

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 8 日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14665

研究課題名（和文）球状中空体を利用したNiサンドイッチ型触媒の創製とその還元特性評価

研究課題名（英文）Fabrication of Ni sandwich-type catalysts using hollow spheres and their catalytic reduction properties

研究代表者

外山 直樹 (TOYAMA, Naoki)

日本大学・生産工学部・助教

研究者番号：60845410

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、中空壁厚や粒径といった微細構造を制御した球状中空シリカの合成を行い、Niを含浸法で担持させることに成功した。この結果、中空壁厚が薄く粒径の小さい球状中空シリカにNiを担持させた試料が4-ニトロフェノールの還元反応に高活性を示した。さらにシリカコートを行う予定であったが、シリカ層にNiが埋没してしまう懸念やシリカコートが均一にできず活性が低下してしまうことから、高活性を示した担持Ni触媒を用いて耐久性と水素生成反応の評価を行った。耐久性の試験では、4サイクル目まで活性を示し、自製した水素用ガスビュレットで評価することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

規則性構造体の一つである球状中空体を触媒の担体として利用し、このとき中空壁厚や粒径を制御させた。微細構造制御した球状中空シリカにNiを担持させた触媒を4-ニトロフェノールの還元反応で評価することによって得られたデータを系統的に整理することで新たな知見を得ることができた。さらに、高活性を示した球状中空シリカ担持Ni触媒の耐久性の評価に加えて、水素生成反応への二機能的活用にも成功したことは非常に重要な研究成果である。

研究成果の概要（英文）：In this study, silica hollow spheres controlled with microstructures such as shell thickness and particle size were synthesized, and nickel was supported on the silica hollow spheres by the impregnation method. From this result, nickel supported on silica hollow spheres with a thinner shell thickness and smaller particle size showed high activity for reduction reaction of 4-nitrophenol. Although further silica coating nickel supported on silica hollow spheres was carried out, nickel was buried in the silica layer and/or heterogeneous silica coating, leading to decrease the activity. Based on these results, the durability and hydrogen generation were evaluated using the supported nickel catalysts with high activity. In the durability test, the catalyst showed high activity up to the fourth cycle and could be evaluated with a gas burette for hydrogen.

研究分野：環境材料化学

キーワード：球状中空体 ニッケル 還元反応 水素生成

## 1. 研究開始当初の背景

工業用排水の一つである 4-ニトロフェノールは、高い毒性を有することから有機汚染物質として懸念されている。一方でこの物質は、金属触媒を用いた還元反応によって無害な 4-アミノフェノールに変換できる。さらに、触媒として利用する金属を還元する際に錯体水素化物を用いることで水素生成反応も同時に進行させることができる。近年では、安価な Ni 金属を触媒として用いた研究例が報告されており、高分子やセラミックス材料などを担体とした担持 Ni 触媒が高活性を示すことが明らかになっている[1-3]。しかしながら、担持 Ni 触媒を繰り返し使用することで Ni 金属粒子同士の凝集や Ni 金属粒子の溶出によって活性が著しく低下してしまい触媒の持続性に問題がある。本研究では、高活性を維持できる触媒の創製を目指し、球状中空シリカ担持 Ni サンドイッチ型触媒を提案する。本触媒は、均一な形状かつ高い比表面積を有する球状中空シリカを担体として Ni 金属粒子を担持させ、球状中空シリカ担持 Ni 触媒を合成する。さらにその上からシリカコートすることによって Ni 金属粒子をサンドイッチ状に挟むことで固体化する。こうした手法によって、Ni 金属粒子の凝集や溶出を抑制することにより持続性のある高活性な触媒の創製を目指す。

## 2. 研究の目的

本研究では、還元反応ならびに水素生成反応に繰り返し使用できる高活性な担持触媒を創製する。そのためには、担持する Ni 金属粒子をどのように固定化するかが重要となる。そこで、触媒合成の観点から均一な形状かつ高い比表面積を有する球状中空シリカを担体として Ni 金属粒子を担持させた後にさらにシリカコートを行い、Ni 金属粒子を固定化する手法を提案する。このとき、担体である球状中空シリカの合成条件を探索し、最も比表面積の高い試料を合成する。これまでの知見から、球状中空シリカの中空壁厚や粒径といったサイズ制御によって比表面積が変化することを見出している。したがって、シリカの前駆体試薬量ならびにテンプレートの大きさを変化させることによって球状中空シリカの中空壁厚や粒径といったサイズ制御を行い最も比表面積が大きくなる条件の探索を行う。

