(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
2022年1月13日(13.01.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/009871 A1

(51) 国際特許分類:
*B22F 9/24* (2006.01)　*B01J 23/24* (2006.01)
*C22C 5/04* (2006.01)　*B01J 23/46* (2006.01)
*C22C 13/00* (2006.01)　*B01J 23/62* (2006.01)
*C22C 27/04* (2006.01)　*B01J 27/24* (2006.01)
*H01M 4/90* (2006.01)　*B22F 1/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2021/025439

(22) 国際出願日：　2021年7月6日(06.07.2021)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

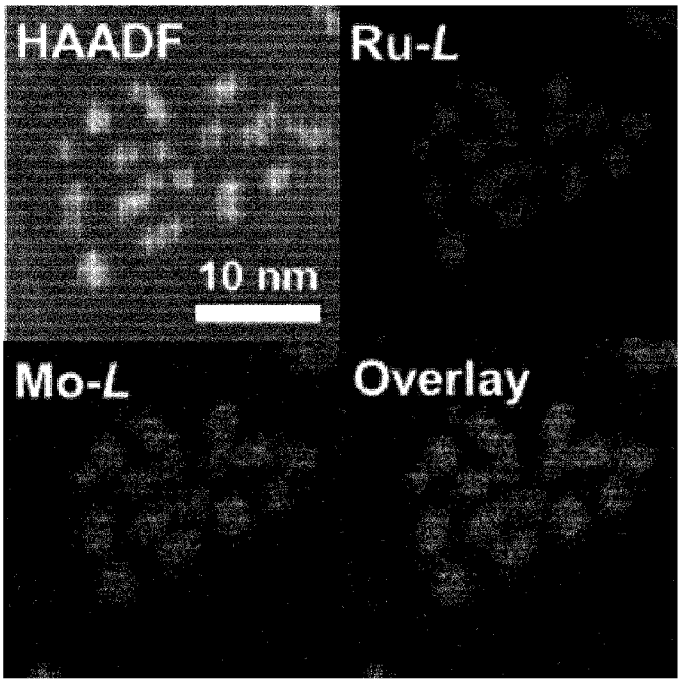
(30) 優先権データ：
特願 2020-116142　2020年7月6日(06.07.2020)　JP

(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３６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３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 草田 康平(**KUSADA Kohei**); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６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３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 洞江 祐貴(**DOKO Yuki**); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 張 権(**ZHANG Quan**); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto

(54) **Title:** ALLOY, AGGREGATE OF ALLOY NANOPARTICLES, AND CATALYST

(54) 発明の名称： 合金、合金ナノ粒子の集合体および触媒




(57) **Abstract:** Provided is a novel alloy configured from two elements, wherein: the standard deviation of the distributions, within the alloy, of the elements constituting the alloy is equal to or less than 18 at%; and the alloy has high solid-solution uniformity.

(57) 要約： ２種の元素から構成される合金であって、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差がいずれも１８原子％以下である、合金は、固溶の均一性が高い新規な合金を提供する。

WO 2022/009871 A1

［続葉有］

(JP). 岡副 眞也(**OKAZOE Shinya**); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 荒木 直樹(**ARAKI Naoki**); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 加茂 朗(**KAMO Hogara**); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 松村 晶(**MATSUMURA Syo**); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡７４４ 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 山本 知一(**YAMAMOTO Tomokazu**); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡７４４ 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). トラン シュアン カイ(**TRAN Xuan Quy**); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡７４４ 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人:特許業務法人特許事務所サイクス(**SIKS & CO.**); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号 京橋日殖ビル８階 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 合金、合金ナノ粒子の集合体および触媒

## 技術分野

[0001] 本発明は、合金、合金ナノ粒子の集合体および触媒に関する。特に、２種の元素から構成され、固溶の均一性が高い新規な合金または合金ナノ粒子の集合体、およびこれらの合金または合金ナノ粒子の集合体を含む触媒に関する。

## 背景技術

[0002] 原子レベルで混ざることができない組み合わせの金属元素を固溶させた合金や、ハイエントロピー合金ナノ粒子が知られている（特許文献１および非特許文献１～４参照）。

[0003] 特許文献１には、ＰｄＲｕに第３元素Ｍ（Ｍ＝Ｒｈ，Ｉｒ，Ａｕ，Ａｇ，Ｐｔの少なくとも１種）を加えた多元系固溶体合金微粒子とすることで、高温で長時間使用しても触媒性能が維持されることが記載されている。特許文献１には、合金の固溶（または混合）の均一さについて規定されていなかった。

[0004] 非特許文献１には、５種類以上の金属塩をカーボン素材（カーボンナノファイバー）に担持し、そこに大電流を印加し、２０００Ｋ以上の高温に急速加熱後、急速冷却するハイエントロピー合金ナノ粒子の製造方法が記載されている。非特許文献１の３ページ右カラムには、５種混合のＰｔＰｄＣｏＮｉＦｅでは元素組成のばらつきは１０％程度であり、ばらつきが５０％を超えるリソグラフィー法と比較して小さいと記載されている。

[0005] 非特許文献２には、グラフェン担体と金属を機械的に粉化して、グラフェン担体上にハイエントロピー合金ナノ粒子を形成する製造方法が記載されている。Ｆｉｇ．９に示されたＦｅＣｒＣｏＣｕＮｉナノ粒子の元素組成は均一な混合を示していなかった。

[0006] 非特許文献３には、３ｄ遷移金属（第４周期）のバルクのハイエントロピ

一合金のターゲットに対してレーザーを当ててナノ粒子を得る製造方法が記載されている。Ｔａｂｌｅ　２にはＣｏＣｒＦｅＭｎＮｉナノ粒子の組成が記載されているが、混合の均一さは示されていなかった。

[0007] 非特許文献４には、白金族元素の有機金属塩を使用して、２００℃程度の溶媒熱合成でナノ粒子を得る製造方法が記載されている。Ｆｉｇ．　５にはＰｔＲｈＲｕや、ＰｔＰｄＩｒＲｈＲｕ粒子の走査透過型電子顕微鏡（ＳＴＥＭ）－エネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＳ。ＥＤＸともいう）画像が記載されているが、画像から原子レベルでの混合の均一さは読み取れなかった。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：ＷＯ２０１７／１５０５９６

### 非特許文献

[0009] 非特許文献1：Ｓｃｉｅｎｃｅ　（２０１８）　３５９，　１４８９－１４９４

非特許文献2：ＳＣＩＥＮＴＩＦＩＣ　ＲＥＰＯＲＴＳ　（２０１８）　８：８７３７

非特許文献3：ＲＳＣ　Ａｄｖ．　（２０１９）　９，　１８５４７－１８５５８

非特許文献4：Ａｄｖ．Ｆｕｎｃｔ．Ｍａｔｅｒ．　（２０１９）　１９０５９３３

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0010] 非特許文献４の６ページ目の左下の部分には、得られたナノ粒子は７００Ｋ（４２７℃）まで安定と記載されている。特に、８００Ｋからｈｃｐに該当するＸＲＤパターンが出現しており、これはｈｃｐであるＲｕリッチな相が出てきていることを示唆する。一方、ｆｃｃの各ピーク位置はほぼ変化がないと記載されている。もし、最初に均一な合金ができていて主にＲｕが析

出する場合、Ｔａｂｌｅ　Ｓ１のとおりＲｕは原子半径が他に比べ小さいので、その格子定数はベガーズ則に従って膨張する。また、Ｆｉｇ．Ｓ１６に融点と結晶子サイズの関係性が示されており、Ｒｕは単金属で２ｎｍ以下とある。これらより、最初に結晶子の大きなｆｃｃの合金と、Ｒｕリッチな小さな粒子が不均一に析出しているが、その結晶の小ささからＸＲＤでは均一なｆｃｃの合金ができたと非特許文献４では扱われている。ナノ粒子を加熱していくと小さなｈｃｐの粒子が粗大化していきＸＲＤで顕著にピークが現れるが、ｆｃｃはピーク位置が変わらないのでその金属組成比にほとんど変化はない（Ｒｕが合金から析出せず、別の粒子として存在）と考えられる。すなわち、非特許文献４で得られたナノ粒子は、混合が均一ではないと考えられる。

なお、溶媒熱合成の場合、密閉したバイアルを徐々に加熱していくため、分解・還元しやすい金属から徐々に反応してしまい、各金属によって還元速度が異なるため、均一な合金ができにくいと考えられる。

[0011] 以上のように、原子レベルで混ざることができない組み合わせの金属元素を固溶させた合金や、ハイエントロピー合金ナノ粒子では、固溶の均一性について改善の余地があった。

本発明が解決しようとする課題は、２種の元素から構成され、固溶の均一性が高い新規な合金を提供することである。

## 課題を解決するための手段

[0012] 本発明では、従来知られていなかったほど顕著に固溶の均一性が高い新規な合金を見出し、上記課題を解決した。このような合金は、塊状（バルク）または粒子の集合体（粉体）としてマクロに見た場合に、従来の合金と平均組成が同程度であっても、固溶の均一性が高い点で全く異なる物性の新規な合金である。

上記課題を解決するための具体的な手段である本発明の構成と、本発明の好ましい構成を以下に記載する。

[0013] ［１］ ２種の元素から構成される合金であって、

合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差がいずれも１８原子％以下である、合金。

［２］　合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差がいずれも１５原子％以下である、［１］に記載の合金。

［３］　合金を構成する元素が、相平衡状態図では固溶しない元素の組み合わせを含む、［１］または［２］に記載の合金。

［４］　合金を構成する元素が、白金族（Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ）、Ａｇ、Ａｕ、Ｃｄ、Ｈｇ、Ｉｎ、Ｔｌ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｍｏ、Ｗ、Ｔｃ、Ｒｅ、３ｄ金属（Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ）、Ｇａ、Ｇｅ、Ａｓ、Ｂ、Ａｌ、Ｃ、Ｓｉ、Ｎ、Ｐ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、ランタノイド、ＨｆおよびＴａからなる群のうち２種類を含む、［１］～［３］のいずれか１項に記載の合金。

［５］　合金を構成する元素が、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｇ、Ａｕ、Ｎｉからなる群のうち少なくとも１種類を含む、［１］～［４］のいずれか１項に記載の合金。

［６］　ｉを１以上または２として合金を構成する各ｉ元素について合金内における平均組成が$C_i$原子％である場合、

各元素の合金内における分布の標準偏差がいずれも、下記式１で表される$s_i$を用いて、２．５×$s_i$×１００原子％以下である、［１］～［５］のいずれか一項に記載の合金。

[数1]

式１

$$s_i = \sqrt{\frac{c_i(100 - c_i)}{N}}$$

（式１中、$s_i$は計測する微小体積１ｎｍ$^3$における組成分布の各元素ｉに対する標準偏差を表し、Ｎは計測する微小体積１ｎｍ$^3$あたりの原子数を表す。）

［７］　合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差が、合金内

における当該元素の組成割合の４０％以下である、［１］～［６］のいずれか１項に記載の合金。

［８］　平均粒径０．５～３０ｎｍのナノ粒子である、［１］～［７］のいずれか１項に記載の合金。

［９］　ナノ粒子の集合体である、［８］に記載の合金。

［１０］　ナノ粒子が担体に担持されている、［８］に記載の合金。

［１１］　担体が非炭素材料担体または粒子状炭素担体である、［１０］に記載の合金。

［１２］　［８］に記載の合金を９８個数％以上含む、合金ナノ粒子の集合体。

［１３］　［１］～［１１］のいずれか１項に記載の合金、または［１２］に記載の合金ナノ粒子の集合体を含む触媒。

## 発明の効果

[0014]　本発明によれば、２種の元素から構成され、固溶の均一性が高い新規な合金を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0015] [図1]図１は、実施例３で得られた合金の高角度環状暗視野（Ｈｉｇｈ－ａｎｇｌｅ　Ａｎｎｕｌａｒ　Ｄａｒｋ　Ｆｉｅｌｄ；ＨＡＡＤＦ）ＳＴＥＭ像およびエネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＳ）マップである。

[図2]図２は、実施例４で得られた合金のＳＴＥＭ－ＥＤＳのＥＤＳ線分析で用いた走査透過型電子顕微鏡写真である。

[図3]図３（Ａ）は、図２の矢印の部分における各ポジション（０．００ｎｍのポジションからの距離。以降のグラフでも同様）の特性Ｘ線カウント数を示したグラフである。図３（Ｂ）は、図２の矢印の部分における各ポジションの組成を示したグラフである。

[図4]図４は、実施例２～５で得られた合金などのエネルギー粉末Ｘ線回折（ＸＲＤまたはＰＸＲＤ）パターンである。

[図5]図５は、実施例２～５で得られた合金などの透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）

写真である。

[図6]図６は、ＭｏとＲｕの相平衡状態図である。

[図7]図７は、実施例１１で得られた合金のＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびエネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＳ）マップである。

[図8]図８は、実施例１１で得られた合金のＳＴＥＭ－ＥＤＳのＥＤＳ線分析で用いた走査透過型電子顕微鏡写真である。

[図9]図９（Ａ）は、図８の矢印の部分における各ポジションの特性Ｘ線カウント数を示したグラフである。図９（Ｂ）は、図８の矢印の部分における各ポジションの組成を示したグラフである。

[図10]図１０は、実施例１１で得られた合金のＳＴＥＭ－ＥＤＳの別のＥＤＳ線分析で用いた走査透過型電子顕微鏡写真である。

[図11]図１１（Ａ）は、図１０の矢印の部分における各ポジションの特性Ｘ線カウント数を示したグラフである。図１１（Ｂ）は、図１０の矢印の部分における各ポジションの組成を示したグラフである。

[図12]図１２は、実施例１１で得られた合金などのエネルギー粉末Ｘ線回折（ＸＲＤまたはＰＸＲＤ）パターンである。

[図13]図１３は、実施例１１で得られた合金のＴＥＭ写真である。

[図14]図１４は、ＲｕとＩｎの相平衡状態図である。

[図15]図１５は、実施例２１で得られた合金のＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびエネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＳ）マップである。

[図16]図１６は、実施例２１で得られた合金のＳＴＥＭ－ＥＤＳのＥＤＳ線分析で用いた走査透過型電子顕微鏡写真である。

[図17]図１７（Ａ）は、図１６の矢印の部分における各ポジションの特性Ｘ線カウント数を示したグラフである。図１７（Ｂ）は、図１６の矢印の部分における各ポジションの組成を示したグラフである。

[図18]図１８は、実施例２１で得られた合金のＳＴＥＭ－ＥＤＳの別のＥＤＳ線分析で用いた走査透過型電子顕微鏡写真である。

[図19]図１９（Ａ）は、図１８の矢印の部分における各ポジションにおける

特性Ｘ線カウント数を示したグラフである。図１９（Ｂ）は、図１８の矢印の部分における各ポジションの組成を示したグラフである。

[図20]図２０は、実施例２１で得られた合金のエネルギー粉末Ｘ線回折（ＸＲＤまたはＰＸＲＤ）パターンである。

[図21]図２１は、実施例２１で得られた合金のＴＥＭ写真である。

[図22]図２２は、ＲｕとＳｎの相平衡状態図である。

[図23]図２３は、実施例２１で得られた合金の水素発生反応（ＨＥＲ）触媒活性に関するグラフである。

[図24]図２４は、図２３から読み取った０．１Ｖと０．２Ｖの場合における電流密度（Ａ／ｇ）の値の棒グラフである。

[図25]図２５は、電流密度が５ｍＡ／ｃｍ$^2$の場合における過電圧（Ｖ）の値の棒グラフである。

[図26]図２６は、実施例２２で得られた合金のエネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＳ）におけるＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびマップである。

[図27]図２７は、実施例２２で得られた合金のエネルギー粉末Ｘ線回折（ＸＲＤまたはＰＸＲＤ）パターンである。

[図28]図２８は、実施例２２で得られた合金のＴＥＭ写真である。

[図29]図２９は、実施例３１で得られた合金のＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびエネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＳ）マップである。

[図30]図３０は、実施例３１で得られた合金のエネルギー粉末Ｘ線回折（ＸＲＤまたはＰＸＲＤ）パターンである。

[図31]図３１は、実施例３１で得られた合金のＴＥＭ写真である。

[図32]図３２は、実施例４３で得られた合金のＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびエネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＳ）マップである。

[図33]図３３（Ａ）は、実施例４３で得られた合金のＳＴＥＭ－ＥＤＳのＥＤＳ線分析で用いた走査透過型電子顕微鏡写真である。図３３（Ｂ）は、図３３（Ａ）の矢印の部分における各ポジションの特性Ｘ線カウント数を示したグラフである。

[図34]図３４は、実施例４３で得られた合金のＳＴＥＭ－ＥＤＳの別のＥＤＳ線分析で用いた走査透過型電子顕微鏡写真である。

[図35]図３５（Ａ）は、図３４の矢印の部分における各ポジションにおける特性Ｘ線カウント数を示したグラフである。図３５（Ｂ）は、図３４の矢印の部分における各ポジションの組成を示したグラフである。

[図36]図３６は、実施例４１で得られた合金のＳＴＥＭ－ＥＤＳのＥＤＳ線分析で用いた走査透過型電子顕微鏡写真である。

[図37]図３７（Ａ）は、図３６の矢印の部分における各ポジションにおける特性Ｘ線カウント数を示したグラフである。図３７（Ｂ）は、図３６の矢印の部分における各ポジションの組成を示したグラフである。

[図38]図３８は、実施例４１～４５で得られた合金のエネルギー粉末Ｘ線回折（ＸＲＤまたはＰＸＲＤ）パターンである。

[図39]図３９は、実施例４１～４５で得られた合金のＴＥＭ写真である。

[図40]図４０は、ＲｈとＩｒの相平衡状態図である。

[図41]図４１（Ａ）は、実施例４３で得られた合金などのＨＥＲ触媒活性に関するグラフである。図４１（Ｂ）は、実施例４３で得られた合金の１回目～４回目のＨＥＲ触媒活性に関するグラフである。

[図42]図４２は、実施例５１で得られた合金のＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびエネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＳ）マップである。

[図43]図４３（Ａ）は、実施例５１で得られた合金のＳＴＥＭ－ＥＤＳのＥＤＳ線分析で用いた走査透過型電子顕微鏡写真である。図４３（Ｂ）は、図４３（Ａ）の矢印の部分における各ポジションの特性Ｘ線カウント数を示したグラフである。

[図44]図４４は、実施例５１で得られた合金のＳＴＥＭ－ＥＤＳの別のＥＤＳ線分析で用いた走査透過型電子顕微鏡写真である。

[図45]図４５（Ａ）は、図４４の矢印の部分における各ポジションにおける特性Ｘ線カウント数を示したグラフである。図４５（Ｂ）は、図４４の矢印の部分における各ポジションの組成を示したグラフである。

[図46]図４６は、実施例５２で得られた合金のＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびエネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＳ）マップである。

[図47]図４７（Ａ）は、実施例５２で得られた合金のＳＴＥＭ－ＥＤＳのＥＤＳ線分析で用いた走査透過型電子顕微鏡写真である。図４７（Ｂ）は、図４７（Ａ）の矢印の部分における各ポジションの特性Ｘ線カウント数を示したグラフである。

[図48]図４８は、実施例５２で得られた合金のＳＴＥＭ－ＥＤＳの別のＥＤＳ線分析で用いた走査透過型電子顕微鏡写真である。

[図49]図４９（Ａ）は、図４８の矢印の部分における各ポジションにおける特性Ｘ線カウント数を示したグラフである。図４９（Ｂ）は、図４８の矢印の部分における各ポジションの組成を示したグラフである。

[図50]図５０は、実施例５１および５２で得られた合金などのエネルギー粉末Ｘ線回折（ＸＲＤまたはＰＸＲＤ）パターンである。

[図51]図５１（Ａ）は、実施例５１で得られた合金のＴＥＭ写真である。図５１（Ｂ）は、実施例５２で得られた合金のＴＥＭ写真である。

[図52]図５２は、ＰｔとＲｕの相平衡状態図である。

[図53]図５３（Ａ）は、電解液として０．１ＭのＫＯＨ水溶液を用いた場合の、実施例５１および５２で得られた合金などの水素発生反応（ＨＥＲ）触媒活性に関するグラフである。図５３（Ｂ）は、電解液として１ＭのＫＯＨ水溶液を用いた場合の、実施例５１および５２で得られた合金などの水素発生反応（ＨＥＲ）触媒活性に関するグラフである。

[図54]図５４は、実施例６１で得られた合金のＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびエネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＳ）マップである。

[図55]図５５は、実施例６１で得られた合金のＳＴＥＭ－ＥＤＳのＥＤＳ線分析で用いた走査透過型電子顕微鏡写真である。

[図56]図５６（Ａ）は、図５５の矢印の部分における各ポジションの特性Ｘ線カウント数を示したグラフである。図５６（Ｂ）は、図５５の矢印の部分における各ポジションの組成を示したグラフである。

[図57]図５７は、実施例６２で得られた合金のＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびエネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＳ）マップである。

[図58]図５８（Ａ）は、実施例６２で得られた合金のＳＴＥＭ－ＥＤＳのＥＤＳ線分析で用いた走査透過型電子顕微鏡写真である。図５８（Ｂ）は、図５８（Ａ）の矢印の部分における各ポジションの特性Ｘ線カウント数を示したグラフである。

[図59]図５９は、実施例６２で得られた合金のＳＴＥＭ－ＥＤＳの別のＥＤＳ線分析で用いた走査透過型電子顕微鏡写真である。

[図60]図６０（Ａ）は、図５９の矢印の部分における各ポジションにおける特性Ｘ線カウント数を示したグラフである。図６０（Ｂ）は、図５９の矢印の部分における各ポジションの組成を示したグラフである。

[図61]図６１は、実施例６１および６２で得られた合金などのエネルギー粉末Ｘ線回折（ＸＲＤまたはＰＸＲＤ）パターンである。

[図62]図６２（Ａ）は、実施例６１で得られた合金のＴＥＭ写真である。図６２（Ｂ）は、実施例６２で得られた合金のＴＥＭ写真である。

[図63]図６４は、ＩｒとＲｕの相平衡状態図である。

[図64]図６４は、実施例６１および６２で得られた合金などの水素発生反応（ＨＥＲ）触媒活性に関するグラフである。

[図65]図６５は、実施例７１で得られた合金のエネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＳ）におけるＨＡＡＤＦ像およびマップである。

[図66]図６６（Ａ）は、実施例７１で得られた合金のＳＴＥＭ－ＥＤＳのＥＤＳ線分析で用いた走査透過型電子顕微鏡写真である。図６６（Ｂ）は、図６６（Ａ）の線分の部分における各ポジションの特性Ｘ線カウント数を示したグラフである。

[図67]図６７は、実施例７１で得られた合金などのエネルギー粉末Ｘ線回折（ＸＲＤまたはＰＸＲＤ）パターンである。

[図68]図６８は、比較例１０１で得られた合金のＳＴＥＭ－ＥＤＳのＥＤＳ線分析で用いた走査透過型電子顕微鏡写真である。

[図69]図６９（Ａ）は、図６８の矢印の部分における各ポジションの特性Ｘ線カウント数を示したグラフである。図６９（Ｂ）は、図６８の矢印の部分における各ポジションの組成を示したグラフである。

## 発明を実施するための形態

[0016] 以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0017] ［合金］

本発明の合金は、２種の元素から構成される合金であって、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差がいずれも１８原子％以下である。

この構成により、２種の元素から構成され、固溶の均一性が高い新規な合金を提供することができる。合金の固溶の均一性とは、固溶体の組成分布がどの程度均一なのかという固溶状態を表す尺度のことをいう。

従来、複数の非固溶性の元素からなる合金は、経時的に徐々に金属分布の偏りを生じ、最終的に分相を生じてしまうことがあった。合金の固溶の均一性が低く、標準偏差が本明細書で規定する範囲の上限値を超える合金は、経時的に徐々に金属分布の偏りを生じることがあり、最終的に分相を生じてしまうこともあり、本発明の合金と比較して触媒の性能が劣ることがあり、長時間高温に曝される環境下で使用する場合に短寿命または不安定となることがある。

これに対し、本発明の合金は、高度に均一化されているため、組成の安定性に優れ、分相を生じにくい。このため、本発明の合金は、高い耐久性が求められる用途、例えば、化学反応の触媒のような、長時間高温に曝される環境下での使用に好適である。すなわち、本発明の合金を用いれば、長寿命な触媒を作製することができる。

合金は、加熱された場合に安定な構造を示して物質の均一性が高いことがより好ましい。合金は、例えば５００Ｋ以上（好ましくは７００Ｋ以上、より好ましくは９００Ｋ以上）まで加熱された場合に安定な構造を示して物質の均一性が高いことが、特に好ましい。物質の均一性はｉｎ　ｓｉｔｕ　ＸＲＤやＳＴＥＭ－ＥＤＳで確認することができる。

また、合金は、構成元素が原子レベルで混合していることが好ましい。具体的には、合金を合金ナノ粒子の集合体として用いる場合に、合金ナノ粒子の集合体が本発明の合金を９８質量％以上含むことが好ましい。あるいは、合金ナノ粒子の集合体を構成する任意の合金ナノ粒子が、構成元素として２種類の元素を含むことが好ましい。また、合金ナノ粒子を多数含む触媒として用いる場合に、触媒に含まれる合金ナノ粒子が本発明の合金ナノ粒子を９８質量％以上含むことが好ましい。あるいは、触媒に含まれる任意の合金ナノ粒子が、構成元素として２種類の元素を含むことが好ましい。

以下、本発明の好ましい態様を説明する。

[0018] ＜元素＞

本発明の合金は、２種の元素から構成される。

本発明の合金を構成する元素の種類は特に制限はない。

[0019] 合金を構成する元素が、相平衡状態図では固溶しない元素の組み合わせを含んでいてもよく、相平衡状態図では固溶しない元素の組み合わせを含んでいなくてもよい。すなわち、合金は、容易に固溶体を形成できない元素の組み合わせであってもよく、容易に固溶体を形成できる元素の組み合わせ（例えばＰｔＲｕやＩｒＲｕなど）であってもよい。相平衡状態図は、相図、状態図、合金状態図などとも言われ、これらに類似するすべての図を、本明細書で相平衡状態図として用いることができる。

[0020] 本発明によれば、多種多様な元素を用いて固溶の均一性が高い新規な合金を提供できる。そのため、合金を構成する元素が、相平衡状態図では固溶しない元素の組み合わせを含むことが好ましい。

相平衡状態図では固溶しない元素の組み合わせとは、１０００℃で、圧力

が１ａｔｍ（常圧）の場合に、３０原子％以上の不混和な領域がある組み合わせのことを言う。

[0021] 合金を構成する元素が、２元の相平衡状態図では固溶しない２種類の金属を含むことがより好ましい。２元の相平衡状態図では固溶しない元素の組み合わせとしては、ＰｄＲｕ、ＡｕＩｒ、ＡｇＲｈ、ＡｕＲｈ、ＡｕＲｕ、ＣｕＲｕ、ＣｕＩｒ、ＡｇＣｕ、ＦｅＣｕ、ＡｇＩｒ、ＡｇＲｕ、ＭｏＲｕ、ＲｈＣ、ＲｕＮ、ＲｕＳｎ、ＰｄＯｓ、ＣｕＯｓ、ＡｇＯｓ、ＡｕＯｓ、ＣｕＲｈ、ＩｒＲｈ、ＩｒＰｄ、ＡｇＰｔ、ＡｕＰｔ、その他の貴金属と貴金属以外のほとんどの金属との組み合わせなどが挙げられる。

特に、合金を構成する２種類の元素を、その混合比では互いに相平衡状態図では固溶しない混合比で含む態様も好ましい一態様である。

２元の相平衡状態図が知られていない元素の組み合わせについても、１０００℃で、圧力が１～ａｔｍの場合に、３０原子％以上の不混和な領域がある組み合わせであれば、相平衡状態図では固溶しない元素の組み合わせに含まれる。

[0022] 合金を構成する元素として、耐酸化性のある金属を含むことが好ましい。耐酸化性のある金属とは貴金属、Ｎｉなど５０ｎｍ以下の粒径で金属状態（ｆｃｃ、ｂｃｃ、ｈｃｐなど金属構造が確認できるもの）を保つもののことを言う。

[0023] 本発明の合金は、白金族（Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ）、Ａｇ、Ａｕ、Ｃｄ、Ｈｇ、Ｉｎ、Ｔｌ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｍｏ、Ｗ、Ｔｃ、Ｒｅ、３ｄ金属（Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ）、Ｇａ、Ｇｅ、Ａｓ、Ｈ、Ｂ、Ａｌ、Ｃ、Ｓｉ、Ｎ、Ｐ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、ランタノイド、ＨｆおよびＴａからなる群のうち少なくとも３種類を含むことが好ましい。

本発明の合金は、合金を構成する元素が、白金族（Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ）、Ａｇ、Ａｕ、Ｃｄ、Ｈｇ、Ｉｎ、Ｔｌ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｍｏ、Ｗ、Ｔｃ、Ｒｅ、３ｄ金属（Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ

、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ）、Ｇａ、Ｇｅ、Ａｓ、Ｂ、Ａｌ、Ｃ、Ｓｉ、Ｎ、Ｐ、ランタノイドからなる群のうち２種類を含むことがより好ましい。

これらの中でも、合金を構成する元素が、白金族（Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ）、Ａｇ、Ａｕ、Ｉｎ、Ｔｌ、Ｓｎ、Ｍｏ、Ｗ、Ｒｅ、３ｄ金属（Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ）、Ｂ、Ｃ、Ｎ、ランタノイドからなる群のうち２種類を含むことが特に好ましい。

合金を構成する元素が、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｆｅ、Ｎからなる群のうち２種類を含むことがより特に好ましい。

[0024] 一方、合金を構成する元素が、白金族（Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ）、Ａｇ、Ａｕ、Ｎｉからなる群のうち少なくとも１種類を含むことが好ましく、２種類を含むことがより好ましい。また、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｇ、Ａｕ、Ｎｉからなる群のうち少なくとも１種類を含むことが特に好ましく、２種類を含むことがより特に好ましい。

[0025] 合金の結晶構造は特に制限はない。合金の組成や全体の平均価電子数などによって、合金はｆｃｃ（面心立方格子）、ｈｃｐ（最密六方格子）、ｂｃｃ（体心立方格子）などの結晶構造であってよい。本発明の１つの好ましい実施形態の合金（粒子）はｆｃｃ構造またはｈｃｐ構造の固溶体である。

ただし合金が、規則合金となる場合（すなわち規則相を有する場合）、アモルファス構造を形成する場合もしくは金属間化合物を形成する場合は、上記の構造以外を保つことができる。なお、原子半径もしくは電気陰性度が大きく異なる元素を混合する場合、金属間化合物を形成することがある。金属間化合物の場合は、ランダムな原子配置とならず、規則合金となる。合金を構成する元素の内の２種類の組み合わせ中、少なくとも１組がＲｈＣ、ＰｄＢ、貴金属と遷移金属との組み合わせの一部の場合、ＲｕＳｎなどの貴金属と典型金属との組み合わせの一部の場合などを挙げることができる。ただし、構成元素が多い規則合金の場合、規則合金の中の原子サイトが特定の複数

の元素でランダムに構成されていても良い。例えば、原子半径の大きな元素の原子サイトでは原子半径の大きな元素がランダムに、原子半径の小さな元素の原子サイトでは原子半径の小さな元素がランダムに配置されていてもよい。

白金族の６種の元素のうちｆｃｃ（面心立方格子）はＲｈ、Ｐｄ、Ｉｒ、Ｐｔの４種であり、ｈｃｐ（最密六方格子）はＯｓとＲｕの２種である。本発明の１つの好ましい実施形態の合金（粒子）は、白金族の元素を含むｆｃｃ構造の固溶体である。本発明の他の１つの好ましい実施形態の合金は、白金族の元素を含むｈｃｐ構造の固溶体である。白金族の６種の元素を用いた場合でも、元の割合のとおりｆｃｃ構造の割合が高くなってもよく、ｈｃｐ構造の割合が高くなってもよい。

[0026] 本発明の合金は固溶の均一性が高いため、２種類の元素は均一に分布して固溶していることが好ましい。ここで、「均一に分布」とは２種類の元素の分布に偏りがないことを意味し、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差がいずれも特定の値以下（例えば１８原子％以下である）ことを意味する。

さらに、エネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＳ）マップにより各元素（原子）の分布に偏りがないことを確認できることが好ましい。また、粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）から単一のｆｃｃまたはｈｃｐのパターンを確認できることが好ましい。なお、例えばｆｃｃとｈｃｐが共存していても両構造の原子間距離が等しければ、構成元素は各構造において均一に分布していると考えられる。

[0027] その時、ｆｃｃとｈｃｐの両構造の金属組成は同等となるため、原子間距離は互いに等しくなる。

（元素の割合）

本発明の合金は、合金を構成する各元素の合金内における割合（組成割合ともいう）は特に制限はない。すなわち、本発明の合金の平均組成は特に制限はない。

本発明の１つの好ましい実施形態において、合金全体を１００原子％としたときの最も多い元素の割合の上限は、９９．９原子％以下、８０原子％以下、７０原子％以下、６０原子％以下、５０原子％以下、４５原子％以下、４０原子％以下、あるいは３５原子％以下である。

合金全体を１００原子％としたときの最も少ない元素の割合の下限は、０．１原子％以上、１原子％以上、５原子％以上、９原子％以上、１０原子以上、あるいは１５原子％以上である。

また、最も原子比率の多い元素は、最も原子比率の少ない元素の好ましくは１～５００倍、より好ましくは１～５倍、さらに好ましくは１～３倍、特に好ましくは１～２倍、最も好ましくは１～１．５倍である。

[0028] ＜分布の標準偏差＞

本発明の合金は、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差がいずれも１８原子％以下であり、１６原子％以下であることがより好ましく、１５原子％以下であることが特に好ましく、１４原子％以下であることがより特に好ましく、１３原子％以下であることがさらに好ましく、１２原子％以下であることがさらにより好ましく、９．３原子％以下であることがさらにより特に好ましく、６．２原子％以下であることが最も好ましい。

合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差が、合金内における当該元素の組成割合の５０％以下であることが好ましく、４０％以下であることがより好ましく、３０％以下であることが特に好ましく、２０％以下であることがより特に好ましい。

[0029] 合金を構成する元素の種類が増えるほど、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差が低い範囲になることが好ましい。合金を構成する元素の種類が２種類の場合は、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差がいずれも１８原子％以下であれば固溶の均一性が高い。

合金を構成する元素がｍ種類で一様なｍ元のランダム合金を、ある微小体積に分割して、空間分布の統計解析を行う場合を考える。合金の平均組成を（$C_1$，$C_2$，　・・・，　$C_m$）原子％とし、微小空間に含まれる原子の総数

（計測する微小体積あたりの原子数）をＮとすると、各微小体積に含まれる各元素の原子数の統計分布は、ランダム合金の場合、多項分布で近似できる。この場合、組成の揺らぎは、分布の広がりである標準偏差で評価できる。微小体積の組成分布の各元素ｉに対する標準偏差ｓ$_i$（計測する微小体積における組成分布の各元素ｉに対する標準偏差）は、下記式１で表すことができる。

[数2]

式１

$$s_i = \sqrt{\frac{c_i(100 - c_i)}{N}}$$

（式１中、ｓ$_i$は計測する微小体積１ｎｍ$^3$における組成分布の各元素ｉに対する標準偏差を表し、Ｎは計測する微小体積１ｎｍ$^3$あたりの原子数を表す。）

またここで、微小体積は、合金ナノ粒子の組成の計算精度および空間的なスケール考慮して１ｎｍ$^3$とするのが妥当であり、Ｎは、結晶性の合金の場合には結晶構造中に含まれる原子数と格子定数を用いることにより計算できる。

例えば、ある合金（Ｐｔ程度の格子定数のｆｃｃ合金など）について、１ｎｍ$^3$程度の微小体積に分割して、計測を行う場合を考えると、完全にランダムなランダム合金の組成分布の標準偏差ｓ$_i$は下記表１に記載のように計算される（典型的なｆｃｃの金属の単位格子に含まれる原子数は４であり、格子定数は０．３８～０．４ｎｍであり、１ｎｍ$^3$に含まれる原子数Ｎは６０～７０前後になる。例えば、Ｐｔの単位格子に含まれる原子数は４であり、格子定数は０．３９２ｎｍであり、４／（０．３９２×０．３９２×０．３９２）からＮ＝６６として下記表１は計算した）。

一方、一般的な合金は、ランダム合金中の組成揺らぎの２．５倍以下であれば固溶の均一性が高いと言え、２．０倍以下であることが好ましく、１．５倍以下であることがより好ましい。すなわち、本発明の合金は、ｉを１ま

たは２として合金を構成する各ｉ元素について合金内における平均組成が$C_i$原子％である場合、各元素の合金内における分布が単峰性であることが好ましい。また、この場合、各元素の合金内における分布の標準偏差がいずれも、式１で表される$s_i$を用いて、２．５×$s_i$原子％以下であることが好ましく、２．０×$s_i$原子％以下であることがより好ましく、１．５×$s_i$原子％以下であることが特に好ましい。例えば、各ｉ元素が等組成である２元系の合金における、各元素の合金内における分布の標準偏差の好ましい範囲は下記表１に記載のとおりである。

[表1]

| m | $C_i$ | $s_i$ | 1.5× $s_i$ | 2× $s_i$ | 2.5× $s_i$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2元系 | 50 | 6.2 | 9.3 | 12 | 16 |

なお、上記の好ましい範囲は、等組成の場合以外の合金にも使用可能である。例えば、各元素の平均組成が（９０原子％，１０原子％）の合金の場合、１または２番目の元素の合金内における分布の標準偏差は、それぞれ$C_1$が９０、$C_2$が１０である場合の各$s_i$を用いて、２．５×$s_i$原子％以下であることが好ましく、２．０×$s_i$原子％以下であることがより好ましく、１．５×$s_i$原子％以下であることが特に好ましい。

[0030] 合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差は、ＳＴＥＭ－ＥＤＳ分析による以下の方法で求めることができる。

走査透過型電子顕微鏡の複数視野を用いた線分析（ｌｉｎｅ　ｓｃａｎ）による元素分析を行う。複数視野のうち、多数の粒子が存在する視野を選択し、周囲の粒子と適度に距離が離れており粒子同士の重なりがなく粒径が平均的なサイズの粒子を選択することが好ましい。分散等は複数の測定点から算出したデータの平均としてもよい。また、大きさの依存性も調べて平均値としてもよいが、平均的なサイズのものを代表点として用いられる（用いることができる）。代表点として用いる粒子は、複数の測定点から算出した各測定点における平均組成を求めた後に、それらの中で、ＸＲＦによる元素分析で求めた組成に最も近い粒子、または原料溶液を混合した混合溶液中の各

元素の仕込み組成に最も近い粒子を用いることができる。線分析の分析手法は、特定の測定点の視野において１または複数の粒子を選んで矢印方向に解析するものであるが、別の１または複数の粒子を任意に選択して分析してもほぼ同様の結果が得られ、矢印の方向、粒子の形状、粒子サイズが異なっていても同質のものが得られる。そのため、集合体を構成する任意の合金ナノ粒子について、ほぼ同様の結果が得られると考えられる。

ある視野において、合金（例えばナノ粒子の形状）の粒径よりも長い範囲について、線分析を行う範囲（ポジション）を調整する。線分析を行う範囲は、選択された１または複数の粒子の全体を横断する範囲とすることが、粒子全体にわたり均一であることを確認する観点から好ましい。すなわち、線分析を行う範囲の端部２点は、いずれも粒子内部ではなく、粒子外周上または粒子が存在しない場所であることが好ましい。線分析を行う範囲は、粒子のなるべく長い部分を横断することがより好ましく、例えば１つの粒子の全体を横断する場合にはその粒子の長軸（粒子外周のうち最も長い距離となる２点を含む線分）を横断することがより好ましい。

原子の面間隔または格子定数程度の長さのポジションごとにカウント数をそれぞれ測定する。例えば、測定点間隔（ポジション間隔）は０．５ｎｍ以下が好ましく、０．３０ｎｍ以下がより好ましく、０．２５ｎｍ以下が特に好ましい。

特性Ｘ線ピークの積分カウント数は４００カウント以上であることが、精度を高める観点から好ましい。カウントが低いと、標準偏差が大きく見積もられてしまう問題が生じる。カウント数は、特定のエリアのスキャンを繰り返し行う場合、測定回数または測定時間を増やすことにより、増やすことができる。

バックグラウンドカウントは、測定によって異なる。サンプルの元素が明らかに存在しない部分の積分カウントからバックグラウンドカウントを計算し、バックグラウンド閾値を決定する。

バックグラウンド閾値を超えるカウント数のポジション部分に各元素が存

在するとして、カウント数に基づいて各ポジションの各元素の割合（組成）を求める。

バックグラウンド閾値を超えるカウント数のポジション部分の組成について、通常の算術平均を用いて、平均組成および標準偏差を求める。

合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差を元素マップから行う場合、２Ｄ分析を行ってもよい。ＳＴＥＭデータにピクセルを設定できる。

合金の粒径に応じて、１Ｄ分析（線分析）における測定点間隔、２Ｄ分析におけるピクセルのサイズを調整することが好ましい。

[0031] ＜合金の形状＞

本発明の合金の形状は塊状（バルク）又は粒子状もしくは粒子の集合体（粉体）であってもよく、特に限定されないが、好ましくは粒子状（微粒子）であり、より好ましくは合金ナノ粒子である。

本発明の合金が粒子状もしくは粒子の集合体（粉体）である場合、各粒子はいずれも界面と接する状態となる。

合金ナノ粒子とは、平均粒径が１０００ｎｍ未満の粒子のことを言う。

合金ナノ粒子の形状は、球状、楕円体状、角筒状、円筒状、立方体、直方体、鱗片状などの種々の形状が挙げられ、好ましくは球状または楕円体状である。

合金ナノ粒子の平均粒径は、好ましくは０．５～５０ｎｍ、より好ましくは０．５～３０ｎｍ、さらに好ましくは０．５～２０ｎｍである。合金ナノ粒子の平均粒径は、例えば透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）による直接観察により算術平均として算出することができる。上記の合金ナノ粒子の平均粒径は合金の平均粒径であり、担体に担持されている場合には、担体以外の合金部分の平均粒径である。

