

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/038674

発行日 平成27年3月23日 (2015. 3. 23)

(43) 国際公開日 平成25年3月21日 (2013. 3. 21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 2 2 F 1/00 (2006.01)</b>	B 2 2 F 1/00 K	4 G 1 6 9
<b>B 2 2 F 9/24 (2006.01)</b>	B 2 2 F 9/24 E	4 K 0 1 7
<b>B 0 1 J 23/46 (2006.01)</b>	B 0 1 J 23/46 3 O 1 M	4 K 0 1 8
<b>B 0 1 J 37/16 (2006.01)</b>	B 0 1 J 37/16	
<b>B 8 2 Y 30/00 (2011.01)</b>	B 8 2 Y 30/00	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2013-533507 (P2013-533507)	(71) 出願人 503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2012/005838	
(22) 国際出願日 平成24年9月13日 (2012. 9. 13)	
(11) 特許番号 特許第5657805号 (P5657805)	(74) 代理人 100107641 弁理士 鎌田 耕一
(45) 特許公報発行日 平成27年1月21日 (2015. 1. 21)	
(31) 優先権主張番号 特願2011-202735 (P2011-202735)	(72) 発明者 北川 宏 奈良県奈良市鳥見町2丁目17-1
(32) 優先日 平成23年9月16日 (2011. 9. 16)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 草田 康平 京都府京都市左京区東丸太町23-403
	Fターム(参考) 4G169 AA02 AA08 AA09 BA21C BA22C BB02A BB02B BC70A BC70B BE06C BE11C BE13C BE38C CA07 CA14 DA06 EA01Y EB18Y EB19 EC22X EC22Y EC25 FA01 FB46 FB80 FC02 FC04 FC07 FC10 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 実質的に面心立方構造を有するルテニウム微粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

開示されるルテニウム微粒子は、実質的に面心立方構造を有するルテニウム微粒子である。また、開示される製造方法は、実質的に面心立方構造を有するルテニウム微粒子の製造方法である。この製造方法は、ルテニウム(III)アセチルアセトナートとポリビニルピロリドンとトリエチレングリコールとを含む溶液を180以上の温度に保持する工程(i)を含む。

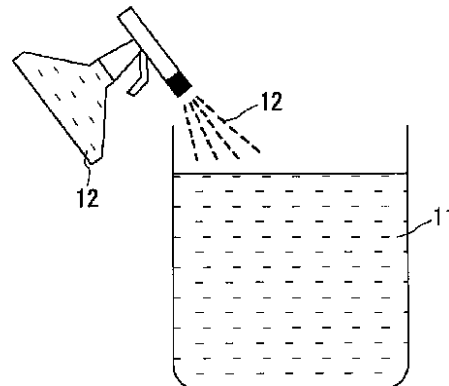


Fig. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

実質的に面心立方構造を有するルテニウム微粒子。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載のルテニウム微粒子を用いた一酸化炭素の酸化触媒。

## 【請求項 3】

実質的に面心立方構造を有するルテニウム微粒子の製造方法であって、  
ルテニウム(III)アセチルアセトナートとポリビニルピロリドンとトリエチレングリコールとを含む溶液を 180 以上の温度に保持する工程(i)を含む、製造方法。

## 【請求項 4】

前記(i)の工程において、前記溶液を 180 ~ 220 の範囲の温度に保持する、請求項 3 に記載の製造方法。

## 【請求項 5】

前記工程(i)が、  
(a)ポリビニルピロリドンとトリエチレングリコールとを含む第1の有機溶液と、ルテニウム(III)アセチルアセトナートを含む第2の有機溶液とを準備する工程と、  
(b)200 ~ 220 の範囲の温度に加熱した前記第1の有機溶液に、前記第2の有機溶液を噴霧する工程とを含む、請求項 3 に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、実質的に面心立方構造を有するルテニウム微粒子およびその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から、溶液中で金属化合物を還元して金属微粒子を製造する方法が提案されている。そして、ルテニウムの微粒子を製造する方法も提案されている(非特許文献1)。

## 【0003】

非特許文献1では、粒径が2.1~6.0nmのルテニウム微粒子が製造されている。非特許文献1では、還元剤を兼ねる溶媒として、エチレングリコールまたは1,4-ブタンジオールが用いられている。2.1~3.1nmの微粒子は、エチレングリコールまたは1,4-ブタンジオールを用いた1段階の還元工程で調製されている。一方、3.8~6.0nmの微粒子は、3.1nmのルテニウム微粒子を核とした2段階の工程で調製されている。その3.8~6.0nmの微粒子は、1,4-ブタンジオールを用いて調製されている。非特許文献1には、ルテニウム微粒子の粒径が小さいときにはhcp構造(六方最密充填構造)をとり、粒径が大きくなるとfcc構造(面心立方構造)とhcp構造との混合相となることが記載されている。

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0004】

【非特許文献1】Nano Letters(ナノレターズ), vol. 10, pp.2709-2713, 2010年

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

従来、実質的にfcc構造のみからなるルテニウム微粒子は報告されていない。本発明は、実質的にfcc構造のみからなるルテニウム微粒子、およびその製造方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

上記目的を達成するため、本発明のルテニウム微粒子は、実質的に面心立方構造を有す

10

20

30

40

50

るルテニウム微粒子である。このルテニウム微粒子は、一酸化炭素の酸化触媒として用いることができる。

【0007】

また、本発明の製造方法は、実質的に面心立方構造を有するルテニウム微粒子の製造方法であって、ルテニウム(III)アセチルアセトナートとポリビニルピロリドンとトリエチレングリコールとを含む溶液を180以上の温度に保持する工程(i)を含む。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、実質的にfcc構造からなるルテニウム微粒子が得られる。特に、本発明の好ましい一例によれば、実質的にfcc構造からなるルテニウム微粒子を1段階の還元工程で得ることが可能である。

10

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、実施例1におけるルテニウム微粒子の製造工程を模式的に示す。

