マツダ財団研究報告, 30 (2018) 15KK-324

金属酸化物物性の精密コントロールを可能とする新規手法の開発 Development of Novel Methods to Precisely Control Property of Metal Oxides

研究代表者 東北大学大学院工学研究科 助教 田村 正純

Masazumi Tamura

We developed preparation method and size control method of cerium oxide nanotubes by using carbon nanotubes as templates and evaluated the reaction characteristics of the cerium oxide nanotubes. In the preparation of CeO_2 nanotube, acid treatment of carbon nanotubes by nitric acid is the most important step, and high temperature and high concentration of nitric acid (60 wt%) are effective for high selective preparation of uniform CeO_2 nanotube. The wall thickness and pore size of carbon nanotubes could be controlled by changing the amount of cerium nitrate and the diameter size of carbon nanotubes, respectively. Moreover, CeO_2 nanotube with a narrow pore size showed higher activity to hydration of 2-cyanopyridine to 2-picolinamide than that with a wide pore size.

要旨

カーボンナノチューブをテンプレートとした酸化セリウムナノチューブ合成法及びそのサイズコントロール手法の確立、さらに、その反応特性について検討した。酸化セリウムナノチューブ合成において、カーボンナノチューブの酸処理が最も重要であり、高温条件下、高濃度硝酸を用いて処理することで、均質な酸化セリウムナノチューブを高選択的に合成できることを見出した。酸化セリウムの前駆体である硝酸セリウム量を変えることで壁厚を、カーボンナノチューブの直径サイズを変えることで細孔径を変化させることができた。さらに、2-シアノピリジンの水和反応に細孔径の小さい酸化セリウムカーボンナノチューブが有効であることも見出した。

1. まえがき

金属酸化物は多くの分野に使用される有用材料であり、様々な酸・塩基特性、酸化・還元特性を有する物質である。その中でも、酸化セリウムは安価かつ埋蔵量が最も多い希土類酸化物であり、その特異な酸化・還元特性及び酸・塩基特性により触媒、燃料電池、光学材料、研磨剤、ガスセンサーなどの幅広い用途に用いられている。より高機能な酸化セリウム材料の合成には、その物性を精密にコントロールする手法の確立が必要不可欠である。そのような手法として、これまでは酸化セリウムに異なる成分を担持もしくは固溶化するといった化学的アプローチが用いられてきたが、異種金属による酸化セリウム自体の物性低下や副反応といった問題があり、化学的アプローチに代わる手法が求められる。ここで

いう化学的アプローチとは他の金属種により化学的変化を起こす手法のことである。非化学的アプローチとして近年、酸化セリウムの面制御よる物性変化が報告されているが、代表的な露出面は3つと多様性が低く、報告されている触媒活性差も非常に小さい(2倍程度)。従って、酸化セリウムの物性コントロールを可能にする新規な手法の確立が望まれている。

金属酸化物の物性をコントロールする手法として、 物理的アプローチも可能と考えられる。ここでいう 物理的アプローチとは、外部からのストレスなどに よりその物性(バンド構造、電子状態など)を変化 させることである。構造に外部ストレスを与える方 法として、金属酸化物をナノチューブ化する方法が あり、ナノチューブ構造に由来する圧縮・伸張スト レスによる金属酸化物物性のコントロールが可能で あると考えられる。この方法では異なる金属を用い ず、酸化セリウム物性を最大限に生かせるため、化 学的アプローチでは得られなかった新たな機能の発 現も期待できる。これまでの DFT 計算による酸化セ リウムナノチューブの物性検討から⁽¹⁾、細孔径が小 さくなると(<5 nm)のナノチューブで表面のセリウ ムー酸素間の結合や、O_{2p}-Ce_{4f}やO_{2p}-Ce_{5d}のバンド ギャップが大きく変化することが予測されており、 ナノチューブ化により酸・塩基性やレドックス性な どの物性が大きく変化することが期待される。酸化 セリウムナノチューブの合成法は大きく分けてソフ トテンプレート法とハードテンプレート法に分けら れる。ソフトテンプレート法は主に界面活性剤を用 いた方法であり、大半がこの方法で合成されている。 一方、ハードテンプレート法では多孔性酸化アルミ

