

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7098758号

(P7098758)

(45)発行日 令和4年7月11日(2022.7.11)

(24)登録日 令和4年7月1日(2022.7.1)

(51)国際特許分類

F I

B 2 2 F 1/00 (2022.01)

B 2 2 F 1/00

K Z N M

B 2 2 F 1/054(2022.01)

B 2 2 F 1/054

B 2 2 F 9/24 (2006.01)

B 2 2 F 1/00

L

B 2 2 F 1/00

M

B 2 2 F 1/00

N

請求項の数 14 (全21頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-566992(P2020-566992)

(86)(22)出願日 平成31年1月25日(2019.1.25)

(65)公表番号 特表2021-526185(P2021-526185 A)

(43)公表日 令和3年9月30日(2021.9.30)

(86)国際出願番号 PCT/KR2019/001083

(87)国際公開番号 WO2019/235713

(87)国際公開日 令和1年12月12日(2019.12.12)

審査請求日 令和2年11月30日(2020.11.30)

(31)優先権主張番号 10-2018-0066094

(32)優先日 平成30年6月8日(2018.6.8)

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

(31)優先権主張番号 10-2018-0097259

(32)優先日 平成30年8月21日(2018.8.21)

最終頁に続く

(73)特許権者 304039548

コリア・インスティテュート・オブ・サイエンス・アンド・テクノロジー  
大韓民国, ソウル 136-791, ソンブクーク, ファランノ 14-ギル 5

(74)代理人 110000338

特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT &amp; TRADE MARK

(72)発明者 ホ, カ ヒョン

大韓民国, 02792 ソウル, ソンブクーク, ファランノ 14-ギル, 5

(72)発明者 キム, ミン ソク

大韓民国, 02792 ソウル, ソンブクーク, ファランノ 14-ギル, 5

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非晶質ナノ構造体を用いて製造された超小型ナノ構造体およびその製造方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

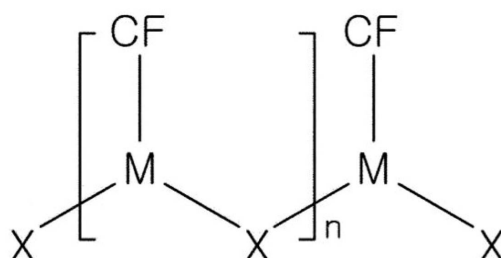
下記の化学式1を有する無機高分子が水素結合された非晶質ナノ構造体を用意する段階と、  
前記無機高分子の中心金属より高い標準還元電位を有する第2金属元素を含む第2金属前駆体を前記非晶質ナノ構造体と混合する段階と、

前記非晶質ナノ構造体の表面上に前記第2金属元素で構成された金属ナノ粒子を形成する段階と、を含み、

前記第2金属元素は、銀(Ag)、金(Au)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ルテニウム(Ru)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)またはロジウム(Rh)を含むことを特徴とする金属ナノ粒子の製造方法。

## 【化 1】

〔化学式 1〕



10

前記化学式 1 で、M は、中心金属として遷移金属、X は、ハロゲン元素を示し、C F は、水素元素および水素結合用元素を含む結合用官能基を示し、n は、反復回数で 1 0 ～ 5 0 0 , 0 0 0 の値を有する。

## 【請求項 2】

20

前記無機高分子の前記中心金属は、+ 1 の酸化数を有し、前記金属ナノ粒子の形成段階で第 2 金属元素の還元のために前記中心金属の酸化数が増加することを特徴とする請求項 1 に記載の金属ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 3】

前記中心金属の酸化数の増加によって前記無機高分子が解離されることを特徴とする請求項 2 に記載の金属ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 4】

前記第 2 金属元素の還元および前記無機高分子の解離によって前記第 2 金属元素からなる 2 nm ～ 2 . 5 nm の直径を有する球形の金属ナノ粒子が形成されることを特徴とする請求項 3 に記載の金属ナノ粒子の製造方法。

30

## 【請求項 5】

前記非晶質ナノ構造体を用意する段階は、

第 1 金属前駆体、結合用官能基および極性溶媒を用意する段階と、

前記第 1 金属前駆体、前記結合用官能基および前記極性溶媒を混合した合成溶液を通じて前記化学式 1 の無機高分子が相互水素結合された前記非晶質ナノ構造体を形成する段階と、を含む請求項 1 に記載の金属ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 6】

前記第 1 金属前駆体は、遷移金属とハロゲン元素を含み、前記遷移金属は、銅 ( C u ) 、マンガン ( M n ) 、鉄 ( F e ) 、カドミウム ( C d ) 、コバルト ( C o ) 、ニッケル ( N i ) 、亜鉛 ( Z n ) 、水銀 ( H g ) 、モリブデン ( M o ) 、チタニウム ( T i ) 、マグネシウム ( M g ) 、クロム ( C r ) およびアンチモニー ( S b ) よりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の金属ナノ粒子の製造方法。

40

## 【請求項 7】

前記結合用官能基は、水素元素および水素結合用元素を含み、前記水素結合用元素は、酸素 ( O ) 、硫黄 ( S ) 、窒素 ( N ) 、セレンウム ( S e ) またはテルル ( T e ) を有することを特徴とする請求項 5 に記載の金属ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 8】

前記結合用官能基は、チオウレア ( t h i o u r e a ) 、ウレア ( u r e a ) 、セレノウレア ( s e l e n o u r e a ) 、テルロウレア ( t e l l u r o u r e a ) またはチオール化合物 ( t h i o l c o m p o u n d ) を有することを特徴とする請求項 7 に記載の

50

金属ナノ粒子の製造方法。

【請求項 9】

第 2 金属前駆体は、前記第 2 金属元素の塩化物、フッ化物、臭化物、ヨウ化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、炭酸塩、クエン酸塩、シアン化物、リン酸塩、アセチルアセトナート、ギ酸塩、水酸化物、酸化物、塩化金属酸形態 (chlorometallic acid) およびこれらの水和物 (hydrate) よりなる群から選ばれる少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の金属ナノ粒子の製造方法。

【請求項 10】

前記中心金属は、銅であり、前記ハロゲン元素は、塩素であり、前記結合用官能基は、チオウレアであることを特徴とする請求項 1 に記載の金属ナノ粒子の製造方法。

10

【請求項 11】

前記第 2 金属元素は、鉄 (Fe) であり、前記金属ナノ粒子は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を有するナノニードルの形状であることを特徴とする請求項 10 に記載の金属ナノ粒子の製造方法。

【請求項 12】

前記第 2 金属前駆体を前記非晶質ナノ構造体と混合する段階は、1 種類の前記第 2 金属元素を含む前記第 2 金属前駆体を前記非晶質ナノ構造体と混合し、  
前記第 2 金属元素で構成された前記金属ナノ粒子は、単結晶相を有することを特徴とする請求項 1 に記載の金属ナノ粒子の製造方法。

【請求項 13】

前記第 2 金属前駆体を前記非晶質ナノ構造体と混合する段階で、  
前記第 2 金属前駆体は、2 種類以上で用意し、それぞれの前記第 2 金属前駆体を構成する前記第 2 金属元素は、互いに異なり、前記中心金属より高い標準還元電位を有する 2 種類以上の金属であることを特徴とする請求項 1 に記載の金属ナノ粒子の製造方法。

20

【請求項 14】

前記金属ナノ粒子は、前記 2 種類以上の金属の非晶質合金であることを特徴とする請求項 13 に記載の金属ナノ粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

