

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-45582

(P2006-45582A)

(43) 公開日 平成18年2月16日(2006.2.16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 Z N M K	4 G O 6 9
B 0 1 J 35/04 (2006.01)	B 0 1 J 35/04 3 3 1 B	4 G 1 6 9
B 2 2 F 9/24 (2006.01)	B 2 2 F 9/24 E	4 K O 1 7
B 8 2 B 1/00 (2006.01)	B 8 2 B 1/00	4 K O 1 8
B 8 2 B 3/00 (2006.01)	B 8 2 B 3/00	5 H O 1 8

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-223809 (P2004-223809)

(22) 出願日 平成16年7月30日 (2004.7.30)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成16年3月11日 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第84春季年会 講演予稿集1」に発表

(71) 出願人 504224153

国立大学法人 宮崎大学  
宮崎県宮崎市学園木花台西1丁目1番地

(74) 代理人 100116089

弁理士 森竹 義昭

(74) 代理人 100127513

弁理士 松本 悟

(72) 発明者 木島 剛

宮崎県宮崎市学園木花台西1丁目1番地  
宮崎大学内

(72) 発明者 酒井 剛

宮崎県宮崎市学園木花台西1丁目1番地  
宮崎大学内

最終頁に続く

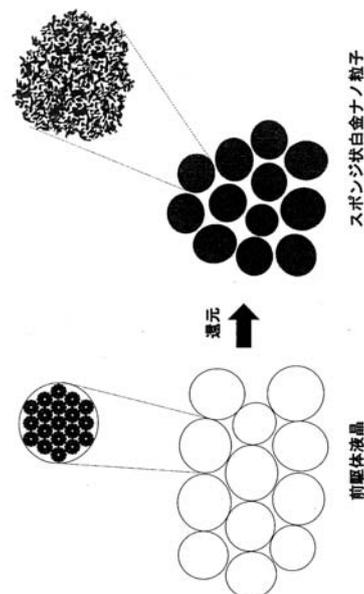
(54) 【発明の名称】 白金ないし白金を含む貴金属からなるスポンジ状ナノ粒子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 白金ないし白金を含む貴金属において、新規な細孔形状、新規なサイズ、新規な物性を有する白金ナノ粒子、貴金属ナノ粒子を創出し、触媒や電極などに適用することにより従来にない性能、作用効果を実現しようというものである。

【解決手段】 二種類の非イオン界面活性剤またはイオン性界面活性剤と親水部サイズの比較的大きい部類の非イオン界面活性剤の2成分を混和してできる分子組織に予め加えられた塩化白金酸アルカリ金属塩を、水素化ホウ素塩等の還元剤で還元することにより、貴金属元素である白金(Pt)によってその骨格が構成され、直径1.5~4nmの彎曲したロッド状骨格が3次的に連結した外径20~100nmの単結晶体であり、幅0.3~2nmのスリット状細孔から成る網状間隙を持つスポンジ状態を有する、白金を骨格とする多孔性の単結晶構造をもつ新規なスポンジ状白金ナノ粒子を得る。

【選択図】 図5



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

貴金属元素である白金(Pt)によってその骨格が構成され、かつ直径1.5~4nmの彎曲したロッド状骨格が3次的に連結した外径20~100nmの単結晶体であり、かつ幅0.3~2nmのスリット状細孔から成る網状間隙を持つスポンジ状形態を有することを特徴とする白金ナノ粒子。

## 【請求項2】

貴金属元素である白金(Pt)と、貴金属元素である金(Au)、銀(Ag)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)よりなる群から選択された一種以上の元素を任意の割合で混和した組織によってその骨格が構成され、かつ直径1.5~4nmの彎曲したロッド状骨格が3次的に連結した外径20~100nmの単結晶体であり、かつ幅0.3~2nmのスリット状細孔から成る網状間隙を持つスポンジ状形態を有することを特徴とする貴金属ナノ粒子。

10

## 【請求項3】

貴金属元素である白金(Pt)と、ニッケル(Ni)等の卑金属元素群から選択された一種以上の元素を任意の割合で混和した組織によってその骨格が構成され、かつ直径1.5~4nmの彎曲したロッド状骨格が3次的に連結した外径20~100nmの単結晶体であり、かつ幅0.3~2nmのスリット状細孔から成る網状間隙を持つスポンジ状形態を有することを特徴とする貴金属ナノ粒子。

## 【請求項4】

ヘキサクロロ白金酸塩等の白金錯化合物よりなる群から選択された一種類の白金錯化合物、ノナエチレングリコールモノヘキサデシルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の有機硫黄酸塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド等のアルキルアンモニウム塩、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーよりなる群から選択された二種類の非イオン界面活性剤または非イオン界面活性剤一種とイオン性界面活性剤一種の合わせて二種類の界面活性剤、および水からなる反応混合物を調製し、次いでこの反応混合物に水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤水溶液を添加して反応させることにより、貴金属元素である白金(Pt)によってその骨格が構成され、かつ直径1.5~4nmの彎曲したロッド状骨格が3次的に連結した外径20~100nmの単結晶体であり、かつ幅0.3~2nmのスリット状細孔から成る網状間隙を持つスポンジ状形態を有することを特徴とする白金ナノ粒子を生成し、回収することを特徴とする請求項1記載の白金ナノ粒子の製造方法。

20

30

## 【請求項5】

ヘキサクロロ白金酸塩等の白金錯化合物よりなる群から選択された一種類の白金錯化合物と、金(Au)、銀(Ag)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)の硝酸塩、塩化物、塩化金属酸等の貴金属塩または貴金属錯化合物よりなる群から選択された一種以上の金属塩又は金属錯化合物、ノナエチレングリコールモノヘキサデシルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の有機硫黄酸塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド等のアルキルアンモニウム塩、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーよりなる群から選択された二種類の非イオン界面活性剤または非イオン界面活性剤一種とイオン性界面活性剤一種の合わせて二種類の界面活性剤、および水からなる反応混合物を調製し、次いでこの反応混合物に水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤水溶液を添加して反応させることにより、貴金属元素である白金(Pt)と、貴金属元素である金(Au)、銀(Ag)、パラジウム(Pd)、ロジウム

40

50

( R h )、イリジウム ( I r )、ルテニウム ( R u ) よりなる群から選択された一種以上の元素を任意の割合で混和した組織によってその骨格が構成され、かつ直径 1 . 5 ~ 4 n m の彎曲したロッド状骨格が 3 次元的に連結した外径 2 0 ~ 1 0 0 n m の単結晶体であり、かつ幅 0 . 3 ~ 2 n m のスリット状細孔から成る網状間隙を持つスポンジ状形態を有することを特徴とする貴金属ナノ粒子を生成し、回収することを特徴とする請求項 2 記載の貴金属ナノ粒子の製造方法。

【請求項 6】

ヘキサクロロ白金酸塩等の白金錯化合物よりなる群から選択された一種の白金錯化合物と、ニッケル ( N i ) 等の卑金属元素の硝酸塩、塩化物等の金属塩よりなる群から選択された一種以上の卑金属塩、ノナエチレングリコールモノヘキサデシルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の有機硫黄酸塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムプロミド等のアルキルアンモニウム塩、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーよりなる群から選択された二種類の非イオン界面活性剤または非イオン界面活性剤の一種とイオン性界面活性剤一種の合わせて二種類の界面活性剤、および水からなる反応混合物を調製し、次いでこの反応混合物に水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤水溶液を添加して反応させることにより、貴金属元素である白金 ( P t ) と、ニッケル ( N i ) 等の卑金属元素群から選択された一種以上の元素を任意の割合で混和した組織によってその骨格が構成され、かつ直径 1 . 5 ~ 4 n m の彎曲したロッド状骨格が 3 次元的に連結した外径 2 0 ~ 1 0 0 n m の単結晶体であり、かつ幅 0 . 3 ~ 2 n m のスリット状細孔から成る網状間隙を持つスポンジ状形態を有することを特徴とする貴金属ナノ粒子を生成し、回収することを特徴とする請求項 3 記載の貴金属ナノ粒子の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項記載の貴金属ナノ粒子を触媒設計における有効成分として使用したことを特徴とする触媒。

