(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4270476号
(P4270476)

(45)発行日　平成21年6月3日(2009.6.3)　(24)登録日　平成21年3月6日(2009.3.6)

(51)Int.Cl.		F I		
B22F 9/00	(2006.01)	B22F	9/00	B
B01J 13/00	(2006.01)	B01J	13/00	B
B22F 9/24	(2006.01)	B22F	9/24	Z
C25B 1/00	(2006.01)	C25B	1/00	Z

請求項の数 11　(全 37 頁)

(21)出願番号　特願平7-54364
(22)出願日　平成7年3月14日(1995.3.14)
(65)公開番号　特開平7-310107
(43)公開日　平成7年11月28日(1995.11.28)
審査請求日　平成14年3月7日(2002.3.7)
(31)優先権主張番号　P4408512-5
(32)優先日　平成6年3月14日(1994.3.14)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)
(31)優先権主張番号　P4443392-1
(32)優先日　平成6年12月6日(1994.12.6)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

前置審査

(73)特許権者　501399500
ユミコア・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト
Ｕｍｉｃｏｒｅ　ＡＧ　＆　Ｃｏ．ＫＧ
ドイツ連邦共和国　ハーナウ　ローデンバッハー　ショセー　４
Ｒｏｄｅｎｂａｃｈｅｒ　Ｃｈａｕｓｓｅｅ　４，Ｄ－６３４５７　Ｈａｎａｕ，Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100100158
弁理士　鮫島　睦
(74)代理人　100068526
弁理士　田村　恭生

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高分散性金属コロイドの調製方法としての金属塩の電気化学的還元ならびに金属塩の電気化学的還元による基材に固定された金属クラスター

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

有機溶媒、有機溶媒の混合物、有機溶媒及び水の混合物又は水中において、－７８℃～＋１２０℃の温度範囲内で、

支持電解質及び／又は安定剤として、第４級アンモニウム塩又はホスホニウム塩（それぞれ$R^1R^2R^3R^4N^+X^-$又は$R^1R^2R^3R^4P^+X^-$であって、R^1、R^2、R^3、R^4は同じ又は異なり、C_{1-18}アルキル又はアリール基である。）の存在下、

周期律表のＩｂ族、ＩＩｂ族、ＩＩＩ族、ＩＶ族、Ｖ族、ＶＩ族、ＶＩＩｂ族、ＶＩＩＩ族、ランタノイド族および／またはアクチノイド族の１種またはそれ以上の金属の金属塩を陰極還元して、金属コロイド状溶液または再分散性金属コロイド粉末を生成することを特徴とする、粒子寸法が５０ｎｍ以下である金属コロイドを電気化学的に調製する方法。

【請求項２】

不活性基材及び／又はそれぞれの金属の溶解性金属塩の存在下で、陰極還元することを特徴とする請求項１に記載の方法。

【請求項３】

第４級アンモニウム塩又はホスホニウム塩（それぞれ$R^1R^2R^3R^4N^+X^-$又は$R^1R^2R^3R^4P^+X^-$であって、R^1、R^2、R^3、R^4は同じ又は異なり、C_{1-18}アルキル、フェニル、ベンジル又はナフチルである。）を使用する請求項１に記載の方法。

【請求項４】
支持電解質のアニオンとして、ハロゲン化物（Cl^-、Br^-、I^-）、ヘキサフルオロホスフェート（PF_6^-）、カルボキシレート（$R'CO_2^-$、R'＝アルキルまたはアリール）またはスルホネート（$R"SO_3^-$、R"＝アルキル又はアリール）を使用する請求項１に記載の方法。
【請求項５】
キラルなテトラアルキルアンモニウム塩（$R^1 \neq R^2 \neq R^3 \neq R^4$）又は配位子にキラル中心を有するテトラアルキルアンモニウム塩を使用する請求項１に記載の方法。
【請求項６】
金属としてＦｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｉｒ、Ｒｈ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕを使用する請求項１に記載の方法。
【請求項７】
該溶解性金属塩のアニオンは、ハロゲン化物から選択される請求項２に記載の方法。
【請求項８】
溶媒としてテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、トルエン、アセトニトリル（ＡＣＮ）またはこれらの混合物を使用する請求項１に記載の方法。
【請求項９】
電解を室温にて実施する請求項１に記載の方法。
【請求項１０】
電流密度を０．１ｍＡ／ｃｍ^2～４０ｍＡ／ｃｍ^{2}の範囲で変えることにより、粒子寸法を２ｎｍ以下～１５ｎｍに調節する請求項１に記載の方法。
【請求項１１】
１つの不活性電極及び陽極溶出させる１又はそれ以上の金属電極を含む電解槽に１種又はそれ以上の金属塩を加えることを特徴とする、請求項１～１０のいずれかに記載の方法に基づいて、２成分系金属コロイドまたは多成分系金属コロイドを調製する方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、可溶性金属コロイドおよび基材に固定された金属クラスターを調製する電気化学的方法に関係する。本発明は、また、可溶性のバイメタル（金属２成分系）のコロイドおよび基材に固定されたバイメタルクラスターも含むものである。
【０００２】
【従来の技術】
よく知られているように、可溶性または基材に固定された微細に分散された金属、金属コロイドおよび金属クラスターは、有機化学および無機化学ならびに電気化学（燃料電池(fuel cell))において価値のある触媒である［例えば、ゲー・シュミット(G. Schmid)、クラスターズ・アンド・コロイズ(Clusters and Colloids)、ＶＣＨ、ヴァインハイム(Weinheim)、１９９４年；ジェイ・ピー・ファックラー(J. P. Fackler)、メタル－メタル・ボンズ・アンド・クラスターズ・イン・ケミストリー・アンド・キャタリシス(Metal-Metal bonds and Clusters in Chemistry and Catalysis)、プレナム・プレス(Plenum Press)、ニューヨーク、１９９０年；ビー・シー・ゲイツ(B. C. Gates)、エル・グッツィ(L. Guczi)、エイチ・クネツィンガー(H. Knoezinger)、メタル・クラスター・イン・キャタリシス(Metal Cluster in Catalysis)、エルスフィール(Elseviel)、アムステルダム(Amsterdam)、１９８６年；エス・シー・デイビス(S. C. Davis)、ケイ・ジェイ・クラブンデ(K. J. Klabunde)、ケミカル・レヴューズ(Chem. Rev.)、第８２号、１９８２年、第１５３頁を参照］。これには、還元剤、例えば水素、アルコール、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、アルカリ金属、アントラセンにより活性化されたマグネシウムまたは水素化硼素などによる金属塩の還元が関連する。
【０００３】
この合成には、望ましくない金属粉末の生成を防止する安定剤がしばしば用いられる。こ

れらには、配位子（例えば、フェナントロリン誘導体など）、ポリマー（例えば、ポリビニルピロリドンなど）および界面活性剤（例えば、テトラアルキルアンモニウム塩など）が関連する［例えば、ゲー・シュミット、ベー・モルン(B. Morun)、ヨット・オー・マルム(J. -O. Malm)、アンゲバンテ・ヒェミー(Angew. Chem.)、第１０１号、１９８９年、第７７２頁；アンゲバンテ・ヒェミー・インターナショナル・エディション・イン・イングリッシュ、（Angew. Chem., Int. Ed. Engl.)、第２８号、１９８９年、第７７８頁；エム・エヌ・ヴァルガフティック(M. N. Vargaftik)、ブイ・ピー・ザゴロドニコフ(V. P. Zagorodnikov)、アイ・ピー・ストラロフ(I. P. Stolarov)、アイ・アイ・モイセエフ(I. I. Moiseev)、ジャーナル・オブ・モレキュラー・キャタリシス(J. Mol. Catal.)、第５３巻、１９８９年、第３１５頁；ジェイ・エス・ブラッドレイ(J. S. Bradley)、ジェイ・エム・ミラー(J. M. Millar)、イー・ダブリュ・ヒル(E. W. Hill)、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)、第１１３号、１９９１年、第４０１６頁；エフ・ポルタ(F. Porta)、エフ・ラゲーニ(F. Ragaini)、エス・セニーニ(S. Cenini)、ジー・スカリ(G. Scari)、ガゼッタ・キミカ・イタリアナ(Gazz. Chim. Ital.)、第１２２巻、１９９２年、第３６１頁；エイチ・ベンネマン(H. Boennemann)、ダブリュ・ブリヨクス(W. Brijoux)、アール・ブリンクマン(R. Brinkmann)、イー・ディニュス(E. Dinjus)、ティー・ヨウッセン(T. Joussen)、ビー・コラル(B. Korall)、アンゲバンテ・ヒェミー、第１０３号、１９９１年、第１３４４頁；アンゲバンテ・ヒェミー・インターナショナル・エディション・イン・イングリッシュ、第３０号、１９９１年、第１３１２頁；エム・ボウトネット(M. Boutonnet)、ジェイ・キツリング(J. Kizling)、ピー・ステニウス(P. Stenius)、ジー・マイレ(G. Maire)、コロイズ・アンド・サーフェスイズ(Colloids Surf.)、第５号、１９８２年、第２０９頁；エム・ボウトネット、ジェイ・キツリング、アール・トウロウデ(R. Touroude)、ジー・マイレ、ピー・ステニウス、アプライド・キャタリシス(Appl. Catal.)、第２０号、１９８６年、第１６３頁；エヌ・トシマ(N. Toshima)、ティ・タカハシ(T. Takashashi)、エイチ・ヒライ(H. Hirai)、ケミストリー・レターズ(Chem. Lett.)、１９８５年、第１２４５頁；ケイ・メグロ(K. Meguro)、エム・トリユカ(M. Toriyuka)、ケイ・エスミ(K. Esumi)、ブリテン・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ・オブ・ジャパン(Bull. Chem. Soc. Jpn.)、第６１号、１９８８年、第３４１頁；エヌ・トシマ、ティ・タカハシ、ブリテン・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ・オブ・ジャパン、第６５号、１９９２年、第４００頁；ジェイ・ブルム(J. Blum)、ワイ・サッソン(Y. Sasson)、エイ・ゾラン(A. Zoran)、ジャーナル・オブ・モレキュラー・キャタリシス、第１１巻、１９８１年、第２９３頁；エヌ・サトー(N. Satoh)、ケイ・キムラ(K. Kimura)、ブリテン・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ・オブ・ジャパン、第６２号、１９８９年、第１７５８頁などを参照］。

【０００４】

場合によって、金属気化が用いられている［例えばゲー・シュミット、クラスターズ・アンド・コロイズ、ＶＣＨ、ヴァインハイム、１９９４年；ジェイ・ピー・ファックラー、メタル－メタル・ボンズ・アンド・クラスターズ・イン・ケミストリー・アンド・キャタリシス、プレナム・プレス、ニューヨーク、１９９０年；ビー・シー・ゲイツ、エル・グッツィ、エイチ・クネツィンガー、メタル・クラスター・イン・キャタリシス、エルスフィール、アムステルダム、１９８６年；エス・シー・デイビス、ケイ・ジェイ・クラブンデ、ケミカル・レヴューズ、第８２号、１９８２年、第１５３頁を参照］。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

これらの方法の問題点は、中でも、(１)金属気化およびいくつかの還元剤が高コストであること、(２)金属粉末の部分的または望ましくない生成、(３)金属クラスターまたはコロイドを精製するための長時間にわたる分離工程、(４)還元剤（例えば、水素または硼素など）が部分的に混入することによる汚染、ならびに(５)粒子寸法を制御することが容易でないか、または制限があることである。しかしながら、とりわけ、金属コロイドおよび金属クラスターの触媒的特性は粒子寸法に依存するので、合成および単離が簡単でありなが

ら、粒子寸法を特定にかつ簡単な粒子寸法のコントロールは大いに進歩をもたらすと思われる［エイ・デュテイル(A. Duteil)、アール・クイー(R. Queau)、ビー・シャウドレット(B. Chaudret)、アール・マゼル(R. Mazel)、シー・ロウカウ(C. Roucau)、ジェイ・エス・ブラッドレイ(J. S. Bradley)、ケム・マテル（Chem. Mater.）、第５号、１９９３年、第３４１頁を参照］。

【０００６】

上述の方法の問題点は、中でも、いくつかの還元剤が高コストであること；副生物の分離に時間を要すること；還元剤（例えば、水素または硼素など）の望ましくない部分的混入から不純な生成物が生じること；および／または粒子寸法を制御することが容易でないか、または制限されていることである。

【０００７】

常套の金属粉末の製造法において、電気化学的方法を用いることも知られており、そこでは、陽極溶解または溶出(anodic dissolution)に続く金属塩の陰極における還元または金属塩の陰極における還元のいずれかが用いられている［エヌ・アイブル(N. Ibl)、ヒェミー・インゲニール・テヒニーク(Chem. Ing. -Tech.)、第３６号、１９６４年、第６０１頁］。これらの方法は、低コストであり、副生物の生成に関してはしばしば不純物が混入しない［アール・ウォーカー(R. Walker)、エイ・アール・ビー・サンフォード(A. R. B. Sanford)、ケミカル・インダストリー(Chem. Ind.)、１９７９年、第６４２頁；アール・ウォーカー、ケミカル・インダストリー、１９８０年、第２６０頁を参照］。これには、大部分の場合に硫酸を含んでなる水性電解液を使用することが含まれる。このようにすると、異なる形態(morphology)の金属と合金を調製することができるが、一つの問題点は、陰極においてH_2が発生し、金属水素化物が同時に生じることがしばしば観察されることである［エヌ・アイブル、ジー・グート(G. Gut)、エム・ウェーバー(M. Weber)、エレクトロキミカ・アクタ(Electrohim. acta)、第１８号、１９７３年、第３０７頁］。しかしながら、主たる問題点は、３０μmまでの範囲の可溶性のナノストラクチャード・コロイド(nanostructured colloids、ナノメーターオーダーのコロイド）の調製が現在まで達成されていないことである。むしろ、nmまたはμmの範囲で大きなクリスタリット(crystallite)の形態で金属粉末の析出が一般に起る。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本出願の発明者は、第１の態様において、ナノストラクチャード金属クラスターまたはコロイドを調製するための新規な電気化学的方法をここに開発したものであって、それによれば、金属シートからなる陽極（アノード）が金属ソース(source)として機能する［エム・ティ・リーツ(M. T. Reetz)、ダブリュ・ヘルビッグ(W. Helbig)、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー、第１１６号、１９９４年、第７４０１頁］。驚くべきことに、可溶性金属コロイドの電気化学的合成は、不活性な有機性の非プロトン性溶媒中において、支持電解質(supporting electrolyte)として加えられる界面活性を有するコロイド安定剤を用いて操作することによって達成できることが見出され、この電解質は、一方で、金属のプレーティング(plating、薄層での付着）を防止し、他方で、クラスター段階においてかなり小さな金属核を保護または安定化する。金属シートは溶解すべき陽極として機能し、金属またはガラス状の炭素電極は陰極（カソード）として機能する（化１)。陽極における溶解の後、放出された金属塩（イオン）は、安定剤（化１）として機能するテトラアルキルアンモニウム塩によって、陰極において再度還元される。有機溶媒が用いられる。

