

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 9 月 17 日(17.09.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/137272 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 9/30 (2006.01) C07F 15/04 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) C07F 15/06 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) C22C 19/00 (2006.01)
C07C 65/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056802
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 9 日(09.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-047181 2014 年 3 月 11 日(11.03.2014) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人京都大学(KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 北川 宏(KITAGAWA, Hiroshi); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 小林 浩和(KOBAYASHI, Hirokazu); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 向吉 恵(MUKOYOSHI, Megumi); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAE-GUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POROUS STRUCTURE AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE METAL NANOPARTICLE

(54) 発明の名称: 多孔性構造体およびその製造方法並びに複合金属ナノ粒子の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a porous structure containing at least two kinds of metal ions and an organic ligand, said porous structure being characterized in that the at least two kinds of metal ions are homogeneously mixed together at an atomic level.

(57) 要約: 本発明は、2 種以上の金属イオンと有機配位子を含む多孔性構造体であって、2 種以上の金属イオンが原子レベルで均一に混ざり合っていることを特徴とする、多孔性構造体を提供するものである。



WO 2015/137272 A1

明 細 書

発明の名称：

多孔性構造体およびその製造方法並びに複合金属ナノ粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、複合金属ナノ粒子、多孔性構造体およびそれらの製造方法に関し、詳しくは2種以上の金属、金属酸化物又は金属イオンが原子レベルで均一に混ざり合っている複合金属ナノ粒子、多孔性構造体およびそれらの製造方法に関する。

[0002] なお、本明細書において、MOFとPCPを総称して「PCP」と記載する場合がある。

背景技術

[0003] 2種以上の金属を含む多孔性構造体が知られている。

例えば非特許文献1は、有機配位子のNa塩($\text{Na}_2\text{NO}_2\text{-ip}$)を用い、PCP形成の反応速度を高めることにより、2種類の金属(Zn、Mn)からなるPCP($\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CID-5}$)を合成している。得られたPCPのZnとMnのそれぞれの元素マッピング像は異なる分布を示しており、2つを重ね合わせた像からはMnに由来する元素分布(緑)のみが観測される箇所がある(Figure S15)。これらの結果は、ZnとMnの分布は完全に一様ではなく、一部、 ZnCID-5 と MnCID-5 のドメインが重なり合っていることを示している。また、原料にNa塩を使っているため合成したPCPに不純物が混入する可能性もある。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 13341-13347

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、2種以上の金属が均一に混ざり合った多孔性構造体及びその製造方法、並びに合金ナノ粒子、複合酸化物ナノ粒子などの複合金属ナノ粒子の

製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記課題に鑑み検討を重ねた結果、2種以上の金属イオンは、有機配位子と多孔性構造体を形成する速度が異なっており、これらの速度に応じたタイミングで、具体的には、多孔性構造体を形成する速度の遅い金属を先に添加し、多孔性構造体を形成する速度の速い金属を後で添加することで、2種以上の金属が原子レベルで均一に混ざり合っている多孔性構造体を得られることを見出した。非特許文献1で使用した有機配位子のNa塩は多孔性構造体を速やかに形成するので金属イオンごとの速度の差が小さくなり、2種以上の金属の多孔性構造体全体における組成比のばらつきは小さくできるが、原子レベルで見ると多孔性構造体の各金属イオンの分布に偏りが生じることになる。

[0007] 一方、本発明では、多孔性構造体内の金属イオンが原子レベルで均一に混ざり合っているために、この多孔性構造体を酸素の存在下または非存在下で加熱して有機配位子を分解し、金属イオンを合金又は金属酸化物に変換することで、2種以上の金属の合金ナノ粒子もしくは2種以上の金属の複合酸化物ナノ粒子などの複合金属ナノ粒子が得られ、この合金／複合酸化物ナノ粒子は、多孔性構造体と同様に2種以上の金属が原子レベルで均一に混ざり合っているナノ粒子であることを見出した。

[0008] 本発明は、以下の多孔性構造体及びその製造方法、複合金属ナノ粒子の製造方法を提供するものである。

項1. 2種以上の金属イオンと有機配位子を含む多孔性構造体であって、2種以上の金属イオンが原子レベルで均一に混ざり合っていることを特徴とする、多孔性構造体。

項2. 前記多孔性構造体が、多孔性配位高分子（Porous Coordination Polymer (PCP)）又は金属－有機物構造体（Metal-Organic Framework(MOF)）である、項1に記載の多孔性構造体。

項3. 項1又は2に記載の多孔性構造体を真空下、減圧下、還元雰囲気下、

不活性雰囲気下もしくは酸化雰囲気下で加熱して有機配位子を熱分解してカーボンに導き、金属イオンを複合金属に変換して複合金属ナノ粒子を得る工程を含み、前記複合金属ナノ粒子が合金ナノ粒子、複合金属酸化物ナノ粒子もしくは合金部分と2種以上の金属酸化物から構成される複合金属酸化物部分を含むナノ粒子であることを特徴とする、2種以上の金属が原子レベルで均一に混ざり合っている複合金属ナノ粒子とカーボンを含む複合体の製造方法。

項4. 項1又は2に記載の多孔性構造体を真空下、還元雰囲気下または不活性雰囲気下で加熱して有機配位子を熱分解してカーボンに導き、金属イオンを金属に変換して合金ナノ粒子を得ることを特徴とする、2種以上の金属が原子レベルで均一に混ざり合っている合金ナノ粒子とカーボンを含む複合体の製造方法。

項5. 項1又は2に記載の多孔性構造体を減圧下もしくは酸化雰囲気下で加熱して有機配位子を熱分解してカーボンに導き、かつ、金属イオンを金属酸化物に変換して複合金属酸化物部分を有するナノ粒子を得ることを特徴とする、2種以上の金属が原子レベルで均一に混ざり合った複合金属酸化物部分を含有するナノ粒子とカーボンを含む複合体の製造方法。

項6. 複合金属酸化物部分を含有するナノ粒子が、複合金属酸化物からなるナノ粒子である項5に記載の製造方法。

項7. 複合金属酸化物部分を含有するナノ粒子が、合金部分と2種以上の金属酸化物から構成される複合金属酸化物部分を含むナノ粒子である項5に記載の製造方法。

項8. 加熱温度が400℃～600℃である、項3～7のいずれかに記載の製造方法。

項9. 各金属イオンと有機配位子による多孔性構造体の形成速度に応じて金属イオンを加えるタイミングを調整し、それにより2種以上の金属イオンを原子レベルで均一に混合させることを特徴とする、項1又は2に記載の多孔性構造体の製造方法。

