



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202206201 A

(43) 公開日：中華民國 111 (2022) 年 02 月 16 日

(21) 申請案號：110124840 (22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 06 日

(51) Int. Cl. : *B22F1/00 (2006.01)* *C22C1/00 (2006.01)*
B01J35/02 (2006.01) *B82Y30/00 (2011.01)*

(30) 優先權：2020/07/06 日本 2020-116142

(71) 申請人：國立大學法人京都大學 (日本) KYOTO UNIVERSITY (JP)
 日本

(72) 發明人：北川宏 KITAGAWA, HIROSHI (JP)；草田康平 KUSADA, KOHEI (JP)；小林浩和 KOBAYASHI, HIROKAZU (JP)；洞江祐貴 DOKO, YUKI (JP)；張權 ZHANG, QUAN (CN)；岡副真也 OKAZOE, SHINYA (JP)；荒木直樹 ARAKI, NAOKI (JP)；加茂朗 KAMO, HOGARA (JP)；松村晶 MATSUMURA, SYO (JP)；山本知一 YAMAMOTO, TOMOKAZU (JP)；陳春貴 TRAN, XUAN QUY (VN)

(74) 代理人：鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：69 共 128 頁

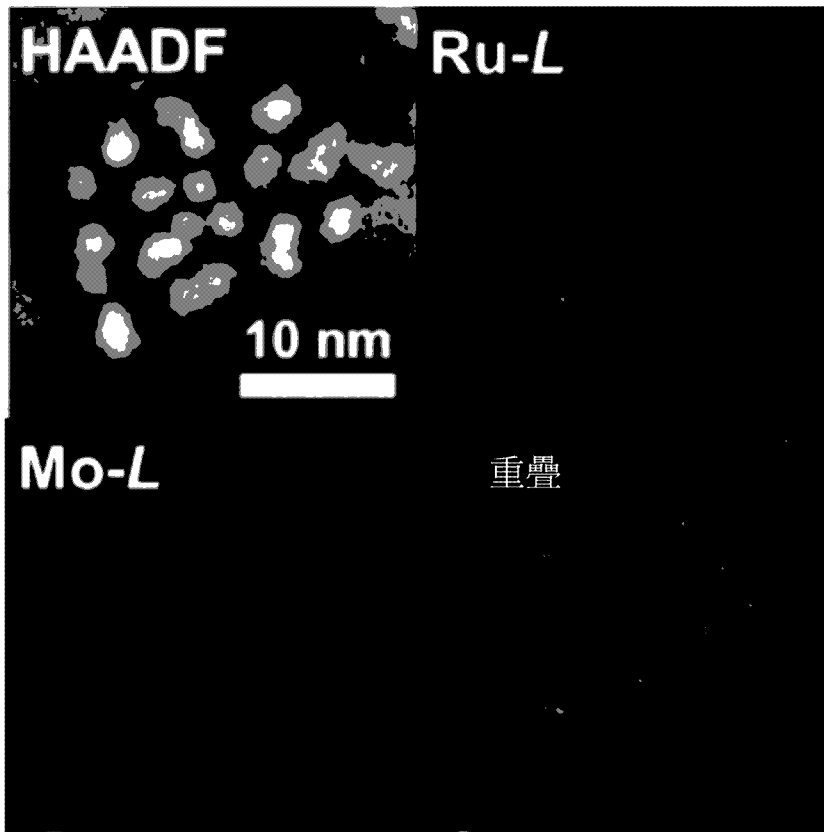
(54) 名稱

合金、合金奈米粒子的聚集體以及觸媒

(57) 摘要

本發明提供一種包含兩種元素、且固溶的均勻性高的新穎的合金。一種合金，包含兩種元素，其中，構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差均為 18 原子%以下。

指定代表圖：



【圖1】



202206201

【發明摘要】

【中文發明名稱】 合金、合金奈米粒子的聚集體以及觸媒

【中文】

本發明提供一種包含兩種元素、且固溶的均勻性高的新穎的合金。一種合金，包含兩種元素，其中，構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差均為 18 原子%以下。

【指定代表圖】 圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 合金、合金奈米粒子的聚集體以及觸媒

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種合金、合金奈米粒子的聚集體以及觸媒。尤其是有關於一種包含兩種元素、且固溶的均勻性高的新穎的合金或合金奈米粒子的聚集體以及包含該些合金或合金奈米粒子的聚集體的觸媒。

【先前技術】

【0002】 已知有將無法以原子水準混合的組合的金屬元素固溶而成的合金、高熵（high entropy）合金奈米粒子（參照專利文獻 1 及非專利文獻 1～非專利文獻 4）。

【0003】 在專利文獻 1 中記載了：藉由製成在 PdRu 中加入了第三元素 M（M=Rh、Ir、Au、Ag、Pt 的至少一種）的多元系固溶體合金微粒子，即便在高溫下長時間使用，觸媒性能亦得到維持。在專利文獻 1 中並未對合金的固溶（或混合）的均勻性作出規定。

【0004】 在非專利文獻 1 中記載了一種高熵合金奈米粒子的製造方法，將五種以上的金屬鹽擔載於碳質材料（碳奈米纖維），並對其施加大電流而急速加熱至 2000 K 以上的高溫，然後進行急速冷卻。在非專利文獻 1 的第三頁右欄中，記載了在五種混合的 PtPdCoNiFe 中，元素組成的偏差為 10% 左右，與偏差超過 50% 的光微影法相比較小。

【0005】 在非專利文獻 2 中記載了一種將石墨烯載體與金屬以機械方式粉化，從而在石墨烯載體上形成高熵合金奈米粒子的製造方法。圖 9 (Fig.9) 所示的 FeCrCoCuNi 奈米粒子的元素組成未顯示出均勻的混合。

【0006】 在非專利文獻 3 中記載了一種對 3d 過渡金屬(第四週期) 的塊體 (bulk) 的高熵合金的靶照射雷射而獲得奈米粒子的製造方法。表 2 (Table 2) 中記載了 CoCrFeMnNi 奈米粒子的組成，但未顯示出混合的均勻性。

【0007】 在非專利文獻 4 中記載了一種使用鉑族元素的有機金屬鹽，藉由 200°C 左右的溶媒熱合成來獲得奈米粒子的製造方法。在 Fig.5 中記載了 PtRhRu 粒子、PtPdIrRhRu 粒子的掃描穿透式電子顯微鏡 (scanning transmission electron microscope , STEM) - 能量分散型 X 射線分析 (EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy)) 。亦稱為 EDX (energy dispersive X-Ray analysis)) 圖像，但根據圖像未讀取到原子水準的混合的均勻性。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0008】 [專利文獻 1]WO2017/150596

[非專利文獻]

【0009】 [非專利文獻 1]科學 (Science) (2018) 359 , 1489-1494

[非專利文獻 2]科學報告 (SCIENTIFIC REPORTS) (2018)

8 : 8737

[非專利文獻 3]英國皇家化學學會進展 (Royal Society of Chemistry Advances , RSC adv.) (2019) 9 , 18547-18558

[非專利文獻 4]先進功能材料 (Advanced Functional Materials , Adv.Funct.Mater.) (2019) 1905933

【發明內容】

【0010】 [發明所欲解決之課題]

在非專利文獻 4 的第 6 頁的左下部分，記載了所獲得的奈米粒子在直至 700 K (427°C) 下穩定。特別是自 800 K 起出現相當於六方密積 (hexagonal close-packed , hcp) 的 X 射線繞射 (X-ray diffraction , XRD) 圖案，此暗示顯現出 hcp 的富 Ru 的相。另一方面，記載了面心立方 (face-centered cubic , fcc) 的各波峰位置幾乎無變化。若在最初形成了均勻的合金而主要析出 Ru 的情況下，如表 S1 (Table S1) 所示，Ru 的原子半徑比其他原子小，因此其晶格常數依照魏加氏定律 (Vegard's law) 而膨脹。另外，在 Fig.S16 中示出了熔點與微晶尺寸的關係性，Ru 為單金屬且在 2 nm 以下。據此，在最初，微晶大的 fcc 的合金與富 Ru 的小粒子不均勻地析出，但由於其結晶小，故在非專利文獻 4 中視為在 XRD 中形成了均勻的 fcc 的合金。若對奈米粒子進行加熱，則小的 hcp 的粒子粗大化，在 XRD 中出現明顯的波峰，但 fcc 的波峰位置不變，因此認為其金屬組成比幾乎無變化 (Ru 不自合金析出而是作為其他粒子存在)。即，認為在非專利文獻 4 中獲得的奈米粒子的混合並不均勻。

再者，在溶媒熱合成的情況下，對密閉的小瓶逐漸加熱，因此自容易分解及/或還原的金屬開始逐漸反應，還原速度根據各金屬而不同，因此認為難以形成均勻的合金。

【0011】 如上所述，在將無法以原子水準混合的組合的金屬元素固溶而成的合金、高熵合金奈米粒子中，就固溶的均勻性而言有改善的餘地。

本發明所欲解決的課題是提供一種包含兩種元素、且固溶的均勻性高的新穎的合金。

[解決課題之手段]

【0012】 在本發明中，發現了一種固溶的均勻性顯著高而達到以往並不知曉的程度的新穎的合金，從而解決了所述課題。此種合金在作為塊狀（塊體（bulk））或粒子的聚集體（粉體）而在宏觀上觀察時，即便平均組成與以往的合金相同，但就固溶的均勻性高的方面而言是物性完全不同的新穎的合金。

以下記載作為用於解決所述課題的具體手段的本發明的結構及本發明的較佳結構。

【0013】 [1] 一種合金，包含兩種元素，其中，

構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差均為 18 原子% 以下。

[2] 如[1]所述的合金，其中，構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差均為 15 原子%以下。

[3] 如[1]或[2]所述的合金，其中，構成合金的元素包含在相

平衡狀態圖中不固溶的元素的組合。

[4] 如[1]~[3]中任一項所述的合金，其中，構成合金的元素包含選自由鉑族 (Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)、Ag、Au、Cd、Hg、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Mo、W、Tc、Re、3d 金屬 (Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)、Ga、Ge、As、B、Al、C、Si、N、P、Y、Zr、Nb、鑷系元素、Hf 及 Ta 所組成的群組中的兩種。

[5] 如[1]~[4]中任一項所述的合金，其中，構成合金的元素包含選自由 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Ag、Au、Ni 所組成的群組中的至少一種。

[6] 如[1]~[5]中任一項所述的合金，其中，在將 i 設為 1 或 2、構成合金的各 i 元素在合金內的平均組成爲 c_i 原子%的情況下，各元素在合金內的分佈的標準偏差均使用下述式 1 所表示的 s_i 而爲 $2.5 \times s_i \times 100$ 原子%以下。

[數 1]

式 1

$$s_i = \sqrt{\frac{c_i(100 - c_i)}{N}}$$

(式 1 中， s_i 表示要測量的微小體積 1 nm^3 中的組成分佈相對於各元素 i 的標準偏差， N 表示每一要測量的微小體積 1 nm^3 中的

原子數。)

[7] 如[1]~[6]中任一項所述的合金，其中，構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差為合金內的該元素的組成比例的40%以下。

[8] 如[1]~[7]中任一項所述的合金，其為平均粒徑 0.5 nm~30 nm 的奈米粒子。

[9] 如[8]所述的合金，其為奈米粒子的聚集體。

[10] 如[8]所述的合金，其中，奈米粒子擔載於載體。

[11] 如[10]所述的合金，其中，載體為非碳材料載體或粒子狀碳載體。

[12] 一種合金奈米粒子的聚集體，包含 98 個數%以上的如[8]所述的合金。

[13] 一種觸媒，包含如[1]~[11]中任一項所述的合金、或如[12]所述的合金奈米粒子的聚集體。

[發明的效果]

【0014】 根據本發明，可提供一種包含兩種元素、且固溶的均勻性高的新穎的合金。

【圖式簡單說明】

【0015】

圖 1 是實施例 3 中所獲得的合金的高角度環狀暗視野 (High-angle Annular Dark Field; HAADF) STEM 像及能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖。

圖 2 是實施例 4 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 3 的 (A) 是表示圖 2 的箭頭的部分中各位置 (距 0.00 nm 的位置的距離。在以後的圖表中亦相同) 的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 3 的 (B) 是表示圖 2 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 4 是實施例 2~實施例 5 中所獲得的合金等的能量粉末 X 射線繞射 (XRD 或 PXR (Powder X-ray Diffraction)) 圖案。

圖 5 是實施例 2~實施例 5 中所獲得的合金等的穿透電子顯微鏡 (TEM) 照片。

圖 6 是 Mo 與 Ru 的相平衡狀態圖。

圖 7 是實施例 11 中所獲得的合金的 HAADF-STEM 像及能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖。

圖 8 是實施例 11 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 9 的 (A) 是表示圖 8 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 9 的 (B) 是表示圖 8 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 10 是實施例 11 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的另一 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 11 的 (A) 是表示圖 10 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 11 的 (B) 是表示圖 10 的箭頭的部分中

各位置的組成的圖表。

圖 12 是實施例 11 中所獲得的合金等的能量粉末 X 射線繞射 (XRD 或 PXRD) 圖案。

圖 13 是實施例 11 中所獲得的合金的 TEM 照片。

圖 14 是 Ru 與 In 的相平衡狀態圖。

圖 15 是實施例 21 中所獲得的合金的 HAADF-STEM 像及能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖。

圖 16 是實施例 21 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 17 的 (A) 是表示圖 16 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 17 的 (B) 是表示圖 16 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 18 是實施例 21 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的另一 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 19 的 (A) 是表示圖 18 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 19 的 (B) 是表示圖 18 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 20 是實施例 21 中所獲得的合金的能量粉末 X 射線繞射 (XRD 或 PXRD) 圖案。

圖 21 是實施例 21 中所獲得的合金的 TEM 照片。

圖 22 是 Ru 與 Sn 的相平衡狀態圖。

圖 23 是與實施例 21 中所獲得的合金的產生氫反應(hydrogen

evolution reaction, HER) 觸媒活性相關的圖表。

圖 24 是自圖 23 讀取的 0.1 V 與 0.2 V 時的電流密度 (A/g) 的值的條形圖表。

圖 25 是電流密度為 5 mA/cm² 時的過電壓 (V) 的值的條形圖表。

圖 26 是實施例 22 中所獲得的合金的在能量分散型 X 射線分析 (EDS) 中的 HAADF-STEM 像及圖。

圖 27 是實施例 22 中所獲得的合金的能量粉末 X 射線繞射 (XRD 或 PXRD) 圖案。

圖 28 是實施例 22 中所獲得的合金的 TEM 照片。

圖 29 是實施例 31 中所獲得的合金的 HAADF-STEM 像及能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖。

圖 30 是實施例 31 中所獲得的合金的能量粉末 X 射線繞射 (XRD 或 PXRD) 圖案。

圖 31 是實施例 31 中所獲得的合金的 TEM 照片。

圖 32 是實施例 43 中所獲得的合金的 HAADF-STEM 像及能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖。

圖 33 的 (A) 是實施例 43 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。圖 33 的 (B) 是表示圖 33 的 (A) 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。

圖 34 是實施例 43 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的另一

EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 35 的 (A) 是表示圖 34 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 35 的 (B) 是表示圖 34 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 36 是實施例 41 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用圖 36 掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 37 的 (A) 是表示圖 36 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 37 的 (B) 是表示圖 36 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 38 是實施例 41~實施例 45 中所獲得的合金的能量粉末 X 射線繞射 (XRD 或 PXRD) 圖案。

圖 39 是實施例 41~實施例 45 中所獲得的合金的 TEM 照片。

圖 40 是 Rh 與 Ir 的相平衡狀態圖。

圖 41 (A) 是與實施例 43 中所獲得的合金等的 HER 觸媒活性相關的圖表。圖 41 (B) 是與實施例 43 中所獲得的合金的第一次~第四次的 HER 觸媒活性相關的圖表。

圖 42 是實施例 51 中所獲得的合金的 HAADF-STEM 像及能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖。

圖 43 的 (A) 是實施例 51 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。圖 43 的 (B) 是表示圖 43 的 (A) 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。

圖 44 是實施例 51 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的另一 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 45 的 (A) 是表示圖 44 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 45 的 (B) 是表示圖 44 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 46 是實施例 52 中所獲得的合金的 HAADF-STEM 像及能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖。

圖 47 的 (A) 是實施例 52 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。圖 47 的 (B) 是表示圖 47 的 (A) 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。

圖 48 是實施例 52 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的另一 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 49 的 (A) 是表示圖 48 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 49 的 (B) 是表示圖 48 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 50 是實施例 51 及實施例 52 中所獲得的合金等的能量粉末 X 射線繞射 (XRD 或 PXRD) 圖案。

圖 51 的 (A) 是實施例 51 中所獲得的合金的 TEM 照片。圖 51 的 (B) 是實施例 52 中所獲得的合金的 TEM 照片。

圖 52 是 Pt 與 Ru 的相平衡狀態圖。

圖 53 的 (A) 是與使用 0.1 M 的 KOH 水溶液作為電解液時

的、實施例 51 及實施例 52 中所獲得的合金等的產生氫反應(HER)觸媒活性相關的圖表。圖 53 的 (B) 是與使用 1 M 的 KOH 水溶液作為電解液時的、實施例 51 及實施例 52 中所獲得的合金等的產生氫反應 (HER) 觸媒活性的圖表。

圖 54 是實施例 61 中所獲得的合金的 HAADF-STEM 像及能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖。

圖 55 是實施例 61 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 56 的 (A) 是表示圖 55 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 56 的 (B) 是表示圖 55 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 57 是實施例 62 中所獲得的合金的 HAADF-STEM 像及能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖。

圖 58 的 (A) 是實施例 62 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。圖 58 的 (B) 是表示圖 58 的 (A) 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。

圖 59 是實施例 62 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的另一 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 60 的 (A) 是表示圖 59 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 60 的 (B) 是表示圖 59 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 61 是實施例 61 及實施例 62 中所獲得的合金等的能量粉末 X 射線繞射 (XRD 或 PXRD) 圖案。

圖 62 的 (A) 是實施例 61 中所獲得的合金的 TEM 照片。圖 62 的 (B) 是實施例 62 中所獲得的合金的 TEM 照片。

圖 64 是 Ir 與 Ru 的相平衡狀態圖。

圖 64 是與實施例 61 及實施例 62 中所獲得的合金等的產生氫反應 (HER) 觸媒活性相關的圖表。

圖 65 是實施例 71 中所獲得的合金的能量分散型 X 射線分析 (EDS) 中的 HAADF 像及圖。

圖 66 的 (A) 是實施例 71 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。圖 66 的 (B) 是表示圖 66 的 (A) 的線段的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。

圖 67 是實施例 71 中所獲得的合金等的能量粉末 X 射線繞射 (XRD 或 PXRD) 圖案。

圖 68 是比較 101 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 69 的 (A) 是表示圖 68 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 69 的 (B) 是表示圖 68 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

【實施方式】

【0016】 以下，對本發明進行詳細說明。以下記載的構成要件的

說明有時基於代表性的實施方式或具體例來進行，但本發明並不限定於此種實施方式。再者，在本說明書中，使用「～」表示的數值範圍是指包含「～」前後所記載的數值作為下限值及上限值的範圍。

【0017】 [合金]

本發明的合金為包含兩種元素的合金，構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差均為 18 原子%以下。

藉由該結構，可提供包含兩種元素、且固溶的均勻性高的新穎的合金。所謂合金的固溶的均勻性，是指表示固溶體的組成分佈均勻至何種程度這一固溶狀態的尺度。

以往，包含多個非固溶性的元素的合金隨著時間經過而逐漸產生金屬分佈的偏向，有時最終產生分相。合金的固溶的均勻性低且標準偏差超過本說明書中規定的範圍的上限值的合金隨著時間經過而有時逐漸產生金屬分佈的偏向，亦有時最終產生分相，與本發明的合金相比，觸媒的性能有時劣化，當在長時間暴露於高溫的環境下使用時，有時壽命短或變得不穩定。

與此相對，本發明的合金經高度均勻化，因此組成的穩定性優異，不易產生分相。因此，本發明的合金較佳為用於要求高耐久性的用途，例如化學反應的觸媒之類的長時間暴露於高溫的環境下的用途。即，若使用本發明的合金，則可製作長壽命的觸媒。

合金更佳為在經加熱的情況下顯示出穩定的結構且物質的均勻性高。合金特佳為例如在加熱至 500 K 以上（較佳為 700 K 以

上，更佳為 900 K 以上）的情況下顯示出穩定的結構且物質的均勻性高。物質的均勻性可藉由原位 XRD (in situ XRD) 或 STEM-EDS 來確認。

另外，合金較佳為構成元素以原子水準混合。具體而言，在以合金奈米粒子的聚集體的形式使用合金的情況下，合金奈米粒子的聚集體較佳為包含 98 質量%以上的本發明的合金。或者，構成合金奈米粒子的聚集體的任意的合金奈米粒子較佳為包含兩種元素作為構成元素。另外，在作為包含大量合金奈米粒子的觸媒來使用的情況下，觸媒中所含的合金奈米粒子較佳為包含 98 質量%以上的本發明的合金奈米粒子。或者，觸媒中所含的任意的合金奈米粒子較佳為包含兩種元素作為構成元素。

以下，說明本發明的較佳態樣。

【0018】 <元素>

本發明的合金包含兩種元素。

構成本發明的合金的元素的種類並無特別限制。

【0019】 構成合金的元素可包含在相平衡狀態圖中不固溶的元素的組合，亦可不包含在相平衡狀態圖中不固溶的元素的組合。即，合金可為無法容易地形成固溶體的元素的組合，亦可為能夠容易地形成固溶體的元素的組合（例如 PtRu、IrRu 等）。相平衡狀態圖亦可稱為相圖、狀態圖、合金狀態圖等，且可使用與該些類似的所有圖來作為本說明書中的相平衡狀態圖。

【0020】 根據本發明，可使用多種多樣的元素來提供一種固溶的

均勻性高的新穎的合金。因此，構成合金的元素較佳為包含在相平衡狀態圖中不固溶的元素的組合。

所謂在相平衡狀態圖中不固溶的元素的組合，是指在 1000 °C、壓力為 1 atm（常壓）的情況下具有 30 原子%以上的不混合區域的組合。

【0021】 構成合金的元素更佳為包含在二元的相平衡狀態圖中不固溶的兩種元素。作為在二元的相平衡狀態圖中不固溶的元素的組合，可列舉：PdRu、AuIr、AgRh、AuRh、AuRu、CuRu、CuIr、AgCu、FeCu、AgIr、AgRu、MoRu、RhC、RuN、RuSn、PdOs、CuOs、AgOs、AuOs、CuRh、IrRh、IrPd、AgPt、AuPt、其他貴金屬與貴金屬以外的大部分金屬的組合等。

尤其是以在該混合比下在相平衡狀態圖中彼此不固溶的混合比包含構成合金的兩種元素的態樣亦為較佳的一態樣。

關於二元的相平衡狀態圖未知的元素的組合，只要是在 1000 °C、壓力為 1 ~ atm 的情況下具有 30 原子%以上的不混合區域的組合，則亦包含於在相平衡狀態圖中不固溶的元素的組合中。

【0022】 作為構成合金的元素，較佳為包含具有耐氧化性的金屬。所謂具有耐氧化性的金屬是指貴金屬、Ni 等以 50 nm 以下的粒徑保持金屬狀態（可確認 fcc、體心立方（body-centered cubic，bcc）、hcp 等金屬結構）的金屬。

【0023】 本發明的合金較佳為包含選自由鉑族（Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt）、Ag、Au、Cd、Hg、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Mo、W、

Tc、Re、3d 金屬 (Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)、Ga、Ge、As、H、B、Al、C、Si、N、P、Y、Zr、Nb、鑼系元素、Hf 及 Ta 所組成的群組中的至少三種。

本發明的合金更佳為構成合金的元素包含選自由鉑族 (Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)、Ag、Au、Cd、Hg、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Mo、W、Tc、Re、3d 金屬 (Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)、Ga、Ge、As、B、Al、C、Si、N、P、鑼系元素所組成的群組中的兩種。

該些中，構成合金的元素特佳為包含選自由鉑族 (Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)、Ag、Au、In、Tl、Sn、Mo、W、Re、3d 金屬 (Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)、B、C、N、鑼系元素所組成的群組中的兩種。

構成合金的元素進而更佳為包含選自由 Ru、Rh、Ir、Pt、In、Sn、Fe、N 所組成的群組中的兩種。

【0024】 另一方面，構成合金的元素較佳為包含選自由鉑族 (Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)、Ag、Au、Ni 所組成的群組中的至少一種，更佳為包含兩種。另外，進而更佳為包含選自由 Ru、Rh、Ir、Pt、Ag、Au、Ni 所組成的群組中的至少一種，進而特佳為包含兩種。

【0025】 合金的晶體結構並無特別限制。根據合金的組成及整體的平均價電子數等，合金可為 fcc (面心立方晶格)、hcp (六方密積晶格)、bcc (體心立方晶格) 等晶體結構。本發明的一個較佳實施方式的合金 (粒子) 為 fcc 結構或 hcp 結構的固溶體。

但是，在合金成為有序合金的情況（即，具有有序相的情況）、形成非晶結構的情況或者形成金屬間化合物的情況下，可保持上述結構以外的結構。再者，在將原子半徑或電負度大不相同的元素混合的情況下，有時會形成金屬間化合物。在金屬間化合物的情況下，不會成為無規的原子配置，而是成為有序合金。在構成合金的元素內的兩種元素的組合中，可列舉至少一組為 RhC、PdB、貴金屬與過渡金屬的組合的一部分的情況；RuSn 等貴金屬與典型金屬的組合的一部分的情況等。但是，在構成元素多的有序合金的情況下，有序合金中的原子位點可由特定的多個元素無規地構成。例如，可在原子半徑大的元素的原子位點無規地配置原子半徑大的元素，在原子半徑小的元素的原子位點無規地配置原子半徑小的元素。

在鉑族的六種元素中，fcc（面心立方晶格）為 Rh、Pd、Ir、Pt 四種，hcp（六方密積晶格）為 Os 與 Ru 兩種。本發明的一個較佳實施方式的合金（粒子）為包含鉑族元素的 fcc 結構的固溶體。本發明的另一較佳實施形態的合金為包含鉑族元素的 hcp 結構的固溶體。即便在使用鉑族的六種元素的情況下，fcc 結構的比例亦可如原來的比例般變高，且 hcp 結構的比例亦可變高。

【0026】 本發明的合金的固溶的均勻性高，為此，較佳為兩種元素均勻地分佈並固溶。此處，所謂「均勻地分佈」是指兩種元素的分佈並無偏向，且是指構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差均為特定的值以下（例如 18 原子%以下）。

進而，較佳為藉由能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖可確認各元素 (原子) 的分佈並無偏向。另外，較佳為根據粉末 X 射線繞射 (XRD) 可確認單一的 fcc 或 hcp 的圖案。再者，例如即便 fcc 與 hcp 共存，只要兩結構的原子間距離相等，則亦認為構成元素在各結構中均勻地分佈。

【0027】 此時，fcc 與 hcp 兩種結構的金屬組成相同，因此原子間距離彼此相等。

(元素的比例)

關於本發明的合金，構成合金的各元素在合金內的比例 (亦稱為組成比例) 並無特別限制。即，本發明的合金的平均組成並無特別限制。

在本發明的一個較佳實施方式中，將合金整體設為 100 原子 % 時的最多元素的比例的上限為 99.9 原子 % 以下、80 原子 % 以下、70 原子 % 以下、60 原子 % 以下、50 原子 % 以下、45 原子 % 以下、40 原子 % 以下、或 35 原子 % 以下。

將合金整體設為 100 原子 % 時的最少元素的比例的下限為 0.1 原子 % 以上、1 原子 % 以上、5 原子 % 以上、9 原子 % 以上、10 原子 % 以上、或 15 原子 % 以上。

另外，原子比率最多的元素較佳為原子比率最少的元素的 1 倍 ~ 500 倍，更佳為 1 倍 ~ 5 倍，進而較佳為 1 倍 ~ 3 倍，特佳為 1 倍 ~ 2 倍，最佳為 1 倍 ~ 1.5 倍。

【0028】 <分佈的標準偏差>

本發明的合金中，構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差均為 18 原子%以下，更佳為 16 原子%以下，特佳為 15 原子%以下，進而較佳為 14 原子%以下，進而更佳為 13 原子%以下，進而更佳為 12 原子%以下，進而特佳為 9.3 原子%以下，最佳為 6.2 原子%以下。

構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差較佳為合金內的該元素的組成比例的 50%以下，更佳為 40%以下，特佳為 30%以下，進而特佳為 20%以下。

【0029】 較佳為構成合金的元素的種類越多，構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差的範圍越低。在構成合金的元素的種類為兩種的情況下，若構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差均為 18 原子%以下，則固溶的均勻性高。

考慮將構成合金的元素為 m 種且均一的 m 元的無序合金分割成某微小體積來進行空間分佈的統計分析的情況。若將合金的平均組成設為 (C_1, C_2, \dots, C_m) 原子%，將微小空間中所含的原子的總數（每一要測量的微小體積中的原子數）設為 N ，則各微小體積中所含的各元素的原子數的統計分佈在無序合金的情況下可以多項分佈來近似。該情況下，組成的波動可藉由分佈的廣度即標準偏差來評價。微小體積的組成分佈相對於各元素 i 的標準偏差 s_i （要測量的微小體積中的組成分佈相對於各元素 i 的標準偏差）可由下述式 1 表示。

[數 2]

式 1

$$s_i = \sqrt{\frac{c_i(100-c_i)}{N}}$$

(式 1 中， s_i 表示要測量的微小體積 1 nm^3 中的組成分佈相對於各元素 i 的標準偏差， N 表示每一要測量的微小體積 1 nm^3 中的原子數。)

另外，此處，考慮到合金奈米粒子的組成的計算精度及空間尺度，微小體積設為 1 nm^3 是妥當的，在晶體性的合金的情況下 N 可藉由使用晶體結構中所含的原子數與晶格常數來計算。

例如，針對某合金（晶格常數為 Pt 程度的 fcc 合金等），若考慮分割為 1 nm^3 左右的微小體積進行測量的情況，則完全無序的無序合金的組成分佈的標準偏差 s_i 如下述表 1 所記載般進行計算（典型的 fcc 的金屬的單位晶格中所含的原子數為 4，晶格常數為 $0.38 \text{ nm} \sim 4 \text{ nm}$ ， 1 nm^3 中所含的原子數 N 為 $60 \sim 70$ 前後。例如， Pt 的單位晶格中所含的原子數為 4，晶格常數為 0.392 nm ，根據 $4 / (0.392 \times 0.392 \times 0.392)$ 得出 $N=66$ 來進行下述表 1 的計算）。

另一方面，一般的合金若為無序合金中的組成波動的 2.5 倍以下，則可謂固溶的均勻性高，較佳為 2.0 倍以下，更佳為 1.5 倍以下。即，本發明的合金在將 i 設為 1 或 2、構成合金的各 i 元素在合金內的平均組成為 c_i 原子%的情況下，各元素在合金內的分

佈較佳為單峰性。另外，該情況下，各元素在合金內的分佈的標準偏差均使用式 1 所表示的 s_i ，且較佳為 $2.5 \times s_i$ 原子%以下，更佳為 $2.0 \times s_i$ 原子%以下，特佳為 $1.5 \times s_i$ 原子%以下。例如，在各 i 元素為等組成的二元系的合金中，各元素在合金內的分佈的標準偏差的較佳範圍如下述表 1 所記載。

[表 1]

m	c_i	s_i	$1.5 \times s_i$	$2 \times s_i$	$2.5 \times s_i$
二元系	50	6.2	9.3	12	16

再者，所述較佳範圍亦可用於等組成的情況以外的合金。例如，在各元素的平均組成為（90 原子%、10 原子%）的合金的情況下，第一個元素或第二個元素在合金內的分佈的標準偏差分別使用 C_1 為 90、 C_2 為 10 時的各 s_i ，且較佳為 $2.5 \times s_i$ 原子%以下，更佳為 $2.0 \times s_i$ 原子%以下，特佳為 $1.5 \times s_i$ 原子%以下。

【0030】 構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差可藉由利用 STEM-EDS 分析的以下方法求出。

藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析（線掃描（line scan））進行元素分析。在多個視野中，選擇存在大量粒子的視野，較佳為選擇與周圍的粒子適度離開距離從而粒子彼此不重疊且粒徑為平均尺寸的粒子。變異數等可設為自多個測定點算出的資料的平均。另外，可亦調查大小的依存性而設為平均值，但（能夠）將平均尺寸的粒子用作代表點。關於用作代表點

的粒子，可在求出自多個測定點算出的各測定點的平均組成後，使用該些中的與藉由利用 XRF 的元素分析求出的組成最接近的粒子、或者與將原料溶液混合而成的混合溶液中的各元素的投入組成最接近的粒子。線分析的分析手法是在特定的測定點的視野中選擇一個或多個粒子並沿箭頭方向進行分析，但在任意地選擇其他一個或多個粒子進行分析時亦可獲得大致相同的結果，即便箭頭的方向、粒子的形狀、粒子尺寸不同亦可獲得同質的結果。因此，可認為，關於構成聚集體的任意的合金奈米粒子，可獲得大致相同的結果。

在某視野中，針對較合金（例如奈米粒子的形狀）的粒徑長的範圍，調整進行線分析的範圍（位置）。就對遍及粒子整體而均勻的情況進行確認的觀點而言，進行線分析的範圍較佳設為橫切所選擇的一個或多個粒子的整體的範圍。即，較佳為進行線分析的範圍的端部兩點均為粒子外周上或不存在粒子的部位而非粒子內部。進行線分析的範圍更佳為橫切粒子的盡可能長的部分，例如在橫切一個粒子的整體的情況下，更佳為橫切該粒子的長軸（包含粒子外周中距離最長的兩點的線段）。

針對長度為原子的面間隔或晶格常數程度的每個位置分別測定計數數量。例如，測定點間隔（位置間隔）較佳為 0.5 nm 以下，更佳為 0.30 nm 以下，特佳為 0.25 nm 以下。

就提高精度的觀點而言，較佳為特性 X 射線波峰的積分計數數量為 400 個計數以上。若計數低，則會產生標準偏差被估算得

大的問題。在重覆進行特定區域的掃描的情況下，可藉由增加測定次數或測定時間來增加計數數量。

背景計數根據測定而不同。根據明顯不存在作為樣本的元素的部分的積分計數來計算背景計數，並決定背景臨限值。

設為在計數數量超過背景臨限值的位置部分存在各元素，基於計數數量求出各位置的各元素的比例（組成）。

針對計數數量超過背景臨限值的位置部分的組成，使用通常的算術平均值求出平均組成及標準偏差。

在根據元素圖進行構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差的情況下，亦可進行二維（two-dimensional，2D）分析。可對 STEM 資料設定畫素。

較佳為與合金的粒徑對應地調整一維（one-dimensional，1D）分析（線分析）中的測定點間隔、2D 分析中的畫素的尺寸。

【0031】 <合金的形狀>

本發明的合金的形狀可為塊狀（塊體）、粒子狀或粒子的聚集體（粉體），並無特別限定，但較佳為粒子狀（微粒子），更佳為合金奈米粒子。

在本發明的合金為粒子狀或粒子的聚集體（粉體）的情況下，各粒子均成為與界面相接的狀態。

所謂合金奈米粒子是指平均粒徑小於 1000 nm 的粒子。

合金奈米粒子的形狀可列舉球狀、橢圓體狀、方筒狀、圓筒狀、立方體、長方體、鱗片狀等各種形狀，較佳為球狀或橢圓體

狀。

合金奈米粒子的平均粒徑較佳為 0.5 nm~50 nm，更佳為 0.5 nm~30 nm，進而較佳為 0.5 nm~20 nm。合金奈米粒子的平均粒徑例如可藉由利用穿透式電子顯微鏡（TEM）進行的直接觀察並作為算術平均值來算出。所述合金奈米粒子的平均粒徑為合金的平均粒徑，在擔載於載體的情況下，為載體以外的合金部分的平均粒徑。

合金奈米粒子的粒徑分佈較佳為平均粒徑 ± 0.1 nm~15 nm，且較佳為平均粒徑 ± 0.3 nm~15 nm，更佳為平均粒徑 ± 1.0 nm~10 nm。

【0032】 本發明的合金可為合金奈米粒子的聚集體的形狀，亦可為擔載於載體的形狀。

【0033】 （合金奈米粒子的聚集體）

所謂合金奈米粒子的聚集體是指作為合金奈米粒子的合金大量聚集而成的粉體。

例如，合金奈米粒子的聚集體較佳為實質上不含載體等，或者較佳為不擔載於載體。

合金奈米粒子的聚集體可包含聚合物等保護劑。

另外，合金奈米粒子的聚集體可在各合金奈米粒子的表面具有氧化物被膜等。

合金奈米粒子的聚集體除了包含本發明的合金（合金奈米粒子）以外，亦可包含雜質粒子。但是，合金奈米粒子的聚集體較

佳為包含 90 個數%以上的本發明的合金，更佳為包含 98 個數%以上，特佳為包含 99 個數%以上，進而特佳為包含 100 個數%。

合金奈米粒子的聚集體除了包含用於製造的化合物中所含的兩種元素已全部固溶的合金奈米粒子以外，亦可包含用於製造的化合物中所含的兩種元素中僅一部分元素固溶的合金奈米粒子。但是，較佳為同種類元素已固溶的合金奈米粒子的比例高。在構成合金奈米粒子的聚集體的合金奈米粒子中，較佳為包含 90 個數%以上的包含兩種元素的全部作為構成元素的合金奈米粒子，更佳為包含 98 個數%以上，特佳為包含 99 個數%以上，進而特佳為包含 100 個數%。

合金奈米粒子的聚集體中所含的各粒子的比例是在對合金奈米粒子的聚集體的一部分進行觀察而得的視野的範圍內求出。例如，在對合金奈米粒子的聚集體的一部分進行觀察而得的某視野的範圍內，在構成合金奈米粒子的聚集體的合金奈米粒子中，較佳為以所述範圍包含含有五種以上的元素的全部作為構成元素的合金奈米粒子。但是，合金奈米粒子的聚集體中所含的各粒子的比例更佳為作為對合金奈米粒子的聚集體的一部分進行觀察而得的多個視野的範圍內的平均值來求出。

【0034】（載體）

載體並無特別限制。

所使用的載體雖無特別限制，但具體而言可列舉氧化物類、氮化物類、碳化物類、單體碳、單體金屬等作為載體。

作為用於載體的氧化物類，可列舉：二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈾、二氧化鈦、二氧化鋯、氧化鋮等氧化物；二氧化矽-氧化鋁、二氧化鈦-二氧化鋯、二氧化鈾-二氧化鋯、鈦酸鋁等複合氧化物等。

作為單體碳，可列舉：活性碳、碳黑、石墨、碳奈米管、活性碳纖維等。

作為氮化物類，可列舉：氮化硼、氮化矽、氮化鎵、氮化銮、氮化鋁、氮化鋯、氮化鈾、氮化鎢、氮化鉬、氮化鈦、氮化鋮。

作為碳化物類，可列舉：碳化矽、碳化鎵、碳化銮、碳化鋁、碳化鋯、碳化鈾、碳化鎢、碳化鉬、碳化鈦、碳化鋮、碳化硼。

作為單體金屬，可列舉：鐵、銅、鋁等純金屬及不鏽鋼等合金。

在本發明中，載體較佳為非碳纖維載體或非石墨烯載體，更佳為非碳材料載體（包含單體碳的材料以外的材料）或粒子狀碳載體，就在高溫氧化環境中載體不會燃燒的觀點而言，特佳為非碳材料載體，進而特佳為氧化物類載體。作為粒子狀碳載體，可使用活性碳等。

【0035】 <保護劑>

本發明的固溶體可由保護劑（較佳為表面保護劑）被覆。作為保護劑，可列舉：聚乙烯吡咯啉酮（polyvinyl pyrrolidone, PVP）、聚乙二醇（polyethylene glycol, PEG）等聚合物類；油胺等胺類；油酸等羧酸類。

【0036】 <合金的製造方法>

本發明的合金的製造方法較佳為將混合溶液內所含的金屬離子同時還原。將混合溶液內所含的金屬離子同時還原的方法並無特別限制，例如可列舉以下方法。

(1) 對包含構成合金的各元素的化合物的溶液（原料溶液）單獨地進行超音波處理後加以混合的方法。

(2) 在利用流動反應器（flow reactor）的快速反應中，將開始向反應系統中投入化學藥液（還原劑溶液、原料溶液或該些的混合溶液）至投入完成的溫度、流速、壓力嚴格保持為一定的方法。

(3) 在噴霧系統中，將噴霧狀態控制為一定的方法。

在本發明的合金的製造方法中，對包含構成合金的各元素的化合物的溶液（原料溶液）單獨地進行超音波處理後加以混合。較佳為對還原劑混合混合溶液。更佳為對具備加熱後的充分還原力的還原劑混合混合溶液。

以下，說明合金的製造方法的較佳態樣。

【0037】 （原料溶液的製備）

合金的製造方法較佳為包括單獨地製備包含構成合金的各元素的化合物的溶液（原料溶液）的步驟。

構成合金的各元素被溶解於溶媒中。

作為極性溶媒，可使用：水、醇（甲醇、乙醇、異丙醇等）、多元醇類（乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、甘油等）、聚

醚類（聚乙二醇等）、乙腈、丙酮、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、N-甲基吡咯啉酮等。該些中，較佳為水、醇。

作為無極性溶媒，可使用：己烷、苯、甲苯、二乙醚、氯仿、乙酸乙酯、四氫呋喃（tetrahydrofuran，THF）等。

作為原料溶液，較佳為使用包含金屬元素的水溶性鹽或金屬以外的元素的水溶性鹽的水溶液，但在組合無極性的金屬鹽的情況下，亦可使用包含無極性的金屬鹽的無極性溶媒。

藉由調整包含各元素的化合物的莫耳比，可調整所獲得的合金的各元素的莫耳比。

【0038】 作為水溶性的元素的鹽，可列舉以下的鹽。

鉑族（Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt）、Ag、Au、Cd、Hg、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Mo、W、Tc、Re、3d 金屬（Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn）、Ga、Ge、As、B、Al、C、Si、N、P、Y、Zr、Nb、鑷系元素、Hf 及 Ta 的公知的水溶性鹽（例如硫酸鹽、硝酸鹽、乙酸鹽、氯化物、溴化物、碘化物、氰酸鉀鹽、氰酸鈉鹽、氫氧化物、碳酸鹽等）。

尤其較佳為以下的鹽。

Ru：RuCl₃、RuCl₃·nH₂O、RuBr₃、K₂RuCl₅(NO)等鹵化鈦；硝酸鈦、Ru₃(CO)₁₂、Ru(NO)(NO₃)_a(OH)_b、Ru(acac)₃等。

Rh：乙酸銻、硝酸銻、氯化銻（RhCl₃）、RhCl₃·3H₂O等。

Pd：K₂PdCl₄、Na₂PdCl₄、K₂PdBr₄、Na₂PdBr₄、硝酸鈰等。

Os：OsCl₃、OsBr₃等鹵化銻等。

Ir：氯化銱、乙醯乙酸銱、(acac；acac 系較佳為溶解於無極性溶媒中)、銱氰酸鉀、銱酸鉀、 H_2IrCl_6 等。

Pt： K_2PtCl_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{K}_2\text{PtCl}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 、 Na_2PtCl_6 、 H_2PtCl_6 、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 等。

Au： AuCl_3 、 HAuCl_4 、 $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ 、 $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ 、 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 、 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ 、 AuBr_3 、 HAuBr_4 等。

Ag： AgNO_3 、 $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ 等。

In： $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等。

Sn： $\text{SnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sn}(\text{ethyhex})_2$ 等。

Mo： $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 等。

Cu： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuSO_4 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 CuCO_3 、 CuCl 、 CuCl_2 等。

Fe： $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 等。

B： BH_3 等。

N： $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_a(\text{OH})_b$ 、氨、硝酸、肼等。

【0039】（單獨的超音波處理）

合金的製造方法較佳包括對包含構成合金的各元素的化合物的溶液（原料溶液）單獨地進行超音波處理的步驟。藉由對原料溶液單獨地進行超音波處理，與對包含構成合金的各元素的化合物全部混合而成的溶液彙總進行超音波處理的情況相比，可獲得固溶的均勻性顯著高的合金。

就抑制包含各元素的化合物因光而還原的觀點而言，超音波

處理較佳為遮光進行。另外，就抑制金屬鹽因熱而還原的觀點而言，超音波處理較佳為在冰浴等低溫下進行。

進行單獨的超音波處理的效果、超音波處理時的遮光及溫度所帶來的效果有時會根據構成合金的各元素的種類或原料溶液的種類等而不同。因此，根據構成合金的各元素的種類及原料溶液的種類等，固溶的均勻性藉由該些步驟而提高的程度有時不同。

但是，只要有能夠以與單獨地進行超音波處理時相同的速度均勻且單獨地製備原料溶液的方法，則可使用該方法來代替對原料溶液單獨地進行超音波處理的步驟。

【0040】（還原劑的製備）

在合金的製造方法中，較佳為包括製備還原劑的步驟。

還原劑較佳為液體還原劑。

作為液體還原劑，例如可列舉：乙二醇、甘油、二乙二醇、三乙二醇等多元醇；或高壓下的甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇等低級醇；或高壓下的含水乙醇等含水醇等； BH_3 的 THF 溶液（THF 錯合物）；或胼、 NaBH_4 溶液、萘基鈉（sodium naphthalenide）溶液等。另外，亦可使用構成合金的各元素作為還原劑。例如，可使用 BH_3 的 THF 溶液（THF 錯合物）作為還原劑，來形成包含 B 元素的合金。

在使用後述的流動裝置、在加壓下進行混合及加熱的情況下，可較佳地使用低沸點的還原劑。作為較佳的還原劑的低級醇的沸點為室溫至 130°C 左右，更佳為 $40^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 左右，進而較佳

為 60°C ~ 100°C 左右。該些還原劑在常壓下沸點低，因此難以將包含構成合金的各元素的化合物（金屬化合物等）還原來形成包含在相平衡狀態圖中不固溶的金屬的合金。可藉由在加壓下以高溫進行反應而獲得還原性，從而作為用以獲得包含在相平衡狀態圖中不固溶的金屬的合金的還原劑發揮功能。

為了將包含構成合金的各元素的化合物（較佳為水溶性鹽）還原，使用 1 當量以上、較佳為過量的還原劑。

【0041】（混合）

在合金的製造方法中，較佳為包括將進行了單獨的超音波處理的原料溶液混合而製成混合溶液的步驟。

較佳為在對混合溶液進行加熱之前或進行加熱時，在原料溶液中混合還原劑。

在合金的製造方法中，較佳為包括使混合溶液進行加熱反應的步驟。

加熱時的反應時間可設為 1 分鐘 ~ 12 小時左右。

加熱較佳為在攪拌下進行。

加熱時的反應溫度較佳為 170°C ~ 300°C 左右，更佳為 180°C ~ 250°C 左右。另外，在使用 NaBH₄ 等還原劑的情況下，可在室溫下使用，亦可冷卻使用。

【0042】混合或加熱的方法並無特別限制，例如，可對還原劑與混合溶液的一者或兩者進行加熱，再將該些混合。

另外，在合金的製造方法中，較佳為包括對還原劑進行加熱

的步驟，且較佳為在藉由該步驟而經加熱的還原劑中混合原料溶液來進行加熱反應。例如，可將還原劑加熱，再利用泵（注射泵（syringe pump））滴加混合溶液、或者利用噴霧裝置進行噴霧來混合。

或者，亦可將三種以上的經過單獨的超音波處理的原料溶液與還原劑的溶液供給至反應容器中，使用在加壓下使該些溶液進行加熱反應的流動裝置（流動反應器），進行混合及加熱。

在利用流動裝置進行加壓的情況下，原料溶液與還原劑的溶液的壓力各自為 0.1 MPa~10 MPa 左右，較佳為 0.2 MPa~9 MPa 左右。另外，反應容器內的壓力為 0.1 MPa~10 MPa 左右，較佳為 0.2 MPa~9 MPa 左右。加壓時的反應容器的溫度（反應溫度）為 100°C~400°C 左右，較佳為 150°C~300°C、更佳為 180°C~240°C 左右。

