液相還元法による金属微粒子の合成とその触媒性能

村 松 淳 司*

1. 液相還元法とは？

金属微粒子あるいは超微粒子はその魅力ある表面特性のために、合成、応用を問わず多くの研究例がある。コロイド・界面化学における微粒子とは、まさしく溶液中に分散しているコロイドを指す。貴金属コロイドの合成の手法は100年以上も前から確立されており、それらは液相における化学的な還元反応を伴うことが多い。出発物質として金属塩を用い、多くは水溶媒に溶解させ、これに還元剤を作用させてコロイドを得るものである。この手法を液相還元法と呼び、化学的還元反応を伴わない他の手法と区別する。本稿ではコロイド化学から見た金属微粒子の合成法、特に液相還元法による合成について触媒化学から見た金属微粒子の特性を含め紹介する。

2. 液相還元法による金属微粒子の合成

(1) 金属微粒子合成のみちのり

液相から金属超微粒子を析出させる反応はコロイド化学においてはかなり前から行われており、Bredigによる単分散白金コロイド溶液の製造⁽¹⁾やFaraday ゴル⁽²⁾が挙げられる。後者は塩化金酸(HAuCl_4)と炭酸カリウム溶液に、黄リンのエーテル溶液を作用させて化学的な還元反応を利用してコロイドを得るものであり、液相還元法合成の草分けともいえる。その後、Zsigmondy⁽³⁾の金コロイド、Paal ら⁽⁴⁾のPt, Pdなどの貴金属コロイド、鮫島⁽⁵⁾の銀コロイドなどの合成法が報告されてきた。これらについては種々の総説⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾で詳しく紹介されているのでそちらを参照されたい。さて、これらの手法はいずれも貴金属コロイドの製造法であり、他の金属コロイド、金属微粒子の合成法についてはコロイド化学以外の分野を考慮する必要がある。

液相で還元剤を用いて金属イオンから金属を得ようとする手法は、材料工学においては無電解めっき法としてよく知られる。この方法は膜磁気ディスクなどの金属膜生成の手法としては応用が期待されており⁽⁹⁾、また基板を選ばないことや非晶質膜が容易にできることなど電解めっきにはない特徴⁽¹⁰⁾を有し、最近では水素吸蔵合金の表面処理法としてひろく利用されている。無電解めっきは基板の表面に膜を作成するという点で、微粒子とは無縁のような感があるが、金属イオンの還元から、核の生成、成長の過程は微粒子合成のそれと同じであり、そこに生成した金属が付着するところがあるか否かの違いだけである。したがって、無電解めっきを微粒子作成に応用するのはごく一般的な発想である⁽¹¹⁾。

一方、触媒化学の分野では液相懸濁槽式反応器に用いる触媒の調製法の一つとして、液相還元法を用いることがある。これは水溶液中あるいは非水溶液中でNiあるいはCoイオンが NaBH_4 などの金属水素化物により還元を受けてニッケルボライドあるいはコバルトボライドが固相析出するというものであり、その触媒活性は水素化反応触媒として多用されているRaney Ni触媒に優る場合がある⁽¹²⁾。実はこのRaney触媒に優る触媒の調製方法を開発するための一つとして液相還元法による調製法が一時注目を浴びた。

Raney触媒はよく知られるようにNiやCoとAlの溶融物を凝固させ、得られたRaney合金から水酸化ナトリウムによるAlの除法によって得られる触媒であり、Niの場合にはRaney Ni触媒、CoはRaney Co触媒と呼ばれる⁽¹³⁾。そのいずれもが、低温における高い水素化能を持つことを特徴としており、Ni-Al, Co-Alの合金を粉碎・分級し、アルミニウムを除去・洗浄したあとの、最終的な1次結晶粒子の大きさは3~10 nm程度であるとされる。触媒としてはその凝結体として存在するが、残留アルミニウムの影響が大きく、普通は4~8%以内に抑えられる。Raney触媒中には水素が保有され、普通Raney Ni触媒では $30 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg-Ni}$ 程度残留しているといい、また、発火性であることからその取り扱いには十分な注意を有する。一方、液相還元法合成のニッケルボライドやコバルトボライドは発火性もなく、またRaney触媒と違って強磁性ではないことから作業性に優れている⁽¹²⁾ので、多くの研究者を魅了したわけである。

* 東北大学助手；選鉱製錬研究所

Synthesis of Metallic Fine Particles by Chemical Reduction in Liquid Phase and their Catalytic Properties; Atsushi Muramatsu (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Sendai)

Keywords: synthesis in liquid phase, metallic fine particles, chemical reduction, catalyst, surface characteristics, ultrafine particles, colloidal particles

1991年2月4日受理

表1 主として還元剤に使用される金属ヒドリド等とその利用できる溶媒。

試薬 (購入可能品)	溶 媒*
NaBH ₄	H ₂ O, CH ₃ OH**, EtOH**, i-PrOH, diglyme
LiBH ₄	THF, diglyme
(CH ₃) ₄ NBH ₄	EtOH, C ₆ H ₆
(C ₂ H ₅) ₄ NBH ₄	EtOH, C ₆ H ₆
BH ₃ (1 kmol・m ⁻³ THF)	Et ₂ O, THF, DME, diglyme
LiAlH ₄	Et ₂ O, THF, DME, diglyme
NaAlH ₄	THF, DME, diglyme
LiAlH (OC ₂ H ₅) ₃	THF, diglyme
NaAlH ₂ (OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂	C ₆ H ₆ , トルエン, キシレン
N ₂ H ₄	H ₂ O, CH ₃ OH, EtOH, i-PrOH
N ₂ H ₄ ・H ₂ O	H ₂ O, CH ₃ OH, EtOH, i-PrOH

* Et₂O=(C₂H₅)₂O ジエチルエーテル; EtOH=C₂H₅OH エタノール; i-PrOH=(CH₃)₂CH(OH)CH₃ 2-プロパノール; THF=[-C₄H₈-O-] テトラヒドロフラン; DME=CH₃OCH₂CH₂OCH₃ 1, 2-ジメトキシエタン; diglyme=CH₃OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃ ビス(2-メトキシエチル)エーテル。

