

担体の形状に着目した担持触媒の合成とその活性評価

日大生産工 ○外山 直樹 古川 茂樹

1. 緒言

担持触媒は、担体に触媒を分散させて利用するため、触媒をそのまま使用するよりも高い活性を示す。さらに、担体の形状や表面の性質によっても影響を受けることから、担体材料の種類を選択することが重要となる。例えば、均質な表面に担持させることで担持された触媒の凝集や溶出などを抑制することや比表面積の大きい試料を担体とすれば、担持させる触媒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。こうした背景から私たちのグループでは、担体の構造や性質に着目した研究を展開している。特に、規則性構造体の一つである球状中空体や単層カーボンナノチューブなどを担体とした担持触媒の調製を行っている¹⁾。調製した担持触媒の活性は、有機汚染物質の一つである *p*-ニトロフェノールの還元反応で評価した。この物質は、触媒を用いて反応させることで無害な *p*-アミノフェノールに変換することができる。この反応に用いる触媒としてこれまでに担持Ni触媒が高い活性を示すことが報告されている²⁾。今回は、球状のポリスチレン粒子をテンプレートとしてゾル-ゲル法で合成した球状中空SiO₂にNi粒子を担持させた球状中空SiO₂担持Ni触媒の合成について発表する。特に、担体である球状中空SiO₂の粒径制御を行い、それぞれに含浸法でNi/球状中空SiO₂を調製した。また、これらの試料が *p*-ニトロフェノールの還元反応に与える影響について検討した。

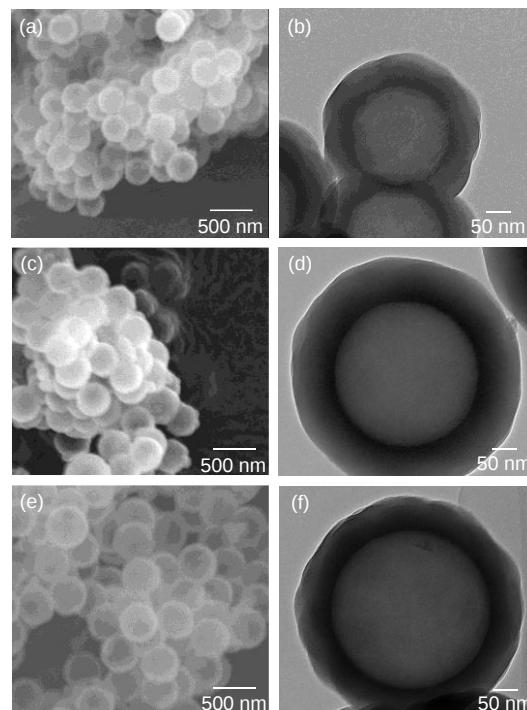
2. 実験方法

球状中空SiO₂担持Ni触媒は、含浸法によって調製した。まず、Ni前駆体である硝酸Ni六水和物と球状中空SiO₂をNi担持量が15 mass%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、120℃で4時間真空乾燥を行い、目的の試料を得た。合成した試料は、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) による形態観察を行った。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吸光分析 (UV-Vis) で測定し、反応速度定数を算出した。

3. 結果および考察

各粒径の球状中空SiO₂は、テンプレートである球状ポリスチレン粒子の粒径を制御することで合成した³⁾。まず、それぞれ合成した球状中空SiO₂の形態観察を行った。まず、担体である球状中空シリカの形態観察を行った。Fig.1に粒径の球状中空SiO₂のSEMおよびTEM写真を示す。SEM写真の結果から、すべての試料において均一な球状体を確認することができた。一方でTEM写真より、コントラストの差から中空空間の存在が確認でき、中空壁厚は約50-60 nmであることがわかった。またそれぞれの試料の粒径は、330, 445および490 nmであった。



粒径 / nm

(a),(b) : 330, (c),(d) : 445, (e),(f) : 490

Fig.1 各粒径で調製した球状中空 SiO₂ の SEM および TEM 写真

Synthesis of Supported Catalysts Focused on the Shape of Supports and Their Activity Evaluation

Naoki TOYAMA and Shigeyuki FURUKAWA

これらの試料を担体として、Ni粒子を含侵法で担持させた。ここで、各粒径の球状中空シリカにNi粒子を担持させた試料をNi/SiO₂-330, Ni/SiO₂-445およびNi/SiO₂-490と表記する。次に、合成した担持Ni触媒の形態をSEMで行った。観察した写真より、Ni/SiO₂-330はNiの担持前後で形態の変化はなかった一方で、Ni/SiO₂-445およびNi/SiO₂-490は、球状体の他に微粒子の存在が確認された。これは、担持できなかったNi粒子の凝集物であることが考えられる。

