

© 1991 ISIJ

解 説

湿式法による金属あるいは金属酸化物 超微粒子の製造とその表面特性

村松 淳 司*・佐々木 弘*

Production of Metallic and Oxide Ultrafine Particles in Liquid-phase and Their Surface Characteristics

Atsushi MURAMATSU and Hiroshi SASAKI

1. はじめに

固体が微粒化すると特異な物理化学的挙動を振る舞うことから超微粒子は物理学あるいは化学的関心を集めているが、工業的利用は現段階ではかなり限られている。最も重要な工業的応用のひとつが磁性材料、特にコンピューターの発展と同時に技術革新の著しい磁気テープや磁気ディスクへの応用であろう。この超微粒子ということばが登場したのは20年ほど前であるが、液体中に超微粒子あるいは微粒子が分散している、コロイド（ヒドロゾル）に関する議論はそれこそ100年以上の歴史があり、ことさら超微粒子に関する研究を行っているという認識もこの分野では少ない。上述の磁気ディスクに塗布する磁性材料もこのコロイド化学の手法を応用したものである。この磁性材料の製造については他の解説¹⁾もあり、ここでは触れない。

さて、普通超微粒子というと、その名前の由来が物理屋さんから来ているためか、金属超微粒子、それもガス中蒸発法などのいわゆる乾式の方法で合成されたものに限定されるケースが多い。そのため多くの研究者がコロイドの中にも超微粒子と認定できるような大きさの粒子が多く含まれるということに気が付かない場合がある。本解説では、コロイド・界面化学から見た超微粒子の製造法や超微粒子の応用研究の例を最近の研究例の中から抽出して述べる。なお、製造法についてはコロイド化学者の立場から湿式の製造法に限らせていただくので、他の解説²⁾も参照されたい。

2. 超微粒子とは何か～コロイド・ 界面化学的な超微粒子の定義～

粉体工学における超微粉、物理学における超微粒子、

コロイド化学における超微粒子はそれぞれある粒径（粒子の直径）以下とあまり厳格ではなく定義される。物理学では量子化学的効果が顕著となる10 nm以下を超微粒子と呼ぶが、粉体工学の超微粉はおおよそ1 μm以下である。要は研究対象とする物性の変化に応じてそのクリティカルな粒径が決まると考えてよい。コロイド化学の分散・凝集挙動の解明を行う研究においては超微粒子も微粒子もあまり意識されない。それよりも表面エネルギーや溶液の状態に関心の焦点があり、はっきりした境があるわけでもない。そこで、一応ここでは0.1 μmから1 μmの領域をサブミクロン粒子、0.1 μm以下を超微粒子と呼び、またコロイド粒子とは1 nm～1 μmの範囲の粒子を指すことにする。

コロイド・表面化学において、水溶媒に分散すべき粒子の形状や大きさに関して、単分散（形と大きさができるだけそろっている）コロイドであることやできうるかぎり球形であることなどが要求されることが多い。その理由は、この分野で認められているDLVO理論（後述）と呼ばれるコロイドの分散・凝集挙動に理論的な解答を与える研究に即したコロイドを研究者が欲しているからである。

3. 金属酸化物超微粒子の液相合成

コロイド化学における超微粒子製造法はおもにその後の分散・凝集挙動の解明や界面化学的研究の材料の提供法として研究が行われてきたので、実用化に向けた研究は驚くべきほど少ない。ここで製造に関する研究とは、微粒子、あるいは超微粒子の液相合成における各反応因子の影響をつぶさに調べることであり、酸化物あるいは含水酸化物の微粒子に関しては、MATJIEVIĆらの一連の系統的な研究^{3)~20)}が行われるまでほとんど報告例がな

平成3年1月7日受付 (Received Jan. 7, 1991) (依頼解説)

* 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)

Key words: ultrafine particles; metallic particles; oxide particles; liquid-phase synthesis; colloidal solution; interface; surface characteristics; chemical reduction; catalysis.

い。彼らは球形アモルファス水酸化クロム粒子の合成^{3)~5)}を皮切りに、水酸化アルミニウム⁶⁾⁷⁾、二酸化チタン¹⁰⁾、ヘマタイト^{12)~15)}などの酸化物コロイドやマグネタイト¹⁷⁾、フェライト^{18)~20)}などの磁性コロイドの合成について報告し、一連のコロイドは「MATJEVIĆ colloid」という通用名称を得ている。液相系における単分散コロイド粒子生成のメカニズムは系全体の過飽和状態からの核生成、成長期の二つの過程で説明できるとした La Mer モデル²¹⁾²²⁾でよく知られており、このモデルに関する杉本の解説²³⁾²⁴⁾がある。ここでは、複雑なルートを経由してできるヘマタイト合成を中心に述べ、その他の酸化物超微粒子については他の解説^{23)~25)}に譲る。

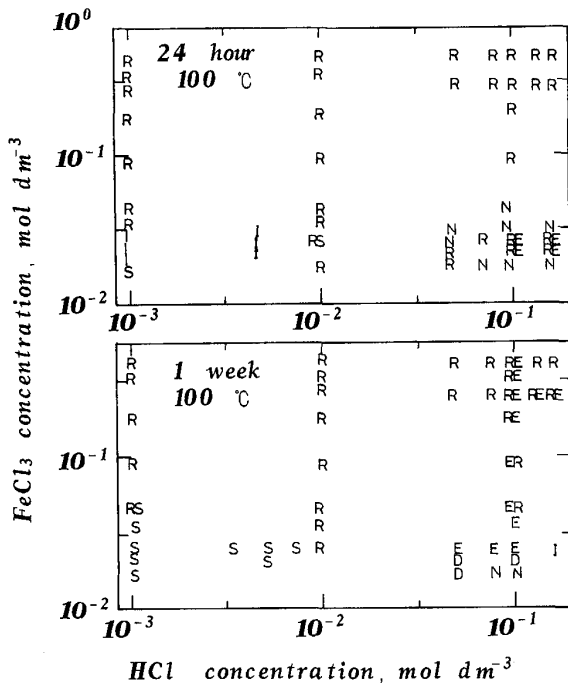
加水分解法でつくられる種々の酸化物コロイドは準安定な金属塩水溶液の加温による固相析出というきわめて簡単な方法で得られることが多いが、MATJEVIĆらによって精力的に行われたヘマタイトコロイドの合成^{12)~15)}は単に La Mer モデルだけでは解決のつかない種々の問題を含んでいる。水溶液中で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を合成する際の粒径・形状に与える出発物質の FeCl_3 濃度、添加 HCl 濃度、反応温度、熟成時間の影響について詳細に検討した¹²⁾²⁶⁾の結果の一部を Fig. 1 に示す。Fig. 1 中、S が球形ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を表すが、非常に限られた