** 高温では溶媒と反応を起こすので, 298 K 以下で使用のこと。

液相還元法によるボライド微粒子の合成に関する, 多くの研究の中から代表的な研究例を取り上げることとする。その前にそれらの研究で主として用いられる還元剤, 金属ヒドリドについて簡単に触れておく。表1には主な金属ヒドリド等と使用できる溶媒の一覧を示した。この中で最も多く用いられるのが, 水素化ほう素ナトリウム(NaBH₄)と水素化アルミニウムリチウム(LiAlH₄)である。前者は溶媒として水を使用できるが, LiAlH₄の場合はその強い還元力のために H₂O から酸素を引き抜く反応が起こり, 溶媒である水から水素を発生させてしまうので, 都合が悪い。逆に NaBH₄ でアルコールを溶媒にする場合は注意を要する。また, ヒドラジン(N₂H₄)は中程度の還元力であり, 水溶媒も使用可能であるし, 後述するが, 得られた微粒子中にほう素やアルミニウムが混在することもないので, 優れた還元剤といえよう。これらの還元剤はもともと是有機化学の分野でアルデヒド(R-CHO, Rはアルキル基で, CH₃, C₂H₅など)やケトン(R-CO-R', RやR'はアルキル基)の水素化反応用反応剤として使用されており, 還元剤の作用の仕方に関しては成書⁽¹⁴⁾を参照されたい。

液相還元法による金属微粒子の合成に関する研究例を概括すると以下の通りである。Paul ら⁽¹⁵⁾は Ni 塩水溶液に KBH₄ あるいは NaBH₄ を作用させて合成したニッケルボライドの構造は Ni₂B であること, Brown ら⁽¹⁶⁾(⁽¹⁷⁾)はエタノール溶液中でニッケルボライドを合成し, オレフィンの水素化反応に対して高い触媒選択性が得られたとし, 選択性に優れ, 発火性がなく, Raney Ni 触媒よりも優れていると報告した。その他, Mears ら⁽¹⁸⁾のニッケルボライドによる 2-プロパノール(CH₃-CH(OH)-CH₃)の脱水反応触媒への応用研究もある。金属ボライド以外の研究例については, Schaeffer ら⁽¹⁹⁾はジエチルエーテル中, 塩化第二鉄(FeCl₃)に水素化アルミニウムリチウム(LiAlH₄)を作用さ

せて, 金属アルミニウム含有金属鉄微粒子を調製した。これとは別に武上ら⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾は FeCl₃-LiAlH₄-エーテルから析出させた鉄粒子を触媒として一連のオレフィンの水素化研究を行った。

(2) 液相還元法による金属超微粒子の合成

上述のように, 触媒化学においてニッケルボライドやコバルトボライドはその活性の高さや選択性において一時脚光を浴びた。しかしながらそのいずれもが 10 μm 以上の粒子であり, 超微粒子合成の化学からは縁遠いものがあった。わずかに中尾ら⁽²³⁾がコロイド領域に入るようなニッケルボライド微粒子の合成について報告した限りである。触媒以外の分野における液相還元法による金属超微粒子の合成の例としては, Oppegard ら⁽²⁴⁾の Fe あるいは Fe-Co 金属微粒子を KBH₄ 還元による調製や, van Wonerghem ら⁽²⁵⁾の Fe, Co 金属塩水溶液系での金属水素化合物 KBH₄ による還元からのアモルファス金属超微粒子の合成, Inoue ら⁽²⁶⁾(⁽²⁷⁾)や富永ら⁽²⁸⁾(⁽²⁹⁾)の報告があるが, 研究例はきわめて少ないと言える。

筆者らは, 図1のような反応器を用いて, ニッケルアセチルアセトネート(Ni(CH₃COCHCOCH₃)₂)を出発物質として, テトラヒドロフラン(-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-)溶媒中水素化アルミニウムリチウム(LiAlH₄)を作用させて Ni 金属超微粒子を合成した⁽³⁰⁾。手順としてはまず図1中, 4の四つ口フラスコ内に出発物質の金属塩の所定量と溶媒を入れ, 6のマントルヒーターで暖め, 5と7のマグネチックスターラーで激しく攪拌しながら溶解させる。溶解し, 溶液の温度が溶媒の沸点に達したところで3から窒素を流通させる。系内の空気を十分に追い出した後, もう一つの Serum Cap というふたをした口から還元剤の溶液

図1 液相還元法による超微粒子合成器。

を注射器で流し入れる。数秒もすると黒色コロイドの生成が始まる。なお、1は溶媒を還流させるための冷却器であり、Serum Capは外界から空気の混入を防ぐためのシールである。

生成した金属コロイド溶液は、15.6 Ms(6ヶ月)以上黒色コロイド溶液の状態です。テトラヒドロフラン中で安定に分散した。有機溶媒中での安定分散状態はコロイド化学的にも注目するものである。合成したNi金属超微粒子の平均粒子径はレーザー光の動的散乱法粒度分布測定装置で測定したところ、50 nmであった。液相還元法により合成したNi超微粒子粉末はX線回折によりアモルファス状態であり、高温処理により結晶化することが判明した。Hoferら⁽³¹⁾やFlechonら⁽³²⁾も、Ni塩にNaBH₄を作用させて得た微粒子はアモルファス状態であるが、523 K以上で熱処理をすると結晶化することを報告している。同様な方法で、Co系金属超微粒子やFe系金属超微粒子も合成できることが分かった。後者においては金属塩を用いるよりも溶媒中に α -Fe₂O₃超微粒子を分散させ、これにLiAlH₄を作用させて作成する方が金属状態になりやすいことなどが見いだされている⁽³⁰⁾。図2は出発物質の α -Fe₂O₃(a)と合成したFe-Al合金超微粒子(b)のX線回折パターンである。還元剤使用後は α -Fe₂O₃に帰属するピークが消失していることが明白である。また、著者らは、Ni-Zn合金系超微粒子の合成にも成功した⁽³³⁾。

