

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4257981号
(P4257981)

(45) 発行日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int.Cl.		F I			
B 2 2 F	9/24	(2006.01)	B 2 2 F	9/24	E
B 2 2 F	1/00	(2006.01)	B 2 2 F	1/00	K
C 2 2 C	5/04	(2006.01)	C 2 2 C	5/04	
C O 1 B	3/00	(2006.01)	C O 1 B	3/00	A

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-64810 (P2006-64810)	(73) 特許権者	504145342
(22) 出願日	平成18年3月9日(2006.3.9)		国立大学法人九州大学
(65) 公開番号	特開2007-239053 (P2007-239053A)		福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
(43) 公開日	平成19年9月20日(2007.9.20)	(74) 代理人	100107641
審査請求日	平成20年8月13日(2008.8.13)		弁理士 鎌田 耕一
早期審査対象出願		(74) 代理人	100115152
			弁理士 黒田 茂
		(72) 発明者	北川 宏
			福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
			国立大学法人九州大学内
		(72) 発明者	山内 美穂
			福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
			国立大学法人九州大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合金ナノ粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

パラジウム塩と、ロジウム塩と、有機高分子と、多価アルコールと、を含む溶液を加熱し、前記パラジウム塩に含まれるパラジウムイオンと前記ロジウム塩に含まれるロジウムイオンとを同時に還元することにより、パラジウム原子とロジウム原子とを含み、単一種の結晶格子が内在し、水素吸収/放出サイクルを適用した後にも前記単一種の結晶格子が維持される合金ナノ粒子を得る、合金ナノ粒子の製造方法。

【請求項2】

前記多価アルコールがエチレングリコールである請求項1に記載の合金ナノ粒子の製造方法。

【請求項3】

前記有機高分子がポリビニルピロリドンである請求項1に記載の合金ナノ粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、合金ナノ粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水素は、燃焼後の生成物が水であるために環境負荷が小さく、今後の主要燃料として期

待されている。水素の貯蔵には、水素を可逆的に吸収/放出する水素吸蔵合金が必要となる。パラジウム (Pd) は、水素吸蔵特性を有し、ロジウム (Rh) との合金化によってその水素吸蔵量が増大することが知られている。

【0003】

本発明者は、先に新たな合金ナノ粒子の製造方法を提案した (特許文献1)。この製造方法は、アルコール還元法により得たコア・シェル型構造を有するナノ粒子に水素吸収/放出サイクルを適用することにより、ナノ粒子の構造をコア・シェル型から固溶体型へと変化させるものである。コア・シェル型構造を有するナノ粒子は、まず、コアとなる金属ナノ粒子 (特許文献1の実施例ではPdナノ粒子) をアルコール還元法により形成し、次いでこの金属ナノ粒子の表面にシェルとなる金属 (同実施例では白金 (Pt) シェル) を析出させることにより作製される。

10

【0004】

アルコール還元法によるコア・シェル型のナノ粒子の作製は、種々の金属について試行されている (特許文献2; 特に [0003] [0004])。特許文献2によると、アルコール還元法により、塩化パラジウムと塩化白金とを同時還元すると、PtからなるコアとPdからなるシェルとを有するナノ粒子が形成される ([0003])。また、アルコール還元法による同時還元により、金 (Au) からなるコアとPtからなるシェルとを有するナノ粒子を得ることもできる ([0004])。アルコール還元法に用いるポリビニルピロリドン (PVP) が金よりも白金と強い相互作用をもつために、AuとPtとを同時に還元しても、AuがPtよりも先に還元され、Auコア・Ptシェル構造が生成する。

20

【0005】

アルコール還元法によるPd塩とRh塩との同時還元についても報告がある (非特許文献1)。非特許文献1において得られたナノ粒子のEXAFSによる解析結果を参照すると、Pdの配位数はRhの配位数よりも大きくなっている (Table II-V)。これは、Pdがコアを形成し、Rhがシェルを形成していることを示している。