濃度領域においてのみ生成することがわかる。この反応はまず鉄(III)塩溶液中から非晶質水酸化鉄ゾルが生成し、次に加水分解反応により結晶性ヘマタイトが生成するというものである。また同時に結晶性ゲーサイト (FeOOH , ほとんどすべてが β 相) も生成する。ゲーサイトは笹の葉のような形状になる (Photo. 2 (a) 参照) 一方、ヘマタイトは Photo. 1 に示したようなもののほかさまざまな形状をとる。熟成時間を変化させることにより撮影したゲーサイトからヘマタイトに変化する様子を Photo. 2 (a) から (c) に示した。ATKINSON²⁷⁾らや HAMADA ら¹⁴⁾はゲーサイトがいったん溶解し、水酸化鉄ゾルになってからヘマタイトに変化しているが、種々の実験事実からこのゲーサイトは水酸化鉄ゾルからヘマタイトへの中間生成物であり、微細なゲーサイトが直接、凝結・結晶化してヘマタイトになるとする人もいる。しかし水溶液中での“その場”構造解析はほとんどできないので、この辺はなぜ球形になるのかなどという疑問も含めてコロイド化学の熱い議論の最中にある。いずれにしても鉄酸化物超微粒子の合成は Sensitive な部分が多く、りん酸イオンなどの共存下で特定の結晶面だけに結晶成長の遅れを生じさせることでさまざまな形状の粒子を合成できる。

以上、酸化鉄コロイド生成に関して述べてきたが、酸化鉄コロイドのようによく知られた微粒子においてもその生成経路が明確にわかっているわけではない。したがって、今後コロイド化学における今一步の Break through が望まれよう。

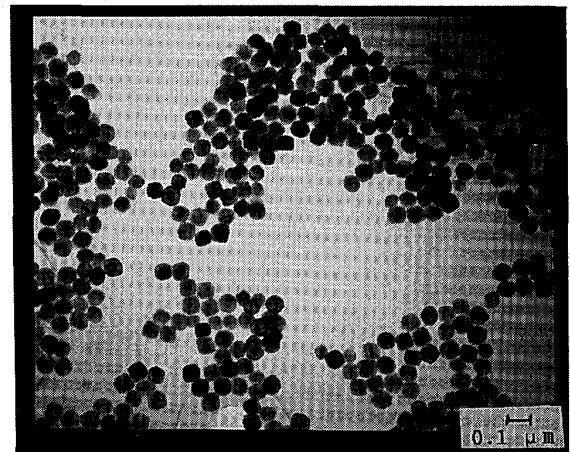
4. 酸化物超微粒子の表面特性

DLVO 理論 (Derjaguin-Landau²⁸⁾ と Verwey-Overbeek²⁹⁾の理論)によれば、粒子の分散・凝集挙動は粒子間に働く van der Waals 相互作用や粒子を取り囲ん



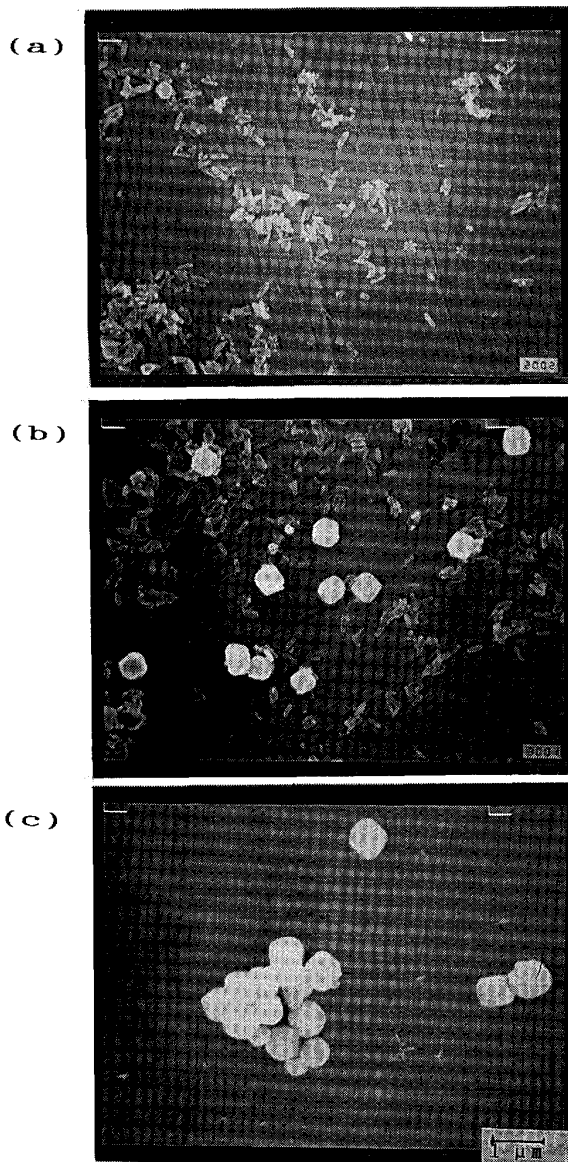
Symbols : N, no formation of particles; D, double ellipsoid; E, ellipsoidal; I, irregular of varying sizes; R, rodlike; S, spherical. Pairing symbols indicates a mixture of corresponding particles in the suspension.
Particle composition : R, $\beta\text{-FeOOH}$; all other particles, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Fig. 1. Influence of HCl and FeCl_3 concentration upon the shape of ferric oxides with aging at 100°C for 24h (upper) and for 1 week (lower).



Production conditions : FeCl_3 concentration, 0.018 mol/dm^3 ; HCl concentration, 0.001 mol/dm^3 ; 100°C ; 24 h aging

Photo. 1. Transmission electron micrograph of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles.



Production conditions : FeCl_3 concentration, 0.0315 mol/dm^3 ;
 HCl concentration, 0.005 mol/dm^3 ; 100°C
 Aging time : (a) 3 days; (b) 7 days; (c) 14 days

Photo. 2. Scanning electron micrographs of $\beta\text{-FeOOH}$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles.

