応する擬ハロゲン化物の塩を含む第 2 のマイクロエマルジョンを準備する工程において、対応する擬ハロゲン化物の塩が、アルカリ金属のシアン化物、チオシアン酸塩、イソシアン化物、イソチオシアン酸塩、シアン酸塩、イソシアン酸塩、及びセレンシアン酸塩 (s e l e n o c y a n a t e) からなる群から選択され、

さらに、得られた擬ハロゲン化銅 (I I) を擬ハロゲン化銅 (I) に熱分解する工程を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

0 . 1 ~ 6 0 0 ナノメートルの平均粒径を有する塩化銅 (I) を製造する方法であって

20

、
界面活性剤を含む低又は非極性連続相と、塩化銅 (I I) を含む不連続極性相とを含んでなり、極性相対界面活性剤のモル比が約 3 0 未満であり、前記不連続極性相が塩化銅 (I I) の液滴からなる、第 1 のマイクロエマルジョンを準備する工程、

界面活性剤を含む低又は非極性連続相と、アスコルビン酸、アスコルビン酸エステル、亜硫酸の塩、亜リン酸の塩、及び還元糖からなる群から選択される還元剤を含む不連続極性相とを含んでなり、極性相対界面活性剤のモル比が約 3 0 未満であり、前記不連続極性相が還元剤の液滴からなる、第 2 のマイクロエマルジョンを準備する工程、

第 1 及び第 2 のマイクロエマルジョンを合わせて反応混合物とする工程、並びに

その混和物から 0 . 1 ~ 6 0 0 ナノメートルの平均粒径を有する塩化銅 (I) を収集する工程

30

を含んでなる、前記方法。

【請求項 7】

1 0 0 ナノメートル未満の平均粒径を有するシアン化銅 (I) を製造する方法であって

、
界面活性剤を含む低又は非極性連続相と、銅 (I I) 前駆体を含む不連続極性相とを含んでなり、極性相対界面活性剤のモル比が約 3 0 未満であり、前記不連続極性相が銅 (I I) 前駆体の液滴からなる、第 1 のマイクロエマルジョンを準備する工程、

界面活性剤を含む低又は非極性連続相と、シアン化物塩を含む不連続極性相とを含んでなり、前記シアン化物塩が前記極性相に可溶性であり、極性相対界面活性剤のモル比が約 3 0 未満であり、前記不連続極性相がシアン化物塩の液滴からなる、第 2 のマイクロエマルジョンを準備する工程、

40

第 1 及び第 2 のマイクロエマルジョンを合わせてシアン化銅 (I I) を形成する工程、

シアン化銅 (I I) をシアン化銅 (I) に熱分解する工程、並びに

1 0 0 ナノメートル未満の平均粒径を有するシアン化銅 (I) を収集する工程

を含んでなる、前記方法。

【請求項 8】

0 . 1 ~ 6 0 0 ナノメートルの平均粒径を有するシアノ銅 (c y a n o c u p r a t e) 錯体を製造する方法であって、

50

界面活性剤を含む低又は非極性連続相と、銅（ⅠⅠ）前駆体を含む不連続極性相とを含んでなり、極性相対界面活性剤のモル比が約 30 未満であり、前記不連続極性相が銅（ⅠⅠ）前駆体の液滴からなる、第 1 のマイクロエマルジョンを準備する工程、

界面活性剤を含む低又は非極性連続相と、シアン化物塩を含む不連続極性相とを含んでなり、前記シアン化物塩が前記極性相に可溶性であり、極性相対界面活性剤のモル比が約 30 未満であり、前記不連続極性相がシアン化物塩の液滴からなる、第 2 のマイクロエマルジョンを準備する工程、

第 1 及び第 2 のマイクロエマルジョンを合わせて、 $Cu / Cu(II)$ のモル比が 1 より大きい反応混合物とする工程、

銅（ⅠⅠ）シアノ銅錯体を銅（Ⅰ）シアノ銅錯体に熱分解する工程、

混和物から銅（Ⅰ）シアノ銅錯体を収集する工程

を含んでなる、前記方法。

10

【請求項 9】

0.1 ~ 600 ナノメートルの平均粒径を有するナノサイズの塩化銅（Ⅰ）を製造する方法であって、

界面活性剤及び補助界面活性剤を含む低又は非極性連続相と、塩化銅（ⅠⅠ）を含む不連続極性相とを含んでなり、極性相対界面活性剤のモル比が約 4 ~ 約 20 であり、前記不連続極性相が塩化銅（ⅠⅠ）の液滴からなる、第 1 のマイクロエマルジョンを準備する工程、

界面活性剤及び補助界面活性剤を含む低又は非極性連続相と、還元剤を含む不連続極性相とを含んでなり、極性相対界面活性剤のモル比が約 4 ~ 約 20 であり、前記還元剤が極性相に可溶性であってアスコルビン酸、アスコルビン酸エステル、亜硫酸の塩、亜リン酸の塩、及び還元糖からなる群から選択され、不連続極性相が還元剤の液滴からなる、第 2 のマイクロエマルジョンを準備する工程、

20

第 1 及び第 2 のマイクロエマルジョンを合わせる工程、並びに

0.1 ~ 600 ナノメートルの平均粒径を有する塩化銅（Ⅰ）を収集する工程

を含んでなる、前記方法。

【請求項 10】

銅（ⅠⅠ）前駆体を含む不連続極性相を有する第 1 のマイクロエマルジョンを準備する工程、

30

アスコルビン酸、アスコルビン酸エステル、亜硫酸の塩、亜リン酸の塩、及び還元糖からなる群から選択される銅（ⅠⅠ）銅（Ⅰ）還元剤又は、シアン化物、チオシアン酸塩、イソシアン化物、シアン酸塩、イソシアン酸塩、及びセレンシアン酸塩（selenocyanate）からなる群から選択される対応する擬ハロゲン化物の塩を含む不連続極性相を有する第 2 のマイクロエマルジョンを準備する工程、

