

# 多孔質球状中空シリカ担持 Ni 触媒が *p*-ニトロフェノールの還元反応に及ぼす影響と耐久性評価

日大生産工(院) ○木村 栄作 日大生産工 外山 直樹 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することができる。一方で現状、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<sup>1,2)</sup>。しかしながら Ni 金属の凝集や溶出などが問題と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。多孔質球状中空体は、中空空間が存在し、均一な細孔を有することから比表面積が増大し、反応物と金属触媒が触れ合う頻度を増大させることが期待できる。さらに、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られ、凝集や溶出を抑制できる。

これまでに多孔質球状中空シリカの合成を行い、それに 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調査を行ってきた。特に担持させる Ni の仕込み量について検討し 25 mass% で最も高い活性を示すことを明らかにした。

本研究ではさらに触媒活性を向上させることを目的に、多孔質球状中空シリカに Ni を担持させるときの、pH 調製を行い *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。多孔質球状中空シリカ担持 Ni 触媒の耐久性の調査も行った。

## 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 2h 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 17 h 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 2h 攪拌した。その際、L(+)-アルギニンアスパラギン酸および L(+)-アルギニンを加え pH3, 7, 10 となるように調整した。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) による形態観察を行った。

*p*-ニトロフェノールの還元反応は以下に示す手順で行った。まず、調製した 5 mM *p*-ニトロフェノール水溶液 3 mL に水素化ホウ素ナトリウム 0.1130 g、純水 100 mL を加え、攪拌した。この黄色の水溶液に各 Ni 前駆体濃度で合成したメソポーラス球状中空シリカ担持 Ni 触媒を 0.015 g 加え、4 min ごとに 3 mL ずつ採取し、紫外線可視分光法(UV-Vis)で評価した。

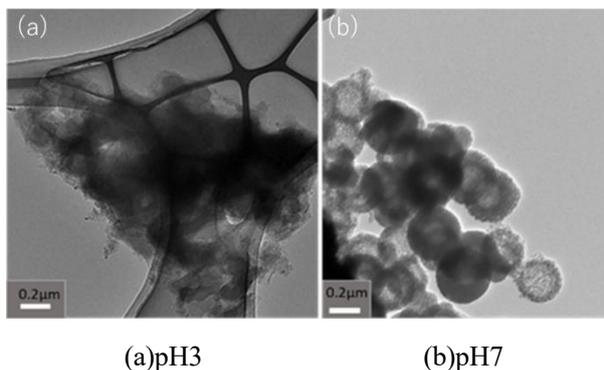
## 3. 実験結果および考察

まず、合成した多孔質球状中空シリカ担持 Ni 触媒の形態観察を TEM 装置で行った。Fig. 1 に各 pH で Ni を担持させた多孔質球状中空シリカ担持触媒の TEM 写真を示す。pH7 で調製した触媒では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。一方、pH3 で調製した触媒では均一な球状中空体は確認できなかった。図 1(a)から確認できる数  $\mu\text{m}$  粒子は、Ni の凝集物であることが要因として考えられる。

次に *p*-ニトロフェノールの還元反応で評価

Effect of porous spherical hollow silica-supported Ni catalyst on the reduction of *p*-nitrophenol and evaluation of its durability

Eisaku KIMURA, Naoki TOYAMA and Shigeki FURUKAWA



(a)pH3 (b)pH7  
Fig.1 各 pH で Ni を担持させた多孔質球状中空シリカの TEM 画像

した。pH3, pH7 および 10 で調製した多孔質球状中空シリカ担持 Ni 触媒の各時間での反応溶液の UV-Vis スペクトルを観察したところ、pH7 で調製した触媒では、時間経過に伴い 400 nm の *p*-ニトロフェノールに由来するピーク強度が減少し 6 min 以内にピークは消失し、300 nm 付近に *p*-アミノフェノールに由来するピークが観察された。一方で pH3 および pH10 で調製した触媒では 16 min 経過しても 400 nm のピークは消失しなかった。

この違いについてより詳細に検討するため、反応速度で評価した。Fig.2 に pH3, pH7, pH10 でそれぞれ調製した多孔質球状中空シリカ担持 Ni 触媒の一次反応速度式を示す。得られた結果から反応速度定数  $k$  を算出したところ、pH3 は  $0.0012 \text{ min}^{-1}$ 、pH7 は  $0.846 \text{ min}^{-1}$ 、pH10 は  $0.0257 \text{ min}^{-1}$  であった。pH7 で調製した触媒が最も高い活性を示すことが確認された。一方で pH3 および pH10 で調製した触媒では、触媒活性が大幅に低下し、反応速度が遅くなることが示された。これは、pH が変わると多孔質球状中空シリカの電荷が変わり、それによって担持される Ni 量が異なるため pH により違いが生じたと考えられる。

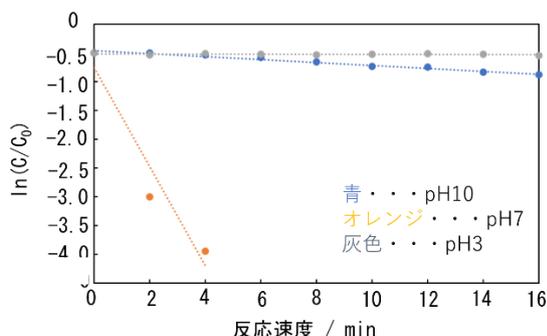


Fig.2 各pHで調製した多孔質球状中空シリカ担持Ni触媒の一次反応速度式

最後にpH7で調製した触媒を用いて耐久性の評価を行った。Fig.3に*p*-ニトロフェノールの還元反応を7回繰り返した活性試験の結果を示す。この結果から6回目まで90%以上の効果を維持しているが7回目で著しく効果が低下していることが確認できた。同時に反応速度定数も回数を重ねると、連続的に低下することが確認された。

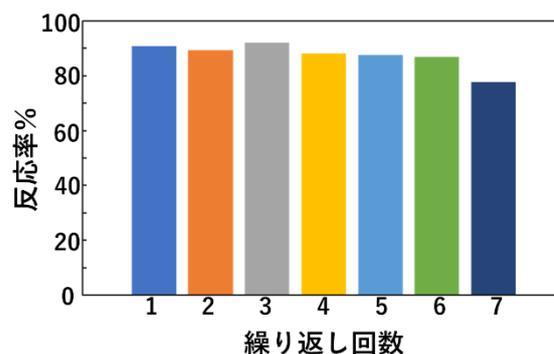


Fig.3 pH7で調製した触媒の耐久性評価

#### 4. まとめ

合成した多孔質球状中空シリカ担持Ni触媒は、約50 nmの中空壁を有することが確認された。pH3では均一な球状中空体は確認できず、黒い影(Niの凝集)が確認された。pH7では均一な球状中空体を確認することができた。多孔質球状中空シリカ担持Ni触媒を*p*-ニトロフェノールの還元反応に用いたところ、pH7では高活性を示すことが明らかになった。さらにpH7で調製した触媒を用いて繰り返し試験を行ったところ6回まで90%以上の効果を維持したが7回目から著しく効果が低下した。

#### 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.