(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
2017 年 3 月 2 日(02.03.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/034029 A1

(51) 国際特許分類:
*B22F 9/20* (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
*B01J 23/42* (2006.01) *B22F 1/00* (2006.01)
*B01J 23/89* (2006.01) *H01J 37/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/075061

(22) 国際出願日: 2016 年 8 月 26 日(26.08.2016)

(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 2015-167723 2015 年 8 月 27 日(27.08.2015) JP

(71) 出願人: 国立大学法人大阪大学(OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 津田 哲哉(TSUDA Tetsuya); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 桑畑 進(KUWABATA Susumu); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 坂本 剛志(SAKAMOTO Tsuyoshi); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 前井 宏之(MAEI Hiroyuki); 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋３丁目３番１１号 淀屋橋フレックスタワー５階 Osaka (JP).

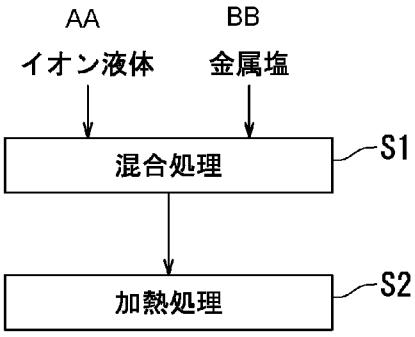
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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).

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR MANUFACTURING METAL NANOPARTICLES, METHOD FOR MANUFACTURING METAL NANOPARTICLE CARRIER, AND METAL NANOPARTICLE CARRIER

(54) 発明の名称 : 金属ナノ粒子製造方法、金属ナノ粒子担持担体製造方法、及び金属ナノ粒子担持担体




S1 Mixing step
S2 Heating step
AA Ionic liquid
BB Metal salt

(57) **Abstract**: A method for manufacturing metal nanoparticles comprises a step (S1) for adding at least one metal salt to an ionic liquid and generating metal ions in the ionic liquid, and a step (S2) for heating the ionic liquid to which the metal salt has been added and thermally reducing the metal ions.

(57) 要約: 金属ナノ粒子製造方法は、イオン液体に少なくとも１種の金属塩を加え、イオン液体中に金属イオンを発生させるステップ（Ｓ１）と、金属塩が加えられたイオン液体を加熱して、金属イオンを熱還元するステップ（Ｓ２）とを包含する。

WO 2017/034029 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# 金属ナノ粒子製造方法、金属ナノ粒子担持担体製造方法、及び金属ナノ粒子担持担体

## 技術分野

[0001] 本発明は、金属ナノ粒子製造方法、金属ナノ粒子担持担体製造方法、及び金属ナノ粒子担持担体に関する。

## 背景技術

[0002] 電極触媒は、燃料電池や空気電池等のエネルギーデバイスに用いられる。一般的に、電極触媒は、白金ナノ粒子等の金属ナノ粒子を調製した後、炭素担体等の担体に金属ナノ粒子を担持（固定）させる方法によって作製される。

[0003] 本発明者らは、過去に、イオン液体を用いて金属ナノ粒子を製造する製造方法を提案した。具体的には、スパッタリング法により、金属ナノ粒子の前駆体を構成する原子又は分子を飛散させ、それらをイオン液体に付着させて金属ナノ粒子を製造する方法を提案した（特許文献１）。また、レーザーアブレーション法により、原子又は分子を飛散させ、それらをイオン液体に補足させて金属ナノ粒子を製造する方法を提案した（特許文献２）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００７－２３１３０６号公報

特許文献2：特開２０１５－１１７３９５号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、金属ナノ粒子を製造する方法について研究を続けてきた。更に、本発明者らは、金属ナノ粒子を担持した金属ナノ粒子担持担体を製造

する方法についても鋭意研究を重ねてきた。その結果、新規な金属ナノ粒子製造方法を完成させるに至った。また、その金属ナノ粒子製造方法を応用して、新規な金属ナノ粒子担持担体製造方法を完成させるに至った。

## 課題を解決するための手段

[0006] 本発明の金属ナノ粒子製造方法は、金属ナノ粒子を製造する方法であって、イオン液体に少なくとも１種の金属塩を加え、前記イオン液体中に金属イオンを発生させるステップと、前記金属塩が加えられた前記イオン液体を加熱して、前記金属イオンを熱還元するステップとを包含する。

[0007] ある実施形態では、前記金属塩は、第１０族に位置する元素を含む。

[0008] ある実施形態では、前記イオン液体に少なくとも２種類の前記金属塩を加え、前記金属ナノ粒子として合金ナノ粒子を製造する。

[0009] 本発明の金属ナノ粒子担持担体製造方法は、金属ナノ粒子を担持した担体を製造する方法であって、イオン液体に担体素材と少なくとも１種の金属塩とを加え、前記イオン液体中に金属イオンを発生させるステップと、前記担体素材と前記金属塩とが加えられた前記イオン液体を加熱して、前記金属イオンを熱還元するステップとを包含する。

[0010] ある実施形態では、前記金属塩は、第１０族に位置する元素を含む。

[0011] ある実施形態では、前記イオン液体に少なくとも２種類の前記金属塩を加え、前記金属ナノ粒子は、合金ナノ粒子を含む。

[0012] ある実施形態では、前記担体素材が、炭素素材である。

[0013] ある実施形態では、前記金属ナノ粒子が前記担体上に単層で担持される。

[0014] 本発明の金属ナノ粒子担持担体は、金属ナノ粒子と、前記金属ナノ粒子を担持した担体とを備え、前記金属ナノ粒子が前記担体上に単層で担持されている。

[0015] ある実施形態では、前記担体上における前記金属ナノ粒子の密度が、５０個／$\mu m^2$以上２００個／$\mu m^2$以下である。

[0016] ある実施形態では、前記担体が、炭素素材を含む。

[0017] ある実施形態では、前記金属ナノ粒子は、第１０族に位置する元素を含む

。

[0018] ある実施形態では、前記金属ナノ粒子は、合金ナノ粒子を含む。

[0019] ある実施形態では、前記金属ナノ粒子は、白金ナノ粒子、ニッケルナノ粒子、及び白金ニッケル合金ナノ粒子のうちの少なくとも１つを含む。

[0020] ある実施形態では、金属ナノ粒子担持担体は、固相様イオン液体を更に備え、前記固相様イオン液体が、前記金属ナノ粒子と前記担体との間に存在する。

## 発明の効果

[0021] 本発明に係る金属ナノ粒子製造方法によれば、ワンポッドプロセスで金属ナノ粒子を製造することが可能となる。同様に、本発明に係る金属ナノ粒子担持担体製造方法によれば、ワンポッドプロセスで、金属ナノ粒子の製造と、担体（担体素材）による金属ナノ粒子の担持とが可能となる。

## 図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の実施形態１に係る金属ナノ粒子製造方法を示すフローチャートである。

[図2]本発明の実施形態２に係る金属ナノ粒子担持担体製造方法を示すフローチャートである。

[図3]本発明の実施形態３に係る金属ナノ粒子担持担体製造方法を示すフローチャートである。

[図4]本発明の実施例において使用した電気化学セルを示す図である。

[図5]（ａ）は本発明の実施例１のＴＥＭ（Ｔｒａｎｓｍｉｓｓｉｏｎ Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ）像を示す図面に代わる写真であり、（ｂ）は図５（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真であり、（ｃ）はＥＤＸ（Ｅｎｅｒｇｙ Ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ Ｘ－ｒａｙ ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）を用いて実施例１の組成を分析した結果を示す図であり、（ｄ）は実施例１の粒子径分布を示す図である。

[図6]（ａ）は本発明の実施例２のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、（ｂ）は図６（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真であり、（ｃ）

はＥＤＸを用いて実施例２の組成を分析した結果を示す図であり、（ｄ）は実施例２の粒子径分布を示す図である。

[図7]（ａ）は本発明の実施例３のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、（ｂ）は図７（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真であり、（ｃ）はＥＤＸを用いて実施例３の組成を分析した結果を示す図であり、（ｄ）は実施例３の粒子径分布を示す図である。

[図8]（ａ）は本発明の実施例４のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、（ｂ）は図８（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真であり、（ｃ）はＥＤＸを用いて実施例４の組成を分析した結果を示す図であり、（ｄ）は実施例４の粒子径分布を示す図である。

[図9]（ａ）は本発明の実施例５のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、（ｂ）は図９（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真であり、（ｃ）はＥＤＸを用いて実施例５の組成を分析した結果を示す図であり、（ｄ）は実施例５の粒子径分布を示す図である。

[図10]（ａ）は本発明の実施例６のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、（ｂ）は図１０（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真であり、（ｃ）はＥＤＸを用いて実施例６の組成を分析した結果を示す図であり、（ｄ）は実施例６の粒子径分布を示す図である。

[図11]（ａ）は本発明の実施例７のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、（ｂ）は図１１（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真であり、（ｃ）はＥＤＸを用いて実施例７の組成を分析した結果を示す図であり、（ｄ）は実施例７の粒子径分布を示す図である。

[図12]（ａ）は実施例４～７の金属ナノ粒子担持担体、及び比較例に対してサイクリックボルタンメトリー分析を行った結果を示す図であり、（ｂ）は実施例４～７の金属ナノ粒子担持担体、及び比較例に対してリニアスイープボルタンメトリー分析を行った結果を示す図である。

[図13]実施例５の金属ナノ粒子担持担体に対して耐久性試験を行った結果を示す図である。

[図14]（ａ）は本発明の実施例８のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、（ｂ）は図１４（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真である。

[図15]（ａ）は本発明の実施例９のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、（ｂ）は図１５（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真である。

[図16]実施例８及び９の金属ナノ粒子担持担体、並びに比較例に対してＸ線回折を行った結果を示す図である。

[図17]実施例８及び９の金属ナノ粒子担持担体、並びに比較例に対してサイクリックボルタンメトリー分析を行った結果を示す図である。

[図18]実施例８及び９の金属ナノ粒子、並びに比較例の有効比表面積を測定した結果を示す図である。

[図19]実施例８及び９の金属ナノ粒子、並びに比較例の質量活性を測定した結果を示す図である。

[図20]酸化還元反応を行う前の実施例８の金属ナノ粒子担持担体のＳＴＥＭ（Ｓｃａｎｎｉｎｇ　Ｔｒａｎｓｍｉｓｓｉｏｎ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ）像を示す図面に代わる写真である。

[図21]酸化還元反応を行う前の実施例８の金属ナノ粒子担持担体の暗視野像を示す図面に代わる写真である。

[図22]酸化還元反応を行う前の実施例８の金属ナノ粒子担持担体に含まれる白金（Ｐｔ）の分布像を示す図面に代わる写真である。

[図23]酸化還元反応を行う前の実施例８の金属ナノ粒子担持担体に含まれるニッケル（Ｎｉ）の分布像を示す図面に代わる写真である。

[図24]図２２に示す分布像と図２３に示す分布像とを重ねて示す図面に代わる写真である。

[図25]酸化還元反応を行う前の実施例８の金属ナノ粒子担持担体のＴＥＭ像に図２４に示す分布像を重ねて示す図面に代わる写真である。

[図26]酸化還元反応を行った後の実施例８の金属ナノ粒子担持担体のＳＴＥＭ像を示す図面に代わる写真である。

[図27]酸化還元反応を行った後の実施例８の金属ナノ粒子担持担体の暗視野

像を示す図面に代わる写真である。

[図28]酸化還元反応を行った後の実施例８の金属ナノ粒子担持担体に含まれる白金の分布像を示す図面に代わる写真である。

[図29]酸化還元反応を行った後の実施例８の金属ナノ粒子担持担体に含まれるニッケルの分布像を示す図面に代わる写真である。

[図30]図２８に示す分布像と図２９に示す分布像とを重ねて示す図面に代わる写真である。

[図31]酸化還元反応を行った後の実施例８の金属ナノ粒子担持担体のＴＥＭ像に図３０に示す分布像を重ねて示す図面に代わる写真である。

[図32]（ａ）は本発明の実施例１０のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、（ｂ）は図３２（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真である。

[図33]（ａ）は本発明の実施例１１のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、（ｂ）は図３３（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真である。

## 発明を実施するための形態

[0023] 以下、図面を参照して本発明の実施形態を説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々の態様において実施することが可能である。なお、説明が重複する箇所については、適宜説明を省略する場合がある。

[0024] ［実施形態１］

まず図１を参照して、実施形態１に係る金属ナノ粒子製造方法について説明する。図１は、実施形態１に係る金属ナノ粒子製造方法を示すフローチャートである。図１に示すように、実施形態１に係る金属ナノ粒子製造方法は、混合処理工程Ｓ１と、加熱処理工程Ｓ２とを包含する。

[0025] 混合処理工程Ｓ１では、イオン液体に、少なくとも１種の金属塩を加える。この際、イオン液体に金属塩を溶解させる。この結果、イオン液体中に金属イオンが発生する。なお、溶解し易いように、イオン液体を攪拌することが好ましい。

[0026] 加熱処理工程Ｓ２では、イオン液体を加熱して、金属イオンを熱還元させ

る。この結果、イオン液体中で金属ナノ粒子が生成（合成）される。加熱温度は、金属塩の熱分解が起こる温度以下の温度であって、金属イオンの熱還元反応が起こる温度である限り、特に限定されない。典型的には、加熱温度は、２００℃以上３００℃以下の範囲のうちから選択される。なお、熱還元反応が起こり易いように、イオン液体を所定の回転速度で攪拌することが好ましい。回転速度［ｒｐｍ］は、特に限定されないが、一般には、５０［ｒｐｍ］以上４０００［ｒｐｍ］以下が好ましく、１００［ｒｐｍ］以上２０００［ｒｐｍ］以下がより好ましい。加熱攪拌時間は任意に決定し得る。

[0027] イオン液体中で生成された金属ナノ粒子は、例えば遠心分離機により、イオン液体から分離させる。また、イオン液体から分離後、金属ナノ粒子を洗浄して、金属ナノ粒子上に残留するイオン液体を取り除くことが好ましい。洗浄剤には、イオン液体が溶解する有機溶媒を使用し得る。具体的には、洗浄剤として、アルコール、及びアセトニトリル等を挙げることができる。

[0028] イオン液体は、親水性であっても疎水性であってもよく、その種類は特に限定されるものではない。具体的には、本発明に適用可能なイオン液体として、脂肪族系イオン液体、イミダゾリウム系イオン液体、ピリジニウム系イオン液体等を挙げることができる。脂肪族系イオン液体としては、Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチル－Ｎ－プロピルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドや、Ｎ－メチル－Ｎ－プロピルピペリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル－Ｎ－メチル－Ｎ－（２－メトキシエチル）アンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル－Ｎ－メチル－Ｎ－（２－メトキシエチル）アンモニウムテトラフルオロホウ酸塩等を挙げることができる。イミダゾリウム系イオン液体としては、１，３－ジアルキルイミダゾリウム塩、１，２，３－トリアルキルイミダゾリウム塩などを挙げることができる。１，３－ジアルキルイミダゾリウム塩としては、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムブロマイドや、１－エチル－３－メチル－イミダゾリウムクロライド、１－エチル－３－メチルイミダゾリウム（Ｌ）－乳酸塩、１－エチル－３－メチ

ルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸塩、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムクロライド、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸塩、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホン酸塩、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウム（Ｌ）－乳酸塩、１－ヘキシル－３－メチルイミダゾリウムブロマイド、１－ヘキシル－３－メチルイミダゾリウムクロライド、１－ヘキシル－３－メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸塩、１－ヘキシル－３－メチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩、１－ヘキシル－３－メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホン酸塩、１－オクチル－３－メチルイミダゾリウムクロライド、１－オクチル－３－メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸塩、１－デシル－３－メチルイミダゾリウムクロライド、１－ドデシル－３－メチルイミダゾリウムクロライド、１－テトラデシル－３－メチルイミダゾリウムクロライド、１－ヘキサデシル－３－メチルイミダゾリウムクロライド、１－オクタデシル－３－メチルイミダゾリウムクロライド等を挙げることができる。１，２，３－トリアルキルイミダゾリウム塩としては、１－エチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムブロマイドや、１－エチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムクロライド、１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムブロマイド、１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムクロライド、１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩、１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホン酸塩、１－ヘキシル－２，３－ジメチルイミダゾリウムブロマイド、１－ヘキシル－２，３－ジメチルイミダゾリウムクロライド、１－ヘキシル－２，３－ジメチルイミダゾリウムトラフルオロホウ酸塩、１－ヘキシル－２，３－ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホン酸塩等を挙げることができる。ピリジニウム系イオン液体としては、エチルピリジニウム塩や、ブチルピリジニウム塩、ヘキシルピリジニウム塩等を挙げることができる。エチルピリジニウム

塩としては、１－エチルピリジニウムブロマイドや、１－エチルピリジニウムクロライドを挙げることができる。ブチルピリジニウム塩としては、１－ブチルピリジニウムブロマイドや、１－ブチルピリジニウムクロライド、１－ブチルピリジニウムヘキサフルオロリン酸塩、１－ブチルピリジニウムテトラフルオロホウ酸塩、１－ブチルピリジニウムトリフルオロメタンスルホン酸塩等を挙げることができる。ヘキシルピリジニウム塩としては、１－ヘキシルピリジニウムブロマイドや、１－ヘキシルピリジニウムクロライド、１－ヘキシルピリジニウムヘキサフルオロリン酸塩、１－ヘキシルピリジニウムテトラフルオロホウ酸塩、１－ヘキシルピリジニウムトリフルオロメタンスルホン酸塩等を挙げることができる。

[0029] 金属塩は、イオン液体に溶解して電離する限り、特に限定されない。具体的には、金属塩として、白金塩、ニッケル塩、パラジウム塩、銅塩、銀塩、アルミニウム塩、鉄塩、コバルト塩、スズ塩、インジウム塩等を挙げることができる。金属塩の濃度範囲は、特に限定されないが、一般には、０．１［ｍｍｏｌ／Ｌ］以上２０［ｍｍｏｌ／Ｌ］以下が好ましく、１［ｍｍｏｌ／Ｌ］以上５［ｍｍｏｌ／Ｌ］以下がより好ましい。なお、２種類以上の金属塩を使用する場合、合金の金属ナノ粒子が生成され得る。例えば、白金塩、及びニッケル塩を使用すると、白金ニッケル合金ナノ粒子が生成され得る。白金塩、及びニッケル塩を使用する場合、白金塩の濃度範囲は、一般には、０．１［ｍｍｏｌ／Ｌ］以上２０［ｍｍｏｌ／Ｌ］以下が好ましく、１［ｍｍｏｌ／Ｌ］以上５［ｍｍｏｌ／Ｌ］以下がより好ましい。ニッケル塩の濃度範囲は、一般には、０．１［ｍｍｏｌ／Ｌ］以上２０［ｍｍｏｌ／Ｌ］以下が好ましく、１［ｍｍｏｌ／Ｌ］以上５［ｍｍｏｌ／Ｌ］以下がより好ましい。白金塩とニッケル塩との濃度の割合は１：９９～９９：１のうちから選択し得る。

[0030] 本実施形態によれば、ワンポッドプロセスで金属ナノ粒子を製造することが可能となる。よって、金属ナノ粒子の製造が容易になる。また、ワンポッドプロセスで金属ナノ粒子を製造することができるため、本実施形態に係る

金属ナノ粒子製造方法は、金属ナノ粒子の大量合成プロセスに容易に適用できる。

[0031] 更に、本実施形態によれば、熱還元により金属ナノ粒子が生成される。したがって、金属塩に含まれる成分のうち、金属ナノ粒子を構成する成分を全て用いて、金属ナノ粒子を生成することができる。また、還元剤を使用することなく、金属ナノ粒子を生成することができる。

[0032] ［実施形態２］

続いて図２を参照して、実施形態２に係る金属ナノ粒子担持担体製造方法について説明する。図２は、実施形態２に係る金属ナノ粒子担持担体製造方法を示すフローチャートである。図２に示すように、実施形態２に係る金属ナノ粒子担持担体製造方法は、混合処理工程Ｓ１１と、加熱処理工程Ｓ１２とを包含する。

