

(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2018-141235
(P2018-141235A)

(43) 公開日 平成30年9月13日(2018.9.13)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
B 2 2 F	9/24	(2006.01)	B 2 2 F	9/24		Z	4 G 1 6 9	
B 0 1 J	23/46	(2006.01)	B 0 1 J	23/46		3 0 1 A	4 K 0 1 7	
B 0 1 J	37/16	(2006.01)	B 0 1 J	37/16				
B 8 2 Y	40/00	(2011.01)	B 8 2 Y	40/00				

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 15 頁)

- (21) 出願番号 特願2018-31138 (P2018-31138)
- (22) 出願日 平成30年2月23日 (2018.2.23)
- (31) 優先権主張番号 特願2017-34839 (P2017-34839)
- (32) 優先日 平成29年2月27日 (2017.2.27)
- (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(出願人による申告) 平成28年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業「元素間融合技術の確立と理論予測に基づく固溶型ナノ合金の構築」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

- (71) 出願人 504132272
国立大学法人京都大学
京都府京都市左京区吉田本町36番地1
- (74) 代理人 110000796
特許業務法人三枝国際特許事務所
- (72) 発明者 草田 康平
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
- (72) 発明者 北川 宏
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

最終頁に続く

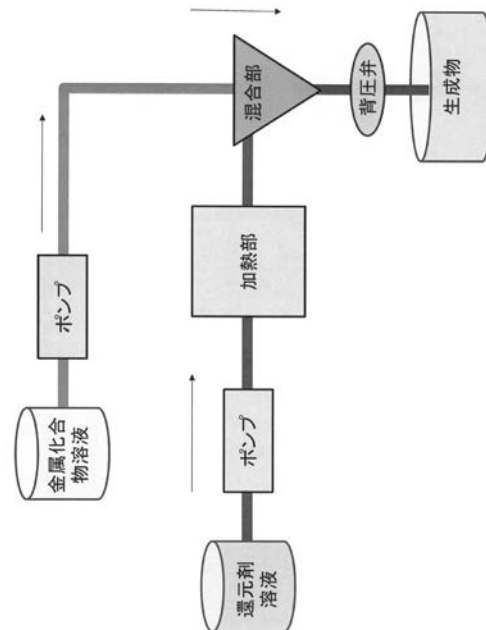
(54) 【発明の名称】 固溶体合金微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 固溶体合金微粒子を大量合成する技術を提供する。

【解決手段】 2種以上の金属化合物を含有する溶液と還元剤を含有する溶液とを含む反応溶液を、加圧下に反応させることを特徴とする、2種以上の金属の固溶体合金微粒子の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

2 種以上の金属化合物を含有する溶液と還元剤を含有する溶液とを含む反応溶液を、加圧下に反応させることを特徴とする、2 種以上の金属の固溶体合金微粒子の製造方法。

【請求項 2】

2 種以上の金属化合物を含有する溶液と還元剤を含有する溶液を各々混合部に連続的または断続的に供給し、前記混合部において 2 種以上の金属化合物を含有する溶液と還元剤を含有する溶液とを混合してなる反応溶液を加圧下に反応させ、生成した固溶体合金微粒子を前記混合部から排出し、連続フロー方式により 2 種以上の金属の固溶体合金微粒子を製造することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

2 種以上の金属化合物の金属が、互いに合金状態図では固溶しない金属から選ばれる、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

2 種以上の金属化合物の金属が貴金属から選ばれる、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記金属化合物の金属が、Pd、Ru、Rh、Ag、Os、Ir、Pt、Au、Mo、Re、W、3d 金属 (Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn) からなる群から選ばれる、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 6】

2 種以上の金属化合物を含有する溶液と還元剤を含有する溶液の一方又は両方に担体を含み、固溶体合金微粒子を担体に担持させる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 7】

担体がアルミナ、ジルコニア、チタニア、セリア、シリカ、シリカアルミナ、カルシア、マグネシア、セリアジルコニア、ランタナ、ランタナアルミナ、酸化スズ、酸化タングステン、アルミノシリケート、アルミノホスフェート、ボロシリケート、リンタングステン酸、ヒドロキシアパタイト、ハイドロタルサイト、ペロブスカイト、コージェライト、ムライト又はこれらの 1 種もしくは 2 種以上を含む複合酸化物、シリコンカーバイド、活性炭、カーボンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ及びカーボンナノホーンからなる群から選ばれる、請求項 6 に記載の方法。

30

【請求項 8】

還元剤がメタノール、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、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコールからなる群から選ばれる、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記還元剤を含有する溶液が水を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

固溶体合金微粒子の平均粒径が 1 ~ 100 nm である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

反応溶液の温度を 100 ~ 400 で反応させる、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 12】

固溶体合金微粒子を減圧乾燥または遠心分離により回収する、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、固溶体合金微粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

貴金属は自動車排ガス処理、水素化などの高機能触媒、あるいはメッキなどに使用されているが、産出量が少なく高価である。このため、貴金属の使用量を低減しうる技術が求められている。

【 0 0 0 3 】

貴金属を担体に担持した触媒は、例えば担体を貴金属の塩もしくは錯体の溶液に浸漬し、焼成することで作製されていたが、互いに相分離する2種以上の貴金属の塩もしくは錯体溶液に担体を浸漬して焼成すると、生成される金属微粒子は冷却過程において安定構造を形成するため、合金状態図において相分離する2種以上の貴金属は相分離した状態で担体に担持されることになるので、これら貴金属元素の固溶体合金としての相乗効果は期待できない。

10

【 0 0 0 4 】

特許文献1は、PdRu固溶体型合金微粒子を用いた触媒を開示し、PdとRuの2元合金は元来相分離状態が安定構造であるため、合成にはトリエチレングリコールなどの高沸点還元剤を高温まで加熱し、そこに金属塩溶液を加える方法で合成が可能となるが、バッチ式の合成となるため大量に作製する際には高濃度の金属が溶液内に滞留し粒径が粗大化する問題点があった。

【 0 0 0 5 】

特許文献2, 3, 4はパラジウムを含むコアと、白金を含み且つ前記コアを被覆するシェルと、を備えるコアシェル触媒の製造方法を開示している。銅被覆パラジウム含有粒子分散液と白金イオン含有溶液を、マイクロリアクター内で混合することによって前記銅被覆パラジウム含有粒子表面の銅を白金に置換し前記シェルを形成するものであるが、固溶体合金に関するものではない。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特許第5737699号