合金ナノ粒子の粒径分布は、平均粒径±０．１～１５ｎｍであることが好ましく、±０．３～１５ｎｍであることが好ましく、±１．０～１０ｎｍであることがより好ましい。

[0032] 本発明の合金は、合金ナノ粒子の集合体である形状であってもよく、担体に担持されている形状であってもよい。

[0033] （合金ナノ粒子の集合体）

合金ナノ粒子の集合体とは、合金ナノ粒子である合金が多数集まった粉体のことを言う。

例えば、合金ナノ粒子の集合体は、担体などを実質的に含まないことが好ましく、または、担体に担持されていないことが好ましい。

合金ナノ粒子の集合体は、ポリマーなどの保護剤を含んでいてもよい。

また、合金ナノ粒子の集合体は、酸化物被膜などを各合金ナノ粒子の表面に有していてもよい。

合金ナノ粒子の集合体は、本発明の合金（合金ナノ粒子）の他に、不純物粒子を含んでいてもよい。ただし、合金ナノ粒子の集合体は、本発明の合金を９０個数％以上含むことが好ましく、９８個数％以上含むことがより好ましく、９９個数％以上含むことが特に好ましく、１００個数％含むことがより特に好ましい。

合金ナノ粒子の集合体は、製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてが固溶している合金ナノ粒子の他に、製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のうち一部のみが固溶している合金ナノ粒子を含んでいてもよい。ただし、同種類の元素が固溶している合金ナノ粒子の割合が高いことが好ましい。合金ナノ粒子の集合体を構成する合金ナノ粒子のうち、構成元素として２種類の元素のすべてを含む合金ナノ粒子を９０個数％以上含むことが好ましく、９８個数％以上含むことがより好ましく、９９個数％以上含むことが特に好ましく、１００個数％含むことがより特に好ましい。

合金ナノ粒子の集合体に含まれる各粒子の割合は、合金ナノ粒子の集合体の一部を観察した視野の範囲内で求められる。例えば、合金ナノ粒子の集合体の一部を観察したある視野の範囲内で、合金ナノ粒子の集合体を構成する合金ナノ粒子のうち、構成元素として５種類以上の元素のすべてを含む合金ナノ粒子を、上記範囲で含むことが好ましい。ただし、合金ナノ粒子の集合

体に含まれる各粒子の割合は、合金ナノ粒子の集合体の一部を観察した複数の視野の範囲内の平均として求めることがより好ましい。

[0034] （担体）

担体は、特に制限はない。

使用する担体は特に制限はないが、具体的には酸化物類、窒化物類、炭化物類、単体炭素、単体金属などが担体として挙げられる。

担体に用いる酸化物類としては、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ニオビアなどの酸化物や、シリカ－アルミナ、チタニア－ジルコニア、セリア－ジルコニア、チタン酸ストロンチウムなどの複合酸化物などが挙げられる。

単体炭素としては、活性炭、カーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ、活性炭素繊維などが挙げられる。

窒化物類としては、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化ガリウム、窒化インジウム、窒化アルミニウム、窒化ジルコニウム、窒化バナジウム、窒化タングステン、窒化モリブデン、窒化チタン、窒化ニオブが挙げられる。

炭化物類としては、炭化ケイ素、炭化ガリウム、炭化インジウム、炭化アルミニウム、炭化ジルコニウム、炭化バナジウム、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化チタン、炭化ニオブ、炭化ホウ素が挙げられる。

単体金属としては、鉄、銅、アルミニウムなどの純金属及びステンレスなどの合金が挙げられる。

本発明では、担体は、非炭素繊維担体または非グラフェン担体であることが好ましく、非炭素材料担体（単体炭素からなる材料ではない材料）または粒子状炭素担体であることがより好ましく、非炭素材料担体であることが高温酸化雰囲気で担体が燃焼しないという観点から特に好ましく、酸化物類担体であることがより特に好ましい。粒子状炭素担体としては、活性炭などを使用することができる。

[0035] ＜保護剤＞

本発明の固溶体は、保護剤（好ましくは表面保護剤）により被覆されてい

てもよい。保護剤としては、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）などのポリマー類、オレイルアミンなどのアミン類、オレイン酸などのカルボン酸類が挙げられる。

[0036] ＜合金の製造方法＞

本発明の合金の製造方法は、混合溶液内に含まれる金属イオンを同時に還元することが好ましい。混合溶液内に含まれる金属イオンを同時に還元する方法としては特に制限はないが、例えば以下の方法を挙げることができる。

（１）合金を構成する各元素を含む化合物の溶液（原料溶液）を個別に超音波処理してから混合する方法。

（２）フローリアクターでの急速反応では、反応系への薬液（還元剤溶液、原料溶液またはこれらの混合溶液）投入開始から完了するまでの温度、流速、圧力を厳密に一定に保つ方法。

（３）噴霧系では、噴霧状態を一定に制御する方法。

本発明の合金の製造方法では、合金を構成する各元素を含む化合物の溶液（原料溶液）を個別に超音波処理してから混合する。還元剤に対して、混合溶液を混合することが好ましい。加熱した十分還元力の備わった還元剤に対して、混合溶液を混合することがより好ましい。

以下、合金の製造方法の好ましい態様を説明する。

[0037] （原料溶液の調製）

合金の製造方法は、合金を構成する各元素を含む化合物の溶液（原料溶液）を個別に調製する工程を含むことが好ましい。

合金を構成する各元素は、溶媒に溶解される。

極性溶媒としては、水、アルコール(メタノール、エタノール、イソプロパノールなど)、ポリオール類（エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなど）、ポリエーテル類（ポリエチレングリコールなど）、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドンなどが使用できる。これらの中でも水、アルコールが好ましい。

無極性溶媒としては、キサン、ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、クロロホルム、酢酸エチル、ＴＨＦなどが使用できる。

原料溶液としては、金属元素の水溶性塩または金属以外の元素の水溶性塩を含む、水溶液を用いることが好ましいが、無極性の金属塩の組み合わせの場合は無極性の金属塩を含む無極性溶媒を用いてもよい。

各元素を含む化合物のモル比を調整することで、得られる合金の各元素のモル比を調整することができる。

[0038] 水溶性の元素の塩としては、以下のものが挙げられる。

白金族（Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ）、Ａｇ、Ａｕ、Ｃｄ、Ｈｇ、Ｉｎ、Ｔｌ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｍｏ、Ｗ、Ｔｃ、Ｒｅ、３ｄ金属（Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ）、Ｇａ、Ｇｅ、Ａｓ、Ｂ、Ａｌ、Ｃ、Ｓｉ、Ｎ、Ｐ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、ランタノイド、ＨｆおよびＴａの公知の水溶性塩（例えば硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、塩化物、臭化物、ヨウ化物、シアン酸カリウム塩、シアン酸ナトリウム塩、水酸化物、炭酸塩など）。特に以下のものが好ましい。

Ｒｕ： $RuCl_3$、$RuCl_3 \cdot nH_2O$、$RuBr_3$、$K_2RuCl_5$（ＮＯ）などのハロゲン化ルテニウム、硝酸ルテニウム、$Ru_3(CO)_{12}$、Ｒｕ（ＮＯ）$(NO_3)_a(OH)_b$、Ｒｕ（ａｃａｃ）$_3$など。

Ｒｈ： 酢酸ロジウム、硝酸ロジウム、塩化ロジウム（$RhCl_3$）、$RhCl_3 \cdot 3H_2O$など。

Ｐｄ： $K_2PdCl_4$、$Na_2PdCl_4$、$K_2PdBr_4$、$Na_2PdBr_4$、硝酸パラジウムなど。

Ｏｓ： $OsCl_3$、$OsBr_3$などのハロゲン化オスミウムなど。

Ｉｒ： 塩化イリジウム、イリジウムアセチルアセトナート（ａｃａｃ；ａｃａｃ系は無極性溶媒に溶解させることが好ましい）、イリジウムシアン酸カリウム、イリジウム酸カリウム、$H_2IrCl_6$など。

Ｐｔ： $K_2PtCl_4$、$(NH_4)_2K_2PtCl_4$、$(NH_4)_2PtCl_6$、$Na_2PtCl_6$、$H_2PtCl_6$、Ｐｔ（ａｃａｃ）$_2$など。

Ａｕ： ＡｕＣｌ$_3$、ＨＡｕＣｌ$_4$、Ｋ［ＡｕＣｌ$_4$］、Ｎａ［ＡｕＣｌ$_4$］、Ｋ［Ａｕ（ＣＮ）$_2$］、Ｋ［Ａｕ（ＣＮ）$_4$］、ＡｕＢｒ$_3$、ＨＡｕＢｒ$_4$など。

Ａｇ： ＡｇＮＯ$_3$、Ａｇ（ＣＨ$_3$ＣＯＯ）など。

Ｉｎ： ＩｎＣｌ$_3$・４Ｈ$_2$Ｏなど。

Ｓｎ： ＳｎＣｌ$_3$・２Ｈ$_2$Ｏ、Ｓｎ（ｅｔｈｙｈｅｘ）$_2$など。

Ｍｏ： Ｍｏ（ＣＯ）$_6$など。

Ｃｕ： Ｃｕ（ＮＯ$_3$）$_2$、ＣｕＳＯ$_4$、Ｃｕ（ＣＨ$_3$ＣＯＯ）$_2$、ＣｕＣＯ$_3$、ＣｕＣｌ、ＣｕＣｌ$_2$など。

Ｆｅ： ＦｅＣｌ$_3$・６Ｈ$_2$Ｏ、Ｆｅ（ＮＯ$_3$）$_3$など。

Ｂ： ＢＨ$_3$など。

Ｎ： Ｒｕ（ＮＯ）（ＮＯ$_3$）$_a$（ＯＨ）$_b$、アンモニア、硝酸、ヒドラジンなど。

[0039]（個別の超音波処理）

合金の製造方法は、合金を構成する各元素を含む化合物の溶液（原料溶液）を個別に超音波処理する工程を含むことが好ましい。原料溶液を個別に超音波処理することにより、合金を構成する各元素を含む化合物をすべて混合した溶液をまとめて超音波処理する場合よりも、顕著に固溶の均一性が高い合金を得られる。

超音波処理は、遮光しながら行うことが、各元素を含む化合物の光による還元を抑制する観点から好ましい。また、超音波処理は金属塩の熱による還元を抑制する観点から、氷浴などの低温で行うことが好ましい。

個別の超音波処理をする効果、超音波処理時の遮光や温度による効果は、合金を構成する各元素の種類や原料溶液の種類などに応じて異なることがある。そのため、合金を構成する各元素の種類や原料溶液の種類などに応じて、これらの工程によって固溶の均一性が高まる度合いは異なることがある。

ただし、原料溶液を個別に超音波処理する工程の代替として、個別に超音波処理する場合と同等の速度で均一に個別に原料溶液を調製できる方法があ

れば、その方法を用いてもよい。

[0040]（還元剤の調製）

合金の製造方法では、還元剤を調製する工程を含むことが好ましい。

還元剤は、液体還元剤であることが好ましい。

液体還元剤としては、例えばエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの多価アルコール；または高圧下でのメタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノールなどの低級アルコール；又は高圧下での含水エタノールなどの含水アルコールなど；$BH_3$のＴＨＦ溶液（ＴＨＦ錯体）；またはヒドラジンや$NaBH_4$溶液、ナトリウムナフタレニド溶液などを挙げることができる。また、合金を構成する各元素を、還元剤として用いてもよい。例えば、$BH_3$のＴＨＦ溶液（ＴＨＦ錯体）を還元剤として用いて、Ｂ元素を含む合金を形成してもよい。

後述するフロー装置を用いて、加圧下に混合および加熱をする場合、低沸点の還元剤を好ましく用いることができる。好ましい還元剤である低級アルコールの沸点は、室温から１３０℃程度、より好ましくは４０～１２０℃程度、さらに好ましくは６０～１００℃程度である。これらの還元剤は常圧下では沸点が低い為、合金を構成する各元素を含む化合物（金属化合物など）を還元して相平衡状態図では固溶しない金属から構成される合金を形成し難い。加圧下に高温で反応させることにより還元性を獲得し、相平衡状態図では固溶しない金属から構成される合金を得るための還元剤として機能することができる。

還元剤は、合金を構成する各元素を含む化合物（好ましくは水溶性塩）の還元のために１当量以上、好ましくは過剰量使用される。

[0041]（混合）

合金の製造方法では、個別の超音波処理をされた原料溶液を混合して混合溶液とする工程を含むことが好ましい。

混合溶液を加熱する前または加熱する際に、原料溶液に還元剤を混合する

ことが好ましい。

合金の製造方法では、混合溶液を加熱反応する工程を含むことが好ましい。

加熱時の反応時間は、１分間～１２時間程度とすることができる。

加熱は、撹拌下に行うことが好ましい。

加熱時の反応温度は好ましくは１７０～３００℃程度、より好ましくは１８０～２５０℃程度である。また、$NaBH_4$などの還元剤を使用する場合は室温で用いても冷却して用いてもよい。

[0042] 混合または加熱の方法としては特に制限はなく、例えば、還元剤と、混合溶液の一方または両方を加熱しておいて、これらを混合してもよい。

また、合金の製造方法では、還元剤を加熱する工程を含むことが好ましく、この工程により加熱された還元剤に原料溶液を混合して加熱反応させることが好ましい。例えば、還元剤を加熱しておいて、混合溶液をポンプ（シリンジポンプ）で滴下したり、スプレー装置で噴霧したりして混合してもよい。

または、３種以上の個別の超音波処理をされた原料溶液と還元剤の溶液を反応容器に供給し、加圧下に加熱反応させるフロー装置（フローリアクター）を用いて、混合および加熱してもよい。

フロー装置で加圧する場合、原料溶液と還元剤の溶液の圧力は各々０．１～１０ＭＰａ程度、好ましくは０．２～９ＭＰａ程度である。また、反応容器内の圧力は０．１～１０ＭＰａ程度、好ましくは０．２～９ＭＰａ程度である。加圧する場合の反応容器の温度（反応温度）は１００～４００℃程度、好ましくは１５０～３００℃、より好ましくは１８０～２４０℃程度である。

[0043] （合金の分取）

合金の製造方法では、加熱反応後の溶液から沈殿物を分取する工程を含むことが好ましい。

この工程により、２種類の金属を固溶状態で含む合金を得ることができる

。

沈殿物を分取する方法としては、減圧乾燥、遠心分離、濾過、沈降、再沈殿、粉体分離器（サイクロン）による分離等を挙げることができる。

沈殿物を分取する前に、反応後の溶液を放冷または急冷することが好ましい。

[0044] 混合溶液、還元剤またはこれらを混合した反応溶液に対して、保護剤を加えることで凝集を抑制した粒子（好ましくは合金ナノ粒子）を得ることができる。

保護剤を使用する場合、保護剤は、原料溶液の混合溶液と還元剤とを混合してなる反応溶液内に金属化合物の総量の、質量比で好ましくは０．０１～１００倍、より好ましくは０．５～５０倍、さらに好ましくは１～１０倍の濃度で含まれる。保護剤は、原料溶液に含まれていてもよく、還元剤に含まれていてもよく、原料溶液と還元剤の両方に含まれていてもよい。

[0045] また、混合溶液、還元剤またはこれらを混合した反応溶液中に、担体を共存させることにより、担体に合金が担持された担持触媒を得ることができる。

反応溶液中に担体を共存させることにより、担体に多元系固溶体が担持された担持触媒を得ることができる。多元系固溶体が微粒子である場合、多元系固溶体微粒子の製造のための反応溶液中に担体と同時に保護剤を加えることで、微粒子の凝集を抑制した担持触媒を得ることができる。

[0046] 一方、混合溶液、還元剤またはこれらを混合した反応溶液中に、保護剤も担体も添加しなくてもよい。これにより、合金ナノ粒子の集合体である合金を得ることができる。

この場合、合金ナノ粒子の集合体である合金と担体とを、溶液中又は粉体同士を非溶媒系または溶媒系で混合し、成形することで、担体に合金が担持された担持触媒を得ることができる。溶媒を使用した場合には必要に応じてろ過後に乾燥してもよい。

[0047] ［触媒］

本発明の合金は優れた性能を示す触媒として利用することができる。触媒として利用するにあたっての合金の形態に特に制限はない。

担体に担持した担持触媒として利用してもよい。

[0048] 本発明の合金が触媒として優れた性能を示す触媒反応について特に制限はないが、例えば、一般に白金族元素を含有する触媒が用いられることで知られる反応が挙げられる。具体的には水添反応を含めた還元反応、脱水素反応、燃焼も含めた酸化反応、カップリング反応等の化学反応が挙げられる。またこれらの触媒性能を利用することで様々なプロセスや装置等の用途に好適に利用することができる。好適に利用できる用途に特に制限は無いが、例えば、水素発生反応（ＨＥＲ）用触媒、水添反応用触媒、水素酸化反応用触媒、酸素還元反応（ＯＲＲ）用触媒、酸素発生反応（ＯＥＲ）用触媒、窒素酸化物（ＮＯｘ）還元反応用触媒、一酸化炭素（ＣＯ）酸化反応用触媒、脱水素反応用触媒、ＶＶＯＣ又はＶＯＣ酸化反応用触媒、排ガス浄化用触媒、水電解反応用触媒、水素燃料電池用触媒などが挙げられる。

## 実施例

[0049] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0050] ［装置］

実施例において、以下の装置を用いた。なお、ＰＸＲＤは、特に明記されていない場合はＲｉｇａｋｕ　Ｍｉｎｉｆｌｅｘ６００　（Ｃｕ　Ｋα）を用いた。

（ｉ－１）Ｐｏｗｄｅｒ　Ｘ－ｒａｙ　Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ　（ＰＸＲＤ）

Ｒｉｇａｋｕ　Ｍｉｎｉｆｌｅｘ６００　（Ｃｕ　Ｋα）

（ｉ－２）ＰＸＲＤ

Ｂｒｕｋｅｒ　Ｄ８　ＡＤＶＡＮＣＥ（Ｃｕ　Ｋα）

（ｉ－３）ＰＸＲＤ

ＳＰｒｉｎｇ－８　ＢＬ０２Ｂ２（λ＝０．６３Å、０．５８Å）

（ｉ－４）ＰＸＲＤ

ＳＰｒｉｎｇ－８　ＢＬ１５ＸＵ（λ＝０．４３Å）

（ｉｉ）Ｅｅｎｅｒｇｙ－ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ　ｘ－ｒａｙ　ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ　ｉｎ　ｓｃａｎｎｉｎｇ　ｔｒａｎｓｍｉｓｓｉｏｎ　ｅｌｅｃｔｒｏｎ　ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｙ　（ＳＴＥＭ－ＥＤＳ）およびＳＴＥＭ－ＥＥＬＳ（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　ｅｎｅｒｇｙ－ｌｏｓｓ　ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐ）

ＪＥＯＬ　ＪＥＭ－ＡＲＭ２００ＣＦ　（ａｃｃｅｌｅｒａｔｉｎｇ　ｖｏｌｔａｇｅ：　１２０　ｋＶ）

（ｉｉｉ）　Ｘ－ｒａｙ　ｆｌｕｏｒｅｓｃｅｎｃｅ　ａｎａｌｙｓｉｓ　（ＸＲＦ）

蛍光Ｘ線分析装置　ＺＳＸ　Ｐｒｉｍｕｓ　ＩＶ

[0051] ［実施例１～５］：ＭｏＲｕ

＜金属イオン溶液の個別の超音波処理＞

$Ru_3(CO)_{12}$をオレイルアミン（沸点３５０℃）に溶かした金属イオン溶液を調製し、遮光した状態で、５分間、超音波処理した。なお、特に断りがない限り、超音波処理は氷冷して低温で行った。

$Mo(CO)_6$をオレイルアミンに溶かした金属イオン溶液を調製し、遮光した状態で、５分間、超音波処理した。

実施例１では、個別の超音波処理をした２種類の金属イオン溶液を混合し、オレイルアミン１２０ｍｌに、$Ru_3(CO)_{12}$を０．６８ｍｍｏｌ、$Mo(CO)_6$を４．７６ｍｍｏｌ含む金属イオン混合溶液を調製した。

同様に、実施例２～５では、$Ru_3(CO)_{12}$と$Mo(CO)_6$のモル比を０．２：０．８、０．５：０．５、０．６：０．４、０．８：０．２に変更した金属イオン混合溶液を調製した。

[0052] ＜合金の調製＞

窒素ガスを流した状態で、金属イオン混合溶液を３３０℃で２時間加熱し、金属イオン混合溶液からのＣＯガスを窒素ガスに合流させて排出した。

その後、室温まで放冷した。生じた沈殿物であるナノ粒子を遠心分離により分離した。

[0053] ＜ＳＴＥＭ－ＥＤＳによる元素分析＞

得られたＭｏＲｕナノ粒子のうち、$Mo_{0.5}Ru_{0.5}$の比率となるよう製造した実施例３の全てのＭｏＲｕ粒子の一部のＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびＥＤＳマップを図１に示した。図１より、ＳＴＥＭ像にて観察した限り、各ナノ粒子にすべての元素が固溶していることが確認された。すなわち、本実施例で確認した視野の範囲内では、合金ナノ粒子の集合体が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてが固溶している合金ナノ粒子を１００個数％含むことがわかる。また、本発明の合金は、集合体を構成する任意の合金ナノ粒子が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてを含むことがわかる。

さらに各実施例で得られたＭｏＲｕナノ粒子のＳＴＥＭ－ＥＤＳ分析を行った。走査透過型電子顕微鏡の複数視野を用いた線分析（ｌｉｎｅ　ｓｃａｎ）による元素分析を行い、２種の元素の金属組成を算出した。以下の各実施例および比較例における線分析の分析手法は、特定の測定点の視野において１または複数の粒子を選んで矢印方向に解析した実データを記載したものであるが、別の１または複数の粒子を任意に選択して分析してもほぼ同様の結果が得られており、矢印の方向、粒子の形状、粒子サイズが異なっていても同質のものが得られている。そのため、集合体を構成する任意の合金ナノ粒子について、ほぼ同様の結果が得られると考えられる。

図２の測定点では、矢印の部分について、０．１５～０．３０ｎｍごとに実施例４で得られたＭｏＲｕナノ粒子の元素分析を行った。バックグラウンド閾値は３０カウントとした。図２の矢印の部分における各ポジションの特性Ｘ線カウント数および組成のグラフを、それぞれ図３（Ａ）および図３（Ｂ）に示した。任意の測定点での、平均組成、合金を構成する各元素の合金

内における分布の標準偏差を求め、下記表２に記載した。平均組成は、通常の算術平均を用いて求める。標準偏差は、通常の算術平均を用いて求める。

[0054] [表2]

| | 平均組成 | 標準偏差 |
|---|---|---|
| Ｍｏ | ０．４４ | ０．１４ |
| Ｒｕ | ０．５６ | ０．１４ |

表２より、本発明の合金は、ナノ粒子の形状における固溶の均一性が高いことがわかる。

[0055] ＜ＸＲＤ分析＞

アニール前のＭｏＲｕナノ粒子および原料と、各実施例で得られたＭｏＲｕナノ粒子の合金などについて、ＸＲＤ分析を行った。結果を図４に示した。

[0056] ＜ＴＥＭおよびＸＲＦによる元素分析＞

得られたＭｏＲｕナノ粒子のＴＥＭによる写真を図５に示した。

ＸＲＦによる元素分析を行った。その結果、各実施例で得られたＭｏＲｕナノ粒子の組成比は図５に記載のとおりであった。

なお、図６にＭｏとＲｕの相平衡状態図を示した。

[0057] ［実施例１１］：ＲｕＩｎ

＜金属イオン溶液の個別の超音波処理＞

$RuCl_3 \cdot nH_2O$をテトラエチレングリコールＴＥＧに溶かした金属イオン溶液を調製し、遮光した状態で、５分間、超音波処理した。

$InCl_3 \cdot 4H_2O$をテトラエチレングリコールＴＥＧに溶かした金属イオン溶液を調製し、５分間、超音波処理した。

個別の超音波処理をした２種類の金属イオン溶液を混合し、$RuCl_3 \cdot nH_2O$を０．１６ｍｍｏｌ、$InCl_3 \cdot 4H_2O$を０．０４ｍｍｏｌ含むＴＥＧ溶液の各金属イオン混合溶液を溶かし合わせて１０ｍｌに調製した。

[0058] ＜合金の調製＞

ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）　Ｋ３０（１．０ｍｍｏｌ；富士フイルム和光純薬株式会社製）を含むトリエチレングリコール１００ｍｌをアルゴン下で２４０℃で加熱撹拌した。

この溶液に対して、金属イオン混合溶液をシリンジポンプで０．２ｍｌ／ｍｉｎの速度で送液（滴下）して加え、２４０℃で５分間維持した。その後、室温まで放冷した。生じた沈殿物であるナノ粒子を遠心分離により分離した。

[0059] ＜ＳＴＥＭ－ＥＤＳによる元素分析＞

得られた全ての$Ru_{0.8}In_{0.2}$（組成は原料比）ナノ粒子の一部のＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびＥＤＳマップを図７に示した。図７より、ＳＴＥＭ像にて観察した限り、各ナノ粒子にすべての元素が固溶していることが確認された。すなわち、本実施例で確認した視野の範囲内では、合金ナノ粒子の集合体が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてが固溶している合金ナノ粒子を１００個数％含むことがわかる。また、本発明の合金は、集合体を構成する任意の合金ナノ粒子が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてを含むことがわかる。

さらに各実施例で得られた$Ru_{0.8}In_{0.2}$ナノ粒子のＳＴＥＭ－ＥＤＳ分析を行う。走査透過型電子顕微鏡の複数視野を用いた線分析（ｌｉｎｅ　ｓｃａｎ）による元素分析を行い、２種の元素の金属組成を算出した。

図８の測定点では、矢印の部分について、０．１５～０．３０ｎｍごとに実施例１１で得られたＲｕＩｎナノ粒子の元素分析を行った。バックグラウンド閾値は３０カウントとした。図８の矢印の部分における各ポジションの特性Ｘ線カウント数および組成のグラフを、それぞれ図９（Ａ）および図９（Ｂ）に示した。平均組成、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差を求め、下記表３に記載した。平均組成は、通常の算術平均を用いて求める。標準偏差は、通常の算術平均を用いて求める。

[0060]

[表3]

| | 平均組成 | 標準偏差 |
|---|---|---|
| Ｉｎ | ０．０３ | ０．０５ |
| Ｒｕ | ０．９７ | ０．０５ |

[0061] 図１０の測定点では、矢印の部分について、０．１５～０．３０ｎｍごとに実施例１１で得られたＲｕＩｎナノ粒子の元素分析を行った。バックグラウンド閾値は３０カウントとした。図１０の矢印の部分における各ポジションの特性Ｘ線カウント数および組成のグラフを、それぞれ図１１（Ａ）および図１１（Ｂ）に示した。平均組成、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差を求め、下記表４に記載した。平均組成は、通常の算術平均を用いて求める。標準偏差は、通常の算術平均を用いて求める。

[0062] [表4]

| | 平均組成 | 標準偏差 |
|---|---|---|
| Ｉｎ | ０．０５ | ０．０６ |
| Ｒｕ | ０．９５ | ０．０６ |

表３および表４より、本発明の合金は、ナノ粒子の形状における固溶の均一性が高いことがわかる。

[0063] ＜ＸＲＤ分析＞

得られた$Ru_{0.8}In_{0.2}$ナノ粒子について、ＸＲＤ分析を行った。得られた結果を図１２に示した。

[0064] ＜ＴＥＭおよびＸＲＦによる元素分析＞

得られた$Ru_{0.8}In_{0.2}$ナノ粒子のＴＥＭによる写真を図１３に示した。

ＸＲＦによる元素分析を行った。その結果、Ｒｕ：Ｉｎ＝８６原子％：１

４原子％となった。

なお、図１４にＲｕとＩｎの相平衡状態図を示した。

[0065] ［実施例２１］：ＲｕＳｎ

＜金属イオン溶液の個別の超音波処理＞

$RuCl_3 \cdot nH_2O$をテトラエチレングリコールＴＥＧに溶かした金属イオン溶液を調製し、遮光した状態で、５分間、超音波処理した。

$SnCl_3 \cdot 2H_2O$をテトラエチレングリコールＴＥＧに溶かした金属イオン溶液を調製し、５分間、超音波処理した。

個別の超音波処理をした２種類の金属イオン溶液を混合し、$RuCl_3 \cdot nH_2O$を０．１６ｍｍｏｌ、$SnCl_3 \cdot 2H_2O$を０．０４ｍｍｏｌ含むＴＥＧ溶液の各金属イオン混合溶液を溶かし合わせて１０ｍｌに調製した。

[0066] ＜合金の調製＞

ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）　Ｋ３０（１．０ｍｍｏｌ；富士フイルム和光純薬株式会社製）を含むトリエチレングリコール１００ｍｌをアルゴン下で２４０℃で加熱撹拌した。

この溶液に対して、金属イオン混合溶液をシリンジポンプで０．２ｍｌ／ｍｉｎの速度で送液（滴下）して加え、２４０℃で５分間維持した。その後、室温まで放冷した。生じた沈殿物であるナノ粒子を遠心分離により分離した。

[0067] ＜ＳＴＥＭ－ＥＤＳによる元素分析＞

得られた全ての$Ru_{0.8}Sn_{0.2}$（組成は原料比）ナノ粒子の一部のＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびＥＤＳマップを図１５に示した。図１５より、ＳＴＥＭ像にて観察した限り、各ナノ粒子にすべての元素が固溶していることが確認された。すなわち、本実施例で確認した視野の範囲内では、合金ナノ粒子の集合体が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてが固溶している合金ナノ粒子を１００個数％含むことがわかる。また、本発明の合金は、集合体を構成する任意の合金ナノ粒子が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてを含むことがわか

る。

さらに各実施例で得られた$Ru_{0.8}Sn_{0.2}$ナノ粒子のＳＴＥＭ－ＥＤＳ分析を行った。走査透過型電子顕微鏡の複数視野を用いた線分析（ｌｉｎｅ ｓｃａｎ）による元素分析を行い、２種の元素の金属組成を算出した。

図１６の測定点では、矢印の部分について、０．１５～０．３０ｎｍごとに実施例２１で得られたＲｕＳｎナノ粒子の元素分析を行った。バックグラウンド閾値は３０カウントとした。図１６の矢印の部分における各ポジションでＲｕとＳｎをカウントした特性Ｘ線カウント数および組成のグラフを、それぞれ図１７（Ａ）および図１７（Ｂ）に示した。平均組成、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差を求め、下記表５に記載した。平均組成は、通常の算術平均を用いて求める。標準偏差は、通常の算術平均を用いて求める。

[0068] [表5]

| | 平均組成 | 標準偏差 |
|---|---|---|
| Ｒｕ | ０．７８ | ０．１８ |
| Ｓｎ | ０．２２ | ０．１８ |

[0069] 図１８の測定点では、矢印の部分について、０．１５～０．３０ｎｍごとに実施例２１で得られたＲｕＳｎナノ粒子の元素分析を行った。バックグラウンド閾値は３０カウントとした。図１８の矢印の部分における各ポジションでＲｕとＳｎをカウントした特性Ｘ線カウント数および組成のグラフを、それぞれ図１９（Ａ）および図１９（Ｂ）に示した。平均組成、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差を求め、下記表６に記載した。平均組成は、通常の算術平均を用いて求める。標準偏差は、通常の算術平均を用いて求める。

[0070]

[表6]

| | 平均組成 | 標準偏差 |
|---|---|---|
| Ｒｕ | ０．８５ | ０．１３ |
| Ｓｎ | ０．１５ | ０．１３ |

[0071] 表５および表６より、本発明の合金は、ナノ粒子の形状における固溶の均一性が高いことがわかる。

[0072] ＜ＸＲＤ分析＞

得られた$Ru_{0.8}Sn_{0.2}$ナノ粒子について、ＸＲＤ分析を行った（本実施例では、ＳＰｒｉｎｇ－８　ＢＬ１５ＸＵ（λ＝０．４３Å、　ＲＴ）。得られた結果を図２０に示した。

[0073] ＜ＴＥＭおよびＸＲＦによる元素分析＞

得られた$Ru_{0.8}Sn_{0.2}$ナノ粒子のＴＥＭによる写真を図２１に示した。

ＸＲＦによる元素分析を行った。その結果、Ｒｕ：Ｓｎ＝８３原子％：１７原子％となった。

なお、図２２にＲｕとＳｎの相平衡状態図を示した。

[0074] ＜電極の製造＞

得られた実施例２１の合金（$Ru_{0.8}Sn_{0.2}$）のナノ粒子をカーボン粒子に担持した電極触媒（合金／Ｃ：金属量２０ｗｔ％）を製造した。ナノ粒子は、５μｇとした。

合成した合金ナノ粒子をカーボン粒子（Ｖｕｌｃａｎ－ＸＣ－７２Ｒ）に対し２０ｗｔ％の割合で水中で混合し、超音波分散によりカーボン上に担持し、遠心分離で回収し、乾燥させ、触媒粉末を製造した。この触媒粉末２．５ｍｇをイソプロパノール６．５５ｍｌ、水３．４４ｍｌの混合溶液に分散させ、５ｗｔ％Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）溶液（富士フイルム和光純薬株式会社製）０．０１ｍｌを加え、十分に混合し、触媒インクを調製した。このインクを、適量を回転リングディスク電極またはグラッシーカーボン電極な

どの作用電極に塗布することで触媒電極を作製した。

[0075] ＜触媒活性＞

電流測定装置：ポテンシオスタット（ＢＡＳ社製　　ＡＬＳ７６０Ｅ）

測定方法：得られたナノ粒子をカーボン粒子に担持した回転リングディスク電極をカソードとし、３電極式セル（対極：白金線、参照極：水銀－酸化水銀電極（Ｈｇ／ＨｇＯ）、電解液：１．０ＭのＫＯＨ水溶液、２５℃、酸素飽和）を用いて、０．００Ｖから－０．２５Ｖ（ｖｓ．ＲＨＥ）までＬＳＶ　－５０ｍＶ／ｓにて電位Ｅを掃引したときの電流密度ｊｇｅｏ（単位ｍＡ／ｃｍ$^2$）を測定し、ＨＥＲ触媒活性を評価した。結果を図２３に示す。

[数3]

$$HER:\ 2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

[0076] 図２３より、実施例２１の合金（$Ru_{0.8}Sn_{0.2}$）の方が、市販のＰｔ／Ｃ触媒（アルファ・エイサー社製）およびＲｕ－ｆｃｃよりも、良好な触媒活性を示した。

さらに、図２４に図２３から読み取った０．１Ｖと０．２Ｖの場合における電流密度（Ａ／ｇ）の値の棒グラフを示した。

図２５に電流密度が５ｍＡ／ｃｍ$^2$の場合における過電圧（Ｖ）の値の棒グラフを示した。

[0077] ［実施例２２］：ｉＲＳ（ｉｎｔｅｒｍｅｔａｌｌｉｃ　ＲｕＳｎ；金属間化合物）

＜金属イオン溶液の個別の超音波処理＞

Ｓｎ（ｅｔｈｙｈｅｘ）$_2$をオレイルアミンに溶かした金属イオン溶液を調製し、５分間、超音波処理した。

$RuCl_3 \cdot nH_2O$をオレイルアミンに溶かした金属イオン溶液を調製し、遮光した状態で、５分間、超音波処理した。

個別の超音波処理をした２種類の金属イオン溶液を混合し、Ｓｎ（ｅｔｈｙｈｅｘ）$_2$を０．１１３ｍｍｏｌ、$RuCl_3 \cdot nH_2O$を０．０１２ｍｍｏｌ含むオレイルアミン溶液の各金属イオン混合溶液を溶かし合わせて２５ｍ

Ｉに調製した（Ｓｎ：Ｒｎ＝９：１）。

[0078] ＜合金の調製＞

金属イオン混合溶液を７０℃で３０分間、脱気した。

脱気した金属イオン混合溶液を１８０℃で１５分間、加熱撹拌した。

その後、ｔｅｒｔ－ブチル$NH_2$・$BH_3$（ＢＴＢ）６．２５ｍｍｏｌを加えた。

その後、室温まで放冷した。生じた沈殿物であるナノ粒子を遠心分離により分離した。

[0079] ＜ＳＴＥＭ－ＥＤＳによる元素分析＞

実施例２２で得られた全てのナノ粒子の一部のＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびＥＤＳマップを図２６に示した。図２６より、ＳＴＥＭ像にて観察した限り、各ナノ粒子にすべての元素が固溶していることが確認された。ただし、粒子の周囲を酸化物層が取り囲んでいることがわかった。合金ナノ粒子の集合体が、本実施例で確認した視野の範囲内では、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてが固溶している合金ナノ粒子を１００個数％含むことがわかる。また、本発明の合金は、集合体を構成する任意の合金ナノ粒子が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてを含むことがわかる。

さらに実施例２２で得られたナノ粒子のＳＴＥＭ－ＥＤＳ分析を行う。平均組成、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差を求める。平均組成は、通常の算術平均を用いて求める。標準偏差は、通常の算術平均を用いて求める。

本発明の合金は、ナノ粒子の形状における固溶の均一性が高いことがわかる。

[0080] ＜ＸＲＤ分析＞

実施例２２で得られたナノ粒子について、ＸＲＤ分析を行った。得られた結果を図２７に示した。

[0081] ＜ＴＥＭおよびＸＲＦによる元素分析＞

実施例２２で得られたナノ粒子のＴＥＭによる写真を図２８に示した。

ＸＲＦによる元素分析を行った。その結果、Ｒｕ：Ｓｎ＝６原子％：９４原子％となった。

[0082] ［実施例３１］：ＲｕＮ

＜金属イオン溶液および触媒溶液の個別の超音波処理＞

Ｒｕ（ＮＯ）（$NO_3$）$_a$（ＯＨ）$_b$（ただしａ＋ｂ＝３）をエタノールに溶かした金属イオン溶液を調製し、遮光した状態で、５分間、超音波処理した。

$BiCl_3$をエタノールに溶かした触媒溶液を調製し、遮光した状態で、５分間、超音波処理した。

個別の超音波処理をした金属イオン溶液および触媒溶液を混合し、さらに$HNO_3$を４００μＬ添加して、Ｒｕ（ＮＯ）（$NO_3$）$_a$（ＯＨ）$_b$を０．２ｍｍｏｌ、$BiCl_3$を０．１ｍｍｏｌ含むエタノール溶液の各金属イオン混合溶液を溶かし合わせて３００μｌに調製した。

[0083] ＜合金の調製＞

ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）（０．２ｍｍｏｌ）を含むトリエチレングリコール１０ｍｌをアルゴン下で２３０℃で加熱撹拌した。

この溶液に対して、イオン混合溶液を１滴ずつ滴下（ｄｒｏｐ　ｂｙ　ｄｒｏｐ）して加えた。その後、室温まで放冷した。黒色の粉体（ＲｕＮｘ）が得られた。

[0084] ＜ＳＴＥＭ－ＥＤＳおよびＳＴＥＭ－ＥＥＬＳによる元素分析＞

実施例３１で得られた全ての粒子の一部のＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびＥＤＳマップを図２９に示した。図２９より、ＳＴＥＭ像にて観察した限り、各ナノ粒子にＲｕおよびＮが固溶していることが確認された。すなわち、本実施例で確認した視野の範囲内では、合金ナノ粒子の集合体が、構成元素として製造に用いた化合物（Ｒｕ（ＮＯ）（$NO_3$）$_a$（ＯＨ）$_b$および$HNO_3$）に含まれる２種類の元素のすべてが固溶している合金ナノ粒子を１００個数％含むことがわかる。また、本発明の合金は、集合体を構成する任意の合

金ナノ粒子が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてを含むことがわかる。

さらに実施例３１で得られた粒子のＳＴＥＭ－ＥＤＳ分析を行った。走査透過型電子顕微鏡の複数視野を用いた線分析（ｌｉｎｅ　ｓｃａｎ）による元素分析を行い、２種の元素の金属組成を算出した。

平均組成、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差を求める。平均組成は、通常の算術平均を用いて求める。標準偏差は、通常の算術平均を用いて求める。

本発明の合金は、ナノ粒子の形状における固溶の均一性が高いことがわかる。

また、ＳＴＥＭ－ＥＥＳＬにより、Ｏ原子（Ｋ　ｅｄｇｅがおよそ５３２ｅＶ）が観察されず、ＮおよびＲｕが観察されたことから、ナノ粒子はＲｕＮｘであることがわかった。

[0085] ＜ＸＲＤ分析＞

実施例３１で得られた粒子について、ＸＲＤ分析を行った。得られた結果を図３０に示した。実験データは閃亜鉛構造の結晶モデルを用いたＲｉｅｔｖｅｌｄ法によって上手く再現されており、得られた物質が閃亜鉛構造であることを示す。閃亜鉛構造はダイアモンド構造の２つの面心立方格子に異種元素を配置した構造であり、この場合ＲｕとＮが格子内に規則的に配列していることを示す。つまり、ＲｕとＮは固溶の均一性が極めて高いことがわかる。すなわち、実施例３１で得られた粒子では、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差が明らかにいずれも約９原子％以下（式１における１．５×$s_i$原子％以下）となることがわかった。

[0086] ＜ＴＥＭによる分析、＞

実施例３１で得られた粒子のＴＥＭによる写真を図３１に示した。

[0087] ［実施例４１～４５］：ＲｈＩｒ

＜金属イオン溶液の個別の超音波処理＞

$RhCl_3$をイオン交換水に溶かした金属イオン溶液を調製し、遮光した状

態で、５分間、超音波処理した。

$H_2IrCl_6$をイオン交換水に溶かした金属イオン溶液を調製し、５分間、超音波処理した。

実施例４１では、個別の超音波処理をした２種類の金属イオン溶液を混合し、$RhCl_3$を０．０２ｍｍｏｌ、$H_2IrCl_6$を０．１８ｍｍｏｌ含む水溶液の各金属イオン混合溶液を溶かし合わせて２０ｍｌに調製した（$Rh_{10}Ir_{90}$）。

同様に、$RhCl_3$と$H_2IrCl_6$のモル比を

実施例４２では０．０６ｍｍｏｌ：０．１４ｍｍｏｌ（$Rh_{30}Ir_{70}$）、

実施例４３では０．１０ｍｍｏｌ：０．１０ｍｍｏｌ（$Rh_{50}Ir_{50}$）、

実施例４４では０．１４ｍｍｏｌ：０．０６ｍｍｏｌ（$Rh_{70}Ir_{30}$）、

実施例４５では０．１８ｍｍｏｌ：０．０２ｍｍｏｌ（$Rh_{90}Ir_{10}$）

に変更した金属イオン混合溶液を調製した。

[0088] ＜合金の調製＞

ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）　Ｋ３０（４ｍｍｏｌ；富士フイルム和光純薬株式会社製）を含むジエチレングリコールＤＥＧ１００ｍｌを２３５℃で加熱撹拌した。