項 10. 2 種以上の金属が、金、白金、銀、銅、ルテニウム、スズ、パラジウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、ニッケル、コバルト、亜鉛、鉄、イットリウム、マグネシウム、マンガン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデンからなる群から選ばれる、項 1 又は 2 に記載の多孔性構造体、項 3 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明の製造方法で得られる合金もしくは複合酸化物のナノ粒子は、2 種以上の金属の全体の組成比だけでなく、各ナノ粒子の内部においても原子レベルで均一に混ざり合っている均一性の非常に高いナノ粒子であるため、触媒、水素吸蔵材料、光学材料、磁性材料などとして優れた性能を有することが期待される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の製造方法で得られる Co-Ni 合金ナノ粒子の構造を模式的に示す。

[図2] Co-MOF-74 と Ni-MOF-74 の収率と時間の関係を示す。
合成速度：Co-MOF-74 > Ni-MOF-74.

[図3]図 2 の MOF-74 形成の反応速度の結果に基づき決定された、Co と Ni が原子レベルで均一に混ざり合っている MOF 74 を製造するための手順を示す。

[図4]CoNi-MOF-74のXRDパターンを示す。

[図5]CoNi-MOF74のSTEM-EDS分析を示す。CoとNiはMOF74中で均質に分布する。

[図6]CoNi合金ナノ粒子のXRDパターンを示す。

[図7]TEM画像により決定されたCoNi合金ナノ粒子(430-24h)の粒度分布を示す。単分散ナノ粒子が観察された。

[図8]CoNi合金ナノ粒子(430-24h)のHAADF-STEM画像を示す。

[図9]図 8 の CoNi 合金ナノ粒子(430-24h)の一部の拡大図を示す。

[図10]CoNi合金ナノ粒子(430-24h)のHAADF-STEM EDS分析を示す。CoNi固溶体

合金ナノ粒子が形成されていることが実証された。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の製造方法で得られる複合金属ナノ粒子は、2種以上の金属が原子レベルで均一に混ざり合っているナノ粒子である(図1)。

ここで、「2種以上の金属が原子レベルで均一に混ざり合っている」とは、ナノ粒子の中で2種以上の金属原子(金属イオン、金属又は金属酸化物の金属原子)が均一に存在し、各金属原子の分布に偏りがないことを意味する。本発明の多孔性構造体は、2種以上の金属イオンを含み、これらの金属イオンと有機配位子から構成される。多孔性構造体は、カウンターアニオンを含んでいてもよい。多孔性構造体としては、多孔性配位高分子(PCP)、金属-有機物構造体(MOF)などが挙げられる。異なる金属イオンを取り得る代表的な多孔性構造体とそこに含まれ得る金属イオンとの関係を以下に例示する：

MOF-74 : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn

HKUST-1 : Cu, Fe, Cr, Zn, Mo, Ru

UiO-66 : Zr, Hf, Ti

MIL53 : Al, Cr, Fe

MIL-88 : Cr, Fe

MIL101 : Al, Cr

ZIF-8 : Zn, Co, Cu

上記以外にも、複数の金属イオンを含む多孔性構造体は広く本発明の多孔性構造体に含まれる。

本発明の好ましい多孔性構造体は、MOF-74、HKUST-1、UiO-66、MIL53、MIL-88、MIL101又はZIF-8の構造を持つ。

多孔性構造体、合金、複合金属酸化物の金属原子(金属イオン、金属又は金属酸化物の金属原子)としては、金、白金、銀、銅、ルテニウム、スズ、パラジウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、ニッケル、コバルト、亜鉛、アルミニウム、クロム、鉄、モリブデン、イットリウム、マグネシウム、マンガン、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどが挙げられ、銅、ルテニ

ウム、ニッケル、コバルト、亜鉛、アルミニウム、クロム、鉄、モリブデン、マグネシウム、マンガン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等がより好ましい。

合金、複合酸化物に含まれる金属の数は、2種以上、例えば2～4種、好ましくは2～3種である。CoとNiの組み合わせが特に好ましい。

[0012] 本発明では、2種以上の金属／金属酸化物を含む複合金属ナノ粒子が得られる。本発明の合金／複合金属酸化物ナノ粒子は、金属の組成比を変えることで、別の単一金属のような挙動を示し得、或いは、通常では合金になりにくい金属の組み合わせであっても多孔質構造体において金属イオンが近い位置に固定されているために、容易に合金ナノ粒子を製造することができる。本発明の好ましい配合比(モル比)を以下に示す。

[0013] 金属が2種の場合のモル比は、例えば10：1～1：10、好ましくは5：1～1：5、より好ましくは4：1～1：4、さらに好ましくは3：1～1：3、特に好ましくは2：1～1：2である。

[0014] 金属が3種類以上の場合、各金属の配合量の下限は、5モル%が好ましく、10モル%がより好ましい。

[0015] 多孔性構造体を構成する好ましいリガンドとしては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、インダン、インデン、ピレン、1,4-ジヒドロナフタレン、テトラリン、ビフェニレン、トリフェニレン、アセナフチレン、アセナフテンなどの芳香環に2個、3個又は4個のカルボキシル基が結合した化合物（前記リガンドは、F、Cl、Br、Iなどのハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、アセチルアミノ基などのアシルアミノ基、シアノ基、水酸基、メチレンジオキシ、エチレンジオキシ、メトキシ、エトキシなどの直鎖又は分岐を有する炭素数1～4のアルコキシ基、メチル、エチル、プロピル、tert-ブチル、イソブチルなどの直鎖又は分岐を有する炭素数1～4のアルキル基、SH、トリフルオロメチル基、スルホン酸基、カルバモイル基、メチルアミノなどのアルキルアミノ基、ジメチルアミノなどのジアルキルアミノ基などの置換基で1,2又は3置換されていて

もよい)、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和2価カルボン酸、ピラジン、4, 4'-ビピリジル、ジアザピレン、などの2以上の環内窒素原子により配位可能な含窒素芳香族化合物(前記置換基により1、2または3置換されていてもよい。)などが挙げられる。配位子が中性の場合、金属イオンを中和するのに必要なカウンターアニオンを有する。このようなカウンターアニオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、過塩素酸イオンなどが挙げられる。

