

微 粒 子 ・ 超 微 粒 子

岩 澤 康 裕

東京大学理学部化学教室 〒113 文京区本郷 7-3-1

(1989 年 9 月 1 日 受理)

Fine Particles, Ultrafine Particles

Yasuhiro IWASAWA

Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received September 1, 1989)

微粒子・超微粒子の応用は、触媒、磁性材料、電子材料、光学材料、焼結材料、医薬品、塗料、顔料など、驚くほど広い。これらの分野における時代の要請は、材料の超微粒子化と高品質化にあるともいえる。本稿では、最近の微粒子・超微粒子の作製技術の進歩、解析の手法、超微粒子の形状と変化、および特質と電子状態、そして代表的化学機能である触媒作用について概説した。

1. 序

粒子が小さくなり構成原子数が小さくなると、バンド構造ができにくくなり、電子のエネルギー単位が離散的になり、その結果、フェルミ単位のところギャップを生じ、自由電子生成に有限のエネルギーが必要とされる(久保効果)¹⁾。これは低温ほど、また粒子が小さいほど顕著である。この現象は丁度分子における HOMO (最高被占軌道) から LUMO (最低空軌道) への遷移に似て、微粒子が金属バルクと分子との接点的位置にあるともいえる。微粒子といわれる範囲の物質群の中で特に興味深いのは、金属粒子(巨視的バルク結晶)と異なり或いは分子とも異なる性質を示すものであって、つまり露出する表面原子の割合がバルク原子に比べ無視できなくなり(表面効果)、それが構造や物性および機能に大きな影響を持つ場合であり、また一方で分子と異なり金属特性や磁気特性など集合組織体としての性質を依然保持しているような超微粒子群である。

図 1 に粒子サイズに対し、表面原子の割合 (M_s/M) とフェルミ単位での単位間隔 (K) を Ag 粒子の場合にプロットした。研究分野により $0.1 \mu\text{m}$ 或いは $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子を超微粒子と呼んで巨視的大きさのバルクと区別するが、図 1 に見られるように表面原子の割合や単位

の離散から、本稿では $0.1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を超微粒子と呼び、その最近の話題を取り上げる。本稿ではまた、クラスターと分類される物質群も含めて考える。超微粒子とクラスターとの間には明確な区別がつきにくい場合も多く、構造の明確なクラスターが超微粒子や固体表面の局所構造の良いモデルになるからである。例えば、図 2 (a) の $\text{H}_3\text{Ni}_4(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ クラスターの Ni₄ 骨格 (Ni-Ni=0.246 nm) と中性子回折で決められた H 原子配置 (Ni-H=0.169 nm) を示したが²⁾、これは図 2 (b) の LEED で決定された Ni (111) 面上 (Ni-Ni=0.249 nm) の吸着 H 原子の 3 中心サイト (Ni-H=0.184 nm) と同

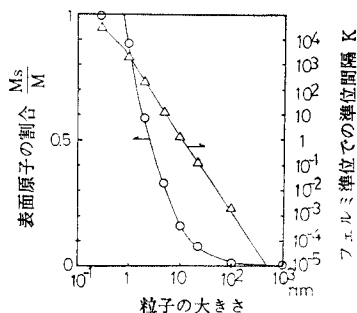


図 1 Ag 粒子の大きさと表面原子の割合およびフェルミ単位間隔との相関。

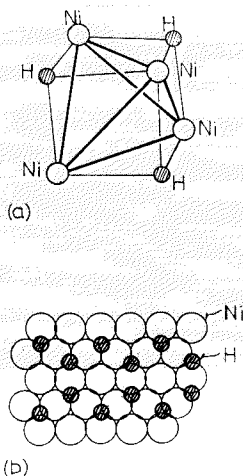


図 2 (a) $\text{H}_3\text{Ni}_4 (\text{C}_6\text{H}_6)_4$ クラスターの H_3Ni_4 骨格構造と (b) $\text{Ni}(111)$ 面上の吸着 H 原子 ($\theta = 0.5$)。

じであるし³⁾、また、クラスター分子でも大きいものは fcc 型の cuboctahedron 構造を計つ $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ (クラスター径 = 1.16 nm) (図 3) などが合成されており⁴⁾、エチレンの水素化反応 ($\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$) に高い触媒活性を示す Pt/SiO_2 超微粒子 (Pt 径 = 0.6 nm) 触媒よりサイズが大きい⁵⁾。

図 4 に微粒子・超微粒子の応用分野と使われている粒子のサイズを示した。微粒子の作製技術の進歩と高度化に伴い、また要請される材料機能の向上、高純度化、さらに省資源指向および新しい物性や機能の創成などにより、時代の動向は材料の超微粒子化の方向に流れている側面がある。例えば、微粒子を流体に分散させ、これをガラスやアルミナ基板に塗り、焼結して電気回路を作る場合、超微粒子化すると焼結温度は著しく低くなり、生成する膜も高品質となるなど、超微粒子化は応用上重要である。また、ビデオテープなどで使用される磁性粒子は、高記録密度化と高 SN 比 (低ノイズ化) の要求から、磁性粒子のサイズは微粒子化の方向にある。超微粒子化によりはじめて機能が見いだされたものに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ セ

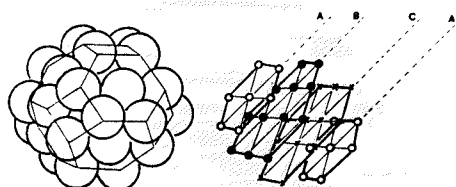


図 3 $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ クラスターの Pt 原子配列; (左) fcc 型の cuboctahedron 構造と (右) その A, B, C 断面での Pt 原子配列。