[0033] 混合処理工程Ｓ１１では、イオン液体に、少なくとも１種の金属塩と、担体素材とを加える。この際、イオン液体に金属塩を溶解させる。この結果、イオン液体中に金属イオンが発生する。なお、溶解し易いように、イオン液体を攪拌することが好ましい。

[0034] 加熱処理工程Ｓ１２では、イオン液体を加熱して、金属イオンを熱還元させる。この結果、イオン液体中で金属ナノ粒子が生成（合成）されるとともに、担体素材上に金属ナノ粒子が担持される。したがって、イオン液体中で金属ナノ粒子担持担体（金属ナノ粒子を担持した担体）が生成される。詳しくは、金属ナノ粒子は、担体上に単層で担持される。また、担体上における金属ナノ粒子の密度は、５０個／$\mu m^2$以上２００個／$\mu m^2$以下となる。

[0035] 加熱処理工程Ｓ１２で使用される加熱温度は、金属塩の熱分解が起こる温度、及び担体素材の熱分解が起こる温度のうちの小さい方の温度以下の温度であって、金属イオンの熱還元反応が起こる温度である限り、特に限定されない。典型的には、加熱温度は、２００℃以上３００℃以下の範囲のうちから選択される。なお、熱還元反応が起こり易いように、イオン液体を所定の回転速度で攪拌することが好ましい。また、攪拌することにより、金属ナノ

粒子が担体素材上に担持されやすくなる。回転速度［ｒｐｍ］は、特に限定されないが、一般には、５０［ｒｐｍ］以上４０００［ｒｐｍ］以下が好ましく、１００［ｒｐｍ］以上２０００［ｒｐｍ］以下がより好ましい。加熱攪拌時間は任意に決定し得るが、加熱攪拌時間が長いほど、担体素材上に担持される金属ナノ粒子の量（数）が増加する傾向がある。

[0036] イオン液体中で生成された金属ナノ粒子担持担体は、例えば遠心分離機により、イオン液体から分離させる。また、イオン液体から分離後、金属ナノ粒子担持担体を洗浄して、金属ナノ粒子や担体素材上に残留するイオン液体を取り除くことが好ましい。洗浄剤については、実施形態１で既に説明しているため、ここでの説明は割愛する。

[0037] 担体素材は、特に限定されず、金属ナノ粒子の使用目的に応じて適宜選択し得る。例えば、担体素材は、アルミナ（$Al_2O_3$）、シリカ（$SiO_2$）、又は炭素素材であり得る。炭素素材は、例えば、カーボンナノチューブ、グラフェン、又はカーボンブラックであり得る。より具体的には、炭素素材として、単層カーボンナノチューブ（ＳＷＣＮＴ）、多層カーボンナノチューブ（ＭＷＣＮＴ）、グラフェンナノプレートレット（鱗片状グラファイト）、及び導電性カーボンブラック等を挙げることができる。

[0038] 金属塩の濃度範囲は、特に限定されないが、一般には、０．１［ｍｍｏｌ／Ｌ］以上２０［ｍｍｏｌ／Ｌ］以下が好ましく、１［ｍｍｏｌ／Ｌ］以上５［ｍｍｏｌ／Ｌ］以下がより好ましい。また、担持素材の濃度範囲も、特に限定されないが、一般には、０．００１［ｍｇ／ｍＬ］以上３［ｍｇ／ｍＬ］以下が好ましく、０．１［ｍｇ／ｍＬ］以上１［ｍｇ／ｍＬ］以下がより好ましい。なお、２種類以上の金属塩を使用する場合、担体上に合金の金属ナノ粒子が担持され得る。例えば、白金塩、及びニッケル塩を使用すると、白金ニッケル合金ナノ粒子が担体上に担持され得る。金属塩として白金塩及びニッケル塩を使用し、担体素材として炭素素材を使用する場合、白金塩の濃度範囲は、一般には、０．１［ｍｍｏｌ／Ｌ］以上２０［ｍｍｏｌ／Ｌ］以下が好ましく、１［ｍｍｏｌ／Ｌ］以上５［ｍｍｏｌ／Ｌ］以下がより

好ましい。ニッケル塩の濃度範囲は、一般には、０．１［ｍｍｏｌ／Ｌ］以上２０［ｍｍｏｌ／Ｌ］以下が好ましく、１［ｍｍｏｌ／Ｌ］以上５［ｍｍｏｌ／Ｌ］以下がより好ましい。炭素素材の濃度範囲は、一般には、０．００１［ｍｇ／ｍＬ］以上３［ｍｇ／ｍＬ］以下が好ましく、０．１［ｍｇ／ｍＬ］以上１［ｍｇ／ｍＬ］以下がより好ましい。

[0039] イオン液体、及び金属塩の種類については、実施形態１で既に説明しているため、ここでの説明は割愛する。

[0040] 本実施形態によれば、ワンポッドプロセスで、金属ナノ粒子の製造と、担体（担体素材）による金属ナノ粒子の担持とが可能となる。よって、金属ナノ粒子を担持した担体（金属ナノ粒子担持担体）の製造が容易になる。また、ワンポッドプロセスで金属ナノ粒子担持担体を製造することができるため、本実施形態に係る金属ナノ粒子担持担体製造方法は、金属ナノ粒子担持担体の大量合成プロセスに容易に適用できる。

[0041] 更に、本実施形態によれば、熱還元により金属ナノ粒子が生成される。したがって、金属塩に含まれる成分のうち、金属ナノ粒子を構成する成分を全て用いて、金属ナノ粒子を生成することができる。また、還元剤を使用することなく、金属ナノ粒子を生成することができる。

[0042] また、本実施形態によれば、一般的には金属ナノ粒子を担持し難い素材であるカーボンナノチューブやグラフェン等に、金属ナノ粒子を容易に担持させることができる。即ち、カーボンナノチューブやグラフェン等は、化学的に不活性な六角網面によって構成される基底面を有するため、それらの表面には官能基が存在しない。このため、一般的には、カーボンナノチューブやグラフェン等に金属ナノ粒子を担持させることは困難である。そこで、カーボンナノチューブ又はグラフェン等を担体（炭素担体）として使用する場合には、その表面に官能基を導入する、金属ナノ粒子とともに高分子材料でラッピングする等の処理が必要となる。しかし、このような処理を行うと、例えば、良好な電極触媒能や電極触媒の長寿命化を期待することができない。これに対し、本実施形態によれば、カーボンナノチューブ又はグラフェン等

を担体（炭素担体）として使用する場合であっても、その表面に官能基を導入する、金属ナノ粒子とともに高分子材料でラッピングする等の処理を行うことなく、カーボンナノチューブやグラフェン等に金属ナノ粒子を担持させることができる。よって、本実施形態によれば、例えば、電極触媒能の向上や、電極触媒能の長寿命化を図ることができる。

[0043] なお、担体上に金属ナノ粒子が担持されるのは、担体素材とイオン液体との界面付近において、イオン液体が固体のように振る舞うためであると推定される。つまり、担体素材の表面に固体様イオン液体の薄膜が形成され、その薄膜が金属ナノ粒子を捕捉するものと推定される。よって、金属ナノ粒子担持担体において、担体と金属ナノ粒子との間には、固体様イオン液体が存在するものと推定される。したがって、固体様イオン液体の存在により、担体の腐食を抑制することが期待され、例えば電極触媒の長寿命化を期待できる。

[0044] ［実施形態３］

続いて図３を参照して、実施形態３に係る金属ナノ粒子担持担体製造方法について説明する。但し、実施形態２と異なる事項を主に説明し、実施形態２と重複する説明は適宜割愛する。実施形態３は、混合処理工程Ｓ１１において臭化物がイオン液体に混合される点で、実施形態２と異なる。なお、臭化物は、酸価数が「－１」である臭素を含む化合物である。

[0045] 図３は、実施形態３に係る金属ナノ粒子担持担体製造方法を示すフローチャートである。図３に示すように、実施形態３に係る金属ナノ粒子担持担体製造方法は、混合処理工程Ｓ１１と、加熱処理工程Ｓ１２とを包含する。

[0046] 混合処理工程Ｓ１１では、イオン液体に、少なくとも１種の金属塩と、担体素材と、臭化物とを加える。この際、イオン液体に金属塩及び臭化物を溶解させる。この結果、イオン液体中に金属イオン及び臭化物イオンが発生する。

[0047] 加熱処理工程Ｓ１２では、イオン液体を加熱して、金属イオンを熱還元させる。この結果、イオン液体中で金属ナノ粒子担持担体が生成される。更に

、臭化物イオンによって、金属ナノ粒子の形状（形態）が制御される。詳しくは、金属ナノ粒子の表面が平面を含む形状となる。平面は、金属ナノ粒子の結晶面によって構成される。典型的には、多角形状の金属ナノ粒子が生成される。

[0048] 臭化物は、イオン液体に溶解され得る限り、特に限定されない。例えば、脂肪族系イオン液体を使用する場合、脂肪族系臭化物を使用し得る。同様に、イミダゾリウム系イオン液体、又はピリジニウム系イオン液体を使用する場合、イミダゾリウム系臭化物、又はピリジニウム系臭化物を使用し得る。

[0049] 臭化物の濃度範囲は、特に限定されないが、一般には、５０［ｍｍｏｌ／Ｌ］以上２００［ｍｍｏｌ／Ｌ］以下が好ましく、７５［ｍｍｏｌ／Ｌ］以上１５０［ｍｍｏｌ／Ｌ］以下がより好ましい。

[0050] 本実施形態によれば、イオン液体に臭化物イオンを溶解させて、金属ナノ粒子の形状（形態）を制御することが可能となる。例えば、白金（Ｐｔ）は、結晶面によって触媒活性（触媒能）が異なる。したがって、白金ナノ粒子の表面が特定の結晶面によって構成されるように白金ナノ粒子の形状を制御することにより、白金ナノ粒子の触媒活性を制御することができる。

[0051] 以上、本発明の実施形態（実施形態１～３）について図面を参照しながら説明した。但し、本発明は、上記の実施形態に限られるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々の態様において実施することが可能である。例えば、図１を参照して説明した金属ナノ粒子製造方法の混合処理工程Ｓ１において、実施形態３と同様に臭化物がイオン液体に混合されてもよい。

## 実施例

[0052] 以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。なお、本発明は実施例の範囲に何ら限定されない。

[0053] 実施例１～３

ニッケル（Ｎｉ）塩及び白金（Ｐｔ）塩を１ｍＬのイオン液体に溶解させた試料をスクリュー管に封入し、アズワン社製のホットスターラーを３００℃に温度設定して、加熱攪拌を行った。

[0054] 実施例１では、イオン液体として、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド（［$C_4$ｍｉｍ］［$Tf_2N$］）（関東化学社製）を使用し、Ｎｉ塩として、$C_4F_{12}NiN_2O_8S_4$（Ｎｉ［$Tf_2N$］$_2$）を使用し、Ｐｔ塩として、白金（ＩＩ）アセチルアセトナート（Ｐｔ（ａｃａｃ）$_2$）（和光純薬工業社製）を使用した。Ｎｉ塩、及びＰｔ塩の濃度は、いずれも５［ｍｍｏｌ／Ｌ］とした。回転速度は３００［ｒｐｍ］とし、加熱攪拌時間は１時間とした。

[0055] 実施例２では、イオン液体として、［$C_4$ｍｉｍ］［$Tf_2N$］（関東化学社製）を使用し、Ｎｉ塩として、Ｎｉ［$Tf_2N$］$_2$を使用し、Ｐｔ塩として、テトラクロロ白金酸（ＩＩ）カリウム（$K_2PtCl_4$）（和光純薬工業社製）を使用した。Ｎｉ塩、及びＰｔ塩の濃度は、いずれも５［ｍｍｏｌ／Ｌ］とした。回転速度は３００［ｒｐｍ］とし、加熱攪拌時間は２４時間とした。

[0056] 実施例３では、イオン液体として、［$C_4$ｍｉｍ］［$Tf_2N$］（関東化学社製）を使用し、Ｎｉ塩として、Ｎｉ［$Tf_2N$］$_2$を使用し、Ｐｔ塩として、９９．９％のヘキサクロロ白金（ＩＶ）酸水素六水和物（$H_2PtCl_6\cdot 6H_2O$）（和光純薬工業社製）を使用した。Ｎｉ塩の濃度は５［ｍｍｏｌ／Ｌ］とし、Ｐｔ塩の濃度は１．６７［ｍｍｏｌ／Ｌ］とした。換言すると、Ｐｔ塩とＮｉ塩との濃度比を、おおよそ３対１（Ｐｔ塩：Ｎｉ塩＝３：１）とした。回転速度は３００［ｒｐｍ］とし、加熱攪拌時間は１時間とした。

[0057] Ｎｉ塩として使用したＮｉ［$Tf_2N$］$_2$は、以下の方法によって合成した。まず、超純水中に、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（森田化学工業社製）を１．６５ｇ溶解させ、３０分間、窒素バブリングを行った後、水酸化ニッケル（和光純薬工業社製）を０．２７ｇ加え、窒素雰囲気下で、７０℃の下、２時間加熱攪拌した。溶液が緑色になった後、窒素雰囲気下に保ったままで室温になるまで放冷した。全ての操作は全て窒素雰囲気下で行った。得られた溶液から未反応の前駆体を吸引濾過によって除去した後、エバポレーター（ビュッヒ社製）により、吸引濾過後の溶液から液体を蒸発させた。更にその後、１８０℃の下、真空乾燥した。最終的に黄色の粉末が

得られた。

[0058] 実施例１～３のイオン液体中の金属ナノ粒子を透過型電子顕微鏡（Ｔｒａｎｓｍｉｓｓｉｏｎ Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ：ＴＥＭ）（日立ハイテクノロジーズ社製のＨ－７６５０）により観察した。グリッドには、ハイレゾリューションカーボン支持膜を有するグリッド（応研商事社製のＳＴＥＭ Ｃｕ１００μグリッド）、ＥＭファイングリッド（日新ＥＭ社製のＦ－４００）、及びマイクログリッド（応研商事社製のＳＴＥＭ Ｃｕ１５０μグリッド）を用いた。

[0059] 具体的には、実施例１～３のイオン液体中の金属ナノ粒子を観察するために、実施例１～３のイオン液体（３μＬ）をグリッド上に滴下し、約１０分間静置した。次いで、アセトニトリル中にグリッドを１分３０秒浸漬して過剰量のイオン液体を洗い流した後、ＴＥＭにより、金属ナノ粒子を観察した。ＴＥＭで観察された粒子の組成は、ＴＥＭに装着されているＥＤＸ（Ｅｎｅｒｇｙ Ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ Ｘ－ｒａｙ ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）（アメテック社製のＧｅｎｅｓｉｓＸＭ２）により同定した。

[0060] 図５（ａ）は実施例１のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、図５（ｂ）は図５（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真である。また、図５（ｃ）は、ＥＤＸを用いて実施例１の組成を分析した結果を示し、図５（ｄ）は、実施例１の粒子径分布を示す。図６（ａ）は実施例２のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、図６（ｂ）は図６（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真である。また、図６（ｃ）は、ＥＤＸを用いて実施例２の組成を分析した結果を示し、図６（ｄ）は、実施例２の粒子径分布を示す。図７（ａ）は実施例３のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、図７（ｂ）は図７（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真である。また、図７（ｃ）は、ＥＤＸを用いて実施例３の組成を分析した結果を示し、図７（ｄ）は、実施例３の粒子径分布を示す。図５（ｃ）、図６（ｃ）、及び図７（ｃ）において、縦軸はスペクトル強度を示し、横軸はエネルギーを示す。また、図５（ｄ）、図６（ｄ）、及び図７（ｄ）において、縦軸は粒子の存

在比を示し、横軸は粒子径を示す。

[0061] 図５（ａ）～図５（ｄ）、図６（ａ）～図６（ｄ）、及び図７（ａ）～図７（ｄ）に示すように、イオン液体中に、金属塩としてＰｔ塩とＮｉ塩とを溶解させた後、イオン液体を加熱攪拌する処理のみにより、Ｐｔ及び／又はＮｉを成分とする金属ナノ粒子を合成できた。

[0062] また、２価のＰｔ塩であるＰｔ（ａｃａｃ）$_2$を溶解して粒子合成を行うと、平均粒子径は１．４７ｎｍとなり、粒子径は分散した。また、２価のＰｔ塩である$K_2PtCl_4$を溶解して粒子合成を行うと、平均粒子径は１．９１ｎｍとなり、粒子径は分散した。一方、４価のＰｔ塩である$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$を溶解して粒子合成を行うと、平均粒子径は２．２９ｎｍとなった。したがって、４価のＰｔ塩を用いると、凝集しやすいことが分かった。

[0063] 実施例４～７、及び比較例

室温において、１ｍＬのイオン液体にＰｔ塩及びＮｉ塩を溶解させた後、イオン液体に更に１ｍｇの炭素材料を加えて１２時間攪拌した試料を、二口フラスコに入れた。続いて、窒素雰囲気下にするために真空引きと窒素置換を３回行った後、マントルヒーターを用いて３００℃、６時間の条件で加熱攪拌した。回転速度は３００［ｒｐｍ］とした。

[0064] 実施例４～７では、イオン液体として、トリメチルプロピルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド（［$N_{3,1,1,1}$］［$Tf_2N$］）（関東化学社製）を用い、Ｎｉ塩としてＮｉ［$Tf_2N$］$_2$を用い、Ｐｔ塩としてＰｔ（ａｃａｃ）$_2$（和光純薬工業社製）を用いた。Ｐｔ塩の濃度は５［ｍｍｏｌ／Ｌ］とし、Ｎｉ塩の濃度は１．６７［ｍｍｏｌ／Ｌ］とした。換言すると、Ｐｔ塩とＮｉ塩との濃度比を、おおよそ３対１（Ｐｔ塩：Ｎｉ塩＝３：１）とした。一方、炭素素材（担体素材）として、実施例４では単層カーボンナノチューブ（ＳＷＣＮＴ）（名城ナノカーボン社製のＦＨ－Ｐ）を用い、実施例５では多層カーボンナノチューブ（ＭＷＣＮＴ）（シグマアルドリッチ社製）を用い、実施例６ではグラフェンシート（ｓｔｒｅｍ　ｃｈｅｍｉｃａｌｓ社製の０６－０２２０（厚さ：６－８ｎｍ、幅：２５μｍ））

を用い、実施例７では、導電性カーボンブラック（Ｃａｂｏｔ社製のＶｕｌｃａｎ（登録商標）－ＸＣ７２）を用いた。

[0065] なお、実施例４、５では、ＳＷＣＮＴ、ＭＷＣＮＴの分散性を上昇させるために、１２時間攪拌した試料を二口フラスコに入れる前に、分散液をメノウ乳鉢に入れて１０分間磨り潰す操作を適宜行った。

[0066] 実施例４～７のイオン液体中の炭素材料を、実施例１～３と同様の条件により、ＴＥＭ（日立ハイテクノロジーズ社製のＨ－７６５０）を用いて観察した。また、実施例１～３と同様の条件により、ＴＥＭで観察された粒子の組成を、ＴＥＭに装着されているＥＤＸ（アメテック社製のＧｅｎｅｓｉｓＸＭ２）により同定した。

[0067] 図８（ａ）は実施例４のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、図８（ｂ）は図８（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真である。また、図８（ｃ）は、ＥＤＸを用いて実施例４の組成を分析した結果を示し、図８（ｄ）は、実施例４の粒子径分布を示す。図９（ａ）は実施例５のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、図９（ｂ）は図９（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真である。また、図９（ｃ）は、ＥＤＸを用いて実施例５の組成を分析した結果を示し、図９（ｄ）は、実施例５の粒子径分布を示す。図１０（ａ）は実施例６のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、図１０（ｂ）は図１０（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真である。また、図１０（ｃ）は、ＥＤＸを用いて実施例６の組成を分析した結果を示し、図１０（ｄ）は、実施例６の粒子径分布を示す。図１１（ａ）は実施例７のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、図１１（ｂ）は図１１（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真である。また、図１１（ｃ）は、ＥＤＸを用いて実施例７の組成を分析した結果を示し、図１１（ｄ）は、実施例７の粒子径分布を示す。図８（ｃ）、図９（ｃ）、図１０（ｃ）、及び図１１（ｃ）において、縦軸はスペクトル強度を示し、横軸はエネルギーを示す。また、図８（ｄ）、図９（ｄ）、図１０（ｄ）、及び図１１（ｄ）において、縦軸は粒子の存在比を示し、横軸は粒子径を示す。