ニウム膜とカーボンナノチューブを用いた例が知られているが、その報告例は非常に少ない⁽²⁶⁾。カーボンナノチューブを用いたものは1つの研究チームによる例のみであり⁽⁴⁶⁾、その細孔サイズは40 nm 程度と大きいものしか検討されていない。酸化セリウムナノチューブの特性としては、CO酸化反応による評価から還元性が向上することが報告されているが、表面の構造や物性を詳細に分析した例はない。従って、本研究では様々な細孔径、壁厚を有する酸化セリウムナノチューブの合成手法の確立を目指し、さらに、その触媒特性の評価を行った。

2. 実験

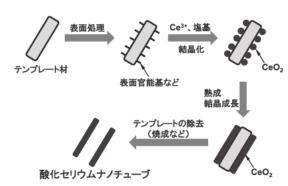
2.1 酸化セリウムナノチューブの合成

酸化セリウムナノチューブの合成は、先行研究で 報告されているカーボンナノチューブをテンプレー トに用いた方法を参考にして合成した (4) (合成イメ ージをスキーム1に示す。まず、カーボンナノチュ ーブを硝酸水溶液中で、加熱処理することでカーボ ンナノチューブ表面を官能基化 (OH 基や COOH 基 など)した。その後、酸処理済みカーボンナノチュ ーブを濾過することで回収し、水で十分に洗浄した。 処理済みカーボンナノチューブと硝酸セリウム (Ce(NO₃)₃・6H₂O)を水もしくは水+エタノール混合溶液に溶解させ、塩基性物質(水酸化ナトリウムもし くはアンモニア水)を用い、水酸化セリウム(もしく は酸化セリウム)をカーボンナノチューブ表面に沈 殿させた。その後、回収混合溶液をテフロン内筒の オートクレーブに入れ、110℃で24時間水熱処理を 行うことで、結晶成長させ、さらに、500℃もしくは 600℃で焼成することでテンプレートであるカーボ ンナノチューブを除去することで、酸化セリウムナ ノチューブ(CeO2-NT)を得た。標準的な酸化セリウ ムナノチューブ合成のプロシージャをスキーム2に 示した。触媒解析はTEM, SEM, XRD, BET 比表面積 測定により行った。

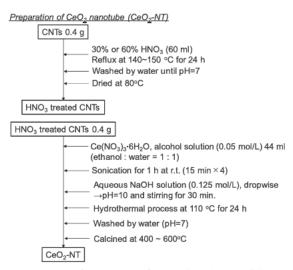
2.2 ニトリルの水和反応

ニトリルの水和反応として、2-シアノピリジンの 水和による2-ピコリンアミド合成反応をモデル反応 として用いた(下記スキーム) (7)、(8)。

水 3g、2-シアノピリジン 2 mmol、酸化セリウムナノチューブ 0.03 g を試験管に導入し、30[°]Cで 1 時間反応を行った。生成物の定量,定性は GC,GC-MSにて行った。



スキーム1 カーボンナノチューブをテンプレートとした酸化セリウムナノチューブ合成イメージ



スキーム2 カーボンナノチューブをテンプレートとした酸化セリウムナノチューブ合成の調製スキーム

3. 結果と考察

3.1 カーボンナノチューブ合成法の確立

先行論文では、酸化セリウムナノチューブ合成における酸濃度、酸処理温度、沈殿 pH などの詳細な条件が記載されていないため、酸化セリウムナノチューブを高選択的かつ再現よく調製できる条件を明らかにする必要がある。そこで、平均直径 40~60 mmのカーボンナノチューブ(TCI から購入)を用いて、酸処理温度、溶媒、導入硝酸セリウム量、最終沈殿pH、硝酸濃度の変化による酸化セリウムナノチューブ生成への影響について検討を行った(表 1)。まず初めに、カーボンナノチューブの硝酸処理における

