

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-263222

(P2004-263222A)

(43) 公開日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int. Cl.⁷

B 2 2 F 9/24

B 0 1 J 13/00

F I

B 2 2 F 9/24

B 0 1 J 13/00

F

B

テーマコード (参考)

4 G 0 6 5

4 K 0 1 7

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2003-53024 (P2003-53024)

(22) 出願日 平成15年2月28日 (2003.2.28)

(71) 出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(71) 出願人 501173324

戸嶋 直樹

東京都板橋区西台4-3-5-511

(74) 代理人 100111774

弁理士 田中 大輔

(72) 発明者 戸嶋 直樹

東京都板橋区西台4-3-5-511

(72) 発明者 白石 幸英

山口県宇部市大字中野開作190-1-2

O 1

(72) 発明者 向井 悠能

山口県小野田市須恵西-205

最終頁に続く

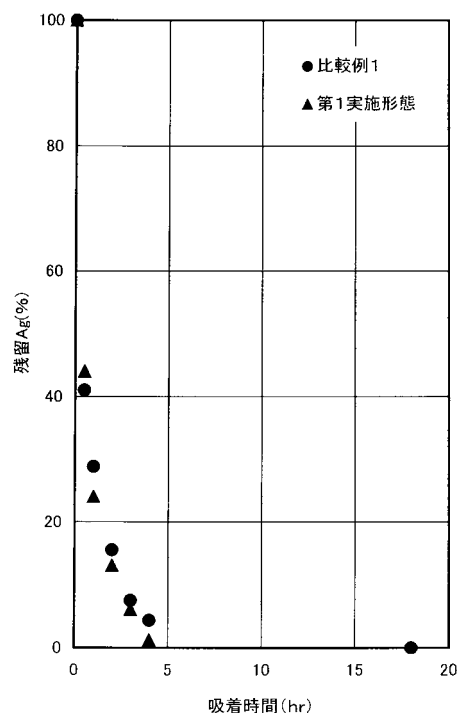
(54) 【発明の名称】 一元系又は多元系金属コロイド及び一元系又は多元系金属コロイドの製造方法

(57) 【要約】

【解決課題】 保護剤を含むコロイドについて、担体の種類によらず吸着性が良好であるコロイドを提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、一種又は二種以上の金属種からなるナノ粒子と、前記ナノ粒子を保護する一種又は二種以上保護剤とからなる一元系又は多元系金属コロイドにおいて、保護剤は、一以上の静電性基を有する、分子量30～5000の低分子量材料であることを特徴とする一元系又は多元系金属コロイドである。この保護剤に含まれる静電性基としては、カルボキシル基、アミノ基、スルホ基、リン酸基、ケイ酸基、ホウ酸基のいずれかであるものが好ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一種又は二種以上の金属種からなるナノ粒子と、前記ナノ粒子を保護する一種又は二種以上の保護剤とからなる一元系又は多元系金属コロイドにおいて、
前記保護剤は、一以上の静電性基を有する、分子量 30～5000 の低分子量材料であることを特徴とする一元系又は多元系金属コロイド。