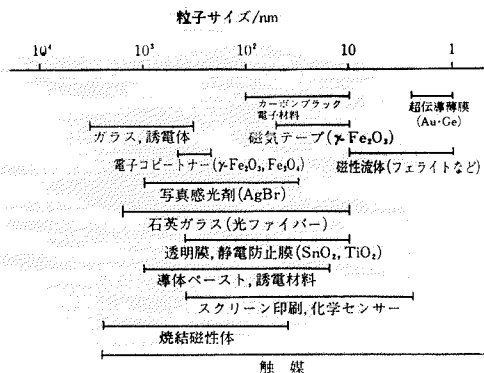


図 4 微粒子の応用分野と粒子サイズ。

ンサーがある。従来、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は全くセンシング機能が無いとされていたが、超微粒子化することによりプロパンなど還元性ガスに対して高感度のセンサーが開発されている⁶⁾。図 4 から分かるように超微粒子の応用は、これまでの触媒、塗料、顔料、磁性材料のみならず、電子材料、光学材料、焼結材料さらに医学、薬学の分野にまで広がっている。

以下に、微粒子・超微粒子の作製技術とキャラクターゼーションの進歩、超微粒子の形態的特徴と電子状態、および触媒作用について概説する。

2. 微粒子・超微粒子の作製

超微粒子の生成法として要求される条件には、1) 粒径が制御できる、2) 表面が清浄である、3) 捕集が容易である、4) 安定である、5) 生産性が高い、などがあげられる⁷⁾。生成方法を大別すると物理的方法と化学的方法とがある。作製法については多くの成書、総説があるので簡単に述べる⁸⁾。

2.1 物理的方法

粉碎法 (breaking-down process) では $1\mu\text{m}$ (10^3nm) 以下の微粒子を効率よく製造することは困難であり、超微粒子作製には主にガス中蒸発法と呼ばれる building-up process が用いられる。building-up process ではまず小さな核を生成させそれを中心に粒子を成長させていく。ガス中蒸発法は不活性ガス中で試料を蒸発させるもので、金属超微粒子の製造に適している。金属の蒸発には抵抗加熱法、プラズマ加熱法、高周波誘導加熱法、レーザービーム加熱法、スパッタリング法などがある。一方、高温のプラズマ中で粉末を蒸発させた後、急冷、凝縮させる方法により、高融点金属、合金、セラミックスなどの超微粒子が製造されている。

2.2 化学的方法

$1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子・微粒子作製には、通常、イオ

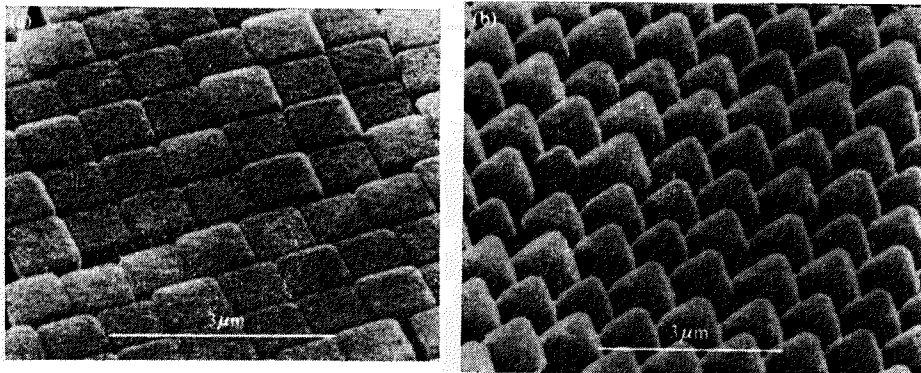


図5 (a) 規則的に配列した AgBr 立方体微粒子 ($1\mu\text{m}$); (b) 規則的に配列した AgBr 八面体微粒子 ($1\mu\text{m}$)。

ンや原子・分子からの核生成と成長 (building-up process) を利用する。生成条件の制御により均一な粒径のみならず粒子の配列を制御することも可能となってきた。

2.2.1 気相法

成分蒸気の化学反応 (気相反応法) によって各種形態の超微粒子が生成する。気相法は、1) 粒径を制御した微粒子の作製が比較的容易であること、2) 液相法では直接合成が困難な窒化物、炭化物、ホウ化物などが作れること、3) 高純度の試料が得やすいこと、など優れた特徴を持っている。加熱には電気炉、化学炎法、プラズマ法、レーザー法がある。

2.2.2 液相法

金属塩溶液から微粒子を沈殿させる方法 (沈殿法) と成分溶液から溶媒を除去する溶媒蒸発法 (噴霧法) に大別される。前者には共沈法、加水分解法、均一沈殿法、

酸化加水分解法および還元法がある。後者の方法には凍結乾燥法、噴霧乾燥法および噴霧熱分解法がある。液相法は、1) 組成の制御が比較的容易であること、2) 多成分系試料が簡単に得られること、などの特徴を持っている。

図5にゼラチン溶液から沈殿させた AgBr 微粒子の電子顕微鏡写真を示す⁹⁾。AgBr は写真乳剤に使用され、形態、サイズ、組成を精度よく制御することが写真の高画質と高感度化には重要である。図5で見られるように、サイズの均一な立方体粒子や八面体粒子が規則正しく配列されている様子が分かる。現在の銀塩感材技術はサイズのそろった (3~4% 以下の偏差値) 立方体、正八面体、平板状などのハロゲン化銀結晶を自由に作製できるまでに至っている¹⁰⁾。