でいる電気二重層の重なり合いによる相互作用から論じることができる。溶媒中において安定な分散を得ようとするとき粒子の分散・凝集挙動は予測できるものであり、超微粒子においても例外ではない。Fig. 2 に示すように、粒子の表面には電気二重層が形成され、大きいものでは表面電位として数 100 mV にもなる。この表面電位は ζ 電位として測定可能であり（厳密には表面電位 $\psi_0 = \zeta$ 電位ではない、Fig. 2 参照）、電気泳動（水などの分散媒に分散しているコロイド粒子に電場をかけ泳動させること）速度などから容易に求められる。Fig. 2 中、Stern layer は STERN が提唱した対イオンの特異吸着による固定層のことで、その厚さを δ とする、表面から δ 離れたところを Stern plane と呼び、その面の電位を

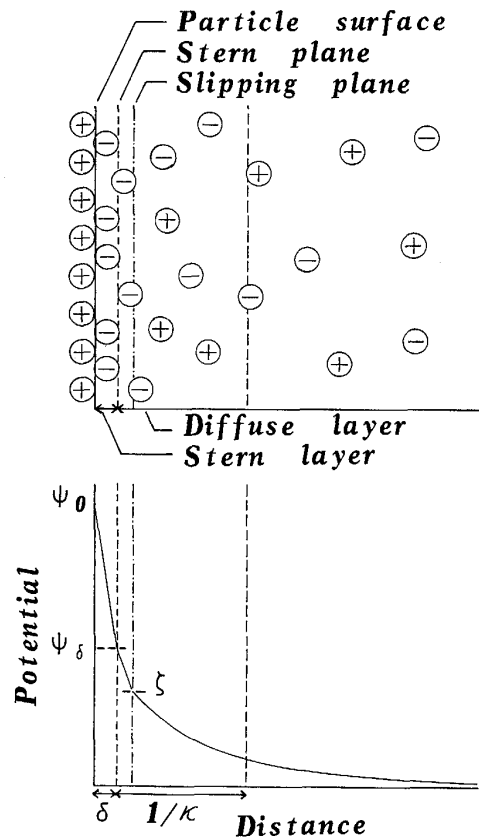


Fig. 2. Structure of electrical double-layer.

Stern potential (ψ_δ) という。対イオンの分布は拡散的な分布となって溶液内に広がる。これを Diffuse layer (拡散二重層) と呼ぶが、電位が ψ_δ/e に低下する距離を拡散二重層の厚さと称し、 $1/\kappa$ に値する。 κ は Debye-Hückel のパラメーターである。この拡散層内の液が外部電場がかかることによって動き出すところは、Slipping plane (すべり面) で、この面の電位 ζ をわれわれは測定することができる。合成球形ヘマタイトの ζ 電位と溶液の pH の関係の一例³⁰⁾ を Fig. 3 に示した。コロイド粒子の表面電荷は水中の H^+ イオンあるいは OH^- イオンの吸着によって決まるものであり、言い換えればヘマタイトの電位を決定するのは表面の Fe-O-H 構造にある。ヘマタイトの表面は pH 約 7 以上で負電荷であるが、 H^+ イオンと OH^- イオンの吸着密度が等しくなる点、すなわち電荷が 0 となる pH を電荷零点 (Point of Zero Charge, PZC) と呼ぶ。自然鉱物のヘマタイトも産地によって多少の変動があるものの本合成ヘマタイトと同じような傾向にある。この pH- ζ 線図は酸化物によって違いが見られるため、有効な表面特性解析の一つとなっている。Fig. 3 中には溶融シリカ微粒子の pH- ζ 線図も併せて示したが、これによると pH が 5 付近ではヘマタイトとシリカの粒子が互いに反対符号の電荷を有するため、静電的引力が働き、ヘテロ凝集^{31)~33)} (異なった 2 種の粒子が凝集を起こすことで、

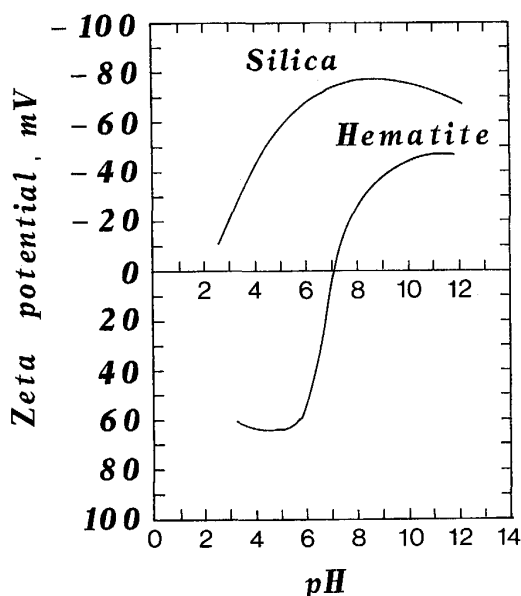


Fig. 3. Zeta potentials of hematite and silica as a function of pH.

同じ種類の粒子の凝集を表すことは、ホモ凝集と区別して使われる)を起こすことになる。実工業プロセスである、微粒子領域以上の粒度の浮遊選鉱^{34)~37)}では、ヘテロ凝集の影響が少ないため、pH 5 付近での分離を行っているが、シリカ粒子の周りに微粉碎によって生じた微粒ヘマタイトが凝集して覆ってしまい、シリカ表面の特性を失わせる「スライムコーティング」という現象が起き、シリカ-ヘマタイトの相互分離が困難となり、資源の節約の上でも深刻な問題³⁸⁾を与えている。微粒子領域の浮遊選鉱法の開発は、有用鉱物の低品位化や鉱物組織の複雑化に伴い、未来の資源分離工学を担うきわめて重要な技術の一つといえ、筆者らも精力的に基礎研究^{39)~46)}を行っている。

さて、もう一種の凝集形態であるホモ凝集が起こるのは、電荷零点付近に pH を調整したときや電解質濃度を高したときであるが、これは静電的反発力がなくなるか弱くなり、二つの粒子間には引力となる van der Waals 力が強く作用するからである。

5. 酸化物超微粒子の表面特性を使用した新プロセス～サブミクロン粒子の新しい分級法～

上述のような微粒子の表面特性を利用した新しい分級法の提案⁴⁷⁾がなされている。分級は取り扱う分野によって定義が異なるが、ここでは粒度に基づく分離を指す。分級には用いる分散相が気相か液相かによって乾式法と湿式法に分類される⁴⁸⁾。Fig. 4 に示したように、湿式法においては 5 μm 以下の粒子に対する分級法としては遠心分離機による方法しかない。これは Fig. 5 に示したように粒径が 1 μm 以下になるとブラウン運動により拡散が支配的になり、より強い遠心場をかけないと分級

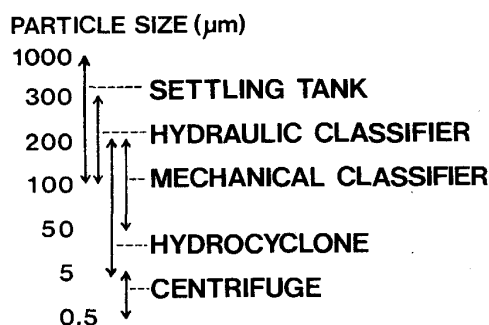


Fig. 4. Conventional classification methods in liquid media.

