

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3961728号

(P3961728)

(45) 発行日 平成19年8月22日(2007.8.22)

(24) 登録日 平成19年5月25日(2007.5.25)

(51) Int. Cl.			F I		
CO1G	1/00	(2006.01)	CO1G	1/00	Z
B22F	9/24	(2006.01)	B22F	9/24	Z
CO1G	9/02	(2006.01)	CO1G	9/02	Z
CO1G	19/02	(2006.01)	CO1G	19/02	
CO1G	23/04	(2006.01)	CO1G	23/04	Z

請求項の数 4 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-264319	(73) 特許権者	000006068
(22) 出願日	平成11年9月17日(1999.9.17)		三ツ星ベルト株式会社
(65) 公開番号	特開2001-89137(P2001-89137A)		兵庫県神戸市長田区浜添通4丁目1番21号
(43) 公開日	平成13年4月3日(2001.4.3)	(72) 発明者	佐用 浩一
審査請求日	平成15年3月24日(2003.3.24)		神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ星ベルト株式会社内
		審査官	大工原 大二
		(56) 参考文献	特開平10-292065(JP,A) 特開平11-240722(JP,A)
		(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)	C01G 1/00-57/00

(54) 【発明の名称】 超微粒子担持物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子末端にNH₂基を有するポリエチレンオキサイドにより保護された金属そして/あるいはその酸化物の超微粒子を溶液中に分散し、該溶液中に無機酸化物微粒子を浸け、pH4以下に設定することで、無機酸化物微粒子の表面にポリエチレンオキサイドにより保護された超微粒子を吸着し、更にこの超微粒子を吸着させた無機酸化物微粒子を焼成して超微粒子を無機酸化物微粒子に担持したことを特徴とする超微粒子担持物の製造方法。

【請求項2】

分子末端にNH₂基を有するポリエチレンオキサイドにより保護された超微粒子が、基材の表面に作製した上記ポリエチレンオキサイドの薄膜の上に金属の蒸着膜を付着した後、加熱することによって超微粒子をポリエチレンオキサイド中に分散することによって作製される請求項1記載の超微粒子担持物の製造方法。

【請求項3】

無機酸化物微粒子が酸化チタン、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化錫、酸化亜鉛から選ばれた少なくとも1種である請求項1または2記載の超微粒子担持物の製造方法。

【請求項4】

超微粒子を吸着させた無機酸化物微粒子を焼成する場合、まず予備焼成においてポリエチレンオキサイド炭化物に覆われた超微粒子を担持した無機酸化物微粒子を作製し、その後本焼成して超微粒子を担持した超微粒子担持物を得る請求項1または2記載の超微粒子担

10

20

持物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は超微粒子担持物の製造方法に係り、詳しくは溶液の環境下を酸性にすることによって不安定化した超微粒子を凝集や沈殿させることなく無機酸化物微粒子の表面に効率よく吸着させ、しかも超微粒子の吸着量を増やすことができる超微粒子担持物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来においては、(1)シリカ、アルミナ、ゼオライトや酸化チタンなどの無機酸化物担体を塩化金酸、塩化白金酸や塩化パラジウムなどの金属塩の溶液に浸して金、白金やパラジウムなどの金属イオンを無機酸化物担体に保持させ、その後、水素などを用いて金属イオンを還元して金、白金やパラジウムなどの金属超微粒子として担持させる方法が知られている。

【0003】

また、(2)担体および担持される金属を共に金属塩から溶液中で同時に沈殿析出させることで無機酸化物担体に金属超微粒子を担持させる方法で、具体的には、金属硝酸塩や金属アルコキシドを溶液中で分解して沈殿を析出させる際に塩化金酸、塩化白金酸や塩化パラジウムなどの金属塩を加えておくと、金属イオンが沈殿に取り込まれ、これを焼成するなどして、金属超微粒子が無機酸化物担体に担持されたものが得られる方法が知られている。

