

# 液相還元法による金属超微粒子の合成とその触媒性

村松 淳司\* 坂田 和夫\* 佐々木 弘\* 臼井 進之助\*

Synthesis of Metallic Ultrafine Particles by the Chemical Reduction Method in the Liquid-Phase and their Catalytic Properties. By Atsushi MURAMATSU, Kazuo SAKATA, Hiroshi SASAKI and Sinnosuke USUI.

Metallic Ni ultrafine particles were prepared by the chemical reduction in a liquid-phase using  $\text{LiAlH}_4$  or  $\text{NaBH}_4$ . The average particle size of these particles was below 100 nm, which was also suggested by the observations using Transmission Electron Microscope. X-ray diffraction analysis of Ni ultrafine particles resulted in the formation of amorphous Ni metal. Ni ultrafine particles prepared with  $\text{LiAlH}_4$  were found highly active for benzene hydrogenation to cyclohexane. It is also noted that the catalytic activity of amorphous metallic Co ultrafine particles obtained for the benzene hydrogenation exceeded that of Ni particles.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles were converted into metallic Fe ultrafine particles with  $\text{LiAlH}_4$  in nonaqueous media, having no catalytic activity for the hydrogenation reaction.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ultrafine particles were also obtained by the present method. (Received June 14, 1990)

**Keywords** : synthesis, ultrafine particles, amorphous nickel, iron alloy, chemical reduction, liquid-phase, catalyst, octene hydrogenation, benzene hydrogenation.

## 1. 緒 言

超微粒子は、バルクとは異なる性質を持つことから新しい機能性材料として、多くの分野で応用が期待されている<sup>1)</sup>。化学的製法のひとつである液相還元法により製造した超微粒子は、安価で、取扱いが容易であり、また、実験室規模できわめて容易に合成できるので、実用化技術としての可能性があり、*in-situ* 応用技術など種々の分野への超微粒子応用研究が期待されている。例えば、液相化学反応用触媒として利用する場合には、液相中で合成した超微粒子をそのまま反応器内に移して化学工業プラントを操業することが可能であり、種々の基板上への超微粒子コーティングも超微粒子の表面不活性化処理を施すことなく操作できる。しかしながら、超微粒子製造プロセスの開発研究が物理的手法を多く取り入れたため気相中合成に偏っており、還元剤を用いた液相還元により超微粒子を作る報告はきわめて少ない。van Wonerghem らは Fe, Co 金属塩水溶液系で金属水素化物  $\text{KBH}_4$  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<sup>2)</sup>、Carturan らは、還元剤に K-B 液体合金（カリウム-ボロンの液状の合金）を用いてニッケル超微粒子を合成したこと<sup>3)</sup>をそれぞれ報告したが、合成条件の詳しい系統的な検討はいっさいなされていない。

金属超微粒子の触媒作用に関しては、ガス中蒸発法による金属超微粒子は市販供給されていることもあり若干の報告がある<sup>1)</sup>。金属コロイドの触媒作用に注目した研究も行なわれており、液相還元法により調製した微粒子の触媒作用については、Brown and Schlesinger<sup>4,5)</sup> が 8 族遷移金属塩と水素化ほう素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) を反応させて金属ボライドを合成して以来、 $\text{NaBH}_4$

を用いて調製した微粒子の触媒反応に関する研究がなされた<sup>6)</sup>。一方、水素化アルミニウムリチウム ( $\text{LiAlH}_4$ ) により生成した微粒子の触媒作用に関する報告は非常に少なく、Ashby ら<sup>7,8)</sup> と武上ら<sup>9)</sup> が各種金属塩から調製した微粒子をオレフィンの水素化反応触媒として検討し報告したのみであり、超微粒子領域の研究はまったくなされていない。

以上のような観点から、本研究では溶媒の種類や還元剤の還元能力の差異、温度などの合成反応条件などについて詳しく検討し、液相還元法による金属超微粒子の性質や生成のメカニズムを明らかにすることを目的のひとつとした。さらに、金属超微粒子を用いてオレフィン等の水素化反応を行い、その触媒材料としての可能性を探ることにした。

## 2. 実験方法

金属塩試薬としては、ニッケルアセチルアセトネート ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{AA})_2$  と略す)、コバルトアセチルアセトネート ( $\text{Co}(\text{AA})_2$ )、鉄アセチルアセトネート ( $\text{Fe}(\text{AA})_3$ ) を使用した。また、Fe の出発物質として  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (合成ヘマタイト) も用い、あらかじめめもの乳鉢で十分粉碎した。溶媒には、2-プロパノールあるいはテトラヒドロフラン ( $\text{THF}$ ,  $[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}]$ ) を使用した。2-プロパノールは合成ゼオライト (Na-A 型) に

二昼夜浸すことによって脱水処理を施した<sup>10)</sup>。

THF は市販の特級試薬をそのまま使用した。還元剤には水素化ほう素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) および Aldrich 製の水素化アルミニウムリチウム ( $\text{LiAlH}_4$ )  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  溶液 (THF 溶媒) を使用した。