反応混合物中で第 1 及び第 2 のマイクロエマルジョンを合わせる工程、

0.1 ~ 600 ナノメートルの平均粒径を有する銅（Ⅰ）化合物を反応混合物から分離する工程

を含んでなる方法によって製造された 0.1 ~ 600 ナノメートルの平均粒径を有する銅（Ⅰ）のシアン化物、イソシアン化物、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、及びセレンシアン酸塩（selenocyanate）からなる群より選択される擬ハロゲン化銅（Ⅰ）、ハロゲン化銅（Ⅰ）、並びに、シアノ銅錯体からなる群より選択される銅（Ⅰ）化合物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノサイズの銅（Ⅰ）化合物の製造方法、及び得られたナノサイズの銅（Ⅰ）化合物に関する。特に、本発明は、ナノサイズの塩化銅（Ⅰ）、シアン化銅（Ⅰ）、及びシアノ銅錯体の製造方法に関する。

【背景技術】

50

【0002】

ナノメートルサイズの粒子は約1ナノメートル(10^{-9} メートル)～約100ナノメートル(10^{-7} メートル)の範囲の直径を有している。これらの物質は当技術分野でナノ構造、ナノ結晶、ナノサイズ、ナノ粒子、ナノスケール、超微細、又は極微細ともいわれている。その構造及び高い表面・体積比のため、これらは、触媒、電子、磁気、及び塗装(顔料)用途に望ましいものとなっている。その製造方法として、様々な物理的及び化学的方法が当技術分野で既に開示されている。

【0003】

ナノサイズの塩化銅(I)はその非線形光学特性及びオプトエレクトロニクスにおけるその有用性のために望ましい。この分野で多くのレーザーその他の用途に適合するナノサイズのCuClが必要とされている。公知の技術、例えば、T. Ito、Seramik kusu、27:508～514(1992)、A. Onushchenkoら、J. Non-Crystalline Solids、196:73～78(1996)、T. Itoら、Mesoscopic Materials and Clusters(T. Arai 編集)、Springer、Berlin、(1999)、pp. 31～46には、ガラス、アルカリハロゲン化物、及びポリマーマトリックスに埋め込まれたナノサイズのCuClの合成が開示されている。しかし、使用されている合成法は触媒用途又はナノ結晶性CuClの単離・回収には適していない。

【0004】

シアン化銅(I)CuCNはイットリウム・バリウム・銅氧化物超伝導体、銅メッキ浴の銅源であり、またGrignardその他のアルキル化反応の触媒ともなる。 $M[Cu(CN)_2]$ 、 $M[Cu_2(CN)_3]$ 、 $M_2[Cu(CN)_3]$ 及び $M_3[Cu(CN)_4]$ のような固体シアノ銅(ここで、Mはナトリウム、カリウム、その他の金属である)は鉱物からの銅の回収において重要である。これらは無限の微細孔フレームワークを有しており、モレキュラーシーブに、及び触媒として有用である。

【0005】

可溶性銅(II)化合物を、所定の極性相対界面活性剤のモル比の逆ミセル/マイクロエマルジョンの極性相中に溶解させることは当技術分野で公知である。還元剤(例えば、 $NaBH_4$ 又は N_2H_4)を同一の逆ミセル/マイクロエマルジョンの別の試料の極性相に溶解させる。これら2つの試料を混合すると、Cu(II)の還元が起こり、ナノサイズの酸化銅(I)及び/又はナノサイズの銅金属が生成する。5～10ナノメートルの粒子の Cu_2O がZouらによりこのようにして製造された(Chinese Science Bulletin、39:14～18(1994))。Liseckiら(J. Physical Chemistry、100:4160～4166(1996))は水/界面活性剤モル比の調節による銅の粒径及び分散度の調節を開示している。2～10ナノメートルのナノ粒子がモル比1～10で得られた。Qiら(J. Colloid and Interface Science、186:498～500(1997))もまた、逆ミセル中で5～15ナノメートルの銅粒子を製造することについて記載している。M. P. Pileni(J. Physical Chemistry、97:6961～6973(1993))はこの問題を概説している。一般に、ホウ水素化ナトリウム又はヒドラジンを使用すると、銅(II)前駆体からナノサイズの銅(I)生成物に慎重に選択的に還元することができず、むしろナノサイズの銅(0)金属への完全な還元が起こる。

【0006】

1998年6月23日に発行されたLinehanらの米国特許第5770172号には、非極性又は低極性流体中に極性流体を含む逆ミセル又は逆マイクロエマルジョン系を形成することを含むナノメートルサイズの金属化合物の製造方法が開示されている。ここでも、前記で引用した文献と同様に、使用した還元剤のタイプ、すなわち、ホスフェート、ヒドラジン、ホウ水素化ナトリウムでは、銅(II)前駆体から銅(I)生成物に選択的に還元することができない。この還元は元素状金属まで進行する。

【0007】

10

20

30

40

50

CuCl₂からCuClへの還元は、アスコルビン酸 (E. Stathis, Chemistry & Industry (London), 1958、633)、亜硫酸塩と還元糖 (G. Fowles, The School Science Review, 44 (1963), 692~694)、亜リン酸 (R. N. Keller, Inorganic Syntheses, Vol. 11、1946、1~4) によって実施することができることは公知であるが、これらの化学がナノサイズのCuClの合成に応用された例はまだ知られていない。

【0008】

2001年10月9日に出願された米国特許出願第09/974503号は、炭化水素溶媒又は気-固環境中におけるナノサイズのCu₂OとHClの反応によるナノサイズのCuClの製造を教示している。ナノサイズのCu₂Oは利用できるあらゆる物理的又は化学的方法によって生成させることができるので、Cu(II)の還元は必須ではない。

【特許文献1】米国特許第5770172号

【特許文献2】米国特許出願第09/974503号

【非特許文献1】T. Ito, Seramikkusu, 27:508~514 (1992)

【非特許文献2】A. Onushchenkoら, J. Non-Crystalline Solids, 196:73~78 (1996)、

【非特許文献3】T. Itoら, Mesoscopic Materials and Clusters (T. Arai編集), Springer, Berlin, (1999)、pp. 31~46

【非特許文献4】Zouら, Chinese Science Bulletin, 39:14~18 (1994)

【非特許文献5】Liseckiら (J. Physical Chemistry, 100:4160~4166 (1996))

【非特許文献6】Qiら (J. Colloid and Interface Science, 186:498~500 (1997))

【非特許文献7】M. P. Pileni (J. Physical Chemistry, 97:6961~6973 (1993))