【 特許文献 2 】 特開2016-32790号公報

【 特許文献 3 】 特開2016-137425号公報

【 特許文献 4 】 特開2016-221477号公報

30

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、固溶体合金微粒子の大量合成を可能にする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 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、以下の固溶体合金微粒子の製造方法を提供するものである。

項1. 2種以上の金属化合物を含有する溶液と還元剤を含有する溶液とを含む反応溶液を、加圧下に反応させることを特徴とする、2種以上の金属の固溶体合金微粒子の製造方法。

40

項2. 2種以上の金属化合物を含有する溶液と還元剤を含有する溶液を各々混合部に連続的または断続的に供給し、前記混合部において2種以上の金属化合物を含有する溶液と還元剤を含有する溶液とを混合してなる反応溶液を加圧下に反応させ、生成した固溶体合金微粒子を前記混合部から排出し、連続フロー方式により2種以上の金属の固溶体合金微粒子を製造することを特徴とする、項1に記載の方法。

項3. 2種以上の金属化合物の金属が、互いに合金状態図では固溶しない金属から選ばれる、項1又は2に記載の方法。

項4. 2種以上の金属化合物の金属が貴金属から選ばれる、項1又は2に記載の方法。

項5. 前記金属化合物の金属が、Pd、Ru、Rh、Ag、Os、Ir、Pt、Au、Mo、Re、W、3d金

50

属 (Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn) からなる群から選ばれる、項 1 又は 2 に記載の方法。

項 6 . 2 種以上の金属化合物を含有する溶液と還元剤を含有する溶液の一方又は両方に担体を含み、固溶体合金微粒子を担体に担持させる、項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

項 7 . 担体がアルミナ、ジルコニア、チタニア、セリア、シリカ、シリカアルミナ、カルシア、マグネシア、セリアジルコニア、ランタナ、ランタナアルミナ、酸化スズ、酸化タングステン、アルミノシリケート、アルミノホスフェート、ボロシリケート、リンタンタングステン酸、ヒドロキシアパタイト、ハイドロタルサイト、ペロブスカイト、コーゼライト、ムライト又はこれらの 1 種もしくは 2 種以上を含む複合酸化物、シリコンカーバイド、活性炭、カーボンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ及びカーボンナノホーンからなる群から選ばれる、項 6 に記載の方法。

項 8 . 還元剤がメタノール、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、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコールからなる群から選ばれる、項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

項 9 . 前記還元剤の溶液が水を含む、項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

項 10 . 金属微粒子の平均粒径が 1 ~ 100 nm である、項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

項 11 . 反応容器の温度が 100 ~ 400 である、項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

項 12 . 合金微粒子を減圧乾燥または遠心分離により回収する、項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、フロー合成により連続的に小粒径の粒子を作製することができ、大量生産が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図 1】実施例で使用した反応装置のフロー図。

【図 2】実施例 1 で得られた固溶体合金微粒子の (a)XRD 及び (b)TEM 像 (平均粒径 4.1 ± 2.2 nm)。本発明の方法 (還元剤 EtOH) で PdRu 固溶合金微粒子が作製できることを確認した。

【図 3】実施例 1 で得られた固溶体合金微粒子の HAADF-STEM 像及び元素マップ。Pd、Ru 両元素が各粒子内に存在し、固溶体構造を形成していることを確認した。

【図 4】実施例 2 で得られた固溶体合金微粒子の (a)XRD 及び (b)TEM 像 (平均粒径 5.0 ± 2.4 nm)。本発明の方法 (還元剤 EtOH) で PdRu 固溶合金微粒子が作製できることを確認した。

【図 5】実施例 3 ~ 7 で得られた合金微粒子の XRD パターン

【図 6】実施例 3 ~ 7 で得られた合金微粒子の TEM 画像

【図 7】実施例 7 で得られた合金微粒子 (PdRu197) の STEM-EDX

【図 8】実施例 3 で得られた合金微粒子 (PdRu191) の STEM-EDX

【図 9】実施例 3、8 ~ 10 で得られた合金微粒子の XRD パターン

【図 10】実施例 3、8 ~ 10 で得られた合金微粒子の TEM 画像

【図 11】実施例 11 で得られた PdRuIr 合金微粒子の XRD パターンと TEM 画像

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明で得られる固溶体合金微粒子は、好ましくはナノ粒子である。合金微粒子の平均粒径は好ましくは 1 ~ 100 nm であり、担体に担持されていない合金微粒子の平均粒径は、好ましくは 1 ~ 50 nm 程度、より好ましくは 1 ~ 20 nm 程度、さらに好ましくは 1 ~ 15 nm 程度、特に好ましくは 1 ~ 10 nm 程度、最も好ましくは 1 ~ 6 nm 程度である。担体の平均粒径は

、10nm～100 μm程度、好ましくは15nm～10 μm程度、より好ましくは20nm～1000nm程度、さらに好ましくは25nm～500 nm程度である。担体の平均粒径が大きすぎると貴金属固溶体の比率が低下し、担体の平均粒径が小さすぎると十分な固溶体を結合するのが難しくなる。担体に担持された合金微粒子全体の平均粒径は、担体の大きさに依存し、例えば10nm～100 μm程度、好ましくは15nm～10 μm程度、より好ましくは20nm～1000nm程度、さらに好ましくは25nm～500 nm程度である。

【0012】

合金微粒子を構成する金属の種類は2種以上、好ましくは2種～5種、より好ましくは2種～4種、さらに好ましくは2種又は3種、特に2種である。

【0013】

本発明の1つの好ましい実施形態において、2種以上の金属化合物の金属は、互いに合金状態図では固溶しない金属から選ばれる。互いに合金状態図では固溶しない金属の組み合わせとしては、PdRu、AuIr、AgRh、AuRh、AuRu、CuRu、CuIr、AgCu、FeCu、AgIr、AgRu、MoRuなどが挙げられる。