【0004】

更には、(3)溶液中で塩化金酸、塩化白金酸や塩化パラジウムなどの金属塩を NaBH_4 やクエン酸などにより還元して生成した金、白金やパラジウムなどの金属超微粒子をそれ自身の電荷を利用してシリカ、アルミナ、ゼオライトや酸化チタンなどの無機酸化物担体に吸着させる方法も知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記の方法では、金属超微粒子の担持量を増やすために、金属超微粒子の濃度を増やした場合には、金属超微粒子の粒子径の増大や凝集が起こり、触媒性能の低下を招くなどの問題があった。また、無機酸化物からなる担体の内部にも金属超微粒子が析出することがあり、本来表面に付着した金属超微粒子のみが触媒活性に有効な作用をするために、内部に析出した金属超微粒子が無駄になっていた。

【0006】

また、高分子薄膜上に金属を蒸着して、金属超微粒子を高分子内に分散・安定化する方法で得られるポリエチレンオキサイドにより保護された金属超微粒子複合体は、溶液中において無機酸化物微粒子にあまり吸着せず、金属超微粒子担持量を増やすことが困難であった。

【0007】

本発明は、このような問題点を改善するものであり、溶液の環境下を酸性にすることによって不安定化した超微粒子を凝集や沈殿させることなく無機酸化物微粒子の表面に効率よく吸着させ、しかも超微粒子の吸着量を増やすことができる超微粒子担持物の製造方法を提供する。

【0008】

【課題を解決するための手段】

即ち、本願請求項1記載の発明は、分子末端に NH_2 基を有するポリエチレンオキサイドにより保護された金属そして/あるいはその酸化物の超微粒子を溶液中に分散し、該溶液中に無機酸化物微粒子を浸け、 $\text{pH}4$ 以下に設定することで、無機酸化物微粒子の表面にポリエチレンオキサイドにより保護された超微粒子を吸着し、更にこの超微粒子を吸着さ

10

20

30

40

50

せた無機酸化物微粒子を焼成して超微粒子を無機酸化物微粒子に担持した超微粒子担持物の製造方法にある。

【0009】

即ち、本発明では、分子末端にNH₂基を有するポリエチレンオキサイドにより保護された超微粒子を分散した溶液をpH4以下(酸性)にすることにより、超微粒子が不安定となって凝集・沈殿しようとする。しかし、無機酸化物微粒子などの担体となる物質が存在するために、不安定化した超微粒子は無機酸化物微粒子に効率よく吸着し、凝集・沈殿しない。そして、超微粒子の無機酸化物微粒子への吸着量を増やすことができる。

【0010】

本願請求項2記載の発明は、分子末端にNH₂基を有するポリエチレンオキサイドにより保護された超微粒子は、基材の表面に作製した上記ポリエチレンオキサイドの薄膜の上に金属の蒸着膜を付着した後、加熱することによって超微粒子をポリエチレンオキサイド中に分散することによって作製される超微粒子担持物の製造方法にあり、超微粒子がポリエチレンオキサイドのNH₂基によって安定化・保護される。

10

【0011】

本願請求項3記載の発明は、無機酸化物微粒子が酸化チタン、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化錫、酸化亜鉛から選ばれた少なくとも1種である超微粒子担持物の製造方法にある。

【0012】

本願請求項4記載の発明は、超微粒子を吸着させた無機酸化物微粒子を焼成する場合、まず予備焼成においてポリエチレンオキサイド炭化物に覆われた超微粒子を担持した無機酸化物微粒子を作製し、その後本焼成して超微粒子を担持した超微粒子担持物を得る超微粒子担持物の製造方法にあり、減圧下と空気中の2段階で行ない、より温和な条件で高分子を除去し、更に超微粒子の粒成長を抑制して、超微粒子が無機酸化物微粒子の表面に接する状態で担持させることができる。

20

【0013】

【発明の実施の形態】

図1～図9は微粒子の製造工程を示している。図1はポリエチレンオキサイドの薄膜を基材上に作製した状態を示す断面図である。具体的に言うと、ポリエチレンオキサイドを溶媒に溶解することによって得られたペースト状物を基材1上に塗布してポリエチレンオキサイドの薄膜2を作製したものである。

30

【0014】

続いて、図2に示すように、この薄膜2の上に金属を真空蒸着する。本発明では、真空蒸着装置を使用して $10^{-4} \sim 10^{-6}$ Torrの真空度、蒸着速度 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}/\text{分}$ 、好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}/\text{分}$ で薄膜2の上に金属蒸着膜3を作製する。

【0015】

金属蒸着膜3は超微粒子4になってポリエチレンオキサイドの薄膜2の上に密集し、一部の超微粒子4が薄膜2の中へ侵入して分散を始める。超微粒子4の密集した層と該薄膜2との境界は明確に区分できない状態である。

