

多孔質球状中空シリカの細孔構造を利用した担持 Ni 触媒の合成とその還元反応

日大生産工(院) ○木村 栄作 日大生産工 外山 直樹 日大生産工(院) 古川 茂樹

1. まえがき

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は金属触媒を用いることで無害な *p*-アミノフェノールに変換できる。現状、利用されている触媒は貴金属触媒が多く、安価な材料への代替が必要とされている。遷移金属の中でも Ni 金属を用いた研究例が報告されており、Ni 金属を炭素やシリカ材料に固定化させた担持触媒が高活性を示すことが報告されている^{1,2)}。しかしながら Ni 金属の凝集や溶出などが問題視されていることから、我々は担体の形状や性質に着目した検討を行った。そこで、多孔質球状中空シリカに着目した。多孔質球状中空体は、中空空間が存在することから、比表面積の向上が期待できることに加え、内外の面積が利用できる利点がある。また、均一な細孔を有することから、反応物と金属触媒が触れ合う頻度を増大させることも期待できる。また、均一に存在する細孔の一部に Ni 触媒を担持させることができれば、Ni 触媒をナノサイズで固定化させることができ、凝集や溶出を抑制することも期待できる。

我々のグループでは、これまでにシリカ系複合酸化物において、均一な多孔質球状中空体の合成に成功しており³⁾、この方法を参考にして担体である多孔質球状中空シリカの合成を行った。本研究では、合成した多孔質球状中空シリカに Ni 触媒を担持させた多孔質球状中空シリカ担持 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調査した。

2. 実験方法および測定方法

多孔質球状中空シリカは、自製したポリスチレン粒子にエタノール、純水および 2.5 mass% 臭化セチルトリメチルアンモニウム水溶液を加えて、室温で 2 h 攪拌した。その後、シリカ前駆体としてテトラエトキシシランおよびア

ンモニア水を加えて室温で 17h 攪拌することで多孔質球状中空シリカの前駆体を得た。この前駆体を焼成することによって、本研究で用いる多孔質球状中空シリカを得た。合成した多孔質球状中空シリカに Ni 前駆体を含浸法で担持させることで担持 Ni 触媒の合成を行った。硝酸 Ni 六水和物および合成した多孔質球状中空シリカが 25 mass% の担持量になるように調整して純水に加え、室温で 2 h 攪拌した。その後、120°C で 4 h 真空乾燥して多孔質球状中空シリカ担持 Ni 触媒を合成した。得られた触媒は、透過型電子顕微鏡 (TEM) による形態観察、窒素吸着脱離測定による比表面積および細孔径分布を測定し、*p*-ニトロフェノールの還元反応は紫外可視分光法 (UV-Vis) で評価した。

3. 実験結果および考察

まず、担体である多孔質球状中空シリカの形態観察を行った。Fig.1 に合成した多孔質球状中空シリカの TEM 写真を示す。コントラストの差から、中空空間の存在が確認でき、約 50nm の中空壁厚であることがわかった。

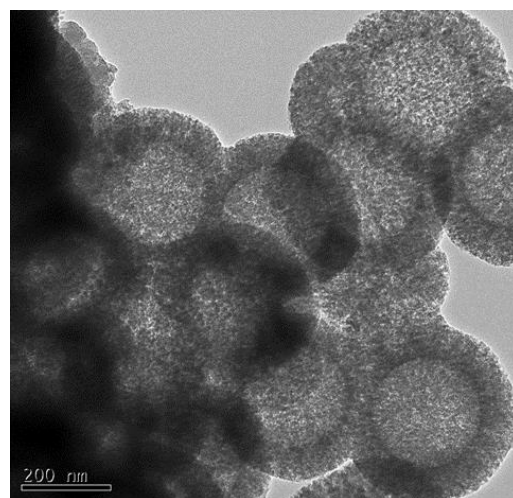


Fig. 1 多孔質球状中空シリカの TEM 画像

Synthesis of Supported Ni Catalysts Using Pore Structure of Mesoporous Silica Hollow Spheres and its Reductive Reaction

Eisaku KIMURA, Naoki TOYAMA and Shigeki FURUKAWA

また、25 mass%担持させた多孔質球状中空シリカの形態においても、同様に均一な球状中空体が確認できたことから、Ni 触媒は中空壁の細孔に均一に担持されていることが示唆された。