【図2】図2Aは、実施例1のルテニウム微粒子のX線回折パターンを示す。図2Bは、実施例1のルテニウム微粒子の電子顕微鏡像を示す。

【図3】図3は、実施例1のルテニウム微粒子のX線回折パターンと、fcc成分のX線回折パターンの計算結果とを示す。

【図4】図4Aは、実施例2のルテニウム微粒子のX線回折パターンと、fcc成分のX線回折パターンの計算結果とを示す。図4Bは、実施例2のルテニウム微粒子の電子顕微鏡像を示す。

20

【図5】図5Aは、実施例3のルテニウム微粒子のX線回折パターンと、fcc成分のX線回折パターンの計算結果とを示す。図5Bは、実施例3のルテニウム微粒子の電子顕微鏡像を示す図である。

【図6】図6Aは、実施例4のルテニウム微粒子のX線回折パターンと、fcc成分のX線回折パターンの計算結果とを示す。図6Bは、実施例4のルテニウム微粒子の電子顕微鏡像を示す図である。

【図7】図7Aは、実施例5のルテニウム微粒子のX線回折パターンと、fcc成分のX線回折パターンの計算結果とを示す。図7Bは、実施例5のルテニウム微粒子の電子顕微鏡像を示す図である。

30

【図8】図8Aは、実施例6のルテニウム微粒子のX線回折パターンと、fcc成分のX線回折パターンの計算結果とを示す。図8Bは、実施例6のルテニウム微粒子の電子顕微鏡像を示す図である。

【図9】図9Aは、比較例1のルテニウム微粒子のX線回折パターンを示す。図9Bは、比較例1のルテニウム微粒子の電子顕微鏡像を示す。

【図10】図10は、実施例7および比較例2のルテニウム微粒子のX線回折パターンを示す。

【図11】図11は、hcp構造を有するルテニウム微粒子のX線回折パターンおよびその計算結果を示す。

【図12】図12は、実施例4のルテニウム微粒子およびhcp構造を有するルテニウム微粒子について、CO酸化活性と温度との関係を示すグラフである。

40

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明の実施形態について例を挙げて説明する。なお、本発明は、以下の実施形態および実施例に限定されない。

【0011】

[ルテニウム微粒子の製造方法]

本発明の製造方法は、実質的に面心立方構造を有するルテニウム微粒子の製造方法である。ここで、「実質的に面心立方構造を有する」とは、X線回折測定で得られたX線回折パターンが、空間群Fm-3mを有する面心立方格子のみによってフィッティングできる

50

ことを意味する。別の観点では、本発明のルテニウム微粒子は、X線回折測定で、面心立方構造以外の構造が実質的に観測されない微粒子である。本発明のルテニウム微粒子の好ましい一例は、面心立方構造のみからなる。以下では、面心立方構造を「fcc構造」という場合があり、六方最密充填構造を「hcp構造」という場合がある。

【0012】

本発明の製造方法は、ルテニウム(III)アセチルアセトナート( $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_3$ )とポリビニルピロリドンとトリエチレングリコールとを含む溶液を180以上の温度に保持する工程(工程(i))を含む。工程(i)において、ルテニウム化合物中のルテニウムが還元され、ルテニウム微粒子が生成する。以下では、ルテニウム(III)アセチルアセトナートとポリビニルピロリドンとトリエチレングリコールとを含む溶液を「有機溶液(S)」という場合がある。また、ルテニウム(III)アセチルアセトナートを「 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 」と略記する場合がある。

10

【0013】

工程(i)において、有機溶液(S)は180以上の温度に保持される。「180以上の温度」の例には、180~220の範囲の温度や、190~220の範囲の温度や、200~220の範囲の温度が含まれる。たとえば、工程(i)において、有機溶液(S)を180~220の範囲の温度に保持してもよい。

【0014】

工程(i)において、有機溶液(S)を180以上の温度に保持する時間は、温度にもよるが、1分~6時間の範囲としてもよく、たとえば5分~3時間の範囲としてもよい。

20

【0015】

ポリビニルピロリドン(以下、「PVP」と記載する場合がある)を用いることによって、ルテニウム微粒子の凝集を防止できる。

【0016】

工程(i)における有機溶液(S)の温度や、当該温度を保持する時間、有機溶液(S)に含まれるPVPおよび $\text{Ru}(\text{acac})_3$ の濃度は、後述する実施例1~7に示される範囲から選択してもよい。

【0017】

工程(i)の例として、第1の例および第2の例を以下に説明する。

30

【0018】

第1の例の工程(i)は、工程(a)および(b)を含む。工程(a)では、ポリビニルピロリドンとトリエチレングリコールとを含む第1の有機溶液と、ルテニウム(III)アセチルアセトナートを含む第2の有機溶液とを準備する。工程(b)では、180以上の温度(たとえば200~220の範囲の温度)に加熱した第1の有機溶液に、第2の有機溶液を噴霧する。通常、噴霧される第2の有機溶液の量は第1の有機溶液の量よりも少ないため、第2の有機溶液の温度を考慮する必要はない。しかし、必要に応じて、第2の有機溶液を加熱した状態で第1の有機溶液に噴霧してもよい。

【0019】

工程(b)において、第1の有機溶液と第2の有機溶液とを混合することによって、有機溶液(S)が調製される。上述したように、有機溶液(S)は、180以上の温度(たとえば200~220の範囲の温度)に一定時間保持される。

40

【0020】

工程(i)は、加熱された第1の溶液に第2の溶液を滴下する工程を含んでもよい。たとえば、工程(i)は、180以上の温度に加熱した第1の有機溶液に第2の有機溶液を滴下する工程を含んでもよい。

【0021】

第2の例の工程(i)は、ルテニウム(III)アセチルアセトナートとポリビニルピロリドンとトリエチレングリコールとを含む溶液(有機溶液(S))を準備する工程と、その有機溶液(S)を180以上の温度に加熱し、一定時間その温度に保持する工程とを