この溶液に対して、金属イオン混合溶液をスプレー装置で噴霧して加え、２３５℃で１０分間維持した。その後、室温まで放冷した。生じた沈殿物であるナノ粒子を遠心分離により分離した。

[0089] ＜ＳＴＥＭ－ＥＤＳによる元素分析＞

得られたＲｈＩｒナノ粒子のうち、$Rh_{50}Ir_{50}$の比率となるように製造した実施例４３の全てのＲｈＩｒ粒子の一部のＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびＥＤＳマップを図３２に示した。図３２より、ＳＴＥＭ像にて観察した限り、各ナノ粒子にすべての元素が固溶していることが確認された。すなわち、本実施例で確認した視野の範囲内では、合金ナノ粒子の集合体が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてが固溶している合金ナノ粒子を１００個数％含むことがわかる。また、本発明の合金は、

集合体を構成する任意の合金ナノ粒子が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてを含むことがわかる。

さらに実施例４３のＲｈＩｒ粒子のＳＴＥＭ－ＥＤＳ分析を行った。走査透過型電子顕微鏡の複数視野を用いた線分析（ｌｉｎｅ　ｓｃａｎ）による元素分析を行い、２種の元素の金属組成を算出した。

図３３（Ａ）の測定点では、矢印の部分について、各ポジションでＲｈとＩｒをカウントした。その結果を図３３（Ｂ）に示した。平均組成、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差を求める。平均組成は、通常の算術平均を用いて求める。標準偏差は、通常の算術平均を用いて求める。

図３４の測定点では、矢印の部分について、０．１５～０．３０ｎｍごとに実施例４３で得られたＲｈＩｒ粒子の元素分析を行った。バックグラウンド閾値は３０カウントとした。図３４の矢印の部分における各ポジションでＲｈとＩｒをカウントした特性Ｘ線カウント数および組成のグラフを、それぞれ図３５（Ａ）および図３５（Ｂ）に示した。平均組成、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差を求め、下記表７に記載した。平均組成は、通常の算術平均を用いて求める。標準偏差は、通常の算術平均を用いて求める。

[0090] [表7]

| | 平均組成 | 標準偏差 |
|---|---|---|
| Ｉｒ | ０．４９ | ０．１２ |
| Ｒｈ | ０．５１ | ０．１２ |

[0091] 次に、実施例４１のＲｈＩｒ粒子のＳＴＥＭ－ＥＤＳ分析を行った。走査透過型電子顕微鏡の複数視野を用いた線分析（ｌｉｎｅ　ｓｃａｎ）による元素分析を行い、２種の元素の金属組成を算出した。図３６の測定点では、矢印の部分について、０．１５～０．３０ｎｍごとに実施例４１で得られた

Ｒｈｌｒ粒子の元素分析を行った。バックグラウンド閾値は３０カウントとした。図３６の矢印の部分における各ポジションでＲｈとｌｒをカウントした特性Ｘ線カウント数および組成のグラフを、それぞれ図３７（Ａ）および図３７（Ｂ）に示した。平均組成、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差を求め、下記表８に記載した。平均組成は、通常の算術平均を用いて求める。標準偏差は、通常の算術平均を用いて求める。

[0092] [表8]

| | 平均組成 | 標準偏差 |
|---|---|---|
| Ｉｒ | ０．９１ | ０．０９ |
| Ｒｈ | ０．０９ | ０．０９ |

[0093] 表７および表８より、本発明の合金は、ナノ粒子の形状における固溶の均一性が高いことがわかる。

[0094] ＜ＸＲＤ分析＞

各実施例で得られたＲｈｌｒナノ粒子について、ＸＲＤ分析を行った。得られた結果を図３８に示した。

[0095] ＜ＴＥＭおよびＸＲＦによる元素分析＞

各実施例で得られたＲｈｌｒナノ粒のＴＥＭによる写真を図３９に示した。

ＸＲＦによる元素分析を行った。その結果、図３９に記載の組成となった。

なお、図４０にＲｈとｌｒの相平衡状態図を示した。

[0096] ＜触媒活性＞

$Rh_{50}Ir_{50}$の比率となるように製造した実施例４３のＲｈｌｒナノ粒子をカーボン粒子に担持した電極触媒（合金／Ｃ：金属量２０ｗｔ％）を実施例２１に準じて製造した。ナノ粒子は、０．０５ｍｇとした。

電流測定装置：ポテンシオスタット（ＢＡＳ社製　　ＡＬＳ７６０Ｅ）

測定方法：得られた実施例４３のＲｈＩｒ、または比較用のＲｈ、ＩｒもしくはＰｔナノ粒子をカーボン粒子に担持した回転リングディスク電極をカソードとし、３電極式セル（対極：白金線、参照極：銀－塩化銀電極（Ａｇ／ＡｇＣｌ）、電解液：０．１Ｍの$HClO_4$水溶液、２５℃、酸素飽和）を用いて、０．１Ｖから－０．４Ｖ（ｖｓ．ＲＨＥ）まで－５ｍＶ／ｓにて電位Ｅを掃引したときの電流密度を測定し、ＨＥＲ触媒活性を４回評価した。結果を図４１（Ａ）および図４１（Ｂ）に示す。

[数4]

$$HER:\quad 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$$

[0097] 図４１（Ａ）および図４１（Ｂ）より、$Rh_{50}Ir_{50}$の比率となるように製造した実施例４３のＲｈＩｒナノ粒子は、市販のＰｔ／Ｃ触媒（アルファ・エイサー社製）と同等な触媒活性を示した。

[0098] ［実施例５１］：ｆｃｃ－$Pt_{30}Ru_{70}$

＜金属イオン溶液の個別の超音波処理＞

$K_2RuCl_5$（ＮＯ）をイオン交換水に溶かした金属イオン溶液を調製し、遮光した状態で、５分間、超音波処理した。

$H_2PtCl_6$をイオン交換水に溶かした金属イオン溶液を調製し、５分間、超音波処理した。

個別の超音波処理をした２種類の金属イオン溶液を$H_2PtCl_6$：$K_2RuCl_5$（ＮＯ）＝３：７で混合し、０．２ｍｍｏｌの水溶液の各金属イオン混合溶液を溶かし合わせて１５ｍｌに調製した。

[0099] ＜合金の調製＞

ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）（４ｍｍｏｌ）を含むエチレングリコール（ＥＧ）１００ｍｌを１９０℃で加熱撹拌した。

この溶液に対して、金属イオン混合溶液をスプレーで噴霧して加え、１９０℃で１０分間維持した。その後、室温まで放冷した。生じた沈殿物であるナノ粒子を遠心分離により分離し、ナノ粒子である実施例５１の合金を調製

した。

[0100] ［実施例５２］：ｈｃｐ－Ｐｔ$_{30}$Ｒｕ$_{70}$

＜金属イオン溶液の個別の超音波処理＞

Ｋ$_2$ＲｕＣｌ$_5$（ＮＯ）をジエチレングリコール（ＤＥＧ）に溶かした金属イオン溶液を調製し、遮光した状態で、５分間、超音波処理した。

Ｐｔ（ａｃａｃ）$_2$をジエチレングリコール（ＤＥＧ）に溶かした金属イオン溶液を調製し、５分間、超音波処理した。

個別の超音波処理をした２種類の金属イオン溶液をＰｔ（ａｃａｃ）$_2$：Ｋ$_2$ＲｕＣｌ$_5$（ＮＯ）＝３：７で混合し、０．２ｍｍｏｌのジエチレングリコール（ＤＥＧ）溶液の各金属イオン混合溶液を溶かし合わせて１０ｍｌに調製した。

[0101] ＜合金の調製＞

ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）（４ｍｍｏｌ）を含むエチレングリコール（ＥＧ）１００ｍｌを１８０℃で加熱撹拌した。

この溶液に対して、金属イオン混合溶液をシリンジポンプで３．０ｍｌ／ｍｉｎの速度で送液（滴下）して加え、その後、室温まで急冷した。生じた沈殿物であるナノ粒子を遠心分離により分離し、ナノ粒子である実施例５２の合金を調製した。

[0102] ＜ＳＴＥＭ－ＥＤＳによる元素分析＞

実施例５１の全ての合金（ｆｃｃ－Ｐｔ$_{30}$Ｒｕ$_{70}$）の一部のＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびＥＤＳマップを図４２に示した。図４２より、ＳＴＥＭ像にて観察した限り、各ナノ粒子にすべての元素が固溶していることが確認された。すなわち、本実施例で確認した視野の範囲内では、合金ナノ粒子の集合体が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてが固溶している合金ナノ粒子を１００個数％含むことがわかる。また、本発明の合金は、集合体を構成する任意の合金ナノ粒子が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてを含むことがわかる。

さらに実施例５１の合金（ｆｃｃ－Ｐｔ$_{30}$Ｒｕ$_{70}$）のＳＴＥＭ－ＥＤＳ分

析を行った。走査透過型電子顕微鏡の複数視野を用いた線分析（ｌｉｎｅｓｃａｎ）による元素分析を行い、２種の元素の金属組成を算出した。

図４３（Ａ）の測定点では、矢印の部分について、各ポジションでＰｔとＲｕをカウントした。その結果を図４３（Ｂ）に示した。平均組成、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差を求める。平均組成は、通常の算術平均を用いて求める。標準偏差は、通常の算術平均を用いて求める。

図４４の測定点では、矢印の部分について、０．１５～０．３０ｎｍごとに実施例５１で得られたｆｃｃ－$Pt_{30}Ru_{70}$粒子の元素分析を行った。バックグラウンド閾値は３０カウントとした。図４４の矢印の部分における各ポジションの特性Ｘ線カウント数および組成のグラフを、それぞれ図４５（Ａ）および図４５（Ｂ）に示した。平均組成、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差を求め、下記表９に記載した。平均組成は、通常の算術平均を用いて求める。標準偏差は、通常の算術平均を用いて求める。

[0103] [表9]

| | 平均組成 | 標準偏差 |
|---|---|---|
| Ｐｔ | ０．２８ | ０．１２ |
| Ｒｕ | ０．７２ | ０．１２ |

[0104] 表９より、実施例５１の合金は、ナノ粒子の形状における固溶の均一性が高いことがわかる。

[0105] 実施例５２の全ての合金（ｈｃｐ－$Pt_{30}Ru_{70}$）の一部のＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびＥＤＳマップを図４６に示した。図４６より、ＳＴＥＭ像にて観察した限り、各ナノ粒子にすべての元素が固溶していることが確認された。すなわち、本実施例で確認した視野の範囲内では、合金ナノ粒子の集合体が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてが固溶している合金ナノ粒子を１００個数％含むことがわかる。また、本

発明の合金は、集合体を構成する任意の合金ナノ粒子が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてを含むことがわかる。

さらに実施例５２の合金（ｈｃｐ－$Pt_{30}Ru_{70}$）のＳＴＥＭ－ＥＤＳ分析を行った。走査透過型電子顕微鏡の複数視野を用いた線分析（ｌｉｎｅ ｓｃａｎ）による元素分析を行い、２種の元素の金属組成を算出した。

図４７（Ａ）の測定点では、矢印の部分について、各ポジションでＰｔとＲｕをカウントした。その結果を図４７（Ｂ）に示した。平均組成、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差を求める。平均組成は、通常の算術平均を用いて求める。標準偏差は、通常の算術平均を用いて求める。

図４８の測定点では、矢印の部分について、０．１５～０．３０ｎｍごとに実施例５２で得られた$hcp-Pt_{30}Ru_{70}$粒子の元素分析を行った。バックグラウンド閾値は３０カウントとした。図４８の矢印の部分における各ポジションの特性Ｘ線カウント数および組成のグラフを、それぞれ図４９（Ａ）および図４９（Ｂ）に示した。平均組成、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差を求め、下記表１０に記載した。平均組成は、通常の算術平均を用いて求める。標準偏差は、通常の算術平均を用いて求める。

[0106] [表10]

| | 平均組成 | 標準偏差 |
|---|---|---|
| Ｐｔ | ０．２７ | ０．１２ |
| Ｒｕ | ０．７３ | ０．１２ |

[0107] 表１０より、実施例５２の合金は、ナノ粒子の形状における固溶の均一性が高いことがわかる。

[0108] ＜ＸＲＤ分析＞

得られた実施例５１の合金および実施例５２の合金について、ＸＲＤ分析

を行った。得られた結果を図５０に示した。

[0109] ＜ＴＥＭおよびＸＲＦによる元素分析＞

得られた実施例５１の合金（ｆｃｃ－$Pt_{30}Ru_{70}$）のナノ粒子のＴＥＭによる写真を図５１（Ａ）に示した。図５１（Ａ）より、得られたナノ粒子の平均粒径は３．７５±０．４６ｎｍであった。また、実施例５２の合金（ｈｃｐ－$Pt_{30}Ru_{70}$）のナノ粒子のＴＥＭによる写真を図５１（Ｂ）に示した。図５１（Ｂ）より、得られたナノ粒子の平均粒径は３．６±０．３９ｎｍであった。

ＸＲＦによる元素分析を行った。その結果、実施例５１の合金（ｆｃｃ－$Pt_{30}Ru_{70}$）はＰｔ：Ｒｕ＝３４原子％：６６原子％となった。また、実施例５２の合金（ｈｃｐ－$Pt_{30}Ru_{70}$）はＰｔ：Ｒｕ＝３１．２原子％：６８．８原子％となった。

なお、図５２にＰｔとＲｕの相平衡状態図を示した。

[0110] ＜触媒活性＞

得られた実施例５１の合金（ｆｃｃ－$Pt_{30}Ru_{70}$）のナノ粒子または実施例５２の合金（ｈｃｐ－$Pt_{30}Ru_{70}$）のナノ粒子をカーボン粒子に担持した電極触媒（合金／Ｃ：金属量２０ｗｔ％）を実施例２１に準じて製造した。ナノ粒子は、１０μｇとした。

電流測定装置：ポテンシオスタット（ＢＡＳ社製　ＡＬＳ７６０Ｅ）

測定方法：得られたナノ粒子、または比較用のＲｕナノ粒子もしくはＰｔ／Ｃ触媒をカーボン粒子に担持した回転リングディスク電極をカソードとし、３電極式セル（対極：白金線、参照極：水銀－酸化水銀電極（Ｈｇ／ＨｇＯ）、電解液：ＫＯＨ水溶液、２５℃、酸素飽和）を用いて、０．００から－０．１５Ｖ（ｖｓ．ＲＨＥ）までＬＳＶ　－５ｍＶ／ｓにて電位Ｅを掃引したときの電流値Ｉを測定し、ＨＥＲ触媒活性を評価した。電解液として０．１ＭのＫＯＨ水溶液を用いた結果を図５３（Ａ）に、１ＭのＫＯＨ水溶液を用いた結果を図５３（Ｂ）に示す。

[数5]

$$HER:\ 2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

[0111] ［実施例６１］：ｆｃｃ－Ｒｕ$_{70}$Ｉｒ$_{30}$

＜金属イオン溶液の個別の超音波処理＞

Ｒｕ（ａｃａｃ）$_3$をトリエチレングリコールＴＥＧに溶かした金属イオン溶液を調製し、遮光した状態で、５分間、超音波処理した。

Ｈ$_2$ＩｒＣｌ$_6$をトリエチレングリコールＴＥＧに溶かした金属イオン溶液を調製し、５分間、超音波処理した。

個別の超音波処理をした２種類の金属イオン溶液をＲｕ（ａｃａｃ）$_3$：Ｈ$_2$ＩｒＣｌ$_6$＝７：３で混合し、０．４ｍｍｏｌのＴＥＧ溶液各金属イオン混合溶液を溶かし合わせて１５ｍｌに調製した。

[0112] ＜合金の調製＞

ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）（１ｍｍｏｌ）およびｐＨ調整剤としてカリウムｔｅｒｔ－ブトキシド（０．２ｍｍｏｌ）を含むトリエチレングリコールＴＥＧ１００ｍｌを２２０℃で加熱撹拌した。

この溶液に対して、金属イオン混合溶液をシリンジポンプで１．０ｍｌ／ｍｉｎの速度で送液（滴下）して加えた。その後、室温まで放冷した。生じた沈殿物であるナノ粒子を遠心分離により分離し、ナノ粒子である実施例６１の合金を調製した。

[0113] ［実施例６２］：ｈｃｐ－Ｒｕ$_{70}$Ｉｒ$_{30}$

＜金属イオン溶液の個別の超音波処理＞

Ｋ$_2$ＲｕＣｌ$_5$（ＮＯ）をジエチレングリコール（ＤＥＧ）に溶かした金属イオン溶液を調製し、遮光した状態で、５分間、超音波処理した。

Ｈ$_2$ＩｒＣｌ$_6$をジエチレングリコール（ＤＥＧ）に溶かした金属イオン溶液を調製し、５分間、超音波処理した。

個別の超音波処理をした２種類の金属イオン溶液をＫ$_2$ＲｕＣｌ$_5$（ＮＯ）：Ｈ$_2$ＩｒＣｌ$_6$＝７：３で混合し、０．２ｍｍｏｌのジエチレングリコール（ＤＥＧ）溶液の各金属イオン混合溶液を溶かし合わせて１０ｍｌに調製し

た。

[0114] ＜合金の調製＞

ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）（１ｍｍｏｌ）を含むエチレングリコール（ＥＧ）１００ｍｌを１９０℃で加熱撹拌した。

この溶液に対して、金属イオン混合溶液をシリンジポンプで２．０ｍｌ／ｍｉｎの速度で送液（滴下）して加えた。その後、室温まで放冷した。生じた沈殿物であるナノ粒子を遠心分離により分離し、ナノ粒子である実施例６２の合金を調製した。

[0115] ＜ＳＴＥＭ－ＥＤＳによる元素分析＞

実施例６１の全ての合金（ｆｃｃ－$Ru_{70}Ir_{30}$）の一部のＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびＥＤＳマップを図５４に示した。図５４より、ＳＴＥＭ像にて観察した限り、各ナノ粒子にすべての元素が固溶していることが確認された。すなわち、本実施例で確認した視野の範囲内では、合金ナノ粒子の集合体が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてが固溶している合金ナノ粒子を１００個数％含むことがわかる。また、本発明の合金は、集合体を構成する任意の合金ナノ粒子が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてを含むことがわかる。

さらに実施例６１の合金（ｆｃｃ－$Ru_{70}Ir_{30}$）のＳＴＥＭ－ＥＤＳ分析を行った。走査透過型電子顕微鏡の複数視野を用いた線分析（ｌｉｎｅｓｃａｎ）による元素分析を行い、２種の元素の金属組成を算出した。

図５５の測定点では、矢印の部分について、０．１５～０．３０ｎｍごとに実施例６２で得られたｆｃｃ－$Ru_{70}Ir_{30}$粒子の元素分析を行った。バックグラウンド閾値は３０カウントとした。図５５の矢印の部分における各ポジションでＲｕとＩｒをカウントした特性Ｘ線カウント数および組成のグラフを、それぞれ図５６（Ａ）および図５６（Ｂ）に示した。平均組成、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差を求め、下記表１１に記載した。平均組成は、通常の算術平均を用いて求める。標準偏差は、通常の算術平均を用いて求める。

[0116] [表11]

| | 平均組成 | 標準偏差 |
|---|---|---|
| Ｉｒ | ０．２５ | ０．１４ |
| Ｒｕ | ０．７５ | ０．１４ |

[0117] 表１１より、実施例６１の合金は、ナノ粒子の形状における固溶の均一性が高いことがわかる。

[0118] 実施例６２の全ての合金（ｈｃｐ－$Ｒｕ_{70}Ｉｒ_{30}$）の一部のＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびＥＤＳマップを図５７に示した。図５７より、ＳＴＥＭ像にて観察した限り、各ナノ粒子にすべての元素が固溶していることが確認された。すなわち、本実施例で確認した視野の範囲内では、合金ナノ粒子の集合体が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてが固溶している合金ナノ粒子を１００個数％含むことがわかる。また、本発明の合金は、集合体を構成する任意の合金ナノ粒子が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてを含むことがわかる。

さらに実施例６２の合金（ｈｃｐ－$Ｒｕ_{70}Ｉｒ_{30}$）のＳＴＥＭ－ＥＤＳ分析を行った。走査透過型電子顕微鏡の複数視野を用いた線分析（ｌｉｎｅ ｓｃａｎ）による元素分析を行い、２種の元素の金属組成を算出した。

図５８（Ａ）の測定点では、矢印の部分について、各ポジションでＲｕとＩｒをカウントした。その結果を図５８（Ｂ）に示した。平均組成、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差を求める。平均組成は、通常の算術平均を用いて求める。標準偏差は、通常の算術平均を用いて求める。

図５９の測定点では、矢印の部分について、０．１５～０．３０ｎｍごとに実施例６２で得られたｈｃｐ－$Ｒｕ_{70}Ｉｒ_{30}$粒子の元素分析を行った。バックグラウンド閾値は３０カウントとした。図５９の矢印の部分における各ポジションの特性Ｘ線カウント数および組成のグラフを、それぞれ図６０（

Ａ）および図６０（Ｂ）に示した。平均組成、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差を求め、下記表１２に記載した。平均組成は、通常の算術平均を用いて求める。標準偏差は、通常の算術平均を用いて求める。

[0119] [表12]

| | 平均組成 | 標準偏差 |
|---|---|---|
| Ｐｔ | ０．２７ | ０．１７ |
| Ｒｕ | ０．７３ | ０．１７ |

[0120] 表１２より、実施例６２の合金は、ナノ粒子の形状における固溶の均一性が高いことがわかる。

[0121] ＜ＸＲＤ分析＞

得られた実施例６１の合金および実施例６２の合金について、ＸＲＤ分析を行った。得られた結果を図６１に示した。

[0122] ＜ＴＥＭおよびＸＲＦによる元素分析＞

得られた実施例６１の合金（ｆｃｃ－$Ru_{70}Ir_{30}$）のナノ粒子のＴＥＭによる写真を図６２（Ａ）に示した。図６２（Ａ）より、得られたナノ粒子の平均粒径は２．６±０．３ｎｍであった。また、実施例６２の合金（ｈｃｐ－$Ru_{70}Ir_{30}$）のナノ粒子のＴＥＭによる写真を図６２（Ｂ）に示した。図６２（Ｂ）より、得られたナノ粒子の平均粒径は２．８±０．３ｎｍであった。

ＸＲＦによる元素分析を行った。その結果、実施例６１の合金（ｆｃｃ－$Ru_{70}Ir_{30}$）はＲｕ：Ｉｒ＝７２．２原子％：２７．８原子％となった。また、実施例６２の合金（ｈｃｐ－$Ru_{70}Ir_{30}$）はＲｕ：Ｉｒ＝７０．１原子％：２９．９原子％となった。

なお、図６３にＲｕとＩｒの相平衡状態図を示した。

[0123] ＜触媒活性＞

得られた実施例６１の合金（ｆｃｃ－$Ru_{70}Ir_{30}$）のナノ粒子または実施例６２の合金（ｈｃｐ－$Ru_{70}Ir_{30}$）のナノ粒子をカーボン粒子に担持した電極触媒（合金／Ｃ：金属量２０ｗｔ％）を実施例２１に準じて製造した。ナノ粒子は、１０μｇとした。

電流測定装置：ポテンシオスタット（ＢＡＳ社製　ＡＬＳ７６０Ｅ）

測定方法：得られたナノ粒子、または比較用のＲｕナノ粒子、Ｉｒナノ粒子もしくはＰｔ／Ｃ触媒をカーボン粒子に担持した回転リングディスク電極をカソードとし、３電極式セル（対極：白金線、参照極：水銀－酸化水銀電極（Ｈｇ／ＨｇＯ）、電解液：１ＭのＫＯＨ水溶液、２５℃、酸素飽和）を用いて、０．００Ｖから－０．１５Ｖ（ｖｓ．ＲＨＥ）までＬＳＶ　－５ｍＶ／ｓにて電位Ｅを掃引したときの電流密度を測定し、ＨＥＲ触媒活性を評価した。得られた結果を図６４に示す。

[数6]

$$HER:\ 2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

[0124] ［実施例７１］：ＲｈＲｕのフローリアクターによる形成

＜金属イオン溶液の個別の超音波処理＞

$RhCl_3 \cdot 3H_2O$をイオン交換水に溶かした金属イオン溶液を調製し、遮光した状態で、５分間、超音波処理した。

$RuCl_3 \cdot nH_2O$をイオン交換水に溶かした金属イオン溶液を調製し、５分間、超音波処理した。

個別の超音波処理をした２種類の金属イオン溶液を混合し、さらにポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）３３３ｍｇ、１２MのＨＣｌ９００μｌを添加して、イオン交換水を４５ｍＬ、$RhCl_3 \cdot 3H_2O$を０．１５ｍｍｏｌ、$RuCl_3 \cdot nH_2O$を０．１５ｍｍｏｌ含む水溶液の金属イオン混合溶液を調製し、前駆体溶液容器（ｐｒｅｃｕｒｓｏｒ　ｓｏｌｕｔｉｏｎ　ｖｅｓｓｅｌ）に保管した。

[0125] ＜合金の調製＞

実施例７１では、エタノール５０％水溶液に０．０４４ｍｏｌ／ＬのＫＯ

Ｈ水溶液を添加した還元剤溶液を調製して、還元剤溶液タンク（ｒｅｄｕｃｉｎｇ　ａｇｅｎｔ　ｓｏｌｕｔｉｏｎ　ｔａｎｋ）に保管した。

フロー装置（フローリアクター）を用いて、還元剤溶液タンクから還元剤溶液を５０ｍＬ／ｍｉｎで送液し、ヒーターで２７０℃に加熱した。前駆体溶液容器から金属イオン混合溶液を５０ｍＬ／ｍｉｎで送液し、反応容器（不図示）で２種類の溶液を混合した。その後、冷却部（ｒｅｆｒｉｇｅｒａｔｏｒ）で冷却し、生成物（ｐｒｏｄｕｃｔ）であるナノ粒子ＲｈＲｕ１８を得た。

[0126] ＜ＳＴＥＭ－ＥＤＳによる元素分析＞

得られた実施例７１の全てのナノ粒子ＲｈＲｕ１８の一部のＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像およびＥＤＳマップを図６５に示した（左上はＰｄ＋Ｒｕ、右上はＲｈ　Ｌ、左下はＨＡＡＤＦ、右下はＲｕ　Ｌ）。図６５より、ＳＴＥＭ像にて観察した限り、各ナノ粒子にすべての元素が固溶していることが確認された。すなわち、本実施例で確認した視野の範囲内では、合金ナノ粒子の集合体が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてが固溶している合金ナノ粒子を１００個数％含むことがわかる。また、本発明の合金は、集合体を構成する任意の合金ナノ粒子が、構成元素として製造に用いた化合物に含まれる２種類の元素のすべてを含むことがわかる。

さらに実施例７１のナノ粒子ＲｈＲｕ１８のＳＴＥＭ－ＥＤＳ分析を行った。走査透過型電子顕微鏡の複数視野を用いた線分析（ｌｉｎｅ　ｓｃａｎ）による元素分析を行い、２種の元素の金属組成を算出した。

図６６（Ａ）の測定点では、横方向の線分の部分について、各ポジションでＲｈとＲｕをカウントした。その結果を図６６（Ｂ）に示した。平均組成、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差を求める。平均組成は、通常の算術平均を用いて求める。標準偏差は、通常の算術平均を用いて求める。

本発明の合金は、均質な粒子であり、ナノ粒子の形状における固溶の均一性が高いことがわかる。

[0127] ＜ＸＲＤ分析＞

得られた実施例７１の合金について、ＸＲＤ分析を行った（本実施例では、Ｂｒｕｋｅｒ　Ｄ８　ＡＤＶＡＮＣＥ　Ｃｕ　Ｋα，　ＲＴ）。得られた結果を図６７に示した。

[0128] ＜ＸＲＦによる元素分析＞

ＸＲＦによる元素分析を行った。その結果、実施例７１のナノ粒子ＲｈＲｕ１８は、およそＲｈ：Ｒｕ＝１：１であった。

[0129] ［比較例１０１］：ＲｕＰｔ

＜合金の調製＞

$K_2RuCl_5$（ＮＯ）をイオン交換水に溶かした金属イオン溶液を調製した。

$H_2PtCl_6$をイオン交換水に溶かした金属イオン溶液を調製した。

個別の超音波処理を行っていない２種類の金属イオン溶液を$H_2PtCl_6$：$K_2RuCl_5$（ＮＯ）＝３：７で混合し、０．２ｍｍｏｌの水溶液の各金属イオン混合溶液を溶かし合わせて１５ｍｌに調製した。

ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）（４ｍｍｏｌ）を含むエチレングリコール（ＥＧ）１００ｍｌを１９０℃で加熱撹拌した。

この溶液に対して、金属イオン混合溶液をスプレーで噴霧して加え、１９０℃で１０分間維持した。その後、室温まで放冷した。生じた沈殿物であるナノ粒子を遠心分離により分離し、ナノ粒子である比較例１０１の合金を調製した。

[0130] ＜ＳＴＥＭ－ＥＤＳによる元素分析＞

比較例１０１の合金（ＰｔＲｕ）のＳＴＥＭ－ＥＤＳ分析を行った。走査透過型電子顕微鏡の複数視野を用いた線分析（ｌｉｎｅ　ｓｃａｎ）による元素分析を行い、２種の元素の金属組成を算出した。

図６８の測定点では、矢印の部分について、０．１５～０．３０ｎｍごとに比較例１０１のナノ粒子の元素分析を行った。バックグラウンド閾値は３０カウントとした。図６８の矢印の部分における各ポジションの特性Ｘ線カ

ウント数および組成のグラフを、それぞれ図６９（Ａ）および図６９（Ｂ）に示した。平均組成、合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差を求め、下記表１３に記載した。平均組成は、通常の算術平均を用いて求める。標準偏差は、通常の算術平均を用いて求める。

[0131] [表13]

| | 平均組成 | 標準偏差 |
|---|---|---|
| Ｐｔ | ４５．６ | ２３．５ |
| Ｒｕ | ５４．４ | ２３．５ |

[0132] 表１３より、比較例１０１の合金は、ナノ粒子の形状における固溶の均一性が低いことがわかる。

# 請求の範囲

[請求項1] ２種の元素から構成される合金であって、

前記合金を構成する各元素の前記合金内における分布の標準偏差がいずれも１８原子％以下である、合金。

[請求項2] 前記合金を構成する各元素の前記合金内における分布の標準偏差がいずれも１５原子％以下である、請求項１に記載の合金。

[請求項3] 前記合金を構成する元素が、相平衡状態図では固溶しない元素の組み合わせを含む、請求項１または２に記載の合金。

[請求項4] 前記合金を構成する元素が、白金族（Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ）、Ａｇ、Ａｕ、Ｃｄ、Ｈｇ、Ｉｎ、Ｔｌ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｍｏ、Ｗ、Ｔｃ、Ｒｅ、３ｄ金属（Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ）、Ｇａ、Ｇｅ、Ａｓ、Ｂ、Ａｌ、Ｃ、Ｓｉ、Ｎ、Ｐ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、ランタノイド、ＨｆおよびＴａからなる群のうち２種類を含む、請求項１～３のいずれか１項に記載の合金。

[請求項5] 前記合金を構成する元素が、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｇ、Ａｕ、Ｎｉからなる群のうち少なくとも１種類を含む、請求項１～４のいずれか１項に記載の合金。

[請求項6] ｉを１または２として前記合金を構成する各ｉ元素について前記合金内における平均組成が$C_i$原子％である場合、

各元素の合金内における分布の標準偏差がいずれも、下記式１で表される$s_i$を用いて、２．５×$s_i$×１００原子％以下である、請求項１～５のいずれか一項に記載の合金。

[数1]

式１

$$s_i = \sqrt{\frac{c_i(100 - c_i)}{N}}$$

（式１中、$s_i$は計測する微小体積１ｎｍ$^3$における組成分布の各元素ｉに対する標準偏差を表し、Ｎは計測する微小体積１ｎｍ$^3$あたりの原子数を表す。）

[請求項7] 合金を構成する各元素の合金内における分布の標準偏差が、合金内における当該元素の組成割合の４０％以下である、請求項１～６のいずれか１項に記載の合金。

[請求項8] 平均粒径０．５～３０ｎｍのナノ粒子である、請求項１～７のいずれか１項に記載の合金。

[請求項9] 前記ナノ粒子の集合体である、請求項８に記載の合金。

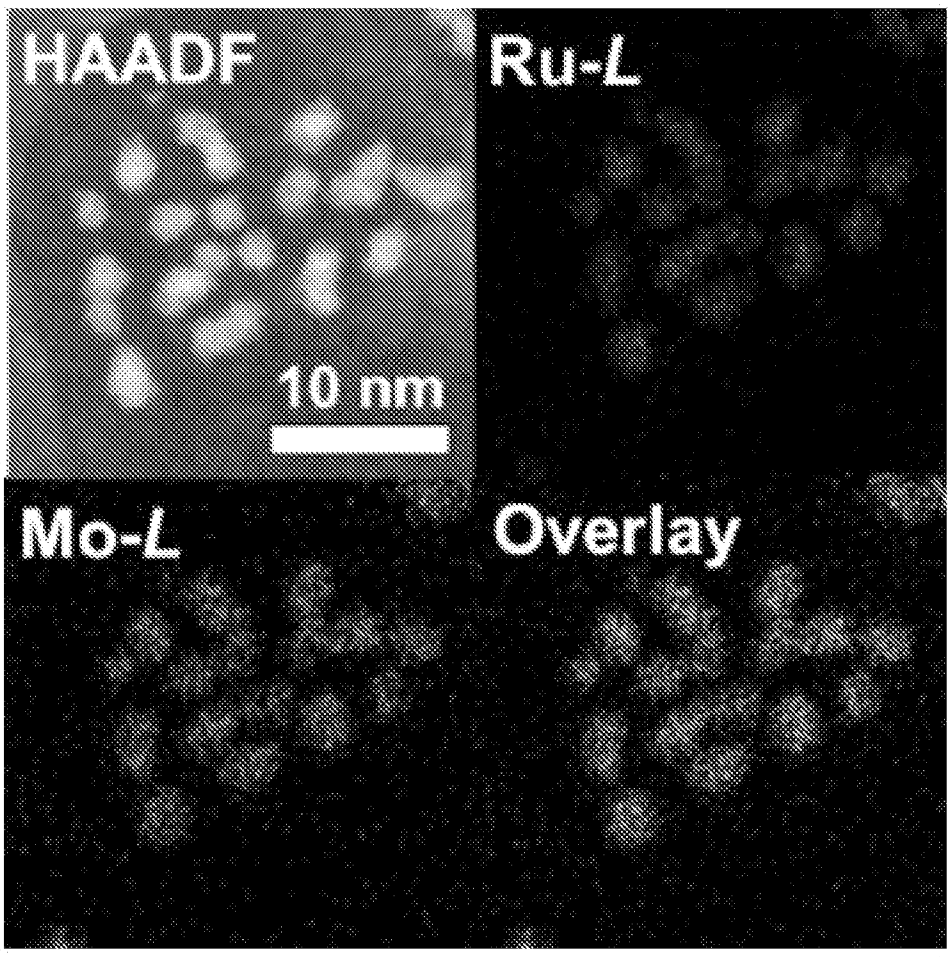
[請求項10] 前記ナノ粒子が担体に担持されている、請求項８に記載の合金。

[請求項11] 前記担体が非炭素材料担体または粒子状炭素担体である、請求項１０に記載の合金。

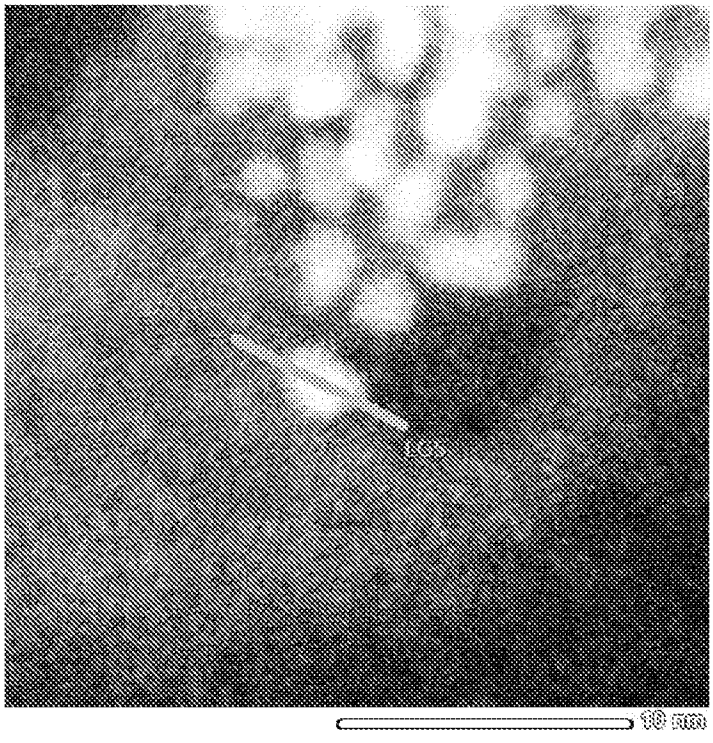
[請求項12] 請求項８に記載の合金を９８個数％以上含む、合金ナノ粒子の集合体。

[請求項13] 請求項１～１１のいずれか１項に記載の合金、または請求項１２に記載の合金ナノ粒子の集合体を含む触媒。

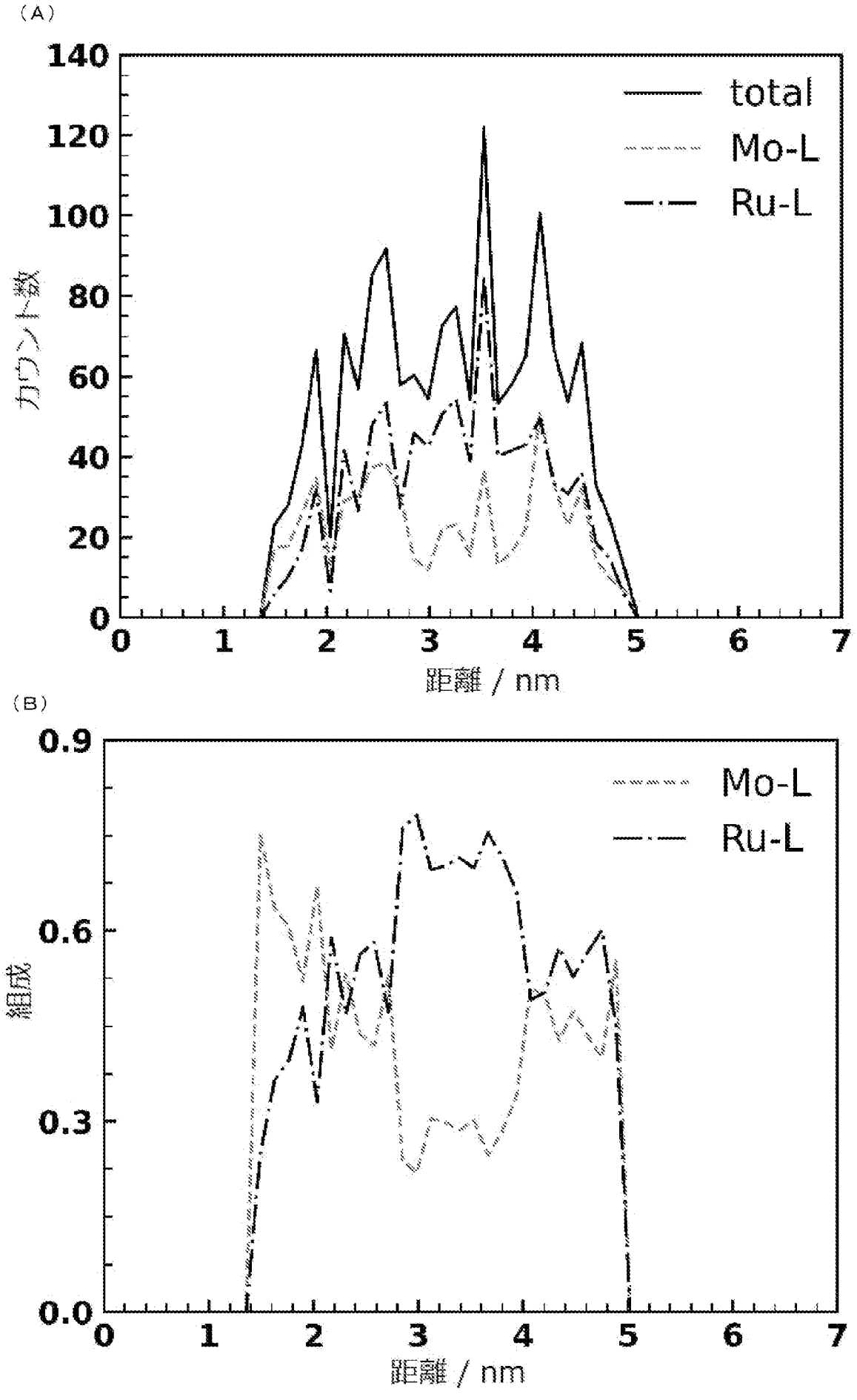
[図1]



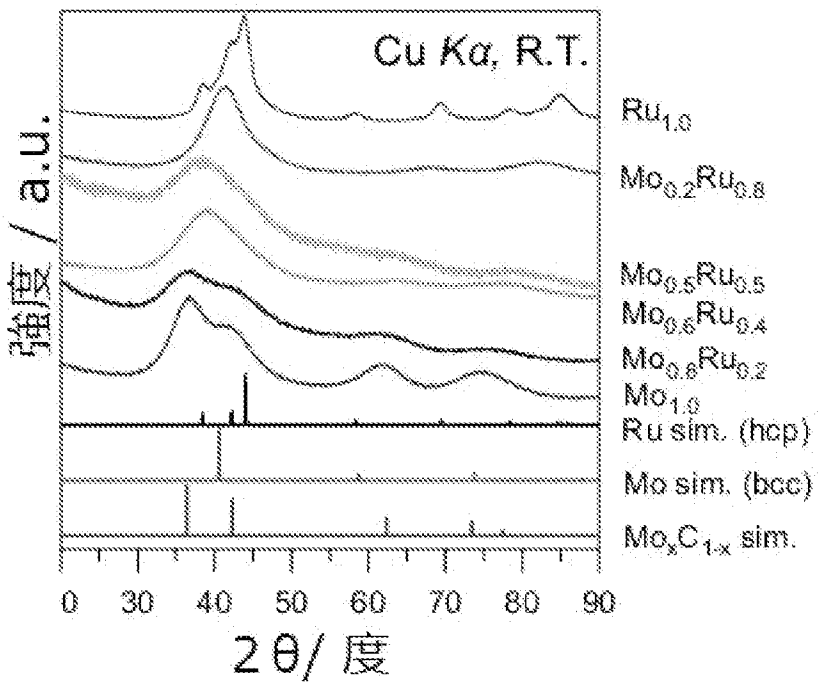

[図2]



