

(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2018-141232  
(P2018-141232A)

(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>B22F 1/00 (2006.01)</b>	B22F 1/00 K	4D148
<b>B01J 35/02 (2006.01)</b>	B01J 35/02 H	4G169
<b>B01J 37/16 (2006.01)</b>	B01J 37/16	4K017
<b>B01J 37/04 (2006.01)</b>	B01J 37/04 I O 2	4K018
<b>B01J 23/52 (2006.01)</b>	B01J 23/52 M	5H018
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-21386 (P2018-21386)  
 (22) 出願日 平成30年2月8日(2018.2.8)  
 (31) 優先権主張番号 特願2017-34833 (P2017-34833)  
 (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 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  
 (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 ▲呉▼ 冬霜  
 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】 固溶体ナノ粒子及びその製造方法並びに触媒

(57) 【要約】

【課題】新規固溶体を提供する。

【解決手段】金(Au)とイリジウム(Ir)及び/又はルテニウム(Ru)が原子レベルで固溶している固溶体ナノ粒子。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金 (Au) とイリジウム (Ir) 及び / 又はルテニウム (Ru) が原子レベルで固溶している固溶体ナノ粒子。

## 【請求項 2】

Au を 5 ~ 95 モル %、Ir 及び / 又は Ru を 95 ~ 5 モル % 含む、請求項 1 に記載の固溶体ナノ粒子。

## 【請求項 3】

表面保護剤で覆われている、請求項 1 又は 2 に記載の固溶体ナノ粒子。

## 【請求項 4】

担体に担持されている、請求項 1 又は 2 に記載の固溶体ナノ粒子。

## 【請求項 5】

粒子の平均粒径が 1 ~ 30 nm である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の固溶体ナノ粒子。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の固溶体ナノ粒子からなる、触媒。

## 【請求項 7】

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 (NO<sub>x</sub>) 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、水電解反応用触媒又は水素燃料電池用触媒である、請求項 6 に記載の触媒。

## 【請求項 8】

酸素還元反応用触媒又は水電解反応用触媒である、請求項 6 又は 7 に記載の触媒。

## 【請求項 9】

還元剤を含む溶液に、イリジウム化合物及び / 又はルテニウム化合物と金化合物を溶媒中に含む溶液を添加することを特徴とする、固溶体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 10】

イリジウム化合物及び / 又はルテニウム化合物と金化合物を含む溶液の添加を噴霧、滴下又はポンプによる送液で行う、請求項 9 に記載の固溶体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 11】

還元剤を含む溶液が表面保護剤又は担体を含み、この溶液にイリジウム化合物及び / 又はルテニウム化合物と金化合物を含む溶液を添加することを特徴とする、請求項 9 又は 10 に記載の固溶体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 12】

還元剤がアルキレングリコール類、グリセリン、ポリグリセリン、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、アミン類、不飽和脂肪酸、不飽和炭化水素、金属水素化物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の固溶体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 13】

表面保護剤がポリビニルピロリドン (PVP)、ポリエチレングリコール (PEG)、オレイルアミン又はオレイン酸である、請求項 11 に記載の固溶体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 14】

溶媒が水、アルコール、ポリオール類、ポリエーテル類からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 9 に記載の固溶体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、固溶体ナノ粒子及びその製造方法並びに触媒に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

10

20

30

40

50

白金族元素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、白金族元素の使用量を低減しうる技術が求められている。

【0003】

例えば金(Au)とイリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)は固溶しないと考えられてきたため、これまでAuとIr又はRuを含む固溶体の構造および触媒活性について調べた例はない。

【0004】

特許文献1は、金元素とイリジウム元素の少なくとも一部が互いに接触した状態でメソポラスシリカの内部に担持された排ガス浄化用触媒を記載しているが、金とイリジウムは分離しているので、これら元素の相乗効果は期待できない。

10

【0005】

特許文献2は、PdとRuの2元合金を開示しているが、金を含む固溶体合金の開示はない。

【0006】

非特許文献1は、電極還元をしてAuとIrの固溶体作製を試みているが、均一な合金はできていない。

【0007】

特許文献3は、Irと、Au、Rh、Pd、Mn、Cr、Co、Ni、Cu、FeおよびSnからなる群より選ばれる少なくとも1種以上の元素とを含む合金について記載しているが、実施例においてIrとAuを含む合金は製造されていない。

20

【0008】

特許文献4は、Pt、Ir、Pd、Rh、Ru、Au、Agのうちの少なくとも二種以上の固溶体を記載しているが、実施例ではIrとPtの固溶体が記載されるのみであり、他の固溶体については製造されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2002-210369号公報

【特許文献2】特許第5737699号

【特許文献3】特開2002-119862号公報

30

【特許文献4】特開2006-198490号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Sun Hwa Park et al., RSC Advances, 2016, 6, 3210-3212

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、新規固溶体及びその製造方法並びに触媒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】

