球状アルミナ担体中でのニッケル微粒子の分布制御

藤山 毅・大塚 正志・上野 晃史

豊橋技術科学大学工学部 〒440 豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘 1-1

(1987 年 4 月 13 日 受理)

Impregnation Profile of Ni Fine Particles in Ni/SiO₂/Al₂O₃ Catalyst

Takeshi FUJIYAMA, Masashi OHTSUKA and Akifumi UENO

Toyohashi University of Technology Tempaku-cho, Toyohashi, Aichi 440,

(Received April 13, 1987)

Control of a radial concentration of nickel metal particles in an alumina sphere was achieved by impregnating the sphere with a solution composed of nickel nitrate dissolved in ethylene glycol, ethyl silicate, and a small amount of nitric acid. The position of the nickel narrow band from the center of the sphere was well controlled merely by the impregnating time. The nickel loading in the catalyst was intentionally varied with the nickel concentration in the impregnating solution.

The external surface of the catalyst prepared was covered with a thin SiO₂ film resulted from gelling of ethyl silicate over the alumina sphere. The micro-pores observed in the thin SiO₂ films were sharply sized around 20 Å.

One of the features of this technique is the formation of macro-molecules consisting of Si-O-Ni-O-Si structure during the preparation of impregnating solution. When the alumina spheres were immersed, these macro-molecules adhere to the external surface of the spheres, followed by the elimination and migration of Ni ions into spheres to form a radial distribution of the fine metal particles.

担持金属触媒では、触媒反応は金属粒子上で進行する。したがって、触媒作用は金属粒子の物性により変化する。金属粒子の物性は異種金属成分の添加，すなわち，合金化により容易に変化するが¹⁾，金属粒子そのものの粒子径を変えることによって制御できる²⁾。このような観点から，金属粒子の粒径を制御することにより，望ましい触媒作用を発現させようとする研究がおこなわれている³⁾。また，一方では，金属粒子の担体として，アルミナやシリカなどの耐熱性酸化物粉体が種々の形状に成型されて用いられているが，担体中での金属粒子の分布位置を制御しようという研究もおこなわれている。これは反応中に金属成分が飛散したり，反応ガス中の不純物により金属成分が被毒されたりすることへの対処を，主な目的としている。

ここでは，著者等が，触媒中の金属粒子の粒径を制御する目的で検討中であるアルコキシド法をさらに発展させ，粒径と同時に金属粒子の分布位置までも制御することを試みた結果について述べる⁴⁾。

1. 含浸液の調整

アルコキシド-含浸法とも呼ぶべきこの方法は，含浸

液中での金属イオンの固定化からはじまる。含浸方法の手順については **Table 1** に示してあるが，含浸液は通

Table 1 Preparation procedures for Ni/SiO₂/Al₂O₃ catalyst.

常, 150 ml のエチレングリコール (EG) に 9 g の硝酸ニッケルを溶解し, これに 30 ml のケイ酸エチル (ES) と 3 ml の硝酸を添加して調製する。この混合溶液を室温で 3 時間かくはんした後アルミナ球を浸漬するわけであるが, かくはん後の溶液中には (Si-O-Ni-O-Si) という構造をもった高分子状の無機物が生成しており⁵⁾, この構造中に Ni イオンが固定化されている。このような無機高分子物質の生成がアルコキンド-含浸法の特徴である。

2. 含浸手順

Table 1 の手順にしたがい, 直径 3 mm のアルミナ球 (比表面積 298 m²/g, 平均細孔径 45 Å) を一定時間浸漬した後, 水蒸気中に放置しアルミナ球の表面でゲル化させる。これを 110°C で乾燥し, 300°C で 4 時間焼成後, さらに 700°C で 4 時間水素雰囲気中で還元して目的の触媒とした。

3. ニッケルとケイ素の分布

還元後の球状触媒をポリエステル系の樹脂に埋め込み, 樹脂を研磨することにより触媒球の直径断面を露出させ, その断面上での Ni と Si の分布を EPMA によ

り測定した。その結果を触媒の断面写真とともに **Fig. 1** に示した。断面写真中, 黒い帯状の部分が濃縮されたニッケル金属粒子であり, 球殻状に分布していることが確認された。さらに, 含浸時間の増加とともに, 球殻状ニッケル金属粒子の分布位置がアルミナ球の中心部に移動することも明らかになった。**Fig. 2** に含浸時間とニッケル粒子帯の位置との関係を示してある。一方, ケイ素の分布は含浸時間に関係なく, 常にアルミナ外表面にシャープな分布をし, SiO₂ 薄膜として (平均厚さ約 30 μ) アルミナ担体の表面をコートしていることが確認できた。

4. 触媒中のニッケル担持量

含浸液中のニッケル濃度が一定であれば, 含浸時間によらず触媒中のニッケル担持量も一定であることが, けい光 X 線分析により判明した。つまり, 含浸時間を長くしてもニッケルの担持量は増加せず, ただ, ニッケルの分布位置だけがアルミナ球の中心部に移動するだけである。触媒中のニッケル担持量を制御するためには含浸液中のニッケル濃度を調節すればよい。含浸液中のニッケ

Fig. 1 SEM photographs and EPMA analyses of Si and Ni.

