

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5562519号
(P5562519)

(45) 発行日 平成26年7月30日 (2014. 7. 30)

(24) 登録日 平成26年6月20日 (2014. 6. 20)

(51) Int. Cl.	F I	
B 2 2 F 9/18 (2006. 01)	B 2 2 F 9/18	
B 2 2 F 1/00 (2006. 01)	B 2 2 F 1/00	K
B 8 2 B 3/00 (2006. 01)	B 2 2 F 1/00	L
B 0 1 J 21/18 (2006. 01)	B 2 2 F 1/00	M
B 0 1 J 23/42 (2006. 01)	B 2 2 F 1/00	P
請求項の数 26 (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-509617 (P2007-509617)	(73) 特許権者	000005326
(86) (22) 出願日	平成17年4月21日 (2005. 4. 21)		本田技研工業株式会社
(65) 公表番号	特表2007-533862 (P2007-533862A)		東京都港区南青山二丁目1番1号
(43) 公表日	平成19年11月22日 (2007. 11. 22)	(73) 特許権者	506353529
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/013563		ザ リサーチ ファンデーション オヴ
(87) 国際公開番号	W02005/118184		ザ ステート ユニヴァーシティ オヴ
(87) 国際公開日	平成17年12月15日 (2005. 12. 15)		ニューヨーク
審査請求日	平成20年2月25日 (2008. 2. 25)		THE RESEARCH FOUNDA
(31) 優先権主張番号	10/830, 986		TION OF THE STATE U
(32) 優先日	平成16年4月22日 (2004. 4. 22)		NIVERSITY OF NEW YO
(33) 優先権主張国	米国 (US)		RK
(31) 優先権主張番号	10/944, 461		アメリカ合衆国 1 2 2 0 7 - 2 8 2 6
(32) 優先日	平成16年9月17日 (2004. 9. 17)		ニューヨーク州 アルバニー ステート
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ストリート 3 5
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 金属および合金ナノ粒子およびそれらの合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つの第1の金属含有成分を還元剤と接触させて第1の反応混合物を生成させること；

前記第1の反応混合物を第1の温度に加熱すること；

前記第1の金属含有成分とは異なる少なくとも1つの第2の金属含有成分および少なくとも1つのキャッピング剤を、第1の温度で第1の反応混合物中に混合して第2の反応混合物を生成させること；

前記第2の反応混合物を第2の温度に加熱すること；

前記第2の反応混合物を冷却すること；および

冷却した前記第2の反応混合物から合金ナノ粒子を析出させることを含む、合金ナノ粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記第2の反応混合物が還流状態に加熱される、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記合金ナノ粒子を担体物質と接触させて担持された合金ナノ粒子を生成させることをさらに含む、請求項1記載の方法。

【請求項 4】

前記担体物質が、炭素、カーボンブラック、炭素繊維、カーボンナノチューブ、無機物質、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる少なくとも1つを含む、請求項3記載

の方法。

【請求項 5】

前記接触に先立って担体物質が溶媒系中に混合される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

前記合金ナノ粒子を十分な温度に加熱して溶媒を除去し、溶媒を含まない合金ナノ粒子を生成させること；

前記溶媒を含まない合金ナノ粒子を十分な酸化環境中で十分な温度に加熱して存在するキャッピング剤を酸化させ、脱キャップした合金ナノ粒子を生成させること；および

前記脱キャップした合金ナノ粒子を十分な還元環境中で十分な温度に加熱して脱キャップした合金ナノ粒子の金属を還元すること；

の 1 つ以上をさらに含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

前記金属含有成分が、ヒドロキシル、アミン、カルボニル、ナイトレート、酸化物、アセチルアセトネート、ハロゲン化物、塩化物、アルキル含有部分、アルコキシ含有部分、アリール含有部分、ニトロシル含有部分、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる 1 つ以上の非金属部分を有する金属含有錯体を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

前記金属含有成分が、チタン、ジルコニウム、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、プラチナ、銅、錫、およびセレンからなる群から選ばれる少なくとも 1 つの金属を含む金属含有錯体を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

前記接触を、約 300℃を越す温度で分解する高温溶媒系を含む溶媒系中で行う、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

前記高温溶媒系が、オクチルエーテル、ベンジルエーテル、トルエン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、プロパノール、水、1-ブタノール、ジフェニルメタン、フェニルエーテル、エタノール、エチレンジアミン、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる 1 つ以上の成分を含む、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

前記還元剤が、水素化ほう素ナトリウム、1, 2-ヘキサデカンジオール、トリメチルアルミニウム、蟻酸、水酸化アンモニウム、ヒドラジン 1 水和物、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる 1 つ以上の還元剤を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

前記還元剤が、ソノリシス、沸騰液還元、逆ミセル、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる還元方法を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 13】

前記キャッピング剤が、チオール、ポリアクリル酸、オレイルアミン、オレイン酸、トリメチルアルミニウム、ハロゲン化テトラオクチルアンモニウム、臭化テトラオクチルアンモニウム、ハロゲン化セチルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、ドデシル硫酸ナトリウム、2-ハロプロピオン酸、2-ブロモプロピオン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、3-アミノプロピルトリメチルオキシシラン、オルト珪酸エチル、ポリ(エチレングリコール)、酢酸、1, 10-フェナントロリン、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる 1 つ以上の成分を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 14】

溶媒系中において少なくとも第 1 の金属含有成分と第 2 の金属含有成分とを還元剤と接触させて第 1 の反応混合物を生成させること；

前記第 1 の反応混合物を第 1 の温度に加熱すること；

少なくとも第 3 の金属含有成分および少なくとも 1 つのキャッピング剤を該第 1 の温度で

10

20

30

40

50

第1の反応混合物に混合して第2の反応混合物を生成させること；

前記第2の反応混合物を第2の温度に加熱すること；

前記反応混合物を冷却すること；および

冷却した前記反応混合物から合金ナノ粒子を析出させること；

を含む、合金ナノ粒子の製造方法。

【請求項15】

前記第2の反応混合物が還流状態に加熱される、請求項14記載の方法。

【請求項16】

前記合金ナノ粒子を担体物質と接触させて担持された合金ナノ粒子を生成させることをさらに含む、請求項14記載の方法。

10

【請求項17】

前記担体物質が、炭素、カーボンブラック、炭素繊維、カーボンナノチューブ、無機物質、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる少なくとも1つを含む、請求項16記載の方法。

【請求項18】

前記接触に先立って担体物質が溶媒系中に混合される、請求項14記載の方法。

【請求項19】

前記合金ナノ粒子を十分な温度に加熱して溶媒を除去し、溶媒を含まない合金ナノ粒子を生成させること；

前記溶媒を含まない合金ナノ粒子を十分な酸化環境中で十分な温度に加熱して存在するキャッピング剤を酸化させ、脱キャップした合金ナノ粒子を生成させること；および

20

前記脱キャップした合金ナノ粒子を十分な還元環境中で十分な温度に加熱して脱キャップした合金ナノ粒子の金属を還元すること；

の1つ以上をさらに含む、請求項14記載の方法。

【請求項20】

前記金属含有成分が、ヒドロキシル、アミン、カルボニル、ナイトレート、酸化物、アセチルアセトネート、ハロゲン化物、塩化物、アルキル含有部分、アルコキシ含有部分、アリール含有部分、ニトロシル含有部分、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる1つ以上の非金属部分を有する金属含有錯体を含む、請求項14記載の方法。

【請求項21】

30

前記金属含有成分が、チタン、ジルコニウム、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、錫、およびセレンからなる群から選ばれる少なくとも1つの金属を含む金属含有錯体を含む、請求項14記載の方法。