液相還元法による金属超微粒子の合成法の特徴の一つは、複数の金属イオンが存在する溶液に還元剤を作用させて複合金属超微粒子を合成できる点である。表2には仕込組成の異なるNi-Zn混合溶液LiAlH₄を作用させて合成した超微粒子の化学分析の結果を示した。生成した超微粒子

図2 X線回折図。(a)出発物質の α -Fe₂O₃、(b)テトラヒドロフラン中LiAlH₄による還元反応で生成した鉄系超微粒子。

表2 Ni-Zn超微粒子の化学組成。

調製条件 (10 ⁻² mol)			化学組成 (モル比)		
Ni(AA) ₂	Zn(OCOCH ₃) ₂	LiAlH ₄	Zn/Ni	Al/Ni	Li/Ni
1.0	0.05	2.0	0.02	2.09	0.76
1.0	0.10	2.0	0.08	2.19	1.07
1.0	0.30	2.0	0.28	2.03	0.71

Ni(AA)₂=Ni(CH₃COCHCOCH₃)₂·2H₂O, ニッケルアセチルアセトネート。

のZn/Niモル比とAl/Niモル比は合成条件での仕込モル比とはほぼ一致し、本法により合成した超微粒子は還元剤由来のAlを多く含んでおり、単独のNiあるいはNi-Zn超微粒子ではないことが分かる。これに対し、Li/Niは合成条件での仕込モル比の半分であり、Liは超微粒子の生成段階で取り込まれにくい。表3には、各種組成のNi-Zn超微粒子に関するBET比表面積測定結果を示す。Zn/Niモル比が変化しても比表面積は大きく変化していない。これは還元剤のAlH₄⁻が、Zn²⁺よりも易還元性であるNi²⁺に作用して還元反応を起こし、続いてNi金属の核ができ、次々にNiイオンの還元が進行し粒子成長を起こすため、粒子径はNiイオンの濃度に依存するものと考えられる。Ni濃度一定条件下ではZn濃度を変化させても同じ程度の粒径(60 nm程度)となり、比表面積も同様な値をとるものと考えられる。図3には、Ni-Zn超微粒子の粉末X線回折測定結果の一部を示した。合成した粉末試料そのままでは、(c)に示すようなブロードな回折像のみ得られただけであったが、窒素中高温(673 K, 7.2 ks)処理したところ、(b)に示すような金属Ni(fcc)の(111)面と(200)面に帰属する、よりシャープな回折ピークが観察された。処理前後でBET比表面積の変化が見られないことから、試料が高温処理により結晶化したものと考えられる。(a)の結晶化処理したNi単独金属超微粒子のXRDパターンと比較すると、図(b)中、Ni(fcc)(111)面に帰属される回折ピークの両隣に新たな回折ピークが観察され、これらはNiZn₃合金に帰属するピークと同定できる。また、(b)において窒素中高温処理してもZnの酸化物に帰属するピークは観察されないことを考慮すると、LiAlH₄を用いた液相還元によりアモルファス状Ni-Zn合金超微粒子が生成したものと考えられる。LiAlH₄により合成したZn単独

表3 Ni-Zn超微粒子のBET比表面積と単位表面積当りのベンゼンから転化するシクロヘキサンの収量*。

Zn/Niモル比(%)	0	2	5	7	10	20	30	50
表面積(10 ³ m ² ·kg ⁻¹)	3.1	2.8	4.3	3.9	3.0	3.1	1.4	2.4
単位表面積当りの触媒活性** (10 ⁻⁶ mol·kg ⁻¹ ·m ⁻²)	19	19	17	24	26	16	17	5.6

* 調製条件: 10×10⁻³ mol Ni(AA)₂, 20×10⁻³ mol LiAlH₄, 340 K。

** 触媒反応条件: 56×10⁻³ mol ベンゼン, 13.8×10⁻⁶ mol·s⁻¹ H₂, 340 K, 7.2 ks。

図3 X線回折図。(a)高温処理(N_2 中673 K, 7.2 ks)したNi金属超微粒子, (b)高温処理したNi-Zn金属超微粒子, (c)無処理のNi-Zn金属超微粒子。

微粒子の粉末X線回折測定では、結晶化処理後、ZnOあるいはZnAl複合酸化物に帰属するピークのみ見られたことから、Zn塩溶液に $LiAlH_4$ を作用させても、Zn金属を生成させることは難しい。これらの結果は、NiがZnの還元を促進する効果を有していることを強く示唆している。これをスピルオーバー効果あるいはHのマイグレーションモデル⁽³⁴⁾から考察すると、金属Ni上に解離吸着したH原子が酸化状態にあるZn上にマイグレートしZnの還元を促進したものと考えられる。本液相還元法において、単独では金属状態まで還元されないZnが、Niと合金を形成することはきわめて興味深い。

3. 液相還元法合成金属微粒子の触媒への応用

(1) 触媒材料としての要件

一般に金属あるいは金属酸化物を触媒として利用する際の要件としては、1)活性・2)選択性・3)耐久性・4)作業性が挙げられる。触媒開発の現状を見ると、上の順に触媒の性能が試験され、最終的にリアクターデザインを含めた触媒反応プロセスの開発とそのコスト計算という手順となる。したがって、どんなに活性・選択性に優れている触媒が実験室で開発されても触媒回収の困難さなど作業性においてノーとなれば、工業触媒とはならないわけである。また、工業触媒とならなかった触媒の多くは、化学反応中に

焼結などの要因で活性・選択性が時間と共に変化するような状況、すなわち耐久性に問題があったケースが多い。ともあれ、現在のプロセス工学の技術は格段に進んでおり、工学的な触媒材料の開発においては1)と2)の活性・選択性に重点がおかれるのは言うまでもない。

活性・選択性について若干整理しておく。石油ショック以降、触媒屋の飯の種と言えば、C1化学であった。C1化学における最も重要な反応は合成ガス転化反応であり、合成ガスとはCOと H_2 が任意の比で混合しているガスのことで反応性に富むが、973 K以下では触媒がないと全く反応しない。合成ガスからはCとOとHからなる種々の有機化合物が生成するが、主生成物は反応条件よりもおもに使用する触媒金属による。例えば、Cu-ZnO系触媒ではメタノールを選択的に、Niではメタンを選択的に与える。このように、触媒は数ある反応ルートのうちの特定の素反応の活性化エネルギーを下げ、特定の生成物の生成速度を向上させる機能素子である(化学吸着の際の、解離・非解離や結合エネルギーの大小など複雑な要因がある)。

