

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5998132号
(P5998132)

(45) 発行日 平成28年9月28日 (2016. 9. 28)

(24) 登録日 平成28年9月2日 (2016. 9. 2)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 5 C	5/02	(2006. 01)	C 2 5 C	5/02
C 2 2 C	13/00	(2006. 01)	C 2 2 C	13/00
C 2 2 C	5/04	(2006. 01)	C 2 2 C	5/04
B 8 2 Y	30/00	(2011. 01)	B 8 2 Y	30/00
B 8 2 Y	40/00	(2011. 01)	B 8 2 Y	40/00

請求項の数 10 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2013-520075 (P2013-520075)
 (86) (22) 出願日 平成23年7月14日 (2011. 7. 14)
 (65) 公表番号 特表2013-538289 (P2013-538289A)
 (43) 公表日 平成25年10月10日 (2013. 10. 10)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2011/062101
 (87) 国際公開番号 W02012/010501
 (87) 国際公開日 平成24年1月26日 (2012. 1. 26)
 審査請求日 平成26年6月12日 (2014. 6. 12)
 (31) 優先権主張番号 2005112
 (32) 優先日 平成22年7月19日 (2010. 7. 19)
 (33) 優先権主張国 オランダ (NL)

前置審査

(73) 特許権者 510132945
 ユニバーシティト レイデン
 オランダ国 2 3 1 1 エーゼット レイ
 デン ラーペンブルグ 7 0
 (74) 代理人 110000671
 八田国際特許業務法人
 (72) 発明者 ヤンソン, アレクセイ
 オランダ, 2 3 1 7 ディーティー レイ
 デン, ダンロパーワフ 3 9
 (72) 発明者 コパー, マーカス
 オランダ, 2 3 5 3 エーエム レイダー
 ドープ, マリア ヴァン ホンガーヤーラ
 ー 1 0

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属ナノ粒子または金属酸化物ナノ粒子を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

安定化カチオンを含む液体電解質と接触している固体原料金属に、交流電流 (a c) 電圧としてカソード電位を印加し、

前記印加された電圧は、水素発生反応の開始より 0 . 1 ~ 3 0 V 貴であり、前記安定化カチオンは、アルカリカチオン、アルカリ土類カチオン、アンモニウムカチオンまたはアルカリアンモニウムカチオンである、金属ナノ粒子または金属酸化物ナノ粒子を製造する方法。

【請求項 2】

前記液体電解質は水を含む、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記金属 (m e t a l o r m e t a l s) は、I U P A C の元素周期表の第 3 族から第 1 5 族までからなる群より選択される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記金属は、Y、T i、V、M n、F e、C o、N i、C u、Z n、Z r、N b、M o、R u、A g、T a、W、R e、O s、I r、P t、A u、A l、S i、G a、G e、A s、I n、S n、S b、T e、T l、P b および B i からなる群より選択される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記固体原料金属は、2 種類以上の金属の合金である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に

20

記載の方法。

【請求項 6】

前記合金は、PtNi、PtIr、PtRh、PtRu、PtCo、PtMo、PtAu、PtAg、PtRuMo、PtFe、AuCu、PtCu、PtOs、PtSn、PtBi、CuNi、CoNi、AgCu、AgAu、NiSn、SnAgおよびSnAgCuからなる群より選択される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記合金は、SnAg合金またはSnAgCu合金である、請求項 5 または 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記ナノ粒子は、液体電解質から分離される、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の方法によってナノ粒子を得、
前記ナノ粒子を用いる、触媒の製造方法。

【請求項 10】

請求項 7 または 8 に記載の方法によってナノ粒子を得、
前記ナノ粒子を含ませる、鉛フリーソルダペーストの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属ナノ粒子または金属酸化物ナノ粒子を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

US - A - 2010 / 0072434 は、金ナノ粒子を製造する方法を開示している。具体的に、まず、アルコール溶媒中にポリマー界面活性剤を調製し、当該沸点まで加熱する。沸騰の混合物中に塩化白金酸などの金属種を加え、次に HAuCl_4 塩を加えることによって、前記金属種の周りに金ナノ粒子が形成される。

【0003】

WO - A - 2007 / 055663 は、金属ナノ粒子を製造する方法を開示している。具体的に、金属前駆体化合物を還元剤およびキャッピング剤と接触させ、反応混合物を得る。前記金属前駆体は HAuCl_4 であり、前記還元剤は NaBH_4 であり、および前記キャッピング剤はアミノ酸である。前記混合物に対して超音波処理 (sonication) を行い、複数の金属コロイド粒子を生成し、前記金属粒子を例えば TiO_2 のような担体にデポジット (depositing) させることによって、触媒を製造する。

【0004】

US - A - 2009 / 0325795 は、白金ナノ粒子を製造する方法を開示している。具体的に、まず、テトラクロロ白金酸カリウムのような化合物を準備する。前記化合物にヨウ化カリウム (KI) を加え、次に当該混合物を還元することによって、白金ナノ粒子を製造する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ナノ粒子を製造するために開発された全ての既知の方法は、ほとんど金属カチオンの還元反応に基づいている。当技術分野は、ナノ粒子毎に還元されたカチオンの数を制限し、できる限りでそれらの大きさを一定に保ち、それは常に過剰量の化学安定剤を加えることにより達成される - 大抵のナノ粒子合成方法はミセルまたはコロイドを含む。これらは、最終産物を汚染し、例えば触媒作用または生物学的応用における性能に悪影響を与えてしまう。また、従来の方法は、複数の化学合成工程が必要である点において課題を有する。さらに、それらの方法には、例えば還元剤、キャッピング剤、ポリマーおよび/または界

10

20

30

40

50

面活性剤としての追加の化学薬品を必要とする。

【0006】

1902年9月17日に開かれた第二回アメリカ電気化学学会で、Fritz Haber 教授によって発表された「カソードから金属ダストの形成現象 (The Phenomenon of the Formation of Metallic Dust from Cathodes)」という題名の学術論文において、直流電流密度が増加すると鉛カソードの周りに黒い雲が形成されるという実験が記載されていた。スズ、ビスマス、タリウム、ヒ素、アンチモンおよび水銀においても同様な現象が観察されている。当該学術論文は、白金線カソードが酸性溶液中において黒くかつ多孔質 (spongy) になること言及している。同じ白金カソードは、アルカリ性溶液中において、わずかに粗面になる現象だけが見られた。

10

【0007】

US - A - 2009 / 0218234 は、電解槽の一部であるアノードとカソードとの間に電位を印加することによって、チタニアナノワイヤを製造する方法を開示し、アノードとカソードの両方の表面 (surface) はチタンの表面を含む。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の目的は、ナノ粒子または金属酸化物ナノ粒子を製造するためのより簡単な方法を提供することである。

【0009】

20

本発明の前記目的は、下記方法により達成される。すなわち、安定化カチオンを含む液体電解質と接触している固体原料金属 (solid starting metal object) に、交流電流 (ac) 電圧としてカソード電位を印加することにより、金属ナノ粒子または金属酸化物ナノ粒子を製造する方法である。