図6(a)には加水分解法によって得られる $0.12\mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト) 微粒子を¹¹⁾、図6(b)には長

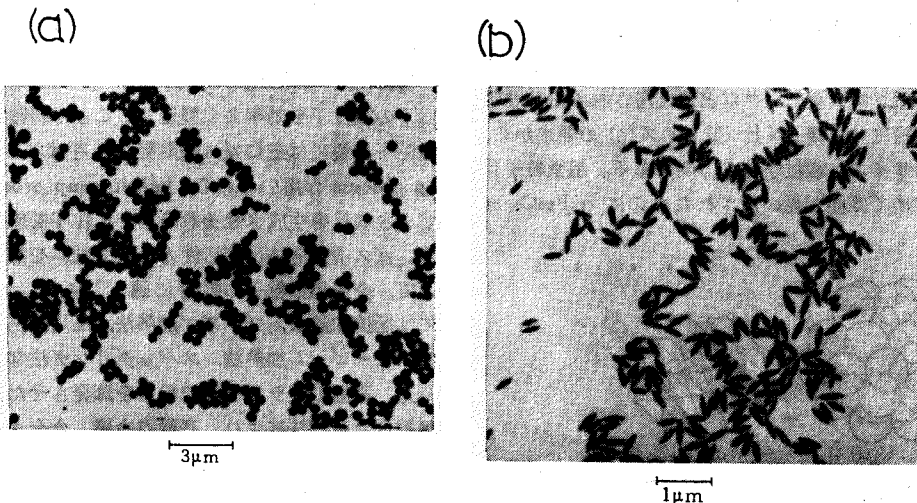


図6 (a) 球状 ($0.12\mu\text{m}$) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; (b) スピンドル型 ($0.55\mu\text{m}$, $0.1\mu\text{m}$) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

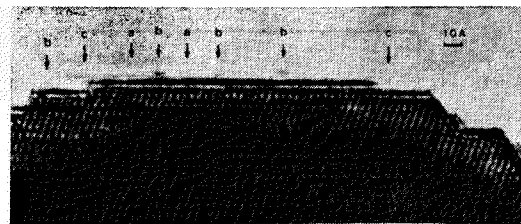


図 7 $\text{Al}_2\text{O}_3(111)$ 面上の Rh クラスターの電子顕微鏡写真; $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ カルボニルクラスターを Al_2O_3 上に固定化し、真空中 423 K で加熱分解後の Rh 超微粒子 (a, b, c は本文中で説明)。

径 $0.55 \mu\text{m}$, 針状比 5.5 のスピンドル型単分散 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を示した¹²⁾。(a)は塩化鉄(Ⅲ)から生成されるもので、(b)はリン酸イオン存在下で 373 K, 2~7 日間熱成させることにより生成される。陰イオンが及ぼす影響の顕著な例である。

2.3 担持法

金属塩、金属カルボニルクラスター、有機金属錯体などを用いて金属成分を SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 などの無機酸化物担体表面に高分散(担持)させる。その後、還元や熱分解して金属微粒子を、酸化して金属酸化物微粒子を、或いは硫化して金属硫化物微粒子などを作製する。担持法には、1) イオン交換法、2) 含浸法、3) 吸着法、4) 固定化法、5) 金属蒸発法、6) 金属アルコキシド法がある^{13,14)}。

図 7 に、 $\text{Al}_2\text{O}_3(111)$ 表面に $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ クラスターを固定化し、真空中、423 K で熱分解して得られる Rh 超微粒子の高分解能電子顕微鏡写真を示す¹⁵⁾。矢印 a は 0.6 nm , b は 1 nm の Rh 粒子である。前者は Rh_6 骨格に相当する大きさである。金属カルボニルクラスターを用いることにより、他の方法に比べかなり小さな金属微粒子を作製することが可能である。Rh 微粒子はテラス面のみならず、c で示されるステップサイトにも存在し、 Al_2O_3 上にランダムに分布している。

3. 微粒子の形状と熱力学的性質

3.1 超微粒子の形状と変化

図 8 に金属超微粒子の 2 つの代表的形状を示した。粒子径 10 nm 程度の fcc 金属微粒子は多くの場合、図 8 (a) の cuboctahedron (14 面体) 構造をとるものといわれる。より小さな結晶では、図 8 (b) の icosahedron (正 20 面体) 構造が安定となる。このように 20 個の正四面体が互いに双晶関係で球形に近く、fcc 金属の場合に最も安定な (111) 面に表面が囲まれている icosahedron (図 8 (b)) が好ましいと提唱されているが¹⁶⁾。実際には icosahedron と cuboctahedron とのエネルギー差は

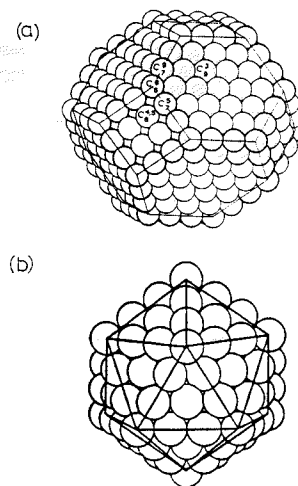


図 8 微粒子の代表的二つの形態。(a) cub-octahedron; (b) icosahedron

それほど小さくなく、またどの位の粒径から前者のエネルギーが小さくなるかも明確ではなく、金属の種類によっても異なるようである¹⁷⁻¹⁹⁾。

表面の原子はバルクの原子と比べ一般に不安定で変化しやすく、従って表面の割合が大きい超微粒子では、巨視的結晶と比べ容易に形状が変わることが観察される。図 9 は粒径 2 nm の Au 微粒子(約 500 個の Au 原子)の時間変化を示したものである²⁰⁾。格子縞は (111) 格子面の面間隔 0.23 nm に相当する。粒子形状の変化は 0.1 秒のオーダーである。変形の原因として電子線照射による試料温度の上昇、粒子の帯電などの影響が考えられるが詳細は明らかでない²⁰⁾。図 10 はグラファイト表面に Au を蒸着して得た $1\sim 1.5 \text{ nm}$ の Au 超微粒子像である²¹⁾。下地の格子縞はグラファイトの格子間隔 0.34 nm を示す。Au 微粒子は $30\sim 50$ 原子により構成