〔技術分野〕

本発明は、ナノ構造体およびその製造方法に関し、より詳細には、金属-ハライドのナノ構造体を用いた超小型ナノ構造体およびその製造方法に関する。

30

【0002】

〔背景技術〕

超小型サイズを有する結晶質金属ナノ粒子は、サイズが大きいナノ粒子や分子が有しない性質を示す。例えば、3 nm 以下の金 (Au) ナノ粒子は、本来現すべき反磁性 (diamagnetism) の特性でなく、常磁性 (paramagnetism) あるいは強磁性 (ferromagnetism) の特性を呈する。また、金属ナノ粒子は、サイズが小さくなるにしたがって量子化したバンドギャップ (band gap) が形成されて光冷光 (photoluminescence) 現象を示す。

【0003】

超小型のナノ粒子は、サイズが大きいナノ粒子より表面積 (surface to volume ratio) が極めて大きいので、触媒および各種センサー等において優れた性質 (performance) を有するという研究が出てき始めている。最近の研究によれば、超小型の合金化したナノ粒子 (ultrasmall alloyed nanoparticles) は、単一のナノ粒子 (homogeneous nanoparticles) よりさらに良い触媒活性を有することが知られている。

40

【0004】

一方、超小型金属酸化物粒子も、従来と異なる性質を有する。例えば、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が見られるバルク (bulk) 状態でフェリ磁性体 (ferrimagnetic) 特性は、そのサイズが数 nm に小さくなるにしたがって消える。

50

## 【0005】

このような超小型のナノ粒子あるいは合金において新しく発生する性質を研究し、このような粒子を実生活に応用しようとする多くの努力がある。しかしながら、このような超小型のナノ粒子を生産するためには、不安定な (labile) 化合物 (chemicals)、強力な還元剤 (strong reducing agents) および特定の界面活性剤 (surfactant) を使用しなければならない。このような物質は、一般的に人体に有害であり、高価であり、ナノ粒子が生成された後、ナノ粒子についている界面活性剤は、ナノ粒子自体の性質を変えてしまうので、そのナノ粒子の根本的な研究および応用を難しくする。応用分野を広げるためには、合成過程が簡単であり、費用が少なく済む生産方法が必要である。また、水で容易に分散し得るように有機物界面活性剤がない極性溶媒内での合成が要求される。

10

## 【0006】

〔発明の概要〕

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明が達成しようとする第1技術的課題は、超小型サイズを有するナノ粒子を提供することにある。

## 【0007】

また、本発明が達成しようとする第2技術的課題は、前記第1技術的課題を達成するための超小型ナノ粒子の製造方法を提供することにある。

## 【0008】

〔課題を解決するための手段〕

上述した第1技術的課題を達成するための本発明は、直径が2nm～2.5nmのサイズを有し、金属元素としてルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、銀 (Ag)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、白金 (Pt)、金 (Au)、コバルト (Co)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、鉄 (Fe)、カドミウム (Cd)、ニッケル (Ni)、クロミウム (Cr)、タリウム (Tl)、ルビジウム (Rb)、亜鉛 (Zn)、銅 (Cu)、マンガン (Mn)、モリブデン (Mo)、インジウム (In)、ガリウム (Ga)、ビスマス (Bi)、チタニウム (Ti)、鉛 (Pb)、アルミニウム (Al)、マグネシウム (Mg) またはアンチモニー (Sb) を含む金属ナノ粒子を提供する。

20

30

## 【0009】

上述した第2技術的課題を達成するための本発明は、下記の化学式1を有する無機高分子が水素結合された非晶質ナノ構造体を用意する段階と、前記非晶質ナノ構造体と前記無機高分子の中心金属より高い標準還元電位を有する第2金属元素を含む第2金属前駆体を混合する段階と、前記非晶質ナノ構造体の内部または表面上に前記第2金属元素で構成された金属ナノ粒子を形成する段階と、を含む金属ナノ粒子の製造方法を提供する。

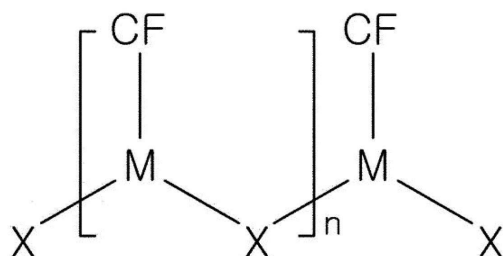
## 【0010】

40

50

## 【化 1】

〔化学式 1〕



10

## 【0011】

前記化学式 1 で、M は、遷移金属、X は、ハロゲン元素を示し、C F は、水素元素および水素結合用元素を含む結合用官能基を示し、n は、反復回数で 10 ～ 500，000 である。

## 【0012】

〔発明の効果〕

20

上述した本発明によれば、多様な製造例において非晶質ナノ構造体を形成する無機高分子の中心金属と異なる種類であり、中心金属より高い標準還元電位を有する第 2 金属元素が 2 nm ～ 2.5 nm の均一な粒子で形成されることを確認することができる。また、金属ナノ粒子の形成時に、第 2 金属前駆体は、一定濃度以上混合される必要がある。もし、濃度が不足している場合、第 2 金属元素は、略球形の粒子として形成されず、非晶質ナノ構造体の表面や内部空隙に付着したり、浮遊される様子を示す。

## 【0013】

また、本発明では、中心金属より高い標準還元電位を有する 2 種以上の第 2 金属前駆体を混合して、合金構造を有する金属ナノ粒子を形成することができる。これを通じて、多様な機能を有する金属ナノ粒子を均一なサイズで形成することができる。ナノサイズを有する金属ナノ粒子または合金ナノ粒子は、多様な産業的用途を有する。すなわち、マイクロサイズまたは数十ナノサイズを有する金属粒子で具現され得ない多様な電気的特性または化学的特性が具現され得、これを多様な環境に適用する場合、非常に高い産業的価値を獲得することができる。

30

## 【0014】

〔図面の簡単な説明〕

図 1 は、本発明の好ましい実施例による無機高分子を示す分子式である。

## 【0015】

図 2 は、本発明の好ましい実施例によって図 1 の無機高分子を示す模式図である。

## 【0016】

40

図 3 および図 4 は、本発明の製造例 1 によって製造された非晶質ナノワイヤーの TEM イメージおよび EDS マッピングイメージである。

## 【0017】

図 5 は、本発明の製造例 2 によって製造された金属ナノ粒子のイメージである。

## 【0018】

図 6 は、本発明の製造例 3 による合金ナノ粒子の高解像度 STEM イメージおよび EDS マッピングイメージである。

## 【0019】

図 7 は、本発明の製造例 4 によって製造された Pd / Rh / Au 合金ナノ粒子の STEM イメージおよび EDS マッピングイメージである。

50

【0020】

図8は、本発明の製造例5によって製造されたRh/Pt/Pd/Au合金ナノ粒子のSTEMイメージおよびEDS mappingイメージである。

【0021】

図9は、本発明の製造例6によって製造されたAu/Ir/Pd/Pt/Rhの合金ナノ粒子のSTEMイメージおよびEDS mappingイメージである。

【0022】

図10は、本発明の製造例7によって製造された組成が調節されたRh/Au合金ナノ粒子のSTEMイメージおよびEDS mappingイメージである。前駆体の使用量による合金ナノ粒子の組成を示すグラフが示されている。

10

【0023】

図11は、本発明の製造例8による銅クロリド非晶質ナノワイヤーに対比してAu前駆体の使用量によるナノワイヤーの形状変化を示すSTEMイメージおよびEDS mappingイメージである。

【0024】

図12は、本発明の製造例9によるFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノニードルの形状を示すSTEMイメージである。