【発明の効果】

【0010】

出願人らによって、従来の方法と比べて工程数がより少ない上に、必要とされる追加の化学薬品もより少ない方法で金属ナノ粒子および金属酸化物ナノ粒子を得ることが見出された。例えば、本発明の方法において、前記安定化カチオンを含む前記液体電解質は再利用することができる。追加の化学薬品が少ないため、より純度の高いナノ粒子が得られる。下記理論に束縛されないが、出願人らは、方法中に用いられる強い負の電極電位において、高い非平衡性 (クラスターの) 負金属アニオンが形成され、それがナノ構造およびナノ粒子を形成するための前駆体として機能すると考えている。

30

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の実施例1で製造されたナノ粒子のSEM画像である。

【図2】本発明の実施例1で製造されたナノ粒子のSEM画像である。

【図3】本発明の実施例2で製造されたナノ粒子のTEM画像である。

【図4】本発明の実施例2で製造されたナノ粒子のEDXスペクトルである。

【図5】本発明の実施例3で製造されたナノ粒子のTEM画像である。

40

【図6】本発明の実施例3で製造されたナノ粒子のEDXスペクトルである。

【図7】本発明の実施例14で製造された白金 - ナノ粒子 - 修飾した金電極の、0.5 M の H_2SO_4 中におけるブランクボルタモグラムを記録したグラフ (図7A、実線)、およびCOの電氣的酸化を記録したグラフ (図7B、実線)、およびメタノール酸化を記録したグラフ (図7C、実線)、ならびに比較実験例Bで製造された電極の、0.5 M の H_2SO_4 中におけるブランクボルタモグラムを記録したグラフ (図7A、破線)、およびCOの電氣的酸化を記録したグラフ (図7B、破線)、およびメタノール酸化を記録したグラフ (図7C、破線) を合わせた図である。

【図8】本発明の実施例14においてナノ粒子を製造する際に合金ワイヤに印加した ac 電位を説明するための説明図である。

50

【図 9】本発明の実施例 14 で製造されたナノ粒子の粒子サイズの分布図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

前述した 1902 年の論文は、本発明によって提供される方法の条件の下でナノ粒子が形成されたことについて示唆していなかった。

【0013】

本発明において、ナノ粒子という語は、1000nm未満、好ましくは200nm未満、より好ましくは100nm未満の、最小の大きさを有する任意の粒子を意味する。前記最小の大きさとは、粒子の最小の直径であってもよい。本発明の方法によって提供されるナノ粒子は、固体/液体の懸濁液として溶液中で得られる。前記方法は、製造される粒子の中に50wt%超、好ましくは80wt%超、より好ましくは95wt%超が前記ナノ粒子である方法、を含む。

10

【0014】

前記液体電解質は、上述したアニオン性金属を当該金属状態に酸化する能力を有する任意の液体であってもよい。前記電解質の別の特徴は、いわゆる可動電荷(mobile charges)を有し、すなわち、カソードからアノードへ電流を移動させる能力を有するはずである。かような可動電荷は、適切なカチオンおよびアニオンである。電解質の一例として、NaOHの熔融塩またはNaClの水溶液が挙げられる。前記電解質は、水を含むのが好ましい。

【0015】

20

前記電解質は、安定化カチオンを含むことができる。適切な安定化カチオンとは、本発明の方法の条件下で、カソードの表面において還元しないもしくは若干還元するカチオンである。そのような還元によって、金属ナノ粒子の形成を効果的に終結させるような、前記原料金属の表面に当該化合物層の形成をもたらす可能性がある。出願人らは、安定化カチオンとして、好ましくはアルカリまたはアルカリ土類カチオンがあることを見出した。前記好ましいカチオンの例としては、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} および Ba^{2+} が挙げられる。出願人らは、アンモニウムカチオンまたはn-アルカリアンモニウムカチオン(nの範囲が1~4である)を安定化カチオンとして用いることができ、この際、前記アルカリ基は、炭素原子数1~10個を有する任意のアルカリ基であってもよく、さらに前記アルカリ基は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基またはtert-ブチル基であることがより好ましいことを見出した。好ましいn-アルカリアンモニウムカチオンとしては、テトラ-tert-ブチルアンモニウムが挙げられる。出願人らは、付随アニオンの選択が重要ではないことを発見した。好ましいアニオンの例としては、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 F^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 BO_3^{3-} 、 HBO_3^{2-} 、 H_2BO_3^- および OH^- が挙げられる。

30

【0016】

好ましい液体電解質は、安定化カチオン、水およびアニオンを含む。前記方法の開始時における液体電解質のpHが重要ではないことが判明されている。電解質中の安定化カチオンの濃度が増加した結果、前記ナノ粒子がより迅速に形成されていた。好ましい電解質は、安定化カチオンとしてアルカリカチオンまたはアルカリ性カチオンを0.1mol/lから飽和までの濃度で含む水溶液である。なお、前記濃度は、任意箇所のより高いまたはより低い濃度ではなく、溶液の大部分における平均濃度を意味する。

40

【0017】

前記金属(metal or metals)は、好ましくは元素周期表の第3族から第15族までより選択され、より好ましくは第3族から第13族までより選択される。なお、前記族は、IUPACにより採用されたシステムに基づき順番つけられたものである。前記族において、好ましい金属としては、Y、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Al、Si、Ga、Ge、As、In、Sn、Sb、Te、Tl、Pbおよび/ま

50

たはBiが挙げられ、より好ましい金属の例は実施例中に示されている。出願人は、Ruを原料として出発し、交流電流を印加する場合では、酸化ルテニウムのナノ粒子が形成されたことを見出した。本発明はまた、そのような方法に関する。酸化ルテニウムナノ粒子は、コンデンサの一部または塩化水素の触媒性気相酸化における触媒の一部として有利に用いられる。

【0018】

前記原料金属は、2種類以上の金属の合金であってもよく、または実質的に1種類の金属を含んでもよい。実質的に純粋な金属とは、その組成が98wt%超の金属、特に99.5wt%超の金属を含むことを意味する。出願人は、合金を原料として出発する場合、得られたナノ粒子は2種類以上の金属の合金であることを見出した。用いられる合金の例としては、PtNi、PtIr、PtRh、PtRu、PtCo、PtMo、PtAu、PtAg、PtRuMo、PtFe、AuCu、PtCu、PtOs、PtSn、PtBi、CuNi、CoNi、AgCu、AgAuおよびNiSnが挙げられる。前記例挙のリスト中には、SnAg、SnAgCu、SnCuNi、PtPd、SnBi、SnZn、SnZn-Bi、SnCoCu、SnCu、SnInおよびSnSbをさらに含んでもよく、より好ましい合金の組成物の例は、実施例中に示されている。合金を原料としてナノ粒子を製造するのは可能であることが分かった。したがって、出願人は、前記定義された組成、構造および触媒の特性を持つ金属合金ナノ粒子を迅速的に合成する方法を提供する。合金およびコアシェルナノ粒子の化学合成における大抵の先行技術方法は、ミセルまたはコロイド中に金属塩の（共同の）減少を伴う。その他のルートとして、いわゆるカルボニル合成ルートが挙げられる。多くの研究では、前記定義された性質を持つナノ粒子を作るために、これらの方法を行ってきたが、固有の不都合が示されている。まずは、純粋な金属ナノ粒子にも適用可能である、ナノ粒子の表面上における合成の際に使用される有機成分の不可欠な存在である。これらの界面活性剤またはキャッピング剤は、最終生成物を汚染し、逆に最終生成物の、例えば触媒におけるまたは生物学的応用における性能に影響を与える。固体ターゲットのレーザー蒸発、マグネトロンスパッタリング、またはイオンスパッタリングなどの気相合成法は、合金または混合物を含むクリーンなナノ粒子を作ることができるが、前記方法は低収率および比較的に広い粒度分布と粒子凝集に苦しんでいる。担持されたナノ粒子合成の初期湿潤含浸法（*impregnation and incipient wetness method*）は、通常、担体の不規則に起因する不均一組成を有する比較的大きい粒子、または還元性の違いに起因する金属の偏析（*segregation*）をもたらす。