(2) 触媒機能とは？⁽³⁵⁾

多くの固体触媒反応では、反応効率は触媒上の反応活性中心の金属の質と量に依存し、一般に表面積が大きいほど大きくなる。金属超微粒子は粒径が小さいだけに比表面積が大きく、触媒質量当りの活性サイトの数が多いと予想され、しかも粒径が小さいほど触媒表面にステップやキンクなどの非平滑面が多くなり(図4)、実際、このような面でのみ起こる反応も少なくない。これを、構造敏感反応といい、反応のきっかけとなる反応物の吸着の際、特定のサイト要求をする。これは、ステップやキンクなどの階段状部においてのみ化学吸着する気体分子があるからであり、実際、Pt上で H_2 吸着量はテラス上よりもステップ上の方が6倍以上高いことが分かっている。実際の化学反応では、まず、反応分子の金属表面への吸着が起こるわけであるが、吸着種は当然表面上の最もエネルギー的に安定な吸着点(吸着熱の大きな点)から吸着していく。fccの金属表面上で知られている吸着点(吸着様式)を図5に示す。表面原子の頂上(on-top-site)に吸着する場合、二つの表面原子の中間点(bridge site)に吸着する場合、および、3個ないし4個の表面原子が形成する谷間(threefold hollow site, or fourfold hollow site)に吸着する場合が考えられるが、こ

図4 固体表面構造のモデル図。

図5 面心立方(fcc)金属表面での吸着サイト，サイト(a)on-to site，サイト(b)bridge site，サイト(c)threefold hollow site.

のどの点が最も安定なサイトになるかは，表面原子の配列と吸着種の形状，その結合様式に微妙に影響される．一般に原子状吸着においては，対称性がより高く，多重結合の可能なサイトほど安定とされているが，必ずしもそうではなく， H_2 の解離吸着などはサイト(a)で起こるといわれている．逆に，オレフィンなどの不飽和炭化水素の吸着は，2個以上の金属(ensemble)に足をかけて吸着することが分かっている．

2種以上の金属の複合化あるいは合金化を行うことにより，単一金属では発現しなかったような興味深い性質が現われることはよく知られている⁽³⁶⁾．一般に，合金触媒の複合効果は，ensemble効果とligand効果の二つの要因に基づく．金属表面の隣接する2～8個程度の金属元素からなる金属原子集団(ensemble)が活性点になっていれば，異種原子の添加により活性点が減少する．その場合はかえって反応速度を低下させる方向に作用するので実用的には好ましくない．逆に副反応の活性点がensembleに基づくものであれば，異種原子の添加は主反応の活性を維持したままで，好ましくない副反応を抑制し，選択率を高めることが可能となる．これはensemble効果と呼ばれる．一方，活性点を形成する金属原子がそれに隣接する別の原子からの電子供与，あるいは逆供与により電子状態が変化し，吸着分子との結合に影響を与えるような効果はligand効果と呼ばれる．

(3) 担持金属触媒における金属超微粒子とは

固体触媒には Al_2O_3 や SiO_2 などの金属酸化物に貴金属をのせたものがあるが，これを担持触媒といい，使われる金属酸化物を担体という．担体の目的とは一義的には触媒の機械的耐久性の向上を目指したものであり，第二の目的として表面積をかせぐ目的で使用される．これは，担体上に金属超微粒子がのっている構造であり，一般に細孔の発達した担体を使用するので，比表面積が大きく，前述した触媒の概念に合致している．ところが，細孔構造があるために逐次反応が起こりやすく，選択性という面で実用性に欠ける場合がある．実際には工業触媒の多くがこうした担持触媒であり，担体上の金属超微粒子の大きさは概ね1～

図6 シリカゲルに担持したNi-Mo超微粒子触媒の透過電子顕微鏡写真．

10 nm程度である．図6には筆者らが調製したNi-Mo複合触媒の透過電子顕微鏡写真を示した．この超微粒子(9質量%Mo-1質量%Ni，仕込比)はシリカゲル担体に含浸法で担持されたものであり，その大きさは写真(黒く見える点々)から判断して1～3 nm程度である．この触媒は前述したC1化学のうち，合成ガスからの混合アルコール合成に使用される⁽³⁷⁾．図7は，シリカに担持するMoとNi

図7 NiとMoの組成の違いによる触媒性能の変化．空時収量とは触媒1 kg，3.6 ks当りの生成物収量で触媒活性の尺度である． C_2/C_1 比とは炭化水素の場合はエチレン，エタン以上の高級炭化水素の総量とメタンの比，アルコールの場合はエタノール以上の高級アルコールの総量とメタノールの比を表わし，触媒選択性の尺度である．

の比を変えた場合の触媒活性・選択性に与える効果を示しているが、特定の比(3 質量% Mo-7 質量% Ni, 仕込比)のときに大きな効果が得られる。粉末 X 線回折によれば、Ni-Mo 合金の形成が確認され、fcc の(111)面に帰属されるピークから、バルク組成としては、約 20 mol% の Mo が含まれることが判明した。これは仕込量とはほぼ同じである。このような触媒性能の向上は、前述したような触媒における合金効果である。なお、この触媒では X 線光電子スペクトル解析により、表面には約 40 mol% の Mo があり、バルク組成とは違うことが分かっている。