50

含む。

【0022】

[ルテニウム微粒子]

本発明のルテニウム微粒子は、実質的にfcc構造を有する。本発明のルテニウム微粒子は、本発明の製造方法によって製造できる。

【0023】

本発明のルテニウム微粒子の平均粒径は、7nm以下や6nm以下や5nm以下であってもよく、たとえば、2nm~7nmの範囲や2nm~6nmの範囲や2.6nm~5.1nmの範囲にあってもよい。ここで、平均粒径は、透過型電子顕微鏡によって得られた粒子像から少なくとも100個以上の微粒子の粒径を計測し、その平均を求めることによって算出した値である。

10

【0024】

fcc構造を有する本発明のルテニウム微粒子は、様々な用途、たとえば、有機合成や燃料電池の電極などに用いられる触媒や、メモリ材料などに利用できる。fcc構造を有するルテニウム微粒子は、一酸化炭素(CO)の酸化活性が高い。一酸化炭素は、燃料電池の電極触媒の被毒を起こす原因となるため、一酸化炭素の酸化触媒は燃料電池の分野で特に重要である。

【実施例】

【0025】

以下では、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例で用いたRu(acac)<sub>3</sub>は、和光純薬工業株式会社から入手した。

20

【0026】

(実施例1)

実施例1では、本発明の製造方法でルテニウム微粒子を製造した一例について説明する。まず、トリエチレングリコール100mlにPVP1.0mmolを溶解することによって、第1の有機溶液を調製した。また、エタノール40mlにRu(acac)<sub>3</sub>を溶解することによって、第2の有機溶液を調製した。第2の有機溶液中のRu(acac)<sub>3</sub>の濃度は、2.5mM(mmol/l)とした。

【0027】

次に、第1の有機溶液を220℃に加熱した。そして、図1に示すように、その第1の有機溶液11に、第2の有機溶液12を霧吹きで噴霧した。得られた混合液を220℃で5分間保持した。その結果、平均粒径が4.6±1.1nmのルテニウム微粒子のコロイド溶液が得られた。ここで、「4.6nm」は平均粒径を示し、「±1.1nm」は標準偏差を示す(以下の平均粒径の表示についても同様である)。なお、平均粒径は上述した方法で測定した(以下も同様である)。

30

【0028】

得られたルテニウム微粒子について、X線回折測定および電子顕微鏡による観察を行った。X線回折測定は、ブルカーAXS社の装置(Bruker AXS、D8 ADVANCE)を用いて、室温で、 $\lambda = \text{CuK}\alpha$ で行った。

【0029】

測定されたX線回折パターンを図2Aに示し、電子顕微鏡像を図2Bに示す。なお、参考のため、hcp構造を有するルテニウム微粒子のX線回折パターンも図2Aに示す。また、実施例1のルテニウム微粒子のX線回折パターンと、fcc成分のX線回折パターンの計算結果とを図3に示す。このX線回折パターンの計算結果は、ル・ベール法(Le Bail法)によって求めた(以下の計算結果も同様である)。図2Aおよび図3から、実施例1のルテニウム微粒子は、hcp構造ではなくfcc構造を有することが分かった。実施例1のルテニウム微粒子のX線回折パターンは、hcp構造の空間群P6<sub>3</sub>/mmcでは適切なフィッティングが行えず、fcc構造の空間群であるFm-3mでのみ適切なフィッティングが行えた。

40

【0030】

50

## (実施例 2)

実施例 2 では、本発明の製造方法でルテニウム微粒子を製造した他の一例について説明する。まず、トリエチレングリコール 100 ml に PVP 0.25 mmol を溶解することによって、第 1 の有機溶液を調製した。また、エタノール 10 ml に  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  を溶解することによって、第 2 の有機溶液を調製した。第 2 の有機溶液中の  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  の濃度は、2.5 mM (mmol/l) とした。

## 【0031】

次に、第 1 の有機溶液を 200 に加熱した。そして、図 1 に示すように、その第 1 の有機溶液 11 に、第 2 の有機溶液 12 を霧吹きで噴霧した。得られた混合液を 200 で 10 分間保持した。その結果、平均粒径が  $4.4 \pm 0.9$  nm のルテニウム微粒子のコロイド溶液が得られた。得られたルテニウム微粒子について、実施例 1 と同様の測定を行った。

10

## 【0032】

測定された X 線回折パターンを図 4 A に示し、電子顕微鏡像を図 4 B に示す。図 4 A には、fcc 成分の X 線回折パターンの計算結果も示す。図 4 A から、実施例 2 のルテニウム微粒子は、hcp 構造ではなく fcc 構造を有することが分かった。

## 【0033】

## (実施例 3)

実施例 3 では、本発明の製造方法でルテニウム微粒子を製造した他の一例について説明する。まず、トリエチレングリコール 20 ml、PVP 0.05 mmol、エタノール 2 ml、および  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  を混合することによって、有機溶液を調製した。有機溶液中の  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  の濃度は、2.3 mM (mmol/l) とした。

20

## 【0034】

次に、上記有機溶液を 190 に加熱し、190 で 3 時間保持した。その結果、平均粒径が  $3.0 \pm 0.6$  nm のルテニウム微粒子のコロイド溶液が得られた。得られたルテニウム微粒子について、実施例 1 と同様の測定を行った。

## 【0035】

測定された X 線回折パターンを図 5 A に示し、電子顕微鏡像を図 5 B に示す。図 5 A には、fcc 成分の X 線回折パターンの計算結果も示す。図 5 A から、実施例 3 のルテニウム微粒子は、hcp 構造ではなく fcc 構造を有することが分かった。

30

## 【0036】

## (実施例 4)

実施例 4 では、本発明の製造方法でルテニウム微粒子を製造した他の一例について説明する。まず、トリエチレングリコール 200 ml と、PVP 10.0 mmol と、 $\text{Ru}(\text{acac})_3$  のエタノール溶液とを混合することによって、有機溶液を調製した。 $\text{Ru}(\text{acac})_3$  のエタノール溶液は、エタノール 5 ml に、2.0 mmol の  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  を溶解することによって調製した。