【0043】（合金的分取）

在合金的製造方法中，較佳為包括自加熱反應後的溶液分取沈澱物的步驟。

藉由該步驟，可獲得以固溶狀態包含兩種金屬的合金。

作為分取沈澱物的方法，可列舉：減壓乾燥、離心分離、過濾、沈降、再沈澱、利用粉體分離器（旋風器（cyclone））進行的分離等。

在分取沈澱物之前，較佳為將反應後的溶液放冷或急冷。

【0044】藉由對混合溶液、還原劑或將該些混合而成的反應溶液

加入保護劑，可獲得抑制了凝聚的粒子（較佳為合金奈米粒子）。

在使用保護劑的情況下，在將原料溶液的混合溶液與還原劑混合而成的反應溶液內，以金屬化合物總量的質量比計包含較佳為 0.01 倍～100 倍、更佳為 0.5 倍～50 倍、進而較佳為 1 倍～10 倍的濃度的保護劑。保護劑可包含於原料溶液中，亦可包含於還原劑中，亦可包含於原料溶液與還原劑兩者中。

【0045】 另外，藉由使載體在混合溶液、還原劑或將該些混合而成的反應溶液中共存，可獲得在載體擔載有合金的擔載觸媒。

藉由使載體在反應溶液中共存，可獲得在載體擔載有多元系固溶體的擔載觸媒。在多元系固溶體為微粒子的情況下，藉由在用於製造多元系固溶體微粒子的反應溶液中與載體同時加入保護劑，可獲得抑制了微粒子凝聚的擔載觸媒。

【0046】 另一方面，亦可不在混合溶液、還原劑或將該些混合而成的反應溶液中添加保護劑及載體。藉此，可獲得作為合金奈米粒子的聚集體的合金。

該情況下，藉由將作為合金奈米粒子的聚集體的合金與載體在溶液中、或將粉體彼此在非溶媒系或溶媒系中混合並成形，可獲得在載體擔載有合金的擔載觸媒。在使用了溶媒的情況下，根據需要可在過濾後進行乾燥。

【0047】 [觸媒]

本發明的合金可用作顯示優異性能的觸媒。用作觸媒時的合金的形態並無特別限制。

亦可用作擔載於載體的擔載觸媒。

【0048】 關於本發明的合金作為觸媒顯示優異性能的觸媒反應，並無特別限制，例如可列舉因通常使用含有鉑族元素的觸媒而已知的反應。具體而言，可列舉包括氫化反應的還原反應、脫氫反應、亦包括燃燒的氧化反應、偶合反應等化學反應。另外，藉由利用該些的觸媒性能，可較佳地用於各種製程或裝置等用途。可較佳地利用的用途並無特別限制，例如可列舉：產生氫反應（HER）用觸媒、氫化反應用觸媒、氫氧化反應用觸媒、氧還原反應（oxygen reduction reaction, ORR）用觸媒、產生氧反應（oxygen evolution reaction, OER）用觸媒、氮氧化物（NO_x）還原反應用觸媒、一氧化碳（CO）氧化反應用觸媒、脫氫反應用觸媒、VOC或 VOC 氧化反應用觸媒、廢氣淨化用觸媒、水電解反應用觸媒、氫燃料電池用觸媒等。

[實施例]

【0049】 以下列舉實施例與比較例來更具體地說明本發明。只要不脫離本發明的主旨，則以下的實施例所示的材料、使用量、比例、處理內容、處理順序等可適宜地進行變更。因此，本發明的範圍不應由以下所示的具體例限定性地解釋。

【0050】 [裝置]

在實施例中，使用了以下的裝置。再者，在未特別明確記載的情況下，PXRD 使用了理學（Rigaku）微型福萊斯（Miniflex）600（Cu K α ）。

(i-1) 粉末 X 射線繞射 (Powder X-ray Diffraction , PXRD)

理學 (Rigaku) 微型福萊斯 (Miniflex) 600 (Cu K α)

(i-2) PXRD

布魯克 (Bruker) D8 先進 (ADVANCE) (Cu K α)

(i-3) PXRD

斯普林 (SPring) -8 BL02B2 ($\lambda=0.63 \text{ \AA}$ 、 0.58 \AA)

(i-4) PXRD

斯普林 (SPring) -8 BL15XU ($\lambda=0.43 \text{ \AA}$)

(ii) 掃描穿透電子顯微術中的能量分散型 X 射線光譜
(Energy-dispersive x-ray spectroscopy in scanning transmission
electron microscopy , STEM-EDS) 及 STEM-電子能量損失光譜
(Electron energy-loss spectroscopy , EELS)

捷歐路 (JEOL) JEM-ARM 200CF (加速電壓 (accelerating
voltage) : 120 kV)

(iii) X 射線螢光分析 (X-ray fluorescence analysis , XRF)

螢光 X 射線分析裝置 ZSX 普利默斯 (Primus) IV

【0051】 [實施例 1~實施例 5] : MoRu

< 金屬離子溶液的單獨的超音波處理 >

製備將 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 溶解於油胺 (沸點 350°C) 而成的金屬離子
溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。再者，只要無
特別說明，則超音波處理進行冰冷而在低溫下進行。

製備將 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 溶解於油胺而成的金屬離子溶液，在遮光的

狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

在實施例 1 中，將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液混合，製備在油胺 120 ml 中包含 0.68 mmol 的 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、4.76 mmol 的 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 的金屬離子混合溶液。

同樣地，在實施例 2～實施例 5 中，製備將 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 與 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 的莫耳比變更為 0.2 : 0.8、0.5 : 0.5、0.6 : 0.4、0.8 : 0.2 的金屬離子混合溶液。

【0052】 <合金的製備>

在流通氫氣的狀態下，將金屬離子混合溶液在 330°C 下加熱 2 小時，使來自金屬離子混合溶液的 CO 氣體與氫氣合流後排出。

然後，放冷至室溫。藉由離心分離分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離。

【0053】 <藉由 STEM-EDS 的元素分析>

將所獲得的 MoRu 奈米粒子中、以成為 $\text{Mo}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}$ 的比率的方式製造的實施例 3 的全部 MoRu 粒子的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 1。根據圖 1，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數% 的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對各實施例中所獲得的 MoRu 奈米粒子進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析（線掃描）進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。以下的各實施例及比較例中的線分析的分析手法記載了在特定的測定點的視野中選擇一個或多個粒子並沿箭頭方向進行分析而得的實際資料，但在任意地選擇其他一個或多個粒子進行分析時亦可獲得大致相同的結果，即便箭頭的方向、粒子的形狀、粒子尺寸不同亦可獲得同質的結果。因此，可認為，關於構成聚集體的任意的合金奈米粒子，可獲得大致相同的結果。

在圖 2 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm~0.30 nm 為單位進行實施例 4 中所獲得的 MoRu 奈米粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將圖 2 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 3 的 (A) 及圖 3 的 (B)。求出任意的測定點的平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 2 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0054】 [表 2]

	平均組成	標準偏差
Mo	0.44	0.14
Ru	0.56	0.14

根據表 2 可知，本發明的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高

【0055】 < XRD 分析 >

針對退火前的 MoRu 奈米粒子及原料、以及各實施例中所獲得的 MoRu 奈米粒子的合金等進行了 XRD 分析。將結果示於圖 4。

【0056】 < 藉由 TEM 及 XRF 的元素分析 >

將所獲得的 MoRu 奈米粒子的藉由 TEM 而得的照片示於圖 5。

藉由 XRF 進行了元素分析。其結果，各實施例中所獲得的 MoRu 奈米粒子的組成比如圖 5 所記載。

再者，在圖 6 中示出 Mo 與 Ru 的相平衡狀態圖。

【0057】 [實施例 11]：RuIn

< 金屬離子溶液的單獨的超音波處理 >

製備將 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 溶解於四乙二醇 TEG 而成的金屬離子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解於四乙二醇 TEG 而成的金屬離子溶液，進行 5 分鐘超音波處理。

將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液混合，將包含 0.16 mmol 的 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、0.04 mmol 的 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 TEG 溶液的各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 10 ml。

【0058】 < 合金的製備 >

對包含聚乙烯吡咯啉酮 (PVP) K30 (1.0 mmol; 富士軟片和光純藥股份有限公司製造) 的三乙二醇 100 ml 在氬下以 240°C 進行加熱攪拌。

對該溶液，利用注射泵以 0.2 ml/min 的速度送入 (滴加) 金屬離子混合溶液，在 240°C 下維持 5 分鐘。然後，放冷至室溫。藉由離心分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離。

【0059】 <藉由 STEM-EDS 的元素分析>

將所獲得的全部 $\text{Ru}_{0.8}\text{In}_{0.2}$ (組成為原料比) 奈米粒子的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 7。根據圖 7，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數%的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對各實施例中所獲得的 $\text{Ru}_{0.8}\text{In}_{0.2}$ 奈米粒子進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析 (線掃描) 進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

在圖 8 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm~0.30 nm 為單位進行實施例 11 中所獲得的 RuIn 奈米粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將圖 8 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 9 的 (A) 及圖 9 的 (B)。

求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 3 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0060】 [表 3]

	平均組成	標準偏差
In	0.03	0.05
Ru	0.97	0.05

【0061】 在圖 10 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm～0.30 nm 為單位進行實施例 11 中所獲得的 RuIn 奈米粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將圖 10 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 11 的 (A) 及圖 11 的 (B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 4 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0062】 [表 4]

	平均組成	標準偏差
In	0.05	0.06
Ru	0.95	0.06

根據表 3 及表 4 可知，本發明的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

【0063】 < XRD 分析 >

針對所獲得的 $\text{Ru}_{0.8}\text{In}_{0.2}$ 奈米粒子進行了 XRD 分析。將所獲得的結果示於圖 12。

【0064】 < 藉由 TEM 及 XRF 的元素分析 >

將所獲得的 $\text{Ru}_{0.8}\text{In}_{0.2}$ 奈米粒子的藉由 TEM 而得的照片示於圖 13。

藉由 XRF 進行了元素分析。其結果為 Ru : In=86 原子% : 14 原子%。

再者，在圖 14 中示出 Ru 與 In 的相平衡狀態圖。

【0065】 [實施例 21] : RuSn

< 金屬離子溶液的單獨的超音波處理 >

製備將 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 溶解於四乙二醇 TEG 而成的金屬離子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 $\text{SnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解於四乙二醇 TEG 而成的金屬離子溶液，進行 5 分鐘超音波處理。

將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液混合，將包含 0.16 mmol 的 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、0.04 mmol 的 $\text{SnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 TEG 溶液的各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 10 ml。

【0066】 < 合金的製備 >

對包含聚乙烯吡咯啉酮 (PVP) K30 (1.0 mmol; 富士軟片和光純藥股份有限公司製造) 的三乙二醇 100 ml 在氬下以 240°C 進行加熱攪拌。

對該溶液，利用注射泵以 0.2 ml/min 的速度送入 (滴加) 金屬離子混合溶液，在 240°C 下維持 5 分鐘。然後，放冷至室溫。藉由離心分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離。

【0067】 <藉由 STEM-EDS 的元素分析>

將所獲得的全部 $\text{Ru}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ (組成為原料比) 奈米粒子的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 15。根據圖 15，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數%的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對各實施例中所獲得的 $\text{Ru}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ 奈米粒子進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析 (線掃描) 進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

在圖 16 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm ~ 0.30 nm 為單位進行實施例 21 中所獲得的 RuSn 奈米粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將在圖 16 的箭頭的部分中的各位置處對 Ru 與 Sn 進行計數而得的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分

別示於圖 17 的 (A) 及圖 17 的 (B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 5 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0068】 [表 5]

	平均組成	標準偏差
Ru	0.78	0.18
Sn	0.22	0.18

【0069】 在圖 18 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm~0.30 nm 為單位進行實施例 21 中所獲得的 RuSn 奈米粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將在圖 18 的箭頭的部分中的各位置處對 Ru 與 Sn 進行計數而得的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 19 的 (A) 及圖 19 的 (B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 6 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0070】 [表 6]

	平均組成	標準偏差
Ru	0.85	0.13

Sn	0.15	0.13
----	------	------

【0071】 根據表 5 及表 6 可知，本發明的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

【0072】 < XRD 分析 >

針對所獲得的 $\text{Ru}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ 奈米粒子進行了 XRD 分析（在本實施例中使用斯普林（SPring）-8 BL15XU（ $\lambda=0.43 \text{ \AA}$ ，室溫（room temperature，RT））。將所獲得的結果示於圖 20。

【0073】 < 藉由 TEM 及 XRF 的元素分析 >

將所獲得的 $\text{Ru}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ 奈米粒子的藉由 TEM 而得的照片示於圖 21。

藉由 XRF 進行了元素分析。其結果為 Ru : Sn=83 原子% : 17 原子%。

再者，在圖 22 中示出 Ru 與 Sn 的相平衡狀態圖。

【0074】 < 電極的製造 >

製造將所獲得的實施例 21 的合金（ $\text{Ru}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ ）的奈米粒子擔載於碳粒子而成的電極觸媒（合金/C：金屬量 20 wt%）。奈米粒子設為 5 μg 。

將所合成的合金奈米粒子相對於碳粒子（烏爾康（Vulcan）-XC-72R）以 20 wt%的比例在水中混合，並藉由超音波分散而擔載於碳上，藉由離心分離進行回收並加以乾燥，製造觸媒粉末。將該觸媒粉末 2.5 mg 分散於異丙醇 6.55 ml、水 3.44 ml 的混合溶

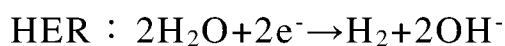
液中，加入 5 wt% 納菲 (Nafion) (註冊商標) 溶液 (富士軟片和光純藥股份有限公司製造) 0.01 ml，充分混合，製備觸媒油墨。將該油墨適量塗佈於旋轉環盤電極 (rotating ring-disk electrode) 或玻璃碳 (glassy carbon) 電極等作用電極，藉此製作觸媒電極。

【0075】 <觸媒活性>

電流測定裝置：恆電位器 (potentiostat) (BAS 公司製造 ALS760E)

測定方法：將所獲得的奈米粒子擔載於碳粒子而成的旋轉環盤電極作為陰極，使用三電極式電池 (反極：鉑線，參考電極：汞-氧化汞電極 (Hg/HgO)，電解液：1.0 M 的 KOH 水溶液，25°C，氧飽和)，測定自 0.00 V 至 -0.25 V (vs. RHE) 以線性掃描伏安法 (linear sweep voltammetry, LSV) -50 mV/s 對電位 E 進行掃掠時的電流密度 j_{geo} (單位 mA/cm²)，對 HER 觸媒活性進行評價。將結果示於圖 23。

[數 3]



【0076】 根據圖 23，實施例 21 的合金 (Ru_{0.8}Sn_{0.2}) 較市售的 Pt/C 觸媒 (阿法埃莎 (Alfa Aesar) 公司製造) 及 Ru-fcc 顯示出良好的觸媒活性。

進而，在圖 24 中示出自圖 23 讀取的 0.1 V 與 0.2 V 時的電流

密度 (A/g) 的值的條形圖表。

在圖 25 中示出電流密度為 5 mA/cm² 時的過電壓 (V) 的值的條形圖表。

【0077】 [實施例 22] : iRS (intermetallic RuSn ; 金屬間化合物)

< 金屬離子溶液的單獨的超音波處理 >

製備將 Sn(ethyhex)₂ 溶解於油胺而成的金屬離子溶液，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 RuCl₃·nH₂O 溶解於油胺而成的金屬離子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液混合，將包含 0.113 mmol 的 Sn(ethyhex)₂、0.012 mmol 的 RuCl₃·nH₂O 的油胺溶液的各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 25 ml (Sn : Ru=9 : 1)。

【0078】 < 合金的製備 >

將金屬離子混合溶液在 70°C 下脫氣 30 分鐘。

將脫氣的金屬離子混合溶液在 180°C 下加熱攪拌 15 分鐘。

然後，加入第三丁基 NH₂·BH₃ (BTB) 6.25 mmol 。

然後，放冷至室溫。藉由離心分離分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離。

【0079】 < 藉由 STEM-EDS 的元素分析 >

將實施例 22 中所獲得的全部奈米粒子的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 26。根據圖 26，僅限於藉由

STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。其中，可知氧化物層包圍了粒子的周圍。可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數%的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對實施例 22 中所獲得的奈米粒子進行 STEM-EDS 分析。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

可知本發明的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

【0080】 <XRD 分析>

針對實施例 22 中所獲得的奈米粒子進行了 XRD 分析。將所獲得的結果示於圖 27。

【0081】 <藉由 TEM 及 XRF 的元素分析>

將實施例 22 中所獲得的奈米粒子的藉由 TEM 而得的照片示於圖 28。

藉由 XRF 進行了元素分析。其結果為 Ru : Sn=6 原子% : 94 原子%。

【0082】 [實施例 31] : RuN

<金屬離子溶液及觸媒溶液的單獨的超音波處理>

製備將 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_a(\text{OH})_b$ (其中 $a+b=3$) 溶解於乙醇而成的金屬離子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 BiCl_3 溶解於乙醇而成的觸媒溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

將進行了單獨的超音波處理的金屬離子溶液及觸媒溶液混合，進而添加 400 μL 的 HNO_3 ，將包含 0.2 mmol 的 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_a(\text{OH})_b$ 、0.1 mmol 的 BiCl_3 的乙醇溶液的各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 300 μl 。

【0083】 <合金的製備>

對包含聚乙烯吡咯啉酮 (PVP) (0.2 mmol) 的三乙二醇 10 ml 在氬下以 230°C 進行加熱攪拌。

對該溶液，以逐滴滴加 (drop by drop) 方式加入離子混合溶液。然後，放冷至室溫。獲得了黑色的粉體 (RuN_x)。

【0084】 <藉由 STEM-EDS 及 STEM-EELS 的元素分析>

將實施例 31 中所獲得的全部粒子的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 29。根據圖 29，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中 Ru 及 N 固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數%的用於製造的化合物 ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_a(\text{OH})_b$ 及 HNO_3) 中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對實施例 31 中所獲得的粒子進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析（線掃描）進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

可知本發明的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

另外，藉由 STEM-EESL 未觀察到 O 原子（K 邊緣（K edge）大致為 532 eV），且觀察到 N 及 Ru，因此可知奈米粒子為 RuN_x 。

【0085】 < XRD 分析 >

針對實施例 31 中所獲得的粒子進行了 XRD 分析。將所獲得的結果示於圖 30。實驗資料藉由使用了閃鋅結構的晶體模型的裏特沃爾德（Rietveld）法而得到良好再現，示出所獲得的物質為閃鋅結構。閃鋅結構是在金剛石結構的兩個面心立方晶格中配置有異種元素的結構，該情況下示出 Ru 與 N 在晶格內有序地排列。即，可知 Ru 與 N 的固溶的均勻性極高。即，可知，在實施例 31 中所獲得的粒子中，構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差明顯均為約 9 原子%以下（式 1 中的 $1.5 \times s_i$ 原子%以下）。

【0086】 < 藉由 TEM 的分析 >

將實施例 31 中所獲得的粒子的藉由 TEM 而得的照片示於圖 31。

【0087】 [實施例 41～實施例 45]：RhIr

< 金屬離子溶液的單獨的超音波處理 >

製備將 RhCl_3 溶解於離子交換水而成的金屬離子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 H_2IrCl_6 溶解於離子交換水而成的金屬離子溶液，進行 5 分鐘超音波處理。

在實施例 41 中，將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液混合，將包含 0.02 mmol 的 RhCl_3 、0.18 mmol 的 H_2IrCl_6 的水溶液的各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 20 ml ($\text{Rh}_{10}\text{Ir}_{90}$)。

以相同的方式製備將 RhCl_3 與 H_2IrCl_6 的莫耳比變更為：

在實施例 42 中為 0.06 mmol : 0.14 mmol ($\text{Rh}_{30}\text{Ir}_{70}$)、

在實施例 43 中為 0.10 mmol : 0.10 mmol ($\text{Rh}_{50}\text{Ir}_{50}$)、

在實施例 44 中為 0.14 mmol : 0.06 mmol ($\text{Rh}_{70}\text{Ir}_{30}$)、

在實施例 45 中為 0.18 mmol : 0.02 mmol ($\text{Rh}_{90}\text{Ir}_{10}$)

的金屬離子混合溶液。

【0088】 < 合金的製備 >

對包含聚乙烯吡咯啉酮 (PVP) K30 (4 mmol; 富士軟片和光純藥股份有限公司製造) 的二乙二醇 DEG 100 ml 在 235°C 下進行加熱攪拌。

對該溶液，藉由噴霧裝置噴霧加入金屬離子混合溶液，在 235°C 下維持 10 分鐘。然後，放冷至室溫。藉由離心分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離。

【0089】 < 藉由 STEM-EDS 的元素分析 >

將所獲得的 RhIr 奈米粒子中、以成為 Rh₅₀Ir₅₀ 的比率的方式製造的實施例 43 的全部 RhIr 粒子的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 32。根據圖 32，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數%的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對實施例 43 的 RhIr 粒子進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析（線掃描）進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

在圖 33 的（A）的測定點中，針對箭頭的部分，在各位置對 Rh 與 Ir 進行計數。將其結果示於圖 33 的（B）。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

在圖 34 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm~0.30 nm 為單位進行實施例 43 中所獲得的 RhIr 粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將在圖 34 的箭頭的部分中的各位置對 Rh 與 Ir 進行計數而得的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 35 的（A）及圖 35 的（B）。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 7 中。平均組成使用通

常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0090】 [表 7]

	平均組成	標準偏差
Ir	0.49	0.12
Rh	0.51	0.12

【0091】 接著，對實施例 41 的 RhIr 粒子進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析（線掃描）進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。在圖 36 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm~0.30 nm 為單位進行實施例 41 中所獲得的 RhIr 粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將在圖 36 的箭頭的部分中的各位置對 Rh 與 Ir 進行計數而得的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 37 的(A)及圖 37 的(B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 8 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0092】 [表 8]

	平均組成	標準偏差
Ir	0.91	0.09

Rh	0.09	0.09
----	------	------

【0093】 根據表 7 及表 8 可知，本發明的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

【0094】 < XRD 分析 >

針對各實施例中所獲得的 RhIr 奈米粒子進行了 XRD 分析。將所獲得的結果示於圖 38。

【0095】 < 藉由 TEM 及 XRF 的元素分析 >

將各實施例中所獲得的 RhIr 奈米粒的藉由 TEM 而得的照片示於圖 39。

藉由 XRF 進行了元素分析。其結果為圖 39 中記載的組成。

再者，在圖 40 中示出 Rh 與 Ir 的相平衡狀態圖。

【0096】 < 觸媒活性 >

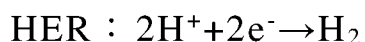
依照實施例 21，製造將以成為 Rh₅₀Ir₅₀ 的比率的方式製造的實施例 43 的 RhIr 奈米粒子擔載於碳粒子而成的電極觸媒（合金 /C：金屬量 20 wt%）。奈米粒子設為 0.05 mg。

電流測定裝置：恆電位器（BAS 公司製造 ALS760E）

測定方法：將所獲得的實施例 43 的 RhIr 奈米粒子、或者比較用的 Rh 奈米粒子、Ir 奈米粒子或 Pt 奈米粒子擔載於碳粒子而成的旋轉環盤電極作為陰極，使用三電極式電池（反極：鉑線，參考電極：銀-氯化銀電極（Ag/AgCl），電解液：0.1 M 的 HClO₄ 水溶液，25°C，氧飽和），測定自 0.1 V 至 -0.4 V (vs. RHE) 以 -5 mV/s

對電位 E 進行掃掠時的電流密度，對 HER 觸媒活性進行四次評價。將結果示於圖 41 (A) 及圖 41 (B)。

[數 4]



【0097】 根據圖 41 (A) 及圖 41 (B)，以成為 Rh₅₀Ir₅₀ 的比率的方式製造的實施例 43 的 RhIr 奈米粒子顯示出與市售的 Pt/C 觸媒 (阿法埃莎 (Alfa Aesar) 公司製造) 同等的觸媒活性。

【0098】 [實施例 51] : fcc-Pt₃₀Ru₇₀

< 金屬離子溶液的單獨的超音波處理 >

製備將 K₂RuCl₅(NO) 溶解於離子交換水而成的金屬離子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 H₂PtCl₆ 溶解於離子交換水而成的金屬離子溶液，進行 5 分鐘超音波處理。

將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液以 H₂PtCl₆ : K₂RuCl₅(NO)=3 : 7 混合，將 0.2 mmol 的水溶液的各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 15 ml。

【0099】 < 合金的製備 >

對包含聚乙烯吡咯啉酮 (PVP) (4 mmol) 的乙二醇 (EG) 100 ml 在 190°C 下進行加熱攪拌。

對該溶液，利用噴霧器噴霧加入金屬離子混合溶液，在 190

°C 下維持 10 分鐘。然後，放冷至室溫。藉由離心分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離，製備作為奈米粒子的實施例 51 的合金。

【0100】 [實施例 52]：hcp-Pt₃₀Ru₇₀

〈金屬離子溶液的單獨的超音波處理〉

製備將 K₂RuCl₅(NO) 溶解於二乙二醇 (DEG) 而成的金屬離子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 Pt(acac)₂ 溶解於二乙二醇 (DEG) 而成的金屬離子溶液，進行 5 分鐘超音波處理。

將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液以 Pt(acac)₂:K₂RuCl₅(NO)=3:7 混合，將 0.2 mmol 的二乙二醇 (DEG) 溶液的各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 10 ml。

【0101】 〈合金的製備〉

對包含聚乙烯吡咯啉酮 (PVP) (4 mmol) 的乙二醇 (EG) 100 ml 在 180°C 下進行加熱攪拌。

對該溶液，利用注射泵以 3.0 ml/min 的速度送入 (滴加) 金屬離子混合溶液，然後，急冷至室溫。藉由離心分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離，製備作為奈米粒子的實施例 52 的合金。

【0102】 〈藉由 STEM-EDS 的元素分析〉

將實施例 51 的全部合金 (fcc-Pt₃₀Ru₇₀) 的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 42。根據圖 42，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包

含 100 個數%的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對實施例 51 的合金 ($\text{fcc-Pt}_{30}\text{Ru}_{70}$) 進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析 (線掃描) 進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

在圖 43 的 (A) 的測定點中，針對箭頭的部分，在各位置對 Pt 與 Ru 進行計數。將其結果示於圖 43 的 (B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

在圖 44 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm ~ 0.30 nm 為單位進行實施例 51 中所獲得的 $\text{fcc-Pt}_{30}\text{Ru}_{70}$ 粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將圖 44 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 45 的 (A) 及圖 45 的 (B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 9 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0103】 [表 9]

	平均組成	標準偏差
Pt	0.28	0.12
Ru	0.72	0.12

【0104】 根據表 9 可知，實施例 51 的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

【0105】 將實施例 52 的全部合金 ($\text{hcp-Pt}_{30}\text{Ru}_{70}$) 的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 46。根據圖 46，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數%的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對實施例 52 的合金 ($\text{hcp-Pt}_{30}\text{Ru}_{70}$) 進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析（線掃描）進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

在圖 47 的 (A) 的測定點中，針對箭頭的部分，在各位置對 Pt 與 Ru 進行計數。將其結果示於圖 47 的 (B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

在圖 48 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm ~ 0.30 nm 為單位進行實施例 52 中所獲得的 hcp-Pt₃₀Ru₇₀ 粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將圖 48 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 49 的 (A) 及圖 49 的 (B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 10 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0106】 [表 10]

	平均組成	標準偏差
Pt	0.27	0.12
Ru	0.73	0.12

【0107】 根據表 10 可知，實施例 52 的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

【0108】 < XRD 分析 >

針對所獲得的實施例 51 的合金及實施例 52 的合金進行了 XRD 分析。將所獲得的結果示於圖 50。

【0109】 < 藉由 TEM 及 XRF 的元素分析 >

將所獲得的實施例 51 的合金 (fcc-Pt₃₀Ru₇₀) 的奈米粒子的藉由 TEM 而得的照片示於圖 51 的 (A)。根據圖 51 的 (A)，所獲得的奈米粒子的平均粒徑為 3.75±0.46 nm。另外，將所獲得的實

施例 52 的合金 ($\text{hcp-Pt}_{30}\text{Ru}_{70}$) 的奈米粒子的藉由 TEM 而得的照片示於圖 51 的 (B)。根據圖 51 的 (B)，所獲得的奈米粒子的平均粒徑為 3.6 ± 0.39 nm。

藉由 XRF 進行了元素分析。其結果，實施例 51 的合金 ($\text{fcc-Pt}_{30}\text{Ru}_{70}$) 為 Pt : Ru=34 原子% : 66 原子%。另外，實施例 52 的合金 ($\text{hcp-Pt}_{30}\text{Ru}_{70}$) 為 Pt : Ru=31.2 原子% : 68.6 原子%。

再者，在圖 52 中示出 Pt 與 Ru 的相平衡狀態圖。

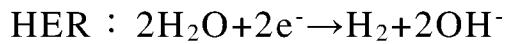
【0110】 <觸媒活性>

依照實施例 21，製造將所獲得的實施例 51 的合金 ($\text{fcc-Pt}_{30}\text{Ru}_{70}$) 的奈米粒子或實施例 52 的合金 ($\text{hcp-Pt}_{30}\text{Ru}_{70}$) 的奈米粒子擔載於碳粒子而成的電極觸媒 (合金/C : 金屬量 20 wt%)。奈米粒子設為 10 μg 。

電流測定裝置：恆電位器 (BAS 公司製造 ALS760E)

測定方法：將所獲得的奈米粒子、或者比較用的 Ru 奈米粒子或 Pt/C 觸媒擔載於碳粒子而成的旋轉環盤電極作為陰極，使用三電極式電池 (反極：鉑線，參考電極：汞-氧化汞電極 (Hg/HgO)，電解液：KOH 水溶液，25°C，氧飽和)，測定自 0.00 V 至 -0.15 V (vs. RHE) 以 LSV-5 mV/s 對電位 E 進行掃掠時的電流值 I，對 HER 觸媒活性進行評價。將使用 0.1 M 的 KOH 水溶液作為電解液的結果示於圖 53 的 (A)，將使用 1 M 的 KOH 水溶液的結果示於圖 53 的 (B)。

[數 5]

**【0111】 [實施例 61] : fcc-Ru₇₀Ir₃₀**

< 金屬離子溶液的單獨的超音波處理 >

製備將 Ru(acac)₃ 溶解於三乙二醇 TEG 而成的金屬離子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 H₂IrCl₆ 溶解於三乙二醇 TEG 而成的金屬離子溶液，進行 5 分鐘超音波處理。

將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液以 Ru(acac)₃ : H₂IrCl₆=7 : 3 混合，將 0.4 mmol 的 TEG 溶液各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 15 ml。

【0112】 < 合金的製備 >

對包含聚乙烯吡咯啉酮 (PVP) (1 mmol) 及作為 pH 調整劑的第三丁醇鉀 (0.2 mmol) 的三乙二醇 TEG 100 ml 在 220°C 下進行加熱攪拌。

對該溶液，利用注射泵以 1.0 ml/min 的速度送入 (滴加) 金屬離子混合溶液。然後，放冷至室溫。藉由離心分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離，製備作為奈米粒子的實施例 61 的合金。

【0113】 [實施例 62] : hcp-Ru₇₀Ir₃₀

< 金屬離子溶液的單獨的超音波處理 >

製備將 K₂RuCl₅(NO) 溶解於二乙二醇 (DEG) 而成的金屬離

子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 H_2IrCl_6 溶解於二乙二醇（DEG）而成的金屬離子溶液，進行 5 分鐘超音波處理。

將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液以 $\text{K}_2\text{RuCl}_5(\text{NO}) : \text{H}_2\text{IrCl}_6 = 7 : 3$ 混合，將 0.2 mmol 的二乙二醇（DEG）溶液的各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 10 ml。

【0114】 <合金的製備>

對包含聚乙烯吡咯啉酮（PVP）（1 mmol）的乙二醇（EG）100 ml 在 190°C 下進行加熱攪拌。

對該溶液，利用注射泵以 2.0 ml/min 的速度送入（滴加）金屬離子混合溶液。然後，放冷至室溫。藉由離心分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離，製備作為奈米粒子的實施例 62 的合金。

【0115】 <藉由 STEM-EDS 的元素分析>

將實施例 61 的全部合金（fcc-Ru₇₀Ir₃₀）的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 54。根據圖 54，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數%的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對實施例 61 的合金（fcc-Ru₇₀Ir₃₀）進行 STEM-EDS 分

析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析（線掃描）進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

在圖 55 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm ~ 0.30 nm 為單位進行實施例 62 中所獲得的 fcc-Ru₇₀Ir₃₀ 粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將在圖 55 的箭頭的部分中的各位置對 Ru 與 Ir 進行計數而得的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 56 的 (A) 及圖 56 的 (B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 11 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0116】 [表 11]

	平均組成	標準偏差
Ir	0.25	0.14
Ru	0.75	0.14

【0117】 根據表 11 可知，實施例 61 的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

【0118】 將實施例 62 的全部合金 (hcp-Ru₇₀Ir₃₀) 的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 57。根據圖 57，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數%的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種

元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對實施例 62 的合金 ($\text{hcp-Ru}_{70}\text{Ir}_{30}$) 進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析 (線掃描) 進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

在圖 58 的 (A) 的測定點中，針對箭頭的部分，在各位置對 Ru 與 Ir 進行計數。將其結果示於圖 58 的 (B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

在圖 59 的測定點中，針對箭頭的部分，以 $0.15\text{ nm} \sim 0.30\text{ nm}$ 為單位進行實施例 62 中所獲得的 $\text{hcp-Ru}_{70}\text{Ir}_{30}$ 粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將圖 59 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 60 的 (A) 及圖 60 的 (B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 12 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0119】 [表 12]

	平均組成	標準偏差
Pt	0.27	0.17
Ru	0.73	0.17

【0120】 根據表 12 可知，實施例 62 的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

【0121】 < XRD 分析 >

針對所獲得的實施例 61 的合金及實施例 62 的合金進行了 XRD 分析。將所獲得的結果示於圖 61。

【0122】 < 藉由 TEM 及 XRF 的元素分析 >

將所獲得的實施例 61 的合金 (fcc-Ru₇₀Ir₃₀) 的奈米粒子的藉由 TEM 而得的照片示於圖 62 的 (A)。根據圖 62 的 (A)，所獲得的奈米粒子的平均粒徑為 2.6±0.3 nm。另外，將實施例 62 的合金 (hcp-Ru₇₀Ir₃₀) 的奈米粒子的藉由 TEM 而得的照片示於圖 62 的 (B)。根據圖 62 的 (B)，所獲得的奈米粒子的平均粒徑為 2.8±0.3 nm。

藉由 XRF 進行了元素分析。其結果，實施例 61 的合金 (fcc-Ru₇₀Ir₃₀) 為 Ru : Ir=72.2 原子% : 27.8 原子%。另外，實施例 62 的合金 (hcp-Ru₇₀Ir₃₀) 為 Ru : Ir=70.1 原子% : 29.9 原子%。

再者，在圖 63 中示出 Ru 與 Ir 的相平衡狀態圖。

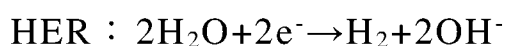
【0123】 < 觸媒活性 >

依照實施例 21，製造將所獲得的實施例 61 的合金（fcc-Ru₇₀Ir₃₀）的奈米粒子或實施例 62 的合金（hcp-Ru₇₀Ir₃₀）的奈米粒子擔載於碳粒子而成的電極觸媒（合金/C：金屬量 20 wt%）。奈米粒子設為 10 μg。

電流測定裝置：恆電位器（BAS 公司製造 ALS760E）

測定方法：將所獲得的奈米粒子、或者比較用的 Ru 奈米粒子、Ir 奈米粒子或 Pt/C 觸媒擔載於碳粒子而成的旋轉環盤電極作為陰極，使用三電極式電池（反極：鉑線，參考電極：汞-氧化汞電極（Hg/HgO），電解液：1 M 的 KOH 水溶液，25°C，氧飽和），測定自 0.00 V 至 -0.15 V（vs. RHE）以 LSV-5 mV/s 對電位 E 進行掃掠時的電流密度，對 HER 觸媒活性進行評價。將所獲得的結果示於圖 64。

[數 6]



【0124】 [實施例 71]：RhRu 的利用流動反應器的形成

< 金屬離子溶液的單獨的超音波處理 >

製備將 RhCl₃·3H₂O 溶解於離子交換水而成的金屬離子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 RuCl₃·nH₂O 溶解於離子交換水而成的金屬離子溶液，進行 5 分鐘超音波處理。

將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液混合，進而添加聚乙烯吡咯啉酮（PVP）333 mg、12 M 的 HCl 900 μ l，製備包含 45 mL 的離子交換水、0.15 mmol 的 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、0.15 mmol 的 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液的金屬離子混合溶液，並保管於前驅物溶液容器（precursor solution vessel）中。

【0125】 <合金的製備>

在實施例 71 中，製備在乙醇 50% 水溶液中添加有 0.044 mol/L 的 KOH 水溶液的還原劑溶液，並保管於還原劑溶液槽（reducing agent solution tank）中。

使用流動裝置（流動反應器），自還原劑溶液罐以 50 mL/min 輸送還原劑溶液，利用加熱器加熱至 270°C。自前驅物溶液容器以 50 mL/min 輸送金屬離子混合溶液，在反應容器（未圖示）中將兩種溶液混合。然後，在冷卻部（冷凍器（refrigerator））中進行冷卻，獲得作為生成物（product）的奈米粒子 RhRu18。

【0126】 <藉由 STEM-EDS 的元素分析>

將所獲得的實施例 71 的全部奈米粒子 RhRu18 的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 65（左上為 Pd+Ru，右上為 Rh L，左下為 HAADF，右下為 Ru L）。根據圖 65，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數%的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成

聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對實施例 71 的奈米粒子 RhRu18 進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析（線掃描）進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

在圖 66 的（A）的測定點中，針對橫向的線段的部分，在各位置對 Rh 與 Ru 進行計數。將其結果示於圖 66 的（B）。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

可知本發明的合金為均質的粒子，在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

【0127】 < XRD 分析 >

針對所獲得的實施例 71 的合金進行了 XRD 分析（在本實施例中，使用布魯克（Bruker）D8 先進（ADVANCE）Cu K α ，RT）。將所獲得的結果示於圖 67。

【0128】 < 藉由 XRF 的元素分析 >

藉由 XRF 進行了元素分析。其結果，實施例 71 的奈米粒子 RhRu18 大致為 Rh：Ru=1：1。

【0129】 [比較例 101]：RuPt

< 合金的製備 >

製備將 K₂RuCl₅(NO)溶解於離子交換水而成的金屬離子溶液。

製備將 H_2PtCl_6 溶解於離子交換水而成的金屬離子溶液。

將未進行單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液以 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 : \text{K}_2\text{RuCl}_5(\text{NO})=3 : 7$ 混合，將 0.2 mmol 的水溶液的各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 15 ml。

對包含聚乙烯吡咯啉酮 (PVP) (4 mmol) 的乙二醇 (EG) 100 ml 在 190°C 下進行加熱攪拌。

對該溶液，利用噴霧器噴霧加入金屬離子混合溶液，在 190°C 下維持 10 分鐘。然後，放冷至室溫。藉由離心分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離，製備作為奈米粒子的比較例 101 的合金。

【0130】 <藉由 STEM-EDS 的元素分析>

對比較例 101 的合金 (PtRu) 進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析 (線掃描) 進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

在圖 68 的測定點中，針對箭頭的部分，以 $0.15\text{ nm} \sim 0.30\text{ nm}$ 為單位進行比較例 101 的奈米粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將圖 68 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 69 的 (A) 及圖 69 的 (B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 13 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0131】 [表 13]

	平均組成	標準偏差
Pt	45.6	23.5
Ru	54.4	23.5

【0132】 根據表 13 可知，比較例 101 的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性低。

【符號說明】

【0133】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種合金，包含兩種元素，其中，

構成所述合金的各元素在所述合金內的分佈的標準偏差均為 18 原子%以下。

【請求項 2】如請求項 1 所述的合金，其中，構成所述合金的各元素在所述合金內的分佈的標準偏差均為 15 原子%以下。

【請求項 3】如請求項 1 所述的合金，其中，構成所述合金的元素包含在相平衡狀態圖中不固溶的元素的組合。

【請求項 4】如請求項 1 所述的合金，其中，構成所述合金的元素包含選自由鉑族 (Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)、Ag、Au、Cd、Hg、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Mo、W、Tc、Re、3d 金屬 (Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)、Ga、Ge、As、B、Al、C、Si、N、P、Y、Zr、Nb、鑷系元素、Hf 及 Ta 所組成的群組中的兩種。

【請求項 5】如請求項 1 所述的合金，其中，構成所述合金的元素包含選自由 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Ag、Au、Ni 所組成的群組中的至少一種。

【請求項 6】如請求項 1 所述的合金，其中，在將 i 設為 1 或 2、構成所述合金的各 i 元素在所述合金內的平均組成為 c_i 原子%的情況下，

各元素在合金內的分佈的標準偏差均使用下述式 1 所表示的 s_i 而為 $2.5 \times s_i \times 100$ 原子%以下，

式 1

$$s_i = \sqrt{\frac{c_i(100-c_i)}{N}}$$

式 1 中， s_i 表示要測量的微小體積 1 nm^3 中的組成分佈相對於各元素 i 的標準偏差， N 表示每一要測量的微小體積 1 nm^3 中的原子數。

【請求項 7】如請求項 1 所述的合金，其中，構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差為合金內的所述元素的組成比例的 40% 以下。

【請求項 8】如請求項 1 所述的合金，其為平均粒徑 $0.5 \text{ nm} \sim 30 \text{ nm}$ 的奈米粒子。

【請求項 9】如請求項 8 所述的合金，其為所述奈米粒子的聚集體。

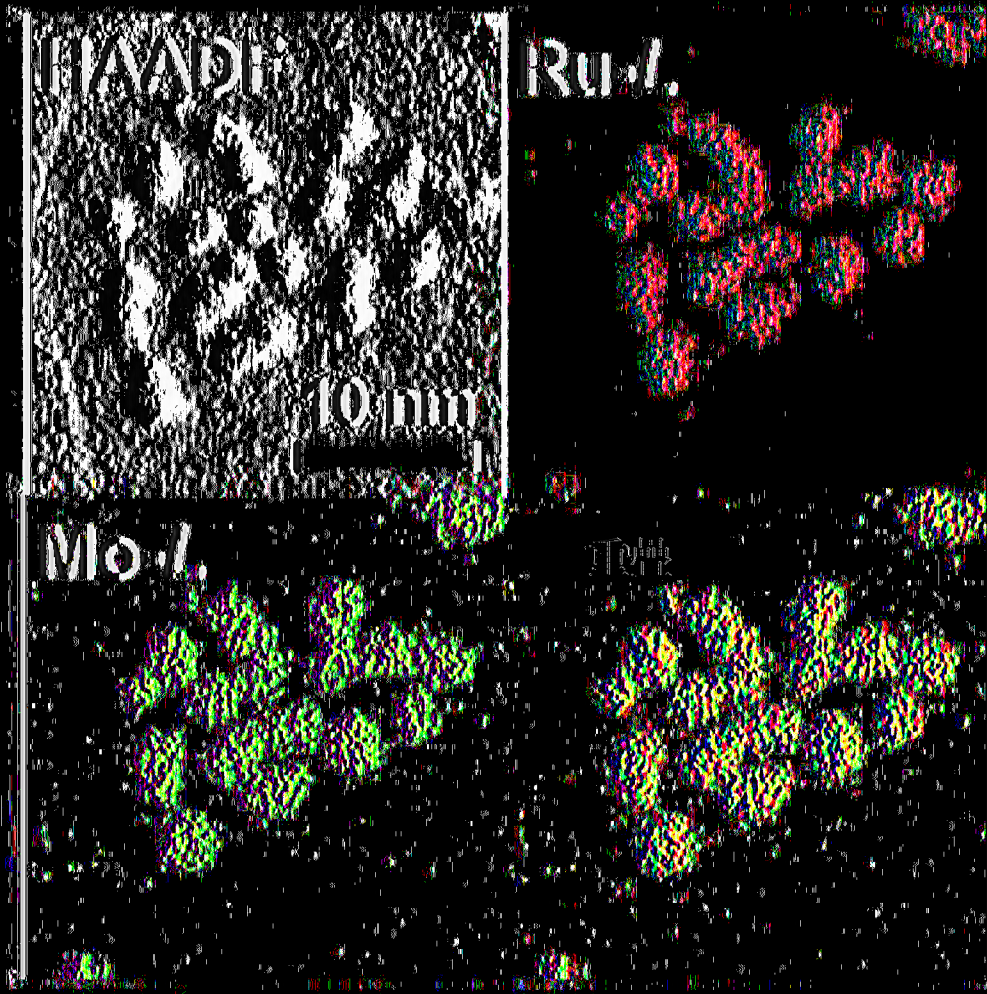
【請求項 10】如請求項 8 所述的合金，其中，所述奈米粒子擔載於載體。

【請求項 11】如請求項 10 所述的合金，其中，所述載體為非碳材料載體或粒子狀碳載體。

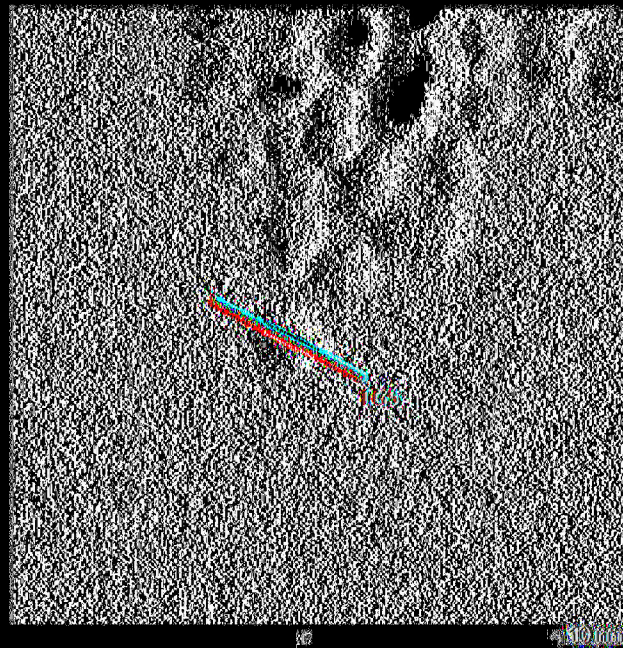
【請求項 12】一種合金奈米粒子的聚集體，包含 98 個數%以上的如請求項 8 所述的合金。