【請求項 2】

保護剤に含まれる静電性基は、カルボキシル基、アミノ基、スルホ基、リン酸基、ケイ酸基、ホウ酸基のいずれかである請求項 1 記載の一元系又は多元系金属コロイド。

【請求項 3】

保護剤は、クエン酸、リン酸、酒石酸、コハク酸、ポリリン酸、ヘテロポリ酸、ケイ酸、ホウ酸、N-(2-アセトアミド)イミノ二酢酸、アセチレンジカルボン酸、アミノ酸、N-アセチルグリシン、N-アセチル-L-リジン、アジピン酸、シュウ酸、マレイン酸、エチレンジアミン四酢酸、2-アミノ-2-メチルブタジオン酸、2-アミノ-4-メチルペンタンジオン酸、8-アミノ-1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸、アスパラギン酸、アゼライン酸、1,2,3-ベンゼントリカルボン酸、ブチルマロン酸、パントテン酸、カンファー酸、N-カルボベンジルオキシ-L-アスパラギン酸、S-カルボキシメチル-L-システイン、シトラマル酸、シトラジン酸、1,1-シクロヘキサン二酢酸、1,2-シクロヘキサンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ベンゾイル酒石酸、2,2-ジメチルグルタル酸、2,4-ジメチルグルタル酸、3,3-ジメチルグルタル酸、フタル酸、テレフタル酸、グルタル酸、2,2-ジメチルコハク酸、2,3-ジメチルコハク酸、2,2'-ジチオ二酢酸、5,5'-ジチオビス(2-ニトロ安息香酸)、安息香酸、2,2'-ジチオサリチル酸、サリチル酸、エチレンジオキシビス(エチルアミン)-N,N,N',N'-四酢酸、グルタミン酸、ヘキサフルオログルタル酸、n-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジニトリロ三酢酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、リンゴ酸、マロン酸、メルカプトコハク酸、N-メチルイミノ二酢酸、ムチン酸、3-ニトロフタル酸、オキサリ酢酸、2,2'-オキシ二酢酸、ピメリン酸、2-ケトグルタル酸、ニトリロ三酢酸、5-スルホサリチル酸、タウリンの酸、又は、これらの酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、又は、1,1'-ビ-2-ナフトール、4,4'-ビフェニルジオール、N,N'-ビス(2-アミノエチル)-1,3-プロパンジアミン、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン、セバシン酸ビス(2-エトキシエチル)、セバシン酸ビス(2-エチルヘキシル)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-2,2',2''-ニトリロトリエタノール、ビウレア、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオールである請求項 1 又は請求項 2 記載の一元系又は多元系金属コロイド。

【請求項 4】

保護剤の少なくとも一つは、還元能力を有するものである請求項 1～請求項 3 記載の一元系又は多元系金属コロイド。

【請求項 5】

保護剤の少なくとも一つは、クエン酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、N-メチルピロリドン、シュウ酸塩、EDTA・二ナトリウム塩である請求項 4 記載の一元系又は多元系金属コロイド。

【請求項 6】

金属種は、白金、パラジウム、銀、金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、インジウムのいずれかである請求項 1～請求項 5 記載の一元系又は多元系金属コロイド。

【請求項 7】

金属種は、マンガン、アルミニウム、モリブデン、タングステン、バリウム、セリウム、ジルコニウム、チタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、レニウム、亜鉛、ゲルマニウム

10

20

30

40

50

、スズ、アンチモン、ビスマス、ホウ素、ネオジウムのいずれかである請求項1～請求項5記載の一元系又は多元系金属コロイド。

【請求項8】

請求項1～請求項7記載の一元系又は多元系金属コロイドの製造方法であって、溶媒に一種又は二種以上の金属塩と一種又は二種以上の保護剤とを溶解して溶媒中に金属イオンが分散する溶液を製造し、前記溶液に還元剤を添加して、前記金属イオンを還元してナノ粒子とする一元系又は多元系金属コロイドの製造方法。

【請求項9】

保護剤の少なくとも一つは、クエン酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、N-メチルピロリドン、シュウ酸塩、EDTA・二ナトリウム塩である請求項8記載の一元系又は多元系金属コロイドの製造方法。 10

【請求項10】

還元剤は、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン、ジメチルアミノボラン、トリメチルアミンボランである請求項8又は請求項9記載の一元系又は多元系金属コロイドの製造方法。

【請求項11】

溶媒は、ジメチルホルムアミド、エタノール、メタノール、プロパノール、テトラヒドロフランである請求項8～請求項10記載の一元系又は多元系金属コロイドの製造方法。

【請求項12】

還元剤を金属塩に対して500分の1当量～10倍当量添加して金属イオンを還元する請求項8～請求項11記載の一元系又は多元系金属コロイドの製造方法。 20

【請求項13】

請求項8～請求項12記載の方法により異なる金属種からなるナノ粒子を含む金属コロイドを複数製造し、製造した複数の金属コロイドを混合することにより金属種が複合化されたナノ粒子とする多元系金属コロイドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一元系又は多元系金属コロイド溶液及びその製造方法に関する。 30

【0002】

【従来の技術】

金属コロイドとは、溶媒に不溶な1～100nmの金属、セラミクス等の微小粒子（ナノ粒子）が溶媒中に分散、懸濁した状態をいい、溶媒として液体を用いたコロイド溶液が一般に知られている。ここで、ナノ粒子とは、単原子ではなく、2原子、3原子或いはそれ以上の原子からなるナノオーダーの集団をいう。金属コロイドは、近年、触媒、光学・電気・磁気材料といった種々の分野の材料製造への応用が検討されている。