表 1. 酸化セリウムナノチューブ合成条件の検討

Entry	Diameter of carbon nanotube	硝酸処理		硝酸セリウム沈殿処理				焼成温度	壁厚	SEM
		温度 (℃)	硝酸濃度 (wt%)	Ce 導入量 (Ce mmol/g-carbon)	溶媒	塩基 物質	最終沈殿 pH	温度 (℃)	(nm)	TEM
1	40~60	140	30	5.5	H ₂ O	NaOH	10	500		図 1a,b
2	40~60	145	30	5.5	H ₂ O	NaOH	10	500		図 1c,d
3	40~60	150	30	5.5	H ₂ O	NaOH	10	500		図 1e-h
4	40~60	145	30	5.5	H ₂ O+EtOH	NaOH	10	600		図 2
5	40~60	145	30	11	H ₂ O+EtOH	NaOH	10	未焼成, 400, 500,600	14	図 3
6	40~60	145	30	27.5	H ₂ O+EtOH	NaOH	10	500		図 4
7	40~60	145	30	11	H ₂ O+EtOH	NaOH	11	600		図 5
8	40~60	145	30	11	H ₂ O+EtOH	NaOH	9	600		図 6
9	40~60	145	15	11	H ₂ O+EtOH	NaOH	10	600		図 7
10	40~60	145	60	11	H ₂ O+EtOH	NaOH	10	未焼成, 400, 500,600	14(600°C	(2) 図 8,9
11	40~60	145	60	5.5	H ₂ O+EtOH	NaOH	10	600	10	-
12	40~60	145	60	16.5	H ₂ O+EtOH	NaOH	10	600	16	-
13	20~60	145	60	22	H ₂ O+EtOH	NaOH	10	600	12	図 12

加熱温度 (140、145、150℃)の影響について検討 した(表 1、entry 1-3 and 図 1)。加熱温度 140℃ では、全体的にチューブの生成はあまり見られ ず(図1a,b)、生成した酸化セリウムナノチュー ブも不完全なものであった。加熱温度 145℃では、 ナノチューブの形成が多く観測され(図1c,d)、チ ューブの形状も比較的整ったものとなった。更 に加熱温度を 150℃に上昇させて検討した結果 (図 1 e-h)、さらに酸化セリウムがナノチューブの 形成に使われ、整ったチューブの形成が確認さ れた。従って、硝酸処理温度は高い方が有効で あることがわかった。高温条件で酸処理するこ とにより、カーボンナノチューブ表面の官能基 化が十分に進行することで、酸化セリウムナノ チューブの形成が促進されていると考えられる。 しかし、150℃での加熱処理では硝酸水溶液のリ フラックスが激しいため、フラスコ内のカーボ ンナノチューブが壁面に付着し、付着したカー ボンナノチューブの酸処理が十分に行われず、 実際、ナノチューブを形成しなかった酸化セリ ウムも確認されている(図1h)。従って、硝酸処 理温度は145℃が最適とみなした。

次に、硝酸セリウムを沈殿させる溶媒を水から水+エタノール混合溶媒に変更し、酸化セリウムナノチューブ合成を行った(表 1、entry 2,4、

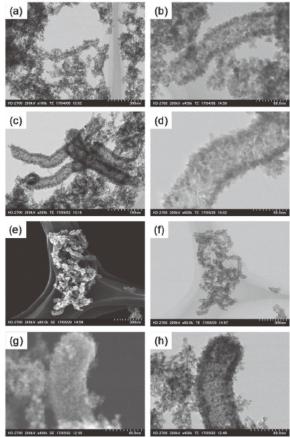
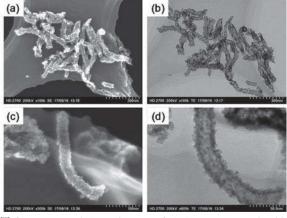


図 1. TEM and SEM images of CeO_2 -NTs prepared at various heating temperature during HNO_3 treatment of carbon nanotube (a,b: 表 1, entry 1, c,d: 表 1, entry 2, e-h: 表 1, entry 3).