【0012】

40

本発明は、以下のAuとIr及び/又はRuを含む固溶体ナノ粒子及びその製造方法並びに触媒を提供するものである。

項1. 金(Au)とイリジウム(Ir)及び/又はルテニウム(Ru)が原子レベルで固溶している固溶体ナノ粒子。

項2. Auを5~95モル%、Ir及び/又はRuを95~5モル%含む、項1に記載の固溶体ナノ粒子。

項3. 表面保護剤で覆われている、項1又は2に記載の固溶体ナノ粒子。

項4. 担体に担持されている、項1又は2に記載の固溶体ナノ粒子。

項5. 粒子の平均粒径が1~30 nmである、項1~4のいずれか1項に記載の固溶体ナノ粒子。

50

項 6 . 項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の固溶体ナノ粒子からなる、触媒。

項 7 . 水添反应用触媒、水素酸化反应用触媒、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( $\text{NO}_x$ )還元反应用触媒、一酸化炭素( $\text{CO}$ )酸化反应用触媒、脱水素反应用触媒、VVOC又はVOC酸化反应用触媒、排ガス浄化用触媒、水電解反应用触媒又は水素燃料電池用触媒である、項 6 に記載の触媒。

項 8 . 酸素還元反应用触媒又は水電解反应用触媒である、項 6 又は 7 に記載の触媒。

項 9 . 還元剤を含む溶液に、イリジウム化合物及び / 又はルテニウム化合物と金化合物を溶媒中に含む溶液を添加することを特徴とする、固溶体ナノ粒子の製造方法。

項 10 . イリジウム化合物及び / 又はルテニウム化合物と金化合物を含む溶液の添加を噴霧、滴下又はポンプによる送液で行う、項 9 に記載の固溶体ナノ粒子の製造方法。

項 11 . 還元剤を含む溶液が表面保護剤又は担体を含み、この溶液にイリジウム化合物及び / 又はルテニウム化合物と金化合物を含む溶液を添加することを特徴とする、項 9 又は 10 に記載の固溶体ナノ粒子の製造方法。

項 12 . 還元剤がアルキレングリコール類、グリセリン、ポリグリセリン、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、アミン類、不飽和脂肪酸、不飽和炭化水素、金属水素化物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、項 9 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の固溶体ナノ粒子の製造方法。

項 13 . 表面保護剤がポリビニルピロリドン(PVP)、ポリエチレングリコール(PEG)、オレイルアミン又はオレイン酸である、項 11 に記載の固溶体ナノ粒子の製造方法。

項 14 . 溶媒が水、アルコール、ポリオール類、ポリエーテル類からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、項 9 に記載の固溶体ナノ粒子の製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明のナノ粒子は、AuとIr及び / 又はRuが固溶体を形成しているため、従来のAuとIr及び / 又はRuの複合触媒とは異なる電子状態を有し、これまでにはない性質を有することが期待できる。

【0014】

周期表において、Ir、Pt、Auは順に並んでおり、全てfcc構造を有する。構造および電子数の観点から、IrとAuの 1 : 1 の固溶体はPtに類似した電子状態を有することが期待でき、類似した性質を発現する可能性がある。つまり、AuIr合金がPtが高い活性を示す燃料電池電極反応などにおいて、高い触媒活性を示すことが期待できる。

【0015】

従来存在しなかったAuとIr及び / 又はRu固溶体を作製することで、新たな電子状態および反応場としての結晶表面を作ることが可能となり、Au、Ir、Ru単体および、非固溶触媒とは異なる触媒活性を有すると考えられる。

【0016】

本発明の合金ナノ粒子は、自動車の排ガス用触媒、化学分野(モノマー合成、有害物の分解、脱臭など)、下記の(1)~(5)の触媒として有用であると期待される。

(1)CO酸化反応,  $\text{H}_2$ 酸化反応

(2)VVOC(超揮発性有機化合物; Very Volatile Organic Compounds、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタンなど)、VOC(揮発性有機化合物; Volatile Organic Compounds)の燃焼反応

(3)MCH(メチルシクロヘキサン)の脱水素反応

(4)水素化等の選択性の発現をターゲットにした反応

(5)燃料電池系の反応(水電解反応や酸素還元反応など)

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図 1】実施例 1 ~ 3 で得られたAuIr固溶体ナノ粒子のXRDパターンと格子定数を示す。XRDより単純なAu、Irが混入していない均一な粒子が作製できていることが確認できた。Le Bail法で格子定数を算出したところ、右図に示すように金属組成に対し線形的に格子定数

10

20

30

40

50

が変化する、固溶体合金のVegard則に従っているため固溶体合金が作成できていることが確認できた。金属組成はXRF分析を行い算出した。Irが仕込み量より少ないのは一部が不純物として遠心分離で除去されているためと考えられる。

【図2】実施例1～3で得られたAuIr固溶体ナノ粒子のTEM像を示す。Irの割合が増えるほど、粒径は小さくなるが、全体の金属塩濃度を調整することで、粒径の制御は行える。

【図3】実施例1で得られたAuIr固溶体ナノ粒子のHAADF-STEM像およびSTEM-EDXマップを示す。全粒子にAuとIrが粒子内に均一に分布していることから、固溶体を形成していることが確認された。

【図4】実施例1で得られたAuIr固溶体ナノ粒子のSTEM-EDX線分析の結果を示す。全粒子にAuとIrが粒子全体にわたり均一に分布しており、固溶体を形成していることが確認された。