最後にこれらの試料を用いて

ニトロフェノールの還元反応をUV-Visで評価した。Fig.2に各粒径の球状中空SiO₂担持Ni触媒を用いた各時間の

ニトロフェノール水溶液のUV-Visスペクトルを示す。この結果から、すべての試

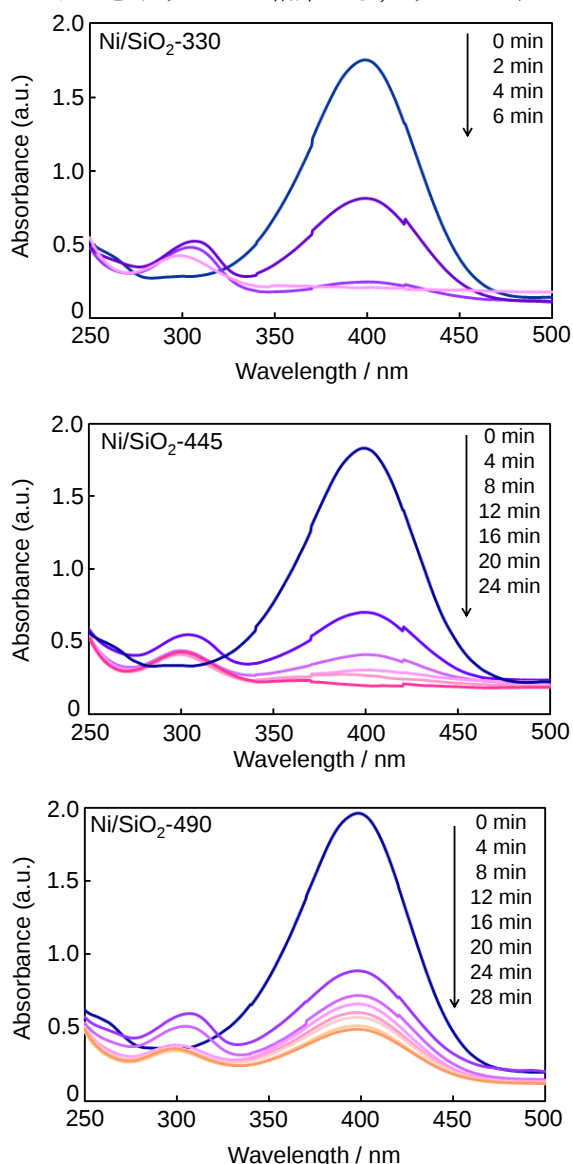


Fig.2 各粒径の球状中空 SiO₂担持 Ni 触媒を用いた各時間の *p*-ニトロフェノール水溶液の UV-Vis スペクトル

料において時間経過に伴い400 nm付近に観察された

ニトロフェノールに由来するピーク強度が減少し、300 nm付近の

アミノフェノールに由来するピークが発現し強度が増大することが確認できた。また、Ni/SiO₂-330およびNi/SiO₂-445では、6 minおよび24 minで

ニトロフェノールのピークが消失したのに対して、Ni/SiO₂-490では28 min後もピークが確認された。

さらに、それぞれの試料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減少率と反応時間との関係を検討した。UV-Visスペクトルで

ニトロフェノールに由来するピークの減少率をそれぞれの試料において測定した。この結果から、Ni/SiO₂-330では反応開始時から相関関係が確認できたのに対して、Ni/SiO₂-445およびNi/SiO₂-490では、4 min以降に相関関係が確認できた。相関関係が確認できたところで、Ni/SiO₂-330, Ni/SiO₂-445およびNi/SiO₂-490の反応速度定数*k*を算出したところ、0.381, 0.068および0.023 min⁻¹であった。このことから、粒径の減少に伴い、触媒活性は増大することがわかった。これは、Ni粒子の凝集物の存在や担体の比表面積の違いが要因として考えられる。

4. まとめ

本研究では、担体として各粒径の球状中空SiO₂を用いてそれぞれに含浸法でNiを担持させ、球状中空SiO₂担持Ni触媒を合成した。合成した球状中空SiO₂の粒径は、330, 445および490 nmであることがTEM写真からわかった。合成した担持Ni触媒を用いて

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。この結果から、担体である球状中空SiO₂の粒径の減少に伴い、活性が増大することが明らかになった。

参考文献

- 1) N. Toyama, H. Kimura, N. Matsumoto, S. Kamei, N. Terui, *et al.*, *Nanotechnology* 33 (2022) pp. 065707(1-6).
- 2) L. Ding, M. Zhang, J. Zheng, J. Xu, N. S. Alharbi, M. Wakeel, *Colloid Sur. A* 562 (2019) pp.146-153.
- 3) N. Toyama, T. Umegaki, Q. Xu, *et al.*, *J. Jpn. Inst. Energy* 93 (2014) pp.511-516..