Fig. 2 Effect of immersing time on Ni band position in Al_2O_3 beads.

Fig. 3 Relationship between immersing time and Ni concentration in the catalysts.

ル濃度を変えた場合のニッケル担持量の変化の様子を Fig. 3 に示した。以上のことから、触媒中のニッケル担持量は含浸液中のニッケル濃度により、また、ニッケル粒子の分布位置は含浸時間により、ほぼ、自由に制御できることがわかった。ただし、ニッケル粒子帯の幅はニッケル担持量の増加とともに若干増大した。

5. ニッケル金属粒子の粒径

上記の触媒 (Ni 担持率=0.4 wt%) 中のニッケル金属粒子の粒径を、透過型電子顕微鏡により測定した。その TEM 写真の一部を Fig. 4 にしめた。これは含浸時間が1分のものであり、粒子径約 80 Å の Ni 金属粒子が均一に高分散している様子をしめている。Fig. 1 の断面写真ではニッケル金属のみが黒く帯状に存在しているように見えたが、実際にはアルミナ中に高密度で存

在していることがわかった。含浸時間の増加とともにニッケル帯の位置が内部に移動するため、球殻帯中のニッケル粒子の高密度化が進行し、ニッケルの粒子径が若干増大する。(15時間含浸で約 135 Å になる。)

触媒化学の分野では、水素の化学吸着量を測定して金属粒子の粒径を推測している⁶⁾、その方法をこの触媒にも適用した。700°C で還元後の触媒では、全ての Ni イオンが金属に還元されていることを飽和磁化率の測定により確かめたあと、水素吸着の測定を行った。結果を Table 2 に示した。水素吸着法により求めた粒径は、TEM により求めたものとよく一致していた。このことは触媒中のニッケル粒子のほとんど全てが水素吸着、従って、触媒反応に関与できる状態にある、ということを示している。

Table 2 Particle size of Ni in Ni/SiO₂/Al₂O₃ catalyst measured by H₂ chemisorption and TEM.

Immersing time	Volume of H ₂ adsorbed (ml/g Cat.)	Surface area of Ni (m ² /g Ni)	Dispersion of Ni (%)	Mean particle size of Ni (Å)	Mean particle size of Ni by TEM (Å)
1 min	0.095	94.4	13.5	70	80
2 h	0.084	76.8	11.0	90	110
15 h	0.059	61.2	8.8	110	135

Fig. 4 TEM photograph of Ni particles in the catalyst.

6. 含浸液中の硝酸の影響

含浸液の調製時に添加する硝酸の働きは何であろうか。その詳細はあとで9節で述べる。ここでは硝酸の添加量とニッケル金属粒子の分布位置および担持量との関係について検討する。**Fig. 5** および **Fig. 6** には、含浸

Fig. 6 Effects of HNO₃ upon the Ni loading in the catalyst.

時間を 15 時間に固定した場合の硝酸添加量とニッケルの分布位置および担持量との相関性を示した。これよ

Fig. 5 Effects of HNO₃ upon the position of Ni band.

り、硝酸量を増すと同じ含浸時間であってもニッケルの分布位置はアルミナ球の内部に移動すること、および、ニッケルの担持量は硝酸の添加量の増加とともに減少することが判明した。したがって、含浸時間や含浸液中のニッケル濃度だけでなく、含浸液に添加する硝酸の量によってもニッケルの分布位置や担持量を制御することが可能である。

7. シリカ薄膜の性状

還元後の触媒の比表面積は $201 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、未含浸のアルミナ担体 ($298 \text{ m}^2/\text{g}$) に比べ若干減少した。また、 N_2 を用いたガス圧入法によりアルミナ担体および還元後の触媒の細孔分布を測定したところ、Fig. 7 に示すような結果を得た。すなわち、アルミナ担体、還元後の触媒ともにシャープな細孔分布を有し、平均細孔径はそれぞれ、 $45 \text{ \AA}$ および $20 \text{ \AA}$ であった。したがって、還元後の触媒の外表面はシリカ薄膜でコートされており、そのシリカ薄膜には約 $20 \text{ \AA}$ の細孔が均一に分布しているものと考えられる。触媒断面を拡大した写真とそのEPMA 測定の結果を Fig. 8 に示した。これより、シリカ薄膜の見掛け上の平均膜厚は約 30μ と推定された。