【0019】

異なる金属の混合物を含むナノ粒子は、本発明による方法を行うことにより得られてもよく、この際、固体原料金属と異なる金属は、前記溶液中にカチオンとして存在する。このように、両方金属のバイメタルナノ粒子（*bimetallic nanoparticles*）、金属酸化物（*metal-oxide*）ナノ粒子（2種類の金属の1つ、すなわちTiが、 TiO_2 を作る場合）、または混合酸化物ナノ粒子を作ることが可能である。

【0020】

出願人はさらに、交流電流（*ac*）電圧として電位を印加すると、液体電解質中にナノ粒子の懸濁液が得られることを見出した。交流電流の状態では、電荷の移動方向が定期的に逆転する。交流電流によって、前記原料金属がカソード状態のときに形成されたナノ粒子から、前記原料金属がアノード状態のときには前記原料金属を放出させることができると考えられる。。好ましい周波数は1から10000Hzに及ぶ。好ましい振幅電圧は1~30Vである。出願人は前記方法がこのような範囲でよく進行することを見出した。より高い電圧を印加してもよいが、それによって反応速度が大幅に改善されていない。交流電流のフォームは、例えば、方形波（*square*）、正弦波（*sinusoidal*）または三角波（*triangular*）のような任意のフォームであってもよい。

【0021】

必要とされる電圧は、いわゆる電荷がゼロになる電位 (potentials of zero charge) より貴である。ナノ粒子の形成を許容速度で進めるために、前記印加された電圧は、水素発生反応の開始より貴である。最適電圧は、例えば金属、液体電解質、安定化カチオンおよびナノ粒子の望ましい大きさによって決められる。好ましい電圧は 0 . 1 ~ 3 0 V であり、水素発生反応の開始よりも貴である。出願人らは前記方法がこのような範囲でよく進行することを見出した。より高い電圧を印加してもよいがそれによって反応速度が大幅に改善されていない。例示的な条件は、下記実施例において説明される。

【 0 0 2 2 】

交流電流 (a c) 電圧の印加は、液体電解質と接触している、同じ組成を持つ 2 種類の原料金属の間で行うことができる。結果として、ナノ粒子が両方の物体に形成され、最終的に完全に液体電解質中に溶解されることになる。また、前記 a c 電圧は、異なる組成を持つ 2 つの電極間に印加することができる。両方の電極が液体電解質と接触し、少なくとも 1 つの電極は固体原料金属である。両方の電極がナノ粒子の形成に対して活性である場合には、2 種類のナノ粒子の混合物が得られる。また、電極の 1 つが例えばグラファイトのような不活性物質であってもよく、この場合、ナノ粒子がもう 1 つの電極上にのみ形成されうる。好ましくは、1 つの電極のみに対して、所定の電位と水素発生反応の開始における電圧より低い値との間に交互にカソード電位を印加する。これは、いわゆる D C オフセットを印加するとも称され、これによりカソード電位が印加された電極のみが、サイクル全体の間、負極になる結果となる。これは、カソード電極において水素を選択的に製造し、その他のアノード、電極において酸素を製造することができるから、有利である。製造された水素 (必要であれば製造された酸素と組み合わせてもよい) は、燃料として用いられてもよく、好ましくは、本発明の方法を実行する燃料電池において燃料として電力を生み出す。これはさらに本発明の方法の効率を向上する。前記カソード電極は、望ましいナノ粒子の金属または合金から構成されうる。前記アノード電極は、白金またはアノードの条件下で不活性であるグラファイトから構成されうる。

【 0 0 2 3 】

液体電解質中に存在するナノ粒子は、適宜に、最終または中間生成物を得るために液体電解質から分離される。分離は、例えば、沈殿または濾過など様々な方法によって達成される。好ましくは、前記分離は、遠ナノ粒子に富む相および電解質相が得られるために、心力を用いて行われる。遠心力を用いる可能な分離方法は、液体サイクロン (hydrocyclone) または遠心分離機 (centrifuge) である。好ましくは、遠心分離機を用いる。前記電解質は、前述した本発明の方法において適宜に再利用される (re-used) 。次いで、前記ナノ粒子に富む相は、水で、好ましくは脱イオン水または超純水で希釈される。前記加えた水中にナノ粒子を再分散させるために、超音波処理を用いることが好ましい。超音波処理は、当業者に知られている条件下で行うことができる。残された液体電解質を効率的に除去するために、遠心分離、水での希釈および超音波処理の工程を、複数回繰り返すことができ、好ましく 3 ~ 1 0 回繰り返す。

【 0 0 2 4 】

得られたナノ粒子は、溶解されて、任意の適宜な液体または水中において懸濁液を形成する。より安定な懸濁液を得るために、界面活性剤またはポリマーを加えてもよい。好ましい界面活性剤またはポリマーの例としては、セチルトリメチルアンモニウムブロミド (C T A B) 、テトラデシルトリメチルアンモニウムブロミド (T T A B) 、シグマ - アルドリッチから入手できる B r i j (登録商標) タイプの界面活性剤およびポリビニルピロリトン (P V P) が挙げられる。前記懸濁ナノ粒子は、製造者から最終ユーザーまでナノ粒子を輸送するのに適する中間生成物として、または前記担体にナノ粒子を付着 (a f f i x) させるための手段として用いることができる。

【 0 0 2 5 】

いくつかのナノ粒子の触媒性的な最終使用 (end uses) のため、前記ナノ粒子を適切な担体の表面に付着されることが好ましい。通常、担持およびナノ粒子の適切な分

10

20

30

40

50

散状態を提供できる任意の担体が用いられる。好ましくは、前記担体は、前記触媒を使用するローカル環境において安定である。前記担体がナノ粒子の分散を提供するのに十分な表面積および/または気孔率を有する。しかしながら、増加された気孔率を持つ担体は、反応物と触媒材料との接触をより深くさせる。好ましい固体担体の例としては、シリカゲル、誘導体化したプラスチックフィルム (derivatized plastic films)、ガラスビーズ、コットン、プラスチックビーズ、アルミナゲル、ポリマー樹脂、ゼオライト、モレキュラーシーブ、カーボン、無機酸化物、無機水酸化物、混合された無機水酸化物または混合された無機酸化物が挙げられる。これらの担体の具体例としてはさらに、本明細書中に参考として取り込まれる WO - A - 2007 / 055663 に開示されている。