## 3. 研究の方法

### ・球状中空シリカの合成

担体となる球状中空シリカは、ポリスチレン粒子をテンプレートとしたゾル-ゲル法で合成した。球状中空シリカの粒径はポリスチレン粒子の粒径を制御することで行い、中空壁厚はシリカ前駆体であるテトラエトキシシラン量やゾル-ゲル法の促進剤であるアンモニア量を変化させることで行った。得られた試料は、焼成することでポリスチレン粒子を除去して球状中空シリカを得た。

### ・球状中空シリカ担持 Ni 触媒の合成

得られた球状中空シリカに Ni を含浸法で担持させた。その後、真空乾燥を行うことで球状中空シリカ担持 Ni 触媒を得た。

### ・キャラクタリゼーション

合成した試料の形態は、走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡を用いて行った。球状中空シリカの中空空間は、透過型電子顕微鏡写真から得られるコントラストの差で確認した。また、窒素吸着によって比表面積測定、エネルギー分散型分光法による組成分析も行った。

### ・4-ニトロフェノールの還元反応

上記の方法で得られた球状中空シリカ担持 Ni 触媒は、4-ニトロフェノールの還元反応で評価した。4-ニトロフェノール水溶液に純水と水素化ホウ素ナトリウムを加えて、室温で攪拌した。その後、球状中空シリカ担持 Ni 触媒を加えて一定の時間間隔で反応溶液を紫外可視分光法 (UV-Vis) で評価した。

また、同様の反応を自製した水素用ガスビュレットで行うことで水素発生量についても評価した。

## 4. 研究成果

まず、担体となる球状中空シリカの粒径制御を行った。球状中空シリカは、ポリスチレン粒子を用いて合成しているため、ポリスチレン粒子の粒径を制御した。ポリスチレン粒子の合成には、安

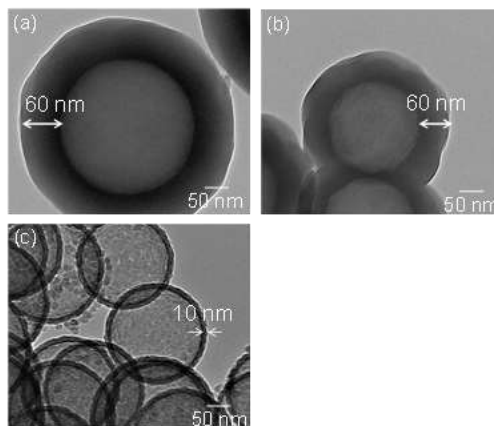


図 1 粒径および中空壁厚を制御した球状中空シリカの透過型電子顕微鏡写真

定剤としてポリビニルピロリドンを用いておりこの試薬量を減少させることで粒径が増大することがわかった。一方である一定量よりも少なくすると、粒子同士が結合してしまうことで単分散した粒子を得ることができなくなった。こうした検討によって、200~390 nm の範囲のポリスチレン粒子を得ることができた[4]。これらの粒子にゾル-ゲル法でシリカをコートさせて焼成することで球状中空シリカを得た。200 および 390 nm のポリスチレン粒子を用いて合成した球状中空シリカを用いて比表面積を測定したところ、粒径の小さい球状中空シリカ ( $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) が大きい試料 ( $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) と比較して高い比表面積を示した。加えて、得られた試料の形態観察を透過型電子顕微鏡で行った。図 1(a)および(b)に示すように、コントラストの差から中空空間の存在が確認できた。これらの試料の中空壁厚は約 60 nm であることも確認できた。これまでの検討から、中空壁厚を薄くすることで比表面積が増大することが報告されているため[5]、中空壁厚の検討を行った。