【０００９】

【化１】

陽極：　Me_{bulk}　————→　$Me^{z+} + ze^-$

陰極：　$Me^{z+} + ze^-$　————→　Me_{col}

————————————————————————————————

全体として：　Me_{bulk}　————→　Me_{col}

Me_{bulk} ＝ 金属シート
Me^{z+} ＝ 中間体塩の形態の酸化された金属
Me_{col} ＝ 金属コロイド

【００１０】

支持電解質として、同時にコロイド用の安定剤として、第４級アンモニウム塩またはホスホニウム塩（それぞれ$R^1R^2R^3R^4N^+X^-$および$R^1R^2R^3R^4P^+X^-$）が適している。R^1、R^2、R^3およびR^4の広範な種々の組合せが可能である。その例には、$R^1＝R^2＝R^3＝R^4$＝ｎ－ブチルまたはｎ－オクチルである対称テトラアルキルアンモニウム塩、$R^1＝R^2＝R^3$＝メチルおよびR^4＝セチルである混合テトラアルキルアンモニウム塩、または４つの異なる残基を有するキラルテトラアルキルアンモニウム塩が含まれる。アリールトリアルキルアンモニウム塩を使用することもできる。適当な対イオンには、種々のアニオン、例えば、ハロゲン化物(halogenides)（Cl^-、Br^-、I^-）、ヘキサフルオロホスフェート（PF_6^-）、カルボキシレート$R'CO_2^-$（R'＝アルキル、アリール）またはスルホネート$R"SO_3^-$（R"＝アルキル、アリール）などが含まれる。テトラアリールホスホニウム塩、例えばテトラフェニルホスホニウムブロミドなどを含めて、同様に種々のホスホニウム塩を使用することができる。テトラブチルアンモニウムクロリド、ブロミドまたはヘキサフルオロホスフェート、テトラオクチルアンモニウムブロミド、またはトリブチルヘキサデシルホスホニウムブロミドを使用することが好ましい。金属としては、特に遷移金属、例えば、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｉｒ、Ｒｈ、Ｃｕ、ＡｇまたはＡｕなどを使用する。適当な溶媒は、非プロトン性有機溶媒、例えば、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、トルエン、アセトニトリル（ＡＣＮ）またはこれらの混合物などである。電解槽中の温度は、－７８℃～＋１２０℃、好ましくは１５～３０℃または室温の範囲であってよい。

【００１１】

このようにして、種々の寸法を有し、第４級アンモニウム塩またはホスホニウム塩によって安定化された種々の金属および金属合金の金属コロイドを合成することができる。金属コロイドの寸法は、陰極の還元電位に直接に影響を及ぼす電流密度を変えることによって決定することができる。過電圧(overvoltage)（これは平衡電位からの還元電位の逸脱（偏差）として規定される）が高ければ高い程、電解境界層において金属核の最大寸法が小さくなる。これらの核は捕捉され（封じ込められ）、これは支持電解質として用いられる界面活性剤が核の回りで保護殻(protective shell、保護シェル)を形成することにより達成され、従って、更に成長することが防止される。従って、金属コロイドの寸法を制御することができる。例えば、テトラオクチルアンモニウムブロミドによって安定化された可溶性Pdコロイドは、同じ安定剤濃度で、適用する電流密度に応じて、即ち、３.４、１および０.４mA/cm^2に応じてそれぞれ、約２nm、５nmまたは１０nmの選択した直径でもって調製することができる。

【００１２】

この方法は、顕著な副生物なしに、$R_4N^+X^-$によって安定化された金属コロイドが生成し、従って、容易に単離することができ、電流密度および／または過電圧を調節することによる粒子寸法の制御が可能であり、ならびにコロイドを基材上に固定することによるコロイドの固定化を容易に行うことができるという利点を有する。ある種の金属シートはそれぞれの金属塩よりも高コストであるし、ある種の金属シートは、特に酸化に対してかなりの耐性を有する場合、陽極溶解が全くできないか、またはわずかしかできない。関連文献［ハンドブック・オブ・ケミストリー・アンド・フィジクス(Handbook of Chemistry and Physics)、シー・アール・シー・プレス(CRC Press)、ボカ・レイトン(Boca Rayton)、フロリダ(USA)、１９８８年］の中の表から見出すことができる金属の酸化還元電位(redox potential)から、後者の挙動を理解することができる。金属、例えば、ＰｔまたはＲｈなどは、化１に基づいて上述した媒体において条件付きでのみ陽極溶解させることができる。しかしながら、溶解は、上述の態様を成功させるための前提条件である。

【００１３】

電気化学的方法のもう一つの態様が今や判明しており、それによれば、金属塩を使用して

、陰極において還元して、ナノメートルの範囲の安定化されたクラスターが形成される。本発明は、金属塩であって、その対応する金属シートが陽極において容易に溶解するような金属塩を使用する場合であっても、うまく進行する。

【００１４】

このもう１つの態様例に基づいて本発明の金属コロイド合成を行うために、電気化学的還元に金属塩ＭＸnが用いられるが、そこでは全く種々の配位子Ｘが適している。ハロゲン化物（Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）に加えて、特に、単純なカルボン酸からのカルボキシレートRCO_2^-（例えば、Ｒ＝CH_3、CF_3、C_2H_5、C_3H_7、C_4H_9、C_6H_5など)、脂肪酸からのカルボキシレート（例えば、Ｒ＝$C_{17}H_{35}$など)、キラルカルボン酸からのカルボキシレート（例えば、Ｒ＝$CH(CH_3)C_6H_5$など)、スルホネートRSO_3^-（例えば、Ｒ＝CH_3、CF_3、$CH_3C_6H_4$など）ならびにアセチルアセトネート（アセチルアセトナト）を挙げることができる。塩ＭＸnの中の金属は、主族元素（典型元素）、例えばＧａ、Ｉｎもしくは Ｔｌなどならびに遷移金属、例えばＦｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｏｓ、Ｐｔもしくは Ａｕなどであってよい。上述のアンモニウムまたはホスホニウム塩は、コロイド用の安定剤として機能する。

【００１５】

上述の有機溶媒、例えば、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、トルエン、プロピレンカーボネート、アセトニトリル（ＡＣＮ）もしくはこれらの混合物、ならびにＴＨＦおよびH_2Oの混合物またはＡＣＮおよびH_2Oの混合物などが溶媒として機能する。ＴＨＦとアルコール、例えば、メタノール、エタノールなどとの混合物または、ＡＣＮとアルコールとの混合物を使用することもできる。電解槽中の温度は上述の範囲内であってよい。電気化学的に通常用いられる不活性電極材料、例えば、Ｐｔシートまたはグラファイトなどが、陽極および陰極として選択される。

【００１６】

上述の安定化アンモニウム塩またはホスホニウム塩による金属クラスターは有機溶媒に可溶性であり、他方、場合により支持電解質、例えば、リチウムクロライド、リチウムアセテートまたはテトラメチルアンモニウムアセテートなどを存在させて、水に容易に溶解するイオン性（カチオン、アニオン、両性）または非イオン性安定剤を用いることによって、水溶性が達成される。カチオン性安定剤として、例えば、完全にまたは部分的にエステル化されたメチルトリ（ヒドロキシエチル）アンモニウムもしくはホスホニウム塩、ならびに例えばR^1＝（$CH_2CH(OH)CH_2Cl$）、R^{2-4}＝アルキルまたはアリールなどである$R^1R^2R^3R^4N^+X^-$または$R^1R^2R^3R^4P^+X^-$の種類の化合物などを用いることができる。アニオン性安定剤には、例えばアミノ酸誘導体のアルカリ金属塩など、例えば、ナトリウムアルキルアミド－Ｎ－ヒドロキシエチルグリシネートまたはナトリウムスクシネート（コハク酸ナトリウム）などが含まれる。適当な両性安定剤には、例えば、$(CH_3)_2N^+(C_{12}H_{25})CH_2CH_2CH_2SO_3^-$、$(CH_3)_2N^+(C_{12}H_{25})(CH_2)xCO_2^-$（Ｘ＝１－３）、またはココスアミドプロピル(cocosamidopropyl)・ベタインなどが含まれる。非イオン性安定剤の群には、例えば、糖誘導体、例えばトゥーン(TWEEN)(登録商標)の群の市販の物質、変性シクロデキストリン、ポリグリコシド、オクタノイル－Ｎ－メチルグルカミド（メガ(MEGA)－８）、ヘプチルグルコピラノシド、ポリ（ビニルアルコール)ならびにポリオキシエチレンアルキルエーテル(BRIJ 35)などが含まれる。

【００１７】

本発明は、異なる寸法を有する種々の金属の第２の態様による金属コロイドの調製を提供する。金属コロイドの寸法は、陰極の還元電位に直接に影響を及ぼす電流密度を変化させることによって決定される。過電圧（これは平衡電位からの還元電位の偏差として規定される）が高ければ高い程、粒子寸法は小さくなる。

【００１８】

２種の金属（バイメタル）、３種の金属（トリメタル）または多種の金属（マルチメタル）の金属コロイドを調製するため、２種またはそれ以上の金属塩の混合物が用いられる。安定化されたコロイドの形態の合金を調製するためのもう一つの方法は、通常の溶媒の中

に金属塩ＭＸnを加えて、容易に溶解しうる金属陽極（例えば、Ａｌ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｐｄ、ＡｇまたはＡｕなどのシート）および不活性陰極（例えば、白金シートなど）を電極として用いることに存する。全体としての電気化学的プロセスは、陽極が酸化的に溶解して第２の金属塩を生成し、両金属塩が陰極において共に還元されて、２種の金属の安定化されたコロイドを生成することに存する。
金属コロイドを特徴付けるために、常套の分析的方法特に、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）および元素分析が用いられる。

【００１９】

本発明の態様例は、低コストなだけでなく、以下の利点も有している。
１）金属コロイドの簡単な単離（分離）、
２）実質上副生物が生じないこと、
３）異物質、例えば、水素化物または硼素などが混入しないこと、
４）既知の電気化学的方法によっては調製することができない金属コロイド、２種金属または多種金属コロイドが得られること、
５）電流密度（または過電圧(overpotential))を調節することによって粒子寸法を簡単に制御することができること、
６）２種の異なる金属塩を用いるか或いは、金属塩の添加と組み合わせて金属陽極の溶解（溶出）を用いるかのいずれかによる２種金属コロイドの簡単な調製、
７）安定剤を選択することによる金属コロイドの溶解性の簡単な変化（ペンタンから水までの範囲の溶解性）、
８）触媒として重要なハロゲン無含有触媒の調製。

【００２０】

１リットル当たり４ミリモルを越える金属含量を有する安定な水溶液を調製するために、本発明に従って調製された水溶性コロイドを使用できる。電気メッキおよび電鋳技術、例えば無電解メッキなどに用いられる、塩酸または硫酸によって酸性化された水溶液の調製も可能である［オー・ジェイ・マーフィー(0. J. Murphy)ら、「エレクトロケミストリー・イン・トランジション：フロム・ザ・トェンティエス・トゥー・ザ・トェンティーファースト・センチュリィー(Electrochemistry in transition: From the 20th to the 21st century)」、プレナム・プレス、ニューヨーク、１９９２年、第３９頁］。

【００２１】

基材に固定された金属クラスターを調製するため、未ドーピングのまたはドーピングされた基材または担体(キャリアー、carrier)（例えば、TiO_2など）を、水溶性コロイドのH_2O溶液によって覆い（またはコーティングし）、H_2Oを分離する。このようにして、固定された金属クラスターが簡単な方法で得られる。或いは、電解液中で基材のスラリーを生成させて、基材の存在下で電解を行ってもよい。生成する金属クラスターは、基材（例えば、石炭など)上にその場で固定される。使用することのできるその他の基材は、活性炭(active charcoal)、金属酸化物（例えば、SiO_2、Al_2O_3、ＭｇＯなど）、または不溶性有機ポリマー（例えば、ケブラー(Kevlar)(登録商標)などのポリアミド）などである。基材は一種またはそれ以上の金属によってドーピングされていてもよく、そのようなドーピング方法(dotation)は、伝統的な方法によって行っても、本明細書に記載した電気化学的方法によって行ってもよい。粒子寸法の測定は、透過型電子顕微鏡写真によると都合よく行うことができる。

【００２２】

本発明の金属コロイドを、通常の触媒担体のような不活性基材の特に表面に、担体（基材）の本体の内部に浸透させることなく、良好な接着性でコロイドの特に単分子、２分子または多分子層を担体（基材）表面に対して供給して、被覆させることができるということが見出された。

【００２３】

本発明に従って調製されたコロイドを使用して、未ドーピングのまたはドーピングされた表面上において微細に分散された形態で金属に適用し、活性の高い不均一触媒を調製する

ことができる。他方で、本発明によって調製されたコロイドを、均一系触媒として使用することもできる。本発明により調製された基材に固定された金属クラスターは、不均一系触媒としてまたは燃料電池における電極触媒として用いることができる。従って、固体ポリマーまたはガラスに吸着させたパラジウムコロイドは、無電解メッキおける触媒として機能し、不導体を金属化（金属被覆）する。本発明に従って調製された溶解性コロイドおよび基材に固定された金属クラスターのもう一つの適用分野には、特異な電子的特性を有し、量子点アレイ(quantum point array)に基づいた高度に集積された記憶媒体および新規な感受性を有する電子要素の開発における重要な刺激を与える新しい材料の開発が含まれる。

【００２４】

本発明に従って調製された未ドーピングのまたはドーピングされた基材上のコロイドは、高い活性を有する不均一系触媒である。これらは、例えば、オレフィンまたは芳香族化合物の水素化における水素化触媒などとして有用である。技術的に重要な用途には、例えば、基材に固定されたルテニウムコロイドまたは２種金属コロイド（例えば、Ｒｕ／Ｓｎなど）による、ベンゼンの部分的水素化によるシクロヘキセンの生成などがある。本発明に従って調製された基材に固定された金属クラスターは、ヘック(Heck)反応、例えば、ブロモベンゼンとスチレンとからスチルベンを生成するＰｄ-コロイドによる触媒反応などにおける触媒として使用することもできる。不均一系触媒（特に、基材に固定されたＰｔおよびＰｔ／Ｒｕクラスター）は、燃料電池における電極触媒としても有用である。本発明に従って調製された基材に固定された金属コロイドは、均一系触媒としても有用であって、これには２相系（例えば、H_2O／トルエンなど）の中での使用も含まれ、H_2Oに溶解し得るベタインによって安定化されたＰｄクラスターなどを使用することもできる。可溶性金属クラスターをポリマーに埋設して、電子的、光学的および磁気的用途のための材料を調製することも可能である。これらの複合材料を埋設するための成分としては、有機ポリマー、例えばポリ（ｐ－フェニレンビニレン）、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリシランおよびポリスチレンなど、または無機ポリマー、例えば、ゼオライト、シリケートおよび金属酸化物などがある。この技術分野において周知のゾルゲル法を用いて、金属クラスターを無定形金属酸化物材料（例えばSiO_2など）に含ませることもできる。

【００２５】

可溶性金属クラスターを電気泳動によって表面に付着させることができ、例えばＨＯＰＧ（highly oriented pyrolytic graphite、高度に配向された熱分解グラファイト）上にＰｄを付着させたもののように、光学および電子的技術における用途の新しい材料を提供することもできる。

【００２６】

金属コロイドを特徴付けるために、常套の分析方法、特に、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）および元素分析が用いられる。分析のための実施可能な別の方法には、安定化保護殻(stabilizing protective shell)を精度をもって特徴付けすることができるＴＥＭ／ＳＴＭ（走査型トンネル顕微鏡）による比較検討が含まれる。

以下の実施例は、新しい方法を詳細に説明するものであり、その方法について何ら限定するものではない。

【００２７】

【実施例】

実施例１

ＴＨＦ中０.１Ｍの臭化テトラオクチルアンモニウム９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セル（電解槽）に加える。約３㎜の距離で離れた２枚の純パラジウム（２×２.５cm^2の幾何学的電極面積、１㎜の厚さ）を電極として使用する。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。マグネチックスターラーにより激しく撹拌しながら、５mAの電流をパラジウム電極間で流し、この電流を２０分間で１７mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを１６℃に維持する。電解の過程において、電解液は暗黒色となる。６４０Ｃの電荷を流した後に、電解を停止して電解液を１

