

## 研究活動報告

## 液相制御研究分野 (1992.1~1992.12)

教 授：杉本忠夫；助 手：村松淳司，伊藤宏行  
研究留学生：Grace E. Dirige, Michael K. Ndei  
学 部 学 生：三宅英明，持田武明

本研究分野は、これまで選鉱化学研究部門として、化学的解析手法を用いた浮遊選鉱の基礎研究や鉱物の分離技術の開発など主に水溶液系の化学を中心にした微粒子研究を行ってきた。研究所の改組・転換に伴い、素材形態制御（大）部門の一員として、高品質素材の精密形態制御、特に超微粒子や微粒子のサイズや形態をきわめて精密に制御する手法の開発などの一翼を担うこととなった。従って、研究プロジェクトも再考され、新たな企画に基づく新規の研究に積極的に着手し、その成果の一部が報告されつつある。1992年の研究活動を概括すると以下のとおりである。

### A. 単分散酸化粒子の新合成法とその生成機構

高機能性素材は微粒子の形態をとることが多いので、その構造形態制御は工業的にきわめて重要であり、且つ最先端の分野である。これまで正確に形とサイズの揃った、 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 程度の金属、金属酸化物、金属硫化物等の微粒子を製造する試みは多く行なわれているが、いずれも水溶液中からの粒子生成反応を利用した、液相法が主流である。この液相製造法では、サイズを自由に制御することができるのが最大の特徴である一方、これまで粒子間の凝集の起きにくい希薄溶液 ( $10^{-2}\sim 10^{-3}\text{mol/l}$ ) 中でのみ製造することが可能であり、濃度の高い溶液からの制御は不可能と言われてきた。このことが形態制御化粒子の実用化にとって最大の障碍になっている。しかしながら、素材に対してより精密な形態の制御が要求されるようになった現在、液相法の特徴を生かしつつ、生産性の向上をめざすことは素材工学上、重要でかつ急務の課題である。そこで、本研究は敢えてこの困難な問題に対して全く新しい観点から挑戦し、その一般解を得ることを目的としている。

#### 1. 単分散ヘマタイト粒子の合成

最近一種の固相変態を利用し、 $1\sim 2\text{mol/l}$ という高濃度の  $\text{FeCl}_3$  溶液からスタートして、収率約100%で、擬似立方体単分散ヘマタイト ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) 粒子の合成に成功した。これに磷酸イオンや硫酸イオンを加えると形態は一変し、両端が球形に膨らんだピーナツ型の粒子を得た。これらもきわめて単分散性の高い粒子であった。われわれは反応の特徴からこの方法による粒子形成法をゲル-ゾル法と名付けた。即ち、ゾル-ゲル法の逆である。この新規な方法をさらに改良してサブミクロン領域から数ミクロンまでサイズを自由に制御する方法を開発しつつある。

#### 2. 単分散ヘマタイト粒子の構造解析

通常の粉末X線回折では粒子がランダムに並んでいるため、外表面がいかなる面によって構成されているか判断がつかないが、球形以外の多面体粒子、盤状粒子、回転楕円体粒子などの場合、ゼラチン水溶液に粒子を入れて分散し、ガラス板に薄く塗布することによりガラス基盤に対して粒子を一定の向きに配向させた単粒子層を作ることができる。粉末法と比べて特定の面に対応する回折ピークのみ出現することがわかった。このX線回折より、擬似立方体の単分散ヘマタイト粒子の外表面はコランダム構造（六方晶）の  $\{012\}$  面から成ることが判明した。従って、この粒子はいちばん長い対角線がc軸に沿った菱面体に近い外形をとっていることがわかった。

また、X線回折や電子顕微鏡観察などから擬似立方体ヘマタイトやピーナツ型ヘマタイトは多結晶であること、またその一次結晶子は約25nm程度の大きさであることがわかった。