## 【0037】

次に、上記有機溶液を 220 で 3 時間還流した。すなわち、上記有機溶液を 220 で 3 時間保持した。その結果、平均粒径が  $2.6 \pm 0.8$  nm のルテニウム微粒子のコロイド溶液が得られた。得られたルテニウム微粒子について、実施例 1 と同様の測定を行った。

40

## 【0038】

測定された X 線回折パターンを図 6 A に示し、電子顕微鏡像を図 6 B に示す。図 6 A には、fcc 成分の X 線回折パターンの計算結果も示す。図 6 A から、実施例 4 のルテニウム微粒子は、hcp 構造ではなく fcc 構造を有することが分かった。

## 【0039】

## (実施例 5)

実施例 5 では、本発明の製造方法でルテニウム微粒子を製造した他の一例について説明する。まず、トリエチレングリコール 50 ml と、PVP 1.0 mmol と、 $\text{Ru}(\text{acac})_3$  のエタノール溶液とを混合することによって、有機溶液を調製した。

50

a c )<sub>3</sub> のエタノール溶液とを混合することによって、有機溶液を調製した。Ru ( a c a c )<sub>3</sub> のエタノール溶液は、エタノール 5 m l に、2 . 0 m m o l の Ru ( a c a c )<sub>3</sub> を溶解することによって調製した。

【 0 0 4 0 】

次に、上記有機溶液を 2 2 0 で 3 時間還流した。すなわち、上記有機溶液を 2 2 0 で 3 時間保持した。その結果、平均粒径が 3 . 9 ± 0 . 8 n m のルテニウム微粒子のコロイド溶液が得られた。得られたルテニウム微粒子について、実施例 1 と同様の測定を行った。

【 0 0 4 1 】

測定された X 線回折パターンを図 7 A に示し、電子顕微鏡像を図 7 B に示す。図 7 A には、f c c 成分の X 線回折パターンの計算結果も示す。図 7 A から、実施例 5 のルテニウム微粒子は、h c p 構造ではなく f c c 構造を有することが分かった。

10

【 0 0 4 2 】

( 実施例 6 )

実施例 6 では、本発明の製造方法でルテニウム微粒子を製造した他の一例について説明する。まず、P V P 3 . 0 m m o l をトリエチレングリコール 1 0 0 m l に溶解することによって第 1 の有機溶液を調製した。また、エタノール 8 0 m l に、3 . 0 m m o l の Ru ( a c a c )<sub>3</sub> を溶解することによって、第 2 の有機溶液を調製した。次に、2 2 0 に加熱した第 1 の有機溶液に第 2 の有機溶液を添加し、得られた混合液を 2 2 0 で 1 5 分間保持した。その結果、平均粒径が 5 . 1 ± 1 . 4 n m のルテニウム微粒子のコロイド溶液が得られた。得られたルテニウム微粒子について、実施例 1 と同様の測定を行った。

20

【 0 0 4 3 】

測定された X 線回折パターンを図 8 A に示し、電子顕微鏡像を図 8 B に示す。図 8 A には、f c c 成分の X 線回折パターンの計算結果も示す。図 8 A から、実施例 6 のルテニウム微粒子は、h c p 構造ではなく f c c 構造を有することが分かった。

【 0 0 4 4 】

( 比較例 1 )

比較例 1 では、ルテニウム微粒子を製造した他の一例について説明する。まず、トリエチレングリコール 1 0 0 m l に P V P 1 0 . 0 m m o l を溶解することによって、有機溶液を調製した。また、水 4 0 m l に塩化ルテニウム ( III ) 水和物 ( Ru C l<sub>3</sub> · n H<sub>2</sub> O ) を溶解することによって、水溶液を調製した。水溶液中の塩化ルテニウム ( III ) 水和物の濃度は、2 . 5 m M ( m m o l / l ) とした。

30

【 0 0 4 5 】

次に、有機溶液を 2 2 0 に加熱した。そして、図 1 と同様に、有機溶液に、上記水溶液を霧吹きで噴霧した。得られた混合液を 2 2 0 で 5 分間保持した。その結果、平均粒径が 5 . 6 ± 1 . 6 n m のルテニウム微粒子のコロイド溶液が得られた。得られたルテニウム微粒子について、実施例 1 と同様の測定を行った。

【 0 0 4 6 】

測定された X 線回折パターンを図 9 A に示し、電子顕微鏡像を図 9 B に示す。図 9 A には、ル・ベール法によって計算した、h c p 成分の X 線回折パターンの計算結果も示す。図 9 A から、比較例 1 のルテニウム微粒子は、h c p 構造を有することが分かった。

40

【 0 0 4 7 】

( 実施例 7 )

実施例 7 では、本発明の製造方法でルテニウム微粒子を製造した他の一例について説明する。まず、トリエチレングリコール 2 0 m l と、P V P 1 . 0 m m o l と、Ru ( a c a c )<sub>3</sub> 0 . 1 m m o l とを混合することによって、有機溶液を調製した。この有機溶液を、真空下において、8 0 で 2 0 分間加熱した。この有機溶液を、次に、アルゴン雰囲気下において、1 8 0 で 2 時間加熱した。このようにして、ルテニウム微粒子のコロイド溶液を得た。

【 0 0 4 8 】

50

得られたルテニウム微粒子について、実施例 1 と同様に X 線回折パターンを測定した。測定された X 線回折パターンを図 10 に示す。この X 線回折パターンから、実施例 7 のルテニウム微粒子は、h c p 構造ではなく f c c 構造を有することが分かった。

【0049】

(比較例 2)