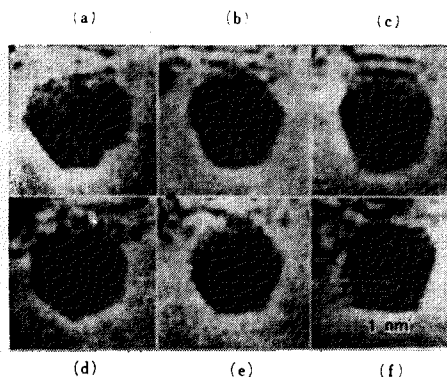


図 9 Au 超微粒子 (2 nm : 約 500 Au 原子) の形状の時間変化。



図 10 グラファイト上の Au 超微粒子 (30~50 原子) の構造変化。a は 5 回対称, c は面心立方構造を示す。

されている。このように極めて小さな粒子では、原子相互の配列をある程度保ちながら激しい構造変化をしているように見える。図 10 (a)では正 20 面体構造に特徴的な 5 回対称の原子配列 (内部の黒点) が見られ, (c) では黒点の配列が面心立方構造のものに変わっている。このような形状変化は温度をあげるといっそう顕著になり, 例えば 2 nm 程度の Au の超微粒子を 773 K で観察すると, 正 20 面体から面心立方構造へ, またその逆へと時々刻々変化する様子が捉えられている²¹⁾。超微粒子では構造の変化や, 結晶からアモルファス状態への変化など, 流動的構造変化が観察され, あたかも固体と液体と両方の特質を併せ持つかのようである²²⁾。

3.2 超微粒子の原子間距離

図 10 でも分かるように, 超微粒子表面の原子配列は内部のものとは異なることが多い。図 11 に Au, Cu, Ni の微粒子における原子間距離が粒子サイズによって変化する様子を示した。これら金属では 3 nm 以下で原子間距離に減少が見られ, 1.5 nm 以下で変化は著しい。一般的にいて, 粒子サイズが小さいほど原子間距離が減少する傾向を持つ。

3.3 融解現象

結晶表面の原子の熱振動による平均 2 乗振幅は, バルク原子に比べ約 2 倍にもなっていることが LEED により示唆されているように, 超微粒子はバルク結晶と比べ大きな融点降下が予想される。Lindemann の経験則によると振幅が格子定数の 10-20% になると結晶が融解するとされる²⁴⁾。図 12 に示したように, Au 微粒子の

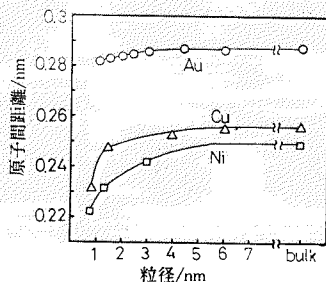


図 11 金属微粒子の原子間距離の粒子サイズによる変化²³⁾。

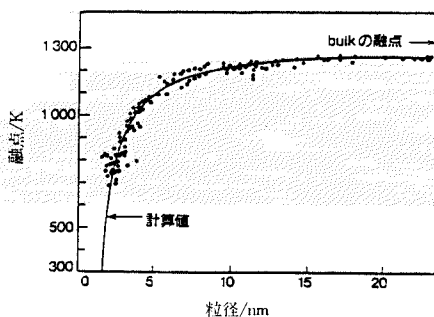


図 12 Au 微粒子の融点の粒子サイズ依存性。

融点は粒径が 5 nm より小さくなると急激に減少し, 2 nm ではバルクに比べ約半分の 600 K となる。図 12 の実線は固体微粒子と液体微粒子或いは液体被覆層の共存平衡系を仮定した場合の計算値である。融点降下は, 表面エネルギーが大きいほど, また粒子サイズが小さいほど顕著である。

3.4 デバイ温度

微粒子のデバイ温度 (Θ) は X 線回折や EXAFS により求められる。X 線回折では回折ピーク強度 $I(T)$ の温度変化から (1) 式により計算される²⁵⁾。

$$\ln[I(T)/I(T_0)]/2(\sin \theta/\lambda)^2 = c \frac{T_0 - T}{\Theta} \quad (1)$$

EXAFS では (2) 式で表される Debye-Waller 因子 (σ) を各温度で求め, 温度依存 σ_T ((3) 式) を用い, Debye モデル式により計算される²⁶⁾。

$$\ln[A(k)/A_0(k)] = \ln[NR_0^2/N_0R^2] - 2(\sigma^2 - \sigma_0^2)k^2 \quad (2)$$

$$\sigma^2 = \sigma_T^2 + \sigma_0^2 \quad (3)$$

表 1 に X 線回折から求めた Au 微粒子のデバイ温度

表 1 Au, Pd, Rh 微粒子のデバイ温度。

	粒径/nm	デバイ温度/K	
		X線回折	EXAFS
Au	2		140
	3		148
	4.2		150
	6	134	
	15	144	
	23.5	161	
	バルク	168	
Pd	5		248
	バルク		282
Rh	3		316
	バルク		362