尚、蒸着中に基材1上に作製した薄膜2を加熱することが、超微粒子4を該薄膜2中への分散を促進する上で好ましい。

40

【0016】

ここで使用するポリエチレンオキサイドは、減圧下で蒸発した金属を金属もしくは金属酸化物の超微粒子として安定化して、高分子内部に分散できるもので、具体的には、平均分子量が $1,000 \sim 6,000$ で、分子末端にNH₂基を持つことが必要で、超微粒子と化学的な結合を形成することで、金属を超微粒子の大きさで保護する。

【0017】

使用する金属としては、銅、金、銀、白金、パラジウム、鉄、ニッケル、コバルト、スズ、亜鉛、セリウム、イットリウム等から選ばれた少なくとも1種であり、特に金、銀、パラジウム等の貴金属がよい。

50

【0018】

続いて、上記薄膜2の上に積層した金属蒸着膜3を加熱する。薄膜2の融点や軟化点より10～40℃低い温度から融点や軟化点より5～10℃高い温度で加熱すると、超微粒子4の均一分散を促進し、また20重量%以上の高濃度の超微粒子4を作製することができる。

【0019】

この時、金属超微粒子4が薄膜2との相互作用で固有の着色を示し、超微粒子4が薄膜2内へ浸透していることがわかる。また、この色は金属の種類、粒子径の大きさにより変化しうる。このようにして得られた超微粒子は独立した状態で分離分散している。尚、特に薄膜2の上に積層した金属蒸着膜3を加熱しなくてもよい。

10

【0020】

図3は超微粒子4がポリエチレンオキサイドの薄膜2中に分散した状態の複合物5を示しており、該薄膜2中に分散した超微粒子4は金属以外にCu₂O、ZnO、Y₂O₃等の金属酸化物であってもよい。

【0021】

超微粒子4をポリエチレンオキサイドの薄膜2中に分散させて得られた複合物5を基材1から剥ぎ取り、これを水系あるいは有機溶剤等の溶液6に溶かすと、図4に示すように溶液6中にはポリエチレンオキサイド分子で安定化された金属超微粒子7を分散させた超微粒子分散液8が得られる。

即ち、個々の超微粒子4はポリエチレンオキサイド分子9によって包囲され、溶液6に独立して分散している。超微粒子4の表面とポリエチレンオキサイド分子9とは、上記官能基NH₂を介して結合している。

20

【0022】

ポリエチレンオキサイドは、有害性のない、あるいは少ない水、アルコールに溶解し、これによって生成した、ポリエチレンオキサイドで保護された超微粒子4も有害性のない、あるいは少ない水、アルコールに溶解するものであり、その他に、アセトン、トルエン、ジメチルホルムアミド、ジクロロメタンなどの有機溶媒にも可溶である。

【0023】

続いて、図5に示すように超微粒子分散液8の中に酸化チタン、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化錫、酸化亜鉛から選ばれた少なくとも1種である無機酸化物微粒子10を入れて攪拌し、分散させる。超音波を照射して分散を良好にすることができる。この溶液6のpHは8～9である。

30

【0024】

上記無機酸化物微粒子10を入れた微粒子分散液7に塩酸、酢酸、硝酸等を加えて溶液のpHを酸性にする。超微粒子4が不安定となって凝集・沈殿しようとするが、しかし図6に示すように無機酸化物微粒子10の担体となる物質が存在するために、不安定化した超微粒子4は無機酸化物微粒子10に効率よく吸着し、凝集・沈殿しない。そして、超微粒子の無機酸化物微粒子への吸着量を増やすことができる。このようにして、超微粒子を吸着した無機酸化物微粒子12を得ることができる。

【0025】

そして、図7に示すようにこの無機酸化物微粒子12をフィルターによって濾過、乾燥して超微粒子を吸着させた無機酸化物微粒子12を取り出し、これを水、あるいは希塩酸で洗浄する。

40

【0026】

続いて、超微粒子を吸着させた無機酸化物微粒子12を予備焼成と本焼成の2段階に分けて焼成する。これにより、超微粒子4の粒成長を阻止することができる。しかし、焼成を2段階に分ける必要がなく、1回でもよい。