【0025】

〔発明を実施するための形態〕

本発明は、多様な変更を加えることができ、様々な形態を有することができる場所、特定の実施例を図面に例示し、本文に詳細に説明しようとする。しかしながら、これは、本発明を特定の開示形態に対して限定しようとするものではなく、本発明の思想および技術範囲に含まれるすべての変更、均等物乃至代替物を含むものと理解されなければならない。各図面を説明するに際して、類似の参照符号を類似の構成要素に対して使用した。

20

【0026】

別途定義されない限り、技術的や科学的な用語を含んでここで使用されるすべての用語は、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者により一般的に理解されるものと同じ意味を有している。一般的に使用される辞書に定義されているような用語は、関連技術の文脈上有する意味と一致する意味を有すると解すべきであり、本出願で明白に定義しない限り、理想的または過度に形式的な意味と解されない。

30

【0027】

以下、添付した図面を参照して、本発明の好ましい実施例をより詳細に説明しようとする。

【0028】

実施例

本発明では、無機高分子が水素結合された非晶質ナノ構造体を用いて2 nm～2.5 nmの直径を有する金属ナノ粒子を形成する。非晶質ナノ構造体を形成する中心金属より高い標準還元電位を有する第2金属元素を含む第2金属前駆体が投入され、極性溶媒内でイオン化した第2金属元素が還元される。還元により非晶質ナノ構造体の表面または空隙領域で第2金属元素が球形の粒子で形成される。

【0029】

また、第2金属元素の還元過程で中心金属の酸化数が増加し、イオン化し、これを通じて、非晶質ナノ構造体が解離される。以下、無機高分子の構造、非晶質ナノ構造体の合成および非晶質ナノ構造体を用いた金属ナノ粒子の製造が説明される。

40

【0030】

図1は、本発明の好ましい実施例による無機高分子を示す分子式である。

【0031】

図1を参照すると、Mは、遷移金属であって、酸化数が1であり、Xは、ハロゲン元素を意味し、CFは、結合用官能基である。結合用官能基は、水素元素および水素結合用元素を有する。

【0032】

50

遷移金属は、銅（Cu）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、カドミウム（Cd）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、亜鉛（Zn）、水銀（Hg）、モリブデン（Mo）、チタニウム（Ti）、マグネシウム（Mg）、クロム（Cr）またはアンチモニー（Sb）を含む。

【0033】

また、ハロゲン元素は、フッ素（F）、塩素（Cl）、臭素（Br）またはヨウ素（I）を含む。

【0034】

結合用官能基は、水素元素および水素結合用元素を有する化合物である。結合用官能基は、遷移金属と化学的に結合され、水素元素を通じて隣り合う無機高分子と水素結合を形成する。このために、結合用官能基は、化学的結合の末端に水素元素を有しなければならない。この水素元素は、水素原子より電気陰性度（electronegativity）が大きい窒素（N）、酸素（O）、あるいはフッ素（F）等の元素に結合されていて、水素結合の能力を有していなければならない。また、結合用官能基には、水素結合を形成する他の元素を有することになるが、可能な元素としては、15族元素または16族元素が代表的である。これらは、15族および16族元素は、非共有電子対を有し、遷移金属と化学的に結合される。結合用官能基に採用可能な15族元素または16族元素としては、酸素、硫黄、窒素、セレンウムまたはテルルがある。

【0035】

結合用官能基の水素元素は、他の無機高分子の水素結合用元素またはハロゲン元素と水素結合を形成することができる。水素結合により無機高分子は相互間に結合され、非晶質ナノ構造体で形成される。例えば、前記結合用官能基は、チオウレア（thiourea）、ウレア（urea）、セレノウレア（selenourea）、テルロウレア（tellourea）またはチオール化合物（thiol compound）であることが好ましい。

【0036】

無機高分子において遷移金属とハロゲン元素は、主鎖を形成し、遷移金属と結合される結合用官能基は、側鎖を形成する。特に、遷移金属は、+1の酸化数を有する。

【0037】

図2は、本発明の好ましい実施例によって図1の無機高分子を示す模式図である。

【0038】

図2を参照すると、特定の無機高分子は、隣接する無機高分子と水素結合を形成し、水素結合によるナノワイヤーを形成する。水素結合は、結合用官能基の水素元素と他の無機高分子のハロゲン元素との間で行われるか、結合用官能基の水素元素と他の無機高分子の15族元素または16族元素との間で行われ得る。これを通じて、無機高分子は、隣接する無機高分子と結合され、非晶質ナノワイヤーを形成する。

【0039】

より詳細に説明すると、図1において遷移金属としてCuを使用し、ハロゲン元素としては、Clを採用し、結合用官能基は、チオウレアを使用する。したがって、無機高分子の主鎖は、CuClであり、Cuを中心金属としてチオウレアが結合される。チオウレアの硫黄（S）は、中心金属Cuと結合を形成する。

【0040】

図2において非晶質ナノ構造体の形成のための2種類の水素結合が形成される。第一に、側鎖を形成するチオウレアの水素原子が主鎖のハロゲン元素であるClと水素結合する場合である。第二に、チオウレアの水素原子が側鎖の硫黄と水素結合する場合である。いずれの場合においても、水素結合により無機高分子は、所定の体積を有し、凝集または一定の形態を形成する。また、水素結合により形成される非晶質ナノ構造体は、ワイヤーの形態を有し、水素-ハロゲン元素間の結合および水素-16族元素/水素-15族元素間の結合が混在された形態を有し得る。

【0041】

10

20

30

40

50

非晶質ナノ構造体は、次の過程を通じて製造される。

【0042】

まず、第1金属前駆体、結合用官能基および極性溶媒の合成溶液が用意される。

【0043】

第1金属前駆体は、多様な酸化数を有し得る遷移金属を含み、ハロゲン元素を含むものであって、極性溶媒に溶解する特徴を有する。導入され得る遷移金属は、銅(Cu)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、カドミウム(Cd)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)、水銀(Hg)、モリブデン(Mo)、チタニウム(Ti)、マグネシウム(Mg)、クロム(Cr)またはアンチモニー(Sb)を含む。また、前記金属前駆体は、言及された遷移金属を含み、且つハロゲン元素を有する塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、アセチルアセトナート、ギ酸塩、水酸化物、酸化物またはこれらの水和物を含む。

10

【0044】

結合用官能基は、水素元素と水素結合用元素を有し、これに適した結合用官能基は、チオウレア、ウレア、セレノウレア、テルロウレアまたはチオール化合物であることが好ましい。ただし、結合用官能基は、水素元素と共に15族元素または16族元素を有しなければならないので、言及された化合物以外に当業者の水準で必要に応じて多様な選択が可能であると言える。

【0045】

また、用意される極性溶媒は、第1金属前駆体および結合用官能基を溶解または分散させるためのものである。使用され得る極性溶媒としては、アルコール系、グリコール系、ポリグリコール系または水がある。アルコール系は、メタノール、エタノール、プロパノールまたはブタノール等がある。また、ポリグリコール系は、エチレングリコール、ジエチレングリコールまたはトリエチレングリコール等がある。

20

【0046】

また、極性溶媒にpH調節剤が追加され得る。これを通じて、溶解した第1金属前駆体、結合用官能基および極性溶媒で構成された合成溶液の極性を調節する。合成溶液の極性の変化によって製造されるナノ構造体の直径または長さ等が変更されて、多様な形態のナノ構造体を得ることができる。前記pH調節剤としては、酸または塩基を有し、塩酸、フッ化水素酸、ギ酸、酢酸、シアン化水素酸、硫酸、硝酸、炭酸、アミノ酸、クエン酸、アスコルビン酸、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化バリウム、水酸化ストロンチウム、水酸化銅、水酸化ベリリウム、メトキシ化イオン、アンモニア、アミド化イオン、メチルアニオン、シアン化イオン、酢酸アニオンまたはギ酸アニオンが使用され得る。