[0016] MOF、PCPなどの多孔性構造体を構成する有機配位子は単座の配位子を含んでいてもよい。単座の配位子の割合が多くなると、多孔性構造体のサイズを小さくすることができ、得られる複合体のサイズを小さくすることができる。単座の配位子としては、安息香酸などのカルボキシル基を1個含む配位子、ピリジン、イミダゾールなどの配位可能な窒素原子を1個含む配位子が挙げられるが、これらに限定されない。

[0017] 本発明で使用する多孔性構造体は、2種以上の金属イオンが原子レベルで均一に混ざり合っているものである。多孔性構造体を構成する2種以上の金属イオン、有機配位子を水などの溶媒中で単純に混合した場合、各金属イオンを豊富に含む多孔性構造体の部分(例えば非常に小さい粒子)が形成され、それらが集合して1つの多孔性構造体を形成するが、その構造体中の各金属イオンの分布には原子レベルでの偏りがあり、そのような均一性の不十分な多孔性構造体を熱処理すると、原子レベルで均一に混合されていない複合金属ナノ粒子になる。

[0018] 本発明者は、金属原子のレベルで均一な分布を有する複合金属ナノ粒子を得るために検討した結果、各金属イオンと有機配位子を溶媒中に含む溶液から析出して得られる多孔性構造体の反応速度を測定し、その反応速度に応じて金属イオンを加えるタイミングを変化させることで、「金属イオンが原子レベルで均一に混ざり合っている」多孔性構造体が見出された。

。多孔性構造体中の2種以上の金属イオンが金属原子レベルで均一に混ざり合っている、すなわち非常に均一に分布している場合、それを加熱して得られる複合金属ナノ粒子は、同様に合金/複合金属酸化物において金属原子レベルで均一に混ざり合っているナノ粒子であることを見出した。金属原子レベルで均一に混ざり合っているナノ粒子であることは、HAADF-STEM EDS分析により確認できる。

[0019] 金属イオンは金属の水溶性塩、例えば硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、過塩素酸塩、水酸化物などを溶媒に溶解することで供給できる。溶媒としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の低級アルコール、DMF、DMSO、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の水混和性極性溶媒、THF、エーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、酢酸エチル等のエステル、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、ジクロルエタンなどの塩素化炭化水素などが挙げられる。

[0020] 例えば、図2には、Co-MOF-74とNi-MOF-74の収率と反応時間との関係が示され、Co-MOF-74の方が速やかに形成され、Ni-MOF-74はゆっくりと形成されることが示されている。このような場合、Niイオン(図3では硝酸ニッケル)と有機配位子を先に混合し、しばらくしてから(図3では18時間後に)Coイオン(図3では硝酸コバルト)を添加するのがよい。最初にNiイオンと有機配位子を混合した場合、Niイオンと有機配位子は配位結合を形成するが、多孔性構造体の部分構造が形成される前に次の金属イオン(Coイオン)が添加されるためにNiイオンとCoイオンの分布/配置が均一な状態を保ちながら多孔性構造体の部分構造が形成されていく。このために、最終的に得られる多孔性構造体は、金属イオンが均一に混ざり合った構造となる。

図2、図3は、Co-MOF-74とNi-MOF-74について、NiイオンとCoイオンが原子レベルで均一に混ざり合っている多孔性構造体(C

o / Ni-MOF-74) を得る方法を例示しているが、当業者であればこの記載を参考にして他の2種以上の金属イオンを含む原子レベルで均一に混ざり合っている多孔性構造体を容易に得ることができる。

[0021] 多孔性構造体は、真空下、減圧下、不活性雰囲気下、還元雰囲気下もしくは酸化雰囲気下(空気雰囲気下、酸素含有雰囲気下、オゾン含有雰囲気下)で加熱することにより、有機配位子を熱分解してカーボンに導き、2種以上の金属が原子レベルで均一に混ざり合っている合金ナノ粒子、複合酸化物ナノ粒子などの複合金属ナノ粒子とカーボンを含む複合体を製造することができる。

[0022] 有機配位子を熱分解して得られるカーボンは、有機配位子に窒素が含まれている場合には、窒素ドーピングされていてもよい。また、酸化雰囲気中で熱分解する場合には、酸素ドーピングされていてもよい。カーボンにおける窒素、酸素などのヘテロ原子のドーピング量は、質量で10%以下、好ましくは5%以下、より好ましくは3%以下、特に1%以下である。

[0023] 不活性雰囲気としては、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等の雰囲気が挙げられる。還元雰囲気としては水素雰囲気が挙げられる。酸化雰囲気としては、オゾン雰囲気、酸素雰囲気、大気雰囲気が挙げられる。オゾン雰囲気、酸素雰囲気は、オゾンもしくは酸素が含まれていればよく、オゾンもしくは酸素が100%の雰囲気であってもよく、オゾンもしくは酸素が1ppm以上、10ppm以上、100ppm以上、1000ppm以上或いは10000ppm以上含まれていてもよい。雰囲気中の酸素の含有量は減圧にすることで調整することもできる。多孔性構造体を減圧下、不活性雰囲気下、還元雰囲気下、好ましくは真空下で加熱した場合には、有機配位子は熱分解されてカーボンになり、多孔性構造体中の2種以上の金属イオンが還元されて合金のナノ粒子が形成され、複合金属ナノ粒子とカーボンを含む複合体が得られる。一方、酸化雰囲気(酸素もしくはオゾンが存在する雰囲気、例えば大気雰囲気)では、2種以上の金属原子を含む複合金属酸化物のナノ粒子とカーボンの複合体が得られる。雰囲気中の酸素濃度が低い場合、あるいは酸化されにくい金属の場合には、複合

金属酸化物は、例えば表面のみに形成されて内部は合金の構造を保持していたり、酸化の程度の低い（金属に対する酸素の割合が理論的な金属酸化物よりも低い）状態になることもある。また、貴金属のように金属の種類によっては、酸化雰囲気（酸素もしくはオゾンが存在する雰囲気）で加熱しても合金が得られる場合もある。

