

高比表面積を有する単層カーボンナノチューブを用いた担持 Ni 触媒の調製とその還元反応特性

日大生産工 ○外山 直樹 亀井 真之介 古川 茂樹
一関高専 木村 寛恵 照井 教文
産総研 松本 尚之 Don Futaba

1. 緒言

工業排水に含まれている *p*-ニトロフェノールは、毒性があり有機汚染物質の一つとして懸念されている。一方でこの物質は、触媒存在下において無害な *p*-アミノフェノールに変換することができる。本反応に用いる触媒として金属触媒が検討されており、近年では安価な Ni, Co や Fe などの遷移金属も報告されている^{1,2)}。これらの中でも、Ni をカーボン系材料に担持させた触媒が高活性を示すことが明らかになっている³⁾。担持触媒は、担体に触媒を分散させて利用するため、触媒をそのまま使うよりも高活性を示す。さらに、高比表面積の担体を用いることで、担持される金属粒子の分散性は高くなることから、触媒の高活性化が期待できる。そこで、スーパーグロースで合成したカーボンナノチューブ (SG-CNT) に着目した。この SG-CNT は、これまでに報告されている CNT の中で最も高い比表面積を示すことが明らかになっている⁴⁾。したがって、SG-CNT は担持 Ni 触媒の担体として優れた機能を示すことが考えられる。本報告では、担体として SG-CNT を用いて SG-CNT 担持 Ni 触媒の合成を行い、この担持 Ni 触媒が *p*-ニトロフェノールの還元反応に与える影響について発表する。

2. 実験方法

SG-CNT 担持 Ni 触媒は、Fig.1 に示すような含浸法によって調製した。まず、Ni 前駆体である硝酸 Ni 六水和物と SG-CNT を Ni 担持量が 15mass% になるようにそれぞれ秤量し、純水を加え室温で 2 時間攪拌した。その後、真空乾燥を行い、目的の試料を得た。また比較対象として、CNT と同じナノ炭素材料であるグラフェンを担体としたグラフェン担持 Ni 触媒も同様の方法で合成した。合成した試料は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による形態観察、エネルギー

分散型 X 線分光法 (EDX) による組成分析および N_2 吸着脱離による比表面積測定で行った。また、*p*-ニトロフェノールの還元反応については、*p*-ニトロフェノール水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、合成した試料をそれぞれ加え、時間ごとの *p*-ニトロフェノール水溶液の濃度を紫外可視分光分析で測定し、反応速度定数を算出して検討した。

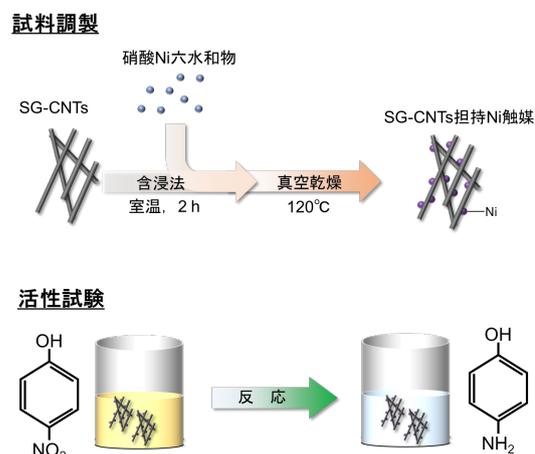


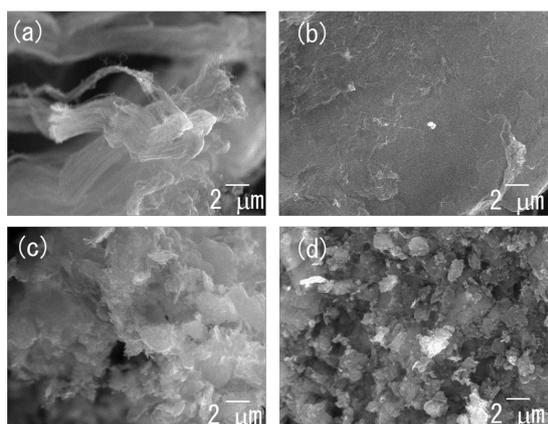
Fig.1 試料合成および活性試験の模式図

3. 結果および考察

まず、それぞれ合成した試料の形態観察を行った。Fig.2 に各種合成した試料の SEM 写真を示す。Fig.2 (a)(c) から、SG-CNT では繊維状の形態を、グラフェンでは 2.0~30 μm 程度のさまざまな大きさの粒子が観察された。また、Ni の担持前後の SEM 写真を比較しても観察結果に大きな違いはなかったことから、Ni 触媒担持は担体形状に影響を与えないことが明らかになった。そこで、担持 Ni 触媒において Ni の存在を確認するため EDX を行った。この結果から、それぞれの表面に Ni が存在し、算出した Ni の含有量も仕込み量である 15 mass% に近い値