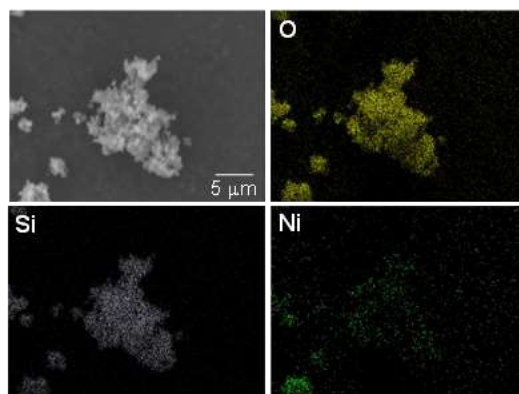


図 2 球状中空シリカ担持 Ni 触媒の元素マッピング画像

図 1(b)を担体としたときのマッピング画像を示している。

つぎに、上記で検討した粒径の小さいポリスチレン粒子を用いて中空壁厚の制御を行った。シリカ前駆体量を減少させることで中壁壁厚の減少を行った結果、約 20 nm 以下に制御することができず、崩壊してしまうことが明らかとなった。そこで促進剤として使用しているアンモニア量を制御した。アンモニア量を減少させることで図 1(c)に示すような中空壁厚が約 10 nm である球状中空シリカを得ることができた。この試料の比表面積を測定したところ、 $128 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  となった。このことから、粒径が小さく中空壁厚が薄い試料が高い比表面積を有することが明らかとなった。続いて図 1 の 3 つの試料に Ni を担持させて球状中空シリカ担持 Ni 触媒の合成を行った。得られた試料をエネルギー分散型 X 線分光法で組成分析した結果を図 2 に示す。その結果、含浸法で担持させた Ni のマッピングは、Si もしくは O が存在するマッピング部分と重なることが明らかになった。このことから Ni は球状中空シリカの表面に存在していることが示唆された。さらに、全体の割合から Ni の存在割合を算出したところ、仕込んだ Ni と同量であることが示された。これらの触媒を用いて 4-ニトロフェノールの還元反応を評価した。図 3(a)には、粒径が小さく中空壁厚が薄い球状中空シリカ (図 1 (c)) に Ni を担持させた試料の各時間における UV-Vis スペクトルを示す。400 nm に観察されたピークが 4-ニトロフェノールに由来し、時間経過とともにピーク強度が減少していくことが確認された。この触媒を用いた場合は、8 min 以内にピークが消失することも明らかとなった。一方で 300 nm 付近の 4-アミノフェノールに由来するピークが発現し、ピーク強度が増大することが確認された。その他の球状中空シリカ担持 Ni 触媒でも同様の傾向を観察することができた。

これらの触媒活性について詳細に検討するために図 3(b)に示す一次反応速度式図から求めた反応速度定数による比較を行った。図 1(a)を担体とした担持 Ni 触媒では、4 min 前後で傾きが変化することも確認された。これは、比表面積が小さいために担持できなかった Ni 触媒が存在し、反応開始してから凝集してしまうことによって傾きが小さくなったと考えられる。この触媒の反応速度定数は、4 min 以降のプロットから傾きを求めた。それぞれの担体図 1(a)、(b)および(c)で合成した担持 Ni 触媒の反応速度定数は、0.02、0.08 および  $0.37 \text{ min}^{-1}$  であった。この結果から、粒径ならびに中空壁厚といった微細構造制御によって高い比表面積を有する球状中空シリカを担体として用いることで高活性を示す担持 Ni 触媒が合成できることがわかった。