本発明の複合金属ナノ粒子は、このような不完全な金属酸化物部分を含むナノ粒子を包含する。

多孔性構造体の有機配位子は熱処理の過程でカーボンに分解し、分解残渣は洗浄或いは比重に基づく分離方法（例えば遠心分離、沈降）などにより複合金属ナノ粒子から分離することができる。

複合金属ナノ粒子を製造するための加熱温度は多孔性構造体により相違するが、例えば400～1000℃程度、好ましくは400～600℃程度、より好ましくは400～500℃程度、さらに好ましくは400～450℃程度である。加熱時間は、加熱温度にもよるが、通常1～200時間程度が挙げられる。加熱は減圧下、不活性雰囲気下、還元雰囲気下、酸化雰囲気下、好ましくは真空中に行うことができる。加熱反応時の減圧下の圧力としては、1000 Pa程度以下、好ましくは100 Pa程度以下、特に5～100 Pa程度である。

有機配位子は、金属イオンを還元し、徐々に水素を失ってカーボン等の分解物に変化していく。多孔性構造体を加熱することで小さい複合金属ナノ粒子が徐々に成長し、大きな金属ナノ粒子になる。従って、加熱の条件を制御することで、複合金属ナノ粒子のサイズを制御することができる。本発明の製造方法で得られる複合金属ナノ粒子は、例えば図7に示すように単分散系のナノ粒子であるが、2種以上の複合金属ナノ粒子を混合して多分散系のナノ粒子とすることもできる。

本発明の複合金属ナノ粒子（合金ナノ粒子、複合酸化物ナノ粒子）の平均粒径は、1～100nm程度、好ましくは1～20nm程度、より好ましくは1～10nm程度、特に1～6nm程度である。複合金属ナノ粒子の平均粒径は、TEMなどの顕微鏡写真により確認することができる。複合金属ナノ粒子の形状は特に限定さ

れず、球状、楕円体状、ロッド状、柱状、リン片状など任意の形状であってよい。

複合金属ナノ粒子は、加熱時の雰囲気中の酸素濃度が低いか短時間加熱処理した場合には合金と複合金属酸化物ナノ粒子の混合物となるか、酸化の程度の低い複合金属酸化物ナノ粒子となる場合があるが、これらも本発明「複合金属ナノ粒子」に含まれる。

実施例

[0024] 以下、本発明を実施例に基づきより詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されないことはいうまでもない。

製造例 1：単一金属のPCP多孔性構造体の調製

50mlナスフラスコに溶媒としてDMF-エタノール-水（容量で1：1：1）20 ml、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (291mg、1mmol) または $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (291mg、1mmol)、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸 (H_4dhtp 、59mg) を加え、100℃で6時間、12時間、18時間、24時間、48時間、72時間、96時間、120時間攪拌して反応させた。析出した単一金属の多孔性構造体 ($\text{Ni}_2(\text{dhtp})$ 又は $\text{Co}_2(\text{dhtp})$) を吸引濾過により回収した後、メタノール、水で洗浄した。続いて、25℃で24時間減圧下で乾燥し、単一金属の多孔性構造体 ($\text{Ni}_2(\text{dhtp})$ 又は $\text{Co}_2(\text{dhtp})$) を得た。単一金属の多孔性構造体を得られたことは、粉末X線構造解析で確認した。各反応時間における $\text{Ni}_2(\text{dhtp})$ 又は $\text{Co}_2(\text{dhtp})$ の収率を図2に示す。

製造例 2：PCP多孔性構造体の調製

3000mlナスフラスコに溶媒としてDMF-エタノール-水（容量で1：1：1）1500 ml、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.8 g)、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸 (H_4dhtp 、0.375 g) を加え、100℃で18時間攪拌して反応させ、さらに $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.8 g) を加えて6時間反応させた。析出した多孔性構造体 (CoNi-MOF-74) を吸引濾過により回収した後、メタノール、水で洗浄した。続いて、25℃で24時間減圧下で乾燥し、目的の多孔性構造体 (CoNi-MOF-74) を得た。目的の多孔性構造体を得られたことは、粉末X線構造解析で確認した(図4)。さらに、得られた CoNi-MOF-74 についてHAADF-STEM（高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡

法)による分析を行った。結果を図5に示す。図5の結果から、炭素(C)、Ni、Co及びこれらの重ね合わせにおいてNiイオンとCoイオンが原子レベルで均一に混ざり合っている多孔性構造体であることが明らかになった。

実施例 1

製造例 2 で得られたCoNi-MOF-74について、350℃、400℃又は430℃で24時間真空下に加熱して、CoNi合金ナノ粒子とカーボンの複合体を得た。得られたCoNi合金ナノ粒子とカーボンの複合体についてXRDパターンを測定した結果を図6に示し、TEM画像に基づき粒子径を測定した結果を図7に示す。本発明で得られたCoNi合金ナノ粒子の平均粒径は、 $4.1 \pm 0.7 \text{ nm}$ であり、粒子径の分布が非常に狭い単分散ナノ粒子であることが明らかになった。さらに、CoNi合金ナノ粒子とカーボンの複合体のHAADF-STEM画像(図8)、図8のCoNi合金ナノ粒子とカーボンの複合体の一部の拡大図(図9)、CoNi合金ナノ粒子のHAADF-STEM EDS分析(図10)を示す。

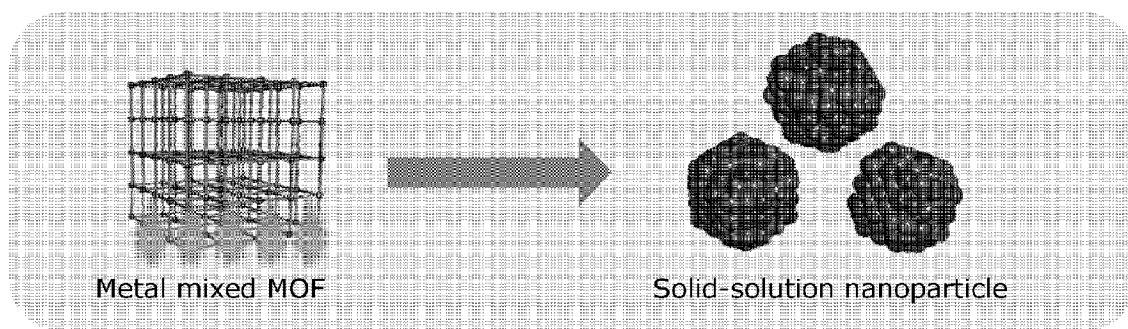
[0025] 図8～10に示されるように、本発明の複合金属ナノ粒子とカーボンの複合体は、多孔性構造体の内部で隣接する金属イオンが集合／凝集して複合金属粒子が成長しナノ粒子が生じ、有機配位子の熱分解により生じるカーボンとナノ粒子の複合体が得られることが明らかになった。得られたナノ粒子の2種以上の金属原子の分布は、多孔性構造体の金属イオンの分布と同様であることが示唆された。