【請求項 13】一種觸媒，包含如請求項 1 至請求項 11 中任一項所述的合金、或如請求項 12 所述的合金奈米粒子的聚集體。

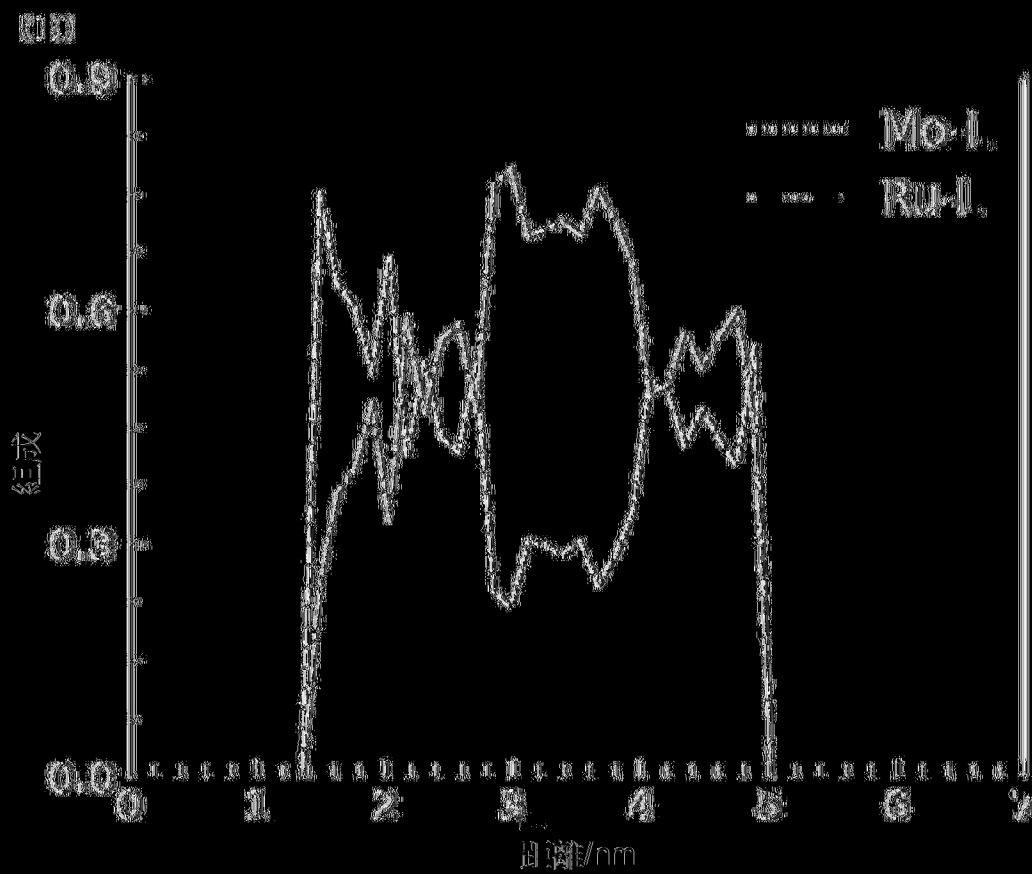
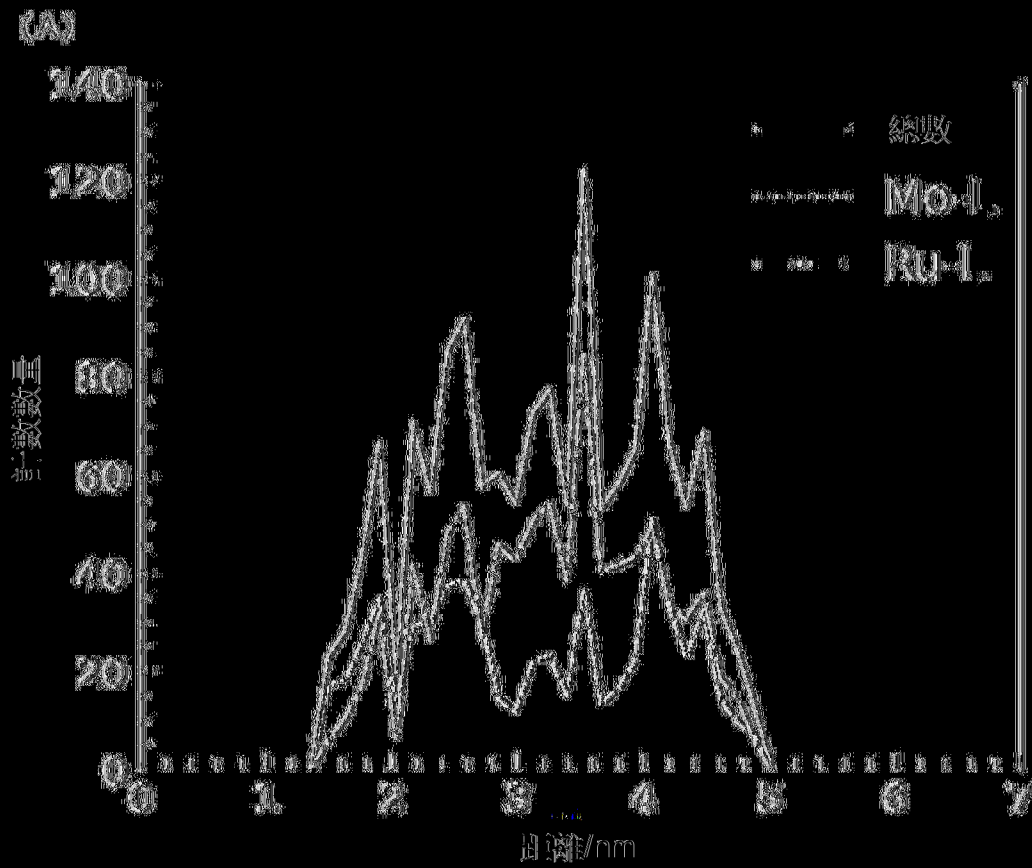
(發明圖式)



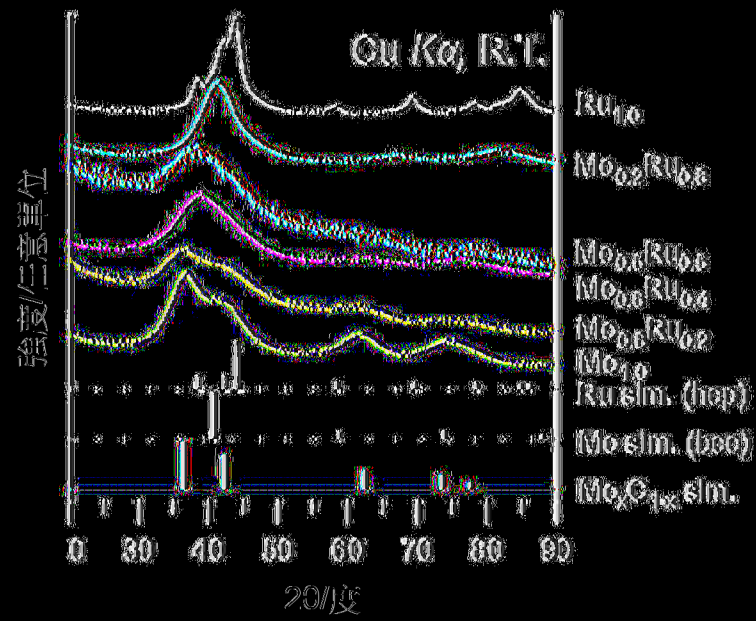
(圖1)



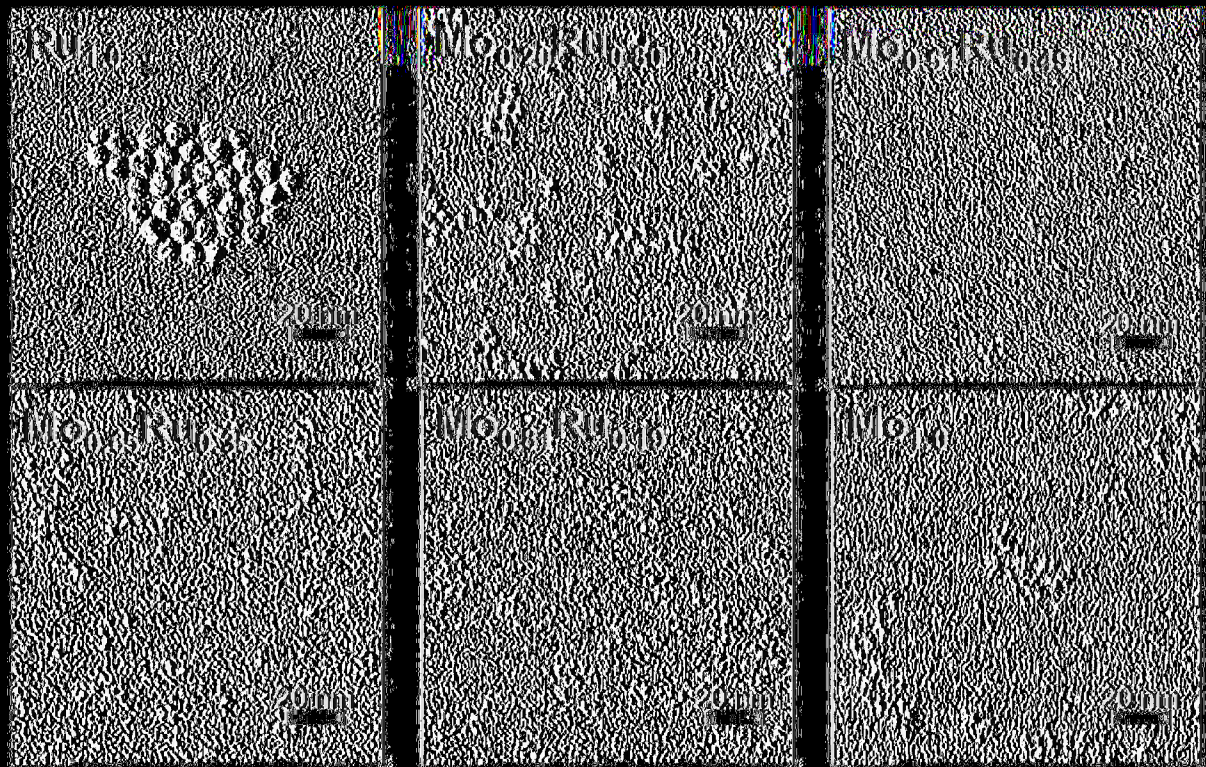
(圖2)



(同3)



(图4)

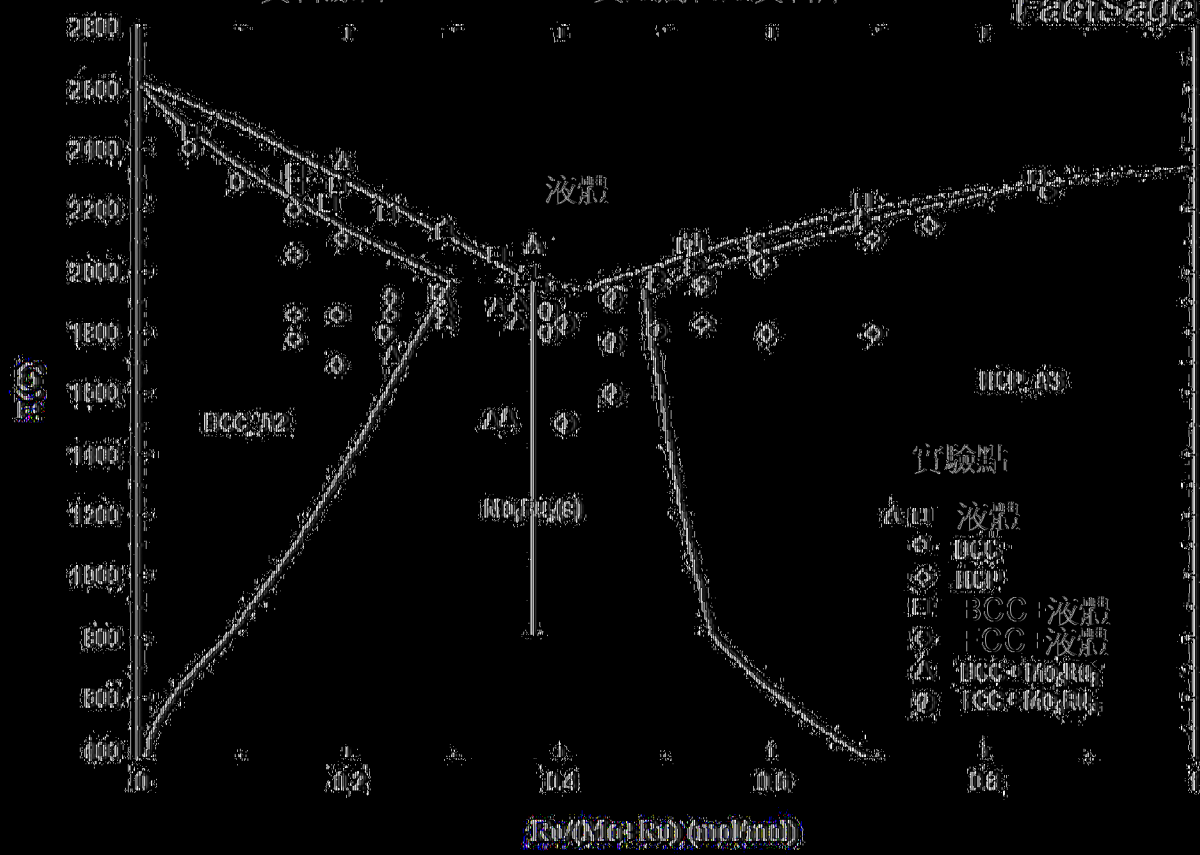


(图5)

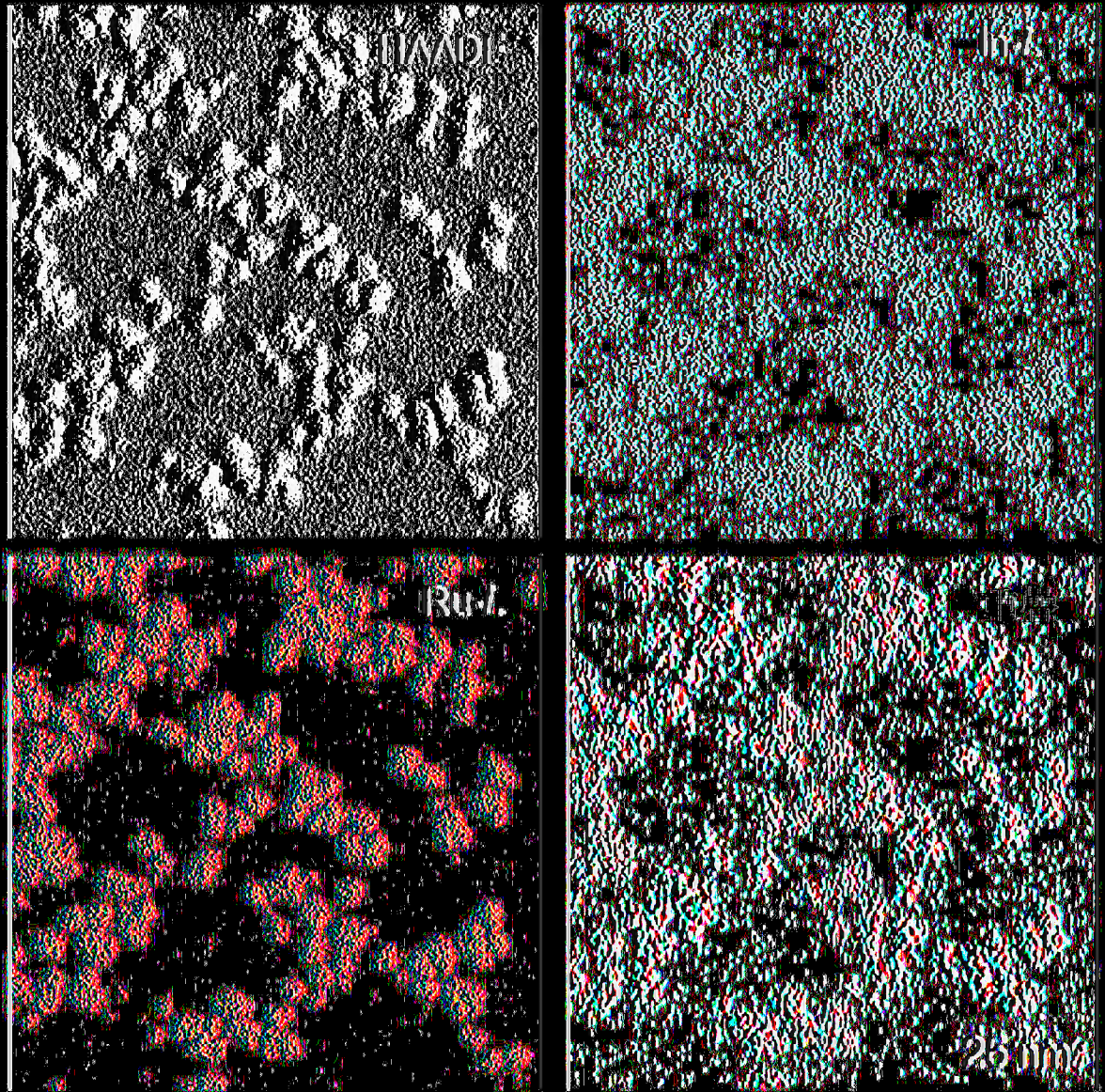
Mo-Ru-1atm

資料源自SCnobl SC 貴金屬合金資料庫 2010

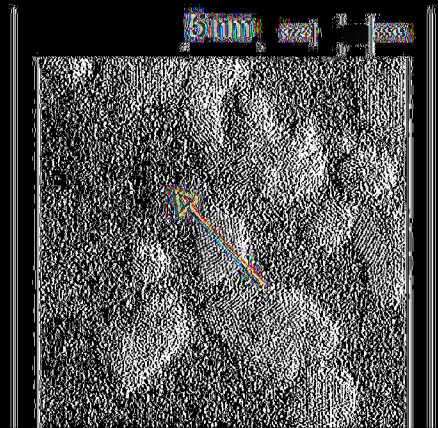
FactSage



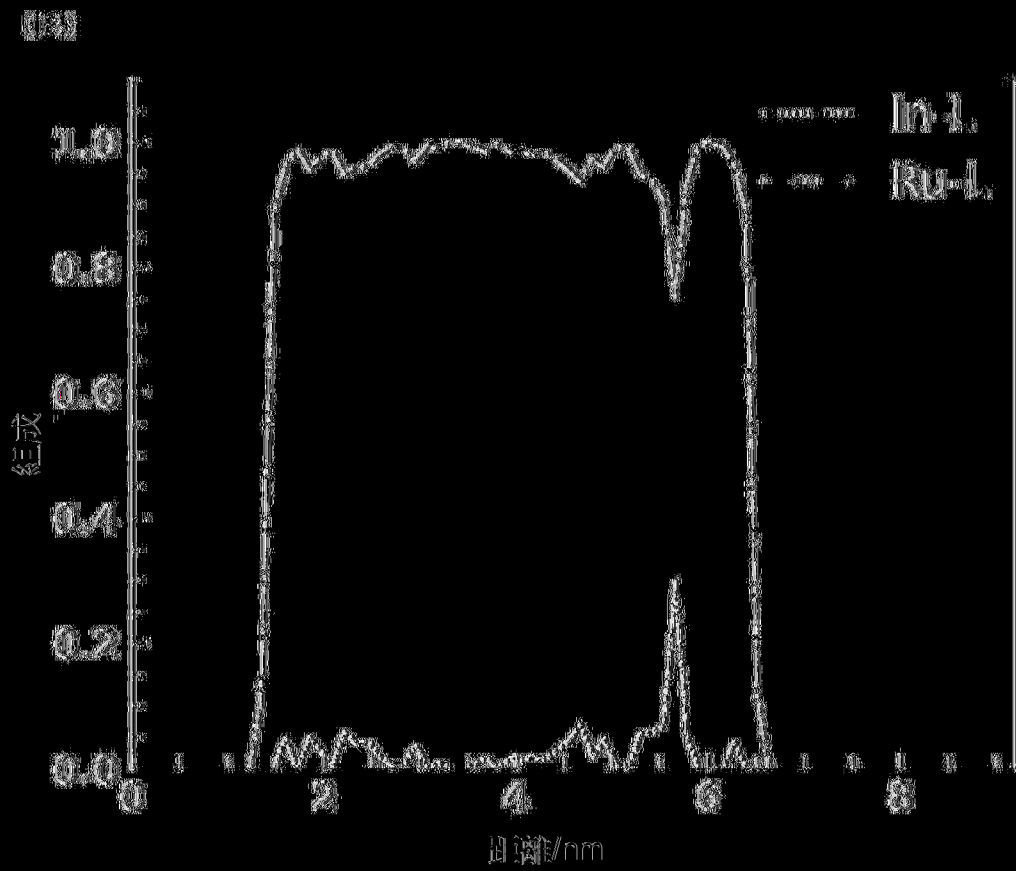
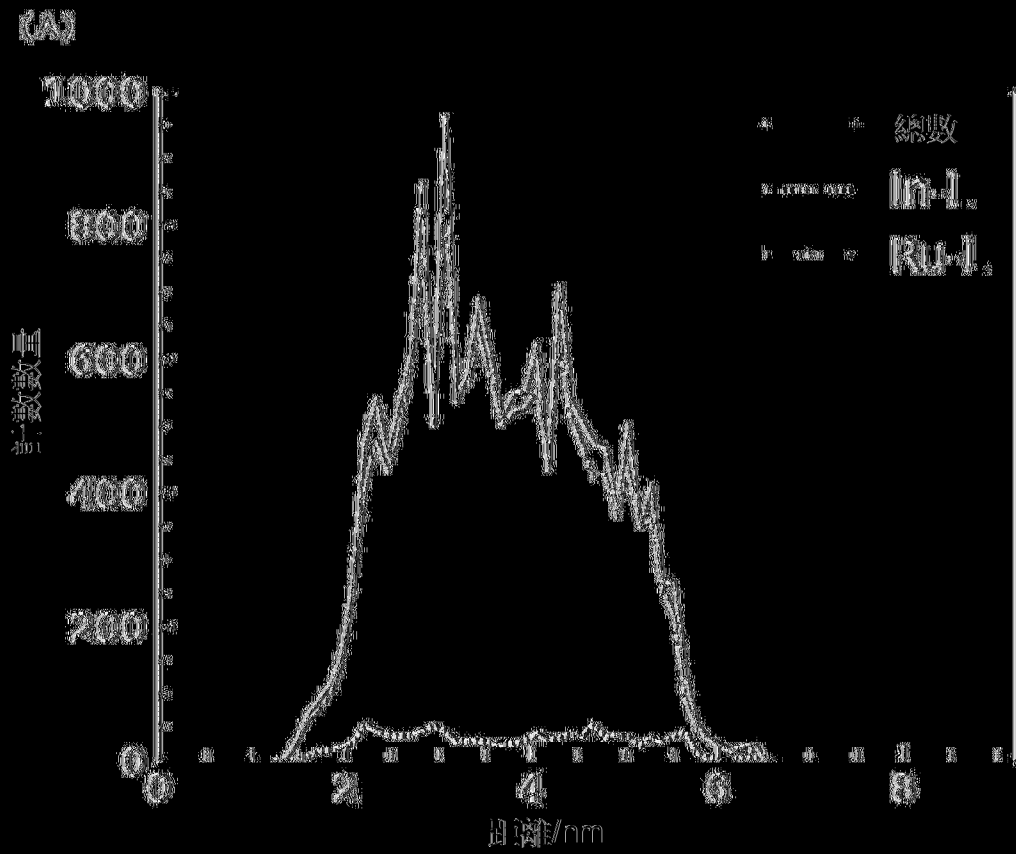
(圖6)



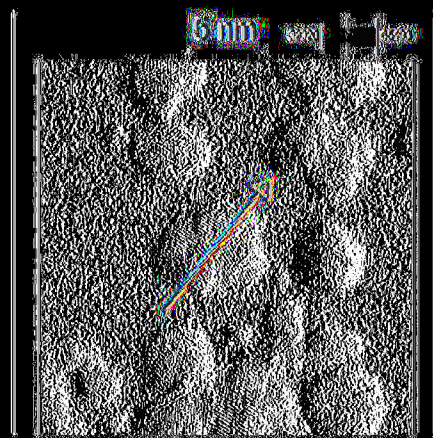
(圖7)



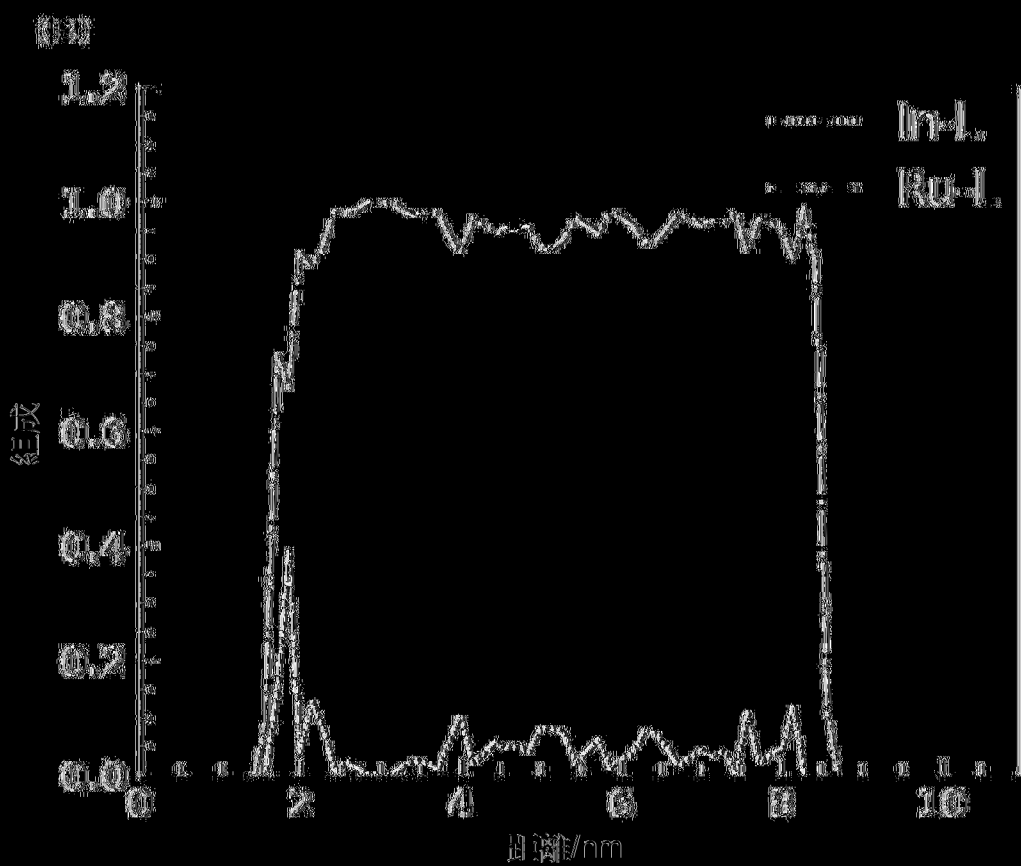
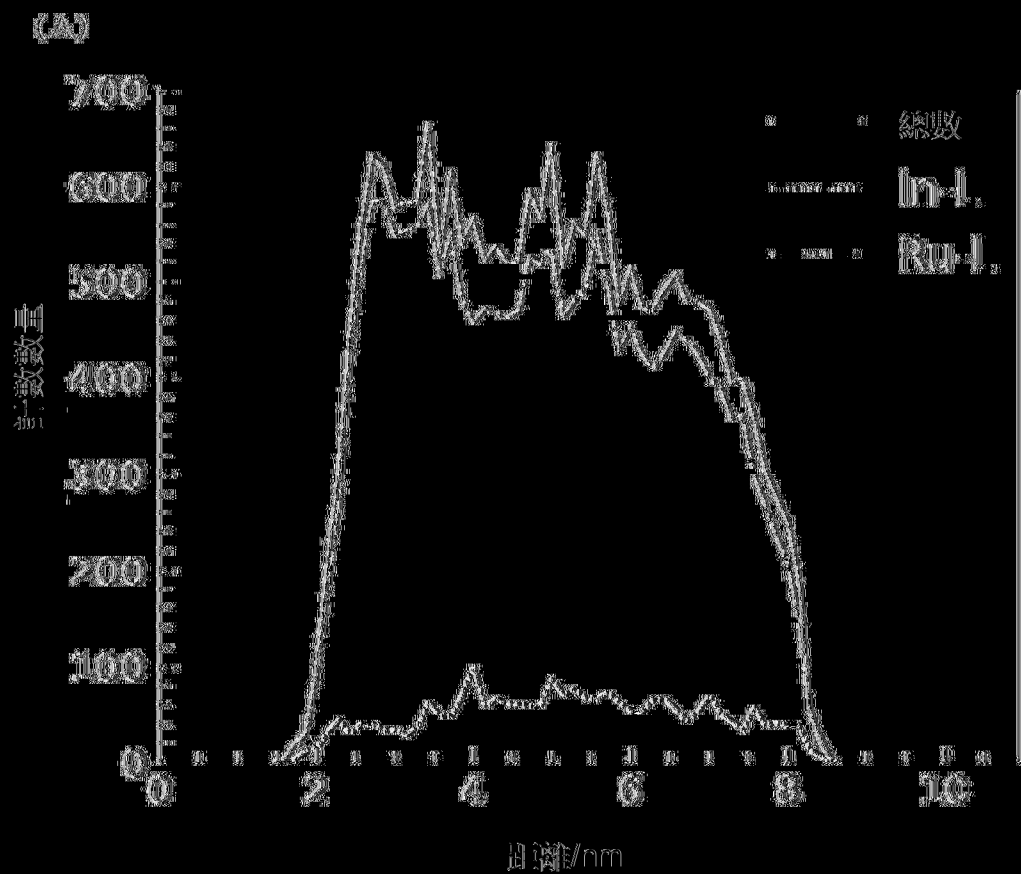
(圖8)



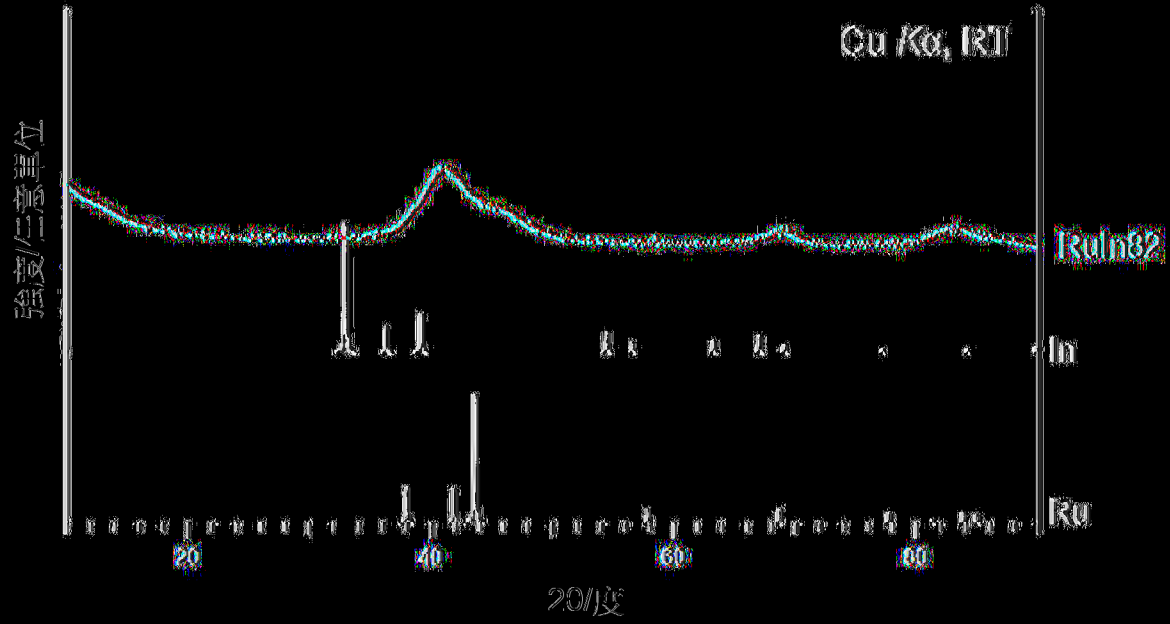
(圖9)



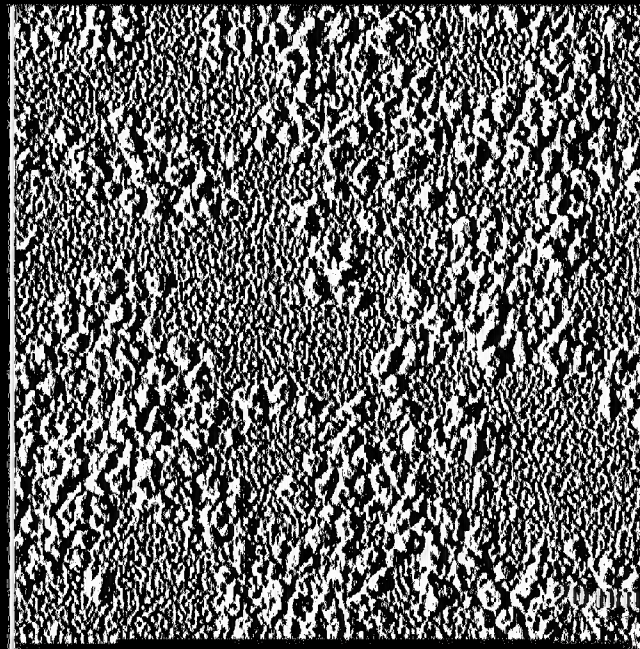
[(10)]



|(圖11)|



[(图12)]

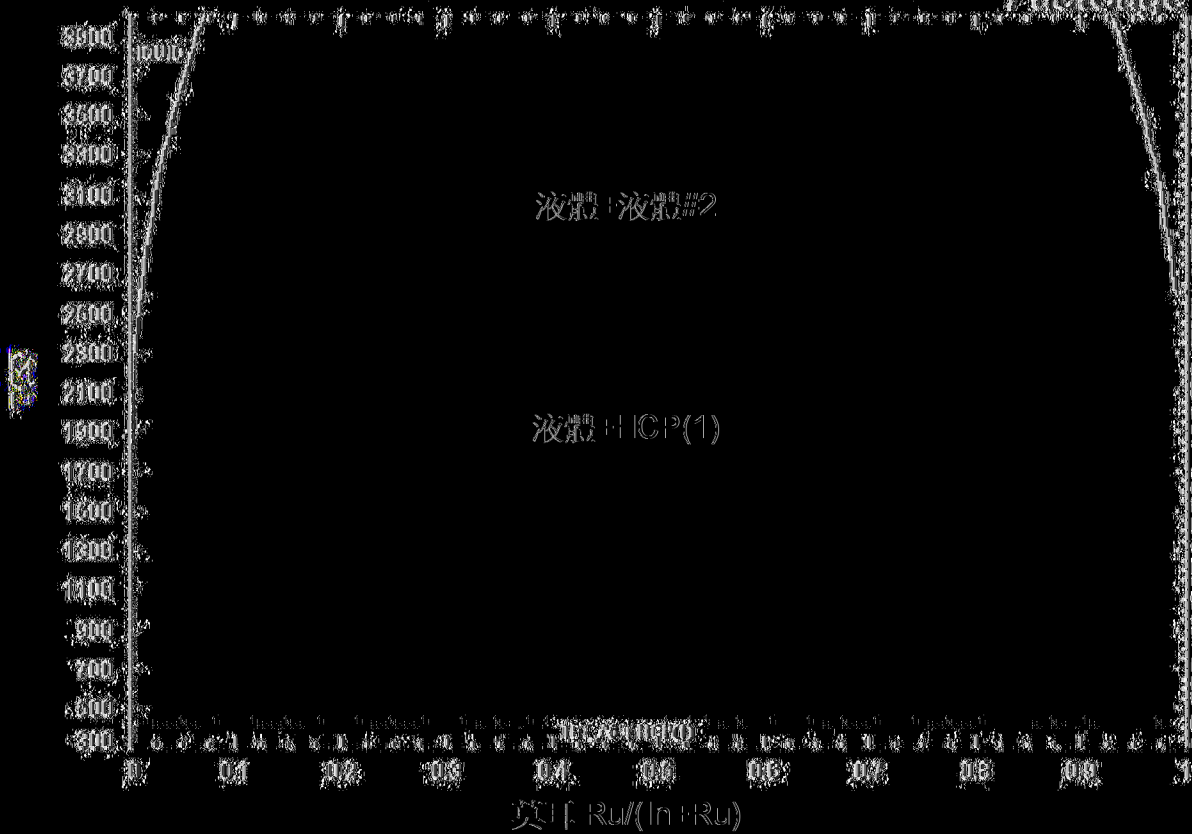


[(图13)]

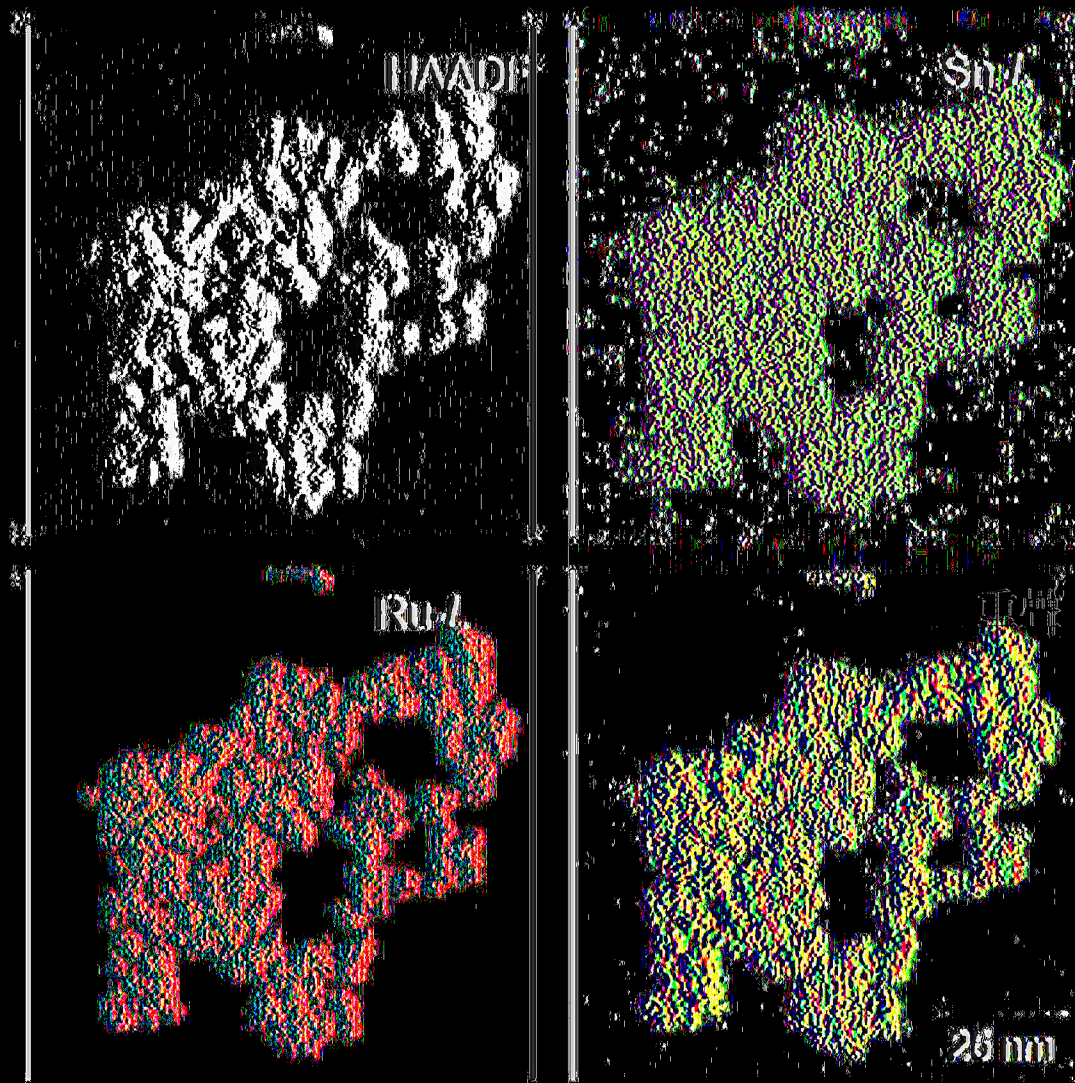
1101-1301

資料源自 IDnucl 熱資料核資料庫

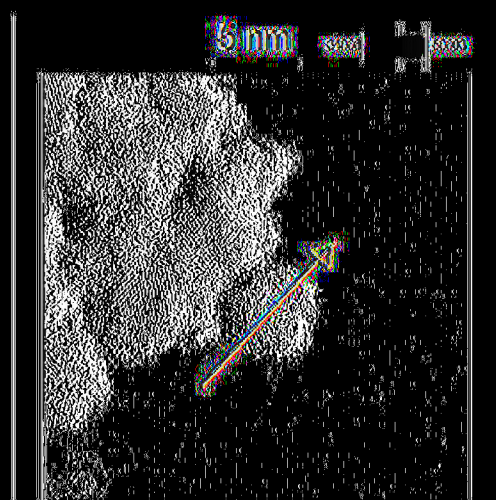
Last Sage



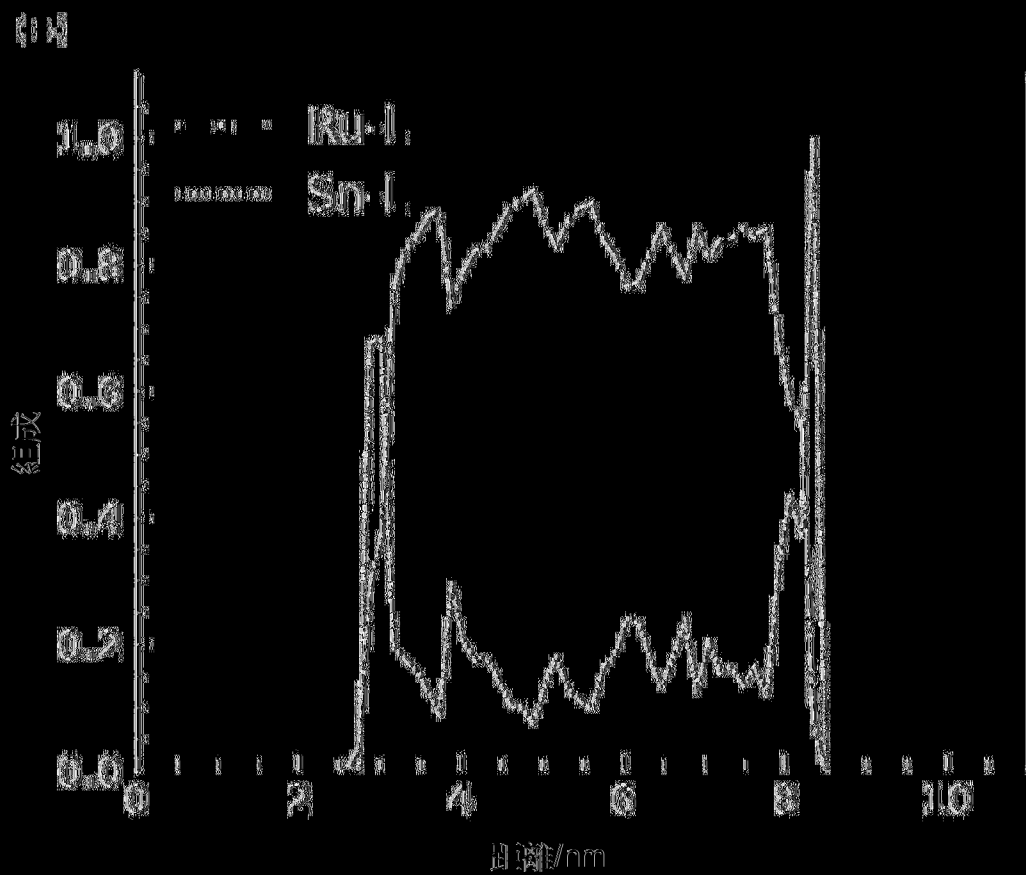
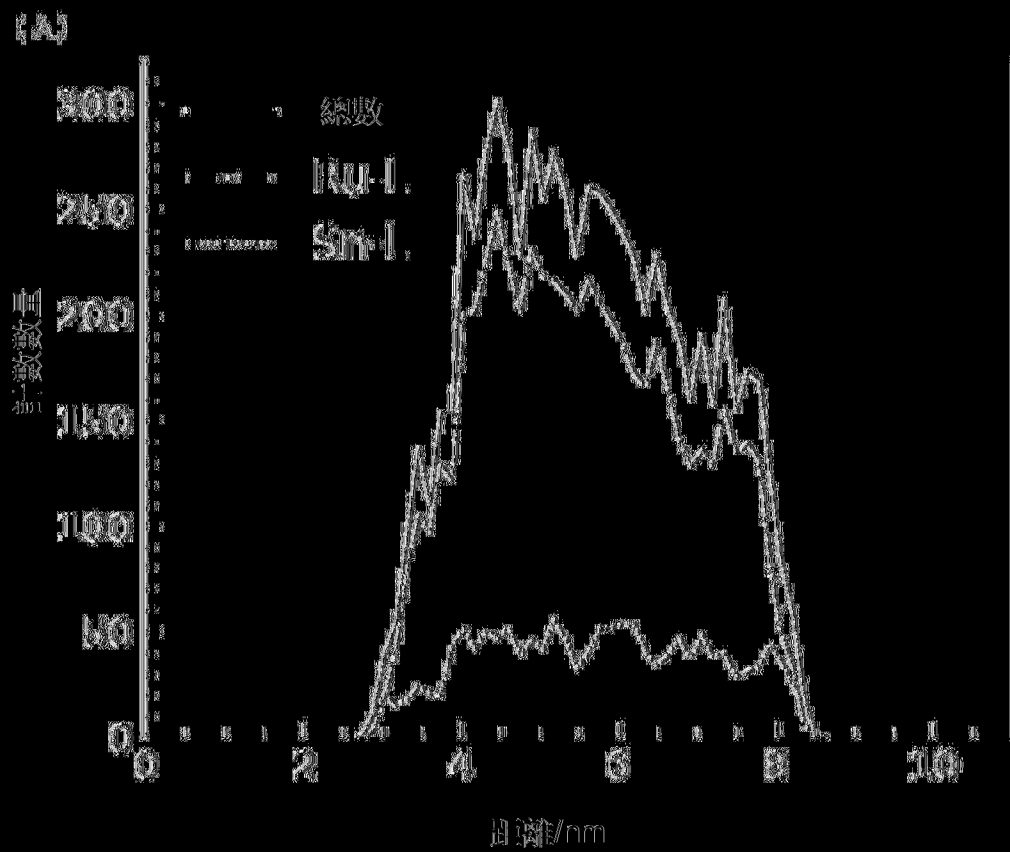
[(圖]14]



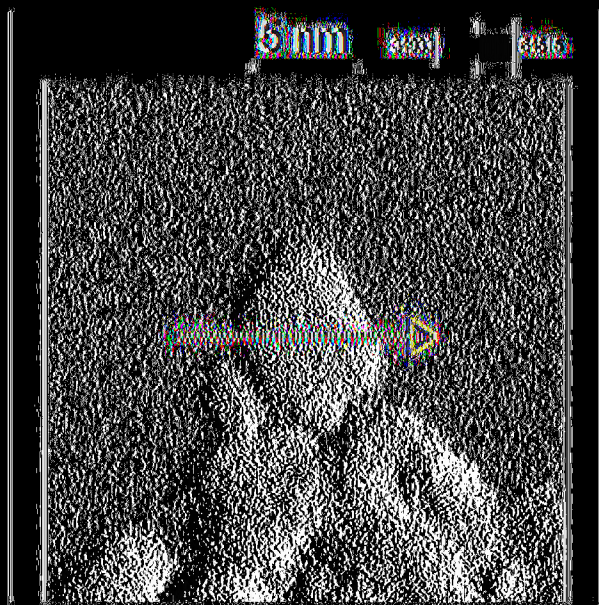
[(圖)15]