５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、パラジウムにより２電子が吸収され、９０％のアノード効率に対応して３００mgのPdが陽極溶解している。酸素を含まない水３０mlを電解液に加え、激しく振盪すると茶～灰色の析出物が生成する。これを２４時間放置し、その清澄な上澄みをサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で２０分乾燥すると、Ｘ線回折により非結晶であると判る灰～茶色の粉末４１１mg（溶解Pd基準で９９％の収率）が得られる。この粉末は、ＴＨＦ、アセトン、トルエン、ＤＭＦに容易に溶解するが、水、ジエチルエーテル、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：　Pd：７２.８０％、　Ｃ：１９.１３％、　Ｈ：３.２７％、Ｎ：０.６０％、　Ｂr：３.９８％

【００２８】

元素分析ならびにマススペクトルおよびＮＭＲスペクトルは、$(オクチル)_4$ＮＢrの存在を示し、これはコロイド粉末の成分であり、固体状態であるパラジウム粒子の凝集を効果的に防止し、従って、粉末は何カ月も十分に再分散可能なままである。

マススペクトル：ｍ／ｚ＝３５３（トリオクチルアミン）

透過型電子顕微鏡写真により、直径が全て２nm以下であり、球状の幾何学的構造を有するコロイドの狭い寸法分布であることが示される。ＴＨＦ／ペンタン（１／１）またはＴＨＦ／ジエチルエーテル（１／１）の混合電解液における電解は殆ど同様に進行する。－３５℃にて、あるいはＴＨＦ還流下で実施される電解によっても同じ結果が得られる。

【００２９】

実施例２

ＴＨＦ／ＡＣＮ（４／１）中０.０５Ｍの臭化テトラオクチルアンモニウム９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。約３mmの距離で離れた２枚の純パラジウム（２×２.５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。超音波作用の下、５mAの電流をパラジウム電極間で流し、この電流を２０分間で１５mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを１６℃に維持する。電解の過程において、電解液は暗黒色となる。３２０Ｃの電荷を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、パラジウムにより２電子が吸収され、９３％の電流効率に対応して１５５mgのPdが陽極溶解している。酸素を含まない水２０mlを電解液に加え、激しく振盪すると茶～灰色の析出物が生成する。これを２４時間放置し、その清澄な上澄みをサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で２０分乾燥すると、灰～茶色の粉末２０７mg（溶解Pd基準で９９％の収率）が得られる。この粉末は、ＴＨＦ、アセトン、トルエン、ＤＭＦに容易に溶解するが、水、ジエチルエーテル、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：　Pd：７５.１１％、　Ｃ：１１.３４％、　Ｈ：１.５８％、Ｎ：２.５７％、　Ｂr：３.３１％

マススペクトル：ｍ／ｚ＝３５３（トリオクチルアミン）、４１（ＡＣＮ）

透過型電子顕微鏡写真によれば、直径が全て２nm以下であり、球状の幾何学的構造を有するコロイドの狭い寸法分布が示される。

【００３０】

実施例３

ＴＨＦ／ＡＣＮ（４／１）中０.０５Ｍの臭化テトラオクチルアンモニウム９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。約３mmの距離で離れた２枚の純パラジウム（２×２.５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。超音波作用の下、３mAの電流をパラジウム電極間で流し、この電流を２０分間で５mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを１６℃に維持する。電解の過程において、電解液は暗黒色となる。３２０Ｃの電荷を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、パラジウムにより２電子が吸収され、８８％の電流効率に対応して１４５mgのPdが陽極溶解している。酸素を含まない水２０mlを電解液に加え、激しく振盪す

ると茶～灰色の析出物が生成する。これを２４時間放置し、その清澄な上澄みをサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で２０分乾燥すると、灰～茶色の粉末１８０mg（溶解Pd基準で９９％の収率）が得られる。この粉末は、ＴＨＦ、アセトン、トルエン、ＤＭＦに容易に溶解するが、水、ジエチルエーテル、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：Ｐｄ　７４％

マススペクトル：ｍ／ｚ＝３５３（トリオクチルアミン）、４１（ＡＣＮ）

透過型電子顕微鏡写真によれば、直径が全て６nm以下（最大直径４～６nm）であり、球状の幾何学的構造を有するコロイドの狭い寸法分布を示す。

【００３１】

実施例４

ＴＨＦ／ＡＣＮ（４／１）中０.０５Ｍの臭化テトラオクチルアンモニウム９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。約３mmの距離で離れた２枚の純パラジウム（２×２.５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。超音波作用の下、１mAの電流をパラジウム電極間で流し、この電流を２０分間で２mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを１６℃に維持する。電解の過程において、電解液は暗黒色となる。３２０Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、パラジウムにより２電子が吸収され、８５％の電流効率に対応して１４０mgのPdが陽極溶解している。酸素を含まない水２０mlを電解液に加え、激しく振盪すると茶～灰色の析出物が生成する。これを２４時間放置し、その清澄な上澄みをサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で２０分乾燥すると、灰～茶色の粉末１７５mg（溶解Pd基準で９９％の収率）が得られる。この粉末は、ＴＨＦ、アセトン、トルエン、ＤＭＦに容易に溶解するが、水、ジエチルエーテル、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：Ｐｄ　７４％

マススペクトル：ｍ／ｚ＝３５３（トリオクチルアミン）、４１（ＡＣＮ）

透過型電子顕微鏡写真によれば、直径が全て１２nm以下であり、球状のコロイドに加えて角を有するものも含むコロイドの狭い寸法分布を示す。$(Me)_2$(ドデシル)$_2$ＮＢｒまたは$(Me)_2$(オクチル)$_2$ＮＢｒを支持電解質として使用する場合、実施例１～４の実験の過程はほぼ同様である。（Meはメチル基、ドデシルはドデシル基、オクチルはオクチル基を意味する。）

【００３２】

実施例５

ＡＣＮ中０.０５Ｍの臭化テトラオクチルアンモニウム９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セル（電解槽）に加える。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。約３mmの距離で離れた２枚の純パラジウム（２×２.５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。超音波の作用の下、５mAの電流をパラジウム電極間で流し、この電流を２０分間で２０mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを１６℃に維持する。電解の過程において、電解液は暗黒色となる。３２０Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、パラジウムにより２電子が吸収され、９５％の電流効率に対応して１５６mgのPdが陽極溶解している。電解液を２４時間放置すると、この間に茶～灰色ないし黒色の析出物が沈殿し、その清澄な上澄みをサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で２０分乾燥すると、灰～黒色の粉末２０５mg（溶解Pd基準で９９％の収率）が得られる。この粉末は、ＴＨＦ、アセトン、トルエン、ＤＭＦに容易に溶解するが、水、ジエチルエーテル、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：Ｐｄ　７４％

マススペクトル：ｍ／ｚ＝３５３（トリオクチルアミン）、４１（ＡＣＮ）

透過型電子顕微鏡写真によれば、直径が全て６nm以下（最大直径４～６nm）であり、球状

の幾何学的構造を有するコロイドの狭い寸法分布を示す。

【００３３】

実施例６

ＴＨＦ中０．０１２５Ｍの臭化テトラオクチルアンモニウム９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。全ての操作は不活性ガス雰囲気下で実施する必要がある。約３mmの距離で離れた２枚の純パラジウム（２×２．５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。超音波の作用の下、２mAの電流をパラジウム電極間で流し、この電流を２０分間で９mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを１６℃に維持する。電解の過程において、電解液は暗黒色となる。１６０Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、パラジウムにより２電子が吸収され、９０％の電流効率に対応して７５mgのＰdが陽極溶解している。酸素を含まない水２０mlを電解液に加えると、激しく振盪すると茶～灰色の析出物が生成する。この電解液を２４時間放置し、その清澄な上澄みをサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で２０分乾燥すると、灰～黒色の粉末１０２mgが得られる（溶解Ｐd基準で９９％の収率）。この粉末は、ＴＨＦ、アセトン、トルエン、ＤＭＦに容易に溶解するが、水、ジエチルエーテル、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：Ｐd　７４％

マススペクトル：ｍ／ｚ＝３５３（トリオクチルアミン）

透過型電子顕微鏡写真によれば、２～５０nmの範囲にある非常に広い寸法分布のコロイドであることが判る。

【００３４】

実施例７

プロピレンカーボネート中０．１Ｍの臭化テトラオクチルアンモニウム９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。約３mmの距離で離れた２枚の純パラジウム（２×２．５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。超音波作用の下、５mAの電流をパラジウム電極間で流し、この電流を２０分間で１７mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを１６℃に維持する。電解の過程において、電解液は暗黒色となる。６４０Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、パラジウムにより２電子が吸収され、８５％の電流効率に対応して２８３mgのＰdが陽極溶解している。ジエチルエーテル３０mlを電解液に加え、激しく振盪すると茶～灰色の析出物が生成する。これを２４時間放置し、その清澄な上澄みをサイホン除去する。次に、析出物を５mlのジエチルエーテルおよび５mlのペンタンにより次々に洗浄する。高真空下で４時間乾燥すると、灰～黒色の粉末３４６mg（溶解Ｐd基準で９３％の収率）が得られる。この粉末は、ＴＨＦ、アセトン、トルエン、ＤＭＦに容易に溶解するが、水、ジエチルエーテル、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：Ｐd　７６％

透過型電子顕微鏡写真によれば、直径が全て６nm未満であり、球状の幾何学的構造を有するコロイドの狭い寸法分布を示す。

【００３５】

実施例８

ＴＨＦ中０．０３Ｍの臭化テトラオクチルアンモニウム９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。この溶液に、３ｇの３－（ジメチルドデシルアンモニオ）プロパンスルホネート（９ミリモル）を懸濁させる。約３mmの距離で離れた２枚の純パラジウム（２×２．５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。超音波作用の下、５mAの電流をパラジウム電極間で流し、この電流を２０分間で１３mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを２８℃に維持する。この間、電解液は暗黒色となる。４００Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、パラジウムにより２電子が吸収され、９２％の電流効率に対応して１９０mgの

Pdが陽極溶解している。２４時間以内に灰～黒色の析出物が生成する。僅かに赤く着色した上澄みを保護ガスの下で押し出して除去し、析出物を１０mlのＴＨＦ（３０℃にて温度調節）により２回洗浄する。オイルポンプによる真空下で２０分間乾燥すると、灰～黒色の粉末３０４mg（溶解Pd基準で８８％の収率）が得られる。この粉末は、水およびエタノールに容易に溶解するが、ジエチルエーテル、アセトニトリル、ＴＨＦ、ＤＭＦおよびペンタンには非溶解性である。
元素分析結果：Ｐｄ　５０％
透過型電子顕微鏡写真によれば、直径が全て１６nm未満であり、球状の幾何学的構造を有するコロイドの狭い寸法分布であることが判る。
【００３６】
実施例９
ＴＨＦ中０.１Ｍの臭化テトラオクチルアンモニウム９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。約３mmの距離で離れた２枚の純パラジウム（２×２.５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。マグネチックスターラーにより激しく撹拌して、５mAの電流をパラジウム電極間で流し、この電流を２０分間で１２mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを２８℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。６４０Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、パラジウムにより２電子が吸収され、８３％の電流効率に対応して２７５mgのPdが陽極溶解している。酸素を含まない水１０mlを電解液に加えて激しく振盪すると、茶～灰色の析出物が生成する。この電解液を２４時間放置し、清澄な上澄み液をサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で２０分間乾燥すると、灰～黒色の粉末３７５mg（溶解Pd基準で９９％の収率）が得られる。この粉末は、ＴＨＦおよびトルエンに容易に溶解するが、水、ジエチルエーテル、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。
元素分析結果：　Pd：７２.５８％、　Ｃ：９.８７％、　Ｈ：２.０２％、　Ｎ：０.７５％、　Ｂｒ：１１.１２％
マススペクトル：ｍ／ｚ＝５２１（トリドデシルアミン）
透過型電子顕微鏡写真によれば、直径が全て４nm未満であり、球状の幾何学的構造を有するコロイドの狭い寸法分布であることが判る。
【００３７】
実施例１０
ＴＨＦ中０.１Ｍの臭化テトラブチルアンモニウム９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。約３mmの距離で離れた２枚の純パラジウム（２×２.５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。マグネチックスターラーにより激しく撹拌して、５mAの電流をパラジウム電極間で流し、この電流を２０分間で１２mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを２８℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。６４０Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、パラジウムにより２電子が吸収され、９３％の電流効率に対応して３０８mgのPdが陽極溶解している。酸素を含まない水１０mlを電解液に加えて激しく振盪すると、茶～灰色の析出物が生成する。この電解液を２４時間放置し、清澄な上澄み液をサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で２０分間乾燥すると、灰～黒色の粉末３５０mg（溶解Pd基準で９９％の収率）が得られる。この粉末は、ＤＭＦに容易に溶解するが、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。
元素分析結果：　Pd：８６.４６％、　Ｃ：８.９８％、　Ｈ：１.６８％、　Ｎ：０.７６％、　Ｂｒ：２.０６％
マススペクトル：ｍ／ｚ＝２４２（テトラブチルアンモニウム）、１８５（トリブチルアミン）

透過型電子顕微鏡写真によれば、直径が全て４nm未満であり、球状の幾何学的構造を有するコロイドの狭い寸法分布であることが示される。
NBu_4Cl（Bu＝ブチル基）、NBu_4IおよびPBu_4Clを安定剤として使用する電解は、同じように進行する。

【００３８】

実施例１１

ＴＨＦ中０.１Ｍの臭化テトラオクチルアンモニウム９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。この溶液に、２.８ｇの絶乾状態のモルタル－粉砕活性炭を懸濁させる。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。約３mmの距離で離れた２枚の純パラジウムのシート（２×２.５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。超音波の作用の下、５mAの電流をパラジウム電極間で流し、この電流を２０分間で１５mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを１６℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。３２０Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、パラジウムにより２電子が吸収され、９３％の電流効率に対応して１５５mgのPdが陽極溶解している。その後の処理には、４０mlのエタノールの添加および激しい撹拌が含まれる。Ｄ４フリットによる濾過ならびにその後の１０mlのエタノールでの２回の洗浄およびオイルポンプによる真空下での乾燥により、灰～黒色の粉末２.９ｇが得られる。このようにして得られる触媒は、５.５％のPdを含んで成る。透過型電子顕微鏡写真によれば、活性炭上に吸着された２nmの範囲のPdのコロイドの狭い寸法分布であることが判る。

【００３９】

実施例１２

ＴＨＦ中０.１Ｍの臭化テトラオクチルアンモニウム９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。金属コロイドは空気および湿気（水分）に非常に敏感であるので、溶媒が水および酸素を含まないように特に注意する必要がある。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。約３mmの距離で離れた２枚の純ニッケルのシート（２×２.５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。超音波の作用の下、５mAの電流をNi電極間で流し、この電流を２０分間で１５mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを１６℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。３２０Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、ニッケルにより２電子が吸収され、９６％の電流効率に対応して８９mgのNiが陽極溶解している。オイルポンプによる真空下で溶媒を蒸発させると、５ｇの黒色の粘稠物が得られる。３０mlのエーテル／エタノール（９／１）混合物を加え、激しく振盪すると、灰～黒色の析出物が生成する。これを２４時間放置し、清澄な上澄み液をサイホン除去する。１０mlのペンタンにより洗浄し、オイルポンプによる真空下で２０分間乾燥すると、灰～黒色の粉末１７８mg（溶解Ni基準で８０％の収率）が得られ、これはＸ線回折によれば非結晶性である。この粉末は、ＴＨＦおよびトルエンに容易に溶解するが、ジエチルエーテル、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。このコロイドは空気および水分に非常に敏感である。
元素分析結果：Ni　４０.０５％
透過型電子顕微鏡写真によれば、直径が全て１０nm未満であり、球状の幾何学的構造を有するコロイドの狭い寸法分布であることが判る。