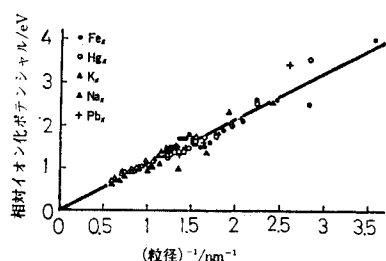


図 13 各金属微粒子のイオン化ポテンシャルの粒子径依存性。

と, EXAFS により求めた Au, Pd, Rh のデバイ温度を示した^{25, 27, 28)}。原子の熱振動と関連するデバイ温度は融点と同様, 粒子径とともに減少する。

3.5 微粒子の電子状態

金属の超微粒子化に伴い形状やマイクロ構造がかなり変化するを見てきたが, 構造と表裏一体の電子状態も超微粒子とバルクとは異なることが知られている。図 13 にイオン化ポテンシャルの粒子サイズ依存性を示す。Fe, Hg, K, Na および Pb の 5 種類の金属に対し, Fe₂ダイマーから Na₅₅ 微粒子までの大きさのものの相対イオン化ポテンシャルが粒径の逆数に対してプロットされている²⁹⁾。規格化したプロットは全て 2 原子分子からバルクに至るまで単調に変化し, バルク, 超微粒子, 分子との間で顕著な不連続性は存在しないことが分かる。しかし, 詳細に見ると完全な直線の変化ではなく, oscillation が存在するが, これを説明するモデルは今のところ提出されていない³⁰⁾。

超微粒子化するにつれバンド形成が困難になりエネルギー単位が離散し, 分子類似となるが, 特にフェルミ単位近傍の電子状態が UPS により調べられている。一般

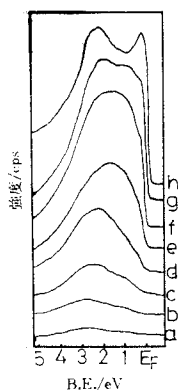


図 14 カーボン上に蒸着した Pd 粒子の UPS (HeI) スペクトル。Pd 蒸着量: (a) 0.1×10^{15} atm/cm², (b) 0.3, (c) 0.7, (d) 2.0, (e) 3.3, (f) 6.8, (g) 9.8, (h) Pd film

に UPS スペクトルは金属粒子成長に伴ない大きく変化する³¹⁾。図 14 はカーボン上に蒸着した Pd 微粒子の成長に伴う UPS (HeI) スペクトルの変化を示す³²⁾。Pd を蒸着していくと最初 3 eV 付近にピークが現われ, 蒸着量の増大と共にはっきりとしたバンド構造が形成される。カーボン上に蒸着した Ir, Pt, Rh もほぼ同様の挙動をとる³³⁾。図 14 においてフェルミ単位付近の電子密度が認められるスペクトル d~e 以上で, Pd 微粒子は金属的特性を持つものと理解される。この時の Pd 粒径は約 1.5 nm で構成原子数は 250 個程度である。一般的にエネルギー単位の離散 (δ) が kT 以上で金属的性質が無くなるとすると, (4) 式において, $\delta \approx 2.5 \times 10^{-2}$ eV, $E_F = 5 \sim 10$ eV とすると, 粒子の構成原子 (N) は 200~400 個, 粒径は約 1.5~2 nm となる。

$$\delta = E_F / N \quad (4)$$

4. 微粒子の触媒作用

微粒子および超微粒子の化学機能として工業的に最も重要で多くの研究がなされてきたものに触媒作用がある。触媒の多くは前述の調製法に従い, シリカやアルミナなどの無機担体表面に Pt, Ni, Ag などの金属超微粒子を分散担持したものが使われる。既に述べてきたように金属粒子のサイズが変化すると, 形状, 構造, 電子状態, 熱力学的性質などが著しく変化する。従って, 触媒作用も粒子のサイズに依存するものと考えられる。事実, 多くの触媒反応で, 活性や選択性が粒径により著しい影響を受けることが知られており, 図 15 で示したように, その依存性は 4 つのタイプに分類される³⁴⁾。実線 2 は粒径が小さくなると触媒活性も減少する場合, 実線 4 は逆に粒径が小さいほど活性の高い場合, 破線 3 は活性に最適粒径を持つ場合である。これらに対し, 触媒活性が粒径に依存しない場合もある (実線 1)。1 のタイプの反応を構造鈍感 (structure insensitive) 反応,

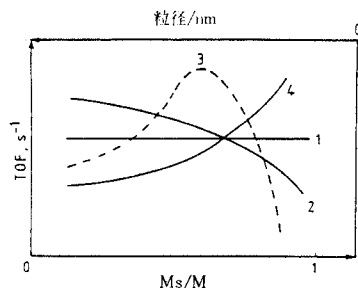


図 15 金属触媒の活性の粒径依存性; 活性としてターンオーバー頻度 (TOF) (生成分子数/金属原子/秒) を用いてある。また, M_s/M は表面原子の割合。

表2 触媒活性(ターンオーバー頻度(TOF))の粒径依存性。(文献(1)~(40)は文献欄に掲載。)