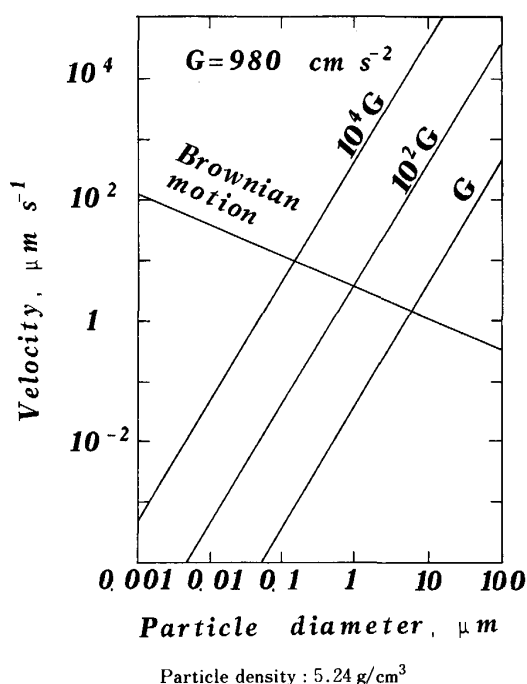


Fig. 5. Velocity of spherical $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fine particles in aqueous media at 25°C.

できないことによる。遠心分離機による分級法は少量の試料に対して大規模な装置を必要とし、長い分級時間と莫大なエネルギーを必要とする。筆者らの開発した新しい分級法は粒子間の凝集速度や電気泳動速度を利用したものであり、簡単な実験設備で可能であることやきわめて低いエネルギー消費量であることなど利点を多く有する。

分級方法の手順の一例⁴⁹⁾を Fig. 6 に示したが、これはサブミクロン領域のヘマタイト粒子を数 10 μm 程度のガラスビーズを使って分級する方法である。pH を 4.5 程度に調整し、電解質である KNO_3 を適量混合して攪拌、静置した後、デカンテーションによりガラスビーズにヘテロ凝集したヘマタイトと分散しているヘマタイトを分別する。結果は Fig. 7 のようになり、Feed ヘマタイトに対してガラスビーズとヘテロ凝集を起こしたものはより小さい粒径のヘマタイトであり、分散状態

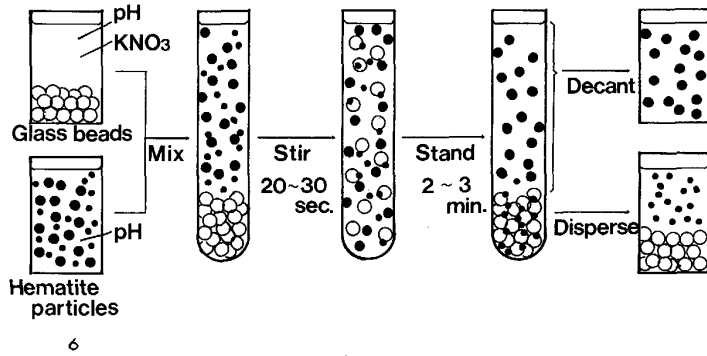


Fig. 6. Experimental procedure for classification by use of heterocoagulation rate dependency.

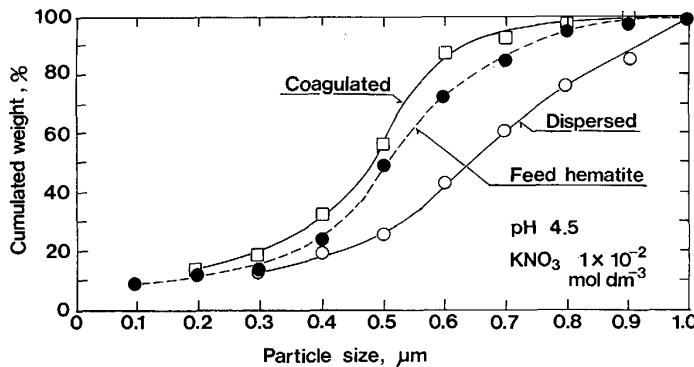


Fig. 7. Size classification of sub-micron particles by use of heterocoagulation rate dependency.

を保ったヘマタイトはより大きい粒径のものであった。これにより簡単な分級システムを構築することが可能になった。その他の方法では、電気泳動速度の粒径依存性を用いた分級法⁵⁰⁾が提案されており、これもまたサブミクロン粒子の分級に有効であることが見いだされている。この新しい分級法の詳細については文献を参考にされたい^{51)~53)}。

以上、酸化物超微粒子の製造とその表面特性について述べてきた。液相から析出させる酸化物の合成のメカニズムやできた微粒子・超微粒子の応用研究について、今後より幅広い展開が期待でき、コロイド化学の興味の焦点もまさにそこにあるとあってよい。これについては他の機会に委ねることにしよう。

6. 貴金属コロイド(超微粒子)の合成

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きた。有名なBREDIGによる単分散白金コロイド溶液の製造⁵⁴⁾が挙げられる。これは Fig. 8 のような装置で直径 1~2 mm の白金を抵抗のついた直流電源の両極に配し、30~100 V 程度の直流電圧を印可し、両極を短絡させる(このとき 5~10 A 程度の電流が流れるように抵抗値を調節する)と先端が破碎されて、白金コロイドが生成するというものである。これは、金や銀のコロイド溶液を調製するときも有効である。これに対して化学的還元反応を伴う、溶液からの還元析出法もある。あまりにも有名な Faraday ゾル⁵⁵⁾は塩化金酸(HAuCl₂)溶液を炭酸カリウムで中和し、黄りんのエーテル溶液で還元し得るもの

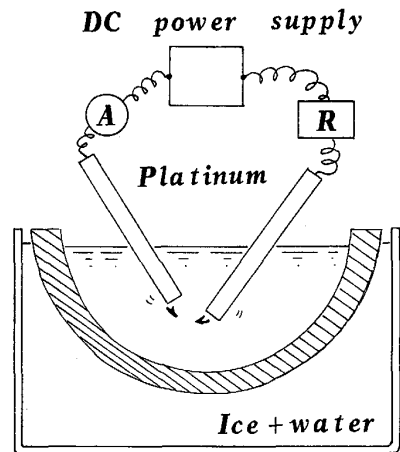


Fig. 8. Formation of Pt colloidal solution by Bredig's method.