【特許文献1】特開2005-272970号公報

【特許文献2】特開平9-225317号公報

【非特許文献1】原田他、「ストラクチャル・アナリシス・オブ・ポリマー・プロテクテッド・パラジウム/ロジウム・バイメタリック・クラスターズ・ユージング・エグザフス」、ザ・ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリー、アメリカン・ケミカル・ソサエティー、1993年、97巻、41号、10741~10749頁

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記で報告されているナノ粒子は、水素吸蔵合金、触媒等としての応用が期待されている。しかし、特許文献1が開示するように、単一の結晶格子を有する固溶体型のナノ粒子を得るためには、水素吸収/放出サイクルを複数回適用する必要がある。特許文献1によれば、固溶体型のナノ粒子は、コア・シェル型のナノ粒子よりも優れた水素吸蔵特性を有する。したがって、水素吸蔵合金としての使用を考慮すると、ナノ粒子は、製造した段階から固溶体型であることが望ましい。

40

【0007】

水素吸蔵合金以外の用途においても、固溶体型への変換を図るために、コア・シェル型のナノ粒子に水素吸収/放出サイクルを適用するのは煩雑であり、製造コストの上昇をもたらす。

【0008】

また、上記のように、Pd/Rh合金は、Pdよりも水素吸蔵量が大きいが、水素吸収/放出サイクルにより、合金が相分離の傾向を示すという問題があった。相分離すると、Rhとの合金化による水素吸蔵量増大の効果も失われる。Pd/Rh合金には、Rhとの合金化により水素吸蔵圧力が上昇するという問題もある。

50

【0009】

本発明の目的は、水素吸収/放出サイクルを適用しなくても、Pd原子とPd以外の金属原子とが固溶して単一種の結晶格子を形成した状態となった合金ナノ粒子を得る、新たな製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、Pd塩と、Rh塩と、有機高分子と、多価アルコールとを含む溶液を加熱し、Pd塩に含まれるPdイオンとRh塩に含まれるRhイオンとを同時に還元することにより、Pd原子とRh原子とを含み、単一種の結晶格子が内在し、水素吸収/放出サイクルを適用した後も単一種の結晶格子が維持される合金ナノ粒子を得る、合金ナノ粒子の製造方法を提供する。

10

【0011】

単一種の結晶格子が維持されるか否かを判断するための水素吸収/放出サイクルは、具体的には、後述する条件での処理(573Kで20気圧(2MPa)の水素雰囲気中に2時間放置し、その後、 7×10^{-4} Paにまで真空引きする処理)とすればよい。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、水素吸収/放出サイクルを適用しなくても、単一種の結晶格子が内在する(換言すれば完全に固溶体型となった)合金ナノ粒子を得ることができる。多価アルコールは、エタノールに代表される一価のアルコールに比べて強い還元作用を有すると考えられる。この強い還元作用をパラジウムイオンと特定の金属イオンとの同時還元に適用すると、水素吸収/放出サイクルを適用しなくても、完全に固溶体型となった合金ナノ粒子を得ることができる。

20

【0013】

また、本発明によれば、水素吸収/放出サイクルを適用した後も、相分離せずに合金化の効果が維持されたPd/Rh合金からなる水素吸蔵合金を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

多価アルコールの強い相互作用を適用しても、例えばイリジウム(Ir)のようにPdと分離する傾向が強い金属は、Pdと固溶体型の合金ナノ粒子を形成することができない。上述のRh等の金属は、Pdとの相溶性がある程度高いために、多価アルコールの強い還元力を作用させると固溶体型の合金ナノ粒子が形成されると考えられる。

30

【0015】

本発明による合金ナノ粒子は、いわゆるアルコール還元法により製造される。アルコール還元法は、従来から知られているように、有機高分子の存在下、アルコールを含む溶液中で金属イオンを還元するナノ粒子の製造方法である。

【0016】

有機高分子としては、水溶性のポリマーが好ましく、具体的にはポリビニルピロリドン(PVP)のような環状アミド構造を有するポリマーが好適であるが、これに限らず、目的とする金属粒子の種類等に応じ、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル等を用いてもよい。

40

【0017】

アルコールは、溶液中で還元剤として作用する。本発明では、エチレングリコールに代表される多価アルコールを用いる。多価アルコールは、一価のアルコールよりも高い還元作用を発揮することができる。多価アルコールとしては、エチレングリコールとともに、プロピレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