【0014】

本発明の他の1つの好ましい実施形態において、2種以上の金属化合物の金属は貴金属(Pd、Ru、Rh、Ir、Pt、Au、Ag)から選ばれる。

【0015】

固溶体合金を構成する金属は、Pd、Ru、Rh、Ag、Os、Ir、Pt、Au、Ag、Mo、Re、W、3d金属(Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)からなる群から選ばれ、好ましくはPd、Ru、Rh、Ir、Pt、Au、Ag、Mo、Re、W、Fe、Co、Ni、Cuからなる群から選ばれ、より好ましくはPd、Ru、Rh、Ir、Pt、Au、Ag、Mo、Co、Ni、Cuからなる群から選ばれ、さらに好ましくはPd、Ru、Rh、Ir、Pt、Au、Agからなる群から選ばれる。

【0016】

固溶体合金を構成する金属の好ましい組み合わせは、PdとRu、PdとRh、PdとIr、PdとPt、PdとAu、PdとAg、RuとRh、RuとIr、RuとPt、RuとAu、RuとAg、RhとIr、RhとPt、RhとAu、RhとAg、IrとPt、IrとAu、IrとAg、PtとAu、PtとAg、AuとAg、PdとRuとRh、PdとRuとPt、PdとRuとIr、PdとRuとAg、PdとRuとRhとIr、PdとRuとRhとPt、PdとRuとPtとIrなどが挙げられ、好ましい組み合わせはPdとRu、RuとAu、RuとAg、RhとAu、RhとAg、IrとAu、IrとAg、PdとRuとRh、PdとRuとPt、PdとRuとIr、PdとRuとAg、PdとRuとRhとIr、PdとRuとRhとPt、PdとRuとPtとIrなどである。

【0017】

固溶体合金を構成する各金属は、1モル%以上有している。例えば固溶体合金微粒子が2種の金属から構成される場合、2種の金属は各々1～99モル%、好ましくは5～95モル%、より好ましくは10～90モル%であり、固溶体合金微粒子が3種の金属から構成される場合、3種の金属は各々1～98モル%、好ましくは5～90モル%、より好ましくは10～80モル%であり、固溶体合金微粒子が4種の金属から構成される場合、4種の金属は各々1～97モル%、好ましくは5～85モル%、より好ましくは10～70モル%であり、5種の金属は各々1～96モル%、好ましくは5～80モル%、より好ましくは10～60モル%である。

【0018】

担体としては、アルミナ、ジルコニア、チタニア、セリア、シリカ、シリカアルミナ、カルシア、マグネシア、セリアジルコニア、ランタナ、ランタナアルミナ、酸化スズ、酸化タングステン、アルミノシリケート、アルミノホスフェート、ポロシリケート、リンタングステン酸、ヒドロキシアパタイト、ハイドロタルサイト、ペロブスカイト、コーゼライト、ムライト又はこれらの1種もしくは2種以上を含む複合酸化物、シリコンカーバイド、活性炭、カーボンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ及びカーボンナノホーンなどが挙げられる。担体は、これらを1種又は2種以上含み得る。

【0019】

担体の配合量は、PdとRu、AgとRh、或いは、AuとRhの貴金属化合物の合計0.1モルあた

10

20

30

40

50

り好ましくは15g～30kg程度、より好ましくは50g～3kg程度である。

【0020】

本発明の担体に担持された微粒子における固溶体の比率は質量で0.1～60%程度、好ましくは0.5～50%程度、より好ましくは1～30%程度であり、担体の比率は、質量で99.9～40%程度、好ましくは99.5～50%程度、より好ましくは99～70%程度である。固溶体の好ましい比率は用途によって異なるので、用途に合わせて調整する。

【0021】

粒子の平均粒径は、TEMなどの顕微鏡写真により確認することができる。本発明の貴金属固溶体担持微粒子、担体粒子、固溶体粒子の形状は特に限定されず、球状、楕円体状、ロッド状、柱状、リン片状など任意の形状であってよい。

10

【0022】

本発明の2種以上の金属の固溶体合金微粒子の製造方法では、2種以上の金属化合物を含有する溶液（本明細書では「金属化合物溶液」ということがある）と還元剤を含有する溶液（本明細書では「還元剤溶液」ということがある）を含む反応溶液を、加圧下に反応させる。反応溶液に含まれる溶媒及び還元剤からなる群から選ばれる少なくとも1種の沸点が反応温度よりも低い場合、適切な反応温度に加熱できるように、反応は加圧下で行う。

【0023】

好ましい1つの実施形態では、2種以上の金属化合物を含む溶液と還元剤を含有する溶液を混合部に供給し、連続フロー方式で加圧下に反応させる。2種以上の金属化合物を含む溶液と還元剤を含有する溶液は各々混合部に供給されてもよい。2種以上の金属化合物を含む加圧溶液と還元剤を含有する加圧溶液を混合部に供給するのが好ましい。また2種以上の金属化合物を含む溶液と還元剤を含有する溶液は混合部に連続的又は断続的に供給されてもよい。混合部で生成した固溶体合金微粒子は前記混合部から排出される。なお、ここでいう混合部を有する装置としては、例えば、マイクロリアクターを挙げることができる。

20

【0024】

本発明の好ましい実施形態において、混合部に供給される2種以上の金属化合物を含む金属化合物溶液と還元剤溶液に加える圧力は各々0.1 M～10 MPa程度、好ましくは0.2 M～9 MPa程度である。また、混合部内の圧力は0.1 M～10 MPa程度、好ましくは0.2 M～9 MPa程度である。混合部内の反応溶液の温度（反応温度）は100～400 程度、好ましくは150～300 程度、より好ましくは160～250 程度である。

30

【0025】

本発明の製造方法に使用する反応装置フロー図を図1に示す。本発明の好ましい実施形態では、金属化合物溶液と還元剤溶液を予め調製し、混合部（反応容器）に加圧下に供給する。混合部への供給は、例えばポンプにより行うことができる。混合部に供給される前の金属化合物溶液の温度は室温であってもよいが、溶媒の沸点以下で室温よりも高い温度に加熱しておくことが好ましい。混合部に供給される前の還元剤溶液は常圧又は加圧下に加熱しておくことが好ましく、加圧下で反応温度まで予め加熱しておくことがより好ましい。還元剤の沸点が反応温度より高い場合には常圧で加熱することができるが、還元剤の沸点が反応温度よりも低い場合には、常圧で反応温度まで加熱することができないため、加圧下に加熱する。また、加圧することにより還元剤の蒸発を防ぐことができる。混合部は背圧弁により加圧される。混合部は、好ましくはヒーターを備え、反応温度まで加熱することが好ましい。本発明の製造方法では、混合部の反応溶液の温度制御が重要であり、反応溶液の温度を適切な範囲に保つように、混合部のヒーター温度、混合部に供給される還元剤溶液の温度と金属化合物溶液の温度を調整することが好ましい。