請求の範囲

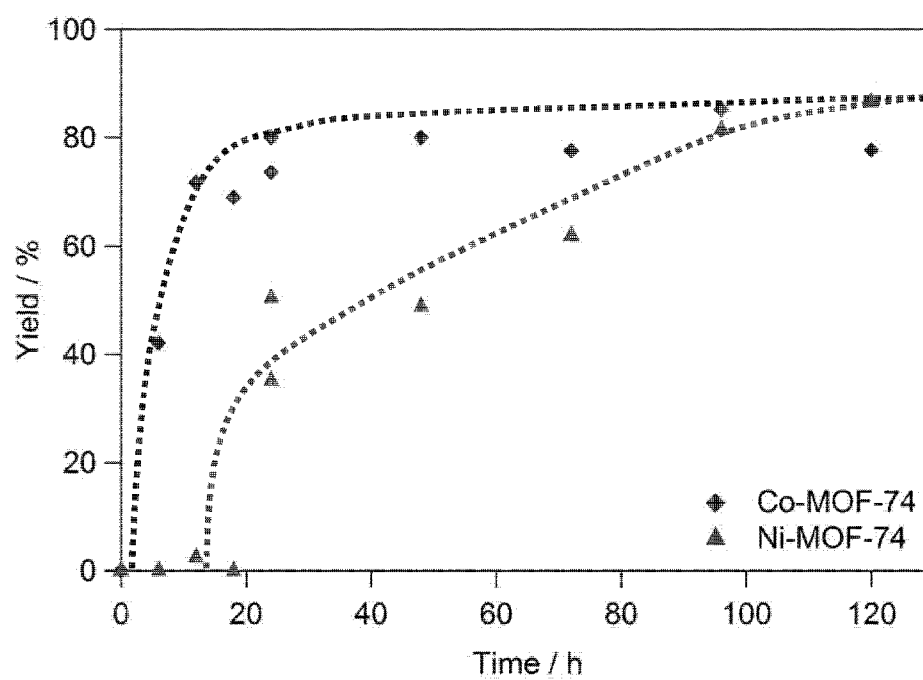
- [請求項1] 2種以上の金属イオンと有機配位子を含む多孔性構造体であって、2種以上の金属イオンが原子レベルで均一に混ざり合っていることを特徴とする、多孔性構造体。
- [請求項2] 前記多孔性構造体が、多孔性配位高分子（Porous Coordination Polymer（PCP））又は金属－有機物構造体（Metal-Organic Framework（MOF））である、請求項1に記載の多孔性構造体。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の多孔性構造体を真空中、減圧下、還元雰囲気下、不活性雰囲気下もしくは酸化雰囲気下で加熱して有機配位子を熱分解してカーボンに導き、金属イオンを複合金属に変換して複合金属ナノ粒子を得る工程を含み、前記複合金属ナノ粒子が合金ナノ粒子、複合金属酸化物ナノ粒子もしくは合金部分と2種以上の金属酸化物から構成される複合金属酸化物部分を含むナノ粒子であることを特徴とする、2種以上の金属が原子レベルで均一に混ざり合っている複合金属ナノ粒子とカーボンを含む複合体の製造方法。
- [請求項4] 請求項1又は2に記載の多孔性構造体を真空中、還元雰囲気下または不活性雰囲気下で加熱して有機配位子を熱分解してカーボンに導き、金属イオンを金属に変換して合金ナノ粒子を得ることを特徴とする、2種以上の金属が原子レベルで均一に混ざり合っている合金ナノ粒子とカーボンを含む複合体の製造方法。
- [請求項5] 請求項1又は2に記載の多孔性構造体を減圧下もしくは酸化雰囲気下で加熱して有機配位子を熱分解してカーボンに導き、かつ、金属イオンを金属酸化物に変換して複合金属酸化物部分を有するナノ粒子を得ることを特徴とする、2種以上の金属が原子レベルで均一に混ざり合った複合金属酸化物部分を含有するナノ粒子とカーボンを含む複合体の製造方法。
- [請求項6] 複合金属酸化物部分を含有するナノ粒子が、複合金属酸化物からなるナノ粒子である請求項5に記載の製造方法。

- [請求項7] 複合金属酸化物部分を含有するナノ粒子が、合金部分と2種以上の金属酸化物から構成される複合金属酸化物部分を含むナノ粒子である請求項5に記載の製造方法。
- [請求項8] 加熱温度が400℃～600℃である、請求項3～7のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項9] 各金属イオンと有機配位子による多孔性構造体の形成速度に応じて金属イオンを加えるタイミングを調整し、それにより2種以上の金属イオンを原子レベルで均一に混合させることを特徴とする、請求項1又は2に記載の多孔性構造体の製造方法。
- [請求項10] 2種以上の金属が、金、白金、銀、銅、ルテニウム、スズ、パラジウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、ニッケル、コバルト、亜鉛、鉄、イットリウム、マグネシウム、マンガン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデンからなる群から選ばれる、請求項1又は2に記載の多孔性構造体、請求項3～9のいずれか1項に記載の製造方法。