【0018】

金属イオンを還元するために溶液を加熱する温度は、90以上、例えば90~198、さらには90~150が適当である。また、同時還元によって完全に固溶体型である合金ナノ粒子を得るためには、できるだけ短時間で金属イオンを還元することが望

50

ましい。上記温度で加熱する時間は、例えば1.5時間以内、好ましくは1時間以内、である。短時間で加熱するほうが完全に固溶体型となった合金ナノ粒子が得られやすい傾向があるためである。

【0019】

溶液中における有機高分子の量を相対的に増やすと、析出するナノ粒子の粒径は小さくなるため、これを利用すればナノ粒子の粒径を制御できる。添加する金属塩の濃度を調整することによっても、析出する金属の量、ひいてはナノ粒子の粒径を制御できる。得られる粒子の組成の均一性も高い。このように、アルコール還元法は、粒径等の制御性に優れており、ナノ粒子の製造方法として適している。

【0020】

本発明による合金ナノ粒子の粒径は、特に制限はないが、100nm以下、例えば0.5nm~100nm、さらには1nm~100nm、特に2nm~50nm、とりわけ2nm~20nmが好適であり、10nm以下であってもよい。

【0021】

本発明により得られる合金ナノ粒子は、特に粒径が小さい場合には、有機高分子で被覆された状態で使用することが好ましい。この状態は微粒子の酸化防止に有効である。保護剤となる有機高分子は、特に制限されず、アルコール還元法で用いる各種ポリマーをそのまま用いればよい。

【0022】

本発明による水素吸蔵合金は、本発明の製造方法において金属塩としてRh塩を用いて得たものであってもよい。この水素吸蔵合金は、水素吸収/放出サイクルの適用前から、PdとRhとが原子レベルで固溶したものとなる。

【0023】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、以下の実施例は、本欄における上記記載と同様、本発明の実施形態の例示に過ぎず、本発明を限定するものではない。

【0024】

(Pd/Rh合金ナノ粒子の合成)

PVP0.111g(1mmol)をエチレングリコール20mlに添加し、マグネティックスターラーにより攪拌し溶解して、PVPエチレングリコール溶液を調製した。一方で、硝酸パラジウム(II) n水和物0.0133g(水を39.9重量%含む)(0.05mmol)と塩化ロジウム(III)三水和物0.0132gとを水2mlに溶解させて、Pd-Rh混合水溶液を得た。Pd-Rh混合水溶液をPVPエチレングリコール溶液に添加し、加熱を開始した。温度が95℃に至った段階で1時間攪拌し、黒褐色溶液を得た。

【0025】

この溶液が室温に戻った後、遠心分離用チューブに移し、ジエチルエーテル、アセトンを添加し(試料溶液:ジエチルエーテル:アセトン=5:4:5、体積比)、この溶液を遠心分離した。その後、上澄みを捨て、得られた黒色沈殿をエタノール5mlに溶解させた。さらにジエチルエーテルを加え、濁った溶液を再び遠心分離した。再び上澄みを捨て、アセトン5ml、ジエチルエーテル15mlを加え、さらに遠心分離した。こうして得た沈殿をアセトンで3回洗浄し、真空引きし、乾固させ、Pd/Rh合金ナノ粒子を得た。

【0026】

(透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた観察)

Pd/Rh合金ナノ粒子をTEM観察した。TEM観察は、加速電圧200kV、倍率10万倍として行った。平均粒径は、TEM写真中の任意エリアから約300個の粒子を選出して直径(粒径)を測定した。TEM写真を図1に、粒径の測定結果を図2に示す。図2に示した統計の結果から、平均粒径および標準偏差を算出した。Pd/Rh合金ナノ粒子の平均粒径は4.0nm、標準偏差は0.9nmであった。

【0027】

(粉末X線回折による分析)