10

【図5】実施例2で得られたAuIr固溶体ナノ粒子のSTEM-EDXマップ及び線分析の結果を示す。全粒子にAuとIrが粒子内に均一に分布していることから、固溶体を形成していることが確認された。

【図6】実施例1～3で得られたAuIr固溶体合金のORR(酸素還元反応)触媒活性(1.0M NaOH中)。Au<sub>0.5</sub>Ir<sub>0.5</sub>がIr、Auよりも活性が大幅に向上し、Ptに匹敵する値となる。

【図7】実施例1で得られたAuIr固溶体合金のOER(酸素発生反応)触媒活性(1.0M NaOH中)。Au<sub>0.5</sub>Ir<sub>0.5</sub>がIr、Ptよりも活性が大幅に向上した。

【図8】実施例4～8で得られたAuRu固溶体ナノ粒子のXRDパターンを示す。

【図9】実施例4～8で得られたAuRu固溶体ナノ粒子の格子定数を示す。

20

【図10】実施例4～8で得られたAuRu固溶体ナノ粒子のTEM像を示す。

【図11】実施例4～8で得られたAuRu固溶体ナノ粒子のSTEM-EDXマップ及び線分析の結果を示す。

【図12】実施例4～8で得られたAuRu固溶体ナノ粒子のOER(酸素発生反応)触媒活性(0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中)。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明で得られる固溶体ナノ粒子は、金(Au)とイリジウム(Ir)及び/又はルテニウム(Ru)の固溶体ナノ粒子であり、好ましくはAuIr固溶体ナノ粒子及びAuRu固溶体ナノ粒子である。

30

【0019】

ここで、「AuとIr及び/又はRuの固溶体ナノ粒子」とは、ナノ粒子の中でAuとIr及び/又はRuが均一に存在し、各金属原子の分布に偏りが無いことを意味する。

【0020】

本発明の1つの実施形態の固溶体ナノ粒子において、AuとIr及び/又はRuの割合は、Auを5～95モル%、Ir及び/又はRuを5～95モル%；好ましくはAuを10～90モル%、Ir及び/又はRuを10～90モル%；より好ましくはAuを20～80モル%、Ir及び/又はRuを80～20モル%含む。

【0021】

本発明の他の実施形態の固溶体ナノ粒子において、AuとIrの割合は、Auを5～95モル%、Irを5～95モル%；好ましくはAuを10～90モル%、Irを10～90モル%；より好ましくはAuを20～80モル%、Irを80～20モル%、さらに好ましくはAuを30～70モル%、Irを70～30モル%、特に好ましくはAuを40～60モル%、Irを60～40モル%、最も好ましくはAuを50モル%、Irを50モル%含む。好ましい範囲ではOER及びORRにおいて電流密度及び触媒活性が向上する。

40

【0022】

本発明の他の実施形態の固溶体ナノ粒子において、AuとRuの割合は、Auを5～90モル%、Ruを10～95モル%；好ましくはAuを5～70モル%、Ruを30～95モル%；より好ましくはAuを5～50モル%、Ruを50～95モル%；さらに好ましくはAuを5～30モル%、Ruを70～95モル%；特に好ましくはAuを10～30モル%、Ruを70～90モル%含む。好ましい範囲ではOER

50

において電流密度及び触媒活性が向上する。

【0023】

本発明のナノ粒子の平均粒径は、1~30 nm程度、好ましくは1~20 nm程度、より好ましくは1~15 nm程度、さらに好ましくは1~10 nm程度である。平均粒径が小さいと触媒性能が高くなるために好ましい。固溶体ナノ粒子の平均粒径は、TEMなどの顕微鏡写真により確認することができる。固溶体ナノ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。

【0024】

本発明の固溶体ナノ粒子は、還元剤を含む溶液にイリジウム化合物及び/又はルテニウム化合物と金化合物を溶媒中に含む溶液を添加することで調製することができる。イリジウム化合物及び/又はルテニウム化合物と金化合物を溶媒中に含む溶液を噴霧、滴下、或いはポンプによる送液などで少量ずつ添加することで反応混合物の温度を維持することができる。反応混合物に表面保護剤を含まない場合、固溶体ナノ粒子の凝集物が得られるが、表面保護剤の存在下で固溶体ナノ粒子を製造すると、固溶体ナノ粒子の凝集を抑制できる。表面保護剤は、還元剤を含む溶液に加えることが好ましい。また、担体の存在下で固溶体ナノ粒子を製造すると、固溶体ナノ粒子は担体に担持された状態で製造される。担体は、還元剤を含む溶液に加えてもよく、金属塩を含む溶液に加えてもよい。

【0025】

イリジウム化合物及び/又はルテニウム化合物と金化合物を溶解するための溶媒としては、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)などが使用でき、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。溶媒としては、水、アルコール又は含水アルコールが好ましい。

【0026】

反応温度は室温から溶媒の沸点以下の温度が挙げられ、好ましくは60~250 程度、より好ましくは100~240 程度、さらに好ましくは160~230 程度である。反応時間は、特に限定されないが、例えば1~24時間程度である。