【００４０】

実施例１３

ＴＨＦ中０.１Ｍの臭化テトラオクチルアンモニウム９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。金属コロイドは空気および湿気に非常に敏感であるので、溶媒が水および酸素を含まないように特に注意する必要がある。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。約３mmの距離で離れた２枚の純コバルトのシート（２×２.５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。超音波の作用の下、５mAの電流をCo電極間で流し、この電流を２０分間で１５mAに増

やす。ジャケット冷却により、電解セルを１６℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。３２０Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、コバルトにより２電子が吸収され、９６％の電流効率に対応して８９mgのCoが陽極溶解している。オイルポンプによる真空下で溶媒を蒸発させると、５ｇの黒色の粘稠物が得られる。３０mlのエーテル／エタノール（９／１）混合物を加え、激しく振盪すると、灰～黒色の析出物が生成する。これを２４時間放置し、清澄な上澄み液をサイホン除去する。１０mlのペンタンにより洗浄し、オイルポンプによる真空下で２０分間乾燥すると、灰～黒色の粉末１７８mg（溶解Co基準で８０％の収率）が得られ、これはＸ線回折によれば非結晶性である。この粉末は、ＴＨＦおよびトルエンに容易に溶解するが、ジエチルエーテル、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。このコロイドは空気および水分に非常に敏感である。

元素分析結果：Co　３９.２３％

透過型電子顕微鏡写真によれば、直径が全て3nm未満であり、球状の幾何学的構造を有するコロイドの狭い寸法分布であることが判る。

【００４１】

実施例１４

ＴＨＦ中０.１Ｍの臭化テトラオクチルアンモニウム９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。金属コロイドは空気および湿気に非常に敏感であるので、溶媒が水および酸素を含まないように特に注意する必要がある。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。約３mmの距離で離れた２枚の電気銅のシート（２×２.５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。超音波の作用の下、５mAの電流を銅電極間で流し、この電流を２０分間で１５mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを１６℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。６４０Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、銅により１電子が吸収され、９６％の電流効率に対応して３３６mgのCuが陽極溶解している。オイルポンプによる真空下で溶媒を蒸発させると、５.２ｇの黒色の粘稠物が得られる。このコロイドは空気および水分に非常に敏感である。このようにして得られたコロイドはＴＨＦ中において再分散性である。溶液を非常に希釈すると、微細な結晶のようなCu粉末が析出し、これはＸ線回折によれば非結晶性である。

コロイドの元素分析結果：Cu　６.４％

粉末の元素分析結果：Cu　９８％

透過型電子顕微鏡写真によれば、直径が全て１０nm未満であり、球状の幾何学的構造を有するコロイドの狭い寸法分布であることが判る。

【００４２】

実施例１５

ＴＨＦ中０.１Ｍの臭化トリブチルヘキサデシルホスホニウム９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。約３mmの距離で離れた２枚の純金のシート（２×２.５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。超音波の作用の下、５mAの電流を金電極間で流し、この電流を２０分間で１５mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを１６℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗赤ないし黒色となる。６４０Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、金により電子が吸収され、９６％の電流効率に対応して１３００mgのＡｕが陽極溶解している。オイルポンプによる真空下で溶媒を蒸発させると、６.２ｇの黒色の粘稠物が得られる。このコロイドは空気および水分に敏感である。このようにして得られたコロイドはＴＨＦ中において再分散性である。溶液を非常に希釈すると、ナノメーターオーダーで結晶のようなＡｕ粉末が析出し、これはＸ線回折によれば無定型である。

コロイドの元素分析結果：Au　２０％

粉末の元素分析結果：Au　９７％

透過型電子顕微鏡写真によれば、直径が全て１２nm未満であり、球状の幾何学的構造を有

するコロイドの狭い寸法分布であることが判る。

【００４３】

実施例１６

ＴＨＦ／ＡＣＮ（４／１）中０．１Ｍの臭化テトラオクチルアンモニウム９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。金属コロイドは空気および湿気に非常に敏感であるので、溶媒が水および酸素を含まないように特に注意する必要がある。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。約３mmの距離で離れた２枚の純ニッケル（２×２．５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。超音波の作用下、５mAの電流をニッケル電極間で流し、この電流を２０分間で１５mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを１６℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。３２０Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、ニッケルにより２電子が吸収され、９６％の電流効率に対応して８９mgのＮｉが陽極溶解している。オイルポンプによる真空下で溶媒を蒸発させると５ｇの粘稠物が得られる。エーテル／エタノール混合物（９／１）を３０ml加えて激しく振盪すると、灰～黒色の析出物が生成する。これを２４時間放置し、清澄な上澄み液をサイホン除去する。１０mlのペンタンにより洗浄し、オイルポンプによる真空下で２０分乾燥すると、灰～黒色の粉末１７８mg（溶解Ｎｉ基準で８０％の収率）が得られる。この粉末は、ＴＨＦおよびトルエンに容易に溶解するが、ジエチルエーテル、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。コロイドは空気および湿気に非常に敏感である。

元素分析結果：　Ｎｉ：３６．４６％、　Ｃ：２８．２９％、　Ｈ：４．０１％、Ｎ：１３．２２％、　Ｂｒ：２．７２％

透過型電子顕微鏡写真によれば、直径が全て６nm以下であり、球状の幾何学的構造を有するコロイドの狭い寸法分布であることが判る。

【００４４】

実施例１７

ＡＣＮ中０．２Ｍの臭化テトラブチルアンモニウム６０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。約３mmの距離で離れた２枚の純白金のシート（２×２．５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。超音波の作用の下、３０mAの電流を白金電極間で流し、この電流を２０分間で１００mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを３０℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。３２００Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、白金により２電子が吸収され、１０％の電流効率に対応して３３０mgのＰｄが陽極溶解している。酸素を含まない水３０mlを加えて激しく振盪すると、灰～黒色の析出物が生成する。これを２４時間放置し、清澄な上澄み液をサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で乾燥すると、灰～黒色の粉末４１０mgが得られ、これはＸ線回折によると非結晶性である。この粉末は、ＡＣＮおよびＤＭＦに容易に溶解するが、ＴＨＦ、ジエチルエーテル、ペンタン、水およびトルエンには非溶解性である。

元素分析結果：Ｐｔ　８０％

透過型電子顕微鏡写真によれば、２nm以下の寸法範囲のＰｔコロイドの狭い寸法分布であることが判る。

【００４５】

実施例１８

ＡＣＮ中０．２Ｍの塩化テトラブチルアンモニウム６０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。約３mmの距離で離れた２枚の純ロジウムのシート（２×２．５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。超音波の作用の下、２０mAの電流をロジウム電極間で流し、この電流を２０分間で７５mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを３０℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。８００Ｃの電

気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、ロジウムにより１電子が吸収され、２５％の電流効率に対応して２０７mgのRhが陽極溶解している。酸素を含まない水３０mlを加えて激しく振盪すると、灰～黒色の析出物が生成する。これを２４時間放置し、清澄な上澄み液をサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で乾燥すると、灰～黒色の粉末２９００mgが得られ、これはＸ線回折によると非結晶性である。この粉末は、ＡＣＮおよびＤＭＦに非常に容易に溶解するが、ＴＨＦ、ジエチルエーテル、ペンタン、水およびトルエンには非溶解性である。

元素分析結果：Rh　７０％

透過型電子顕微鏡写真によれば、2nm以下の寸法範囲のRhコロイドの狭い寸法分布であることが判る。

【００４６】

実施例１９

ＤＭＥ中０.２Ｍのテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート６０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。約３mmの距離で離れた２枚の純ロジウムのシート（２×２.５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。超音波の作用の下、３０mAの電流をロジウム電極間で流し、この電流を２０分間で１００mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを３０℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。８００Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、ロジウムにより１電子が吸収され、２５％の電流効率に対応して２０７mgのRhが陽極溶解している。酸素を含まない水３０mlを加えて激しく振盪すると、灰～黒色の析出物が生成する。これを２４時間放置し、清澄な上澄み液をサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で乾燥すると、灰～黒色の粉末２５８mgが得られ、これはＸ線回折によると非結晶性である。この粉末は、ＡＣＮおよびＤＭＦに非常に容易に溶解するが、ＴＨＦ、ジエチルエーテル、ペンタン、水およびトルエンには非溶解性である。

元素分析結果：Rh　８０％

透過型電子顕微鏡写真によれば、2nm以下の寸法範囲のRhコロイドの狭い寸法分布であることが判る。

【００４７】

実施例２０

ＤＭＥ中０.２Ｍのテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート６０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。約３mmの距離で離れた２枚の純白金のシート（２×２.５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。超音波の作用の下、３０mAの電流を白金電極間で流し、この電流を２０分間で１００mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを３０℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。１００Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、白金により２電子が吸収され、３０％の電流効率に対応して３３０mgのPtが陽極溶解している。酸素を含まない水３０mlを加えて激しく振盪すると、灰～黒色の析出物が生成する。これを２４時間放置し、清澄な上澄み液をサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で乾燥すると、灰～黒色の粉末４１０mgが得られ、これはＸ線回折によると非結晶性である。この粉末は、ＡＣＮおよびＤＭＦに非常に容易に溶解するが、ＴＨＦ、ジエチルエーテル、ペンタン、水およびトルエンには非溶解性である。

元素分析結果：Pt　８０％

透過型電子顕微鏡写真によれば、2nm以下の寸法範囲のPtコロイドの狭い寸法分布であることが判る。

【００４８】

実施例２１

ＴＨＦ／ＡＣＮ（４／１）中０.１Ｍのテトラオクチルアンモニウムブロミド９０mlを、

電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。金属コロイドは空気および湿気に対して非常に敏感であるので、溶媒が酸素および水を含まないように特に注意する必要がある。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。約３mmの距離で離れた２枚の純ニッケルのシート（２×２．５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。超音波の作用の下、６mAの電流をニッケル電極間で流す。ジャケット冷却により、電解セルを１６℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。３２０Cの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、ニッケルにより２電子が吸収され、９６％の電流効率に対応して８９mgのNiが陽極溶解している。オイルポンプによる真空の下で溶媒を蒸発させると、５ｇの黒色の粘稠物が得られる。エーテル／エタノール混合物（９／１）３０mlを加えて激しく振盪すると、灰～黒色の析出物が生成する。これを２４時間放置し、清澄な上澄み液をサイホン除去する。１０mlのペンタンにより洗浄し、オイルポンプによる真空下で２０分乾燥すると、灰～黒色の粉末１７８mg（溶解Ni基準で８０％の収率）が得られる。この粉末は、ＴＨＦおよびトルエンに容易に溶解するが、ジエチルエーテル、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。このコロイドは空気および水分に対して非常に敏感である。

元素分析結果：Ni　６０％

透過型電子顕微鏡写真によれば、全てが直径３０nm未満であり、球状または多面体の幾何学的構造を有するコロイドの広い寸法分布であることが判る。このコロイド粒子は、より低い電流密度を使用した実施例１６の場合より相当大きい（実施例２～４：Pd参照）。

【００４９】

実施例２２

ＴＨＦ中０．１Mのテトラオクチルアンモニウムブロミド９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。約３mmの距離で離れた２枚の純銀のシート（２×２．５cm^2の幾何学的電極面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。超音波の作用の下、５mAの電流を銀電極間で流し、この電流を２０分間で１５mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを１６℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。６４０Cの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、銀により電子が吸収され、９６％の電流効率に対応して７１２mgのＡｇが陽極溶解している。オイルポンプによる真空下で溶媒を蒸発させると、７００mgの黒色の粘稠物が後に残る。このコロイドは空気および湿気に対して敏感である。このようにして得られる微細結晶状の粉末はＴＨＦ中にて再分散性でない。

元素分析結果：Ａｇ　９３％

透過型電子顕微鏡写真によれば、全てが直径１２nm以下であり、球状または六角形の幾何学的構造を有するコロイドの狭い寸法分布であることが判る。

【００５０】

実施例２３

Pd／Niの２成分金属コロイドの調製のための実験記録

ＴＨＦ中０．１Mのテトラオクチルアンモニウムブロミド８０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。純白金のシート（５×５cm^2の幾何学的電極表面積）をカソードとして使用する。カソードから４mmの距離で横並びに配置された純ニッケルの電極および純パラジウムの電極（２．５×５cm^2の幾何学的電極面積）をアノードとして使用する。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴン）下で実施する必要がある；全ての溶媒は完全に乾燥し、新たに蒸留する必要がある。３０℃の温度において超音波の作用の下、二重の電源装置により、３０mAの電流をニッケルと白金との間およびパラジウムと白金との間で流し、双方の電流を独立してコントロールする。電解の過程にて、電解液は暗褐色～黒色となる。合わせて１Ａｈを流した後に、電解を停止する。この間、３５０mgのニッケル（＝６５％の電流効率）および６００mgのパラジウム（＝６１％の電流効率）が溶解している。溶媒を蒸発させ、粘稠性の残渣を良好なオイルポンプの真空下で乾燥する。この

ようにして得られる黒色の残渣を初めに５０mlのペンタンで洗浄し、その後、４０mlのエタノール／ペンタン混合物（１.５／１０）により５回洗浄する。オイルポンプの真空の下で乾燥した後、１.１ｇの灰～黒色粉末が得られる。この粉末はＴＨＦおよびアセトンに容易に溶解し、トルエンおよびエタノールには溶解性が小さく、エーテル、ペンタン、アセトニトリルおよび水には非溶解性である。このようにして得られるＴＨＦコロイドは何カ月も安定である。

透過型電子顕微鏡写真写真によれば、十分に離れた球形のコロイドが０.５～４nmの寸法範囲であることが判る。エネルギー分散Ｘ線（ＥＤＸ）スポット分析は、大部分のコロイド粒子が双方の金属を含むことを示す。元素分析試験ではＰd／Ｎi比が４２／１８であることを示す。

【００５１】

実施例２４

Ｐd／Ｎiの２成分金属コロイドの調製のための実験記録

ＴＨＦ中０.１Ｍのテトラオクチルアンモニウムブロミド８０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。純白金のシート（５×５cm^2の幾何学的電極表面積）をカソードとして使用する。カソードから４mmの距離で横並びに配置された純ニッケルの電極および純パラジウムの電極（２.５×５cm^2の幾何学的電極面積）をアノードとして使用する。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴン）下で実施する必要がある；全ての溶媒は完全に乾燥し、新たに蒸留する必要がある。３０℃の温度において超音波の作用の下、二重の電源装置により、３０mAの電流をニッケルと白金との間および５mAの電流をパラジウムと白金との間で流し、双方の電流を独立してコントロールする。電解の過程にて、電解液は暗褐色～黒色となる。合わせて１Ａｈを流した後に、電解を停止する。この間、６７０mgのニッケル（＝８０％の電流効率）および２９０mgのパラジウム（＝９０％の電流効率）が溶解している。Ｐd／Ｎi比が５／２５である合金からできたアノードを使用した場合も、同様の物質が観察される。溶媒を蒸発させ、粘稠性の残渣を良好なオイルポンプの真空下で乾燥する。このようにして得られる黒色の残渣をまず５０mlのペンタンで洗浄し、その後、４０mlのエタノール／ペンタン混合物（１.５／１０）により５回洗浄する。オイルポンプによる真空下で乾燥した後、灰～黒色粉末１.１ｇが得られる。この粉末はＴＨＦおよびアセトンに非常に容易に溶解し、トルエンおよびエタノールには溶解性が小さく、エーテル、ペンタン、アセトニトリルおよび水には非溶解性である。このようにして得られるＴＨＦコロイドは何カ月も安定である。透過型電子顕微鏡写真写真によれば、十分に離れた球形のコロイドが０.５～４nmの寸法範囲であることが判る。ＥＤＸスポット分析は、大部分のコロイド粒子が双方の金属を含むことを示す。元素分析試験ではＰd／Ｎi比が５／２５であることを示す。これを実施例２３の結果と比較すると、コロイド組成物は２つの金属アノードを通る電流によってコントロールし得ることがわかる。