10

20

30

40

50

0.5 mm のガラスキャピラリーに上記で得た Pd/Rh 合金ナノ粒子を封入した。測定は波長 0.068812 nm の放射光を用いて行った。図 3 に、Pd ナノ粒子、Rh ナノ粒子とともに、Pd/Rh 合金ナノ粒子についての測定結果を示す。この結果より、Pd/Rh 合金ナノ粒子には単一の面心立方 (fcc) 格子が内在することが確認できた。なお、Pd ナノ粒子および Rh ナノ粒子も、上記と同様のアルコール還元法により得たものを用いた。

【0028】

さらに、水素吸収/放出サイクルに伴う構造の変化を観察するため、上記で得た Pd/Rh 合金ナノ粒子を、573 K で 2 MPa の水素雰囲気下に 2 時間保持し、その後、 7×10^{-4} Pa にまで真空引きして、上記サイクルを 1 回適用した。水素吸収/放出サイクル適用前後の X 線回折パターンを図 4 に示す。図 4 に示したように、水素吸収/放出サイクルの適用後、Pd/Rh 合金ナノ粒子に相分離の傾向は見られず、X 線回折パターンに現れたピークはむしろ鋭くなった。

10

【0029】

比較のために、バルクの Pd/Rh 合金に対しても、上記と同じ条件で水素吸収/放出サイクルを 1 回適用した。このサイクルの適用前後の X 線回折パターンを図 5 に示す。バルク合金では水素処理によってピークが分裂したことがわかる (例えば図 5 に矢印で示したピーク)。このピークの分裂は Pd と Rh とが相分離したことを示している。

【0030】

このように、バルク合金では、水素放出/吸収サイクルの適用によって合金が相分離する傾向を示すが、合金ナノ粒子では、Rh 添加の効果が同サイクルの適用によっても失われないことが確認できた。

20

【0031】

(水素吸蔵能力の確認)

上記で得た Pd/Rh 合金ナノ粒子について、PCT (Hydrogen Pressure -Composition-Isotherms) 曲線を測定した。測定には、PCT 自動特性測定装置 (鈴木商館製) を用いた。結果を図 6 に示す。測定温度は 303 K とした。

【0032】

熔融急冷法等で作製したバルクの Pd/Rh 合金箔の場合、Rh の添加に伴って水素吸蔵圧力が大幅に上昇することが知られている。しかし、図 6 に示したように、合金ナノ粒子では、0.1 MPa (760 Torr) 以下の水素圧力でプラトー領域が現れている。図 6 に示したように、Pd/Rh 合金ナノ粒子は、水素圧力 1 MPa においてもまだプラトー領域にあるため、高圧下ではさらに大きな水素吸蔵量を示すと考えられる。

30

【産業上の利用可能性】

【0033】

本発明の製造方法によれば、水素吸収/放出サイクルを適用しなくても、複数種の金属原子が原子レベルで合金化されたナノ粒子を得ることができる。本発明は、導電性ペースト、触媒、水素吸蔵合金の分野、において利用価値が高い。さらに、本発明は、水素吸収/放出サイクルを適用しても相分離する傾向を示さない Pd/Rh 合金を提供するものとして、水素吸蔵合金の分野において多大な利用価値を有する。

40

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図 1】実施例で作製した Pd/Rh 合金ナノ粒子の TEM 写真である。

【図 2】実施例で作製した Pd/Rh 合金ナノ粒子の粒径分布を示す図である。

【図 3】実施例で測定した、Pd/Rh 合金ナノ粒子、Pd ナノ粒子、Rh ナノ粒子の X 線回折パターンを示す図である。

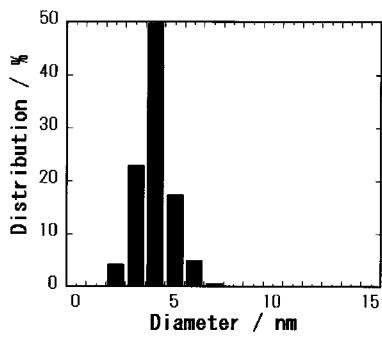
【図 4】実施例で測定した、Pd/Rh 合金ナノ粒子の水素吸収/放出サイクルの適用前後における X 線回折パターンを示す図である。