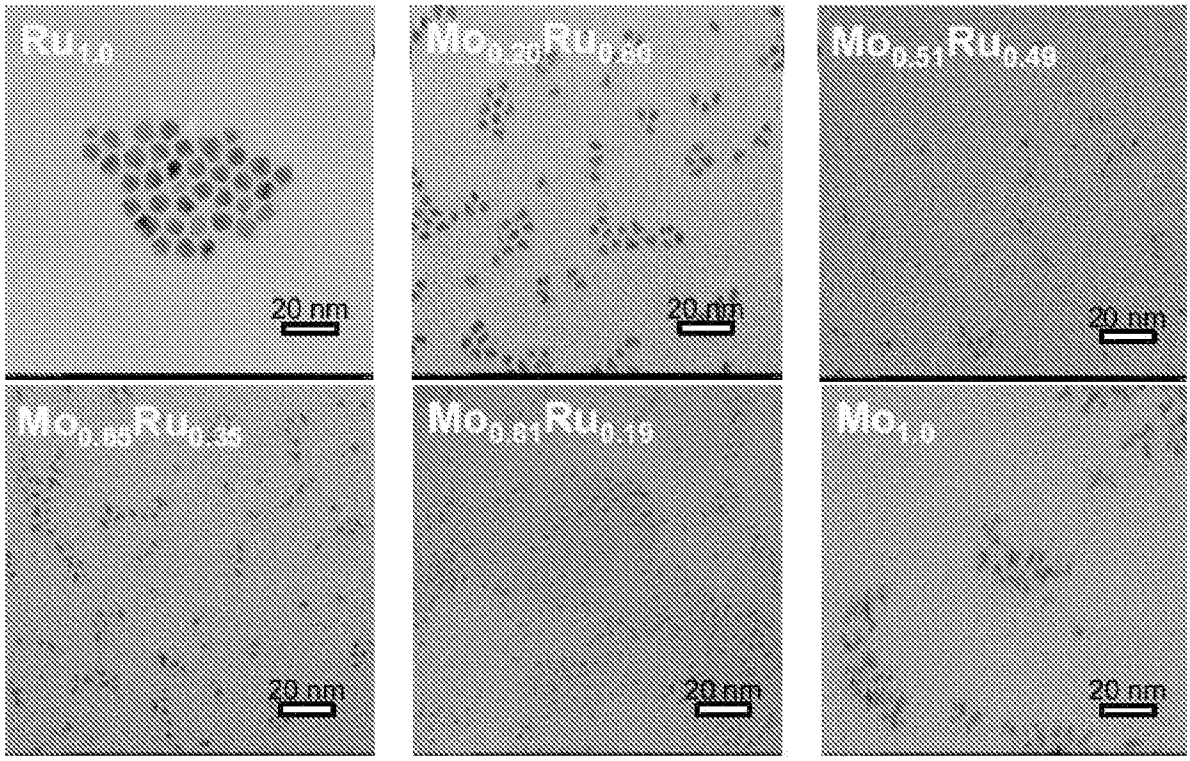
[図3]


（A）
140
120
100
80
60
40
20
0
カウント数
0
1
2
3
4
5
6
7
距離 / nm
total
Mo-L
Ru-L
（B）
0.9
0.6
0.3
0.0
組成
0
1
2
3
4
5
6
7
距離 / nm
Mo-L
Ru-L

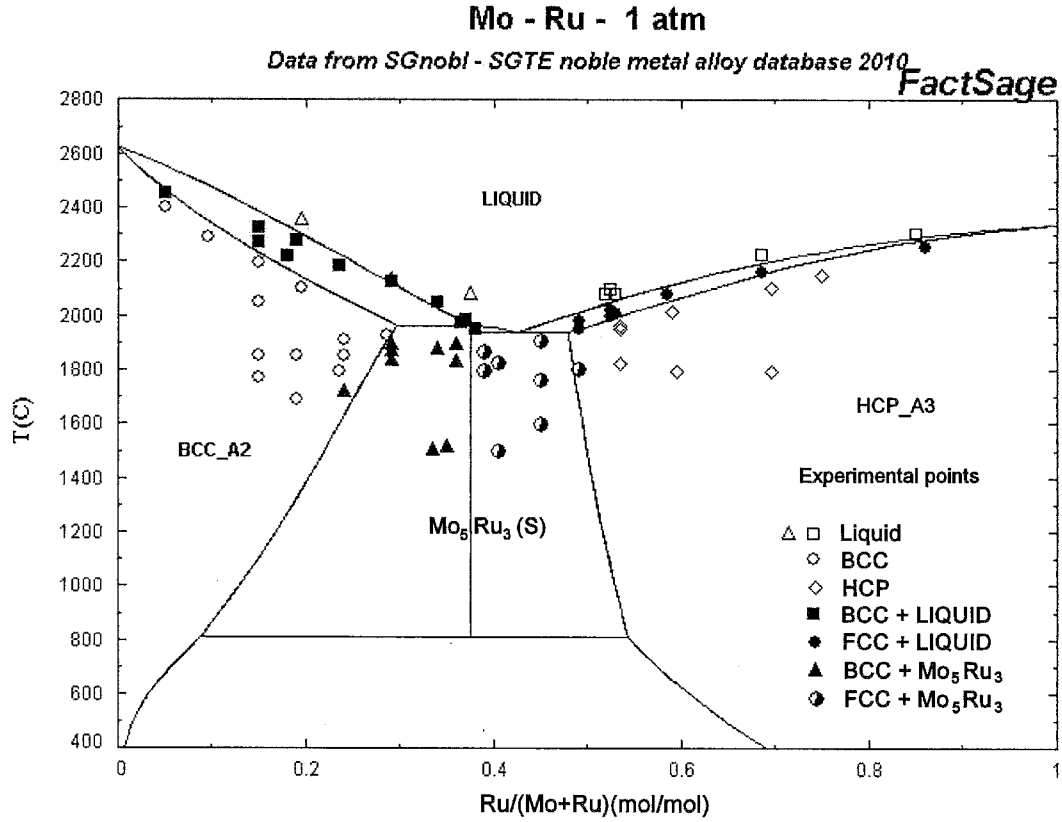
[図4]


Cu Kα, R.T.
強度 / a.u.
Ru1.0
Mo0.2Ru0.8
Mo0.5Ru0.5
Mo0.6Ru0.4
Mo0.8Ru0.2
Mo1.0
Ru sim. (hcp)
Mo sim. (bcc)
MoxC1-x sim.
0 30 40 50 60 70 80 90
2θ/ 度

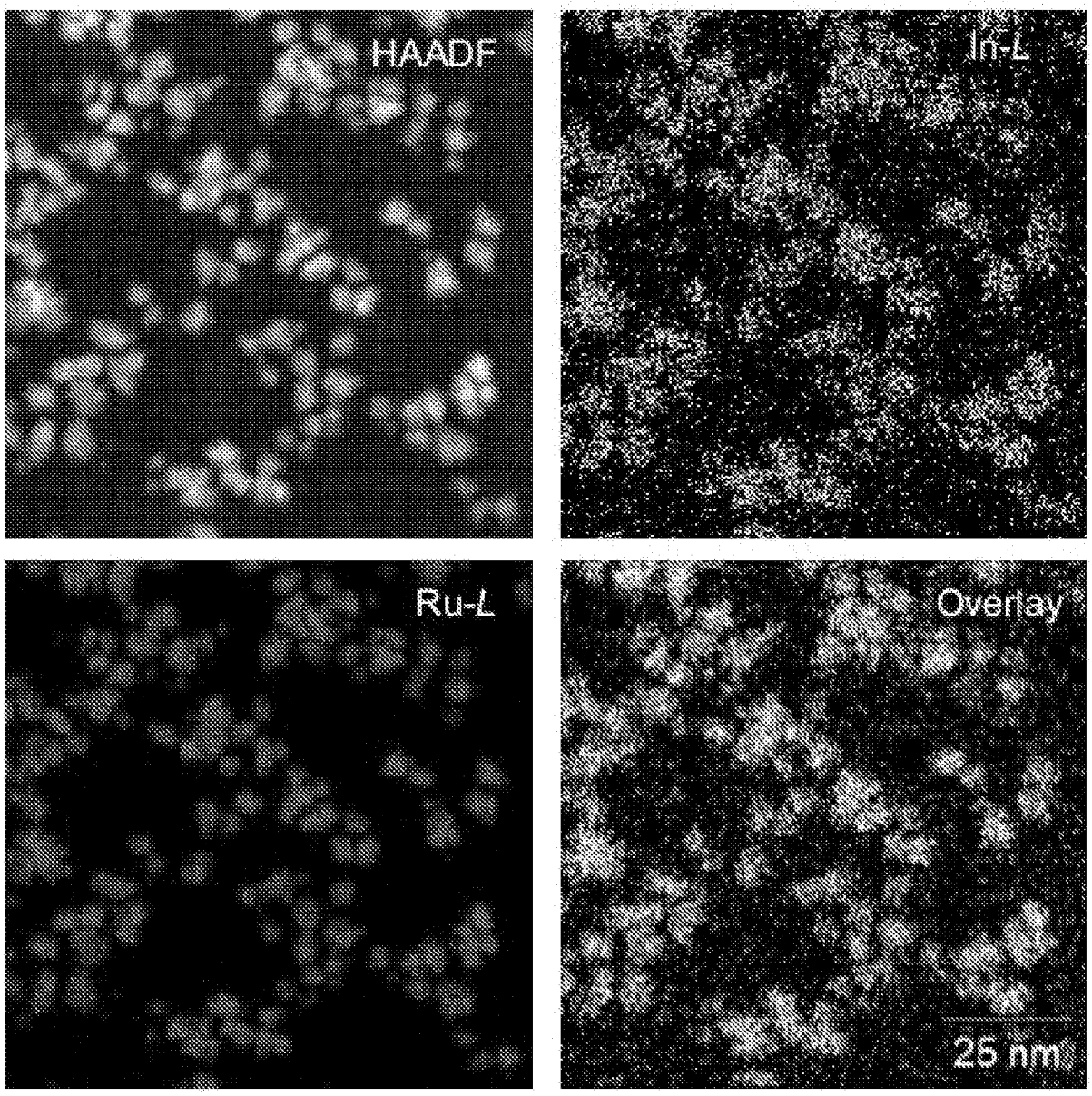
[図5]


Ru1.0
Mo0.20Ru0.80
Mo0.51Ru0.49
Mo0.65Ru0.35
Mo0.81Ru0.19
Mo1.0
20 nm

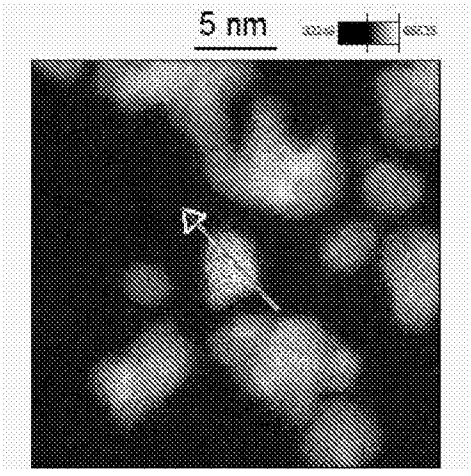
[図 6]


Mo - Ru - 1 atm
Data from SGnobl - SGTE noble metal alloy database 2010
FactSage
LIQUID
BCC_A2
HCP_A3
Mo5Ru3 (S)
Experimental points
Liquid
BCC
HCP
BCC + LIQUID
FCC + LIQUID
BCC + Mo5Ru3
FCC + Mo5Ru3
T(C)
Ru/(Mo+Ru)(mol/mol)
2800
2600
2400
2200
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1

[図7]

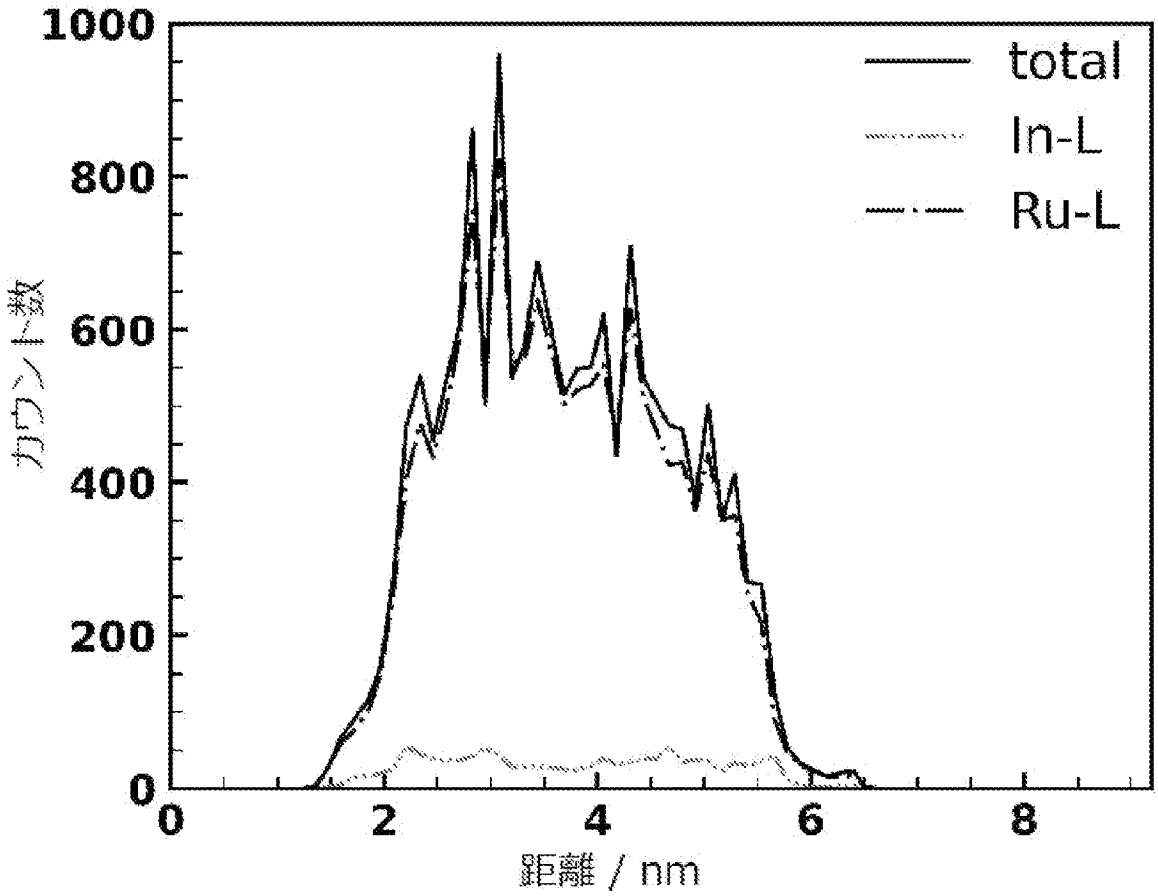



[図8]

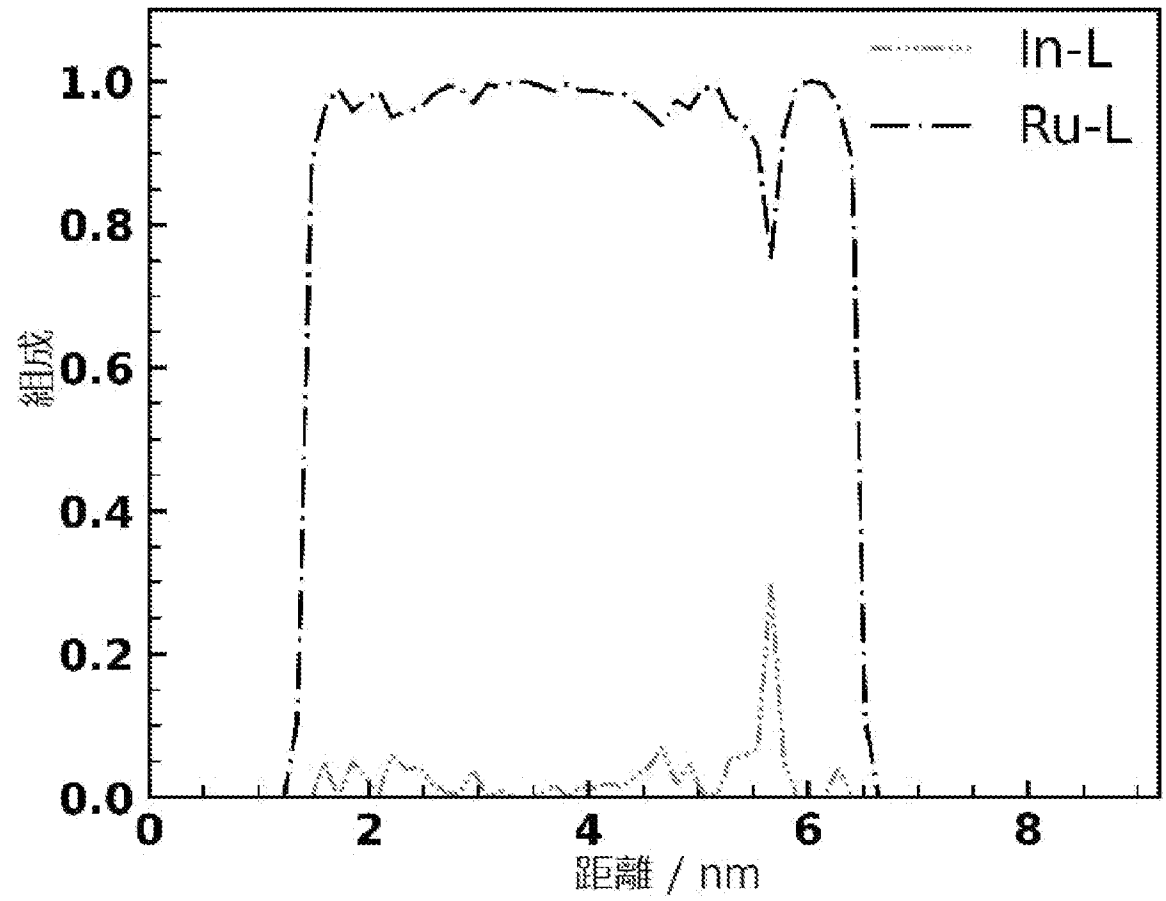


[図9]

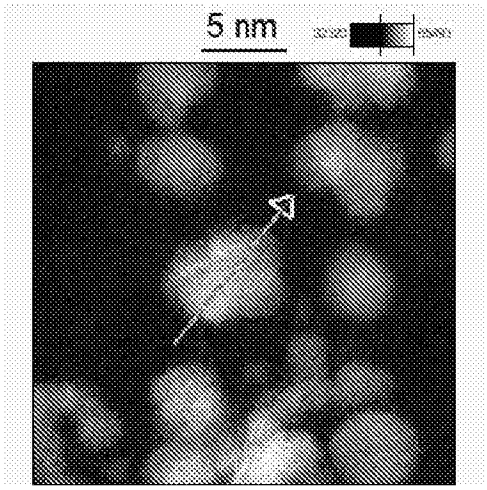
（A）


1000
800
600
400
200
0
カウント数
0
2
4
6
8
距離 / nm
total
In-L
Ru-L

（B）

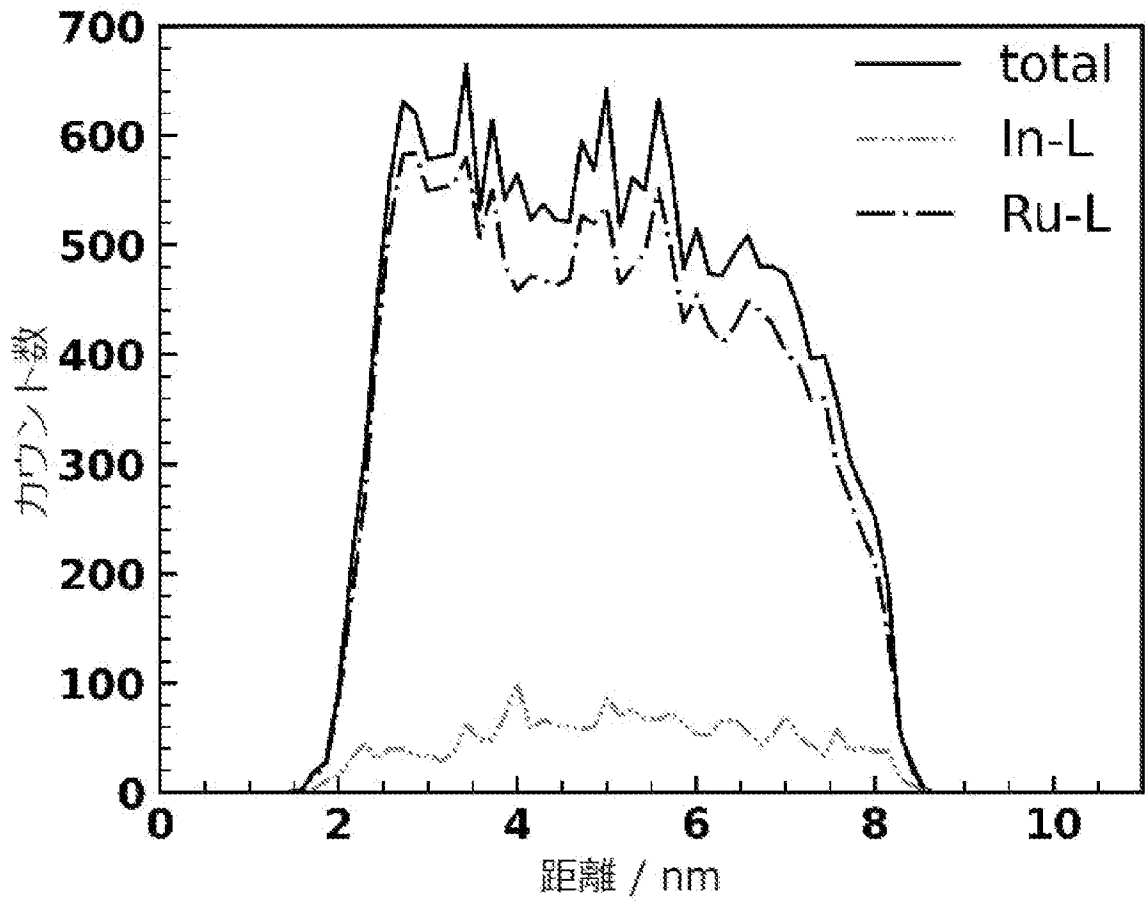

1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
組成
0
2
4
6
8
距離 / nm
In-L
Ru-L

[図10]

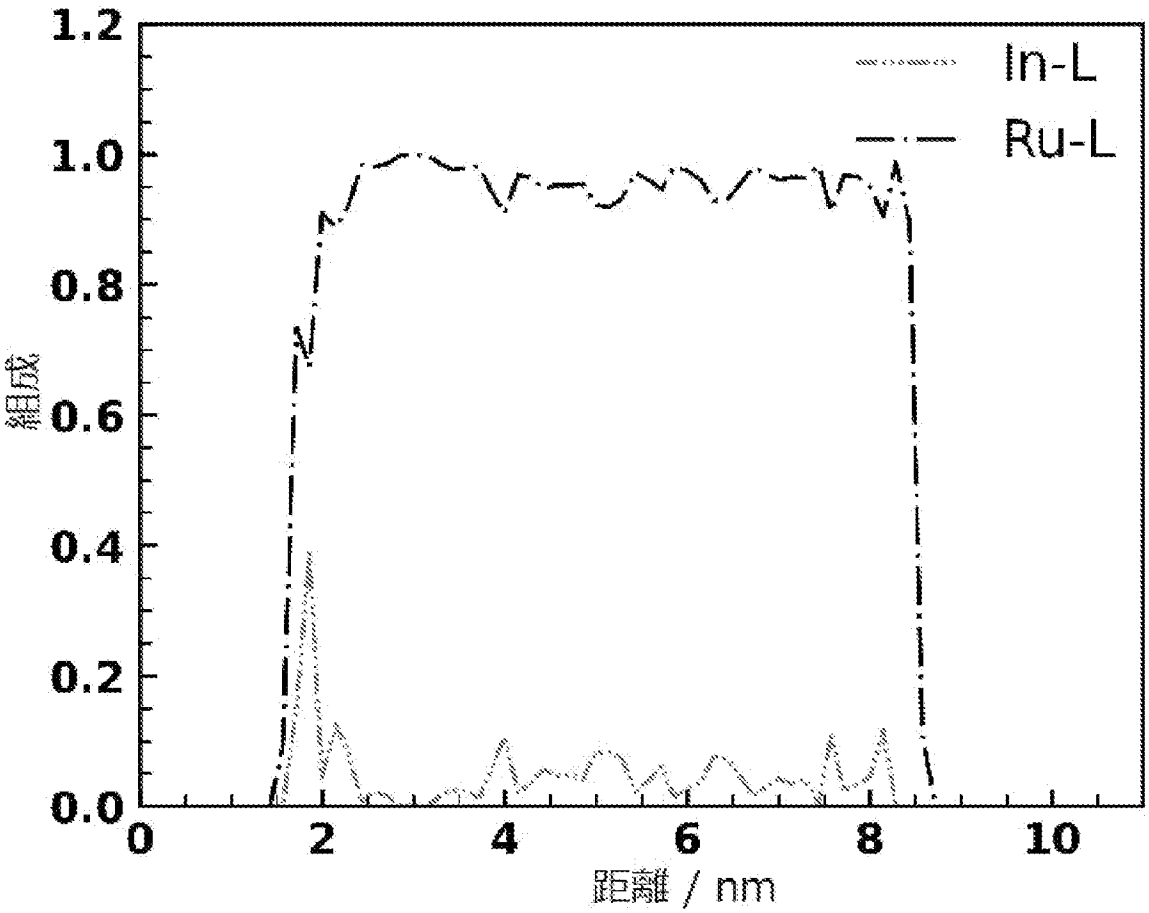


[図11]

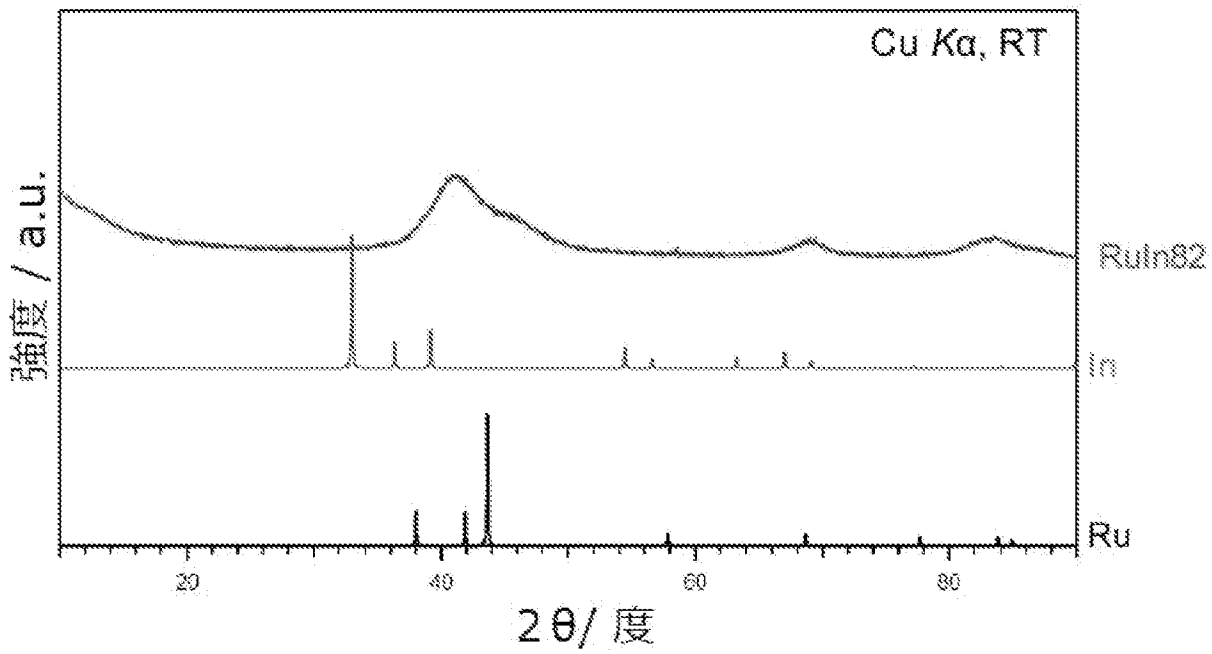
(A)


700
600
500
400
300
200
100
0
カウント数
0
2
4
6
8
10
距離 / nm
total
In-L
Ru-L

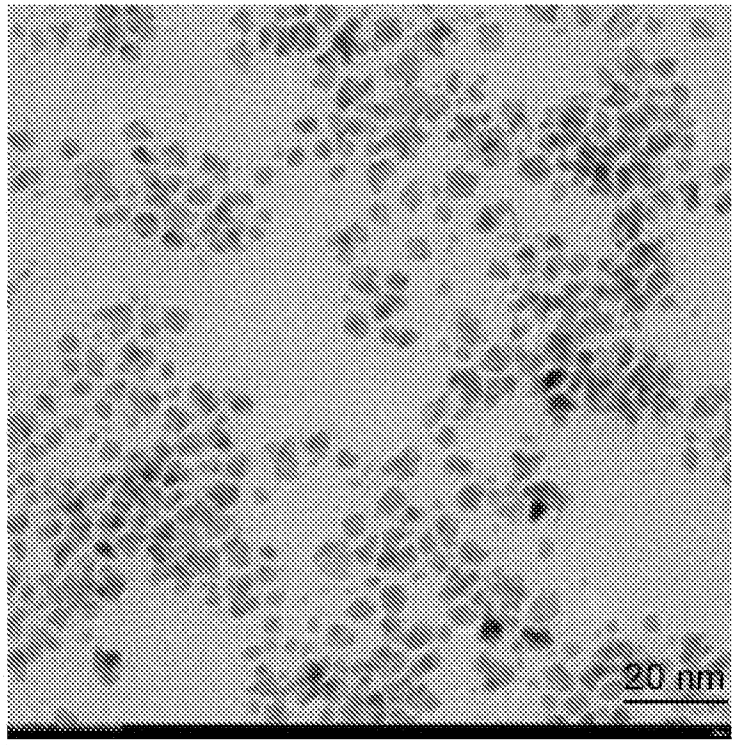
(B)


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
組成
0
2
4
6
8
10
距離 / nm
In-L
Ru-L

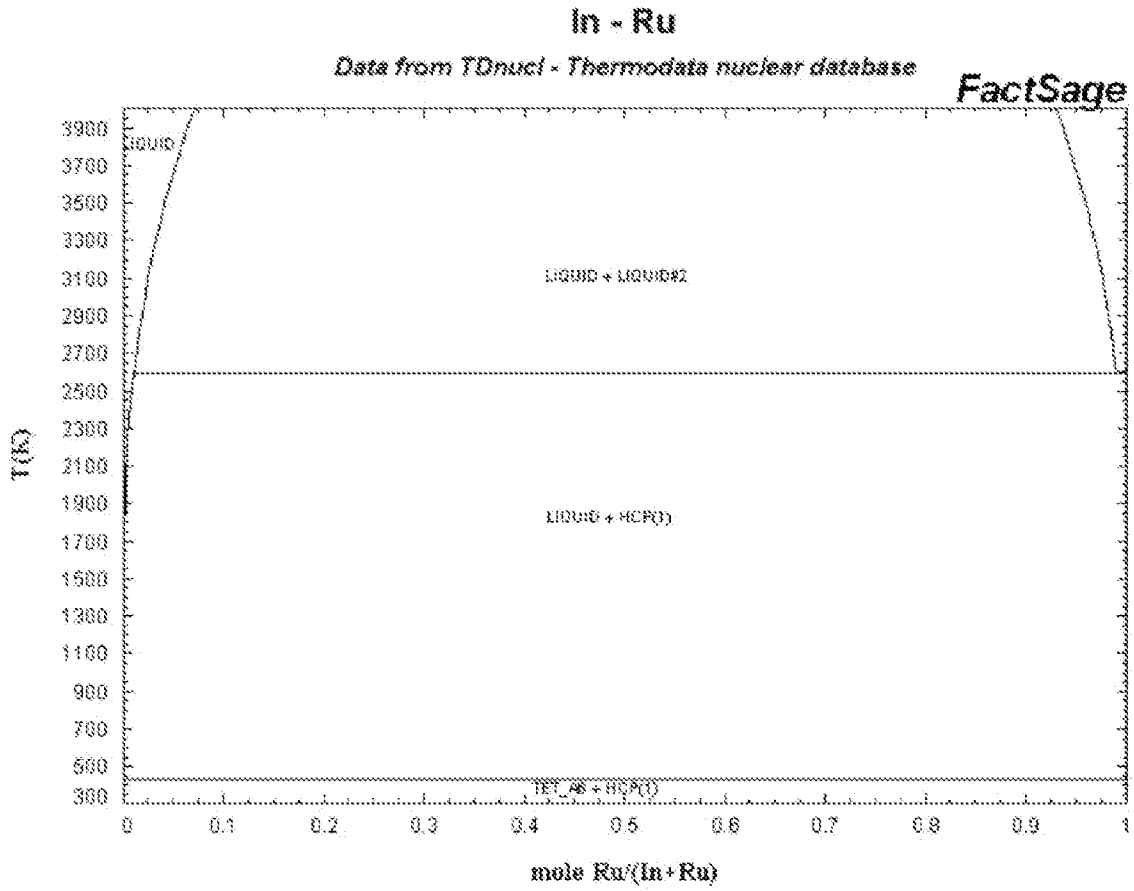
[図12]



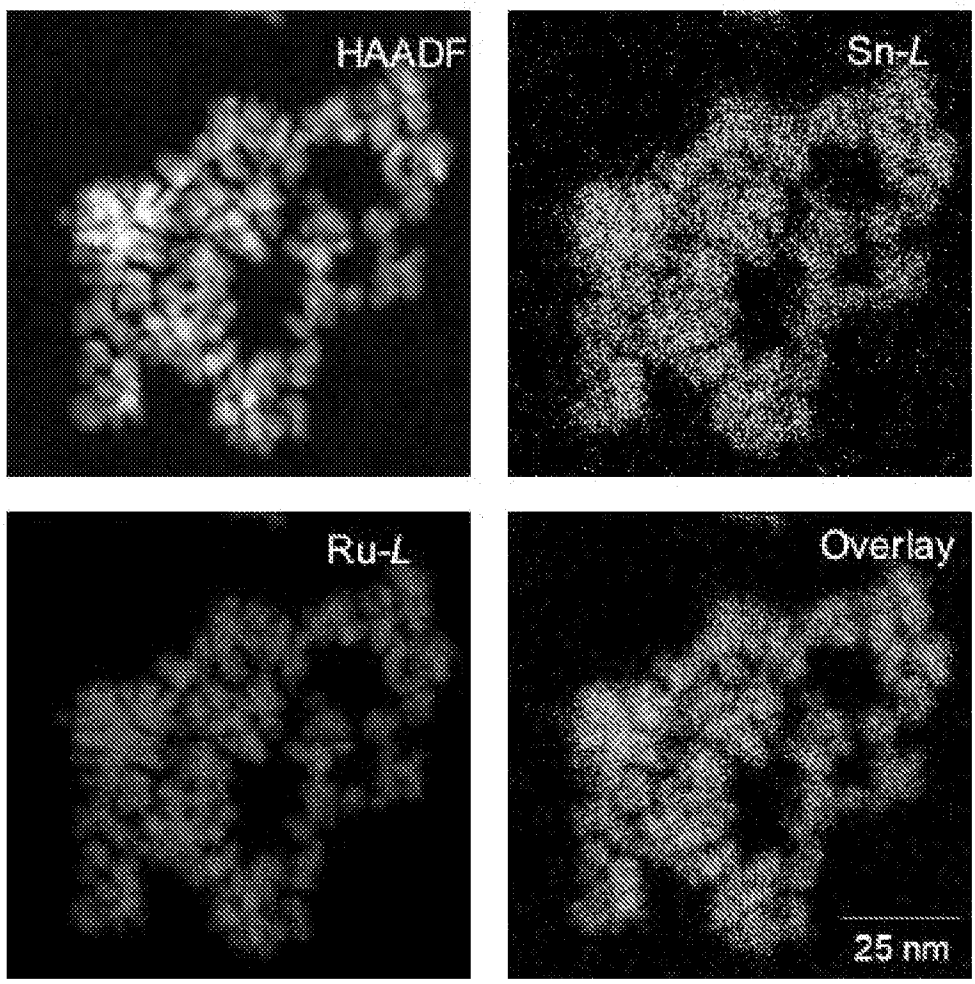

[図13]



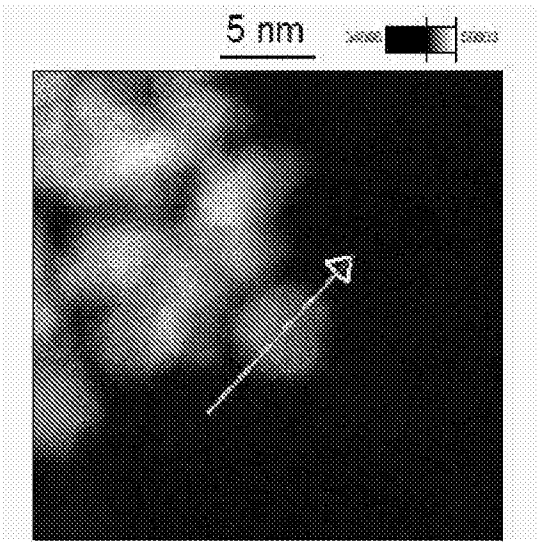
[図14]


In - Ru
Data from TDnucl - Thermodata nuclear database
FactSage
LIQUID
LIQUID + LIQUID#2
LIQUID + HCP(1)
BET_A5 + HCP(1)
T(K)
3900
3700
3500
3300
3100
2900
2700
2500
2300
2100
1900
1700
1500
1300
1100
900
700
500
300
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
mole Ru/(In+Ru)

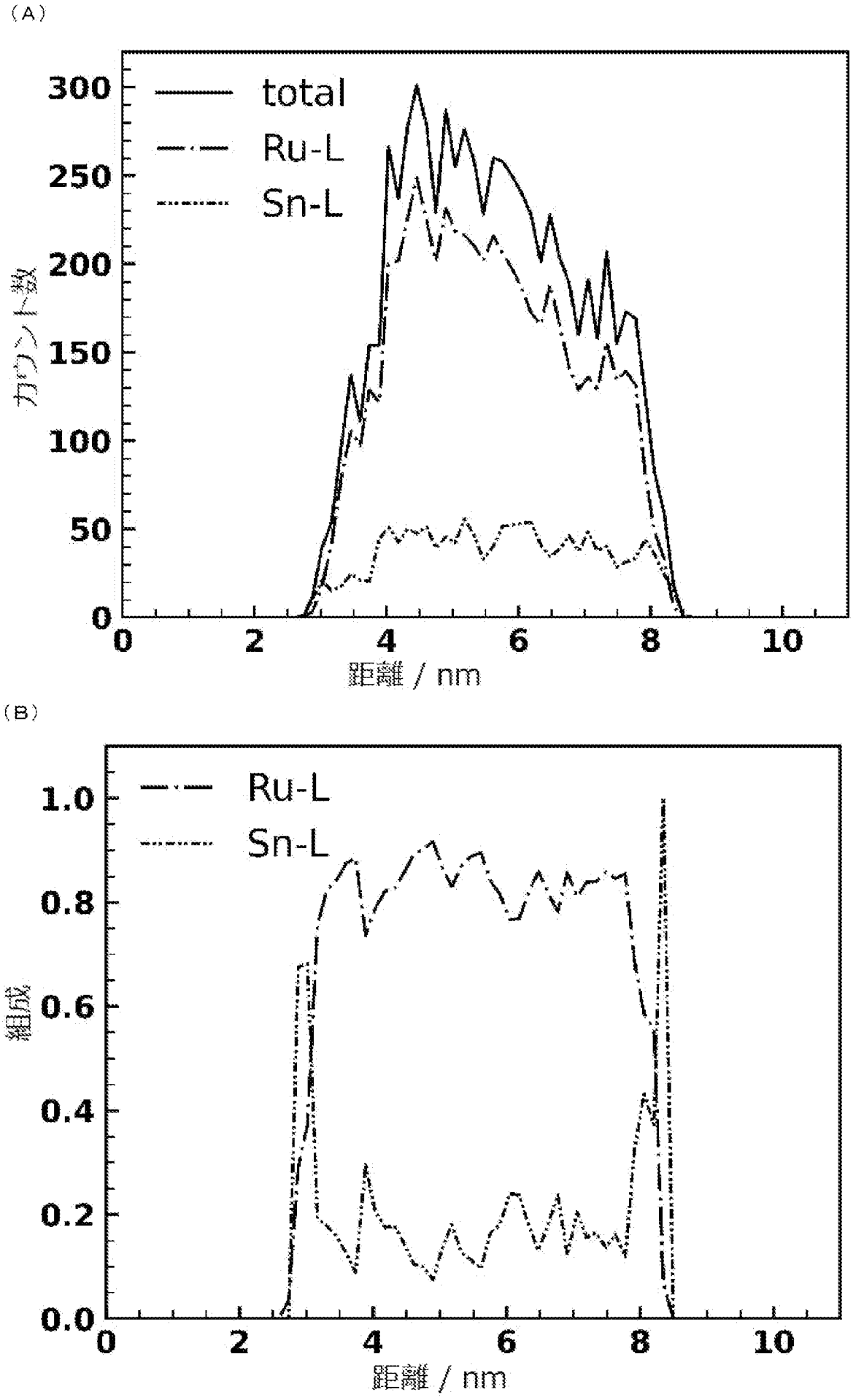
[図15]