30

【0047】

上述した過程を通じて第1金属前駆体と、結合用官能基を含む化合物、および極性溶媒を含む合成溶液が形成される。また、言及されたように、pH調節剤が合成溶液に追加され得る。

【0048】

次に、合成溶液を用いた非晶質ナノ構造体を製造する工程が行われる。

【0049】

例えば、合成溶液の混合(mixing)、攪拌(stirring)、超音波粉碎(sonicating)、振とう(shaking)、振動(vibration)、アジテーション(agitating)または流入(flowing)を通じて合成溶液内で非晶質ナノ構造体が製造される。

40

【0050】

また、合成溶液内で反応温度は、0℃～極性溶媒の沸点に設定され得、好ましくは、5℃～50℃の範囲であり、より好ましくは、10℃～40℃の範囲を有し得る。前記温度範囲は、常温に属するので、当業者は、温度の制限なしに反応を誘導することができる。

【0051】

本反応において第1金属前駆体の酸化数が減少して+1の値を有し、中心金属とハロゲン

50

元素の主鎖が形成される。すなわち、反応前の状態で第1金属前駆体を構成する遷移金属は、多様な酸化数を有し得るが、反応を通じて第1金属前駆体を構成する遷移金属は、+1の酸化数を有し、無機高分子で中心金属として作用する。また、第1金属前駆体に含まれたハロゲン元素は、遷移金属または中心金属に結合されて、無機高分子の主鎖を形成する。主鎖の形成過程で中心金属と結合しない一部のハロゲン元素が離脱して、合成溶液内にイオン状態で浮遊することができる。

【0052】

また、結合用官能基は、中心金属と化学的結合を形成する。結合過程で結合用官能基は、非共有電子対を中心金属に供与する。特に、結合用官能基は、水素元素以外に15族元素または16族元素を有し、これらの元素は、非共有電子対を中心金属に供与して結合され、水素元素は、合成された他の無機高分子と水素結合を形成する。

10

【0053】

これを通じて、無機高分子が合成され、無機高分子の間は、水素結合を形成して、非晶質ナノ構造体が形成される。上述した非晶質ナノ構造体は、ナノワイヤーまたは球形のナノ粒子で形成され得る。

【0054】

次に、形成された非晶質ナノ構造体は、第2金属前駆体と混合される。混合を通じて非晶質ナノ構造体は、第2金属前駆体と反応し、金属ナノ粒子で形成される。

【0055】

第2金属前駆体は、第2金属元素の塩化物、フッ化物、臭化物、ヨウ化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、炭酸塩、クエン酸塩、シアン化物、リン酸塩、アセチルアセトナート、ギ酸塩、水酸化物、酸化物、塩化金属酸形態 (chlorometallic acid) およびこれらの水和物 (hydrate) よりなる群から選ばれる少なくとも一つを含むことができる。

20

【0056】

また、第2金属元素は、+1の酸化数を有する中心金属の標準還元電位より高い標準還元電位を有することが要求される。

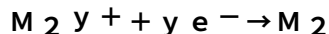
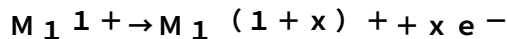
【0057】

これを通じて、非晶質ナノ構造体の内部または表面上に第2金属元素からなる金属ナノ粒子が形成される。ナノ構造体の表面上での反応は、次の反応式1で説明される。

30

【0058】

[反応式1]



前記反応式1で、 $M_1$ は、無機高分子の中心金属を示し、 $M_2$ は、第2金属元素を示す。前記化学式で、第2金属元素は、中心金属より高い還元力を有するので、中心金属は、+2価またはそれ以上の酸化数を有し、主鎖から解離される。また、中心金属の解離により発生した電子は、イオン化した第2金属元素と結合され、イオン化した第2金属元素は、中性の第2金属元素に還元される。

【0059】

還元される第2金属元素は、特定の位置で凝集し、球形の金属粒子で形成される。また、原子単位で還元される特性によって前記第2金属元素は、単結晶の構造を有し得る。

40

【0060】

上述した反応のための第2金属元素は、中心金属と異なる金属であり、中心金属の標準還元電位より高い標準還元電位を有する。第2金属元素として、最も好ましくは、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、銀 (Ag)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、白金 (Pt)、金 (Au) 等標準還元電位が大きい物質が含まれる。また、コバルト (Co)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、鉄 (Fe)、カドミウム (Cd)、ニッケル (Ni)、クロミウム (Cr)、タリウム (Tl)、ルビジウム (Rb)、亜鉛 (Zn)、銅 (Cu)、マンガン (Mn)、モリブデン (Mo)、イン

50

ジウム (In)、ガリウム (Ga)、ビスマス (Bi)、チタニウム (Ti)、鉛 (Pb)、アルミニウム (Al)、マグネシウム (Mg) またはアンチモニー (Sb) を含むことが好ましい。

【0061】

第2金属元素は、非晶質ナノ構造体の特定領域で還元され、凝集される傾向を有する。また、第2金属元素は、略球形の金属ナノ粒子で形成され、単結晶の構造的特徴を有する。これは、金属物が溶融状態で急速冷却される経路を取らず、原子単位で常温合成を通じて形成した結果に起因したものと推測される。

【0062】

例えば、前記遷移金属がCuである場合、第2金属元素は、銀 (Ag)、金 (Au)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ルテニウム (Ru)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir) またはロジウム (Rh) であることが好ましい。

10

【0063】

前記非晶質ナノ構造体と第2金属前駆体との間の反応は、極性溶媒内で行われることが好ましい。使用される極性溶媒は、第2金属前駆体の溶解および分散に用いられ、水、アルコール系、グリコール系またはポリグリコール系であることが好ましい。アルコール系極性溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノールまたはブタノールがあり、ポリグリコール系極性溶媒としては、エチレングリコール、ジエチレングリコールまたはトリエチレングリコール等があり、極性溶媒であれば、言及された物質以外に多様な物質を溶媒として使用可能であると言える。

20

【0064】

また、非晶質ナノ構造体と第2金属前駆体は、極性溶媒の混合 (mixing)、攪拌 (stirring)、超音波粉碎 (sonicating)、振とう (shaking)、振動 (vibrating)、アジテティング (agitating)、流入 (flowing) またはこれらの組合せにより行われ得る。前記方法を通じて、前記溶媒内に非晶質ナノ構造体および第2金属元素含有前駆体を均一に分散させ、互いに反応させて、簡単かつ迅速に第2金属元素を含む超小型金属ナノ粒子を形成することができる。

【0065】

また、第2金属前駆体を複数個形成し、合金形態の超小型金属ナノ粒子を形成することができる。すなわち、中心金属より高い標準還元電位を有する2種類以上の金属が含まれた第2金属前駆体を形成し、これらの混合および攪拌を通じて2種類以上の第2金属元素が混合された合金ナノ粒子を形成することができる。これを通じて、多様な金属の合金をナノサイズで形成することができる。

30

【0066】

合金形態の金属ナノ粒子は、2種類以上の異なる金属元素で構成され、相互間に異なる還元力を有する。また、これらは、非晶質ナノ構造体の中心金属に比べて高い標準還元電位を有する。互いに異なる還元力を有する2種類以上の第2金属前駆体イオンは、原子規模 (atomic scale) で非晶質ナノ構造体に吸収される。一定濃度以上の金属イオンが非晶質ナノ構造体に吸収されると、この金属イオンは、同時に中心金属により還元され、同時に核生成過程に参加することによって、2種以上の元素が均一に混ざった合金ナノ粒子を生成することができる。熱力学的に合金で構成される場合の金属ナノ粒子は、非晶質状態で形成され得る。