40

【0026】

混合部で合金微粒子が析出した場合、合金微粒子を含む反応溶液を混合部から抜き出し、合金微粒子を濾過、遠心分離などにより回収し、合金微粒子を除去した反応溶液を混合部に戻しさらに反応させてもよい。

50

【0027】

金属化合物溶液における各金属化合物の濃度は0.001~1 mol/L程度、好ましくは0.025~0.1 mol/L程度である。

【0028】

金属化合物溶液は、金属化合物を溶解させるための溶媒を含む。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の極性溶媒が使用でき、水、アルコールが好ましい。

10

【0029】

金属化合物は、水溶性のものが好ましい。好ましい金属化合物としては、金属の硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩などの有機酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物(フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物)、過塩素酸塩、水酸化物、錯体などが挙げられ、ハロゲン化物、硝酸塩、錯体が好ましく使用できる。金属化合物における金属の価数は、1価、2価、3価、4価のいずれでもよい。好ましい金属化合物としては、以下のものが挙げられる：

Au化合物：例えばAuCl₃、HAuCl₄、K[AuCl₄]、Na[AuCl₄]、K[Au(CN)₂]、K[Au(CN)₄]、AuBr₃など；

Rh化合物：例えばRh(NO₃)₂、Rh(NO₃)₃、RhCl₂、RhCl₃、Rh(CH₃COO)₃、Rh(CH₃COO)₂など；

Ru化合物：例えばRuCl₂、RuCl₃、Ru(acac)₃ (acacはアセチルアセトンである)、Ru(CH₃COO)_x (xは2~3の数を示す)、KRuCl₅(NO)など；

Pd化合物：例えばH₂PdCl₄又はそのアルカリ金属塩、PdCl₂、PdSO₄、Pd(NO₃)₂など；

Ag化合物：例えばAgNO₃、Ag(CH₃COO)など；

Ir化合物：例えば塩化イリジウム、イリジウムアセチルアセトナート、イリジウムシアン酸カリウム、イリジウム酸カリウムなど；

Cu化合物：例えばCu(NO₃)₂、CuSO₄、Cu(CH₃COO)₂、CuCO₃、CuCl、CuCl₂など；

還元剤としては、低沸点の還元剤が好ましく、例えばメタノール、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、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコールが挙げられ、好ましくはメタノール、エタノールが挙げられる。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

30

程度である。これらの還元剤は常圧下では沸点が低い為、金属化合物を還元して合金状態図では固溶しない金属から構成される固溶体合金微粒子を得ることはできず、本発明のように加圧下に高温で反応させることにより還元性を獲得し、合金状態図では固溶しない金属から構成される固溶体合金微粒子を得るための還元剤として機能することができる。

【0030】

還元剤溶液は、水を含むことが好ましい。還元剤と水の好ましい混合割合は、容量比で還元剤：水=3~99%：97~1%、より好ましくは還元剤：水=5~90%：95~10%、さらに好ましくは還元剤：水=10~80%：90~20%である。

【0031】

混合部に供給される還元剤溶液(水を含んでいてもよい)の流速は特に限定されないが、好ましくは10~200ml/min、より好ましくは20~100ml/min、さらに好ましくは30~70ml/minである。

40

【0032】

混合部に供給される金属化合物溶液(好ましくは金属塩水溶液)の流速は特に限定されないが、好ましくは1~20ml/min、より好ましくは2~10ml/min、さらに好ましくは3~7ml/minである。

【0033】

混合部に供給される還元剤溶液(水を含んでいてもよい)の温度は特に限定されないが、好ましくは100~400、より好ましくは150~300、さらに好ましくは200~250であ

50

る。

【0034】

混合部に供給される金属化合物溶液（好ましくは金属塩水溶液）の温度は特に限定されないが、好ましくは5~100、より好ましくは10~50、さらに好ましくは15~30である。

【0035】

混合部を加熱するヒーターを備える場合、ヒーターの設定温度は反応溶液の温度を所望の温度となるように設定すればよい。反応溶液の温度については上述している。

【0036】

本発明の固溶体合金微粒子は、表面保護剤により被覆されていてもよい。表面保護剤としては、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。表面保護剤を使用する場合、表面保護剤は、金属化合物溶液と還元剤溶液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。表面保護剤は、金属化合物溶液に含まれていてもよく、還元剤溶液に含まれていてもよく、金属化合物溶液と還元剤溶液の両方に含まれていてもよい。

10

【0037】

本発明の固溶体合金微粒子が担体に担持される場合、金属化合物溶液又は還元剤溶液に担体を分散させ、この分散液を混合部に供給すればよい。その場合、表面保護剤は用いても、用いなくても良い。

20

【0038】

担体に担持された、もしくは担持されていない固溶体合金微粒子は、減圧乾燥、遠心分離、濾過などにより回収し、乾燥することで合金微粒子を回収することができる。合金微粒子を担持した担体を回収し、さらに混合部に供給することを繰り返すことで、合金微粒子の担持量を増大することができる。

【0039】

調製後、粉体として合金微粒子(担体に担持されていてもよい)を取り出す方法は、特に限定されないが、例えば減圧乾燥、遠心分離、濾過、沈降、再沈殿、粉体分離器(サイクロン)による分離等が挙げられる。

30

【実施例】

【0040】

以下、本発明を実施例に基づきより詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されないことはいうまでもない。

【0041】

実施例1

10mlの水にPVP(0.5mmol)、 K_2PdCl_4 (0.05mmol)、 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (0.05mmol)を加え、超音波処理により溶解し、金属化合物溶液を調製した。還元剤溶液としてエタノールを使用した。