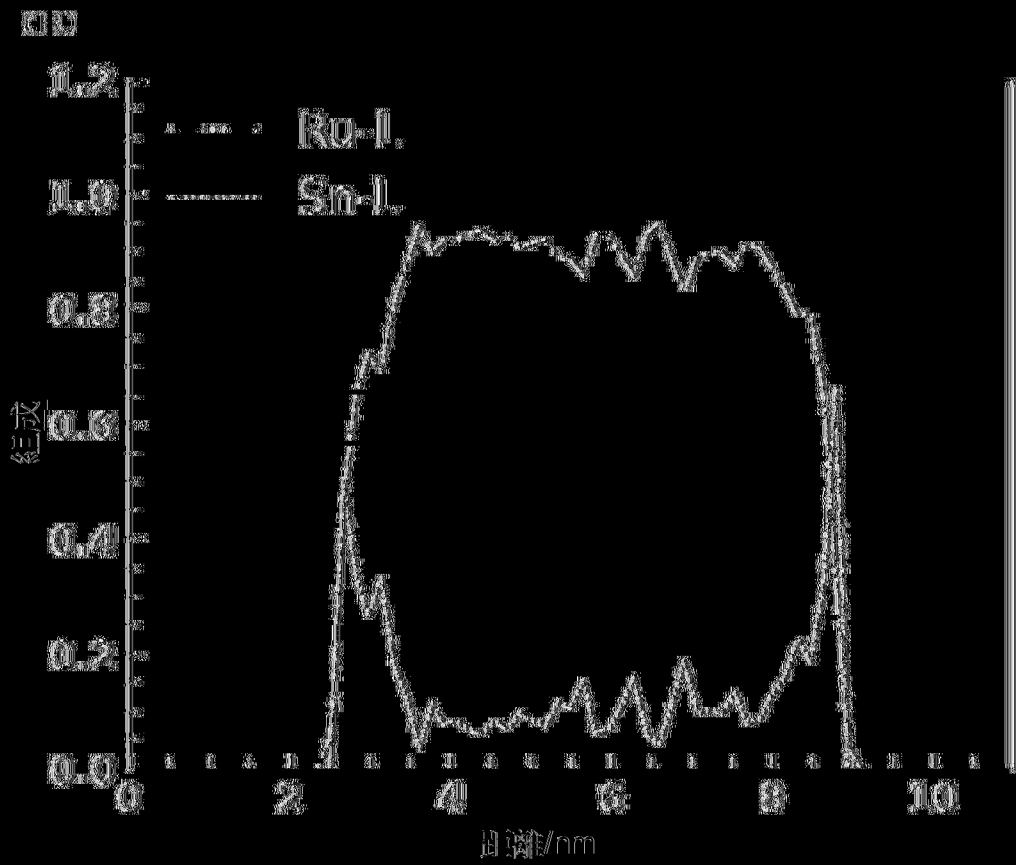
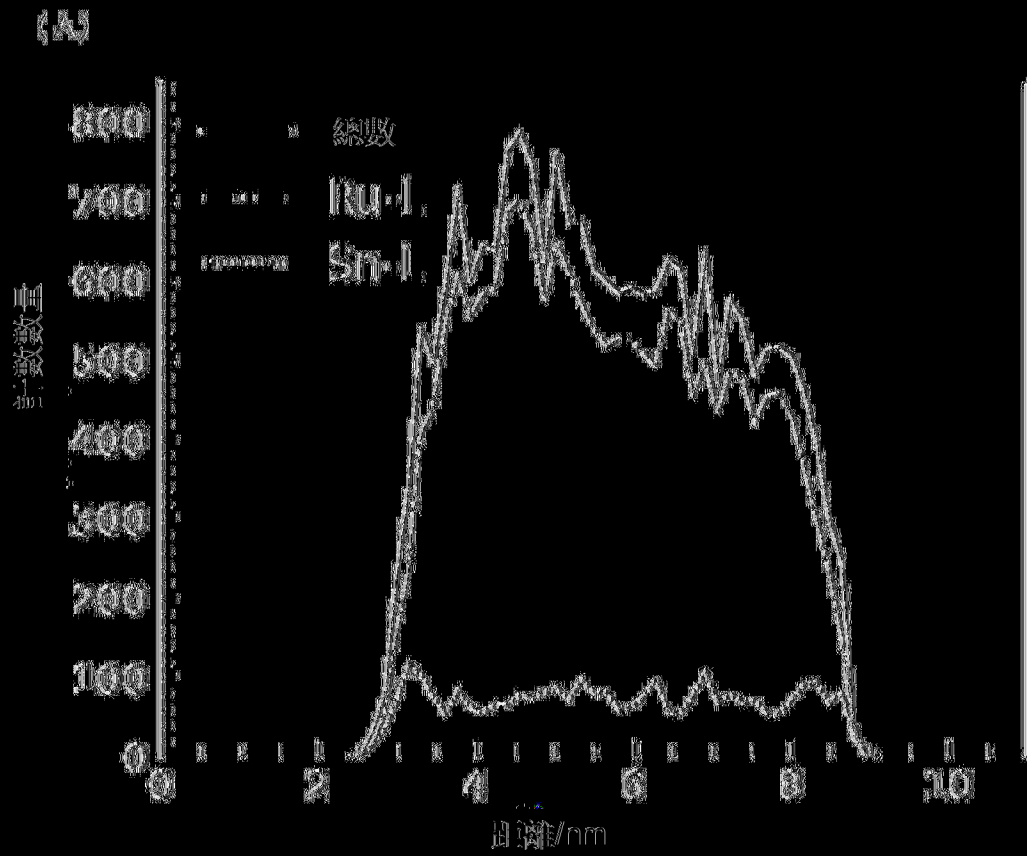
【圖16】



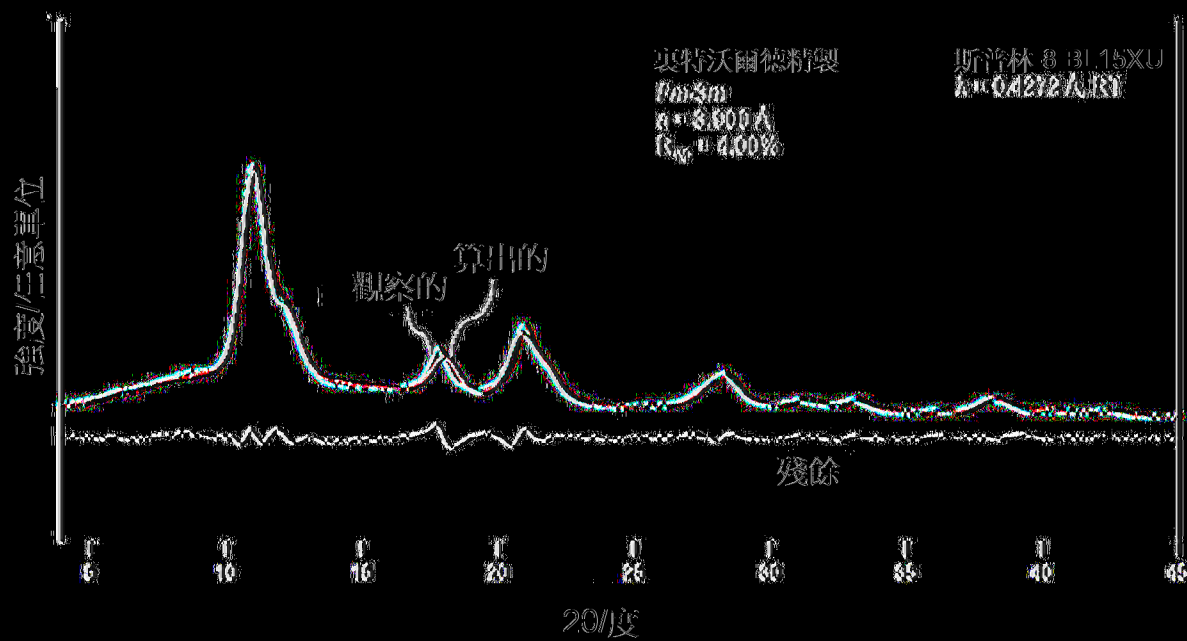
[(圖)17]



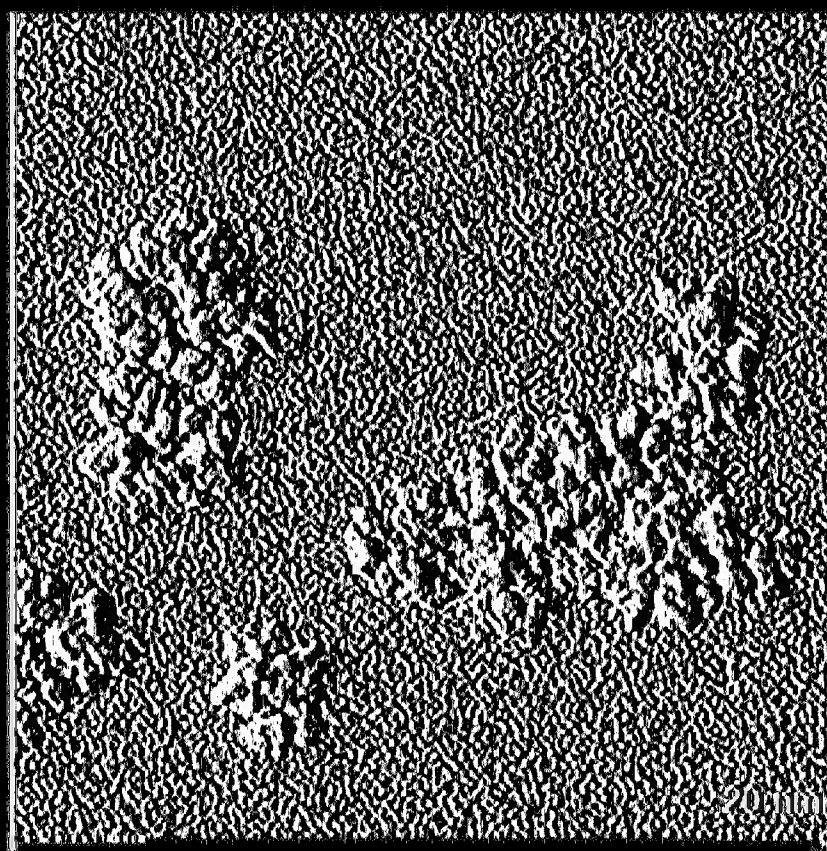
[(圖]18)



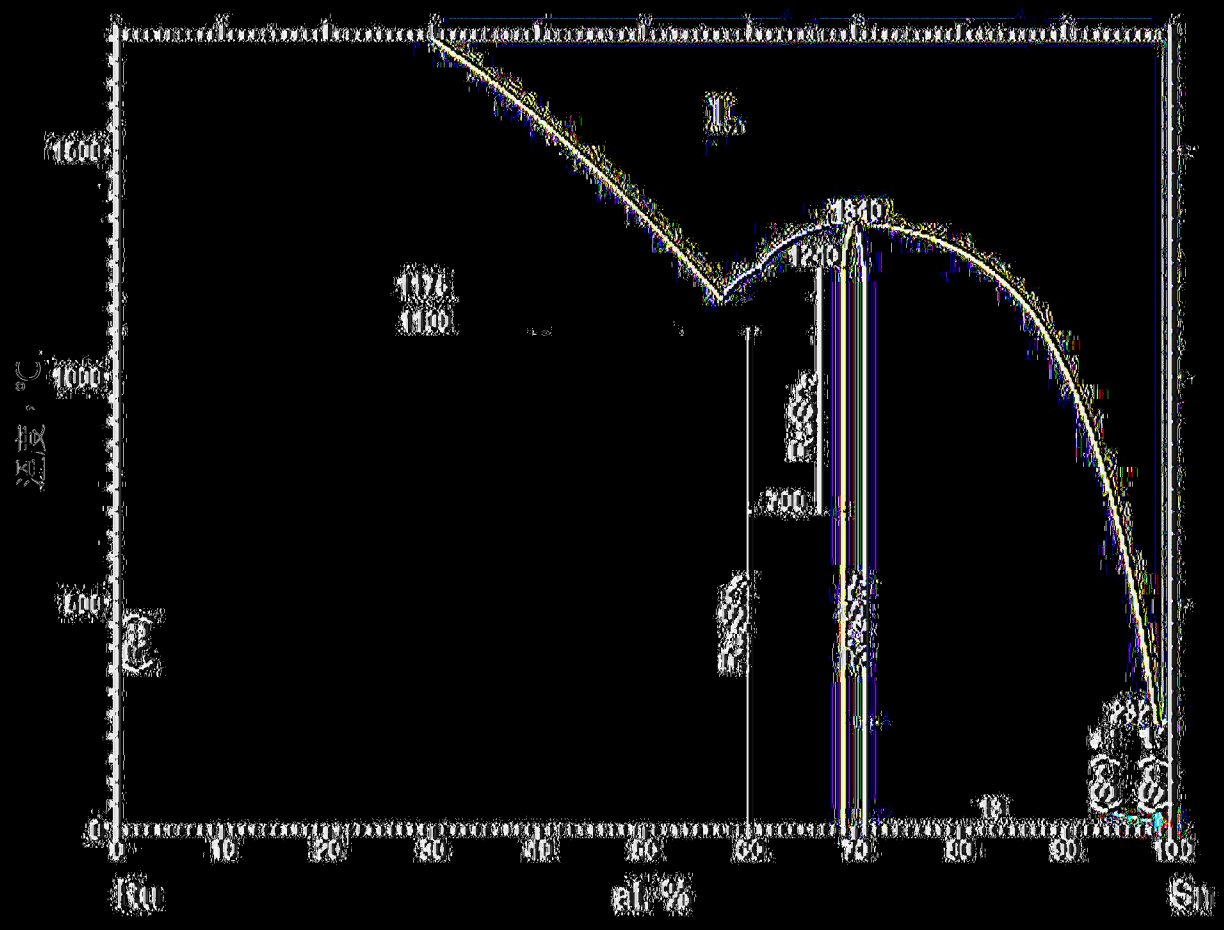
[(圖)19]



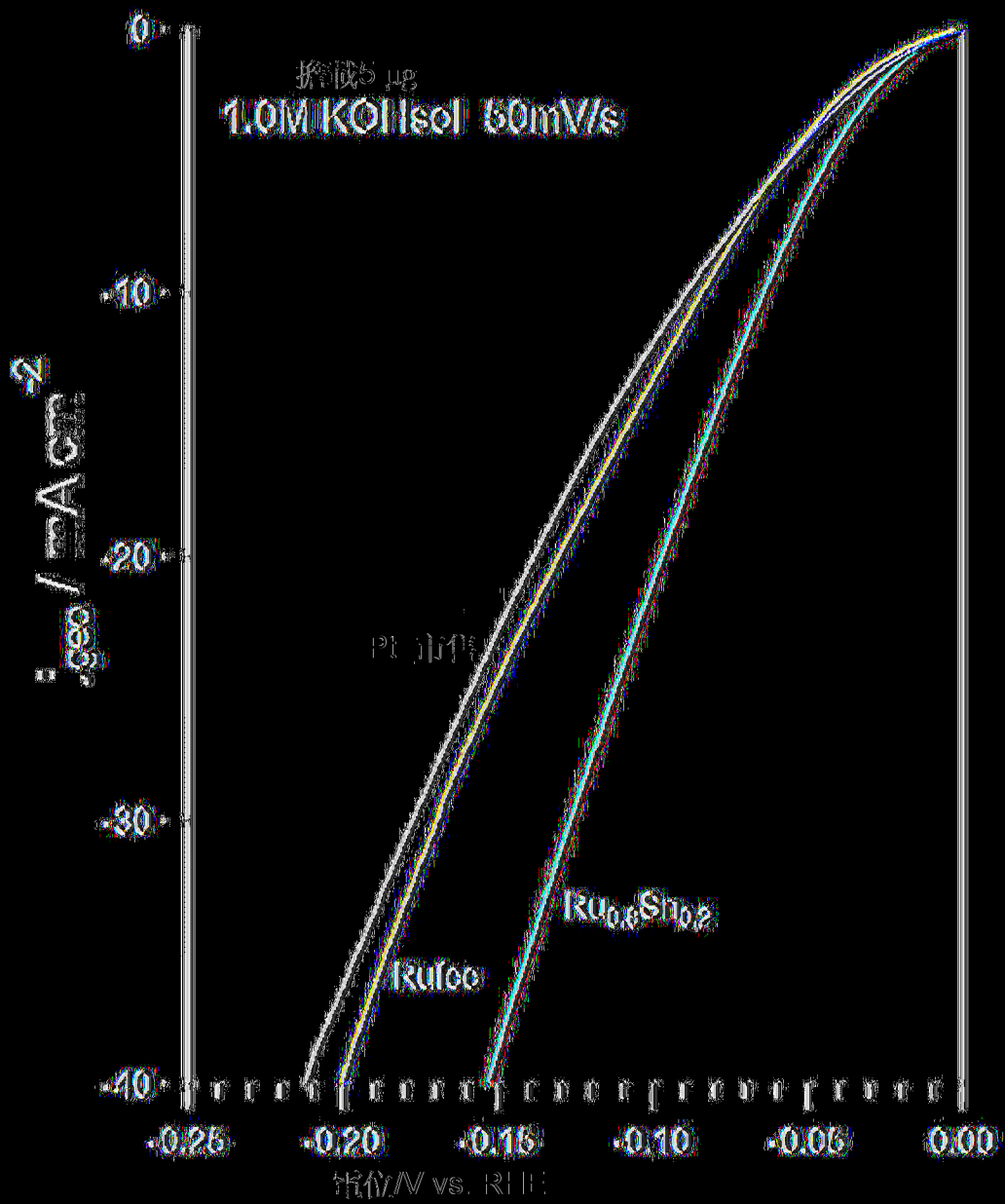
(圖20)



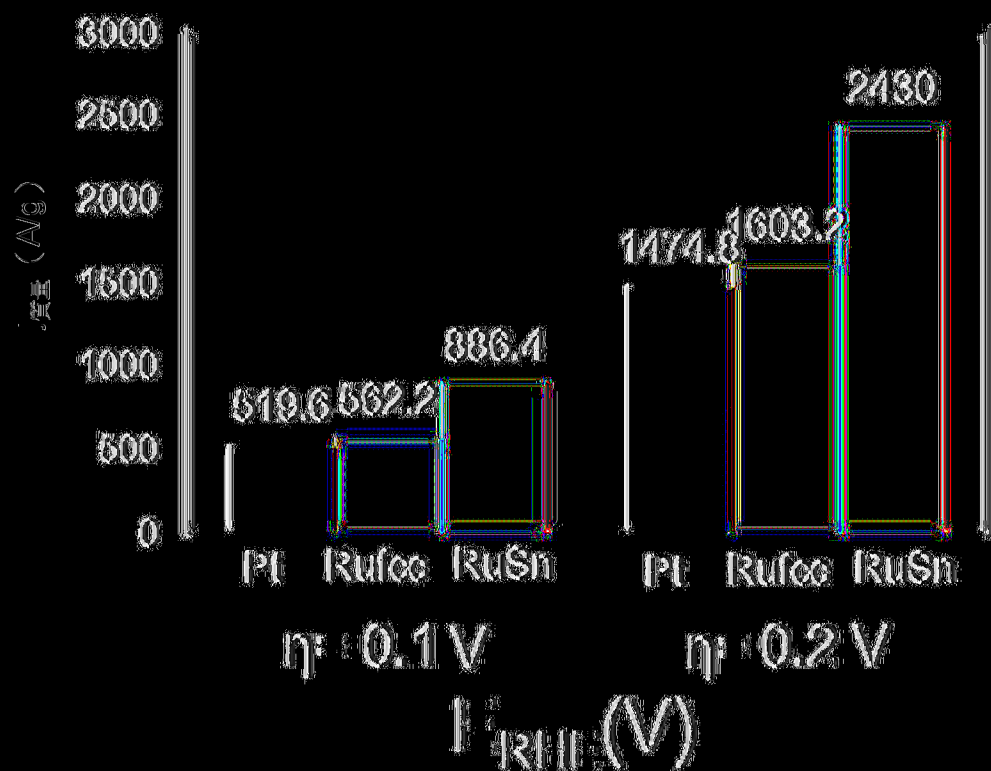
[(圖)21]



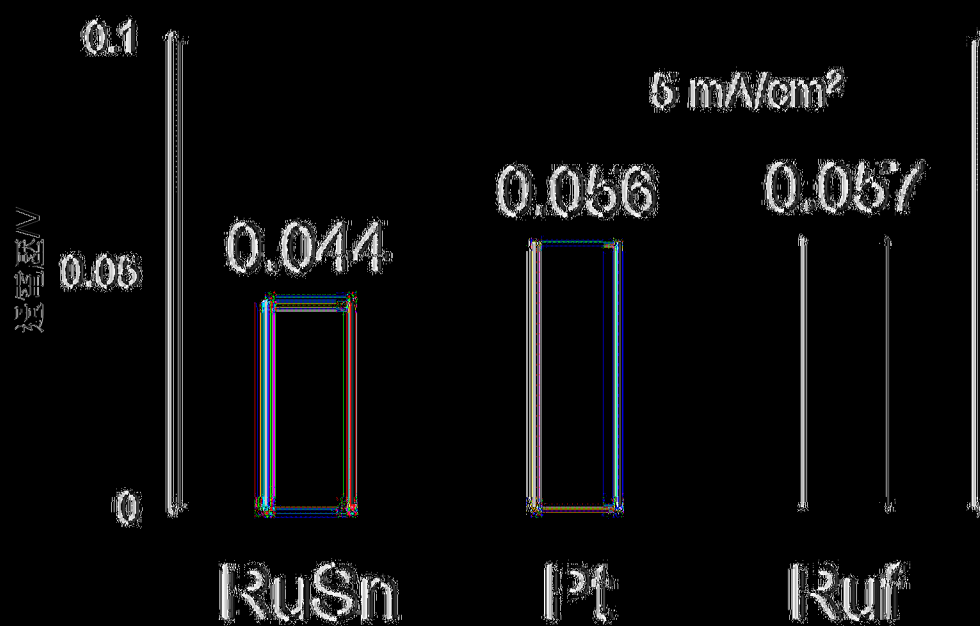
(14)22



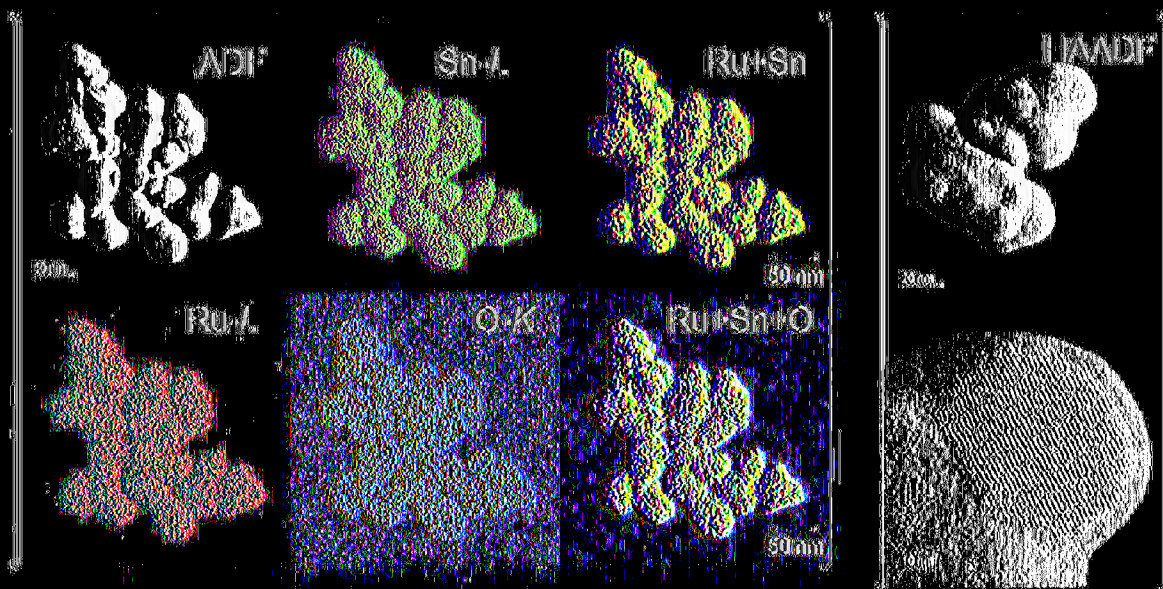
(圖23)



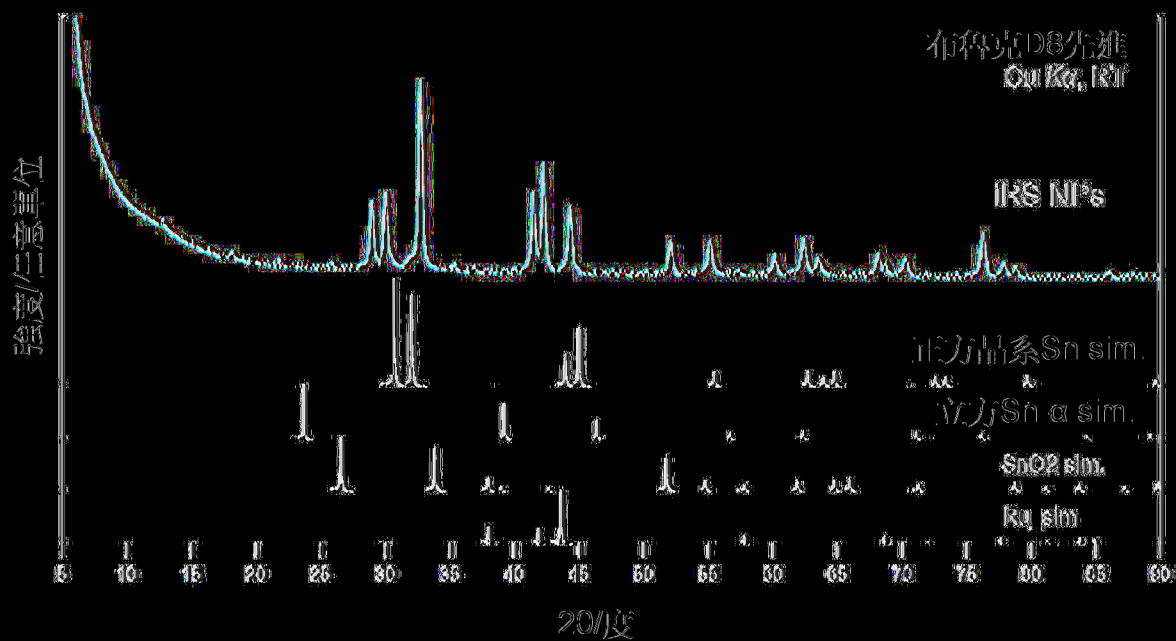
(圖24)



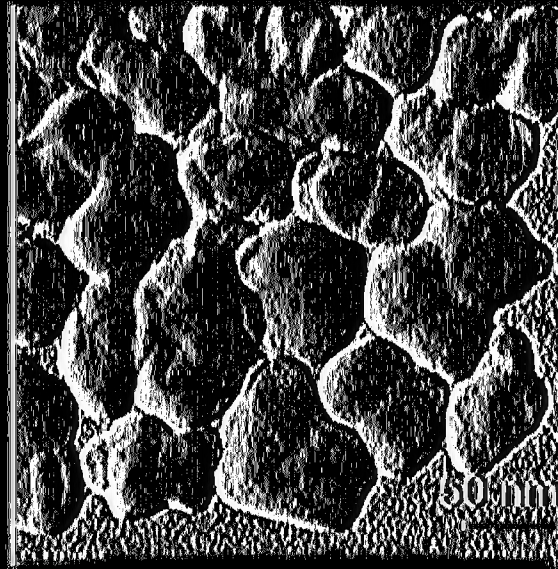
(圖25)



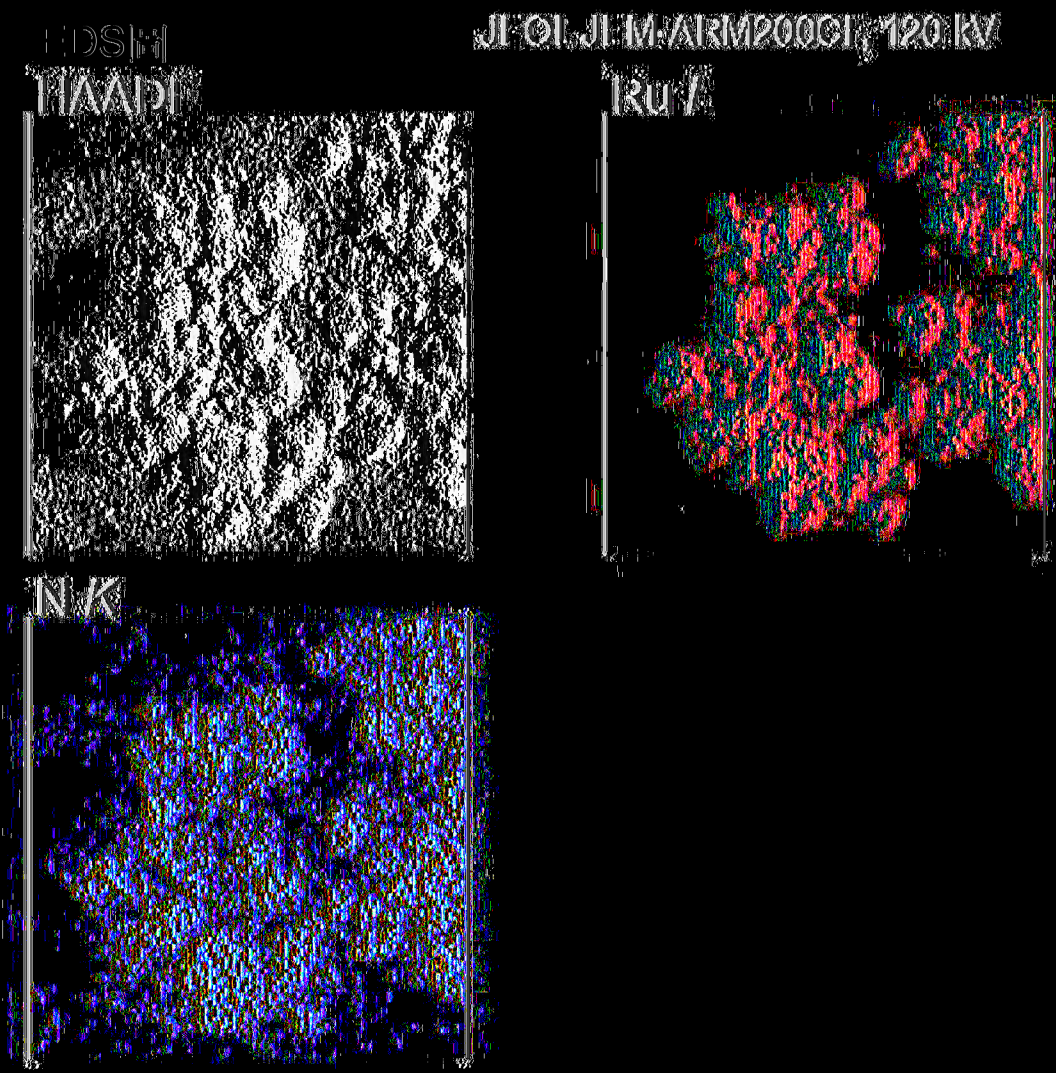
(圖26)



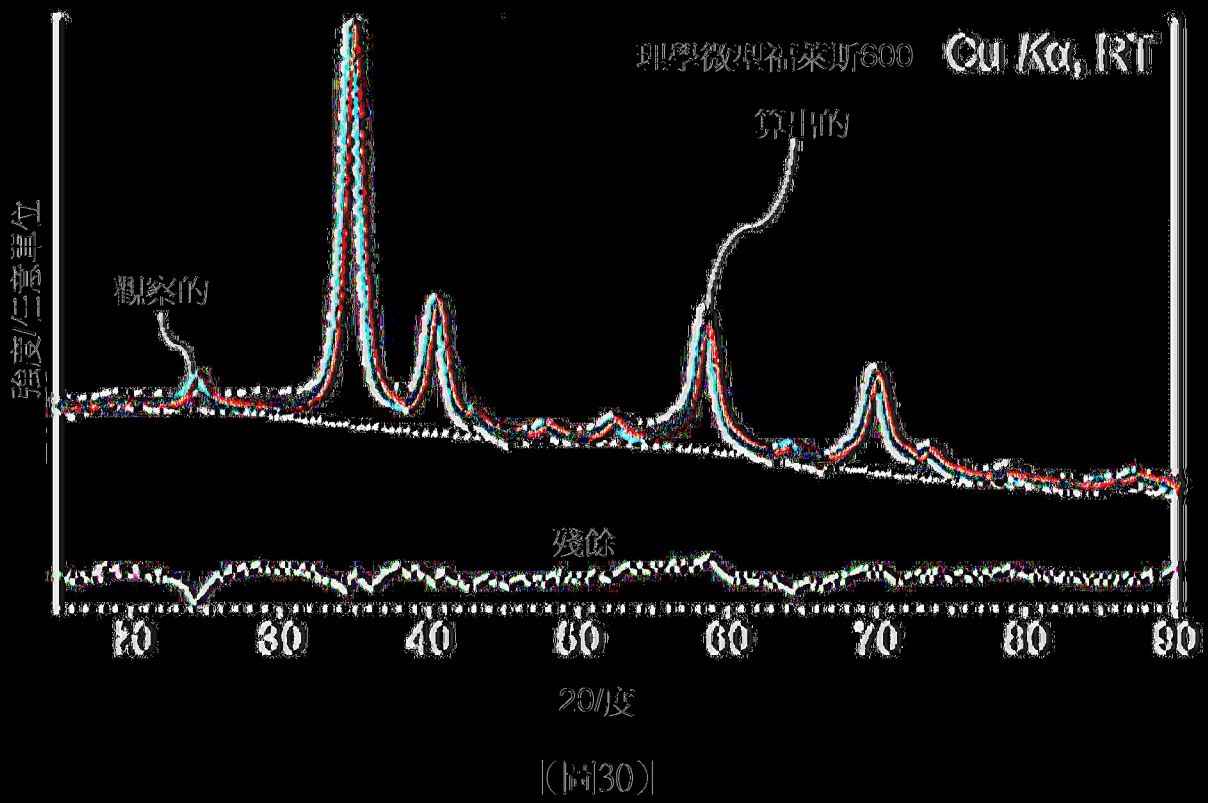
(圖27)

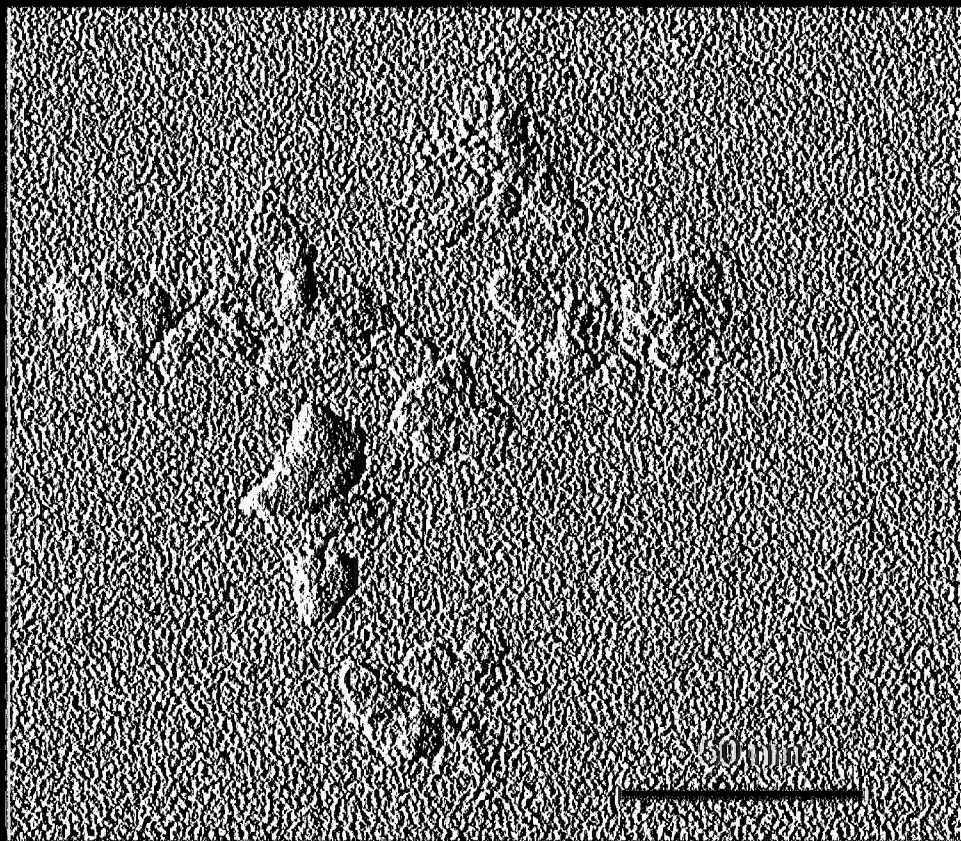


(圖28)

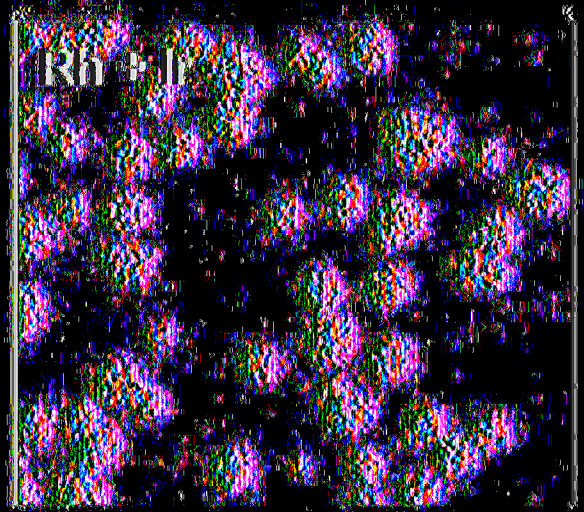
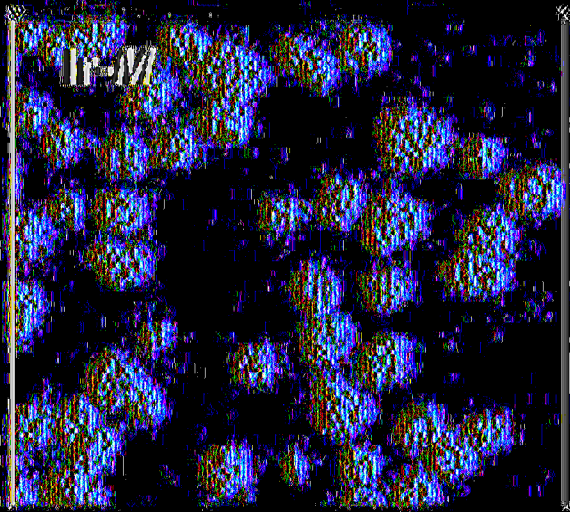
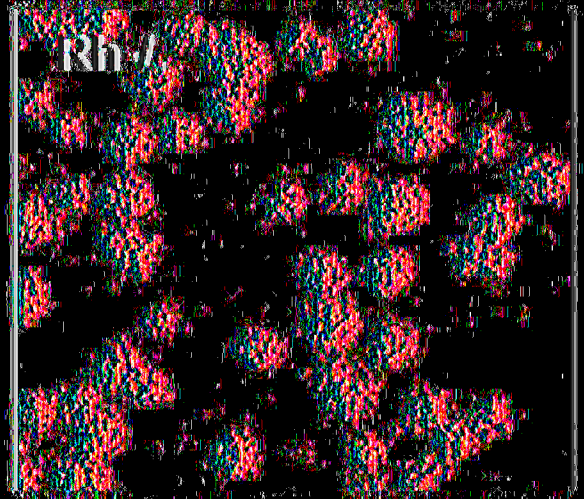
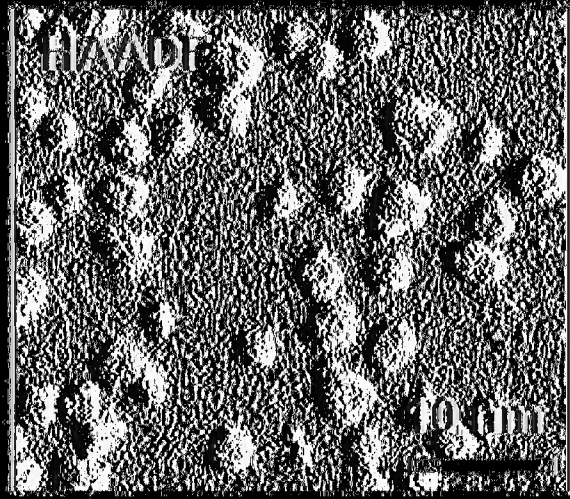


(圖29)

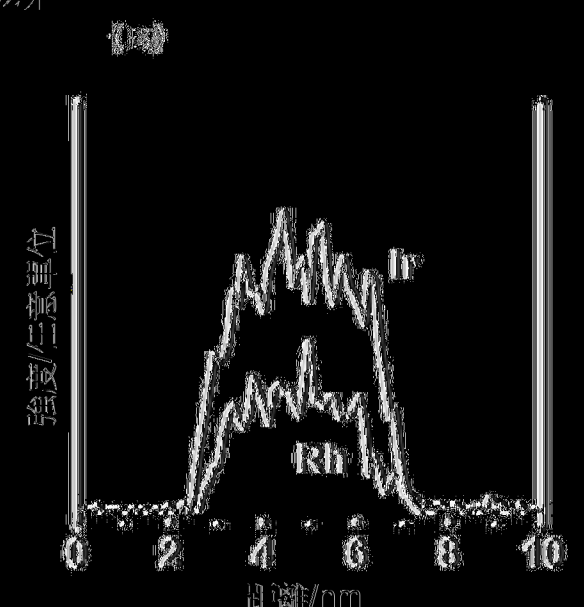
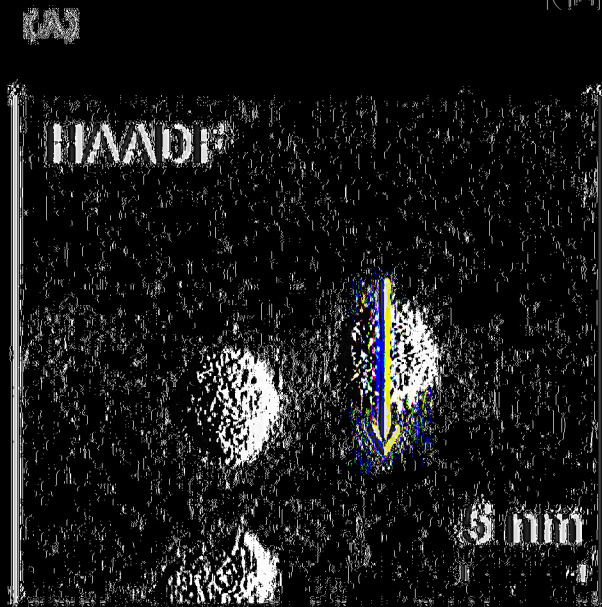




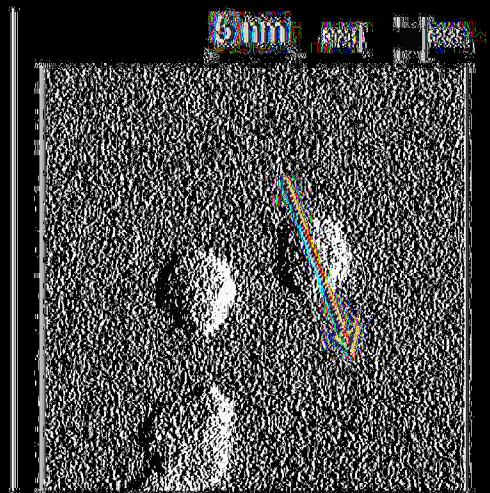
【圖31】



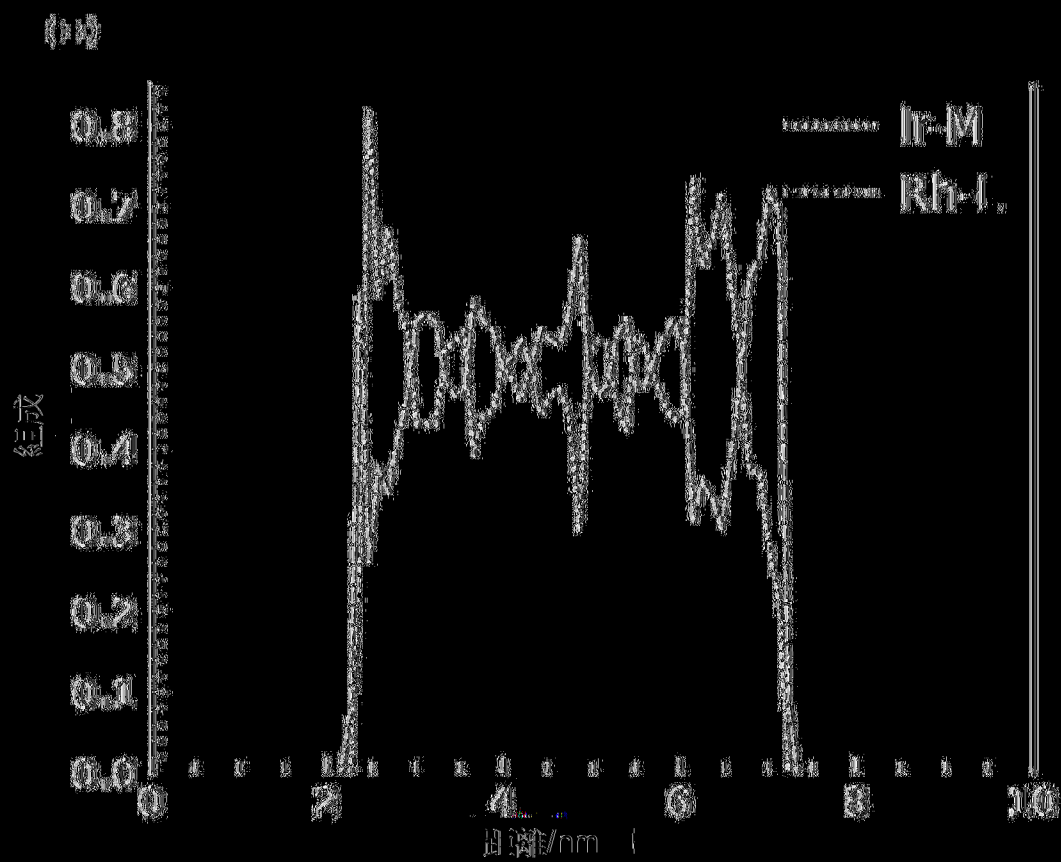
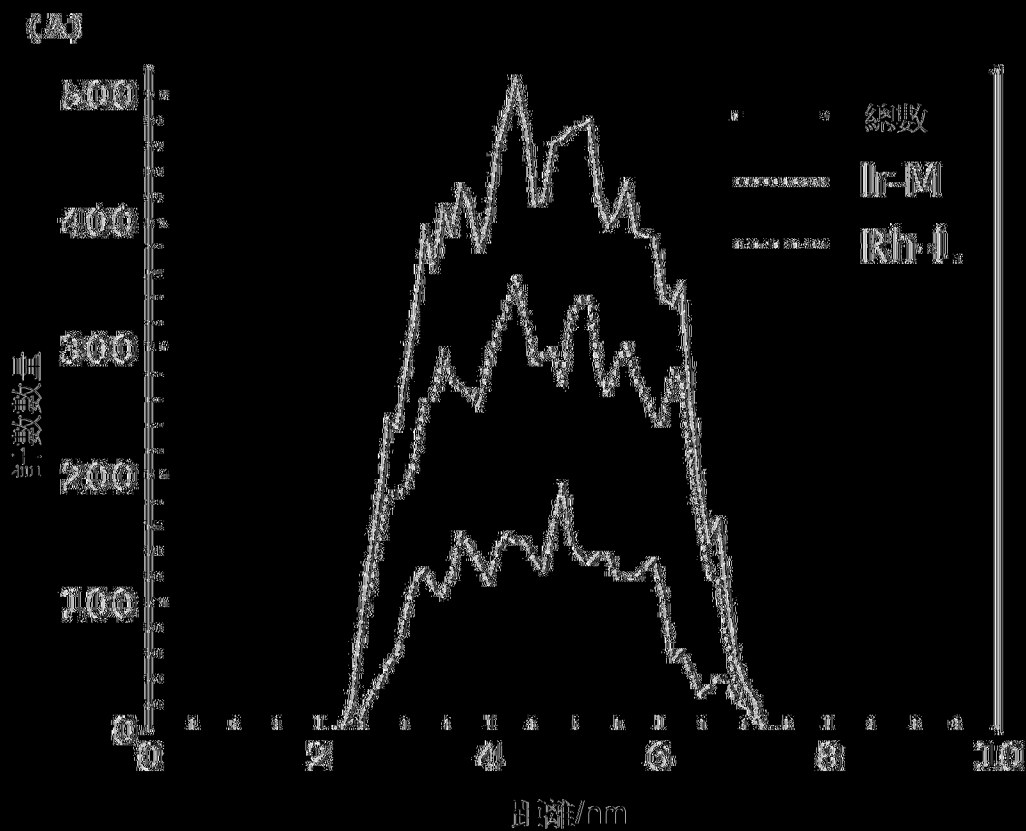
(圖32)



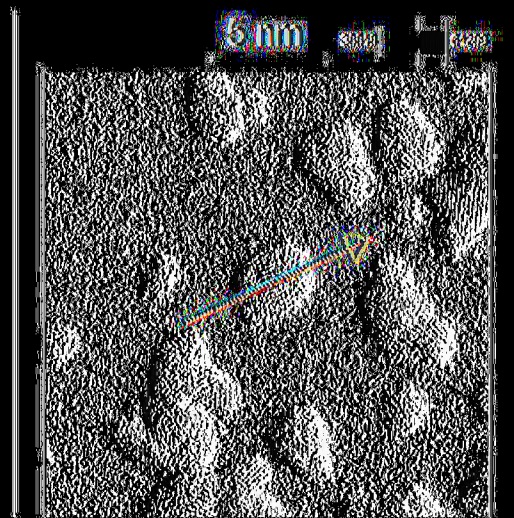
(圖33)