次に Ni 触媒の担持前後の多孔質球状中空シリカの比表面積について調査するために窒素吸脱着測定を行った。BET 法により算出した多孔質球状中空シリカの比表面積は $1196 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。一方で Ni 触媒を担持させた後では $209 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ となった。このことから、Ni 触媒を担持させることで比表面積が大幅に低下することが明らかになった。このことから担持させた後では、多孔質球状中空シリカに加えて Ni 触媒が細孔に存在していることが示唆された。また BJH 法によって算出した細孔径分布の結果を Fig. 2 に示す。この結果から、多孔質球状中空シリカでは約 2.6 nm 付近にピークを確認できたが、Ni 触媒を担持させた後にはピークが消失することがわかった。TEM 写真の結果では Ni 触媒の担持前後において大きな形態の違いが確認できなかったことから、Ni 触媒の一部は細孔を閉塞していることが考えられる。

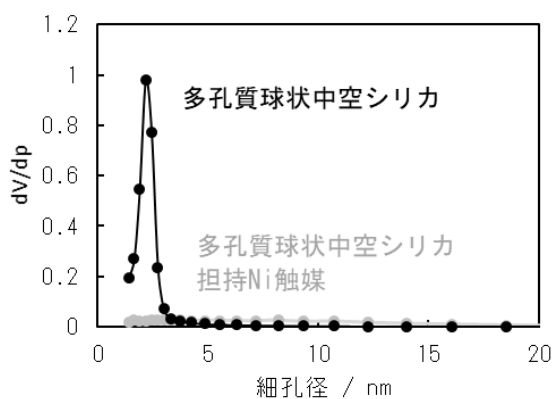


Fig.2 多孔質球状中空シリカおよび多孔質球状中空シリカ担持 Ni 触媒の細孔径分布

最後に *p*-ニトロフェノールの還元反応で評価した。Fig.3 に多孔質球状中空シリカ担持 Ni 触媒の各時間での UV-Vis スペクトルを示す。この結果から、時間経過に伴い 400 nm 付近に観察された *p*-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 *p*-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、6 min 以内に *p*-ニトロフェノール由来のピークは

消失することがわかった。本反応は擬一次反応で進行することが明らかになっているため、合成した触媒を用いて一次反応速度式で評価した。得られた結果から反応速度定数 k を算出したところ、 12.91 min^{-1} であった。

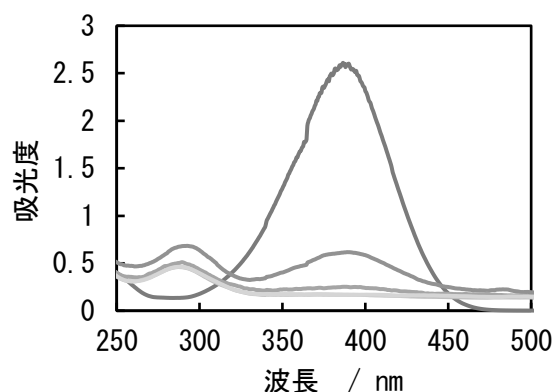


Fig.3 多孔質球状中空シリカ担持Ni触媒の各時間でのUV-Visスペクトル

4. まとめ

合成した多孔質球状中空シリカは、約 2.6 nm の均一な細孔を有することがわかった。多孔質球状中空シリカを担体として合成した担持 Ni 触媒は、TEM 写真および窒素吸着脱離測定の結果から均一に存在する細孔の一部を Ni 触媒が閉塞していることが示唆された。この担持触媒を *p*-ニトロフェノールの還元反応に用いたところ、高活性を示すことが明らかになった。

参考文献

- 1) P.P. Ghimire, L. Zhang, U.A. Kinga, *et al.*, "Development of nickel-incorporated MCM-41-carbon composites and their application in nitrophenol reduction, *J. Mater. Chem. A*, 7 (2019) p. 9618-9628.
- 2) G.-M. Shi, S.-T. Li, F.-N. Shi, *et al.*, "A facile strategy for synthesis of Ni@C(N) nanocapsules with enhanced catalytic activity for 4-nitrophenol reduction" *Colloid. Sur. A* 555 (2018) 170-179.
- 3) N. Toyama, N. Nikura, I. Ito, *et al.*, "Synthesis of mesoporous silica-zirconia composite hollow spheres with enhanced activity toward hydrolysis of ammonia borane" *Microporous Mesoporous Mater* 294 (2020) 109839.