【0027】

予備焼成と本焼成の2段階に分ける場合、最初の予備焼成は、図8に示すように無機酸化物微粒子12をルツボ14に集めた後、0.1～2 Torrの減圧中、400～550℃

50

C、0.5～2時間焼成して、ポリエチレンオキシドの炭化物15を被覆させ、ポリエチレンオキシドの炭化物15に覆われた超微粒子を担持した無機酸化物微粒子16を作製する。

【0028】

その後の本焼成は、図9に示すようにポリエチレンオキシドの炭化物15に覆われた超微粒子を担持した無機酸化物微粒子16を更に空气中で400～600℃、0.5～2時間焼成して最終物の超微粒子4を担持した目的物の超微粒子担持物17を作製する。

【0029】

上記超微粒子担持物17は、微粒子化した金属の存在によってメルカプタン、アミン化合物などの悪臭成分を除去する場合や、COの酸化反応などにおける触媒のみならず、各種

10

【0030】

【実施例】

次に、本発明を具体的な実施例により更に詳細に説明する。

実施例1～6

市販の分子末端にNH₂基を持つ平均分子量2,000のポリエチレンオキシド(サイエンティフィック・ポリマー・プロダクツ社製)をエタノールに溶解し、25重量%の溶液を作製した。この溶液の36mLをガラス板状に塗布し、40℃のオープン中でエタノールを蒸発させてポリエチレンオキシドの薄膜を作製した。このガラス板に形成されたポリエチレンオキシド薄膜を真空蒸着装置(日本真空社製)内に保持し、真空度1×10⁻⁵～5×10⁻⁵Torrで、金をポリエチレンオキシドに蒸着速度20～24nm

20

毎分で500nm蒸着した。この際、ガラス板を約65℃に加熱し、ポリエチレンオキシドを溶融させた状態にして蒸着を行った。

【0031】

無色のポリエチレンオキシドは、金超微粒子の分散により赤く変色した。真空蒸着装置より取り出したガラス板を、空气中80℃のオープンで加熱処理した。室温まで冷却後、ガラス板より金超微粒子が分散したポリエチレンオキシドを剥ぎ取り、約4gの金超微粒子複合体を得た。この金超微粒子複合体中の金の含有率は約5.1重量%であった。

【0032】

蒸留水20mL、エタノール20mL、アセトン20mLに、それぞれ金超微粒子複合体の500mgを溶かし、赤色の金超微粒子の溶液を作製した。表1に示したように、これらの溶液からそれぞれ5mLあるいは10mLをサンプル管に取り、各溶液に酸化チタンP25の微粒子(日本アエロジル社製)30mgを加え、分散を良くするために超音波洗浄器内で超音波を10分間照射した。

30

【0033】

次に、これらの溶液に、25 で、マグネチックスターラーで攪拌しながら5規定の塩酸を徐々に加え、溶液のpHを1に調整した。すると、酸化チタンが分散した見かけの分散溶液の色はピンク色から、濃い赤紫色や紺色へと変化した。

【0034】

0.45ミクロンのメンブレンフィルターを用いて酸化チタンをろ過したところ、ろ液は褐色をしており、メンブレンフィルター上には赤紫色や紺色に着色した酸化チタンP25の微粒子が残った。これを1規定の塩酸でよく洗浄した後、オープン中で40 で乾燥した。赤紫色や紺色の着色は金超微粒子特有の着色であることから、金超微粒子が酸化チタンP25微粒子へ吸着されたことが示された。

40

【0035】

【表1】

実施例	金超微粒子複合体 (mg)	溶媒	使用した溶液の量 (mL)	酸化チタン P25 の量 (mg)	温度 (°C)	ろ液の色	ろ過後の酸化チタン P25 の色
1	500	蒸留水 20 mL	5	30	25	褐色	紺
2	500	エタノール 20 mL	5	30	25	褐色	赤紫
3	500	アセトン 20 mL	5	30	25	褐色	紺
4	500	蒸留水 20 mL	10	30	25	褐色	紺
5	500	エタノール 20 mL	10	30	25	褐色	赤紫
6	500	アセトン 20 mL	10	30	25	褐色	紺