超微粒子合成装置を Fig. 1 に示した。装置は容量  $100 \text{ ml}$  の四つ口丸底フラスコに、フラスコの底まで通じるガス導入管、還流冷却器 (グラハム式)、温度計、および Serum cap を取り付けただのものになっている。温度はマントルヒーターで調節した。攪拌操作は、あらかじめ長さ  $30 \text{ mm}$  のテフロン製攪拌子をフラスコに入れておき、マグネチックスターラーにより行なった。出発金属原料としてヘマタイトを用いた場合、四つ口フラスコに秤量した  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と THF を入れ、攪拌機を用いて攪拌した。また、ガス導入管から四つ口フラスコ中に窒素ガスを 1 時間以上吹き込み、溶媒中の酸素を十分に追い出した。 $\text{N}_2$  ガスはガスボンベから供給され、ガス流量についてはフローバルブで調整した。窒素雰囲気下で温度を溶媒の沸点に調整した後、還元剤を滴下した。水素化ほう素ナトリウムの場合はフラスコに取り付けた分液漏斗を通して行い、水素化アルミニウムリチウムの場合は注射器 ( $20 \text{ cm}^3$ , あるいは  $50 \text{ cm}^3$ ) を用い Serum cap (ゴム製) を通してフラスコ内に注入した。この Serum cap を用いることによりフラスコ内に酸素が混入しないように操作することができる。得られた超微粒子に窒素中高温

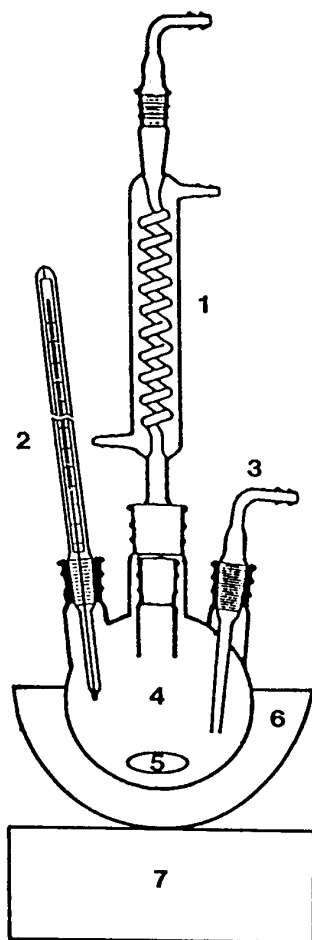


Fig. 1 Apparatus for the synthesis of ultrafine particles by using chemical reduction. 1. Graham type condenser; 2. thermometer; 3. gas inlet; 4. flask with 4-necks; 5. stirring bar; 6. heating mantle; 7. magnetic stirrer.

処理を施したが、この処理条件として、予備実験による非晶質粒子の結晶化に最も有効であった以下の条件を採用した。すなわち、円筒型電気炉の中に通したパイレックス製ガラス管を用い、窒素流量が $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol h}^{-1}$ になるように調節した後、昇温させ、 $400^\circ\text{C}$ で2時間処理した。

合成した金属超微粒子懸濁液を合成に使用した溶媒で任意の濃度に希釈し30分間超音波処理をした後、測定用ガラスセルに入れ、Brookhaven Instruments 製 BI-90 型サブミクロンアナライザー（レーザー光の動的散乱法）で粒度分布を測定し、そのメディアン径を粒径とした。電子顕微鏡観察は日立製作所製 H-300 型透過型電子顕微鏡で、粉末X線回折（以下、XRD と略す）は理学電機製 D90 形 X 線回折装置（対陰極 Cu）をそれぞれ使用した。表面積測定には、Perkin-Elmer 製 212D 型 SORPT METER を使用した。

合成した金属超微粒子の表面反応特性を調べ、触媒材料への応用の可能性を探るために、Fig. 2 のような有機化学反応装置を用いて、1-オクテン、シクロヘキセンまたはベンゼンの水素化反応を行なった。触媒である金属超微粒子が空気に触れて失活するのを防ぐため、窒素雰囲気下で合成した金属超微粒子を懸濁させたまま、ひき続き1-オクテンまたはベンゼンの水素化反応を行なうことにした（通気懸濁攪拌槽式反応器）。還元剤溶液を滴下して金属超微粒子を合成した後、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が完了したと考えられる30分以上の経過後、反応物である1-オクテンまたはベンゼン  $5 \text{ cm}^3$  を注射器を用いて Serum cap から注入した。実験条件は同様な反応装置で行っている Phillips and Emmett の報告<sup>11)</sup> に従い、水素ガス（市販の高純度水素ガス（99.99%））流速を $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol h}^{-1}$  とし、反応温度は超微粒子合成温度と同じにした。

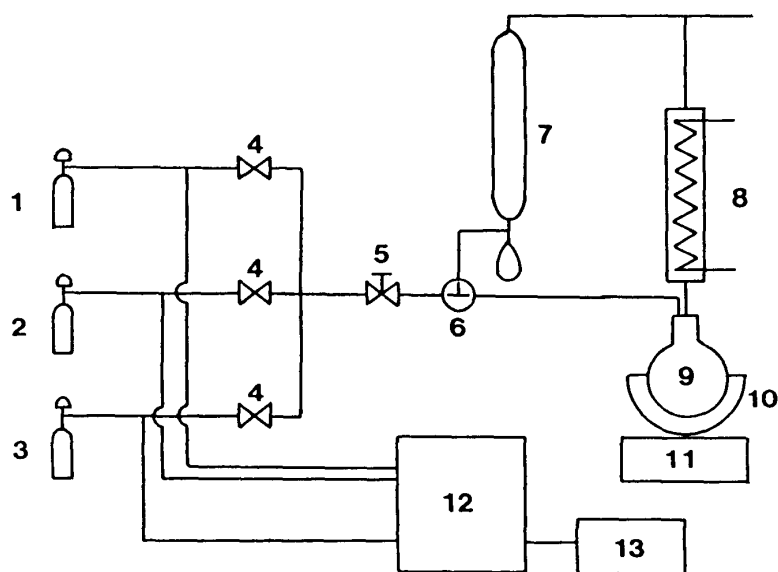


Fig. 2 Schematic flow sheet of the chemical reaction system testing the catalytic activity for hydrogenation of 1-octene, cyclohexene, and benzene.