【0027】

Au化合物とIr化合物及び/又はRu化合物は、水溶性であることが好ましく、塩であることがより好ましい。好ましいAu化合物とIr化合物及び/又はRu化合物としては、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)などが挙げられ、ハロゲン化物、酢酸塩等の有機酸塩、硝酸塩が好ましく使用できる。Auは、2価、3価、4価のいずれでもよい。Irは2価、3価、4価のいずれでもよい。Ruは1価、2価、3価、4価のいずれでもよい。Au化合物としては、例えばHAuCl<sub>4</sub>、HAuBr<sub>4</sub>、HAuI<sub>4</sub>、KAuCl<sub>4</sub>、KAuBr<sub>4</sub>、KAuI<sub>4</sub>、NaAuCl<sub>4</sub>、NaAuBr<sub>4</sub>、NaAuI<sub>4</sub>、AuCl<sub>3</sub>、AuBr<sub>3</sub>、AuI<sub>3</sub>、HAu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、KAu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、KAu(CN)<sub>2</sub>、KAu(CN)<sub>4</sub>などが挙げられ、Ir化合物としては、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が挙げられ、Ru化合物としては、RuCl<sub>3</sub>、RuBr<sub>3</sub>などのハロゲン化ルテニウム、硝酸ルテニウム、K<sub>2</sub>Ru(NO)Cl<sub>5</sub>、[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>などが挙げられる。

【0028】

Au化合物とIr化合物及び/又はRu化合物の溶媒溶液中の濃度としては、各々0.01~1000 mmol/L程度、好ましくは0.05~100 mmol/L程度、より好ましくは0.1~50 mmol/L程度である。Au化合物とIr化合物及び/又はRu化合物の濃度が濃すぎるとAuとIr及び/又はRuの原子レベルで均一性が低下する可能性がある。

【0029】

還元剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のグリコール類、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、デカグリセリンなどのポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレング

10

20

30

40

50

リコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのアルキレングリコールモノアルキルエーテル、ブチルアミン、ドデシルアミン、オレイルアミンなどのアミン類、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの不飽和脂肪酸、ドデセン、テトラデセン、オクタデセンなどの不飽和炭化水素、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{NaCNBH}_3$ 、 $\text{LiAlH}_4$ などが使用できる。

【0030】

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使用できる。

【0031】

担体としては、アルミナ、シリカ、セリア、ジルコニア、チタニア或いはこれらを1種又は2種以上含む複合酸化物または活性炭やカーボンナノチューブなど炭素材が挙げられる。表面保護剤の配合量は、AuとIr及び/又はRuの固溶体ナノ粒子の凝集を抑制できる量であれば特に限定されないが、例えばAu化合物とIr化合物及び/又はRu化合物の合計1モルに対し、0.1モル~100モル程度使用すればよい。担体の配合量は、特に限定されないが、例えばAu化合物とIr化合物及び/又はRu化合物の合計1mmolに対し200mg~40g程度使用すればよい。

【0032】

反応混合物に表面保護剤が含まれていると、固溶体ナノ粒子の成長が抑制され、反応液に分散したAuIr固溶体ナノ粒子が得られる。

【0033】

反応混合物に担体が含まれていると、固溶体ナノ粒子は担体に担持された状態で得られる。

【実施例】

【0034】

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。

実施例1~3

エチレングリコール(還元剤)300ml及び6.0mmol PVP(保護剤)の混合液を190℃で加熱攪拌し、この溶液に表1に示すモル数の塩化イリジウム(IV)と塩化金(III)をイオン交換水40mlに溶かした溶液を噴霧し、190℃で5分間維持した後放冷し、生じた沈殿物を遠心分離により分離した。分離した固溶状態のAuIr固溶体ナノ粒子について、XRDパターン(図1)、TEM画像(図2)、STEM-EDXマップ(図3)、実施例1のナノ粒子の線分析(図4)、実施例2のナノ粒子のSTEM-EDXマップ及び線分析(図5)を測定した。

【0035】

【表1】

実施例	塩化イリジウム(IV) (mmol)	塩化金(III) (mmol)
1	0.45	0.15
2	0.24	0.36
3	0.18	0.42

【0036】

実施例1~3で得られたAuIr固溶体ナノ粒子のAuとIrの比率はXRF(蛍光X線)により測定した。結果を下記に記載する。

実施例1 Au : Ir = 0.22:0.78 以降 $\text{Au}_{0.2}\text{Ir}_{0.8}$ と表記

実施例2 Au : Ir = 0.51:0.49 以降 $\text{Au}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}$ と表記

実施例3 Au : Ir = 0.70:0.30 以降 $\text{Au}_{0.7}\text{Ir}_{0.3}$ と表記

【0037】

## 試験例 1

## [ 電極の製造 ]

実施例 1 ~ 3 のAuIr固溶体ナノ粒子をカーボン粒子に担持したAuIr固溶体電極 (AuIr/C: 金属量20wt%) を製造した。

## [ ORR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: 実施例 1 ~ 3 のAuIr固溶体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: 1.0 MのNaOH、25℃、アルゴン飽和) を用いて、0.5 Vから1.1 V (vs. RHE) まで5 mV/sにて電位Eを掃引したときの電流値Iを測定し、ORR触媒活性を評価した。比較のためにAuIr固溶体ナノ粒子に代えてIrナノ粒子、Auナノ粒子、Ptナノ粒子を用いて同様にカソードを作製し、ORR触媒活性を評価した。結果を図6に示す。