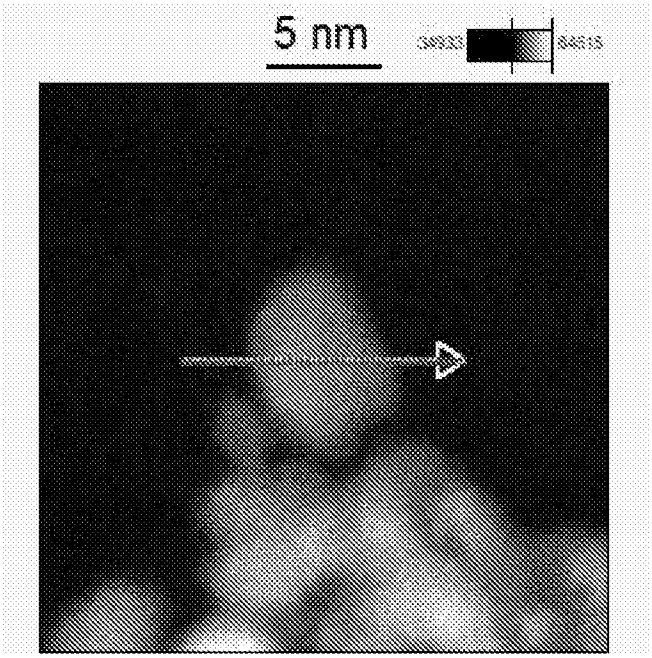

[図16]



[図17]

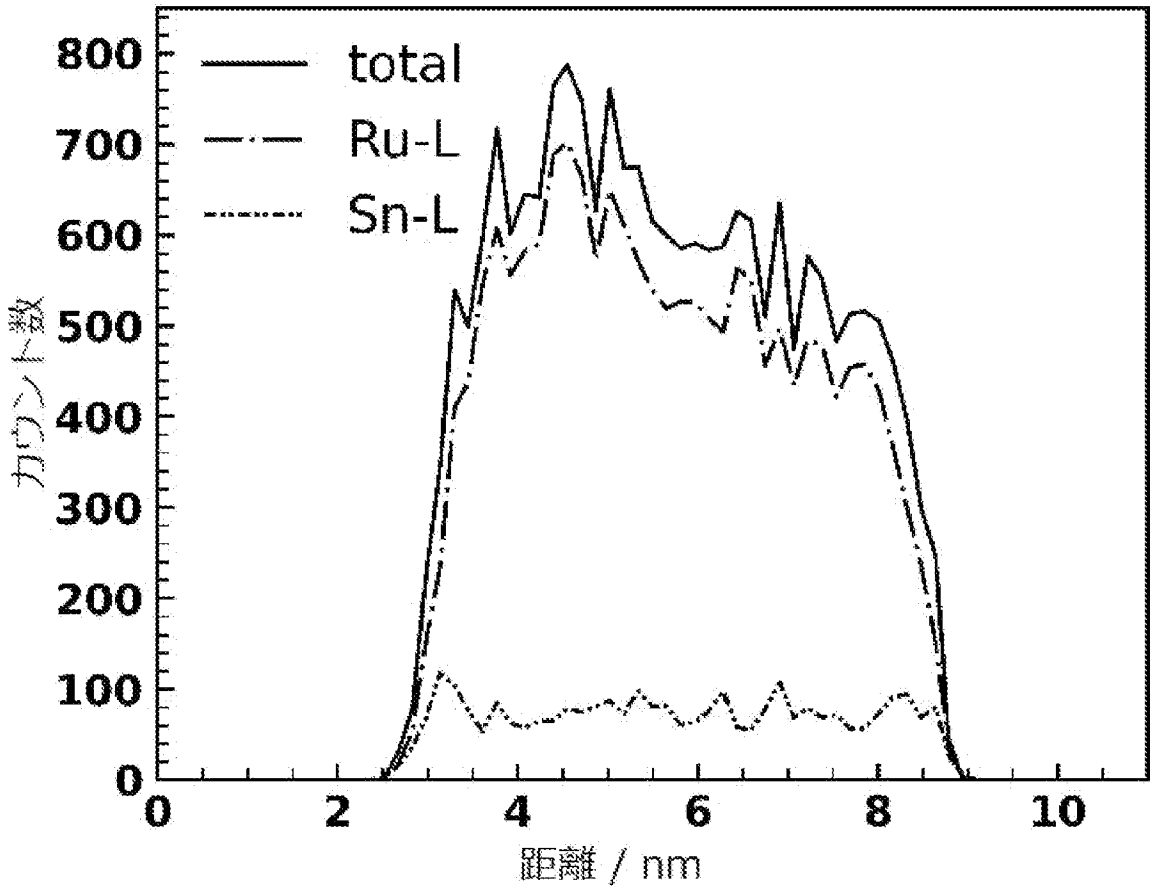

（A）
total
Ru-L
Sn-L
カウント数
300
250
200
150
100
50
0
0
2
4
6
8
10
距離 / nm
（B）
Ru-L
Sn-L
組成
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
2
4
6
8
10
距離 / nm

[図18]

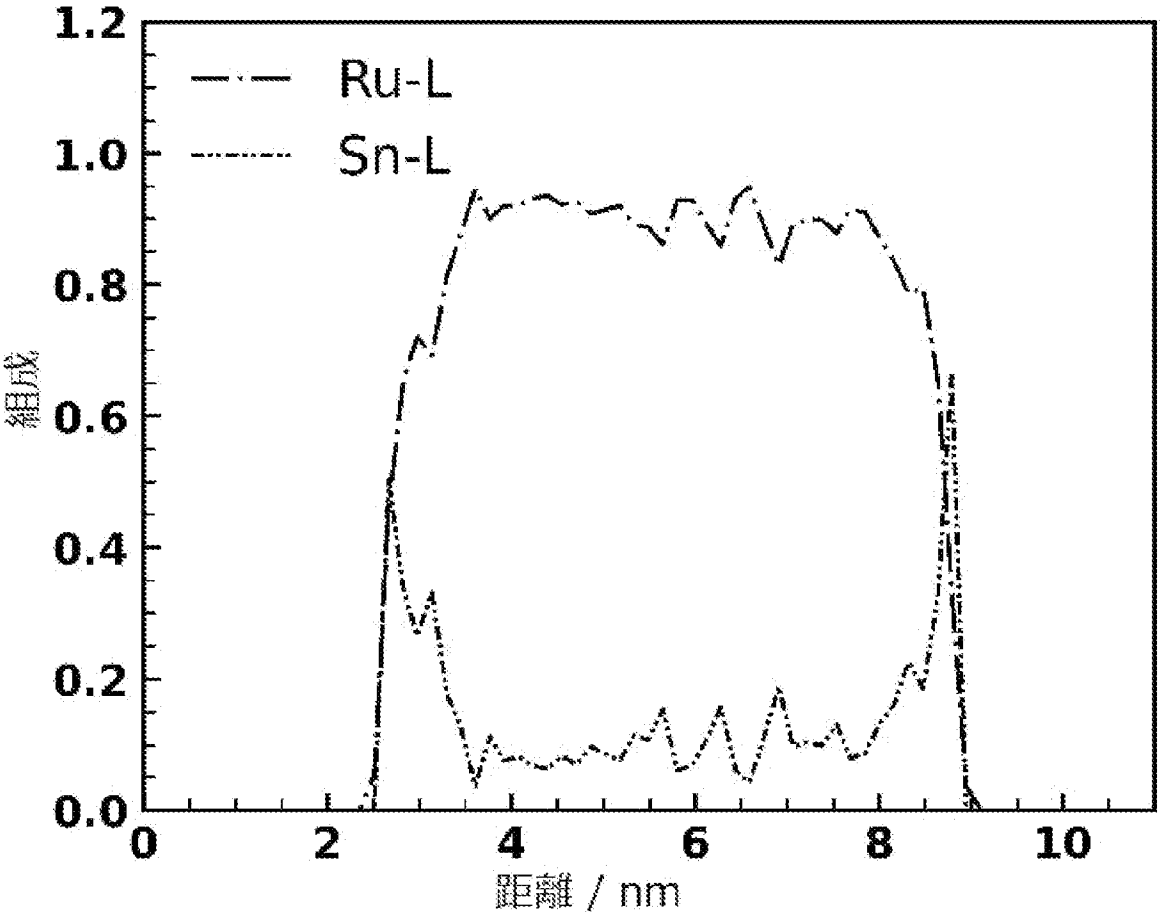


[図19]

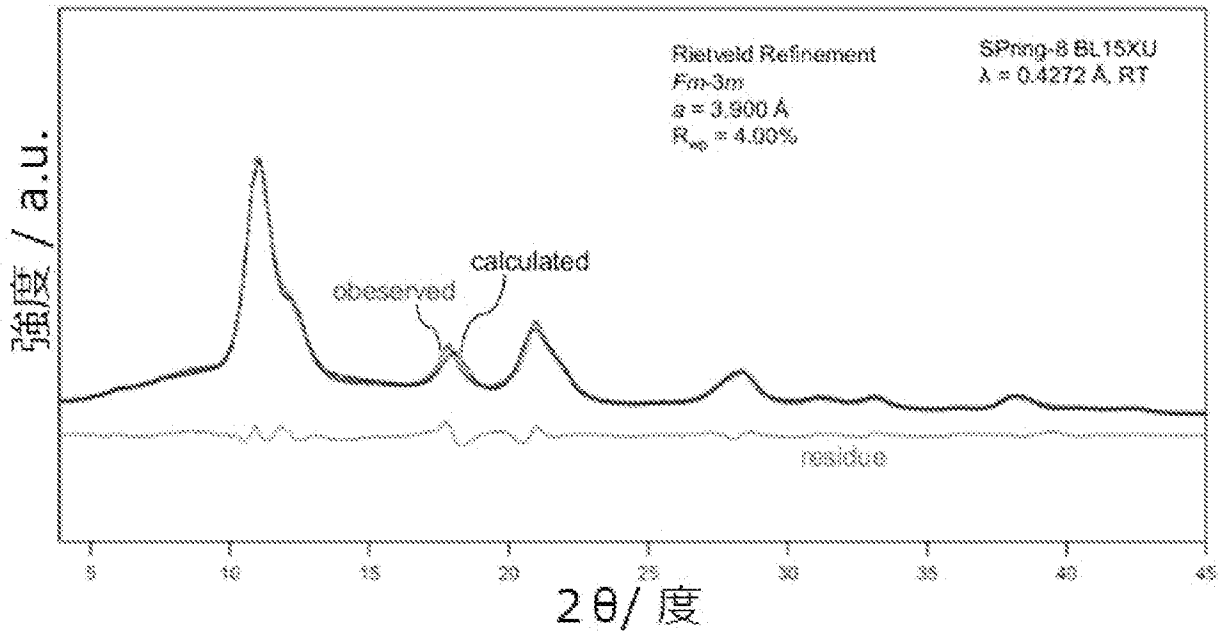
（A）


total
Ru-L
Sn-L
カウント数
距離 / nm
0
100
200
300
400
500
600
700
800
0
2
4
6
8
10

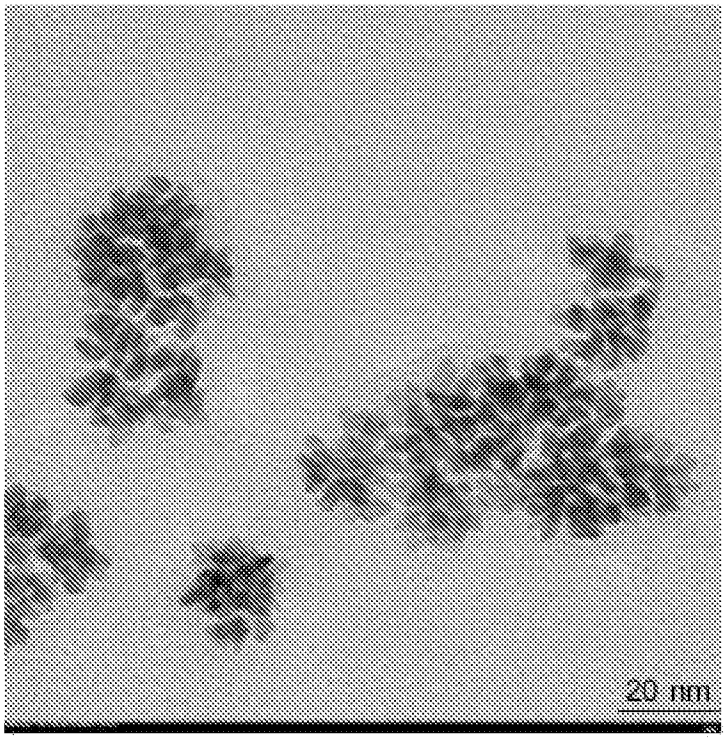
（B）


Ru-L
Sn-L
組成
距離 / nm
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
0
2
4
6
8
10

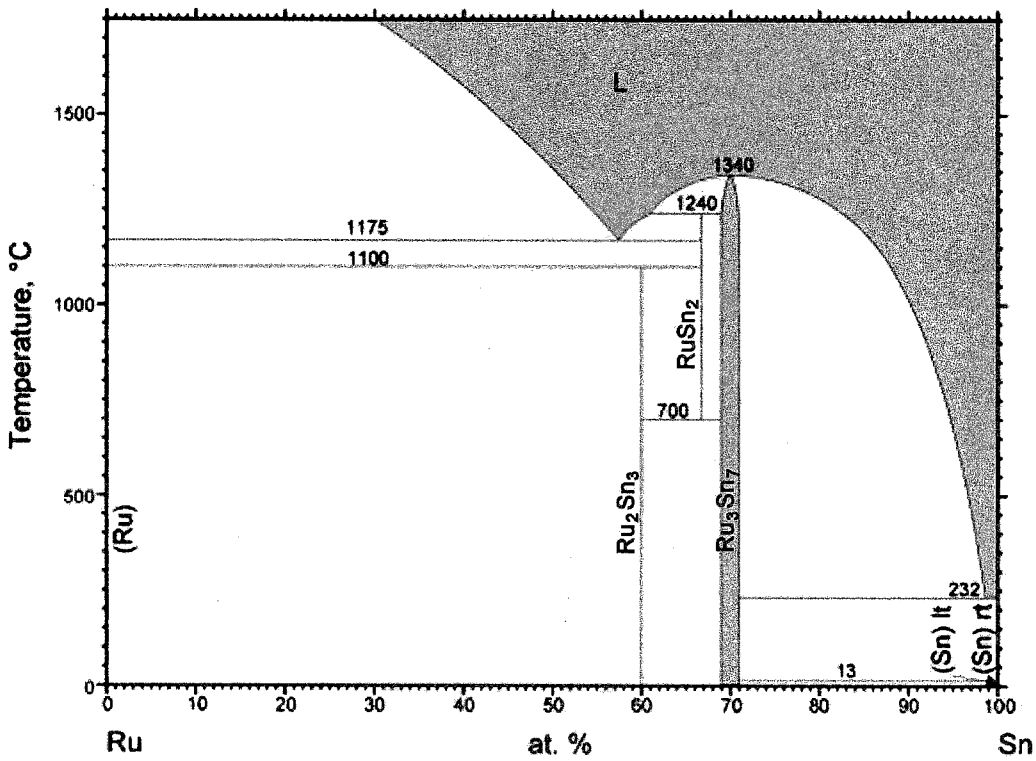
[図20]


Rietveld Refinement
Fm-3m
a = 3.900 Å
$R_{wp}$ = 4.00%
SPring-8 BL15XU
λ = 0.4272 Å, RT
強度 / a.u.
observed
calculated
residue
5
10
15
20
25
30
35
40
45
2θ/ 度

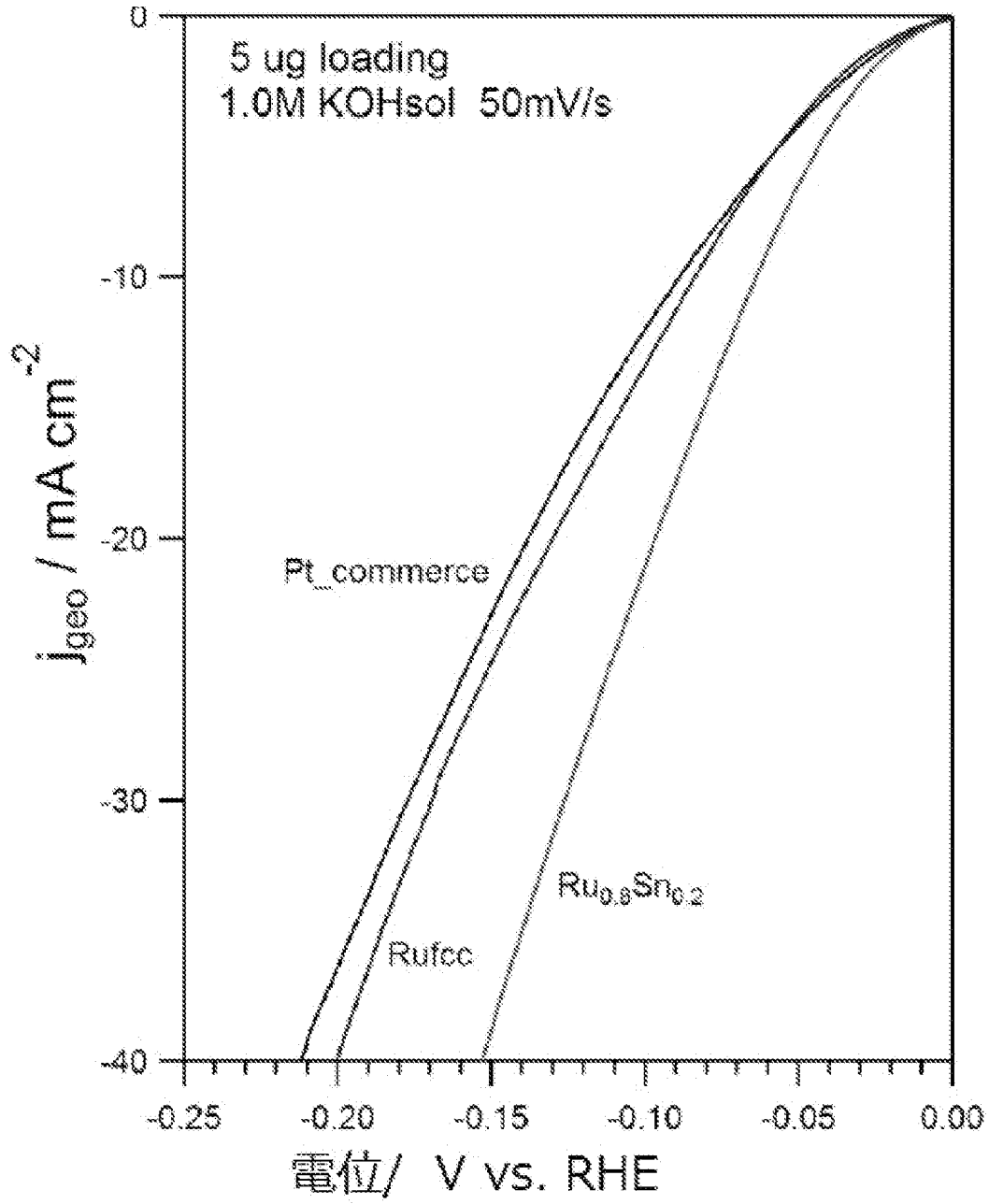
[図21]


20 nm

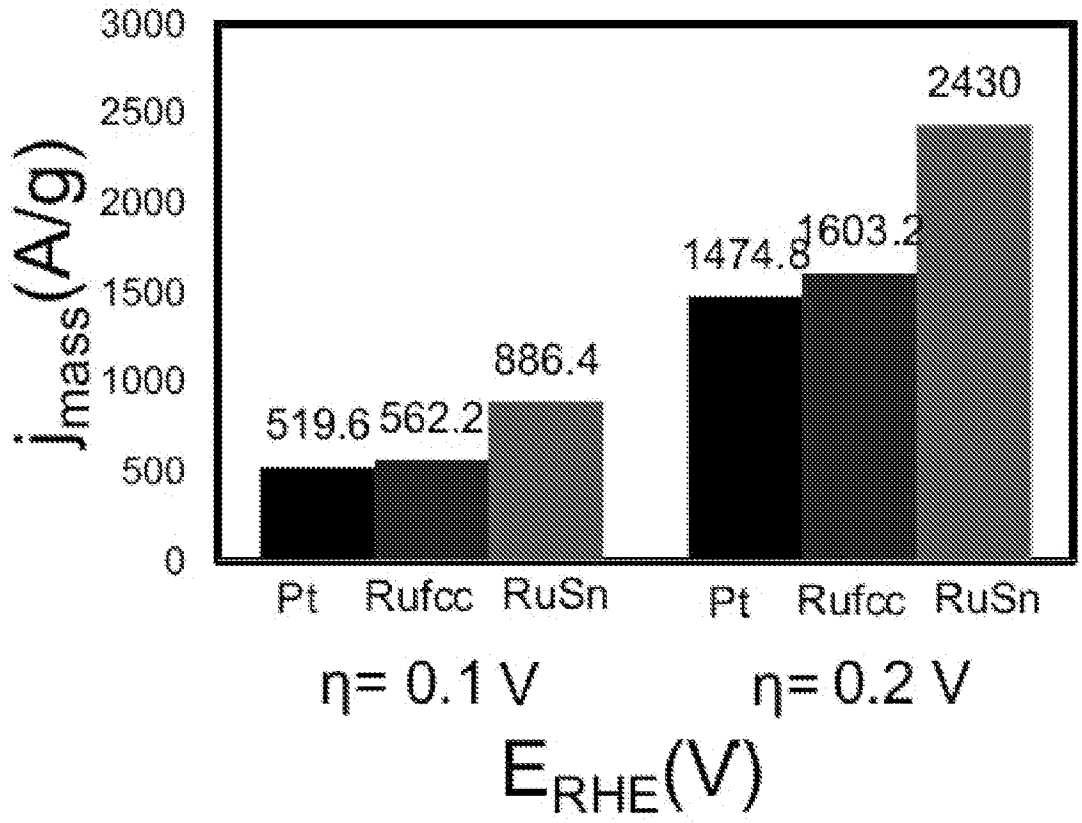
[図 22]


L
1340
1240
1175
1100
700
RuSn2
Ru2Sn3
Ru3Sn7
(Ru)
232
(Sn) lt
(Sn) rt
13
Temperature, °C
1500
1000
500
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Ru
at. %
Sn

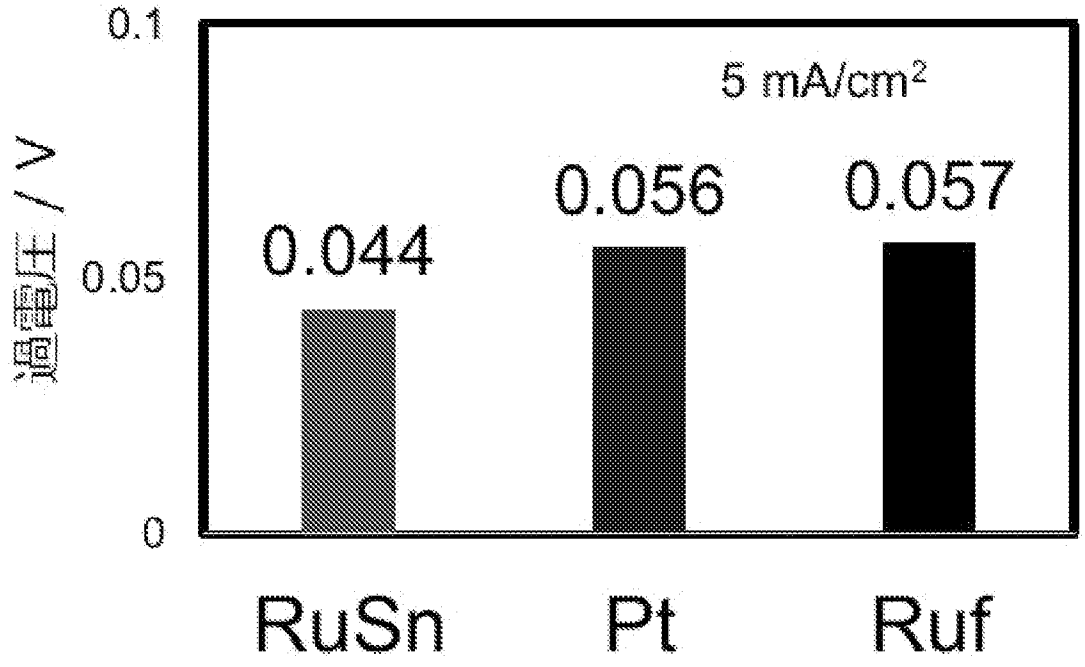
[図23]


5 ug loading
1.0M KOHsol 50mV/s
Pt_commerce
Rufcc
Ru0.8Sn0.2
jgeo / mA cm-2
電位/ V vs. RHE
0
-10
-20
-30
-40
-0.25
-0.20
-0.15
-0.10
-0.05
0.00

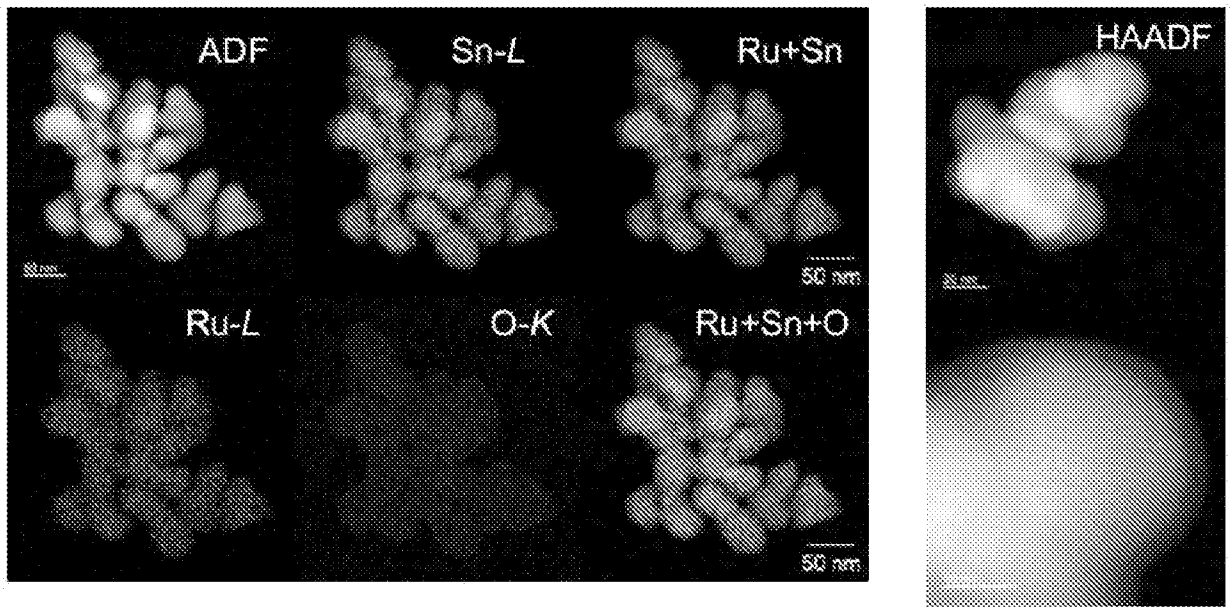
[図24]


3000
2500
2000
1500
1000
500
0
$j_{mass}$(A/g)
519.6
562.2
886.4
1474.8
1603.2
2430
Pt
Rufcc
RuSn
Pt
Rufcc
RuSn
η= 0.1 V
η= 0.2 V
$E_{RHE}$(V)

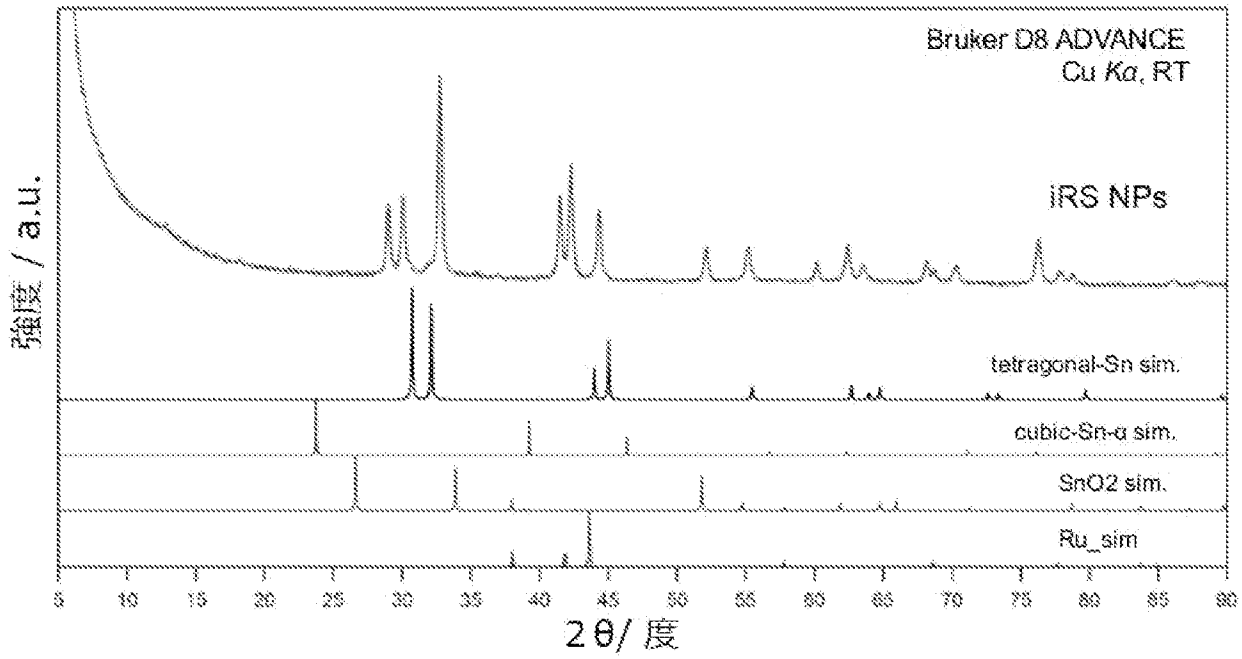
[図25]


0.1
0.05
0
過電圧 / V
5 mA/cm²
0.044
0.056
0.057
RuSn
Pt
Ruf

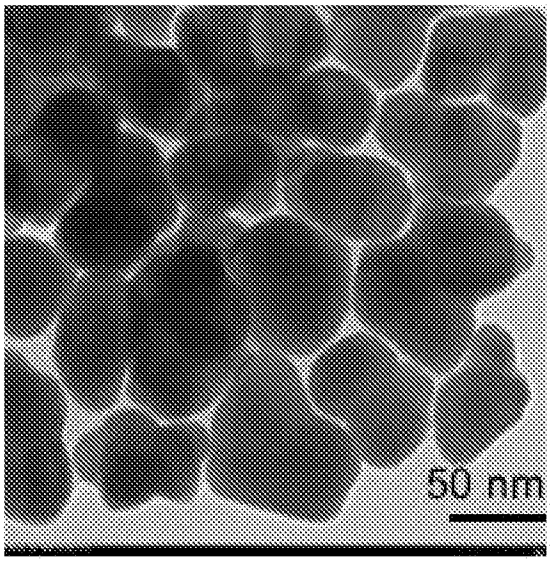
[図26]


ADF
Sn-L
Ru+Sn
Ru-L
O-K
Ru+Sn+O
50 nm
50 nm
HAADF

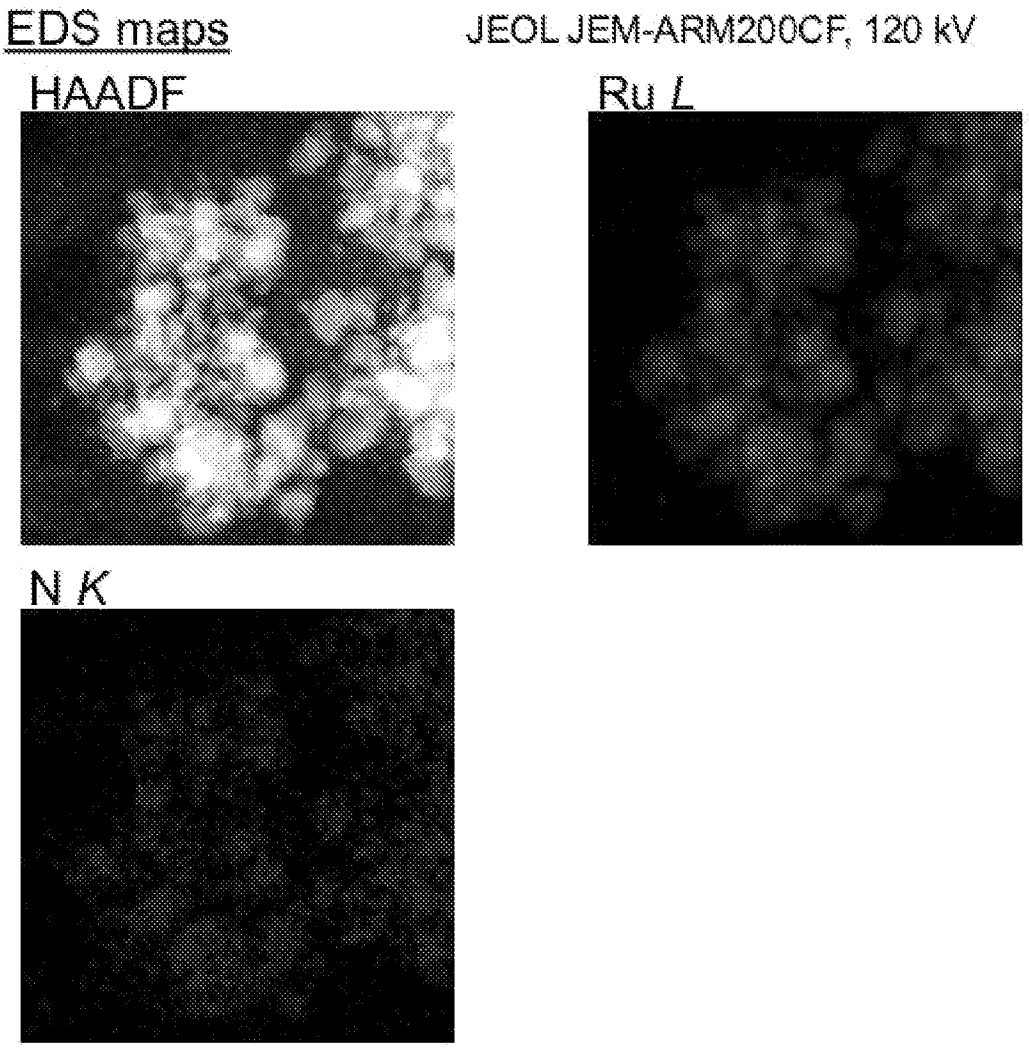
[図27]


Bruker D8 ADVANCE
Cu Ka, RT
iRS NPs
tetragonal-Sn sim.
cubic-Sn-α sim.
SnO2 sim.
Ru_sim
強度 / a.u.
2θ/ 度

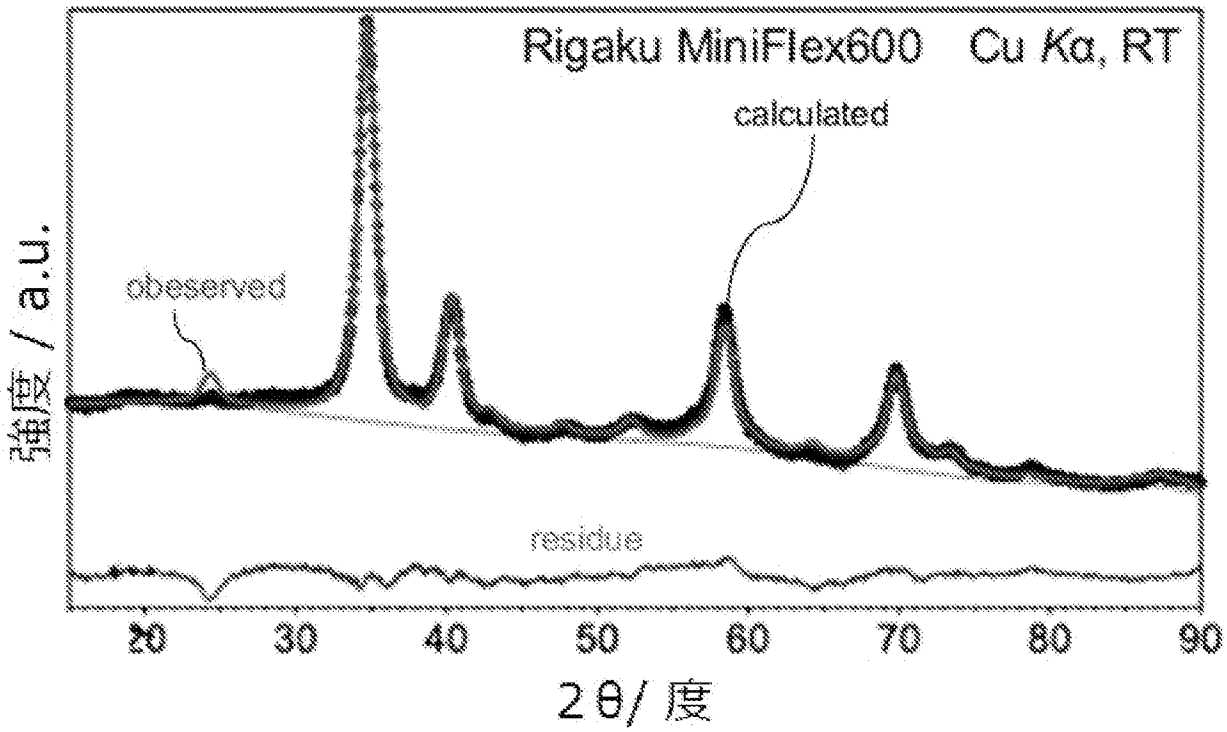
[図28]



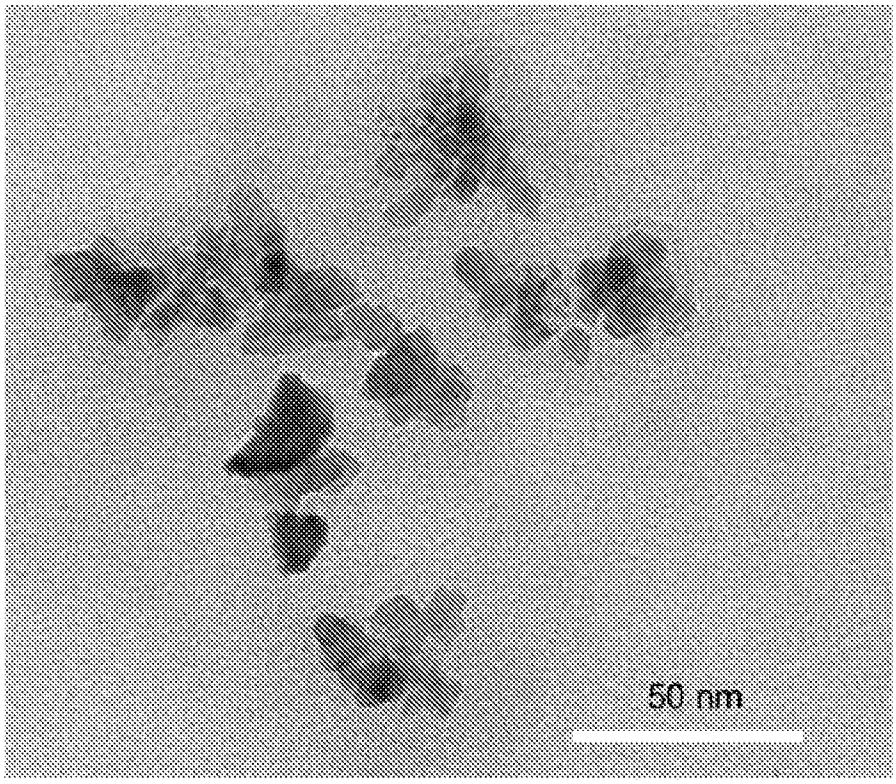

[図29]



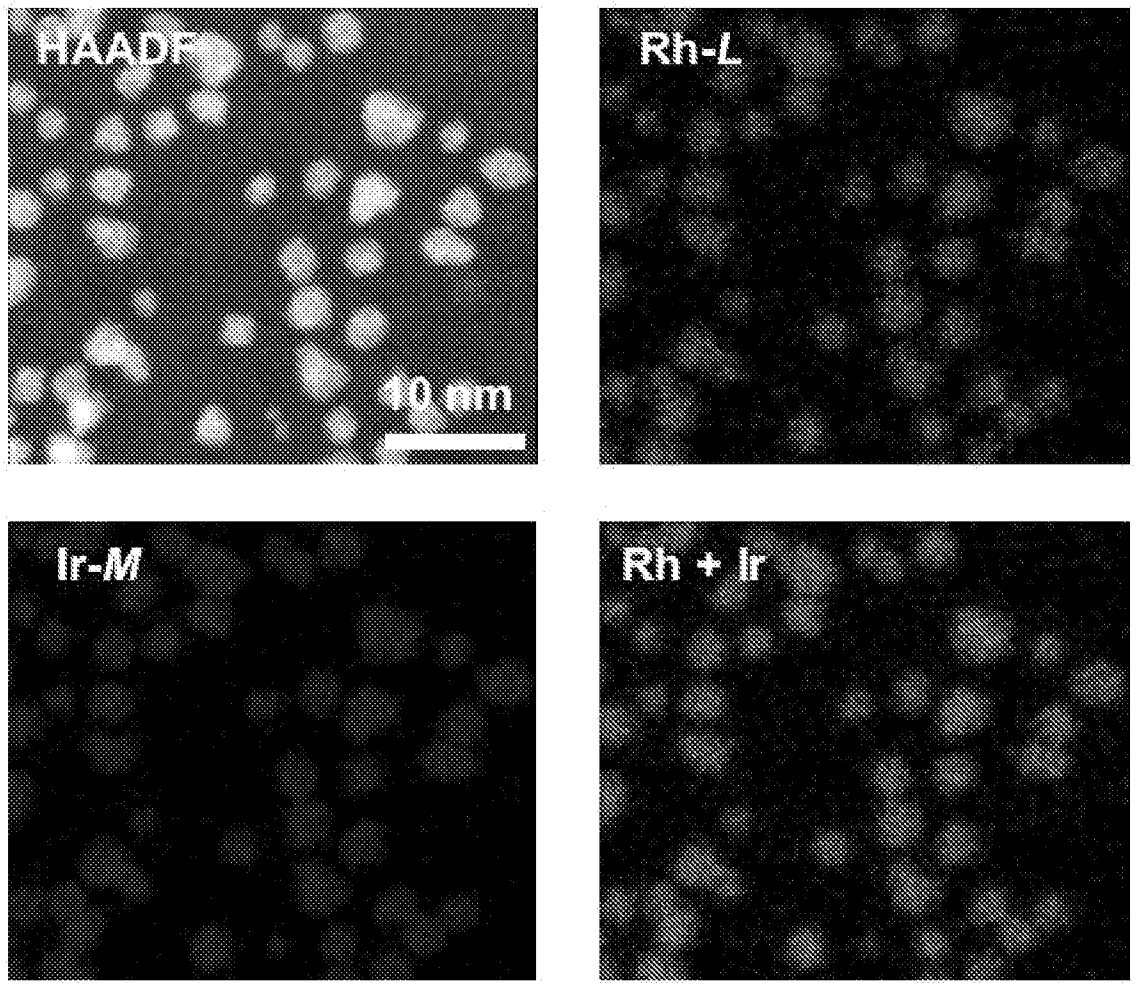
[図30]