【請求項 8】

該触媒が燃料電池用触媒として使用されることを特徴とした、請求項 7 記載の触媒。

【請求項 9】

該触媒が自動車排ガス触媒として使用されることを特徴とした、請求項 7 記載の触媒。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項記載の貴金属ナノ粒子を電池用または電気分解用における電極材料として使用することを特徴とした電極材料。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項記載の貴金属ナノ粒子をセンサ設計におけるセンサ材料用として使用することを特徴としたセンサ材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属白金の化学的、電気化学的および磁気的特性を利用した燃料電池用触媒、自動車排ガス処理用触媒等の産業および環境分野における各種化学反応に対する触媒、電気分解用電極等の各種電気化学反応に対する電極、温度、圧力、ガスセンサ素子等のフォトンクス・エレクトロニクス・情報技術用基礎素材または機能素子などとして使用される白金を主成分とする新規なスポンジ状金属ナノ粒子及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

貴金属元素は、その優れた加工性、耐熱性、耐酸化性、耐食性、電気化学特性、およびその d 電子に起因する特異な磁性や分光学的および化学的性質を有し、古くから装飾用材

料、るつぼ等の理化学器具用材料、熱電対や電気接点材料等の電気工業用材料、ペースト等の電子工業用材料、触媒、不溶解性電極、高性能磁石などとして利用されてきた。中でも白金は、他の白金族金属とともに、化学反応を促進する働きをもつ触媒として工業的に極めて重要であり、石油精製、石油化学、自動車・工場排ガス浄化、合成ガス製造、医薬・油脂製造等の分野で広く用いられてきた。

#### 【0003】

白金触媒に代表される金属触媒は、一般に、シリカ、アルミナ、ゼオライト、活性炭等に、金属塩の水溶液を用いて、含浸法、イオン交換法、共沈法などによって金属成分を導入したのち、焼成、水素還元などの処理を行うことにより調製される（非特許文献1）。すなわち、金属触媒は、固体担体の表面に金属粒子を担持した複合粒子の形で反応に供され、その活性は、金属種はもとより、担持された金属微粒子の大きさ、結晶面の種類、担体の種類などによって変化し、微粒子の大きさの制御は特に重要である。金属微粒子の粒径は調製条件に依存し、例えば、テトラアンミンジクロロ白金を原料としてゼライトに担持した白金微粒子の平均粒径は、空気焼成では6 nm、真空焼成では1 nm以下になる（非特許文献2）。

10

#### 【0004】

さらに、金属触媒の活性と粒子サイズとの関係は、対象とする反応によって異なり、粒子サイズが大きくなるにつれて活性が低下する系（例：Pt / 活性炭による2、3 - ジメチルブタンの脱水素反応）、逆に増大する系（例：Pt / アルミナによるメチルシクロペントンの水素化分解反応）、ある粒子サイズで活性が極大になる系（例：Pt / CaYによるn - ヘキサンの異性化反応）、さらには活性が粒子サイズによらない系（例：Pt触媒によるSO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>の酸化反応）もある（非特許文献3）。

20

#### 【0005】

このため、白金触媒の調製法として、上記の一般的な方法を様々に工夫することに加えて、ポリビニールピロリドンなどの保護剤存在下で液相還元し貴金属コロイドを作製する方法（非特許文献4）なども開発されてきている。さらに最近、メソポーラスシリカの細孔内に導入した塩化白金酸を水素還元または光還元することにより、各々直径2.5 nmの白金粒子と白金ワイヤが得られ、ブタン水素化反応に対して後者は前者の数10倍高い活性を示すことも報告されている（非特許文献5）。

#### 【0006】

上述の球状、ワイヤ状などの形状を有する非多孔質金属微粒子に加えて、鑄型合成の手法を用いたメソポーラス金属の製造が、キャパシタやセンサ、電極等への応用を目指して行われている（非特許文献6）。鑄型法は、1992年にMobil社が界面活性剤を鑄型として2 ~ 8 nmの八ニカム状メソ細孔を有するメソポーラスシリカを創製することに成功したのが始まりである（非特許文献7）。その後、同様の手法により、シリカ以外の種々の金属酸化物や硫化物を骨格成分とする多種類のメソ多孔体が相次いで合成された（非特許文献8）。

30

#### 【0007】

金属についても、非イオン性界面活性剤のミセルを鑄型として、塩化白金酸をヒドラジン等で還元することにより3 nm程度の細孔径をもつ粒状のメソポーラス白金（非特許文献9）が合成され、さらに金属塩と界面活性剤とのミセル液晶を電着することにより膜状のメソポーラス白金（非特許文献10）とスズ（非特許文献11）も作製された。

40

#### 【0008】

上記の界面活性剤鑄型法により合成した、3次元細孔構造をもつメソポーラスシリカMCM-48に硝酸テトラアンミン白金水溶液を含浸し、これを高温で水素還元することにより、直径3 nmの白金ワイヤが3次元網目状に連結した骨格構造から成る外径50 - 400 nmのポーラス白金粒子が得られている（非特許文献12）。同じくポーラス固体のアルミニウム陽極酸化膜を鑄型として約70 nmの細孔径をもつメソポーラス白金および金（Au）（非特許文献13）、ポリスチレンラテックスを鑄型としてポーラス金（Au）（非特許文献14）が得られている。

50

## 【0009】

また、超臨界CO<sub>2</sub>を溶媒とし、黒鉛結晶子を鑄型とする方法により47m<sup>2</sup>/gの比表面積をもつメソポーラス白金も合成された(非特許文献15)。さらに、平均直径20nmのシリカ粒子表面にヘキサクロロ白金酸をコーティングし加熱還元した後、シリカを除去することにより、150m<sup>2</sup>/gの比表面積と平均20nmの殻状細孔を有するメソポーラス白金も得られている(非特許文献16)。

## 【0010】

一方、外径数nm~数百nm、内径数~数十nmの中空管状の形態をもつ粒子はナノチューブと呼ばれ、1991年にアーク電極の析出物として発見されたカーボンナノチューブ(非特許文献17)が人工の無機ナノチューブの最初の例である。以後、高温合成による窒化物や硫化物に加えて、前述の鑄型法により合成された酸化バナジウム(非特許文献18)、シリカ(非特許文献19)、チタニア(非特許文献20)、本発明者らの手による希土類酸化物ナノチューブ(非特許文献21)などの酸化物系ナノチューブが相次いで報告されている。

10

## 【0011】

貴金属については、ポリカーボネート多孔質膜を鑄型として、二段階の無電解メッキ反応により約1nm以上のほぼ均一な内径を有する金ナノチューブ(非特許文献22、23)、厚さ4~5nmのパラジウムナノチューブ(非特許文献24)が作製されている。さらに、本発明者らは、二種類の界面活性剤から成る液晶を鑄型として塩化白金酸を還元する手法を開発し、これにより外径6~7nm、内径約3~4nmの白金、パラジウムなどの貴金属ナノチューブを製造した(特許文献1、非特許文献25)。