タイプ1 (図15の実線1)	
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	Pt/SiO ₂ ^{(1), (2)}
$\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$	Pd/Al ₂ O ₃ ⁽³⁾ , Pt/Al ₂ O ₃ ⁽⁴⁾
$\text{C}_2\text{H}_4, \text{①} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6, \text{②}$	Pt/Al ₂ O ₃ ^{(5), (6)} , Pt/SiO ₂ ⁽⁷⁾
$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{14}$	Ni/AlPO ₄ ⁽⁸⁾
$\Delta, \text{③} + \text{H}_2 \longrightarrow \wedge, \text{④}$	Pt/SiO ₂ ⁽⁹⁾ , Pt/Al ₂ O ₃ ⁽⁹⁾
$\text{⑤} \longrightarrow \text{⑥} + \text{H}_2$	Pt/Al ₂ O ₃ ^{(10), (11)} , Pd/Al ₂ O ₃ ⁽¹²⁾
タイプ2 (図15の実線2)	
$\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$	Pt/SiO ₂ ⁽¹³⁾ , Ir/SiO ₂ ⁽¹⁴⁾
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$	Pt/Al ₂ O ₃ ⁽¹⁵⁾
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$	Pt/Al ₂ O ₃ ⁽¹⁶⁾
$\text{C}=\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{⑦}$	Ag/ α -Al ₂ O ₃ ⁽¹⁷⁾
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4$	Ir/Al ₂ O ₃ ⁽¹⁸⁾ , Pt/Al ₂ O ₃ ⁽¹⁸⁾
$\text{⑧} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{⑨}$	Rh/Al ₂ O ₃ ⁽¹⁹⁾
$\text{⑩} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{⑪}$	Pt/Al ₂ O ₃ ⁽²⁰⁾
$\text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_8$	Pd/Al ₂ O ₃ ⁽²¹⁾
$\text{CO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4$	Ni/SiO ₂ ⁽²²⁾ , Ru/SiO ₂ ⁽²³⁾
$\text{CO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_m\text{H}_n$	Ru/Al ₂ O ₃ ⁽²⁴⁾ , Co/Al ₂ O ₃ ⁽²⁵⁾ , Fe/C ⁽²⁶⁾
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$	Fe/MgO ⁽²⁷⁾
タイプ3 (図15の破線3)	
$\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$	Pd/C ⁽²⁸⁾ , Pd/SiO ₂ ⁽²⁸⁾ , Pd/Al ₂ O ₃ ⁽²⁹⁾ , Pd/mica ⁽²⁹⁾
$\text{CO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Rh/SiO ₂ ⁽³⁰⁾
$\text{CO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4$	Pd/SiO ₂ ⁽³¹⁾
$\text{⑫} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{⑬}$	Ni/SiO ₂ ⁽³²⁾ , Rh/SiO ₂ ⁽³³⁾
$\text{⑭} \longrightarrow \text{⑮} + \text{H}_2$	Ni/SiO ₂ ⁽³⁴⁾
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	Pd/SiO ₂ ⁽³⁵⁾ , Pt/Al ₂ O ₃ ⁽³⁵⁾
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4$	Rh/SiO ₂ ⁽³⁶⁾ , Ni/SiO ₂ ⁽³⁷⁾
$\text{C}_3\text{H}_8, \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4$	Ni/SiO ₂ ⁽³⁸⁾ , Ni/Al ₂ O ₃ ⁽³⁹⁾
$\text{C}=\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{⑯}$	Ag/SiO ₂ ⁽⁴⁰⁾
タイプ4 (図15の実線4)	
$\text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4$	Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ⁽⁴¹⁾ , Pt-black ⁽⁴²⁾
$\text{⑰} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8$	Rh/Al ₂ O ₃ ⁽⁴³⁾
$\Delta + \text{H}_2 \longrightarrow \wedge$	Pt/SiO ₂ ⁽⁴⁴⁾ , Pt/Al ₂ O ₃ ⁽⁴⁵⁾
$\text{⑱} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{⑲}$	Pt/Al ₂ O ₃ ⁽⁴⁶⁾
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}-\text{C}-\text{C} + \text{CH}_4 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C} \qquad \qquad \qquad \text{C} \end{array}$	Pt/Al ₂ O ₃ ⁽⁴⁷⁾
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	Ni/Al ₂ O ₃ ⁽⁴⁸⁾
$\text{⑳} \longrightarrow \text{㉑} + \text{H}_2$	Pd/C ⁽⁴⁹⁾
$\text{㉒} \longrightarrow \text{㉓} + \text{H}_2$	Pt/Al ₂ O ₃ ⁽⁵⁰⁾

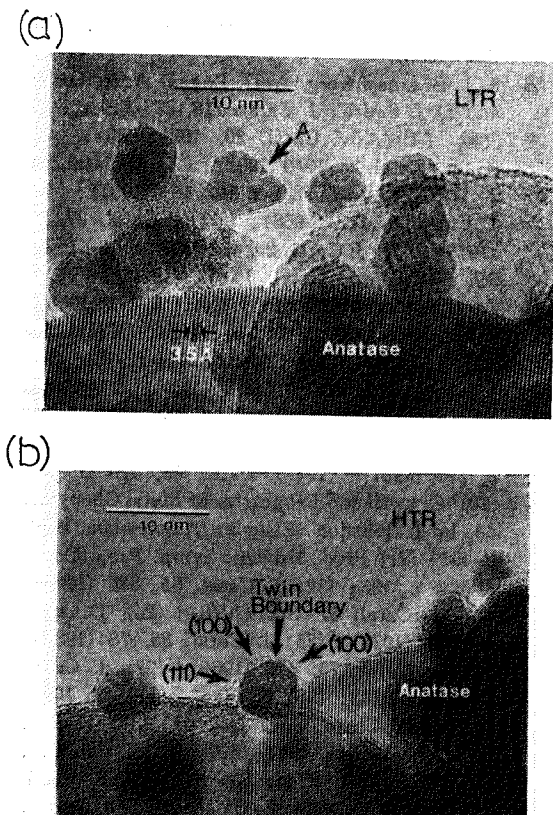


図 16 TiO₂ (アナターゼ) 上に担持された Rh 微粒子の電子顕微鏡像。(a) は 473 K 還元したもの (低温還元); (b) は 773 K 還元したもの (高温還元)。