1.  $\text{H}_2$  cylinder; 2.  $\text{N}_2$  cylinder; 3. air cylinder; 4. stop-cocks; 5. flow valve; 6. 3-way ball valve; 7. soap film flowmeter; 8. Graham type condenser; 9. reactor; 10. heating mantle; 11. magnetic stirrer; 12. gas chromatograph; 13. chromatogram processor.

### 3 超微粒子の合成

#### 3.1 Ni 金属超微粒子の調製

予備実験から、水溶媒系での微粒子調製においては還元剤  $\text{NaBH}_4$  が水と反応して分解することにより還元能力が低下すること、そして調製した黒色コロイド溶液は空气中徐々に酸化して灰色に変化し、分散状態も悪くなることがわかったので、水のかわりに、 $\text{NaBH}_4$  に対して安定な溶媒である2-プロパノールを溶媒として用い、窒素雰囲気下超微粒子を調製することを試みた。

$1.0 \times 10^{-2} \text{ mol Ni(AA)}_2$  溶液  $40 \text{ cm}^3$  に  $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol NaBH}_4$  溶液  $40 \text{ cm}^3$  を加えたところ、はじめ緑色を呈していた  $\text{Ni(AA)}_2$  溶液は、多量の水素ガスを発生しながら、 $\text{NaBH}_4$  溶液にふれた部分から

徐々に黒くなり、数秒で黒色のコロイド溶液が生成した。調製した黒色コロイド溶液は、6ヶ月以上安定分散することが確認され、コロイドの安定性はきわめてよかった。この黒色コロイド溶液に含まれる超微粒子の平均粒子径は70 nm であり、TEM 観察結果もこれを支持した。Fig. 3 はこの黒色コロイド溶液から得た粉末試料についての XRD 測定結果である。(b) は超微粒子合成後蒸留させて得た試料のスペクトルであるが、金属 Ni(fcc) の(111)面に帰属するきわめてブロードな回折ピークが観察されたのみであった。(b) の粉末試料を窒素中高温処理を施し、XRD 測定を行なった結果、(a) に見られるようにシャープな金属 Ni (fcc) およびニッケルボライド( $\text{Ni}_4\text{B}_3$ )に帰属するピークが観察された。この(b)

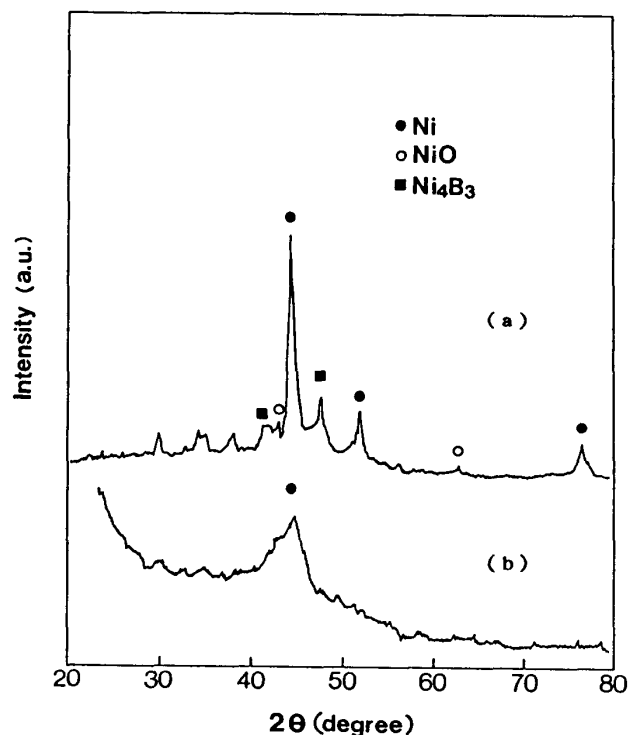


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of treated (a) and untreated (b) Ni ultrafine particles by the chemical reduction with  $\text{NaBH}_4$  in 2-propanol.

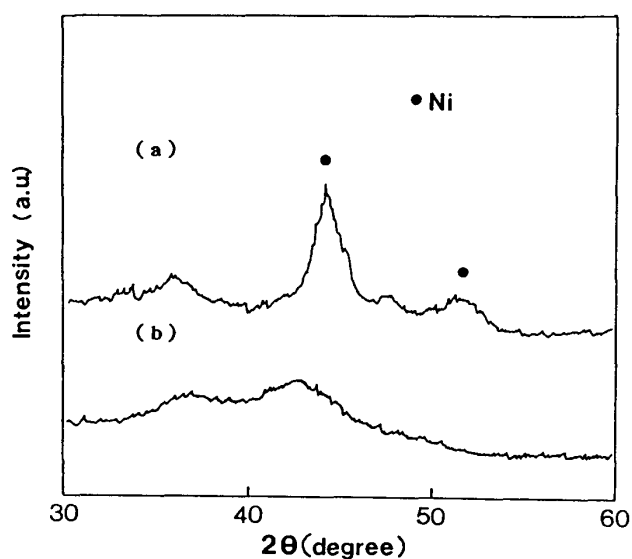


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of treated (a) and untreated (b) Ni ultrafine particles by the chemical reduction with  $\text{LiAlH}_4$  in tetrahydrofuran.