20

## 【0012】

界面活性剤を用いて2次元または三次元の樹脂状に発達した白金粒子も報告されている(非特許文献26)。Y. Songらは、界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)もしくはBrig-35(ポリオキシエチレンラウリルエーテル)、塩化白金酸、アスコルビン酸を含む水溶液に光照射を行うことにより、白金が三次元樹脂状に成長した直径10~70nmの球形の白金粒子を合成した。さらに、微量のスズポリフィリンを添加すると、直径約10nmの樹脂状単結晶粒子が生成することも見いだした。また、界面活性剤の代わりにリポソームを用いた場合は、2次元樹脂状で、直径約50nmの円盤状白金粒子が得られている。

30

## 【0013】

以上挙げた文献以外にも、近年、白金ないしは白金を含む貴金属の形態について各種提案が特許文献になされている。白金錯体を含むポリメタクリル酸エステルに、水素雰囲気中で光を照射した後、水素雰囲気中、120以上の温度で加熱還元させることにより白金ナノ粒子-ポリメタクリル酸エステル複合体を得ることが提案されている(特許文献2)。この提案で得られる白金ナノ粒子は、あくまでもポリメタクリル酸エステル中に分散した状態で得られているにすぎず、汎用性のある独立したナノ粒子で存在しているものではない。また、従来のスポンジ白金は、微量の塩素を含み、問題であることから塩素を含まないスポンジ状白金を得るプロセスが提案されている(特許文献3、4)。この提案は、上記したように塩素を含まない精製プロセスが開示されているだけで、ナノ粒子にかかるものではない。さらにまた、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で分散強化された高純度白金材料が提案されている(特許文献5)が、この文献に開示された材料は、次に圧延工程に供されて強度的に強化された特定用途を念頭に置いた準完成品及び箔の原料となるもので、白金ナノ粒子を得ることについては、全く示唆する記載はない。そしてまた、カーボン粉末に白金粒子を担持してなる、電気化学的プロセスに使用される白金系触媒とその調製法が提案されている(特許文献6)。そこに開示された内容は、従来の担持方法では、白金粒子が良好な触媒活性を発揮できないことから、これを解決しようというものである。そのため、カーボン粉末を酸化処理して表面にカルボキシル基を形成し、そこに白金系錯体陽イオンを接触させてイオン交換によって白金イオンを導入、担持せしめ、還元し、平均粒径3nm以下、最大粒径5nm以下の白金粒子を該カーボンに担持するものである。しかしながら、こ

40

50

の文献に開示されている白金ナノ粒子は、あくまでもカーボンに担持された状態で生成した粒子にすぎず、独立して生成する、バルクの超微粉である白金ナノ粒子については全く開示がない。

【0014】

- 【非特許文献1】富永博夫ほか1名、化学総説「触媒設計」、日本化学会編、1982年、p. 50 - 63
- 【非特許文献2】内田正之ほか2名、触媒、22、310 (1977)
- 【非特許文献3】荒井弘通ほか1名、「超微粒子 - その化学と機能」、朝倉書店、1993年、p. 124 - 128
- 【非特許文献4】N. T o s h i m a ほか1名、B u l l . C h e m . S o c . J p n . , 65, 400 (1992) 10
- 【非特許文献5】A. F u k u o k a ほか7名、C a t a l y s i s T o d a y , 6, 23 - 31 (2001)
- 【非特許文献6】福島喜章、セラミックス36、917 - 919 (2001)
- 【非特許文献7】C. T. K r e s g e ほか4名、N a t u r e , 359, p. 710 ~ 712 (1992)
- 【非特許文献8】木島剛 ほか1名、J. S o c . I n o r g . M a t e r , 8, p. 3 - 16 (2001)
- 【非特許文献9】G. S. A t t a r d ほか4名、A n g e w . C h e m . I n t . E d , 36, 1315 - 1317 (1997) 20
- 【非特許文献10】G. S. A t t a r d ほか5名、S c i e n c e , 278, 838 - 840 (1997)
- 【非特許文献11】A. H. W h i t e h e a d ほか3名、C h e m . C o m m . , 3, 31 - 33 (1999)
- 【非特許文献12】H. J. S h i n ほか3名、J. A m . C h e m . S o c . , 123, 1246 - 1247 (2001)
- 【非特許文献13】H. M a s u d a ほか1名、S c i e n c e , 268, 1466 - 1468 (1995)
- 【非特許文献14】O. D. V e l e v ほか3名、N a t u r e , 401, 548 (1999) 30
- 【非特許文献15】H. W a k a y a m a ほか1名、C h e m . C o m m . , p. 391 - 392 (1999)
- 【非特許文献16】浅井道博 ほか2名、工業材料、50、p. 27 - 30 (2002)
- 【非特許文献17】S. I i j i m a、N a t u r e , 364、p. 56 - 58 (1991)
- 【非特許文献18】M. E. S p a h r ほか5名、A n g e w . C h e m . I n t . E d , 37、p. 1263 - 65 (1998)
- 【非特許文献19】M. A d a c h i ほか2名、L a n g m u i r , 15、7097 (1999)
- 【非特許文献20】H. I m a i ほか4名、J. M a t e r . C h e m , 9、2971 40、(1999)
- 【非特許文献21】M. Y a d a ほか4名、A d v . M a t e r . , 14、309 - 313 (2002)
- 【非特許文献22】C. R. M a r t i n ほか3名、J. P h y s . C h e m . B , 105、p. 11925 - 11934 (2001)
- 【非特許文献23】K. B. J i r a g e ほか2名、A n a l . C h e m . , 71、4913 - 4918 (1999)
- 【非特許文献24】V. B a d r i ほか1名、I n t . J . H y d r o g e n E n e r g y , 25、249 - 253 (2000)
- 【非特許文献25】木島 剛 ほか6名、A n g e w . C h e m . I n t . E d . , 4 50

3, 228 - 232 (2004)

【非特許文献26】Y. Song ほか11名、J. Amer. Chem. Soc., 126, 635 - 645 (2004)

【特許文献1】木島 剛、特開2004 - 034228

【特許文献2】中尾 幸道、特開2004 - 43572

【特許文献3】佐々木 康勝 ほか1名、特開2001 - 181749

【特許文献4】小田 倫永 ほか1名、特開2002 - 180140

【特許文献5】ヨーアヒムディザム ほか4名、特許第2880930号

【特許文献6】水畑 穰 ほか4名、特許第2879649号

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

以上のように、白金に関する従来技術は、球状もしくは不定形の超微粒子のほか、ナノメートルサイズのワイヤ、ハニカム状または3次元網目状の細孔を有する粒状または膜状の多孔体、本発明者の手によるナノチューブ、二次元または三次元樹脂状粒子、ならびに直径10nmの単結晶質球形粒子を提供するに留まっている。これに対して、これらとは異なる新規な細孔形状、新規なサイズ、新規な物性を有する白金ナノ粒子を創出し、触媒や電極などとしての従来にない性能を実現することが望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0016】

20

発明者らは、以上、従来技術について紹介、列挙したナノチューブに関する多岐にわたる研究報告、先行技術を念頭に置きつつ、これに対して、複合界面活性剤系を基礎とする鑄型合成法により、既往とは異なる新規な細孔形状、新規なサイズを有する白金ナノ粒子を創出すべく、用いる金属源と還元剤の種類ならびに反応条件についてさらに鋭意研究を進めた結果、二種類の非イオン界面活性剤またはイオン性界面活性剤と親水部サイズの比較的大きい部類の非イオン界面活性剤の2成分を混和してできる分子組織に予め加えられた塩化白金酸アルカリ金属塩を水素化ホウ素塩で還元する反応により白金を骨格とする多孔性の単結晶構造をもつ新規なスポンジ状白金ナノ粒子が成長することを究明した。本発明はこの知見に基づいてなされたものである。