10

【0026】

ナノ粒子は、好ましくは、担体と懸濁液とを混合されることによって前記担体に固定され、次いで、界面活性剤の過剰量を除去するために溶媒で洗浄する。前記触媒は、必要に応じて焼成する (calcine) ことができる。また、WO - A - 2008 / 101602 に開示されたように、ナノ粒子の逆マイクロエマルジョンを最初に製造することによって、ナノ粒子を担体上にロードすることができる。この公報にはまた、本発明によって製造されるナノ粒子に適用可能な他の担体が記載されている。前記他の担体としては、活性炭素繊維、アクリロニトリル繊維、ガラス繊維、セラミック繊維、金属繊維または活性炭素繊維のフリース複合体の酸化物が挙げられる。

【0027】

20

本発明の方法によって得られたナノ粒子を含む触媒は、様々な反応に使用されることができ、例えば、水素化 (hydrogenation)、水素処理 (hydrotreating)、水素化分解 (hydrocracking)、水素化異性化 (hydroisomerisation)、ハイドロフィニッシング (hydrofinishing)、リフォーミング (reforming)、フィッシャー・トロプシュ反応 (Fischer-Tropsch reactions) およびメタノールからオレフィンを生成する反応が挙げられる。この際、好ましい金属または金属合金は、第VIII族の金属を含む。前記ナノ粒子はまた、燃料電池における触媒として適し、メタノールまたはエタノールの酸化反応を触媒する。メタノールおよびエタノールは、それらの既存のインフラストラクチャーや高いエネルギー密度との交換性のため、燃料として特に魅力的である。白金上にメタノール酸化の主な課題は、中間体としての、酸化されにくい有毒種 (CO) の生成である。したがって、エタノールまたはエタノールとCOとの両方の酸化に対する高い触媒活性を持つ白金ナノ粒子を製造することが望ましい。本発明の方法によって製造された白金ナノ粒子および白金合金粒子、特にPtRhおよびPtRuのナノ粒子がメタノールの酸化反応および硝酸塩の還元反応に対する触媒活性が向上されたことが見出されている。また、これらのナノ粒子がCOの酸化反応に対する触媒活性が向上されたことも示されている。

30

【0028】

前記ナノ粒子はまた、燃料電池において触媒として、水素、エタノール、ギ酸、アンモニア、ホウ化水素および他の有機化合物の酸化反応、ならびに酸素の還元反応を触媒するのに適している。この際、好ましい金属または金属合金は、白金、銅、金、ロジウム、ニッケルまたは白金合金である。前記ナノ粒子はまた、例えば自動車エンジンまたは工場の排気ガスの中和のための触媒として適している。この際、好ましい金属または金属合金は、金または白金合金である。前記ナノ粒子はまた、例えば硝酸塩および亜硝酸塩の還元のための、廃水処理のための触媒として適している。この際、好ましい金属または金属合金は、金、白金、ロジウムまたは白金合金である。前記ナノ粒子はまた、例えばHPLC中における電気化学センサーの電極として使用することができる。前記ナノ粒子はまた、太陽光発電 (photovoltaics) または光触媒に使用することができる。前記ナノ粒子はまた、導電性ナノインク (conductive nano ink) の一部として使用することができる。この用途に対して、金、銀または銅ナノ粒子が好ましく用い

40

50

られる。

【0029】

本発明によって製造された銀を含むナノ粒子は、例えば創傷包帯、衣服 (clothing)、ろ過器 (filters)、クロス (cloth)、軟膏または塗料 (paint) などの抗菌性デバイスまたは組成物の一部 (part of an anti-microbial device or composition) として有利に使用することができる。

【0030】

本発明はまた、電子的要素の溶接 (welding) および表面パッケージング (surface packaging) に用いられるナノ鉛フリーソルダペースト (nano lead-free soldering paste、ナノ鉛フリー半田付けペーストとも称する) に関する。半田付け (Soldering) は、電子製品の相互接続 (interconnection) およびパッケージングに使用される必須の技術である。この10年間、Sn-Pb半田合金は、このような用途に使用される好ましい相互接続材料となっている。これらは、例えば低コスト、低融点、良好な加工性および延性 (柔軟性)、優れた機械的性質、ならびに例えばCu、Ag、Pd、Au、およびそれぞれの合金などのいくつかの基板材料における良好な半田付けおよび濡れ (wetting) 性などの多数の利点を有するため、好ましい。しかしながら、Pdの毒性による増加した環境および健康の懸念からは、多数の国が多くの電子応用からPdの禁制を法制化するようになっている。したがって、電子社会 (electronics community) にとって、Sn-Pb半田を置き換えるために適切な代用品を見つけることは最も重要である。前記ナノ鉛フリーソルダペーストは、ナノ鉛フリーソルダペーストの融点がより低い点から、非ナノソルダペースト (non-nano soldering paste) より有利である。これは、半田付の応用にとって明らかに有利である。このようなソルダペースト用のナノ粒子を製造する既知方法は、Journal of Electronic Materials、Vol. 38、No. 2、2009、351~355頁に開示されている。この刊行物は、粒度範囲10~100nmのSn-2.62Ag-0.34Cuナノ粒子が、いわゆる消費電極直流アーク法 (consumable-electrode direct current) によって製造されることを開示している。出願人らは、本発明の方法により製造されるナノ粒子がより小さい粒度およびより狭い粒度分布を有することが分かった。したがって、大部分の粒子がより小さい粒度を有するため、結果的にさらにより低く改善された融点を与える。

【0031】

前記ナノ鉛フリーソルダペーストは、ナノ鉛フリーソルダパウダーおよびソルダーフラックスを含み、また質量パーセントによれば、前記ナノ鉛フリーソルダペーストは、ナノ粒子の85~94wt%および6~15wt%のソルダーフラックスを含み、この際、前記ナノ粒子は、好ましくは本発明の方法によって製造されるナノ粒子であり、さらに前記固体原料金属はSnおよび少なくとも1種類以上の他の金属を含む合金から構成される。この際前記他の金属としてAgが好ましく挙げられる。使用可能な合金は、Sn-Ag、Sn-Ag-Cu、Sn-Bi、Sn-Zn、Sn-Zn-Bi、Sn-Co-Cu、Sn-Cu、Sn-In、またはSn-Sbであり、したがって、この際、ナノ粒子は前記原料合金から形成される。好ましい合金として、SnAgが挙げられ、前記合金中にAgの含有量が2~5wt%であることが好ましい。一例として96.5Sn-3.5Ag (重量比) が挙げられる。もう1つの好ましい合金は、SnAgCu合金であり、この際、Agの含有量が2~5wt%であり、およびCuの含有量が0.1~1.5wt%でありうる。一例としてSn-3Ag-0.5Cu (前記値は重量パーセンテージである) が挙げられる。