2~4 を構造敏感 (structure sensitive) 反応と呼ぶ。図 15 の各タイプの触媒反応例を表 2 にまとめた。同じ種類の反応でも金属の違いにより、異なったタイプに属するものや、同じ反応、同種の触媒であっても結果の異なる例もあり注意を要する。これらの差異は調べた粒径の範囲、反応条件、不純物の有無、炭素など沈積の有無、金属微粒子のキャラクタリゼーションの欠如などの原因が考えられるが不明確な部分も多い。

無機担体上に金属超微粒子が高分散されている担持金属触媒では、金属粒子と担体との間に相互作用が生じ、粒径が小さいほど相互作用も強くなり触媒特性に影響を及ぼすようになる。金属粒子と担体との間の強い相互作用は特に SMSI (strong metal-support interaction) と呼ばれ、多くの研究がなされてきた³⁵⁾。図 16 に Rh/TiO₂ 触媒の電子顕微鏡写真を示す³⁶⁾。図 16 (a) は TiO₂ 上に Rh を含浸法で担持した後、473 K で H₂ により還元した触媒 (LTR)、図 16 (b) は 773 K で還元した触媒 (HTR) の粒子像である。下地の格子縞は

TiO₂ (アナターゼ) の格子間隔 0.35 nm を示し、また Rh 微粒子の格子像も観察されている。LTR 触媒では約 5 nm の Rh 粒子と TiO₂ との界面での相互作用が示唆される。一方、HTR 触媒では約 5 nm の Rh 微粒子の表面に 0.2~0.4 nm のアモルファス被覆層が存在している。モデル表面を使用した AES, XPS, 或いは RBS による研究から、高温還元すると TiO_x が Rh 表面上に拡散していくと指摘されていたが³⁵⁾、図 16 はアモルファス TiO_x 被覆層の観察に成功している。担体成分の金属粒子表面への拡散は SiO₂ などでは起こらない。Rh/TiO₂ と Rh/SiO₂ の CO 水素化活性 ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) を比べると、前者の方が約 10 倍高活性である。部分的に還元された Ti³⁺ の促進効果が示唆されている³⁵⁾。

5. 結 語

超微粒子・微粒子の応用分野は今日驚くほど広い。それに伴ない基礎研究も盛んである。形状やサイズなど制御した作製技術の進歩、電子顕微鏡や EXAFS などの解析法の進歩、新しい複合素材の開発など、過去 10 年、多くの成果と発展が見られた。しかし、本当の意味での超微粒子の本性の解明と新しい科学の発展はむしろ今後に期待される。

文 献

- 1) R. Kubo: Phys. Lett. **1**, 49 (1962); J. Phys. Soc. Jpn. **17**, 995 (1962).
- 2) T. F. Koetzle, J. Muller, D. L. Tipton, D. W. Hart and R. Bau: J. Am. Chem. Soc. **101**, 5631 (1979).
- 3) K. Christman, R. J. Behm, G. Ertl, M. A. Van Hove and W. H. Weinberg: J. Chem. Phys. **70**, 4168 (1979).
- 4) P. Chini: J. Organomet. Chem. **200**, 37 (1980).
- 5) A. Masson, B. Bellamy, G. Colomer, M. M'bedi, P. Rabette and M. Che: Proc. 8th Int. Congr. Catal. **4**, 333 (1984).
- 6) Y. Nakatani, M. Sakai and M. Matsuoka: Proc. Int. Meet. on Chemical Sensors, Kodansha (1983) p. 147.
- 7) 和田伸彦: セラミックス **19**, 464 (1984).
- 8) 例えば, “化学総説, No. 48, 超微粒子”, 日本化学会編 (1985); 一ノ瀬昇, 尾崎義治, 賀集誠一郎: “超微粒子技術入門” (オーム社, 1988); “超微粒子”, 超微粒子編集委員会編 (アグネ技術センター, 1984); 荒谷 雄, シンポジウム “化学新素材の展望「クラスター」と「超微粒子」” 要旨集 (1989) p. 67, 日本化学会関東支部.
- 9) 神原 照: 日本物理学会誌 **44**, 401 (1989).
- 10) 大石恭史: 化学 **44**, 374 (1989).
- 11) E. Matijević: Ann. Rev. Mater. Sci. **15**, 483