(a) それぞれの試料の BET 比表面積は  $2.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $5.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であり、高温処理により粒子径は大きくなっていないと推測される。従って、回折ピークがシャープになった理由は粒子径増大によるものではなく、高温処理により試料が結晶化したことによるものと考えられる。これにより、 $\text{NaBH}_4$  を用いた液相還元により合成した黒色コロイドは、Ni 金属およびニッケルボライドのアモルファス状金属超微粒子であると考えられる。Hofer ら<sup>12)</sup> や Flechon ら<sup>13)</sup> も、Ni 塩に  $\text{NaBH}_4$  を作用させて得た微粒子はアモルファス状態であるが、 $250^\circ\text{C}$  以上で熱処理をすると結晶化することを報告している。

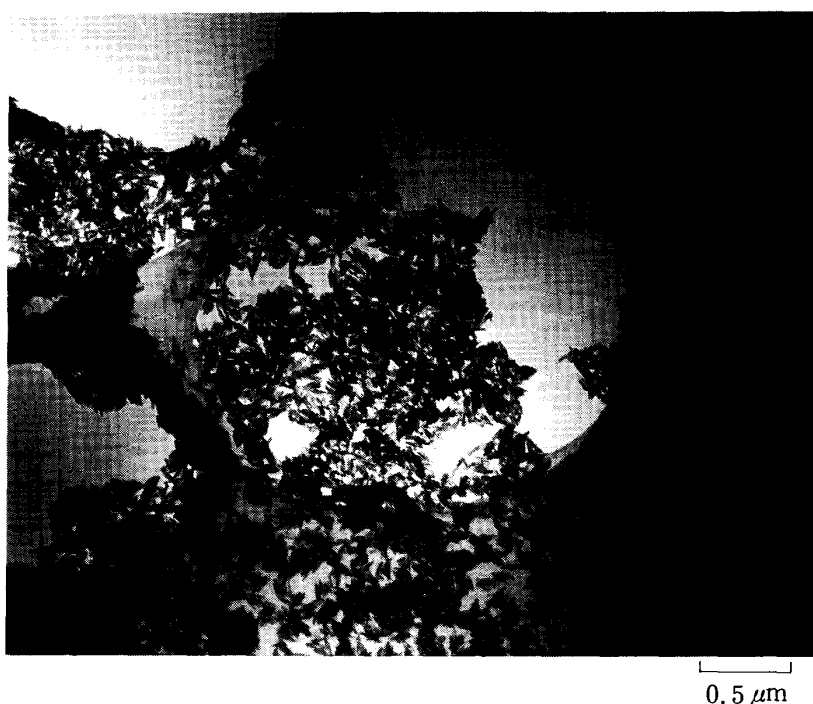
次に  $\text{NaBH}_4$  より強い水素化能をもつ  $\text{LiAlH}_4$  を還元剤として用いた。ところが、 $\text{LiAlH}_4$  はその強い還元能のために水やアルコールから酸素を引き抜く反応が生じるので、溶媒には  $\text{LiAlH}_4$  に対して安定な溶媒の一つである THF を用いることにした<sup>14)</sup>。生成した金属コロイド溶液は、6ヶ月以上黒色コロイド溶液の状態で安定分散した。2-プロパノールを溶媒としたときと同様に、THF 溶媒においても水溶媒よりはるかにコロイドの分散性はよくなることがわかった。2-プロパノールや THF のような有機溶媒中で長時間安定分散することはきわめて興味深い現象であるが、分散安定化する原因については現在検討中である。

THF 溶媒中で  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol Ni (AA)}_2$  溶液  $70 \text{ cm}^3$  に  $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiAlH}_4$  溶液  $10 \text{ cm}^3$  を加えて合成した超微粒子の平均粒子径は  $50 \text{ nm}$  であり,  $\text{LiAlH}_4$  を用いると  $\text{NaBH}_4$  を用いた場合よりも粒径が小さくなることがわかった. Fig. 4(b) はこの超微粒子の XRD 測定結果で, きわめてブロードなピークが観察されたが, この回折図形からは物質の同定は困難であった. (a) は (b) の試料を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. 一方 BET 比表面積は, 未処理の試料で  $1.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , 処理後の試料で  $3.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  となり, 上と同じ考察から合成された 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.

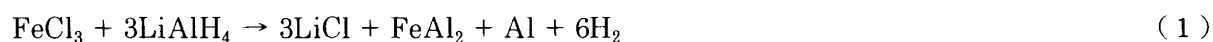
また, 同様な液相還元法によりアモルファス金属 Co 超微粒子の合成も可能であることがわかった.

### 3.2 Fe 金属超微粒子の調製

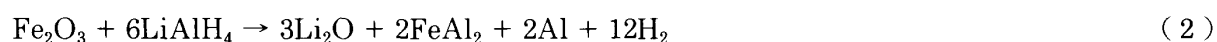
$\text{LiAlH}_4$  を用いた液相還元により,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  から鉄超微粒子を調製することを試みた. Photo. 1 の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の TEM 写真を見ると, 長径約  $0.1 \mu\text{m}$  短径約  $0.05 \mu\text{m}$  のスピンドルタイプであることが観察された. Photo. 2 には,  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol } \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  懸濁液  $40 \text{ cm}^3$  に  $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiAlH}_4$  溶液  $40 \text{ cm}^3$  を加えた条件で調製した黒褐色懸濁液中の鉄超微粒子の TEM 写真を, Fig. 5(b) には XRD 測定した結果を, (a) には使用した  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の XRD スペクトルを示した. Fig. 5 (b) を見ると,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  や  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に帰属する回折ピークは見られず, 金属状態の Fe の存在を示す  $\text{FeAl}_2$  や金属 Al の回折ピークが観察された. Schaeffer ら<sup>15)</sup> はジエチルエーテル溶媒中で  $\text{FeCl}_3$  と  $\text{LiAlH}_4$  を反応させた系について反応式(1)を提案しているが,



**Photo. 1** Transmission electron microscopic observation of precursor  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ultrafine particles.