【0017】

30

すなわち、第1の発明は、(1)貴金属元素である白金(Pt)によってその骨格が構成され、かつ直径1.5~4nmの彎曲したロッド状骨格が3次元的に連結した外径20~100nmの単結晶体であり、かつ幅0.3~2nmのスリット状細孔から成る網状間隙を持つスポンジ状形態を有することを特徴とする白金ナノ粒子である。

【0018】

以下(2)ないし(3)に記載する金属ナノ粒子は、(1)記載の白金ナノ粒子を基本構造として、これより派生したものと見える。

すなわち、第2の発明は、(2)貴金属元素である白金(Pt)と、貴金属元素である金(Au)、銀(Ag)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)よりなる群から選択された一種以上の元素を任意の割合で混和した組織によってその骨格が構成され、かつ直径1.5~4nmの彎曲したロッド状骨格が3次元的に連結した外径20~100nmの単結晶体であり、かつ幅0.3~2nmのスリット状細孔から成る網状間隙を持つスポンジ状形態を有することを特徴とする貴金属ナノ粒子である。

40

【0019】

また、第3の発明は、(3)貴金属元素である白金(Pt)と、ニッケル(Ni)等の卑金属元素群から選択された一種以上の元素を任意の割合で混和した組織によってその骨格が構成され、かつ直径1.5~4nmの彎曲したロッド状骨格が3次元的に連結した外径20~100nmの単結晶体であり、かつ幅0.3~2nmのスリット状細孔から成る網状間隙を持つスポンジ状形態を有することを特徴とする貴金属ナノ粒子である。

50

## 【0020】

以下、第4ないし第6の発明は、前記第1ないし第3の発明の希土類酸化物の製造方法を提示するものである。

すなわち、第4の発明は、(4)ヘキサクロロ白金酸塩等の白金錯化合物よりなる群から選択された一種類の白金錯化合物、ノナエチレングリコールモノヘキサデシルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の有機硫黄酸塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド等のアルキルアンモニウム塩、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーよりなる群から選択された二種類の非イオン界面活性剤または非イオン界面活性剤一種とイオン性界面活性剤一種の合わせて二種類の界面活性剤、および水からなる反応混合物を調製し、次いでこの反応混合物に水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤水溶液を添加して反応させることにより、貴金属元素である白金(Pt)によってその骨格が構成され、かつ直径1.5~4nmの彎曲したロッド状骨格が3次的に連結した外径20~100nmの単結晶体であり、かつ幅0.3~2nmのスリット状細孔から成る網状間隙を持つスポンジ状形態を有することを特徴とする白金ナノ粒子を生成し、回収することを特徴とする請求項1記載の白金ナノ粒子の製造方法である。

10

## 【0021】

第5の発明は、(5)ヘキサクロロ白金酸塩等の白金錯化合物よりなる群から選択された一種類の白金錯化合物と、金(Au)、銀(Ag)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)の硝酸塩、塩化物、塩化金属酸等の貴金属塩または貴金属錯化合物よりなる群から選択された一種以上の金属塩又は金属錯化合物、ノナエチレングリコールモノヘキサデシルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の有機硫黄酸塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド等のアルキルアンモニウム塩、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーよりなる群から選択された二種類の非イオン界面活性剤または非イオン界面活性剤一種とイオン性界面活性剤一種の合わせて二種類の界面活性剤、および水からなる反応混合物を調製し、次いでこの反応混合物に水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤水溶液を添加して反応させることにより、貴金属元素である白金(Pt)と、貴金属元素である金(Au)、銀(Ag)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)よりなる群から選択された一種以上の元素を任意の割合で混和した組織によってその骨格が構成され、かつ直径1.5~4nmの彎曲したロッド状骨格が3次的に連結した外径20~100nmの単結晶体であり、かつ幅0.3~1nmのスリット状細孔から成る網状間隙を持つスポンジ状形態を有することを特徴とする貴金属ナノ粒子を生成し、回収することを特徴とする請求項2記載の貴金属ナノ粒子の製造方法である。

20

30

## 【0022】

第6の発明は、(6)ヘキサクロロ白金酸塩等の白金錯化合物よりなる群から選択された一種類の白金錯化合物と、ニッケル(Ni)等の卑金属元素の硝酸塩、塩化物等の金属塩よりなる群から選択された一種以上の卑金属塩、ノナエチレングリコールモノヘキサデシルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の有機硫黄酸塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド等のアルキルアンモニウム塩、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーよりなる群から選択された二種類の非イオン界面活性剤または非イオン界面活性剤一種とイオン性界面活性剤一種の合わせて二種類の界面活性剤、お

40

50

よび水からなる反応混合物を調製し、次いでこの反応混合物に水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤水溶液を添加して反応させることにより、貴金属元素である白金(Pt)と、ニッケル(Ni)等の卑金属元素群から選択された一種以上の元素を任意の割合で混和した組織によってその骨格が構成され、かつ直径1.5~4nmの彎曲したロッド状骨格が3次元的に連結した外径20~100nmの単結晶体であり、かつ幅0.3~2nmのスリット状細孔から成る網状間隙を持つスポンジ状形態を有することを特徴とする貴金属ナノ粒子を生成し、回収することを特徴とする請求項3記載の貴金属ナノ粒子の製造方法である。

#### 【0023】

また、以下、第7ないし第11の発明は、第1から第3の発明の貴金属ナノ粒子の用途発明を提示しているものである。 10

すなわち、第7の発明は、(7)前記(1)~(3)の何れか1項に記載する貴金属ナノ粒子を各種反応に使用される触媒設計における有効成分として使用することを特徴とする触媒を提供するものである。

第8の発明は、(8)該触媒が燃料電池用触媒として使用されること特徴とする、前記(7)記載の触媒を提供するものである。

また、第9の発明は、(9)該触媒が自動車排ガス触媒として使用されることを特徴とした、前記(7)記載の触媒を提供するものである。

第10の発明は、(10)その用途が専ら電池、電気分解用等の電極として供され、使用されることを特徴とした電極材料を提供するものである。 20

第11の発明は、(10)その用途が専ら温度、圧力、湿度、結露、流量、風速、光、ガス、酸素濃度、または変位を検出あるいは測定するセンサとして供され、使用されることを特徴とするセンサ材料を提供するものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0024】

本発明は、その貴金属ナノ粒子が前述のような組成と構造になっているため、次のような効果が期待され、奏せられる。

1)白金または白金を主成分とするスポンジ状白金ナノ粒子を水素と酸素を反応させて電気エネルギーと熱を取り出す燃料電池用触媒として用いた場合、微細な単結晶質骨格と間隙に基づくナノ構造効果と分子サイズ選択性等特有の形状効果とが相乗的に作用して、従来の材料に比べて格段に高い触媒効果が発揮し得られ、必要な触媒量の大幅な低減をもたらすことが期待できる。 30

2)これを自動車排ガス浄化、石油化学、合成ガス製造、医薬・油脂製造等における触媒として用いた場合、前項と同じ理由により触媒効率が格段に上がり、環境の一層の改善、生産プロセスの省エネルギー化等の顕著な効果が期待される。

3)これを電気分解用等の電極として用いた場合、従来の材料に比べて電極表面積の大幅な増大により反応効率の飛躍的な上昇をもたらすことが期待される。

4)これを温度、圧力、湿度、結露、流量、風速、光、ガス、酸素濃度、または変位を検出あるいは測定するセンサとして用いた場合、検出精度・感度が格段に向上し、素子の小型化・高性能化が実現される。 40