【非特許文献8】E. Stathis, Chemistry & Industry (London), 1958、633

【非特許文献9】G. Fowles, The School Science Review, 44 (1963), 692~694

【非特許文献10】R. N. Keller, Inorganic Syntheses, Vol. 11、1946、1~4

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

先行技術の水準にもかかわらず、銅(II)前駆体から銅(I)生成物への還元を調節して選択的に行うナノサイズの銅(I)化合物の製造方法と、そうして得られるナノサイズの銅(I)化合物を提供するのが望ましいであろう。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、約0.1~600ナノメートルの範囲のナノサイズの銅(I)化合物、特にCuCl、CuCN、及びシアノ銅錯体を製造する方法を提供する。CuClの場合、この方法は、

(a) 界面活性剤又は乳化剤の存在下で非極性連続相内に分散した逆ミセル又はマイクロエマルジョンの極性相中に銅(II)化合物を溶解させ、

(b) 同一の逆ミセル又はマイクロエマルジョンの別の試料の極性相中に還元剤を溶解させ、

10

20

30

40

50

(c) これら 2 つの逆ミセル/マイクロエマルジョンを混合してナノメートルサイズの $CuCl$ を形成し、

(d) 前記ナノメートルサイズの $CuCl$ を回収することからなる。

本方法により作成されるナノサイズの $CuCl$ は触媒及び非線形光学用途に有用である。

【0011】

ナノサイズの $CuCN$ の場合、本方法は、

(a) 界面活性剤又は乳化剤の存在下で非極性連続相内に分散した逆ミセル又はマイクロエマルジョンの極性相中に銅(II)化合物を溶解させ、

(b) 同一の逆ミセル又はマイクロエマルジョンの別の試料の極性相中に可溶性シアン化物を溶解させ、

(c) 混合物中のシアン化物対銅のモル比が 2 に留まるようにシアン化物含有逆ミセル/マイクロエマルジョンを銅(II)含有逆ミセル/マイクロエマルジョンに添加し、

(d) 場合により、反応混合物を加熱して $Cu(CN)_2$ 及び/又は $Cu[Cu(CN)_2]_2$ をナノサイズの $CuCN$ に分解し、

(e) 前記ナノサイズの $CuCN$ を回収することからなる。

【0012】

別の局面において、本発明は、一般式 $M[Cu(CN)_2]$ 、 $M[Cu_2(CN)_3]$ 、 $M_2[Cu(CN)_3]$ 、及び $M_3[Cu(CN)_4]$ のナノサイズのシアノ銅錯体の生成に関する。これらの一般式中、MはLi、Na、K、又はCsである。これらの化合物の場合、本方法は、

(a) 界面活性剤又は乳化剤の存在下で非極性連続相内に分散した逆ミセル又はマイクロエマルジョンの極性相中に銅(II)化合物を溶解させ、

(b) 同一の逆ミセル又はマイクロエマルジョンの別の試料の極性相中に可溶性シアン化物を溶解させ、

(c) 混合物中に銅に対してモル過剰のシアン化物が存在して最初にナノサイズの $Cu[Cu(CN)_2]_2$ 及び/又は $Cu(CN)_2$ が形成されるように銅(II)含有逆ミセル/マイクロエマルジョンをシアン化物含有逆ミセル/マイクロエマルジョンに添加し、

(d) $Cu[Cu(CN)_2]_2$ 及び/又は $Cu(CN)_2$ を過剰のシアン化物と反応させ、場合により、加熱して、ナノサイズのシアノ銅を生成させ、

(e) 前記ナノサイズのシアノ銅を回収することを含む。

【0013】

より特定的には、本発明は、

銅(II)前駆体を含む不連続極性相を有する第1のマイクロエマルジョンを準備する工程、

銅(II) 銅(I)還元剤又は対応する擬ハロゲン化物の塩を含む不連続極性相を有する第2のマイクロエマルジョンを準備する工程、

反応混合物中で第1と第2のマイクロエマルジョンを合わせる(混合する)工程、

ナノサイズの銅(I)化合物を反応混合物から分離する工程からなる、ナノサイズの銅(I)化合物を製造する方法に関する。

【0014】

別の局面において、本発明は、

界面活性剤を含む低又は非極性連続相と、塩化銅(II)のナノサイズの液滴を含む不連続極性相とからなり、極性相対界面活性剤のモル比が約30未満である第1のマイクロエマルジョンを準備する工程、

界面活性剤を含む低又は非極性連続相と、還元剤のナノサイズの液滴を含む不連続極性相とからなり、極性相対界面活性剤のモル比が約30未満である第2のマイクロエマルジョンを準備する工程、

10

20

30

40

50

反応混合物中で第 1 と第 2 のマイクロエマルジョンを合わせる工程、
ナノサイズの塩化銅 (I) を混和物から収集する工程
からなる、ナノサイズの塩化銅 (I) を製造する方法に関する。

【0015】

さらに別の局面において、本発明は、

界面活性剤を含む低又は非極性連続相と、銅 (II) 前駆体のナノサイズの液滴を含む不連続極性相とからなり、極性相対界面活性剤のモル比が約 30 未満である第 1 のマイクロエマルジョンを準備する工程、

界面活性剤を含む低又は非極性連続相と、極性相に可溶性のシアン化物塩のナノサイズの液滴を含む不連続極性相とからなり、極性相対界面活性剤のモル比が約 30 未満である第 2 のマイクロエマルジョンを準備する工程、

第 1 と第 2 のマイクロエマルジョンを合わせて $Cu(CN)_2$ 及び / 又は $Cu[Cu(CN)_2]_2$ を形成する工程、

$Cu(CN)_2$ 及び / 又は $Cu[Cu(CN)_2]_2$ をシアン化銅 (I) に熱分解する工程、

平均粒径が 100 ナノメートル未満のナノサイズのシアン化銅 (I) を収集する工程
からなる、ナノサイズのシアン化銅 (I) を製造する方法に関する。

【0016】

さらに別の局面において、本発明は、

界面活性剤を含む低又は非極性連続相と、銅 (II) 前駆体のナノサイズの液滴を含む不連続極性相とからなり、極性相対界面活性剤のモル比が約 30 未満である第 1 のマイクロエマルジョンを準備する工程、

界面活性剤を含む低又は非極性連続相と、極性相に可溶性のシアン化物塩のナノサイズの液滴を含む不連続極性相とからなり、極性相対界面活性剤のモル比が約 30 未満である第 2 のマイクロエマルジョンを準備する工程、