これにより本実験系では,



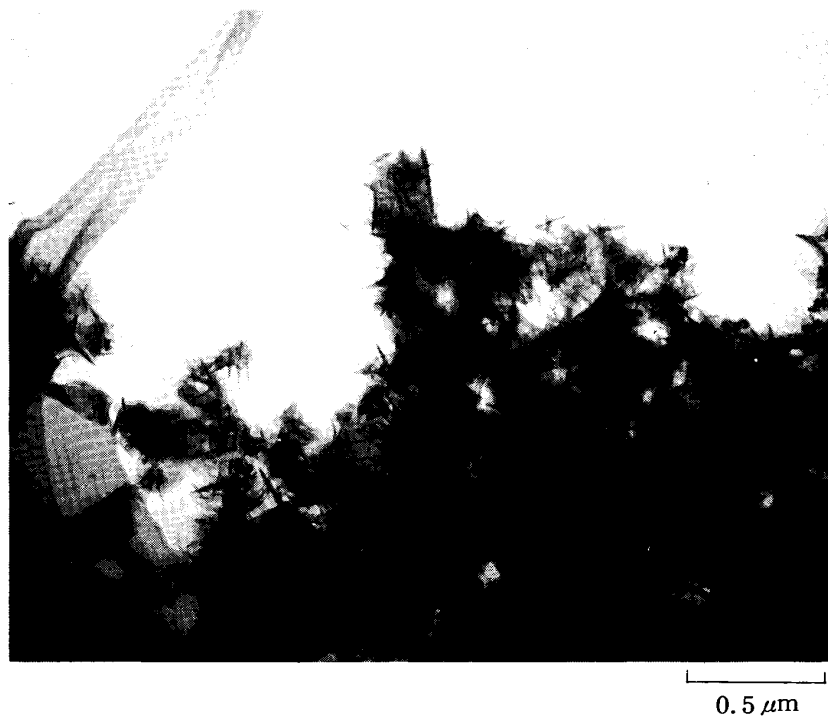


Photo. 2 Transmission electron microscopic observation of metallic Fe ultrafine particles synthesized from  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles with LiAlH<sub>4</sub> in tetrahydrofuran.

なる反応式で FeAl 合金が生成したものと考えられる。

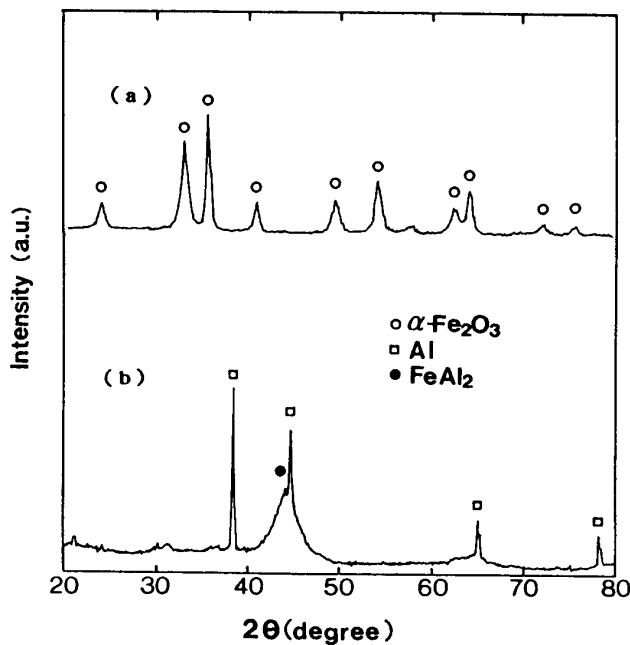


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) and (b) Fe ultrafine particles synthesized from  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles with LiAlH<sub>4</sub> in tetrahydrofuran.

次に出発物質として鉄アセチルアセトネート (Fe(AA)<sub>3</sub>)を用いた。Photo.3 には、 $1.0 \times 10^{-2}$  mol Fe(AA)<sub>3</sub> 溶液 40 cm<sup>3</sup> に  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  LiAlH<sub>4</sub> 溶液 40 cm<sup>3</sup> を作用させた条件で調製した鉄超微粒子の TEM 写真を示したが、針状の粒子からなる凝集体が観察された。Fig. 6 (b) の XRD スペクトルを見ると、回折ピークは全く観察されなかったので、(b) の試料に結晶化処理を施したところ、(a) に示すように  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に帰属する回折ピークは得られた。しかしながら、金属状態の Fe の存在を示唆するような回折ピークは観察されず、LiAlH<sub>4</sub> の還元力では、Fe(AA)<sub>3</sub> から金属 Fe を生成させることは難しいことがわかった。通常、酸化物である Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりも、Fe(AA)<sub>3</sub> を THF に溶かして得られる Fe<sup>3+</sup> イオン経由の方が還元されやすいと推測できるが、本実験では、逆の結果となり、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の方が還元され易い結果となったが、その生成機構については明かでない。



