

いたばかりであり、その応用分野は今後も拡大するものと考えられる。

文 献

- 1) 斎藤好弘, 渡辺俊成, 宇都宮裕: 塑性と加工, 33 (1992), p.567
- 2) 斎藤好弘, 宇都宮裕, 林 孝雄, 森田耕成: 平成4年度塑性加工

- 春季講演会論文集, (1992), p.343
- 3) 斎藤好弘, 宇都宮裕, 森田耕成, 林 孝雄: 平成3年度塑性加工春季講演会論文集, (1991), p.607
- 4) 斎藤好弘, 宇都宮裕, 森田耕成, 左海哲夫: 第44回塑性加工連合講演会論文集, (1993), p.131
- 5) 宇都宮裕, 左海哲夫, 斎藤好弘, 檜垣 研, 日方 威, 佐藤謙一: 日本金属学会誌, 58 (1994), p.691

(平成6年8月23日受付)

液相還元法による金属超微粒子の酸化物微粒子表面への 選択的析出とその触媒材料への応用*

村松 淳司 東北大学素材工学研究所

緒言

単分散微粒子(サイズ, 形状, 構造, 組成が均一な微粒子系)はそれだけで機能性素材となりうるが, 触媒, センサーなど表面の性状に左右される機能素子として使用するためには表面の制御が不可欠である。表面の制御は単分散微粒子の表面にバルクとは異なる化学種を固定化することにより実現可能であり, 実際工業触媒では化学的に安定で安価な酸化物粗粒子上に触媒活性な金属を担持する方法がとられている。しかしながら, 単分散微粒子の表面の制御研究は進んでいない。

金属超微粒子はその表面活性が極めて高いために, 融着や凝結などが起こり, 本来の超微粒子の状態で存在することはほとんどない。例えば, 触媒材料に金属超微粒子を応用しようとしても, 触媒反応中粒子が凝結したりしてより大きな粒子に成長すると表面積は減少し, また触媒活性な部分であるキンクが消失することにより全体の活性は減少して, 触媒活性を失ってしまうことが多い。このことが金属超微粒子を触媒材料に工業的に応用できない理由である。しかしながら, 粒径, 形状, 構造, 組成が均一ないわゆる単分散微粒子に担持させることにより失活の問題は回避できる。

従って, 本研究では単分散粒子表面の修飾法として表面にバルクとは異なる超微粒子を析出させる方法を用いて, 単分散粒子表面の精密制御法の開発を目的とした。より具体的には単分散ヘマタイト微粒子を調製し, 2-Propanol中に粒子を分散させ, 共存させたNiイオンを水素化ホウ素ナトリウムにより液相還元させてヘマタイト表面に選択的にNi金属超微粒子を析出させる方法を用いた。

結果と考察

水溶液中で異なる形状(スピンドル, 疑似立方体型, 球

形, 六角盤状)を持つヘマタイト粒子をそれぞれ調製し, 洗浄乾燥後2-Propanol中に分散させ(還元後のヘマタイト濃度 $=1.25 \times 10^{-2}$ mol/l), NiアセチルアセトネートをNi/Feモル比が1/20になるように溶かし込んだ。これに別に用意した NaBH_4 の2-Propanol溶液を加えて(このときのNi/ $\text{NaBH}_4 = 1/2$ モル比)Niを還元させ, ヘマタイト表面にはほぼ100%の収率で析出させることができた。Ni/Fe比を1/2までNiを多くするとNiはヘマタイト表面には担持されきれず, 溶液中にフリーで存在するようになった。また, 担持されたNi金属超微粒子はX線回折などの結果から非晶質であることがわかった。また, NaBH_4 で還元を行うと無電解めっきで見られるようにBが多量にNi粒子中に取り込まれることが報告されているが, 本研究で得られた粒子には仕込んだBの12%が存在することがわかった。

ヘマタイトの形状がNi超微粒子の粒径に与える効果も見出された。本研究で用いた単分散ヘマタイト粒子の中で, 単結晶であり平滑な表面を持つ六角盤状ヘマタイトでは主平面(ヘマタイト六方晶のc面)上に析出したNi金属超微粒子の平均粒径は約30nmであったのに対し, 単結晶でありながらやや粗い表面を持つスピンドル型粒子(長軸方向がc軸)に析出したNi金属超微粒子の粒径は5~10nm程度であった。他の粒子, 疑似立方体型(長い対角線がc軸, $\{102\}$ 面で囲まれている)粒子はスピンドル型粒子と同様に粗い表面を有しているが, 析出したNi金属超微粒子の粒径はスピンドル型粒子とほぼ同じ範囲にあった。これは粗い表面では隣りあった金属超微粒子同士が接触・焼結しない一方, 平滑な表面に析出した超微粒子は隣の超微粒子と焼結し, 粒径が大きくなったものと考察している。実際, Ni金属超微粒子修飾六角盤状ヘマタイト粒子を触媒反応に用いた後ではさらなる粒径の増加が観察されたのに対し, 粗い表面を有するヘマタイト粒子上に析出したNi金属超微粒子は焼結することなく, 粒径は触媒反応前後で変化しなかった。

(平成6年6月30日受付)

*平成3年度石原・浅田研究助成金交付に対する報告書