Rigaku MiniFlex600 Cu Kα, RT
calculated
obeserved
residue
強度 / a.u.
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ/ 度

[図31]


50 nm

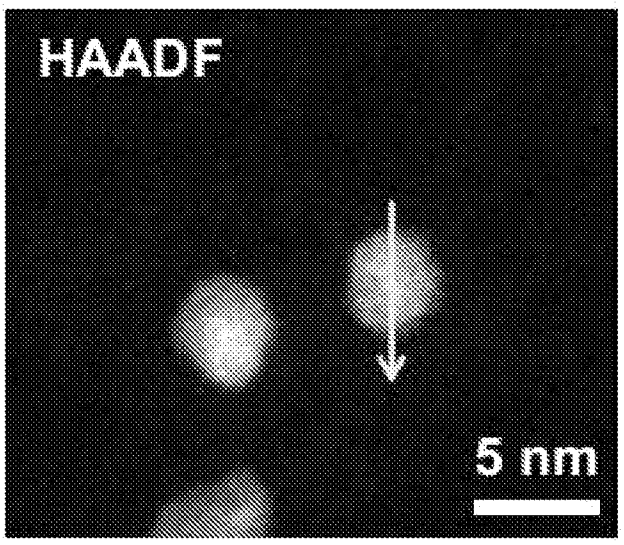
[図32]

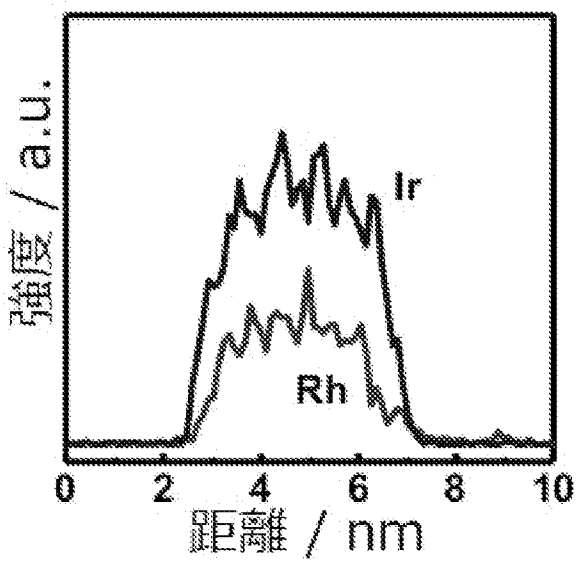



[図33]

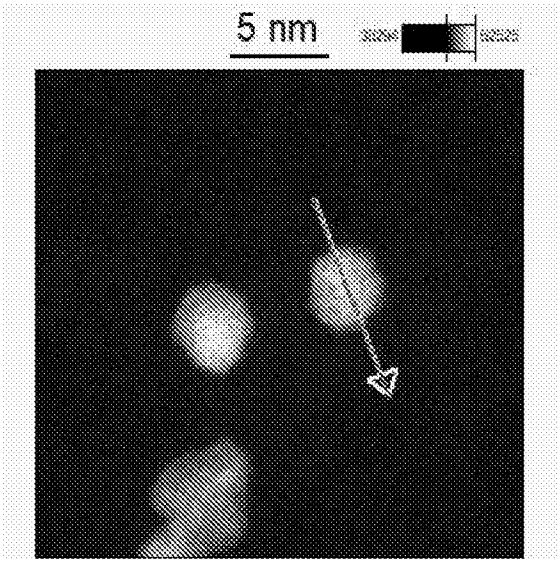
（A）

（B）

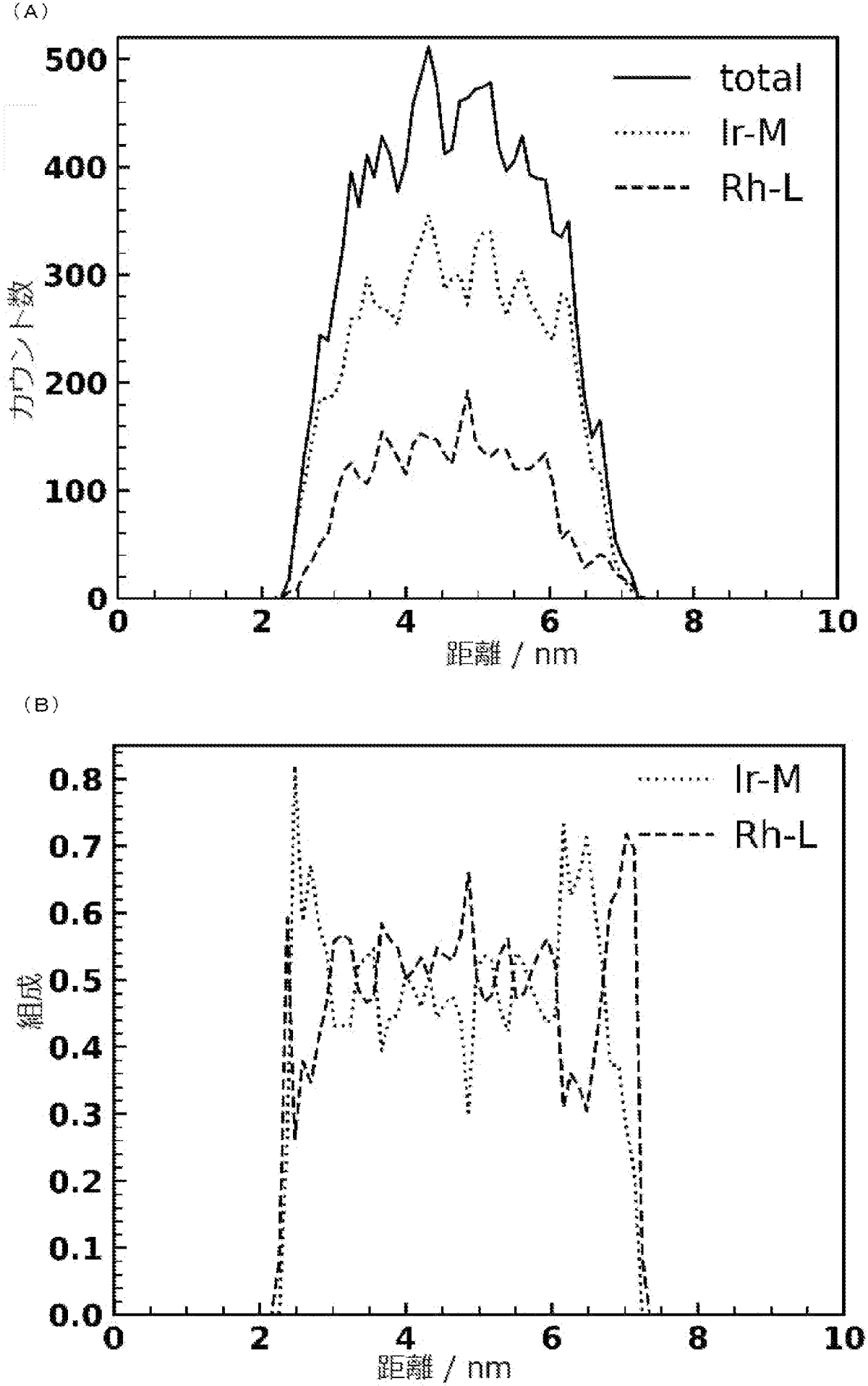


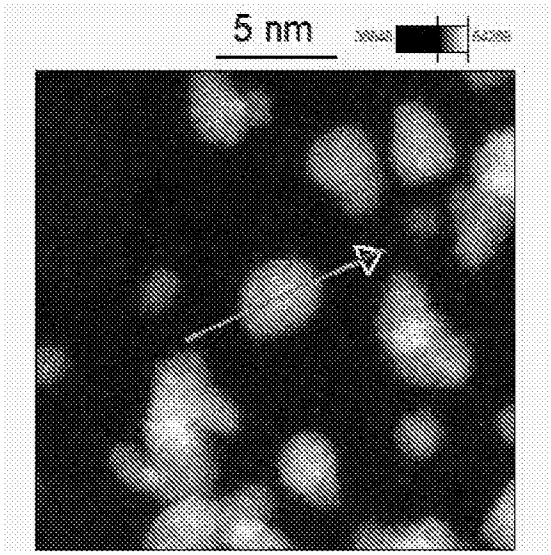
[図34]



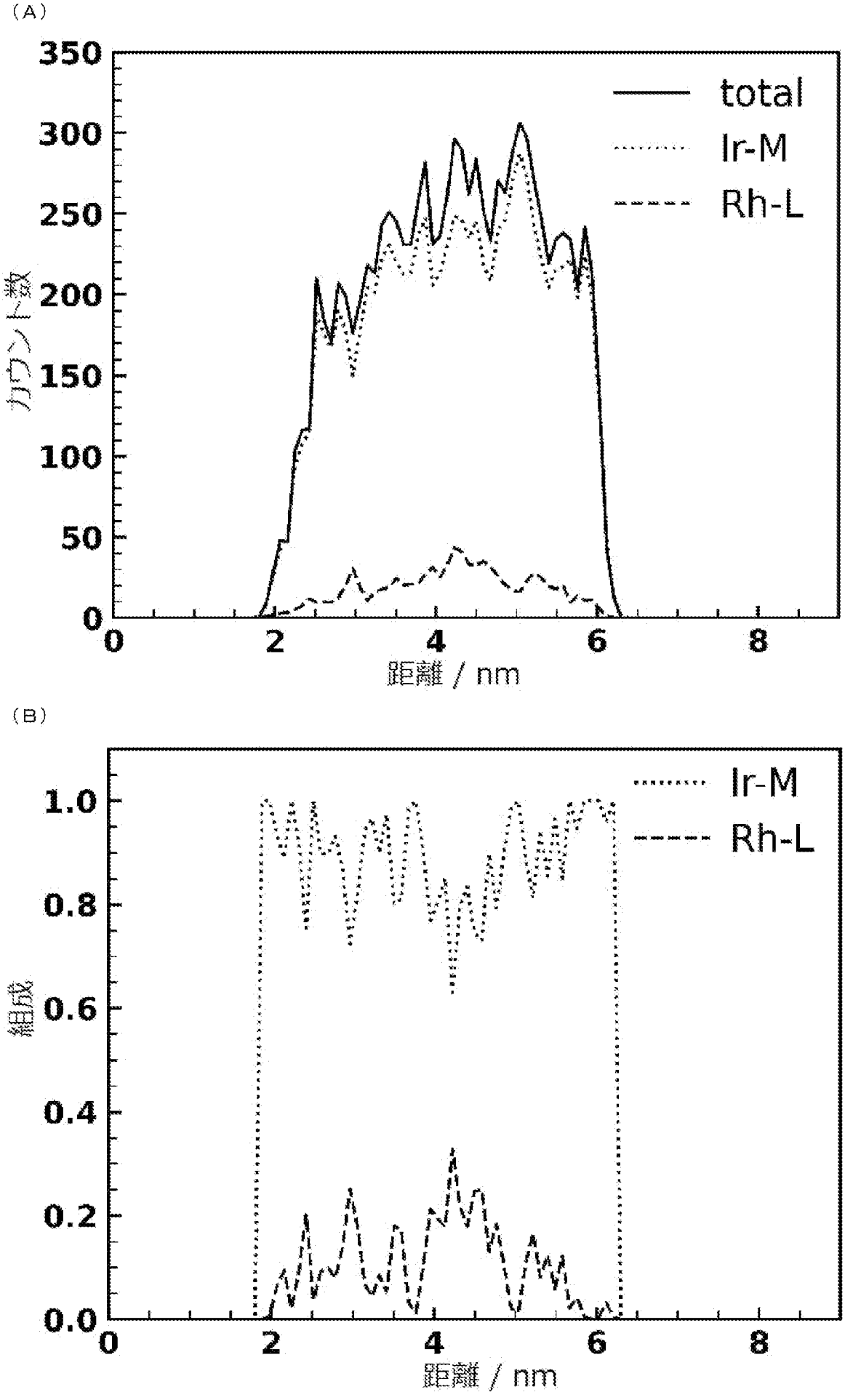
[図35]


（A）
500
400
300
200
100
0
カウント数
total
Ir-M
Rh-L
0
2
4
6
8
10
距離 / nm
（B）
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
組成
Ir-M
Rh-L
0
2
4
6
8
10
距離 / nm

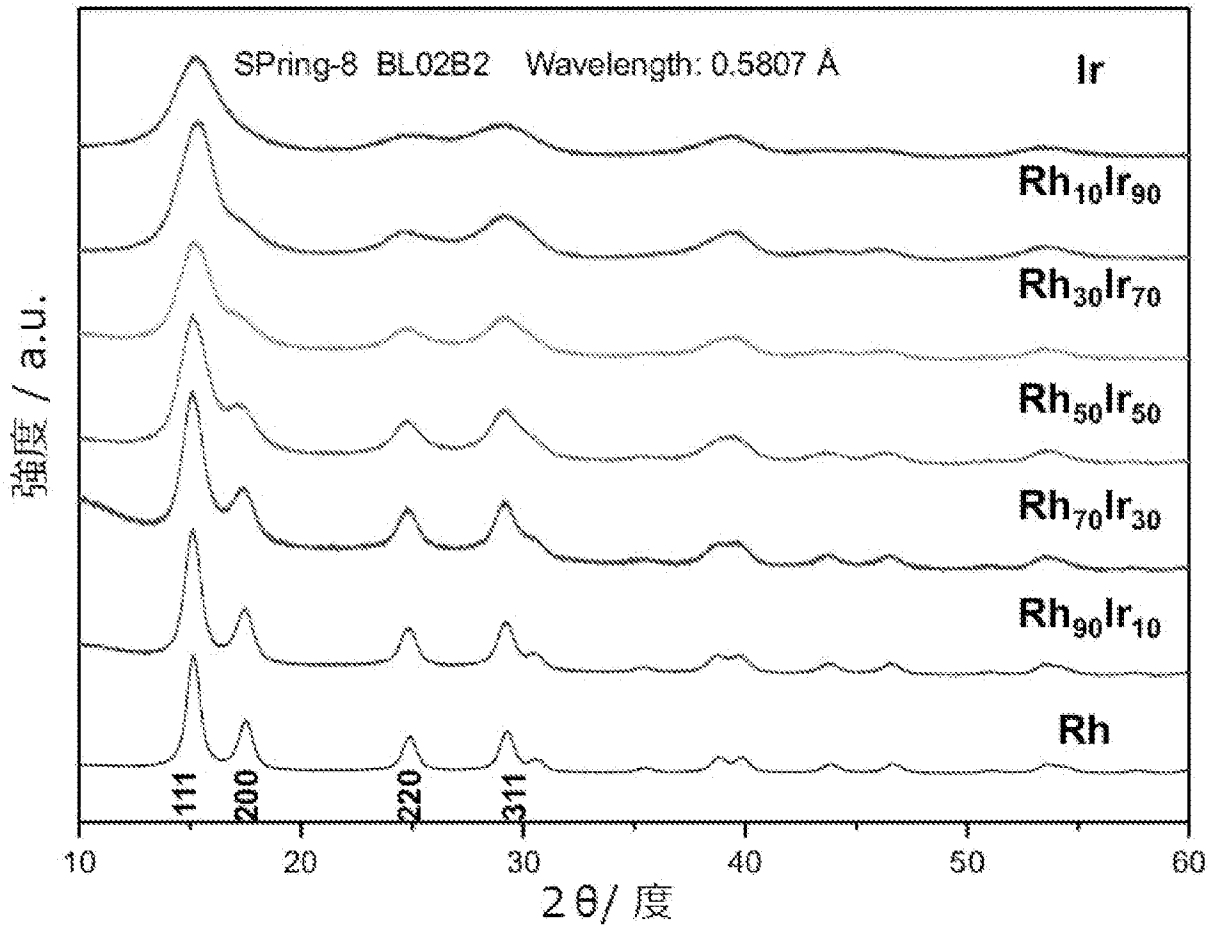
[図36]



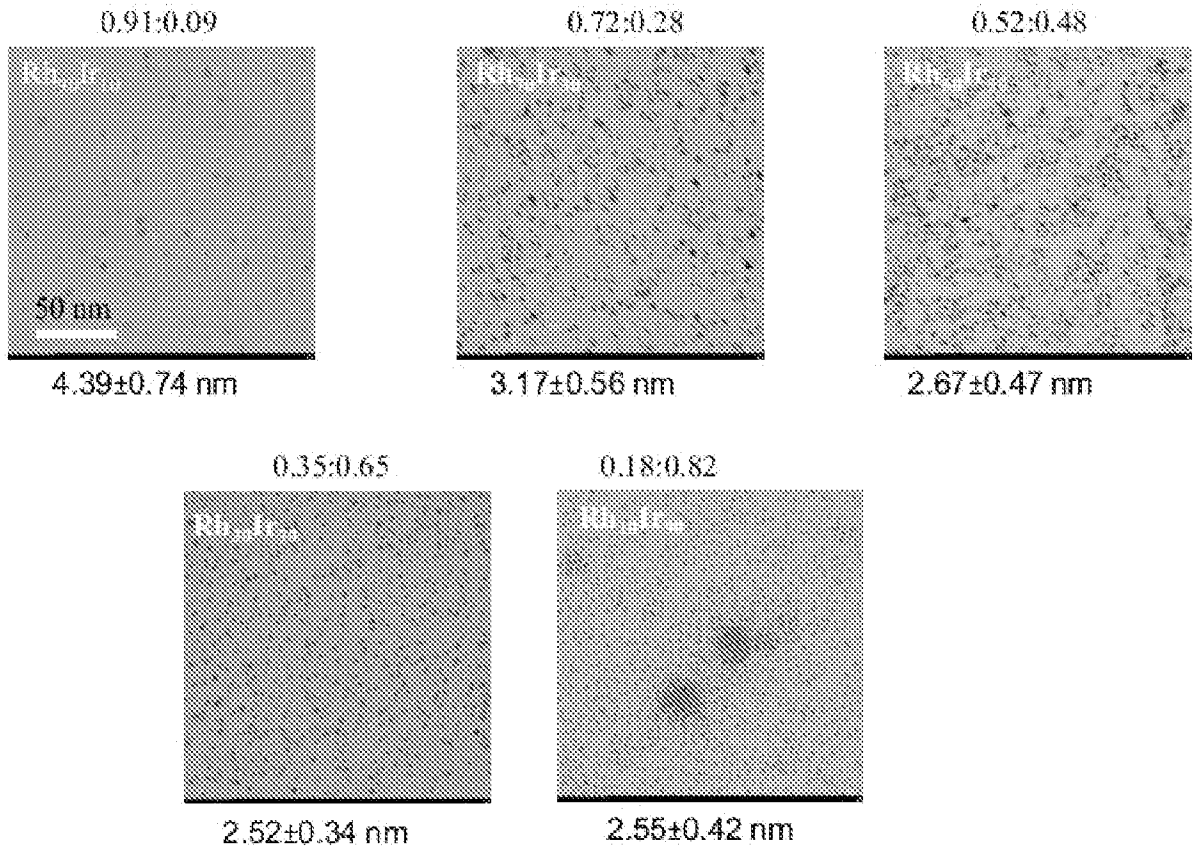
[図37]


（A）
350
300
250
200
150
100
50
0
カウント数
0
2
4
6
8
距離 / nm
total
Ir-M
Rh-L
（B）
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
組成
0
2
4
6
8
距離 / nm
Ir-M
Rh-L

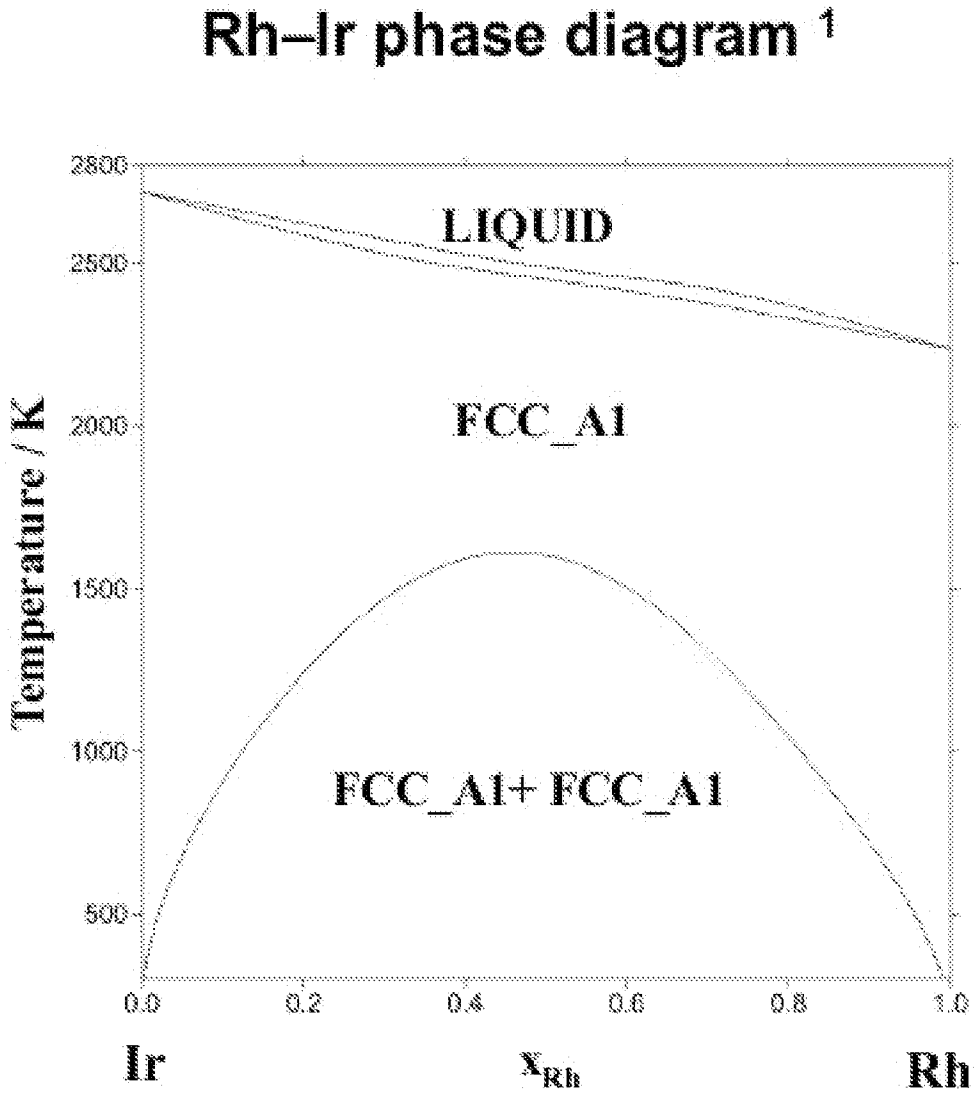
[図38]


SPring-8 BL02B2 Wavelength: 0.5807 Å
Ir
Rh10Ir90
Rh30Ir70
Rh50Ir50
Rh70Ir30
Rh90Ir10
Rh
111
200
220
311
強度 / a.u.
10
20
30
40
50
60
2θ/ 度

[図39]

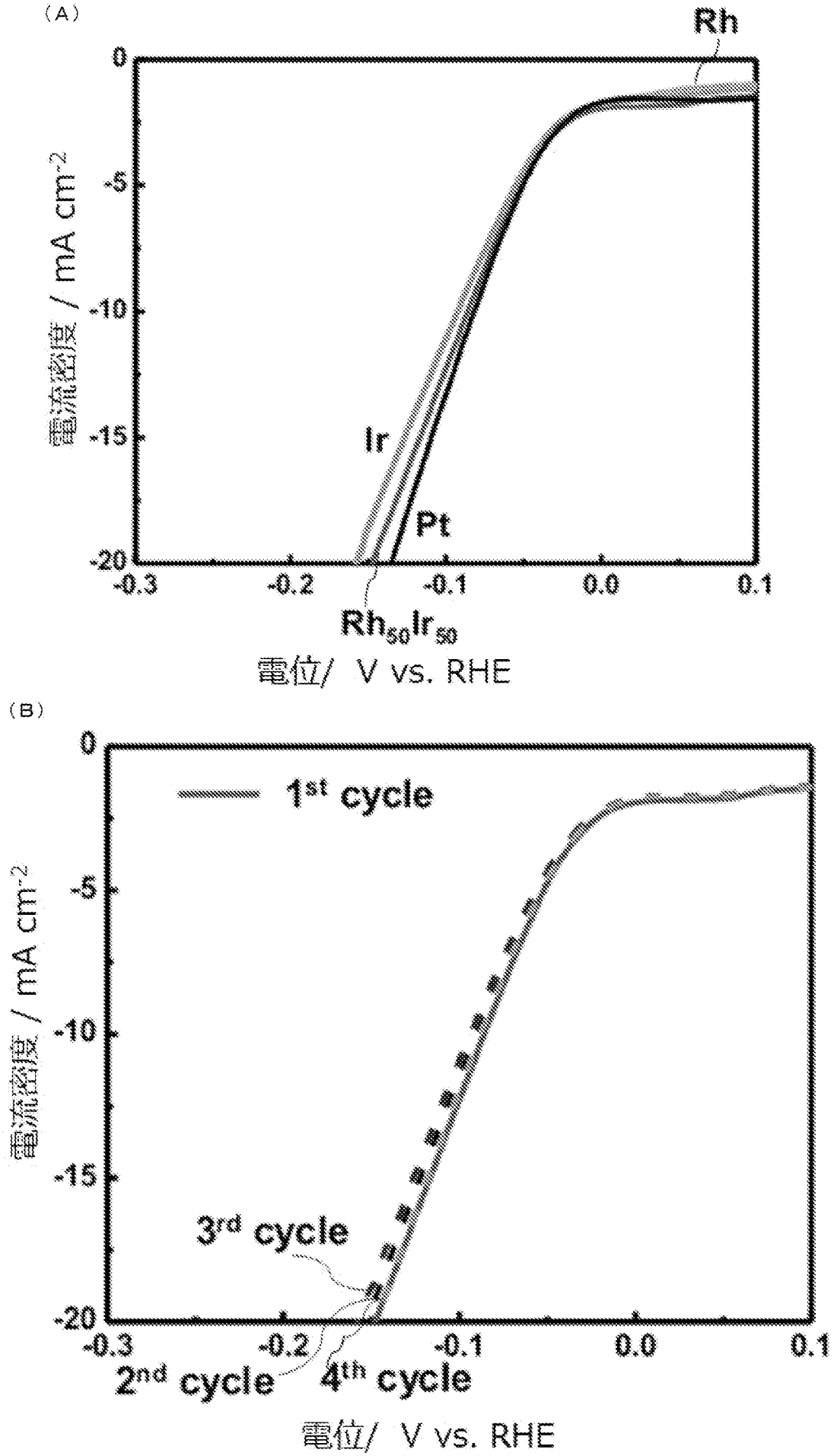

0.91:0.09
50 nm
4.39±0.74 nm
0.72:0.28
3.17±0.56 nm
0.52:0.48
2.67±0.47 nm
0.35:0.65
2.52±0.34 nm
0.18:0.82
2.55±0.42 nm

[図40]

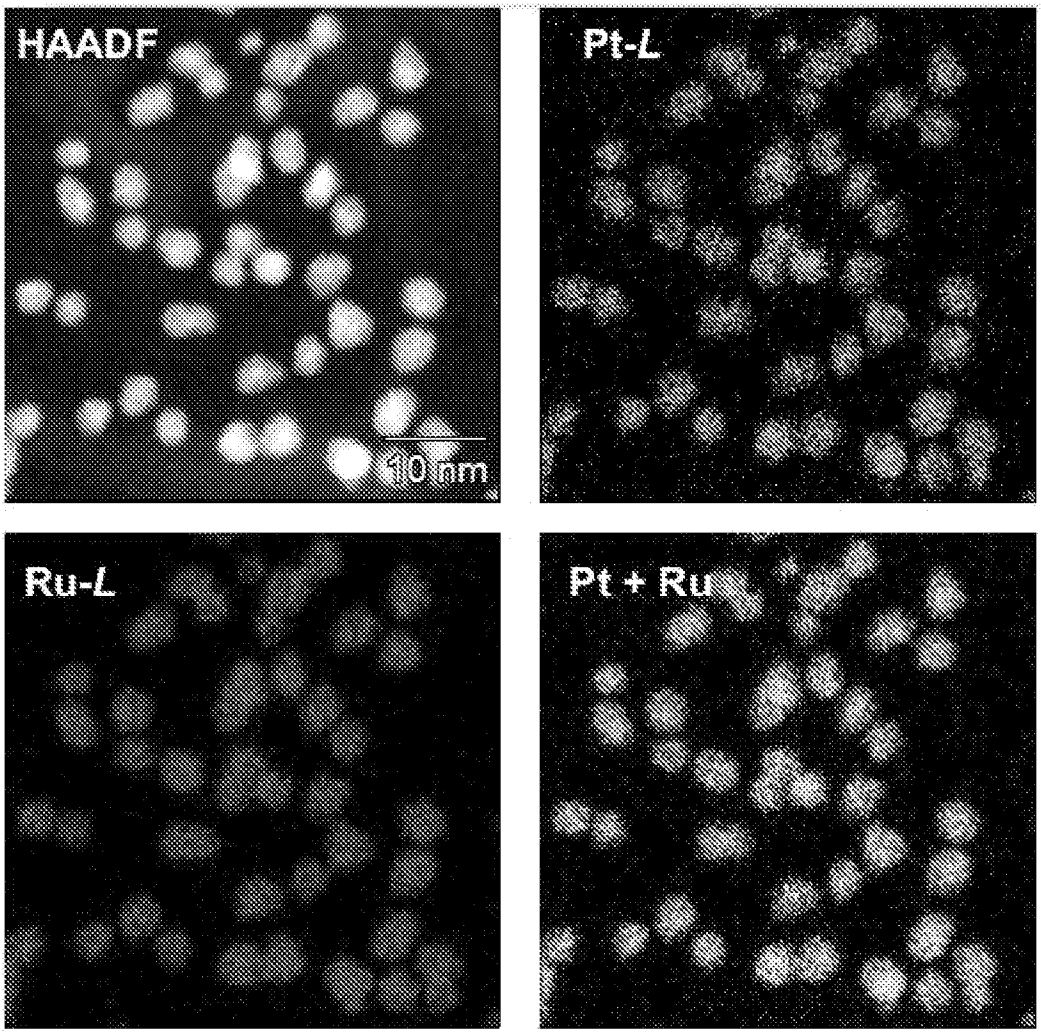



[1] P. E. A. Turchi, *Phy. Rev. B*, 2006, 74, 064202.

[図41]

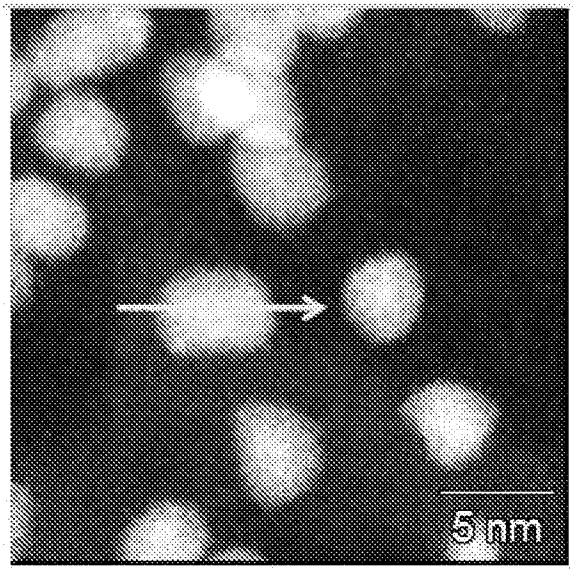

(A)
Rh
Ir
Pt
$Rh_{50}Ir_{50}$
電流密度 / mA cm$^{-2}$
電位/ V vs. RHE
(B)
1st cycle
3rd cycle
2nd cycle
4th cycle
電流密度 / mA cm$^{-2}$
電位/ V vs. RHE

[図42]

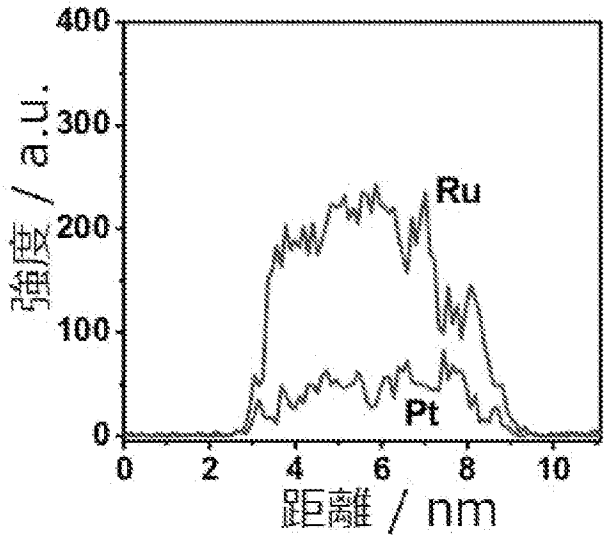

HAADF
10 nm
Pt-L
Ru-L
Pt + Ru

[図43]

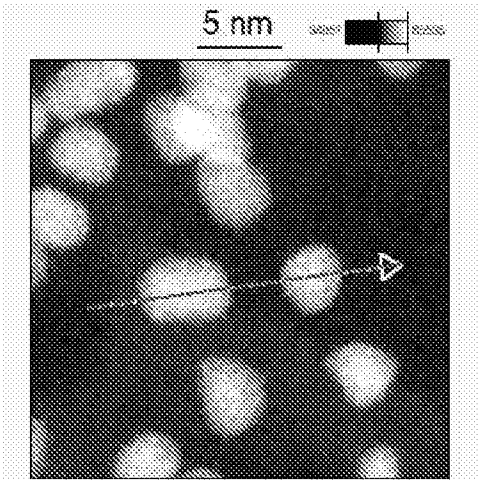
（A）


5 nm

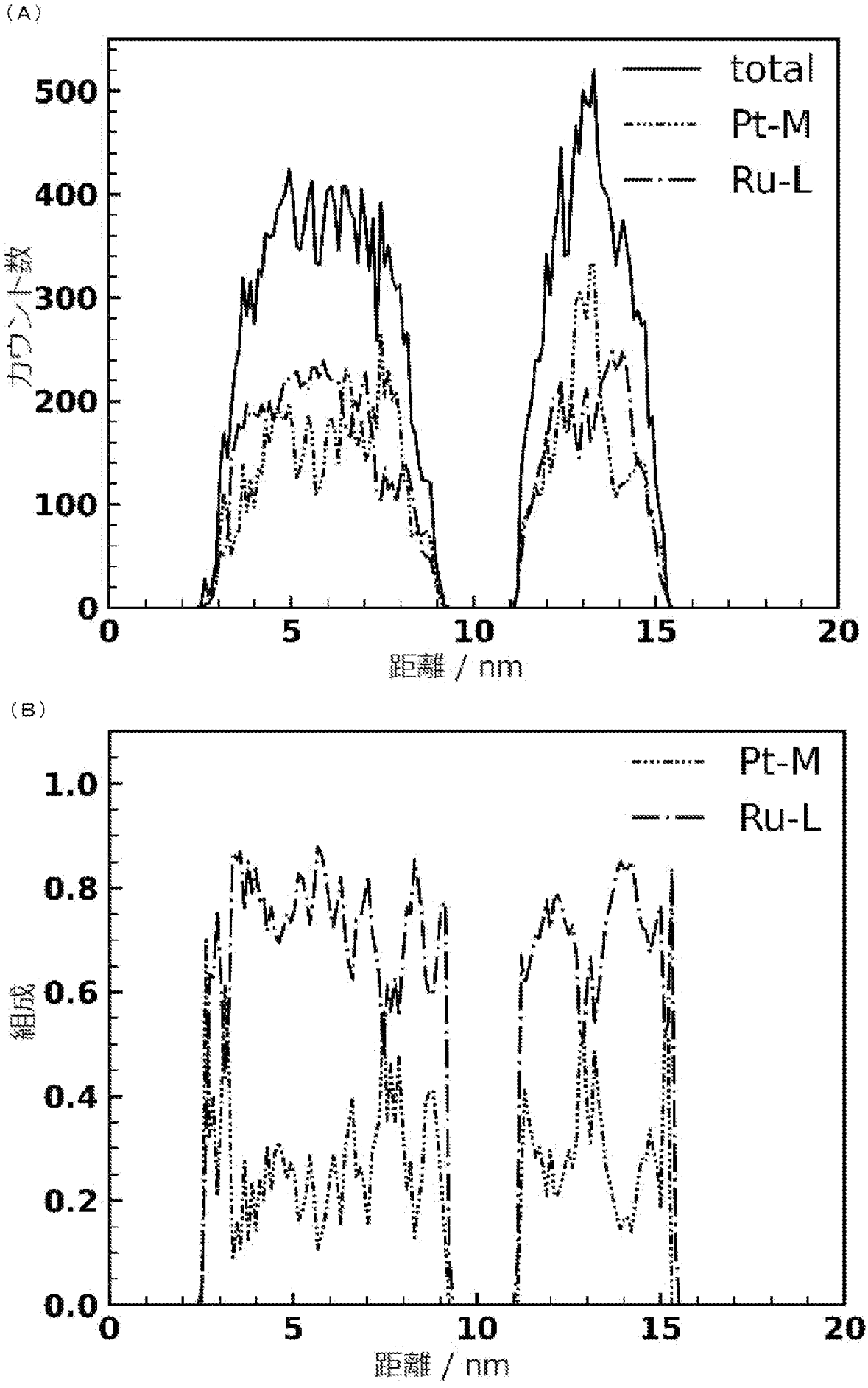
（B）


400
300
200
100
0
強度 / a.u.
Ru
Pt
0
2
4
6
8
10
距離 / nm

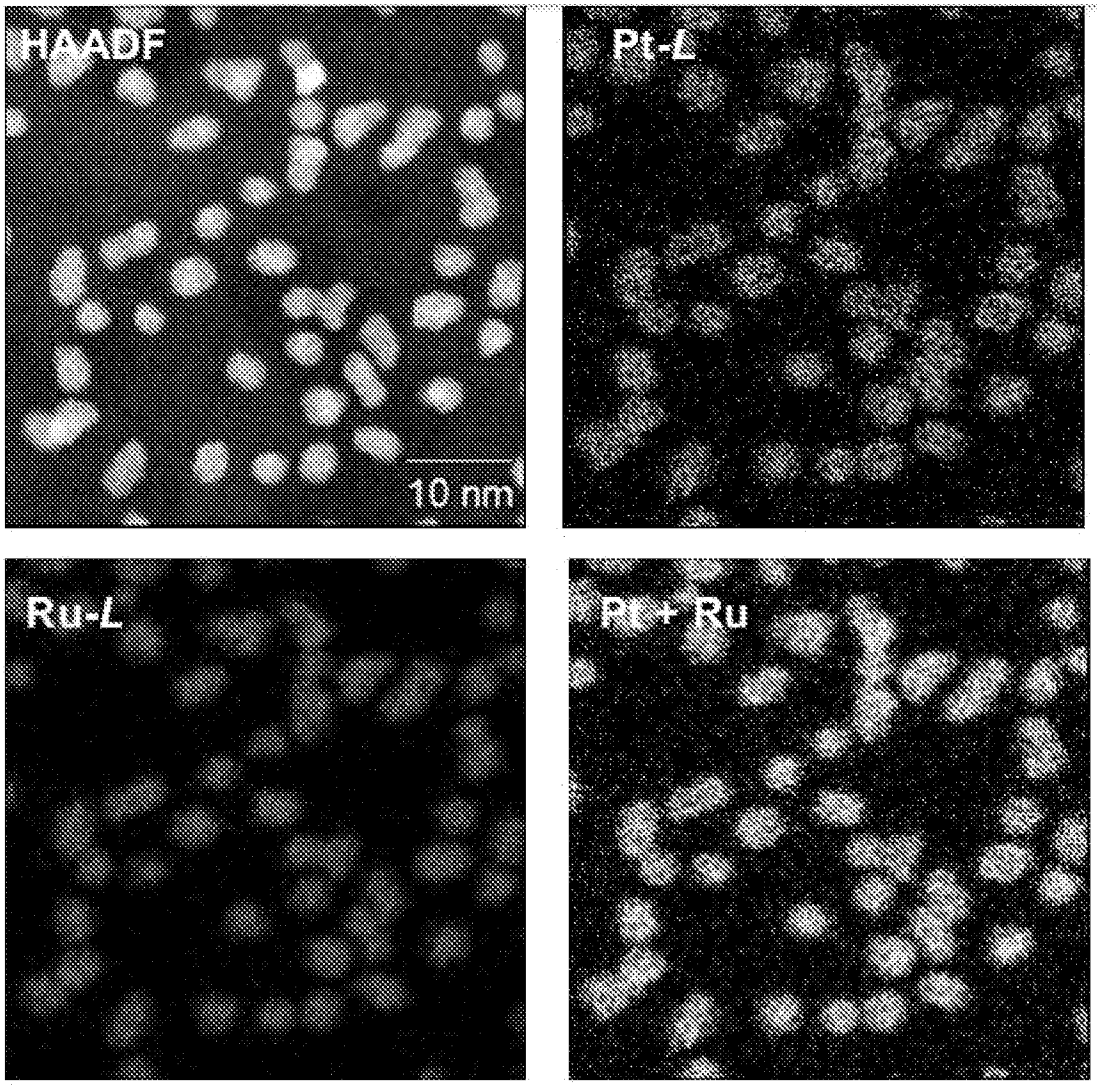
[図44]