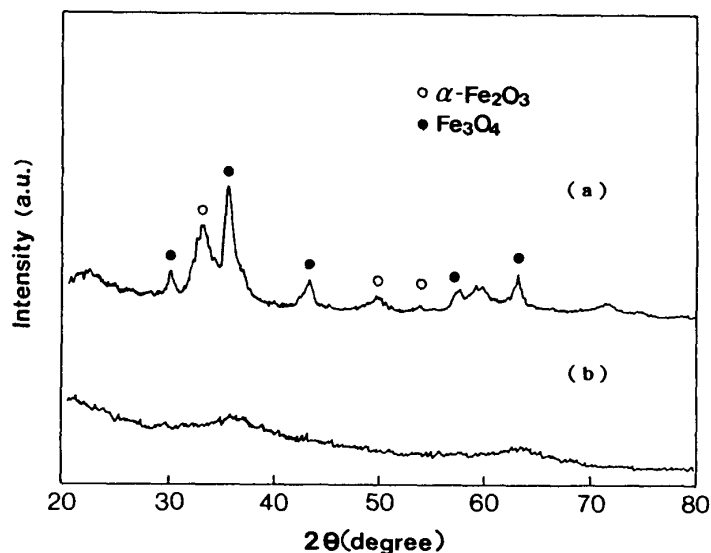
**Photo. 3** Transmission electron microscopic observation of metallic Fe ultrafine particles synthesized from  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$  with  $\text{LiAlH}_4$  in tetrahydrofuran.

#### 4. 超微粒子の触媒材料への応用

##### 4.1 $\text{NaBH}_4$ 還元法 Ni 超微粒子による水素化反応活性

2-プロパノール中窒素雰囲気下で調製した Ni 金属超微粒子を 1-オクテン水素化反応用触媒として用い、その水素化活性を調べた。Fig. 7 には、触媒に 2-プロパノール中で  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  Ni (AA)<sub>2</sub> 溶液 40 cm<sup>3</sup> に  $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaBH}_4$  溶液 40 cm<sup>3</sup> を作用させて調製した Ni 金属超微粒子を用いて、1-オクテンの水素化反応を行なった際、生成したオクタンの収率を反応時間に対して示した。液相還元法で調製した Ni 金属超微粒子は、1-オクテン水素化反応に対し活性があり、反応

開始後 2 時間でほぼ 1-オクテンの水素化反応が完了することがわかった。Ni 金属あるいは Ni ボライドにはオレフィンの水素化活性があると報告されており<sup>6)</sup>、本 Ni 金属超微粒子において確かに金属 Ni か Ni ボライドが存在していることが反応結果からも示唆される。Fig. 7 の生成物曲線を観察すると収率 40% 付近まではほぼ直線的に伸びており、金属超微粒子触媒の活性点の性質はほとんど変化していないことがうかがえる。収率 40% 以降、立ち上がるような傾向にある



**Fig. 6** X-ray diffraction patterns of treated (a) and untreated (b) Fe ultrafine particles synthesized from  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$  by the chemical reduction with  $\text{LiAlH}_4$  in tetrahydrofuran.

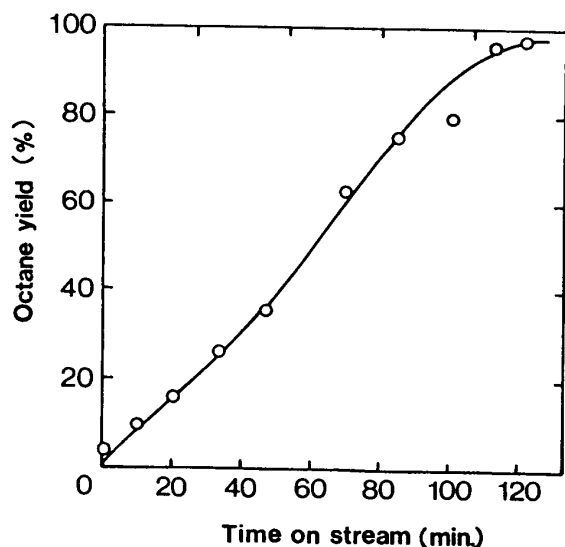


Fig. 7 Change in the 1-octene hydrogenation activity to octane over Ni ultrafine particles prepared with  $\text{NaBH}_4$  in 2-propanol.

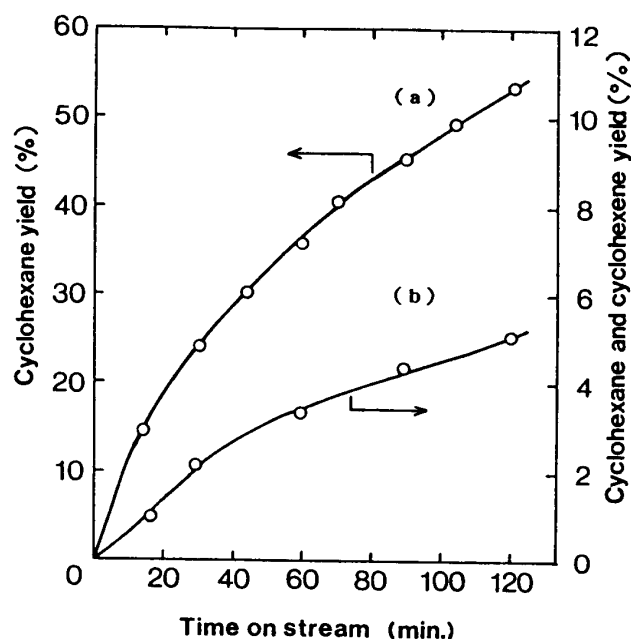


Fig. 8 Change in hydrogenation activities both of cyclohexene (a) and benzene (b) over Ni ultrafine particles prepared with  $\text{NaBH}_4$ .