$CN^-/Cu(I)$ モル比が 1 より大きい反応混合物中に第 1 と第 2 のマイクロエマルジョンを合わせる工程、

ナノサイズのシアノ銅錯体を混和物から収集する工程
からなる、ナノサイズのシアノ銅錯体を製造する方法に関する。

【0017】

さらなる局面において、本発明は、

界面活性剤及び補助界面活性剤を含む低又は非極性連続相と、塩化銅 (II) のナノサイズの液滴を含む不連続極性相とからなり、極性相対界面活性剤のモル比が約 4 ~ 約 20 である第 1 のマイクロエマルジョンを準備する工程、

界面活性剤及び補助界面活性剤を含む低又は非極性連続相と、アスコルビン酸、アスコルビン酸エステル、亜硫酸の塩、リン酸の塩、及び還元糖からなる群から選択される、極性相に可溶性の還元剤のナノサイズの液滴を含む不連続極性相とからなり、極性相対界面活性剤のモル比が約 4 ~ 約 20 である第 2 のマイクロエマルジョンを準備する工程、

第 1 と第 2 のマイクロエマルジョンを合わせて塩化銅 (I) を形成する工程、

ナノサイズの塩化銅 (I) を収集する工程
からなる、ナノサイズの塩化銅 (I) を製造する方法に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明は、ナノサイズの銅 (I) 化合物、特に、ハロゲン化銅 (I)、擬ハロゲン化銅 (I)、及び擬ハロゲン化シアノ銅錯体を、逆ミセル又はマイクロエマルジョン中で製造する方法に関する。逆ミセル及びマイクロエマルジョンは、界面活性剤 (乳化剤) により安定化された 2 つの不混和性液体の光学的に透明な単一相分散液である。これらの分散液を調製する際には、不連続極性相 (例えば、水) を界面活性剤又は乳化剤の存在下で非極性 (又は低極性) の連続相 (例えば、シクロヘキサン) 中に分散させる。この不連続極性相はナノサイズの液滴からなり、その寸法は極性相対界面活性剤のモル比と共に変わる。

この比が15未満である系は通常逆ミセルといわれ、一方マイクロエマルジョンは通例極性相対界面活性剤のモル比が15より大きい。マイクロエマルジョンはまた、非極性相がセル状骨格を形成し極性相がその間隙を満たしている二相スポンジ様網目構造からなる二元連続領域とも記述されている。これらの用語「マイクロエマルジョン」と「逆ミセル」は本明細書中で互換的に使用する。また、本発明は、本方法で得られた約0.1~約600ナノメートルの平均粒径を有する塩化銅(Ⅰ)、シアン化銅(Ⅰ)、及びカリウムテトラシアノ銅(Ⅰ)のようなナノサイズの銅(Ⅰ)化合物にも関する。

【0019】

本発明の方法は、(a)第1の逆ミセル又はマイクロエマルジョンの極性相中に銅(Ⅱ)化合物を溶解させ、(b)同一の逆ミセル又はマイクロエマルジョンの第2の試料の極性相中にCu(Ⅱ) Cu(Ⅰ)還元剤又は擬ハロゲン化物塩を溶解させ、(c)2つの逆ミセル/マイクロエマルジョン試料を混合してナノメートルサイズのCu(Ⅰ)化合物を形成し、(d)前記ナノメートルサイズのCu(Ⅰ)化合物を回収することからなる。

10

【0020】

擬ハロゲン化物は、2個より多くの電気陰性原子を含んでおり、その化学的挙動の点においてハロゲン化物イオンと似ている陰イオンである。かかる陰イオンの例は、シアン化物(CN⁻)、イソシアン化物(NC⁻)、シアン酸(OCN⁻)、イソシアン酸(CNO⁻)、チオシアン酸(SCN⁻)、及びセレノシアン酸(SeCN⁻)である。例えば、シアン化ナトリウム及びチオシアン酸カリウムは、第2のマイクロエマルジョンの極性相に溶解することができる擬ハロゲン化物塩の例である。シアン化銅(Ⅰ)及びチオシアン酸銅(Ⅰ)は、本発明の教示に従ってナノサイズの物質として製造することができる擬ハロゲン化銅化合物の例である。

20

【0021】

銅(Ⅱ)前駆体

本発明に有用な銅(Ⅱ)前駆体は、極性溶媒に可溶性であって銅(Ⅰ)化合物に還元できる化合物、例えば、CuCl₂、CuBr₂、CuSO₄、Cu(NO₃)₂、Cu(OOCR)₂ [ここで、Rは水素、C_nH_{2n+1}、フェニル又は置換フェニルであり、nは1~8である]、その他の銅(Ⅱ)カルボン酸塩(例えば、マレイン酸塩、フマル酸塩、クエン酸塩、及び酒石酸塩)、銅(Ⅱ)ジケトン酸塩並びに銅(Ⅱ)アルコキシドである。最も好ましいのはCuCl₂及びCuSO₄である。

30

【0022】

また、銅(Ⅱ)前駆体は一般式MCuX₃及びMCuX₄の錯塩であることもできる。ここで、Mはアルカリ金属、例えばLi、Na、K、又はCsであり、Xはハロゲン化物、例えばCl又はBrである。これらの錯塩は、ハロゲン化銅(Ⅱ)とアルカリ金属ハロゲン化物の溶液を適当な化学量論割合で混合することによって形成されることが当技術分野で公知である。類似の銅(Ⅰ)錯塩も公知である。これらは一般式MCuX₂、M₂CuX₃、及びM₃CuX₄を有する。ここで、M及びXは上記定義と同じ意味を有する。

【0023】

ハロゲン化銅(Ⅰ)-アルカリ金属ハロゲン化物錯体は、対応する銅(Ⅱ)錯体を金属銅で還元することによって形成することができる。例えば、KCuC₂は次のようにして得ることができる。KCl(3.5~4.0モル)とCuCl₂(0.5~1.0モル)を1リットルの水に溶かして過剰のKCl中でKCuC₂を形成させる。次に、粉末銅金属(1.5~2.0モル)を加え、この混合物を3~5時間80~100℃に攪拌・加熱する。得られる溶液はKCuC₂を含有しており、本発明の銅含有マイクロエマルジョンの形成に使用することができる。このエマルジョンをKCN含有マイクロエマルジョンで処理することによってナノサイズのCuCNが生成する。