[0068] 図８（ａ）～図８（ｄ）、図９（ａ）～図９（ｄ）、図１０（ａ）～図１０（ｄ）、及び図１１（ａ）～図１１（ｄ）に示すように、イオン液体中に、金属塩としてＰｔ塩とＮｉ塩とを溶解させ、更に炭素材料をイオン液体に加えた後、イオン液体を加熱攪拌する処理のみによって、Ｐｔ及び／又はＮｉを成分とする金属ナノ粒子を担持した炭素担体（金属ナノ粒子担持担体）を得ることができた。更に、炭素材料（担体素材）によって、粒子径や分散性が異なることが分かった。

[0069] 実施例４～７では、更に、マントルヒーターを用いて３００℃、６時間の条件で加熱攪拌した混合溶液に対し、アセトニトリルを加えて５分間の超音波洗浄を行った後、粒子を担持する試料を遠心分離機（久保田商事社製のユニバーサル冷却遠心機５９００）を用いて沈殿させた。この操作を３回行った後、２時間の真空乾燥を行い、ナノ粒子を担持した炭素担体（金属ナノ粒子担持担体）を得た。

[0070] 得られた金属ナノ粒子担持担体の電気化学的挙動を、図４に示す電気化学セルを用いて評価した。また、得られた金属ナノ粒子担持担体の触媒活性についても、図４に示す電気化学セルを用いて評価した。更に、比較例（田中貴金属社製のＴＥＣ１０Ｖ３０Ｅ）の電気化学的挙動及び触媒活性について、図４に示す電気化学セルを用いて評価した。

[0071] 図４は、本実施例においてボルタンメトリー分析に使用した電気化学セルを示す。図４に示すように、電気化学セルは、作用電極１、参照電極２、及びカウンター電極３を含む。本実施例では、参照電極２としてＡｇ／ＡｇＣｌ電極を用い、カウンター電極３として大表面積のＰｔメッシュ電極を用いた。また、電解液４には０．１［ｍｏｌ／Ｌ（２９８Ｋ）］の過塩素酸（$HClO_4$）を用いた。窒素及び酸素飽和状態で測定を行う際には、$N_2$ガス（９９．９９９９％）又は$O_2$ガス（９９．９９９％）を予め３０分以上バブリングしておいた。測定前には、－０．２０５［Ｖ　ｖｓ．Ａｇ／ＡｇＣｌ］～０．９４５［Ｖ　ｖｓ．Ａｇ／ＡｇＣｌ］の電位範囲を５０ｍ［$Vs^{-1}$］の速度で８０サイクル掃引することで、電気化学的クリーニングを行った。

[0072] また、作用電極１として、次の手順により作製した回転円板電極を用いた。まず、１ｍｇのサンプル（金属ナノ粒子担持担体）に対して、４００μＬの２－プロパノール又は１－ヘキサノールを混合して懸濁液を調製した。続いて、回転円板電極用グラッシーカーボン電極上にその懸濁液を１０μＬ塗布した。乾燥後、０．２０ｗｔ％に調製した５μＬのＮａｆｉｏｎ（登録商標）溶液を塗布することにより、サンプルを固定した。

[0073] 図１２（ａ）は、実施例４～７の金属ナノ粒子担持担体に対して、電解液４に窒素を供給した状態でサイクリックボルタンメトリー分析を行った結果を示す。更に、図１２（ａ）は、比較例（田中貴金属社製のＴＥＣ１０Ｖ３０Ｅ）に対して、電解液４に窒素を供給した状態でサイクリックボルタンメトリー分析を行った結果を示す。サイクリックボルタンメトリー分析では、回転円板電極（作用電極１）を静止させた。また、参照電極２（ＲＨＥ）に対する作用電極１の電位［Ｖ　ｖｓ．ＲＨＥ］を、０．０５［Ｖ　ｖｓ．ＲＨＥ］から１．２［Ｖ　ｖｓ．ＲＨＥ］までの間で、１０［ｍＶｓ$^{-1}$］の速度で変化させた。

[0074] 図１２（ｂ）は、実施例４～７の金属ナノ粒子担持担体に対して、電解液４に酸素を供給した状態でリニアスイープボルタンメトリー分析を行った結果を示す。更に、図１２（ｂ）は、比較例（田中貴金属社製のＴＥＣ１０Ｖ３０Ｅ）に対して、電解液４に酸素を供給した状態でリニアスイープボルタンメトリー分析を行った結果を示す。リニアスイープボルタンメトリー分析では、回転円板電極（作用電極１）を１６００［ｒｐｍ］の回転速度で回転させた。また、参照電極２（ＲＨＥ）に対する作用電極１の電位［Ｖ　ｖｓ．ＲＨＥ］を、０［Ｖ　ｖｓ．ＲＨＥ］から１．２［Ｖ　ｖｓ．ＲＨＥ］まで、１０［ｍＶｓ$^{-1}$］の速度で変化させた。

[0075] 図１２（ａ）及び図１２（ｂ）において、縦軸は電流値を示し、横軸は電位［Ｖ　ｖｓ．ＲＨＥ］を示す。図１２（ａ）は、比較例（田中貴金属社製のＴＥＣ１０Ｖ３０Ｅ）、実施例４（ＰｔＮｉ－ＳＷＣＮＴ）、実施例５（ＰｔＮｉ－ＭＷＣＮＴ）、実施例６（ＰｔＮｉ－Ｇｒａｐｈｅｎｅ）、及び

実施例７（ＰｔＮｉ－Ｖｕｌｃａｎ）のそれぞれのサイクリックボルタンメトリー曲線（ＣＶ曲線）を示す。図１２（ｂ）は、比較例（田中貴金属社製のＴＥＣ１０Ｖ３０Ｅ）、実施例４（ＰｔＮｉ－ＳＷＣＮＴ）、実施例５（ＰｔＮｉ－ＭＷＣＮＴ）、実施例６（ＰｔＮｉ－Ｇｒａｐｈｅｎｅ）、及び実施例７（ＰｔＮｉ－Ｖｕｌｃａｎ）のそれぞれのリニアスイープボルタンメトリー曲線（ＬＳＶ曲線）を示す。

[0076] 図１２（ａ）及び図１２（ｂ）に示す結果から、実施例４～７の金属ナノ粒子担持担体は、固体高分子形燃料電池用電極触媒として十分に使用できる酸素還元能を有することがわかった。また、実施例４～７の金属ナノ粒子担持担体のうち、最も酸素還元能を有するものは、実施例５の金属ナノ粒子担持担体（ＰｔＮｉ－ＭＷＣＮＴ）であった。

[0077] 図１３は、実施例５の金属ナノ粒子担持担体（ＰｔＮｉ－ＭＷＣＮＴ）に対して耐久性試験を行った結果を示す。具体的には、図１３は、酸化還元反応を行う前（耐久試験前）のリニアスイープボルタンメトリー分析結果（０サイクル）を示している。また、図１３は、酸化還元反応を５０００回行った後（耐久試験後）のリニアスイープボルタンメトリー分析結果（５０００サイクル）を示している。酸化還元反応は、図４に示す電気化学セルを用いて行った。具体的には、電解液４に窒素を供給した状態で、参照電極２（ＲＨＥ）に対する作用電極１の電位［Ｖ　ｖｓ．ＲＨＥ］を、０．１［Ｖ　ｖｓ．ＲＨＥ］から１．２［Ｖ　ｖｓ．ＲＨＥ］までの間で、１０［$mVs^{-1}$］の速度で変化させた。図１３に示すように、０．８［Ｖ　ｖｓ．ＲＨＥ］から１．０［Ｖ　ｖｓ．ＲＨＥ］までの電位域では、耐久試験後のリニアスイープボルタンメトリー分析において、耐久試験前のリニアスイープボルタンメトリー分析時よりも高い酸素還元電流が検出された。

[0078] 実施例８、実施例９、及び比較例

室温において、イオン液体にＰｔ塩及びＮｉ塩を溶解させた後、イオン液体に更に１ｍｇの炭素材料を加えて１２時間攪拌した試料を、二口フラスコに入れた。続いて、窒素雰囲気下にするために真空引きと窒素置換を３回行

った後、マントルヒーターを用いて３００℃に温度設定して、加熱攪拌を行った。加熱攪拌時間は４時間とした。回転速度は３００［ｒｐｍ］とした。

[0079] 実施例８及び９では、イオン液体として［$N_{3,1,1,1}$］［$Tf_2N$］（関東化学社製）を用い、Ｎｉ塩としてＮｉ［$Tf_2N$］$_2$を用い、Ｐｔ塩としてＰｔ（ａｃａｃ）$_2$（和光純薬工業社製）を用い、炭素素材（担体素材）としてＭＷＣＮＴ（シグマアルドリッチ社製）を用いた。実施例８では、Ｐｔ塩、及びＮｉ塩の濃度は、いずれも５［ｍｍｏｌ／Ｌ］とした。実施例９では、Ｐｔ塩の濃度は５［ｍｍｏｌ／Ｌ］とし、Ｎｉ塩の濃度は１．６７［ｍｍｏｌ／Ｌ］とした。換言すると、Ｐｔ塩とＮｉ塩との濃度比を、おおよそ３対１（Ｐｔ塩：Ｎｉ塩＝３：１）とした。また、実施例８及び９では、ＭＷＣＮＴの分散性を上昇させるために、１２時間攪拌した試料を二口フラスコに入れる前に、分散液をメノウ乳鉢に入れて１０分間磨り潰す操作を適宜行った。

[0080] 実施例８及び９のイオン液体中の炭素材料を、実施例１～３と同様の条件により、ＴＥＭ（日立ハイテクノロジーズ社製のＨ－７６５０）を用いて観察した。図１４（ａ）は実施例８のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、図１４（ｂ）は図１４（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真である。図１５（ａ）は実施例９のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、図１５（ｂ）は図１５（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真である。図１４（ａ）、図１４（ｂ）、図１５（ａ）及び図１５（ｂ）に示すように、Ｐｔ及び／又はＮｉを成分とする金属ナノ粒子を担持した炭素担体（金属ナノ粒子担持担体）を得ることができた。

[0081] 実施例８及び９では、更に、マントルヒーターを用いて３００℃、４時間の条件で加熱攪拌した混合溶液に対し、アセトニトリルを加えて５分間の超音波洗浄を行った後、粒子を担持する試料を遠心分離機（久保田商事社製のユニバーサル冷却遠心機５９００）を用いて沈殿させた。この操作を３回行った後、２時間の真空乾燥を行い、ナノ粒子を担持した炭素担体（金属ナノ粒子担持担体）を得た。得られた金属ナノ粒子担持担体（ＰｔＮｉ－ＭＷＣＮＴ）は、粉末状であった。

[0082] 実施例８及び９の金属ナノ粒子担持担体に対してＸ線回折（Ｘ－ｒａｙ ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ；ＸＲＤ）と定量分析とを行った。更に、実施例８及び９の金属ナノ粒子担持担体に対して、サイクリックボルタンメトリー分析を行った。また、実施例８及び９の金属ナノ粒子の有効比表面積（Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｕｒｆａｃｅ Ａｒｅａ；ＥＣＳＡ）［$m^2$／ｇ］及び質量活性ＭＡ［Ａ／ｇ］を測定（算出）した。同様に、比較例（田中貴金属社製のＴＥＣ１０Ｖ３０Ｅ）に対してＸ線回折及びサイクリックボルタンメトリー分析を行った。また、比較例の有効比表面積［$m^2$／ｇ］及び質量活性ＭＡ［Ａ／ｇ］を測定（算出）した。有効比表面積及び質量活性ＭＡは、サイクリックボルタンメトリーのデータを解析することで算出される。

[0083] Ｘ線回折によって得た測定データを図１６に示す。図１６は、実施例８の金属ナノ粒子担持担体（Ｐｔ塩：Ｎｉ塩＝１：１）に対してＸ線回折を行った結果を示す。また、図１６は、実施例９の金属ナノ粒子担持担体（Ｐｔ塩：Ｎｉ塩＝３：１）に対してＸ線回折を行った結果を示す。更に、図１６は、比較例（田中貴金属社製のＴＥＣ１０Ｖ３０Ｅ）に対してＸ線回折を行った結果を示す。

[0084] 図１６において、縦軸は回折強度（Ｃｏｕｎｔ ｐｅｒ ｓｅｃｏｎｄ；ＣＰＳ）を示し、横軸は回折角度（２ ｔｈｅｔａ（２$\theta$））を示す。また、図１６において、グラフ１６０１は、実施例８のＸ線回折データを示し、グラフ１６０２は、実施例９のＸ線回折データを示し、グラフ１６０３は、比較例のＸ線回折データを示す。

[0085] 以下の表１は、実施例８、実施例９及び比較例の（１１１）面（格子面）の回折角度（２$\theta$）を示す。表１に示すように、実施例８及び実施例９の（１１１）面の回折角度はいずれも、比較例より大きくなった。実施例８及び９の金属ナノ粒子が、ＰｔとＮｉとの合金を含むためであると考えられる。

[表1]

| 試料 | (111)面の回析角度(2θ) |
|---|---|
| 実施例 8(Pt 塩:Ni 塩=1:1) | 39.910° |
| 実施例 9(Pt 塩:Ni 塩=3:1) | 39.90° |
| 比較例(TEC10V30E) | 39.516° |

[0086] 定量分析は、誘導結合プラズマ（Ｉｎｄｕｃｔｉｖｅｌｙ Ｃｏｕｐｌｅｄ Ｐｌａｓｍａ；ＩＣＰ）質量分析法に基づいて行った。以下の表２は、定量分析の結果を示す。具体的には、表２は、実施例８の金属ナノ粒子担持担体（Ｐｔ塩：Ｎｉ塩＝１：１）に含まれるＰｔとＮｉとの質量比（Ｐｔ：Ｎｉ）を示す。また、表２は、実施例９の金属ナノ粒子担持担体（Ｐｔ塩：Ｎｉ塩＝３：１）に含まれるＰｔとＮｉとの質量比（Ｐｔ：Ｎｉ）を示す。

[表2]

| 試料 | Pt:Ni |
|---|---|
| 実施例 8(Pt 塩:Ni 塩=1:1) | 1.732:1 |
| 実施例 9(Pt 塩:Ni 塩=3:1) | 4.019:1 |

[0087] 図１７は、実施例８及び９の金属ナノ粒子担持担体に対して、サイクリックボルタンメトリー分析を行った結果を示す。更に、図１７は、比較例（田中貴金属社製のＴＥＣ１０Ｖ３０Ｅ）に対して、サイクリックボルタンメトリー分析を行った結果を示す。サイクリックボルタンメトリー分析は、図４に示す電気化学セルを用いて、電解液４に窒素を供給した状態で行った。サイクリックボルタンメトリー分析では、回転円板電極（作用電極１）を静止させた。また、参照電極２（ＲＨＥ）に対する作用電極１の電位［Ｖ ｖｓ．ＲＨＥ］を、０．０５［Ｖ ｖｓ．ＲＨＥ］から１．２［Ｖ ｖｓ．ＲＨＥ］までの間で、１０［ｍＶｓ$^{-1}$］の速度で変化させた。

[0088] 図１７において、縦軸は電流値を示し、横軸は電位［Ｖ ｖｓ．ＲＨＥ］を示す。図１７は、実施例８（Ｐｔ塩：Ｎｉ塩＝１：１）、実施例９（Ｐｔ塩：Ｎｉ塩＝３：１）、及び比較例（田中貴金属社製のＴＥＣ１０Ｖ３０Ｅ

）のそれぞれのサイクリックボルタンメトリー曲線（ＣＶ曲線）を示す。

[0089] 図１７に示す結果から、実施例８及び９の金属ナノ粒子担持担体は、固体高分子形燃料電池用電極触媒として十分に使用できる酸素還元能を有することがわかった。また、実施例８（Ｐｔ塩：Ｎｉ塩＝１：１）は、実施例９（Ｐｔ塩：Ｎｉ塩＝３：１）よりも酸素還元能が高いという結果を得た。

[0090] 有効比表面積を測定（算出）するために、酸化還元反応を１０００回行う度に、サイクリックボルタンメトリー分析を行った。酸化還元反応は、１５０００回行った。図１８は、実施例８の金属ナノ粒子（Ｐｔ塩：Ｎｉ塩＝１：１）の有効比表面積の測定結果を示す。また、図１８は、実施例９の金属ナノ粒子（Ｐｔ塩：Ｎｉ塩＝３：１）の有効比表面積の測定結果を示す。更に、図１８は、比較例（田中貴金属社製のＴＥＣ１０Ｖ３０Ｅ）の有効比表面積の測定結果を示す。図１８において、縦軸は有効比表面積（ＥＣＳＡ）の変化の割合［％］を示し、横軸は酸化還元反応の実行回数（ｃｙｃｌｅ）を示す。

[0091] 図１８に示すように、酸化還元反応を繰り返すことにより、有効比表面積は減少したが、実施例８及び９の有効比表面積の減少の割合はいずれも比較例と比べて小さくなった。

[0092] 酸化還元反応を行う前に行ったサイクリックボルタンメトリー分析の結果を用いて、実施例８の金属ナノ粒子（Ｐｔ塩：Ｎｉ塩＝１：１）、実施例９の金属ナノ粒子（Ｐｔ塩：Ｎｉ塩＝３：１）、及び比較例（田中貴金属社製のＴＥＣ１０Ｖ３０Ｅ）のそれぞれの質量活性ＭＡを測定（算出）した。測定の結果を図１９に示す。

[0093] 図１９において、縦軸は質量活性ＭＡ［Ａ／ｇ］を示す。図１９に示すように、実施例８及び実施例９の質量活性ＭＡは、酸化還元反応の実行前と実行後とのいずれにおいても、比較例の質量活性ＭＡより大きくなった。更に、実施例８に関しては、酸化還元反応の実行前よりも実行後の方が質量活性ＭＡは大きくなった。

[0094] 酸化還元反応を行う前の実施例８の金属ナノ粒子担持担体を、走査透過電

子顕微鏡（Ｓｃａｎｎｉｎｇ　Ｔｒａｎｓｍｉｓｓｉｏｎ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ；ＳＴＥＭ）（日本電子社製のＪＥＭ－ＡＲＭ３００Ｆ）を用いて観察した。図２０は、酸化還元反応を行う前の実施例８の金属ナノ粒子担持担体のＳＴＥＭ像を示す図面に代わる写真である。図２０に示すように、Ｐｔの（１１１）面（格子面）に一致する格子縞が観察された。

[0095] 酸化還元反応を行う前の実施例８の金属ナノ粒子担持担体を、ＳＴＥＭ（日本電子社製のＪＥＭ－ＡＲＭ３００Ｆ）を用いて観察した。具体的には、暗視野像及びＴＥＭ像を取得した。また、使用したＳＴＥＭに装着されていたＥＤＸを用いて、分布像（元素分布を示す２次元画像）を取得した。図２１は、暗視野像を示す図面に代わる写真である。図２２は、Ｐｔの分布像を示す図面に代わる写真である。図２３は、Ｎｉの分布像を示す図面に代わる写真である。図２４は、図２２に示すＰｔの分布像と図２３に示すＮｉの分布像とを重ねて示す図面に代わる写真である。図２５は、ＴＥＭ像と図２４に示す分布像と重ねて示す図面に代わる写真である。

[0096] 酸化還元反応を１５０００回行った後の実施例８の金属ナノ粒子担持担体を、ＳＴＥＭ（日本電子社製のＪＥＭ－ＡＲＭ３００Ｆ）を用いて観察した。図２６は、酸化還元反応を行った後の実施例８の金属ナノ粒子担持担体のＳＴＥＭ像を示す図面に代わる写真である。図２６に示すように、Ｐｔの（１１１）面（格子面）に一致する格子縞が観察された。また、Ｎｉの（１１１）面に一致する格子縞が観察された。