### 3. 単分散ヘマタイト粒子の生成機構

こうしてできたヘマタイトは、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ゲル→ $\beta\text{-FeOOH}$ → $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と相転移を繰り返して生成したことがX線回折からわかった。IRなどの結果から、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  から $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$  から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  への相転移は何れも旧固相の溶解による新固相の生成という溶液相を介した反応であることが示された。 $\beta\text{-FeOOH}$  から溶け出した溶質が析出するのは、きわめて高粘度の $\beta\text{-FeOOH}$  のゲル状の集合体中であり、またこのゲルネットワークがヘマタイト粒子の自由な運動を抑制して粒子間の合一を防止している。一方、ピーナッツ型ヘマタイトは上記2段階の相転移は共通であるものの、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  核および成長中の粒子への硫酸根等のアニオンの吸着により、ヘマタイトの六方晶のc軸方向への成長促進とこれと垂直な方向への成長抑制の結果生じたものであろう。つまり、成長速度の差により回転楕円体粒子となり、この回転楕円体の先端にブランチに生えている針状結晶がc軸方向のみでなく、幅方向にも成長しうる余地があるため、お互いに押し合いになり、結局両端近くで丁度花が開くように針状結晶が曲げられて成長が放射状となってピーナッツのような形態をとったものと推定している。

### 4. その他のコロイド

塩化アルミニウム水溶液に水酸化ナトリウムを作用させて得た濃厚な水酸化アルミニウムのゲルをオートクレーブに密栓し、加熱熟成することによりベーマイト( $\gamma\text{-AlOOH}$ )のコロイドが生成することを見出した。

## B. 金属超微粒子触媒の新合成法とその生成機構

高機能性素材の一つとして知られる触媒は、多くが金属酸化物担体上に固定化された金属超微粒子であり、そのサイズは数nm～数十nmの広い分布を持っているが、化学反応が触媒金属の表面でのみ起こることを考えると、できうる限り小さなサイズにして金属を浪費しないようにする必要があるし、サイズ分布の広い触媒は触媒製造の際の再現性に乏しいのでできうる限り分布を狭くする必要もある。また、この種の触媒担体は一般に表面積を大きくする目的で細孔が発達しており、生成物が細孔を通るうちにもう一度金属超微粒子に触れて他の生成物に変わり、選択性が低下する。本研究は大きな表面積を有しながらも細孔構造を持たない(金属酸化物担体を極微粒化することで可能である)新しい金属触媒を設計し、且つサイズ分布のきわめて狭い金属超微粒子触媒の新合成法の開発とその生成機構を解明することを目的としている。

### 1. 単分散ヘマタイト粒子表面のNi金属修飾とその触媒活性

非水溶媒中に分散させたヘマタイト微粒子表面に選択的にNi金属を析出させる表面修飾を行い、新しいNi/ヘマタイト触媒の開発研究を行った。Ni金属の析出はNi試薬の溶液に還元性試薬の水素化ホウ素ナトリウム溶液を作用させる方法を用いた。単分散ヘマタイト粒子上に析出したNi金属超微粒子はアモルファスであり、5nm程度のサイズであった。この触媒のオクテン水素化反応活性が非常に高く、表面に凹凸のあるヘマタイト微粒子表面上にNi金属超微粒子を固定することで化学反応中Ni金属超微粒子の凝集を防止できることがわかった。一方、担体のヘマタイト表面が平滑であると反応中凝結し、大きな結晶性微粒子を形成して触媒活性が失われることがわかった。また、この方法とは別にコロイド粒子の凝集を利用したヘマタイト微粒子の表面修飾法の開発研究も行なっている。

研究所改組に伴う柔軟な研究体制の発足を受け、他の研究グループとの共同研究にも積極的に取り組んでおり、例えばコロイドの分散・凝集挙動に関する基礎研究、コロイド溶液の微視的構造の解明、形態制御された微粒子の高性能電子顕微鏡観察、高炉排出ガスからのメタノール合成触媒の開発などを実施した。