40

【0024】

還元剤及び擬ハロゲン化物塩

本発明の還元剤は、銅(Ⅱ)を銅(Ⅰ)の酸化状態に変換することができるものである。また、これらは、逆ミセル/マイクロエマルジョンの極性相に可溶性でなければならな

50

い。適切な例としては、アスコルビン酸、その塩及びエステル、二酸化イオウ、亜硫酸及び亜硫酸塩、亜リン酸及びその塩、ヨウ化物塩、シアン化物塩、硫化ジアルキル、並びに還元糖（アルドース及びケトース）、例えばグルコース及びフラクトースがある。好ましい還元剤はアスコルビン酸、亜硫酸、亜硫酸塩、亜リン酸、及び亜リン酸塩である。

【0025】

極性溶媒に可溶性であるアルカリ金属の擬ハロゲン化物のような擬ハロゲン化物塩は第2の逆ミセル/マイクロエマルジョン試料で使用するのに適切である。擬ハロゲン化物塩をナノサイズの液滴中に溶解させる。これらは2つのマイクロエマルジョンを混合すると銅(II)と反応して一時的又は不安定なナノサイズの銅(II)塩を形成し、これが分解して所望のナノサイズの銅(I)化合物を生成する。適切な擬ハロゲン化物塩はNaCN、KCN、KSCN、及びNaOCNである。シアン化物塩が好ましい。

10

【0026】

逆ミセル/マイクロエマルジョン中の擬ハロゲン化物陰イオンのモル濃度が銅の濃度を上回ると、ナノサイズの擬ハロゲン化銅錯体が形成され得る。これらの錯体中では、銅はまだ+1の酸化状態にあるが、陰イオン性化学種の一部である。これらの陰イオンの例は、 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ 、 $[\text{Cu}_2(\text{CN})_3]^-$ 、 $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ 及び $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ である。主となる陰イオンは逆ミセル/マイクロエマルジョン中のCN/Cu(I)のモル比に依存する。CN/Cu(I)モル比は、好ましくは約1より大きく、より好ましくは約1.5～約5.0である。

20

【0027】

エマルジョン系

本発明で有用な逆ミセル及びマイクロエマルジョン系は界面活性剤を、好ましくは補助界面活性剤と共に含み、さらに低又は非極性相及び極性相を含んでいる。このマイクロエマルジョンは、水が極性相である場合それ自体公知の組成物である。幾つかの場合に、簡単な電解質がマイクロエマルジョンの安定性に及ぼす影響が既に研究されているが、これらの研究は一般に本発明に関連する銅(II)塩、又は擬ハロゲン化物塩及び還元剤に関するものではない。また、これらの組成物はナノサイズの銅(I)化合物の製造用として開示されたものではない。下記表に、マイクロエマルジョン系の一般的な組成をまとめて示す。

【0028】

30

【表1】

非極性相	極性相	界面活性剤	補助界面活性剤
炭化水素	水	エトキシ化アルコール	アルコール
炭化水素	水	アルキルポリグルコシド	グリセロールモノエーテル
炭化水素	水	アルキルポリグルコシド	アルコール
環状シリコーン	水	シロキサンポリエーテル	なし

【0029】

表に示されているように、炭化水素を低又は非極性相として使用することができる。適切な例は線状及び枝分れアルカン、例えばヘキサン、イソオクタン、デカン、及びヘキサデカン、シクロパラフィン、例えばシクロヘキサン、並びに芳香族性の高い石油残渣、アルキル化ベンゼン、ポリ芳香族炭化水素、石油留分、及び鉱油の完全な水素化によって生成する混合物である。ヘキサン、シクロヘキサン、デカン、ノニルベンゼン、NALKYLENE（登録商標）500及びWITCO CARNATION（登録商標）70が好ましい。NALKYLENE 500はVista Chemical Companyが販売しているアルキル化ベンゼンの混合物である。WITCO CARNATION 70はCrompton Corporationが販売しているシクロパラフィンの混合物である。

40

【0030】

一般式 $(\text{RR}'\text{SiO})_n$ の環状シロキサン。式中のRとR'は独立にアルキル、シク

50

ロアルキル、及びアリール、例えば、メチル、エチル、フェニル、フェネチル、などであり、 n は3～20である。メチルが最も好ましく、 n は好ましくは4～6である。

【0031】

界面活性剤は別個の疎水性領域と親水性領域を有する分子である。その化学構造により、界面活性剤は非イオン性、陽イオン性、陰イオン性、又は両性イオン性であることができる。非イオン性界面活性剤の一例として、米国ミシガン州MidlandのThe Dow Chemical Companyから入手できるTRITON（登録商標）X-100のようなアルキルフェノールアルコキシラートを挙げることができる。陽イオン性界面活性剤の例としては、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムのようなアルキルアンモニウム塩がある。陰イオン性界面活性剤としては、オルガノスルホン酸及びオルガノスルホコハク酸の金属塩、例えばそれぞれドデシル硫酸ナトリウム（SDS）及びビス（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム（NaAOT）を挙げることができる。両性イオン性界面活性剤の例としては、3-（ジメチルドデシル-アンモニウム）プロパンスルホネート及びセチルトリメチルアンモニウムp-トルエンスルホネートがある。

10

【0032】

界面活性剤の疎水性部分は様々な長さであることができ、例えば8～20個の炭素原子をもち、複数の結合をもっているか、又は2以上の炭化水素鎖からなる。また、オルガノシロキサン基及び/又は有機フルオロ基、及び/又は有機フルオロシロキサン基をもっていなければならない。本発明の逆ミセル及びマイクロエマルジョンを形成するのに有用な好ましい界面活性剤としては、アルコールエトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート、シリコーン系界面活性剤、及びアルキルポリグリコシドがある。

20

【0033】

TRITON X-100のような非イオン性界面活性剤により水すなわち極性相を低又は非極性相中に可溶化するのがうまくいかない場合には、5～10個の炭素原子を有するアルコールのような補助界面活性剤を添加することによって可溶化能を高めることができる。好ましい補助界面活性剤はペンタノール、ヘキサノール、及びオクタノールの単独又はこれらの組合せである。好ましくは、補助界面活性剤対界面活性剤の重量比は約1：5～2：3である。

【0034】

通例、界面活性剤と補助界面活性剤を最初に特定の比で混合してブレンドを形成する。その後このブレンドを低又は非極性相と混合して均一なブレンド溶液を形成する。この溶液中の好ましいブレンド含有量は約5～約30vol%である。低又は非極性相はシクロヘキサン、ヘキサン、ヘキサデカン、イソオクタン、アルキル化ベンゼン、ポリ芳香族炭化水素、線状及び枝分れパラフィン、ナフテン、石油留分、鉱油、及び/又は線状又は環状シロキサンであることができる。