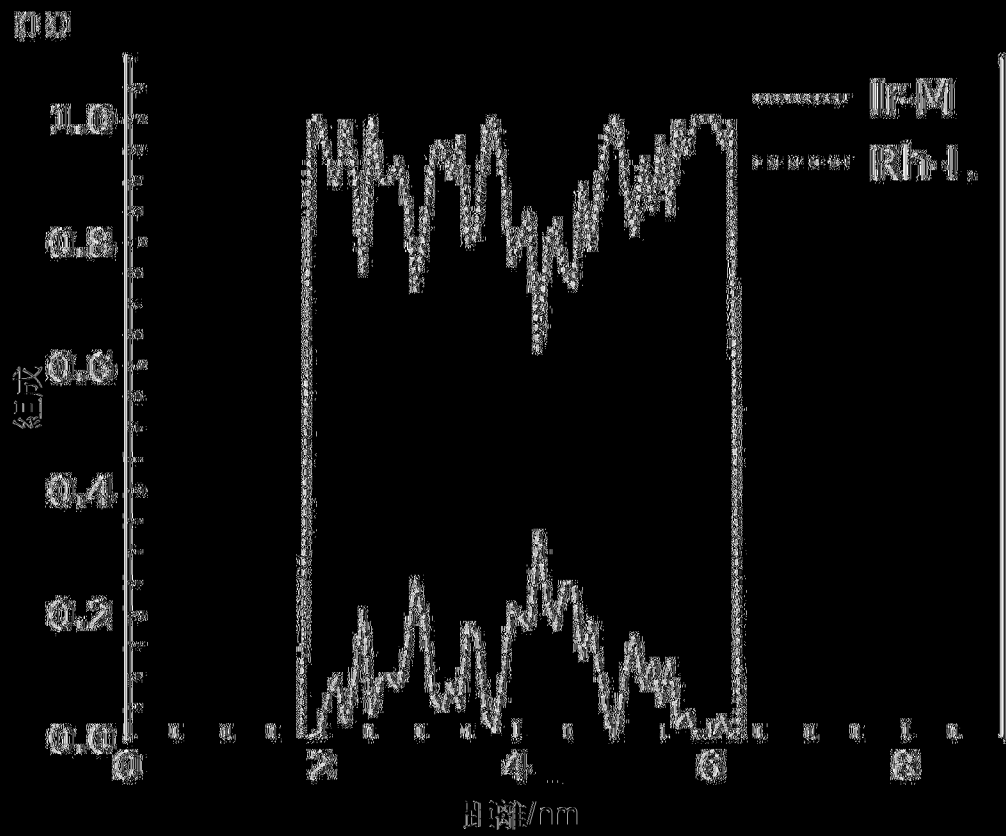
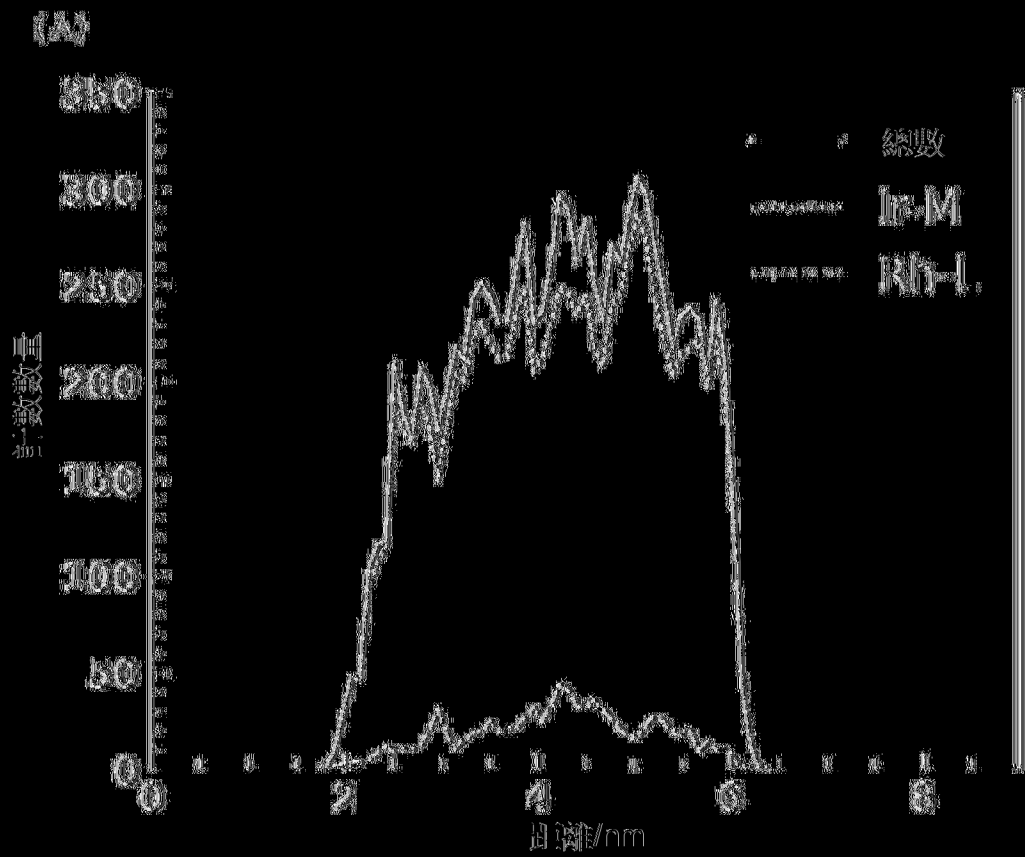
|(圖|34)|



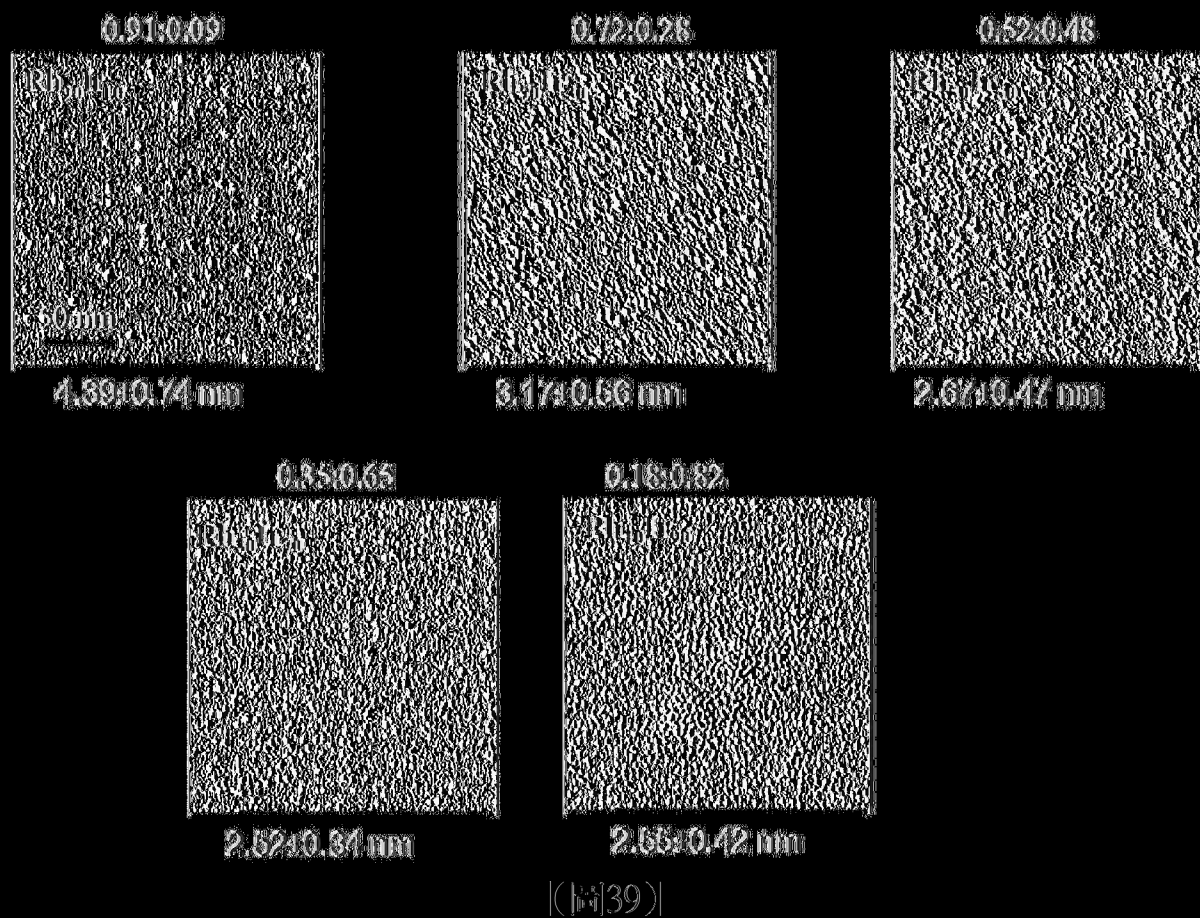
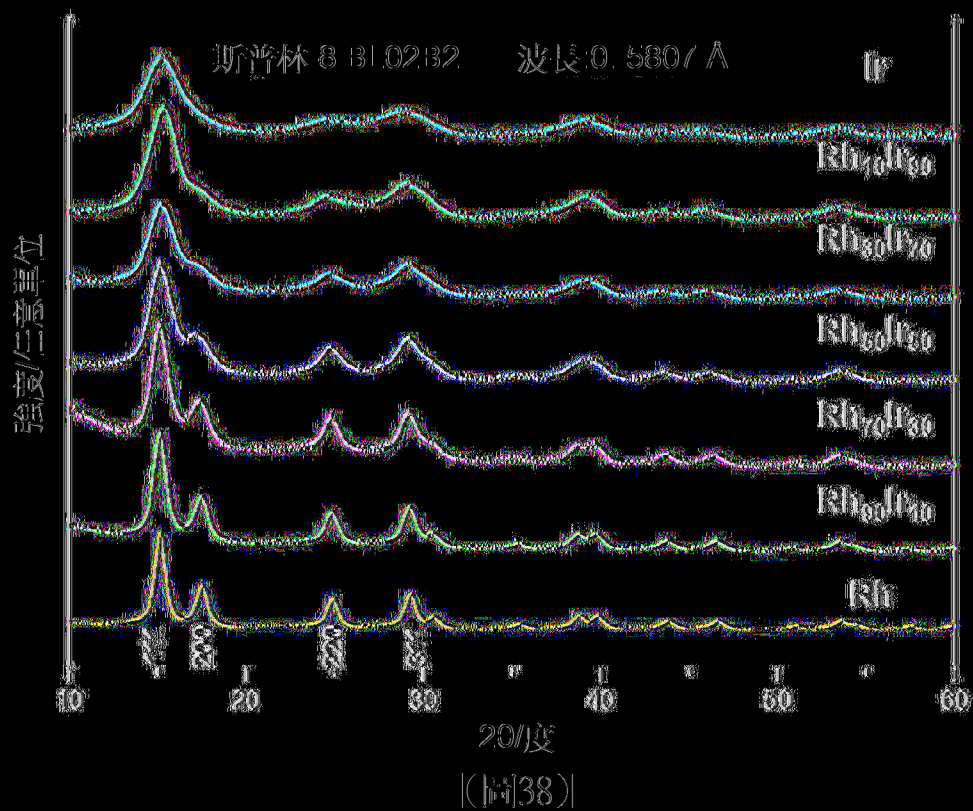
[(同)35]

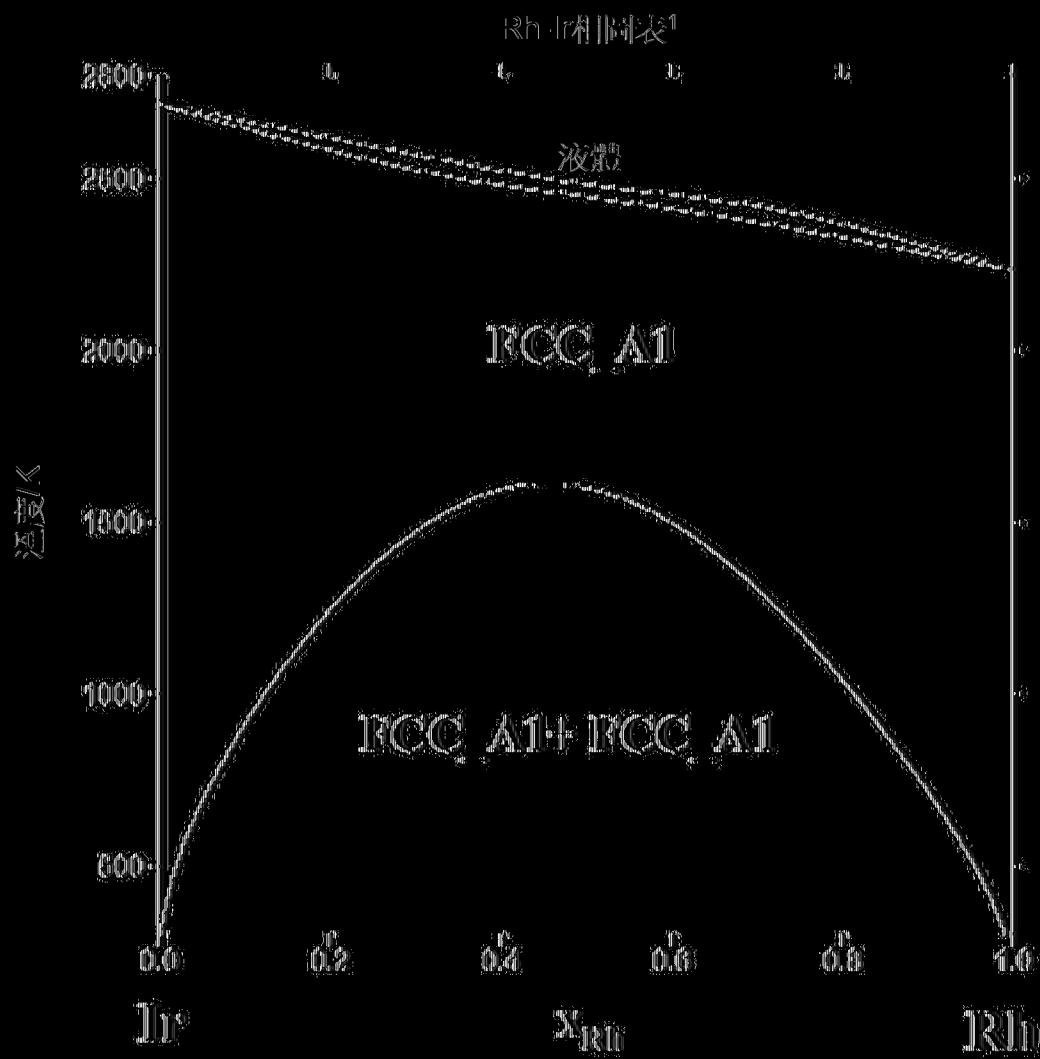


|(圖|36)|



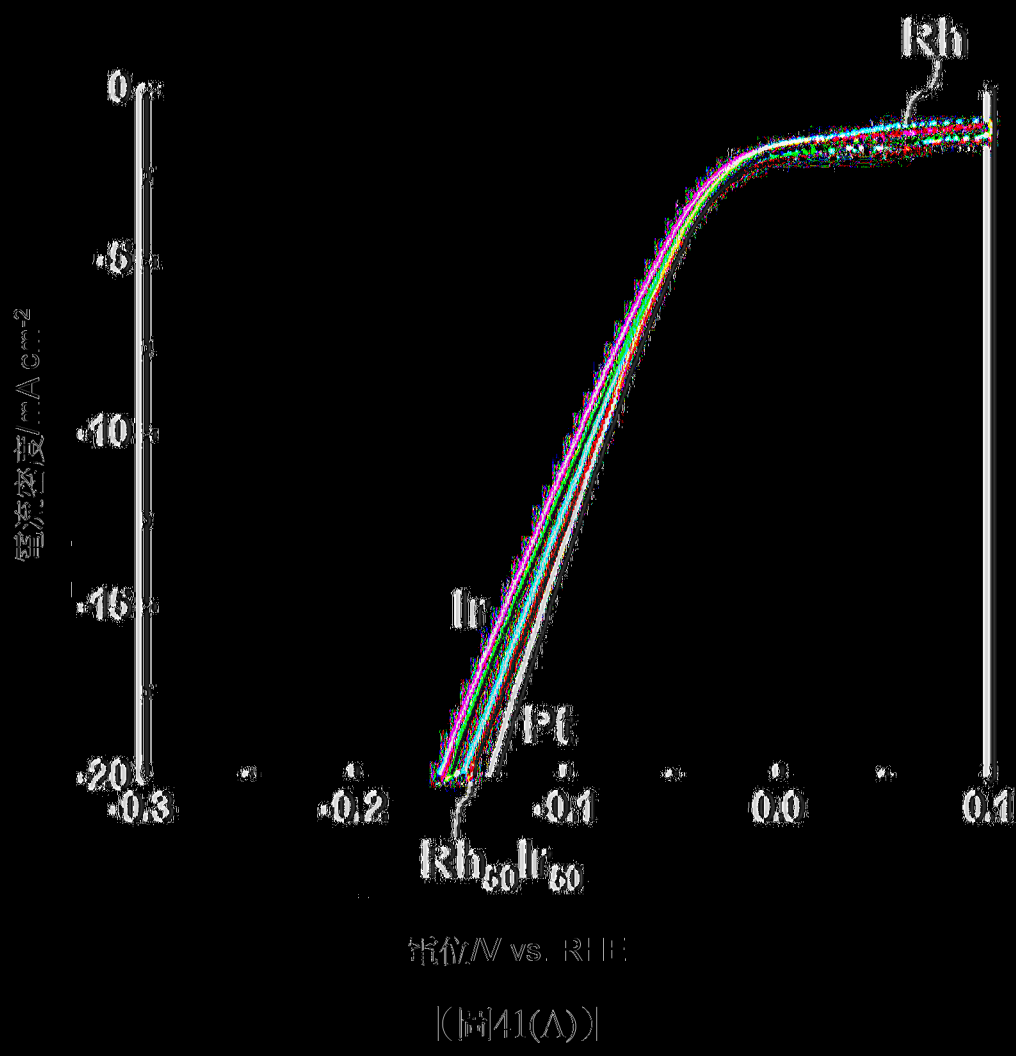
[(圖)37]



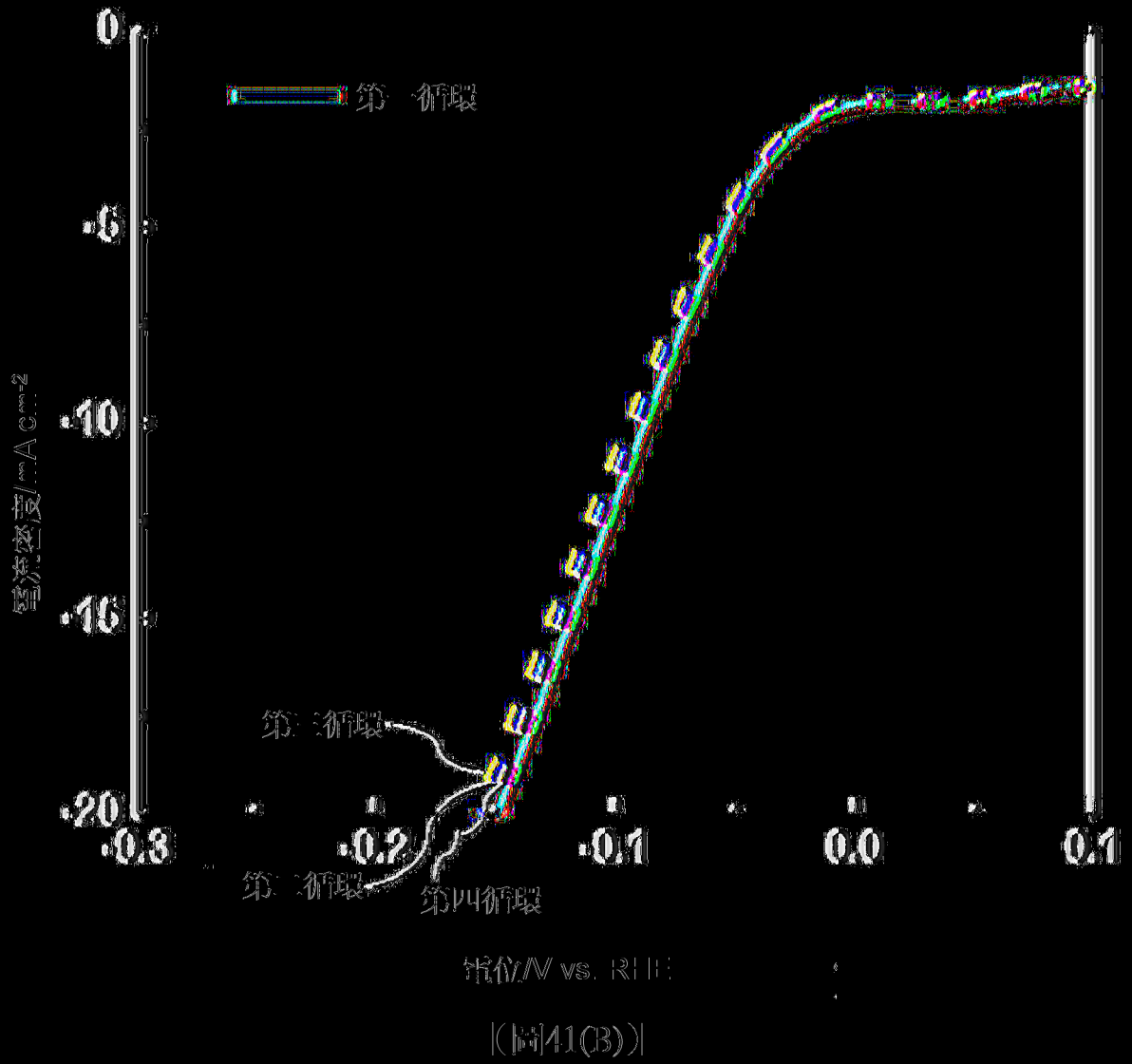


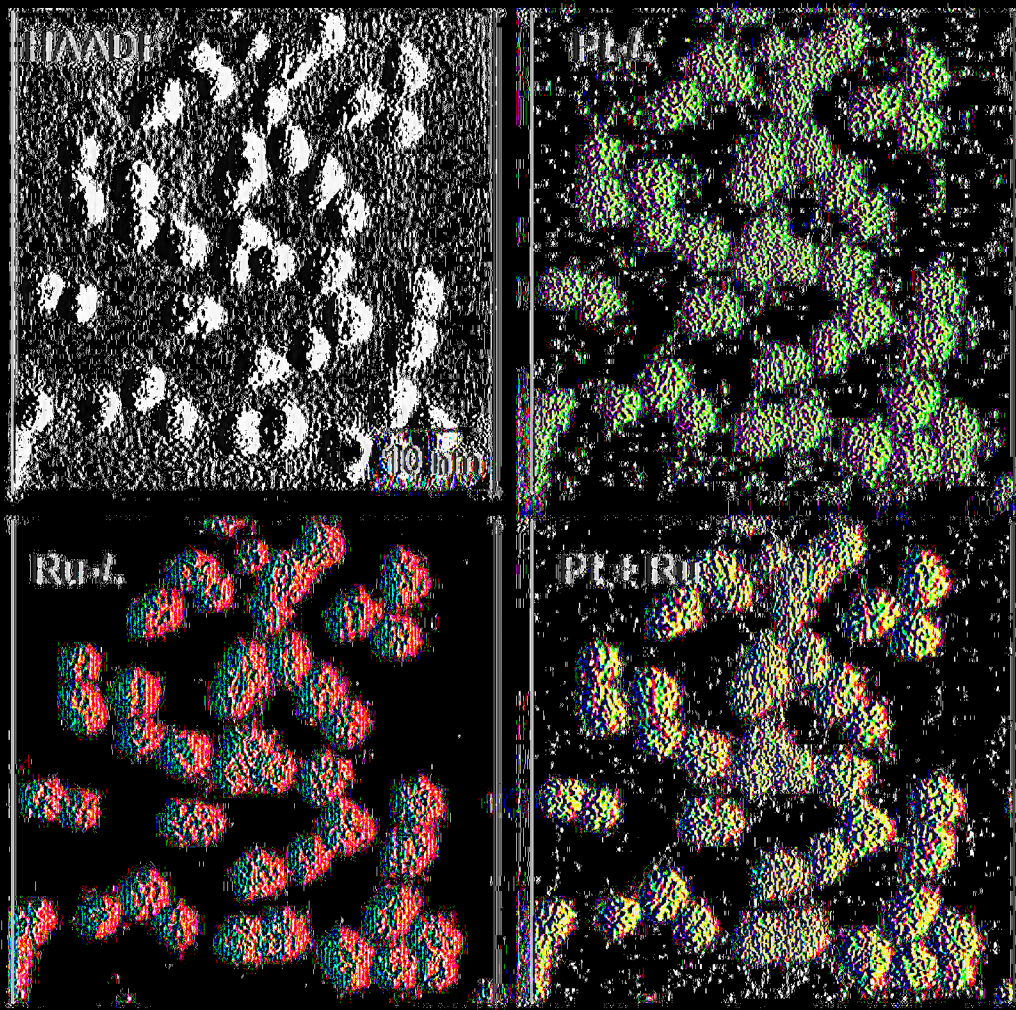
¹P.H.A.特琪，物理評論B, 2006, 74, 064202.

(B-10)

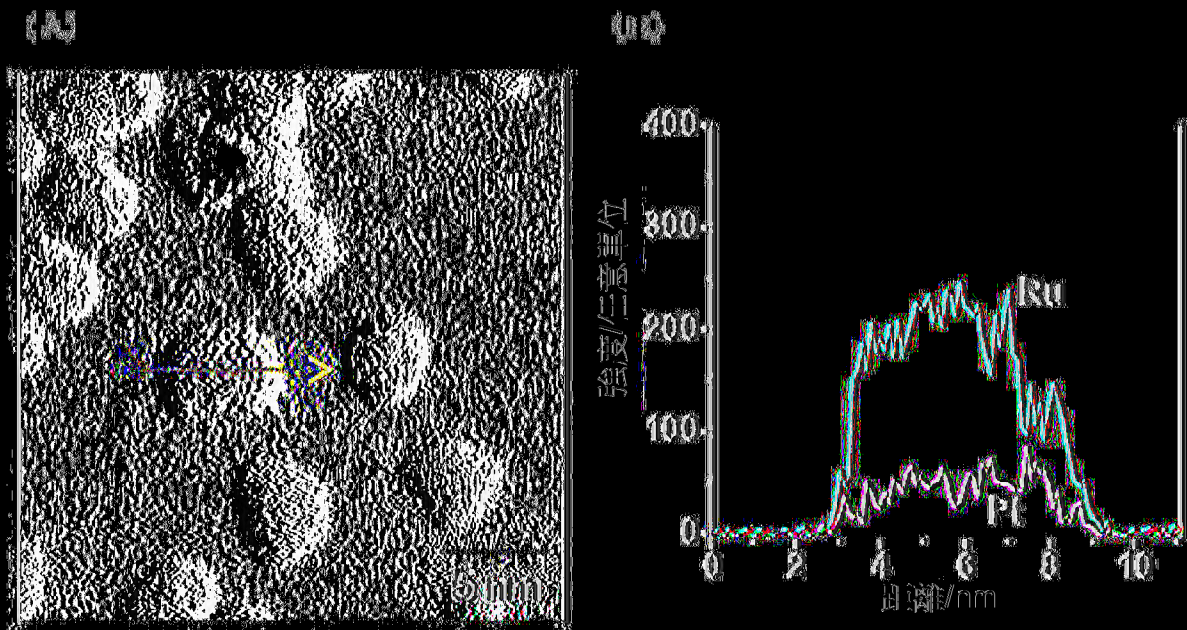


電位/V vs. RHE
[同41(A)]

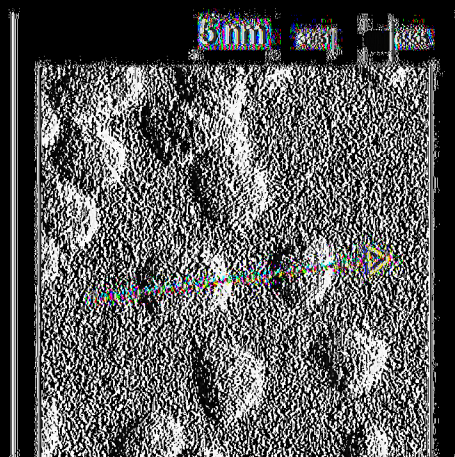




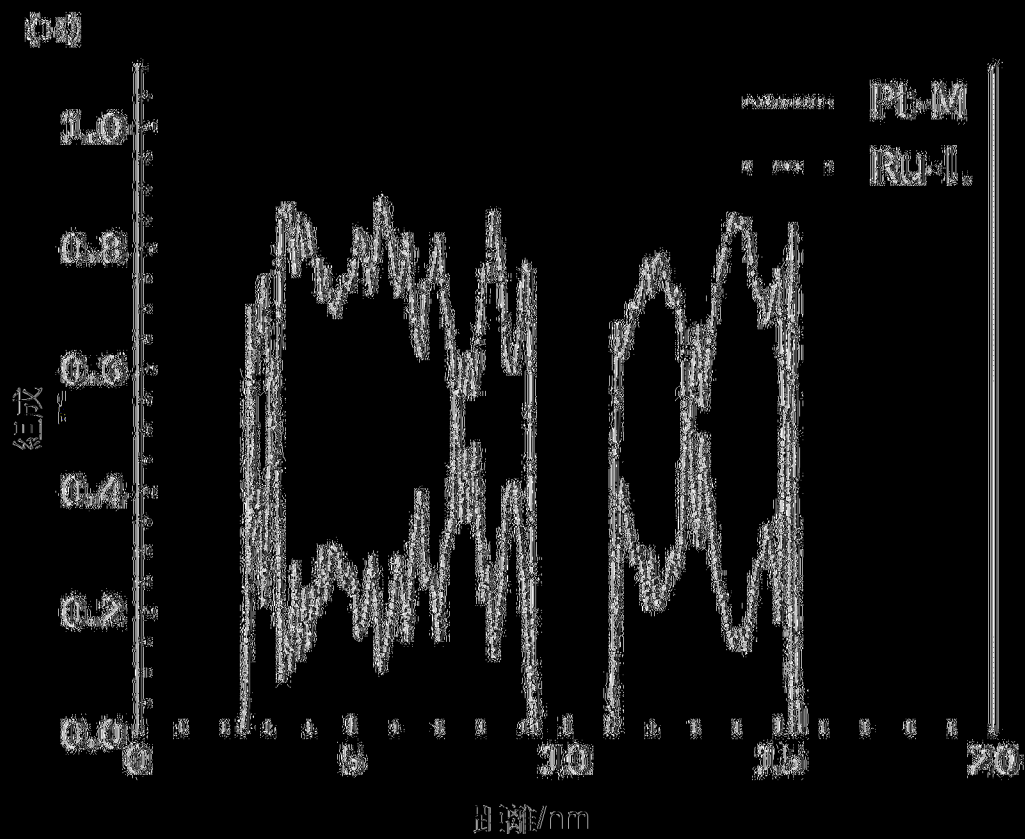
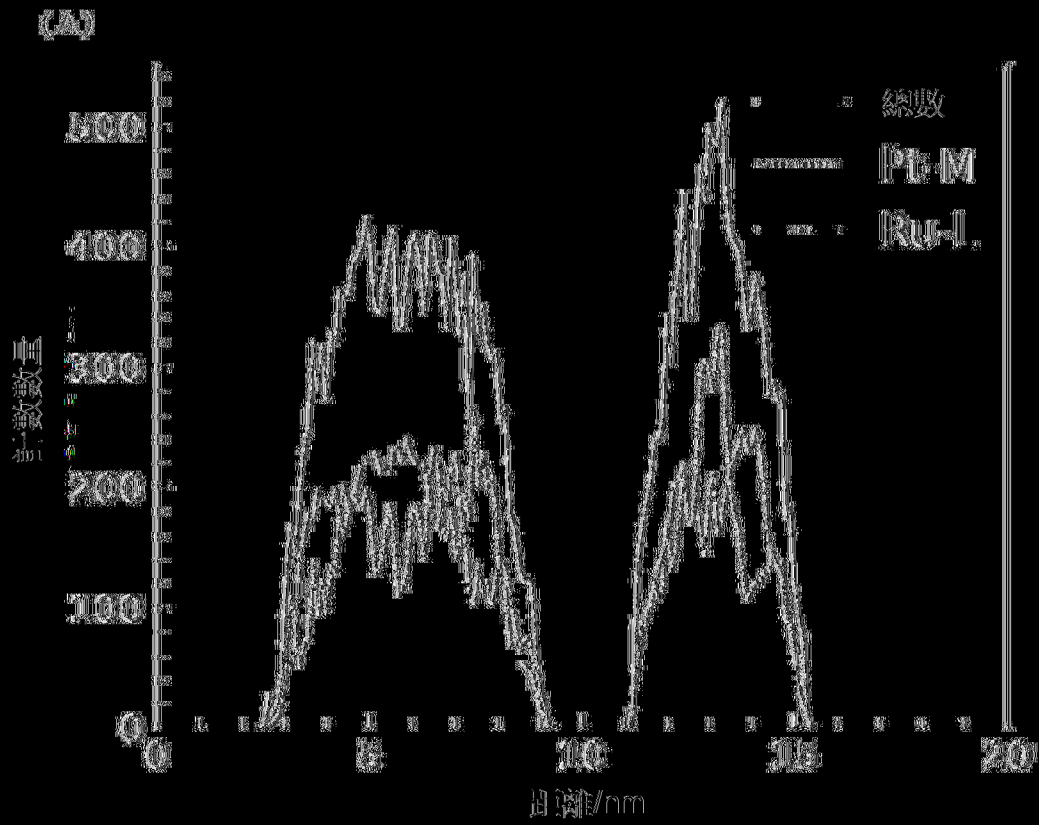
(圖42)



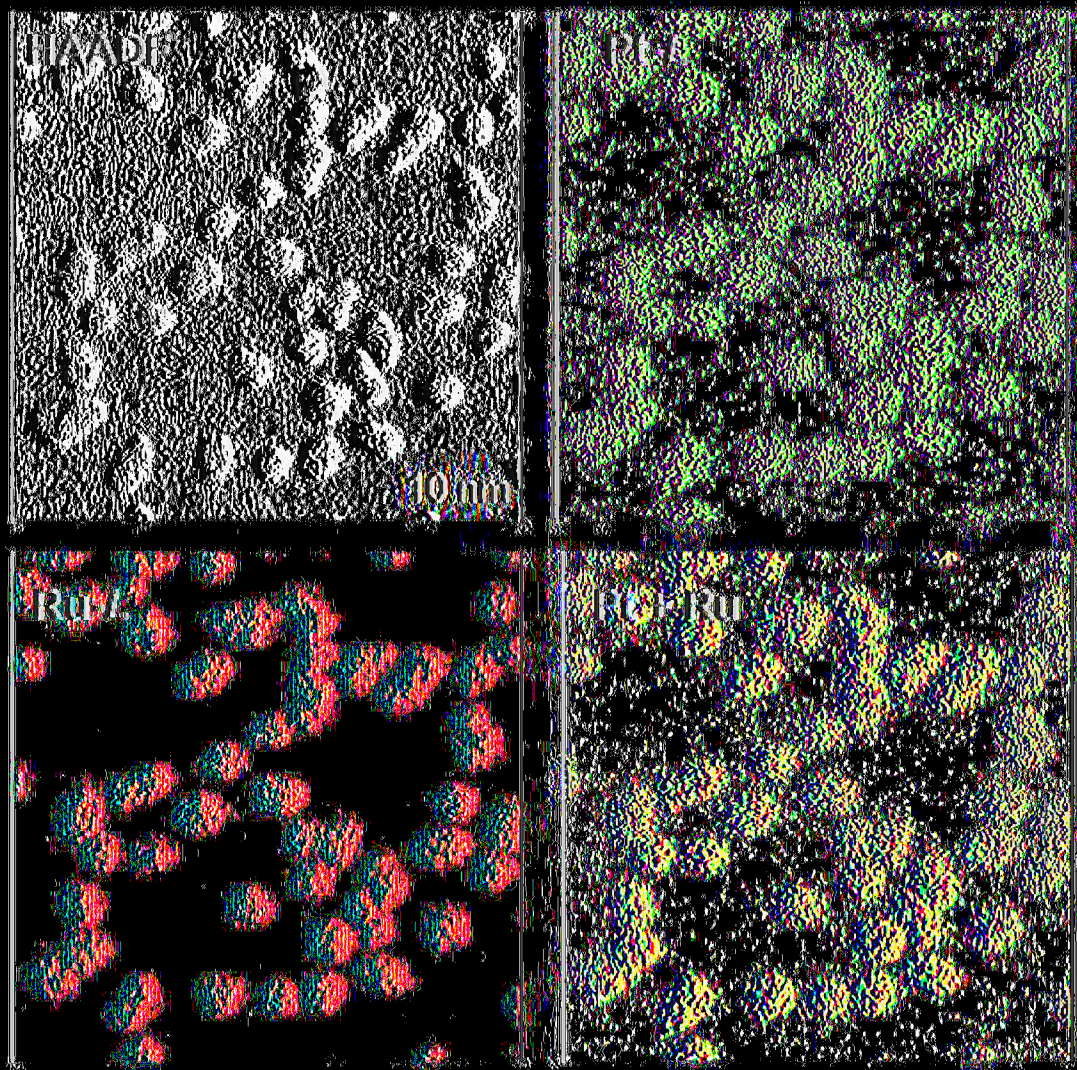
(圖43)



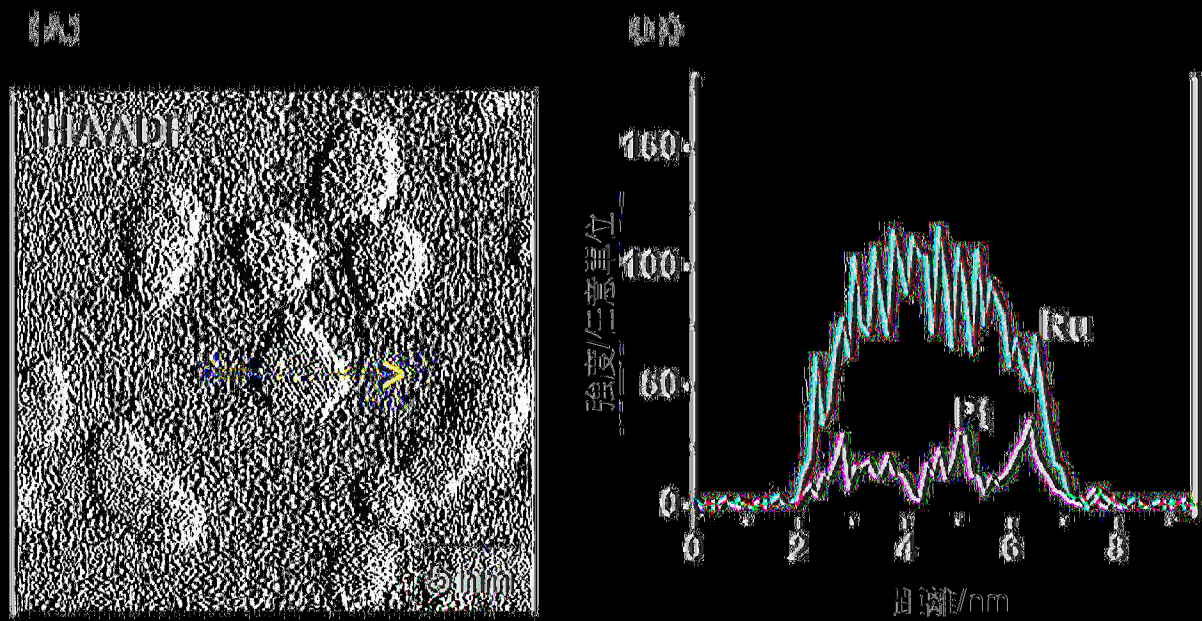
(114)



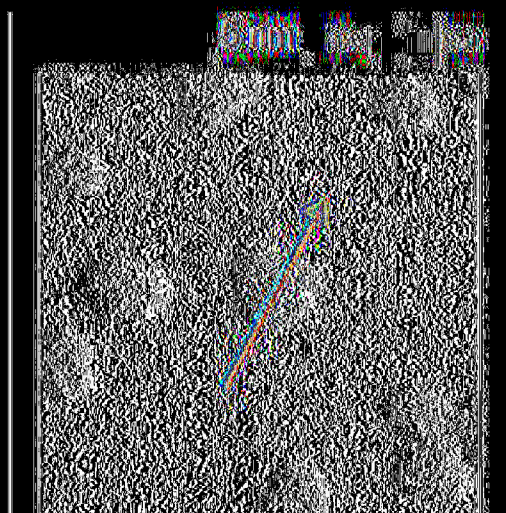
(圖45)



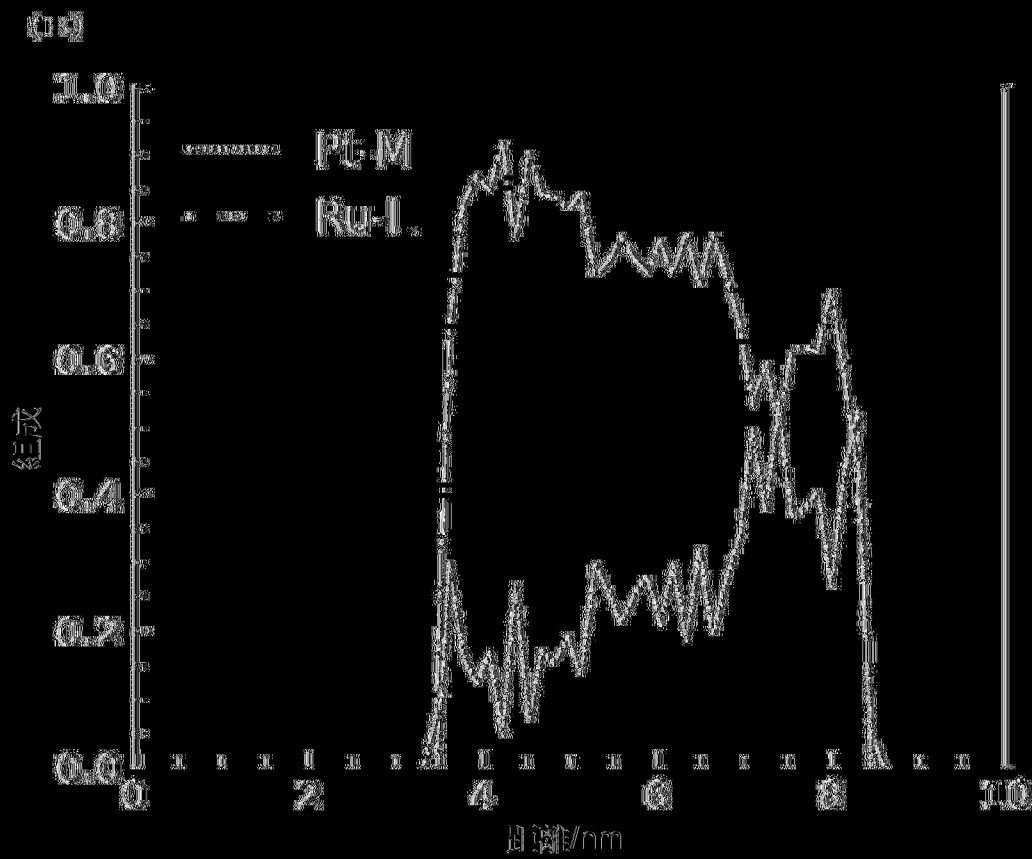
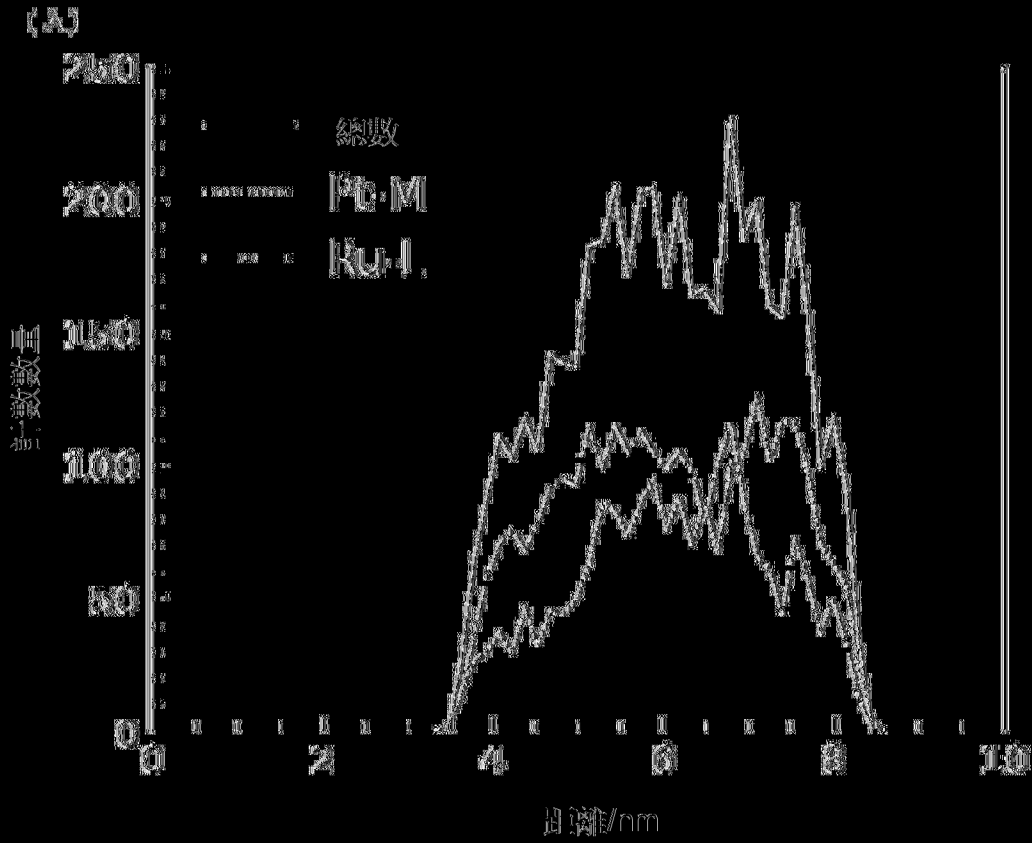
(圖46)



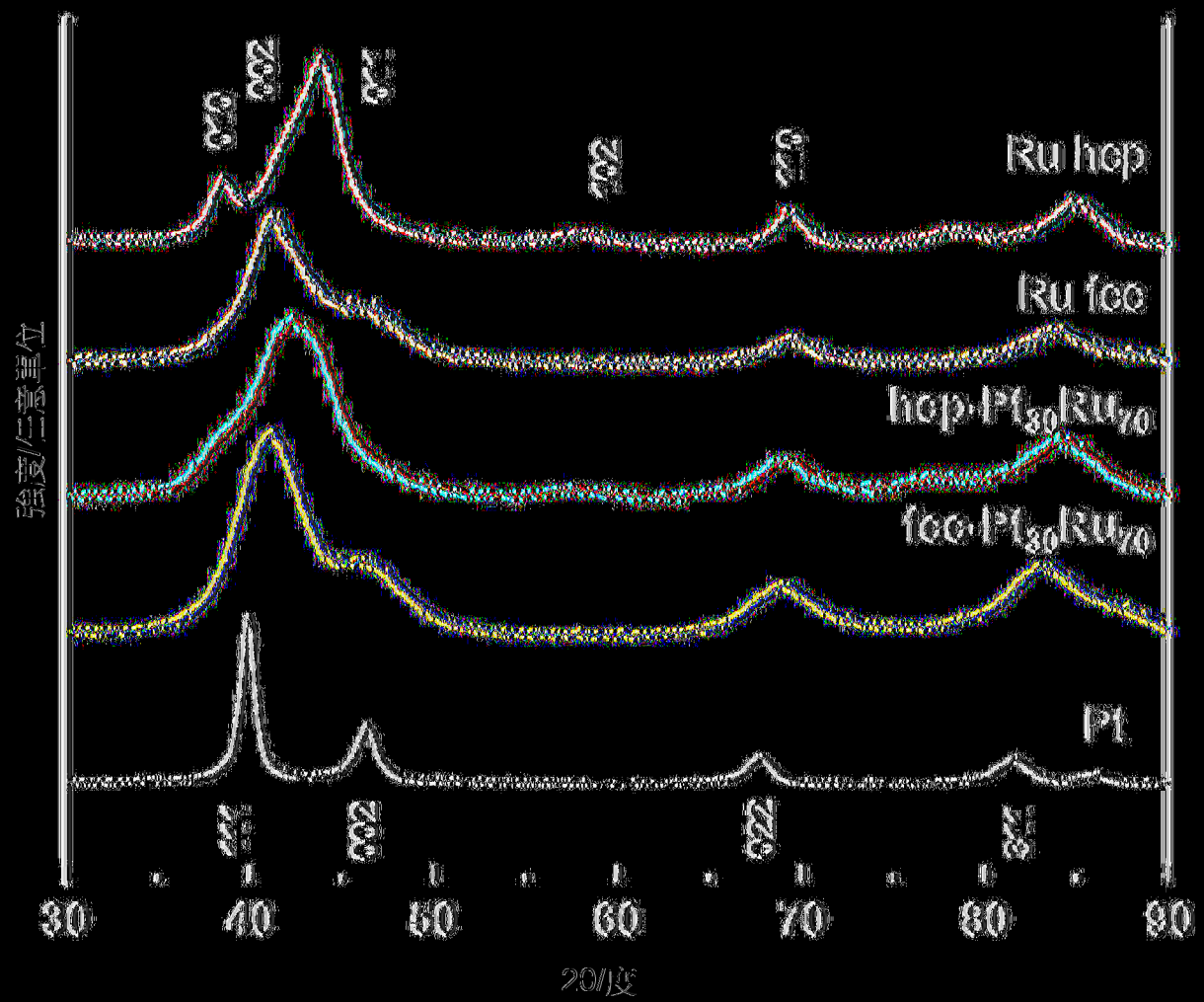
(圖47)