【図 5】実施例で測定した、Pd/Rh バルク合金の水素吸収/放出サイクルの適用前後における X 線回折パターンを示す図である。

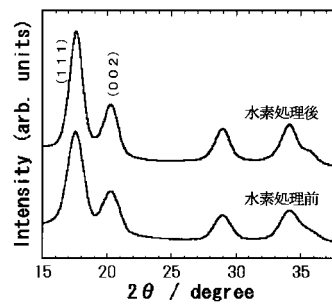
50

【図6】実施例で測定したPd/Rh合金ナノ粒子のPCT曲線（水素雰囲気圧力：0.1MPa、1MPa）を、PdバルクのPCT曲線とともに示す図である。

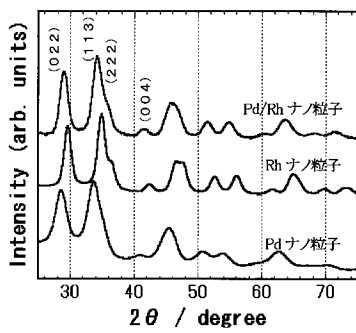
【図2】



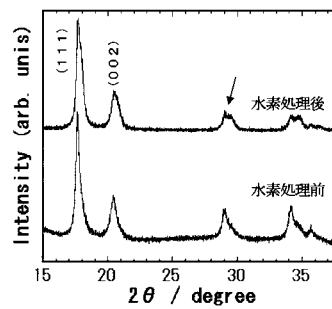
【図4】



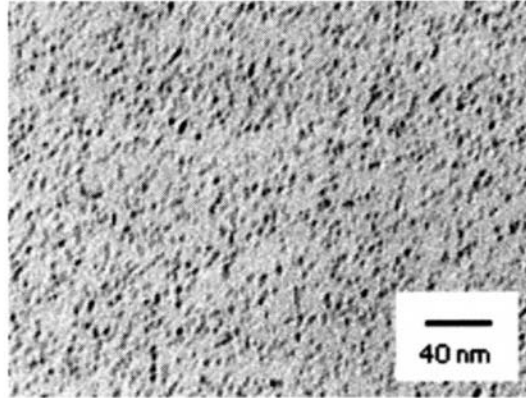
【図3】



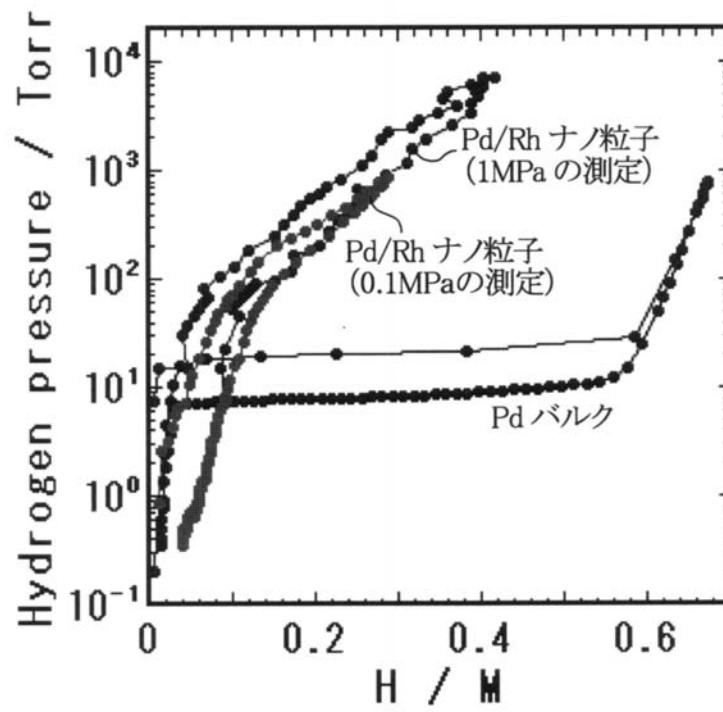
【図5】



【図1】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 森田 均

福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

審査官 鈴木 毅

(56)参考文献 特開2005-272970(JP,A)

特開2003-226901(JP,A)

特表2008-525638(JP,A)

特許第2877410(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B22F 9/24

C22C 5/04

B22F 1/00 - 1/02