

カーボンナノチューブを担体とした触媒による触媒活性の持続性向上

日大生産工 ○外山直樹 一関高専 木村 寛恵 照井 教文
日大生産工(院) 古川 茂樹

1. まえがき

カーボンナノチューブ (CNT) は、その構造および形状の特異性から、さまざまな分野に利用されている。最近では、複合材料、電子デバイス、電界放出源、バイオセンサーなどへの応用も報告されている¹⁾。そうした中で我々は、CNTを触媒の担体として用いる研究を展開している。例えば、高比表面積を有するスーパーグロース法で合成した単層CNTを触媒の担体として利用できることを見出している。実際にNi触媒を担持させた単層CNT担持Ni触媒の合成を行い、*p*-ニトロフェノールの還元反応で評価した結果、同様の方法で合成したグラフェン担持Ni触媒より高活性を示すことを明らかにしている²⁾。一方でこれまでにさまざまなCNTが報告されており、比表面積や欠損部分の数が異なるなど微細構造に違いがあることもわかっている³⁾。特に、多層CNTは他のCNTと比較して欠損部分が多く存在するため、欠損部分からCNTの内部に金属触媒を導入できることが予想される。内部に導入された触媒は、数nmのサイズで固定化され、反応に繰り返し利用したときに起こりうる凝集や溶出を防ぐことが期待できる。そこで本研究では、多層CNT担持Ni触媒の合成を行い、*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、先行研究で報告している単層CNT担持Ni触媒と比較した。さらに繰り返し使用することによる触媒活性の持続性についても評価した。

2. 実験方法および測定方法

まず Ni 前駆体である硝酸 Ni 六水和物 0.0176 g を純水 20 mL に溶解させ、多層 CNT 0.1 g を加え、室温で 2 時間攪拌した。このとき、Ni と多層 CNT の質量比が 15 mass% になるようにした。その後、120°C、4 時間で真空乾燥を行い、目的の触媒を得た。また比較対象として、同様の方法で合成した単層 CNT 担持 Ni 触媒を用いた。合成した触媒は、透過型電子顕微鏡 (TEM) による形態観察で行った。また、*p*-ニトロフェノールの還元

反応については、5 mM *p*-ニトロフェノール水溶液 2 mL に水素化ホウ素ナトリウム 0.1136 g、合成した担持触媒 0.0150 g 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法 (UV-Vis) で測定した。触媒活性の持続性は、繰り返し *p*-ニトロフェノール水溶液と水素化ホウ素ナトリウムを加えることで評価した。繰り返し試験は、反応物の減少率が 90% 以下になるまで連続して行った。

3. 実験結果および考察

まず、合成した多層 CNT 担持 Ni 触媒の形態を TEM 装置で観察した。Fig.1 に合成した多層 CNT 担持 Ni 触媒の TEM 写真を示す。この結果から、CNT 特有の繊維状の形状を確認することができた。一方で、コントラストの濃い繊維部分を一部で確認できたことから、CNT の内部に Ni 触媒が導入されたことが示唆された。この触媒を用いて、*p*-ニトロフェノールの還元反応で評価した。

Fig.2 に多層 CNT 担持 Ni 触媒および単層 CNT 担持 Ni 触媒を用いた各時間における *p*-ニトロフェノール水溶液の UV-Vis スペクトルを示す。どちら触媒も時間経過とともに、