【請求項22】

前記接触を、約300℃を越す温度で分解する高温溶媒系を含む溶媒系中で行う、請求項14記載の方法。

【請求項23】

前記高温溶媒系が、オクチルエーテル、ベンジルエーテル、トルエン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、プロパノール、水、1-ブタノール、ジフェニルメタン、フェニルエーテル、エタノール、エチレンジアミン、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる1つ以上の成分を含む、請求項22記載の方法。

40

【請求項24】

前記還元剤が、水素化ほう素ナトリウム、1, 2-ヘキサデカンジオール、トリメチルアルミニウム、蟻酸、水酸化アンモニウム、ヒドラジン1水和物、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる1つ以上の還元剤を含む、請求項14記載の方法。

【請求項25】

前記還元剤が、ソノリシス、沸騰液還元、逆ミセル、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる還元方法を含む、請求項14記載の方法。

【請求項26】

50

前記キャッピング剤が、チオール、ポリアクリル酸、オレイルアミン、オレイン酸、トリメチルアルミニウム、ハロゲン化テトラオクチルアンモニウム、臭化テトラオクチルアンモニウム、ハロゲン化セチルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、ドデシル硫酸ナトリウム、2-ハロプロピオン酸、2-ブロモプロピオン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、3-アミノプロピルトリメチルオキシシラン、オルト珪酸エチル、ポリ（エチレングリコール）、酢酸、1, 10-フェナントロリン、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる1つ以上の成分を含む、請求項14記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は金属および合金のナノ粒子に関し、さらに該ナノ粒子の合成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

各種の触媒をベースとする反応について所望レベルの性能を得るのに必要とする高価な白金族金属（以後“PGM”と呼ぶ）の量を減らしたいとの願望は、多くの化学反応の計画に対して常に存在する操作上の要因である。

【0003】

各種の廉価な金属と合金化すること、好ましい触媒酸化状態を安定化させること、担体物質との有害な相互作用を最小化することによって触媒性能を高めることは、触媒の必要量を減らし、または化学反応の効率を増進させ、あるいはそれらの両者を達成する可能性のある方法である。

20

【0004】

触媒の利用を増加させて触媒必要量を減少させることのできる金属含有ナノ粒子の使用も、金属成分の量を減らして同じ触媒性能を達成するための可能性のある方法の1つである。金属含有ナノ粒子の粒子径、分布および組成の均一性の制御の困難なことが金属含有ナノ粒子製造計画に対する懸案事項である。

【0005】

それ故、金属触媒の望ましい分散、組成および分布特性を有する金属含有ナノ粒子を製造するための合成方法に対するニーズが存在する。

30

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は金属含有ナノ粒子の合成方法に対するニーズを満足させる。本発明は特許請求の範囲に記載される合金ナノ粒子の製造方法に関する。以下において本発明の範囲外の形態について言及することもあるがそれは参考用である。したがって実施例1、2、7および9は参考用である。

【0007】

本発明は、溶媒系中において金属含有成分を還元剤、場合によってキャッピング剤(capping agent)と接触させて反応混合物を生成させることを含む金属ナノ粒子の製造方法を含む。この反応混合物を加熱して還流させ、冷却して反応混合物から所望の金属ナノ粒子を析出させることができる。場合によって、金属ナノ粒子は高表面積担体物質のような適当な担体物質上に担持させることができる。担体物質は、たとえば還元剤と一緒に反応混合物中に混合することができる。

40

【0008】

本発明は、溶媒系中において少なくとも2種の金属含有成分を還元剤および少なくとも1つのキャッピング剤と接触させて反応混合物を生成させ、この反応混合物を加熱して還流させ、反応混合物を冷却して冷却した反応混合物から合金ナノ粒子を析出させることを包含する、合金ナノ粒子の製造方法を含む。

50

【0009】

本発明の方法は、また、少なくとも1つの第1の金属含有成分を還元剤と接触させて第1の反応混合物を生成させることを含む合金ナノ粒子の製造方法も含む。次いでこの第1の反応混合物を第1の温度に加熱し、次に少なくとも1つの第2の金属含有成分と少なくとも1つのキャッピング剤とを第1の反応混合物中に混合して第2の反応混合物を生成させる。この第2の反応混合物を第2の温度に加熱し、還流、冷却して、冷却した第2の反応混合物から合金ナノ粒子を析出させる。

【0010】

本発明はさらに合金ナノ粒子を製造する方法を含む。この方法は、溶媒系中において少なくとも第1の金属含有成分と第2の金属含有成分とを還元剤と接触させて第1の反応混合物を生成させ、この第1の反応混合物を第1の温度に加熱することを含む。第3の金属含有成分と少なくとも1つのキャッピング剤を第1の温度で第1の反応混合物中に混合して第2の反応混合物を生成させる。第2の反応混合物を第2の温度に加熱し、還流、冷却して、冷却した反応混合物から合金ナノ粒子を析出させる。

10

【0011】

本発明は担持された合金ナノ粒子を製造する方法を含む。この方法は溶媒系中において少なくとも2種の金属含有成分を還元剤と接触させて反応混合物を生成させることを含む。この反応混合物はまた担体物質を含むことができる。

【0012】

本発明は、ナノ粒子の体積全体にわたって実質的に均等に狭い範囲に分布、分散した金属および合金含有ナノ粒子を含み、その粒子径と組成は関心のある範囲において制御可能である。たとえば、約95%を超えるナノ粒子が約1nmと約4nmの間の粒子径を有し、平均粒径が2nmのナノ粒子が提供される。また、一つのナノ粒子とその他のナノ粒子との間で各金属の原子組成のばらつきは約15%以内であり、合金ナノ粒子中の金属の平均原子組成は標的組成の約5%内ではばらつく。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明は、溶媒系中において少なくとも2種の金属含有成分を還元剤および少なくとも1つのキャッピング剤と接触させて反応混合物を生成させ、次いで加熱、還流、冷却して、冷却した反応混合物から合金ナノ粒子を析出させることを含む、合金ナノ粒子の製造方法に関する。

30

【0014】

本発明の各種実施態様にしたがって、加熱は2段階またはそれ以上で行うことができる。第1段階の加熱は、たとえば反応混合物からのすべての水を除くのに十分な温度にすることができ、第2段階の加熱は金属含有成分を還元するため還流状態にすることができる。

【0015】

本発明の各種実施態様にしたがって、本方法は合金ナノ粒子を担体物質と接触させて担持された合金ナノ粒子を生成させることをさらに含むことができる。担体物質は、表面積が少なくとも約200m²/g以上、約800m²/g以上、および約1000m²/g以上の担体物質を含む、高表面積担体物質とすることができる。担体物質は1つ以上の炭素または無機物質を含むことができる。本発明の種々の実施態様にしたがって、担体物質はカーボンブラック、炭素繊維、またはカーボンナノチューブとすることができる。本発明の種々の実施態様にしたがって、担体物質は金属含有成分との接触に先立って溶媒系中に混合することができる。

40

【0016】

本発明の各種実施態様にしたがって、本方法は合金ナノ粒子の下記熱処理の1つ以上をさらに含むことができる：

合金ナノ粒子を十分な温度に加熱して溶媒を除去し、溶媒を含まない合金ナノ粒子を生成させること；

50

溶媒を含まない合金ナノ粒子を十分な酸化環境中で十分な温度に加熱して存在するキャッピング剤を酸化させ、脱キャップした(decapped)合金ナノ粒子を生成させること；および

脱キャップした合金ナノ粒子を十分な還元環境中で十分な温度に加熱して脱キャップした合金ナノ粒子の金属を還元すること。本発明の各種実施態様にしたがって、この熱処理は上述3つの処理のどの組合せをも含むことができる。上記処理の組合せは合金ナノ粒子の配合、たとえば担体物質の存在と配合、キャッピング剤の存在と配合、金属含有成分および合金ナノ粒子の生成に使用する溶媒系によって変えることができる。