【0003】

コロイドは各種材料の製造への適用が有用であると考えられているが、その中で期待されている分野の一つとして、燃料電池用触媒、自動車用排ガス処理触媒等の触媒への適用が挙げられている。これは、コロイドを構成するナノ粒子を触媒粒子として担体上に担持することができるという理由によるものである。ナノ粒子を担持した触媒は、従来の原子状或いは分子状金属を担持させた触媒とは異なる反応挙動を示すものと考えられている。そして、コロイドを適用した触媒は、今後の検討によってはより優れた特性が見出されるものと期待されている。 40

【0004】

コロイドが触媒の製造に対して有効であるもう一つの理由として、コロイド中のナノ粒子として複数種類の金属原子が凝集したものとすることで、多元系金属触媒、特に、多元系金属が合金化された触媒を容易に製造することができる点にある。例えば、自動車等に用いられる排ガス処理触媒においては、近年、白金／ロジウム二元系触媒が使用されている 50

。これは、触媒作用を有する白金粒子の近傍にロジウム粒子を配置させることで、排ガス処理触媒の使用過程で生じ得る白金粒子の移動、粒成長を抑制することができるからである。また、燃料電池用触媒においては白金／ルテニウム二元系触媒の使用が有望視されている。これは、白金粒子の近傍に親水性を有するルテニウムを配置させこれらを合金化することで、ルテニウムと結合する OH^- が白金上に吸着した一酸化炭素を酸化、除去させ、燃料ガス中の一酸化炭素による触媒被毒を防止することができるためである。

【0005】

ところで、金属コロイドには保護剤と呼ばれる化合物が含まれているのが一般的となっている。保護剤とは、金属コロイド中でナノ粒子の周辺に化学的又は物理的に結合、吸着する化合物であって、ナノ粒子同志の凝集を抑制し粒径分布を適性範囲に制御し安定化させるものをいう。即ち、保護剤を添加することで、細かな粒径のナノ粒子が懸濁した状態を保持し、触媒製造においては触媒粒子の粒径を小さくして触媒の有効表面積を可能な限り大きくすることができるようになる。

10

【0006】

本発明者らは、保護剤としてポリビニルピロリドン（以下、PVPという。）を添加した白金／ロジウムコロイドの安定性を検討し、このコロイド溶液が長期間安定であることを確認している。更に、担体としてアルミナ粉末を用いてこのコロイド溶液を吸着させて排ガス浄化触媒を製造したところ、この排ガス浄化触媒が高温酸化性雰囲気中においても粒成長が生じることなく安定であることを確認している（特許文献1及び特許文献2）。

【0007】

20

【特許文献1】特開2000-279818

【特許文献2】特開2000-279824

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のコロイドは、粉末担体に対する吸着性は良好であるものの、セラミックコート（ウォッシュコート）をしたハニカム担体に対しては吸着しにくいという問題があることが明らかとなっている。吸着速度の低いコロイド溶液を使用して触媒を製造する場合、活性が不十分な触媒が製造されるばかりか触媒の製造効率が低下することとなる。

【0009】

30

本発明は以上のような背景の下なされたものであり、保護剤を含むコロイドについて、担体の種類によらず吸着性が良好であるコロイドを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、従来のコロイドにおいて担体の種類により吸着性が異なる原因について検討した所、担体の細孔径と、保護剤を含めたナノ粒子全体の大きさとの関係によるものであるとの結論に達した。即ち、金属コロイド中においてナノ粒子は、保護剤に包囲された状態で懸濁していることから（以下、ナノ粒子とその周囲の保護剤との結合体をコロイド粒子と称する。）、コロイド粒子が浸入可能な細孔は保護剤の大きさよりも大きい径の細孔となる。一方、細孔の径は担体の種類により異なり、粉末担体の細孔は比較的大きく、セラミックコート担体は緻密で細孔径も微小である。従って、従来のコロイドの場合、粉末担体においてはコロイド粒子が細孔に浸入可能であるが、セラミックコート担体に対しては細孔へ浸入することが出来ずに吸着性が悪いのである。

40

【0011】

本発明者等は、セラミックコート担体に対しても吸着性を有するコロイドとして、微小細孔にも浸入可能な大きさのコロイド粒子からなるコロイドを得ることが必要であると考えた。ここで、従来のコロイドで適用される保護剤は、PVPのような高分子材料が主であり、コロイド粒子の大きさも大きくなるといえる。そこで、本発明者等は、コロイド粒子の大きさを制御するため、保護剤の分子量を適当な範囲とし、これにより微小細孔にも浸入可能なコロイド粒子からなるコロイドを得ることとした。