【００５２】

実施例２５

トルエン中０.１Ｍのテトラオクチルアンモニウムブロミド９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。約３mmの距離で離れた２枚の純パラジウムのシート（２×２.５cm^2の幾何学的電極表面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。マグネチックスターラーを用いた激しい撹拌によって、または超音波を用いることによって、５mAの電流をパラジウム電極間で流し、この電流を１０分間で１７mAに増やす。ジャケット加熱により、電解セルを６０～１３０℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。６４０Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、９０％の陽極効率に対応して３００mgのパラジウムが陽極溶解している。オイルポンプによる真空下で溶媒を蒸発させると、黒色の固体４.４ｇが後に残る。これを４０～５０mlのエタノール／ペンタン混合物（３／７）で３回洗浄すると、灰～黒色の粉末３６０mgが得られ、これはＸ線回折によると非結晶である。この粉末はＴＨＦ、アセトンおよびトルエンに容易に溶解するが、水、ジエチルエーテルおよびペンタンには非溶解性で

ある。
元素分析結果：Ｐｄ　７２．５％；残部の２７．５％は、コロイド安定剤として粒子を保護するテトラオクチルアンモニウムブロミドから成る。
透過型電子顕微鏡写真によれば、全てが直径５nm以下であり、球状の幾何学的構造を有するコロイドの狭い寸法分布であることが判る。
【００５３】
実施例２６
ＴＨＦ中０．１Ｍのテトラオクタデシルアンモニウムブロミド９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。電解容器が６０℃の温度に維持される場合、塩は完全に溶解する。約３mmの距離で離れた２枚の純パラジウムのシート（２×２．５cm^2の幾何学的電極表面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。マグネチックスターラーを用いた激しい撹拌によって、または超音波を用いることによって、５mAの電流をパラジウム電極間で流し、この電流を１０分間で１７mAに増やす。ジャケット加熱により、電解セルを６０℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。６４０Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、パラジウムにより２電子が吸収され、９０％の陽極効率に対応して３００mgのパラジウムが陽極溶解している。オイルポンプによる真空の下で溶媒を蒸発させると、黒色の固体９．５ｇが後に残る。これは、エタノール／水混合物（６／１）３０mlが加えられたトルエン６０ml中に溶解する。激しく振盪した後、褐～灰色の析出物が生成する。これを２４時間放置し、清澄な上澄み液をサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で２０分間乾燥すると、灰～黒色の粉末５００mg（溶解パラジウム基準で９５％の収率）が得られ、これはＸ線回折によると非結晶性である。この粉末はペンタンおよびトルエンには容易に溶解し、ＴＨＦには溶解しにくく、水およびアセトンには非溶解性である。
元素分析結果：Ｐｄ　５８．８％；残部の４１．２％は、コロイド安定剤として粒子を保護するテトラオクタデシルアンモニウムブロミドから成る。
透過型電子顕微鏡写真によれば、全てが直径６nm以下であり、球状の幾何学的構造を有するコロイドの狭い寸法分布であることが判る。コロイド粉末の溶解性は使用された保護コロイドに左右され、水溶性からペンタン溶解性までの範囲で選択して調節することができる。
【００５４】
【表１】

使用した保護コロイド	コロイド粉末の溶解性	実施例番号
(ジメチルドデシルアンモニオー)プロパンスルホネート	水 ＞ エタノール	8
テトラブチルアンモニウムブロミド	DMF ≫ THF	10
テトラブチルアンモニウムブロミド	THF ＞ トルエン	1
テトラドデシルアンモニウムブロミド	トルエン ＞ THF	9
テトラオクタデシルアンモニウムブロミド	ペンタン ＞ トルエン ≫ THF	26

【００５５】
実施例２７
ＴＨＦ中０．１Ｍのテトラオクチルアンモニウム過塩素酸塩９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。約３mmの距離で離れた２枚の純パラジウムのシート（２×２

.５cm^{2}の幾何学的電極表面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。激しい撹拌によって、または超音波を使って、５mAの電流をパラジウム電極間で流し、この電流を２０分間で１７mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを１６℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となり、褐色～灰色の粉末が析出する。６４０Cの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、９０％の陽極効率に対応して３００mgのパラジウムが陽極溶解している。析出物を２４時間放置し、褐色の上澄み液をサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で２０分間乾燥した後、灰～黒色の固体３２０mgが得られ、これは、透過型電子顕微鏡写真によると８nm以下の寸法の凝集したPd粒子から成る。元素分析結果から、９２％のPd含量が示される（残りはテトラオクチルアンモニウム過塩素酸塩）。このように得られた粉末は、ＴＨＦまたはその他の溶媒には完全には溶解性でないが、これは安定剤によってコロイド粒子があまり湿めらされていないことを示す。同様の結果が、BF_4^-のような他の大きい非配位アニオンでも得られる。例えばハロゲン化物のような配位アニオンは、コロイドの安定化、従って再分散性にも極めて重要である。

【００５６】

実施例２８

キラル保護殻を有するコロイドの調製－第４級Ｎ原子のキラリティ

ＴＨＦ中０.１Ｍのブチルベンジルオクチルドデシルアンモニウムブロミド９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。約３mmの距離で離れた２枚の純パラジウムのシート（２×２.５cm^{2}の幾何学的電極表面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。マグネチックスターラーを用いた激しい撹拌によって、または超音波を使って、５mAの電流をパラジウム電極間で流し、この電流を１０分間で１７mAに増やす。ジャケット加熱により、電解セルを３０℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。６４０Cの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、９０％の陽極効率に対応して３００mgのパラジウムが陽極溶解している。酸素を含まない水２５mlを加えると、褐色～灰色析出物が生じる。これを２４時間放置し、清澄な上澄み液をサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で乾燥した後、灰～黒色の固体３５０mgが得られる。この固体は、ＴＨＦおよびトルエンには容易に溶解し、水およびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：Pd　７２％；残部の２８％は、コロイド安定剤として粒子を保護するブチルベンジルオクチルドデシルアンモニウムブロミドから成る。

透過型電子顕微鏡写真によれば、全てが直径４nm未満のPdコロイドの狭い寸法分布であることが判る。

【００５７】

実施例２９

キラル保護殻を有するコロイドの調製－側鎖におけるキラリティ

ＴＨＦ中０.１Ｍのトリブチル（１－メチルベンジル）アンモニウムブロミド９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。約３mmの距離で離れた２枚の純パラジウムのシート（２×２.５cm^{2}の幾何学的電極表面積、厚さ１mmの厚さ）を電極として使用する。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。マグネチックスターラーを用いた激しい撹拌によって、または超音波を使って、５mAの電流をパラジウム電極間で流し、この電流を１０分間で１７mAに増やす。ジャケット加熱により、電解セルを３５℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となり、褐色～灰色の析出物が生成する。６４０Cの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、９０％の陽極効率に対応して３００mgのパラジウムが陽極溶解している。析出物を２４時間放置し、清澄な上澄み液をサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で乾燥した後、灰～黒色の固体３１０mgが得られる。この固体は、ＤＭＦには容易に溶解し、ＴＨＦには溶解しにくいが、水およびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：Ｐｄ　７４％；残部の２６％は、コロイド安定剤として粒子を保護するトリブチル（１－メチルベンジル）アンモニウムブロミドから成る。透過型電子顕微鏡写真によれば、全てが直径６nm以下のＰｄコロイドの狭い寸法分布であることが判る。

【００５８】

実施例３０

２,５－ジメチルテトラヒドロフラン中０.１Ｍのテトラオクチルアンモニウムブロミド９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。約３mmの距離で離れた２枚の純パラジウムのシート（２×２.５cm^2の幾何学的電極表面積、１mmの厚さ）を電極として使用する。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。マグネチックスターラーを用いた激しい撹拌によって、５mAの電流をパラジウム電極間で流し、この電流を１０分間で１７mAに増やす。ジャケット加熱により、電解セルを３９℃に維持する。電解の過程にて、電解液は褐色となり、褐色～灰色の析出物が生成する。６４０Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を１５０mlの窒素含有容器に圧入する。この間、９０％の陽極効率に対応して３００mgのパラジウムが陽極溶解している。析出物を３９℃で３時間放置し、少し褐色がかった上澄み液をサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で乾燥した後、灰～黒色の固体３５０mgが得られる。この固体は、ＴＨＦおよびトルエンには容易に溶解し、水およびペンタンには非溶解性である。この実験の過程はＮｉ、ＣｏおよびＦｅの場合と同様である。

元素分析結果：Ｐｄ　７２％；残部の２８％は、コロイド安定剤として粒子を保護するテトラオクチルアンモニウムブロミドから成る。

透過型電子顕微鏡写真によれば、全てが直径２nm未満のＰｄコロイドの狭い寸法分布であることが判る。

【００５９】

実施例３１

ＴＨＦ中０.１Ｍの酢酸テトラブチルアンモニウム９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。約３mmの距離で離れた２枚の純白金のシート（１.５×２cm^2の幾何学的電極表面積、０.５mmの厚さ）を電極として使用する。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。超音波の作用の下、$PtCl_2$ ０.５gを電解液に溶解し、５mAの電流を白金電極間で流し、この電流を１０分間で３０mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを２０℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。３６５Ｃの電気量を流した後、電解を停止して電解液を２００mlの窒素含有容器に圧入する。２～５時間で灰～黒色析出物が生じる。少し褐色がかった清澄な上澄み液を、不活性ガス下で加圧除去し、析出物をジエチルエーテル１０mlで２回洗浄する。オイルポンプによる真空下で１時間乾燥すると、灰～黒色の粉末６４５mgが得られる。この粉末は、ＤＭＦには容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：白金　５１％。残部はアンモニウム塩から成る。これは、白金イオン１個あたり２個の電子の取り込みがあり、９０％の効率に対応する。透過型電子顕微鏡写真によれば、全てが直径３～５nmで球状の幾何学的構造を有するコロイドの狭い寸法分布であることが判る。これらのコロイド（ＤＭＦ溶液から吸着、基材：テンパックス(Tempax)石英担体上２００nmの金）のＴＥＭ／ＳＴＭ比較観察によれば、安定剤の単分子層を有する金属コアの被覆が明らかに判る。$PtBr_2$、PtI_2およびアセチルアセトン白金(II)を用いる電解もほぼ同様にして進む。

【００６０】

実施例３２

手順と処理は実施例３１と同様である。電解液：ＴＨＦ／ＡＣＮ（４／１）中０.１Ｍの酢酸テトラブチルアンモニウム１００ml。金属塩：$PdCl_2$ ０.５ｇ。電流：５mA、１０分間で２０mAに増やす。通過電気量：５００Ｃ。生成物：灰～黒色粉末４４０mg。この粉末は容易にＤＭＦに溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：パラジウム　６２％。収率：９３％。寸法：５nm未満。$PdBr_2$、PdI_2およびアセチルアセトンパラジウム(II)を用いる電解もほぼ同様にして進む。

【００６１】

実施例３３

手順と処理は実施例３１と同様である。電解液：ＴＨＦ中０.１Ｍのテトラブチルアンモニウムトリフルオロ酢酸１００ml。金属塩：$PdCl_2$ ０.５ｇ。通過電気量：５００Ｃ。生成物：灰～黒色粉末４５８mg。この粉末は容易にＤＭＦに溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：パラジウム　５４％。収率：８４％。直径：５nm未満。$PdBr_2$、PdI_2およびアセチルアセトンパラジウム(II)を用いる電解もほぼ同様にして進む。

【００６２】

実施例３４

手順と処理は実施例３１と同様である。電解液：ＴＨＦ中０.１Ｍのテトラオクチルアンモニウムブロミド５０ml。金属塩：ＴＨＦ中０.０５Ｍの$Mo_2(OAc)_4$５０ml（Ac＝アセチル基）。通過電気量：４８０Ｃ。電解液を２００mlの窒素含有容器に圧入し、２０mlのジエチルエーテルを加えて激しく振盪すると、灰～黒色析出物が生成する。生成物：黒色の粉末２６５mg。この粉末はＴＨＦおよびトルエンに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＤＭＦ、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：モリブデン　３７％。収率：７２％。直径：１～５nm。安定剤としての$N(C_8H_{17})_4Cl$、$N(C_8H_{17})_4ClO_4$、$N(C_8H_{17})_4PF_6$、$N(C_8H_{17})_4BF_4$、$N(C_8H_{17})_4OTf$（Tf＝トリフルオロメタンスルホニル基）、$N(C_8H_{17})_4OTs$（Ts＝パラトルイルスルホニル基）、$P(C_8H_{17})_4Cl$または$P(C_8H_{17})_4Br$を用いる電解もほぼ同様にして進む。

【００６３】

実施例３５

手順と処理は実施例３１と同様である。電解液：ＴＨＦ中０.１Ｍの酢酸テトラブチルアンモニウム５０mlおよびＴＨＦ中０.１Ｍの塩化テトラブチルアンモニウム５０ml。金属塩：０.５ｇの$RhCl_3 \cdot xH_2O$。通過電気量：７００Ｃ。生成物：灰～黒色の粉末４４０mg。この粉末はＤＭＦに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：ロジウム　４６％。収率：９２％。直径：２～３nm。$RhBr_3 \cdot xH_2O$および$RhCl_3$を用いる電解もほぼ同様にして進む。

【００６４】

実施例３６

手順と処理は実施例３１と同様である。約３mmの距離で離れた２枚の純白金のシート（４×４cm^2の幾何学的電極表面、０.５mmの厚さ）を電極として使用する。金属塩：$RuCl_3 \cdot H_2O$ ０.５ｇ。ジャケット冷却により、電解セルを１８℃に維持する。通過電気量：６５０Ｃ。２４時間で灰～黒色の析出物が生成する。生成物：灰～黒色粉末２９０mg。この粉末はＤＭＦに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：ルテニウム　５５％。収率：７３％。直径：５nm未満。$RuCl_3$を用いる電解もほぼ同様にして進む。

【００６５】

実施例３７

手順と処理は実施例３１と同様である。約３mmの距離で離れた２枚の純白金のシート（４×４cm^2の幾何学的電極表面、０.５mmの厚さ）を電極として使用する。金属塩：$CoBr_2$ ０.５ｇ。ジャケット冷却により、電解セルを１８℃に維持する。通過電気量：４００Ｃ。少し褐色がかった清澄な上澄み液を不活性ガス下で加圧除去し、析出物を純ペンタン１０mlで２回洗浄する。生成物：灰～黒色の粉末２５０mg。この粉末は容易にＤＭＦに溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶

解性である。
元素分析結果：コバルト　４４％。収率：８８％。直径：５nm未満。CoI_2を用いる電解もほぼ同様にして進む。
【００６６】
実施例３８
手順と処理は実施例３１と同様である。約３mmの距離で離れた２枚の純白金のシート（４×４cm^2の幾何学的電極表面、０．５mmの厚さ）を電極として使用する。金属塩：$NiBr_2$ ０．５ｇ。ジャケット冷却により、電解セルを１８℃に維持する。通過電気量：５００Ｃ。少し褐色がかった清澄な上澄み液を不活性ガス下で加圧除去し、析出物を純ペンタン１０mlで２回洗浄する。生成物：灰～黒色粉末２５０mg。この粉末はＤＭＦに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。
元素分析結果：ニッケル　３８％。収率：８６％。直径：５nm未満。NiI_2を用いる電解もほぼ同様にして進む。
【００６７】
実施例３９
手順と処理は実施例３１と同様である。金属塩：$OsCl_3$ ０．５ｇ。ジャケット冷却により、電解セルを１８℃に維持する。電流：５mA、５分間で１５mAに増やす。通過電気量：５００Ｃ。２４時間で灰～黒色の析出物が生成する。生成物：灰～黒色の粉末３６０mg。この粉末はＤＭＦに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。
元素分析結果：オスミウム　６２％。収率：６９％。直径：３nm未満。
【００６８】
実施例４０
手順と処理は実施例３１と同様である。電解液：ＴＨＦ中０．０５Ｍの酢酸テトラブチルアンモニウム１００ml。金属塩：$Pd(OAc)_2$ ０．５ｇ。電流：２mA、１０分間で３０mAに増やす。通過電気量：４３０Ｃ。生成物：黒色の粉末３１８mg。この粉末は容易にＤＭＦに溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。
元素分析結果：パラジウム　７０％。収率：９５％。直径：１～５nm。Pd(II)トリフルオロアセテートおよびPd(II)トリフルオロメタンスルホネートを用いる電解もほぼ同様にして進む。
【００６９】
実施例４１
手順と処理は実施例３１と同様である。金属塩：$GaBr_3$ ０．６ｇ。電流：２mA、１０分間で２０mAに増やす。通過電気量：５５０Ｃ。生成物：黒色の粉末１９５mg。この粉末はＤＭＦに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、トルエン、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。
元素分析結果：ガリウム　６１％。収率：８９％。直径：１０nm未満。$GaCl_3$を用いる電解もほぼ同様にして進む。
【００７０】
実施例４２
ＴＨＦ中０．１Ｍのテトラオクチルアンモニウムブロミド１００mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。約３mmの距離で離れた２枚の純白金のシート（１．５×２cm^2の幾何学的電極表面積、０．５mmの厚さ）を電極として使用する。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。超音波の作用の下、$In(OAc)_3$ ０．６ｇを電解液に溶解し、２mAの電流を白金電極間で流し、この電流を１０分間で２０mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを２０℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。６００Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を２００mlの窒素含有容器に圧入する。電解液に酸素を含まない水１５mlを加えて激しく

振盪すると、灰～黒色の析出物が生成する。２４時間後、少し褐色がかった清澄な上澄み液を、不活性ガス下で加圧除去し、析出物をジエチルエーテル１０mlで２回洗浄する。オイルポンプによる真空下で２４時間乾燥すると、黒色の粉末３８０mgが得られる。この粉末は、ＴＨＦおよびトルエンには容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＤＭＦ、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。

【００７１】

元素分析結果：インジウム　５５％。これは、インジウムイオンにより３電子が吸収され、８９％の電流効率に対応する。透過型電子顕微鏡写真によれば、全てが直径１０nm未満のコロイドの狭い寸法分布であり、球状の幾何学的構造を有することが判る。安定剤として$N(C_8H_{17})_4Cl$、$N(C_8H_{17})_4ClO_4$、$N(C_8H_{17})_4PF_6$、$N(C_8H_{17})_4BF_4$、$N(C_8H_{17})_4OTf$、$N(C_8H_{17})_4OTs$、$P(C_8H_{17})_4Cl$または$P(C_8H_{17})_4Br$を用いる電解もほぼ同様にして進む。

【００７２】

実施例４３

手順と処理は実施例３１と同様である。金属塩：$Tl(OAc)_3$　０．５ｇ。通過電気量：３７０Ｃ。生成物：黒色の粉末５３０mg。この粉末はＤＭＦに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、トルエン、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：タリウム　３６％。収率：７２％。直径：１～５nm。

【００７３】

実施例４４

手順と処理は実施例４２と同様である。金属塩：$Pd(OAc)_2$　０．５ｇ。通過電気量：４３０Ｃ。生成物：黒色の粉末２８８mg。この粉末はＴＨＦおよびトルエンに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＤＭＦ、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：パラジウム　７２％。収率：８８％。直径：３～４nm。これらのコロイド（ＴＨＦ溶液から吸着、基質：テンパックス石英担体上２００nmの金）のＴＥＭ／ＳＴＭ比較観察によれば、安定剤の単分子層を有する金属コアの被覆が明らかに判る。安定剤として$N(C_8H_{17})_4Cl$、$N(C_8H_{17})_4ClO_4$、$N(C_8H_{17})_4PF_6$、$N(C_8H_{17})_4BF_4$、$N(C_8H_{17})_4OTf$、$N(C_8H_{17})_4OTs$、$P(C_8H_{17})_4Cl$または$P(C_8H_{17})_4Br$を用いる電解もほぼ同様にして進む。

【００７４】

実施例４５

手順と処理は実施例４２と同様である。電解液：ＴＨＦ／水（１０／１）中０．１Ｍのテトラオクチルアンモニウムブロミド１００ml。金属塩：$PtBr_2$　０．５ｇ。通過電気量：２７０Ｃ。生成物：黒色の粉末４２０mg。この粉末はＴＨＦおよびトルエンに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＤＭＦ、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：白金　４１％。収率：６３％。直径：１～１０nm。安定剤として$N(C_8H_{17})_4Cl$、$N(C_8H_{17})_4Cl_4$、$N(C_8H_{17})_4PF_6$、$N(C_8H_{17})_4BF_4$、$N(C_8H_{17})_4OTf$、$N(C_8H_{17})_4OTs$、$P(C_8H_{17})_4Cl$または$P(C_8H_{17})_4Br$を用いる電解もほぼ同様にして進む。

【００７５】

実施例４６

手順と処理は実施例３１と同様である。電解液：ＴＨＦ／水（１０／１）中０．１Ｍのテトラブチルアンモニウムブロミド１００ml。金属塩：$Pd(OAc)_2$　０．５ｇ。通過電気量：４３０Ｃ。生成物：黒色の粉末２９４mg。この粉末はＤＭＦに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：パラジウム　７１％。収率：８９％。直径：３～４nm。これらのコロイド（ＤＭＦ溶液から吸着、基質：テンパックス石英担体上２００nmの金）のＴＥＭ／ＳＴＭ比較観察によれば、安定剤の単分子層を有する金属コアの被覆が明らかに判る。安定剤としてNBu_4Cl、NBu_4I、NBu_4ClO_4、NBu_4PF_6、NBu_4BF_4、NBu_4OTf、N

Bu_4OTs、NBu_4ClまたはNBu_4Brを用いる電解もほぼ同様にして進む。

【００７６】

実施例４７

ＴＨＦ中０.１Ｍのテトラオクタデシルアンモニウムブロミド１００mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える（サーモスタット；６０℃)。約３mmの距離で離れた２枚の純白金のシート（１.５×２cm^2の幾何学的電極表面積、０.５mmの厚さ）を電極として使用する。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。超音波の作用の下、またはマグネチックスターラーを用いた激しい撹拌によって、$Pd(OAc)_2$ ０.５ｇを電解液に溶解し、２mAの電流を白金電極間で流し、この電流を１０分間で１０mAに増やす。溶媒の中の安定剤を保つために、ジャケット加熱により電解セルを６０℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。４３０Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を２００mlの窒素含有容器に圧入する。オイルポンプによる真空の下で溶媒を蒸発させると、黒色の固体が後に残る。これをトルエン１００mlに溶解し、エタノール／水混合物（１０／１）２０mlをゆっくりと加える。激しく振盪すると、灰～黒色の析出物が生成する。２４時間後、少し褐色がかった清澄な上澄み液を、不活性ガス下で加圧除去し、析出物をジエチルエーテル１０mlで２回洗浄する。オイルポンプによる真空下で２４時間乾燥すると、灰色の粉末４５７mgが得られる。この粉末は、トルエンおよびペンタンには容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＤＭＦ、ＴＨＦおよびアセトニトリルには非溶解性である。

【００７７】

元素分析結果：パラジウム　３４％。これは、パラジウムイオン１個あたり２個の電子の取り込みがあり、６６％の収率に対応する。透過型電子顕微鏡写真によれば、全てが直径１～５nmであり、球状の幾何学的構造を有するコロイドの狭い寸法分布であることが判る。これらのコロイド（ペンタン溶液から吸着、基質：テンパックス石英担体上２００nmの金）のＴＥＭ／ＳＴＭ比較観察によれば、安定剤の単分子層を有する金属コアの被覆が明らかに判る。

【００７８】

実施例４８

手順と処理は実施例３１と同様である。電解液：ＴＨＦ中０.１Ｍのテトラブチルアンモニウムブタノエート１００ml。金属塩：$PdBr_2$ ０.５ｇ。通過電気量：２７０Ｃ。生成物：灰～黒色の粉末３１６mg。この粉末はＤＭＦに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：白金　７９％。収率：９１％。直径：１～１０nm。$PtCl_2$、PtI_2およびアセチルアセトン白金(II)を用いる電解もほぼ同様にして進む。

【００７９】

実施例４９

手順と処理は実施例４２と同様である。電解液：ＴＨＦ中０.１Ｍのテトラオクチルアンモニウムプロパノエート１００ml。金属塩：$PtCl_2$ ０.５ｇ。通過電気量：３７０Ｃ。生成物：灰～黒色の粉末５０８mg。この粉末はＴＨＦおよびトルエンに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＤＭＦ、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：白金　７１％。収率：９８％。直径：１～１０nm。$PtBr_2$、PtI_2およびアセチルアセトン白金(II)を用いる電解もほぼ同様にして進む。

【００８０】

実施例５０

手順と処理は実施例４２と同様である。電解液：ＴＨＦ中０.１Ｍの（－）－Ｎ－ドデシル－Ｎ－メチルエフェドリニウムブロミド１００ml。金属塩：$Pd(OAc)_2$ ０.５ｇ。通過電気量：４３０Ｃ。生成物：灰～黒色の粉末３２５mg。この粉末はＤＭＦに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：パラジウム　６５％。収率：９０％。直径：１～５nm。ＮＭＲスペクトル

の結果によれば、安定剤のシグナルが明らかに判る。

【００８１】

実施例５１

手順と処理は実施例４２と同様である。電解液：ＴＨＦ中０.１Ｍのベンジルブチルドデシルオクチルアンモニウムブロミド１００ml。金属塩：$Pd(OAc)_2$ ０.５ｇ。通過電気量：４３０Ｃ。生成物：灰～黒色の粉末２７４mg。この粉末はＴＨＦおよびトルエンに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＤＭＦ、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：パラジウム　７８％。収率：９１％。直径：１～５nm。ＮＭＲスペクトルの結果によれば、安定剤のシグナルが明らかに判る。安定剤としてトリブチル（１－メチルベンジル）アンモニウムブロミドを用いる電解もほぼ同様にして進む。

【００８２】

実施例５２

手順と処理は実施例３１と同様である。電解液：ＴＨＦ中０.１Ｍの３－（ジメチルドデシルアンモニオ）プロパンスルホネート・ＬｉＣｌ １００ml。金属塩：$Pd(OAc)_2$ ０.５ｇ。電流：２mA、１０分間で１５mAに増やす。ジャケット冷却により、電解セルを４０℃に維持する。通過電気量：４３０Ｃ。生成物：灰～黒色の粉末４０２mg。この粉末は水、メタノールおよびエタノールに容易に溶解し、ＴＨＦ、トルエン、ジエチルエーテル、ＤＭＦ、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：パラジウム　５２％。収率：８９％。直径：１～１０nm。安定剤として３－（Ｎ，Ｎ－ジメチルステアリルアンモニオ）プロパンスルホネートを用いる電解もほぼ同様にして進む。これらのコロイド（水溶液から吸着、基質：テンパックス石英担体上２００nmの金）のＴＥＭ／ＳＴＭ比較観察によれば、安定剤の単分子層を有する金属コアの被覆が明らかに判る。様々に安定化されたコロイドの溶解性の研究結果を以下に示す：

【００８３】

【表２】

実施例	安定剤	コロイドの溶解性
５２	(ジメチルドデシルアンモニオ)-プロパンスルホネート	水 ＞ エタノール
３１	テトラブチルアンモニウムアセテート	ＤＭＦ ≫ ＴＨＦ
３４	テトラオクチルアンモニウムブロミド	ＴＨＦ ＞ トルエン
４７	テトラオクタデシルアンモニウムブロミド	ペンタン ＞ トルエン ≫ ＴＨＦ

【００８４】

実施例５３

手順と処理は実施例５２と同様である。電解液：ＴＨＦ中０.１Ｍの３－（ジメチルドデシルアンモニオ）プロパンスルホネート・ＬｉＯＡｃ １００ml。金属塩：$RuCl_3 \cdot H_2O$ ０.５ｇ。通過電気量：６５０Ｃ。生成物：黒色の粉末２７０mg。この粉末は水に容易に溶解し、ＤＭＦ、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：ルテニウム　５８％。収率：７５％。直径：１～２nm。これらのコロイド（水溶液から吸着、基質：テンパックス石英担体上２００nmの金）のＴＥＭ／ＳＴＭ比較観察によれば、安定剤の単分子層を有する金属コアの被覆が明らかに判る。

【００８５】

実施例５４

手順と処理は実施例３１と同様である。電解液：プロピレンカーボネート中０.０５Ｍの

テトラブリルアンモニウムブロミド１００ml。金属塩：$Pd(OAc)_2$ ０．５ｇ。通過電気量：４３０Ｃ。生成物：黒色の粉末５５０mg。この粉末はＤＭＦに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。
元素分析結果：パラジウム　４１％。収率：９６％。直径：１～５nm。安定剤としてのNBu_4Cl、NBu_4I、NBu_4ClO_4、NBu_4PF_6、NBu_4BF_4、NBu_4OTf、NBu_4OTs、PBu_4ClおよびPBu_4Brを用いる電解もほぼ同様にして進む。

【００８６】

実施例５５

手順と処理は実施例３１と同様である。電解液：アセトニトリル中０．０５Ｍのテトラブチルアンモニウムブロミド１００ml。金属塩：$Pd(OAc)_2$ ０．５ｇ。通過電気量：４３０Ｃ。生成物：黒色の粉末３６７mg。この粉末はＤＭＦに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。
元素分析結果：パラジウム　５７％。収率：８９％。直径：１～５nm。安定剤としてのNBu_4Cl、NBu_4I、NBu_4ClO_4、NBu_4PF_6、NBu_4BF_4、NBu_4OTf、NBu_4OTs、PBu_4ClおよびPBu_4Brを用いる電解もほぼ同様にして進む。

【００８７】

実施例５６

手順と処理は実施例３１と同様である。約３mmの距離で離れた２枚の純白金のシート（４×４cm^2の幾何学的電極表面積、０．５mmの厚さ）を電極として使用する。電流：１mA。生成物：灰～黒色の粉末６３０mg。この粉末はＤＭＦに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。
元素分析結果：白金　５２％。収率：９０％。直径：６～１５nm。実施例３１および実施例５７と比較すると、低い電流密度による電解によって、より大きなコロイドが生成する。