いる。Fig. 8 (b) のベンゼンの水素化反応によるシクロヘキセン+シクロヘキサンの合計収率の経時変化を観察すると、反応開始後20分の曲線の傾きは大きく初期活性が高いことがわかるが、60分後には傾きは小さくなる。これは、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などの理由が考えられる。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)は1-オクテンの水素化反応曲線 (Fig. 7) に似ており、触媒表面上の活性点の性質はほとんど変化していないようである。したがって、1-オクテンの水素化や(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。そこで、

が、原因はわからない。収率80%以上で急速に生成速度が減少するのは1-オクテンの大部分が消費されてしまったことによる1-オクテンの供給律速によるものと考えられる。

つづいて、シクロヘキセンあるいはベンゼンの水素化反応について、Ni 金属超微粒子の触媒活性を調べた。Fig. 8 (a) には、シクロヘキセンの水素化反応において生成するシクロヘキサン収率(%)の経時変化を示したが、反応時間の経過に伴い収率は単調に増加し、2時間で53%の収率が得られた。Fig. 8 (b) には、(a)と同条件で調製したNi 金属超微粒子を用いてベンゼンの水素化反応を行ない、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示した。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、2時間で5%の収率が得

られ、反応開始直後から終始98%の選択率でシクロヘキセンを生成した。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。ベンゼンの水素化反応では、 $\text{H}_2$  2分子付加によるシクロヘキセン生成で終結するよりはたいていの場合最終生成物であるシクロヘキサンまで進行してしまう。この場合後者の反応速度は極めて速く触媒表面上で生成したシクロヘキセンは脱離することなく直ちに水素化を受けてシクロヘキサンを生成する<sup>16)</sup>。したがって、本研究の反応結果はきわめて特異な例であると言える。ところで、さらに $\text{H}_2$  1分子による水素化を受ける反応であるシクロヘキセンの水素化で53%の転化率を示したことは、ベンゼンの水素化反応活性点とシクロヘキセン水素化活性点が異なる可能性があることを示唆して



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ずに反応を行なった。その結果、非常に興味深いことに水素を添加しなくても、Fig. 8 (b) と全く同じ収率曲線を描いた。Ni (AA)<sub>2</sub> を加えないで NaBH<sub>4</sub> 単独でベンゼンの水素化反応を行なった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し、溶媒の2-プロパノールの脱水素反応による H<sub>2</sub> 発生の可能性も副生物であるアセトンの生成が観察されないことから否定された。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考えるのが合理的であり、その場合、本 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。Okamoto らは NaBH<sub>4</sub> による還元反応から生成する粒子中に H が取り込まれると報告している<sup>17)</sup>。しかしながら、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、合成化学的にもきわめて注目に値する。

#### 4.2 LiAlH<sub>4</sub> 還元法超微粒子の水素化反応活性

本項では、還元剤に LiAlH<sub>4</sub> を用いて合成した金属超微粒子をベンゼンの水素化反应用触媒として適用し、その水素化活性について調べた。

##### 4.2.1. Ni 金属超微粒子

Fig. 9 (a) には、 $1.0 \times 10^{-2}$  mol Ni (AA)<sub>2</sub> 溶液 60 cm<sup>3</sup> に  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  LiAlH<sub>4</sub> 溶液 20 cm<sup>3</sup> を作らせて合成した Ni 金属超微粒子（平均粒径 80 nm, 比表面積  $3.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ）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の収率の経時変化を示した。反応時間の経過に伴い収率は単調に増加し 2 時間で 1.1 % の収率が得られた。これは、 $0.16 \mu \text{ mol g-Ni}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  の反応速度であり、Phillips and Emmett が報告している値、 $0.084 \mu \text{ mol g-Ni}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ <sup>11)</sup> にくらべ 2 倍程度優れている。彼らの実験条件は H<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>=7:1 とシクロヘキサン生成に有利な条件である。Fig. 9 の生成物曲線を観察すると時間の経過とともにほぼ直線的に伸びており反応速度が変化していないことから、金属超微粒子触媒の活性点の性質は本実験時間内ではほとんど変化していないことがうかがえる。

##### 4.2.2 Co, Fe 金属超微粒子触媒

Co は水素化反应用触媒として知られており、本液相還元法で合成したアモルファス金属 Co 超微粒子を触媒として用いてベンゼンの水素化活性を調べた。Fig. 9 (b) には、Co 金属超微粒子（平均粒径 105 nm, 比表面積  $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ）を用いたベンゼンの水素化反応で生成したシクロヘキサン収率の経時変化を示した。反応生成物は、Ni 系の場合と同様でシクロヘキサンのみであった。時間の経過とともに収率は単調に増加し、収率曲線は直線上にのることから反応中活性点の性質はほとんど変化していないものと考えられる。2 時間後のシクロヘキサン収率は 4.2% となるが、本実験のような温和な反応条件下でこのように高い活性が得られたとの報告は全くない。またこの結果は Co 超微粒子は、Ni 超微粒子とくらべ約 4 倍の触媒活性を有することを意味し、本実験範囲内では Ni よりも Co の方がベンゼンの水素化反応に対し高活性であることがわかった。これは、従来報告されている金属触媒の活性序列、すなわち Ni は Co より高い