[0097] 酸化還元反応を１５０００回行った後の実施例８の金属ナノ粒子担持担体を、ＳＴＥＭ（日本電子社製のＪＥＭ－ＡＲＭ３００Ｆ）を用いて観察した。具体的には、暗視野像及びＴＥＭ像を取得した。また、使用したＳＴＥＭに装着されていたＥＤＸを用いて、分布像を取得した。図２７は、暗視野像を示す図面に代わる写真である。図２８は、Ｐｔの分布像を示す図面に代わる写真である。図２９は、Ｎｉの分布像を示す図面に代わる写真である。図３０は、図２８に示すＰｔの分布像と図２９に示すＮｉの分布像とを重ねて

示す図面に代わる写真である。図３１は、ＴＥＭ像と図３０に示す分布像と重ねて示す図面に代わる写真である。

[0098] 図２１～図２５に示すように、酸化還元反応を行う前の金属ナノ粒子担持担体において、Ｎｉ粒子はＰｔ粒子の上に重なっている。また、図２７～図３１に示すように、酸化還元反応を行った後の金属ナノ粒子担持担体においても、酸化還元反応を行う前と同様に、Ｎｉ粒子はＰｔ粒子の上に重なっている。ただし、酸化還元反応を行った後のＮｉ粒子の個数は、酸化還元反応を行う前と比べて、若干少なくなっている。Ｎｉが電解液４に溶解したためであると考えられる。

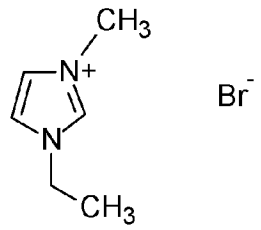
[0099] 実施例１０及び１１

室温において、２ｍＬのイオン液体にＰｔ塩及び臭化物を溶解させた後、イオン液体に更に５ｍｇの炭素材料を加えて１時間攪拌した。このようにして得た分散液をメノウ乳鉢に入れて１０分間磨り潰す操作を行った。その後、分散液を二口フラスコに入れた。続いて、窒素雰囲気下にするために真空引きと窒素置換を３回行った後、マントルヒーターを用いて３００℃、加熱攪拌した。回転速度は３００［ｒｐｍ］とした。

[0100] 実施例１０及び１１では、イオン液体として［$N_{3,1,1,1}$］［$Tf_2N$］（関東化学社製）を用い、Ｐｔ塩としてＰｔ（ａｃａｃ）$_2$（和光純薬工業社製）を用い、炭素素材（担体素材）としてＭＷＣＮＴ（シグマアルドリッチ社製）を用い、臭化物として１－エチル－３－メチルイミダゾリウムブロマイド（［$C_2$ｍｉｍ］Ｂｒ）を用いた。実施例１０及び１１では、Ｐｔ塩の濃度は、５［ｍｍｏｌ／Ｌ］とした。また、臭化物の濃度は１００［ｍｍｏｌ／Ｌ］とした。

[0101] 実施例１０では、加熱攪拌時間は１５分とした。実施例１１では、加熱攪拌時間を１時間とした。［$C_2$ｍｉｍ］Ｂｒは、加熱攪拌により、以下の構造式に示すように、陽イオン（［$C_2$ｍｉｍ］$^+$）と陰イオン（$Br^-$）とに電離する。

[化1]



[0102] 実施例１０及び１１のイオン液体中の炭素材料を、実施例１～３と同様の条件により、ＴＥＭ（日立ハイテクノロジーズ社製のＨ－７６５０）を用いて観察した。図３２（ａ）は実施例１０のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、図３２（ｂ）は図３２（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真である。図３３（ａ）は実施例１１のＴＥＭ像を示す図面に代わる写真であり、図３３（ｂ）は図３３（ａ）の一部を拡大して示す図面に代わる写真である。

[0103] 図３２（ａ）、図３２（ｂ）、図３３（ａ）及び図３３（ｂ）に示すように、多角形状の金属ナノ粒子（Ｐｔ粒子）が生成された。換言すると、表面に結晶面を含むＰｔ粒子が生成された。図３２（ｂ）に示すように、実施例１０の金属ナノ粒子（Ｐｔ）の側面（結晶面）の平均長は、１４．０１±３．７２ｎｍとなった。図３３（ｂ）に示すように、実施例１１の金属ナノ粒子（Ｐｔ）の側面（結晶面）の平均長は、１５．９２±２．１７ｎｍとなった。

[0104] 実施例１０及び１１では、更に、アセトニトリルを加えて超音波洗浄を１０分間行う操作を２回行った。更に、水を加えて超音波洗浄を１０分間行う操作を１回行った。その後、真空乾燥を１２時間かけて行い、粉末状の金属ナノ粒子担持担体を得た。図４に示す電気化学セルを用いて、得られた金属ナノ粒子の有効比表面積（ＥＣＳＡ）及び質量活性ＭＡを測定した。また、質量活性ＭＡの値を有効比表面積で割ることにより、電流密度を測定（算出）した。測定の結果を以下の表３に示す。

[表3]

| 試料 | ECSA [$m^2/g$] | MA [A/g] | 電流密度 [$A/m^2$] |
|---|---|---|---|
| 実施例 10 | 38.34 | 85.29 | 2.22 |
| 実施例 11 | 7.59 | 52.46 | 6.92 |

[0105] 表３に示すように、実施例１１の電流密度が、実施例１０の電流密度よりも大きくなった。

## 産業上の利用可能性

[0106] 本発明は、金属ナノ粒子、及び金属ナノ粒子担持担体の製造に適用でき、特に、固体高分子形燃料電池用酸素還元電極触媒や、空気電池用電極触媒として有望な触媒の製造に資することが期待される。

## 符号の説明

[0107] １ 作用電極

２ 参照電極

３ カウンター電極

# 請求の範囲

[請求項1] 金属ナノ粒子を製造する方法であって、

イオン液体に少なくとも１種の金属塩を加え、前記イオン液体中に金属イオンを発生させるステップと、

前記金属塩が加えられた前記イオン液体を加熱して、前記金属イオンを熱還元するステップと

を包含する金属ナノ粒子製造方法。

[請求項2] 前記金属塩は、第１０族に位置する元素を含む、請求項１に記載の金属ナノ粒子製造方法。

[請求項3] 前記イオン液体に少なくとも２種類の前記金属塩を加え、前記金属ナノ粒子として合金ナノ粒子を製造する、請求項１又は請求項２に記載の金属ナノ粒子製造方法。

[請求項4] 金属ナノ粒子を担持した担体を製造する方法であって、

イオン液体に担体素材と少なくとも１種の金属塩とを加え、前記イオン液体中に金属イオンを発生させるステップと、

前記担体素材と前記金属塩とが加えられた前記イオン液体を加熱して、前記金属イオンを熱還元するステップと

を包含する金属ナノ粒子担持担体製造方法。

[請求項5] 前記金属塩は、第１０族に位置する元素を含む、請求項４に記載の金属ナノ粒子担持担体製造方法。

[請求項6] 前記イオン液体に少なくとも２種類の前記金属塩を加え、

前記金属ナノ粒子は、合金ナノ粒子を含む、請求項４又は請求項５に記載の金属ナノ粒子担持担体製造方法。

[請求項7] 前記担体素材が、炭素素材である、請求項４から請求項６のうちのいずれか１項に記載の金属ナノ粒子担持担体製造方法。

[請求項8] 前記金属ナノ粒子が前記担体上に単層で担持される、請求項４から請求項７のうちのいずれか１項に記載の金属ナノ粒子担持担体製造方法。

[請求項9] 金属ナノ粒子と、

前記金属ナノ粒子を担持した担体と

を備え、

前記金属ナノ粒子が前記担体上に単層で担持されている、金属ナノ粒子担持担体。

[請求項10] 前記担体上における前記金属ナノ粒子の密度が、５０個／μｍ$^2$以上２００個／μｍ$^2$以下である、請求項９に記載の金属ナノ粒子担持担体。

[請求項11] 前記担体が、炭素素材を含む、請求項９又は請求項１０に記載の金属ナノ粒子担持担体。

[請求項12] 前記金属ナノ粒子は、第１０族に位置する元素を含む、請求項９から請求項１１のうちのいずれか１項に記載の金属ナノ粒子担持担体。

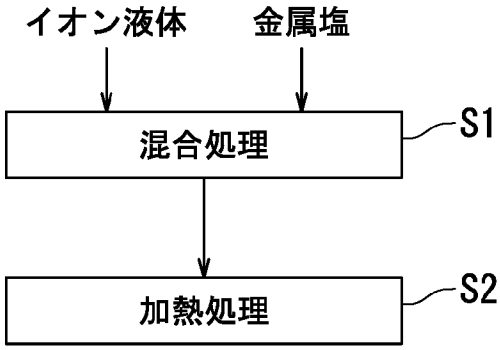
[請求項13] 前記金属ナノ粒子は、合金ナノ粒子を含む、請求項９から請求項１２のうちのいずれか１項に記載の金属ナノ粒子担持担体。

[請求項14] 前記金属ナノ粒子は、白金ナノ粒子、ニッケルナノ粒子、及び白金ニッケル合金ナノ粒子のうちの少なくとも１つを含む、請求項９から請求項１３のうちのいずれか１項に記載の金属ナノ粒子担持担体。

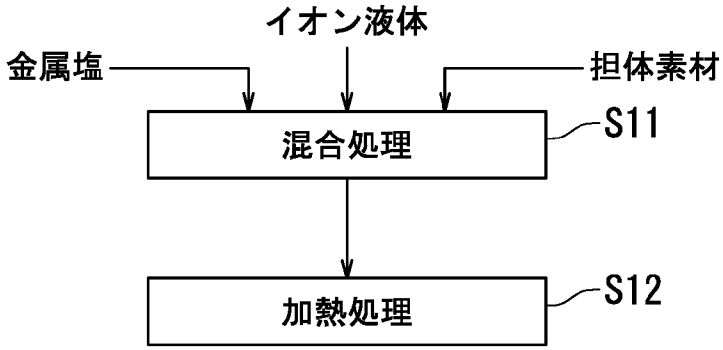
[請求項15] 固相様イオン液体を更に備え、

前記固相様イオン液体が、前記金属ナノ粒子と前記担体との間に存在する、請求項９から請求項１４のうちのいずれか１項に記載の金属ナノ粒子担持担体。

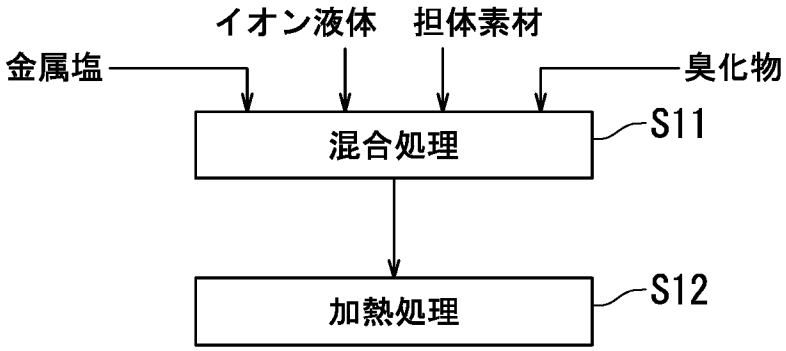
[図1]


イオン液体
金属塩
混合処理
S1
加熱処理
S2

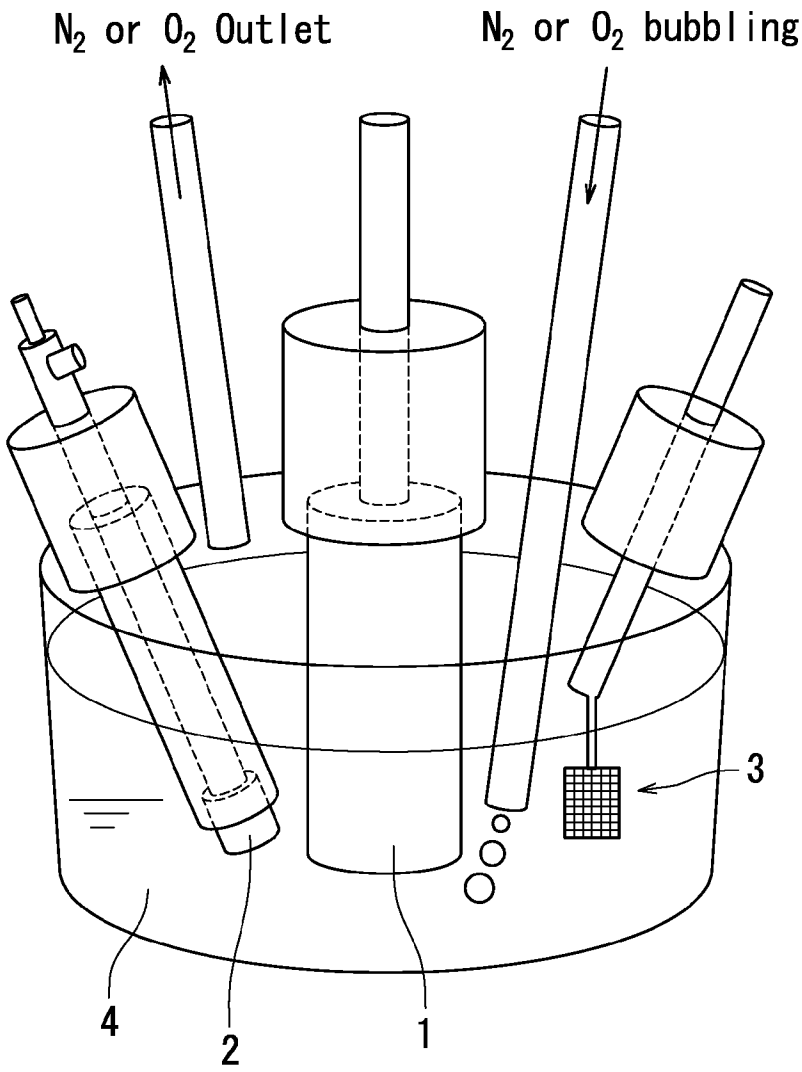
[図2]


イオン液体
金属塩
担体素材
混合処理
S11
加熱処理
S12

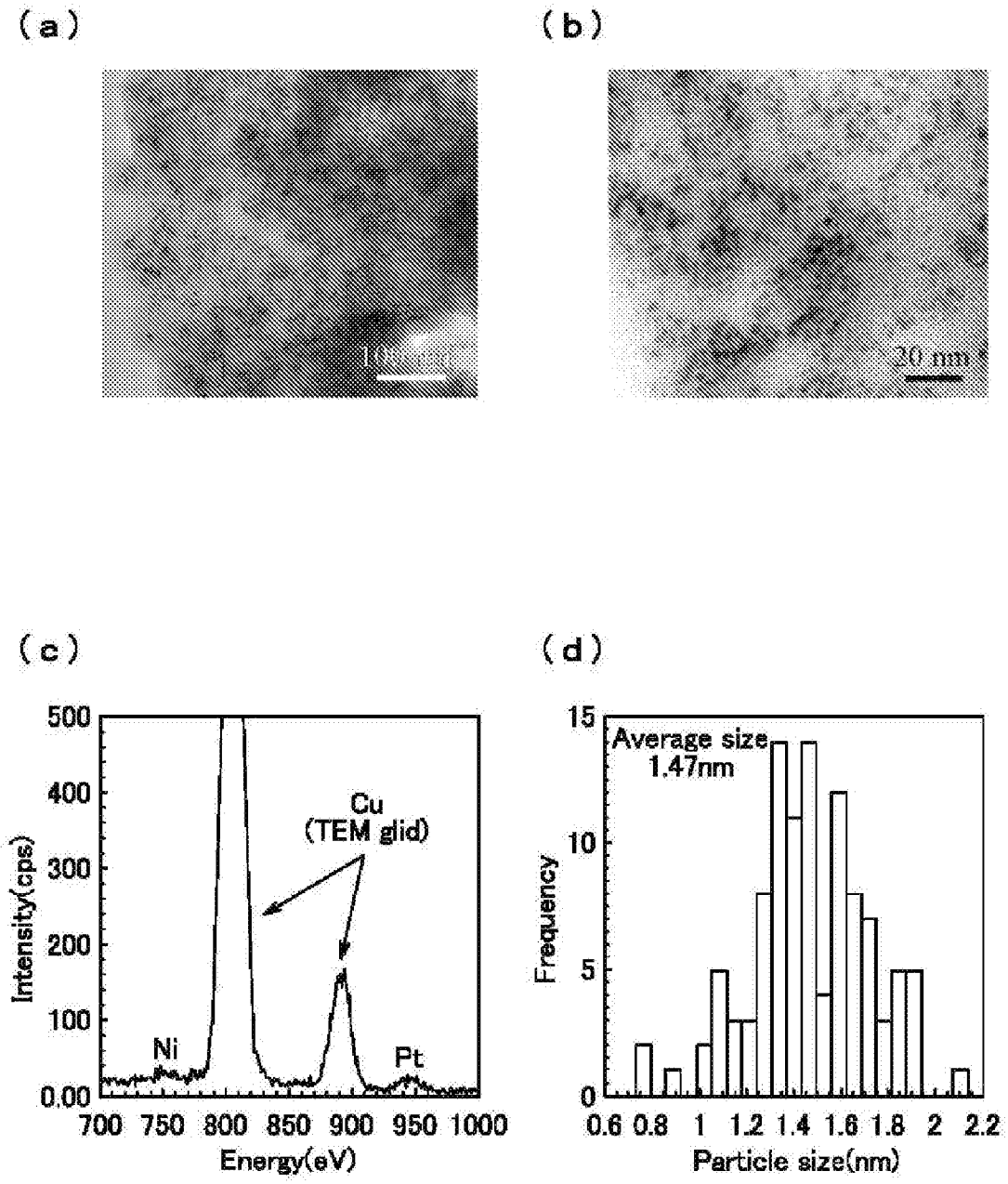
[図3]


イオン液体
担体素材
金属塩
臭化物
混合処理
S11
加熱処理
S12

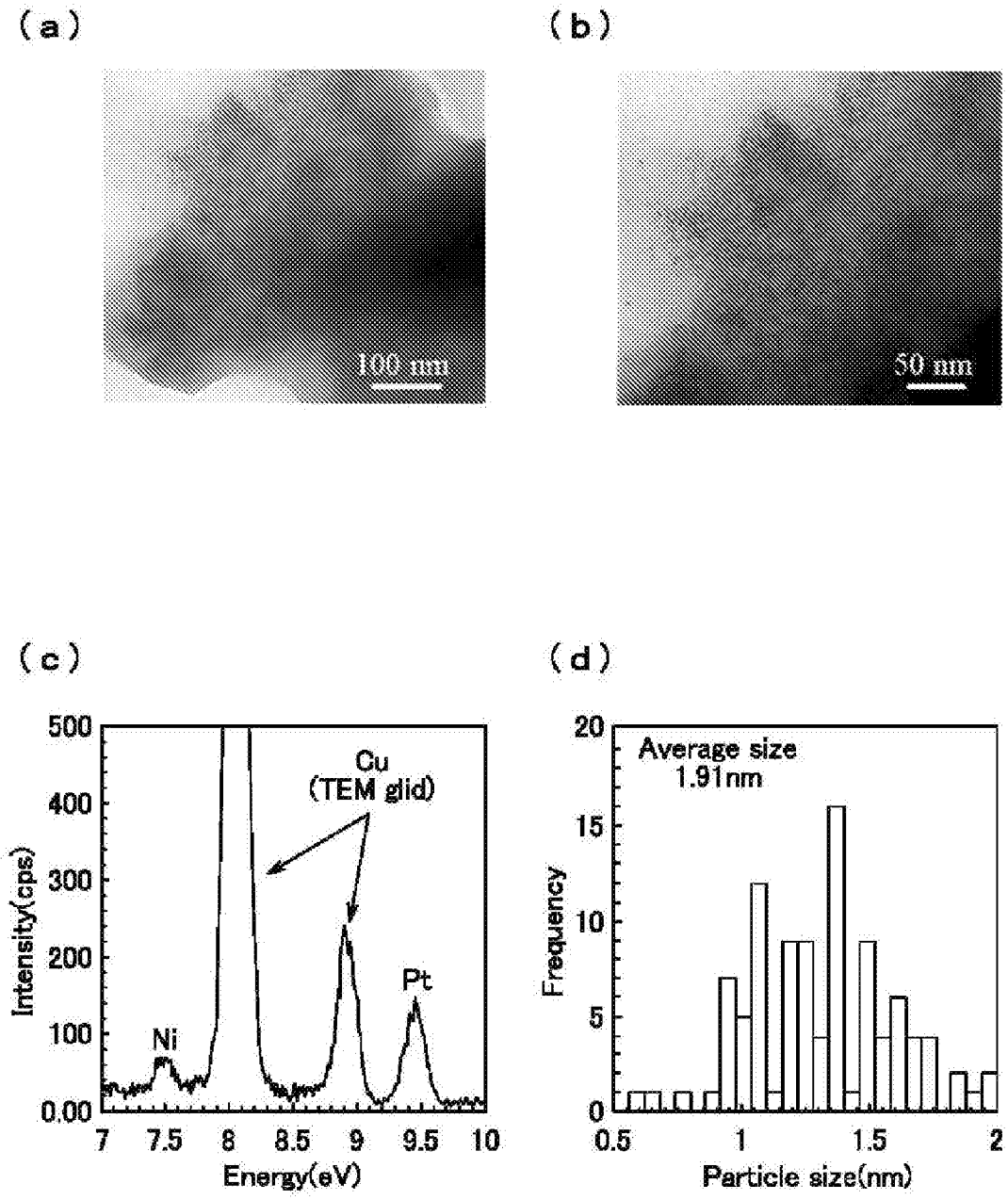
[図4]