図 8 は担持金属触媒上の金属超微粒子の粒径の反応速度に与える効果について示したものである⁽³⁸⁾。ターンオーバー頻度(TOF)とはその反応の活性点(金属表面上の原子と考えてよい)1 個当りの反応速度を指し、粒径に依存しない反応が前述した構造鈍感型の反応である。その他の構造敏感型の反応では、例えば III 型では、粒径が小さくなると TOF が小さくなるというように表面の構造が触媒活性に密接に関連していることが理解できる。この場合、微粒化に伴い、表面の電子状態が変化し、その結果反応物の吸着状態の変化が起ると考えられている。これらの傾向が担体に担持されていない金属超微粒子にも当てはまるかどうかは明確ではない。なぜならば、担体である金属酸化物は、単なる不活性物質として存在するわけではなく、積極的に触媒金属の性質を変える働きをする場合があるからであり、単純に超微粒子として扱うと触媒の機能を見誤ることもある(担体効果とも言われる)。

(4) 金属超微粒子の触媒材料への応用

これまで、多くの固体触媒が、耐熱性に優れた金属酸化物上に機能性金属超微粒子を担持する方法や、液相での共沈による方法等によって合成されており、単独の金属超微粒子はあまり用いられていない。これは主に次の理由による。(1)多くの化学反応は発熱、吸熱反応にかかわらず、反応速度の向上のために熱の供給が欠かせない。金属超微粒子は粒径の小ささが深く関わり、表面反応性の高さが原因となって、粒子間の融着、焼結など種々の表面反応を引き起こし、変質し、時間とともに活性・選択性が変化する。(2)金属超微粒子は発火性を示す場合が多く、また大きさが概ね 100 nm 以下であり、粉塵の問題など作業性に欠ける。(3)金属超微粒子は作り方にもよるが、調製法が特殊で担持触媒のそれに比較すると大きな装置が必要となり、それゆえ一般にまだまだ価格が高い。したがって、今までの固体触媒を扱ったのとは全く異なる環境で超微粒子触媒を使用すれば、1)2)の問題は解決できる。実際、金属超微粒子を液相懸濁状態で反応に用いると反応溶媒による熱の除去も可能になり、耐久性の向上が望めるし、作業性についてもそれほど大きな問題とならない。この液相懸濁反応の例としては、先の合成ガス反応や触媒燃焼反応が挙げられる。液相均一触媒反応装置に近い装置を使用すれば、作業性については少なくとも均一系反応と同じレベルとなる。現実には、重要な工業 2 次原料の酢酸の合成は、Monsanto 社による Rh 系液相均一反応装置で実施されて

・反応種類の例	代表的な反応	代表的な触媒
I 型(TOF は粒径に依存しない) ・水素燃焼 ・オレフィンの水素化	$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ + $H_2 \rightarrow CC_3H_8$	Pt/SiO ₂ Pt/Al ₂ O ₃ Pt/Al ₂ O ₃
II 型(TOF は粒径が小さいほど大きい) ・飽和炭化水素の水素化分解	$C_3H_8 + H_2 \rightarrow CH_4$ $C_5H_{12} + H_2 \rightarrow CH_4, C_2H_6, C_3H_8$ + $H_2 \rightarrow C_6H_{14}$	Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Rh/Al ₂ O ₃ Pt/Al ₂ O ₃
III 型(TOF は粒径が小さいほど小さい) ・炭化水素などの酸化反応 ・CO の水素化反応 ・アンモニア合成	$C_3H_8 + O_2 \rightarrow CO_2$ $CO + O_2 \rightarrow CO_2$ $CO + H_2 \rightarrow CH_4$ $CO + H_2 \rightarrow C_nH_m$ $CO + H_2 \rightarrow C_2H_5OH$ $N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$	Pt/Al ₂ O ₃ Pt/SiO ₂ Ni/SiO ₂ Ru or Co/Al ₂ O ₃ Rh/SiO ₂ Fe/MgO
IV 型(TOF はある粒径で最大となる) ・水素-重水素交換反応 ・ベンゼンの水素化	$H_2 + D_2 \rightarrow HD$ + $H_2 \rightarrow$	()内は最大の TOF を与える粒径 Pd/C or SiO ₂ (1.3 nm) Ni/SiO ₂ (1.2 nm) Rh/SiO ₂ (1.8 nm)

図 8 ターンオーバー頻度(TOF)と担持金属触媒の金属超微粒子の粒径の関係⁽³⁸⁾。

いる。

この液相均一系触媒は同じ金属でも不均一系触媒に比較すると、選択率が高く、均一系触媒化学は触媒反応の基本とも言え、反応機構や活性種が明解であることなど多くの理想的な姿がそこにある。最大の欠点は、均一系であるが故の触媒の回収の困難さである。金属超微粒子は、均一系と不均一系の境界領域であるといえ、合成化学の興味だけでなく、触媒化学や表面化学の視点からみても大いに注目すべき機能材料といえる。しかし、超微粒子調製手段の貧困さや粒径制御、粒径分布制御の困難さなど、解決すべき多くの課題が残されている。液相還元法は、実験室規模で容易に、金属超微粒子を調製できる点、他の製造法と比べて徐酸化処理などの調製段階を施す必要がない点など、触媒への応用については多くの利点を有する。

(5) ベンゼンの水素化反応用触媒としての応用

筆者らは前述の通り、液相還元法により合金超微粒子を合成することを試み、単独では金属まで還元しない Zn を含んだ、Ni-Zn 系合金超微粒子を合成することに成功した。筆者らは液相還元法で合成した Ni 金属超微粒子がベンゼン (C_6H_6) の水素化反応に対し触媒機能を有することを見だし、さらに $LiAlH_4$ を用いた液相還元により合成した Ni-Zn 合金超微粒子について、金属超微粒子の複合化がベンゼンの水素化活性の向上に及ぼす有効性を調べた⁽³⁹⁾。Ni-Zn 合金超微粒子合成段階において添加 Zn 量を変化させたときのベンゼン水素化反応のシクロヘキサン (C_6H_{12}) 収率に及ぼす影響に関する結果を図 9 に示す。Zn の添加量が増加するにつれて、シクロヘキサン収率も増加し、Zn/Ni モル比で 0.07 の場合収率が最大を示した。これは同条件でベンゼンの水素化反応を行った Ni 単独金属超微粒子の場合と比べると、収率は約 1.5 倍であり Zn 添加により水素化活性が向上する。また、液相還元法で合成した Zn 単独微粒子を用いてベンゼンの水素化反応を行