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0025】

この出願の発明は、以上の特徴を持つものであるが、以下、本発明を実施例及び添付した図面に基づき、具体的に説明する。ただし、これらの実施例は、あくまでも本発明の一つの態様を開示するものであり、決して本発明を限定する趣旨ではない。すなわち、本発明のねらいとするところは白金または白金を主成分とする2種以上の貴金属元素を主要成分として組織された単結晶質のスポンジ状金属ナノ粒子を提供するところにあることは、前述したとおりである。その含有成分と構造は、白金を含む一種以上の貴金属元素、またはこれを主成分とし卑金属元素を副成分とする骨格から成る特定寸法のスポンジ状ナノ粒子であり、その構成する成分は、主要成分、副成分自体に関しても、組成的に多様な組み 50

合わせを許容するものである。

【0026】

また、製造方法の骨子は、少なくとも2種類の界面活性剤と金属塩の水溶液とを適切な条件で混合することによって得られる構造を鑄型として白金錯塩または白金錯塩を主成分とする2種以上の金属塩を還元することによって特定寸法のスポンジ状ナノ粒子を誘導するというものであり、鑄型を構築するための最適温度や混合条件も対象とする金属種や用いる界面活性剤の特性によって多様に変化する。対して、実施例は、本発明に対して、あくまでもその一態様例を示すものにすぎず、本発明を構成する金属種や製造方法もこの実施例によって限定されるべきではない。

【0027】

本発明によって得られた白金ナノ粒子は、先に紹介した先行文献（非特許文献26）に記載された三次元樹脂状に発達した白金球状粒子と形態上の類似がある。しかし、同報告によって得られた単結晶質の三次元樹脂状粒子は直径約10nmの粒子に限られており、直径10nm以上の粒子については単結晶であるとの証明も言及もされていない。これに対して本発明では、以下に述べる実施例1の電子顕微鏡像で明らかのように、直径30nm以上の粒子でも単結晶であることがその格子パターンによって証拠付けられており、この点で基本的に大きな違いがある。さらに、その白金ナノ粒子の製造法も本発明と先行文献とは全く異なっている。先行文献では単一成分の界面活性剤を濃度16mM（ミリモル/リットル）以下の希薄水溶液として使用しているのに対して、本発明では2種類の界面活性剤を用い、界面活性剤が分子レベルで複合した円筒ミセルから成る液晶（非特許文献25）として反応に供している。そして、この反応手法の違いにより、先行文献の場合は、溶液中では原料である塩化白金酸イオンや還元剤分子の拡散速度が速いために、濃度がやや希薄であっても結晶核が多数発生し、多結晶状の成長を招きやすく、単結晶質樹脂状粒子の大きさが直径10nm以下に限定されているのに対して、本発明の場合は、媒質が液晶であるため、これら化学種の拡散が遅く、その結果、結晶核の発生数が制限され、直径30nm以上の大きなスポンジ状単結晶粒子に成長するものと解釈される。

【0028】

何れにしても本発明の白金ナノ粒子は、平均約3nm間隔で平均幅約1nmの間隙が存在するため、触媒として活性であり、しかも先行文献の単結晶粒子に比べて粒径が大きいために熱的安定性に優れていると考えられる。さらに、水素を燃料とする燃料電池のアノード触媒として用いた場合、間隙が狭くかつ流路が長いため、水素よりも分子サイズの大きい一酸化炭素の間隙内部への拡散が抑制され、燃料電池の触媒として供した場合に難題とされている触媒被毒の低減効果が期待できる。

【0029】

図1～図3は、以下に記載する本発明の実施例1ないし5で得られた各スポンジ状白金ナノ粒子の透過形電子顕微鏡による観察写真であり、これによると、本発明の金属組織は単結晶質でスリット状細孔から成る網状間隙を持つスポンジ状構造を呈していることが観察される。

【0030】

実施例1；

試験管に秤り取った塩化白金酸（ $H_2PtCl_6$ ）およびその2倍モル量の水酸化ナトリウムを含む水溶液にノナエチレングリコールモノデシルエーテル（ $C_{12}EO_9$ ）を滴下し、60℃に昇温した。ついでポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノステアレート（Tween 60；米国 Atlas Powder 社 商品名）を加えて60℃の湯浴で15分間振とうした後、20℃に冷却した。

20℃でさらに20分間放置し、仕込みモル比  $Na_2PtCl_6 : C_{12}EO_9 : Tween 60 : H_2O = 1 : 1 : 1 : 60$  の混合物を調製した。ついで、同温度に保持したこの混合物に塩化白金酸ナトリウムと等モル量の水素化ホウ素ナトリウムおよび20倍モル量の水から成る溶液を加え、そのまま24時間反応させた。析出した微細な固相を遠心分離後、水洗、ついでエタノール洗浄し、乾燥して黒色粉末を得た。

10

20

30

40

50

塩化白金酸  $H_2PtCl_6$  を金属源として同様に手順で調製した仕込みモル比  $H_2PtCl_6 : C_{12}EO_9 : Tween 60 : H_2O = 1 : 1 : 1 : 60$  の混合物は、図 4 ( a ) に示す X 線回折ピークを与え、相当に乱れた液晶構造をとっていることがわかる。これに対して、上記の仕込みモル比  $Na_2PtCl_6 : C_{12}EO_9 : Tween 60 : H_2O = 1 : 1 : 1 : 60$  の混合物液晶は、 $d = 6.2$  nm の明瞭な X 線回折ピークを与え、 $a = 7.2$  nm の規則性の高いヘキサゴナル構造体であることが確認された〔図 4 ( b )〕。

透過型電子顕微鏡による観察により、この規則構造をもつ液晶に上記の水素化ホウ素ナトリウム水溶液を加えて得られた粉末試料は、その主生成物が直径 2 ~ 3 nm の彎曲したロッド状骨格が 3 次元的に連結し、かつ幅 0.7 ~ 1.6 nm のスリット状細孔から成る網状間隙を持つ、外径 40 ~ 80 nm のスポンジ状白金ナノ粒子の集合体であることを確認した〔図 1 ( A )〕。さらに、同試料の高分解能像より、外径 40 ~ 80 nm の各スポンジ状粒子は、平均間隔 0.22 nm の連続した格子縞を粒子全体にわたって与え〔図 1 ( B )〕、粒子全体が一つの単結晶で構成されていることが確認された。これにより、本発明にかかる多孔性の単結晶構造をもつスポンジ状白金ナノ粒子が得られたことが分かった。

#### 【0031】

実施例 2 ;

実施例 1 と同様な操作、同一条件で、仕込みモル比  $Na_2PtCl_6 : C_{12}EO_9 : Tween 60 : H_2O = 1 : 1 : 1 : 60$  の組成をもつ前駆体液晶を調製した。ついで、20 に保持したこの前駆体液晶混合物に塩化白金酸ナトリウムの二分の一モル量の水素化ホウ素ナトリウムと 20 倍モル量の水から成る溶液を加え、そのまま 24 時間反応させた。析出した微細な固相を遠心分離後、水洗、ついでエタノール洗浄し、乾燥して黒色粉末を得た。

得られた粉末試料は、透過型電子顕微鏡による観察により、実施例 1 の場合と同様に、直径 2 ~ 4 nm の彎曲したロッド状骨格が 3 次元的に連結し、かつ幅 0.5 ~ 1.6 nm のスリット状細孔から成る網状間隙を持つ、外径 20 ~ 50 nm のスポンジ状白金ナノ粒子の集合体が生成していることが確認された〔図 2 ( C )〕。

#### 【0032】

実施例 3 ;