アルミナ担体の細孔容積は 0.33 ml/g であり、還元後の触媒のそれが 0.35 ml/g とあまり変わらないことを考慮すると、シリカ薄膜の生成はアルミナ担体の細孔では

なく、担体の外表面で生じているものと思われる。

8. 硫化水素およびチオフェンの吸着

アルミナ担体を硫化水素 (0°C) およびチオフェン (室温) 雰囲気中に放置したのち、EPMA でイオウの分布を測定したところ、担体内部まで一様に分布していることがわかった。還元後の触媒についても同様な実験を行ったところ、Fig. 9 に示すように、硫化水素の場合にはイオウはニッケル上に濃縮されたが、チオフェンの場合には触媒球内部に浸入することができず、触媒の外表面部にのみ存在していることが判明した。このことは、ガス圧入法では $20 \text{ \AA}$ と推定されたシリカ薄膜上の細孔が、実際にはもっと小さいものであるということを意味している。ガス圧入法では細孔を円筒形であると仮定して、細孔容積から算出しているためであり、実際には、いわゆるインクボトル型の細孔をしているのであろう。いずれにしても、還元後の触媒の外表面をコートしているシリカ薄膜にはチオフェン (分子径約 $4.0 \text{ \AA}$) をも通さない小さな細孔が均一に分布していると結論できる。

9. 分布位置制御の機構

エチレングリコール (EG) に硝酸ニッケルを溶解させ、さらに、ケイ酸エチル (ES) を混合すると以下に示すような反応が進行し、 Si-O-Ni-O-Si という構造を持った高分子が生成する⁵⁾。

Fig. 7 Pore size distributions of bare Al_2O_3 and $\text{Ni/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Fig. 8 XMA profile of Si and Al in the catalyst.

このような高分子構造を有する溶液中にアルミナ球を浸漬すると、球外表面に吸着した Si-O-Ni-O-Si 構造は分解し、Ni イオンは H^+ と競争吸着しながら球の内部に原子状で拡散し、球殻状にニッケル粒子帯を形成する。 H^+ との競争吸着であるため、含浸時間を長くしたり硝酸を添加したりすると、Ni イオンはより内部に追いやられることになる。一方、球表面は Si-O-Si ネットワークで覆われ、焼成、還元後にはシリカ薄膜を生成する。したがって、アルミナ球内部に拡散する Ni イオンの量は最初に吸着した Si-O-Ni の量、即ち含浸液中の Ni イオンの濃度により決定される。また、含浸中に球内部に拡散する Ni イオンは原子状であり、球殻状に一樣に分布するため、還元後に生成するニッケル金属粒子の粒径も均一になると考えられる。Fig. 10 に以上の様子をモデル化してしめた。

ただし、 Si-O-Ni-O-Si 構造が、なぜアルミナ球に吸着したときに分解するのかについてはわからない。

10. アルミナの等電位点

含浸液中には Si-O-Ni-O-Si 構造に固定されない Ni イオンも存在するはずである。これらの自由な Ni イオンはアルミナ中に担持されないのだろうか。このことを説明するためにはアルミナの等電位点について考慮する必要がある。アルミナ粉末を溶液中に分散するとその表面には電気二重層が生成するが、その電荷は溶液の pH により著しく左右される。アルミナの等電位点は約 9.0 であり⁷⁾、それより酸性側では電気二重層は+に荷電される。本実験で用いている含浸液の pH は通常 1 以下であり、したがって含浸液中のアルミナ球表面は+に荷電された電気二重層で覆われている。そのため、自由な Ni イオンのように+の電荷を持ったイオンは静電的な反発力により、アルミナ表面にちかよることができない。 Si-O-Ni-O-Si のように+の荷電を有しないもののみがアルミナ表面に近づき吸着できることになる。