【0042】

40

以下の条件で、合金微粒子を調製した。

・装置条件

ヒーター(オイルバス)温度 230 設定

ポンプA(還元剤溶液) 設定流量 50ml/min

ポンプB(金属塩水溶液) 設定流量 5ml/min

背圧計 5.0 MPa

【0043】

金属塩注入開始から3分後から黒色溶液排出 約4分間でほぼ排出は終了した。

平均粒径4nmの合金微粒子約10mgが約4分で作製できた。

得られた合金微粒子のXRD及びTEM像を図2に示し、HAADF-STEM像及び元素マップを図3に

50

示す。合金微粒子の平均粒径は 4.1 ± 2.2 nmであった。

【0044】

実施例 2

2.5mlの水にPVP(0.5mmol)、 K_2PdCl_4 (0.05mmol)、 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (0.05mmol)を加え、超音波処理により溶解し、金属化合物溶液を調製した。還元剤溶液としてエタノールを使用した。

【0045】

以下の条件で、合金微粒子を調製した。

・装置条件

ヒーター(オイルバス)温度 230 設定

ポンプA(還元剤溶液) 設定流量 50ml/min

ポンプB(金属塩水溶液) 設定流量 5ml/min

背圧計 5.0 MPa

10

【0046】

金属塩注入開始から3分後から黒色溶液排出 約1分間でほぼ排出は終了した。

平均粒径5nmの合金微粒子約10mgが約1分で作製できた。

得られた合金微粒子のXRD及びTEM像を図4に示す。合金微粒子の平均粒径は 5.0 ± 2.4 nmであった。

本発明の方法(還元剤EtOH)でPdRu固溶合金の作製に成功した。

【0047】

実施例 3 ~ 7

25mlの水にPVP(3mmol)を完全に溶解させてPVP水溶液を調製した。 K_2PdCl_4 (0.15mmol)、 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (0.15mmol)を各々5mlの水に加え、超音波処理により溶解し、 K_2PdCl_4 水溶液、 $RuCl_3$ 水溶液を調製した。上記PVP水溶液に K_2PdCl_4 水溶液と $RuCl_3$ 水溶液を加え、さらに水を加えて合計を50mlに調製し、金属塩水溶液とした。還元剤溶液として容量比でエタノール：水=1：1のエタノール水溶液を使用した。

20

【0048】

以下の条件で、マイクロリアクター(MR)を用いてPdRu合金微粒子を調製した。なお、後述の「ヒータ(ブロックヒーター)温度(実測値)」とは、反応溶液の温度を意味する。

30

・装置条件

ヒーター(ブロックヒーター)温度(実測値)：表1に記載

ポンプA(還元剤溶液) 設定流量：表1に記載

ポンプB(金属塩水溶液) 設定流量：表1に記載

背圧計 4~7 MPa

【0049】

得られた合金微粒子のXRDパターンを図5に示し、TEM画像を図6に示す。さらに、実施例7(PdRu197)の合金微粒子のSTEM-EDXを図7に示し、実施例3(PdRu191)の合金微粒子のSTEM-EDXを図8に示す。なお、図5において、PdRu(スプレー)は、文献(Journal of the American Chemical Society, 2014, 136, 1864-1871)にしたがって得られたPdRu固溶体合金微粒子を示し、PdとRuは、文献(Journal of the American Chemical Society, 2014, 136, 1864-1871)にしたがって得られたPd又はRuの金属微粒子を示す。

40

【0050】

【表 1】

	ヒーター温度 (°C)	還元剤流量 (ml/min)	金属塩流量 (ml/min)
実施例 3 (PdRu191)	250	50	5
実施例 4 (PdRu192)	250	50	9.5
実施例 5 (PdRu193)	250	70	5
実施例 6 (PdRu194)	180	50	5
実施例 7 (PdRu197)	180	70	5

10

【 0 0 5 1 】

実施例 8 ~ 9

25mlの水にPVP(3mmol)を完全に溶解させてPVP水溶液を調製した。 K_2PdCl_4 (0.15mmol)、 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (0.15mmol)を各々5mlの水に加え、超音波処理により溶解し、 K_2PdCl_4 水溶液、 $RuCl_3$ 水溶液を調製した。上記PVP水溶液に K_2PdCl_4 水溶液と $RuCl_3$ 水溶液を加え、さらに水を加えて合計を50mlに調製し、金属塩水溶液とした。還元剤溶液としてエタノール水溶液(実施例8はエタノール20%、実施例9はエタノール5%)を使用した。

20

【 0 0 5 2 】

以下の条件で、マイクロリアクター(MR)を用いてPdRu合金微粒子を調製した。

・装置条件

ヒーター(ブロックヒーター)温度(実測値):表2に記載

ポンプA(還元剤溶液) 設定流量:表2に記載

ポンプB(金属塩水溶液) 設定流量:表2に記載

背圧計 7.0 MPa

得られた合金微粒子のXRDパターンを図9に示し、TEM画像を図10に示す。

30

【 0 0 5 3 】

【表 2】

	ヒーター 温度(°C)	還元剤流量 (ml/min)	金属塩流量 (ml/min)
実施例 8 (PdRu201)	229	50	5
実施例 9 (PdRu202)	224	50	5

40

【 0 0 5 4 】

実施例 10 (PdRu205)

25mlの水にPVP(3mmol)を完全に溶解させてPVP水溶液を調製した。 K_2PdCl_4 (0.75mmol)、 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (0.75mmol)を各々25mlの水に加え、超音波処理により溶解し、 K_2PdCl_4 水溶液、 $RuCl_3$ 水溶液を調製した。上記PVP水溶液に K_2PdCl_4 水溶液と $RuCl_3$ 水溶液を加え、さらに水を加えて合計を100mlに調製し、金属塩水溶液とした。還元剤溶液としてエタノール20%水溶液を使用した。

【 0 0 5 5 】

50

以下の条件で、マイクロリアクター（MR）を用いてPdRu合金微粒子を調製した。

・装置条件

ヒーター（ブロックヒーター）温度（実測値）：220-221

ポンプA（還元剤溶液） 設定流量：50ml/min

ポンプB（金属塩水溶液） 設定流量：5ml/min

背圧計 7.0 MPa

得られた合金微粒子のXRDパターンを図9に示し、TEM画像を図10に示す。

【0056】

実施例11

25mlの水にPVP(3mmol)を完全に溶解させ、HCl(0.3ml)を加えてPVP水溶液を調製した。K₂PdCl₄(0.1mmol)、RuCl₃・3H₂O(0.1mmol)、IrCl₄・H₂O(0.1mmol)を各々5mlの水に加え、超音波処理により溶解し、K₂PdCl₄水溶液、RuCl₃水溶液、IrCl₄水溶液を調製した。上記PVP水溶液にK₂PdCl₄水溶液とRuCl₃水溶液とIrCl₄水溶液をこの順に加え、さらに水を加えて合計を50mlに調製して金属塩水溶液とした。還元剤溶液として容量比でエタノール：水=1：1のエタノール水溶液（エタノール50%）を使用した。