30

【0035】

適切な極性溶媒は、20～25で1Debyeより大きい双極子モーメント及び/又は6より大きい誘電定数（相対誘電率ともいう）を有する水、一価、二価、及び三価のアルコール並びに有機ニトリルである。水が好ましい極性溶媒である。

【0036】

マイクロエマルジョン中で、極性相の液滴のサイズ（液滴の半径「 R_w 」、単位ナノメートル）は極性相対界面活性剤のモル比「 w 」に依存する。例えば、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム逆ミセルの場合、液滴の半径と極性相対界面活性剤のモル比との関係は次式で表される。

40

$$R_w = 0.15(w)$$

(M. Pileni, Handbook of Surface and Colloid Chemistry, chapter 12, CRC Press, (1997))

、

$$R_w = 0.175(w) + 1.5$$

(P. Fletcherら、J. Chemical Society, Faraday

50

Transactions、I、vol. 83 (1987) 985-1006)。
【0037】

好ましくは、極性相対界面活性剤のモル比 w は約30未満、より好ましくは約4～約25、最も好ましくは約6～約12である。幾つかの場合は、極性相液滴の半径が小さい(すなわち、低めの w)ほど、マイクロエマルジョン中に製造されるナノサイズの物質の粒子は小さくなる。しかし、反対の傾向、すなわち w の値の増大と共にナノ物質のサイズが小さくなることを示すデータが公表されている(Pileni、上掲)。他の刊行物(例えば、U. Natrajanら、Langmuir、12(1996)2670～2678、T. Hattónら、Langmuir、9(1993)1241～1253、並びにR. Bagweら、Langmuir、13(1997)6432～6438)は、最終粒径が水と界面活性剤のモル比以外の変量に依存することを報告している。これらの変量としては、反応体の濃度、極性相と非極性相との反応体の初期分布、及び水液滴間の可溶化質交換の動力学がある。ナノサイズの炭酸カルシウム及び硫化モリブデンについては、粒径が w と共に特定の値まで増大し、その後ほぼ一定で留まるか又は低下することが報告されている(K. Kandoriら、J. Colloid Interface Sci.、122(1988)78～82、E. Boakyeら、J. Colloid Interface Sci.、163(1994)120～129参照)。このように、当技術分野では、マイクロエマルジョンの水含有量が変化するときナノサイズの銅(I)化合物の粒径値に対して期待される傾向に関して明確な教示はない。

【0038】

混合及び反応条件

反応体マイクロエマルジョンの混合中は激しい機械的攪拌又は超音波処理が推奨される。一方のマイクロエマルジョンを、例えば添加漏斗若しくはシリンジポンプから、ゆっくり他方に加えることもできるし、又は全てを急激にいっぺんに加えることもできる。添加の順序と方法は、反応混合物の外観並びに得られるナノサイズの生成物のサイズ及びサイズ分布に影響し得る。ナノサイズのCuClの製造の場合、還元剤マイクロエマルジョンを銅(II)含有マイクロエマルジョンにゆっくり加えると、最初は目に見える固体粒子がない無色透明の反応混合物が得られる。ナノサイズのCuCl核は水液滴中に留まり、より大きい目に見える結晶に成長することはない。還元剤を急激に一回で銅(II)に加えると、曇り及び/又は白色固体の沈澱がすぐに観察される。このことは、CuClの核生成と成長が同時に起こり、徐々に加える方法と比較してより大きい粒子の生成が期待され得ることを意味している。

【0039】

同じことが、擬ハロゲン化銅(I)及び擬ハロゲン化銅(pseudohalide cuprate)の生成にも当てはまる。しかし、さらに加えて、擬ハロゲン化銅の生成はマイクロエマルジョンを加える順序にも依存する。ナノサイズの擬ハロゲン化銅錯体を得るには、銅(II)含有マイクロエマルジョンを擬ハロゲン化物含有マイクロエマルジョンに加えて、混合中及び移送の終了時に、擬ハロゲン化物イオン対銅イオンのモル比を1より大きく、好ましくは2より大きく維持する必要がある。

【実施例】

【0040】

以下の実施例で本発明の好ましい実施形態を例示する。以下の実施例は本発明の範囲を限定するものではなく、当業者が本発明を容易に実施できるようにするためのものである。

【0041】

【表 2】

使用する略号のリスト

略号	意味	略号	意味
g	グラム	XRD	X線回折
nm	ナノメートル	HRSEM	高分解能走査型電子顕微鏡
μm	ミクロン (マイクロメートル)	TEM	透過型電子顕微鏡
D_4	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$	FTIR	フーリエ変換赤外分光
mL	ミリリットル	w	水/界面活性剤モル比
d	面間隔	cm^{-1}	波数

10

【0042】

実施例 1

本実施例は、TRITON X-100/n-ヘキサノール/シクロヘキサン/水からなる逆ミセル系でアスコルビン酸を用いた CuCl_2 の還元によるナノサイズの CuCl の調製を例示する。

【0043】

最初に、7.86グラムのTRITON X-100 (F.W. 624) と1.97グラムのn-ヘキサノールの補助界面活性剤対界面活性剤の重量比が約1:4のブレンドを混合した。このブレンドをシクロヘキサンと混合して、0.126MのTRITON X-100を有する100mLのブレンド/油溶液を形成した。0.541グラムの $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (F.W. 170.44) を1.59グラムの水に溶かすことによって CuCl_2 水溶液 (2.0M) を調製した。次いで、 CuCl_2 溶液をブレンド/油溶液に加えることによって、シクロヘキサン中水性 CuCl_2 の逆ミセルを得た。水対界面活性剤のモル比wは7.51であった。

20

【0044】

同様にして、シクロヘキサン中の水性アスコルビン酸の逆ミセルを調製した。すなわち、1.59グラムの水中の0.418グラムのアスコルビン酸 (F.W. 176.12) の溶液 (1.5M) を100mLのTRITON X-100/n-ヘキサノール/シクロヘキサンプレンド/油混合物に加えてw=7.01のマイクロエマルジョンを得た。 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中の水と水のために、2つのマイクロエマルジョンで水/界面活性剤のモル比に小さい差がある。