【実施例】

【0032】

本発明を、以下の非限定的な実施例により説明する。

【 0 0 3 3 】

実施例 1

直径 $100\text{ }\mu\text{m}$ の白金ワイヤ（純度 $99.99\text{ wt}\%$ ）を、 10 M の NaOH を含む水溶液中に 1 mm だけ浸漬させた。前記溶液は、超純水（ミリポア、MilliQ gradient A10 システム、 $18.2\text{ M}\Omega\text{ cm}$ 、全有機炭素 3 ppb ）および NaOH （ 99.9% 、シグマ - アルドリッチ製）から調製された。 -10 V dc （直流）のカソード電位を 1000 秒間保持した。アノード分解による干渉種（interfering species）が形成される可能性を排除するために、ガラス状炭素（Vitreous carbon）をアノードとして使用した。前記白金ワイヤを超純水で洗浄した後、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いて観察した。図 1 および 2 に示される SEM 画像は、白金ワイヤの表面に被覆した大きさ 50 nm 未満のナノ粒子の形成を示した。カソード処理の間に活発な H_2 ガスの発生でも前記表面から粒子を除去することができなかったことが示された。

10

【 0 0 3 4 】

実施例 1 a および 1 b

金属が Ir または Re であり、カソード電位が -30 V dc であり、および電解質が 1 M の NaClO_4 水溶液であること以外は、実施例 1 と同様に行った。 NaClO_4 水溶液は、シグマ - アルドリッチ製の 99.9% NaClO_4 から調製された。実験は、 30 分間を継続して行われた。脱イオン水で洗浄することにより電解質を除去した後、カソードに対する観察から、 Ir および Re カソードの表面にそれぞれ Ir および Re ナノ粒子が被覆したことが分かった。

20

【 0 0 3 5 】

実施例 2

100 Hz および 20 V p-p （ピークピーク値）の方形波 ac における交流電流（alternating current）を 10 M の NaOH 中に印加したこと以外は、実施例 1 と同様にして行った。約 100 秒後、液体電解質中に浸漬された白金ワイヤ部分が完全に「溶解」された。当該水溶液が黒くなり、ナノ粒子の懸濁液になった。その後、前記ナノ粒子液における電解質を、Hettich の EBA20 遠心分離機を用いて 3000 rpm での遠心分離、超純水での希釈、および超音波洗浄機（Branson ultrasonic cleaner Model 2510）を用いて 40 kHz での超音波浴での超音波処理（sonication）の連続工程により除去した。透過型電子顕微鏡（TEM）を用いてさらに調べるために、洗浄されたナノ粒子の懸濁液をグリッド上にデポジットした。大きさ範囲 $4\sim30\text{ nm}$ である白金ナノ粒子は形成されることが分かった。測定された格子面間隔（Lattice spacing）およびエネルギー分散型 X 線分析（EDX）スペクトルは正確に白金に一致する。図 3 は TEM 画像を示す。図 4 は EDX スペクトルを示す。

30

【 0 0 3 6 】

比較実験例 A

NaOH を含む水溶液の代わりに、濃度 $1\text{ M}\sim10\text{ M}$ の H_2SO_4 、 HClO_4 または HCl 酸水溶液を用いたこと以外は、実施例 1 および 2 と同様にして行った。実施例 1 および 2 の残留条件下では、金属ナノ粒子の形成は見られなかった。

40

【 0 0 3 7 】

実施例 3

前記白金ワイヤの代わりに金ワイヤを用いたこと以外は実施例 2 と同様にして行った。実施例 2 で述べた方法と同様に洗浄し、金ナノ粒子含有の溶液が得られた。透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて前記溶液をさらに測定し、 $4\sim30\text{ nm}$ の大きさ範囲を有する金ナノ粒子が形成されることが観察された。測定された格子面間隔も EDX スペクトルも正確に金に一致する。図 5 は TEM 画像を示す。図 6 は EDX スペクトルを示す。

【 0 0 3 8 】

実施例 4

50

以下の水性電解質組成：10MのNaOH、1MのNaOH、1Mのテトラ - t e r t - ブチルアンモニウムヒドロキシド、1MのLiOH、1MのCsOH、1MのKOH、1MのNH₄Cl、1MのNaCl、1MのNaClO₄、0.5MのK₃PO₄、0.5MのBaCl₂、1MのNH₄F、1MのNa₂SO₄、1MのNaNO₃、1MのH₃BO₃ + 1MのNaH₂BO₃ および1MのNaF、を用いて実施例2を繰り返した。全ての実施例において、溶液中に白金ナノ粒子の形成が観察された。

【0039】

実施例5

水性電解質組成：10MのNaOHを用いて実施例2を繰り返した。以下のリスト：28Vp-p、24Vp-p、16Vp-p、12Vp-p、8Vp-p、4Vp-p、に
10

【0040】

実施例6

電解質組成：10MのNaOHを用い、金属を：Ni、Rh、Ag、Nb、Al、Co、Mo、Y、VおよびRuで変更して実施例2を繰り返した。全ての金属に対して、溶液中にナノ粒子の形成が観察された。ルテニウムの場合では、溶液中からルテニウム酸化物ナノ粒子が単離された。

【0041】

実施例7

電解質組成：1MのNaOHを用い、金属をCu、V、In、RhおよびMnを用いて
20

【0042】

実施例8

金属がAuであり、および電圧が30Vp-pであったこと以外は実施例6と同様にして行った。溶液中に金ナノ粒子の形成が観察された。

【0043】

実施例9

電解質が熔融水酸化ナトリウムであったこと以外は実施例2と同様にして行った。白金ナノ粒子の形成が観察された。

【0044】

実施例10

10Vp-p交流電流の下で実施例9を繰り返した。白金ナノ粒子の形成が観察された。
30

【0045】

実施例11

カソードとして以下の金属合金：Pt₉₀Rh₁₀、Pt₈₀Rh₂₀、Pt₇₀Rh₃₀、Pt₈₀Ir₂₀、Pt₅₀Ni₅₀、Pt_{95.2}Ru_{4.8}（この際、前記合金における下付き文字は、重量パーセントを意味する。）を用いて実施例7を繰り返した。全ての合金に対してナノ粒子の形成が観察された。出願人らは、これらのナノ粒子は硫酸溶液中において電気化学的挙動を示し、これは、前記ナノ粒子はPtナノ粒子と他の金属ナノ粒子との混合物ではないことを示すことが分かった。したがって合成されたナノ粒子の化学組成は合金の化学組成であるに違いない。
40

【0046】

実施例12

全ての合金に対して10MのNaOH電解質溶液を用いて実施例11を繰り返した。実施例11と同様に、全ての合金に対して合金ナノ粒子の形成が観察された。

【0047】

実施例13

異なる交流電流の周波数：10Hz、50Hz、100Hz、500Hz、1000Hzおよび10000Hzの下で実施例2を繰り返した。全ての周波数において白金ナノ粒
50