【0057】

以下の条件で、マイクロリアクター（MR）を用いてPdRuIr合金微粒子（HCl MR）を調製した。

・装置条件

ヒーター（オイルバス）温度（実測値）：224～225

ポンプA（還元剤溶液） 設定流量：50ml/min

ポンプB（金属塩水溶液） 設定流量：5ml/min

背圧計 6.5 MPa

得られた合金微粒子のXRDパターンを図11に示す。

【0058】

参考例1

25mlの水にPVP(3mmol)を完全に溶解させ、HCl(0.6ml)を加えてPVP水溶液を調製した。K₂PdCl₄(0.5mmol)、RuCl₃・3H₂O(0.5mmol)、IrCl₄・H₂O(0.5mmol)を各々5mlの水に加え、超音波処理により溶解し、K₂PdCl₄水溶液、RuCl₃水溶液、IrCl₄水溶液を調製した。上記PVP水溶液にK₂PdCl₄水溶液とRuCl₃水溶液とIrCl₄水溶液をこの順に加え、さらに水を加えて合計を50mlに調製した。還元剤溶液としてトリエチレングリコールを使用した。

【0059】

20の還元剤溶液（トリエチレングリコール）に、攪拌下で金属塩水溶液をスプレー法により加えてPdRuIr合金微粒子（HClスプレー）を調製した。

【0060】

得られた合金微粒子のXRDパターンを図11に示す。

【0061】

なお、図11において「従来PdRuIr」は文献（国際出願番号PCT/JP2017/008058「多元系固溶体微粒子及びその製造方法並びに触媒」）に記載の方法で調製されたものであり、Irバルクは市販品（製品名イリジウム粉末、和光純薬工業株式会社製）を使用した。