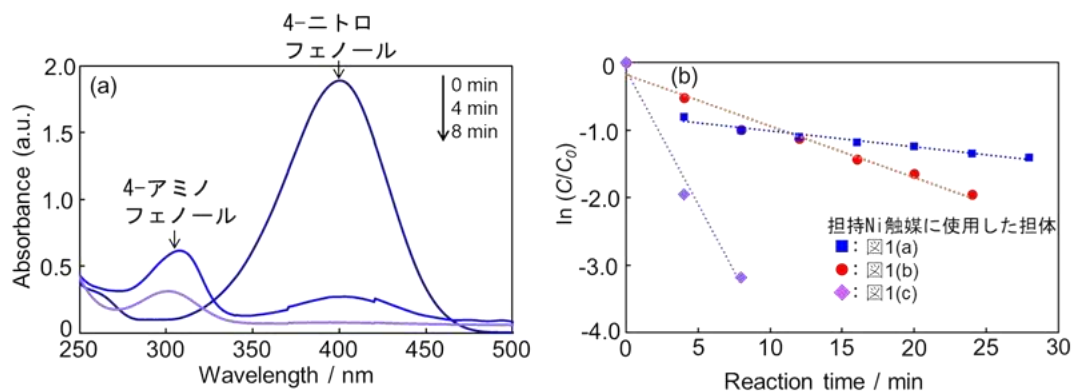


図 3 (a) 球状中空シリカ担持 Ni 触媒の各時間の UV-Vis スペクトル

図 1(c)を担体とした担持 Ni 触媒を用いた。

(b) 各試料を用いた 4-ニトロフェノールの還元反応における一次反応速度式図

この触媒の表面上にさらにシリカコートを試みたが、シリカ層に Ni が埋没してしまう懸念や均一なシリカコートができずに活性が低下したことから現状で最も高活性を示した触媒を用いて触媒の耐久性と水素生成反応の評価を行った。耐久性の検討では、3 回目まで 80%以上の反応率を示し、5 回目では 50%まで低下した。一方で各回の反応速度定数を比較したところ、2 回目以降から減少していくことがわかった。低下した要因としては、Ni の溶出や凝集といったことが考えられる。自製した水素用ガスビュレットを用いた水素生成反応では、30 mL の水素が発生することが明らかとなった。この値は、理論発生量よりも低い値となったが、これは担持された Ni 触媒の還元で使用された水素化ホウ素ナトリウムが存在することが要因として考えられる。

#### 引用文献

- [1] P.P. Ghimire, L. Zhang, B. Jiang, U.A. Kinga, Q. Guo, M. Jaroniec, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 9618 (2019).
- [2] S. Zhang, S. Gai, F. He, S. Ding, L. Li, P. Yang, *Nanoscale*, **6**, 11181 (2014).
- [3] Y.-g. Wu, M. Wen, Q.-s. Wu, H. Fang, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 6307 (2014).
- [4] N. Toyama, H. Sato, N. Terui, S. Furukawa, *Mater. Res. Innov.*, **28**, 206-213 (2024).
- [5] N. Toyama, T. Umegaki, Q. Xu, Y. Kojima, *Key Eng. Mater.*, **617**, 116, (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Naoki Toyama, Haruto Sato, Norifumi Terui, Shigeki Furukawa	4. 巻 28
2. 論文標題 Effect of particle size of the Ni/SiO <sub>2</sub> hollow spheres on the activity for reduction of 4-nitrophenol	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Materials Research Innovations	6. 最初と最後の頁 206-213
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/14328917.2023.2252674	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 木村栄作, 外山直樹, 古川茂樹
2. 発表標題 メソポーラス球状中空シリカ担持ニッケル触媒の調製条件がp-ニトロフェノールの還元反応に与える影響
3. 学会等名 無機マテリアル学会第147回学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Naoki Toyama, Haruto Sato, Norifumi Terui, Shigeki Furukawa
2. 発表標題 Synthesis of Ni supported on SiO <sub>2</sub> hollow spheres with various shell thickness and their activity for reduction of 4-nitrophenol
3. 学会等名 International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐藤温大, 外山直樹, 古川茂樹, 照井教文
2. 発表標題 球状中空SiO <sub>2</sub> 担持Ni触媒の調製条件がp-ニトロフェノールに及ぼす影響
3. 学会等名 令和4年度東北支部化学教育協議会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Naoki Toyama, Haruto Sato, Norifumi Terui, Shigeki Furukawa
2. 発表標題 Effect of particle size of Ni/SiO <sub>2</sub> hollow spheres on their activity for reduction of 4-nitrophenol
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 外山直樹, 佐藤温大, 照井教文, 古川茂樹
2. 発表標題 球状中空体を担体に用いたNi触媒の合成とその還元反応
3. 学会等名 第145回無機マテリアル学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤温大, 外山直樹, 照井教文
2. 発表標題 Synthesis of SiO <sub>2</sub> hollow spheres with various particle size supported Ni catalysts and their catalytic activity of p-nitrophenol
3. 学会等名 令和3年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------