比較例 2 では、ルテニウム微粒子を製造した他の一例について説明する。まず、エチレングリコール 25 ml に PVP 5.0 mmol を溶解することによって、第 1 の有機溶液を調製した。また、エチレングリコール 40 ml に 1.0 mmol の Ru(acac)<sub>3</sub> を溶解することによって、第 2 の有機溶液を調製した。

【0050】

次に、第 1 の有機溶液を 190 ℃ に加熱した。そして、加熱された第 1 の有機溶液に第 2 に有機溶液を滴下した。得られた混合液を、190 ℃ で 10 分間保持した。このようにして、ルテニウム微粒子のコロイド溶液を得た。

【0051】

得られたルテニウム微粒子について、実施例 1 と同様に X 線回折パターンを測定した。測定された X 線回折パターンを図 10 に示す。この X 線回折パターンから、比較例 2 のルテニウム微粒子は、h c p 構造を有することが分かった。

【0052】

以上のように、本発明の製造方法によって、実質的に f c c 構造からなるルテニウム微粒子が得られた。本発明の製造方法では、1 段階の還元工程で、実質的に f c c 構造からなるルテニウム微粒子を得ることができる。この製造方法によれば、粒子全体が実質的に f c c 構造を有するルテニウム微粒子を得ることが可能である。

【0053】

(CO 酸化反応に対する触媒活性の評価)

実施例 4 で作製した f c c 構造を有するルテニウム微粒子 (平均粒径  $2.6 \pm 0.8$  nm) を、 $\gamma$ -アルミナ微粒子 (担体) に担持させることによって、ルテニウムの担持量が 1 wt% である触媒微粒子を作製した。この触媒微粒子が分散された水分散液 (1) の一部をピペットで採取し、これを精製水に投入して超音波処理した。このようにして、触媒微粒子の水分散液 (2) を得た。

【0054】

次に、800 ℃ で 5 時間予備焼成した  $\gamma$ -アルミナの粉体 (触媒学会参照触媒 JRC-AL08) を上記水分散液 (2) に添加し、得られた水分散液を、マグネットスターラーを用いて 12 時間攪拌した。次に、攪拌後の分散液をロータリーエバポレータに移し、減圧下で 60 ℃ に加熱することによって、粉体状になるまで乾燥させた。その後、得られた粉体を 120 ℃ の乾燥機内に 8 時間静置することによって、粉体から水分を除去した。次に、乾燥された粉体 (触媒) を、乳鉢で十分に粉砕した後、1.2 MPa、5 分間の条件で一軸成形機によって円盤状に成形した。得られた成形体を破碎したのち篩にかけることによって、直径が 180 ~ 250  $\mu$ m の触媒微粒子を得た。

【0055】

CO 酸化活性の測定は、固定床流通式の反応装置を用いて行った。まず、ペレット状にした触媒 150 mg を石英製反応管 (内径 7 mm) に充填することによって、触媒層を形成した。この反応管に、室温で He / CO / O<sub>2</sub> の混合ガス (流量: He / CO / O<sub>2</sub> = 49 / 0.5 / 0.5 ml · min<sup>-1</sup>) の供給を開始した後、触媒層を 150 ℃ に加熱した。触媒層の温度が 150 ℃ に到達してから 30 分後に反応管出口から排出ガスを採取し、排出ガスを、熱伝導型検出器付きのガスクロマトグラフを用いて分析した。分析終了後、触媒層の温度を 5 ℃ 上昇させ、温度上昇から 30 分後に再度排出ガスの分析を行った。この操作を繰り返しながら、CO の変換率 (酸化率) が 100% になるまで触媒層の温度を上昇させた。このようにして、CO 酸化活性と温度との関係を測定した。

【0056】

また、h c p 構造を有するルテニウム微粒子 (平均粒径  $2.5 \pm 0.6$  nm) を準備し

10

20

30

40

50



、上記と同様の方法で、CO酸化活性と温度との関係を測定した。hcp構造を有するルテニウム微粒子は、以下の方法で作製した。まず、トリエチレングリコール200ml、PVP10.0mmol、水5ml、および $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を混合することによって、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の溶液を調製した。この溶液中の $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の濃度は、9.5mM (mmol/l)とした。次に、上記溶液を180 に加熱し、180 で1時間保持した。その結果、平均粒径が $2.5 \pm 0.6$ nmのルテニウム微粒子のコロイド溶液が得られた。このルテニウム微粒子について、実施例1と同様にX線回折パターンを測定した。測定されたX線回折パターンを図11に示す。図11には、hcp構造のみからなるルテニウム微粒子のX線回折パターンの計算結果も示す。図11に示すように、このルテニウム微粒子のX線回折パターンは、hcp構造のみによってフィッティングすることができた。

10

**【0057】**

CO酸化活性の評価結果を図12に示す。図12の縦軸は、COが酸化されて $\text{CO}_2$ に変換された割合を示す。図12に示すように、hcp構造を有するルテニウム微粒子に比べて、fcc構造を有する実施例4のルテニウム微粒子はCO酸化活性が高かった。たとえば、COの酸化率が50%となる温度は、hcp構造を有するルテニウム微粒子では約195 であったのに対し、実施例4のルテニウム微粒子では180 以下(約175 )であった。

**【0058】**

本発明は、その意図および本質的な特徴から逸脱しない限り、他の実施形態に適用しうる。この明細書に開示されている実施形態は、あらゆる点で説明的なものであってこれに限定されない。本発明の範囲は、クレームによって示されており、クレームと均等な意味および範囲にあるすべての変更はそれに含まれる。

20

**【産業上の利用可能性】****【0059】**

本発明は、fcc構造を有するルテニウム微粒子(ルテニウムナノ粒子)およびその製造方法に利用できる。fcc構造を有するルテニウム微粒子は、様々な用途、たとえば、有機合成や燃料電池の電極などに用いられる触媒や、メモリ材料などに利用できる。fcc構造を有するルテニウム微粒子は、hcp構造を有する既存のルテニウム微粒子に比べて、格段に高い特性を示す可能性がある。