30

【0045】

CuCl_2 の逆ミセルを大きいビーカー中窒素下室温で機械的に攪拌しながら、アスコルビン酸の逆ミセルを全ていっぺんに加えたところ銅(II)から銅(I)への還元が起こった。白色のコロイド状懸濁液が生成した。これを遠心分離して固体を回収した。

【0046】

XRDにより、この白色の生成物が CuCl であることが示された。最も強い反射は $d = 3.109$ 、 2.697 、 1.910 、及び 1.631 オングストロームにあった。ナノサイズとミクロンサイズの両方の結晶がHRSEMで観察された。ナノサイズのものは $500 \sim 600 \text{ nm}$ であった。

40

【0047】

実施例 2

この実施例はシリコンマイクロエマルジョン中におけるナノサイズの $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ の合成を例示する。

【0048】

第1のマイクロエマルジョンは、機械的に攪拌しながら、 CuCl_2 の水溶液を環状 D_4 (65g) とSILWET (登録商標) L-7622 (30g) の混合物に加えることによって調製した。この CuCl_2 溶液は、1.704gの $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を5gの脱イオン水に溶かすことによって作成した。第2のマイクロエマルジョンは、環状 D_4 (65g)、SILWET L-7622 (30g)、KCN (1.3g) 及び脱イオン水 (

50

5 g) を用いて同様に調製した。S I L W E T L - 7 6 2 2 界面活性剤ポリエーテルペンダント基当たりの当量重量に基づいて、水対界面活性剤のモル比 w は 1 1 . 4 6 であった。

【 0 0 4 9 】

大きいビーカー中窒素雰囲気下室温で K C N - シリコンマイクロエマルジョンを激しく攪拌しながら C u (I I) - シリコンマイクロエマルジョンをいっぺんに全て加えた。2つのマイクロエマルジョンを混合すると、最初に暗褐色の固体が生成した。反応混合物を約 6 0 ° に暖めると、薄緑色に変わった。遠心分離により固体を分離し、上清のデカンテーションにより固体を回収した。これを先ず水性メタノールで洗浄して K C l とシリコン界面活性剤を溶かし、その後乾燥メタノールで洗浄した後 1 0 0 ° で乾燥した。

10

【 0 0 5 0 】

この固体の X R D パターンはブロードであった。主要な反射が d 間隔 6 . 4 8 1、5 . 8 9 1、4 . 5 6 3、4 . 1 5 2、3 . 9 9 3、3 . 8 4 6、及び 3 . 5 9 2 オングストロームに示されており、 $K_3[Cu (C N)_4]$ に対する標準粉末のファイルデータとよく一致していた。平均粒径 2 4 0 n m であった。F T I R 分光法により、 $2 1 0 8 \text{ cm}^{-1}$ に強い C N バンドが示され、汚染物質としてシリコン界面活性剤が存在することを示していた。銅含有量は 2 1 . 6 7 w t % であった。 $K_3[Cu (C N)_4]$ に対する計算値は 2 2 . 3 0 w t % であった。

【 0 0 5 1 】

実施例 3

20

この実施例は、水 / 界面活性剤モル比が 8 . 5 7 の逆ミセル / マイクロエマルジョン中におけるナノサイズの $K_3[Cu (C N)_4]$ の調製を例示する。

【 0 0 5 2 】

使用した原料の量を次の表に示す。

【 0 0 5 3 】

【表 3】

材料	第 1 のマイクロエマルジョン	第 2 のマイクロエマルジョン
T R I T O N X - 1 0 0、g	8 . 0	8 . 0
n - ヘキサノール、g	2 . 0	2 . 0
シクロヘキサン、g	7 0	7 0
C u C l ₂ · 2 H ₂ O、g	1 . 1 0 8	—
水、g	1 . 9 8 6	1 . 9 8 4
K C N、g	—	0 . 8 4 2

30

【 0 0 5 4 】

第 2 のマイクロエマルジョンを全て一度に第 1 のマイクロエマルジョンに加えると、微細な固体の暗褐色の懸濁液が生成した。室温で混合を続けているうちに混合物の色が薄くなった。約 5 0 ~ 6 0 ° に暖めると、混合物は次第に黄褐色、黄緑色に変わり、そして最後に薄緑色になった。加熱はシクロヘキサンの沸点である 8 0 ° で停止した。

40

【 0 0 5 5 】

固体生成物を遠心分離により回収し、水性メタノールで少なくとも三回洗浄した後、オーブン中 1 0 0 ° で乾燥した。F T I R 分光により、強い C N バンドが $2 1 0 6 \text{ cm}^{-1}$ に示され、回収した固体中に汚染物質として界面活性剤が存在していることが示された。銅含有量は 1 8 . 8 3 w t % であり、一方式から計算される必要な値は 2 2 . 3 0 w t % である。X R D パターンは実施例 3 の生成物で得られたものと一致していた。H R S E M は立方晶の二峰性分布を示した。大きい方の結晶は約 1 マイクロメートルのサイズであり、小さい方は約 2 0 0 ~ 約 6 0 0 ナノメートルであった。

【 0 0 5 6 】

実施例 4

50

この実施例は、シリコーンマイクロエマルジョン中におけるナノサイズのCuClの合成を例示する。

【0057】

第1のマイクロエマルジョンは、機械的に攪拌しながら、塩化銅(II)水溶液(5.02gの水中1.729gのCuCl₂)を環状D₄(62.16g)とSILWET L-7622(31.62g)の混合物に加えることによって調製した。第2のマイクロエマルジョンは、環状D₄(65.16g)、SILWET L-7622(31.08g)、及び1.368gのアスコルビン酸を5.07gの脱イオン水に溶かすことによって作成したアスコルビン酸溶液を用いて同様に調製した。SILWET L-7622のポリエーテルペンダント基当たりの当量重量に基づいて、水対界面活性剤のモル比は11.07であった。

10

【0058】

大きいピーカー中窒素雰囲気下室温でCuCl₂含有シリコーンマイクロエマルジョンを激しく攪拌しながらアスコルビン酸を含有するシリコーンマイクロエマルジョンを一度に全部加えた。2つのマイクロエマルジョンを混合すると、粘度が目に見えるほど増大すると共に微細に分割された白色の固体が生成した。回収した固体はCuClの公知の試料と同じXRDパターンをもっていた。HRSEMは、25~30nmの丸い粒子と100~200nmのこれらの粒子の凝集体を示した。