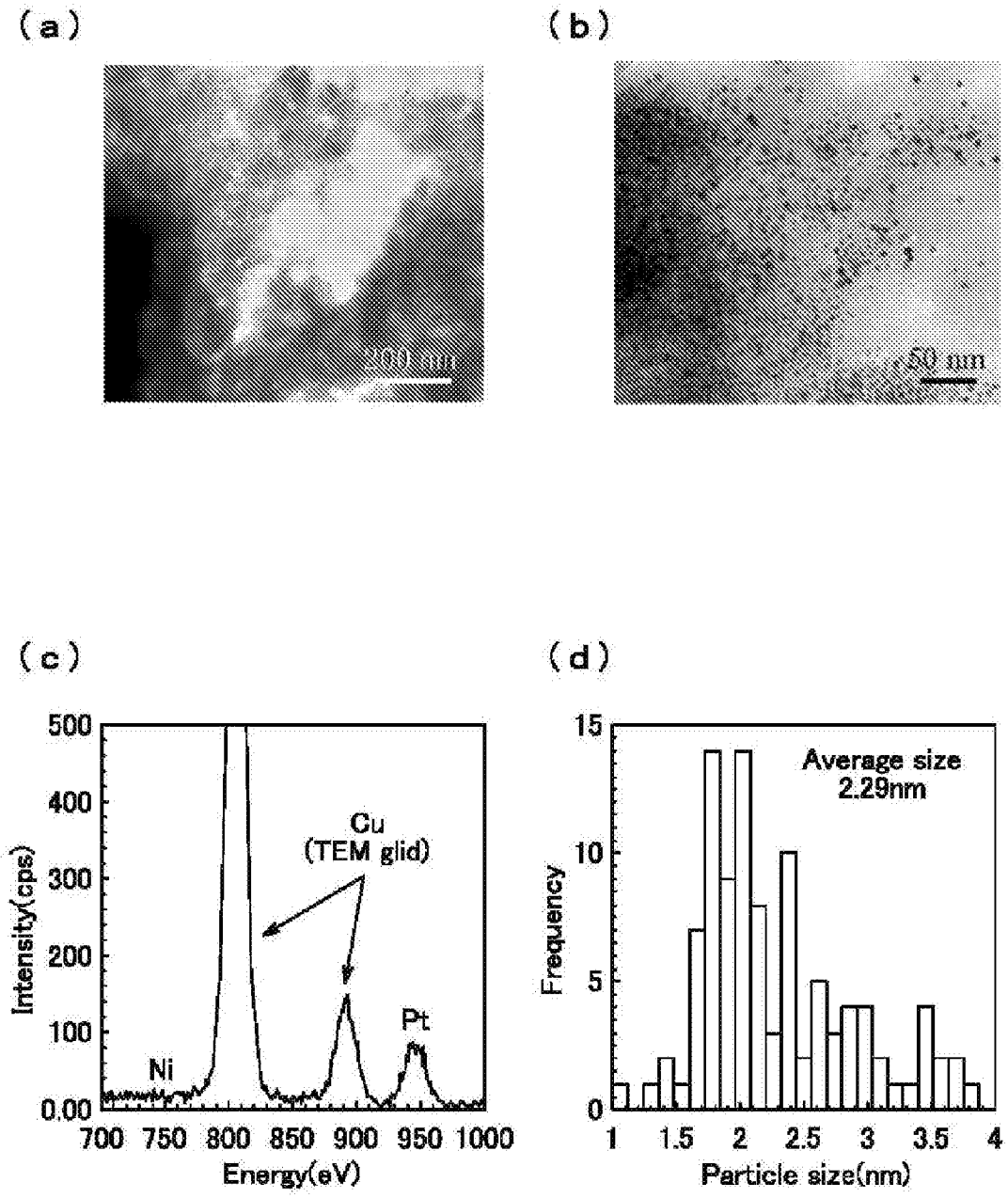
[図5]


(a)
(b)
20 nm
(c)
(d)
Intensity(cps)
Energy(eV)
Cu
(TEM glid)
Ni
Pt
Frequency
Particle size(nm)
Average size
1.47nm

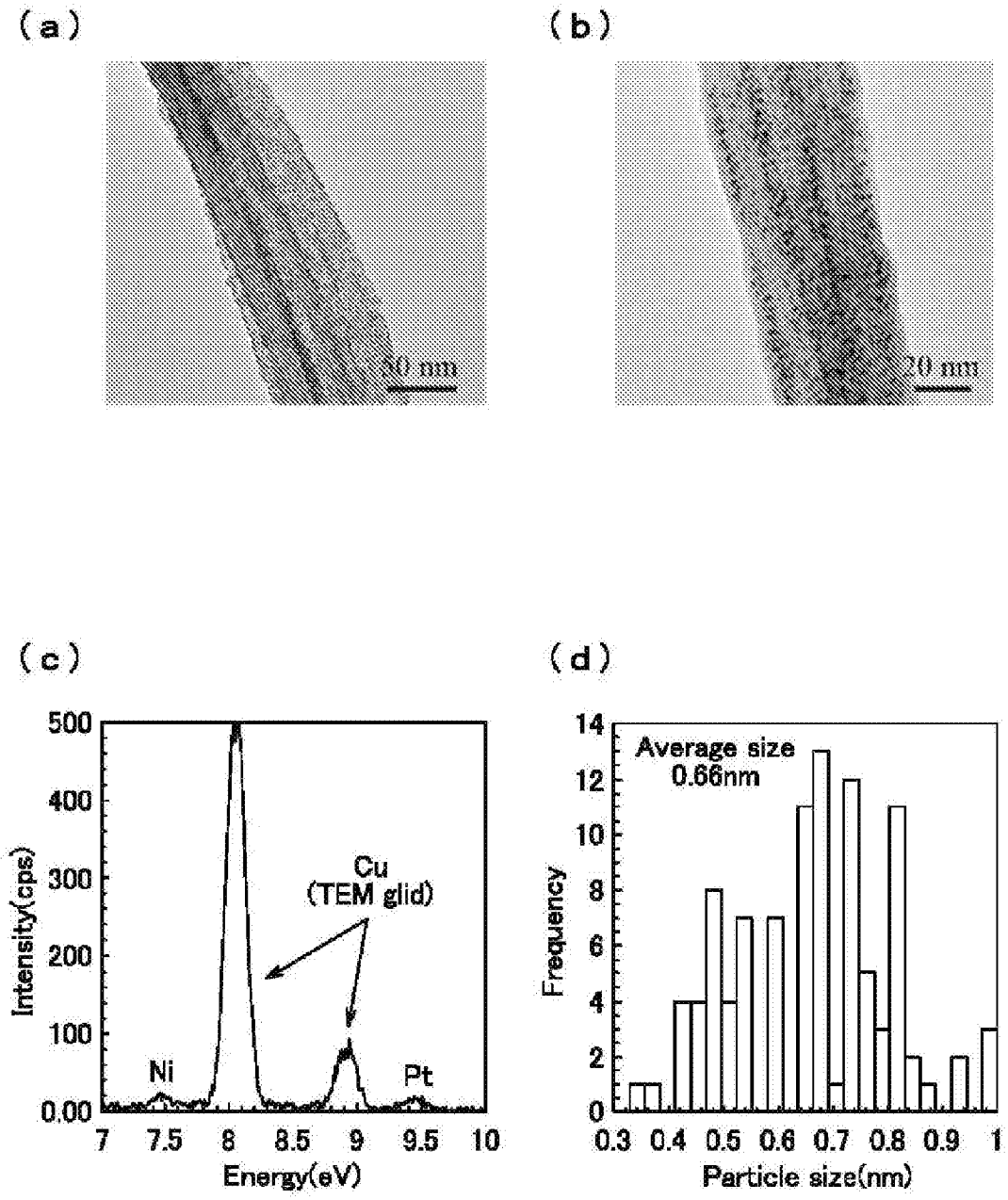
[図6]


(a)
100 nm
(b)
50 nm
(c)
Intensity(cps)
500
400
300
200
100
0.00
Cu
(TEM glid)
Pt
Ni
7
7.5
8
8.5
9
9.5
10
Energy(eV)
(d)
Average size
1.91nm
Frequency
20
15
10
5
0
0.5
1
1.5
2
Particle size(nm)

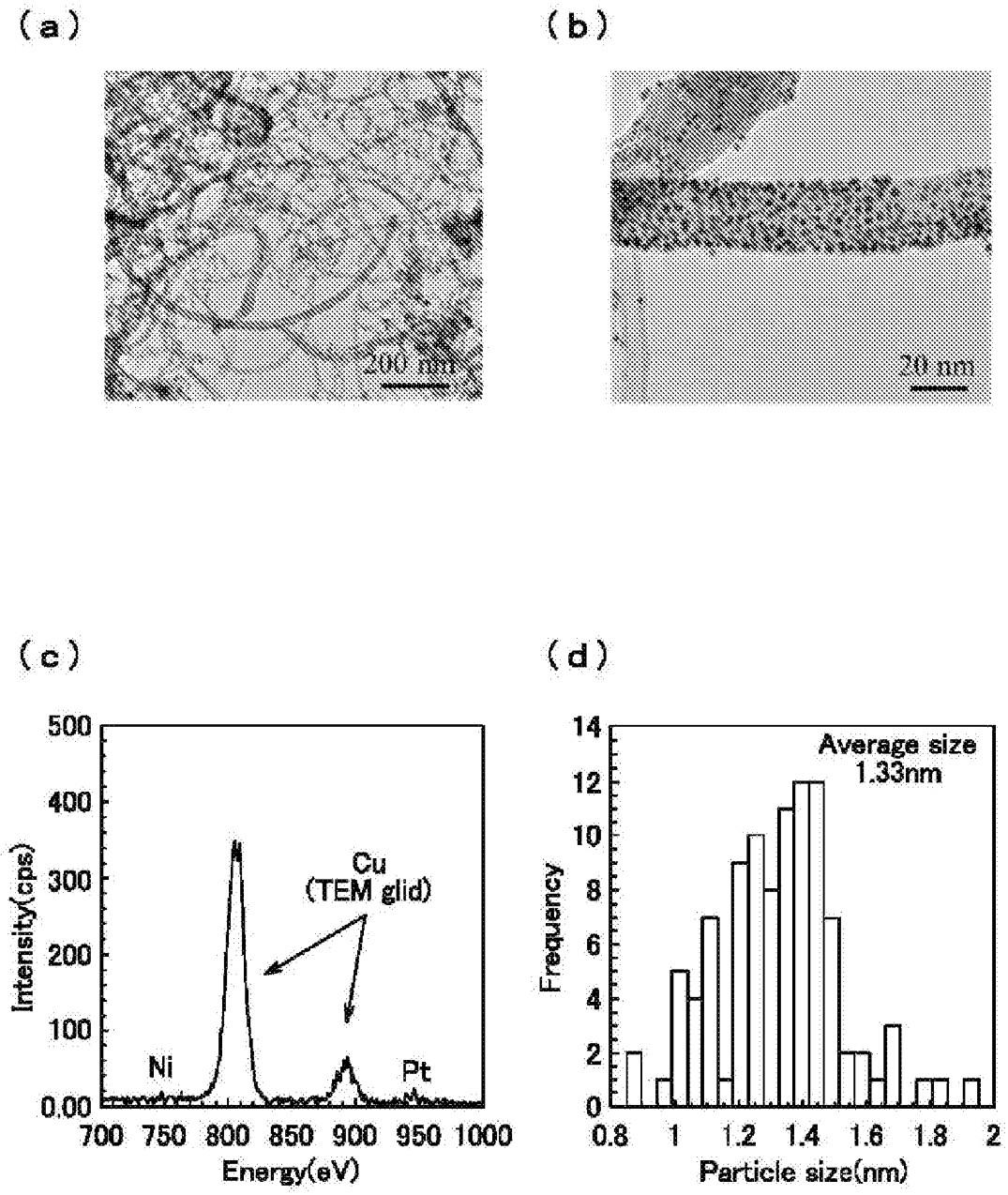
[図7]


(a)
200 nm
(b)
50 nm
(c)
Intensity(cps)
500
400
300
200
100
0.00
Cu
(TEM glid)
Pt
Ni
700 750 800 850 900 950 1000
Energy(eV)
(d)
Frequency
15
10
5
0
Average size
2.29nm
1 1.5 2 2.5 3 3.5 4
Particle size(nm)

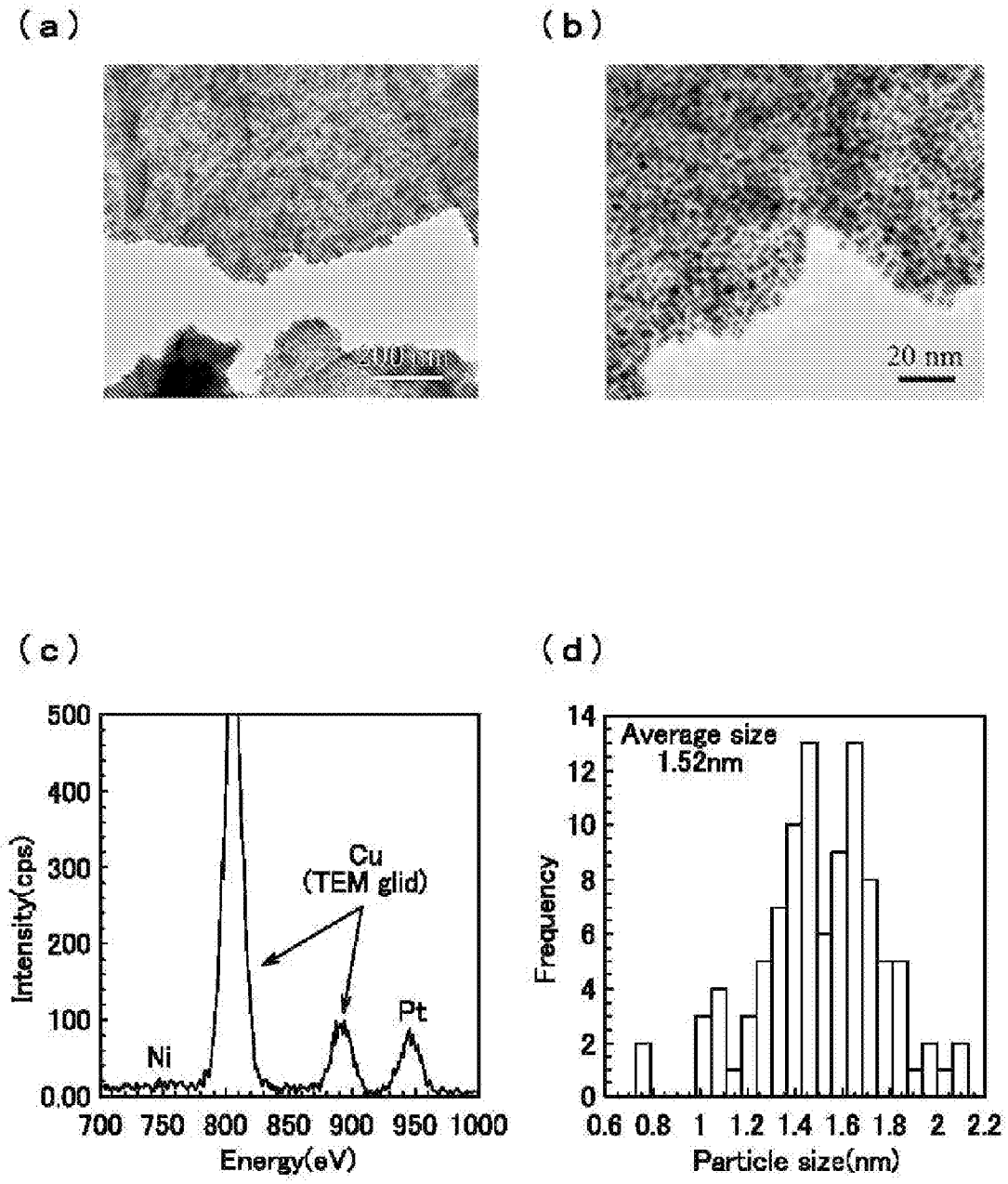
[図8]


(a)
20 nm
(b)
20 nm
(c)
Intensity(cps)
500
400
300
200
100
0.00
Cu
(TEM glid)
Ni
Pt
7
7.5
8
8.5
9
9.5
10
Energy(eV)
(d)
Average size
0.66nm
Frequency
14
12
10
8
6
4
2
0
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
Particle size(nm)

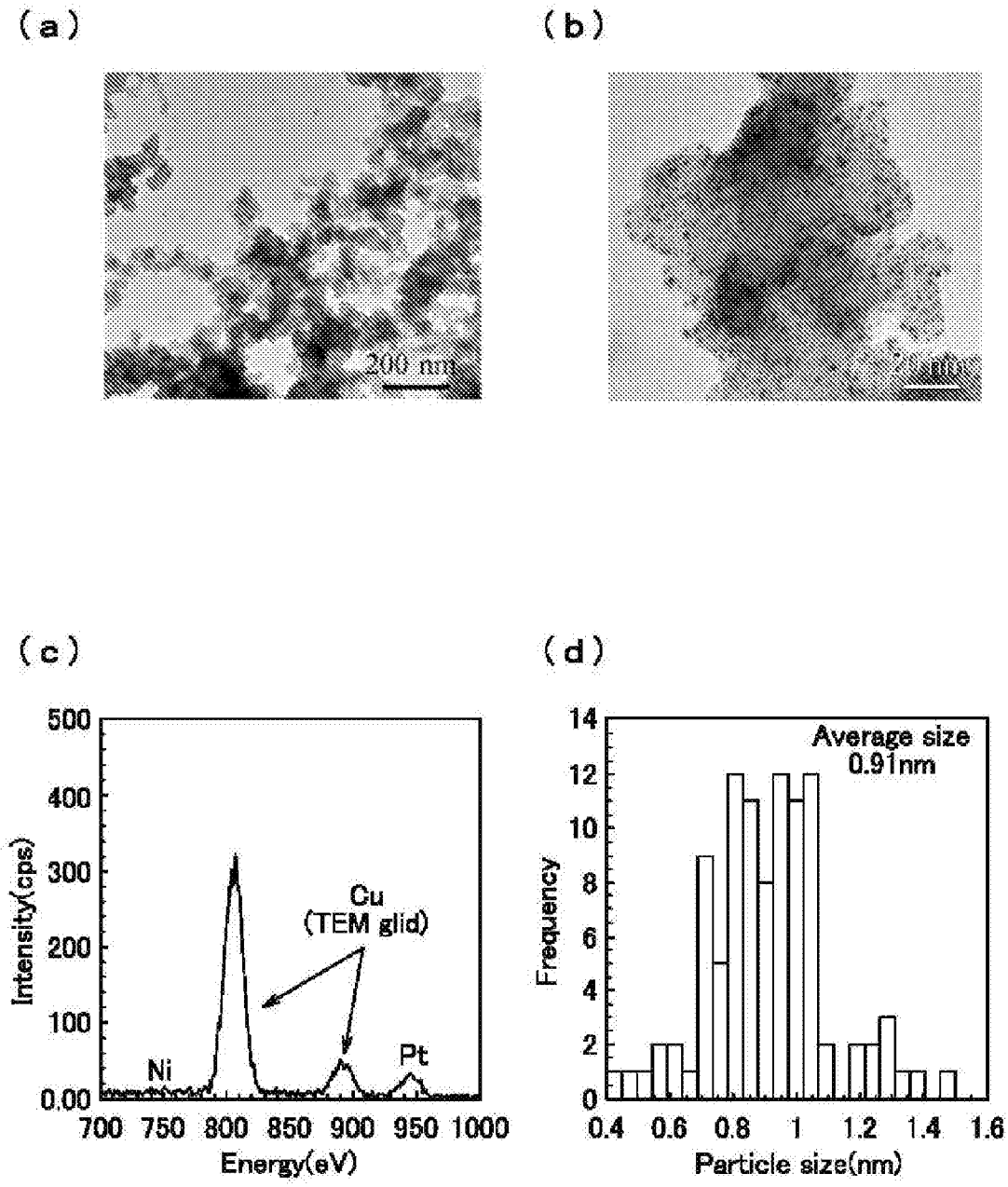
[図9]