ったところ、反応生成物はなにも得られず、Zn 単独ではベンゼンの水素化活性は全くない。Zn の添加がシクロヘキサンの生成を促進した理由としては、触媒表面の表面積の増大の効果か、合金触媒の複合効果から考察できる。表 3 に合成した Ni-Zn 複合超微粒子の比表面積と、7.2 ks のベンゼン水素化反応の結果生成するシクロヘキサンの収量をそれぞれの比表面積で除した値を示した。Zn 添加により表面積は若干増加する傾向にあったが、触媒表面積当りの活性も増大し、Zn 添加量 10% のとき最大のシクロヘキサン収量となった。このように Zn 添加による触媒活性の向上は表面積の増加によるものだけではなく、他の効果による寄与が重要であると結論できる。

ところで、固体金属触媒を用いたベンゼンの水素化反応は式 (1)~(4) の素反応で進行すると言われ、このうち式 (3) の吸着ベンゼンへの最初の H 付加がベンゼン水素化反応の律速段階であると考えられている⁽⁴⁰⁾ (非解離吸着した H_2 分子による水素化の可能性もあるが、Ni 金属上では常温でも H_2 は解離することが知られており⁽⁴¹⁾、ベンゼンが解離 H による水素化を受けるとする方が考えやすい)。これらの素反応の反応速度を高くすることができれば、用いた触媒のみかけの触媒活性は向上するものと予想される。このベンゼンの水素化反応機構といま述べた二つの複合効果から、本実験系での Zn を添加して合金化することにより活性が向上する理由を式 (1) と (2) の H_2 の吸着とベンゼンの吸着の競争吸着現象によって考察できる。ベンゼンは Ni 原子団の Hollow サイト (Ni の ensemble) に吸着すると考えられるが、Zn 添加により形成した Ni-Zn 合金が Ni ensemble の減少を引き起こす。ベンゼンの吸着が阻害され、Ni 単独原子上に吸着する H_2 の吸着量が増加し、結果的に水素化活性が増加したもの (ensemble 効果) と考えられる。また ligand 効果の側面からも説明できる。ベンゼンの水素化反応が解離吸着した H によって進行すると仮定すると、金属状態になった Zn がカチオン性な $Zn^{\delta+}$ へと移行するため電子を Ni 側へ供与して $Ni^{\delta-}$ となるため、吸着 H_2 分子の解離がさらに進行する、というものである。Ni-Zn 複合超微粒子が合成時に Ni-Zn アモルファス合金超微粒子になっていると考えると、Ni 金属中に Zn が固溶した金属間化合物を生成し、電子的偏向が Ni と Zn 間で起こると考えるのは可能であろう。

このような液相還元法超微粒子の触媒性は、言うまでもなく表面の特性によるものである。バルクの性質、例えばバルク組成がそのまま表面組成となると考えるのは間違いであり、より詳しい表面のキャラクタリゼーションが必要と考えている。Okamoto らは⁽⁴²⁾ 液相還元法合成ニッケルボライドの表面キャラクタリゼーションを行い、ボロン

図 9 Ni 金属超微粒子のベンゼン水素化活性に与える添加 Zn 量の効果。

図10 水溶液中 Ni 塩に NaBH_4 を作用させて合成したニッケルボライド触媒の $\text{Ni}2p_{3/2}$ と $\text{B}1s$ レベルの X 線光電子スペクトル, (a) 無洗浄, (b) 99% のエタノールで洗浄した後, (c) 473 K, 3.6 ks 真空脱気した後, (d) 673 K, 3.6 ks 真空脱気した後.

(B)の役割を明解に論じている。まず、表面にはバルクとは性質の異なる B が存在していることも明らかにし、表面の B について論を進めた。図10はニッケルボライド表面の X 線光電子スペクトルであり、(a)は表面を洗浄する前、(b)はエタノール洗浄し表面の残留イオンを除去したものであり、(c) (d)は洗浄後も残存する Cl イオンなどを真空排気して除去したあとのものである。 $\text{Ni}2p_{3/2}$ ピークにおいて Ni メタルは 136.59 aJ (852.5 eV), NiO が 137.10 aJ (855.7 eV) 程度であり、表面の Ni メタルのピーク強度が高いことが分かる(これから、表面の Ni 種のうち83%が金属状態にあることが分かる)。一方、B の方は二つの種(B-I, B-II)があり、このうち B-II は BO_2^- に帰属され、還元剤の NaBH_4 の分解によって得られたものである。問題は B-I ボロン(30.15 aJ (188.2 eV))の方で、金属 B (30.04 aJ (187.5 eV)) よりも若干酸化状態にあることが分かる。したがって彼らは Ni と B の間で電子の供与・逆供与があり、Ni は若干 negative, B は若干 positive にあるという。この B の効果とはまさしく ligand 効果であり、筆者らの上述の考察と同じものである。図11も彼らの結果であり、スチレン(C_8H_8)、シクロヘキセン(C_6H_{10})あるいはシクロオクテン(C_8H_{14})の水素化活性に及ぼす表面の B-I ボロン量の効果を示している。表面 B-I ボロンの量が多いほど水素化活性が高くなるという合金効果が明解に示されている。

以上のように、液相還元法合成金属超微粒子の触媒への応用は実用化(一部は既に実用化されている⁽¹²⁾)に向けて多くの期待が寄せられているが、反面、表面の状態については不明な点が多い。

図11 スチレン(○), シクロヘキセン(○)とシクロオクテン(●)の水素化速度に与える表面 B-I 種の濃度の影響。

(6) ニッケルボライドの水素保有能⁽³⁰⁾

最後に、触媒以外のもう一つの顔である、ニッケルボライドの水素保有能について触れる。

還元剤 NaBH_4 溶液を Ni 塩溶液に滴下して Ni 金属超微粒子を調製した後、調製条件と同じ窒素雰囲気下、還元反応に伴って生成する水素ガスの発生が完全に終了し、Ni 金属超微粒子の生成反応が完了したと考えられる 1.8 ks 以上経過したあと、反応物であるシクロヘキセンあるいはベンゼンを注入した。この場合、還元反応に伴って発生した水素ガスとシクロヘキセンあるいはベンゼンが反応する可能性は少ないものと予想される。シクロヘキセンの水素化反応を行い、得られたシクロヘキサン収率の経時変化を図12(a)に示す。時間の経過に伴い収率は単調に増加し、