50

【0012】

即ち、本発明は、一種又は二種以上の金属種からなるナノ粒子と、前記ナノ粒子を保護する一種又は二種以上保護剤とからなる一元系又は多元系金属コロイドにおいて、前記保護剤は、一以上の静電性基を有する、分子量30～5000の低分子量材料であることを特徴とする一元系又は多元系金属コロイドである。

【0013】

本発明は、保護剤を低分子量材料とすることでコロイド粒子の大きさを小さくし、微小細孔への浸入を可能とし、かかる細孔を有する担体への吸着を可能とする。ここで、本発明の目的とする特性を有するコロイドとするためには、保護剤の分子量は30～5000の範囲内にある必要がある。5000以上ではコロイド粒子全体の大きさが大きくなり、微小細孔への浸入が困難となるからである。

【0014】

そして、本発明に係るコロイドの保護剤は、静電性基を少なくとも一以上有することが必要である。静電性基とは、溶媒中でアニオン又はカチオンとしての挙動を有する官能基である。上述のように保護剤にはナノ粒子同士が凝集し粗大化することを防止する目的もあるが、本発明において、静電性基を要求するのは、この目的をより効果的に達成させるためである。つまり、保護剤が静電性基を有することで、保護剤同士に反発力を生じさせ、ナノ粒子の凝集を抑制することができる。

【0015】

この保護剤の静電性基としては、カルボキシル基、アミノ基、スルホ基、リン酸基、ケイ酸基、ホウ酸基のいずれかが好ましい。また、保護剤に含まれる静電性基の数も多い方が反発力の観点から好ましく、二以上の静電性基を有するものが好ましい。

【0016】

以上の低分子量、静電性基の存在という条件を具備する本発明で好適な保護剤の具体例としては、クエン酸、リン酸、酒石酸、コハク酸、ポリリン酸、ヘテロポリ酸、ケイ酸、ホウ酸、N-(2-アセトアミド)イミノ二酢酸、アセチレンジカルボン酸、アミノ酸、N-アセチルグリシン、N-アセチル-L-リジン、アジピン酸、シュウ酸、マレイン酸、エチレンジアミン四酢酸、2-アミノ-2-メチルブタジオン酸、2-アミノ-4-メチルペンタンジオン酸、8-アミノ-1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸、アスパラギン酸、アゼライン酸、1,2,3-ベンゼントリカルボン酸、ブチルマロン酸、パントテン酸、カンファー酸、N-カルボベンジルオキシ-L-アスパラギン酸、S-カルボキシメチル-L-システイン、シトラマル酸、シトラジン酸、1,1-シクロヘキサン二酢酸、1,2-シクロヘキサンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ベンゾイル酒石酸、2,2-ジメチルグルタル酸、2,4-ジメチルグルタル酸、3,3-ジメチルグルタル酸、フタル酸、テレフタル酸、グルタル酸、2,2-ジメチルコハク酸、2,3-ジメチルコハク酸、2,2'-ジチオ二酢酸、5,5'-ジチオビス(2-ニトロ安息香酸)、安息香酸、2,2'-ジチオサリチル酸、サリチル酸、エチレンジオキシビス(エチルアミン)-N,N,N',N'-四酢酸、グルタミン酸、ヘキサフルオログルタル酸、n-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジニトリロ三酢酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、リンゴ酸、マロン酸、メルカプトコハク酸、N-メチルイミノ二酢酸、ムチン酸、3-ニトロフタル酸、オキサリ酢酸、2,2'-オキシ二酢酸、ピメリン酸、2-ケトグルタル酸、ニトリロ三酢酸、5-スルホサリチル酸、タウリンの酸、又は、これらの酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、又は、1,1'-ビ-2-ナフトール、4,4'-ビフェニルジオール、N,N'-ビス(2-アミノエチル)-1,3-プロパンジアミン、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン、セバシン酸ビス(2-エトキシエチル)、セバシン酸ビス(2-エチルヘキシル)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-2,2',2''-ニトリロトリエタノール、ビウレア、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオールが挙げられる。金属コロイド中の保護剤は、単独でも良いが複数種の保護剤が含まれている