【0059】

実施例5~8

20

これらの実施例は、添加速度がマイクロエマルジョン反応混合物の外観とこれから得られるナノサイズの固体の粒径とに及ぼす影響を例証する。

【0060】

次の表に、マイクロエマルジョンの反応体ペアの組成とそれぞれの水対界面活性剤のモル比を示す。実施例5と6では、塩化銅(II)マイクロエマルジョン(表中の第1のマイクロエマルジョン)を機械的に攪拌しながらアスコルビン酸マイクロエマルジョン(表中の第2のマイクロエマルジョン)を添加漏斗から滴下した。実施例7と8では、アスコルビン酸マイクロエマルジョンを手操作で急激に塩化銅(II)エマルジョンに加えた。反応はすべて、機械的攪拌機、添加漏斗、及び窒素スパージ管を備えた丸底フラスコで行った。

30

【0061】

【表4】

実施例5のマイクロエマルジョンの組成 (w=7~7.5)		
材料	第1のマイクロエマルジョン	第2のマイクロエマルジョン
TRITON X-100、g	15.72	15.72
n-ヘキサノール、g	3.94	3.94
シクロヘキサン、g	140	140
CuCl ₂ ・2H ₂ O、g	1.082	—
水、g	3.18	3.18
アスコルビン酸、g	—	0.866
水/界面活性剤比	7.51	7.01

40

【0062】

【表 5】

実施例 6 のマイクロエマルジョンの組成 (w=21~22.5)		
材料	第1のマイクロエマルジョン	第2のマイクロエマルジョン
TRITON X-100、g	7.86	7.86
n-ヘキサノール、g	1.97	1.97
シクロヘキサン、g	70	70
CuCl ₂ ・2H ₂ O、g	1.624	—
水、g	4.77	4.77
アスコルビン酸、g	—	1.299
水/界面活性剤比	22.54	21.03

10

【0063】

これらの実験で、アスコルビン酸マイクロエマルジョンの添加中Cu(II)の青色が徐々に放出された。反応混合物は最初無色透明で、固体の沈澱の目に見える兆候はなかった。これらは不透明な瓶に貯蔵した。これは、以前の実験で周囲の光に暴露されると4~6週間後に黄褐色の発色が見られたからである。室温で1ヶ月貯蔵後、実施例5の生成物では懸濁した白色の固体が、実施例6では沈澱した白色の固体が見られた。液体は無色透明のままであった。

【0064】

20

各反応混合物1滴を直接機器のFORMVAR(登録商標)/炭素格子上で蒸発させてTEMを実施した。各実験において最小で200個の粒子を測定した。CuClの平均粒径は実施例5(w=7~7.5)で 2.05 ± 0.56 nm、実施例6(w=21~22.5)で 2.98 ± 0.90 nmであった。

【0065】

【表 6】

実施例 7 のマイクロエマルジョンの組成 (w=14~15)		
材料	第1のマイクロエマルジョン	第2のマイクロエマルジョン
TRITON X-100、g	7.86	7.86
n-ヘキサノール、g	1.97	1.97
シクロヘキサン、g	70	70
CuCl ₂ ・2H ₂ O、g	1.082	—
水、g	3.18	3.18
アスコルビン酸、g	—	0.966
水/界面活性剤比	15.03	14.02

30

【0066】

【表 7】

実施例 8 のマイクロエマルジョンの組成 (w=21~22.5)		
材料	第1のマイクロエマルジョン	第2のマイクロエマルジョン
TRITON X-100、g	7.86	7.86
n-ヘキサノール、g	1.97	1.97
シクロヘキサン、g	70	70
CuCl ₂ ・2H ₂ O、g	1.624	—
水、g	4.77	4.77
アスコルビン酸、g	—	1.299
水/界面活性剤比	22.54	21.03

40

50

【 0 0 6 7 】

実施例 7 と 8 の実験では、漏斗を通してアスコルビン酸マイクロエマルジョンを Cu (II) マイクロエマルジョン中に注いだ。各場合に、青色が放出され、目に見える固体のない無色透明な反応混合物が観察された。不透明な瓶で 1 ヶ月貯蔵後、実施例 7 の生成物は懸濁した白色の固体と無色透明の液体からなっていた。実施例 8 では白色の固体が沈澱した。

【 0 0 6 8 】

T E M は上記と同様にして行った。実施例 7 ($w = 14 \sim 15$) のナノサイズの Cu C l の粒径は 6.67 ± 4.65 nm であり、実施例 8 ($w = 21 \sim 22.5$) は 5.66 ± 1.70 nm であった。実施例 8 の固体の X R D により、Cu C l であることが確認された。Debye - Scherrer 法により X R D パターンから決定した Cu C l の平均粒径は 92 nm であった。

10

【 0 0 6 9 】

本発明は触媒、電子、磁気、及び塗装用途に有用なナノサイズの銅 (I) 化合物、及びその製造方法を提供する。本発明の方法は、銅 (II) 前駆体から望ましいナノサイズの銅 (I) 化合物への選択的な還元を伴う逆ミセル又はマイクロエマルジョンを利用するナノサイズの銅 (I) 化合物の簡単な製造方法を提供する。

【 0 0 7 0 】

特定の好ましい実施形態に関連して本発明を具体的に説明して来たが、当業者には明らかなように、以上の説明に照らして多くの代替、修正、及び変形がある。従って、特許請求の範囲に記載の本発明は、本発明の思想と範囲内に入るかかる代替、修正及び変形を全て包含するものである。

20

フロントページの続き

(72)発明者 オヨン, チ - リン

アメリカ合衆国、12603、ニューヨーク州、ポキプシー、オールド・ミル・ドライブ、5番

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 米国特許第05882779(US, A)

特表平03-503023(JP, A)

特開平06-269684(JP, A)

特開平11-116211(JP, A)

米国特許第05770172(US, A)

I. LISIECKI et al., Control of the shape and the size of copper metallic particles, Journal of Physical Chemistry, 1996, Vol.100, pp.4160-4166

R.N. KELLER et al., Copper(I) chloride, Inorganic Syntheses, 1946, Vol.11, pp.1-4

E.C. STATHIS, Preparation of copper(I) chloride, Chemistry and Industry, London, 1958, p.633

ZOU Bing-Suo et al., Preparation and optical properties of Cu₂O nanoparticles, Chinese Science Bulletin, January 1994, Vol.39, No.1, pp.14-18

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G3/05

C01C3/08