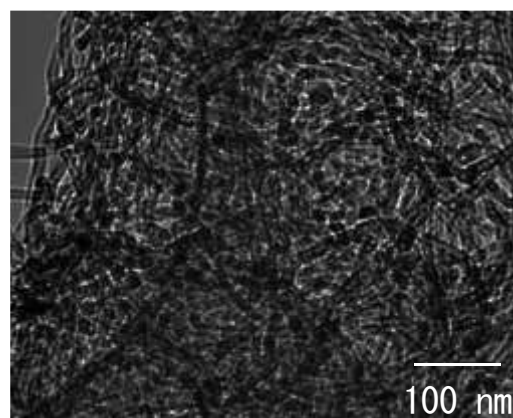


Fig.1 多層 CNT 担持 Ni 触媒の TEM 写真

Carbon Nanotube Supported Catalysts for Sustained Catalytic Activity

Naoki TOYAMA, Hiroe KIMURA, Norifumi TERUI and Shigeki FURUKAWA

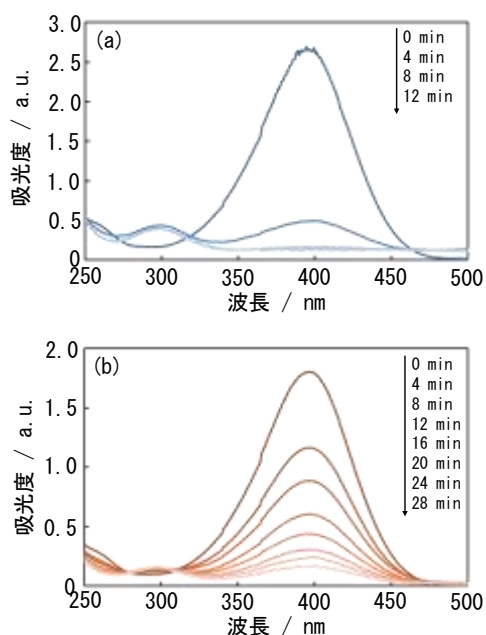


Fig.2 (a)多層 CNT 担持 Ni 触媒(b)単層 CNT 担持 Ni 触媒の各時間における *p*-ニトロフェノール水溶液の UV-Vis スペクトル

400 nm の *p*-ニトロフェノール由来のピークが減少し、それに伴い 300 nm の *p*-アミノフェノール由来のピークが増大することがわかった。多層 CNT を用いた場合は、12 分以内に *p*-ニトロフェノールのピークが消失したのに対して単層 CNT では 28 分間経過してもピークは消失しなかった。この違いを詳細に検討するため、反応速度定数による検討を行った。本反応は、擬一次反応で進行することが明らかとなっているため、一次反応速度式を用いて反応速度定数を算出した。その結果、多層 CNT 担持 Ni 触媒は 0.229 min^{-1} であった

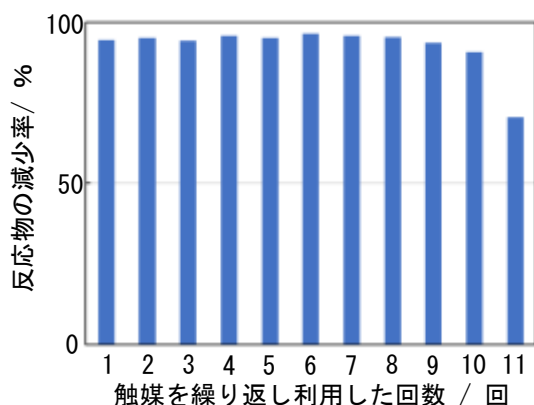


Fig.3 多層 CNT 担持 Ni 触媒を繰り返し使用した回数と反応物の減少率との関係

のに対して、単層 CNT 担持 Ni 触媒は 0.083 min^{-1} であり、約 3 倍高い値となった。

最後に、合成した多層 CNT 担持 Ni 触媒を用いて触媒活性の持続性を評価した結果を Fig.3 に示す。縦軸は反応物である *p*-ニトロフェノールの減少率を示しており、横軸は繰り返し使用した回数を示している。この結果から、10 回目まで 90%以上の減少率を達成していることが明らかになった。これは、Fig.1 で示したように Ni 触媒が多層 CNT の内部に導入されたことで、溶出や凝集が抑制されたことが要因として考えられる。

4. まとめ

多層 CNT を Ni 前駆体水溶液に含浸させることにより多層 CNT 担持 Ni 触媒を合成した。TEM 写真より、一部の Ni 触媒が CNT に内部に導入されていた。この触媒を *p*-ニトロフェノールの還元反応で評価したところ、先行研究で報告している単層 CNT 担持 Ni 触媒よりも高活性を示すことがわかった。さらに繰り返し触媒を使用したところ、10 回までは初期の活性に対して 90%以上の減少率を示すことが明らかであった。

参考文献

- 1) Y. Wu, X. Zhao, Y. Shang, *et al.*, “Application-Driven Carbon Nanotube Functional Materials”, *ACS Nano*, 15 (2021) p. 7946-7974.
- 2) N. Toyama, H. Kimura, M. Matsumoto, *et al.*, “Enhanced activity for reduction of 4-nitrophenol of Ni/single-walled carbon nanotube prepared by super-growth method” *Nanotechnology* 33 (2022) p.065707.
- 3) K. Kobayashi, S. Ata, T. Yamada, *et al.*, “Classification of Commercialized Carbon Nanotubes into Three General Categories as a Guide for Applications” *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) p.4043-4047.