実施例 1 と同様な操作・条件で、仕込みモル比  $Na_2PtCl_6 : C_{12}EO_9 : Tween 60 : H_2O = 1 : 1 : 1 : 60$  の組成をもつ前駆体液晶を調製した。ついで、20 に保持したこの前駆体液晶混合物に塩化白金酸ナトリウムの 9 倍モル量の水素化ホウ素ナトリウム、等モル量のジメチルアミンボランおよび 60 倍モル量の水から成る溶液を加え、そのまま 24 時間反応させた。析出した微細な固相を遠心分離後、水洗、ついでエタノール洗浄し、乾燥して黒色粉末を得た。

このようにして得られた粉末試料は、透過型電子顕微鏡による観察により、直径 2 ~ 3 nm のロッド状骨格から成り、かつ幅 0.5 ~ 1.5 nm のスリット状間隙を有する、外径 20 ~ 40 nm のブロック状白金ナノ粒子が生成していることが確認された〔図 2 ( D )〕。

#### 【0033】

実施例 4 ;

実施例 1 と同様な操作・条件で、仕込みモル比  $Na_2PtCl_6 : C_{12}EO_9 : Tween 60 : H_2O = 1 : 1 : 1 : 60$  の組成をもつ前駆体液晶を調製した。ついで、20 に保持したこの前駆体液晶混合物に塩化白金酸ナトリウムの 8 倍モル量の水素化ホウ素ナトリウム、2 倍モル量のジメチルアミンボランおよび 60 倍モル量の水から成る溶液を加え、そのまま 24 時間反応させた。析出した微細な固相を遠心分離後、水洗、ついでエタノール洗浄し、乾燥して黒色粉末を得た。

このようにして得られた粉末試料は、透過型電子顕微鏡による観察により、直径 2 ~ 4 nm のロッド状骨格から成り、かつ幅 0.5 ~ 2 nm のスリット状間隙を持つ、外径 20 ~ 30 nm のブロック状白金ナノ粒子が生成していることが確認された〔図 3 ( E )〕。

## 【0034】

実施例5；

試験管に秤り取った塩化白金酸 ( $H_2PtCl_6$ ) の水溶液にノナエチレングリコールモノデシルエーテル ( $C_{12}EO_9$ ) を滴下し、60 に昇温した。ついでポリオキシエチレン (20) ソルビタンモノステアレート (Tween 60；米国 Atlas Powder 社 商品名) を加えて60 の湯浴で15分間振とうした後、20 に冷却した。

20 でさらに20分間放置し、仕込みモル比  $H_2PtCl_6 : C_{12}EO_9 : Tween 60 : H_2O = 1 : 1 : 1 : 60$  の混合物を調製した。同温度でこの混合物に塩化白金酸ナトリウムの2倍モル量の水素化ホウ素ナトリウム粉末を加えて混合し、そのまま24時間反応させた。析出した微細な固相を遠心分離後、水洗、ついでエタノール洗浄し、乾燥して黑色粉末を得た。

透過型電子顕微鏡による観察により、得られた粉末試料では、外径6nm、内径3nm、厚さ約1nmのチューブ状粒子が生成していることがわかった〔図3(F)〕。

## 【0035】

本発明の白金元素ないしは白金を含む貴金属元素を骨格構造とした、特定径の彎曲したロッド骨格が3次的に連結して特定幅の間隙を有し、単一特定外径にまとまった単結晶粒子からなる、スポンジ状白金ナノ粒子ないしは貴金属ナノ粒子が生成するメカニズムは、実施例で示した手順に基づいて説明すると次ぎのように説明することが出来る。すなわち、出発反応混合物 ( $Na_2PtCl_6 : C_{12}EO_9 : Tween 60 : H_2O = 1 : 1 : 1 : 60$  の組成をもつ反応混合物) を調製し、これを反応させた結果、白金酸塩を含む八二カム型前駆体液晶が生成される。この段階で還元剤を添加することにより、該前駆体液晶が還元され、白金酸塩からなる八二カム構造を構成する液晶粒子が、その粒子状態のまま還元された結果生成するものと考えられる。図5は、このメカニズムを示すものである。図において還元工程を示す矢印を挟んで、左側の部分は、生成した前駆体結晶が規則的に配列した状態で配列していることが示されている。その中の一つの粒子について着目し、これを拡大した界面活性剤のミセルからなる鑄型構造と合わせて図示されている。また該矢印の右側部分は、還元反応の結果生成したスポンジ状白金ナノ粒子ないしは白金を含む貴金属ナノ粒子とその拡大図を示している。得られた粒子は、規則的配列が消え、それぞれが独立した状態で存在し、微細なロッドが3次的にまとまって全体で一つの粒子を構成しているとともに、微細な間隙を有している構造体を呈していることが示されている。

以上が生成メカニズムの概要であるが、実験、観察結果とよく符合している。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0036】

本発明は、上述記載で述べたように、白金を始めとする貴金属元素さらには卑金属を含む貴金属元素に対し、全く新しい極めて特異な形態、すなわち、網状間隙を有するスポンジ状形態を有するナノ粒子を提供するもので、その特異な形態を有し且つ、微細な間隙を有するナノ粒子を呈していることから、触媒設計、電極設計、センサ設計において極めて有意な活性を有し、これによって極めて高価な貴金属材料を使用する材料設計において、材料節減効果を有することは勿論、高レベルの性質、機能を発現するものと期待される。稀少且つ高価な貴金属元素は、今後ますます需要が増える傾向にあり、これを考慮すると、本発明の位置づけは極めて高く、重要度は最高レベルといっても過言でない。特に燃料電池の開発の重要性を考えると、本発明の特異な形態、特異な間隙を有してなる白金を始めとする貴金属粒子の意義は、極めて大である。今後、触媒や燃料電池以外にも、各種技術分野において大いに利用されるものと期待される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0037】

【図1】本発明の実施例1で得られた金属ナノ粒子の透過型電子顕微鏡による観察図。(A)は実施例1で得られた白金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡による観察図。(B)は同じく実施例1で得られた白金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡による(A)の拡大図。

【図2】本発明の実施例2、3で得られた金属ナノ粒子の透過型電子顕微鏡による観察図

10

20

30

40

50

。(C)は実施例2で得られた白金ナノチューブの透過型電子顕微鏡による観察図。(D)は実施例3で得られた白金ナノチューブの透過型電子顕微鏡による観察図。

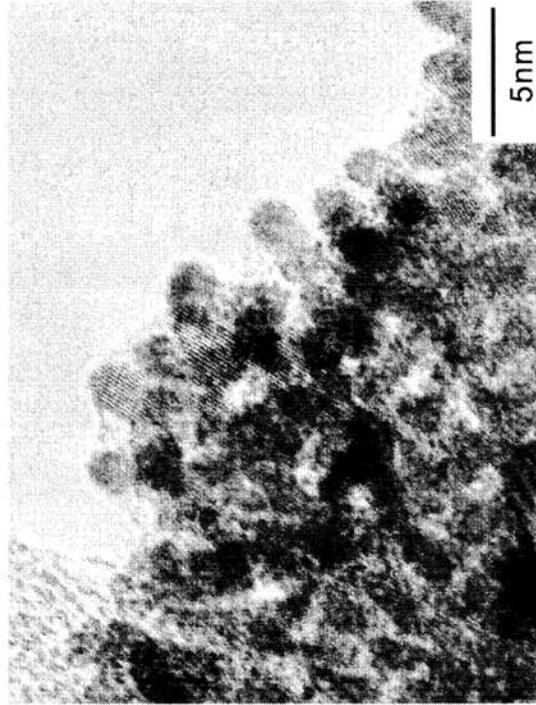
【図3】本発明の実施例4、5で得られた金属ナノ粒子の透過型電子顕微鏡による観察図。(E)は実施例4で得られた白金ナノチューブの透過型電子顕微鏡による観察図。(F)は実施例5で得られた白金ナノチューブの透過型電子顕微鏡による観察図。