子の形成が観察された。

【0048】

実施例14

実施例2で得られた白金ナノ粒子の溶液を、ナノ粒子から電解質の大部分を分離するために、遠心分離機にかけた(3000rpm)。残留の濃縮されたナノ粒子溶液を、超純水で希釈し、40kHzの超音波浴での超音波処理により再分散(redispersed)した。前記遠心分離工程、水での希釈工程および超音波処理工程を6回繰り返した。最終的に、ナノ粒子溶液はpH=7の値を有し、濃度は1mlの溶液中にPtが1ミリグラム(mg)であった。3μlの前記溶液を直径3mmの平な金電極にデポジット(deposit)させた。ナノ粒子溶液中の水分をアルゴンフラックスの下で乾燥させた。こうしてデポジットした白金ナノ粒子は以下の電気化学実験中に金の表面に付着したままである。前記白金-ナノ粒子-修飾した金電極を電気化学電池に移した。0.5MのH₂SO₄中におけるブランクボルタモグラムを50mV/sの走査速度で記録した(図7A、実線)。次いで、E=0.1V vs. RHE(RHE=可逆水素電極)の条件下で1min間COを吸着させ、続いて溶液中に溶解しているCOを30分間パージした後に、COの電気的酸化を測定した。前記COの電気的酸化を20mV/sの走査速度で記録した。その結果は図7Bに示される(実線)。その後、メタノール酸化の触媒作用を0.5MH₂SO₄+0.5MCH₃OHの溶液に50mV/sの走査速度で測定した(図7C、実線)。白金のグラム毎に電流を正規化した。

【0049】

比較実験例B

市販のナノ粒子(田中貴金属株式会社製)を用いて実施例5を繰り返した。前記ナノ粒子を50wt%の量でバルカン(Vulcan、登録商標)カーボンに分散し、5nmの平均直径を有した。超純水を加えることにより1ml溶液中に1mgのPtを含有する溶液が得られた。溶液中におけるナノ粒子の分散は、1時間の超音波処理によって達成された。その後、実施例14のように3μlの前記溶液を直径3mmのガラス状炭素電極にデポジットさせた。ナノ粒子溶液の水分をアルゴンフラックスの下で乾燥させた。こうしてデポジットした白金ナノ粒子は以下の電気化学実験中にガラス状炭素の表面に付着したままである。前記白金-ナノ粒子-修飾したガラス状炭素電極を電気化学電池に移した。0.5MのH₂SO₄中に0.05Vから1.1Vの間(vs. RHE)に電極を50mV/sで80サイクル変化させることによりナノ粒子をさらに洗浄した。その後、前記電極を新たな電気化学電池に移し、ブランクボルタモグラムを0.5MのH₂SO₄中に50mV/sの走査速度で記録された(図7A、破線)。その後、実施例5に述べられたようにCOおよびメタノールの電気酸化は記録された。その結果は図7Bおよび7Cの破線曲線に示された。

【0050】

図7Bは、実施例14におけるCOの酸化が約0.1Vで行われ、実験例Bの結果に比べてより低い過電圧であることをはっきりと示す。さらに、実施例14のCO溶出ピーク(stripping peak)における電荷は約2倍低い。本発明によって得られた白金ナノ粒子を含む触媒でCOを酸化するのがエネルギー的により適していることは、前者の結果から明らかである。後者の結果は本発明のナノ粒子が平均すると約1.5倍長いことを示し、これは白金のグラム当たりの有効表面積をより低くする原因となる。

【0051】

図7Cは、実施例14(実線)におけるメタノール酸化に向かう電流が実験例B(破線)に比べて著しく高いことを示す。実施例14のナノ粒子が平均すると実験例Bで使用されるものより約1.5倍長い(これは白金のグラム当たりの有効表面積をより低く原因となる)にも関わらず、実施例14のナノ粒子の固有触媒活性は、最大エタノール酸化電流が市販のナノ粒子を用いる実験例Bの場合の2倍と、この効果を補って余りあることが観測されたのである。したがって、本発明によって提供された白金ナノ粒子の触媒活性が、実験例Bの従来白金ナノ粒子より高いという結論に達する。

【 0 0 5 2 】

実施例 1 4

ここでいうカソード腐食 (c a t h o d i c c o r r o s i o n) 法は、高い触媒性能を持つナノ合金を、簡単に、無汚染 (c l e a n) で、かつ迅速に合成する方法である。PtRh合金シリーズの例では、ワンステップ (o n e - s t e p) の方法により、組成物および出発物としての合金の結晶格子構造を維持しながら、バルク合金電極をナノ粒子の水性懸濁液に変えることができる。純粋な金属に比べて、これらの合金ナノ触媒はCOおよびメタノール酸化ならびに硝酸塩還元反応に対する活性はより高い。PtRu、PtIr、PtNi、AuCo、AuCuおよびFeCoバルク合金で作られているナノ粒子は、当該合成法の汎用性を実証する。

10

【 0 0 5 3 】

直径0.12mmの合金ワイヤは、電解質中に2.5mm浸漬させた。PtRh、PtRu、PtIr、AuCo、AuCuおよびFeCo合金の場合において、電解質は1MのNaOHであった。PtNiおよびPtCo合金の場合において、電解質はH₂SO₄の飽和溶液であった。すべての浸漬した金属が金属ナノ粒子の黒い懸濁液に変換されるまで、高表面積のガラス状炭素対向電極に対して交流電位を印加した。負のDC (直流) オフセットは、合金ワイヤ電極で還元 (カソード) 方法を介してナノ粒子の形成が進むことを確実にする。PtRh、PtRu、PtIr、AuCo、AuCuおよびFeCo合金の場合において、印加されたac電位は、ガラス状炭素対向電極を基準に-10から0Vの間で変化した (図8参照)。PtNi合金の場合において、印加されたac電位は、ガラス状炭素対向電極を基準に-4から+1Vの間で変化した。PtCo合金の場合において、印加されたac電位は、ガラス状炭素対向電極を基準に-5から+2Vの間で変化した。電極からの黒い懸濁液は実験中に亘って観察された。当該ワイヤが霧化 (a t o m i z e d) されたら、ナノ粒子の懸濁液を遠心分離し、MilliO水で洗浄する。

20

【 0 0 5 4 】

カソード霧化 (a t o m i z a t i o n) 後、ナノ粒子は、エネルギー分散型X線分析 (E D X) およびX線回折を含む透過型電子顕微鏡 (T E M) により特徴付けられた。予想通り、きれいな無保護のナノ粒子はある程度の凝集を示したが、サイズを視覚的に詳細に解析したところ、むしろコンパクトなサイズ分布を示した (図9を参照)。EDX組成分析は、ナノ粒子の組成が原料ワイヤ物質と同様であることを5%の誤差範囲内で確認した。

30

【 0 0 5 5 】

実施例 1 5

実施例14で製造されたPtRhナノ粒子の電気化学的性質を、コントロール条件 (いわゆるブランクボルタンモグラム) 下で、電気化学的界面の電流 - 電圧特性を記録することによって、測定した。前記ナノ粒子は、硫酸中において金電極上に担持された。この媒体中において、金のボルタンメトリック応答が当該電位域で有意なシグナルを示さないことは研究中で良く知られている。サンプルの混入 (c o n t a m i n a t i o n) を避けるために、それぞれの実験に先立って、裸の金のブランクボルタンモグラムをチェックした。2つの重要な電位域が判明された。0.05 ~ 0.4Vでの特徴は、水素およびアニオン単分子層の吸着 / 脱着に関わり、0.4 ~ 0.9Vでの特徴はRh上のOH種の吸着 / 脱着に関わる。