40

【0067】

製造例1：非晶質ナノ構造体の製造

25mgのCuCl<sub>2</sub>を第1金属前駆体として用い、25mgのチオウレアパウダーを結合用官能基として用いてビーカーに収容した。前記ビーカーに極性溶媒であるエタノール100mlを入れた。前記CuCl<sub>2</sub>、チオウレアおよびエタノールが混ざった溶液を常温で超音波分散させた。分散結果として、1~2分以内にCu-Clを主鎖とするS、N、C、Hが含まれた銅-クロリド非晶質ナノワイヤーが合成された。前記銅-クロリド非晶質ナノワイヤーは、金属ナノ粒子の製造に使用され得る。

50

【0068】

図3および図4は、本発明の製造例1によって製造された非晶質ナノワイヤーのTEMイメージおよびEDSマッピングイメージである。

【0069】

図3および図4を参照すると、銅クロリド非晶質ナノワイヤーが示される。また、製造された非晶質ナノワイヤーをEDSで測定した場合、Cu:S:N:Clの原子組成比が1:1:2:1で示された。CuおよびClは、第1金属前駆体に由来したものであって、これらの原子が無機高分子の主鎖を形成し、SおよびNは、チオウレアに由来したものであって、Sは、水素結合用元素に用いられる。また、窒素に結合されている水素原子は、隣接する無機高分子と水素結合を形成して、非晶質ナノワイヤーを形成する。また、図2に示されたように、ナノワイヤー全体的にCu、S、NおよびClが均一に分布しており、結晶化した部分が示されない非晶質状態であることを確認することができる。

10

【0070】

製造例2：多様な種類の結晶質金属ナノ粒子の製造

それぞれの第2金属前駆体を用意する。用意した第2金属前駆体は、製造例1の非晶質ナノワイヤーの中心金属であるCuより高い標準還元電位を有する第2金属元素を含む。それぞれの第2金属前駆体は、ruthenium(III) chloride hydrate, rhodium(III) nitrate solution, palladium(II) chloride solution, silver nitrate, osmium(III) chloride trihydrate, iridium(III) chloride hydrate, chloroplatinic acid solutionまたはgold(III) chloride solutionである。

20

【0071】

これらの第2金属前駆体それぞれは、極性溶媒であるエタノール200mlに常温で3分間溶解する。第2金属前駆体が含まれたそれぞれのエタノール溶液を製造例1で生成された銅クロリド非晶質ナノワイヤーが含まれたビーカーに投入した後、数分間攪拌して、結晶質金属ナノ粒子を製造する。

【0072】

銅クロリド非晶質ナノワイヤーのモル質量は、 $175.12\text{ g/mol}$ であり、投入されるそれぞれの第2金属前駆体は、非晶質ナノワイヤー1モル当たり1.2モルで投入される。また、非晶質ナノワイヤーは、70wt%の収率で形成される。第2金属前駆体の量を具体的な例として挙げると、前記製造例1で25mgのCuCl<sub>2</sub>および25mgのチオウレアで作られた非晶質ナノワイヤーは、 $50\text{ mg} \times 0.7$  (収率) = 35mgが100mlのエタノール中に生成される。非晶質ナノワイヤーのモル質量が $175.12\text{ g/mol}$ であるから、製造例1で生成された非晶質ナノワイヤーは、0.2mmolが形成される。すなわち、ナノ粒子を作るための金属前駆体は、金属原子が $0.2 \times 1.2 = 0.24\text{ mmol}$ を200mlのエタノールに溶かして使用される。

30

【0073】

図5は、本発明の製造例2によって製造された金属ナノ粒子のイメージである。

【0074】

図5を参照すると、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、PtおよびAuの金属ナノ粒子が示される。金属ナノ粒子は、結晶相を示しており、略2nm~2.5nmの直径を有している。また、HRTEM(High Resolution Transmission Electron Microscopy)イメージ上では、(100)、(111)または(002)面が示されている。それぞれのイメージに示される0.22nm~0.24nmのスケールは、該当する平面で格子定数(lattice constant)を示す。すべてのナノ粒子が超小型サイズを有するにも関わらず、原子面(atomic plane)が明確に示されることから見て、形成されたナノ粒子は、高結晶性を有する単結晶であることが分かる。また、各超小型ナノ粒子は、2nm内外の均一なサイズを有する。

40

50

## 【0075】

## 製造例3：合金ナノ粒子の製造1

本製造例では、2種類の金属で構成された合金ナノ粒子を形成する。このために、200 mlのエタノールに第2金属前駆体である rhodium (III) nitrate solution, palladium (II) chloride solution, chloroplatinic acid solution, osmium (III) chloride trihydrate および gold (III) chloride solution を所望の合金の種類に合うようにそれぞれ常温で溶解する。2種類の第2金属前駆体が含まれた溶液を混合して、混合溶液を形成する。形成された混合溶液の種類によって製造される合金ナノ粒子の組成は変更され得る。

10

## 【0076】

また、形成された混合溶液には、製造例1の銅-クロリド非晶質ナノワイヤーが投入され、攪拌される。これを通じて、多様な種類の合金ナノ粒子を得ることができ、それぞれの合金ナノ粒子は、2種類の金属元素が混合された様子が具備される。

## 【0077】

図6は、本発明の製造例3による合金ナノ粒子の高解像度STEMイメージおよびEDSマッピングイメージである。

## 【0078】

図6を参照すると、Pd/Rh合金ナノ粒子の形成のために、palladium (II) chloride solution および rhodium (III) nitrate solution が1:2のモル比率で200 ml エタノールに溶解する。また、Pd/Os合金ナノ粒子の形成のために、palladium (II) chloride solution および osmium (III) chloride trihydrate が1:2のモル比率で200 ml のエタノールに溶解する。Pd/Pt合金ナノ粒子の形成のために、palladium (II) chloride solution および chloroplatinic acid solution が1:1のモル比率で200 ml のエタノールに溶解する。また、Pd/Au合金ナノ粒子の形成のために、palladium (II) chloride solution および gold (III) chloride solution が3:1のモル比率で200 ml のエタノールに溶解する。

20

30

## 【0079】

前記4種類の金属混合溶液200 ml を製造例1で用意した100 ml に分散している非晶質ナノワイヤーとそれぞれ混合し、攪拌する。これを通じて、Pd/Rh、Pd/Os、Pd/Pt および Pt/Au合金ナノ粒子を製造することができる。図6で合金ナノ粒子それぞれは、第2金属前駆体の使用量に比例する組成を有することが分かる。すなわち、第2金属前駆体の混合による混合溶液を形成するとき、投入された第2金属前駆体のモル比と比例してPd:Rh=1:2、Pd:Os=1:2、Pd:Pt=1:1、Pd:Au=3:1の組成を有する超小型合金ナノ粒子が生成された。図6から分かるように、この2種類の第2金属元素は、粒子中でよく混ざっていることが分かる。第2金属前駆体の総量(2つの第2金属前駆体の量の合計)は、前記銅-クロリド非晶質ナノワイヤー1モル当たり1.2モルで入れた。

40

## 【0080】

本製造例で製造された合金ナノ粒子は、約2 nm程度の均一なサイズを有する。

## 【0081】

## 製造例4：合金ナノ粒子の製造2

本製造例では、3種類の互いに異なる第2金属元素を混合して合金ナノ粒子を形成する。すなわち、ナノ粒子は、3種類の金属元素の合金の形態を有する。

## 【0082】

まず、3種類の金属元素が含まれた合金ナノ粒子を製造するために、3種類の金属元素を含む第2金属前駆体として rhodium (III) nitrate solution