【0017】

本発明の各種実施態様にしたがって、溶媒を蒸発させて除去する加熱形態は、不活性環境、たとえば窒素中で約100℃と約400℃の間の温度への加熱を含むことができる。本発明の種々の実施態様にしたがって、キャッピング剤によって形成した有機物シェル(organic shells)を酸化して除去する加熱形態は、酸化環境、たとえば空気または他の酸素含有環境、たとえば15%酸素/85%窒素ガス混合物中で約200℃と約300℃の間の温度への加熱を含むことができる。本発明の種々の実施態様にしたがって、合金ナノ粒子の金属を還元して合金を活性化させる加熱形態は、還元雰囲気中で約300℃と400℃の間の温度に加熱する随意の前還元工程とそれに続く還元雰囲気中で約350℃と約700℃の間の温度への加熱による還元および合金化処理を含むことができる。還元雰囲気としては水素または一酸化炭素、たとえば7%水素/93%窒素の気体混合物を含むことができる。

【0018】

本発明の各種実施態様にしたがって、金属含有成分として、たとえばヒドロキシル(hydroxyls)、アミン、カルボニル(carbonyls)、ナイトレート(nitrates)、酸化物、アセチルアセトネート(acetylacetonates)、ハロゲン化物、塩化物、アルキル含有部分、アルコキシ含有部分、アリアル含有部分、ニトロシル含有部分、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる1つ以上の非金属部分を有する金属含有錯体(metal-containing complex)を含むことができる。

【0019】

本発明の各種実施態様にしたがって、金属含有成分として、たとえばチタン、ジルコニウム、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、錫、およびセレンからなる群から選ばれる少なくとも1つの金属を含む金属含有錯体を含むことができる。

【0020】

本発明の各種実施態様にしたがって、本方法における接触は、溶媒系中で、たとえば約300℃を超す温度で分解する溶媒系などの高温溶媒系中で行い得る。高温溶媒系として、たとえば、オクチルエーテル、ベンジルエーテル、トルエン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、プロパノール、水、1-ブタノール、ジフェニルメタン、フェニルエーテル、エタノール、エチレンジアミン、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる1つ以上の成分を含むことができる。

【0021】

本発明の各種の実施態様にしたがって、還元剤は、水素化ほう素ナトリウム、1, 2-ヘキサデカンジオール、トリメチルアルミニウム、蟻酸、水酸化アンモニウム、ヒドラジン1水和物、およびそれらの組合せの1つ以上を含むことができる。

【0022】

本発明の各種実施態様にしたがって、還元剤は、たとえば還元方法(reducing process)を含むことができる。還元方法はソノリシス(sonolysis)、沸騰液還元(boil liquid reduction)、逆ミセル、およびそれらの組合せ方法から選ぶことができる。

【0023】

本発明の各種実施態様にしたがって、キャッピング剤として、チオール、ポリアクリル

10

20

30

40

50

酸、オレイルアミン、オレイン酸、トリメチルアルミニウム、ハロゲン化テトラオクチルアンモニウム、臭化テトラオクチルアンモニウム、ハロゲン化セチルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、ドデシル硫酸ナトリウム、2-ハロプロピオン酸、2-ブロモプロピオン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、3-アミノプロピルトリメチルオキシシラン、オルト珪酸エチル、ポリ(エチレングリコール)、酢酸、1,10-フェナントロリン、およびそれらの組合せから選ばれる1つ以上のキャッピング剤を含むことができる。

【0024】

本発明は、同じ金属であれ異なる金属であれ、所望の金属成分を含む金属コアで形成されたナノ粒子をキャッピングするため各種のキャッピング剤を利用する。外側の有機物シェルは、キャッピング剤の長い有機物から形成される。キャッピング剤の官能化された末端基が、たとえば、カルボン酸部分またはアンモニウム含有部分を媒介として金属に付加することによって金属と反応する。このキャッピング剤は次いで、たとえば、酸素含有環境中で加熱することによる分解によって除去される。

10

【0025】

本発明の各種実施態様にしたがって、少なくとも1つの第1の金属含有成分を還元剤と接触させて第1の反応混合物を生成させ、次いで該第1の反応混合物を第1の温度に加熱することを含む合金ナノ粒子の製造方法が提供される。第1の温度で、少なくとも1つの第2の金属含有成分と少なくとも1つのキャッピング剤を第1の反応混合物中に混合して第2の反応混合物を生成させ、次いでこの反応混合物を第2の温度に加熱することができる。本発明の各種実施態様にしたがって、第2の温度は第1の温度を超えて、たとえば還流状態まで高くすることができる。第2の反応混合物は還流させ、次いで温度を下げるることができる。所望の合金ナノ粒子は冷却した第2の反応混合物から析出させることができる。

20

【0026】

本発明の各種実施態様にしたがって、反応混合物が加熱される第1の温度は、たとえば有機溶媒が使用されるときは、反応混合物中に存在するすべての水を除去するのに十分な温度とすることができる。したがって、約100℃より高い、または約105℃から約115℃の第1の温度が、通常、反応混合物から水を除去するのに十分である。本発明の種々の実施態様にしたがって、反応混合物が加熱される第2の温度は、分解または還元反応を実質的に完結させるのに十分な温度とすることができる。したがって、第2の温度は、約120℃から約300℃、または約140℃から約280℃、あるいは約150℃から約270℃の範囲とすることができる。

30

【0027】

本発明の各種実施態様にしたがって、本方法は合金ナノ粒子を担体物質と接触させて担持された合金ナノ粒子を生成させることを含むことができる。担体物質は、表面積が約200m²/g以上、約800m²/g以上、および約1000m²/g以上の担体物質を含む高表面積担体物質とすることができる。担体物質は1つ以上の炭素または無機物質を含むことができる。本発明の各種実施態様にしたがって、担体物質はカーボンブラック、炭素繊維、またはカーボンナノチューブとすることができる。本発明の各種実施態様にしたがって、担体物質は接触工程に先立って溶媒系中に混合することができる。

40

【0028】

本発明の各種実施態様にしたがって、本方法は1つ以上の以下の熱処理、たとえば、合金ナノ粒子を十分な温度に加熱して溶媒を除去し、溶媒を含まない合金ナノ粒子を生成させること；該溶媒を含まない合金ナノ粒子を十分な酸化環境中で十分な温度に加熱して存在するキャッピング剤を酸化させ、脱キャップした合金ナノ粒子を生成させること；および脱キャップした合金ナノ粒子を十分な還元環境中で十分な温度に加熱して脱キャップした合金ナノ粒子を還元すること；を含むことができる。

【0029】

本発明の各種実施態様にしたがって、本方法で利用される金属含有成分としては、ヒド

50

ロキシル、アミン、カルボニル、ナイトレート、酸化物、アセチルアセトネート、ハロゲン化物、塩化物、アルキル含有部分、アルコキシ含有部分、アリール含有部分、ニトロシル含有部分、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる１つ以上の非金属部分を有する金属含有錯体を含むことができる。

【００３０】

本発明の各種実施態様にしたがって、本方法に利用される金属含有成分としては、チタン、ジルコニウム、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、錫、およびセレンからなる群から選ばれる少なくとも１つの金属を含む金属含有錯体を含むことができる。

10

【００３１】

本発明の各種実施態様にしたがって、本方法における接触は、高温溶媒系を含む溶媒系中で行う。高温溶媒系として、約３００℃を超す温度で分解する高温溶媒系を含むことができる。高温溶媒系として、たとえば、オクチルエーテル、ベンジルエーテル、トルエン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、プロパノール、水、１－ブタノール、ジフェニルメタン、フェニルエーテル、エタノール、エチレンジアミン、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる１つ以上の成分を含むことができる。