【００８８】

実施例５７

手順と処理は実施例３１と同様である。電流：１９５mA。生成物：灰～黒色の粉末７８８mg。この粉末はＤＭＦに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。
元素分析結果：白金　３８％。収率：８２％。直径：２nm未満。実施例３１および実施例５６と比較すると、高い電流密度による電解によって、より小さなコロイドが生成する。

【００８９】

【表３】

実施例	電流密度［mA／cm^2］	コロイドの直径［nm］
56	0．06	6～15
31	10．00	3～5
57	65．00	2未満

【００９０】

実施例５８

ＴＨＦ中０．１Ｍの酢酸テトラブチルアンモニウム１００mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。乳鉢で粉砕した乾燥アルミナ３．５gをこの溶液に基材物質として懸濁させる。約３mmの距離で離れた２枚の純白金のシート（４×４cm^2の幾何学的電極表面積、０．５mmの厚さ）を電極として使用する。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。撹拌によって、$RuCl_3 \cdot H_2O$ ０．５gを電解液に溶解し、５mAの電流を白金電極間で流し、この電流を１０分間で３０mAに増やす

。溶媒の中の安定剤を保つために、ジャケット冷却により電解セルを１８℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。６３５Ｃの電気量を流した後に、電解を停止する。２時間後、上澄み液を不活性ガス下で加圧除去し、固体残渣をジエチルエーテル２０mlで２回洗浄する。オイルポンプによる真空下で２４時間乾燥すると、淡灰色の粉末３．８ｇが得られる。

【００９１】

元素分析結果：ルテニウム　３．９％。これは、ルテニウムイオン１個あたり３個の電子の取り込みがあり、６８％の効率に対応する。透過型電子顕微鏡写真によれば、全てが直径５nm未満であり、球状の幾何学的構造を有するコロイドの狭い寸法分布であることが判る。活性炭、SiO_2、TiO_2、La_2O_3、Y_2O_3、MgOまたはケブラー（登録商標）を用いる電解もほぼ同様にして進む。

【００９２】

実施例５９

１５０mlの窒素含有容器にてパラジウムコロイド（実施例５２参照、金属含量：２６％、平均寸法：３～５nm）２５０mgを、酸素を含まない水１００mlに溶解する。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。激しい撹拌によって、乳鉢で粉砕した乾燥二酸化チタン５．０ｇを加え、さらに５０分間撹拌を続ける。２時間後、オイルポンプによる真空下で２４時間乾燥すると、淡灰色の粉末２．２５ｇが得られる。

元素分析結果：パラジウム　１．３％。透過型電子顕微鏡写真によれば、全てが直径３～５nm未満であり、球状の幾何学的構造を有し、それぞれが基材に固定されているコロイドの狭い寸法分布を有することが判る。このようにして、基材固定前と同様の寸法分布が観察される。基材物質として活性炭、Al_2O_3、SiO_2、La_2O_3、Y_2O_3、MgOまたはケブラー（登録商標）を用いる基材固定もほぼ同様にして進む。

【００９３】

実施例６０

５０mlの窒素含有容器にてパラジウムコロイド（実施例４４参照、金属含量：７２％、平均寸法：１～５nm）１００mgを、ＴＨＦ１０mlに溶解する。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。超音波を使って、乾燥したポリ（ｐ－フェニレン－ビニレン）０．５ｇのＴＨＦ１０ml中溶液に加える。１０分後、オイルポンプによる真空下で溶媒を蒸発させる。オイルポンプの真空下で２時間乾燥すると、暗色の粉末６００mgが得られる。

元素分析結果：パラジウム　１２％。このように調製された粉末は、フィルムおよび加工物の調製に非常に有用である。ＰＭＭＡおよびポリスチレンを用いる埋設もほぼ同様にして進む。

【００９４】

実施例６１

手順と処理は実施例３１と同様である。金属塩：$PtCl_2$ ０．２５ｇおよび$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ ０．２５ｇ。通過電気量：５３０Ｃ。生成物：灰～黒色の粉末３６０mg。この粉末はＤＭＦに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：白金　４２％およびロジウム：２４％。収率：８６％。直径：3nm未満。それぞれの粒子のエネルギー分散Ｘ線（ＥＤＸ）スポット分析は、コロイドに白金とロジウムの双方が存在することをを示す。これらのコロイド（ＤＭＦ溶液から吸着、基質：テンパックス石英担体上２００nmの金）のＴＥＭ／ＳＴＭ比較観察によれば、安定剤の単分子層を有する金属コアの被覆が明らかに判る。$PtBr_2$、PtI_2、アセチルアセトン白金(II)からの白金の電解、ならびに$RhCl_3$、$RhBr_3 \cdot xH_2O$からのロジウムの電解もほぼ同様にして進む。

【００９５】

実施例６２

手順と処理は実施例３１と同様である。金属塩：$PtCl_2$ ４５０mgおよび$RhCl_3・3H_2O$ ５０mg。通過電気量：４００Ｃ。生成物：灰～黒色の粉末３４０mg。この粉末はＤＭＦに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。
元素分析結果：白金　６２％およびロジウム：４％。収率：８３％。直径：3nm未満。それぞれの粒子のエネルギー分散Ｘ線（ＥＤＸ）スポット分析は、コロイドに白金とロジウムの双方が存在することを示す。$PtBr_2$、PtI_2、アセチルアセトン白金(II)からの白金の電解、ならびに$RhCl_3$、$PhBr_3・xH_2O$からのロジウムの電解もほぼ同様にして進む。

【００９６】

実施例６３
ＴＨＦ中０.１Ｍのテトラオクチルアンモニウムブロミド１００mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。以下のものを電極として使用する：約3mmの距離で離れた純白金のシートをカソードとして、純銅のシートをアノードとして使用する（１.５×２cm^2の幾何学的電極表面積、０.５mmの厚さ）。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。超音波の作用の下、$PdBr_2$ ０.５gを電解液に溶解し、２mAの電流を電極間で流し、この電流を１０分間で２０mAに増やす。ジャケット冷却により電解セルを２０℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。４９０Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を２００mlの窒素含有容器に圧入する。酸素を含まない水１５mlを電解液に加え激しく振盪すると、灰～黒色の析出物が生成する。２４時間後、わずかに茶色の透明な上澄み液を不活性ガス下で加圧除去し、析出物をジエチルエーテル１０mlで２回洗浄する。オイルポンプによる真空下で２４時間乾燥すると、黒色の粉末５７０mgが得られる。この粉末はＴＨＦおよびトルエンに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＤＭＦ、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。

【００９７】

元素分析結果：パラジウム　３５％および銅：１５％。残部は、テトラオクチルアンモニウムブロミド安定剤である。これは、９７％の電流効率に相当する。透過型電子顕微鏡写真によれば、全てが直径１～５nmであり、球状の幾何学的構造を有するコロイドの寸法分布であることが判る。個々の粒子のエネルギー分散型Ｘ線（ＥＤＸ）スポット分析は、コロイド中に明らかにパラジウムと銅の双方が存在することを示す。安定剤として$N(C_8H_{17})_4Cl$、$N(C_8H_{17})_4ClO_4$、$N(C_8H_{17})_4PF_6$、$N(C_8H_{17})_4BF_4$、$N(C_8H_{17})_4OTf$、$N(C_8H_{17})_4OTs$、$P(C_8H_{17})_4Cl$または$P(C_8H_{17})_4Br$を用いる電解もほぼ同様にして進む。

【００９８】

実施例６４
手順と処理は実施例６３と同様である。金属塩：$PtCl_2$ ０.５ｇ。通過電気量：４９５Ｃ。生成物：黒色の粉末６７５mg。この粉末はＴＨＦおよびトルエンに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＤＭＦ、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。
元素分析結果：白金　５３％および銅：２３％。収率：９８％。直径：１～５nm。個々の粒子のエネルギー分散型Ｘ線（ＥＤＸ）スポット分析は、コロイドに白金と銅の双方が存在することを示す。安定剤として$N(C_8H_{17})_4Cl$、$N(C_8H_{17})_4ClO_4$、$N(C_8H_{17})_4PF_6$、$N(C_8H_{17})_4BF_4$、$N(C_8H_{17})_4OTf$、$N(C_8H_{17})_4OTs$、$P(C_8H_{17})_4Cl$または$P(C_8H_{17})_4Br$を用いる電解もほぼ同様にして進む。

【００９９】

実施例６５
手順と処理は実施例６３と同様である。電解液：ＴＨＦ中０.１Ｍのテトラブチルアンモニウムブロミド１００ml。電極として、約3mmの距離で離れた純白金のシートをカソードに、またスズのシートをアノードに使用する。（１.５×２cm^2の幾何学的電極面積、０.５mmの厚さ）通過電気量：８００Ｃ。生成物：黒色の粉末７４５mg。この粉末はＤＭＦに容易に溶解し、水、ＴＨＦ、トルエン、ジエチルエーテル、アセトニトリルおよびペンタ

ンには非溶解性である。

【０１００】

元素分析結果：白金　４９％およびスズ：３６％。収率：９８％。直径：３～５nm。個々の粒子のエネルギー分散型Ｘ線（ＥＤＸ）スポット分析は、コロイドに白金とスズの双方が存在することを示す。これらのコロイド（ＤＭＦ溶液から吸着、基材：テンパックス(Tempax)石英担体上２００nmの金）のＴＥＭ／ＳＴＭ比較観察によれば、安定剤の単分子層により金属コアが被覆されていることが明らかに判る。安定剤としてＮ（ブチル）$_4$Ｃｌ、Ｎ（ブチル）$_4$Ｉ、Ｎ（ブチル）$_4$$ClO_4$、Ｎ（ブチル）$_4$$PF_6$、Ｎ（ブチル）$_4$$BF_4$、Ｎ（ブチル）$_4$ＯＴｆ、Ｎ（ブチル）$_4$ＯＴｓ、Ｐ（ブチル）$_4$ＣｌまたはＰ（ブチル）$_4$Ｂｒを用いる電解もほぼ同様にして進む。（ブチルは、ブチル基を意味する。）

【０１０１】

実施例６６

ＴＨＦ／水（１０／１）中０．１Ｍの酢酸テトラブチルアンモニウム９０mlを、電解液２０～１００ml用の多目的電解セルに加える。乳鉢粉砕活性炭５．０gを基材物質としてこの溶液中に懸濁させる。約３mmの距離で離れた２枚の純白金のシート（１．５×２cm^2の幾何学的電極表面積、０．５mmの厚さ）を電極として使用する。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。超音波の作用の下、$PtCl_2$ ０．２５ｇおよび$RhCl_3$・$3H_2O$ ０．２５ｇを電解液に溶解し、５mAの電流を白金電極間で流し、この電流を１０分間で３０mAに増やす。ジャケット冷却により電解セルを２０℃に維持する。電解の過程にて、電解液は暗黒色となる。５３０Ｃの電気量を流した後に、電解を停止して電解液を２００mlの窒素含有容器に圧入する。少し褐色がかった上澄み液を不活性ガス下で加圧除去し、残留固体をジエチルエーテル１０mlで２回洗浄する。オイルポンプによる真空下で１時間乾燥すると、黒色の粉末５．３６ｇが得られる。

【０１０２】

元素分析結果：白金　３．１％およびロジウム：１．７％。これは、１白金イオン当たり２個の電子による吸収および１ロジウムイオン当たり３個の電子による吸収により８３％の電流効率に相当する。透過型電子顕微鏡写真によれば、全てが直径３nm未満であり、球状の幾何学的構造を有し、個々に基材に固定されたコロイドの狭い寸法分布であることが判る。それぞれの粒子のエネルギー分散型Ｘ線（ＥＤＸ）スポット分析は、コロイド中に明らかに白金とロジウムの双方が存在することを示す。$PtBr_2$、PtI_2、アセチルアセトン白金(II)からの白金、ならびに$RhCl_3$、$RhBr_3$・ｘH_2Oからのロジウムの電解もほぼ同様にして進む。

【０１０３】

実施例６７

ミニオートクレーブにおいて、活性炭上パラジウム８５mg（実施例５９と同様、金属含量５％）を２０mlのＤＭＦ中で懸濁させる。ブロモベンゼン２ミリモル、スチレン２ミリモルおよび酢酸テトラブチルアンモニウム４ミリモルを加えた後に、振盪しながら１２０℃で加熱する。１６時間後、スチルベン２６７mgを反応溶液から分離できる。これは、７４％の転化率に相当する。

【０１０４】

実施例６８

ミニオートクレーブにおいて、ロジウムコロイド２５mg（実施例４５と同様、金属含量３８％）を２０mlのＴＨＦ中で溶解させる。シクロヘキセン５ミリモルを加えた後に、容器を２０℃で振盪しながら水素雰囲気（１バール）にさらす。１時間後、水和が終了、反応溶液のガスクロマトグラムにより、シクロヘキサンおよびＴＨＦが個別に検知できる。これは、１００％の転化率に相当する。

【０１０５】

実施例６９

オートクレーブにおいて、ルテニウム／アルミナ触媒１５０mg（実施例５８と同様、金属含量３．９％）を２５mlのベンゼンおよび水５ml中で懸濁させる。その後、懸濁液を１４

５℃で加熱し、振盪しながら水素（全圧力５０バール）で加圧する。２５分後、ガスクロマトグラムはシクロヘキセン３１％およびシクロヘキサン６９％の生成を示す。

【０１０６】

実施例７０

電解液２０～１００ml用の多目的電解セルにおいて、パラジウムコロイド１０mg（実施例３２参照、金属含量６２％）を２０mlのＤＭＦに溶解する。電極として、約６mmの距離で離れた純白金のシートをカソードに、新たに延伸したグラファイト（ＨＯＰＧ）をアノードに使用する（１×１cm^2の幾何学的電極表面積）。全ての操作は不活性ガス雰囲気（アルゴンまたは窒素）下で実施する必要がある。３０秒間、電圧３０ボルトを電極の間に適用する。続いて、グラファイトの電極を取り除き、ジエチルエーテル3mlで２回洗浄する。走査顕微鏡写真で調べると、はっきりとコロイドで表面が被覆されているのが判る。

【０１０７】

実施例７１

2mlのプラスチック容器において、０.１Ｍのフッ化ナトリウム水溶液１６０μｌに、撹拌しながら$Mg(OEt)_2$［$=Mg(OC_2H_5)_2$］４ミリモル（Ｅｔは、エチル基を意味する。）、メチルトリメトキシシラン １ミリモル、パラジウムコロイド1mg（金属含量４４％）およびＴＨＦ２００μｌを加える。５０℃で２４時間乾燥した後、さらに２４時間オイルポンプによる真空下で残留した揮発性成分を除去する。その後、エタノール中乳鉢粉砕した残渣を２４時間還流する。デカンテーション後、オイルポンプによる真空下で固体を乾燥させる。

元素分析結果：パラジウム　０.１％

【０１０８】

実施例７２

６０mlのミニオートクレーブにおいて、ゾルーゲルマトリックス中パラジウム８５mg（実施例７１参照、金属含量０.１％）を２０mlのＤＭＦ中で懸濁させる。ヨードベンゼン２ミリモル、スチレン２ミリモルおよび酢酸テトラブチルアンモニウム４ミリモルを加えた後に、振盪しながら６０℃で加熱する。１２時間後、スチルベン２８８mgを反応溶液から分離できる。これは、８０％の収率に相当する。

【０１０９】

実施例７３

手順および処理は実施例３１と同様である。約３mmの距離で離れた２枚の純白金のシート（幾何学的電極表面積４×４cm^2、厚さ０.５mm）を電極として使用する。金属塩：YCl_3　０.５ｇ。ジャケット冷却により、電解槽を１８℃に維持する。通過電気量：７５０Ｃ。２４時間以内に、灰～黒色の析出物が生成する。生成物：灰～黒色の粉末４２０mg。この粉末は、ＤＭＦに容易に溶解し、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：イットリウム　２２％。収率４０％