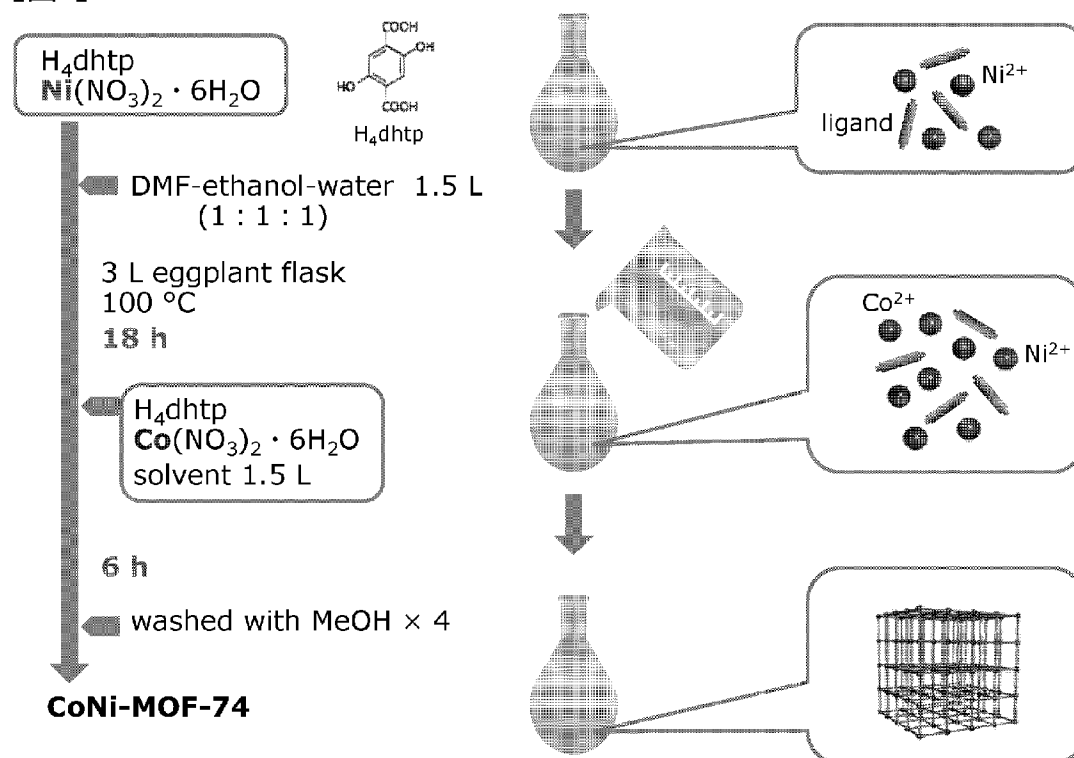
[図1]



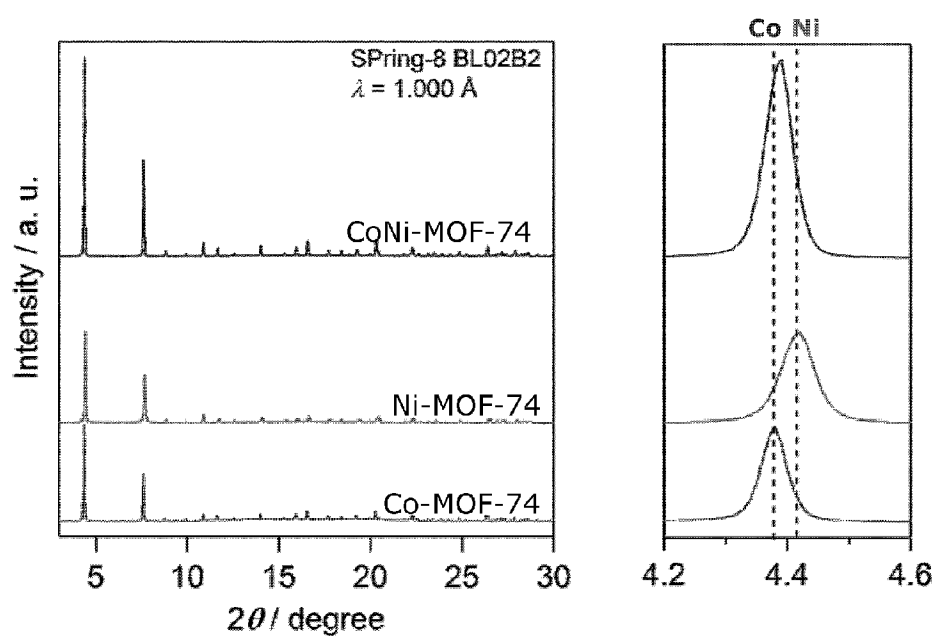
[図2]



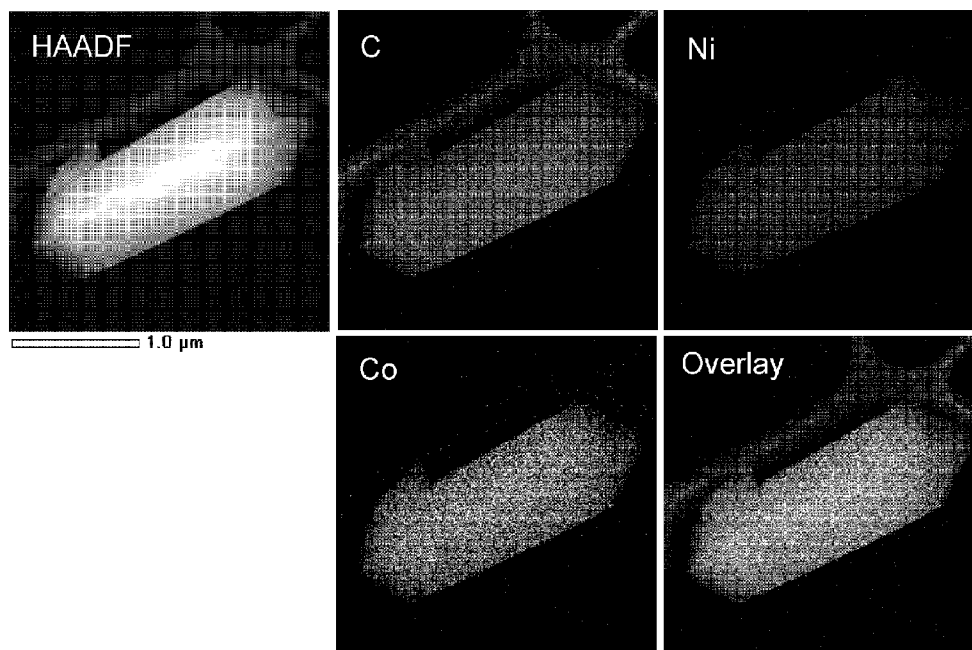
[図3]