図12 水溶液中 Ni 塩に NaBH_4 を作用させて合成した Ni 超微粒子触媒を用いたシクロヘキセン(a)とベンゼン(b)の水素化による収率の経時変化。

7.2 ks で53%の収率が得られた。一方、同条件で調製したNi金属超微粒子を用いてベンゼンの水素化反応を行い、生成するシクロヘキサンとシクロヘキセンの合計収率の経時変化を図12(b)に示す。シクロヘキセンの水素化反応と同様に時間の経過とともに収率は単調に増加し、7.2 ks で5%の収率が得られた。この場合、反応生成物の大部分(98%)はシクロヘキセンであった。ベンゼンの水素化反応に関する研究例は数多いが、このように、シクロヘキセン選択性が高い反応例は今まで全く報告されていない。一般にベンゼンの水素化反応ではシクロヘキセン生成で止まることなく、最終生成物であるシクロヘキサンまで進行する。

ベンゼンの水素化反応において、シクロヘキセン選択率が98%に達したのに対し、シクロヘキセンの水素化53%の転化率でシクロヘキサンが生成する反応成果は一見矛盾がある。ベンゼンの水素化反応において、ベンゼン1分子への H_2 2分子付加より生成したシクロヘキセンがなぜさらに H_2 1分子による水素化を受けてシクロヘキサンと進行しなかったのであろうか。また、図12(b)の収率の経時変化を観察すると、3.6 ks 後には曲線の傾きが小さくなり、触媒表面の活性点の性質が変化したか、あるいは反応中反応物の供給を減じる拡散律速支配になった可能性があるが、他の理由かもしれない。一方、シクロヘキセンの水素化反応によるシクロヘキサンの収率曲線(a)から、触媒表面上の活性点の性質は反応中変化していない。したがって、(a)のシクロヘキセンの水素化反応とは違って、(b)のベンゼンの水素化反応は、別の活性点により進行しているか、あるいは、触媒自身との反応によるものである可能性がある。

Ni金属超微粒子を用いたベンゼンの水素化反応において、水素ガスを流さないで実験を行ったが、非常に興味深いことに時間の経過とともに収率が増加し、水素存在下の図12の(b)と全く同じ生成速度曲線を描いた。2-プロパノールに溶解する H_2 量はきわめて少なく、しかも温度353 K以上で N_2 を流した後であることを考えると、溶解 H_2 によるものとは考えられない。さらに、Ni塩を加えないで $NaBH_4$ 単独でベンゼンの水素化反応を行わせたとところシクロヘキサンやシクロヘキセンは全く生成しなかった。また、反応中アセトンの生成が確認されなかったことから、溶媒である2-プロパノールの分解による水素発生の可能性も否定される。したがって、本反応で生成したシクロヘキセンの水素は、Ni金属超微粒子が供給したとしか考えられない。しかも、水素添加、無添加の両方の収率曲線が酷似していることから、 H_2 気流中でもシクロヘキセンはNi金属超微粒子中のHとの反応生成物であると理解できる。すなわち、Ni塩- $NaBH_4$ で調製したNi金属超微粒子は触媒として機能していなかったことになる。しかし、ベンゼンの水素化反応によりほぼ100%に近い選択率でシクロヘキサンが生成することは、合成化学的にも注目

に値する。ただ、なぜシクロヘキセンで止まってしまい、最終生成物のシクロヘキサンまで進行しないかは未だ明らかでない。

図12の結果から、ここで使用したNi金属超微粒子は、 $Ni\ 1.0 \times 10^{-3}$ mol 当り 4.5×10^{-3} mol の H_2 分子を吸蔵していたことになる。本方法で調製したNi金属超微粒子はアモルファスNi金属とアモルファスNiボライドから構成された複雑な系であり、さらに、調製段階で BH_4^- からの副生成物 B_2H_6 などのボロンハイドライドが超微粒子内に取り込まれた可能性もあり、これらの構造が莫大な H_2 保有能を示すことと関係するようである。なお、Maybury ら⁽⁴³⁾は窒素気流中で注意深くニッケル塩あるいはコバルト塩のエタノール溶液に $NaBH_4$ を作用させて合成したニッケルボライドあるいはコバルトボライド粒子は、 $(Ni_2B)_2 \cdot H_3$ や $(Co_2B)_5 \cdot H_3$ の組成で表わせるほどのHを含有していたと報告している。

4. 今後の展望

本稿に示した通り、2種以上の金属の複合化、合金化により単一金属では発現しなかった興味深い性質が現われる。ガス中蒸発法でも、融点の違いなどにより同時複合化が困難であった2種金属を、発想の転換により克服しようとする試みは行われているが、まだまだ多くの問題点を残している。化学的製法のうち気相化学反応法では、2種以上の金属を含有する金属状態の超微粒子を製造することは難しいとされており、2種の別々の金属源をもとに一段で合金超微粒子を調製する方法にこれといった決め手はなかった。液相還元法は、使用する溶媒に溶けうる金属塩であれば、2種以上の複合化は容易であり、合金超微粒子の製造も可能であると予想され、このことは筆者らの研究例で実証された。今後、合金超微粒子の合成に液相還元法が採用されることが多くなることを期待し本稿に筆をおく。