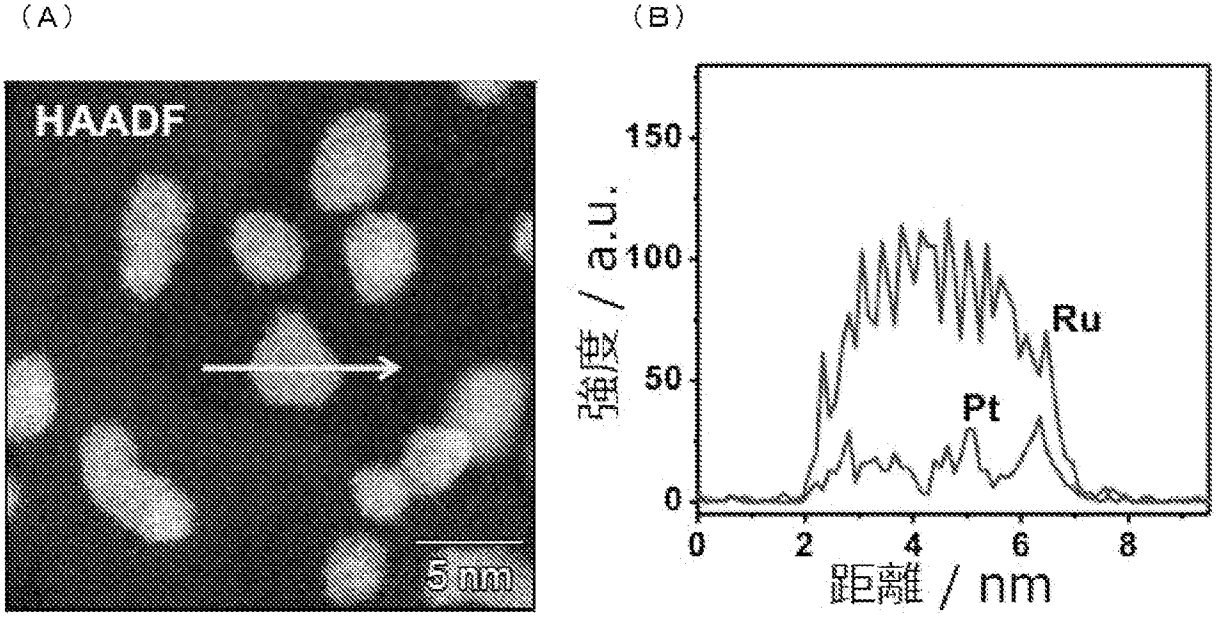
[図45]


（A）
total
Pt-M
Ru-L
カウント数
0
100
200
300
400
500
0
5
10
15
20
距離 / nm
（B）
Pt-M
Ru-L
組成
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
0
5
10
15
20
距離 / nm

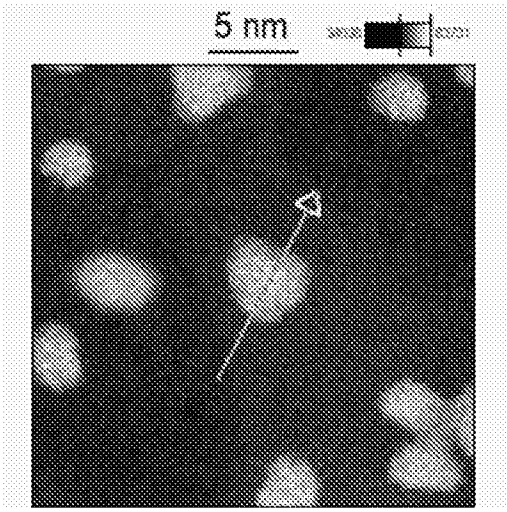
[図46]


HAADF
10 nm
Pt-L
Ru-L
Pt + Ru

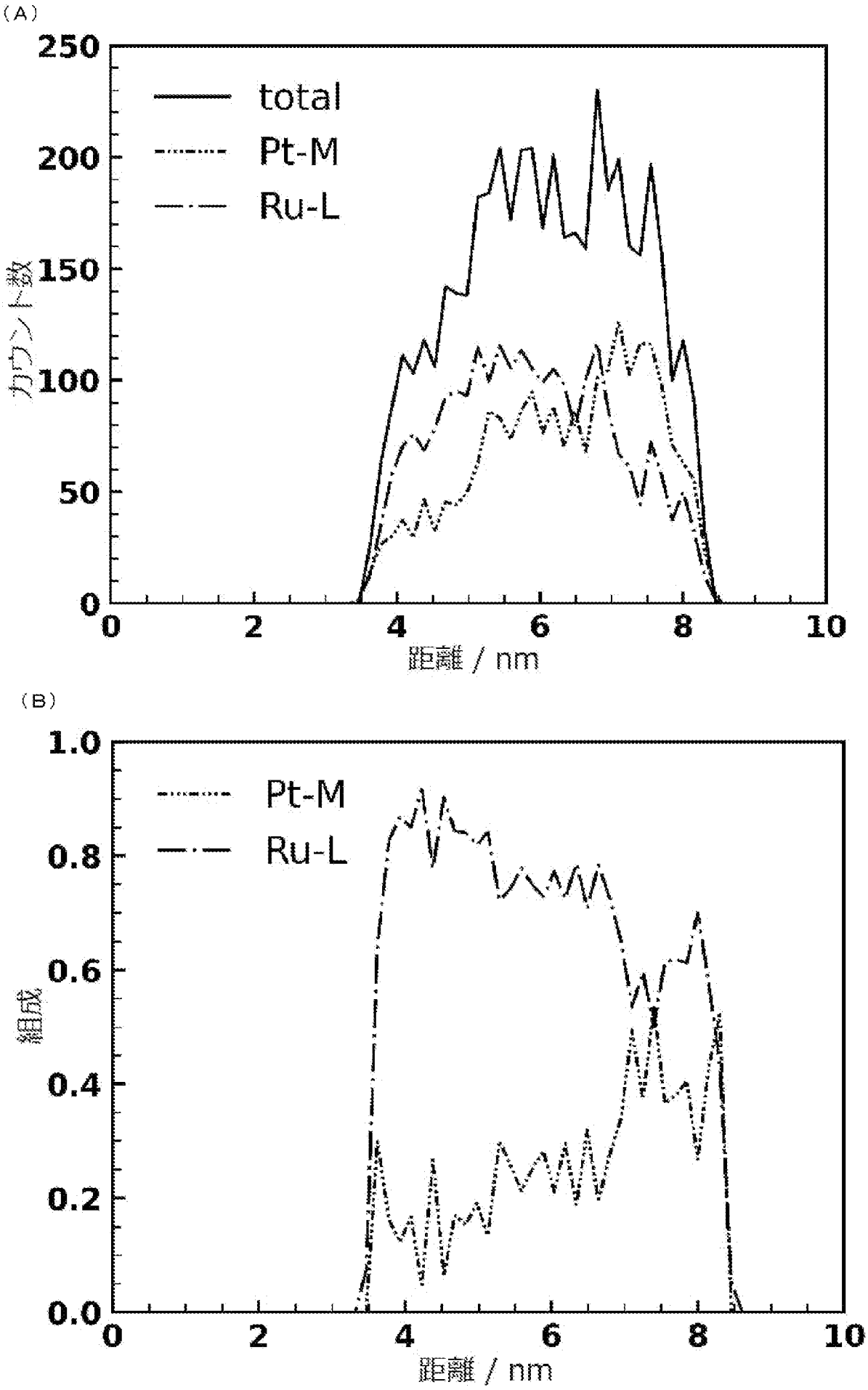
[図47]


（A）
（B）
HAADF
5 nm
150
100
50
0
強度 / a.u.
Ru
Pt
0
2
4
6
8
距離 / nm

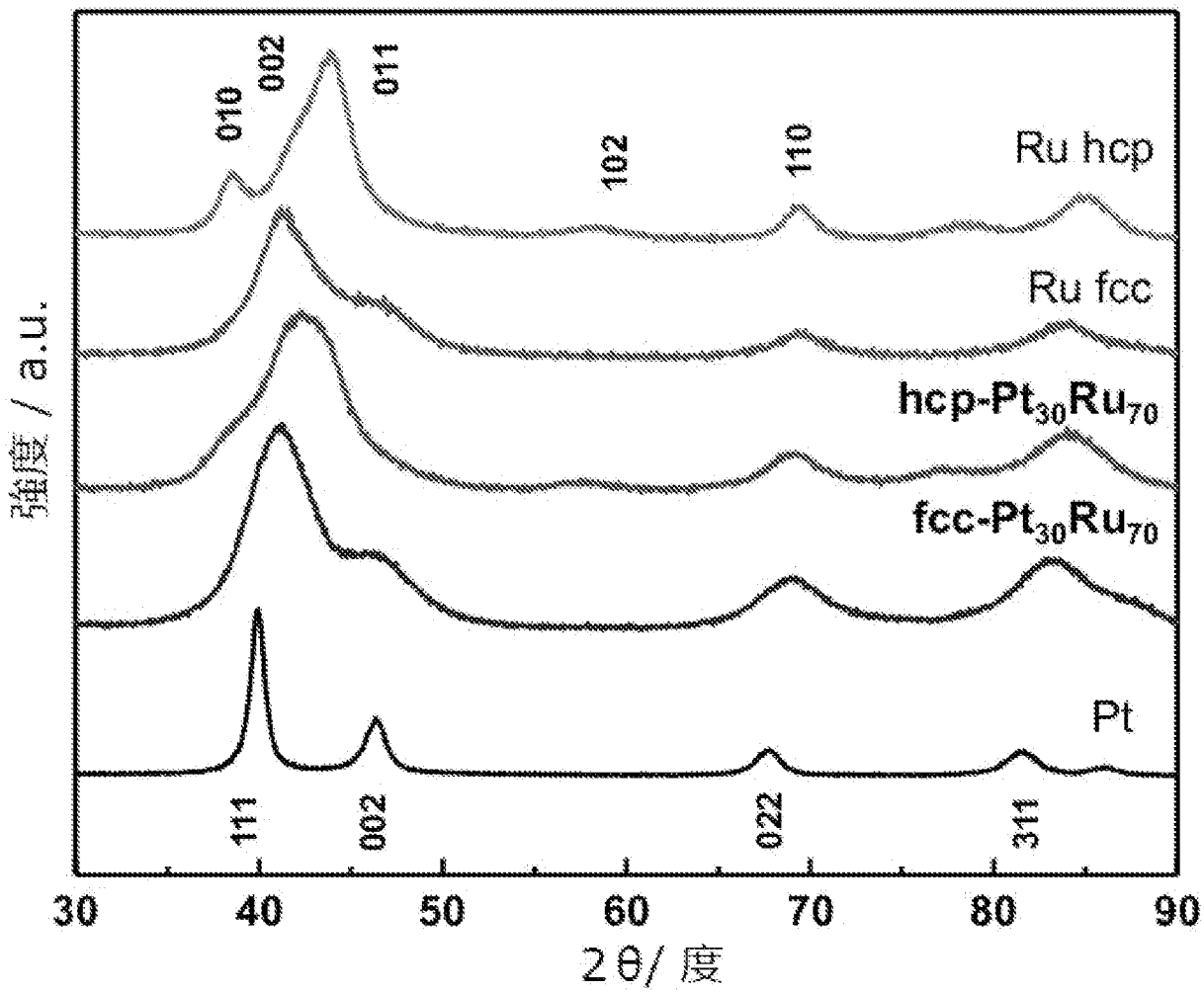
[図48]



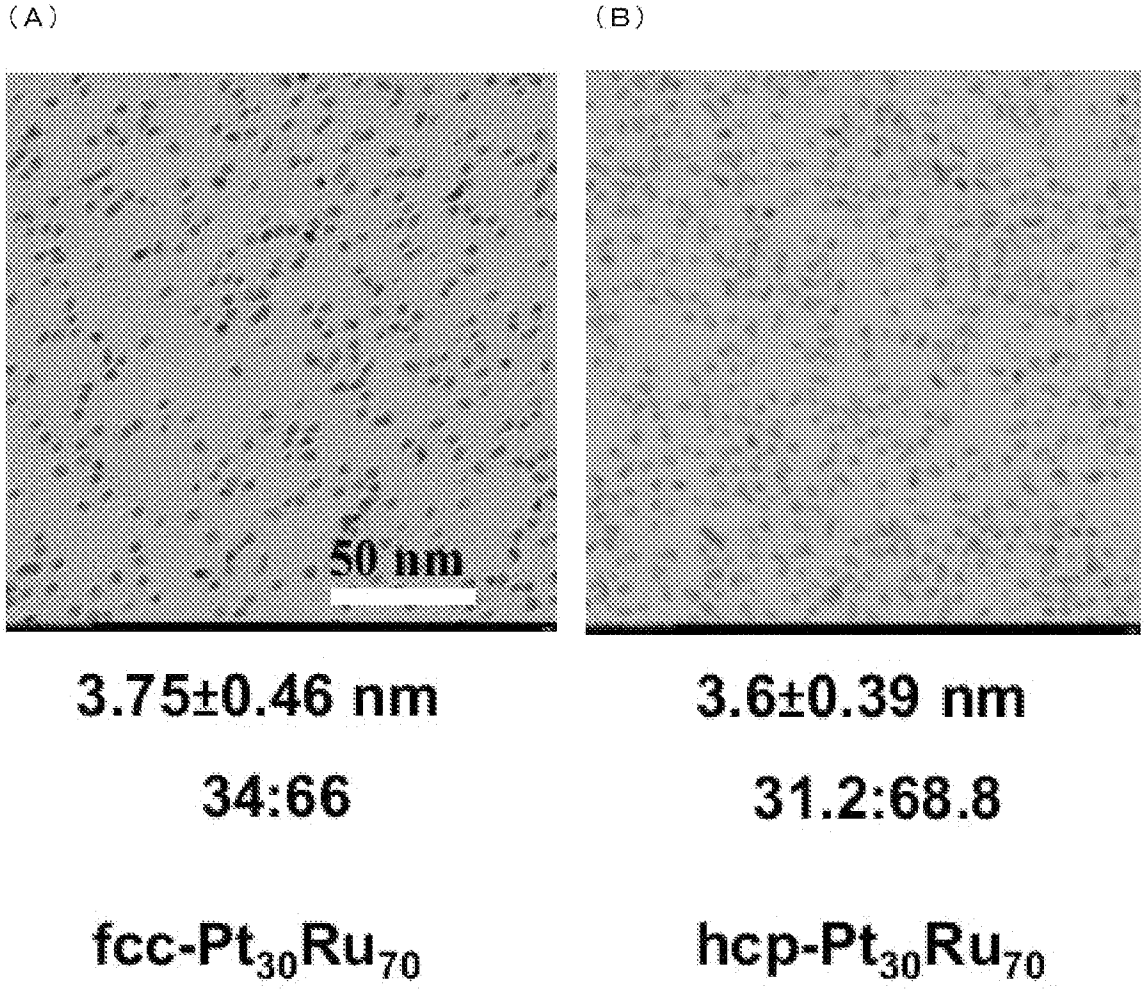
[図49]


（A）
250
200
150
100
50
0
0
2
4
6
8
10
カウント数
距離 / nm
total
Pt-M
Ru-L
（B）
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
2
4
6
8
10
組成
距離 / nm
Pt-M
Ru-L

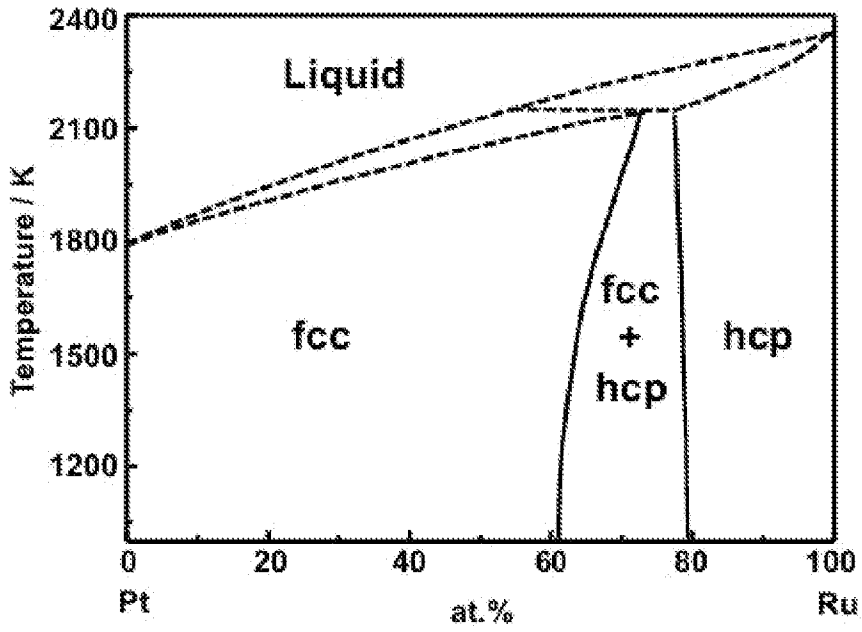
[図50]


010
002
011
102
110
Ru hcp
Ru fcc
hcp-Pt30Ru70
fcc-Pt30Ru70
Pt
111
002
022
311
強度 / a.u.
30
40
50
60
70
80
90
2θ/ 度

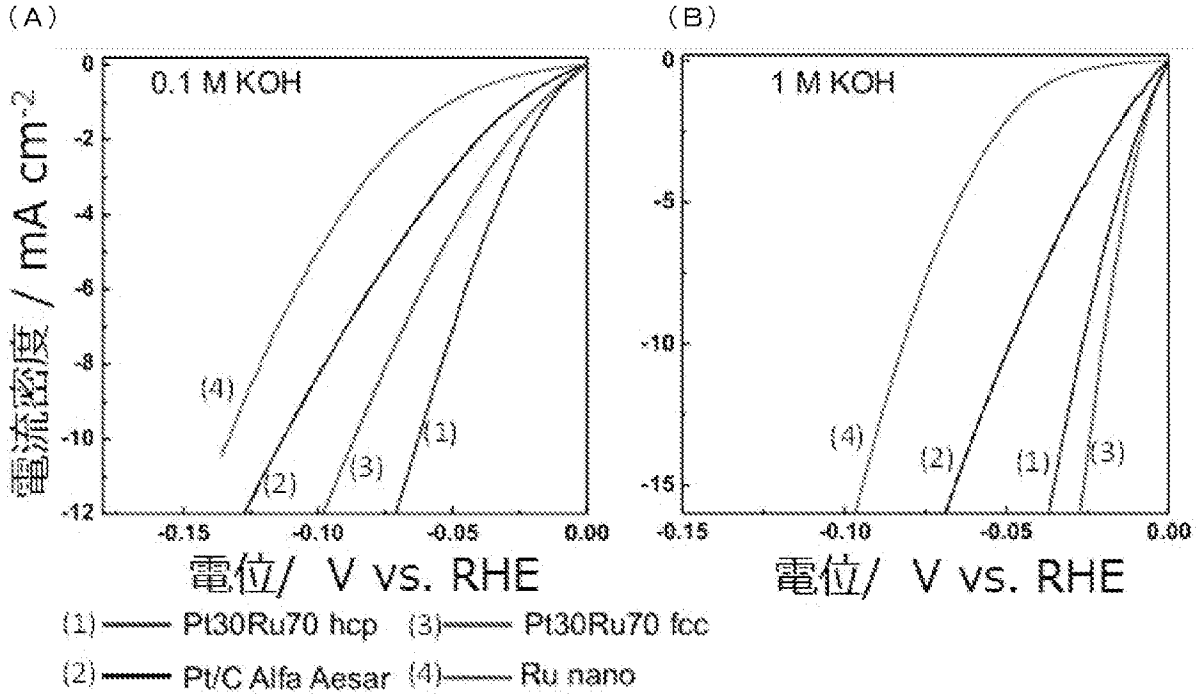
[図51]


（A）
（B）
50 nm
3.75±0.46 nm
34:66
fcc-Pt30Ru70
3.6±0.39 nm
31.2:68.8
hcp-Pt30Ru70

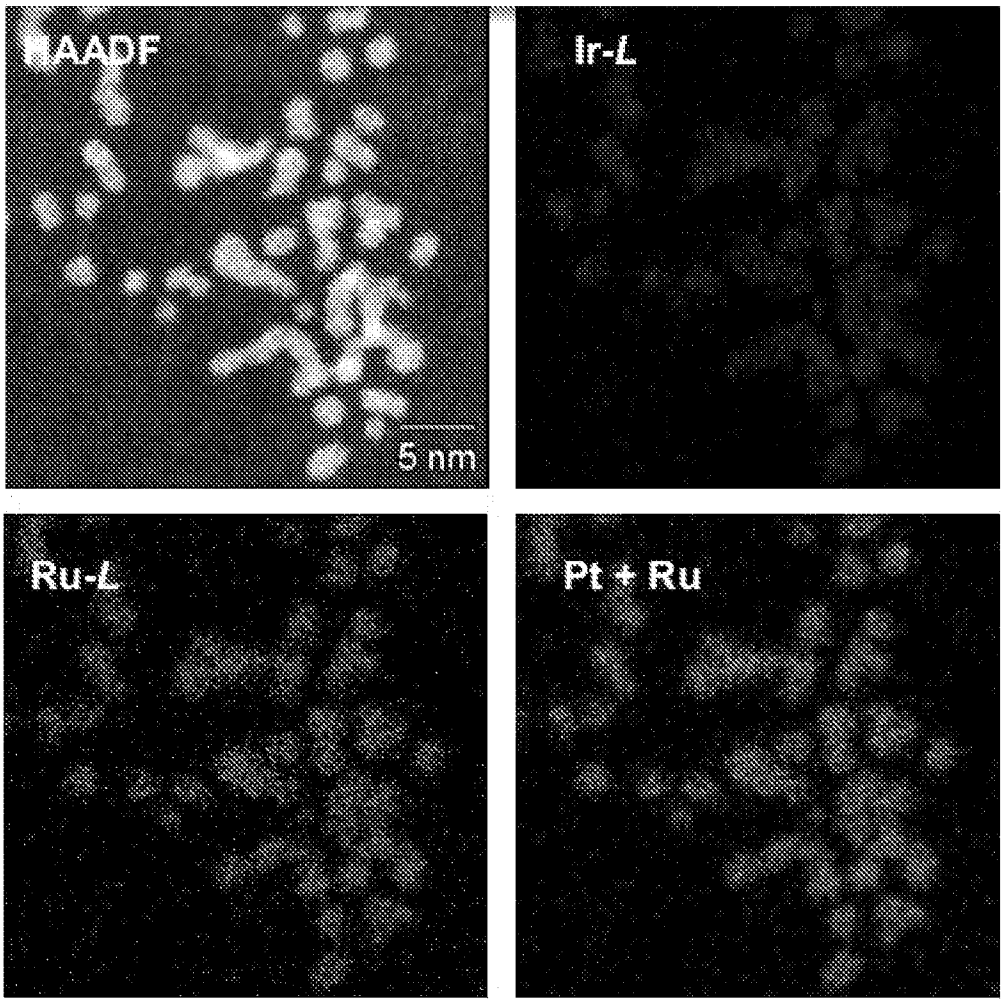
[図52]


2400
2100
1800
1500
1200
Temperature / K
Liquid
fcc
fcc
+
hcp
hcp
0
20
40
60
80
100
Pt
at.%
Ru

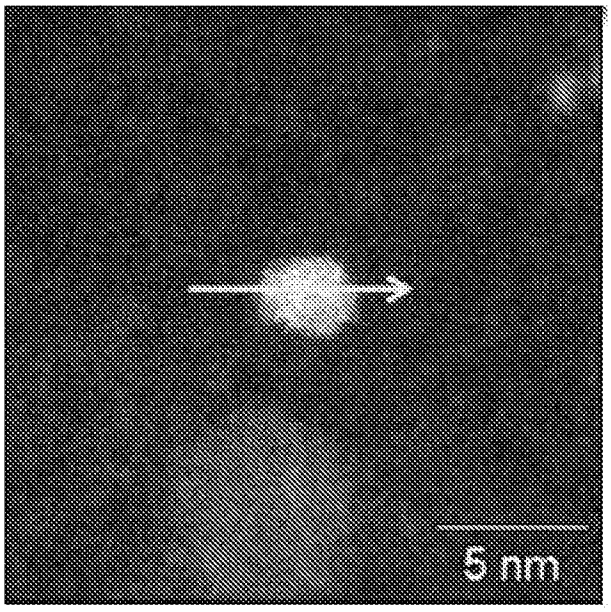
[図53]


(A)
(B)
0.1 M KOH
1 M KOH
電流密度 / mA cm-2
電位/ V vs. RHE
電位/ V vs. RHE
(1) Pt30Ru70 hcp
(2) Pt/C Alfa Aesar
(3) Pt30Ru70 fcc
(4) Ru nano

[図54]

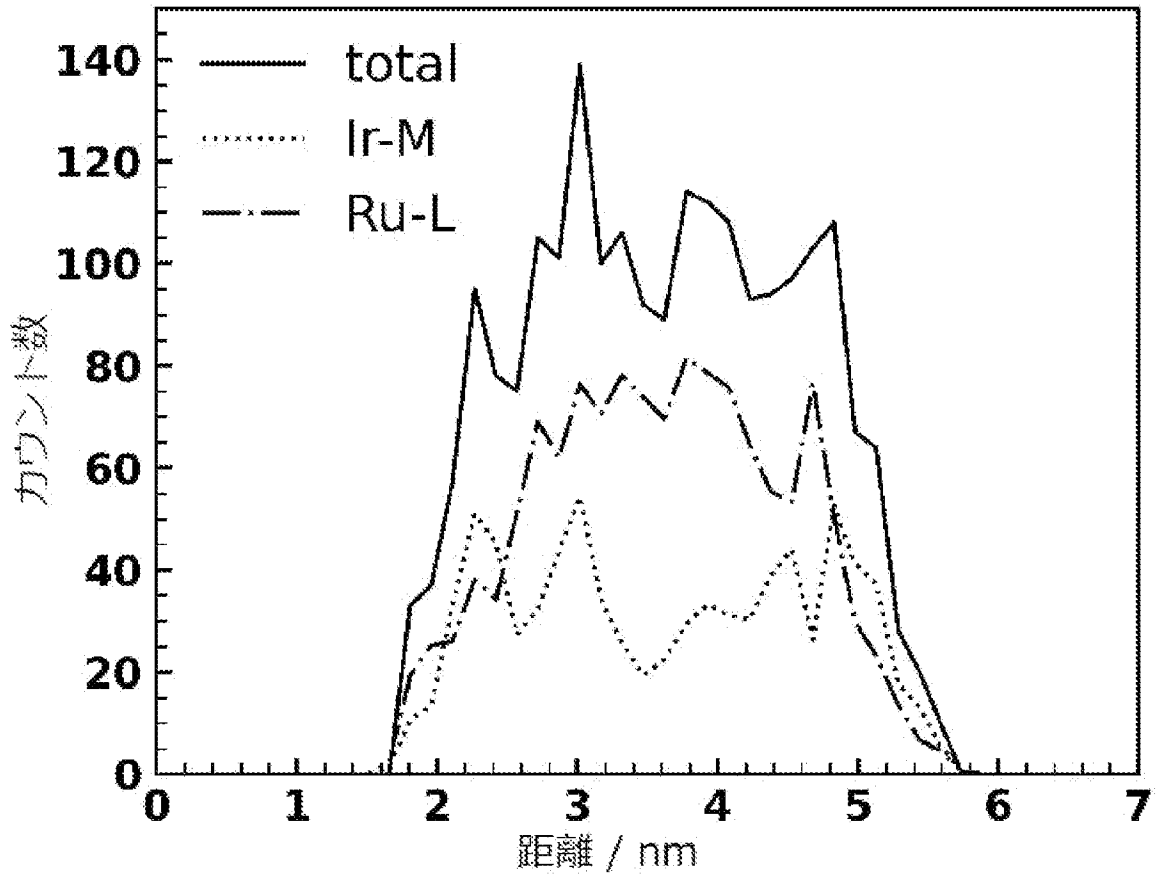

HAADF
5 nm
Ir-L
Ru-L
Pt + Ru

[図55]

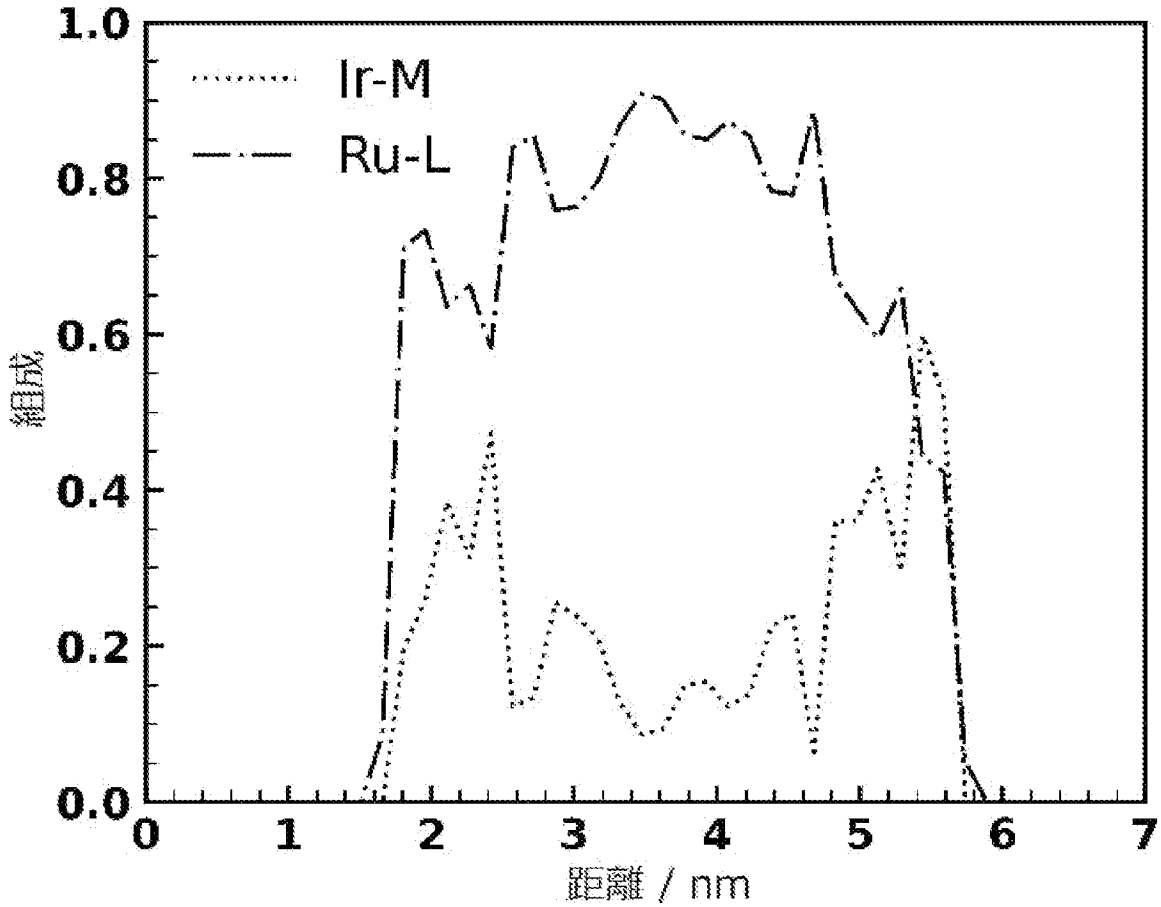


[図56]

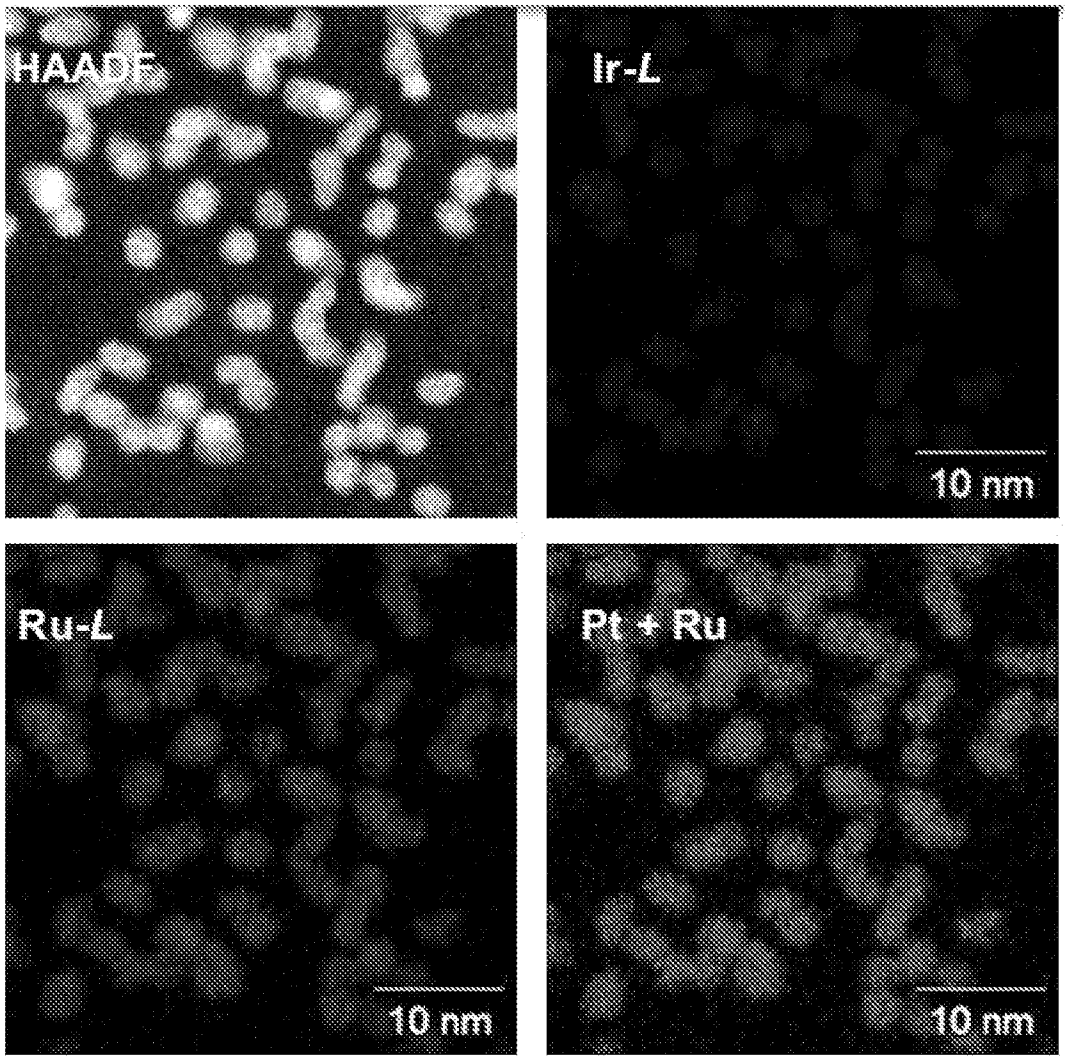
（A）


total
Ir-M
Ru-L
カウント数
距離 / nm
0
20
40
60
80
100
120
140
0
1
2
3
4
5
6
7

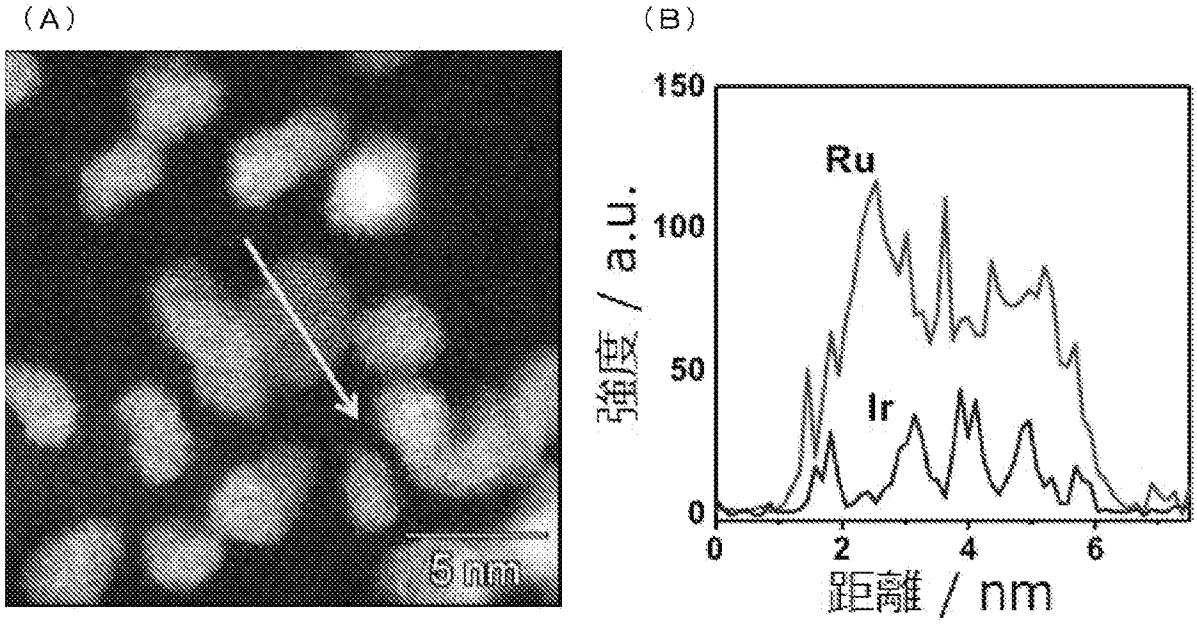
（B）


Ir-M
Ru-L
組成
距離 / nm
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
0
1
2
3
4
5
6
7

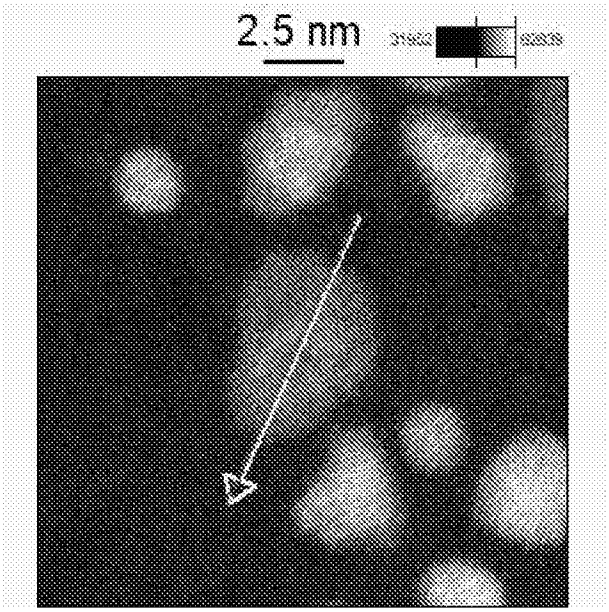
[図57]


HAADF
Ir-L
10 nm
Ru-L
10 nm
Pt + Ru
10 nm

[図58]

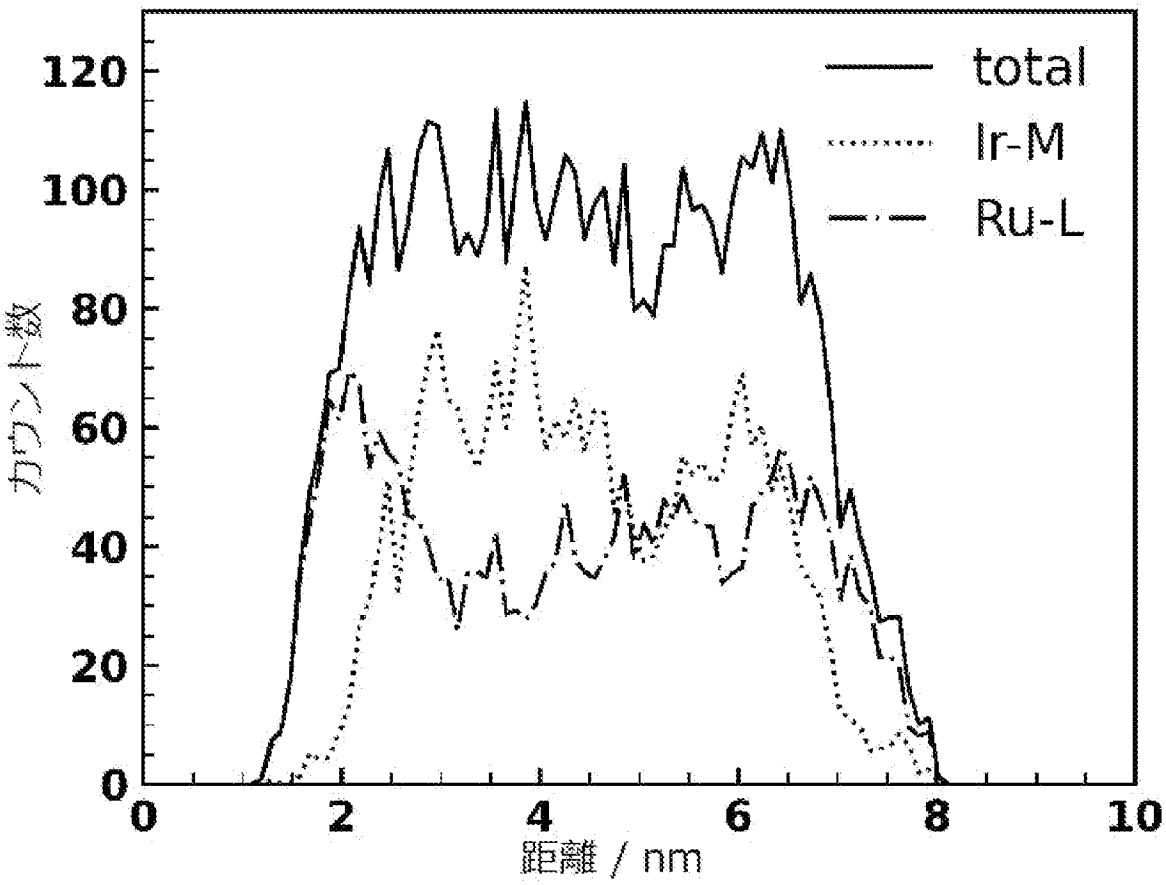

（A）
5 nm
（B）
150
100
50
0
Ru
Ir
強度 / a.u.
0
2
4
6
距離 / nm

[図59]