【図4】本発明の実施例1に記載の液晶混合物のX線回折図形。(a)は実施例1記載の、仕込みモル比 $H_2PtCl_6 : C_{12}EO_9 : Tween 60 : H_2O = 1 : 1 : 1 : 60$ の液晶状混合物のX線回折図形。(b)は同じく実施例1記載の、仕込みモル比 $Na_2PtCl_6 : C_{12}EO_9 : Tween 60 : H_2O = 1 : 1 : 1 : 60$ の液晶状混合物のX線回折図形。

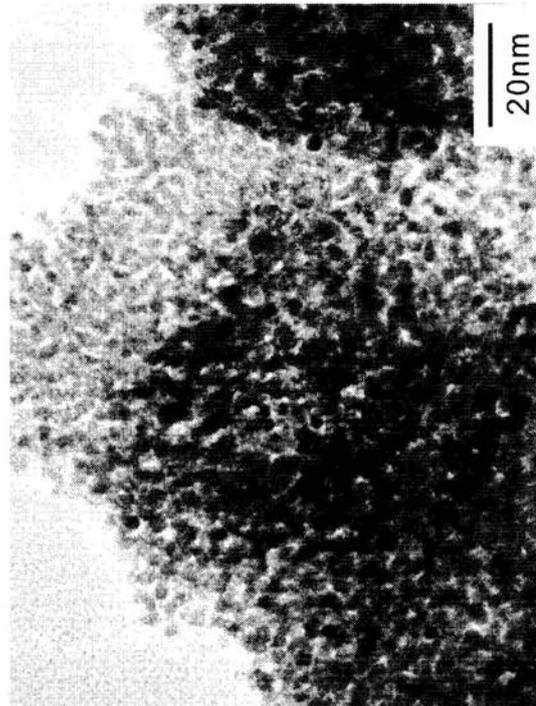
10

【図5】本発明の白金ないし白金を含む貴金属ナノ粒子の生成メカニズムを示す図。

【 図 1 】

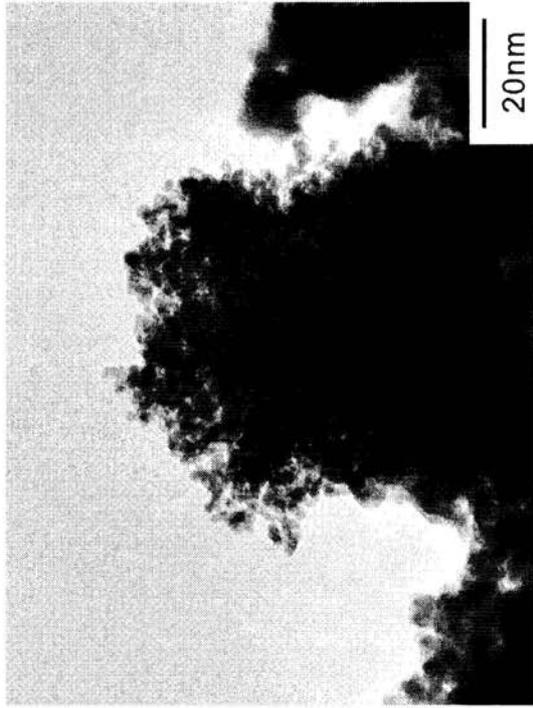


B

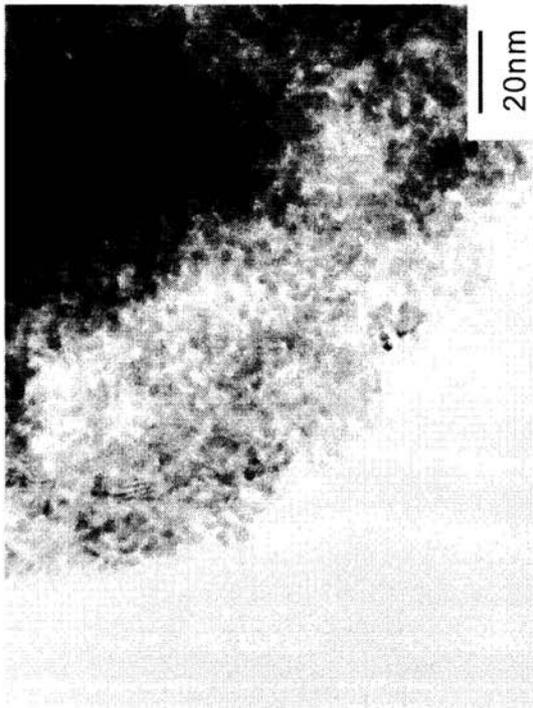


A

【 図 2 】

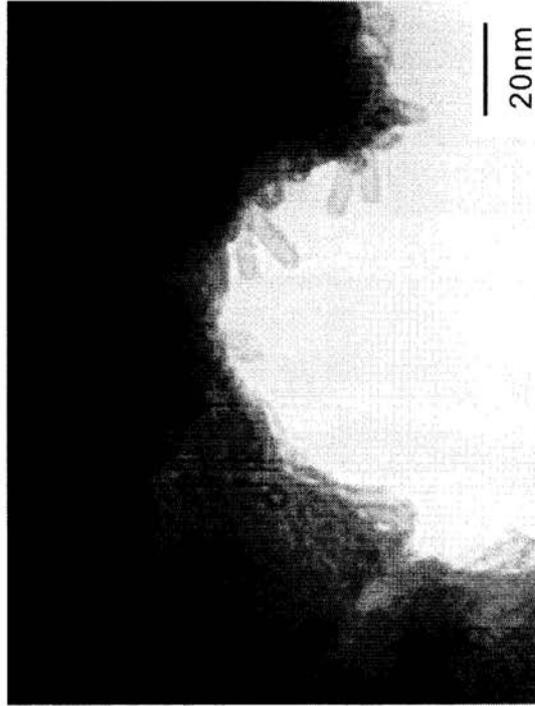


D

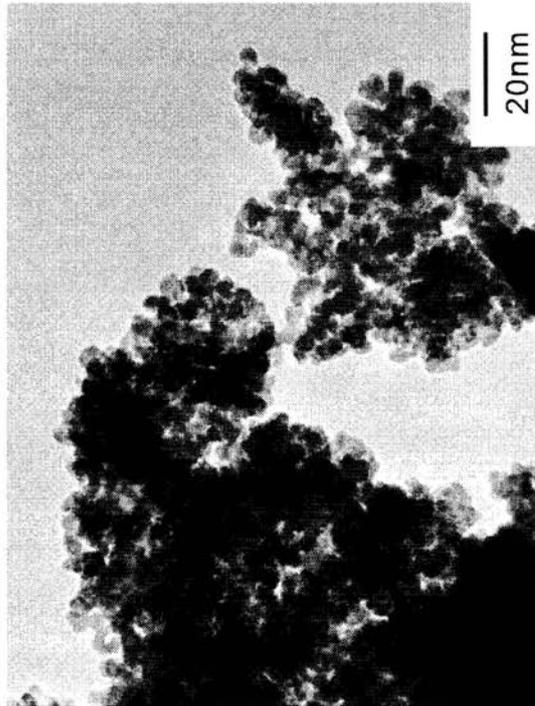


C

【 図 3 】

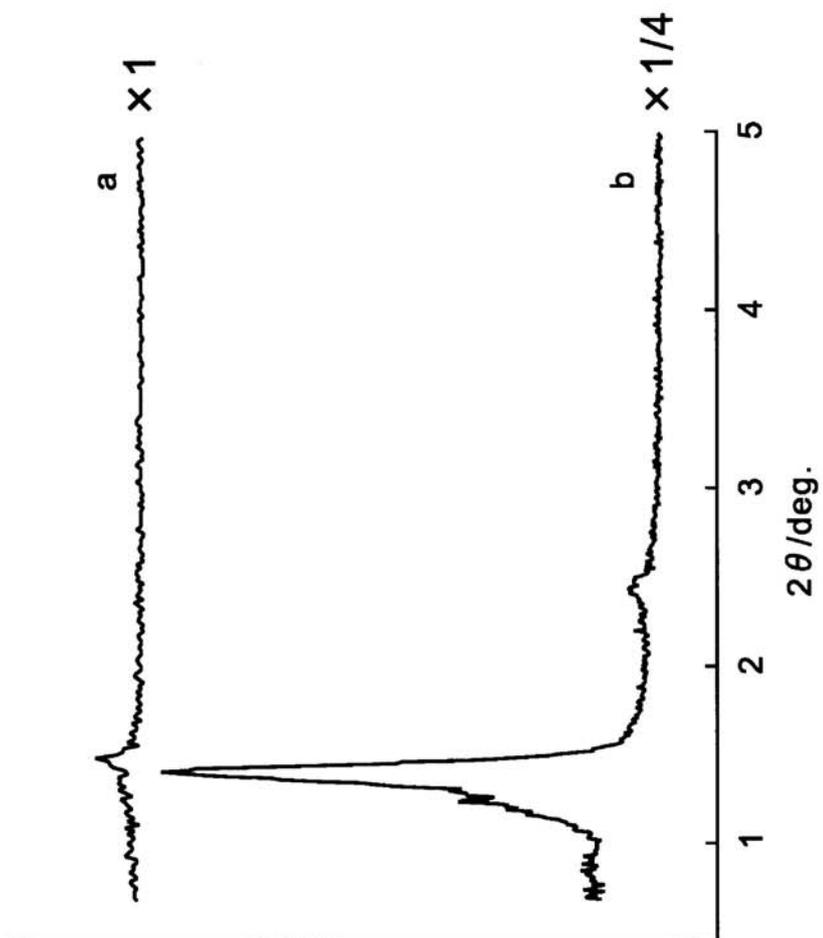


F

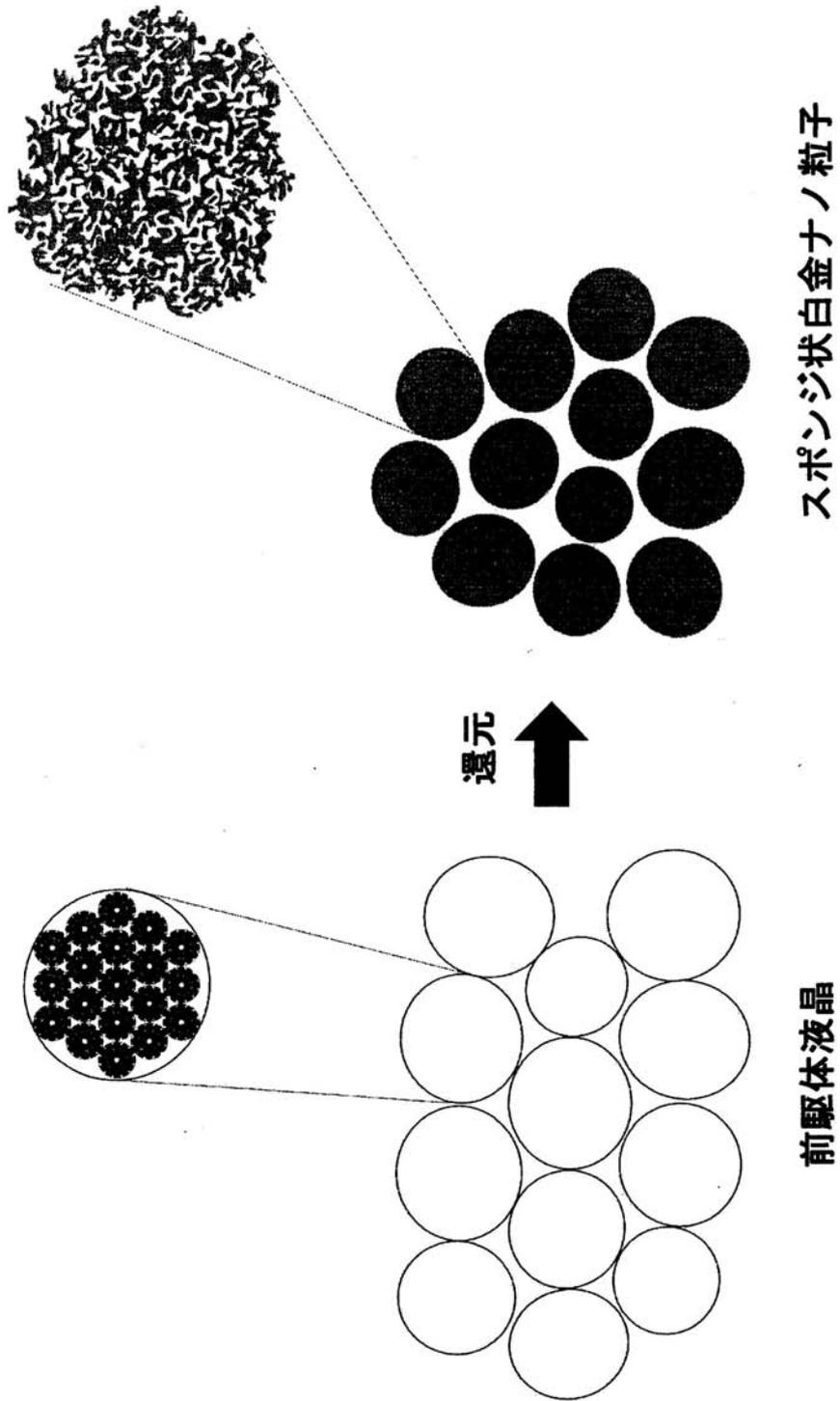


E

【 図 4 】