直径：＜5nm

【０１１０】

実施例７４

手順および処理は実施例３１と同様である。約３mmの距離で離れた２枚の純白金のシート（幾何学的電極表面積４×４cm^2、厚さ０.５mm）を電極として使用する。金属塩：$ZrCl_4$　０.５ｇ。ジャケット冷却により、電解槽を１８℃に維持する。通過電気量：８２５Ｃ。２４時間以内に、灰～黒色の析出物が生成する。生成物：灰～黒色の粉末２４４mg。この粉末は、ＤＭＦに容易に溶解し、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。

元素分析結果：ジルコニウム　３６％。収率４５％

直径：＜3nm

【０１１１】

実施例７５

手順および処理は実施例３１と同様である。約３㎜の距離で離れた２枚の純白金のシート（幾何学的電極表面積４×４cm^2、厚さ０．５㎜）を電極として使用する。金属塩：$NbBr_5$　０．５ｇ。ジャケット冷却により、電解槽を１８℃に維持する。通過電気量：５００Ｃ。２４時間以内に、灰～黒色の析出物が生成する。生成物：灰～黒色の粉末１１４㎎。この粉末は、ＤＭＦに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。
元素分析結果：ニオブ　５０％。収率６０％
直径：１～３㎚
【０１１２】
実施例７６
手順および処理は実施例３１と同様である。約３㎜の距離で離れた２枚の純白金のシート（幾何学的電極表面積４×４cm^2、厚さ０．５㎜）を電極として使用する。金属塩：$ReCl_3$　０．５ｇ。ジャケット冷却により、電解槽を１８℃に維持する。通過電気量：５００Ｃ。２４時間以内に、灰～黒色の析出物が生成する。生成物：灰～黒色の粉末４２３㎎。この粉末は、ＤＭＦに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。
元素分析結果：レニウム　５５％。収率７３％
直径：＜５㎚
【０１１３】
実施例７７
手順および処理は実施例３１と同様である。約３㎜の距離で離れた２枚の純白金のシート（幾何学的電極表面積４×４cm^2、厚さ０．５㎜）を電極として使用する。金属塩：$YbCl_3$　０．５ｇ。ジャケット冷却により、電解槽を１８℃に維持する。通過電気量：５５０Ｃ。２４時間以内に、灰～黒色の析出物が生成する。生成物：灰～黒色の粉末４００㎎。この粉末は、ＤＭＦに容易に溶解し、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。
元素分析結果：イッテルビウム　２４％。収率３１％
直径：＜５㎚
【０１１４】
実施例７８
手順および処理は実施例３１と同様である。約３㎜の距離で離れた２枚の純白金のシート（幾何学的電極表面積４×４cm^2、厚さ０．５㎜）を電極として使用する。金属塩：UBr_3　０．５ｇ。ジャケット冷却により、電解槽を１８℃に維持する。通過電気量：３００Ｃ。２４時間以内に、灰～黒色の析出物が生成する。生成物：灰～黒色の粉末４２５㎎。この粉末は、ＤＭＦに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。
元素分析結果：ウラン　３６％。収率６１％
直径：＜３㎚
【０１１５】
実施例７９
手順および処理は実施例３１と同様である。約３㎜の距離で離れた２枚の純白金のシート（幾何学的電極表面積４×４cm^2、厚さ０．５㎜）を電極として使用する。金属塩：$CdBr_2$　０．５ｇ。ジャケット冷却により、電解槽を１８℃に維持する。通過電気量：３５０Ｃ。２４時間以内に、灰～黒色の析出物が生成する。生成物：灰～黒色の粉末２６０㎎。この粉末は、ＤＭＦに容易に溶解し、水、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、アセトニトリル、トルエンおよびペンタンには非溶解性である。
元素分析結果：カドミウム　７２％。収率９１％
直径：２～１０㎚
【０１１６】
実施例８０

手順および処理は実施例３１と同様である。金属塩：$Bi(OAc)_3$　０．５ｇ。通過電気量：４００Ｃ。生成物：黒色の粉末２２３mg。この粉末は、ＤＭＦに容易に溶解し、水、ＴＨＦ、ジエチルエーテル、トルエン、アセトニトリルおよびペンタンには非溶解性である。
元素分析結果：ビスマス　６８％。収率５６％
直径：５～１０nm
【０１１７】
実施例８１
手順および処理は実施例３１と同様である。水中０．１Ｍの３－（ジメチルドデシルアンモニオ）プロパンスルホネートの電解液１００ml。金属塩：Ｐｄ（ＯＡｃ）２　０．５ｇ。電流：１０mA、１０分で５０mAに増加。通過電気量：４３０Ｃ。オイルポンプによる真空下で溶媒を蒸発させ、残渣をエタノール／エーテル（１：１０）混合物により２回洗浄する。オイルポンプによる真空下で２４時間乾燥すると、淡灰色の粉末５４８mgが生成する。
元素分析結果：パラジウム　３９％。
透過型電子顕微鏡写真写真によれば、全てが直径１０nm未満であるコロイドの狭い寸法分布が判る。
【０１１８】
実施例８２
手順および処理は実施例８１と同様である。金属塩：$PtCl_2$　０．５ｇ。通過電気量：３６５Ｃ。オイルポンプによる真空下で溶媒を蒸発させ、残渣をエタノール／エーテル（１：１０）混合物により２回洗浄する。オイルポンプによる真空下で２４時間乾燥すると、淡灰色の粉末７２０mgが生成する。
元素分析結果：白金　４６％。
透過型電子顕微鏡写真写真によれば、全てが直径１０nm未満であるコロイドの狭い寸法分布が判る。
【０１１９】
実施例８３
１５０mlのベッセルにおいて、１００mgのパラジウムコロイド（実施例５２参照、金属含量５７％、平均寸法３～５nm）を水１００mlに溶解する。強く撹拌しながら、乳鉢で粉砕したアルミナ５．０ｇを加え、撹拌を更に３時間継続する。３０分後、無色の上澄みをサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で２４時間乾燥して淡灰色の粉末５．１ｇを得る。
元素分析結果：パラジウム　１．１％。
透過型電子顕微鏡写真写真によれば、全てが直径３～５nmであり、球状構造を有し、基材に個々に付着したコロイドの狭い寸法分布が判る。これらの担持されたパラジウムクラスターはグロー・エバポレーション(glow evaporation)によりカーボン中に埋設する。グロー・エバポレーションとは、炭素線維を気化させ、気化した炭素を担持されたパラジウムクラスター上に付着（または析出）させ、クラスターを炭素分中に埋め込む操作である。この物質のウルトラミクロトーム断面によれば、アルミナの粒の表面にのみ金属コロイドが存在することが判る。
【０１２０】
実施例８４
１５０mlのベッセルにおいて、１５０mgのパラジウムコロイド（実施例５２参照、金属含量５７％、平均寸法３～５nm）を水１００mlに溶解する。強く撹拌しながら、３．０ｇの乳鉢粉砕カーボンブラック（バルカン（Vulcan、登録商標）ＸＣ－７２）を加え、撹拌を更に３時間継続する。３０分後、無色の上澄みをサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で２４時間乾燥して黒色の粉末３．１５ｇを得る。
元素分析結果：パラジウム　２．７％。
透過型電子顕微鏡写真写真によれば、全てが直径３～５nmであり、球状構造を有し、基材に個々に付着したコロイドの狭い寸法分布が判る。基材固定前と同様の寸法分布が認めら

れる。Al_2O_3、TiO_2、SiO_2、La_2O_3、Y_2O_3、MgOまたはケブラー（Kevlar、登録商標）を基材物質として使用する基材固定も同様に進行する。

【０１２１】

実施例８５

５０mlのベッセルにおいて、１５mgのパラジウムコロイド（実施例５２参照、金属含量５７％、平均寸法３～５nm）を水１００mlに溶解する。強く振盪しながら、孔がコントロールされたガラスであるバイオラン（Bioran、登録商標、孔直径１０１nm、粒子寸法１３０～２５０μm）２５０mgを加え、振盪を更に3時間継続する。３０分後、無色の上澄みをサイホン除去する。オイルポンプによる真空下で２４時間乾燥して灰色の物質２６４mgを得る。

元素分析結果：パラジウム　３.２％。

透過型電子顕微鏡写真によれば、全てが直径３～５nmであり、球状構造を有し、基材に個々に付着したコロイドの狭い寸法分布が判る。基材固定前と同様の寸法分布が認められる。シラン（Siran、登録商標）を基材物質として使用する基材固定も同様に進行する。

以下に、本発明の主な態様を記載する。

１．

周期律表のＩｂ族、ＩＩｂ族、ＩＩＩ族、ＩＶ族、Ｖ族、ＶＩ族、ＶＩＩｂ族、ＶＩＩＩ族、ランタノイド族及び／又はアクチノイド族の金属を含んで成り、

粒子寸法が５０ｎｍ以下であり、

支持電解質及び／又は安定剤として、第４級アンモニウム塩又はホスホニウム塩（それぞれ$R^1R^2R^3R^4N^+X^-$又は$R^1R^2R^3R^4P^+X^-$であって、R^1、R^2、R^3、R^4は同じ又は異なり、C_{1-18}アルキル又はアリール基である。）が存在する、

有機媒体に溶解性もしくは再分散性である金属コロイド、２成分系金属コロイドまたは多成分系金属コロイド。

２．

有機溶媒、有機溶媒の混合物、有機溶媒及び水の混合物又は水中において、－７８℃～＋１２０℃の温度範囲内で、

支持電解質及び／又は安定剤として、第４級アンモニウム塩又はホスホニウム塩（それぞれ$R^1R^2R^3R^4N^+X^-$又は$R^1R^2R^3R^4P^+X^-$であって、R^1、R^2、R^3、R^4は同じ又は異なり、C_{1-18}アルキル又はアリール基である。）の存在下、

周期律表のＩｂ族、ＩＩｂ族、ＩＩＩ族、ＩＶ族、Ｖ族、ＶＩ族、ＶＩＩｂ族、ＶＩＩＩ族、ランタノイド族および／またはアクチノイド族の１種またはそれ以上の金属の金属塩を陰極還元して、金属コロイド状溶液または再分散性金属コロイド粉末を生成することを特徴とする、粒子寸法が５０ｎｍ以下である金属コロイドを電気化学的に調製する方法。

３．

不活性基材及び／又はそれぞれの金属の溶解性金属塩の存在下で、陰極還元することを特徴とする上記２に記載の方法。

４．

第４級アンモニウム塩又はホスホニウム塩（それぞれ$R^1R^2R^3R^4N^+X^-$又は$R^1R^2R^3R^4P^+X^-$であって、R^1、R^2、R^3、R^4は同じ又は異なり、C_{1-18}アルキル、フェニル、ベンジル又はナフチルである。）を使用する上記２に記載の方法。

５．

支持電解質のアニオンとして、ハロゲン化物（Cl^-、Br^-、I^-）、ヘキサフルオロホスフェート（PF_6^-）、カルボキシレート（$R'CO_2^-$、R'＝アルキルまたはアリール）またはスルホネート（$R"SO_3^-$、R"＝アルキル又はアリール）を使用する上記２に記載の方法。

６．

キラルなテトラアルキルアンモニウム塩（$R^1 \neq R^2 \neq R^3 \neq R^4$）又は配位子にキラ

ル中心を有するテトラアルキルアンモニウム塩を使用する上記２に記載の方法。
７．
金属としてＦｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｉｒ、Ｒｈ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕを使用する上記２に記載の方法。
８．
該溶解性金属塩のアニオンは、ハロゲン化物から選択される上記３に記載の方法。
９．
溶媒としてテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、トルエン、アセトニトリル（ＡＣＮ）またはこれらの混合物を使用する上記２に記載の方法。
１０．
電解を室温にて実施する上記２に記載の方法。
１１．
電流密度を０．１ｍＡ／ｃｍ^2～４０ｍＡ／ｃｍ^{2}の範囲で変えることにより、粒子寸法を２ｎｍ以下～１５ｎｍに調節する上記２に記載の方法。
１２．
１つの不活性電極及び陽極溶出させる１又はそれ以上の金属電極を含む電解槽に１種又はそれ以上の金属塩を加えることを特徴とする、上記２～１１のいずれかに記載の方法に基づいて、２成分系金属コロイドまたは多成分系金属コロイドを調製する方法。
１３．
周期律表のＩｂ族、ＩＩｂ族、ＩＩＩ族、ＩＶ族、Ｖ族、ＶＩ族、ＶＩＩｂ族、ＶＩＩＩ族、ランタノイド族及び／又はアクチノイド族の金属を含んで成り、
粒子寸法が５０ｎｍ以下であり、
水溶性、特にカチオン性、アニオン性、ベタイン性またはノニオン性安定剤の存在下で安定化される水溶性金属コロイド、２成分系金属コロイドまたは多成分系金属コロイド。
１４．
上記１又は１３に記載の金属コロイドにより被覆された、カーボンブラック、活性炭、ガラス、無機酸化物及び有機ポリマーから選択される不活性基材。
１５．
上記１又は１３に記載の金属コロイドの単分子層、２分子層又は多分子層により表面が被覆された上記１４に記載の不活性基材。
１６．
有機合成における触媒として使用される、上記１４又は１５に記載の被覆された不活性基材。
１７．
上記２～１２のいずれかに記載の方法において、電気化学的調製の間又は別の工程において、不活性基材の存在下で、上記１又は１３に記載の金属コロイドを生成させて、該不活性基材の表面に該金属コロイドを適用する上記１４～１６のいずれかに記載の被覆不活性基材の製造方法。
１８．
上記１又は１３に記載の金属コロイドの溶液により該不活性基材を処理して、該金属コロイドを該不活性基材の表面に吸着させ、その後溶媒を除去することを特徴とする上記１７に記載の製造方法。
１９．
上記１又は１３に記載の金属コロイドの存在下、ゾルーゲル法によりテトラアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、マグネシウムアルコキシレート及び／もしくはこれらの混合物を加水分解並びに／又は重合して、その中に該金属コロイドを組み込むことによって得られる固定化された金属コロイド。
２０．
上記１又は１３に記載の金属コロイドの存在下でモノマーを重合して、その中に該金属コロイドを組み込むことによって得られる固定化された金属コロイド。

２１．
溶液１リットルあたりの金属含量が１ミリモルを越える中性、アルカリ性もしくは酸性の有機又は水性溶液を調製するために、特に無電解メッキ用に調製するために使用される上記１又は１３に記載の金属コロイド。

フロントページの続き

(74)代理人 100107180
弁理士 玄番 佐奈恵
(72)発明者 マンフレート・テー・レーツ
ドイツ連邦共和国デー－４５４７０ミュールハイム／ルール、カイザー－ビルヘルム－プラッツ１番 シュトゥディエンゲゼルシャフト・コーレ・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング内
(72)発明者 ヴォルフガング・ヘルビッヒ
ドイツ連邦共和国デー－４５４７０ミュールハイム／ルール、カイザー－ビルヘルム－プラッツ１番 シュトゥディエンゲゼルシャフト・コーレ・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング内
(72)発明者 シュテファン・アンドレアス・クヴァイザー
ドイツ連邦共和国デー－４５４７０ミュールハイム／ルール、カイザー－ビルヘルム－プラッツ１番 シュトゥディエンゲゼルシャフト・コーレ・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング内

審査官 米田 健志

(56)参考文献 特開昭６１－０６９９０５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２７１０２６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０６１６３０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B22F 9/00～9/30
C25C 5/00