- (1985).
- 12) M. Ozaki, S. Kratochvil and E. Matijevic: *J. Colloid Interface Sci.* **102**, 146 (1984).
 - 13) 触媒学会編: “触媒講座”, 5巻 (講談社, 1985).
 - 14) Y. Iwasawa: “Tailored Metal Catalysts” (D. Reicel Publishing Co., The Netherlands, 1985).
 - 15) S. Iijima and M. Ichikawa: *J. Catal.* **94**, 313 (1985).
 - 16) S. Ino: *J. Phys. Soc. Jpn.* **27**, 941 (1967).
 - 17) J.R. Anderson: *Sci. Prog. (Oxford)* **69**, 461 (1985).
 - 18) M. Gillet: *Surf. Sci.* **67**, 139 (1977).
 - 19) M.R. Hoare and P. Pal: *Adv. Phys.* **20**, 161 (1971).
 - 20) S. Iijima and T. Ichihashi: *Phys. Rev. Lett.* **56**, 616 (1988).
 - 21) 高柳邦夫: 数理科学 No. 304, 16 (1988); M. Mitome, Y. Tanishiro and K. Takayanagi: *Z. Phys. D* (in press).
 - 22) R.S. Berry: “Microclusters”, ed. by S. Sugano, Y. Nishida and S. Ohnishi (Springer Verlag, 1987) p. 200.
 - 23) G. Apai, J. F. Hamilton, J. Stohr and A. Thompson: *Phys. Rev. Lett.* **43**, 165 (1979).
 - 24) 長岡洋介: “超微粒子”, 超微粒子編集委員会編 (アグネ技術センター, 1984) p. 27.
 - 25) J. Harada: *Surf. Sci.* **106**, 51 (1981).
 - 26) A. Balerna, E. Bernieri, P. Picozzi, A. Reale, S. Santucci, E. Burattini and S. Mobilio: *Phys. Rev. B* **31**, 5058 (1985).
 - 27) Y. Kashiwase, I. Nishida, Y. Kainuma and K. Kimoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **38**, 899 (1975).
 - 28) T. Yokoyama, K. Asakura, Y. Iwasawa and H. Kuroda (to be published).
 - 29) M.M. Kappes: *Chem. Rev.* **88**, 369 (1988).
 - 30) R.L. Whetten, D.M. Cox, D.J. Trevor and A. Kaldor: *Surf. Sci.* **156**, 8 (1985).
 - 31) M.G. Mason: *Phys. Rev. B* **27**, 748 (1983).
 - 32) Y. Takasu, R. Unwin, B. Tesche and A.M. Bradshaw: *Surf. Sci.* **77**, 219 (1978).
 - 33) R.C. Baetzold, M.G. Mason and J.F. Hamilton: *J. Chem. Phys.* **72**, 366 (1980).
 - 34) M. Che and C.O. Bennett: *Adv. Catal.* **36**, 55 (1989).
 - 35) G.L. Haller and D.E. Resasco: *Adv. Catal.* **36**, 173 (1989).
 - 36) E.J. Braunschweig, A.D. Logan, A.K. Datye and D.J. Smith: *J. Catal.* **118**, 227 (1989).
- 表2 文献 (1) *Adv. Catal.* **20**, 153 (1969); (2) *Kinet. Katal.* **23**, 1349 (1982); (3) *J. Catal.* **39**, 29 (1975); (4) *Surf. Sci.* **102**, 151 (1981); (5) *J. Catal.* **5**, 471 (1966); (6) *J. Catal.* **37**, 22 (1975); (7) *J. Catal.* **24**, 482 (1972); (8) *Proc. 5th Int. Congr. Catal.* **1**, 671 (1972); (9) *J. Catal.* **6**, 92 (1966); (10) *J. Catal.* **5**, 471 (1966); (11) *J. Catal.* **37**, 22 (1975); (12) *J. Catal.* **58**, 206 (1979); (13) *J. Catal.* **53**, 414 (1978); (14) *J. Catal.* **54**, 372 (1978); (15) 日本化学会誌 **1979**, 1646; (16) *J. Catal.* **53**, 366 (1978); (17) *J. Catal.* **66**, 368 (1980); (18) *Nouv. J. Chim.* **5**, 393 (1981); (19) *J. Catal.* **68**, 419 (1981); (20) “Growth and Properties of Metal Clusters”, ed. by J. Bourdon (Elsevier, Amsterdam, 1980) p. 451; (21) *Proc. 3rd Int. Symp. Prep. Catal.* (1983) p. 123; (22) *J. Catal.* **65**, 335 (1980); (23) *J. Catal.* **51**, 386 (1978); (24) *J. Catal.* **51**, 386 (1978); (25) *J. Catal.* **85**, 78 (1984); (26) *J. Catal.* **75**, 416 (1982); (27) *J. Catal.* **37**, 513 (1975); (28) 日本化学会誌 **1984**, 1011; (29) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 2313 (1984); (30) *Chem. Lett.* **1984**, 1607; (31) *J. Catal.* **91**, 1 (1985); (32) *Proc. 5th Int. Congr. Catal.* (1972) p. 671; (33) *J. Catal.* **75**, 233 (1982); (34) *J. Catal.* **73**, 233 (1982); (35) *Proc. 8th Int. Congr. Catal.* **4**, 333 (1984); (36) *J. Catal.* **8**, 348 (1967); (37) *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **286**, 127 (1978); (38) *J. Catal.* **62**, 235 (1980); (39) *Appl. Catal.* **12**, 227 (1984); (40) *J. Chim. Phys.* **75**, 1069 (1978); (41) *J. Phys. Chem.* **70**, 2257 (1966); (42) *J. Phys. Chem.* **67**, 841 (1963); (43) *J. Catal.* **56**, 21 (1979); (44) *J. Catal.* **50**, 494 (1977); (45) *Bull. Soc. Chim. Belg.* **88**, 435 (1979); (46) *Proc. 5th Int. Congr. Catal.* (1972) p. 695; (47) *J. Catal.* **11**, 35 (1968); (48) *Chem. Lett.* **1983**, 265; (49) *J. Chim. Phys.* **78**, 877 (1981); (50) *Proc. 4th Int. Congr. Catal.* (1971) p. 286.