図2)。水+エタノール溶媒に変更することで、 大部分の酸化セリウム種がナノチューブ合成に 使用された。また、高倍率の SEM と TEM イメージ(図 2 c,d)をみても、水のみで合成した結果 (図 1 c,d)と比較して、表面が整った酸化セリウムナノチューブが形成されたことが確認できた。 硝酸セリウム沈殿時の溶媒を水+エタノールに変更することで、比較的疎水性であるカーボンナノチューブと水溶性の硝酸セリウム塩がより均一に混合され、カーボンナノチューブ表面に効率的にセリウム種が沈殿したと考えられる。

硝酸セリウム導入量の影響について検討を行 った(表1、entry 4-6, 図2-4)。硝酸セリウム量 を 2 倍(図3)、5 倍(図4)に増やし調製した酸化 セリウムナノチューブの形状を比較してみると、 2倍量(11 Ce mmol/g-carbon、図3)にすることで、 ほとんどすべての酸化セリウムがチューブ形成 に使われ、1倍量(5.5 Ce mmol/g-carbon、図2)よ りもより均質なナノチューブが形成した。しか し、5 倍量(27.5 Ce mmol/g-carbon 2、図 4)用いる と、酸化セリウムナノチューブ形成以外のフリ 一の酸化セリウム種の形成が確認された。従っ て、用いているカーボンナノチューブに対して、 硝酸セリウム量、11 Ce mmol/g-carbon が最適で あると判断した。この時の細孔径及び壁厚はそ れぞれ約50 nm、15 nm であり、用いているカー ボンナノチューブのサイズとよい一致を示した。

硝酸セリウムの沈殿において、最終沈殿 pH は 重要なファクターである。そこで、最終沈殿 pH を 9, 10, 11 とし、酸化セリウムナノチューブ合 成を行った(表 1 、 entry 5,7,8 and 図 3,5,6)。



 $\ \ \, \boxtimes \ \, 2$. TEM and SEM images of CeO₂-NTs prepared with H₂O+EtOH solvent during deposition of Ce species on the carbon nanotube(表 1, entry 4).

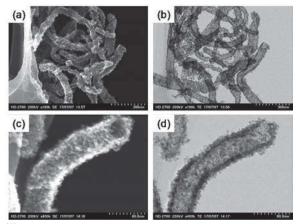


図 3. TEM and SEM images of CeO_2 -NTs prepared with 11 Ce mmol/g-carbon during deposition of Ce species on the carbon nanotube (表 1, entry 1).

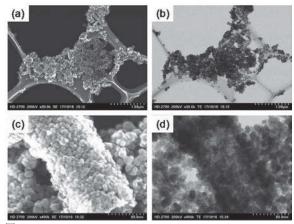


図 4. TEM and SEM images of CeO_2 -NTs prepared with 27.5 Ce mmol/g-carbon during deposition of Ce species on the carbon nanotube (表 1, entry 6).

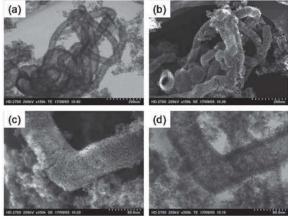


図 $\overline{5}$. TEM and SEM images of CeO₂-NTs prepared under high final pH of 11 during deposition of Ce species on the carbon nanotube (表 1, entry 7).

最終沈殿 pH を 11 にすると(図 5)、ナノチューブ 形成以外の酸化セリウム種が増加した。逆に pH を 9 にすると、不完全な酸化セリウムナノチュ ーブ形成が多くみられた。従って、最終 pH の

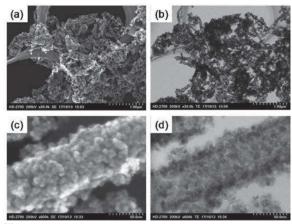


図 6. TEM and SEM images of CeO_2 -NTs prepared under low final pH of 9 during deposition of Ce species on the carbon nanotube (表 1, entry 8).

調節は重要であり、pH=10 が最適な最終 pH であるとみなした。

次に、カーボンナノチューブの硝酸処理時の 酸濃度の影響について検討した。硝酸濃度を15, 30,60 wt%とし処理を行い、形成される酸化セリ ウムナノチューブの構造を比較した(表1, entry 5,9,10, 図3,7,8)。硝酸濃度を15 wt%に下げる と(図7)、酸化セリウムナノチューブ以外の酸化 セリウム種が多く観測された。カーボンナノチ ューブ表面の官能基化が不十分になったと考え られる。一方、硝酸濃度を 60 wt%に上げると(図 8)、硝酸濃度 30 wt%(図 3)に比べて、より選択 的に酸化セリウムナノチューブが形成され、更 に、表面が整った酸化セリウムナノチューブの 形成が確認された。酸処理温度の影響と同様、 酸濃度を上げることで、カーボンナノチューブ の表面官能基化が十分に行われ、硝酸セリウム からの沈殿が円滑に進行したためと考えられる。 従って、高濃度硝酸水溶液(60 wt%)を用いること が有効であることが明らかとなった。