40

【 0 0 5 6 】

合金中におけるRh含有量の増加につれて、より低い電位域において、水素の2つのピークが、より負の電位に向かって、Rhの特性を示す1つのシングルピークに変化するようにシフトすることが分かった。より高い電位域において、OHの吸着 / 脱着に関わる前記電荷は、サンプル中Rhの濃度によって増加する。

【 0 0 5 7 】

バイメタル触媒 (b i m e t a l l i c c a t a l y s t s) におけるメタノールの電気化学的酸化は、PtRh合金における数多くの研究および低温燃料電池における応用

50

のため、重要なかつ広く研究された反応である。硝酸塩還元に対して、Rhは通常もっともアクティブなモノメタル電極触媒 (monometallic electrocatalyst) であると考えられている。驚くべきことに、この反応に関してPtRh合金がほとんど注目されていない。

【0058】

2つ重要な挙動が発見された：

1) 硝酸塩還元に対応する最大の負電流はRh含有量に比例的に増加するが、Rh₈₀Pt₂₀ナノ合金は意外にも、電気化学的に活性な表面積当たりの電流密度について比較した時も、純粋なRhナノ粒子よりも高い電流密度を示す。Rh₈₀Pt₂₀サンプルに観測された最大電流密度は、 $560 \mu A cm^{-2}$ であるのに対して、硝酸塩の濃度が同じ条件下では、純粋なRhサンプルに観測された最大電流密度は $400 \mu A cm^{-2}$ である。Rhナノ粒子およびRh大型電極に関する従来の結果では、 $500 \mu A cm^{-2}$ (10倍超の濃い溶媒中において) および $300 \mu A cm^{-2}$ の最大電流を報告している。

10

【0059】

2) 前記Rh₈₀Pt₂₀サンプルはまた、負のスキャンでの還元電流と正のスキャンでの還元電流との間での差が小さいことを示し、これは、中間種 (亜硝酸塩、NO) の反応性が他のサンプルに比べて、より少ないヒステリシス (hysteresis) を引き起こすことを示唆する。Rhは通常、硝酸塩還元に対して最もよいモノメタル触媒であると考えられるが、本発明のRh₈₀Pt₂₀ナノ粒子が純粋なRhよりも優れているという観測結果は、新規的かつ意義深いである。Rhの高い活性は、通常 (oxy-) アニオンに強く結合する能力に帰する。

20

【0060】

担持されたナノ粒子のメタノール酸化に対するボルタンメトリー応答において、RhおよびRh₈₀Pt₂₀サンプルは、メタノールの酸化に対して活性を示さず (またはごくわずかな活性を示し)、バルク電極における従来の結果と一致することが分かった。これは、Rh上の中毒COの強い吸着によってメタノール吸着が阻害されるからである。しかし、より高い白金含有量を有するサンプルは、0.4 ~ 0.9 Vの間の電位域において、有意な酸化電流を示す。前記3つの白金含有量が高いサンプルのボルタンメトリープロファイルは、非常に似た挙動を示したが、最も重要な特徴は、正のスキャンと負のスキャンとの間でのヒステリシスである。前記正スキャンの間において、より低い酸化電流は初期の表面CO中毒に起因する。より高い電位において、このCOが酸化され表面から離れ、前記負スキャンの間において、メタノールの酸化は、毒の形成または存在に制限されなく、故に当該電流はより高い。Pt₉₀Rh₁₀およびPt₇₀Rh₃₀合金は、正のスキャンと負のスキャンとの間において、約60 mVのヒステリシスを示し、Ptサンプルのヒステリシスよりも40 mV小さい。これは、おそらく、これらの合金が表面-CO中毒の酸化に対して、より高い反応性を有するからである。したがって、純粋な金属に比べて、PtRh合金が、燃料電池において特別な関心がある反応であるメタノールおよびCOの酸化に対して、および、気相中で自動車排気触媒に対して、よい触媒活性を示すことが明らかである。

30

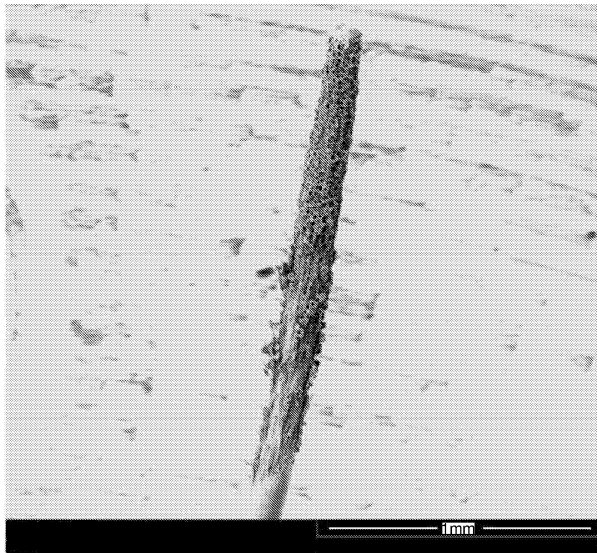
【0061】

実施例 16

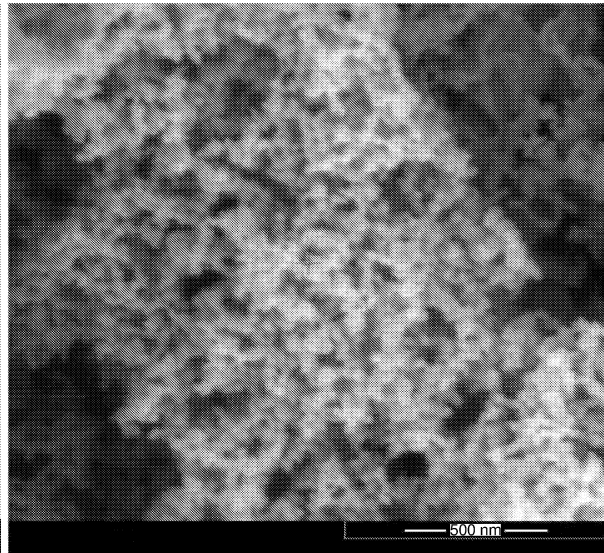
われわれのカソード霧化法を説明するために、Pt₈₀Ir₂₀、Pt₉₅Ru₅およびPt₅₀Ni₅₀合金ワイヤ、および実施例 14の方法に用いられるAuCo、AuCuおよびFeCo合金由来のナノ粒子を用意した。すべての場合において、TEM分析が平均寸法10 nm未満のナノ粒子を示し、EDXがバイメタル組成を確認し、およびx線回折線形が適切な合金化を示す。によって準備された、COの電気化学的研究およびPtRuナノ合金上のメタノール酸化、およびPtNiナノ合金上の酸素還元