【００３２】

本発明の各種実施態様にしたがって、本方法において利用される還元剤としては、水素化ほう素ナトリウム、１，２－ヘキサデカンジオール、トリメチルアルミニウム、蟻酸、水酸化アンモニウム、ヒドラジン１水和物、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる１つ以上の還元剤を含むことができる。

20

【００３３】

本発明の各種実施態様にしたがって、還元剤としては、化学反応剤のみならずソノリシス、沸騰液還元、逆ミセル、およびそれらの組合せの１つ以上を含むことができる還元方法も含むことができる。

【００３４】

本発明の各種実施態様にしたがって、キャッピング剤として、チオール、ポリアクリル酸、オレイルアミン、オレイン酸、トリメチルアルミニウム、ハロゲン化テトラオクチルアンモニウム、臭化テトラオクチルアンモニウム、ハロゲン化セチルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、ドデシル硫酸ナトリウム、２－ハロプロピオン酸、２－ブロモプロピオン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、３－アミノプロピルトリメチルオキシシラン、オルト珪酸エチル、ポリ（エチレングリコール）、酢酸、１，１０－フェナントロリン、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる１つ以上の成分を含むことができる。

30

【００３５】

本発明によって提供される方法は、溶媒系中において少なくとも第１の金属含有成分と第２の金属含有成分とを還元剤と接触させて第１の反応混合物を生成させることを含む合金ナノ粒子の製造方法を含むことができる。次にこの第１の反応混合物を第１の温度に加熱することができる。本発明の各種実施態様にしたがって、第３の金属含有成分および少なくとも１つのキャッピング剤を第１の温度で第１の反応混合物中に混合して第２の反応混合物を生成させることができる。第２の反応混合物は第２の温度まで加熱できる。本発明の各種実施態様にしたがって、第２の温度は第１の温度より高くすることができる。次いで第２の反応混合物は還流、冷却することができ、合金ナノ粒子を冷却された反応混合物から析出させることができる。

40

【００３６】

本発明の各種実施態様にしたがって、合金ナノ粒子を担体物質と接触させて担持された合金ナノ粒子を生成させることができる。担体物質としては、炭素または無機物質、特にカーボンブラック、炭素繊維、またはカーボンナノチューブの１つ以上を含むことができる。

50

【0037】

本発明の各種実施態様にしたがって、提供される方法は、さらに、次の1つ以上を含むことができる：

合金ナノ粒子を十分な温度に加熱して溶媒を除去し、溶媒を含まない合金ナノ粒子を生成させること；

溶媒を含まない合金ナノ粒子を十分な酸化環境中で十分な温度に加熱して存在するキャッピング剤を酸化させ、脱キャップした合金ナノ粒子を生成させること；および

脱キャップした合金ナノ粒子を十分な還元環境中で十分な温度に加熱して脱キャップした合金ナノ粒子の金属を還元すること。

【0038】

本発明の各種実施態様にしたがって、溶媒を蒸発させて除去する加熱形態は、不活性環境、たとえば窒素中で約100℃と約400℃の間の温度への加熱を含むことができる。本発明の各種実施態様にしたがって、キャッピング剤によって形成した有機物シェルを酸化して除去する加熱形態は、酸化環境、たとえば空気または他の酸素含有環境、たとえば15%酸素／85%窒素ガス混合物中で約200℃と約300℃の間の温度への加熱を含むことができる。本発明の各種実施態様にしたがって、金属ナノ粒子の金属を還元して、活性化させる加熱形態は、還元雰囲気中で約300℃と400℃の間の温度に加熱する随意の前還元工程とそれに続く還元雰囲気中で約350℃と約700℃の間の温度への加熱による合金化処理を含むことができる。還元雰囲気としては水素または一酸化炭素、たとえば7%水素／93%窒素混合物を含むことができる。

【0039】

本発明の各種実施態様にしたがって、金属含有成分は、ヒドロキシル、アミン、カルボニル、ナイトレート、酸化物、アセチルアセトネート、ハロゲン化物、塩化物、アルキル含有部分、アルコキシ含有部分、アリール含有部分、ニトロシル含有部分、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる1つ以上の非金属部分を有する金属含有錯体を含むことができる。

【0040】

本発明の各種実施態様にしたがって、金属含有成分は、チタン、ジルコニウム、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、錫、およびセレンからなる群から選ばれる1つ以上の金属を含む金属含有錯体を含むことができる。

【0041】

本発明の各種実施態様にしたがって、本方法においては高温溶媒系を含む溶媒系、特に約300℃を超す温度で分解する溶媒系を含むことができる高温溶媒系を利用することができる。この高温溶媒系は、オクチルエーテル、ベンジルエーテル、トルエン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、プロパノール、水、1-ブタノール、ジフェニルメタン、フェニルエーテル、エタノール、エチレンジアミン、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる1つ以上の成分を含むことができる。

【0042】

本発明の各種実施態様にしたがって、利用される還元剤は、水素化ほう素ナトリウム、1, 2-ヘキサデカンジオール、トリメチルアルミニウム、蟻酸、水酸化アンモニウム、ヒドラジン1水和物、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる1つ以上の還元剤を含むことができる。還元剤は、また、たとえばソノリシス、沸騰液還元、逆ミセル、およびそれらの組合せなどの還元方法も含むことができる。

【0043】

本発明の各種実施態様にしたがって、キャッピング剤としては、チオール、ポリアクリル酸、オレイルアミン、オレイン酸、トリメチルアルミニウム、ハロゲン化テトラオクチルアンモニウム、臭化テトラオクチルアンモニウム、ハロゲン化セチルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、ドデシル硫酸ナトリウム、2-ハロプロピ

10

20

30

40

50

オン酸、2-ブロモプロピオン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、3-アミノプロピルトリメチルオキシシラン、オルト珪酸エチル、ポリ(エチレングリコール)、酢酸、1,10-フェナントロリン、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる1つ以上の成分を含むことができる。

【0044】

本発明にしたがって、1つの金属だけを含むナノ粒子も本明細書に示す方法を使用して合成できる。本発明にしたがって製造した金属ナノ粒子は各種の高表面積担体物質上に担持させることができ、触媒または電極触媒(electrocatalysts)として高い性能を提供することができる。

【0045】

本発明によって提供される方法は、溶媒系中において金属含有成分を還元剤、場合によってキャッピング剤、また場合によっては担体物質と接触させて反応混合物を生成させることを含む単一金属ナノ粒子の製造方法を含むことができる。この反応混合物を、次いで、たとえば、2段階加熱方法によって加熱して系中に存在する水のすべてを除去し、反応を実質的に完結させることができる。

【0046】

本発明の各種実施態様にしたがって、金属ナノ粒子を担体物質と接触させて担持された金属ナノ粒子を生成させることができる。担体物質として、炭素または無機物質、特にカーボンブラック、炭素繊維、またはカーボンナノチューブの1つ以上を含むことができる。

【0047】

本発明の各種実施態様にしたがって、提供される本方法は、さらに次のうちの1つ以上を含むことができる：

金属ナノ粒子を十分な温度に加熱して溶媒を除去し、溶媒を含まない金属ナノ粒子を生成させること；

溶媒を含まない金属ナノ粒子を十分な酸化環境中で十分な温度に加熱して存在するキャッピング剤を酸化させ、脱キャップした金属ナノ粒子を生成させること；および

脱キャップした金属ナノ粒子を十分な還元環境中で十分な温度に加熱して脱キャップした金属ナノ粒子の金属を還元すること。

【0048】

本発明の各種実施態様にしたがって、溶媒を蒸発させて除去する加熱形態は、不活性な環境、たとえば窒素環境中で約100℃と約400℃の間の温度への加熱を含むことができる。本発明の各種実施態様にしたがって、キャッピング剤によって形成した有機物シェルの酸化して除去する加熱形態は、酸化環境、たとえば空気または他の酸素含有環境、たとえば15%酸素/85%窒素ガス混合物中で約200℃と約300℃の間の温度への加熱を含むことができる。本発明の各種実施態様にしたがって、金属ナノ粒子の金属を還元して活性化させる加熱形態は、還元雰囲気中で約300℃と400℃の間の温度に加熱する随意の前還元工程とそれに続く還元雰囲気中で約350℃と約700℃の間の温度への加熱によるさらなる処理を含むことができる。還元雰囲気としては水素または一酸化炭素、たとえば7%水素/93%窒素混合物を含むことができる。