(圖48)

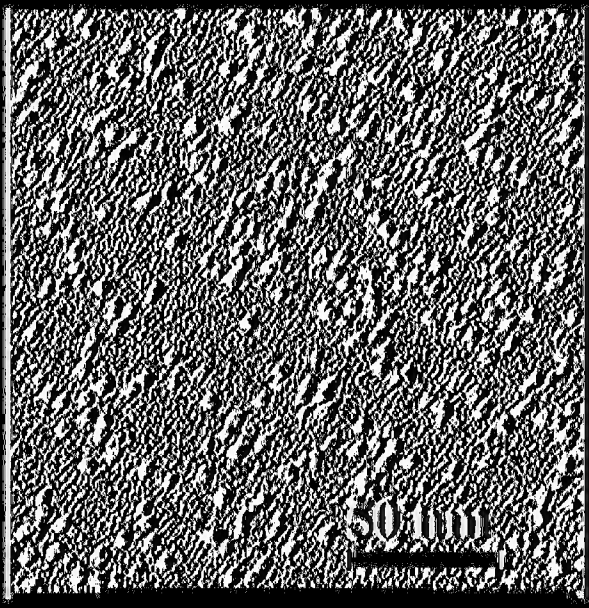


(圖49)



[(同50)]

(A)

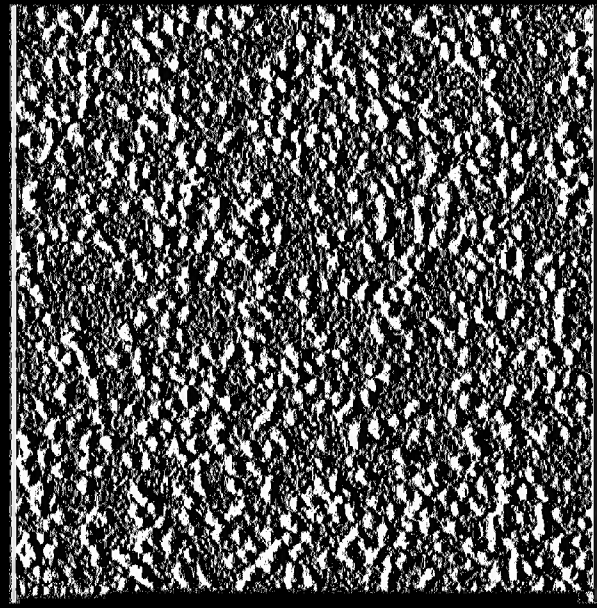


3.75±0.46 nm

34:66

fcc-Pt₃₀Ru₇₀

(B)

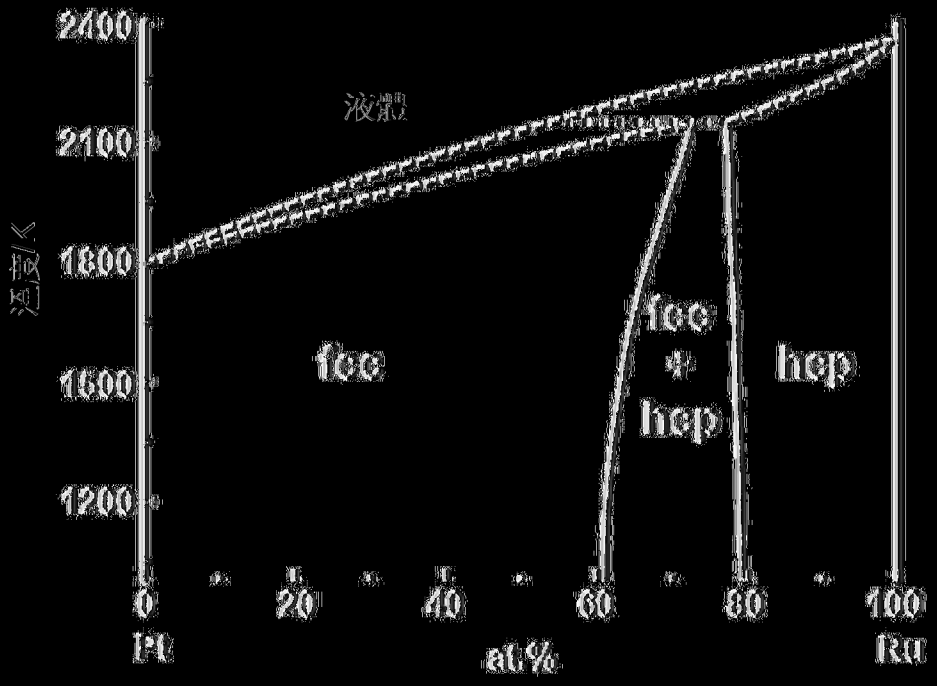


3.6±0.39 nm

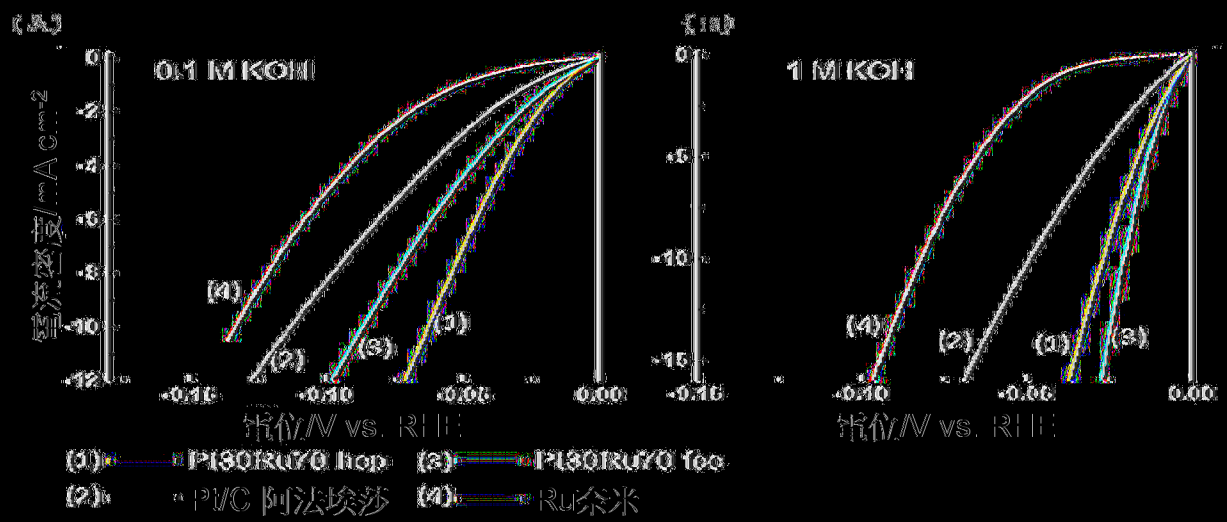
31.2:68.8

hcp-Pt₃₀Ru₇₀

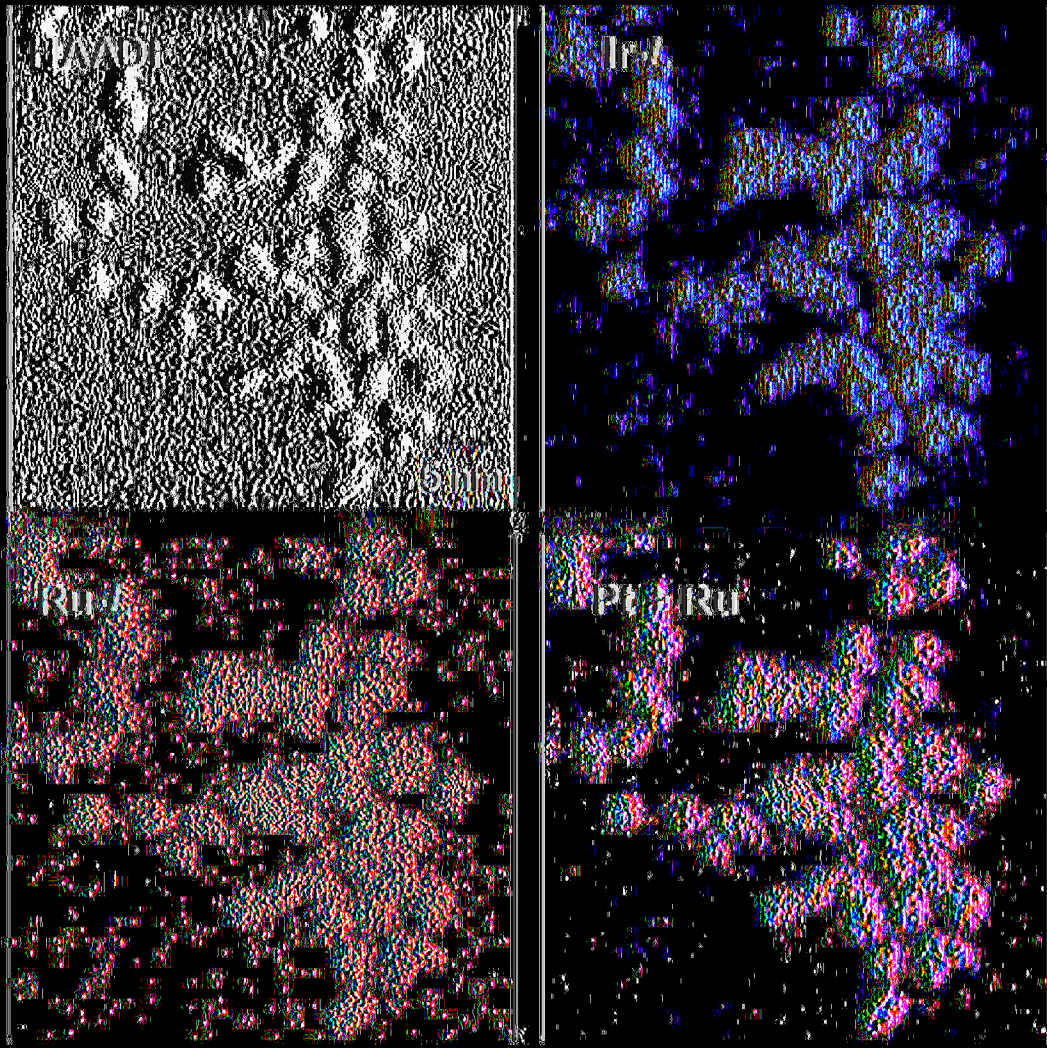
[(圖51)]



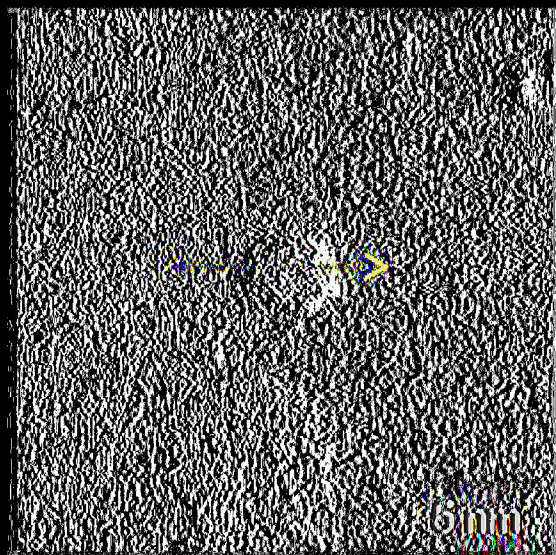
[(圖52)]



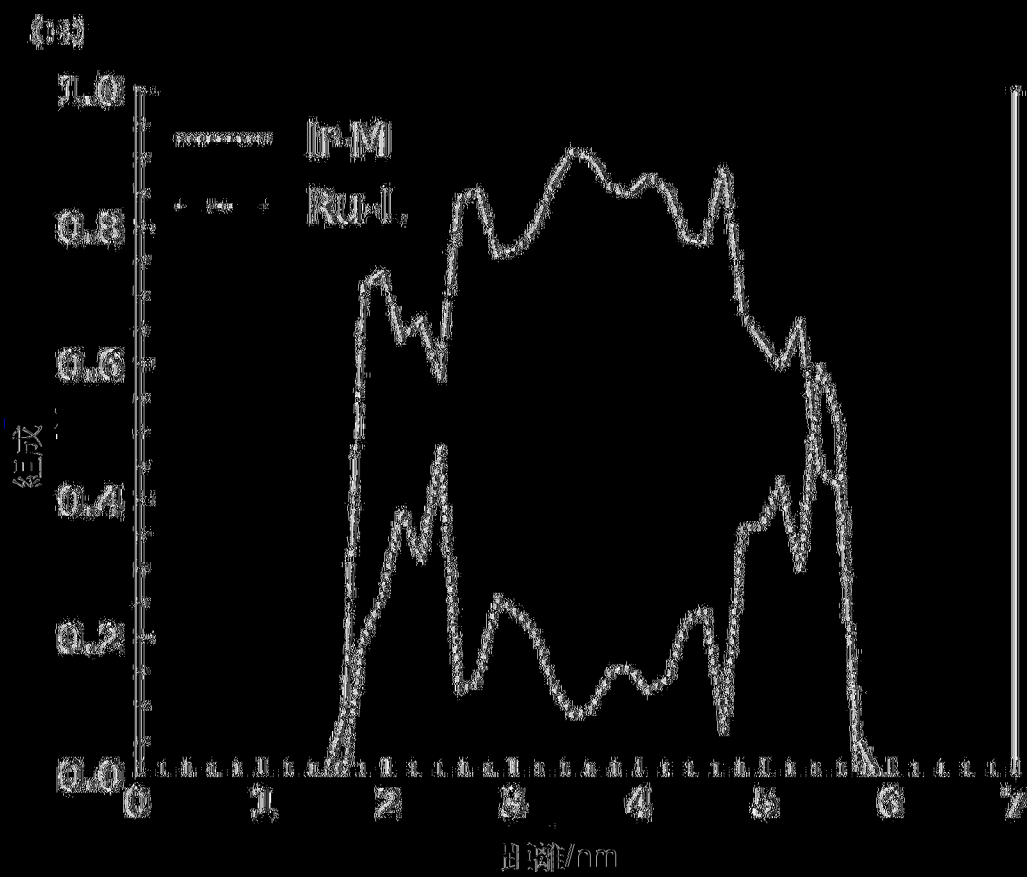
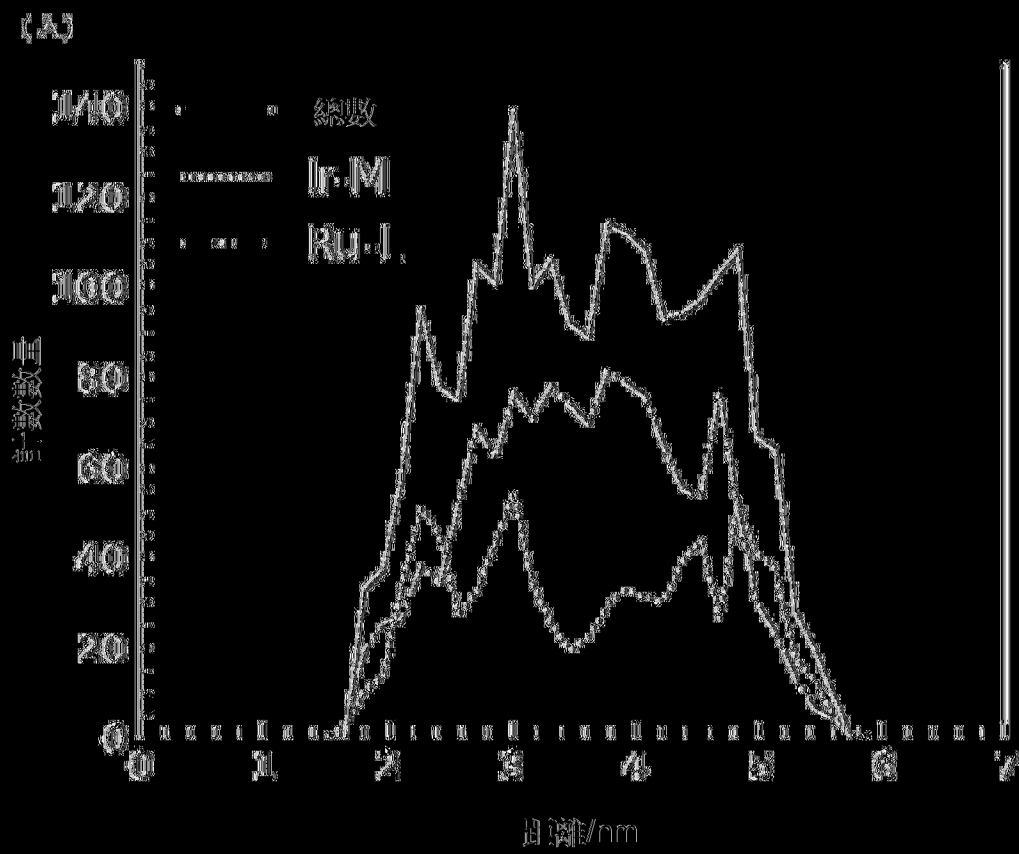
(圖53)



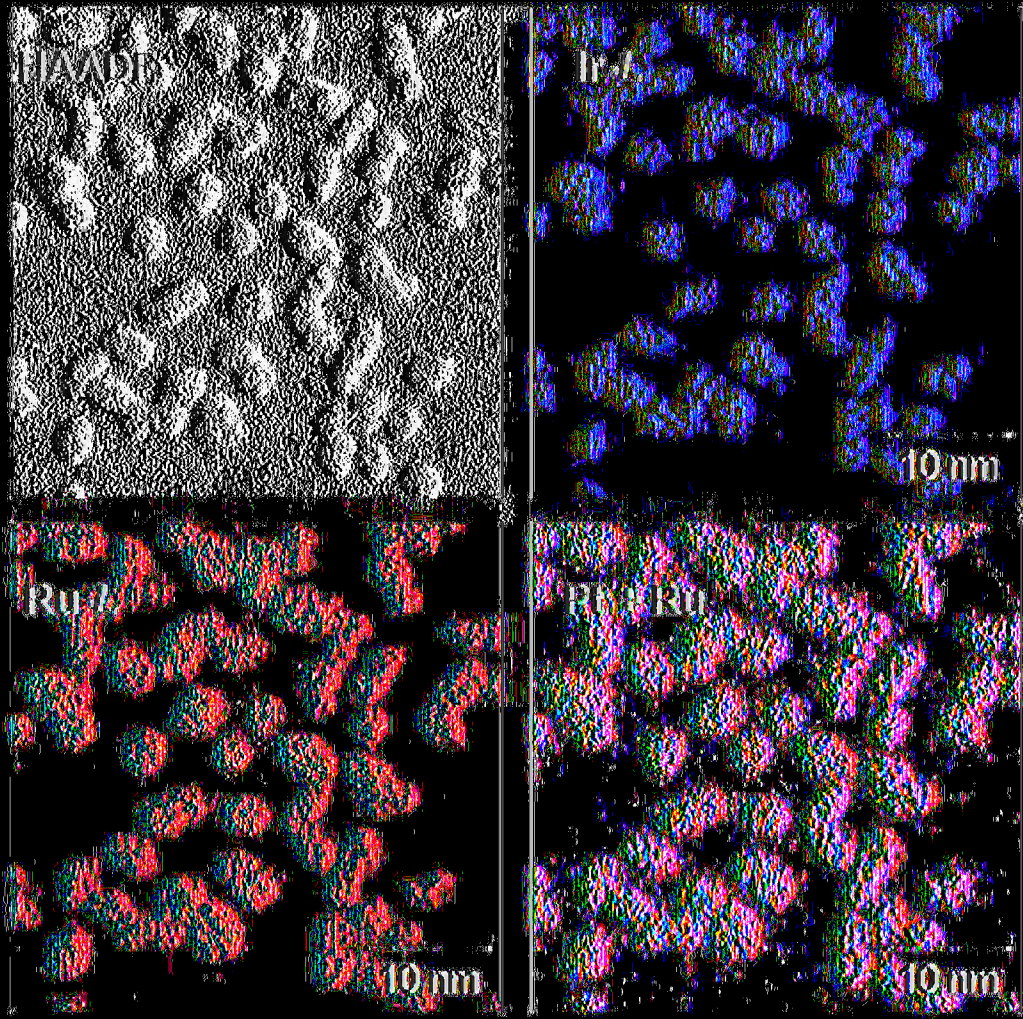
(圖54)



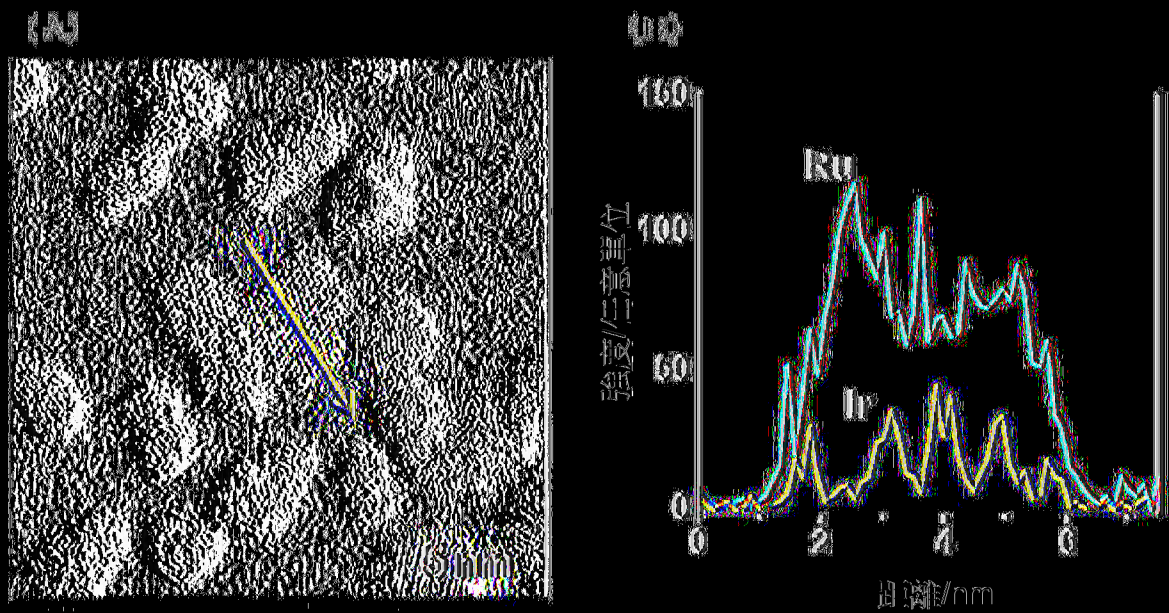
(圖55)



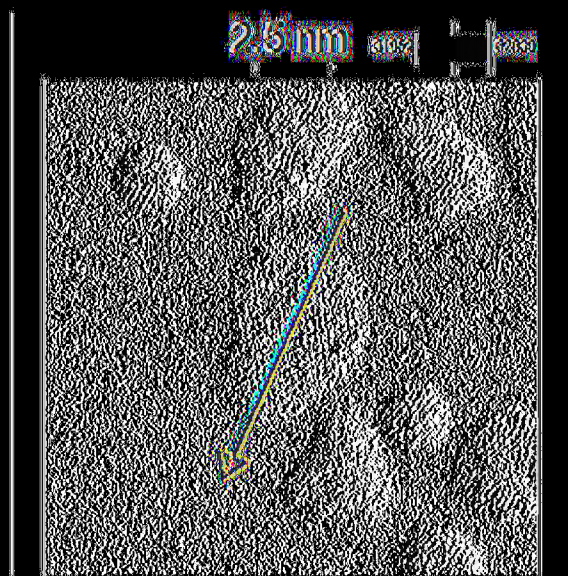
[(圖)56]



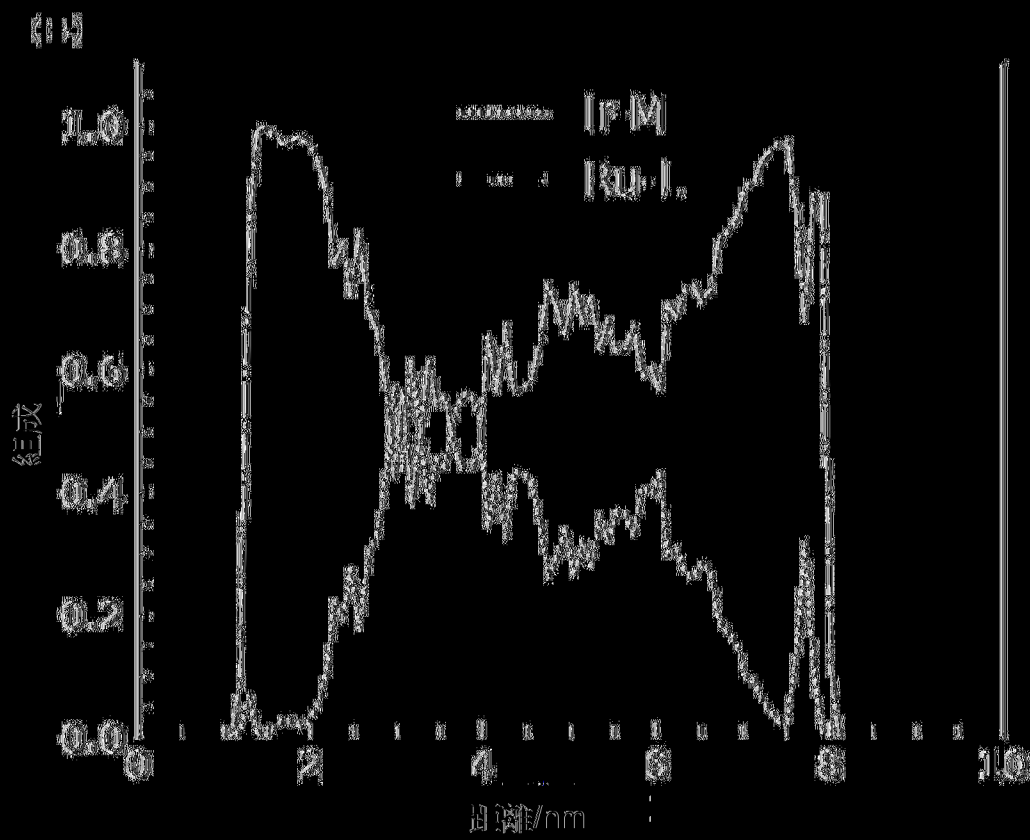
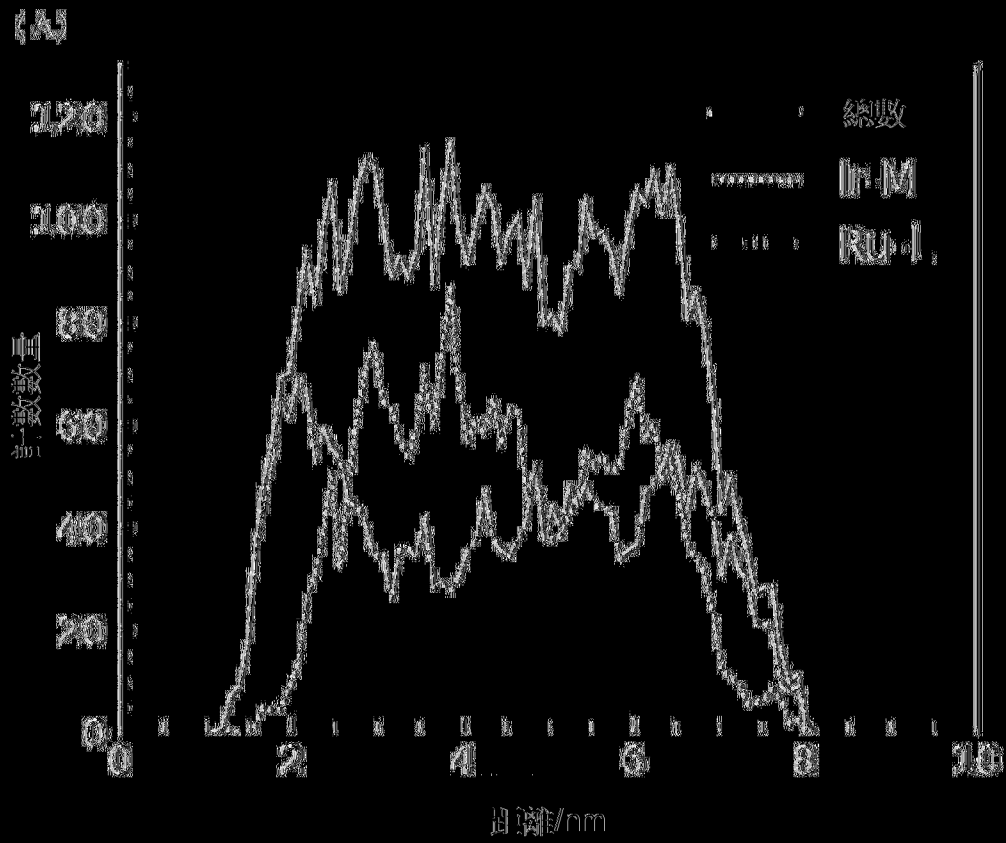
[(图)57]



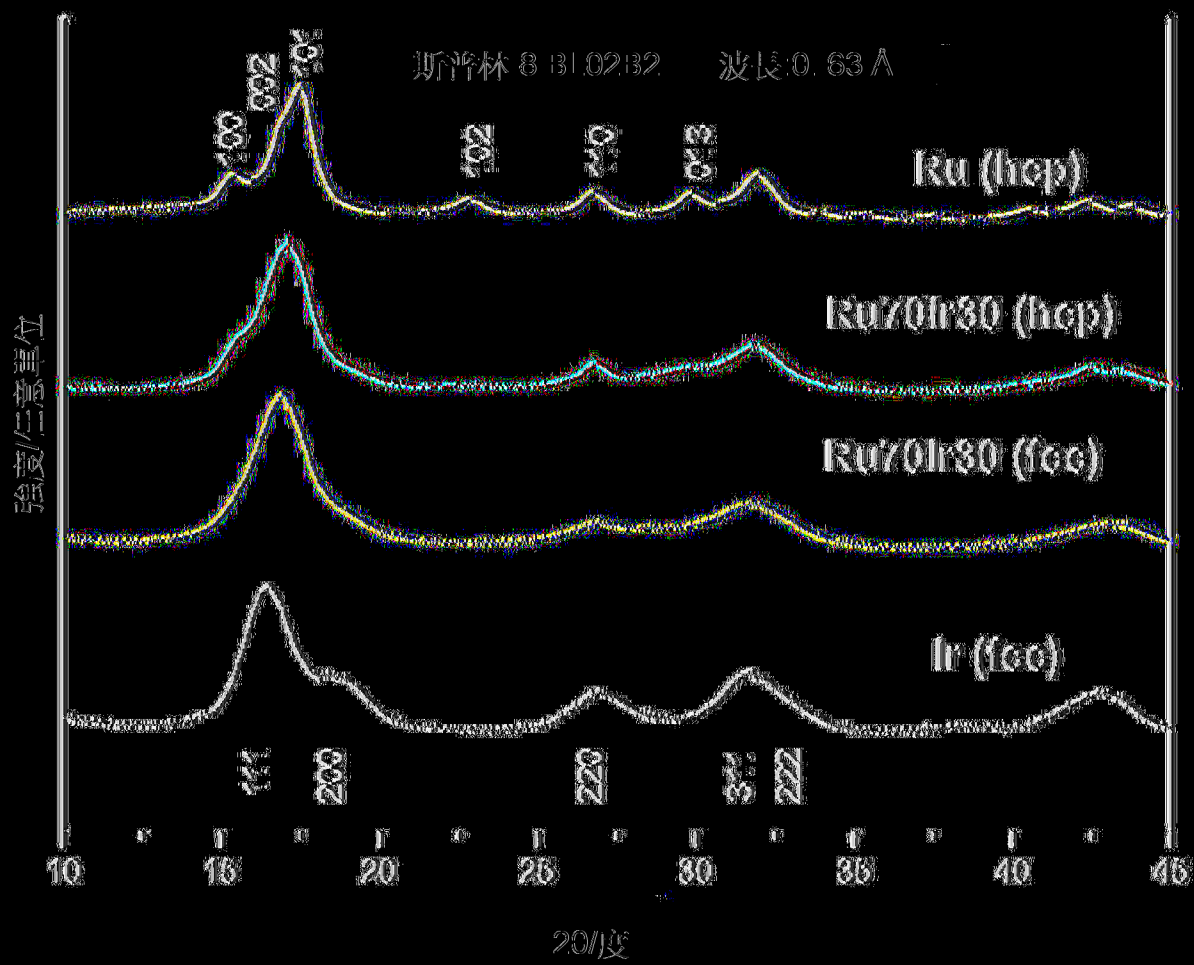
[(图)58]



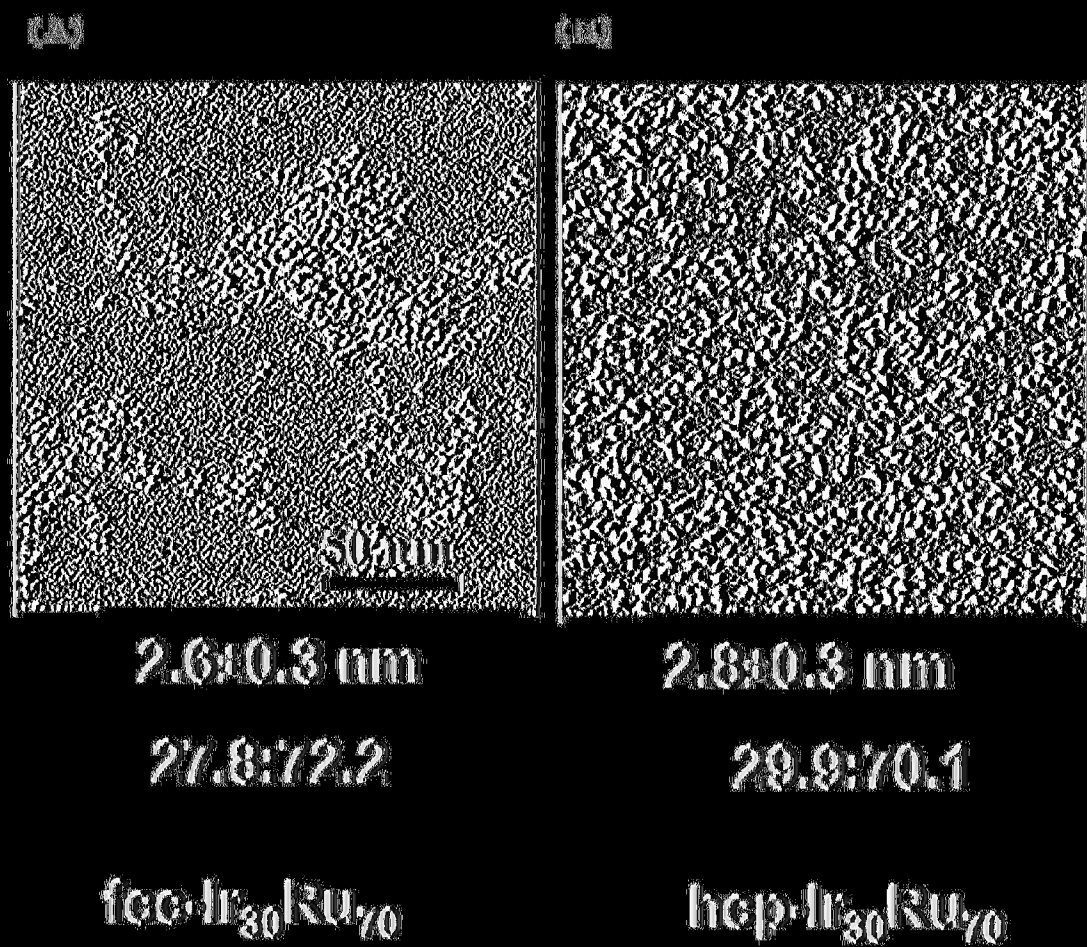
(圖59)



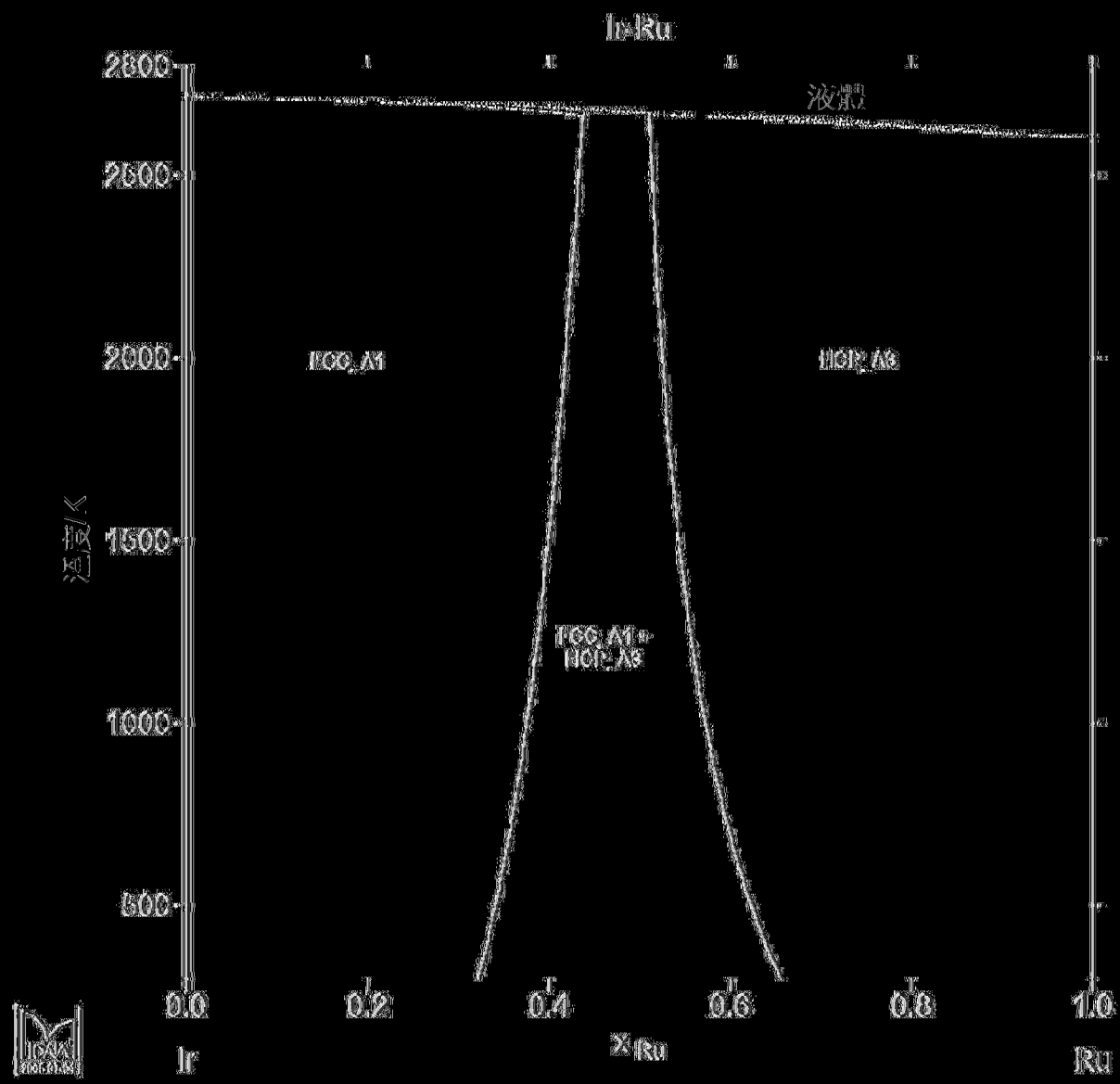
[(圖)60]



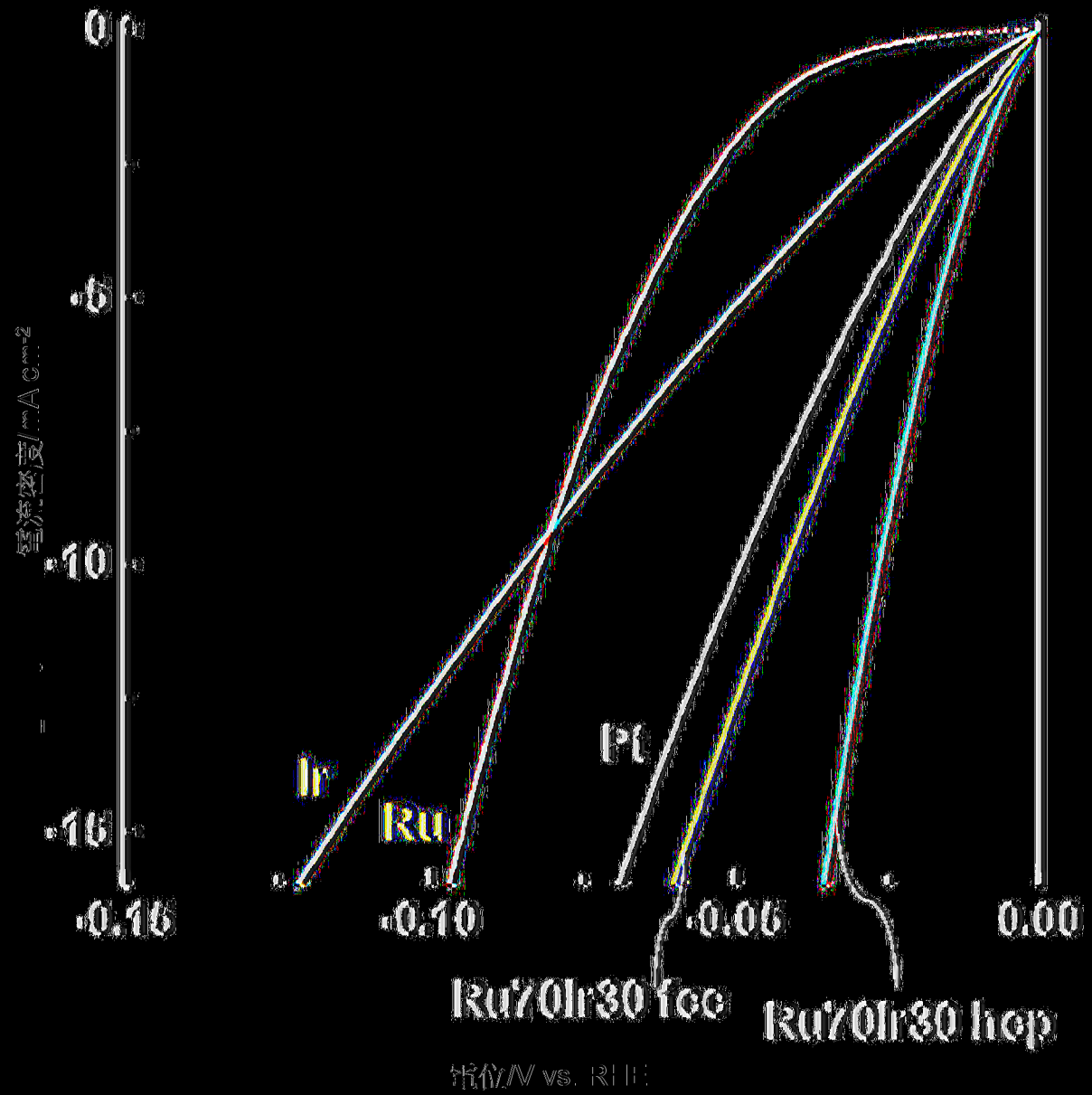
(同61)



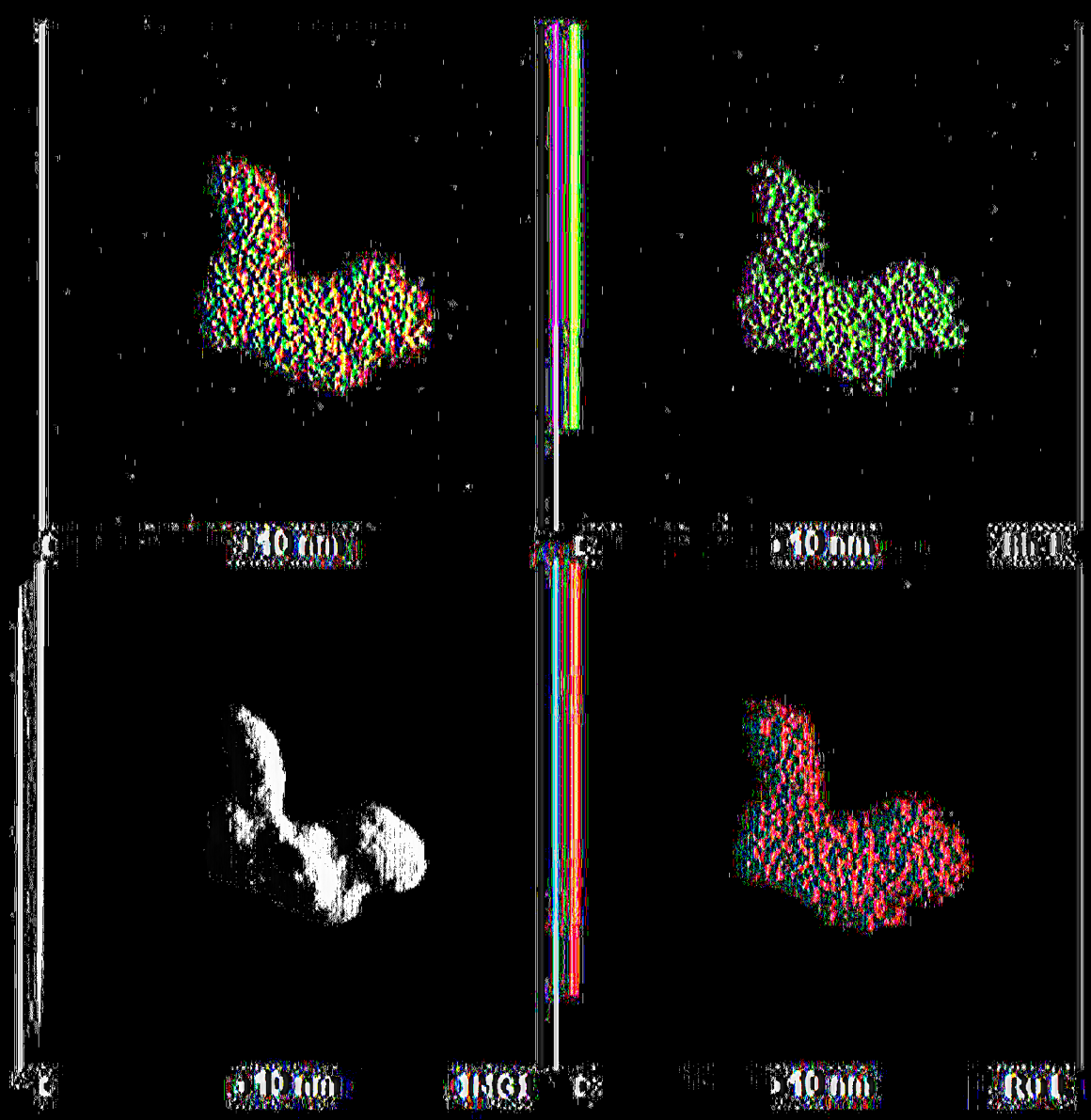
[图62]