50

, palladium (II) chloride solution および gold (II) chloride solution をモル比で 1 : 1 : 1 の割合で 200 ml のエタノールに常温で 3 分間攪拌しつつ溶かした。この 200 ml の溶液を前記製造例 1 で用意した非晶質ナノワイヤーが 100 ml エタノールに分散した溶液と混合攪拌した。数分間の攪拌を通じて Pd / Rh / Au 合金ナノ粒子が製造される。

【0083】

図 7 は、本発明の製造例 4 によって製造された Pd / Rh / Au 合金ナノ粒子の STEM イメージおよび EDS マッピングイメージである。

【0084】

図 7 を参照すると、Rh / Pd / Au が均一にモル比で 1 : 1 : 1 の組成を有する 3 つの元素で構成された合金ナノ粒子が形成される。また、生成された合金ナノ粒子は、約 2 nm ~ 2.5 nm の均一なサイズを有する。第 2 金属前駆体の総量（3 種の第 2 金属前駆体の量の合計）は、前記銅クロリド非晶質ナノワイヤーの 1 モル当たり 1.2 モルを入れた。

10

【0085】

製造例 5 : 合金ナノ粒子の製造 3

本製造例において 4 種の互いに異なる金属元素が混合された合金ナノ粒子が開示される。200 ml のエタノールにそれぞれ第 2 金属前駆体として rhodium (III) nitrate solution, palladium (II) chloride solution, chloroplatinic acid solution および gold (III) chloride solution を常温で 3 分間攪拌して溶かした。Rh、Pd、Pt および Au を含む第 2 金属前駆体がモル比で 1 : 1 : 1 : 1 の割合でエタノールに溶かした溶液と製造例 1 で用意した銅クロリド非晶質ナノワイヤーが含まれている 100 ml 溶液とを混ぜた後、数分間 stirring して、4 種類の金属元素が含まれた合金ナノ粒子を形成する。

20

【0086】

図 8 は、本発明の製造例 5 によって製造された Rh / Pt / Pd / Au 合金ナノ粒子の STEM イメージおよび EDS mapping イメージである。

【0087】

図 8 を参照すると、Rh / Pt / Pd / Au が均一にモル比で 1 : 1 : 1 : 1 の組成を有する四つの金属元素で構成された合金ナノ粒子を生産した。第 2 金属前駆体の総量（四つの第 2 金属前駆体の量の合計）は、前記銅クロリド高分子ナノ構造体の 1 モル当たり 1.2 モルを入れた。製造例 5 で製造された粒子は、2 nm ~ 2.5 nm 程度の均一なサイズを有することが分かる。

30

【0088】

製造例 6 : 合金ナノ粒子の製造 4

本製造例において 5 種の互いに異なる金属元素が混合された合金ナノ粒子が開示される。200 ml のエタノールにそれぞれ第 2 金属前駆体として rhodium (III) nitrate solution, palladium (II) chloride solution, chloroplatinic acid solution, iridium (III) chloride hydrate および gold (III) chloride solution を常温で 3 分間攪拌して溶かした。Rh、Pd、Pt、Ir および Au を含む第 2 金属前駆体がモル比で 1 : 1 : 1 : 1 : 1 の割合でエタノールに溶かした溶液と製造例 1 で用意した銅クロリド非晶質ナノワイヤーが含まれている 100 ml 溶液とを混ぜた後、数分間 stirring して、5 種類の金属元素が含まれた合金ナノ粒子を形成する。

40

【0089】

図 9 は、本発明の製造例 5 によって製造された Rh / Pt / Pd / Au / Ir 合金ナノ粒子の STEM イメージおよび EDS mapping イメージである。

【0090】

50

図9を参照すると、Rh/Pt/Pd/Au/Irが均一にモル比で1:1:1:1:1の組成を有する五つの金属元素で構成された合金ナノ粒子を生産した。第2金属前駆体の総量（四つの第2金属前駆体の量の合計）は、前記銅クロリド高分子ナノ構造体の1モル当たり1.2モルを入れた。製造例5で製造された粒子は、2nm~2.5nm程度の均一なサイズを有することが分かる。

【0091】

製造例7：組成が調節されたRh/Au合金ナノ粒子

Rhodium (III) nitrate solutionおよびgold (III) chloride solutionをモル比で8:2、6:4、4:6、2:8の割合で200mlのエタノールに溶かした。この溶液を製造例1で用意した銅クロリド非晶質ナノワイヤーが含まれている100ml溶液と混ぜた後、数分間stirringして、Rh/Au合金ナノ粒子を製造した。使用前駆体の量に比例して最終ナノ粒子の組成が決定されることが分かり、これは、ナノ粒子の組成の調節を自由に行うことができることを意味する。

【0092】

図10に関連したグラフが示されている。また、それぞれの組成に対するSTEMイメージおよびEDSマッピングイメージが示されている。

【0093】

製造例8：銅クロリド非晶質ナノワイヤーに対比して第2金属前駆体の使用による形状変化

第2金属元素としてAuを選択する。使用される第2金属前駆体は、Gold (III) chloride solutionであり、第2金属前駆体は、200mlのエタノールに混合される。また、これに製造例1で用意した銅クロリド非晶質ナノワイヤーが混合される。第2金属前駆体であるGold (III) chloride solutionは、非晶質ナノワイヤーに対比してモル比で(a) 1/4、(b) 1/2、(c) 3/4が混合され、3分間攪拌され、溶解する。

【0094】

図11は、本発明の製造例8による銅クロリド非晶質ナノワイヤーに対比してAu前駆体の使用量によるAu/Cu合金の形状変化のSTEMイメージおよびEDS mappingイメージである。

【0095】

図11を参照すると、銅クロリド非晶質ナノワイヤーに対比して第2金属元素であるAuの前駆体をモル比で1/4入れた場合、Au元素は、銅クロリド非晶質ナノワイヤーの表面またはナノワイヤーを構成する無機高分子間の離隔空間に原子水準で分布したことを確認することができる。すなわち、第2金属前駆体の投入量が小さい場合、Au金属原子が球形のナノ粒子として析出または形成される現象は発生しないことが分かる。この際、銅クロリド非晶質ナノワイヤーに吸着したAuの量と非晶質ナノワイヤー内のCuの量は比較され、AuとCuのモル比は、0.05:1である。

【0096】

また、銅クロリド非晶質ナノワイヤーに対比して第2金属前駆体がモル比で1/2投入された場合、銅クロリド非晶質ナノワイヤーの一部が分解されることを確認することができる。これは、+1の酸化数を有するCuが+2の酸化数を有し、酸化され、+3の酸化数を有するAuがCuの酸化で発生した電子を吸収して、Au金属ナノ粒子に還元される過程で発生する。銅クロリド非晶質ナノワイヤーは、分解過程を通じて30nm~100nmの直径を有する粒子で形成される。もちろん、分解されない銅クロリド非晶質ナノワイヤーも、溶液上で混在する形態で示される。分解されない銅クロリド非晶質ナノワイヤーにおけるAuとCuのモル比は、0.11:1であり、一部分解されて、30nm~100nmの粒子で形成された銅クロリド非晶質ナノ構造体におけるAuとCuのモル比は、0.77:1である。

【0097】

また、銅－クロリド非晶質ナノワイヤーに対比して第2金属前駆体がモル比で3／4投入された場合、銅－クロリド非晶質ナノワイヤーは完全に分解され、30nm～100nmの銅－クロリド非晶質ナノ構造体のみが形成される。形成されるナノ構造体は、略球形の形状を有する。この際、AuとCuのモル比は、2.88：1である。