(a)
200 nm
(b)
20 nm
(c)
Intensity(cps)
500
400
300
200
100
0.00
Cu
(TEM glid)
Ni
Pt
700 750 800 850 900 950 1000
Energy(eV)
(d)
Average size
1.33nm
Frequency
14
12
10
8
6
4
2
0
0.8 1 1.2 1.4 1.6 1.8 2
Particle size(nm)

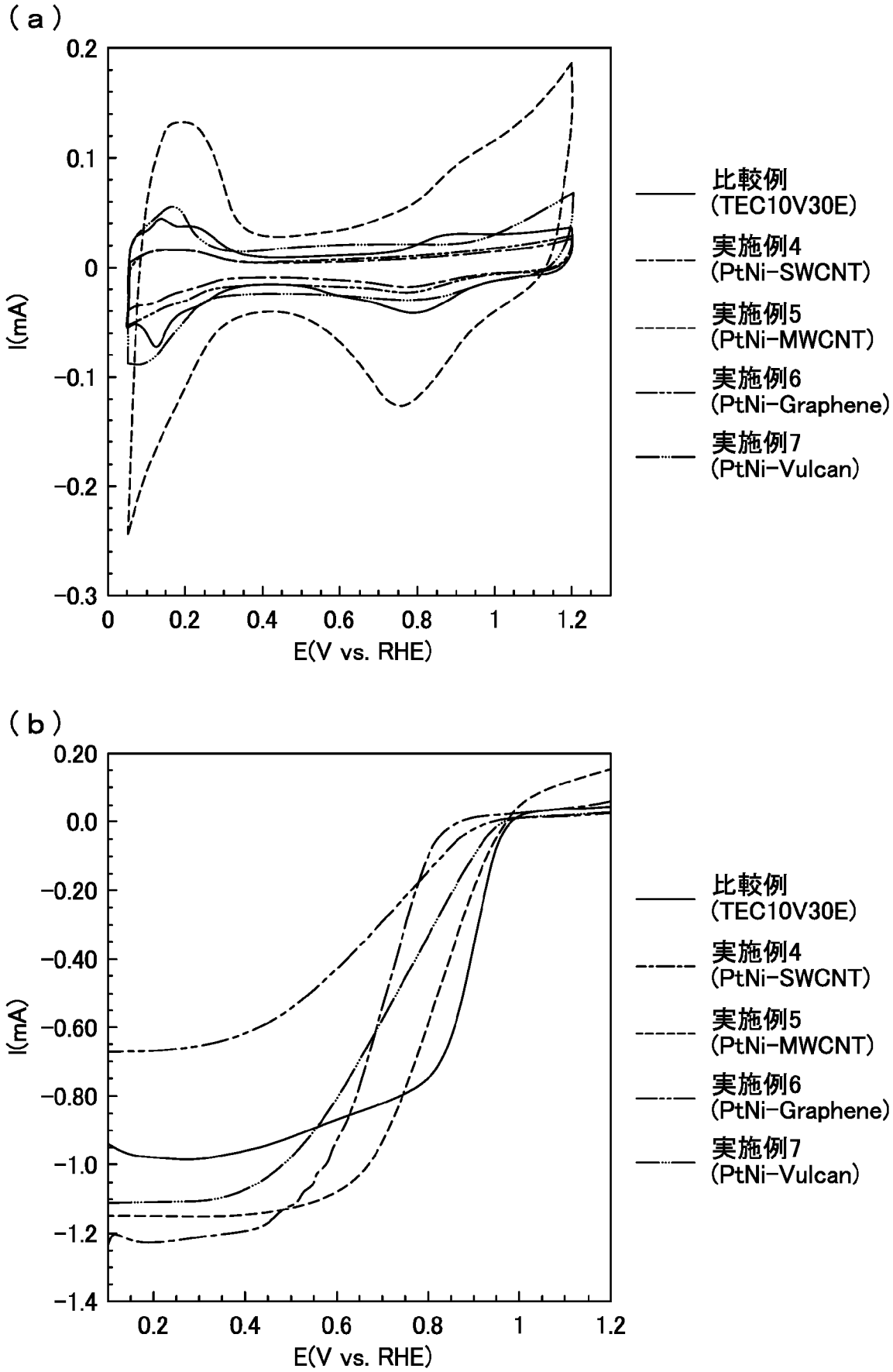
[図10]


(a)
(b)
20 nm
(c)
(d)
Intensity(cps)
Energy(eV)
Ni
Cu
(TEM glid)
Pt
Average size
1.52nm
Frequency
Particle size(nm)

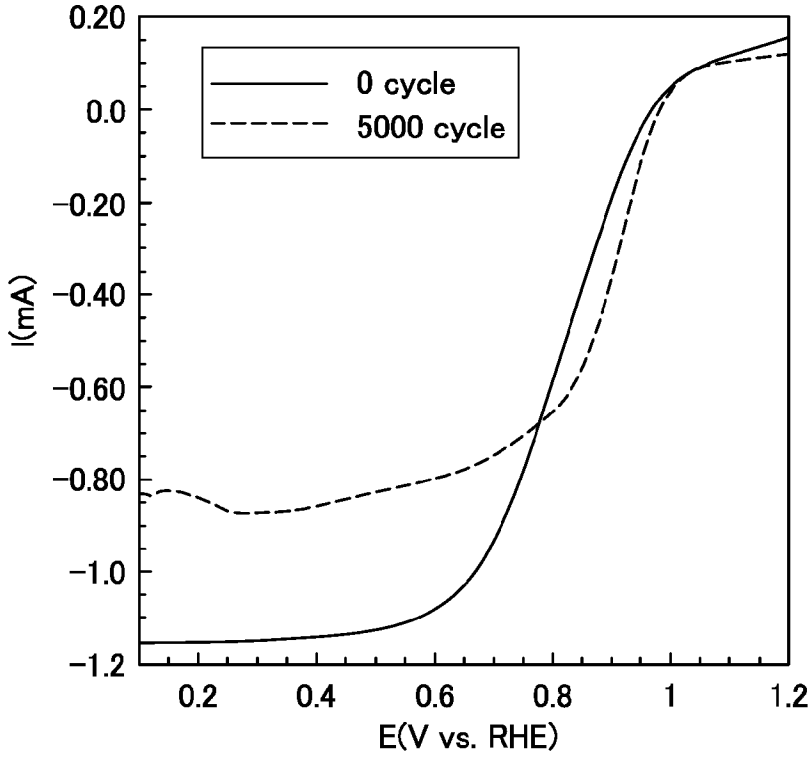
[図11]


(a)
200 nm
(b)
(c)
Intensity(cps)
500
400
300
200
100
0.00
Cu
(TEM glid)
Ni
Pt
700 750 800 850 900 950 1000
Energy(eV)
(d)
Average size
0.91nm
Frequency
14
12
10
8
6
4
2
0
0.4 0.6 0.8 1 1.2 1.4 1.6
Particle size(nm)

[図12]

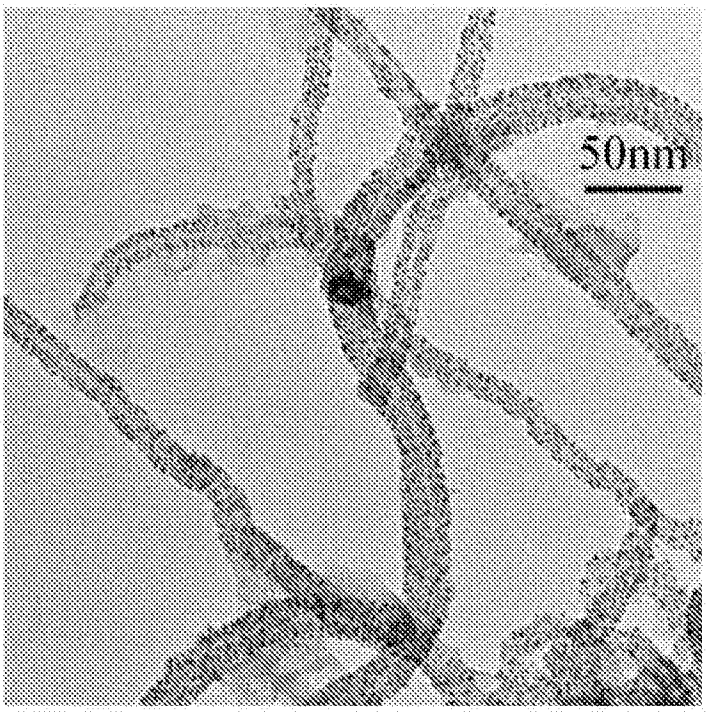

(a)
0.2
0.1
0
−0.1
−0.2
−0.3
I(mA)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
E(V vs. RHE)
比較例
(TEC10V30E)
実施例4
(PtNi-SWCNT)
実施例5
(PtNi-MWCNT)
実施例6
(PtNi-Graphene)
実施例7
(PtNi-Vulcan)
(b)
0.20
0.0
−0.20
−0.40
−0.60
−0.80
−1.0
−1.2
−1.4
I(mA)
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
E(V vs. RHE)
比較例
(TEC10V30E)
実施例4
(PtNi-SWCNT)
実施例5
(PtNi-MWCNT)
実施例6
(PtNi-Graphene)
実施例7
(PtNi-Vulcan)

[図13]

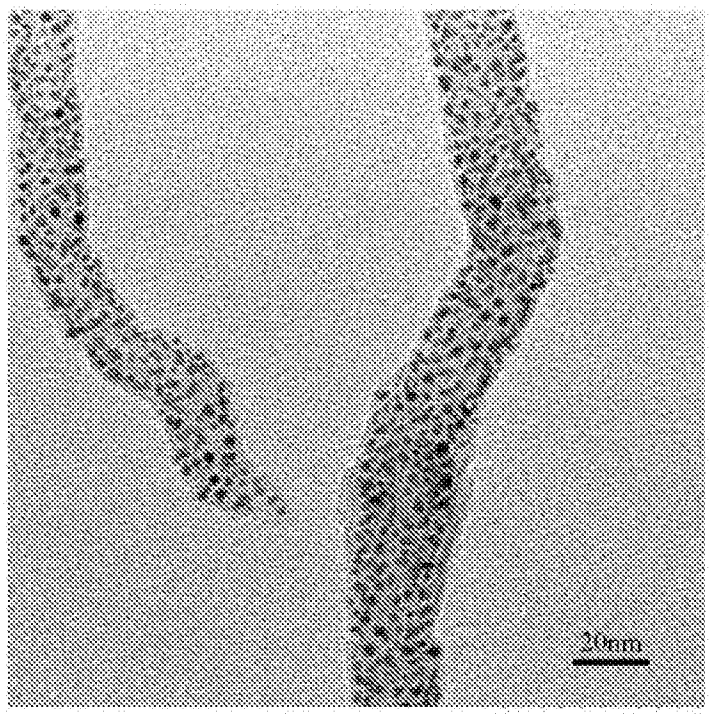

0.20
0.0
−0.20
−0.40
−0.60
−0.80
−1.0
−1.2
I(mA)
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
E(V vs. RHE)
0 cycle
5000 cycle

[図14]

(a)

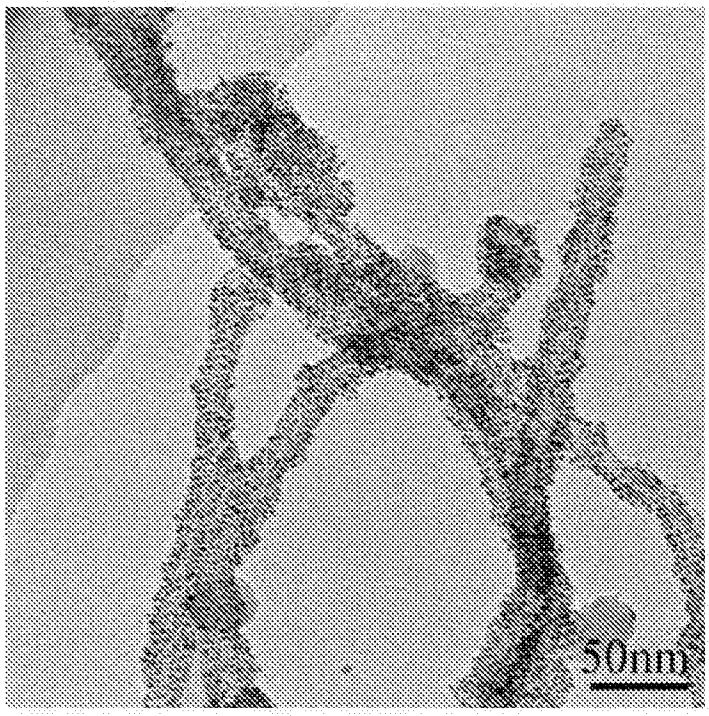



(b)

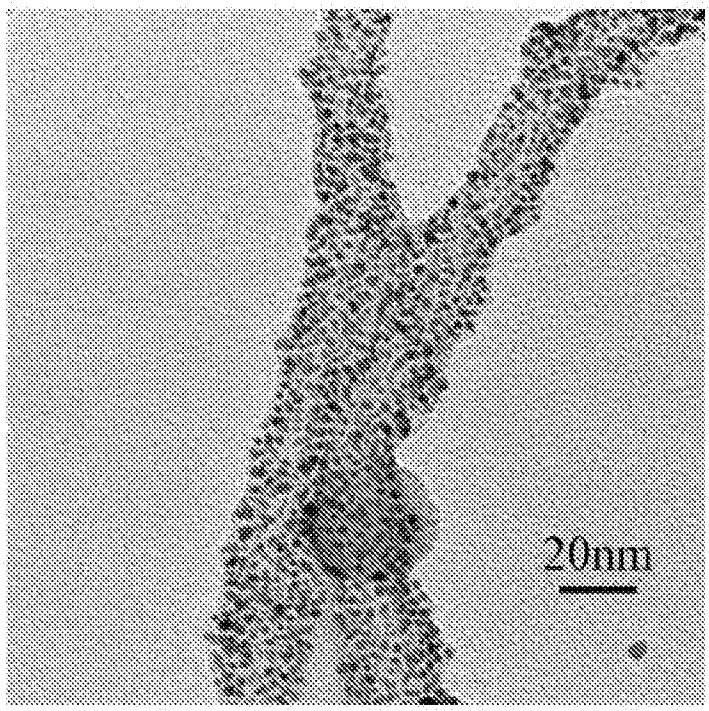


[図15]

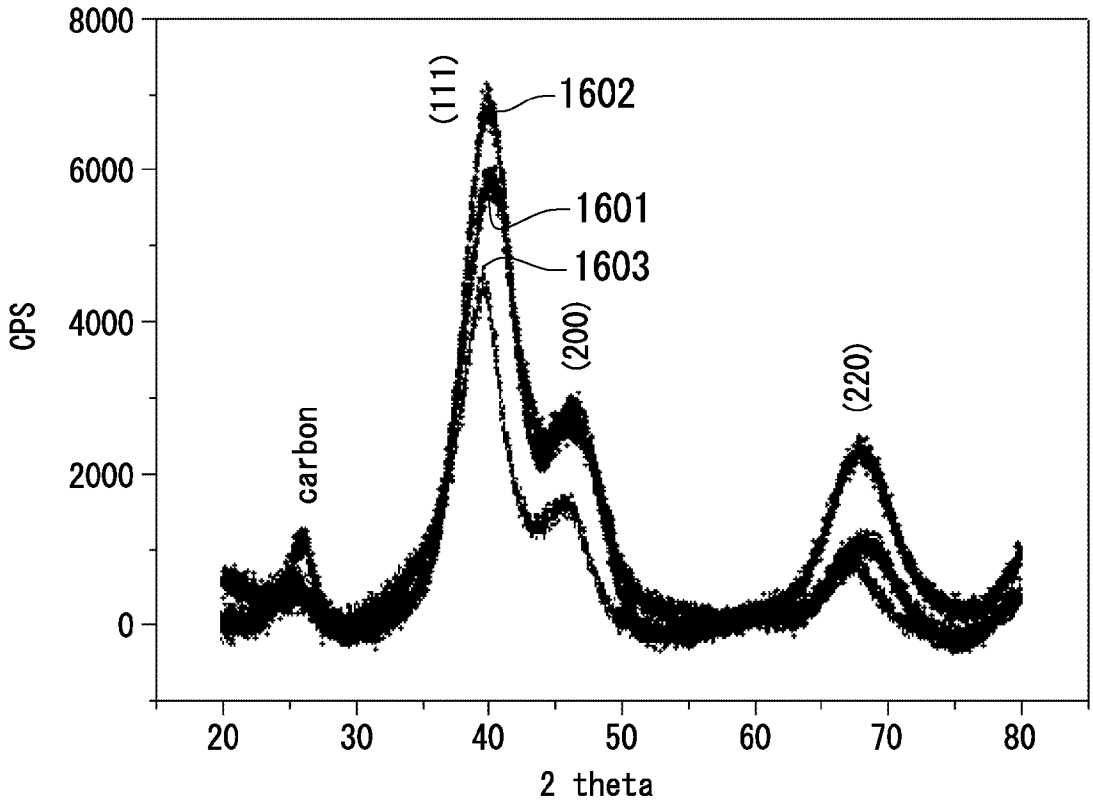
(a)