10

## [ OER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: 実施例 2 のAu<sub>0.5</sub>Ir<sub>0.5</sub>固溶体ナノ粒子をカーボンに担持した回転リングディスク電極をアノードとし、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: 1.0 MのNaOH、25℃、窒素飽和) を用いて、1 Vから2.0 V (vs. RHE) まで5 mV/sにて電位Eを掃引したときの電流値Iを測定した。比較のために電極材料をAu<sub>0.5</sub>Ir<sub>0.5</sub>固溶体ナノ粒子に代えてIrナノ粒子、Auナノ粒子、Ptナノ粒子を用いて同様にOER触媒活性を測定した。結果を図7に示す。

20

## 【 0 0 3 8 】

## 実施例 4 ~ 8

100mlのエチレングリコール(還元剤)と4 mmolのPVP (表面保護剤、K30) の溶液を195に加熱し、そこに表2に示すモル数のHAuBr<sub>4</sub>とK<sub>2</sub>RuCl<sub>5</sub>(NO) をジエチレングリコール10mlに溶かした溶液をポンプで1.5ml/minで加え、10分間維持した。反応液を遠心分離してAuRu固溶体ナノ粒子を得た。得られたAuRu固溶体ナノ粒子について、XRDパターンを図8に示し、LeBail法で格子定数を算出した結果を図9、表3に示し、TEM画像を図10に示し、STEM-EDXマップを図11に示す。格子定数が金属組成に対し線形的に格子定数が変化する固溶体合金のVegard則に従っていること、またEDXマップよりAuとRuの両元素が粒子内に均一に分布しているため固溶体合金が作製できていることが確認できた。

30

## 【 0 0 3 9 】

## 【 表 2 】

実施例	モル比	HAuBr <sub>4</sub> のモル数	K <sub>2</sub> RuCl <sub>5</sub> (NO)のモル数
4	Au <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.1</sub>	0.09mmol	0.01mmol
5	Au <sub>0.7</sub> Ru <sub>0.3</sub>	0.07mmol	0.03mmol
6	Au <sub>0.5</sub> Ru <sub>0.5</sub>	0.05mmol	0.05mmol
7	Au <sub>0.3</sub> Ru <sub>0.7</sub>	0.03mmol	0.07mmol
8	Au <sub>0.1</sub> Ru <sub>0.9</sub>	0.01mmol	0.09mmol

40

## 【 0 0 4 0 】



【表 3】

	Le Bail fitting	Au : Ru (Vegard 則 から計算)	Au : Ru (XRF)
$\text{Au}_{90}\text{Ru}_{10}$	$a = 4.06 \text{ \AA}$ GOF = 1.36	91.1 : 8.9	92.6 : 7.4
$\text{Au}_{70}\text{Ru}_{30}$	$a = 4.03 \text{ \AA}$ GOF = 1.33	76.2 : 23.8	74.1 : 25.9
$\text{Au}_{50}\text{Ru}_{50}$	$a = 3.98 \text{ \AA}$ GOF = 1.35	58.3 : 41.7	54.8 : 45.2
$\text{Au}_{30}\text{Ru}_{70}$	$a = 3.92 \text{ \AA}$ GOF = 1.45	28.0 : 72.0	26.5 : 73.5
$\text{Au}_{10}\text{Ru}_{90}$	$a = 2.72 \text{ \AA}$ $c = 4.37 \text{ \AA}$ GOF = 1.35	9.1 : 90.9	11.9 : 88.1

10

20

## 【 0 0 4 1 】

## 試験例 2

## [ 電極の製造 ]

実施例 4 ~ 8 の AuRu 固溶体ナノ粒子、Au ナノ粒子、Ru ナノ粒子をカーボン粒子に担持した AuRu 固溶体電極 (AuRu / C : 金属量 20wt%)、Au 電極 (Au / C : 金属量 20wt%)、Ru 電極 (Ru / C : 金属量 20wt%) を製造した。

30

## [ OER 触媒活性 ]

電流測定装置 : ポテンシオスタット (BAS 社製 ALS760E)