文 献

- (1) G. Bredig: Z. Electrochem., 4(1898), 514.
- (2) M. Faraday: Philos. Mag., 147(1857), 145.
- (3) R. Zsigmondy: Z. Anal. Chem., 40(1901), 697.
- (4) C. Paal and C. Amberger: Ber., 37(1904), 124.
- (5) 鮫島実三郎: 日本化学雑誌, 54(1933), 695.
- (6) 中尾幸道, 平井英史: 表面, 17(1979), 279.
- (7) 杉本忠夫: 日本金属学会会報, 26(1987), 4.
- (8) 村松淳司, 佐々木 弘: 鉄と鋼, 印刷中.
- (9) 逢坂哲彌, 後藤文男: 表面, 23(1985), 138.
- (10) 渡辺 徹, 田辺良美: 日本金属学会誌, 39(1975), 831.
- (11) 中塚勝人: 資源・素材学会誌, 105(1989), 71.
- (12) R. C. Wade, D. G. Holah, A. N. Hughes and B. C. Hui: Catal. Rev.-Sci. Eng., 14(1976), 211.
- (13) 触媒学会編: 触媒講座 No. 5, 触媒設計, 講談社, (1985), 68.
- (14) Herbert O. House: Modern Synthetic Reactions, 2nd edition, W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park, California,

- (1972), 47.
- (15) R. Paul, P. Buisson and N. Joseph: Ind. Eng. Chem., **44**(1952), 1006.
- (16) H. C. Brown and C. A. Brown: J. Am. Chem. Soc., **85**(1963), 1003.
- (17) H. C. Brown and C. A. Brown: J. Am. Chem. Soc., **85**(1963), 1005.
- (18) D. E. Mears and M. Boudart: A. I. Ch. E. Journal, **12**(1966), 313.
- (19) G. W. Schaeffer, J. S. Roscoe and A. C. Stewart: J. Am. Chem. Soc., **78**(1956), 729.
- (20) 武上善信, 上野 徹: 工業化学雑誌, **67**(1964), 246.
- (21) 武上善信, 上野 徹, 藤井隆雄: 触媒, **8**(1966), 54.
- (22) 上野 徹: 触媒, **12**(1970), 115.
- (23) 中尾幸道, 埴山享二: 日本化学会誌, (1984), 1005.
- (24) A. L. Oppgaard, F. J. Darnell and H. C. Miller: J. Appl. Phys., **32**(1961), 184S.
- (25) J. van Wonerghem, S. Morup, C. J. W. Koch, S. W. Charles and S. Wells: Nature, **322**(1986), 623.
- (26) A. Inoue, J. Saida and T. Masumoto: Met. Trans., **19A**(1988), 2315.
- (27) J. Saida, A. Inoue and T. Masumoto: Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ., Ser. A, **34**(1989), 205.
- (28) 富永 宏, 伊藤征司郎, 吉原正邦: 第42回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, (1989), 406.
- (29) 富永 宏, 伊藤征司郎, 吉原正邦, 塩川二郎: 第43回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, (1990), 458.
- (30) 村松淳司, 坂田和夫, 佐々木 弘, 臼井進之助: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **46**(1990), 9.
- (31) L. J. E. Hofer, J. E. Schultz, R. D. Panson and R. B. Anderson: Inorg. Chem., **3**(1964), 1783.
- (32) J. Flechon and F.-A. Kuhnast: Academic Sci., Ser. 3, **274**(1972), 707.
- (33) 村松淳司, 設楽修一, 佐々木 弘, 臼井進之助: 資源・素材学会誌, **106**(1990), 799.
- (34) 触媒学会編: 触媒講座 No. 2 固体物性と触媒作用, 講談社, (1985), 166.
- (35) 触媒学会編: 触媒講座 No. 1 触媒と反応速度, 講談社, (1985), 69.
- (36) 触媒学会編: 触媒講座 No. 2 固体物性と触媒作用, 講談社, (1985), 70.
- (37) T. Tatsumi, A. Muramatsu, T. Fukunaga and H. Tominaga: Proc. 8th Intl. Congr. Catal., (1988), 618.
- (38) 日本化学会編: 化学総説 No. 48 超微粒子-科学と応用, 学会出版センター, (1985), 197.
- (39) 村松淳司, 設楽修一, 佐々木 弘, 臼井進之助: 資源・素材学会誌, **106**(1990), 805.
- (40) 日本化学会編: 新実験化学講座 Vol. 18 界面とコロイド, 丸善, (1977), 131.
- (41) H. Greenfield: Ann. N. Y. Acad. Sci., **214**(1973), 233.
- (42) Y. Okamoto, Y. Nitta, T. Imanaka and S. Teranishi: J. Chem. Soc., Faraday Trans., (1), **75**(1979), 2027.
- (43) P. C. Maybury, R. W. Mitchell and M. F. Hawthorne: J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1974), 534.

<新 刊 案 内>

セラミックス材料学

佐久間健人 著

最近のセラミックスに対する関心の高さは、セラミックスに関する出版物の多さや金属学会における講演数の増加にうかがえる。このことは金属材料が専門でセラミックスの研究を始められた金属屋さんの増加をも示唆している。本書の著者も著名な金属材料出身者であり、現在セラミックスに関し斬新な研究で活躍中の一人である。

本書は金属材料屋さんが書いたセラミック材料入門書であり、したがって本書の内容の特徴の一つは、従来のセラミックスの入門書では比較的取り扱いの少ないセラミックスの格子欠陥、状態図、拡散、析出といった金属材料屋の得意な分野の記述が新鮮である。本書の目次を紹介する。第1章 結晶構造: セラミックスの結合、結晶構造, 第2章 非晶質構造: ガラスの構造・種類, 第3章 結晶格子欠陥: 点欠陥, 不定比化合物, 転位, 結晶

粒界, 第4章 拡散: 拡散機構, 化合物の拡散, 第5章 状態図: 熱力学と相平衡, 3元系状態図, 第6章 粉末合成と焼結: 粉末合成の基礎, 気相・固相・液相合成法, 焼結, 結晶粒成長, 第7章 相転移と析出: 無拡散相転移, 析出, スピノーダル分解, 第8章 セラミックスの特性: 熱的・機械的・電氣的・誘電的・磁氣的性質。

本書は金属材料を専攻した読者にとって違和感なしにセラミック材料の基礎を概観でき、またセラミックス専攻の読者にとっても、従来のセラミックスの参考書とは一味違った記述で、新しいセラミックスのとらえ方ができる入門書として最適である。セラミックス・金属材料専攻の学部学生並びにセラミックスを始めて勉強される方への教科書・参考書として本書を推薦したい。(M.O.)
[A5判 240頁 1990年 3,600円 海文堂]