Preparation of Supported Ni Catalysts using Single-Walled Carbon Nanotubes with High Specific Surface Area and Their Activity for Reduction of *p*-Nitrophenol

Naoki TOYAMA, Hiroe KIMURA, Naoyuki MATSUMOTO, Shinnosuke KAMEI,
Don FUTABA, Norifumi TERUI and, Shigeki FURUKAWA



(a) SG-CNT, (b) SG-CNT 担持 Ni 触媒
(c) グラフェン, (d) グラフェン担持 Ni 触媒

Fig.2 各種合成した試料の SEM 写真

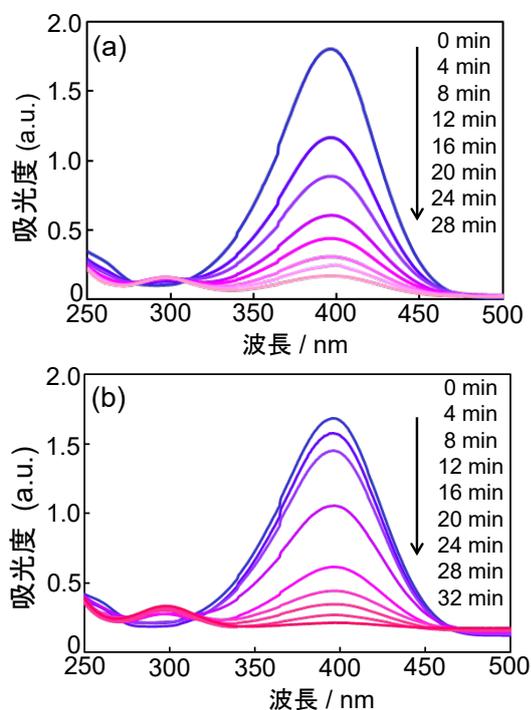
であることがわかった。

次に、SG-CNT担持Ni触媒およびグラフェン担持Ni触媒を用いて

-ニトロフェノールの還元反応を調査した。図2にSG-CNT担持Ni触媒を用いた

-ニトロフェノール溶液の紫外可視吸光スペクトルの結果を示す。この結果から、時間経過とともに、400 nmの

-ニトロフェノール由来のピークが減少し、それにともない



(a) SG-CNT 担持 Ni 触媒
(b) グラフェン担持 Ni 触媒

Fig.3 各担持 Ni 触媒による *p*-ニトロフェノールの還元反応

300 nmの

-アミノフェノール由来のピークが増大した。SG-CNTs担持Ni触媒では、28 minで反応が完了したのに対して、グラフェン担持Ni触媒は32 minであった。さらに、それぞれの触媒活性を詳細に検討するため、*p*-ニトロフェノールの濃度の減少率と反応時間との関係から、SG-CNT担持Ni触媒およびグラフェン担持Ni触媒の反応速度を求めた。この結果から、SG-CNT担持Ni触媒およびグラフェン担持Ni触媒の反応速度定数*k*は、0.0833および0.0714 min⁻¹であった。この活性の違いについて検討するため、それぞれの担体の比表面積を測定した。SG-CNTおよびグラフェンの比表面積は、1144および309 m²g⁻¹であることから、SG-CNT担持Ni触媒では、担持されるNiが高分散して高活性を示したことが考えられる。以上の結果から、SG-CNT担持Ni触媒が高い活性を示すことが確認でき、担体の比表面積の違いが活性に影響を与えることが示唆された。

4. まとめ

本研究では、担体としてSG-CNTおよびグラフェンを用いてそれぞれ担持Ni触媒を調製し、*p*-ニトロフェノールの還元反応に与える影響について検討した。それぞれの担体にNiを担持させた後でも、形態に大きな違いがなかったことが確認された一方で、EDXの組成分析の結果から、表面にNiが存在していることが示唆された。これらの試料を用いて活性試験を行ったところ、SG-CNT担持Ni触媒がグラフェン担持Ni触媒よりも高活性を示すことが明らかになった。この活性の違いは担体であるSG-CNTおよびグラフェンの比表面積が影響していることが考えられる。

参考文献

- 1) C. Zhang, J. Yang, Y. Liu, Y. Li, Z. Dai, M. Han, *et al.*, *Chem. Select* 4 (2019) pp.42-48.
- 2) Y. Zhang, H. Fang, Y. Zhang, M. Wen, D. Wu, Q. Wu, *J. Colloid Inter. Sci.* 5 (2019) pp.499-504.
- 3) L. Ding, M. Zhang, J. Zheng, J. Xu, N. S. Alharbi, M. Wakeel, *Colloid Sur. A* 562 (2019) pp.146-153.
- 4) K. Kobashi, S. Ata, T. Yamada, D. N. Futaba, T. Okazaki, K. Hata, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) pp.4043-4047.