11. アルミナ担体の細孔径

アルミナ担体をケイ酸エチルに含浸すると、ケイ素はアルミナ球の内部にまで一樣に分布する。これはケイ酸エチルだけでは重合せずモノマーとして存在するため、その分子径がアルミナ表面の細孔径よりも小さく、したがって、アルミナ球の内部にまで拡散することを意味している。このように考えると、 Si-O-Ni-O-Si 構造を有する高分子物質のサイズとアルミナの細孔径との間には何らかの関係が存在すると思われる。そこで、細孔径が約 $100 \text{ \AA}$ のアルミナ球を用いて同様な含浸操作を試みた。その結果、この場合には、ニッケルもケイ素もアルミナ球の内部に進入することが判明した。このことより、本条件下では、 Si-O-Ni-O-Si 構造を有する高分子のサイズは $45 \text{ \AA}$ より大きく、 $100 \text{ \AA}$ より小さいものと結論される。含浸液の調製条件を変えることにより、この高分子物質のサイズを制御できればアルミナ担体の細孔径によらず、上記のような特徴をもった触媒が調製できるであろう。

12. 触媒以外への応用

触媒担体の製造に用いたものと同じアルミナ粉末を直径 20 mm、厚さ 2 mm のディスク状に成型し、上述の含浸液に 15 時間浸漬した。その後、同様な方法で焼成、還元を行なった。このようにして調製したディスクの断面写真とその EPMA 分析の結果を Fig. 11 に示した。期待どおり、ディスクの表面から一定の位置にニッケル金属微粒子が板状に分布し、かつ、ディスクの外表面はシリカ薄膜で覆われていた。シリカ薄膜上の細孔径が非常に微細であることから、内部の金属微粒子の酸化を

H₂S adsorption

Fig. 9 H₂S and C₄H₄S adsorption on Ni/SiO₂/Al₂O₃ catalyst.

Fig. 10 Model for Ni band formation.

Fig. 11 SEM photograph of disc composed Ni, Si and Al.

抑える効果が期待される。このような構造的特徴は、触媒だけでなく他の機能性材料に応用できるであろう。

ニッケルだけではなく、コバルトなどの金属にも適用できることを確かめてあるので⁸⁾、今後は合金微粒子の分布位置制御を目指し、ハードな磁気ディスクへの応用を究極の目的としている。

文 献

- 1) H. C. de Jongste, V. Poncet and F. G. Gault: *J. Catal.* **64**, 389 (1980); M. J. P. Bootman, H. C. de Jongste and V. Poncet: *J. Catal.* **68**, 389 (1980); Xuan-zhen Jiang, S. A. Stevenson and J. A. Dumesic: *J. Catal.* **91**, 11 (1985); A. G. Shastri and J. Schwank: *J. Catal.* **95**, 271 (1985); G'del Angel, B. Coq and F. Figueras: *J. Catal.* **95**, 167 (1985); G. Sankar, S. Vasdevan and C. N. Rao: *J. Phys. Chem.* **90**, 5325 (1986).
- 2) M. Boudart: *J. Catal.* **4**, 704 (1965); J. L. Carter, J. A. Cusumano and J. H. Sinfelt: *J. Phys. Chem.* **70**, 2257 (1966); P. H. Otero-Scipio, W. A. Wachter, J. B. Butt, R. L. Burwell Jr. and J. B. Cohen: *J. Catal.* **53**, 414 (1978); M. Nakamura, M. Yamada and A. Amano: *J. Catal.* **39**, 125 (1975); H. Arai: *Hyomen (Surface)* **17**, 675, 746 (1979); A. Ueno: *Hyomen (Surface)* **22**, 18 (1984).
- 3) R. W. Maatman and C. D. Prater: *Ind. Eng. Chem.* **49**, 253 (1957), **51**, 913 (1959); J. C. Summers, and L. L. Hegedus: *J. Catal.* **51**, 185 (1978); H. C. Chen and R. B. Anderson: *J. Catal.* **43**, 200 (1976); M. Komiyama, R. P. Merrill and H. F. Harnsberger: *J. Catal.* **63**, 65 (1980).
- 4) T. Fujiyama, H. Tsuiki and A. Ueno: *Chem. Lett.* 373 (1986); T. Fujiyama, M. Ohtsuka, H. Tsuiki and A. Ueno: *J. Catal.* (in press).
- 5) A. Ueno, H. Suzuki and Y. Kotera: *JCS, Faraday Trans.* **1**, 79, 127 (1983); K. Tohji, Y. Udagawa, S. Tanabe and A. Ueno: *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 612 (1984).
- 6) H. Gruber: *J. Phys. Chem.* **66**, 48 (1962); W. K. Hall and G. R. Wilson: *J. Catal.* **17**, 190 (1970); D. G. Mustard and C. H. Bartholomew: *J. Catal.* **67**, 186 (1981).
- 7) “触媒調製化学” 尾崎 萃編 (講談社, 1980) p. 40.
- 8) M. Ohtsuka, T. Fujiyama, H. Tsuiki and A. Ueno: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (to be submitted).