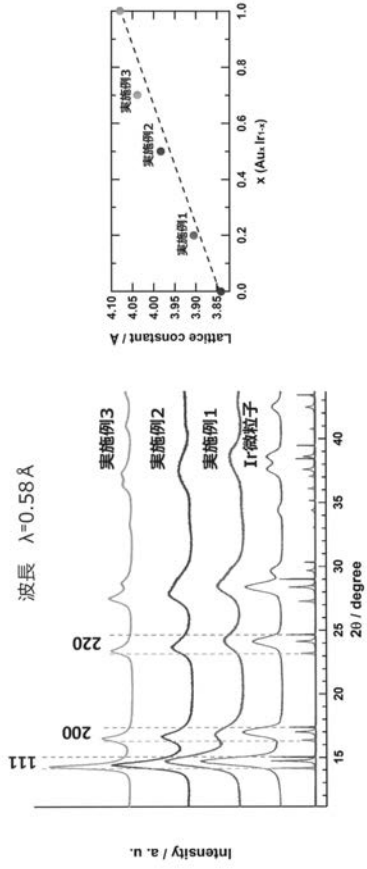
測定方法 : Au ナノ粒子、Ru ナノ粒子、実施例 4 ~ 8 の AuRu 固溶体ナノ粒子をカーボンに担持した回転リングディスク電極をアノードとし、3 電極式セル (対極 : 白金線、参照極 : 銀 - 塩化銀電極 (Ag/AgCl)、電解液 : 0.05 M の  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、25 °C、窒素飽和) を用いて、1 V から 2.0 V (vs. RHE) まで 5 mV / s にて電位 E を掃引したときの電流値 I を測定した。結果を図 12 に示す。

40

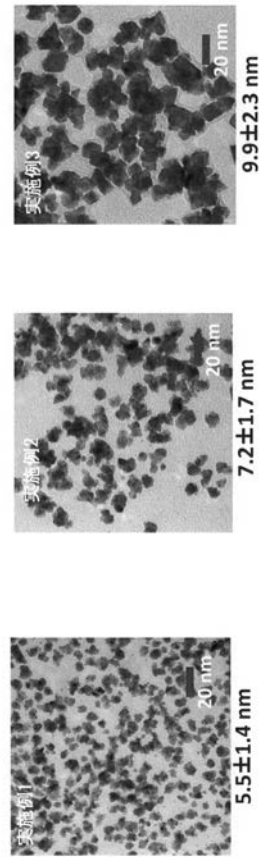
## 【 0 0 4 2 】

Ru は約 1.5V 以降、触媒の溶出に伴う活性の低下が観測されるが、AuRu 固溶体合金の場合は Au10% でも顕著な活性の低下はない (図 12a)。また、Au10%、Au30% では Ru に比べ電流密度も高く、活性の向上が確認できる (図 12a、12b)。

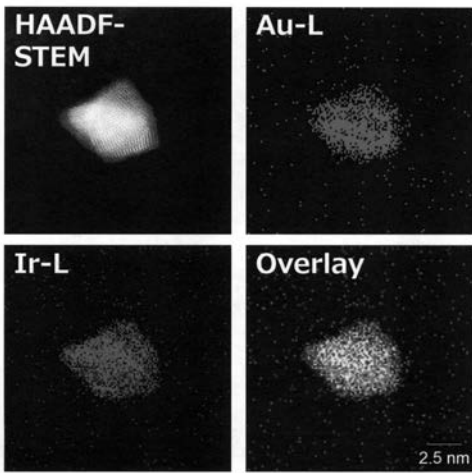
【 図 1 】



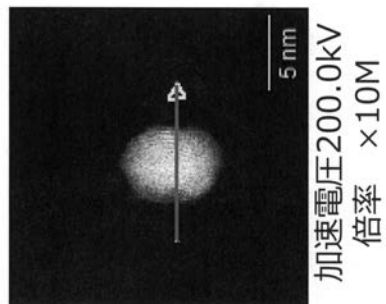
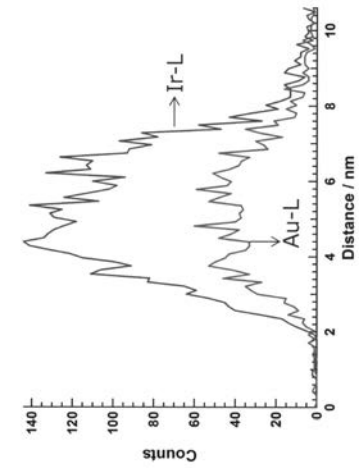
【 図 2 】