【0049】

本発明の各種実施態様にしたがって、金属含有成分としては、ヒドロキシル、アミン、カルボニル、ナイトレート、酸化物、アセチルアセトネート、ハロゲン化物、塩化物、アルキル含有部分、アルコキシ含有部分、アリール含有部分、ニトロシル含有部分、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる1つ以上の非金属部分を有する金属含有錯体を含むことができる。

【0050】

本発明の各種実施態様にしたがって、金属含有成分として、チタン、ジルコニウム、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金

10

20

30

40

50

、銅、錫、およびセレンからなる群から選ばれる少なくとも1つの金属を含む金属含有錯体を含むことができる。

【0051】

本発明の各種実施態様にしたがって、本方法においては高温溶媒系を含む溶媒系、特に約300℃を越す温度で分解する溶媒系を含む高温溶媒系を含むことができる溶媒系を利用することができる。この高温溶媒系は、オクチルエーテル、ベンジルエーテル、トルエン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、プロパノール、水、1-ブタノール、ジフェニルメタン、フェニルエーテル、エタノール、エチレンジアミン、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる1つ以上の成分を含むことができる。

【0052】

本発明の各種実施態様にしたがって、利用される還元剤は、水素化ほう素ナトリウム、1,2-ヘキサデカンジオール、トリメチルアルミニウム、蟻酸、水酸化アンモニウム、ヒドラジン1水和物、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる1つ以上の還元剤を含むことができる。還元剤は、また、たとえばソノリシス、沸騰液還元、逆ミセル、およびそれらの組合せなどの還元方法を含むことができる。

【0053】

本発明の各種実施態様にしたがって、キャッピング剤として、チオール、ポリアクリル酸、オレイルアミン、オレイン酸、トリメチルアルミニウム、ハロゲン化テトラオクチルアンモニウム、臭化テトラオクチルアンモニウム、ハロゲン化セチルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、ドデシル硫酸ナトリウム、2-ハロプロピオン酸、2-ブロモプロピオン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、3-アミノプロピールトリメチルオキシシラン、オルト珪酸エチル、ポリ(エチレングリコール)、酢酸、1,10-フェナントロリン、およびそれらの組合せからなる群から選ばれる1つ以上の成分を含むことができる。

【0054】

本発明は、また、ナノ粒子の体積全体に亘って実質的に均等に分布し分散した2つ以上の金属を含有するナノ粒子を含むことができる合金ナノ粒子を提供する；その粒子径は、たとえば、約95%を超えるナノ粒子が約1nmと約4nmの間の粒子径を有し、平均粒子径が約2nmと制御可能である。

【0055】

本発明の各種実施態様にしたがって、合金ナノ粒子は、合金ナノ粒子中に存在する1つの単一金属のモル%で表した組成のばらつきが、一つのナノ粒子とその他のナノ粒子との間で約15モル%以下である。さらに、この合金ナノ粒子は、狭い範囲の粒子径分布を有することができる；たとえば、約70%を超えるナノ粒子が約1.5nmと約2.5nmの間の粒子径を有し、または、約60%を超えるナノ粒子が約1.7nmと約2.4nmの間の粒子径を有する。

【0056】

本発明の各種実施態様にしたがって、金属ナノ粒子の粒子径は、反応体の濃度、製造方法の第2段階目の加熱温度または還流工程の温度、金属含有成分、および金属含有ナノ粒子の熱処理を含む各種要因の組合せによって制御することができる。本発明の各種実施態様にしたがって、これらの同じ要因によって合金ナノ粒子の組成を制御することもできる。

【0057】

金属ナノ粒子の粒子径と粒子分布の制御については、図1Aから1Dに図示されている。図1Aと図1Cは、本発明の方法によって製造したコア-シェル(core-shell)構造のPtVFeおよびPtNiFeナノ粒子の透過型電子顕微鏡によって得られた画像である。コア-シェルは、金属を含有するコア(core)の周囲にキャッピング剤によって形成された有機物シェルが存在することをいう。これらのナノ粒子の平均粒子径は約1.9nmであり、非常に狭い粒径分布を有する。

【0058】

図2A～2Dは、本発明の、炭素に担持された、活性化後のPt、PtFe、PtVFeおよびPtNiFeナノ粒子のTEM画像である。この画像は、非常に狭い粒子径分布を有する非常に均一な粒子径を示している。

【0059】

ナノ粒子の組成の制御については、図3に図示されている。これは、本発明にしたがって調製された白金、バナジウムおよび鉄含有ナノ粒子のTEM画像と、エネルギー分散X線分光(EDX)組成分析である。添付の表は、画像中の各ハイライトスポットの組成(make-up)を示す。ハイライトスポットの間の平均原子組成のばらつきは約15%未満とすることができる。図3のナノ粒子は、後述の実施例11に述べるようにして製造された。

【0060】

担体物質またはキャリア物質は、高表面積担体またはキャリアであってナノ粒子とともに用いられ、ナノ粒子を担持するための安定な表面を備えているものであるなら何でもよい。担体物質は、少なくとも約 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、約 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、および少なくとも約 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積を有する担体物質を含む、高表面積担体物質とすることができる。

【0061】

本発明の各種実施態様にしたがって、担体物質は、所望の触媒工程に利用する条件に対して比較的不活性であるのがよく、さらに、(1)活性炭、炭素繊維、カーボンナノチューブ、グラファイト、コークス、または木炭；(2)シリカまたはシリカゲル、シリコンカーバイド、粘土、およびたとえばチャイナクレイ、珪藻土、フラー土(fuller's earth)、カオリンなど、合成的に製造されるもの、または天然に産出されるものを含むシリケート；(3)セラミック、磁器、ボーキサイト；(4)アルミナ、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、マグネシアなどの耐火性無機酸化物；(5)天然産出または合成的に製造したモルデン沸石および／またはフォージャサイトなどの結晶性および非晶性アルミノシリケート；および(6)これらの群の組合せなど、触媒反応工程に伝統的に利用されている別の担体物質あるいは触媒変性剤を含むことができる。

【0062】

本発明の各種実施態様にしたがって、カーボンブラック、炭素繊維、およびカーボンナノチューブなどの高表面積導電性炭素は、これらのナノ粒子が電極触媒として使用される場合は好ましい担体である。本発明の各種実施態様にしたがって、ナノ粒子が不均一系触媒として使用されるときは、 γ -、 δ -または θ -アルミナなどの高表面積アルミナが好ましいアルミナ担体である。混合シリカアルミナ、ゾルーゲルアルミナ、ならびにゾルーゲルまたは共沈法アルミナ-ジルコニア担体などの他のアルミナ担体も使用できる。アルミナは通常ジルコニアなどの担体よりも高い表面積と高い細孔容積を有し、他の費用のかかる担体よりも有利な価格を提供する。

【0063】

本明細書中に引用したすべての刊行物、文献、論文、特許、特許公報、および他の参考文献はその全部をすべての目的のため、本明細書中に取り込むこととする。

【0064】

前述の説明は本発明の望ましい実施態様に向けられているが、当業者にとって他の変形ないし変更は明らかであるであろうこと、さらに本発明の精神または範囲から逸脱することなく行い得るであろうことに留意されたい。