30

【 図 1 】

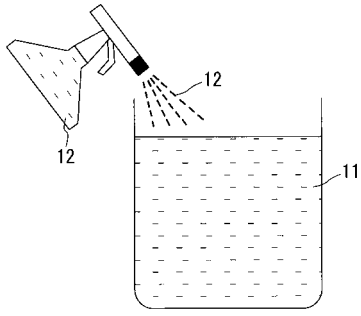


Fig. 1

【 図 2 】

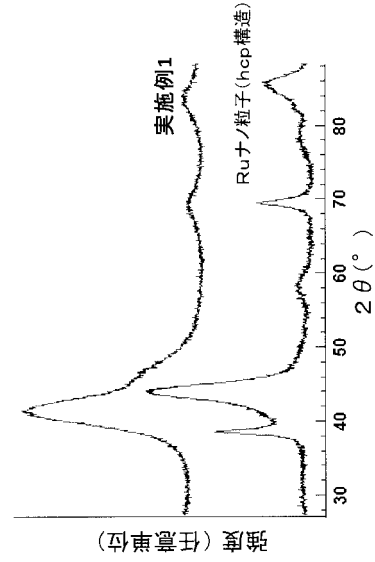


Fig. 2A

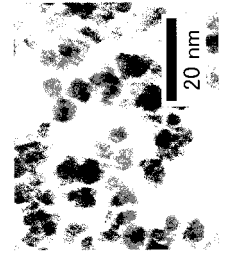


Fig. 2B

【 図 3 】

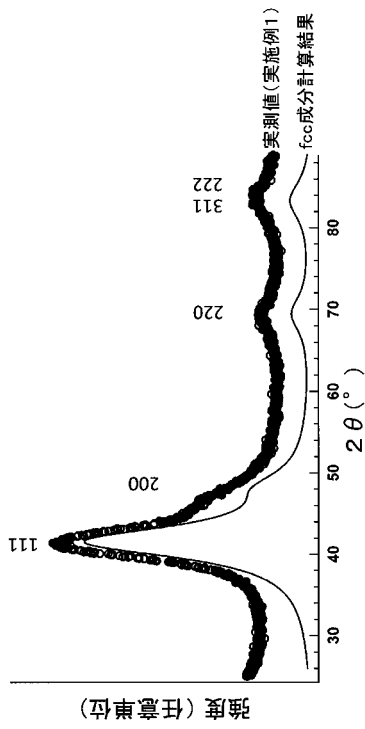


Fig. 3

【 図 4 】

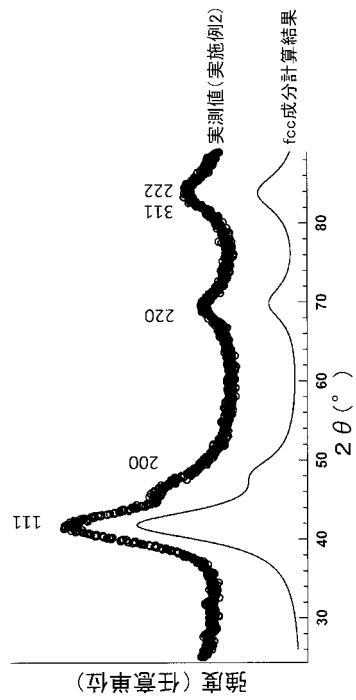


Fig. 4A

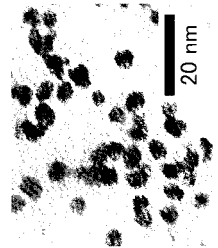


Fig. 4B

【 図 5 】

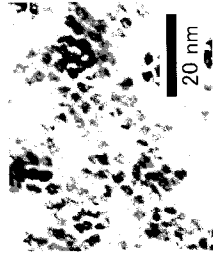
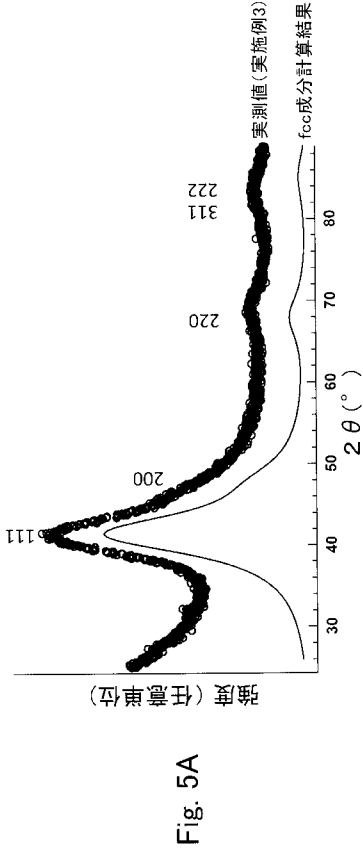


Fig. 5B

【 図 9 】

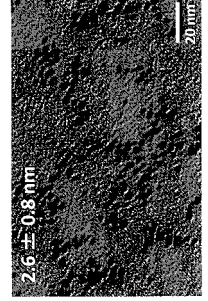
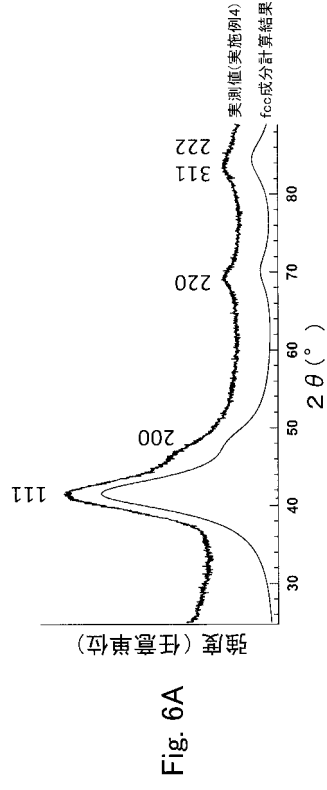