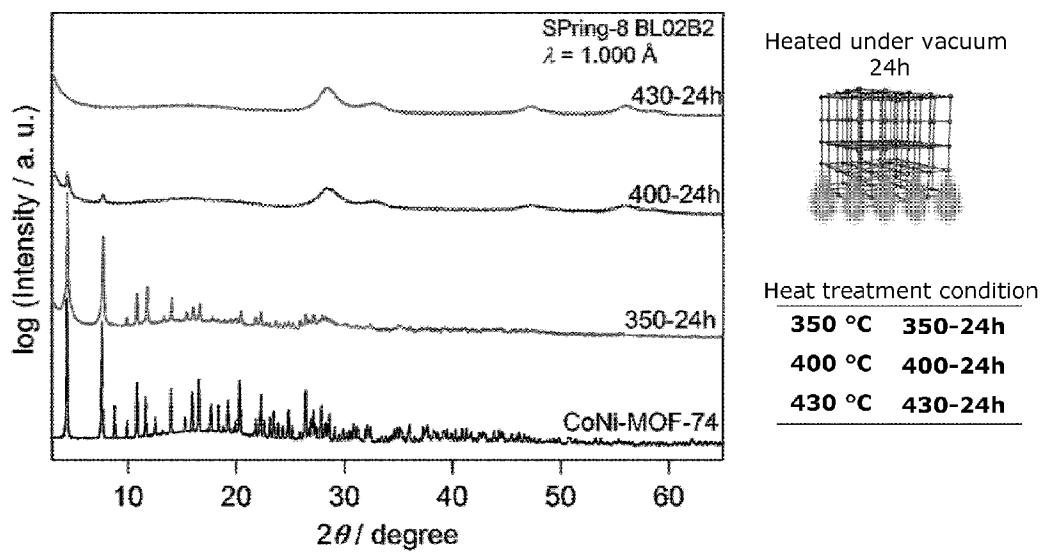
[図4]



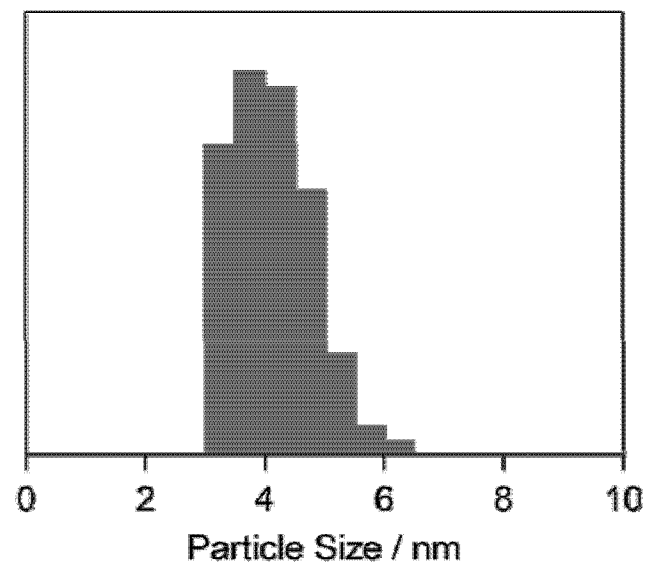
[図5]



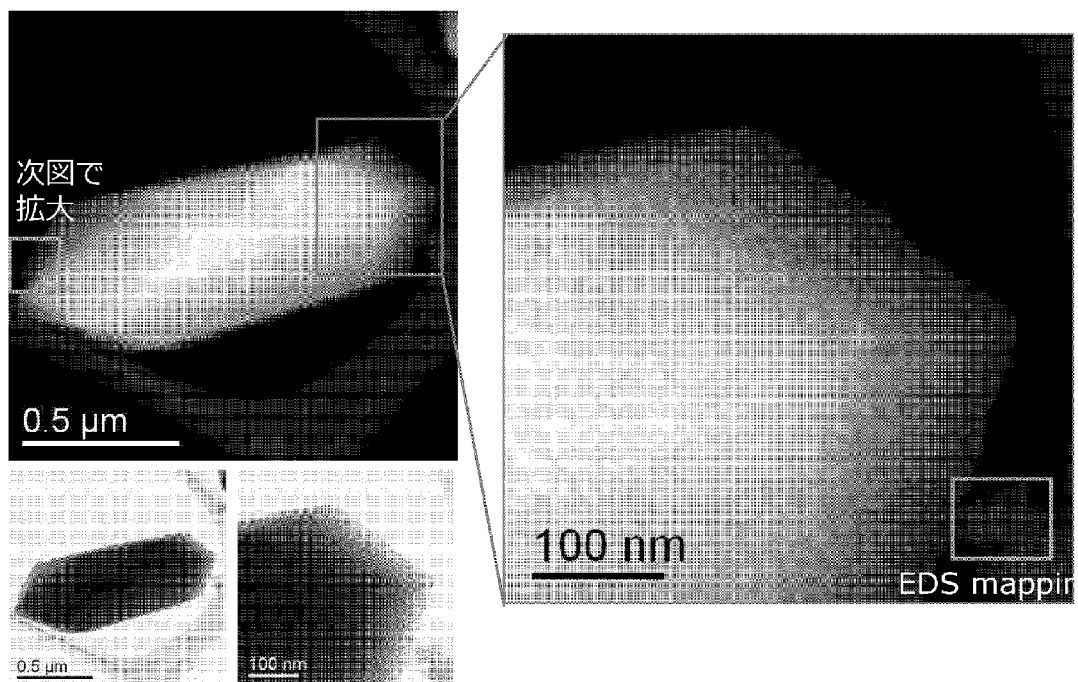
[図6]