10

20

30

40

50

ものでも良い。

【0017】

また、保護剤には還元作用があるものが好ましい。後述のように、本発明に係る金属コロイドは、金属塩を溶媒に一旦溶解し、溶媒中の金属イオンを還元してナノ粒子とすることで製造されるが、保護剤が還元作用を有する場合、溶媒に還元剤を用いることなく保護剤を溶媒に添加することでナノ粒子とすることができ、コロイド製造のプロセスを簡易にすることができるからである。本発明において好適な還元作用を有する保護剤としては、クエン酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、N-メチルピロリドン、シュウ酸塩、EDTA・二ナトリウム塩等が挙げられる。

【0018】

ナノ粒子を構成する金属種としては、特に限定はないが、本発明に係る金属コロイドの用途を考慮すれば、白金、パラジウム、銀、金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、インジウムが好ましいものとして挙げられる。また、この金属種は、マンガン、アルミニウム、モリブデン、タングステン、バリウム、セリウム、ジルコニウム、チタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、レニウム、亜鉛、ゲルマニウム、スズ、アンチモン、ビスマス、ホウ素、ネオジウムで構成しても良い。本発明に係る金属コロイドのナノ粒子は、上記した金属一種類のみからなるものの他、複数の金属種が凝集したものでも良い。

【0019】

本発明に係るコロイドの製造方法は、貴金属塩と水又は水と有機溶媒とからなる混合溶媒と保護剤とを混合し、この溶液に還元剤を添加することにより、この貴金属塩を還元しコロイド粒子とする方法が好ましい。溶液中の貴金属塩の還元については、溶液に電極を挿入し通電することで電気化学的に還元する方法も適用できるが、還元剤の添加による方法は、均一な還元処理が可能である。また、電気化学的還元による場合、溶液を還元するための電源、電極、及びその制御装置とコロイド溶液を製造するための装置構成が複雑になり、また、適切に還元を行うための電流・電圧条件等の設定も困難となる。尚、保護剤に還元作用がある場合においては、還元剤の添加なしに溶媒で金属塩と保護剤とを混合させることによりコロイドを製造することができる。

【0020】

ここで添加する還元剤は、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン、ジメチルアミノボラン、トリメチルアミンボランが好ましい。これらの還元剤が好ましい理由としては、還元力が強力であり、短時間で還元できるからである。

【0021】

また、保護剤として上記した還元作用を有する保護剤を用いる場合においては、保護剤を還元剤としても利用し保護剤のみを添加しても良いが、還元剤と保護剤とを双方添加しても良い。還元剤と保護剤とを添加する場合においては、保護剤の一部は還元剤としても作用し、残りの保護剤が還元されたナノ粒子の保護剤として機能する。

【0022】

更に、溶媒に還元作用を有する溶媒を用いても良い。この場合の溶媒としては、ジメチルホルムアミド、エタノール、メタノール、プロパノール、テトラヒドロフランが挙げられる。

【0023】

そして、保護剤、溶媒に還元作用を有するものを適用する場合、還元剤の添加量を少量（金属塩に対して当量以下）としても金属イオンの還元が可能となる。本発明に係る方法では、還元剤の添加量は、金属塩の500分の1当量～10倍当量の範囲とするのが好ましい。

【0024】

尚、原料となる金属塩としては、白金コロイドを製造する場合の金属塩としては、ヘキサクロロ白金酸、ジニトロジアンミン白金、ジニトロジアンミン白金硝酸塩、シスージアミンジアqua白金硝酸塩、トランスージアミンジアqua白金硝酸塩、テトラニトロ白金

10

20

30

40

50

酸、テトラ（オキサラト）白金酸、シスジニトロジアクア白金、テトラアンミン白金水酸塩、ヘキサアンミン白金水酸塩、テトラアンミン白金塩化物、ヘキサアンミン白金塩化物、ヘキサヒドロキシ白金酸、酸化白金、塩化第1白金、塩化第2白金、テトラクロロ白金酸カリウムを適用できる。

【0025】

パラジウムコロイドを製造する場合の金属塩としては、塩化パラジウム、テトラニトロパラジウム酸、硝酸パラジウム、ジクロロジアンミンパラジウム、テトラアンミンパラジウム硝酸塩、テトラアンミンパラジウム塩化物、テトラアンミンパラジウム水酸塩、トランスージアクアジアンミンパラジウム硝酸塩、ジニトロジアンミンパラジウム、ビス（エチレンジアンミン）パラジウム硝酸塩、ジアクア（エチレンジアンミン）パラジウム硝酸塩を適用できる。 10