であり、平均粒径約 6 nm の金コロイドであった。ZSIGMONDY⁵⁶⁾は塩化金酸(HAuCl₂)の希薄水溶液をホルムアルデヒド(HCHO)で還元して金コロイドを、PAAL⁵⁷⁾はヒドラジン(H₂-N=N-H₂)を還元剤として用いて Pt, Pd, Ir 金属コロイドを調製した。ユニークな方法としては鮫島の方法⁵⁸⁾がある。蒸発皿に 0.002~0.02% の硝酸銀水溶液を入れ、液面の上方からガスバーナーの炎の外炎の部分の部分を液面にあてるもので、外炎に含まれる一酸化炭素(CO)によって銀が還元されて析出するというものである。最近では平井ら⁵⁹⁾が塩化ロジウム(RhCl₃)からメタノールを還元剤に用いて金属 Rh コロイド(平均粒径 4 nm)を得ている。以上はいずれ

も貴金属コロイドの製造法であり、それ以外の金属コロイドに対しては系統的な研究はほとんどない。

7. 液相還元法による金属[†]超微粒子の合成

超微粒子合成の話に入る前に液相還元法についてまとめておく。触媒化学の分野では触媒の調製法のひとつとして、水溶液中あるいは非水溶液中で金属イオンを NaBH_4 などの金属水素化物により還元させ、金属ボライドを得る方法を用いることがあるが、これが液相還元法である。その触媒活性は水素化反応触媒として多く用いられる Raney Ni 触媒⁶⁰⁾ に優る場合があると言われている⁶¹⁾。以下、合成例を見ていくことにする。

PAUL ら⁶²⁾ は種々のニッケル塩水溶液に KBH_4 あるいは NaBH_4 を作用させて得られたニッケルボライドの構造は Ni_2B であり、磁性や発火性が認められなかったという。BROWN らはエタノール溶液中で酢酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2$) に NaBH_4 を作用させて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きわめて高い触媒選択性が得られた^{63)~65)} としている。MEARS ら⁶⁶⁾ はニッケルボライド触媒が 2-プロパノール ($\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$) の脱水反応によるアセトン生成の反応に高い活性を示したと述べ、この Ni_2B 構造のニッケルボライドはアモルファスであると報告している。HOFER ら⁶⁷⁾ や FLECHON ら⁶⁸⁾ も、Ni 塩に NaBH_4 を作用させて得た微粒子はアモルファス状態であり、 250°C 以上で熱処理をすると結晶化するとしている。MAYBURY ら⁶⁹⁾ 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、ニッケルボライドあるいはコバルトボライド粒子を合成したが、得られた粒子は $(\text{Co}_2\text{B})_5\cdot\text{H}_3$, $(\text{Ni}_2\text{B})_2\cdot\text{H}_3$ の組成で表せるほどの H を含有していたと報告している。筆者らも水素含有アモルファスニッケルボライドを合成した⁷⁰⁾⁷¹⁾。

さて、金属ボライド以外の研究例については、まず、SCHAEFFER ら⁷²⁾ はジエチルエーテル中、塩化第二鉄 (FeCl_3) に水素化アルミニウムリチウム (LiAlH_4) 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。武上ら^{73)~75)} は同様な $\text{FeCl}_3\text{-LiAlH}_4\text{-エーテル}$ から得た鉄粒子をオレフィンの水素化触媒として使用した。RIEKE らは^{76)~78)}、有機溶媒中 Ni などの金属粉を金属状態の K や Na などのアルカリ金属で直接還元して合成する手法を紹介し、さらに生成した Ni, Co, Fe 金属粉を容易に有機金属化合物に転化できるとし、均一系触媒への利用の道を開拓した⁷⁹⁾⁸⁰⁾。

以上の粒子はいずれもが $10\ \mu\text{m}$ 以上の粒子であり、超微粒子合成の化学からは縁遠い感があるが、一次粒子のサイズはサブミクロン以下であり、粒子の二次的な凝集・凝結による成長をうまく抑えることができれば、超

[†] ここでは広義の「金属」とし、金属間化合物等も含める。

微粒子も同じような手順で合成可能である。中尾ら⁸¹⁾ はポリマーで生成した一次粒子を覆うという画期的な方法を取ったことにより、コロイド領域に入るようなニッケルボライド超微粒子の合成に成功した。

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を見てみよう。OPPEGARD ら⁸²⁾ は Fe あるいは Fe-Co 金属微粒子を KBH_4 還元により調製し、その磁化特性を調べている。VAN WONTERGHEM ら⁸³⁾ は Fe, Co 金属塩水溶液系で金属水素化物 KBH_4 を作用させてアモルファス金属超微粒子を合成できることを報告し、INOUE らの報告⁸⁴⁾⁸⁵⁾ もある。また、CARTURAN ら⁸⁶⁾ は、還元剤に K-B 液体合金を用いてニッケル超微粒子を合成した。中塚⁸⁷⁾ は、無電解めっき法を超微粒子合成に発展させ、ヒドラジンから金属コバルト超微粒子を合成した。最近では、富永らが精力的に液相還元法による Co, Fe, Ni, Cu 金属超微粒子の合成に関する研究を行っている⁸⁸⁾⁸⁹⁾。

筆者らは、ニッケルアセチルアセトネート ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$) を出発物質として 2-プロパノール ($\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$) 溶媒中水素化ほう素ナトリウム (NaBH_4) を作用させるか、テトラヒドロフラン ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}-$) 溶媒中水素化アルミニウムリチウム (LiAlH_4) を作用させて Ni 金属超微粒子を合成した⁷¹⁾。生成した金属コロイド溶液は、6 か月以上黒色コロイド溶液の状態安定分散した。後者の方法で合成した Ni 金属超微粒子の平均粒子径は $50\ \text{nm}$ であり、Photo. 3 には合成した Ni 超微粒子の TEM 写真、また Fig. 9 には粉末 X 線回折スペクトルを示した。図中 (b) は得た試料をそのまま測定した結果で、(a) は (b) の試料に窒素中高温処理を施した試料の XRD スペクトルであり、比較的シャープな金属 Ni (fcc) の (111) 面と (200) 面に帰属するピークが観察された。BET 比表面積は、処理の前後で変化がないことから、液相還元