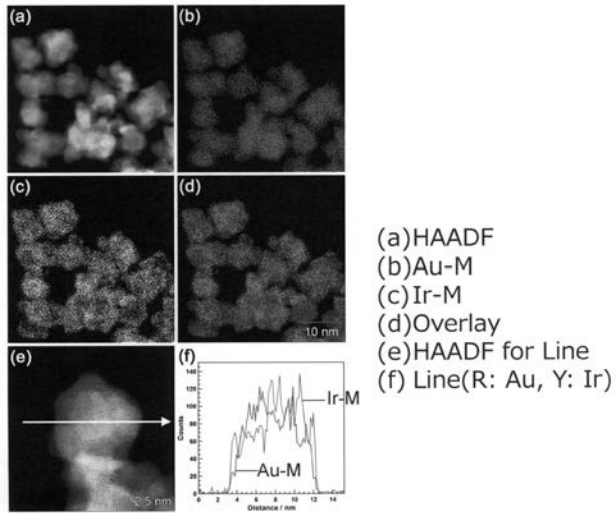
【 図 3 】



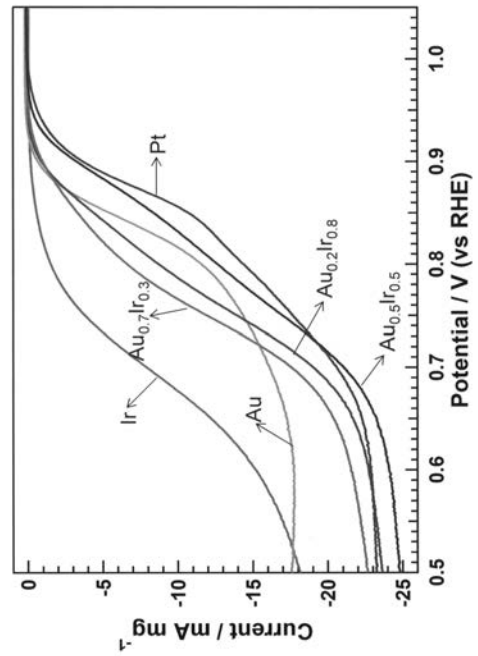
【 図 4 】



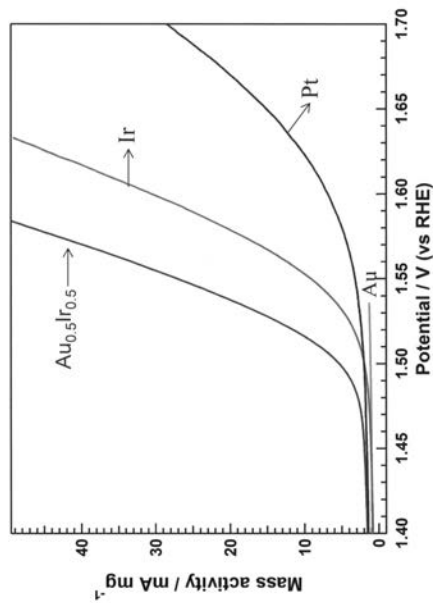
【 図 5 】



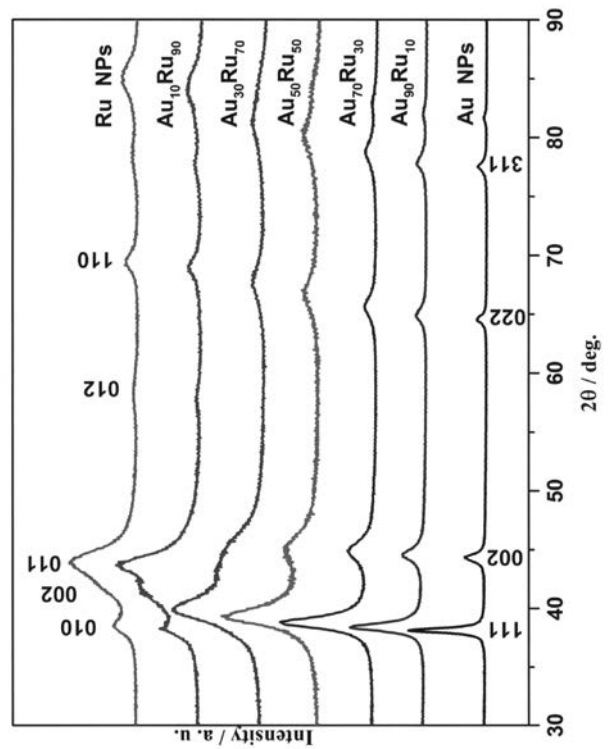
【 図 6 】



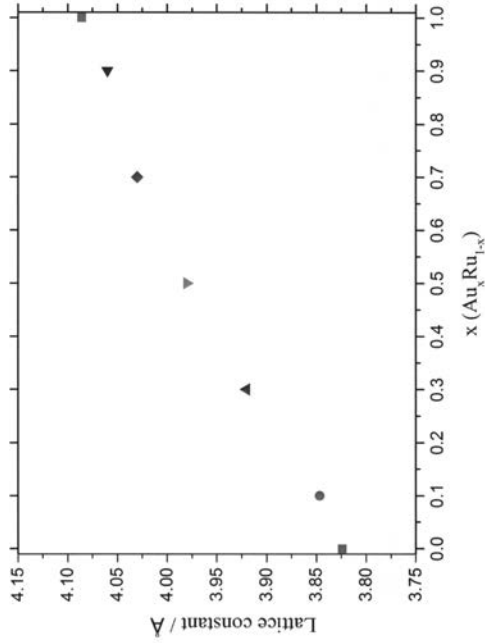
【 図 7 】



【 図 8 】

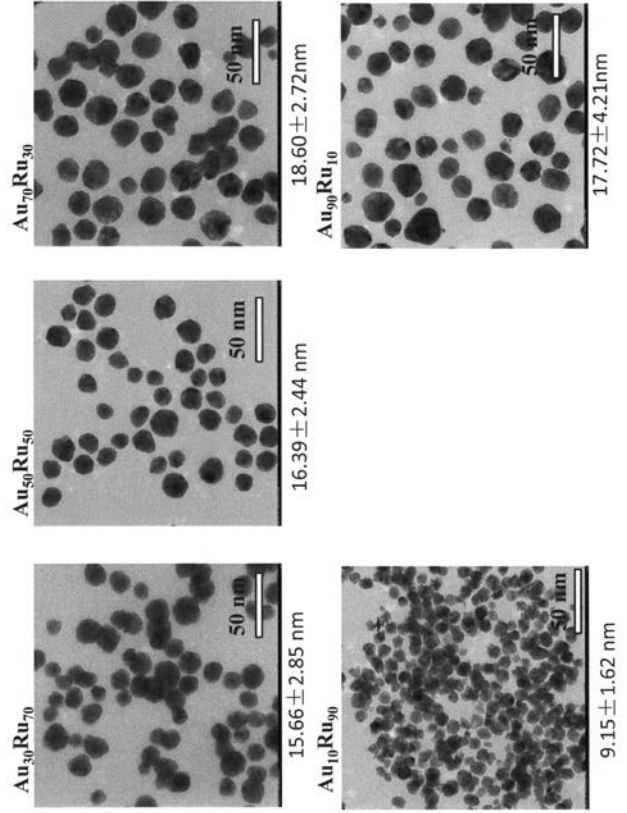


【 図 9 】



Draw by using fcc lattice parameter a.  
 The parameter of hcp structure alloy was calculated from following equation.  
 $a_{fcc} = 2/2a_{hcp}$

【 図 10 】



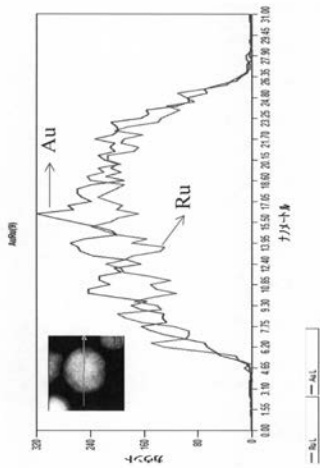
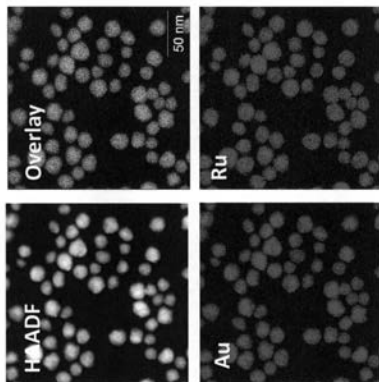
【 図 11 】

Au<sub>50</sub>Ru<sub>50</sub>

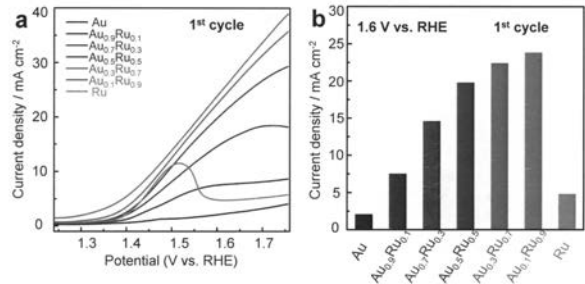
EDX Map :

Ru atomic ratio 52.13 %

Au atomic ratio 47.87 %



【 図 12 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<i>B 0 1 D 53/86 (2006.01)</i>	B 0 1 D 53/86	2 2 2
<i>B 0 1 D 53/94 (2006.01)</i>	B 0 1 D 53/86	2 4 5
<i>B 2 2 F 9/24 (2006.01)</i>	B 0 1 D 53/94	2 2 2