【0026】

金コロイドを製造する場合の金属塩としては、塩化金酸、シアン化第2金カリウム、シアン化金カリウム、テトラアンミン金硝酸塩、テトラニトラト金アンモニウム塩、ジアクア（1, 10-フェナントロリン）金硝酸塩を適用できる。

【0027】

銀コロイドを製造する場合の金属塩としては、塩素酸銀、硝酸銀、酢酸銀、乳酸銀を適用できる。

【0028】

ルテニウムコロイドを製造する場合の金属塩としては、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウム、テトラニトロシルジアクアルテニウム、酢酸ルテニウム、ヘキサアンミンルテニウム硝酸塩、ペンタアンミンアクアルテニウム硝酸塩、ニトロシルペンタアンミンルテニウム硝酸塩、ヒドロキシニトロシルテトラアンミンルテニウム硝酸塩を適用できる。 20

【0029】

ロジウムコロイドを製造する場合の金属塩としては、塩化ロジウム、硝酸ロジウム、酢酸ロジウム、ペンタアンミンアクアロジウム硝酸塩、ペンタアンミンアクアロジウム硝酸塩、ペンタアンミンニトロロジウム、トリアクアロジウム硝酸塩、ヘキサアンミンアクアロジウム硝酸塩を適用できる。

【0030】

イリジウムコロイドを製造する場合の金属塩としては、ヘキサクロロイリジウム酸、三塩化イリジウム、ヘキサニトロイリジウム酸、トリス（オキサラト）イリジウム酸、ペンタアンミンアクアイリジウム硝酸塩、ニトロペンタアンミンイリジウム亜硝酸塩、ヘキサアンミンイリジウム硝酸塩を適用できる。 30

【0031】

オスミウムコロイドを製造する場合の金属塩としては、酸化オスミウムを適用できる。

【0032】

鉄コロイドを製造する場合の金属塩としては、塩化鉄、硝酸鉄、フマル酸鉄、グルコン酸鉄、シュウ酸鉄、硫酸鉄、鉄カルボニルを適用できる。コバルトコロイドを製造する場合の金属塩としては、塩化コバルト、フマル酸コバルト、水酸化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、コバルトカルボニルを適用できる。ニッケルコロイドを製造する場合の金属塩としては、酢酸ニッケル、ニッケルーアセチルアセトネート・二水和物、臭化ニッケル、塩化ニッケル、水酸化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケルを適用できる。インジウムコロイドを製造する場合の金属塩としては、塩化インジウム、水酸化インジウム、硝酸インジウム、リン酸インジウム、硫酸インジウムを適用できる。 40

【0033】

また、モリブデン、タングステン、バリウム、セリウム、ジルコニウム、チタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、レニウム、亜鉛、ゲルマニウム、スズ、アンチモン、ビスマス、ホウ素、ネオジウムのコロイドの製造には、これらの金属種の塩化物、硝酸塩、硫酸塩が金属塩として適用できる。

【0034】

本発明に係る方法においては一元系コロイド、多元系コロイドの双方を製造することができる。多元系コロイドを製造する場合には、溶媒へ溶解させる金属塩として目的とする金属の塩を複数溶解させて、溶液中の複数種の金属イオンを同時又は順次還元させることにより複数の金属種からなるナノ粒子を含むコロイドを製造することができる。

【0035】

また、多元系金属コロイドを製造する場合には、複数の一元系金属コロイドを別々に製造し、それらを混合しても良い。即ち、上記方法により異なる金属種からなるナノ粒子を含む金属コロイドを複数製造し、製造した複数の金属コロイドを混合することにより金属種を複合化してもよい。尚、ここでの複合化とは、複数の金属種がランダムに混合された構造の他、複数の金属種が規則的に配列混合した状態や、一の金属が中心を成し、他の金属がこれを覆う多層構造を形成する包帯も含むものである。 10

【0036】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施形態を比較例と共に説明する。

【0037】

第1実施形態：水に 1.66×10^{-2} M の塩素酸銀溶液 2 mL と、保護剤として 3.4×10^{-2} M のクエン酸ナトリウム溶液 0.2 mL とを添加して攪拌し、これに還元剤として 1.65×10^{-2} M の水素化ホウ素ナトリウムを 0.05 mL 添加して 50 mL の銀コロイド溶液を得た。