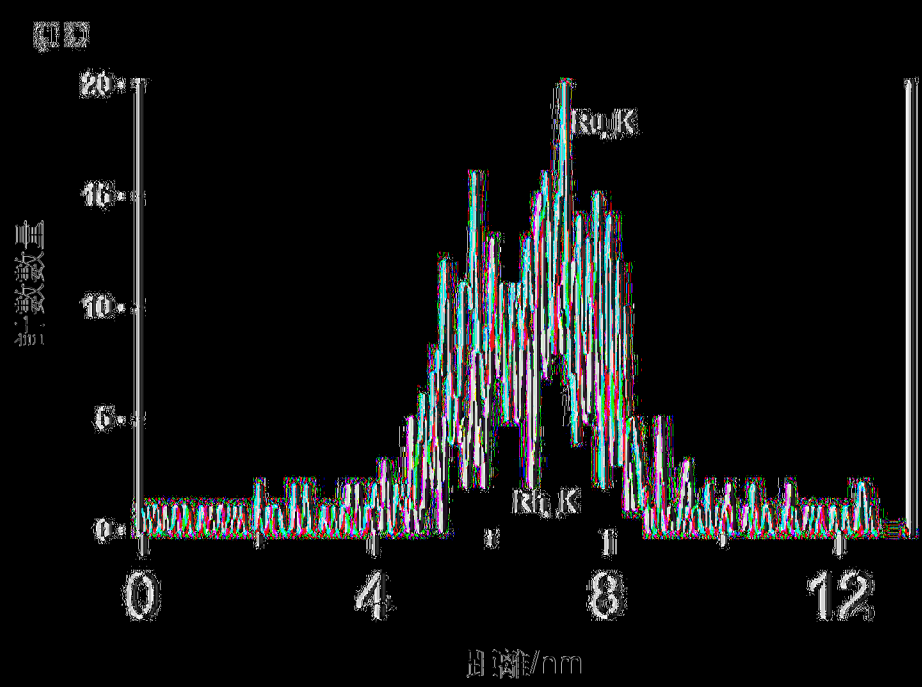
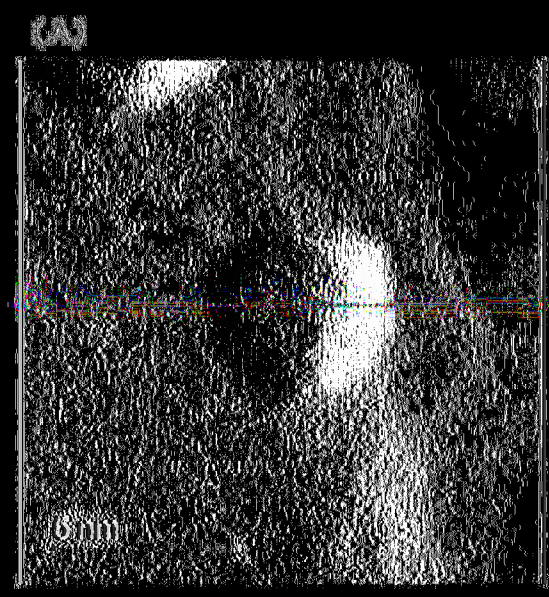
(同63)



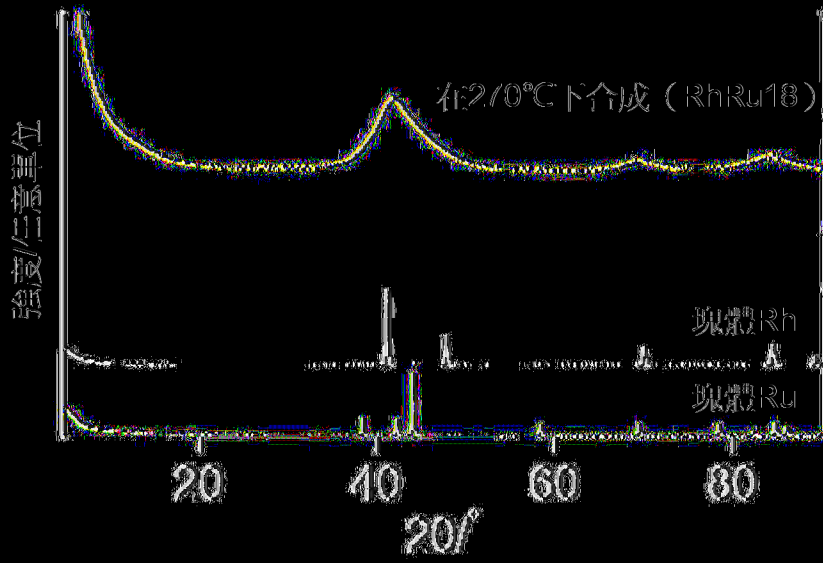
[圖64]



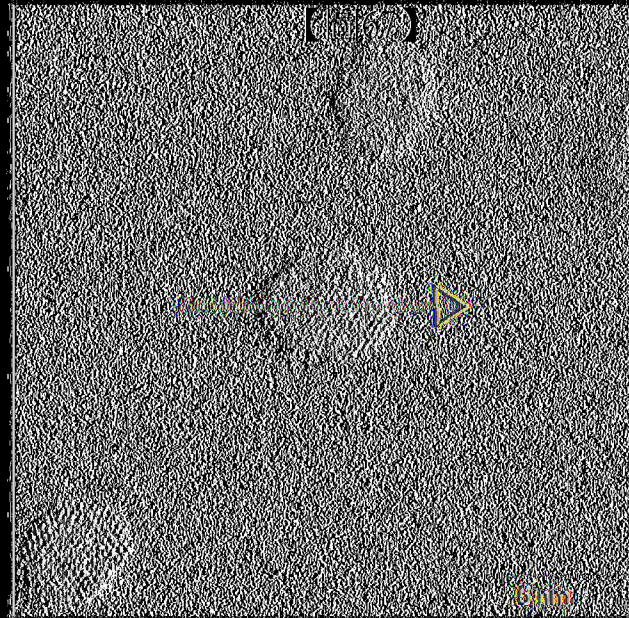
(圖65)



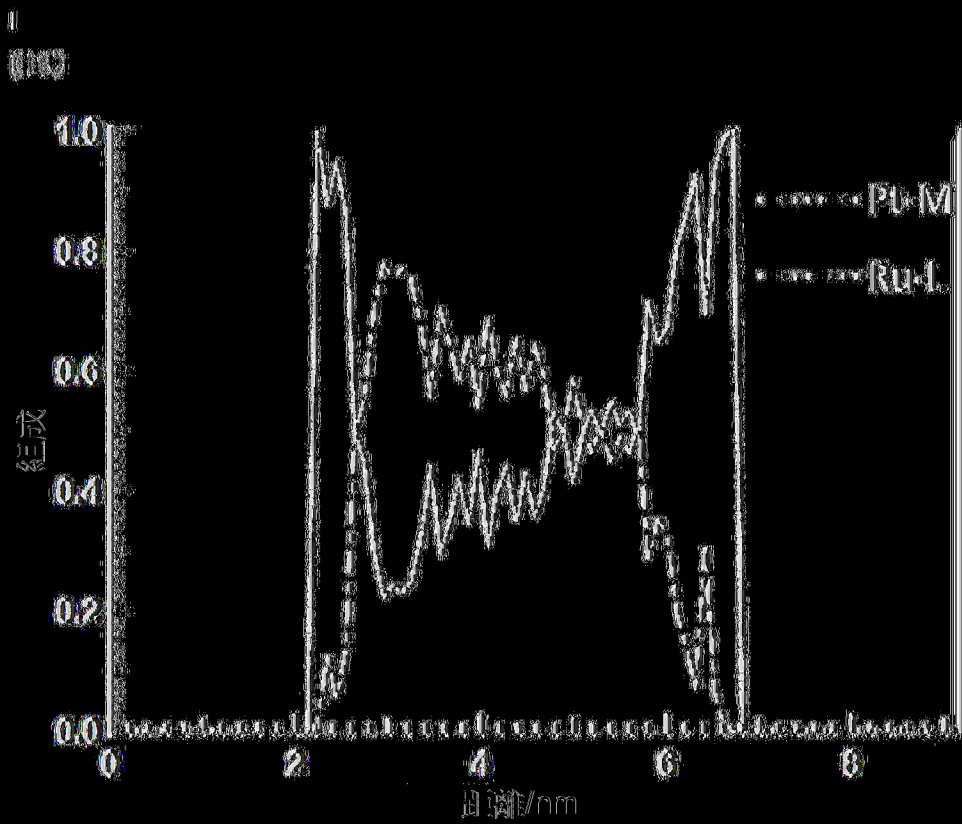
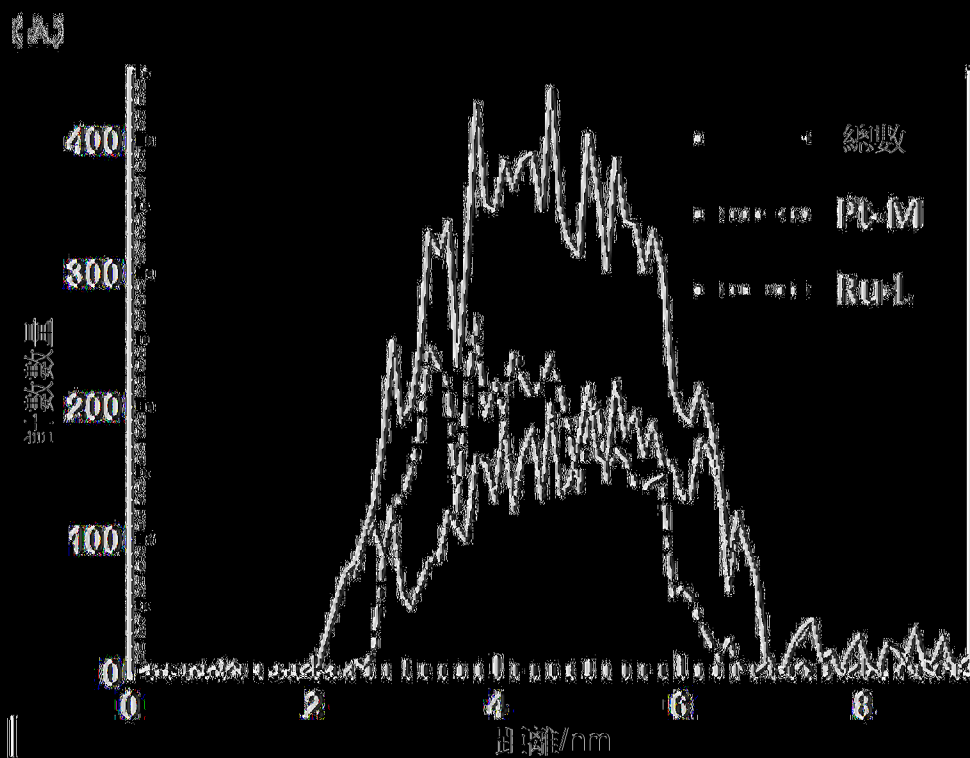
(圖66)



|(图67)|



|(图68)|



(圖69)

【發明說明書】

【中文發明名稱】 合金、合金奈米粒子的聚集體以及觸媒

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種合金、合金奈米粒子的聚集體以及觸媒。尤其是有關於一種包含兩種元素、且固溶的均勻性高的新穎的合金或合金奈米粒子的聚集體以及包含該些合金或合金奈米粒子的聚集體的觸媒。

【先前技術】

【0002】 已知有將無法以原子水準混合的組合的金屬元素固溶而成的合金、高熵（high entropy）合金奈米粒子（參照專利文獻 1 及非專利文獻 1～非專利文獻 4）。

【0003】 在專利文獻 1 中記載了：藉由製成在 PdRu 中加入了第三元素 M（M=Rh、Ir、Au、Ag、Pt 的至少一種）的多元系固溶體合金微粒子，即便在高溫下長時間使用，觸媒性能亦得到維持。在專利文獻 1 中並未對合金的固溶（或混合）的均勻性作出規定。

【0004】 在非專利文獻 1 中記載了一種高熵合金奈米粒子的製造方法，將五種以上的金屬鹽擔載於碳質材料（碳奈米纖維），並對其施加大電流而急速加熱至 2000 K 以上的高溫，然後進行急速冷卻。在非專利文獻 1 的第三頁右欄中，記載了在五種混合的 PtPdCoNiFe 中，元素組成的偏差為 10% 左右，與偏差超過 50% 的光微影法相比較小。

【0005】 在非專利文獻 2 中記載了一種將石墨烯載體與金屬以機械方式粉化，從而在石墨烯載體上形成高熵合金奈米粒子的製造方法。圖 9 (Fig.9) 所示的 FeCrCoCuNi 奈米粒子的元素組成未顯示出均勻的混合。

【0006】 在非專利文獻 3 中記載了一種對 3d 過渡金屬(第四週期) 的塊體 (bulk) 的高熵合金的靶照射雷射而獲得奈米粒子的製造方法。表 2 (Table 2) 中記載了 CoCrFeMnNi 奈米粒子的組成，但未顯示出混合的均勻性。

【0007】 在非專利文獻 4 中記載了一種使用鉑族元素的有機金屬鹽，藉由 200°C 左右的溶媒熱合成來獲得奈米粒子的製造方法。在 Fig.5 中記載了 PtRhRu 粒子、PtPdIrRhRu 粒子的掃描穿透式電子顯微鏡 (scanning transmission electron microscope , STEM) - 能量分散型 X 射線分析 (EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy)) 。亦稱為 EDX (energy dispersive X-Ray analysis)) 圖像，但根據圖像未讀取到原子水準的混合的均勻性。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0008】 [專利文獻 1]WO2017/150596

[非專利文獻]

【0009】 [非專利文獻 1]科學 (Science) (2018) 359 , 1489-1494

[非專利文獻 2]科學報告 (SCIENTIFIC REPORTS) (2018)

8 : 8737

[非專利文獻 3]英國皇家化學學會進展 (Royal Society of Chemistry Advances , RSC adv.) (2019) 9 , 18547-18558

[非專利文獻 4]先進功能材料 (Advanced Functional Materials , Adv.Funct.Mater.) (2019) 1905933

【發明內容】

【0010】 [發明所欲解決之課題]

在非專利文獻 4 的第 6 頁的左下部分，記載了所獲得的奈米粒子在直至 700 K (427°C) 下穩定。特別是自 800 K 起出現相當於六方密積 (hexagonal close-packed , hcp) 的 X 射線繞射 (X-ray diffraction , XRD) 圖案，此暗示顯現出 hcp 的富 Ru 的相。另一方面，記載了面心立方 (face-centered cubic , fcc) 的各波峰位置幾乎無變化。若在最初形成了均勻的合金而主要析出 Ru 的情況下，如表 S1 (Table S1) 所示，Ru 的原子半徑比其他原子小，因此其晶格常數依照魏加氏定律 (Vegard's law) 而膨脹。另外，在 Fig.S16 中示出了熔點與微晶尺寸的關係性，Ru 為單金屬且在 2 nm 以下。據此，在最初，微晶大的 fcc 的合金與富 Ru 的小粒子不均勻地析出，但由於其結晶小，故在非專利文獻 4 中視為在 XRD 中形成了均勻的 fcc 的合金。若對奈米粒子進行加熱，則小的 hcp 的粒子粗大化，在 XRD 中出現明顯的波峰，但 fcc 的波峰位置不變，因此認為其金屬組成比幾乎無變化 (Ru 不自合金析出而是作為其他粒子存在)。即，認為在非專利文獻 4 中獲得的奈米粒子的混合並不均勻。

再者，在溶媒熱合成的情況下，對密閉的小瓶逐漸加熱，因此自容易分解及/或還原的金屬開始逐漸反應，還原速度根據各金屬而不同，因此認為難以形成均勻的合金。

【0011】 如上所述，在將無法以原子水準混合的組合的金屬元素固溶而成的合金、高熵合金奈米粒子中，就固溶的均勻性而言有改善的餘地。

本發明所欲解決的課題是提供一種包含兩種元素、且固溶的均勻性高的新穎的合金。

[解決課題之手段]

【0012】 在本發明中，發現了一種固溶的均勻性顯著高而達到以往並不知曉的程度的新穎的合金，從而解決了所述課題。此種合金在作為塊狀（塊體（bulk））或粒子的聚集體（粉體）而在宏觀上觀察時，即便平均組成與以往的合金相同，但就固溶的均勻性高的方面而言是物性完全不同的新穎的合金。

以下記載作為用於解決所述課題的具體手段的本發明的結構及本發明的較佳結構。

【0013】 [1] 一種合金，包含兩種元素，其中，

構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差均為 18 原子% 以下。

[2] 如[1]所述的合金，其中，構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差均為 15 原子%以下。

[3] 如[1]或[2]所述的合金，其中，構成合金的元素包含在相

平衡狀態圖中不固溶的元素的組合。

[4] 如[1]~[3]中任一項所述的合金，其中，構成合金的元素包含選自由鉑族 (Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)、Ag、Au、Cd、Hg、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Mo、W、Tc、Re、3d 金屬 (Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)、Ga、Ge、As、B、Al、C、Si、N、P、Y、Zr、Nb、鑷系元素、Hf 及 Ta 所組成的群組中的兩種。

[5] 如[1]~[4]中任一項所述的合金，其中，構成合金的元素包含選自由 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Ag、Au、Ni 所組成的群組中的至少一種。

[6] 如[1]~[5]中任一項所述的合金，其中，在將 i 設為 1 或 2、構成合金的各 i 元素在合金內的平均組成為 c_i 原子%的情況下，各元素在合金內的分佈的標準偏差均使用下述式 1 所表示的 s_i 而為 $2.5 \times s_i \times 100$ 原子%以下。

[數 1]

式 1

$$s_i = \sqrt{\frac{c_i(100 - c_i)}{N}}$$

(式 1 中， s_i 表示要測量的微小體積 1 nm^3 中的組成分佈相對於各元素 i 的標準偏差， N 表示每一要測量的微小體積 1 nm^3 中的

原子數。)

[7] 如[1]~[6]中任一項所述的合金，其中，構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差為合金內的該元素的組成比例的40%以下。

[8] 如[1]~[7]中任一項所述的合金，其為平均粒徑 0.5 nm~30 nm 的奈米粒子。

[9] 如[8]所述的合金，其為奈米粒子的聚集體。

[10] 如[8]所述的合金，其中，奈米粒子擔載於載體。

[11] 如[10]所述的合金，其中，載體為非碳材料載體或粒子狀碳載體。

[12] 一種合金奈米粒子的聚集體，包含 98 個數%以上的如[8]所述的合金。

[13] 一種觸媒，包含如[1]~[11]中任一項所述的合金、或如[12]所述的合金奈米粒子的聚集體。

[發明的效果]

【0014】 根據本發明，可提供一種包含兩種元素、且固溶的均勻性高的新穎的合金。

【圖式簡單說明】

【0015】

圖 1 是實施例 3 中所獲得的合金的高角度環狀暗視野 (High-angle Annular Dark Field ; HAADF) STEM 像及能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖。

圖 2 是實施例 4 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 3 的 (A) 是表示圖 2 的箭頭的部分中各位置 (距 0.00 nm 的位置的距離。在以後的圖表中亦相同) 的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 3 的 (B) 是表示圖 2 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 4 是實施例 2~實施例 5 中所獲得的合金等的能量粉末 X 射線繞射 (XRD 或 PXRD (Powder X-ray Diffraction)) 圖案。

圖 5 是實施例 2~實施例 5 中所獲得的合金等的穿透電子顯微鏡 (TEM) 照片。

圖 6 是 Mo 與 Ru 的相平衡狀態圖。

圖 7 是實施例 11 中所獲得的合金的 HAADF-STEM 像及能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖。

圖 8 是實施例 11 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 9 的 (A) 是表示圖 8 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 9 的 (B) 是表示圖 8 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 10 是實施例 11 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的另一 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 11 的 (A) 是表示圖 10 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 11 的 (B) 是表示圖 10 的箭頭的部分中

各位置的組成的圖表。

圖 12 是實施例 11 中所獲得的合金等的能量粉末 X 射線繞射 (XRD 或 PXRD) 圖案。

圖 13 是實施例 11 中所獲得的合金的 TEM 照片。

圖 14 是 Ru 與 In 的相平衡狀態圖。

圖 15 是實施例 21 中所獲得的合金的 HAADF-STEM 像及能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖。

圖 16 是實施例 21 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 17 的 (A) 是表示圖 16 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 17 的 (B) 是表示圖 16 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 18 是實施例 21 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的另一 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 19 的 (A) 是表示圖 18 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 19 的 (B) 是表示圖 18 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 20 是實施例 21 中所獲得的合金的能量粉末 X 射線繞射 (XRD 或 PXRD) 圖案。

圖 21 是實施例 21 中所獲得的合金的 TEM 照片。

圖 22 是 Ru 與 Sn 的相平衡狀態圖。

圖 23 是與實施例 21 中所獲得的合金的產生氫反應(hydrogen

evolution reaction，HER) 觸媒活性相關的圖表。

圖 24 是自圖 23 讀取的 0.1 V 與 0.2 V 時的電流密度 (A/g) 的值的條形圖表。

圖 25 是電流密度為 5 mA/cm² 時的過電壓 (V) 的值的條形圖表。

圖 26 是實施例 22 中所獲得的合金的在能量分散型 X 射線分析 (EDS) 中的 HAADF-STEM 像及圖。

圖 27 是實施例 22 中所獲得的合金的能量粉末 X 射線繞射 (XRD 或 PXRD) 圖案。

圖 28 是實施例 22 中所獲得的合金的 TEM 照片。

圖 29 是實施例 31 中所獲得的合金的 HAADF-STEM 像及能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖。

圖 30 是實施例 31 中所獲得的合金的能量粉末 X 射線繞射 (XRD 或 PXRD) 圖案。

圖 31 是實施例 31 中所獲得的合金的 TEM 照片。

圖 32 是實施例 43 中所獲得的合金的 HAADF-STEM 像及能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖。

圖 33 的 (A) 是實施例 43 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。圖 33 的 (B) 是表示圖 33 的 (A) 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。

圖 34 是實施例 43 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的另一

EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 35 的 (A) 是表示圖 34 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 35 的 (B) 是表示圖 34 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 36 是實施例 41 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用圖 36 掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 37 的 (A) 是表示圖 36 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 37 的 (B) 是表示圖 36 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 38 是實施例 41~實施例 45 中所獲得的合金的能量粉末 X 射線繞射 (XRD 或 PXRD) 圖案。

圖 39 是實施例 41~實施例 45 中所獲得的合金的 TEM 照片。

圖 40 是 Rh 與 Ir 的相平衡狀態圖。

圖 41 (A) 是與實施例 43 中所獲得的合金等的 HER 觸媒活性相關的圖表。圖 41 (B) 是與實施例 43 中所獲得的合金的第一次~第四次的 HER 觸媒活性相關的圖表。

圖 42 是實施例 51 中所獲得的合金的 HAADF-STEM 像及能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖。

圖 43 的 (A) 是實施例 51 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。圖 43 的 (B) 是表示圖 43 的 (A) 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。

圖 44 是實施例 51 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的另一 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 45 的 (A) 是表示圖 44 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 45 的 (B) 是表示圖 44 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 46 是實施例 52 中所獲得的合金的 HAADF-STEM 像及能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖。

圖 47 的 (A) 是實施例 52 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。圖 47 的 (B) 是表示圖 47 的 (A) 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。

圖 48 是實施例 52 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的另一 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 49 的 (A) 是表示圖 48 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 49 的 (B) 是表示圖 48 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 50 是實施例 51 及實施例 52 中所獲得的合金等的能量粉末 X 射線繞射 (XRD 或 PXRD) 圖案。

圖 51 的 (A) 是實施例 51 中所獲得的合金的 TEM 照片。圖 51 的 (B) 是實施例 52 中所獲得的合金的 TEM 照片。

圖 52 是 Pt 與 Ru 的相平衡狀態圖。

圖 53 的 (A) 是與使用 0.1 M 的 KOH 水溶液作為電解液時

的、實施例 51 及實施例 52 中所獲得的合金等的產生氫反應(HER)觸媒活性相關的圖表。圖 53 的 (B) 是與使用 1 M 的 KOH 水溶液作為電解液時的、實施例 51 及實施例 52 中所獲得的合金等的產生氫反應 (HER) 觸媒活性的圖表。

圖 54 是實施例 61 中所獲得的合金的 HAADF-STEM 像及能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖。

圖 55 是實施例 61 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 56 的 (A) 是表示圖 55 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 56 的 (B) 是表示圖 55 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 57 是實施例 62 中所獲得的合金的 HAADF-STEM 像及能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖。

圖 58 的 (A) 是實施例 62 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。圖 58 的 (B) 是表示圖 58 的 (A) 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。

圖 59 是實施例 62 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的另一 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 60 的 (A) 是表示圖 59 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 60 的 (B) 是表示圖 59 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

圖 61 是實施例 61 及實施例 62 中所獲得的合金等的能量粉末 X 射線繞射 (XRD 或 PXRD) 圖案。

圖 62 的 (A) 是實施例 61 中所獲得的合金的 TEM 照片。圖 62 的 (B) 是實施例 62 中所獲得的合金的 TEM 照片。

圖 63 是 Ir 與 Ru 的相平衡狀態圖。

圖 64 是與實施例 61 及實施例 62 中所獲得的合金等的產生氫反應 (HER) 觸媒活性相關的圖表。

圖 65 是實施例 71 中所獲得的合金的能量分散型 X 射線分析 (EDS) 中的 HAADF 像及圖。

圖 66 的 (A) 是實施例 71 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。圖 66 的 (B) 是表示圖 66 的 (A) 的線段的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。

圖 67 是實施例 71 中所獲得的合金等的能量粉末 X 射線繞射 (XRD 或 PXRD) 圖案。

圖 68 是比較 101 中所獲得的合金的在 STEM-EDS 的 EDS 線分析中使用的掃描穿透式電子顯微鏡照片。

圖 69 的 (A) 是表示圖 68 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量的圖表。圖 69 的 (B) 是表示圖 68 的箭頭的部分中各位置的組成的圖表。

【實施方式】

【0016】 以下，對本發明進行詳細說明。以下記載的構成要件的

說明有時基於代表性的實施方式或具體例來進行，但本發明並不限定於此種實施方式。再者，在本說明書中，使用「～」表示的數值範圍是指包含「～」前後所記載的數值作為下限值及上限值的範圍。

【0017】 [合金]

本發明的合金為包含兩種元素的合金，構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差均為 18 原子%以下。

藉由該結構，可提供包含兩種元素、且固溶的均勻性高的新穎的合金。所謂合金的固溶的均勻性，是指表示固溶體的組成分佈均勻至何種程度這一固溶狀態的尺度。

以往，包含多個非固溶性的元素的合金隨著時間經過而逐漸產生金屬分佈的偏向，有時最終產生分相。合金的固溶的均勻性低且標準偏差超過本說明書中規定的範圍的上限值的合金隨著時間經過而有時逐漸產生金屬分佈的偏向，亦有時最終產生分相，與本發明的合金相比，觸媒的性能有時劣化，當在長時間暴露於高溫的環境下使用時，有時壽命短或變得不穩定。

與此相對，本發明的合金經高度均勻化，因此組成的穩定性優異，不易產生分相。因此，本發明的合金較佳為用於要求高耐久性的用途，例如化學反應的觸媒之類的長時間暴露於高溫的環境下的用途。即，若使用本發明的合金，則可製作長壽命的觸媒。

合金更佳為在經加熱的情況下顯示出穩定的結構且物質的均勻性高。合金特佳為例如在加熱至 500 K 以上（較佳為 700 K 以

上，更佳為 900 K 以上）的情況下顯示出穩定的結構且物質的均勻性高。物質的均勻性可藉由原位 XRD (in situ XRD) 或 STEM-EDS 來確認。

另外，合金較佳為構成元素以原子水準混合。具體而言，在以合金奈米粒子的聚集體的形式使用合金的情況下，合金奈米粒子的聚集體較佳為包含 98 質量%以上的本發明的合金。或者，構成合金奈米粒子的聚集體的任意的合金奈米粒子較佳為包含兩種元素作為構成元素。另外，在作為包含大量合金奈米粒子的觸媒來使用的情況下，觸媒中所含的合金奈米粒子較佳為包含 98 質量%以上的本發明的合金奈米粒子。或者，觸媒中所含的任意的合金奈米粒子較佳為包含兩種元素作為構成元素。

以下，說明本發明的較佳態樣。

【0018】 <元素>

本發明的合金包含兩種元素。

構成本發明的合金的元素的種類並無特別限制。

【0019】 構成合金的元素可包含在相平衡狀態圖中不固溶的元素的組合，亦可不包含在相平衡狀態圖中不固溶的元素的組合。即，合金可為無法容易地形成固溶體的元素的組合，亦可為能夠容易地形成固溶體的元素的組合（例如 PtRu、IrRu 等）。相平衡狀態圖亦可稱為相圖、狀態圖、合金狀態圖等，且可使用與該些類似的所有圖來作為本說明書中的相平衡狀態圖。

【0020】 根據本發明，可使用多種多樣的元素來提供一種固溶的

均勻性高的新穎的合金。因此，構成合金的元素較佳為包含在相平衡狀態圖中不固溶的元素的組合。

所謂在相平衡狀態圖中不固溶的元素的組合，是指在 1000 °C、壓力為 1 atm（常壓）的情況下具有 30 原子%以上的不混合區域的組合。

【0021】 構成合金的元素更佳為包含在二元的相平衡狀態圖中不固溶的兩種元素。作為在二元的相平衡狀態圖中不固溶的元素的組合，可列舉：PdRu、AuIr、AgRh、AuRh、AuRu、CuRu、CuIr、AgCu、FeCu、AgIr、AgRu、MoRu、RhC、RuN、RuSn、PdOs、CuOs、AgOs、AuOs、CuRh、IrRh、IrPd、AgPt、AuPt、其他貴金屬與貴金屬以外的大部分金屬的組合等。

尤其是以在該混合比下在相平衡狀態圖中彼此不固溶的混合比包含構成合金的兩種元素的態樣亦為較佳的一態樣。

關於二元的相平衡狀態圖未知的元素的組合，只要是在 1000 °C、壓力為 1 atm 的情況下具有 30 原子%以上的不混合區域的組合，則亦包含於在相平衡狀態圖中不固溶的元素的組合中。

【0022】 作為構成合金的元素，較佳為包含具有耐氧化性的金屬。所謂具有耐氧化性的金屬是指貴金屬、Ni 等以 50 nm 以下的粒徑保持金屬狀態（可確認 fcc、體心立方（body-centered cubic，bcc）、hcp 等金屬結構）的金屬。

【0023】 本發明的合金較佳為包含選自由鉑族（Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt）、Ag、Au、Cd、Hg、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Mo、W、

Tc、Re、3d 金屬 (Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)、Ga、Ge、As、H、B、Al、C、Si、N、P、Y、Zr、Nb、鑷系元素、Hf 及 Ta 所組成的群組中的至少三種。

本發明的合金更佳為構成合金的元素包含選自由鉑族 (Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)、Ag、Au、Cd、Hg、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Mo、W、Tc、Re、3d 金屬 (Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)、Ga、Ge、As、B、Al、C、Si、N、P、鑷系元素所組成的群組中的兩種。

該些中，構成合金的元素特佳為包含選自由鉑族 (Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)、Ag、Au、In、Tl、Sn、Mo、W、Re、3d 金屬 (Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)、B、C、N、鑷系元素所組成的群組中的兩種。

構成合金的元素進而更佳為包含選自由 Ru、Rh、Ir、Pt、In、Sn、Fe、N 所組成的群組中的兩種。

【0024】 另一方面，構成合金的元素較佳為包含選自由鉑族 (Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)、Ag、Au、Ni 所組成的群組中的至少一種，更佳為包含兩種。另外，進而更佳為包含選自由 Ru、Rh、Ir、Pt、Ag、Au、Ni 所組成的群組中的至少一種，進而特佳為包含兩種。

【0025】 合金的晶體結構並無特別限制。根據合金的組成及整體的平均價電子數等，合金可為 fcc (面心立方晶格)、hcp (六方密積晶格)、bcc (體心立方晶格) 等晶體結構。本發明的一個較佳實施方式的合金 (粒子) 為 fcc 結構或 hcp 結構的固溶體。

但是，在合金成為有序合金的情況（即，具有有序相的情況）、形成非晶結構的情況或者形成金屬間化合物的情況下，可保持上述結構以外的結構。再者，在將原子半徑或電負度大不相同的元素混合的情況下，有時會形成金屬間化合物。在金屬間化合物的情況下，不會成為無規的原子配置，而是成為有序合金。在構成合金的元素內的兩種元素的組合中，可列舉至少一組為 **RhC**、**PdB**、貴金屬與過渡金屬的組合的一部分的情況；**RuSn** 等貴金屬與典型金屬的組合的一部分的情況等。但是，在構成元素多的有序合金的情況下，有序合金中的原子位點可由特定的多個元素無規地構成。例如，可在原子半徑大的元素的原子位點無規地配置原子半徑大的元素，在原子半徑小的元素的原子位點無規地配置原子半徑小的元素。

在鉑族的六種元素中，**fcc**（面心立方晶格）為 **Rh**、**Pd**、**Ir**、**Pt** 四種，**hcp**（六方密積晶格）為 **Os** 與 **Ru** 兩種。本發明的一個較佳實施方式的合金（粒子）為包含鉑族元素的 **fcc** 結構的固溶體。本發明的另一較佳實施形態的合金為包含鉑族元素的 **hcp** 結構的固溶體。即便在使用鉑族的六種元素的情況下，**fcc** 結構的比例亦可如原來的比例般變高，且 **hcp** 結構的比例亦可變高。

【0026】 本發明的合金的固溶的均勻性高，為此，較佳為兩種元素均勻地分佈並固溶。此處，所謂「均勻地分佈」是指兩種元素的分佈並無偏向，且是指構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差均為特定的值以下（例如 18 原子%以下）。

進而，較佳為藉由能量分散型 X 射線分析 (EDS) 圖可確認各元素 (原子) 的分佈並無偏向。另外，較佳為根據粉末 X 射線繞射 (XRD) 可確認單一的 fcc 或 hcp 的圖案。再者，例如即便 fcc 與 hcp 共存，只要兩結構的原子間距離相等，則亦認為構成元素在各結構中均勻地分佈。

【0027】 此時，fcc 與 hcp 兩種結構的金屬組成相同，因此原子間距離彼此相等。

(元素的比例)

關於本發明的合金，構成合金的各元素在合金內的比例 (亦稱為組成比例) 並無特別限制。即，本發明的合金的平均組成並無特別限制。

在本發明的一個較佳實施方式中，將合金整體設為 100 原子 % 時的最多元素的比例的上限為 99.9 原子 % 以下、80 原子 % 以下、70 原子 % 以下、60 原子 % 以下、50 原子 % 以下、45 原子 % 以下、40 原子 % 以下、或 35 原子 % 以下。

將合金整體設為 100 原子 % 時的最少元素的比例的下限為 0.1 原子 % 以上、1 原子 % 以上、5 原子 % 以上、9 原子 % 以上、10 原子 % 以上、或 15 原子 % 以上。

另外，原子比率最多的元素較佳為原子比率最少的元素的 1 倍 ~ 500 倍，更佳為 1 倍 ~ 5 倍，進而較佳為 1 倍 ~ 3 倍，特佳為 1 倍 ~ 2 倍，最佳為 1 倍 ~ 1.5 倍。

【0028】 <分佈的標準偏差>

本發明的合金中，構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差均為 18 原子%以下，更佳為 16 原子%以下，特佳為 15 原子%以下，進而較佳為 14 原子%以下，進而更佳為 13 原子%以下，進而更佳為 12 原子%以下，進而特佳為 9.3 原子%以下，最佳為 6.2 原子%以下。

構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差較佳為合金內的該元素的組成比例的 50%以下，更佳為 40%以下，特佳為 30%以下，進而特佳為 20%以下。

【0029】 較佳為構成合金的元素的種類越多，構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差的範圍越低。在構成合金的元素的種類為兩種的情況下，若構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差均為 18 原子%以下，則固溶的均勻性高。

考慮將構成合金的元素為 m 種且均一的 m 元的無序合金分割成某微小體積來進行空間分佈的統計分析的情況。若將合金的平均組成設為 (C_1, C_2, \dots, C_m) 原子%，將微小空間中所含的原子的總數（每一要測量的微小體積中的原子數）設為 N ，則各微小體積中所含的各元素的原子數的統計分佈在無序合金的情況下可以多項分佈來近似。該情況下，組成的波動可藉由分佈的廣度即標準偏差來評價。微小體積的組成分佈相對於各元素 i 的標準偏差 s_i （要測量的微小體積中的組成分佈相對於各元素 i 的標準偏差）可由下述式 1 表示。

[數 2]

式 1

$$s_i = \sqrt{\frac{c_i(100-c_i)}{N}}$$

(式 1 中， s_i 表示要測量的微小體積 1 nm^3 中的組成分佈相對於各元素 i 的標準偏差， N 表示每一要測量的微小體積 1 nm^3 中的原子數。)

另外，此處，考慮到合金奈米粒子的組成的計算精度及空間尺度，微小體積設為 1 nm^3 是妥當的，在晶體性的合金的情況下 N 可藉由使用晶體結構中所含的原子數與晶格常數來計算。

例如，針對某合金（晶格常數為 Pt 程度的 fcc 合金等），若考慮分割為 1 nm^3 左右的微小體積進行測量的情況，則完全無序的無序合金的組成分佈的標準偏差 s_i 如下述表 1 所記載般進行計算（典型的 fcc 的金屬的單位晶格中所含的原子數為 4，晶格常數為 $0.38 \text{ nm} \sim 4 \text{ nm}$ ， 1 nm^3 中所含的原子數 N 為 $60 \sim 70$ 前後。例如， Pt 的單位晶格中所含的原子數為 4，晶格常數為 0.392 nm ，根據 $4 / (0.392 \times 0.392 \times 0.392)$ 得出 $N=66$ 來進行下述表 1 的計算）。

另一方面，一般的合金若為無序合金中的組成波動的 2.5 倍以下，則可謂固溶的均勻性高，較佳為 2.0 倍以下，更佳為 1.5 倍以下。即，本發明的合金在將 i 設為 1 或 2、構成合金的各 i 元素在合金內的平均組成為 c_i 原子%的情況下，各元素在合金內的分

佈較佳為單峰性。另外，該情況下，各元素在合金內的分佈的標準偏差均使用式 1 所表示的 s_i ，且較佳為 $2.5 \times s_i$ 原子%以下，更佳為 $2.0 \times s_i$ 原子%以下，特佳為 $1.5 \times s_i$ 原子%以下。例如，在各 i 元素為等組成的二元系的合金中，各元素在合金內的分佈的標準偏差的較佳範圍如下述表 1 所記載。

[表 1]

m	c_i	s_i	$1.5 \times s_i$	$2 \times s_i$	$2.5 \times s_i$
二元系	50	6.2	9.3	12	16

再者，所述較佳範圍亦可用於等組成的情況以外的合金。例如，在各元素的平均組成為（90 原子%、10 原子%）的合金的情況下，第一個元素或第二個元素在合金內的分佈的標準偏差分別使用 C_1 為 90、 C_2 為 10 時的各 s_i ，且較佳為 $2.5 \times s_i$ 原子%以下，更佳為 $2.0 \times s_i$ 原子%以下，特佳為 $1.5 \times s_i$ 原子%以下。

【0030】 構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差可藉由利用 STEM-EDS 分析的以下方法求出。

藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析（線掃描（line scan））進行元素分析。在多個視野中，選擇存在大量粒子的視野，較佳為選擇與周圍的粒子適度離開距離從而彼此不重疊且粒徑為平均尺寸的粒子。變異數等可設為自多個測定點算出的資料的平均。另外，可亦調查大小的依存性而設為平均值，但（能夠）將平均尺寸的粒子用作代表點。關於用作代表點

的粒子，可在求出自多個測定點算出的各測定點的平均組成後，使用該些中的與藉由利用 XRF 的元素分析求出的組成最接近的粒子、或者與將原料溶液混合而成的混合溶液中的各元素的投入組成最接近的粒子。線分析的分析手法是在特定的測定點的視野中選擇一個或多個粒子並沿箭頭方向進行分析，但在任意地選擇其他一個或多個粒子進行分析時亦可獲得大致相同的結果，即便箭頭的方向、粒子的形狀、粒子尺寸不同亦可獲得同質的結果。因此，可認為，關於構成聚集體的任意的合金奈米粒子，可獲得大致相同的結果。

在某視野中，針對較合金（例如奈米粒子的形狀）的粒徑長的範圍，調整進行線分析的範圍（位置）。就對遍及粒子整體而均勻的情況進行確認的觀點而言，進行線分析的範圍較佳設為橫切所選擇的一個或多個粒子的整體的範圍。即，較佳為進行線分析的範圍的端部兩點均為粒子外周上或不存在粒子的部位而非粒子內部。進行線分析的範圍更佳為橫切粒子的盡可能長的部分，例如在橫切一個粒子的整體的情況下，更佳為橫切該粒子的長軸（包含粒子外周中距離最長的兩點的線段）。

針對長度為原子的面間隔或晶格常數程度的每個位置分別測定計數數量。例如，測定點間隔（位置間隔）較佳為 0.5 nm 以下，更佳為 0.30 nm 以下，特佳為 0.25 nm 以下。

就提高精度的觀點而言，較佳為特性 X 射線波峰的積分計數數量為 400 個計數以上。若計數低，則會產生標準偏差被估算得

大的問題。在重覆進行特定區域的掃描的情況下，可藉由增加測定次數或測定時間來增加計數數量。

背景計數根據測定而不同。根據明顯不存在作為樣本的元素的部分的積分計數來計算背景計數，並決定背景臨限值。

設為在計數數量超過背景臨限值的位置部分存在各元素，基於計數數量求出各位置的各元素的比例（組成）。

針對計數數量超過背景臨限值的位置部分的組成，使用通常的算術平均值求出平均組成及標準偏差。

在根據元素圖求出構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差的情況下，亦可進行二維（two-dimensional，2D）分析。可對 STEM 資料設定畫素。

較佳為與合金的粒徑對應地調整一維（one-dimensional，1D）分析（線分析）中的測定點間隔、2D 分析中的畫素的尺寸。

【0031】 <合金的形狀>

本發明的合金的形狀可為塊狀（塊體）、粒子狀或粒子的聚集體（粉體），並無特別限定，但較佳為粒子狀（微粒子），更佳為合金奈米粒子。

在本發明的合金為粒子狀或粒子的聚集體（粉體）的情況下，各粒子均成為與界面相接的狀態。

所謂合金奈米粒子是指平均粒徑小於 1000 nm 的粒子。

合金奈米粒子的形狀可列舉球狀、橢圓體狀、方筒狀、圓筒狀、立方體、長方體、鱗片狀等各種形狀，較佳為球狀或橢圓體

狀。

合金奈米粒子的平均粒徑較佳為 0.5 nm~50 nm，更佳為 0.5 nm~30 nm，進而較佳為 0.5 nm~20 nm。合金奈米粒子的平均粒徑例如可藉由利用穿透式電子顯微鏡（TEM）進行的直接觀察並作為算術平均值來算出。所述合金奈米粒子的平均粒徑為合金的平均粒徑，在擔載於載體的情況下，為載體以外的合金部分的平均粒徑。

合金奈米粒子的粒徑分佈較佳為平均粒徑 ± 0.1 nm~15 nm，且較佳為平均粒徑 ± 0.3 nm~15 nm，更佳為平均粒徑 ± 1.0 nm~10 nm。

【0032】 本發明的合金可為合金奈米粒子的聚集體的形狀，亦可為擔載於載體的形狀。

【0033】 （合金奈米粒子的聚集體）

所謂合金奈米粒子的聚集體是指作為合金奈米粒子的合金大量聚集而成的粉體。

例如，合金奈米粒子的聚集體較佳為實質上不含載體等，或者較佳為不擔載於載體。

合金奈米粒子的聚集體可包含聚合物等保護劑。

另外，合金奈米粒子的聚集體可在各合金奈米粒子的表面具有氧化物被膜等。

合金奈米粒子的聚集體除了包含本發明的合金（合金奈米粒子）以外，亦可包含雜質粒子。但是，合金奈米粒子的聚集體較

佳為包含 90 個數%以上的本發明的合金，更佳為包含 98 個數%以上，特佳為包含 99 個數%以上，進而特佳為包含 100 個數%。

合金奈米粒子的聚集體除了包含用於製造的化合物中所含的兩種元素已全部固溶的合金奈米粒子以外，亦可包含用於製造的化合物中所含的兩種元素中僅一部分元素固溶的合金奈米粒子。但是，較佳為同種類元素已固溶的合金奈米粒子的比例高。在構成合金奈米粒子的聚集體的合金奈米粒子中，較佳為包含 90 個數%以上的包含兩種元素的全部作為構成元素的合金奈米粒子，更佳為包含 98 個數%以上，特佳為包含 99 個數%以上，進而特佳為包含 100 個數%。

合金奈米粒子的聚集體中所含的各粒子的比例是在對合金奈米粒子的聚集體的一部分進行觀察而得的視野的範圍內求出。例如，在對合金奈米粒子的聚集體的一部分進行觀察而得的某視野的範圍內，在構成合金奈米粒子的聚集體的合金奈米粒子中，較佳為以所述範圍包含含有兩種元素的全部作為構成元素的合金奈米粒子。但是，合金奈米粒子的聚集體中所含的各粒子的比例更佳為作為對合金奈米粒子的聚集體的一部分進行觀察而得的多個視野的範圍內的平均值來求出。

【0034】（載體）

載體並無特別限制。

所使用的載體雖無特別限制，但具體而言可列舉氧化物類、氮化物類、碳化物類、單體碳、單體金屬等作為載體。

作為用於載體的氧化物類，可列舉：二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈾、二氧化鈦、二氧化鋯、氧化鋮等氧化物；二氧化矽-氧化鋁、二氧化鈦-二氧化鋯、二氧化鈾-二氧化鋯、鈦酸鋁等複合氧化物等。

作為單體碳，可列舉：活性碳、碳黑、石墨、碳奈米管、活性碳纖維等。

作為氮化物類，可列舉：氮化硼、氮化矽、氮化鎵、氮化銮、氮化鋁、氮化鋯、氮化鈾、氮化鎢、氮化鉬、氮化鈦、氮化鋮。

作為碳化物類，可列舉：碳化矽、碳化鎵、碳化銮、碳化鋁、碳化鋯、碳化鈾、碳化鎢、碳化鉬、碳化鈦、碳化鋮、碳化硼。

作為單體金屬，可列舉：鐵、銅、鋁等純金屬及不鏽鋼等合金。

在本發明中，載體較佳為非碳纖維載體或非石墨烯載體，更佳為非碳材料載體（包含單體碳的材料以外的材料）或粒子狀碳載體，就在高溫氧化環境中載體不會燃燒的觀點而言，特佳為非碳材料載體，進而特佳為氧化物類載體。作為粒子狀碳載體，可使用活性碳等。

【0035】 <保護劑>

本發明的固溶體可由保護劑（較佳為表面保護劑）被覆。作為保護劑，可列舉：聚乙烯吡咯啉酮（polyvinyl pyrrolidone, PVP）、聚乙二醇（polyethylene glycol, PEG）等聚合物類；油胺等胺類；油酸等羧酸類。

【0036】 <合金的製造方法>

本發明的合金的製造方法較佳為將混合溶液內所含的金屬離子同時還原。將混合溶液內所含的金屬離子同時還原的方法並無特別限制，例如可列舉以下方法。

(1) 對包含構成合金的各元素的化合物的溶液（原料溶液）單獨地進行超音波處理後加以混合的方法。

(2) 在利用流動反應器（flow reactor）的快速反應中，將開始向反應系統中投入化學藥液（還原劑溶液、原料溶液或該些的混合溶液）至投入完成的溫度、流速、壓力嚴格保持為一定的方法。

(3) 在噴霧系統中，將噴霧狀態控制為一定的方法。

在本發明的合金的製造方法中，對包含構成合金的各元素的化合物的溶液（原料溶液）單獨地進行超音波處理後加以混合。較佳為對還原劑混合混合溶液。更佳為對具備加熱後的充分還原力的還原劑混合混合溶液。