Fig. 6B

【 図 7 】

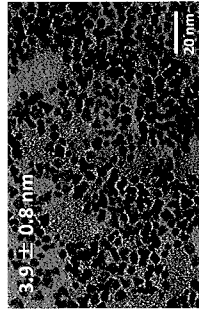
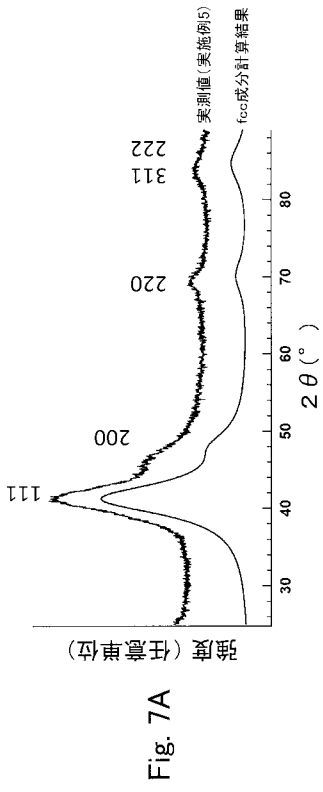


Fig. 7B

【 図 8 】

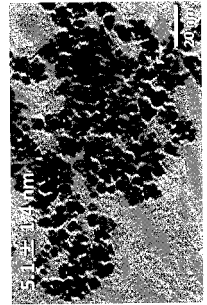
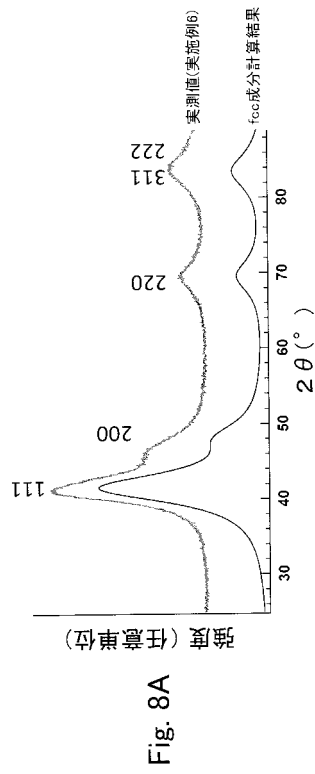
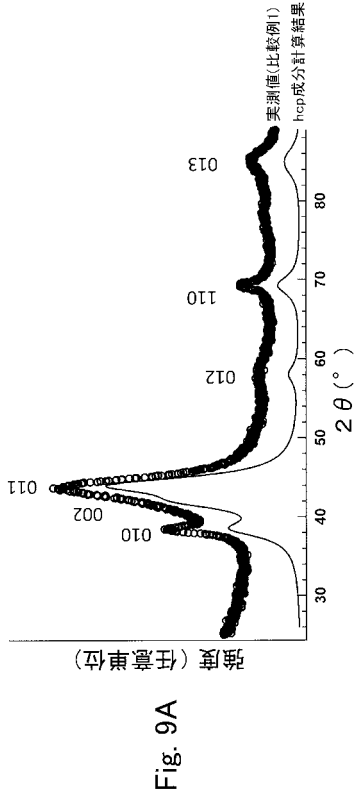
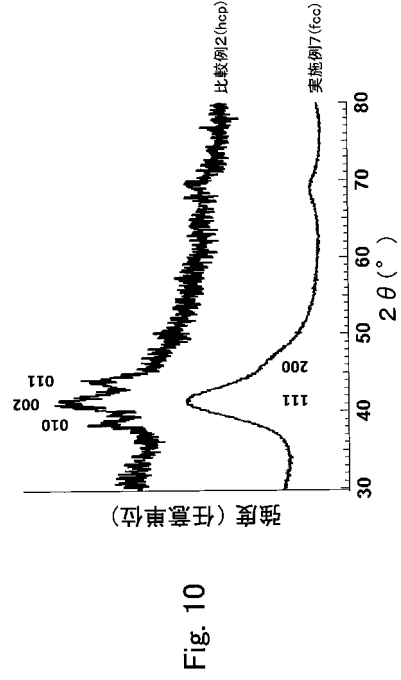