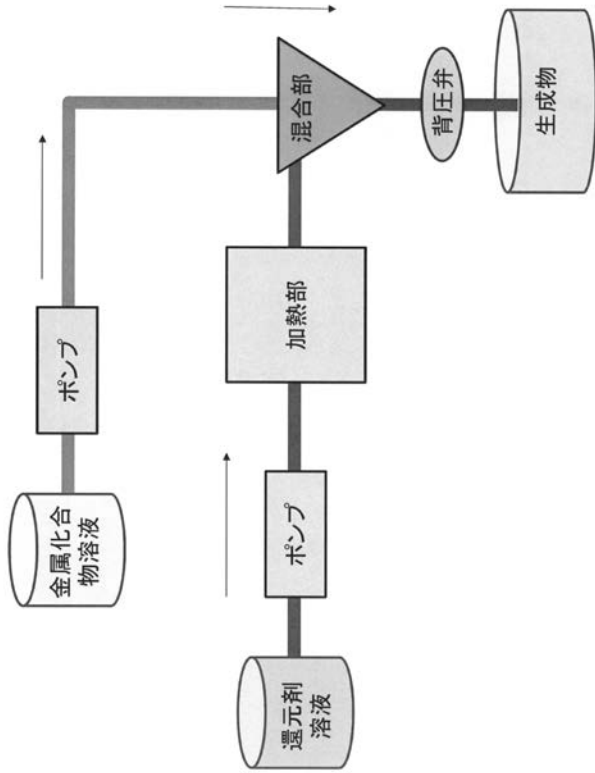
10

20

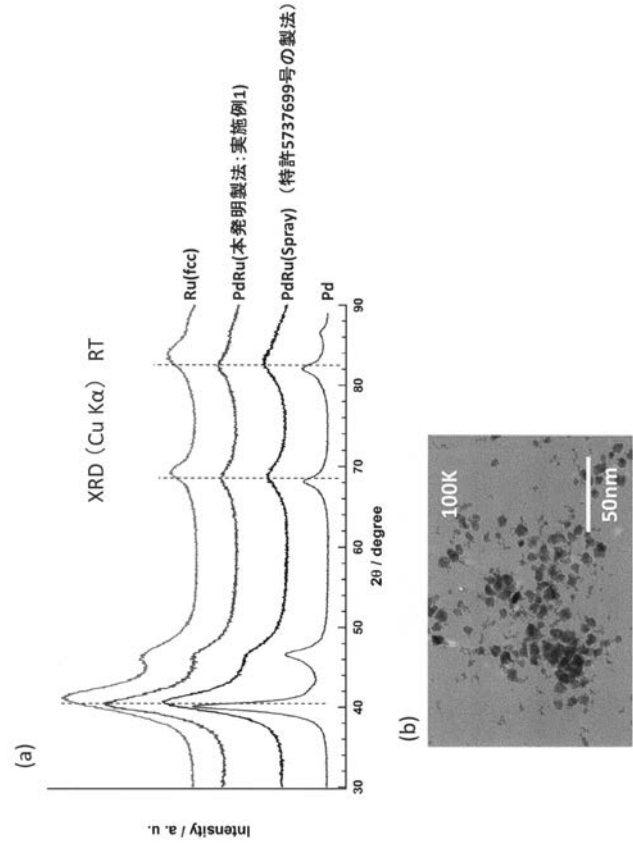
30

40

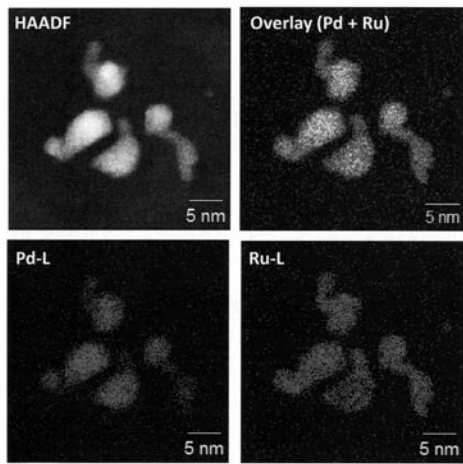
【 図 1 】



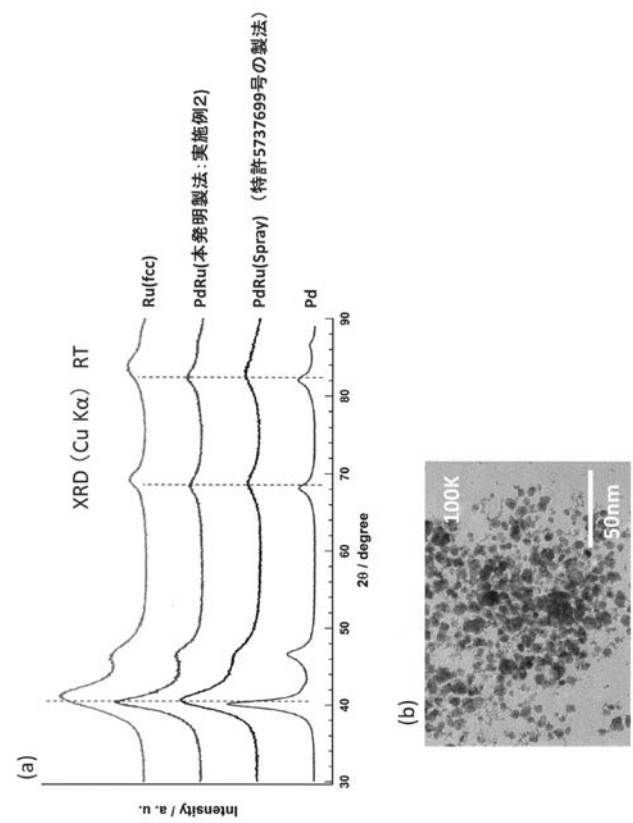
【 図 2 】



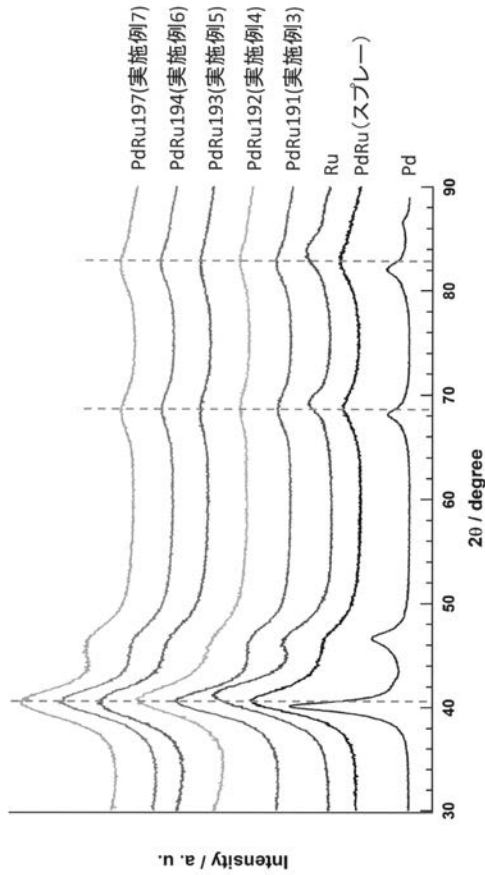
【 図 3 】



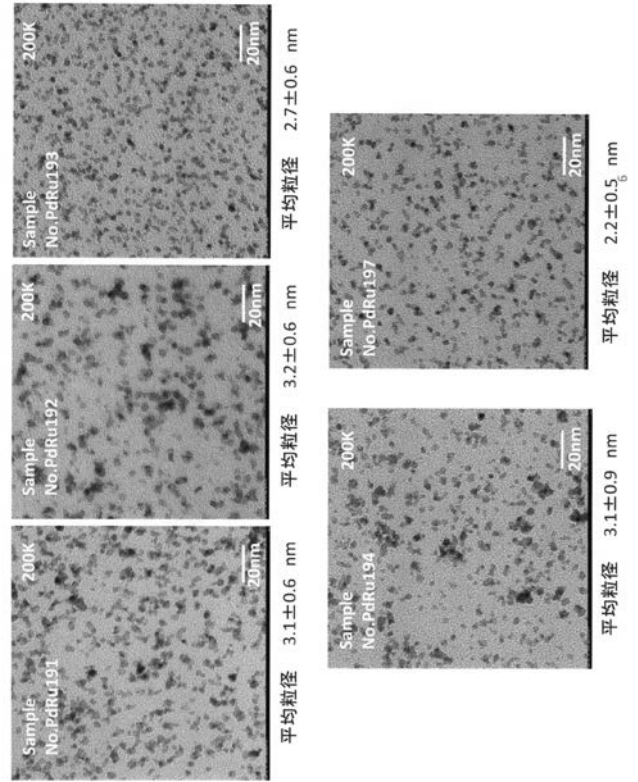
【 図 4 】



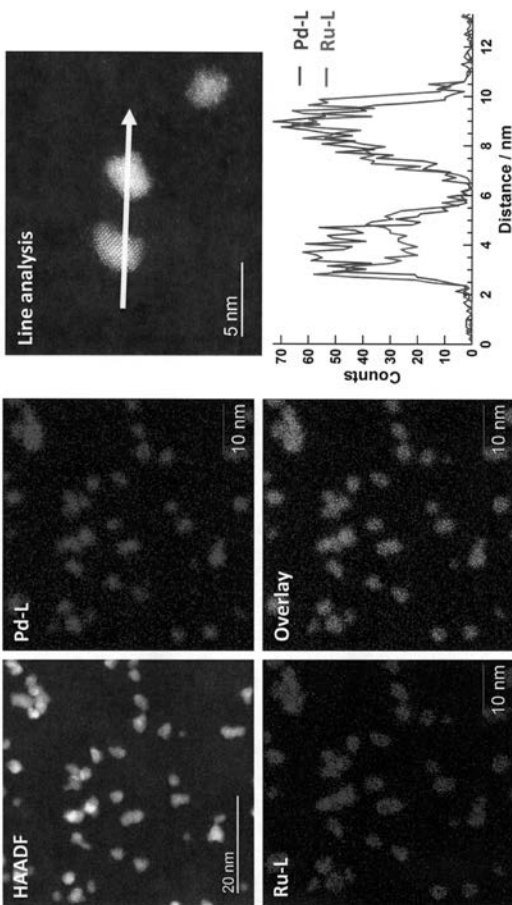
【 図 5 】



【 図 6 】

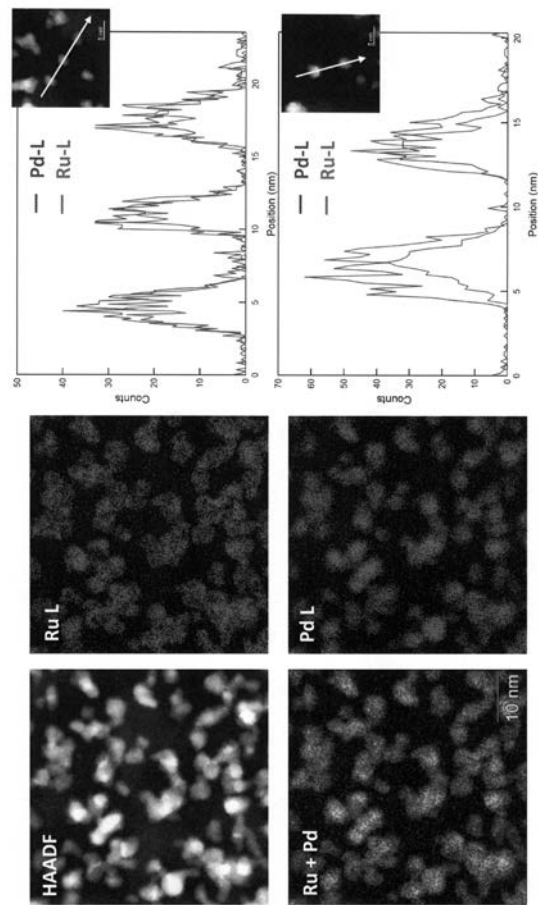


【 図 7 】



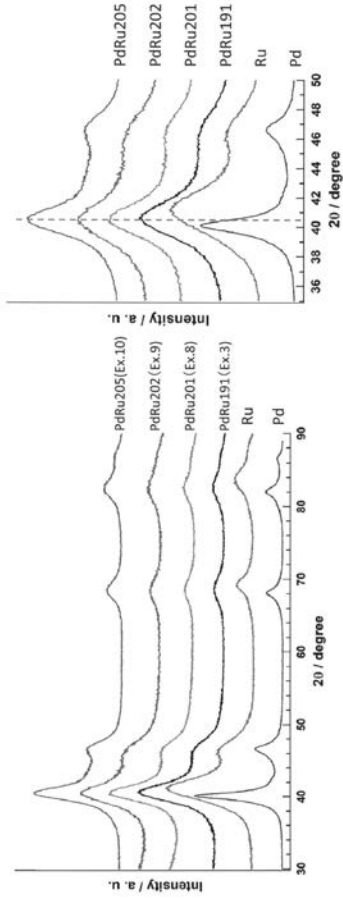