【0065】

本発明のより完全な理解を提供するため以下の実施例を掲げる。本発明の原理を例示するため述べた特定の方法、条件、物質、および報告したデータは例示的なものであり、本発明の範囲を限定するものと解釈してはならない。

【実施例】

【0066】

流体力学的回転ディスク電極測定

これらのナノ粒子の酸素還元反応に対する固有の動力学的特性(intrinsic kinetic pro

10

20

30

40

50

perties)を流体力学的回転ディスク電極(RDE)装置を使用して電気化学的にスクリーニングした。適当な装置が、たとえばPine Instruments社(グローブシティ、ペンシルベニア州)またはPrinceton Applied Research社(オークリッジ、テネシー州)から市場入手できる。18.2 MΩの水20 mL中20 mgのサンプルで構成されるインクと1 mLの5%ナフィオン溶液を超音波プローブ(probe)を使用して混合した。15 μLの分量のインクを5 mm直径のグラッシーカーボン電極(glassy carbon electrode)上に均等に染みこませて空气中で乾燥させた。高純度0.5 MのH₂SO₄溶液を電極反応用媒体として使用した。

【0067】

サンプルを電気化学的に洗浄して汚染物を除去する。洗浄は硫酸溶液を5 N Arで30分間パージすることによって行う。被覆したグラッシーカーボン電極を溶液中に置き、回転しないでサイクリックボルタンメトリ法(たとえば0~1 V、200 mV/秒、100 サイクル)によって洗浄した。

【0068】

洗浄後、ゆっくりとしたサイクリックボルタンメトリ走査を記録(0~1 V、50 mV/秒、1 サイクル)し、白金ベースナノ粒子の電気化学的表面積を水素アンダーポテンシャル析出(UPD)によって計算した。次いでディスク電極を取除き、溶液を酸素で30分間パージして溶液を酸素で飽和させた。回転ディスク電極を溶液中に戻して置き、200~3000 rpmで回転させ、流体力学的陽極走査(hydrodynamic anodic scan)を行った(0~1 V、5 mV/秒)。半波電位、E(1/2)、およびターフェルプロット(Tafel plot)などの、酸素還元反応に関する固有の動特性を反映させるいくつかの電気化学的パラメータが陽極走査に基いて計算でき、その結果、動学的電流(kinetic current)または質量ベースの動学的電流(mass-based kinetic current)を決定すること、および互いに比較することができる。

【0069】

電子顕微鏡画像

図1~図3に示した透過電子顕微鏡画像は、日立製作所(東京、日本)およびJEOL(東京、日本)などから入手可能な市販のTEM装置で得られた。図3に示した組成分析は、TEMに附属のエネルギー分散X線分光器(EDX)によって行われた。

【0070】

実施例1

250 mLの三口フラスコに50 mLのオクチルエーテル、0.25 gのHDD(1,2-ヘキサデカンジオール)、0.20 gのPt(acac)₂、1.0 mLのOAM(オレイルアミン)および0.3 mLのOAC(オレイン酸)を装入する。合成工程中、混合物を絶えず攪拌する。混合物を105℃に加熱しながら窒素でパージして残留水分を除去する。次いで混合物を230℃に加熱し、20分間還流させる。

【0071】

次に混合物を室温に放冷し、周囲環境下で内容物をより大きなフラスコに移す。エタノール(100 mL)を加えて反応生成物を析出させる。次いで反応生成物を30 mLのヘキサン中に分散させる。

【0072】

実施例2

高表面積のカーボンブラック140 mg(ケッチェンブラックECP, ライオン株式会社, 東京)を350 mLのヘキサン中に懸濁させ、周囲温度の下で3時間超音波処理(sonicate)する。上述の実施例1からの黒い反応生成物(25 mLの溶液中69.5 mg)をカーボンブラック/ヘキサン懸濁液に加え、混合物を30分間超音波処理し、続いて15時間攪拌する。窒素を4~8時間パージすることによって溶媒を除去し、残留固形物を集めて窒素下で乾燥させる。

【0073】

集めた固体を次いで窒素下で400℃に2時間加熱できる。有機物シェル成分は、20

10

20

30

40

50

／ 80 酸素／窒素混合物下で 280℃ に 30 分間加熱することによって除去できる。次いでこの固体を窒素流下で 300℃ に 1 時間加熱して残留酸素を除去する。温度を 400℃ に上げ、固体を 15／85 水素／窒素気流中に 60 分間さらす。次に固体を室温まで冷却する。

【0074】**実施例 3**

250 mL の三口フラスコに 120 mL のオクチルエーテル、1.953 g の HDD および 1.014 g の $\text{Pt}(\text{acac})_2$ を攪拌しながら装入する。混合物を 105℃ に加熱しながら窒素でパージして残留水分を除去する。この混合物に 1.2 mL の OAM、1.0 mL の OAC および 0.68 mL の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を加え、次いで混合物を加熱して

10

【0075】

次に混合物を室温まで放冷し、周囲環境下で内容物をより大きなフラスコに移す。エタノール (300 mL) を加えて黒い生成物を析出させる。次いでこの黒い生成物を 0.6 mL の OAM および 0.5 mL の OAC 存在下に 150 mL のヘキサン中に分散させ、次に 300 mL のエタノールを加えて析出させる。得られた固体は Pt : Fe 比が 48 : 52 である。

【0076】**実施例 4**

高表面積カーボンブラック (ケッチェンブラック ECP) 240 mg を 440 mL のヘキサン中に懸濁させ、周囲温度の下で 20 時間超音波処理する。上述の実施例 3 からの黒い生成物 (35 mL の溶液中 160 mg) をカーボンブラック／ヘキサン懸濁液に加え、混合物を室温より低く 0℃ より高い温度で 10 時間超音波処理し、続いて 20 時間攪拌する。懸濁液を室温以下に約 24 時間保持し、次いで析出した粉末を集めて窒素存在下で乾燥させる。

20

【0077】

集めた固体を次いで 300℃ まで 15／85 酸素／窒素ガス混合物中で 30 分間加熱することによって有機物シェル成分を除くことができる。温度を 450℃ に上げ、固体を 7／93 水素／窒素ガス混合物に 2 時間さらす。次に固体を室温まで冷却する。

【0078】

30

実施例 5

250 mL の三口フラスコに 60 mL のオクチルエーテル、0.50 g の HDD、0.40 g の $\text{Pt}(\text{acac})_2$ および 0.15 g の $\text{VO}(\text{acac})_2$ を絶えず攪拌しながら装入する。混合物を窒素雰囲気下に置いて 105℃ に加熱して残留水分を除去する。この混合物に 0.3 mL の OAM、0.3 mL の OAC および 0.3 mL の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を加え、次いで混合物を加熱して 270℃ で 40 分間還流させる。

【0079】

次に混合物を室温まで放冷し、周囲環境下で内容物をより大きなフラスコに移す。エタノール (200 mL) を加えて黒い生成物を析出させる。次いでこの黒い生成物を 0.15 mL の OAM および 0.15 mL の OAC の存在下に 100 mL のヘキサン中に分散させ、次に 200 mL のエタノールを加えて析出させる。得られた固体は Pt : V : Fe 比が 32 : 14 : 54 である。

40

【0080】**実施例 6**

250 mL の三口フラスコに 60 mL のオクチルエーテル、0.50 g の HDD、0.40 g の $\text{Pt}(\text{acac})_2$ および 0.20 g の $\text{V}(\text{acac})_2$ を装入し、混合物を絶えず攪拌する。混合物を窒素雰囲気下に置いて、105℃ に加熱して残留水分を除去する。この混合物に 0.3 mL の OAM、0.3 mL の OAC および 0.3 mL の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を加え、次いで混合物を加熱して 270℃ で 40 分間還流させる。