40

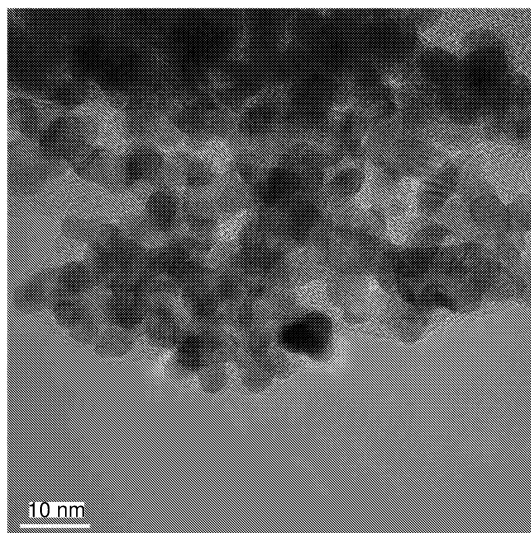
【図 1】



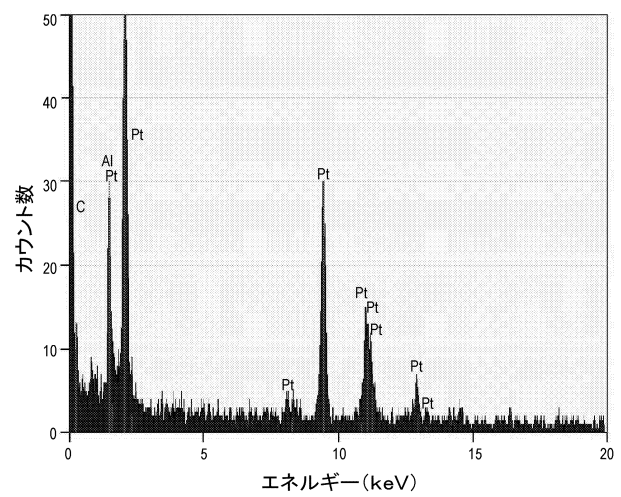
【図 2】



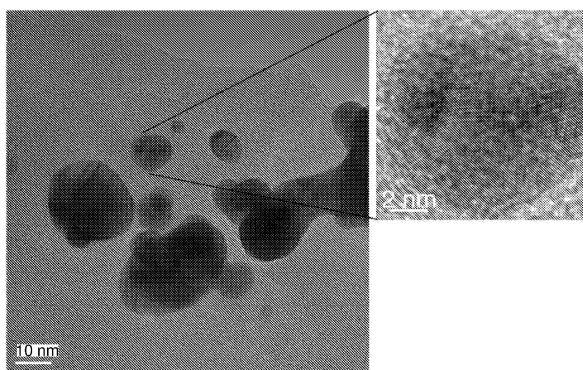
【図 3】



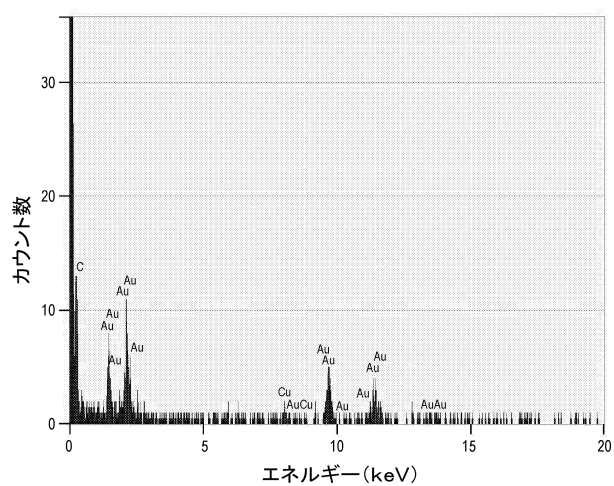
【図 4】



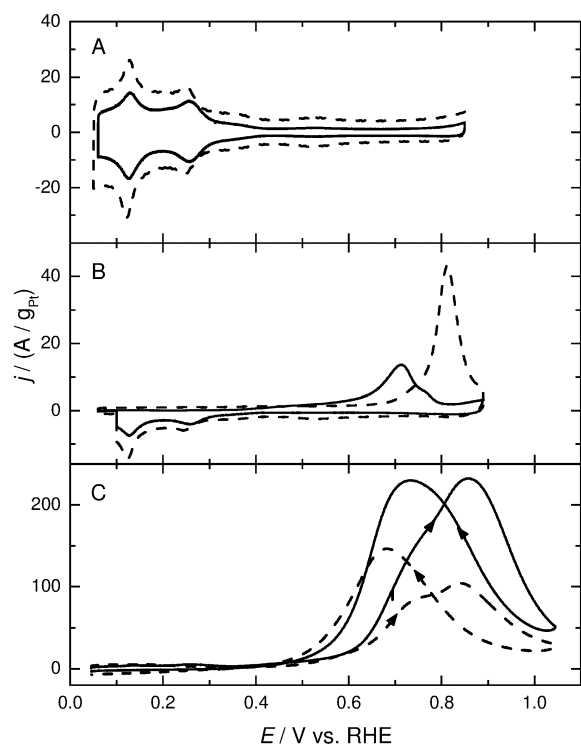
【図 5】



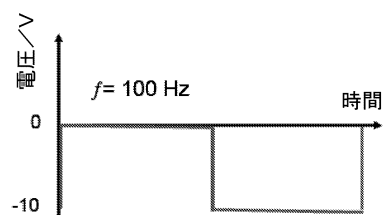
【図 6】



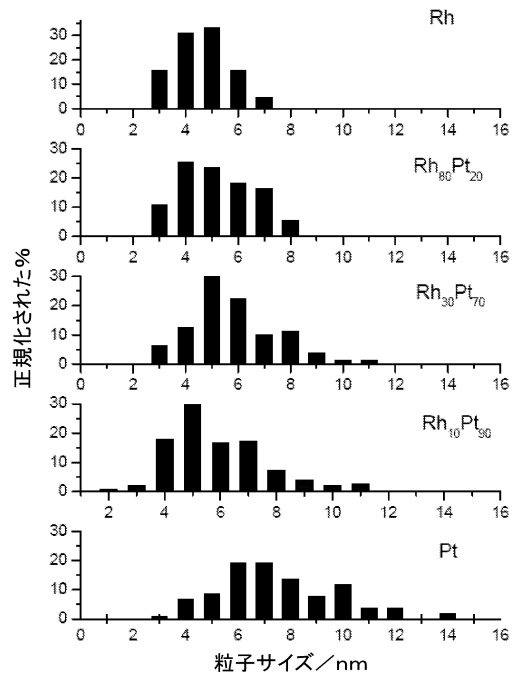
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

- (72)発明者 ロドリゲス, パラマコニ
オランダ, 1098 エクスエー アムステルダム, コロリナ マック ギラヴェリーラン
2048
- (72)発明者 グラシア - アラッゾ, ヌリア
オランダ, 1098 エクスエー アムステルダム, コロリナ マック ギラヴェリーラン
2048

審査官 國方 康伸

- (56)参考文献 特開平04 - 157193 (JP, A)
米国特許第02786808 (US, A)
米国特許第01440502 (US, A)
特表2008 - 504448 (JP, A)
特開2007 - 090157 (JP, A)
特表2008 - 515635 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25C 1/00 - 7/08
C22C 5/00 - 5/10
B82Y 30/00
B82Y 40/00