単金属の粒子はなく、合金を形成。粒子も小粒径のためこれまでと異なり単結晶のようなものも多く存在。

【 図 8 】

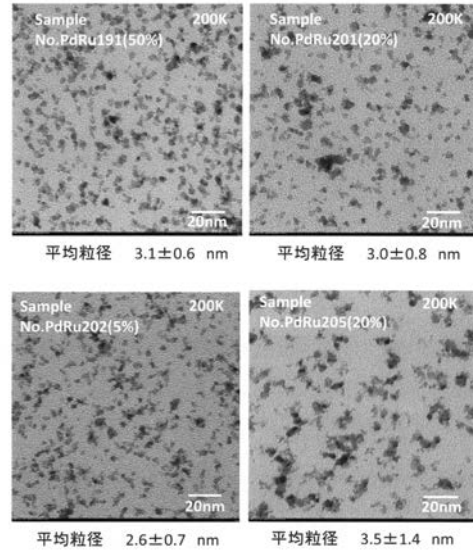


単金属の粒子はなく、合金を形成。

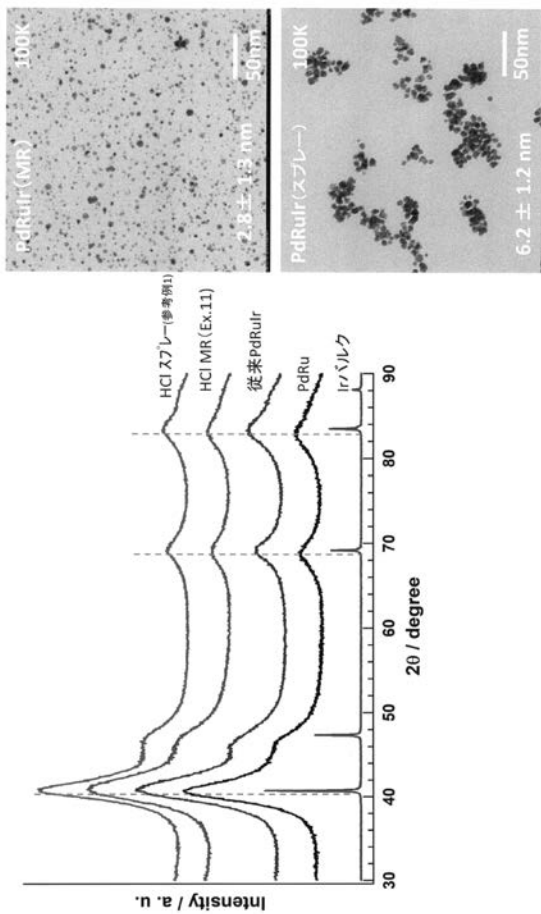
【 図 9 】



【 図 10 】



【 図 11 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA01A BA02A BA03A BA04A BA05A BB02A BB02B BC70A
BC70B BC72A BC72B CA03 EB18X EC25 EC27 FA01 FB05 FB46
FB58
4K017 AA04 AA06 BA01 BA02 BA03 BA04 BA05 BA06 BA07 BA10
BB01 BB02 BB04 BB05 BB06 BB08 BB09 BB18 CA08 DA09
EJ01 EJ02 FA29 FB03 FB07