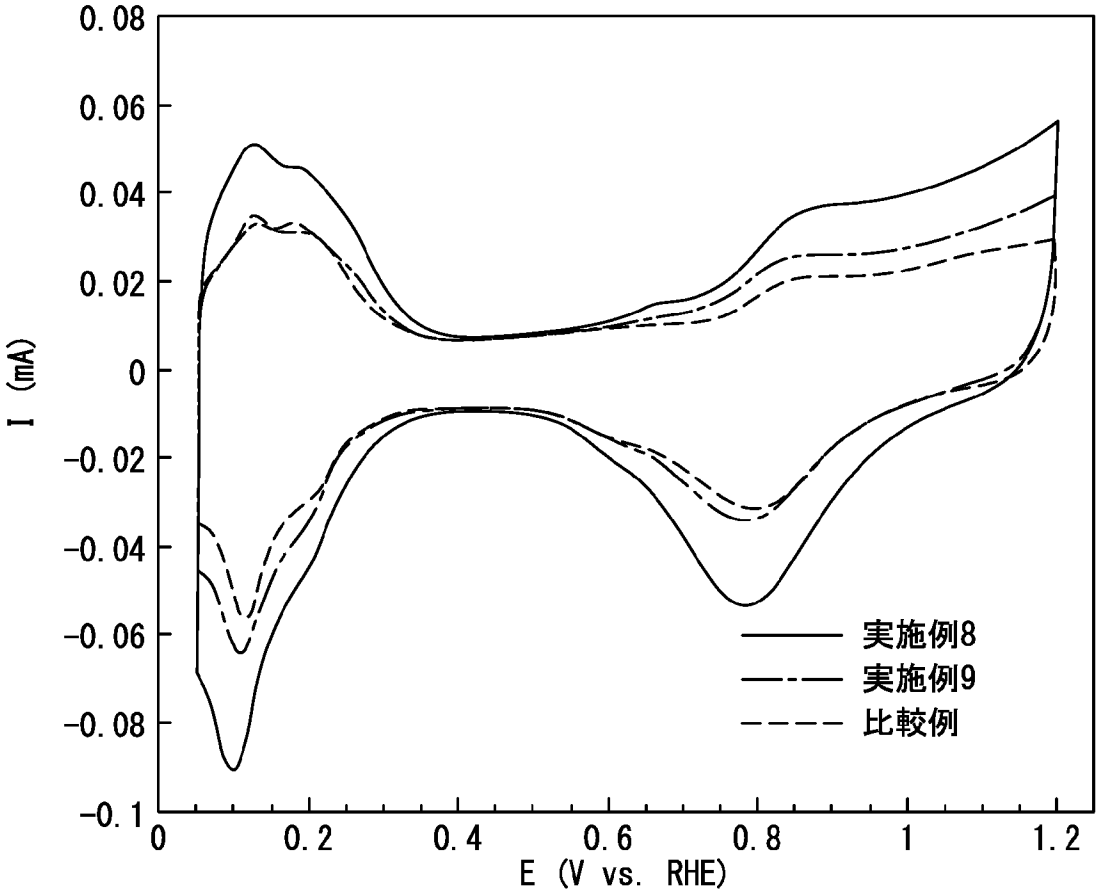

(b)



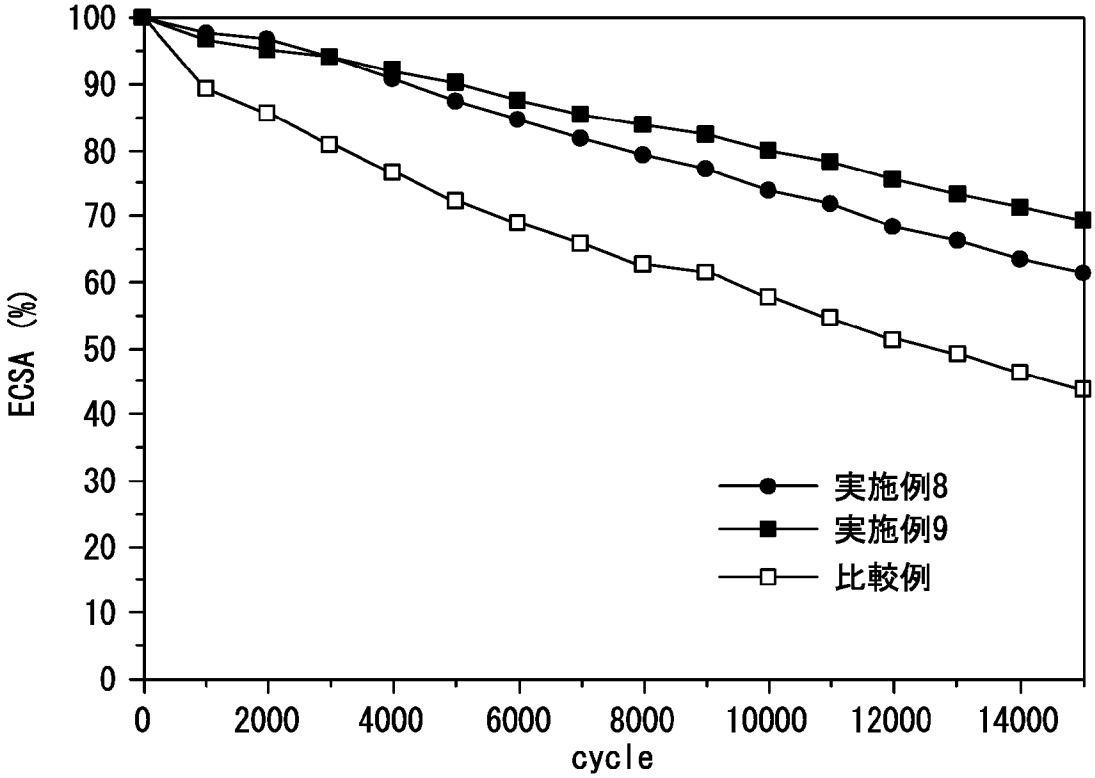
[図16]


8000
6000
4000
2000
0
CPS
(111)
1602
1601
1603
(200)
(220)
carbon
20
30
40
50
60
70
80
2 theta

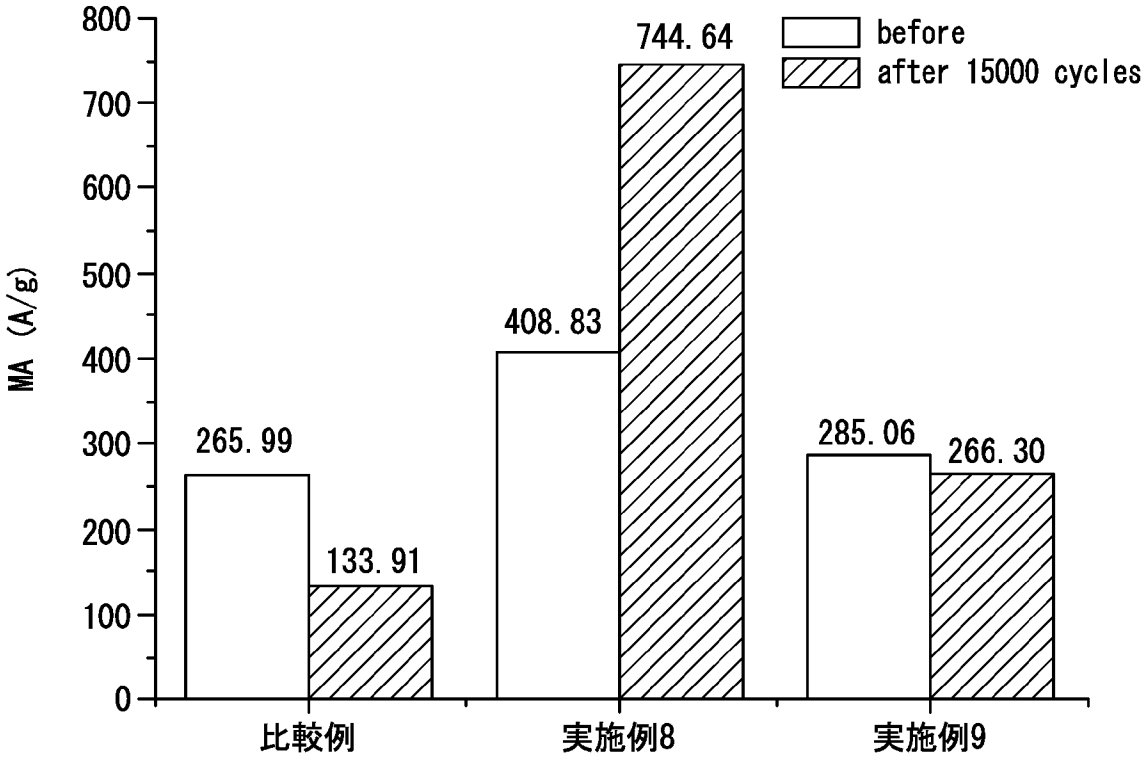
[図17]


0.08
0.06
0.04
0.02
0
-0.02
-0.04
-0.06
-0.08
-0.1
I (mA)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
E (V vs. RHE)
実施例8
実施例9
比較例

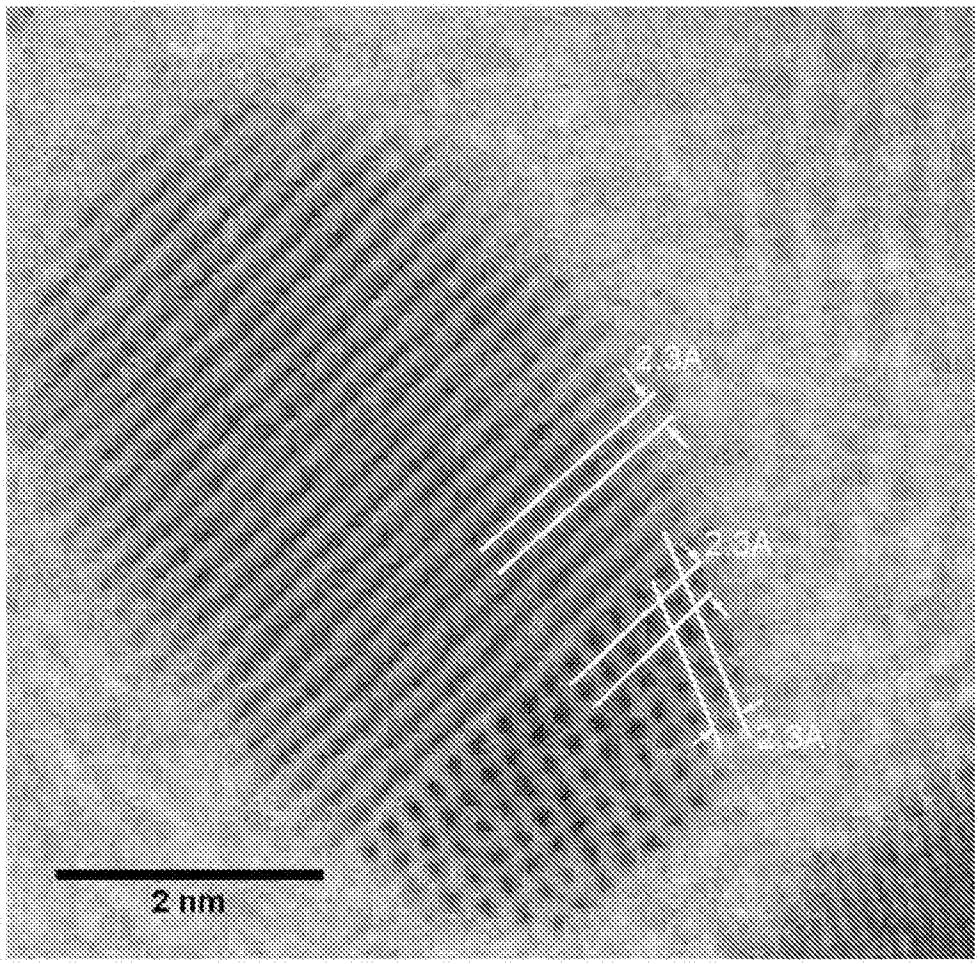
[図18]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
ECSA (%)
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
14000
cycle
実施例8
実施例9
比較例

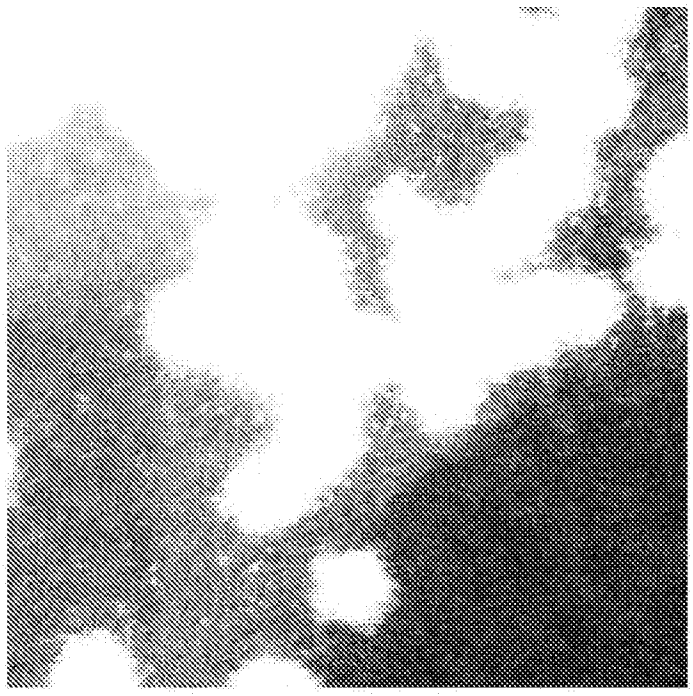
[図19]


800
700
600
500
400
300
200
100
0
MA (A/g)
265.99
133.91
408.83
744.64
285.06
266.30
before
after 15000 cycles
比較例
実施例8
実施例9

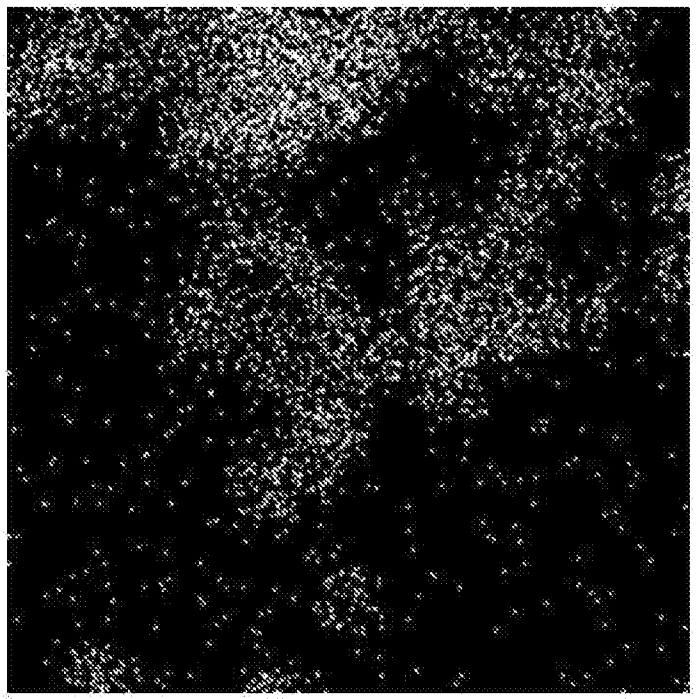
[図20]



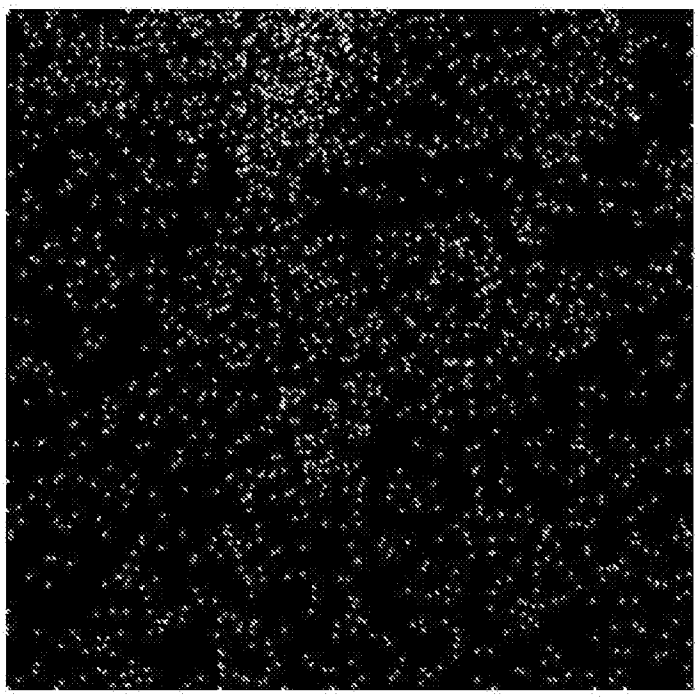
[図21]



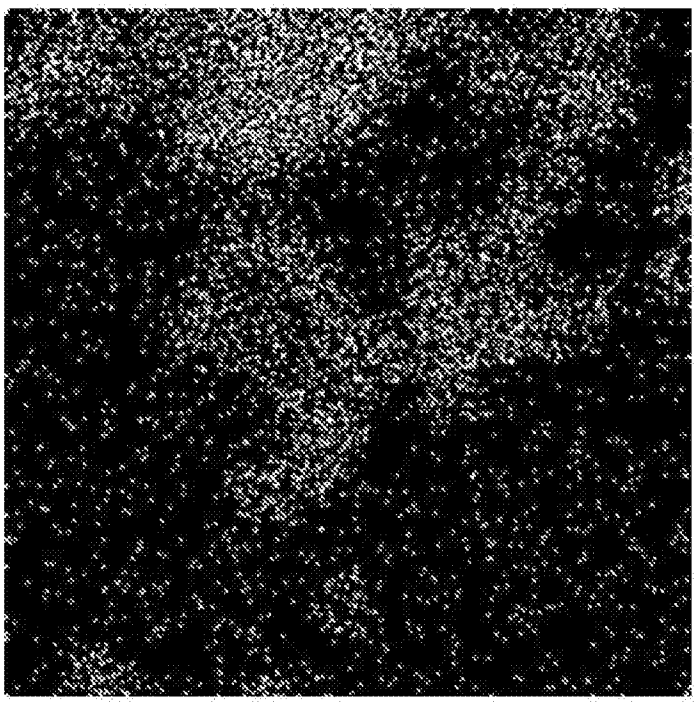
[図22]



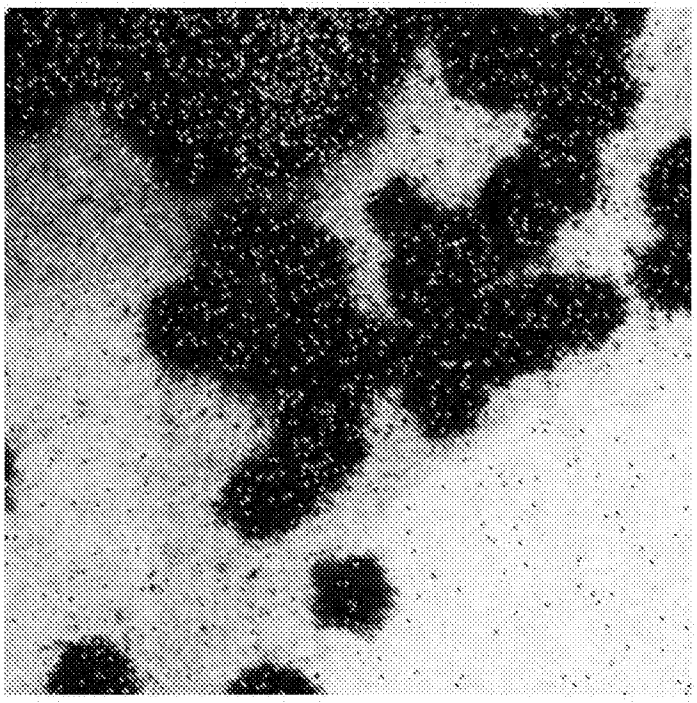
[図23]