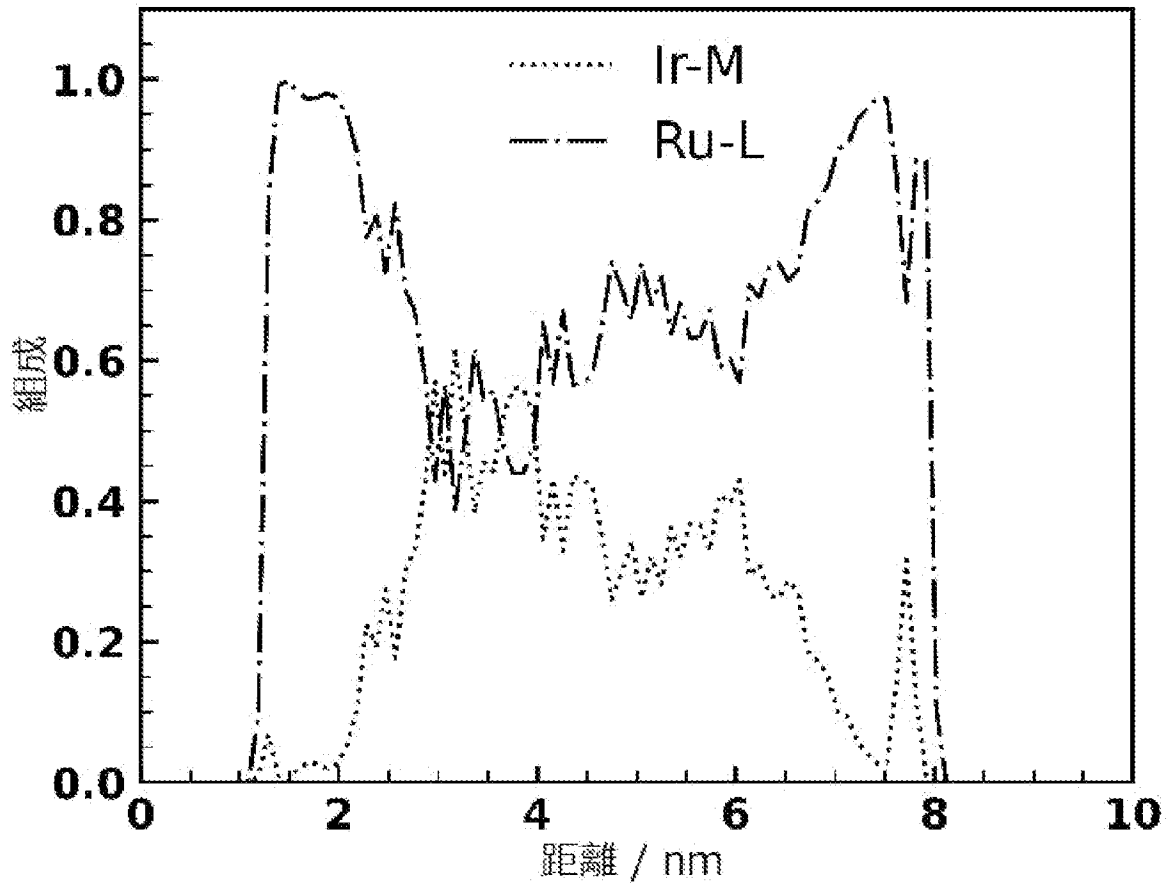


[図60]

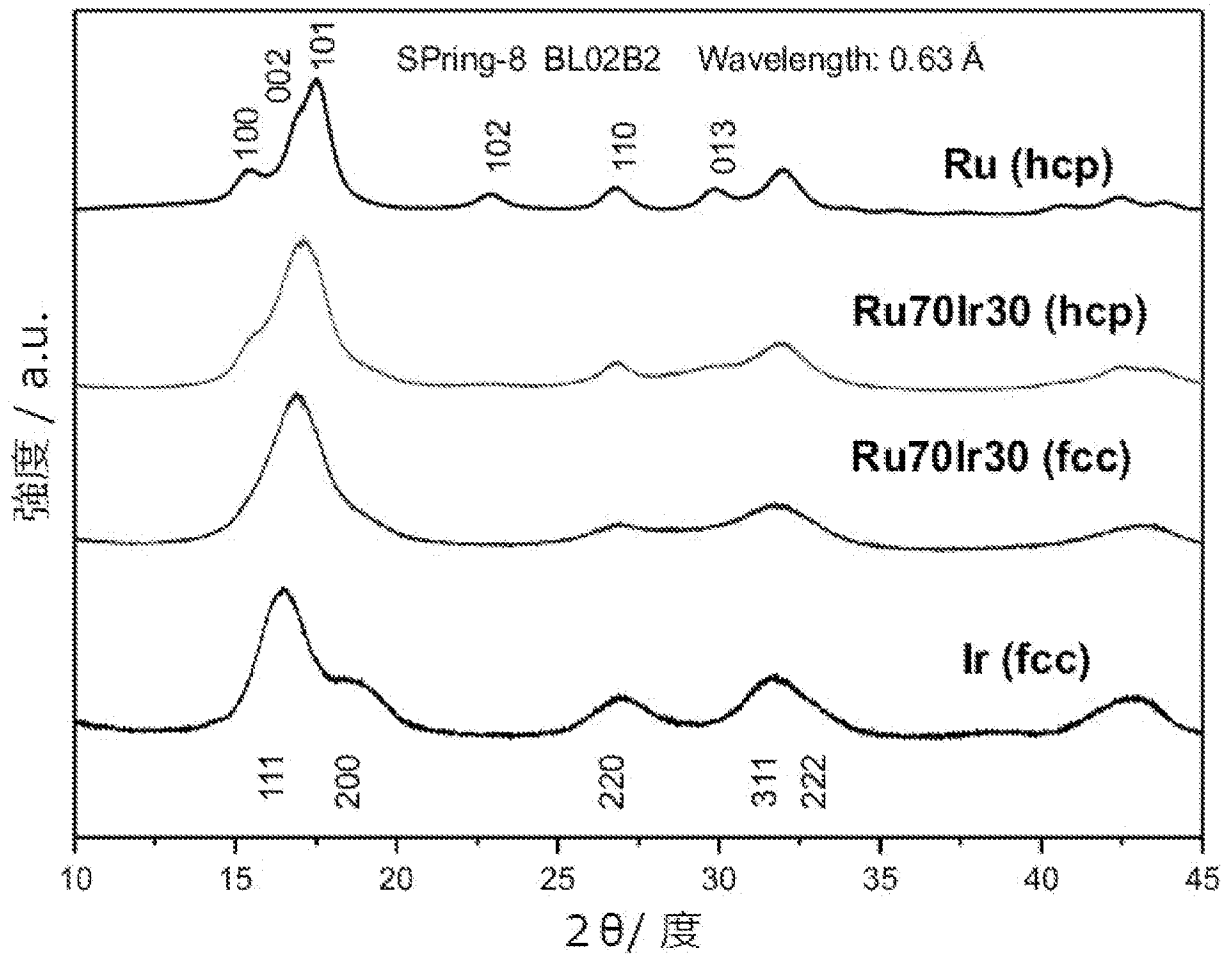
(A)


total
Ir-M
Ru-L
カウント数
距離 / nm
0
20
40
60
80
100
120
0
2
4
6
8
10

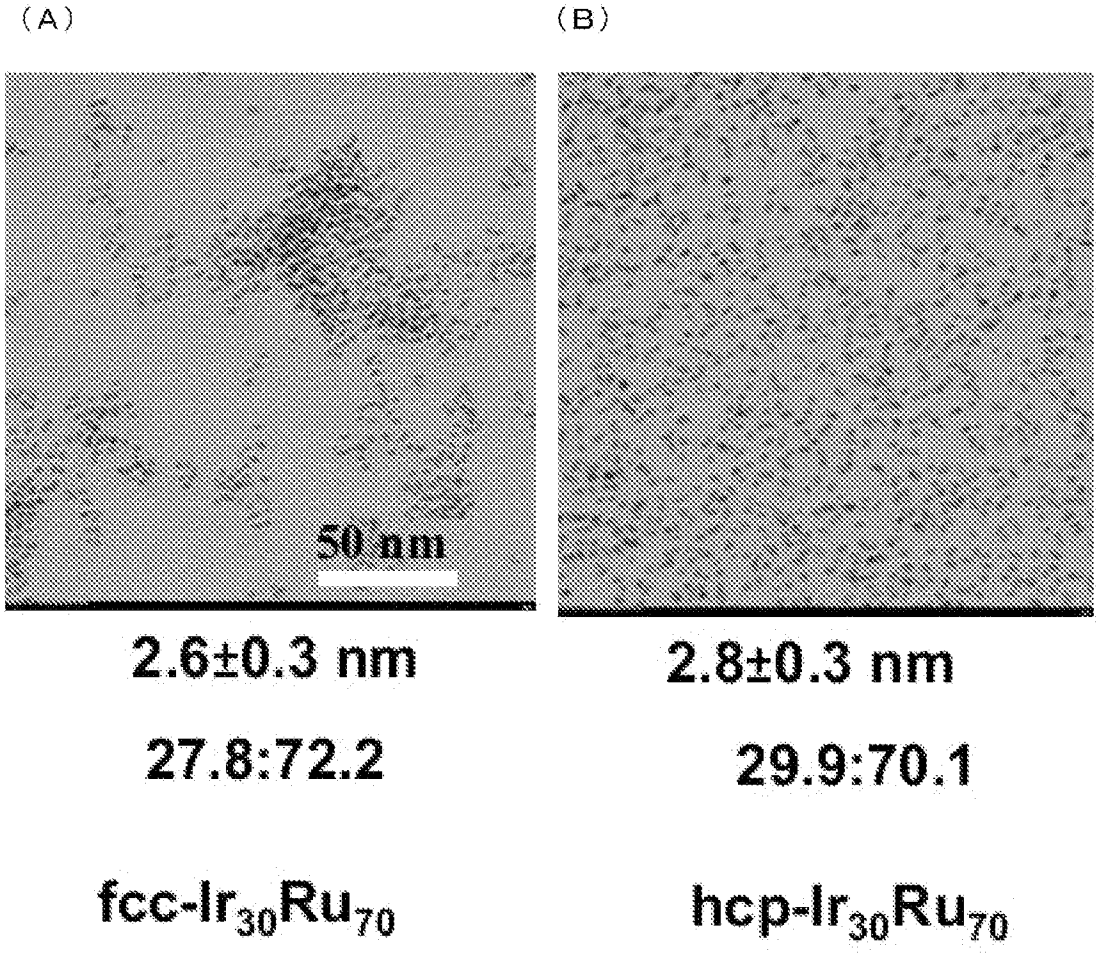
(B)


Ir-M
Ru-L
組成
距離 / nm
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
0
2
4
6
8
10

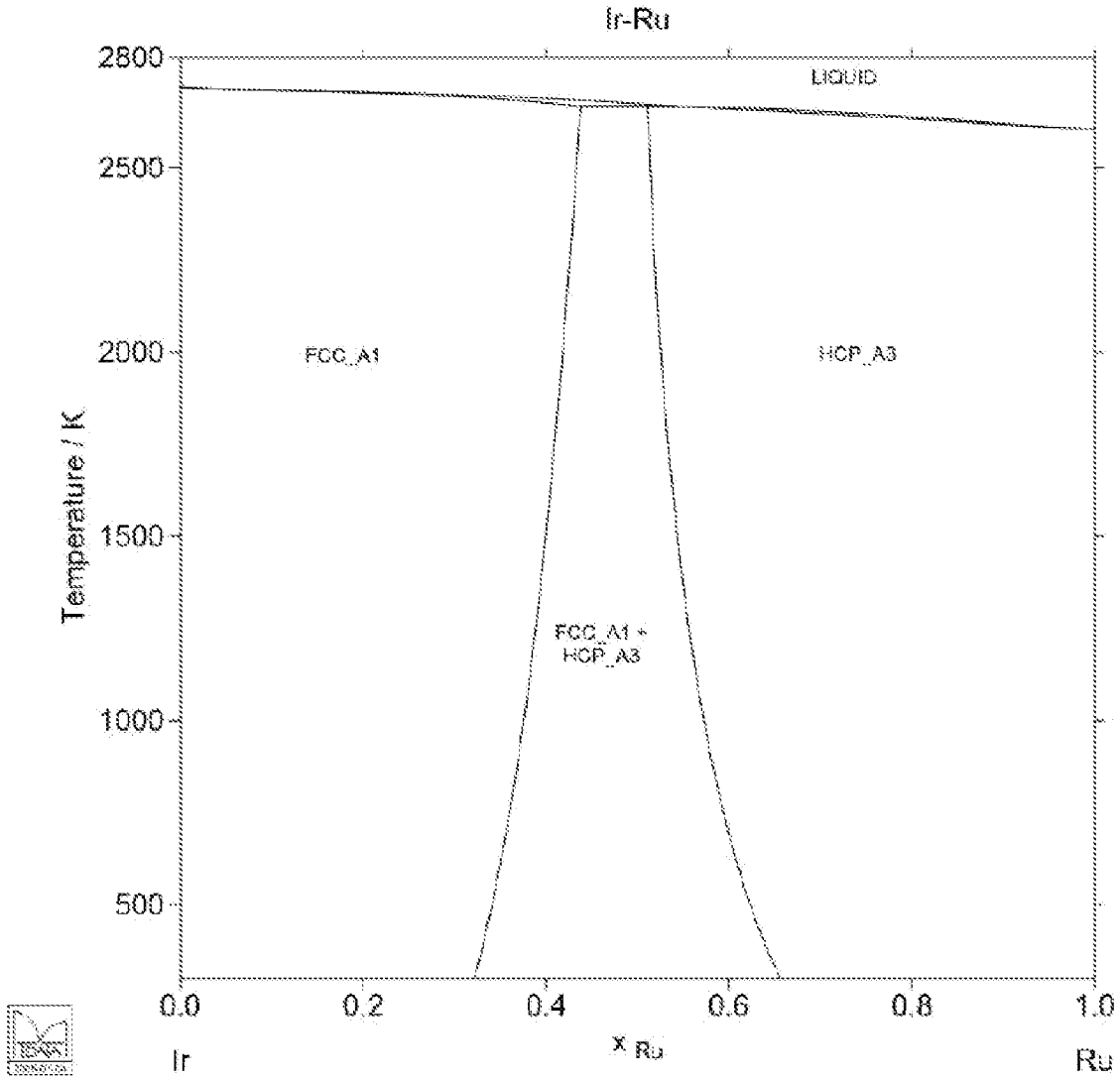
[図61]


SPring-8 BL02B2 Wavelength: 0.63 Å
100
002
101
102
110
013
Ru (hcp)
Ru70Ir30 (hcp)
Ru70Ir30 (fcc)
Ir (fcc)
111
200
220
311
222
強度 / a.u.
10
15
20
25
30
35
40
45
2θ/ 度

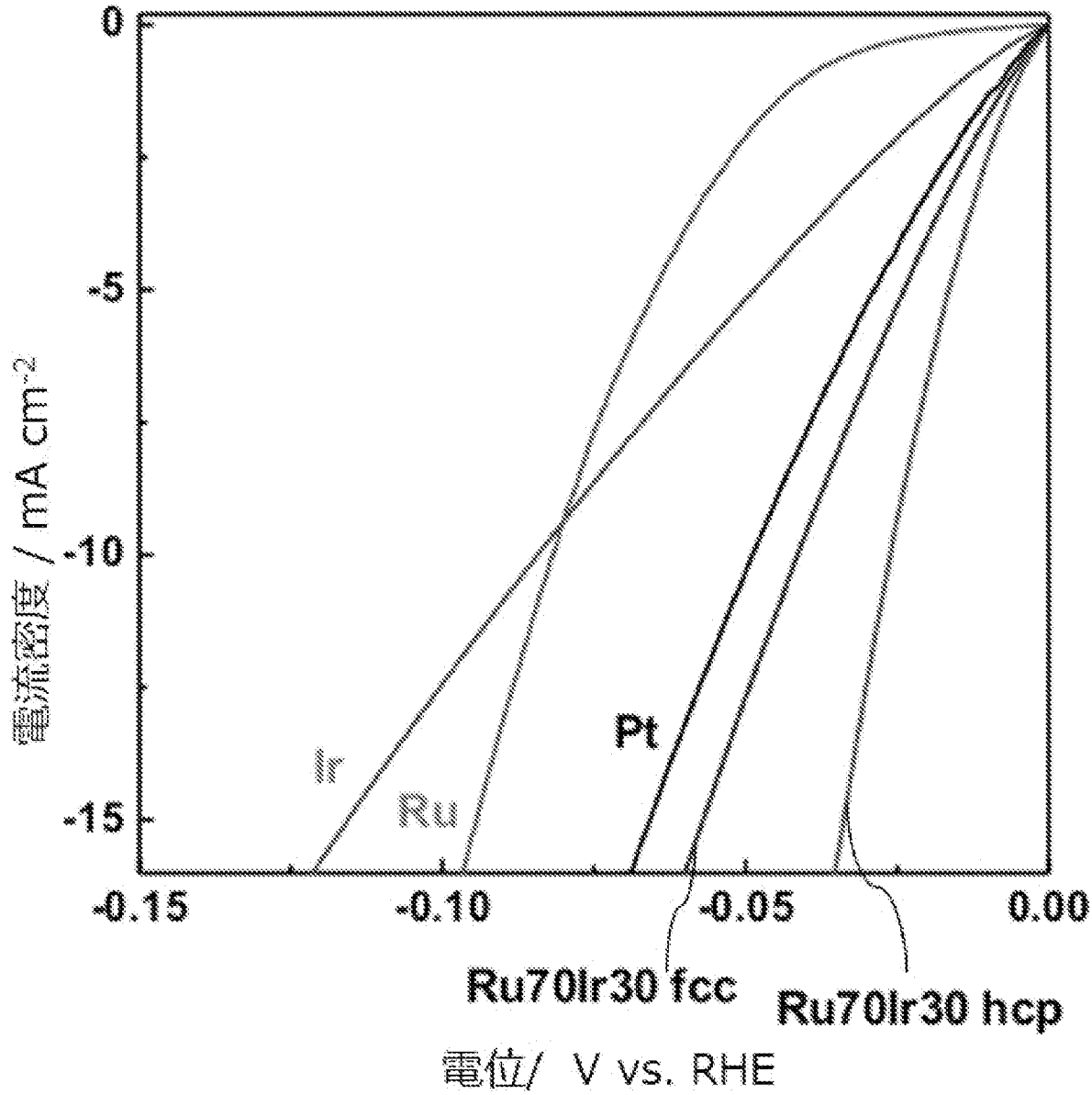
[図62]


（A）
（B）
50 nm
2.6±0.3 nm
27.8:72.2
fcc-Ir30Ru70
2.8±0.3 nm
29.9:70.1
hcp-Ir30Ru70

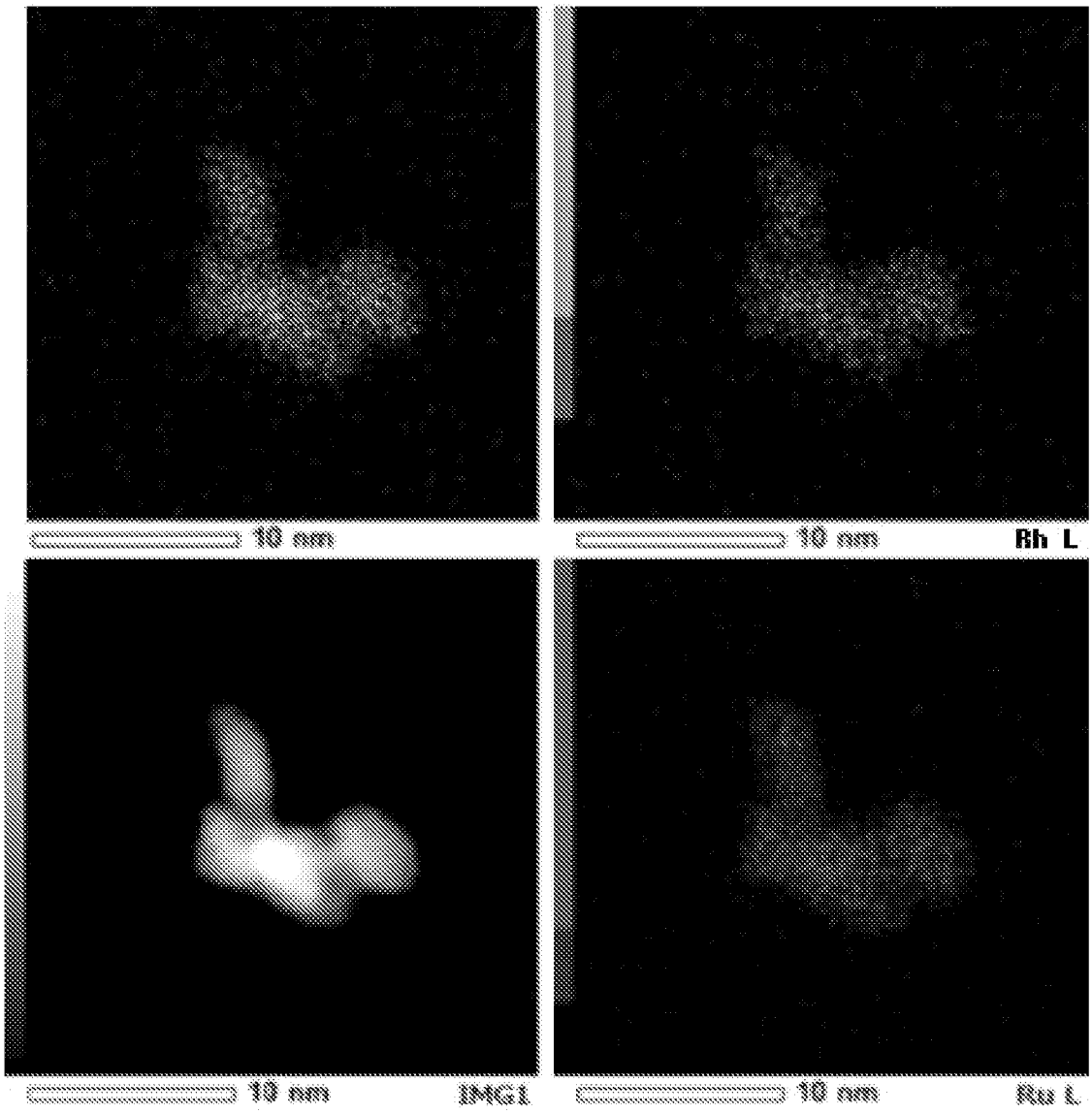
[図63]


Ir-Ru
2800
2500
2000
1500
1000
500
Temperature / K
LIQUID
FCC_A1
HCP_A3
FCC_A1 +
HCP_A3
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Ir
x Ru
Ru

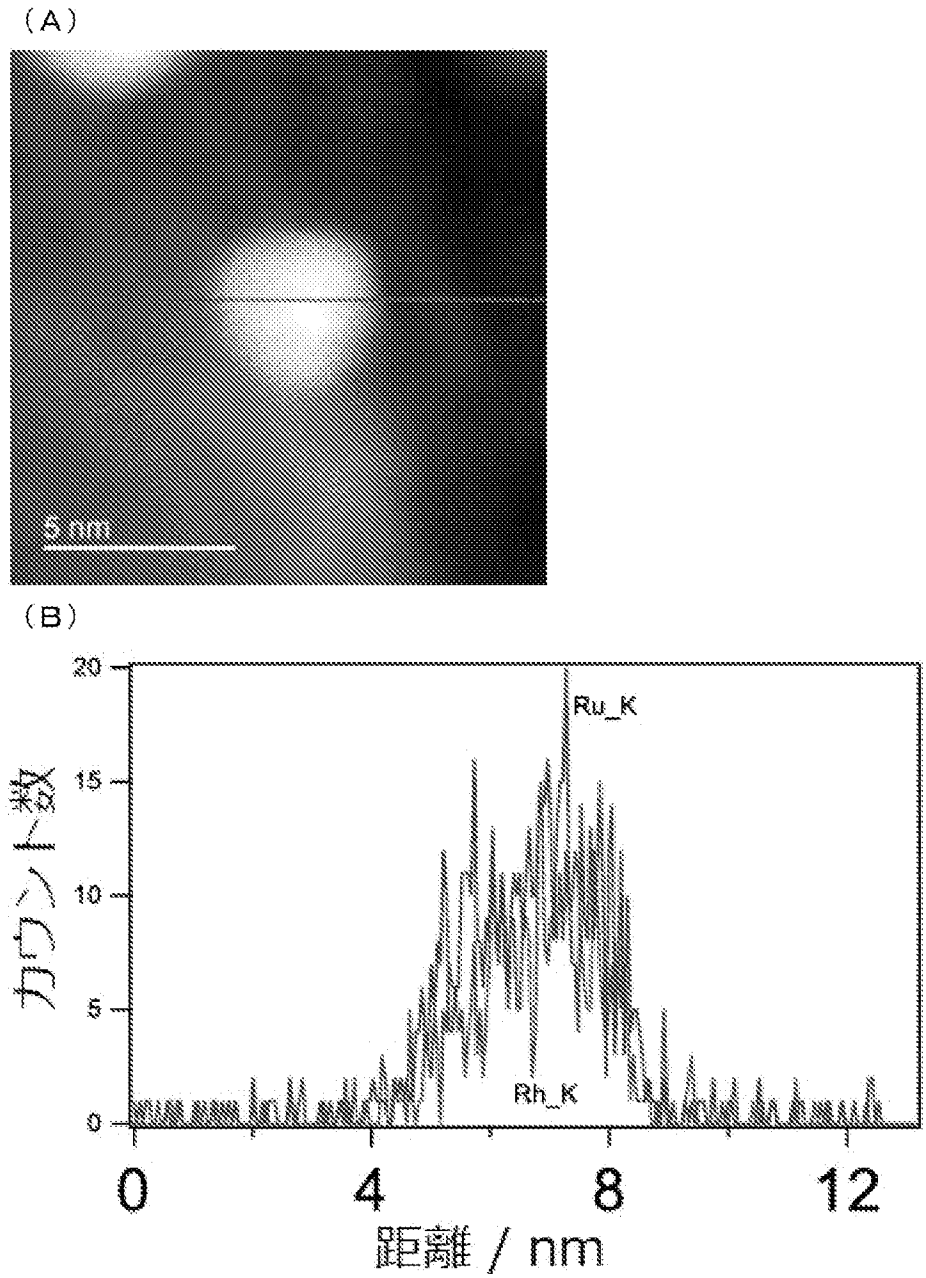
[図64]


0
-5
-10
-15
電流密度 / mA cm-2
Ir
Ru
Pt
-0.15
-0.10
-0.05
0.00
Ru70Ir30 fcc
Ru70Ir30 hcp
電位/ V vs. RHE

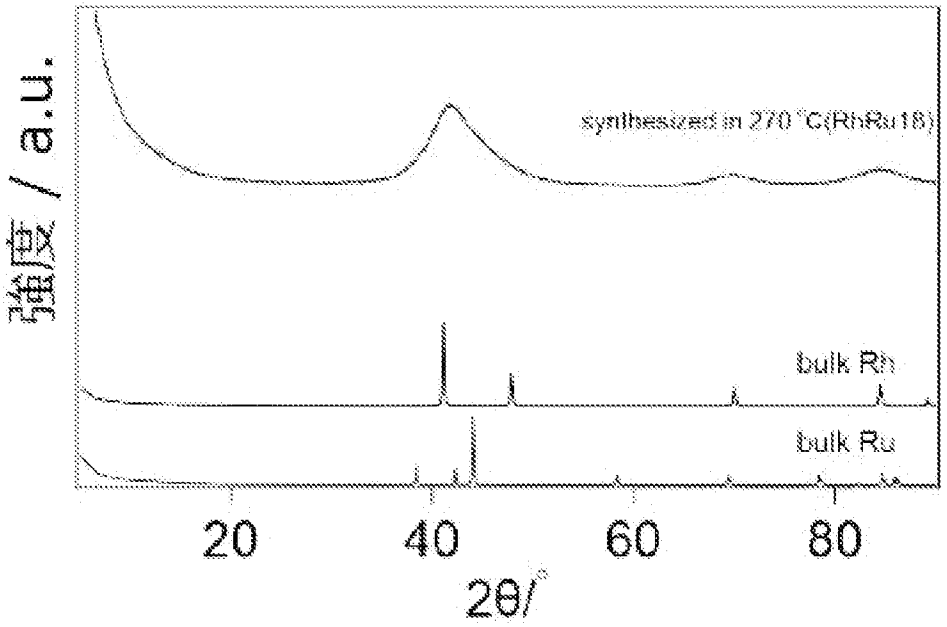
[図65]



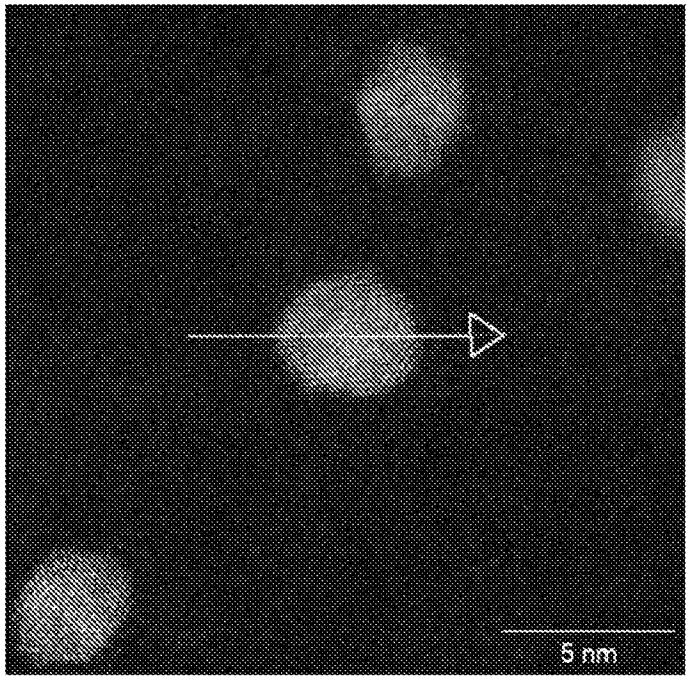
[図66]



[図67]

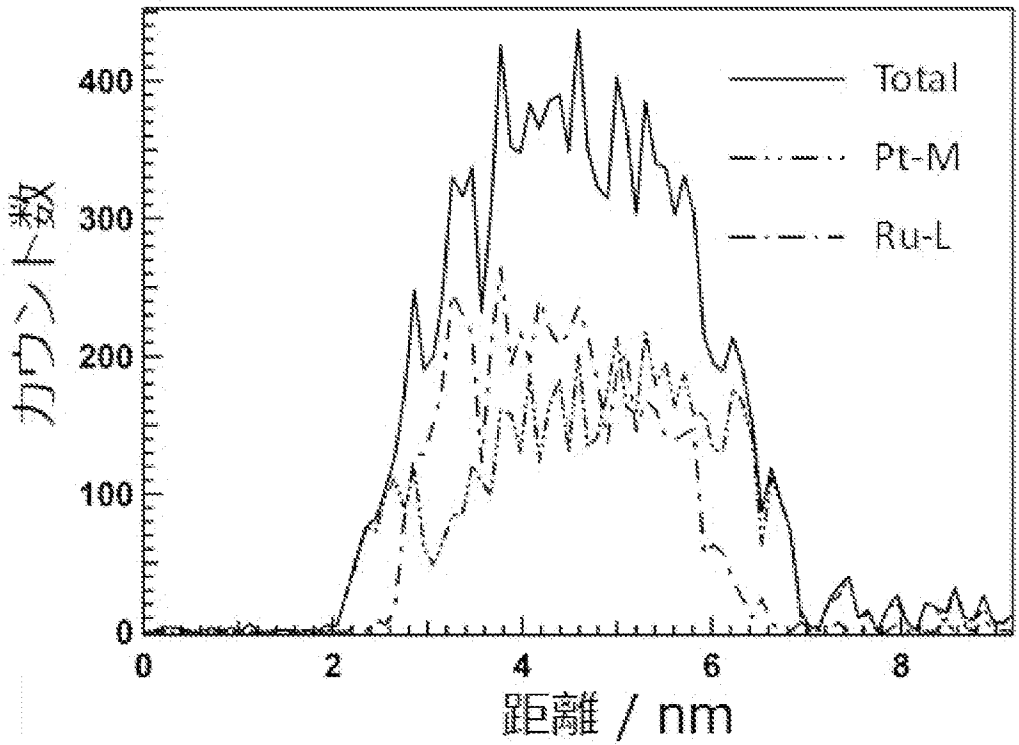

強度 / a.u.
synthesized in 270 °C(RhRu18)
bulk Rh
bulk Ru
20
40
60
80
2θ/°

[図68]

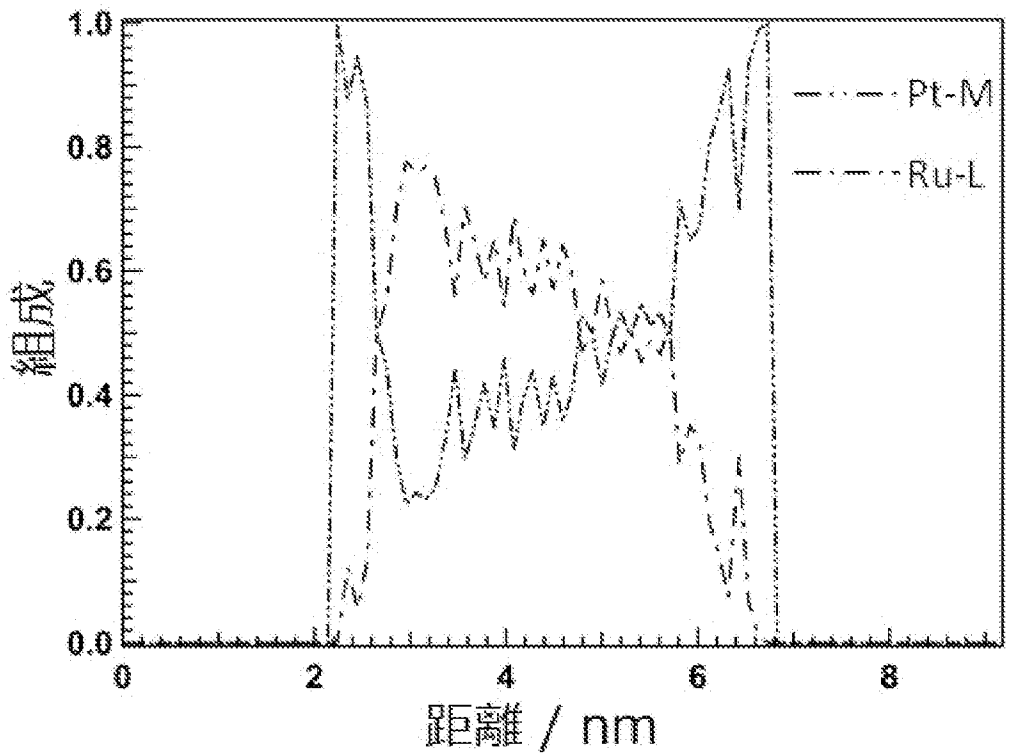

5 nm

[図69]

（A）


Total
Pt-M
Ru-L
カウント数
0
100
200
300
400
0
2
4
6
8
距離 / nm

（B）


Pt-M
Ru-L
組成
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
0
2
4
6
8
距離 / nm

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/025439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B22F 9/24(2006.01)i; C22C 5/04(2006.01)i; C22C 13/00(2006.01)i; C22C 27/04(2006.01)i; H01M 4/90(2006.01)i; B01J 23/24(2006.01)i; B01J 23/46(2006.01)i; B01J 23/62(2006.01)i; B01J 27/24(2006.01)i; B22F 1/00(2006.01)i
FI: C22C5/04; B01J23/62 M; B01J27/24 M; B01J23/46 301M; B01J23/46 M; C22C13/00; C22C27/04 102; B22F1/00 K; B22F1/00 P; B22F1/00 R; B22F9/24 Z; H01M4/90 M; B22F9/24 E; B01J23/24 M

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)
B22F1/00-8/00; B22F9/24; C22C1/04-1/05; 5/00-25/00; C22C27/00-32/00; C22C35/00-45/10; H01M4/90; B01J23/24; B01J23/46; B01J23/62; B01J27/24

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

| | |
|---|---|
| Published examined utility model applications of Japan | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2021 |
| Registered utility model specifications of Japan | 1996-2021 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2021 |

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>Y | JP 2008-49336 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 06 March 2008 (2008-03-06) claims, paragraphs [0007]-[0062], in particular, claims 5, 8, paragraphs [0017]-[0018], [0033], table 3 | 1-13<br>1-13 |
| X<br>Y | JP 2016-138324 A (KYOTO UNIVERSITY) 04 August 2016 (2016-08-04) claims, paragraphs [0002], [0008]-[0031] | 1-13<br>1-13 |
| X<br>Y | JP 2018-141232 A (KYOTO UNIVERSITY) 13 September 2018 (2018-09-13) claims, paragraphs [0002]-[0011], [0018]-[0042], fig. 4, 11 | 1-13<br>1-13 |

☒ 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 |
|---|---|
| 08 September 2021 (08.09.2021) | 21 September 2021 (21.09.2021) |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2021/025439

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>Y | WO 2010/122811 A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) 28 October 2010 (2010-10-28) claims, paragraphs [0048]-[0083], fig. 16-19 | 1-13<br>1-13 |
| X<br>Y | WO 2017/150580 A1 (KYOTO UNIVERSITY) 08 September 2017 (2017-09-08) claims, paragraphs [0013]-[0047] | 1-13<br>1-13 |
| X<br>Y | WO 2018/159644 A1 (KYOTO UNIVERSITY) 07 September 2018 (2018-09-07) claims, paragraphs [0050]-[0082] | 1-13<br>1-13 |
| X | CN 103165905 A (CHANGZHOU ADVANCED MATERIAL RESEARCH INSTITUTE, BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 19 June 2013 (2013-06-19) claims, paragraphs [0002]-[0006] | 1-4, 6-13 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/025439

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|---|---|---|---|
| JP 2008-49336 A | 06 Mar. 2008 | (Family: none) | |
| JP 2016-138324 A | 04 Aug. 2016 | (Family: none) | |
| JP 2018-141232 A | 13 Sep. 2018 | (Family: none) | |
| WO 2010/122811 A1 | 28 Oct. 2010 | US 2012/0094140 A1 claims, paragraphs [0068]-[0105], fig. 16-19<br>US 2015/0231697 A1<br>EP 2422904 A1<br>CN 102458727 A | |
| WO 2017/150580 A1 | 08 Sep. 2017 | (Family: none) | |
| WO 2018/159644 A1 | 07 Sep. 2018 | (Family: none) | |
| CN 103165905 A | 19 Jun. 2013 | (Family: none) | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/025439

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B22F 9/24(2006.01)i; C22C 5/04(2006.01)i; C22C 13/00(2006.01)i; C22C 27/04(2006.01)i; H01M 4/90(2006.01)i; B01J 23/24(2006.01)i; B01J 23/46(2006.01)i; B01J 23/62(2006.01)i; B01J 27/24(2006.01)i; B22F 1/00(2006.01)i
FI: C22C5/04; B01J23/62 M; B01J27/24 M; B01J23/46 301M; B01J23/46 M; C22C13/00; C22C27/04 102; B22F1/00 K; B22F1/00 P; B22F1/00 R; B22F9/24 Z; H01M4/90 M; B22F9/24 E; B01J23/24 M

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））

B22F1/00-8/00; B22F9/24; C22C1/04-1/05; 5/00-25/00; C22C27/00-32/00; C22C35/00-45/10; H01M4/90; B01J23/24; B01J23/46; B01J23/62; B01J27/24

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 | １９７１－２０２１年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２１年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２１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 | JP 2008-49336 A (株式会社日本触媒) 06.03.2008 (2008-03-06)<br>特許請求の範囲、段落０００７－００６２、特に請求項5,８、段落００１７－００１８、００３３、表３ | 1-13 |
| Y | | 1-13 |
| X | JP 2016-138324 A (国立大学法人京都大学) 04.08.2016 (2016-08-04)<br>特許請求の範囲、段落０００２、０００８－００３１ | 1-13 |
| Y | | 1-13 |
| X | JP 2018-141232 A (国立大学法人京都大学) 13.09.2018 (2018-09-13)<br>特許請求の範囲、段落０００２－００１１、００１８－００４２、図４、１１ | 1-13 |
| Y | | 1-13 |
| X | WO 2010/122811 A1 (独立行政法人科学技術振興機構) 28.10.2010 (2010-10-28)<br>請求の範囲、段落００４８－００８３、図１６－１９ | 1-13 |
| Y | | 1-13 |

☑ 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抵触するものではなく、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 |
|---|---|
| 08.09.2021 | 21.09.2021 |

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
河口　展明 4K 3770
電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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 | WO 2017/150580 A1 (国立大学法人京都大学) 08.09.2017 (2017-09-08)<br>請求の範囲、段落００１３－００４７ | 1-13 |
| Y | | 1-13 |
| X | WO 2018/159644 A1 (国立大学法人京都大学) 07.09.2018 (2018-09-07)<br>請求の範囲、段落００５０－００８２ | 1-13 |
| Y | | 1-13 |
| X | CN 103165905 A (CHANGZHOU ADVANCED MATERIAL RESEARCH INSTITUTE, BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 19.06.2013 (2013-06-19)<br>特許請求の範囲、段落０００２－０００６ | 1-4,6-13 |

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/025439

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| JP 2008-49336 A | 06.03.2008 | （ファミリーなし） | |
| JP 2016-138324 A | 04.08.2016 | （ファミリーなし） | |
| JP 2018-141232 A | 13.09.2018 | （ファミリーなし） | |
| WO 2010/122811 A1 | 28.10.2010 | US 2012/0094140 A1<br>請求の範囲、段落００６８－０１０５、図１６－１９<br>US 2015/0231697 A1<br>EP 2422904 A1<br>CN 102458727 A | |
| WO 2017/150580 A1 | 08.09.2017 | （ファミリーなし） | |
| WO 2018/159644 A1 | 07.09.2018 | （ファミリーなし） | |
| CN 103165905 A | 19.06.2013 | （ファミリーなし） | |