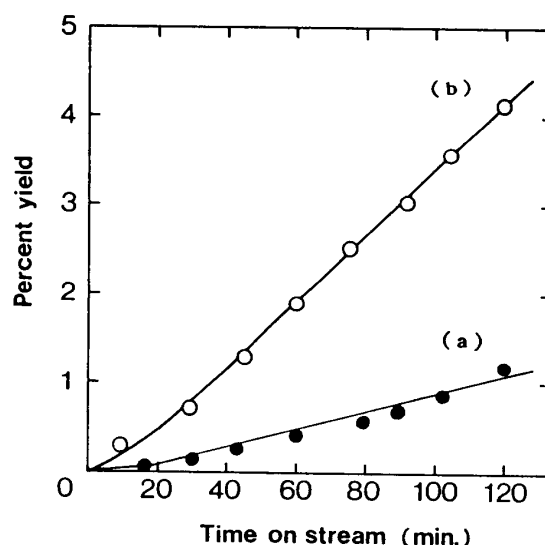


Fig. 9 Change in benzene hydrogenation activities over Ni (a) and Co (b) ultrafine particles prepared with LiAlH<sub>4</sub>.

ベンゼン水素化活性を持つこと<sup>18)</sup>とは逆の結果となった。これによりただちに従来の報告を覆す結果であるとはいいい切れないが、この原因を以下のように考察した。本液相還元法では、生成する超微粒子中に Ni や Co 以外の Al などの元素を多く含み、さらに超微粒子表面には Al の酸化物や未還元金属イオンからの化合物が析出している可能性があり、いわゆる清浄表面とは異なった環境と予想される。したがって、Ni 超微粒子、Co 超微粒子ともに表面がすべて金属状態の Ni や Co である可能性はきわめて少ない。また、本研究で使用した Co, Ni 塩はいずれも 2 価イオンの塩であり、かりに CoO と NiO を出発物質としたとき、Co 金属、Ni 金属結晶まで還元されるとき 25°C での標準生成自由エネルギー変化はそれぞれ、+51.2, +50.6 kcal mol<sup>-1</sup> とほぼ同じ値である。したがって、両者の還元性にはほとんど違いがみられず、還元の進行度によって触媒活性に 4 倍もの差異が現われたとは考えられない。

一般に、8 族に属する金属 (Ni, Co, Pt, Pd など) は、ベンゼンの水素化反応に対し高い活性を示すことが知られているが、Fe は例外で、ベンゼンの水素化活性は著しく低い。しかしながら、Pt や Rh と比べて格段に安価であることや、シクロヘキサンより利用価値が高いシクロヘキセンのみを選択的に生成させることができれば、ベンゼンの水素化反応の実用触媒として有望であると考えられる。そこで、Fe 金属超微粒子をベンゼン水素化反应用触媒として用い、その水素化活性について調べた。金属 Fe の状態をとることが確認された  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から調製した Fe 金属超微粒子を用いてベンゼンの水素化反応を行なったところ、活性は全く見られなかった。したがって、液相還元法により  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から調製した Fe 金属超微粒子は、温度 67°C、1 気圧の温和な反応条件では、ベンゼンの水素化活性を得ることは難しいことがわかった。

本研究の一部は平成元年度科学研究費補助金(奨励研究(A)01750747)によった。記して謝意を表する。

## 文 献

- 1) 日本化学会編：超微粒子—化学と応用，化学総説 No.48, (1984), 103, 学会出版センター。
- 2) van Wonterghem, J.; Morup, S.; Koch, C.J.W.; Charles, S.W.; Wells, S.: *Nature*, **322** (1986), 623.
- 3) Carturan, G.; Cocco, G.; Enzo, S.; Ganzerla, R.; Lenarda, M.: *Materials Lett.*, **7**, No.1, 2 (1988), 47.
- 4) Schlesinger, H.I.; Brown, H.C.: US Patent, 2461661, (1949).
- 5) Brown, H.C.; Schlesinger, H.I.; Finholt, A.E.; Gilbreath, J.R.; Hoekstra, H.R.; Hyde, E.K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75** (1953), 215.
- 6) Wade, R.C.; Holah, D.G.; Hughes, A.N.; Hui, B.C.: *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **14** (1976), 211.
- 7) Ashby, E.C.; Lin, J.J.: *J. Org. Chem.*, **43** (1977), 2567.
- 8) Ashby, E.C.; Lin, J.J.: *Tetrahedron Lett.*, **51** (1977), 4481.
- 9) 武上善信, 上野 徹: *工業化学雑誌*, **67** (1964), 246.
- 10) Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K.: *Technique of Chemistry*, Vol. II, Organic Solvents, (1986), 878, John Wiley & Sons, New York.
- 11) Phillips, M.J.; Emmett, P.H.: *J. Catal.*, **101** (1986), 268.
- 12) Hofer, L.J.E.; Schultz, J.E.; Panson, R.D.; Anderson, R.B.: *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 1783.
- 13) Flechon, J.; Kuhnast, F.-A.: *Academic Sci., Ser. 3*, **274** (1972), 707.
- 14) House, H.O.: *Modern Synthetic Reactions*, (1972), 45, W.A. Benjamin, Inc., Menlo Park, California.
- 15) Shaeffer, G.W.; Roscoe, J.S.; Stewart, A.C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **78** (1956), 729.
- 16) Chou, P.; Vannice, M.A.: *J. Catal.*, **107** (1987), 140.
- 17) Okamoto, Y.; Nitta, Y.; Imanaka, T.; Teranishi, S.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75** (1979), 2027.
- 18) Greenfield, H.: *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **214** (1973), 233.