【 図 5 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>H 0 1 M 4/90 (2006.01)</b>	H 0 1 M 4/90	B
<b>H 0 1 M 4/92 (2006.01)</b>	H 0 1 M 4/90	M
<b>G 0 1 N 27/41 (2006.01)</b>	H 0 1 M 4/92	
<b>B 0 1 J 23/56 (2006.01)</b>	G 0 1 N 27/46	3 2 5 Z
	B 0 1 J 23/56	A

F ターム(参考) 4G069 AA02 AA08 AA12 BB08C BB12C BC32A BC33A BC67A BC70A BC71A  
 BC72A BC74A BC75A BC75B CA03 CC32 EA01X EA01Y EB11 EB18X  
 EB18Y EC09X EC09Y EC25 EC27 FA01 FB08  
 4G169 AA02 AA08 AA12 BB08C BB12C BC32A BC33A BC67A BC70A BC71A  
 BC72A BC74A BC75A BC75B CA03 CC32 EA01X EA01Y EB11 EB18X  
 EB18Y EC09X EC09Y EC25 EC27 FA01 FB08  
 4K017 AA03 AA06 BA02 BB06 CA08 CA09 DA09 EJ02 FB07 FB11  
 4K018 BA01 BB01 BB05 BD10  
 5H018 AA01 BB17 EE03 HH01