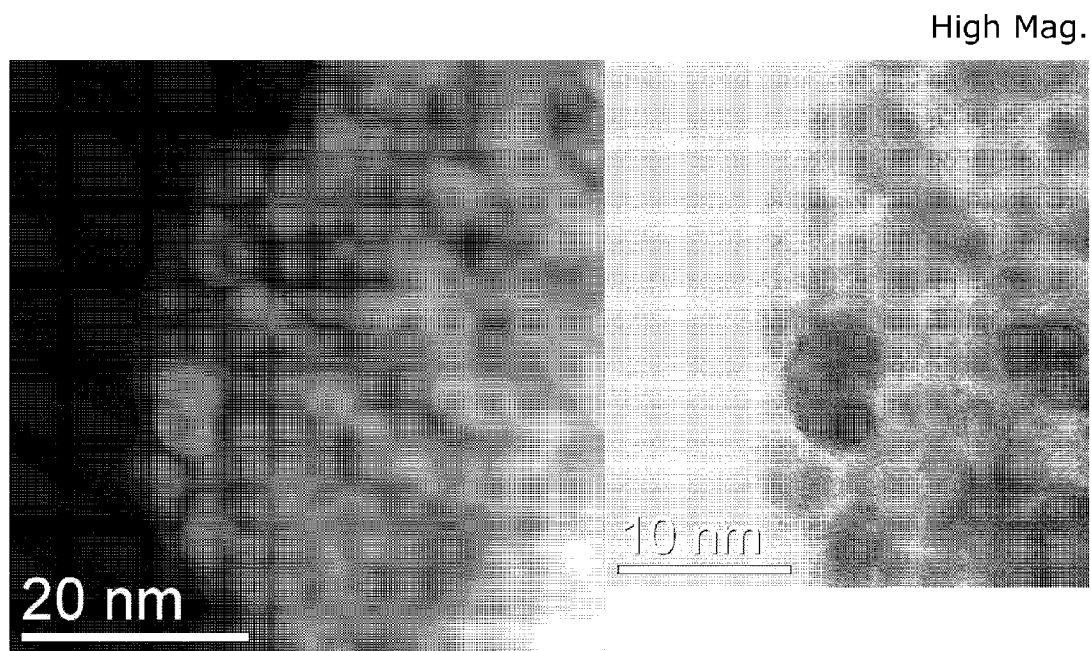
[図7]

 $4.1 \pm 0.7 \text{ nm}$

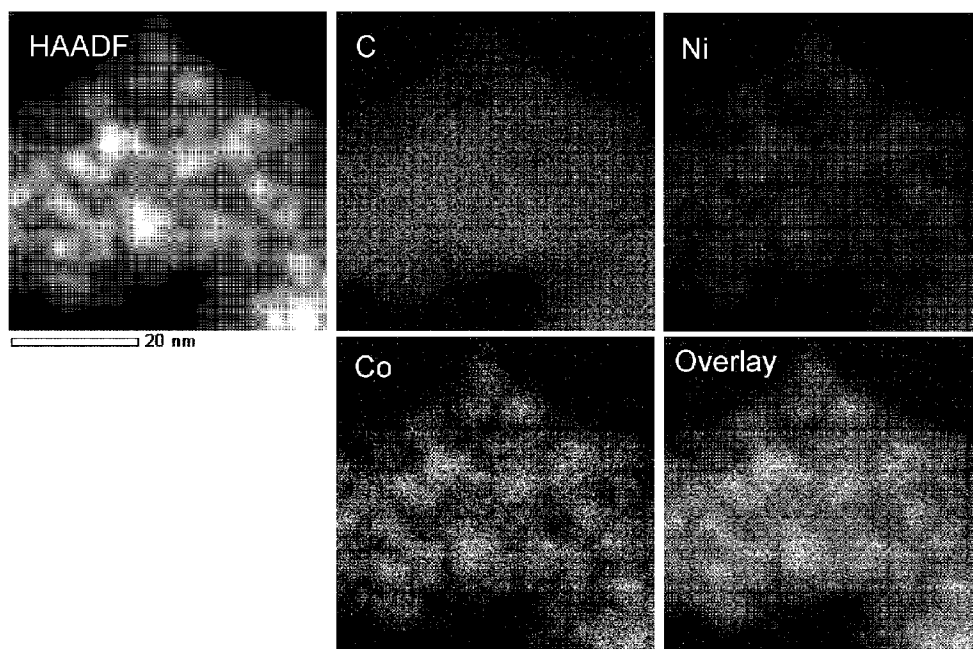
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056802

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F9/30(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C07C65/05(2006.01)i, C07F15/04(2006.01)n, C07F15/06(2006.01)n, C22C19/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F9/30, B82Y30/00, B82Y40/00, C07C65/05, C07F15/04, C07F15/06, C22C19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-028943 A (Kuraray Co., Ltd.), 13 February 2014 (13.02.2014), claims; paragraphs [0016], [0037] (Family: none)	1, 2, 9, 10 3-8, 10
Y	JP 2013-243161 A (Toyobo Co., Ltd.), 05 December 2013 (05.12.2013), claims & JP 2010-015972 A	3-8, 10
Y	JP 2007-261939 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 11 October 2007 (11.10.2007), claims & US 2007/0231250 A1 & US 2010/0264379 A1 & KR 2007-0097745 A & CN 101190799 A	3-8, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 May 2015 (19.05.15)

Date of mailing of the international search report
26 May 2015 (26.05.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056802

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-537877 A (BASF SE), 07 October 2013 (07.10.2013), claims & WO 2012/028989 A1 & EP 2611766 A1 & TW 1223962 A & AU 2011298030 A & CA 2809928 A1 & CN 103180282 A & MX 2013002219 A & KR 2013-0101038 A	3-8, 10
Y	JP 2005-289885 A (Osaka Organic Chemical Ind. Co., Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), claims; paragraph [0039] (Family: none)	3-8, 10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B22F9/30(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C07C65/05(2006.01)i, C07F15/04(2006.01)n, C07F15/06(2006.01)n, C22C19/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B22F9/30, B82Y30/00, B82Y40/00, C07C65/05, C07F15/04, C07F15/06, C22C19/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2014-028943 A（株式会社クラレ）2014.02.13, 特許請求の範囲、 第 0016 段落、第 0037 段落（ファミリーなし）	1, 2, 9, 10 3-8, 10
Y	JP 2013-243161 A（東洋紡株式会社）2013.12.05, 特許請求の範囲 & JP 2010-015972 A	3-8, 10
Y	JP 2007-261939 A（三星エスディアイ株式会社）2007.10.11, 特許 請求の範囲 & US 2007/0231250 A1	3-8, 10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

米田 健志

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

8 9 2 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	& US 2010/0264379 A1 & KR 2007-0097745 A & CN 101190799 A JP 2013-537877 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 2013.10.07, 特許請求の範囲 & WO 2012/028989 A1 & EP 2611766 A1 & TW 1223962 A & AU 2011298030 A & CA 2809928 A1 & CN 103180282 A & MX 2013002219 A & KR 2013-0101038 A	3-8, 10
	JP 2005-289885 A (大阪有機化学工業株式会社) 2005.10.20, 特許 請求の範囲、第 0039 段落 (ファミリーなし)	3-8, 10