10

【0036】

また、金超微粒子の酸化チタン P 2 5 微粒子への吸着は、透過型電子顕微鏡（日本電子製）により確認された。酸化チタン P 2 5 微粒子上への吸着量は、金超微粒子の重量%をエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（セイコーインスツルメンツ社製）により測定することで表 2 のように求めた。

【0037】

金超微粒子を吸着した酸化チタン P 2 5 微粒子を、焼成することでポリエチレンオキサイドを除去して、金超微粒子を酸化チタン P 2 5 微粒子表面に担持させた。焼成は 2 段階に分けて行った。第一段階では、1 Torr の減圧下で 1 時間、500 °C で焼成を行った。第二段階では、空気中で 1 時間、400 °C で焼成を行った。

30

【0038】

ポリエチレンオキサイドが除去されたことは、赤外吸収スペクトル測定装置（日本電子社製）により確認された。金超微粒子の酸化チタン P 2 5 微粒子表面への担持は、透過型電子顕微鏡（日本電子社製）により確認された。また、酸化チタン P 2 5 の微粒子上への金超微粒子の担持量は、金超微粒子の重量%をエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（セイコーインスツルメンツ社製）により測定することで表 2 のように求めた。

【0039】

【表 2】

実施例	Au 吸着量 (重量%)	焼成後の 酸化チタン P25 の色	焼成後の Au 担持量 (重量%)
1	17.1	紺	16.9
2	15.8	赤紫	16.0
3	15.9	紺	16.1
4	24.2	紺	25.5
5	23.0	赤紫	24.3
6	21.5	紺	22.0

10

【0040】

比較例 1 ~ 3

実施例 1 ~ 6 と同様のポリエチレンオキサイドを用いて、同様の方法によって金超微粒子複合体を得た。

20

蒸留水 20 mL、エタノール 20 mL、アセトン 20 mL に、それぞれ金超微粒子複合体の 500 mg を溶かし、赤色の金超微粒子の溶液を作製した。表 3 に示したように、これらの溶液からそれぞれ 5 mL あるいは 10 mL をサンプル管に取り、各溶液に酸化チタン P25 の微粒子（日本アエロジル社製）30 mg を加え、分散を良くするために超音波洗浄器内で超音波を 10 分間照射した。そして、マグネチックスターラーで攪拌しながら 1 時間保持した。

【0041】

0.45 μm のメンブレンフィルターを用いて酸化チタンをろ過したところ、ろ液は赤色をしており、ほとんど金超微粒子は酸化チタンに吸着されなかった。メンブレンフィルター上には極薄いピンクから薄い赤紫色に着色した酸化チタン P25 の微粒子が残った。これを蒸留水でよく洗浄した後、オープン中で 40 °C で乾燥した。

30

【0042】

【表 3】

比較例	金超微粒子複合体 (mg)	溶媒	使用した溶液の量 (mL)	酸化チタン P25 の量 (mg)	温度 (°C)	ろ液の色	ろ過後の酸化チタン P25 の色	Au 吸着量 (重量%)
1	500	蒸留水 20 mL	5	30	25	赤	極薄いピンク	1.0
2	500	エタノール 20 mL	5	30	25	赤	薄い赤紫	5.0
3	500	アセトン 20 mL	5	30	25	赤	極薄いピンク	2.0

40

【0043】

50

表3に示したように、エネルギー分散型蛍光X線分析装置（セイコーインスツルメンツ社製）により測定した酸化チタンP25微粒子上への金の吸着量は、最大でも5重量%であり、実施例と比較してかなり少なかった。

【0044】

【発明の効果】

以上のように本願各請求項の発明は、分子末端にNH₂基を有するポリエチレンオキサイドにより保護された金属そして/あるいは金属酸化物の超微粒子を溶液中に分散し、該溶液中に無機酸化物微粒子を浸け、pH4以下に設定することで、無機酸化物微粒子の表面にポリエチレンオキサイドにより保護された超微粒子を吸着し、更にこの超微粒子を吸着させた無機酸化物微粒子を焼成して超微粒子を無機酸化物微粒子に担持した超微粒子担持物の製造方法にあり、分子末端にNH₂基を有するポリエチレンオキサイドにより保護された超微粒子を分散した溶液をpH4以下（酸性）にすることにより、超微粒子が不安定となって凝集・沈殿しようとしても無機酸化物微粒子などの担体となる物質が存在するために、子は無機酸化物微粒子に効率よく吸着し、凝集・沈殿せず、そして超微粒子の無機酸化物微粒子への吸着量を増やすことができる効果がある。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】ポリエチレンオキサイドの薄膜を基材上に作製した状態を示す断面図である。