【0098】

すなわち、第2金属前駆体の投入量によって非晶質ナノワイヤーは形状を維持し、第2金属元素を吸着する様子から完全に分解される様子に展開されることができる。すなわち、第2金属前駆体の投入量が微小な場合、第2金属元素は、非晶質ナノワイヤーの表面や空隙に吸着する形態で示され、投入量が徐々に増加すると、非晶質ナノワイヤーを構成する中心金属の酸化反応によって非晶質ナノワイヤーが分解される。分解によって中心金属と投入された第2金属元素が相互凝集する様子を示す。

【0099】

もし、第2金属前駆体の投入量が臨界点を超えると、非晶質ナノワイヤーは、完全に分解され、数nmサイズを有する第2金属元素からなる金属ナノ粒子が形成される。

【0100】

製造例9：金属酸化物ナノ構造体の製造

本製造例では、第2金属元素の適切な選択によって金属酸化物のナノニードルを形成する。

【0101】

図12は、本発明の製造例9によるFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を有するナノニードルの形状を示すSTEMイメージである。

【0102】

図12を参照すると、200mlのエタノールにFeCl<sub>3</sub>を第2金属前駆体として用いて、FeCl<sub>3</sub> 81mgおよび162mgそれぞれを溶解する。その後、製造例1で形成された銅－クロリド ナノワイヤーが含まれたエタノール100mlに第2金属前駆体が溶解したエタノール溶液200mlそれぞれを混合し、攪拌して、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ粒子および直径が1nm～2nmであるFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノニードルを形成する。

【0103】

図12で、左側イメージは、FeCl<sub>3</sub> 81mgが溶解したエタノール200mlを銅－クロリドナノワイヤーが含まれたエタノール200mlに混合した後、形成されたFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のイメージを示すものである。前記イメージにおいてFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は、完全なニードルの形状を有さず、ナノ粒子が互いに一方の方向についている形状を示すことが分かる。

【0104】

図12で、右側イメージは、FeCl<sub>3</sub> 162mgが溶解したエタノール200mlを銅－クロリドナノワイヤーが形成されたエタノール200mlに混合した後、形成されたFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のイメージを示すものである。前記イメージにおいてFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は、ナノサイズのニードル形状を示している。すなわち、十分な量の第2金属前駆体が供給されると、Feは、+3の酸化数で+2と+3の酸化数が混在した様子で形成される。すなわち、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は、FeO－Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であるから、一つの分子内に+2の酸化数と+3の酸化数が存在することになる。

【0105】

すなわち、初期酸化数が+1である中心金属Cuは、酸化数が+2となり、電子を供与し、供与を受けた電子により、Feは、酸化数を3+から2+に一部減少させて、還元作用を通じてFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のナノニードルを形成することが分かる。Feの2+から1+あるいは0価への還元は、起こらないが、その理由は、言及した酸化数の変化が中心金属Cu<sup>2+</sup>がCu<sup>1+</sup>に変わる標準還元電位より小さいためである。この原因によって、Fe粒子でなく、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の酸化物の形態で形成される。ここで、酸素は、エタノール等の溶媒から供給を受けるとになる。

【0106】

上述した本発明の多様な製造例では、非晶質ナノ構造体を形成する無機高分子の中心金属と異なる種類であり、中心金属より高い標準還元電位を有する第2金属元素が2nm～2

10

20

30

40

50

・ 5 nmの均一な粒子で形成されることを確認することができる。また、金属ナノ粒子の形成時に、第2金属前駆体は、一定濃度以上混合される必要がある。もし、濃度が不足している場合、第2金属元素は、略球形の粒子として形成されず、非晶質ナノ構造体の表面や内部空隙に付着したり浮遊される様子を示す。また、第2金属元素は、中心金属と混合されて、30 nmサイズ以上の球形の粒子で形成される。

【0107】

また、本発明では、中心金属より高い標準還元電位を有する2種以上の第2金属前駆体を混合して、合金構造を有する金属ナノ粒子を形成することができる。これを通じて、多様な機能を有する金属ナノ粒子を均一なサイズで形成することができる。ナノサイズを有する金属ナノ粒子または合金ナノ粒子は、多様な産業的用途を有する。すなわち、マイクロサイズまたは数十ナノサイズを有する金属粒子で具現され得ない多様な電気的特性または化学的特性が具現され得、これを多様な環境に適用する場合、非常に高い産業的価値を獲得することができる。

【図面の簡単な説明】

【0108】

【図1】図1は、本発明の好ましい実施例による無機高分子を示す分子式である。

【図2】図2は、本発明の好ましい実施例によって図1の無機高分子を示す模式図である。

【図3】図3は、本発明の製造例1によって製造された非晶質ナノワイヤーのTEMイメージおよびEDSマッピングイメージである。

【図4】図4は、本発明の製造例1によって製造された非晶質ナノワイヤーのTEMイメージおよびEDSマッピングイメージである。

【図5】図5は、本発明の製造例2によって製造された金属ナノ粒子のイメージである。

【図6】図6は、本発明の製造例3による合金ナノ粒子の高解像度STEMイメージおよびEDSマッピングイメージである。

【図7】図7は、本発明の製造例4によって製造されたPd/Rh/Au合金ナノ粒子のSTEMイメージおよびEDSマッピングイメージである。

【図8】図8は、本発明の製造例5によって製造されたRh/Pt/Pd/Au合金ナノ粒子のSTEMイメージおよびEDS mappingイメージである。

【図9】図9は、本発明の製造例6によって製造されたAu/Ir/Pd/Pt/Rhの合金ナノ粒子のSTEMイメージおよびEDS mappingイメージである。

【図10】図10は、本発明の製造例7によって製造された組成が調節されたRh/Au合金ナノ粒子のSTEMイメージおよびEDS mappingイメージである。前駆体の使用量による合金ナノ粒子の組成を示すグラフが示されている。

【図11】図11は、本発明の製造例8による銅-クロリド非晶質ナノワイヤーに対比してAu前駆体の使用量によるナノワイヤーの形状変化を示すSTEMイメージおよびEDS mappingイメージである。

【図12】図12は、本発明の製造例9によるFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノニードルの形状を示すSTEMイメージである。

10

20

30

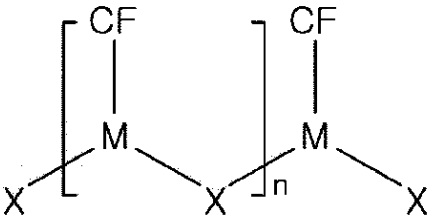
40

50

【図面】

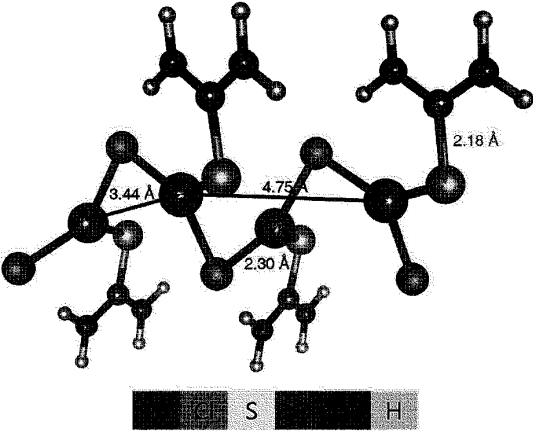
【図 1】

[図1]