Fig. 8B

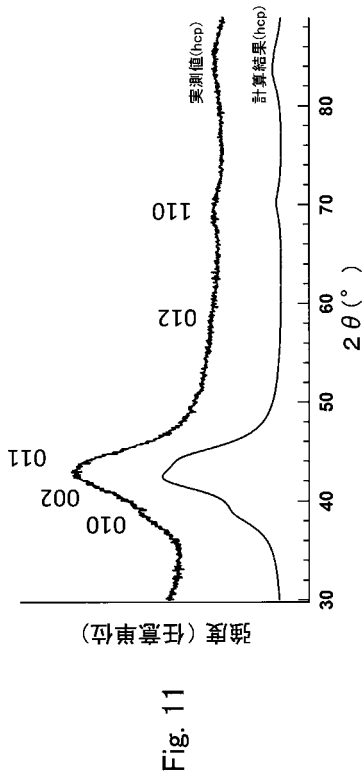
【 図 9 】



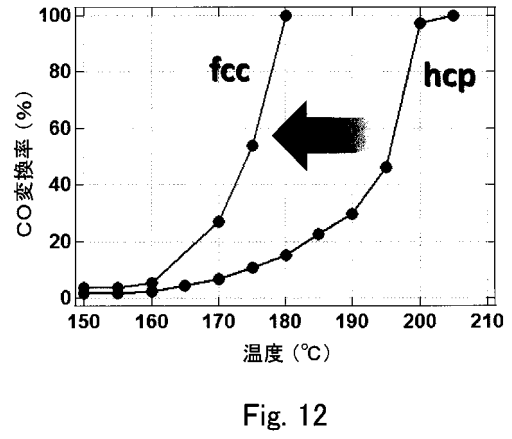
【 図 10 】



【 図 11 】



【 図 12 】



【手続補正書】

【提出日】平成25年11月1日(2013.11.1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

X線回折パターンが空間群Fm-3mを有する面心立方格子のみによってフィッティングできるルテニウム微粒子群。

【請求項2】

請求項1に記載のルテニウム微粒子群を用いた一酸化炭素の酸化触媒。

【請求項3】

X線回折パターンが空間群Fm-3mを有する面心立方格子のみによってフィッティングできるルテニウム微粒子群の製造方法であって、

ルテニウム(III)アセチルアセトナートとポリビニルピロリドンとトリエチレングリコールとを含む溶液を180以上の温度に保持する工程(i)を含む、製造方法。

【請求項4】

前記(i)の工程において、前記溶液を180～220の範囲の温度に保持する、請求項3に記載の製造方法。

【請求項5】

前記工程(i)が、

(a)ポリビニルピロリドンとトリエチレングリコールとを含む第1の有機溶液と、ルテニウム(III)アセチルアセトナートを含む第2の有機溶液とを準備する工程と、

(b)200～220の範囲の温度に加熱した前記第1の有機溶液に、前記第2の有機溶液を噴霧する工程とを含む、請求項3に記載の製造方法。

【手続補正書】

【提出日】平成26年2月24日(2014.2.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

実質的に面心立方構造を有するルテニウム微粒子群。

【請求項2】

ルテニウム(III)アセチルアセトナートとポリビニルピロリドンとトリエチレングリコールとを含む溶液を180以上の温度に保持する工程(i)を含む製造方法により得られた、請求項1に記載のルテニウム微粒子群。

【請求項3】

前記ルテニウム微粒子の平均粒径が2nm以上である、請求項1に記載のルテニウム微粒子群。

【請求項4】

前記ルテニウム微粒子の平均粒径が2.6nm以上である、請求項3に記載のルテニウム微粒子群。

【請求項5】

請求項1に記載のルテニウム微粒子群を用いた一酸化炭素の酸化触媒。

【請求項6】

実質的に面心立方構造を有するルテニウム微粒子群の製造方法であって、  
ルテニウム(III)アセチルアセトナートとポリビニルピロリドンとトリエチレングリ  
コールとを含む溶液を180以上の温度に保持する工程(i)を含む、製造方法。

【請求項7】

前記(i)の工程において、前記溶液を180～220の範囲の温度に保持する、  
請求項6に記載の製造方法。

【請求項8】

前記工程(i)が、

(a)ポリビニルピロリドンとトリエチレングリコールとを含む第1の有機溶液と、ル  
テニウム(III)アセチルアセトナートを含む第2の有機溶液とを準備する工程と、

(b)200～220の範囲の温度に加熱した前記第1の有機溶液に、前記第2の  
有機溶液を噴霧する工程とを含む、請求項6に記載の製造方法。

【手続補正書】

【提出日】平成26年6月11日(2014.6.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

実質的に面心立方構造を有するルテニウム微粒子群。

【請求項2】

前記ルテニウム微粒子の平均粒径が2nm以上である、請求項1に記載のルテニウム微  
粒子群。

【請求項3】

前記ルテニウム微粒子の平均粒径が2.6nm以上である、請求項2に記載のルテニウ  
ム微粒子群。

【請求項4】

請求項1に記載のルテニウム微粒子群を用いた一酸化炭素の酸化触媒。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2012/005838
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> B22F9/24(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, B01J37/16(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)n  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B22F9/24, B01J23/46, B01J37/08, B01J37/16, H01M4/88  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-308754 A (Shinshu University), 29 November 2007 (29.11.2007), paragraphs [0002], [0030] to [0032], [0034] (Family: none)	1-2 3-5
A	JP 2003-178764 A (Honda Motor Co., Ltd.), 27 June 2003 (27.06.2003), column 1, lines 2 to 7; column 1, lines 33 to 41; column 4, lines 10 to 37 & US 2004/0219419 A1 & DE 10258177 A1	1-5
A	JP 2007-213890 A (Mitsubishi Materials Corp.), 23 August 2007 (23.08.2007), paragraph [0010] & US 2009/0274941 A1 & EP 1850411 A1 & WO 2006/088133 A1 & AT 554507 T	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 03 October, 2012 (03.10.12)		Date of mailing of the international search report 16 October, 2012 (16.10.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/005838

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2012-41581 A (Sony Corp.), 01 March 2012 (01.03.2012), claims; paragraph [0008] (Family: none)	1-2



国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 0 5 8 3 8									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B22F9/24(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, B01J37/16(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)n											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B22F9/24, B01J23/46, B01J37/08, B01J37/16, H01M4/88											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2012年										
日本国実用新案登録公報	1996-2012年										
日本国登録実用新案公報	1994-2012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 A	JP 2007-308754 A (国立大学法人信州大学) 2007.11.29, 【0002】 , 【0030】 - 【0032】 , 【0034】 (ファミリーなし)	1-2 3-5									
A	JP 2003-178764 A (本田技研工業株式会社) 2003.06.27, 第1欄第2-7行, 第1欄第33-41行, 第4欄第10-37行 & US 2004/0219419 A1 & DE 10258177 A1	1-5									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 03.10.2012		国際調査報告の発送日 16.10.2012									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 田中 永一	4 K 9 5 3 9								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3435								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2012/005838
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-213890 A (三菱マテリアル株式会社) 2007.08.23, 【0010】 & US 2009/0274941 A1 & EP 1850411 A1 & WO 2006/088133 A1 & AT 554507 T	1-5
P, X	JP 2012-41581 A (ソニー株式会社) 2012.03.01, 【特許請求の範囲】, 【0008】 (ファミリーなし)	1-2

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
**B 8 2 Y 40/00 (2011.01) B 8 2 Y 40/00**

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

Fターム(参考) 4K017 BA02 CA08 DA09 EJ02 FB03 FB07  
 4K018 BA01 BB05 BB06 BD10

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。