【図2】ポリエチレンオキサイドの薄膜の上に金属を真空蒸着して金属蒸着膜を作製した状態を示す断面図である。

【図3】超微粒子をポリエチレンオキサイドの薄膜中に分散した複合物の状態を示す状態の断面図である。

20

【図4】ポリエチレンオキサイド分子で安定化された超微粒子を溶液中に分散させた状態を示す図である。

【図5】超微粒子分散液の中に無機酸化物微粒子を入れ、分散させた状態を示す図である。

【図6】溶液のpHを酸性にして、超微粒子を吸着した無機酸化物微粒子を得た状態を示す図である。

【図7】ろ過して取り出した超微粒子を吸着させた無機酸化物微粒子を示す図である。

【図8】超微粒子を吸着させた無機酸化物微粒子の最初の予備焼成工程を示す図である。

【図9】超微粒子を吸着させた無機酸化物微粒子の本焼成であり、超微粒子担持物を得る工程を示す。

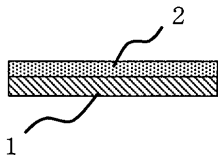
30

【符号の説明】

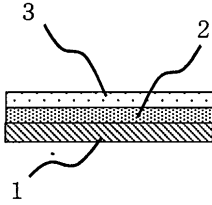
- 1 基材
- 2 ポリエチレンオキサイドの薄膜
- 3 金属蒸着膜
- 4 超微粒子
- 5 複合物
- 6 溶液
- 7 ポリエチレンオキサイド分子で安定化された超微粒子
- 8 超微粒子分散液
- 9 ポリエチレンオキサイド分子
- 10 無機酸化物微粒子
- 12 超微粒子を吸着した無機酸化物微粒子
- 15 ポリエチレンオキサイドの炭化物
- 16 超微粒子を担持した無機酸化物微粒子
- 17 超微粒子担持物

40

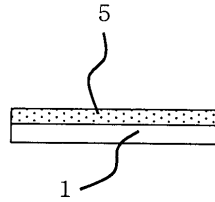
【 図 1 】



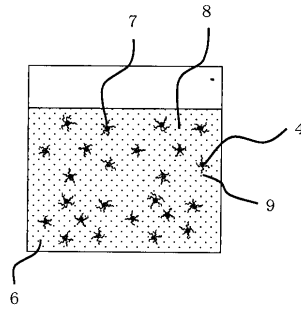
【 図 2 】



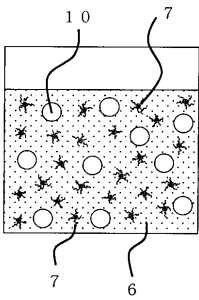
【 図 3 】



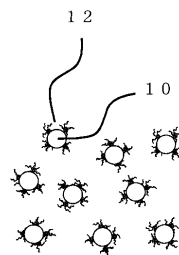
【 図 4 】



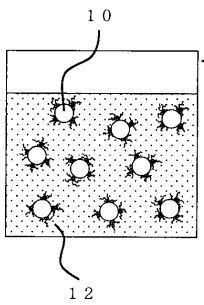
【 図 5 】



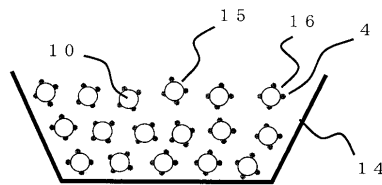
【 図 7 】



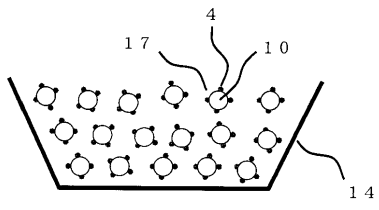
【 図 6 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

C 0 1 G 51/04 (2006.01)
C 0 1 G 53/04 (2006.01)
C 0 8 K 3/08 (2006.01)
C 0 8 L 71/02 (2006.01)
C 0 8 L 101/00 (2006.01)

F I

C 0 1 G 51/04
C 0 1 G 53/04
C 0 8 K 3/08
C 0 8 L 71/02
C 0 8 L 101/00