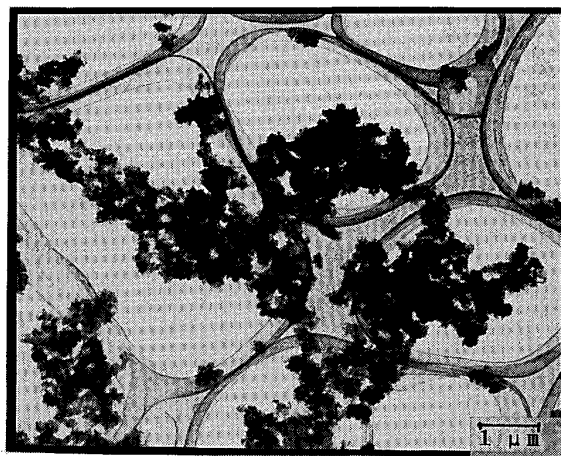
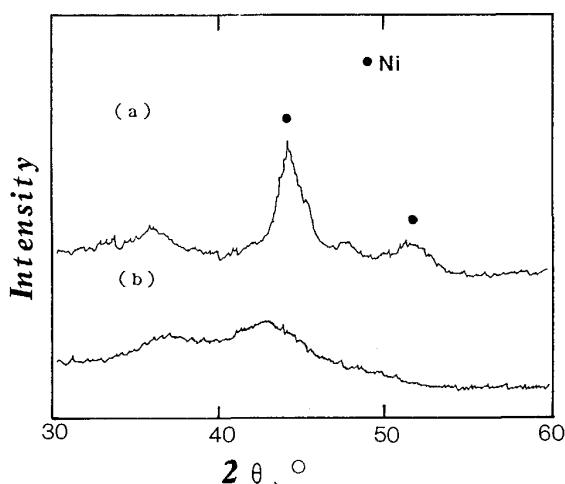


Photo. 3. Transmission electron micrograph of amorphous metallic Ni ultrafine particles by the chemical reduction with LiAlH_4 in tetrahydrofuran.



Treatment conditions : 400°C for 2 h in N₂ flowing

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of treated (a) and untreated (b) Ni ultrafine particles by the chemical reduction with LiAlH₄ in tetrahydrofuran.

法により合成した Ni 超微粒子はアモルファス状態であり、高温処理により結晶化したものと考えられる。

さて、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きわめて興味深い性質が現れることはよく知られている⁹⁰⁾。

化学的製法のうち、気相化学反応法などでは、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きわめて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合成する有効な方法はなかった。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 種以上の複合化はきわめて容易であり、合金超微粒子の製造も可能であると予想される。しかしながら、液相還元法による合金超微粒子の製造に関する報告例はわずかに VAN WONTERGHEM⁸³⁾ らによるものだけであり、これは金属表面が酸化されやすいような環境である。そこで、筆者らは、これまであまり研究例のない液相で還元剤を作用させて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⁷¹⁾。

8. 超微粒子の触媒材料への応用

ではここで、なぜ金属超微粒子が触媒材料として利用される可能性があるか考えてみよう。

多くの固体触媒反応では、反応効率は触媒上の反応活性の中心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。触媒反応は、反応のターンオーバー数 (表面原子 1 個当たりの反応速度、TOF と略す) が粒径に依存する反応 (構造敏感型反応) と依存しない反応 (構造鈍感型反応) に分かれるが、粒径が小さくなるほど TOF が大きくなる反応では、触媒として微粒化した

場合の方が都合がよい⁹¹⁾。これは、微粒子にともない触媒表面にステップやキックなどの非平滑面が多くなるが、そのような面でのみ起こる反応であろうと考えられ、工業的にも重要な反応が多い。逆に粒径が小さくなると TOF が小さくなる場合は一概に超微粒子がいいとは言えないが、触媒全体の活性としては表面積の効果が大きい場合が多いので、触媒金属粒子の微粒化により、触媒の単位重量当たりの活性の向上が期待できる。

ところで、固体触媒には多孔質の Al₂O₃ や SiO₂ などの金属酸化物に金属を担持した触媒 (担持触媒と呼んでいる) が多いが、一般に細孔の発達した担体を使用するので、比表面積が大きい。こうした触媒は細孔構造があるために目的生成物の二次的な逐次反応が起こりやすく、選択性が低下する可能性があり、実用性に欠ける場合がある。その点、製造法にもよるが金属超微粒子は細孔が発達せず、有効と考えられている。

ところが、実際には実用触媒材料として金属超微粒子を用いる研究例が少ない。これは、(1) 金属超微粒子は、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・選択性が変化すること、(2) 金属超微粒子は発火性がある場合が多く、また大きさがおおむね 100 nm 以下であり、粉塵の問題など作業性に欠けること、などによる。したがって、これまでの固体触媒を扱った環境とは異なる環境で超微粒子触媒を使用すれば、これらの問題は解決できるだろう。例えば、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、焼結などによる触媒の劣化も予防できる。

超微粒子をうまく利用した触媒反応の例を一つ挙げよう。Fig. 10 には野田ら⁹²⁾⁹³⁾ の提案しているケミカルヒートポンプのフローシートを示した。このプロセスの中でガス中蒸発法超微粒子を 2-プロパノール (CH₃-CH(OH)-CH₃) の分解反応用触媒として使用しているが、これは懸濁槽液相反応装置であり、超微粒子をうまく使用した例である。これによると 80°C 程度の低品位熱源を利用して 2-プロパノールの吸熱反応器 RL

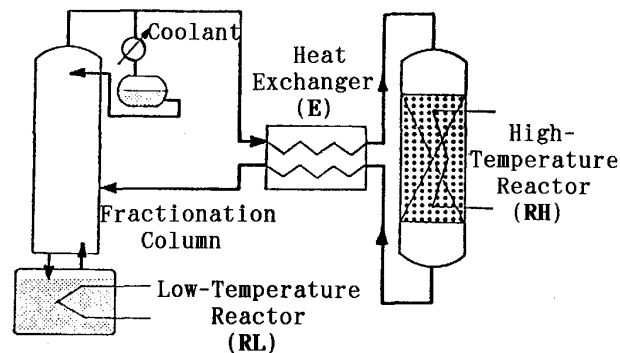


Fig. 10. Schematic flow system of the acetone/hydrogen chemical heat pump⁹²⁾.

で分解し発生した水素とアセトン ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, 沸点 56.3°C) ガスは 30°C 程度の蒸留塔で未反応 2-プロパノール (沸点 82.4°C) と分離され, 熱交換器 E を通って気相発熱反応器に誘導し水素化反応を行わせる. このときに 200°C 程度の熱を回収できるとしている. その他 ITOH らの一酸化炭素の水素化反応触媒への試み⁹⁴⁾ や林らのジエンの選択的水素化触媒への応用研究⁹⁵⁾ があるが, そのいずれも用いられている超微粒子はガス中蒸発法合成金属超微粒子である.