【0038】

第2実施形態：水に 3.88×10^{-2} M の塩化ロジウム溶液 0.87 mL と、保護剤として 3.4×10^{-2} M のクエン酸ナトリウム溶液 2 mL とを添加して攪拌し、これに還元剤として 1.65×10^{-2} M の水素化ホウ素ナトリウムを 1 mL 添加して 50 mL のロジウムコロイド溶液を得た。 20

【0039】

比較例1：PVPを $R=40$ で 0.1476 g 採り、窒素気流下、水 3 mL を加えて 10 分間攪拌した。攪拌後、 1.66×10^{-2} M 過塩素酸銀溶液を 2 mL 加えて更に 30 分間攪拌した。そして、これに還元剤としてエタノールを 45 mL 加えて、水：エタノールを 1：9 とした。これを 90～95℃ で 2 時間還流して、銀コロイド溶液を得た。

【0040】

比較例2：PVPを $R=40$ で 0.1476 g 採り、窒素気流下、水 4.13 mL を加えて 10 分間攪拌した。攪拌後、 3.80×10^{-2} M の塩化ロジウム溶液を 0.87 mL 加えて更に 30 分間攪拌した。そして、これに還元剤としてエタノールを 45 mL 加えて、水：エタノールを 1：9 とした。これを 90～95℃ で 2 時間還流して、ロジウムコロイド溶液を得た。 30

【0041】

第1実施形態及び比較例1で製造した銀コロイドについて、担体（ハニカム上のセラミックコーティング層）に対する吸着速度を測定した。吸着試験は、銀濃度が 5 ppm になるまで水で希釈した各コロイド、水溶液を 150 mL 採り、これにアルミナをコートしたメタルハニカム担体（アルミナ量：2.85 g）を浸漬した。そして、溶液を攪拌しつつ、一定時間毎に溶液をサンプリングして白金濃度を ICP（誘導結合プラズマ発光分光分析）にて測定した。 40

【0042】

図1は、担体を浸漬したときの各溶液の銀濃度の変化を示す。この図から、第1実施形態にかかる銀コロイドを吸着させたときの銀濃度の減少速度（即ち、銀吸着速度）は比較例1のそれより高くなっており、また、約4時間で吸着が完了し比較例よりも短時間で吸着することが確認された。

【0043】

【発明の効果】

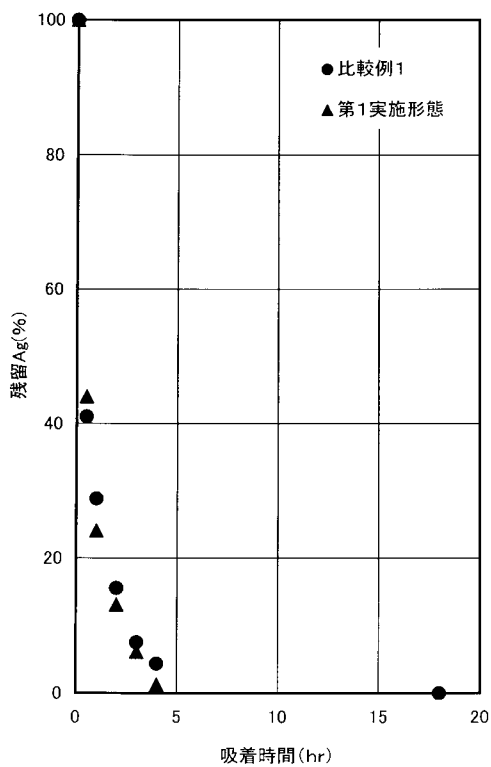
以上説明したように、本発明では保護剤に低分子量材料を適用することにより、コロイド 50

粒子の大きさを小さくすることがきできる、これにより、これまでの金属コロイドが微小細孔への浸入が不可能であるため吸着性が悪かったセラミックコート担体に対しても良好な吸着性を示すことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】第 1 実施形態及び比較例 1 の金属コロイドに担体を浸漬したときの銀濃度の変化を示す図。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 松下 暢

山口県小野田市小野田 8 5 5-1-B 2 1 3

(72)発明者 溝上 守

山口県宇部市大字吉見 9 6 2-1

Fターム(参考) 4G065 AA04 AB03X AB11X AB17X AB18X AB22X AB25X AB28X AB30X BA13

BA20 BB01 BB03 CA11 DA04 EA01 EA02 FA02

4K017 AA08 BA01 BA02 BA03 BA04 BA05 BA06 BA07 BA08 BA10

CA08 DA09 EH13 EJ01