<i>B 2 2 F 1/02 (2006.01)</i>	B 0 1 D 53/94	2 4 5
<i>C 2 2 C 5/02 (2006.01)</i>	B 0 1 D 53/86	1 5 0
<i>C 2 2 C 5/04 (2006.01)</i>	B 2 2 F 9/24	E
<i>H 0 1 M 4/90 (2006.01)</i>	B 2 2 F 1/02	B
<i>H 0 1 M 4/92 (2006.01)</i>	C 2 2 C 5/02	
<i>B 8 2 Y 30/00 (2011.01)</i>	C 2 2 C 5/04	
<i>B 8 2 Y 40/00 (2011.01)</i>	H 0 1 M 4/90	M
	H 0 1 M 4/92	
	B 8 2 Y 30/00	
	B 8 2 Y 40/00	

## (72)発明者 張 権

京都府京都市左京区吉田本町3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内

F ターム(参考) 4D148 AA06 AA13 AA23 AB01 AB02 BA05X BA32X BA33X BA34X DA03  
 DA11  
 4G169 AA03 AA08 BA08B BA21C BA22C BB01C BB02A BB02B BB19C BC33A  
 BC33B BC70A BC70B BC74A BC74B BD01C BD02C BE02C BE06C BE07C  
 BE08C BE14C BE20C BE38C CA02 CA03 CA07 CA08 CA11 CA13  
 CA14 CB02 CB07 CB81 CC32 DA05 EB18X EB19 EC25 EC27  
 EE01 FA01 FB05 FB18 FB24 FB45 FB46 FC03 FC04 FC08  
 FC10  
 4K017 AA04 BA02 BB02 CA08 DA09 EJ01 FB07 FB08  
 4K018 AA02 BA01 BB05 BC29 BD10  
 5H018 AA06 EE03 EE10 HH01 HH05