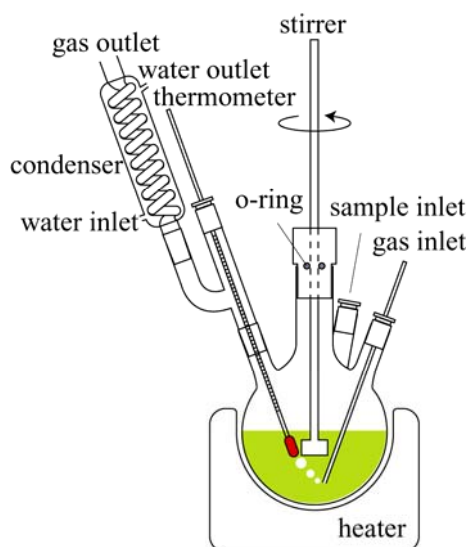


ディビジョン番号	12
ディビジョン名	触媒化学

大項目	2. 触媒調製
中項目	2-5. 液相還元法
小項目	2-5-1. 液相還元法

概要（200字以内）

本法はこれまでの触媒調製法とは根本的に異なる手法で、固体金属触媒を一段で直接得る方法である。金属塩溶液（水溶媒、非水溶媒）に還元剤を投入して還元する方法であり、溶液から一段で金属固体触媒を得る唯一の手法である。この手法は担持（含浸や共沈、イオン交換に該当）と活性化を同時に行う手法で、他の触媒調製法とは異なる考え方に立脚している。図は簡単な液相還元法装置である。通常、酸素フリーの系にするために系内を窒素等で置換した上で、金属溶液に還元剤溶液を一気に添加することによって金属粒子を合成する。



現状と最前線

液相還元法は金属塩溶液（水溶媒、非水溶媒）に還元剤を投入して還元する還元方法であり、溶液から一段で金属固体触媒を得る唯一の手法である。この手法においては一般に気相還元は行われぬ。この手法は担持（含浸や共沈、イオン交換に該当）と活性化を同時に行う手法で、他の触媒調製法とは異なる考え方に立脚している。通常、酸素フリーの系にするために系内を窒素等で置換した上で、金属溶液に還元剤溶液を一気に添加することによって金属粒子を合成する。すなわち、最も簡単な液相還元法は、金属塩あるいは金属錯体溶液（水、非水溶媒ともに）に、ヒドラジンなどの還元剤を添加して、溶液内で核生成、成長を起こさせ、金属イオンあるいは金属錯体から一気に金属超微粒子を得る手法で、従来から、ニッケル、コバルト、鉄などが調製されてきた。触媒目的で系統的に研究した例は、Brownらの例が最初である。これはエタノール溶液中で酢酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{O}(\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{H}_3)_2)_2$) に水素化ホウ素ナトリウム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極めて高い触媒選択性が得られた。液相還元法で用いられる還元剤で、金属ヒドリドのうち、代表的なものが、水素化ホウ素ナトリウムと水素化アルミニウムリチウム (LiAlH_4) である。前者は溶媒として水を使用できるが、後者の場合はその強い還元力のために水分子から酸素を引き抜く反応が起こり水素が発生するので、水は溶媒として使用できない。逆に水素化ホウ素ナトリウムでアルコールを溶媒

にする場合は注意を要する。また、ヒドラジン (N₂H₄) は中程度の還元力を有し、水溶媒も使用可能であり、さらには得られる微粒子中にホウ素やアルミニウム等の不純物が混入することもないので、優れた還元剤といえよう。これらの還元剤はもともと有機化学の分野でアルデヒドやケトンの水素化用反応剤として使用されているもので、還元剤の作用機構に関しては成書7)を参照されたい。また、液相還元法では、使用する溶媒に溶けうる金属塩あるいは金属錯体であれば、2種以上の複合化は極めて容易であり、合金超微粒子の製造も可能である。ただし、その場合は還元速度をできるだけ合わせる錯体設計が必要となる。

液相還元選択析出法は液相還元法を担持触媒調製に応用した手法である。一般にこれまでの触媒調製法では高分散(シングルナノオーダーのサイズで分布 1~5 nm)と高担持率(金属として 10 wt%以上)の両立は難しかった。この理由は、1) 粒径が小さいイオン交換法では飽和吸着量が担持率の上限となってしまう、高担持率は難しいこと、そして、2) その他の手法では incipient wetness 法や含浸法など、担持量は制御できても粒径は事実上制御不能であったこととされている。一方、核生成理論によれば溶解→析出を繰り返す幼核生成から不安定核、安定核になりようやく成長可能な状態となることから、ある粒径以上のサイズが必要となる。イオン交換法においてはその後の気相での焼成や還元処理のときに、安定な、ある一定以上のサイズまで成長するために、吸着した周りの金属イオンを核生成に費やし、それ故、非常に疎な粒子環境となる一方、触媒使用中の粒子同士の凝集・凝結の恐れはない。ただし、担持率が低くなることは避けられない。そこで、安定核サイズは物質によって異なるものの、調製手法による最小核サイズにあまり違いはないはずであるから、まず担体上に安定核(不均一核)を生成させ、そこに溶液中から直接析出させれば、粒子サイズと担持率の両方を制御することが可能となる。具体的な調製方法は、1) 担体に吸着しかつ還元反応制御可能な前駆金属錯体の選択(温度や濃度等のパラメータで容易に制御可能な錯体)、2) 前駆錯体の吸着→還元剤による液相還元→不均一核生成→溶液から直接析出による粒子成長(核生成理論と粒子成長理論に基づく速度管理が必要)である。なお、担持量は溶液仕込み量によって制御可能である。調製された触媒はすでに活性化処理が施されているので、in situ でそのまま触媒として利用できる反面、高温履歴がないので、いったん気相でそうした処理を施すことが必要な場合もある。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
液相還元法調製触媒の実用化、活性・選択性の高度制御
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
液相法を気相などに応用してより実用性の高い触媒調製法に適合

キーワード

液相還元法、液相還元選択析出法、触媒調製法

(執筆者：村松 淳司)