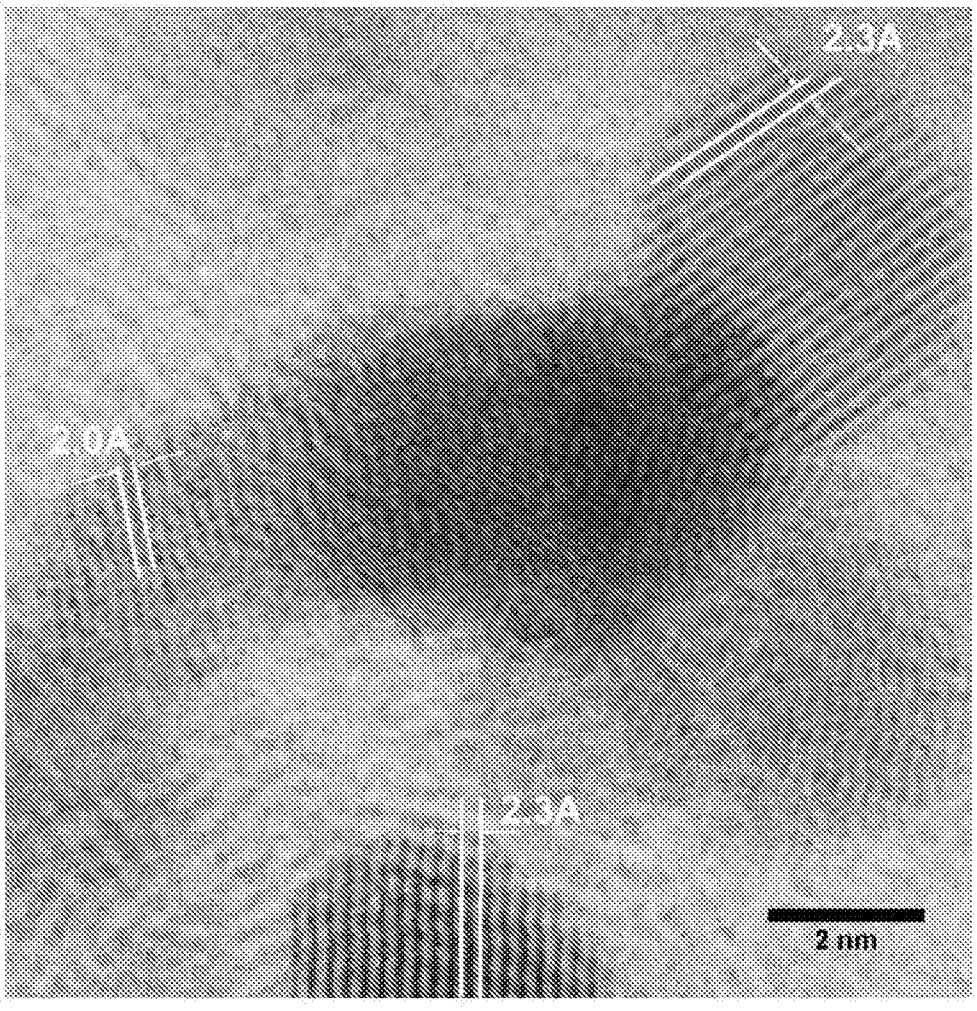
[図24]



[図25]



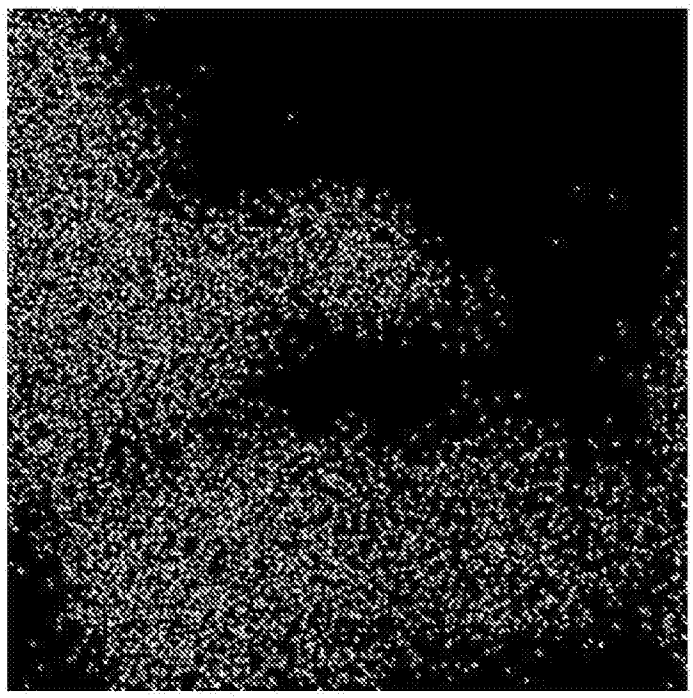
[図26]



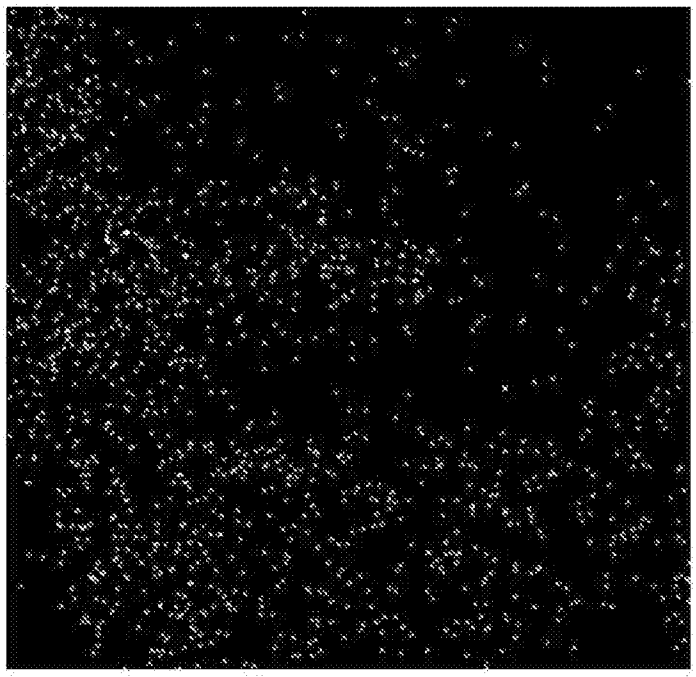
[図27]



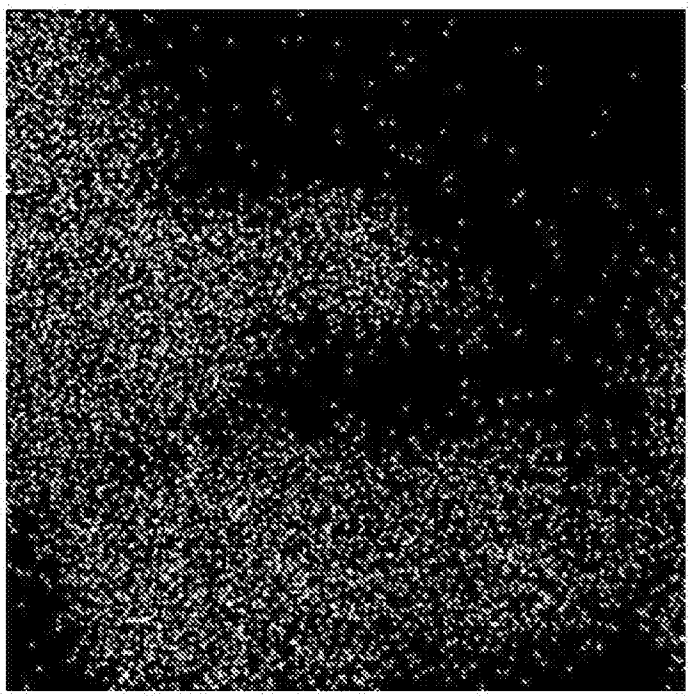
[図28]



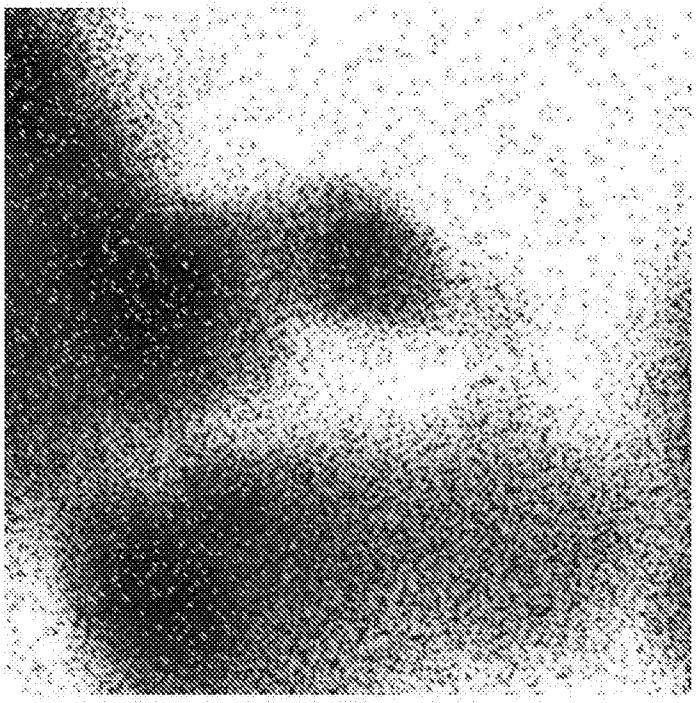
[図29]



[図30]

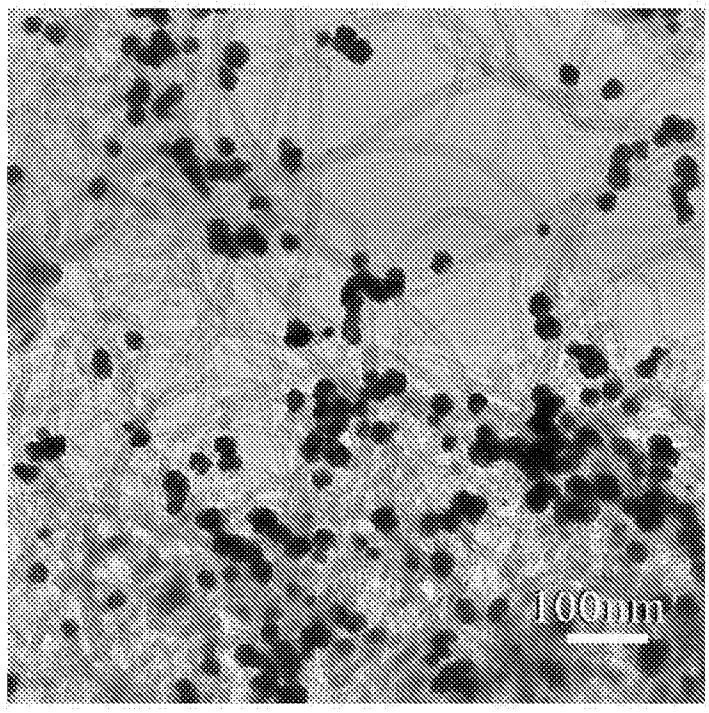


[図31]

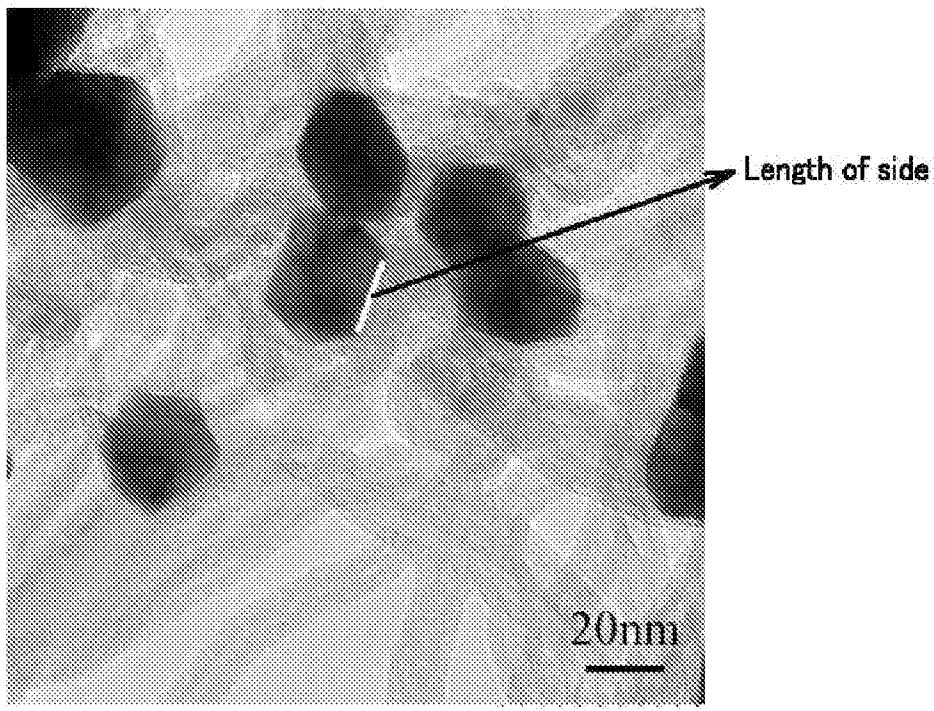


[図32]

(a)

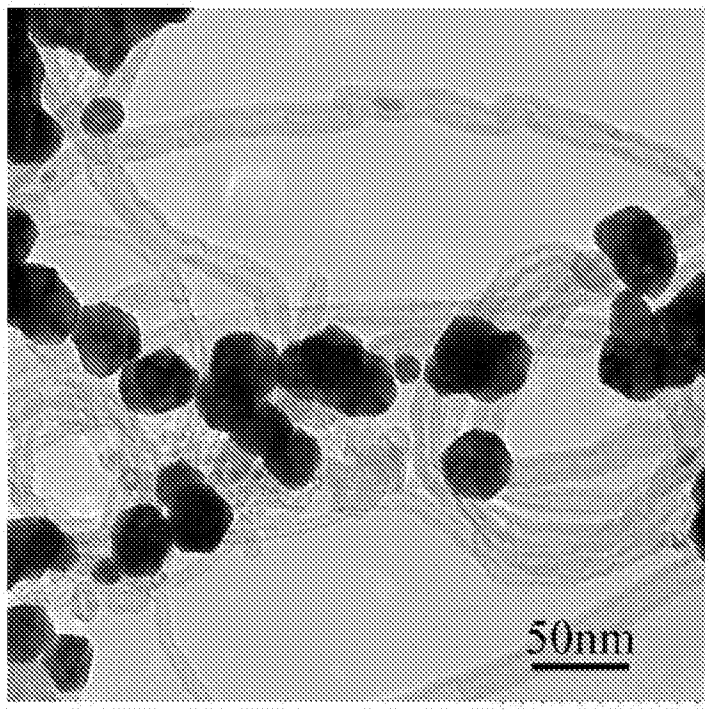



(b)

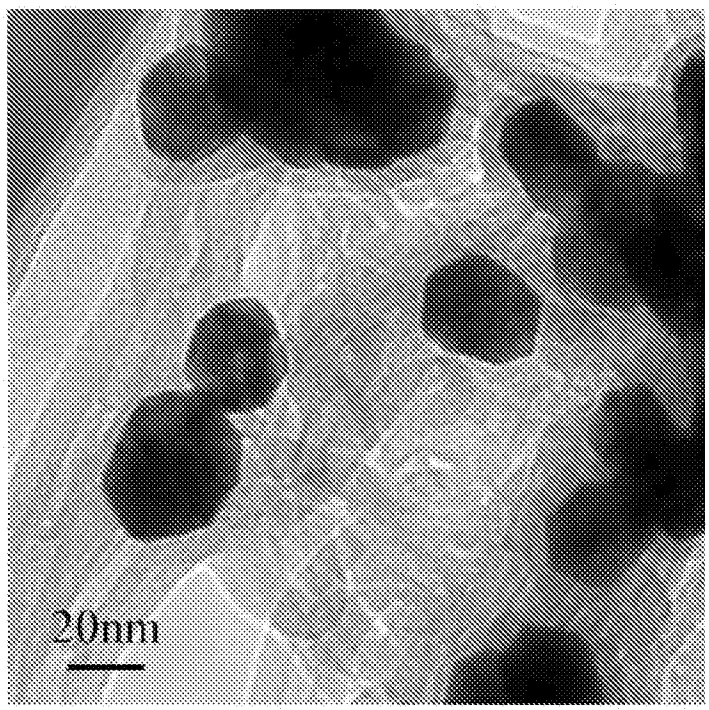


[図33]

(a)




(b)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/075061

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*B22F9/20*(2006.01)i, *B01J23/42*(2006.01)i, *B01J23/89*(2006.01)i, *B01J35/02*(2006.01)i, *B22F1/00*(2006.01)i, *H01J37/20*(2006.01)i

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)
B22F9/20, B01J23/42, B01J23/89, B01J35/02, B22F1/00, H01J37/20

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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<br>A | JP 2009-525841 A (Michigan State University),<br>16 July 2009 (16.07.2009),<br>paragraphs [0004] to [0005], [0016] to [0035]<br>& US 2007/0101824 A1<br>paragraphs [0009] to [0010], [0035] to [0050]<br>& US 2010/0222211 A1 & WO 2008/054337 A2<br>& EP 1965941 A2 & KR 10-2008-0059545 A | 1-9,11-14<br>10,15 |
| X<br>A | US 2012/0156088 A1 (ANDRE, Pascal),<br>21 June 2012 (21.06.2012),<br>paragraphs [0072] to [0076]<br>& GB 914390 D & WO 2011/020996 A1<br>& EP 2467222 A1 | 1-3<br>4-15 |

☒ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 21 November 2016 (21.11.16) | 29 November 2016 (29.11.16) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915,Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2016/075061

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>A | US 2008/0245186 A1 (YANG, Hong),<br>09 October 2008 (09.10.2008),<br>paragraphs [0107] to [0112], [0115] to [0120], [0147] to [0151]<br>(Family: none) | 1-3<br>4-15 |
| X<br>A | JP 2009-97038 A (Waseda University),<br>07 May 2009 (07.05.2009),<br>paragraphs [0005], [0007], [0016] to [0020], [0032] to [0041]<br>(Family: none) | 1-3<br>4-15 |
| X<br>A | JP 2013-44016 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.),<br>04 March 2013 (04.03.2013),<br>claim 1; paragraphs [0014], [0019] to [0029], [0032] to [0036], [0048] to [0050], [0056] to [0059]<br>(Family: none) | 1<br>2-15 |
| X<br>A | JP 2009-172574 A (JGC Catalysts and Chemicals Ltd.),<br>06 August 2009 (06.08.2009),<br>paragraphs [0012] to [0018], [0028], [0075] to [0094]<br>& JP 2013-27869 A | 9,11-13<br>1-8,10,14-15 |
| A | WO 2009/038135 A1 (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.),<br>26 March 2009 (26.03.2009),<br>& JP 5514548 B2 & US 2010/0215970 A1 | 1-15 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７５０６１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F9/20(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, H01J37/20(2006.01)i

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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F9/20, B01J23/42, B01J23/89, B01J35/02, B22F1/00, H01J37/20

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 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１６年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１６年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１６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<br>A | JP 2009-525841 A (ミシガン　ステイト　ユニバーシティー) 2009.07.16, 段落 0004-0005, 0016-0035 & US 2007/0101824 A1, 段落 0009-0010, 0035-0050 & US 2010/0222211 A1 & WO 2008/054337 A2 & EP 1965941 A2 & KR 10-2008-0059545 A | 1-9, 11-14<br>10, 15 |
| X<br>A | US 2012/0156088 A1 (ANDRE, Pascal) 2012.06.21, 段落 0072-0076 & GB 914390 D & WO 2011/020996 A1 & EP 2467222 A1 | 1-3<br>4-15 |

☑　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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ２１．１１．２０１６ | ２９．１１．２０１６ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｋ　５７９８
川口　由紀子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３５

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 |
|---|---|---|
| X<br>A | US 2008/0245186 A1 (YANG, Hong) 2008.10.09, 段落 0107-0112, 0115-0120, 0147-0151 (ファミリーなし) | 1-3<br>4-15 |
| X<br>A | JP 2009-97038 A (学校法人早稲田大学) 2009.05.07, 段落 0005, 0007, 0016-0020, 0032-0041 (ファミリーなし) | 1-3<br>4-15 |
| X<br>A | JP 2013-44016 A (日本合成化学工業株式会社) 2013.03.04, 請求項 1, 段落 0014, 0019-0029, 0032-0036, 0048-0050, 0056-0059 (ファミリーなし) | 1<br>2-15 |
| X<br>A | JP 2009-172574 A (日揮触媒化成株式会社) 2009.08.06, 段落 0012-0018, 0028, 0075-0094 & JP 2013-27869 A | 9, 11-13<br>1-8, 10, 14-15 |
| A | WO 2009/038135 A1 (日鉱金属株式会社) 2009.03.26, & JP 5514548 B2 & US 2010/0215970 A1 | 1-15 |