【0081】

50

次に混合物を室温まで放冷し、周囲環境下で内容物をより大きなフラスコに移す。エタノール（200 mL）を加えて黒い生成物を析出させる。次いでこの黒い生成物を0.15 mLのOAMおよび0.15 mLのOACの存在下に100 mLのヘキサン中に分散させ、次に200 mLのエタノールを加えて析出させる。得られた固体はPt : V : Fe比が33 : 12 : 55である。

【0082】

実施例7

250 mLの三口フラスコに30 mLのオクチルエーテル、0.90 gのHDD、0.20 gのPt (acac)₂、0.075 gのVO (acac)₂、0.29 gのFe (acac)₂、0.2 mLのOAMおよび0.2 mLのOACを装入し、混合物を絶えず攪拌する。混合物を窒素雰囲気下に置いて、105℃に加熱して残留水分を除去する。次いで混合物を加熱して270℃で40分間還流させる。

10

【0083】

次に混合物を室温まで放冷し、周囲環境下で内容物をより大きなフラスコに移す。エタノール（200 mL）を加えて黒い生成物を析出させる。次いでこの黒い生成物を0.15 mLのOAMおよび0.15 mLのOACの存在下に100 mLのヘキサン中に分散させ、次に200 mLのエタノールを加えて析出させる。得られた固体はPt : V : Fe比が27 : 11 : 62である。

【0084】

実施例8

250 mLの三口フラスコに120 mLのオクチルエーテルと180 gのカーボンブラック（ケッチェンブラックECP）を装入し、混合物を4時間超音波処理する。次いで1.0 gのHDD、0.413 gのPt (acac)₂および0.274 gのVO (acac)₂を装入し、該混合物を絶えず攪拌する。混合物を窒素雰囲気下に置いて、105℃に加熱して残留水分を除去する。この混合物に0.2 mLのOAM、0.2 mLのOACおよび0.15 mLのFe (CO)₅を加え、次いで混合物を加熱して270℃で40分間還流させる。

20

【0085】

次に混合物を室温まで放冷し、周囲環境下で内容物をより大きなフラスコに移す。エタノール（200 mL）を加えて黒い生成物を析出させる。次いでこの黒い生成物を200 mLのヘキサン中に分散させ、次に200 mLのエタノールを加えて析出させる。得られた固体はPt : V : Fe比が37 : 30 : 33である。

30

【0086】

実施例9

500 mLの三口フラスコに240 mLのオクチルエーテル、4.0 gのHDD、0.80 gのPt (acac)₂、0.37 gのNi (acac)₂、0.80 gのFe (acac)₂、4 mLのOAMおよび1.2 mLのOACを装入し、混合物を絶えず攪拌する。混合物を窒素雰囲気下に置いて105℃に加熱して残留水分を除去する。次いで混合物を加熱して230℃で30分間還流させる。

【0087】

次に混合物を室温まで放冷し、周囲環境下で内容物をより大きなフラスコに移す。エタノール（400 mL）を加えて黒い生成物を析出させる。次いでこの黒い生成物を100 mLのヘキサン中に分散させ、次に400 mLのエタノールを加えて析出させる。得られた固体はPt : Ni : Fe比が30 : 29 : 41である。

40

【0088】

実施例10

250 mLの三口フラスコに50 mLのオクチルエーテル、0.25 gのHDD、0.20 gのPt (acac)₂および0.133 gのNi (acac)₂を装入する。混合物を窒素雰囲気下に置いて105℃に加熱して残留水分を除去する。この混合物に1.0 mLのOAM、0.3 mLのOACおよび0.11 mLのFe (CO)₅を加え、次いで混

50

合物を加熱して230℃で20分間還流させる。

【0089】

次に混合物を室温まで放冷し、周囲環境下で内容物をより大きなフラスコに移す。エタノール(100mL)を加えて黒い生成物を析出させる。次いでこの黒い生成物を0.1mLのOAMおよび0.1mLのOACの存在下に50mLのヘキサン中に分散させ、次に100mLのエタノールを加えて析出させ、遠心分離する。得られた固体はPt:Ni:Fe比が25:36:39である。

【0090】

実施例11

250mLの三口フラスコに70mLのオクチルエーテルと200gのカーボンブラック(ケッチェンブラックECP)を装入し、混合物を4時間超音波処理する。次いで0.25gのHDD、0.20gのPt(acac)₂および0.075gのVO(acac)₂を加え、混合物を絶えず攪拌する。混合物を窒素雰囲気下に置いて、105℃に加熱して残留水分を除去する。この混合物に0.15mLのFe(CO)₅を加え、次いで混合物を加熱して270℃で40分間還流させる。

【0091】

次に混合物を室温まで放冷し、周囲環境下で内容物をより大きなフラスコに移す。生成物を析出させた。ついでこの黒い析出物を200mLのヘキサン中に分散させ、3回一夜析出させた。得られた固体はPt:V:Fe比が33:16:51である。

【0092】

実施例12

上述の実施例5の生成物を窒素下で400℃に40分間加熱した。次いで有機物シェル成分を15/85酸素/窒素混合物の下で90分間300℃に加熱することによって除去した。次いで固体の7つの異なるサンプルを、それぞれ15/85水素/窒素の気流中で350℃から650℃の範囲の異なる温度で2時間焼成した。次いでこの固体を室温に冷却した。

【0093】

次に7つのサンプルを流体力学的RDE装置でテストした。7つの各サンプルの相対的な質量ベースの活性(mass-based activity)を基準のPt/Cと比較して図4に示した。

【0094】

実施例13

上述の実施例9および10のそれぞれの生成物を窒素下で400℃に2時間加熱した。次に、15/85酸素/窒素混合物の下で280℃から300℃で60分間加熱することによって有機物シェル成分を除去した。次いでサンプルを窒素中300℃で2時間加熱することによって前還元した。2つのサンプルを次いで400℃で4時間、および500℃で2時間、15/85水素/窒素の気流中でそれぞれ焼成した。次に固体を室温に冷却した。

【0095】

上述の各種触媒の酸素還元反応に対する電気化学活性(electrochemical activities)が、市販のPt/C触媒と比較して図5に示されている。

【0096】

本発明の各種実施態様の前述の詳細な説明は、例示と説明の目的のため提供されたものである。本発明を完全包括的なものにしようとする、あるいは開示した実施態様に寸分違わないものに限定しようとする意図はない。当業者にとって多くの変形や変化は明白なことであろう。本発明の原理とその実的な適用を最もよく説明するために実施態様を選択して説明した。これにより、意図する特定の使用に適する各種実施態様および各種変形を有する本発明を他の当業者に理解させることが可能となる。本発明の範囲は添付の請求の範囲およびそれと同等物によって定義されるものとする。

【図面の簡単な説明】

【0097】

10

20

30

40

50

【図 1】図 1 A および 1 C は、本発明に従って調製された P t V F e および P t N i F e ナノ粒子の透過電子顕微鏡（爾後“ T E M ”と呼ぶ）画像であり、図 1 B および 1 D はそれぞれの粒子径分布である。

【図 2】図 2 A から 2 D は、本発明に従って調製された炭素に担持された P t 、 P t F e 、 P t V F e および P t N i F e ナノ粒子電極触媒の T E M 画像である。