一方最近, 湿式法合成超微粒子を積極的に利用しようとする試みがある. ITOH らは水溶液中塩化第一鉄 (FeCl_2) と塩化銅 (CuCl_2) を出発物質とし還元剤の KBH_4 を投入して化学的還元反応から, $40\sim 80\text{ nm}$ 程度の超微粒子を析出させ, 合成ガス ($\text{CO}+\text{H}_2$) からのアルコール合成反応触媒に用いたところ, ガス中蒸発法由来の超微粒子よりも高い触媒活性を持つことがわかったという⁹⁶⁾. 筆者らは, 液相還元法で合成した Ni, Co, Ni-Zn 超微粒子をベンゼンの水素化反应用触媒として用いた⁹⁷⁾. Ni-Zn 合金超微粒子では合金化による触媒活性の著しい向上が見られた.

9. おわりに

以上, 湿式法超微粒子の合成とその応用研究について簡単に紹介した. 超微粒子の応用研究はまだ緒についたばかりの新しい工学研究であり, 各研究者が研究を進めていく過程はまさに暗闇の中で一筋の光を追うような, 手探りの状態である. これからの発展を切に願うしだいである.

文 献

- 1) 例えば, 化学総説 No. 48, 超微粒子-化学と応用 (日本化学会編) (1985), p. 139 [学会出版センター]
田崎 明: 応用物理, **53** (1984), p. 942
D. E. SPELIOTIS, G. BATE and J. K. ALSTAD: J. Appl. Phys., **36** (1965), p. 972
- 2) 例えば, 固体物理別冊特集号 “超微粒子” (1984) [アグネ技術センター]
化学総説 No. 48, 超微粒子-化学と応用 (日本化学会編) (1985) [学会出版センター]
表面科学 特集 “超微粒子”, **8** (1987), p. 297
- 3) R. DEMCHAK and E. MATIJEVIĆ: J. Colloid Interface Sci., **31** (1969), p. 257
- 4) E. MATIJEVIĆ, A. D. LINDSEY, S. KRATOHVIL, M. E. JONES, R. L. KARSON and N. W. CAYEY: J. Colloid Interface Sci., **36** (1971), p. 273
- 5) A. BELL and E. MATIJEVIĆ: J. Inorg. Nucl. Chem., **37** (1975), p. 907
- 6) R. BRACE and E. MATIJEVIĆ: J. Inorg. Nucl. Chem., **35** (1973), p. 3691
- 7) D. L. CATONE and E. MATIJEVIĆ: J. Colloid Interface Sci., **48** (1974), p. 291
- 8) W. B. SCOTT and E. MATIJEVIĆ: J. Colloid Interface Sci., **66** (1978), p. 447
- 9) E. MATIJEVIĆ, R. S. SAPIESZKO and J. B. MELVILLE: J. Colloid Interface Sci., **50** (1975), p. 567
- 10) E. MATIJEVIĆ, M. BUDNIK and L. MEITES: J. Colloid Interface Sci., **61** (1977), p. 302
- 11) N. B. MILIC and E. MATIJEVIĆ: J. Inorg. Nucl. Chem., **85** (1982), p. 306
- 12) E. MATIJEVIĆ and P. SCHEINER: J. Colloid Interface Sci., **63** (1978), p. 509
- 13) M. OZAKI, S. KRATOHVIL and E. MATIJEVIĆ: J. Colloid Interface Sci., **102** (1984), p. 146
- 14) S. HAMADA and E. MATIJEVIĆ: J. Colloid Interface Sci., **84** (1981), p. 274
- 15) S. HAMADA and E. MATIJEVIĆ: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **78** (1982), p. 2147
- 16) T. SUGIMOTO and E. MATIJEVIĆ: J. Inorg. Nucl. Chem., **41** (1979), p. 165
- 17) T. SUGIMOTO and E. MATIJEVIĆ: J. Colloid Interface Sci., **74** (1980), p. 227
- 18) A. E. REGAZZONI and E. MATIJEVIĆ: Corrosion, **38** (1982), p. 212
- 19) H. TAMURA and E. MATIJEVIĆ: J. Colloid Interface Sci., **90** (1982), p. 100
- 20) A. E. REGAZZONI and E. MATIJEVIĆ: Colloids and Surfaces, **6** (1983), p. 189
- 21) V. K. LA MER and R. DINEGER: J. Am. Chem. Soc., **72** (1950), p. 4847
- 22) V. K. LA MER: Ind. Eng. Chem., **44** (1952), p. 1270
- 23) 杉本忠夫: 表面, **22** (1984), p. 177
- 24) 杉本忠夫: 日本金属学会会報, **26** (1987), p. 4
- 25) 佐々木弘: ケミカルエンジニアリング, **31** (1986), p. 113
- 26) 北田貴義: 東北大学大学院工学研究科修士論文 (1989)
- 27) R. J. ATKINSON, A. M. POSNER and J. P. QUIRK: Clays Clay Miner., **25** (1977), p. 49
- 28) B. V. DERIAGUIN and L. LANDAU: Acta Physicochim., URSS, **14** (1941), p. 633
- 29) E. J. W. VERWEY and J. Th. G. OVERBEEK: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (1948) [Elsevier, Amsterdam]
- 30) タマリン・シヒテ, 佐々木弘, 村松淳司, 白井進之助: 資源・素材学会誌, **107** (1991), p. 215
- 31) B. V. DERJAGUIN: Discuss. Faraday Soc., (1954) 18, p. 85
- 32) 白井進之助: 表面, **5** (1967), p. 688; **12** (1974), p. 223; **18** (1980), p. 164; **25** (1987), p. 354
- 33) 北原文雄, 渡辺 昌: 界面動電現象 (1972), p. 67 [共立出版]
- 34) 佐々木弘, 白井進之助: 浮選, **28** (1981), p. 32
- 35) 白井進之助: 日本金属学会会報, **19** (1980), p. 576
- 36) 白井進之助: 化学技術誌 MOL (1983) 11, p. 69
- 37) 白井進之助: バウンダリー (1989) 6, p. 33
- 38) A. F. COLOMBO: Fine Particles Processing, ed. by P. SOMASUNDARAN, **2** (1980), p. 1034 [AIME (New York)]
- 39) 白井進之助, 武田 進: 日本鉱業会誌, **99** (1983), p. 915
- 40) 白井進之助, 武田 進: 日本鉱業会誌, **99** (1983), p. 995
- 41) 甘懐 俊, 武田 進, 白井進之助: 日本鉱業会誌, **100** (1984), p. 593
- 42) 武田 進, 白井進之助, 松岡 功: 日本鉱業会誌, **103** (1987), p. 859
- 43) S. TAKEDA and S. USUI: Colloids and Surfaces, **23** (1987), p. 15
- 44) S. TAKEDA and S. USUI: Colloids and Surfaces, **29** (1988), p. 221
- 45) 陳 忠民, 西村 聡, 佐々木弘, 白井進之助: 資源・素材学会誌, **106** (1990), p. 521