【図 2】

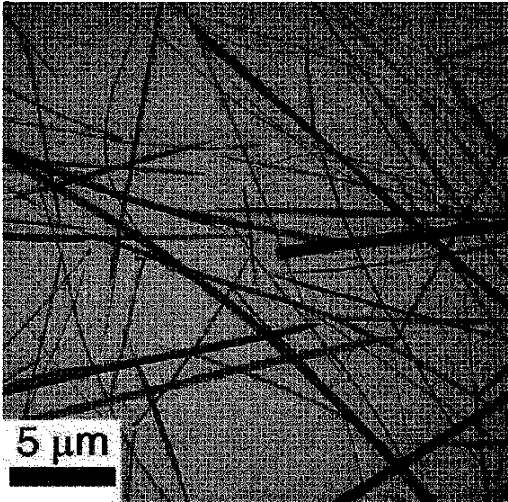
[図2]



10

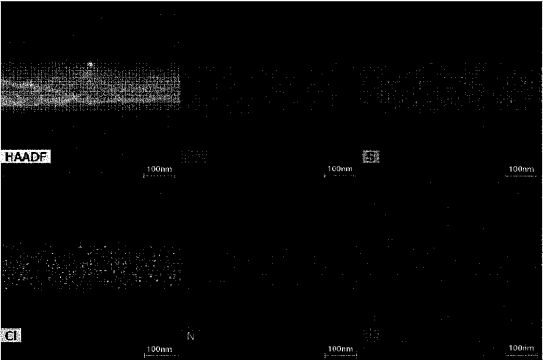
【図 3】

[図3]



【図 4】

[図4]



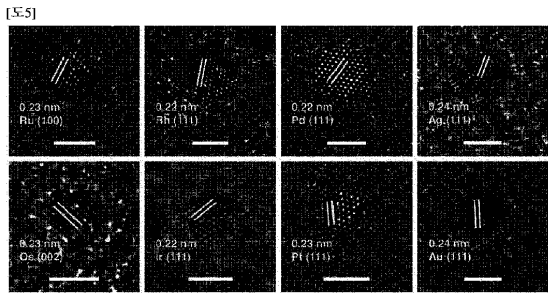
20

30

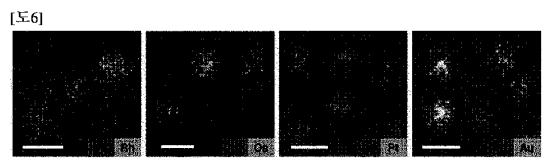
40

50

【図 5】

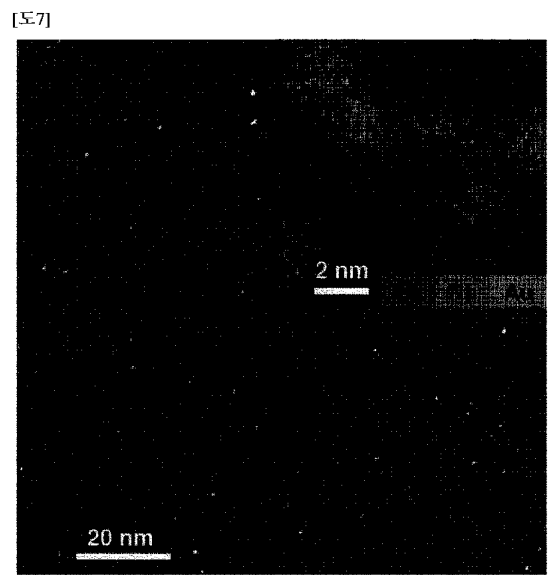


【図 6】

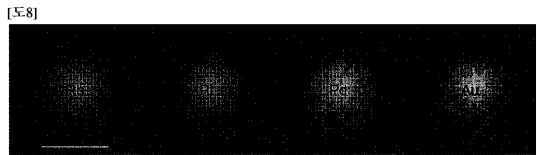


10

【図 7】



【図 8】



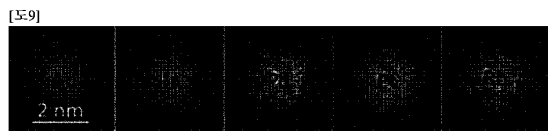
20

30

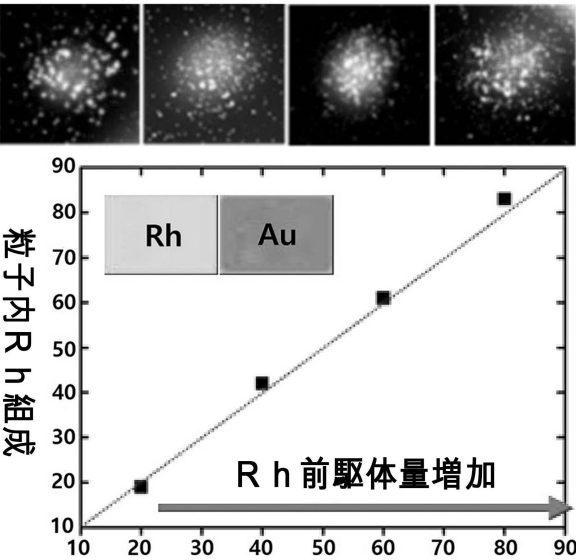
40

50

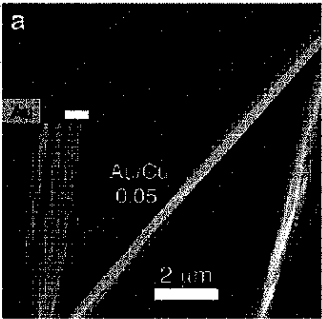
【図 9】



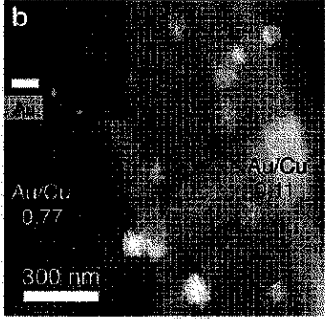
【図 10】



【図 11 a】



【図 11 b】



10

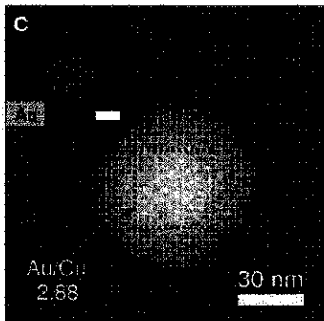
20

30

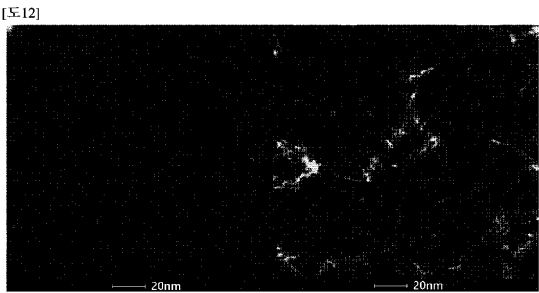
40

50

【図 1 1 c】



【図 1 2】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

## F I

|         |      |   |
|---------|------|---|
| B 2 2 F | 1/00 | P |
| B 2 2 F | 1/00 | R |
| B 2 2 F | 1/00 | S |
| B 2 2 F | 9/24 | E |
| B 2 2 F | 9/24 | B |
| B 2 2 F | 9/24 | C |

## (33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

審査官 國方 康伸

## (56)参考文献

特開 2018-044245 (JP, A)  
特表 2018-502982 (JP, A)  
特表 2007-533862 (JP, A)  
特表 2016-526110 (JP, A)  
特表 2016-526108 (JP, A)  
韓国登録特許第10-1322681 (KR, B1)  
特開 2015-160989 (JP, A)  
特表 2009-500802 (JP, A)  
米国特許出願公開第2015/183028 (US, A1)  
米国特許出願公開第2013/178357 (US, A1)  
韓国公開特許第2019-0044490 (KR, A)

## (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B 2 2 F 1/00-9/30