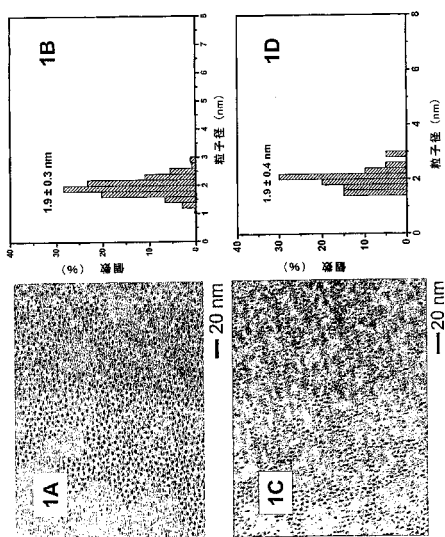
【図 3】本発明に従って調製された白金、バナジウムおよび鉄を含有する各ナノ粒子のエネルギー分散型 X 線分光（爾後“ E D X ”と呼ぶ）組成分析と T E M 画像である。

【図 4】各焼成温度で本発明に従って調製された白金、バナジウムおよび鉄を含有するナノ粒子の、0.8 V における相対的質量ベース活性(relative mass-based activities)の棒グラフである。

【図 5】市販の入手可能な P t / C 触媒と比較した本発明に従って調製された各種の炭素に担持されたナノ粒子の相対的質量ベース活性の棒グラフである。

10

【図 1】



【図 2】

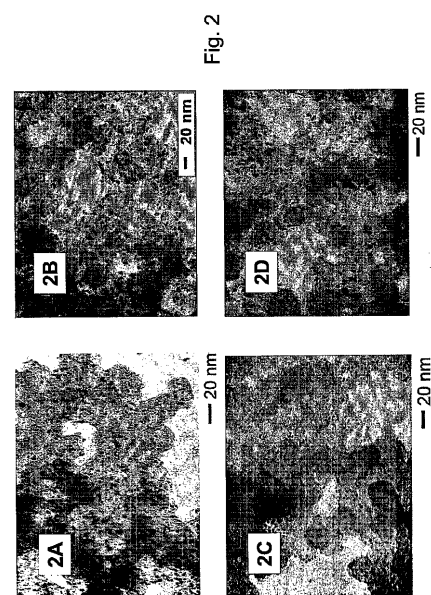
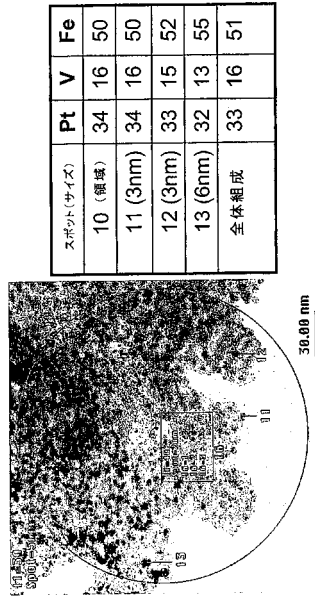
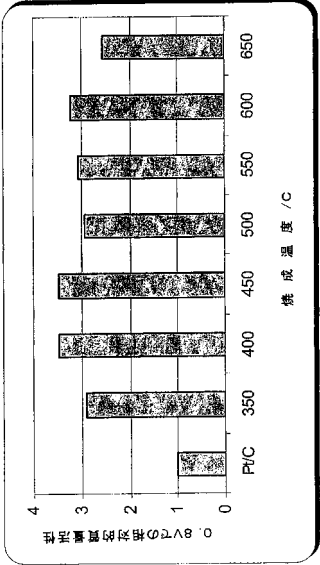


Fig. 2

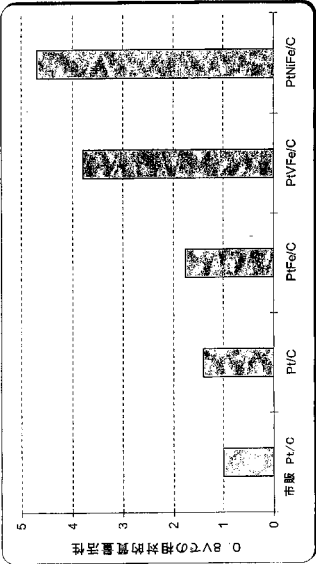
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
- | | | | | | |
|----------------|--------------|------------------|----------------|--------------|----------|
| B 0 1 J | 23/89 | (2006.01) | B 2 2 F | 1/00 | R |
| B 0 1 J | 32/00 | (2006.01) | B 2 2 F | 1/00 | S |
| B 8 2 B | 1/00 | (2006.01) | B 8 2 B | 3/00 | |
| | | | B 0 1 J | 21/18 | M |
| | | | B 0 1 J | 23/42 | M |
| | | | B 0 1 J | 23/89 | M |
| | | | B 0 1 J | 32/00 | |
| | | | B 8 2 B | 1/00 | |
- (74)代理人 100123788
弁理士 宮崎 昭夫
- (74)代理人 100127454
弁理士 緒方 雅昭
- (72)発明者 ヘ、 ティン
アメリカ合衆国 4 3 0 6 7 - 9 7 0 5 オハイオ州 レイモンド ステート ルート 7 3 9
2 1 0 0 1 ホンダ アール アンド ディー アメリカズ、 インコーポレイテッド リーガ
ル ディパートメント内
- (72)発明者 ゾン、 チュアン-ジャン
アメリカ合衆国 1 3 7 9 0 ニューヨーク州 ジョンソン シティー ジェイ 3 0 4 レイノル
ズ ロード 1 0 2 5
- (72)発明者 ルオ、 ジン
アメリカ合衆国 1 3 8 5 0 ニューヨーク州 ヴェスタル 4 エー 1 0 ラノ ブールヴァード
2 0 0
- (72)発明者 メイエ、 マシュー エム.
アメリカ合衆国 1 3 8 5 0 ニューヨーク州 ヴェスタル エス. ジェンセン ロード 2 1
6
- (72)発明者 ハン、 リ
アメリカ合衆国 1 3 9 0 5 ニューヨーク州 ビンガムトン エリー パーク ブールヴァード
1 ワイ-6 ビルディング エー.
- (72)発明者 カリウキ、 ナンシー エヌ.
アメリカ合衆国 1 3 9 0 4 ニューヨーク州 ビンガムトン パーク アヴェニュー 8 9 ア
パートメント 2
- (72)発明者 ワン、 リンヤン
アメリカ合衆国 1 3 9 0 2 ニューヨーク州 ビンガムトン ヴェスタル パークウェイ イー
スト サニー-ビンガムトン (番地なし)

審査官 天野 斉

- (56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 0 8 4 0 4 7 (JP, A)
特開 2 0 0 4 - 0 5 2 0 4 2 (JP, A)
特開 2 0 0 4 - 0 5 2 0 2 6 (JP, A)
特開 2 0 0 3 - 2 5 7 7 1 9 (JP, A)
特開 2 0 0 3 - 2 0 3 3 3 4 (JP, A)
国際公開第 0 1 / 0 7 0 4 3 5 (WO, A1)
特開 2 0 0 1 - 1 3 1 6 0 3 (JP, A)
国際公開第 0 0 / 0 7 6 6 9 9 (WO, A1)
特開平 0 4 - 2 8 9 1 0 7 (JP, A)

特開平03-215605 (JP, A)
特開平02-232308 (JP, A)
特開昭63-312906 (JP, A)
特開2000-054012 (JP, A)
特開2003-055703 (JP, A)
特開2003-239006 (JP, A)
特開2003-297617 (JP, A)
国際公開第2004/013605 (WO, A2)
国際公開第2004/012884 (WO, A1)
米国特許出願公開第2003/0034486 (US, A1)
米国特許出願公開第2001/0009119 (US, A1)
国際公開第03/070371 (WO, A2)
米国特許第04714693 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B22F	9/18
B01J	21/18
B01J	23/42
B01J	23/89
B01J	32/00
B22F	1/00
B82B	1/00
B82B	3/00