- 46) 陳 忠民, 佐々木弘, 臼井進之助: 資源・素材学会誌, **106** (1990), p. 607
- 47) H. SASAKI, A. MURAMATSU, T. KITADA, W. TANG, S. TAKO and S. USUI: Proc. 2nd World Congr. Particle Technology, Kyoto, Japan (1990)
- 48) 粉体工学便覧 (粉体工学会編) (1986), p. 518 [日刊工業新聞社]
- 49) 唐 璋: 東北大学大学院修士論文 (1990)
- 50) 佐々木弘, 臼井進之助: 資源・素材 '87, 分科研究会資料 T-5 (1987)
- 51) 佐々木弘, 北田貴義, 臼井進之助: 資源・素材学会誌, 投稿中
- 52) 佐々木弘, 唐 璋, 村松淳司, 臼井進之助: 資源・素材学会誌, 投稿中
- 53) 佐々木弘, 田高俊二, 村松淳司, 臼井進之助: 資源・素材学会誌, 投稿中
- 54) G. BREDIG: Z. Electrochem., **4** (1898), p. 514
- 55) M. FARADAY: Philos. Mag., **147** (1857), p. 145
- 56) R. ZSIGMONDY: Z. Anal. Chem., **40** (1901), p. 697
- 57) C. PAAL and C. AMBERGER: Ber. Dtsch. Chem. Ges., **37** (1904), p. 124
- 58) 鮫島実三郎: 日本化学雑誌, **54** (1933), p. 695
- 59) H. HIRAI, Y. NAKAO, N. TOSHIMA and K. ADACHI: Chem. Lett. (1976), p. 905
- 60) 触媒講座 No. 5 触媒設計 (触媒学会編) (1985), p. 68 [講談社]
- 61) R. C. WADE, D. G. HOLAH, A. N. HUGHES and B. C. HUI: Catal. Rev.-Sci. Eng., **14** (1976), p. 211
- 62) R. PAUL, P. BUISSON and N. JOSEPH: Ind. Eng. Chem., **44** (1952), p. 1006
- 63) H. C. BROWN and C. A. BROWN: J. Am. Chem. Soc., **85** (1963), p. 1003
- 64) H. C. BROWN and C. A. BROWN: J. Am. Chem. Soc., **85** (1963), p. 1005
- 65) C. A. BROWN: J. Org. Chem., **35** (1970), p. 1900
- 66) D. E. MEARS and M. BOUDART: A. I. Ch. E. Journal, **12** (1966), p. 313
- 67) L. J. E. HOFER, J. E. SCHULTZ, R. D. PANSON and R. B. ANDERSON: Inorg. Chem., **3** (1964), p. 1783
- 68) J. FLECHON and F.-A. KUHNAST: Academic Sci., Ser. 3, **274** (1972), p. 707
- 69) P. C. MAYBURY, R. W. MITCHELL and M. F. HAWTHORNE: J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1974), p. 534
- 70) 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), p. 9
- 71) 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), p. 799
- 72) G. W. SCHAEFFER, J. S. ROSCOE and A. C. STEWART: J. Am. Chem. Soc., **78** (1956), p. 729
- 73) 武上善信, 上野 徹: 工業化学雑誌, **67** (1964), p. 246
- 74) 武上善信, 上野 徹, 藤井隆雄: 触媒, **8** (1966), p. 54
- 75) 上野 徹: 触媒, **12** (1970), p. 115
- 76) R. D. RIEKE and P. H. HUHNALL: J. Am. Chem. Soc., **94** (1972), p. 7178
- 77) L. CHAO and R. D. RIEKE: J. Organometal. Chem., **67** (1974), C 64
- 78) L. CHAO and R. D. RIEKE: J. Org. Chem., **40** (1975), p. 2253
- 79) R. D. RIEKE: Acc. Chem. Res., **10** (1977), p. 301
- 80) A. V. KAVALIUNAS and R. D. RIEKE: J. Am. Chem. Soc., **192** (1980), p. 5944
- 81) 中尾幸道, 婦山享二: 日本化学会誌 (1984), p. 1005
- 82) A. L. OPPEGARD, F. J. DARNELL and H. C. MILLER: J. Appl. Phys., **32** (1961), 184 S
- 83) J. VAN WONTERGHEM, S. MORUP, C. J. W. KOCH, S. W. CHARLES and S. WELLS: Nature, **322** (1986), p. 623
- 84) A. INOUE, J. SAIDA and T. MASUMOTO: Metall. Trans. A, **19** (1988), p. 2315
- 85) J. SAIDA, A. INOUE and T. MASUMOTO: Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ., Ser. A, **34** (1989), p. 205
- 86) G. CARTURAN, G. COCCO, S. ENZO, R. GANZERLA and M. LENARDA: Materials Letters, **7** (1988) 1, 2, p. 47
- 87) 中塚勝人: 資源・素材学会誌, **105** (1989), p. 71
- 88) 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), p. 406
- 89) 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), p. 458
- 90) 例えば, 触媒講座 No. 2 固体物性と触媒作用 (触媒学会編) (1985), p. 70 [講談社]
- 91) 化学総説 No. 48 超微粒子-化学と応用 (日本化学会編) (1985), p. 198 [学会出版センター]
- 92) 野田道雄, 篠田純雄, 斉藤泰和: 日本化学会誌 (1984), p. 1017
- 93) 斉藤泰和: ケミカルヒートポンプ設計ハンドブック (1985), p. 55 [サイエンスフォーラム]
- 94) H. ITOH, H. HOSAKA, T. ONO and E. KIKUCHI: Appl. Catal., **40** (1988), p. 53
- 95) 林 豊治, 永山時男: 日本化学会誌 (1984), p. 1050
- 96) H. ITOH, T. TANABE and E. KIKUCHI: Appl. Catal., **47** (1989), L1
- 97) 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), p. 805