以下，說明合金的製造方法的較佳態樣。

【0037】 （原料溶液的製備）

合金的製造方法較佳為包括單獨地製備包含構成合金的各元素的化合物的溶液（原料溶液）的步驟。

構成合金的各元素被溶解於溶媒中。

作為極性溶媒，可使用：水、醇（甲醇、乙醇、異丙醇等）、多元醇類（乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、甘油等）、聚

醚類（聚乙二醇等）、乙腈、丙酮、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、N-甲基吡咯啉酮等。該些中，較佳為水、醇。

作為無極性溶媒，可使用：己烷、苯、甲苯、二乙醚、氯仿、乙酸乙酯、四氫呋喃（tetrahydrofuran，THF）等。

作為原料溶液，較佳為使用包含金屬元素的水溶性鹽或金屬以外的元素的水溶性鹽的水溶液，但在組合無極性的金屬鹽的情況下，亦可使用包含無極性的金屬鹽的無極性溶媒。

藉由調整包含各元素的化合物的莫耳比，可調整所獲得的合金的各元素的莫耳比。

【0038】 作為水溶性的元素的鹽，可列舉以下的鹽。

鉑族（Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt）、Ag、Au、Cd、Hg、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Mo、W、Tc、Re、3d 金屬（Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn）、Ga、Ge、As、B、Al、C、Si、N、P、Y、Zr、Nb、鑷系元素、Hf 及 Ta 的公知的水溶性鹽（例如硫酸鹽、硝酸鹽、乙酸鹽、氯化物、溴化物、碘化物、氰酸鉀鹽、氰酸鈉鹽、氫氧化物、碳酸鹽等）。

尤其較佳為以下的鹽。

Ru：RuCl₃、RuCl₃·nH₂O、RuBr₃、K₂RuCl₅(NO)等鹵化鈦；硝酸鈦、Ru₃(CO)₁₂、Ru(NO)(NO₃)_a(OH)_b、Ru(acac)₃等。

Rh：乙酸銻、硝酸銻、氯化銻（RhCl₃）、RhCl₃·3H₂O等。

Pd：K₂PdCl₄、Na₂PdCl₄、K₂PdBr₄、Na₂PdBr₄、硝酸鈰等。

Os：OsCl₃、OsBr₃等鹵化銻等。

Ir：氯化銱、乙醯乙酸銱、(acac；acac 系較佳為溶解於無極性溶媒中)、銱氰酸鉀、銱酸鉀、 H_2IrCl_6 等。

Pt： K_2PtCl_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{K}_2\text{PtCl}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 、 Na_2PtCl_6 、 H_2PtCl_6 、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 等。

Au： AuCl_3 、 HAuCl_4 、 $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ 、 $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ 、 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 、 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ 、 AuBr_3 、 HAuBr_4 等。

Ag： AgNO_3 、 $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ 等。

In： $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等。

Sn： $\text{SnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sn}(\text{ethyhex})_2$ 等。

Mo： $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 等。

Cu： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuSO_4 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 CuCO_3 、 CuCl 、 CuCl_2 等。

Fe： $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 等。

B： BH_3 等。

N： $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_a(\text{OH})_b$ 、氨、硝酸、肼等。

【0039】（單獨的超音波處理）

合金的製造方法較佳包括對包含構成合金的各元素的化合物的溶液（原料溶液）單獨地進行超音波處理的步驟。藉由對原料溶液單獨地進行超音波處理，與對包含構成合金的各元素的化合物全部混合而成的溶液彙總進行超音波處理的情況相比，可獲得固溶的均勻性顯著高的合金。

就抑制包含各元素的化合物因光而還原的觀點而言，超音波

處理較佳為遮光進行。另外，就抑制金屬鹽因熱而還原的觀點而言，超音波處理較佳為在冰浴等低溫下進行。

進行單獨的超音波處理的效果、超音波處理時的遮光及溫度所帶來的效果有時會根據構成合金的各元素的種類或原料溶液的種類等而不同。因此，根據構成合金的各元素的種類及原料溶液的種類等，固溶的均勻性藉由該些步驟而提高的程度有時不同。

但是，只要有能夠以與單獨地進行超音波處理時相同的速度均勻且單獨地製備原料溶液的方法，則可使用該方法來代替對原料溶液單獨地進行超音波處理的步驟。

【0040】（還原劑的製備）

在合金的製造方法中，較佳為包括製備還原劑的步驟。

還原劑較佳為液體還原劑。

作為液體還原劑，例如可列舉：乙二醇、甘油、二乙二醇、三乙二醇等多元醇；或高壓下的甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇等低級醇；或高壓下的含水乙醇等含水醇等； BH_3 的 THF 溶液（THF 錯合物）；或肼、 NaBH_4 溶液、萘基鈉（sodium naphthalenide）溶液等。另外，亦可使用構成合金的各元素作為還原劑。例如，可使用 BH_3 的 THF 溶液（THF 錯合物）作為還原劑，來形成包含 B 元素的合金。

在使用後述的流動裝置、在加壓下進行混合及加熱的情況下，可較佳地使用低沸點的還原劑。作為較佳的還原劑的低級醇的沸點為室溫至 130°C 左右，更佳為 $40^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 左右，進而較佳

為 60°C ~ 100°C 左右。該些還原劑在常壓下沸點低，因此難以將包含構成合金的各元素的化合物（金屬化合物等）還原來形成包含在相平衡狀態圖中不固溶的金屬的合金。可藉由在加壓下以高溫進行反應而獲得還原性，從而作為用以獲得包含在相平衡狀態圖中不固溶的金屬的合金的還原劑發揮功能。

為了將包含構成合金的各元素的化合物（較佳為水溶性鹽）還原，使用 1 當量以上、較佳為過量的還原劑。

【0041】（混合）

在合金的製造方法中，較佳為包括將進行了單獨的超音波處理的原料溶液混合而製成混合溶液的步驟。

較佳為在對混合溶液進行加熱之前或進行加熱時，在原料溶液中混合還原劑。

在合金的製造方法中，較佳為包括使混合溶液進行加熱反應的步驟。

加熱時的反應時間可設為 1 分鐘 ~ 12 小時左右。

加熱較佳為在攪拌下進行。

加熱時的反應溫度較佳為 170°C ~ 300°C 左右，更佳為 180°C ~ 250°C 左右。另外，在使用 NaBH₄ 等還原劑的情況下，可在室溫下使用，亦可冷卻使用。

【0042】混合或加熱的方法並無特別限制，例如，可對還原劑與混合溶液的一者或兩者進行加熱，再將該些混合。

另外，在合金的製造方法中，較佳為包括對還原劑進行加熱

的步驟，且較佳為在藉由該步驟而經加熱的還原劑中混合原料溶液來進行加熱反應。例如，可將還原劑加熱，再利用泵（注射泵（syringe pump））滴加混合溶液、或者利用噴霧裝置進行噴霧來混合。

或者，亦可將三種以上的經過單獨的超音波處理的原料溶液與還原劑的溶液供給至反應容器中，使用在加壓下使該些溶液進行加熱反應的流動裝置（流動反應器），進行混合及加熱。

在利用流動裝置進行加壓的情況下，原料溶液與還原劑的溶液的壓力各自為 0.1 MPa~10 MPa 左右，較佳為 0.2 MPa~9 MPa 左右。另外，反應容器內的壓力為 0.1 MPa~10 MPa 左右，較佳為 0.2 MPa~9 MPa 左右。加壓時的反應容器的溫度（反應溫度）為 100℃~400℃ 左右，較佳為 150℃~300℃、更佳為 180℃~240℃ 左右。

【0043】（合金的分取）

在合金的製造方法中，較佳為包括自加熱反應後的溶液分取沈澱物的步驟。

藉由該步驟，可獲得以固溶狀態包含兩種金屬的合金。

作為分取沈澱物的方法，可列舉：減壓乾燥、離心分離、過濾、沈降、再沈澱、利用粉體分離器（旋風器（cyclone））進行的分離等。

在分取沈澱物之前，較佳為將反應後的溶液放冷或急冷。

【0044】藉由對混合溶液、還原劑或將該些混合而成的反應溶液

加入保護劑，可獲得抑制了凝聚的粒子（較佳為合金奈米粒子）。

在使用保護劑的情況下，在將原料溶液的混合溶液與還原劑混合而成的反應溶液內，以金屬化合物總量的質量比計包含較佳為 0.01 倍～100 倍、更佳為 0.5 倍～50 倍、進而較佳為 1 倍～10 倍的濃度的保護劑。保護劑可包含於原料溶液中，亦可包含於還原劑中，亦可包含於原料溶液與還原劑兩者中。

【0045】 另外，藉由使載體在混合溶液、還原劑或將該些混合而成的反應溶液中共存，可獲得在載體擔載有合金的擔載觸媒。

藉由使載體在反應溶液中共存，可獲得在載體擔載有多元系固溶體的擔載觸媒。在多元系固溶體為微粒子的情況下，藉由在用於製造多元系固溶體微粒子的反應溶液中與載體同時加入保護劑，可獲得抑制了微粒子凝聚的擔載觸媒。

【0046】 另一方面，亦可不在混合溶液、還原劑或將該些混合而成的反應溶液中添加保護劑及載體。藉此，可獲得作為合金奈米粒子的聚集體的合金。

該情況下，藉由將作為合金奈米粒子的聚集體的合金與載體在溶液中、或將粉體彼此在非溶媒系或溶媒系中混合並成形，可獲得在載體擔載有合金的擔載觸媒。在使用了溶媒的情況下，根據需要可在過濾後進行乾燥。

【0047】 [觸媒]

本發明的合金可用作顯示優異性能的觸媒。用作觸媒時的合金的形態並無特別限制。

亦可用作擔載於載體的擔載觸媒。

【0048】 關於本發明的合金作為觸媒顯示優異性能的觸媒反應，並無特別限制，例如可列舉因通常使用含有鉑族元素的觸媒而已知的反應。具體而言，可列舉包括氫化反應的還原反應、脫氫反應、亦包括燃燒的氧化反應、偶合反應等化學反應。另外，藉由利用該些的觸媒性能，可較佳地用於各種製程或裝置等用途。可較佳地利用的用途並無特別限制，例如可列舉：產生氫反應（HER）用觸媒、氫化反應用觸媒、氫氧化反應用觸媒、氧還原反應（oxygen reduction reaction, ORR）用觸媒、產生氧反應（oxygen evolution reaction, OER）用觸媒、氮氧化物（NO_x）還原反應用觸媒、一氧化碳（CO）氧化反應用觸媒、脫氫反應用觸媒、VOC或 VOC 氧化反應用觸媒、廢氣淨化用觸媒、水電解反應用觸媒、氫燃料電池用觸媒等。

[實施例]

【0049】 以下列舉實施例與比較例來更具體地說明本發明。只要不脫離本發明的主旨，則以下的實施例所示的材料、使用量、比例、處理內容、處理順序等可適宜地進行變更。因此，本發明的範圍不應由以下所示的具體例限定性地解釋。

【0050】 [裝置]

在實施例中，使用了以下的裝置。再者，在未特別明確記載的情況下，PXRD 使用了理學（Rigaku）微型福萊斯（Miniflex）600（Cu K α ）。

(i-1) 粉末 X 射線繞射 (Powder X-ray Diffraction , PXRD)

理學 (Rigaku) 微型福萊斯 (Miniflex) 600 (Cu K α)

(i-2) PXRD

布魯克 (Bruker) D8 先進 (ADVANCE) (Cu K α)

(i-3) PXRD

斯普林 (SPring) -8 BL02B2 ($\lambda=0.63 \text{ \AA}$ 、 0.58 \AA)

(i-4) PXRD

斯普林 (SPring) -8 BL15XU ($\lambda=0.43 \text{ \AA}$)

(ii) 掃描穿透電子顯微術中的能量分散型 X 射線光譜 (Energy-dispersive x-ray spectroscopy in scanning transmission electron microscopy , STEM-EDS) 及 STEM-電子能量損失光譜 (Electron energy-loss spectroscopy , EELS)

捷歐路 (JEOL) JEM-ARM 200CF (加速電壓 (accelerating voltage) : 120 kV)

(iii) X 射線螢光分析 (X-ray fluorescence analysis , XRF)

螢光 X 射線分析裝置 ZSX 普利默斯 (Primus) IV

【0051】 [實施例 1~實施例 5] : MoRu

< 金屬離子溶液的單獨的超音波處理 >

製備將 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 溶解於油胺 (沸點 350°C) 而成的金屬離子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。再者，只要無特別說明，則超音波處理進行冰冷而在低溫下進行。

製備將 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 溶解於油胺而成的金屬離子溶液，在遮光的

狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

在實施例 1 中，將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液混合，製備在油胺 120 ml 中包含 0.68 mmol 的 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、4.76 mmol 的 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 的金屬離子混合溶液。

同樣地，在實施例 2～實施例 5 中，製備將 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 與 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 的莫耳比變更為 0.2 : 0.8、0.5 : 0.5、0.6 : 0.4、0.8 : 0.2 的金屬離子混合溶液。

【0052】 <合金的製備>

在流通氫氣的狀態下，將金屬離子混合溶液在 330°C 下加熱 2 小時，使來自金屬離子混合溶液的 CO 氣體與氫氣合流後排出。

然後，放冷至室溫。藉由離心分離分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離。

【0053】 <藉由 STEM-EDS 的元素分析>

將所獲得的 MoRu 奈米粒子中、以成為 $\text{Mo}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}$ 的比率的方式製造的實施例 3 的全部 MoRu 粒子的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 1。根據圖 1，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數% 的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對各實施例中所獲得的 **MoRu** 奈米粒子進行 **STEM-EDS** 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析（線掃描）進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。以下的各實施例及比較例中的線分析的分析手法記載了在特定的測定點的視野中選擇一個或多個粒子並沿箭頭方向進行分析而得的實際資料，但在任意地選擇其他一個或多個粒子進行分析時亦可獲得大致相同的結果，即便箭頭的方向、粒子的形狀、粒子尺寸不同亦可獲得同質的結果。因此，可認為，關於構成聚集體的任意的合金奈米粒子，可獲得大致相同的結果。

在圖 2 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm~0.30 nm 為單位進行實施例 4 中所獲得的 **MoRu** 奈米粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將圖 2 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 3 的 (A) 及圖 3 的 (B)。求出任意的測定點的平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 2 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0054】 [表 2]

	平均組成	標準偏差
Mo	0.44	0.14
Ru	0.56	0.14

根據表 2 可知，本發明的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高

【0055】 < XRD 分析 >

針對退火前的 MoRu 奈米粒子及原料、以及各實施例中所獲得的 MoRu 奈米粒子的合金等進行了 XRD 分析。將結果示於圖 4。

【0056】 < 藉由 TEM 及 XRF 的元素分析 >

將所獲得的 MoRu 奈米粒子的藉由 TEM 而得的照片示於圖 5。

藉由 XRF 進行了元素分析。其結果，各實施例中所獲得的 MoRu 奈米粒子的組成比如圖 5 所記載。

再者，在圖 6 中示出 Mo 與 Ru 的相平衡狀態圖。

【0057】 [實施例 11]：RuIn

< 金屬離子溶液的單獨的超音波處理 >

製備將 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 溶解於四乙二醇 TeEG 而成的金屬離子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解於四乙二醇 TeEG 而成的金屬離子溶液，進行 5 分鐘超音波處理。

將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液混合，將包含 0.16 mmol 的 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、0.04 mmol 的 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 TeEG 溶液的各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 10 ml。

【0058】 < 合金的製備 >

對包含聚乙烯吡咯啉酮 (PVP) K30 (1.0 mmol; 富士軟片和光純藥股份有限公司製造) 的三乙二醇 100 ml 在氬下以 240°C 進行加熱攪拌。

對該溶液，利用注射泵以 0.2 ml/min 的速度送入 (滴加) 金屬離子混合溶液，在 240°C 下維持 5 分鐘。然後，放冷至室溫。藉由離心分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離。

【0059】 <藉由 STEM-EDS 的元素分析>

將所獲得的全部 $\text{Ru}_{0.8}\text{In}_{0.2}$ (組成為原料比) 奈米粒子的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 7。根據圖 7，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數%的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對各實施例中所獲得的 $\text{Ru}_{0.8}\text{In}_{0.2}$ 奈米粒子進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析 (線掃描) 進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

在圖 8 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm~0.30 nm 為單位進行實施例 11 中所獲得的 RuIn 奈米粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將圖 8 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 9 的 (A) 及圖 9 的 (B)。

求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 3 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0060】 [表 3]

	平均組成	標準偏差
In	0.03	0.05
Ru	0.97	0.05

【0061】 在圖 10 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm~0.30 nm 為單位進行實施例 11 中所獲得的 RuIn 奈米粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將圖 10 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 11 的 (A) 及圖 11 的 (B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 4 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0062】 [表 4]

	平均組成	標準偏差
In	0.05	0.06
Ru	0.95	0.06

根據表 3 及表 4 可知，本發明的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

【0063】 < XRD 分析 >

針對所獲得的 $\text{Ru}_{0.8}\text{In}_{0.2}$ 奈米粒子進行了 XRD 分析。將所獲得的結果示於圖 12。

【0064】 < 藉由 TEM 及 XRF 的元素分析 >

將所獲得的 $\text{Ru}_{0.8}\text{In}_{0.2}$ 奈米粒子的藉由 TEM 而得的照片示於圖 13。

藉由 XRF 進行了元素分析。其結果為 Ru : In=86 原子% : 14 原子%。

再者，在圖 14 中示出 Ru 與 In 的相平衡狀態圖。

【0065】 [實施例 21] : RuSn

< 金屬離子溶液的單獨的超音波處理 >

製備將 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 溶解於四乙二醇 TeEG 而成的金屬離子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 $\text{SnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解於四乙二醇 TeEG 而成的金屬離子溶液，進行 5 分鐘超音波處理。

將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液混合，將包含 0.16 mmol 的 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、0.04 mmol 的 $\text{SnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 TeEG 溶液的各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 10 ml。

【0066】 < 合金的製備 >

對包含聚乙烯吡咯啉酮 (PVP) K30 (1.0 mmol; 富士軟片和光純藥股份有限公司製造) 的三乙二醇 100 ml 在氬下以 240°C 進行加熱攪拌。

對該溶液，利用注射泵以 0.2 ml/min 的速度送入 (滴加) 金屬離子混合溶液，在 240°C 下維持 5 分鐘。然後，放冷至室溫。藉由離心分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離。

【0067】 <藉由 STEM-EDS 的元素分析>

將所獲得的全部 $\text{Ru}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ (組成為原料比) 奈米粒子的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 15。根據圖 15，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數%的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對各實施例中所獲得的 $\text{Ru}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ 奈米粒子進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析 (線掃描) 進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

在圖 16 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm ~ 0.30 nm 為單位進行實施例 21 中所獲得的 RuSn 奈米粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將在圖 16 的箭頭的部分中的各位置處對 Ru 與 Sn 進行計數而得的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分

別示於圖 17 的 (A) 及圖 17 的 (B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 5 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0068】 [表 5]

	平均組成	標準偏差
Ru	0.78	0.18
Sn	0.22	0.18

【0069】 在圖 18 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm~0.30 nm 為單位進行實施例 21 中所獲得的 RuSn 奈米粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將在圖 18 的箭頭的部分中的各位置處對 Ru 與 Sn 進行計數而得的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 19 的 (A) 及圖 19 的 (B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 6 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0070】 [表 6]

	平均組成	標準偏差
Ru	0.85	0.13

Sn	0.15	0.13
----	------	------

【0071】 根據表 5 及表 6 可知，本發明的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

【0072】 < XRD 分析 >

針對所獲得的 $\text{Ru}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ 奈米粒子進行了 XRD 分析（在本實施例中使用斯普林（SPring）-8 BL15XU（ $\lambda=0.43 \text{ \AA}$ ，室溫（room temperature，RT））。將所獲得的結果示於圖 20。

【0073】 < 藉由 TEM 及 XRF 的元素分析 >

將所獲得的 $\text{Ru}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ 奈米粒子的藉由 TEM 而得的照片示於圖 21。

藉由 XRF 進行了元素分析。其結果為 Ru : Sn=83 原子% : 17 原子%。

再者，在圖 22 中示出 Ru 與 Sn 的相平衡狀態圖。

【0074】 < 電極的製造 >

製造將所獲得的實施例 21 的合金（ $\text{Ru}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ ）的奈米粒子擔載於碳粒子而成的電極觸媒（合金/C：金屬量 20 wt%）。奈米粒子設為 5 μg 。

將所合成的合金奈米粒子相對於碳粒子（烏爾康（Vulcan）-XC-72R）以 20 wt%的比例在水中混合，並藉由超音波分散而擔載於碳上，藉由離心分離進行回收並加以乾燥，製造觸媒粉末。將該觸媒粉末 2.5 mg 分散於異丙醇 6.55 ml、水 3.44 ml 的混合溶

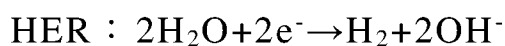
液中，加入 5 wt% 納菲 (Nafion) (註冊商標) 溶液 (富士軟片和光純藥股份有限公司製造) 0.01 ml，充分混合，製備觸媒油墨。將該油墨適量塗佈於旋轉環盤電極 (rotating ring-disk electrode) 或玻璃碳 (glassy carbon) 電極等作用電極，藉此製作觸媒電極。

【0075】 <觸媒活性>

電流測定裝置：恆電位器 (potentiostat) (BAS 公司製造 ALS760E)

測定方法：將所獲得的奈米粒子擔載於碳粒子而成的旋轉環盤電極作為陰極，使用三電極式電池 (反極：鉑線，參考電極：汞-氧化汞電極 (Hg/HgO)，電解液：1.0 M 的 KOH 水溶液，25°C，氧飽和)，測定自 0.00 V 至 -0.25 V (vs. RHE) 以線性掃描伏安法 (linear sweep voltammetry, LSV) -50 mV/s 對電位 E 進行掃掠時的電流密度 j_{geo} (單位 mA/cm²)，對 HER 觸媒活性進行評價。將結果示於圖 23。

[數 3]



【0076】 根據圖 23，實施例 21 的合金 (Ru_{0.8}Sn_{0.2}) 較市售的 Pt/C 觸媒 (阿法埃莎 (Alfa Aesar) 公司製造) 及 Ru-fcc 顯示出良好的觸媒活性。

進而，在圖 24 中示出自圖 23 讀取的 0.1 V 與 0.2 V 時的電流

密度 (A/g) 的值的條形圖表。

在圖 25 中示出電流密度為 5 mA/cm² 時的過電壓 (V) 的值的條形圖表。

【0077】 [實施例 22] : iRS (intermetallic RuSn ; 金屬間化合物)

< 金屬離子溶液的單獨的超音波處理 >

製備將 Sn(ethyhex)₂ 溶解於油胺而成的金屬離子溶液，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 RuCl₃·nH₂O 溶解於油胺而成的金屬離子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液混合，將包含 0.113 mmol 的 Sn(ethyhex)₂、0.012 mmol 的 RuCl₃·nH₂O 的油胺溶液的各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 25 ml (Sn : Ru=9 : 1)。

【0078】 < 合金的製備 >

將金屬離子混合溶液在 70°C 下脫氣 30 分鐘。

將脫氣的金屬離子混合溶液在 180°C 下加熱攪拌 15 分鐘。

然後，加入第三丁基 NH₂·BH₃ (BTB) 6.25 mmol。

然後，放冷至室溫。藉由離心分離分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離。

【0079】 < 藉由 STEM-EDS 的元素分析 >

將實施例 22 中所獲得的全部奈米粒子的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 26。根據圖 26，僅限於藉由

STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。其中，可知氧化物層包圍了粒子的周圍。可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數%的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對實施例 22 中所獲得的奈米粒子進行 STEM-EDS 分析。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

可知本發明的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

【0080】 <XRD 分析>

針對實施例 22 中所獲得的奈米粒子進行了 XRD 分析。將所獲得的結果示於圖 27。

【0081】 <藉由 TEM 及 XRF 的元素分析>

將實施例 22 中所獲得的奈米粒子的藉由 TEM 而得的照片示於圖 28。

藉由 XRF 進行了元素分析。其結果為 Ru : Sn=6 原子% : 94 原子%。

【0082】 [實施例 31] : RuN

<金屬離子溶液及觸媒溶液的單獨的超音波處理>

製備將 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_a(\text{OH})_b$ (其中 $a+b=3$) 溶解於乙醇而成的金屬離子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 BiCl_3 溶解於乙醇而成的觸媒溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

將進行了單獨的超音波處理的金屬離子溶液及觸媒溶液混合，進而添加 400 μL 的 HNO_3 ，將包含 0.2 mmol 的 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_a(\text{OH})_b$ 、0.1 mmol 的 BiCl_3 的乙醇溶液的各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 300 μl 。

【0083】 <合金的製備>

對包含聚乙烯吡咯啉酮 (PVP) (0.2 mmol) 的三乙二醇 10 ml 在氬下以 230°C 進行加熱攪拌。

對該溶液，以逐滴滴加 (drop by drop) 方式加入離子混合溶液。然後，放冷至室溫。獲得了黑色的粉體 (RuN_x)。

【0084】 <藉由 STEM-EDS 及 STEM-EELS 的元素分析>

將實施例 31 中所獲得的全部粒子的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 29。根據圖 29，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中 Ru 及 N 固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數%的用於製造的化合物 ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_a(\text{OH})_b$ 及 HNO_3) 中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對實施例 31 中所獲得的粒子進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析（線掃描）進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

可知本發明的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

另外，藉由 STEM-EESL 未觀察到 O 原子（K 邊緣（K edge）大致為 532 eV），且觀察到 N 及 Ru，因此可知奈米粒子為 RuN_x 。

【0085】 < XRD 分析 >

針對實施例 31 中所獲得的粒子進行了 XRD 分析。將所獲得的結果示於圖 30。實驗資料藉由使用了閃鋅結構的晶體模型的裏特沃爾德（Rietveld）法而得到良好再現，示出所獲得的物質為閃鋅結構。閃鋅結構是在金剛石結構的兩個面心立方晶格中配置有異種元素的結構，該情況下示出 Ru 與 N 在晶格內有序地排列。即，可知 Ru 與 N 的固溶的均勻性極高。即，可知，在實施例 31 中所獲得的粒子中，構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差明顯均為約 9 原子%以下（式 1 中的 $1.5 \times s_i$ 原子%以下）。

【0086】 < 藉由 TEM 的分析 >

將實施例 31 中所獲得的粒子的藉由 TEM 而得的照片示於圖 31。

【0087】 [實施例 41～實施例 45]：RhIr

< 金屬離子溶液的單獨的超音波處理 >

製備將 RhCl_3 溶解於離子交換水而成的金屬離子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 H_2IrCl_6 溶解於離子交換水而成的金屬離子溶液，進行 5 分鐘超音波處理。

在實施例 41 中，將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液混合，將包含 0.02 mmol 的 RhCl_3 、0.18 mmol 的 H_2IrCl_6 的水溶液的各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 20 ml ($\text{Rh}_{10}\text{Ir}_{90}$)。

以相同的方式製備將 RhCl_3 與 H_2IrCl_6 的莫耳比變更為：

在實施例 42 中為 0.06 mmol : 0.14 mmol ($\text{Rh}_{30}\text{Ir}_{70}$)、

在實施例 43 中為 0.10 mmol : 0.10 mmol ($\text{Rh}_{50}\text{Ir}_{50}$)、

在實施例 44 中為 0.14 mmol : 0.06 mmol ($\text{Rh}_{70}\text{Ir}_{30}$)、

在實施例 45 中為 0.18 mmol : 0.02 mmol ($\text{Rh}_{90}\text{Ir}_{10}$)

的金屬離子混合溶液。

【0088】 < 合金的製備 >

對包含聚乙烯吡咯啉酮 (PVP) K30 (4 mmol; 富士軟片和光純藥股份有限公司製造) 的二乙二醇 DEG 100 ml 在 235°C 下進行加熱攪拌。

對該溶液，藉由噴霧裝置噴霧加入金屬離子混合溶液，在 235°C 下維持 10 分鐘。然後，放冷至室溫。藉由離心分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離。

【0089】 < 藉由 STEM-EDS 的元素分析 >

將所獲得的 RhIr 奈米粒子中、以成為 Rh₅₀Ir₅₀ 的比率的方式製造的實施例 43 的全部 RhIr 粒子的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 32。根據圖 32，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數%的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對實施例 43 的 RhIr 粒子進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析（線掃描）進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

在圖 33 的（A）的測定點中，針對箭頭的部分，在各位置對 Rh 與 Ir 進行計數。將其結果示於圖 33 的（B）。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

在圖 34 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm~0.30 nm 為單位進行實施例 43 中所獲得的 RhIr 粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將在圖 34 的箭頭的部分中的各位置對 Rh 與 Ir 進行計數而得的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 35 的（A）及圖 35 的（B）。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 7 中。平均組成使用通

常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0090】 [表 7]

	平均組成	標準偏差
Ir	0.49	0.12
Rh	0.51	0.12

【0091】 接著，對實施例 41 的 RhIr 粒子進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析（線掃描）進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。在圖 36 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm~0.30 nm 為單位進行實施例 41 中所獲得的 RhIr 粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將在圖 36 的箭頭的部分中的各位置對 Rh 與 Ir 進行計數而得的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 37 的(A)及圖 37 的(B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 8 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0092】 [表 8]

	平均組成	標準偏差
Ir	0.91	0.09

Rh	0.09	0.09
----	------	------

【0093】 根據表 7 及表 8 可知，本發明的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

【0094】 < XRD 分析 >

針對各實施例中所獲得的 RhIr 奈米粒子進行了 XRD 分析。將所獲得的結果示於圖 38。

【0095】 < 藉由 TEM 及 XRF 的元素分析 >

將各實施例中所獲得的 RhIr 奈米粒子的藉由 TEM 而得的照片示於圖 39。

藉由 XRF 進行了元素分析。其結果為圖 39 中記載的組成。

再者，在圖 40 中示出 Rh 與 Ir 的相平衡狀態圖。

【0096】 < 觸媒活性 >

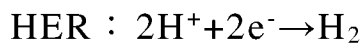
依照實施例 21，製造將以成為 Rh₅₀Ir₅₀ 的比率的方式製造的實施例 43 的 RhIr 奈米粒子擔載於碳粒子而成的電極觸媒（合金 /C：金屬量 20 wt%）。奈米粒子設為 0.05 mg。

電流測定裝置：恆電位器（BAS 公司製造 ALS760E）

測定方法：將所獲得的實施例 43 的 RhIr 奈米粒子、或者比較用的 Rh 奈米粒子、Ir 奈米粒子或 Pt 奈米粒子擔載於碳粒子而成的旋轉環盤電極作為陰極，使用三電極式電池（反極：鉑線，參考電極：銀-氯化銀電極（Ag/AgCl），電解液：0.1 M 的 HClO₄ 水溶液，25°C，氧飽和），測定自 0.1 V 至 -0.4 V (vs. RHE) 以 -5 mV/s

對電位 E 進行掃掠時的電流密度，對 HER 觸媒活性進行四次評價。將結果示於圖 41 (A) 及圖 41 (B)。

[數 4]



【0097】 根據圖 41 (A) 及圖 41 (B)，以成為 Rh₅₀Ir₅₀ 的比率的方式製造的實施例 43 的 RhIr 奈米粒子顯示出與市售的 Pt/C 觸媒 (阿法埃莎 (Alfa Aesar) 公司製造) 同等的觸媒活性。

【0098】 [實施例 51] : fcc-Pt₃₀Ru₇₀

< 金屬離子溶液的單獨的超音波處理 >

製備將 K₂RuCl₅(NO) 溶解於離子交換水而成的金屬離子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 H₂PtCl₆ 溶解於離子交換水而成的金屬離子溶液，進行 5 分鐘超音波處理。

將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液以 H₂PtCl₆ : K₂RuCl₅(NO)=3 : 7 混合，將 0.2 mmol 的水溶液的各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 15 ml。

【0099】 < 合金的製備 >

對包含聚乙烯吡咯啉酮 (PVP) (4 mmol) 的乙二醇 (EG) 100 ml 在 190°C 下進行加熱攪拌。

對該溶液，利用噴霧器噴霧加入金屬離子混合溶液，在 190

°C下維持 10 分鐘。然後，放冷至室溫。藉由離心分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離，製備作為奈米粒子的實施例 51 的合金。

【0100】 [實施例 52]：hcp-Pt₃₀Ru₇₀

< 金屬離子溶液的單獨的超音波處理 >

製備將 K₂RuCl₅(NO)溶解於二乙二醇 (DEG) 而成的金屬離子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 Pt(acac)₂ 溶解於二乙二醇 (DEG) 而成的金屬離子溶液，進行 5 分鐘超音波處理。

將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液以 Pt(acac)₂:K₂RuCl₅(NO)=3:7 混合，將 0.2 mmol 的二乙二醇 (DEG) 溶液的各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 10 ml。

【0101】 < 合金的製備 >

對包含聚乙烯吡咯啉酮 (PVP) (4 mmol) 的乙二醇 (EG) 100 ml 在 180°C 下進行加熱攪拌。

對該溶液，利用注射泵以 3.0 ml/min 的速度送入 (滴加) 金屬離子混合溶液，然後，急冷至室溫。藉由離心分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離，製備作為奈米粒子的實施例 52 的合金。

【0102】 < 藉由 STEM-EDS 的元素分析 >

將實施例 51 的全部合金 (fcc-Pt₃₀Ru₇₀) 的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 42。根據圖 42，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包

含 100 個數%的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對實施例 51 的合金（fcc-Pt₃₀Ru₇₀）進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析（線掃描）進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

在圖 43 的（A）的測定點中，針對箭頭的部分，在各位置對 Pt 與 Ru 進行計數。將其結果示於圖 43 的（B）。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

在圖 44 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm~0.30 nm 為單位進行實施例 51 中所獲得的 fcc-Pt₃₀Ru₇₀ 粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將圖 44 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 45 的（A）及圖 45 的（B）。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 9 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0103】 [表 9]

	平均組成	標準偏差
Pt	0.28	0.12
Ru	0.72	0.12

【0104】 根據表 9 可知，實施例 51 的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

【0105】 將實施例 52 的全部合金（hcp-Pt₃₀Ru₇₀）的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 46。根據圖 46，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數%的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對實施例 52 的合金（hcp-Pt₃₀Ru₇₀）進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析（線掃描）進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

在圖 47 的（A）的測定點中，針對箭頭的部分，在各位置對 Pt 與 Ru 進行計數。將其結果示於圖 47 的（B）。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

在圖 48 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm～0.30 nm 為單位進行實施例 52 中所獲得的 hcp-Pt₃₀Ru₇₀ 粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將圖 48 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 49 的 (A) 及圖 49 的 (B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 10 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0106】 [表 10]

	平均組成	標準偏差
Pt	0.27	0.12
Ru	0.73	0.12

【0107】 根據表 10 可知，實施例 52 的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

【0108】 < XRD 分析 >

針對所獲得的實施例 51 的合金及實施例 52 的合金進行了 XRD 分析。將所獲得的結果示於圖 50。

【0109】 < 藉由 TEM 及 XRF 的元素分析 >

將所獲得的實施例 51 的合金 (fcc-Pt₃₀Ru₇₀) 的奈米粒子的藉由 TEM 而得的照片示於圖 51 的 (A)。根據圖 51 的 (A)，所獲得的奈米粒子的平均粒徑為 3.75±0.46 nm。另外，將所獲得的實

施例 52 的合金 ($\text{hcp-Pt}_{30}\text{Ru}_{70}$) 的奈米粒子的藉由 TEM 而得的照片示於圖 51 的 (B)。根據圖 51 的 (B)，所獲得的奈米粒子的平均粒徑為 3.6 ± 0.39 nm。

藉由 XRF 進行了元素分析。其結果，實施例 51 的合金 ($\text{fcc-Pt}_{30}\text{Ru}_{70}$) 為 Pt : Ru=34 原子% : 66 原子%。另外，實施例 52 的合金 ($\text{hcp-Pt}_{30}\text{Ru}_{70}$) 為 Pt : Ru=31.2 原子% : 68.6 原子%。

再者，在圖 52 中示出 Pt 與 Ru 的相平衡狀態圖。

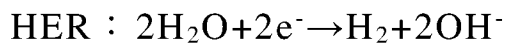
【0110】 <觸媒活性>

依照實施例 21，製造將所獲得的實施例 51 的合金 ($\text{fcc-Pt}_{30}\text{Ru}_{70}$) 的奈米粒子或實施例 52 的合金 ($\text{hcp-Pt}_{30}\text{Ru}_{70}$) 的奈米粒子擔載於碳粒子而成的電極觸媒 (合金/C : 金屬量 20 wt%)。奈米粒子設為 10 μg 。

電流測定裝置：恆電位器 (BAS 公司製造 ALS760E)

測定方法：將所獲得的奈米粒子、或者比較用的 Ru 奈米粒子或 Pt/C 觸媒擔載於碳粒子而成的旋轉環盤電極作為陰極，使用三電極式電池 (反極：鉑線，參考電極：汞-氧化汞電極 (Hg/HgO)，電解液：KOH 水溶液，25°C，氧飽和)，測定自 0.00 V 至 -0.15 V (vs. RHE) 以 LSV-5 mV/s 對電位 E 進行掃掠時的電流值 I，對 HER 觸媒活性進行評價。將使用 0.1 M 的 KOH 水溶液作為電解液的結果示於圖 53 的 (A)，將使用 1 M 的 KOH 水溶液的結果示於圖 53 的 (B)。

[數 5]

**【0111】 [實施例 61] : fcc-Ru₇₀Ir₃₀**

< 金屬離子溶液的單獨的超音波處理 >

製備將 Ru(acac)₃ 溶解於三乙二醇 TEG 而成的金屬離子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 H₂IrCl₆ 溶解於三乙二醇 TEG 而成的金屬離子溶液，進行 5 分鐘超音波處理。

將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液以 Ru(acac)₃ : H₂IrCl₆=7 : 3 混合，將 0.4 mmol 的 TEG 溶液的各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 15 ml。

【0112】 < 合金的製備 >

對包含聚乙烯吡咯啉酮 (PVP) (1 mmol) 及作為 pH 調整劑的第三丁醇鉀 (0.2 mmol) 的三乙二醇 TEG 100 ml 在 220°C 下進行加熱攪拌。

對該溶液，利用注射泵以 1.0 ml/min 的速度送入 (滴加) 金屬離子混合溶液。然後，放冷至室溫。藉由離心分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離，製備作為奈米粒子的實施例 61 的合金。

【0113】 [實施例 62] : hcp-Ru₇₀Ir₃₀

< 金屬離子溶液的單獨的超音波處理 >

製備將 K₂RuCl₅(NO) 溶解於二乙二醇 (DEG) 而成的金屬離

子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 H_2IrCl_6 溶解於二乙二醇（DEG）而成的金屬離子溶液，進行 5 分鐘超音波處理。

將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液以 $\text{K}_2\text{RuCl}_5(\text{NO}) : \text{H}_2\text{IrCl}_6 = 7 : 3$ 混合，將 0.2 mmol 的二乙二醇（DEG）溶液的各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 10 ml。

【0114】 <合金的製備>

對包含聚乙烯吡咯啉酮（PVP）（1 mmol）的乙二醇（EG）100 ml 在 190°C 下進行加熱攪拌。

對該溶液，利用注射泵以 2.0 ml/min 的速度送入（滴加）金屬離子混合溶液。然後，放冷至室溫。藉由離心分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離，製備作為奈米粒子的實施例 62 的合金。

【0115】 <藉由 STEM-EDS 的元素分析>

將實施例 61 的全部合金（fcc-Ru₇₀Ir₃₀）的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 54。根據圖 54，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數%的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對實施例 61 的合金（fcc-Ru₇₀Ir₃₀）進行 STEM-EDS 分

析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析（線掃描）進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

在圖 55 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm ~ 0.30 nm 為單位進行實施例 61 中所獲得的 fcc-Ru₇₀Ir₃₀ 粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將在圖 55 的箭頭的部分中的各位置對 Ru 與 Ir 進行計數而得的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 56 的 (A) 及圖 56 的 (B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 11 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0116】 [表 11]

	平均組成	標準偏差
Ir	0.25	0.14
Ru	0.75	0.14

【0117】 根據表 11 可知，實施例 61 的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

【0118】 將實施例 62 的全部合金 (hcp-Ru₇₀Ir₃₀) 的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 57。根據圖 57，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數%的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種

元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對實施例 62 的合金 ($\text{hcp-Ru}_{70}\text{Ir}_{30}$) 進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析 (線掃描) 進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

在圖 58 的 (A) 的測定點中，針對箭頭的部分，在各位置對 Ru 與 Ir 進行計數。將其結果示於圖 58 的 (B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

在圖 59 的測定點中，針對箭頭的部分，以 $0.15\text{ nm} \sim 0.30\text{ nm}$ 為單位進行實施例 62 中所獲得的 $\text{hcp-Ru}_{70}\text{Ir}_{30}$ 粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將圖 59 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 60 的 (A) 及圖 60 的 (B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 12 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0119】 [表 12]

	平均組成	標準偏差
Pt	0.27	0.17
Ru	0.73	0.17

【0120】 根據表 12 可知，實施例 62 的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

【0121】 < XRD 分析 >

針對所獲得的實施例 61 的合金及實施例 62 的合金進行了 XRD 分析。將所獲得的結果示於圖 61。

【0122】 < 藉由 TEM 及 XRF 的元素分析 >

將所獲得的實施例 61 的合金 (fcc-Ru₇₀Ir₃₀) 的奈米粒子的藉由 TEM 而得的照片示於圖 62 的 (A)。根據圖 62 的 (A)，所獲得的奈米粒子的平均粒徑為 2.6±0.3 nm。另外，將實施例 62 的合金 (hcp-Ru₇₀Ir₃₀) 的奈米粒子的藉由 TEM 而得的照片示於圖 62 的 (B)。根據圖 62 的 (B)，所獲得的奈米粒子的平均粒徑為 2.8±0.3 nm。

藉由 XRF 進行了元素分析。其結果，實施例 61 的合金 (fcc-Ru₇₀Ir₃₀) 為 Ru : Ir=72.2 原子% : 27.8 原子%。另外，實施例 62 的合金 (hcp-Ru₇₀Ir₃₀) 為 Ru : Ir=70.1 原子% : 29.9 原子%。

再者，在圖 63 中示出 Ru 與 Ir 的相平衡狀態圖。

【0123】 < 觸媒活性 >

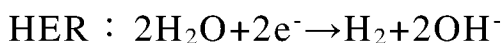
第65頁，共 70 頁(發明說明書)

依照實施例 21，製造將所獲得的實施例 61 的合金（fcc-Ru₇₀Ir₃₀）的奈米粒子或實施例 62 的合金（hcp-Ru₇₀Ir₃₀）的奈米粒子擔載於碳粒子而成的電極觸媒（合金/C：金屬量 20 wt%）。奈米粒子設為 10 μg。

電流測定裝置：恆電位器（BAS 公司製造 ALS760E）

測定方法：將所獲得的奈米粒子、或者比較用的 Ru 奈米粒子、Ir 奈米粒子或 Pt/C 觸媒擔載於碳粒子而成的旋轉環盤電極作為陰極，使用三電極式電池（反極：鉑線，參考電極：汞-氧化汞電極（Hg/HgO），電解液：1 M 的 KOH 水溶液，25°C，氧飽和），測定自 0.00 V 至 -0.15 V（vs. RHE）以 LSV-5 mV/s 對電位 E 進行掃掠時的電流密度，對 HER 觸媒活性進行評價。將所獲得的結果示於圖 64。

[數 6]



【0124】 [實施例 71]：RhRu 的利用流動反應器的形成

< 金屬離子溶液的單獨的超音波處理 >

製備將 RhCl₃·3H₂O 溶解於離子交換水而成的金屬離子溶液，在遮光的狀態下，進行 5 分鐘超音波處理。

製備將 RuCl₃·nH₂O 溶解於離子交換水而成的金屬離子溶液，進行 5 分鐘超音波處理。

將進行了單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液混合，進而添加聚乙烯吡咯啉酮（PVP）333 mg、12 M 的 HCl 900 μ l，製備包含 45 mL 的離子交換水、0.15 mmol 的 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、0.15 mmol 的 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液的金屬離子混合溶液，並保管於前驅物溶液容器（precursor solution vessel）中。

【0125】 <合金的製備>

在實施例 71 中，製備在乙醇 50% 水溶液中添加有 0.044 mol/L 的 KOH 水溶液的還原劑溶液，並保管於還原劑溶液槽（reducing agent solution tank）中。

使用流動裝置（流動反應器），自還原劑溶液罐以 50 mL/min 輸送還原劑溶液，利用加熱器加熱至 270°C。自前驅物溶液容器以 50 mL/min 輸送金屬離子混合溶液，在反應容器（未圖示）中將兩種溶液混合。然後，在冷卻部（冷凍器（refrigerator））中進行冷卻，獲得作為生成物（product）的奈米粒子 RhRu18。

【0126】 <藉由 STEM-EDS 的元素分析>

將所獲得的實施例 71 的全部奈米粒子 RhRu18 的一部分的 HAADF-STEM 像及 EDS 圖示於圖 65（左上為 Pd+Ru，右上為 Rh L，左下為 HAADF，右下為 Ru L）。根據圖 65，僅限於藉由 STEM 像觀察時，確認到各奈米粒子中全部元素均固溶。即，可知，在本實施例中所確認的視野的範圍內，合金奈米粒子的聚集體包含 100 個數%的用於製造的化合物中所含的作為構成元素的兩種元素全部固溶的合金奈米粒子。另外，可知本發明的合金中，構成

聚集體的任意的合金奈米粒子包含用於製造的化合物中所含的全部兩種元素作為構成元素。

進而對實施例 71 的奈米粒子 RhRu18 進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析（線掃描）進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

在圖 66 的（A）的測定點中，針對橫向的線段的部分，在各位置對 Rh 與 Ru 進行計數。將其結果示於圖 66 的（B）。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

可知本發明的合金為均質的粒子，在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性高。

【0127】 < XRD 分析 >

針對所獲得的實施例 71 的合金進行了 XRD 分析（在本實施例中，使用布魯克（Bruker）D8 先進（ADVANCE）Cu K α ，RT）。將所獲得的結果示於圖 67。

【0128】 < 藉由 XRF 的元素分析 >

藉由 XRF 進行了元素分析。其結果，實施例 71 的奈米粒子 RhRu18 大致為 Rh：Ru=1：1。

【0129】 [比較例 101]：PtRu

< 合金的製備 >

製備將 K₂RuCl₅(NO)溶解於離子交換水而成的金屬離子溶液。

製備將 H_2PtCl_6 溶解於離子交換水而成的金屬離子溶液。

將未進行單獨的超音波處理的兩種金屬離子溶液以 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 : \text{K}_2\text{RuCl}_5(\text{NO})=3 : 7$ 混合，將 0.2 mmol 的水溶液的各金屬離子混合溶液溶解並合併製備成 15 ml。

對包含聚乙烯吡咯啉酮 (PVP) (4 mmol) 的乙二醇 (EG) 100 ml 在 190°C 下進行加熱攪拌。

對該溶液，利用噴霧器噴霧加入金屬離子混合溶液，在 190°C 下維持 10 分鐘。然後，放冷至室溫。藉由離心分離將所產生的沈澱物即奈米粒子分離，製備作為奈米粒子的比較例 101 的合金。

【0130】 <藉由 STEM-EDS 的元素分析>

對比較例 101 的合金 (PtRu) 進行 STEM-EDS 分析。藉由使用了掃描穿透式電子顯微鏡的多個視野的線分析 (線掃描) 進行元素分析，算出兩種元素的金屬組成。

在圖 68 的測定點中，針對箭頭的部分，以 0.15 nm ~ 0.30 nm 為單位進行比較例 101 的奈米粒子的元素分析。背景臨限值設為 30 個計數。將圖 68 的箭頭的部分中各位置的特性 X 射線計數數量及組成的圖表分別示於圖 69 的 (A) 及圖 69 的 (B)。求出平均組成、構成合金的各元素在合金內的分佈的標準偏差並記載於下述表 13 中。平均組成使用通常的算術平均求出。標準偏差使用通常的算術平均求出。

【0131】 [表 13]

	平均組成	標準偏差
Pt	45.6	23.5
Ru	54.4	23.5

【0132】 根據表 13 可知，比較例 101 的合金在奈米粒子形狀下的固溶的均勻性低。

【符號說明】

【0133】

無