以上より、酸化セリウムナノチューブ合成において、カーボンナノチューブの酸処理工程が最も重要であり、高濃度硝酸(60 wt%)かつできる限り高温が有効であることがかわった。また、硝酸セリウムを沈殿させるときの硝酸セリウム 導入量、溶媒、最終沈殿 pH も酸化セリウムナノチューブ形成に影響を与え、硝酸セリウム量 11 Ce mmol/g-carbon、水+エタノール混合溶液、最終沈殿 pH=10 が最適であることがわかった。

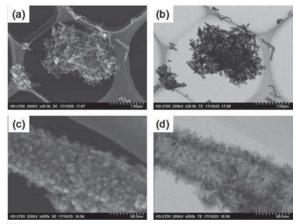
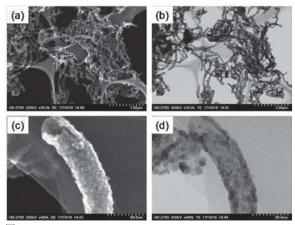


図 7. TEM and SEM images of CeO_2 -NTs prepared with high concentration of H_2NO_3 (15 wt%) during HNO_3 treatment of carbon nanotube (表 1, entry 9).



 \boxtimes 8. TEM and SEM images of CeO₂-NTs prepared with high concentration of H₂NO₃ (60 wt%) during HNO₃ treatment of carbon nanotube (Table 1, entry 10).

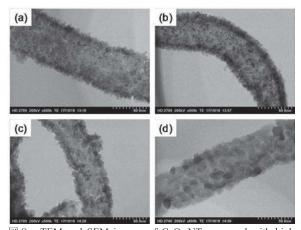


図 9. TEM and SEM images of CeO_2 -NTs prepared with high concentration of H_2NO_3 (60 wt%) calcined at different calcination temperatures (表 1, entry 10) with different calcination temperatures (a) Dried CeO2-NT, (b) calcined at 673 K, (c) calcined at 773 K, (d) calcined at 873 K.

次に最適合成条件にて作成した酸化セリウム ナノチューブの焼成温度の影響について検討した。乾燥後、673 K,773 K,873 K で焼成した酸化

セリウムナノチューブの SEM と TEM イメージ を図9に示す。焼成温度を上げると、酸化セリ ウムナノチューブ構造を維持しつつ、酸化セリ ウムの粒子サイズの増加がみられた。そこで、 各サンプルの XRD 測定を行った(図10)。参考 として第一稀元素製の高純度酸化セリウム (CeO₂-HS)のデータも示す(図10(e))。未焼成の 酸化セリウムナノチューブ(図10(a)) にはカー ボンナノチューブ由来のピークが観測され(26° 付近)、カーボンナノチューブ構造が維持されて いることがわかる。 焼成温度を 400℃にすること で(図10(b))、カーボンナノチューブ由来のピー クは消失した。さらに焼成温度を上げると酸化 セリウム由来のピークが鋭くなり、酸化セリウ ムの粒子サイズが増加していることが示唆され た。これは、TEM 観察の結果を支持する結果で ある。一方、粉体の色に注目すると(図11)、 未焼成ではカーボンナノチューブが残っている ため黒色であるのに対し、400℃焼成では灰色、 500℃焼成以上では高純度酸化セリウムの色で ある淡黄色となり、500℃焼成以上ではカーボン

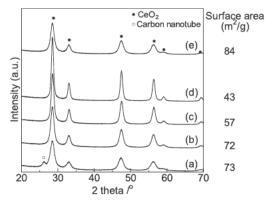


図 1 0. XRD patterns of CeO₂-NTs under high concentration of H₂NO₃ (60 wt%) (表 1, entry 10). a) Dried CeO₂-NT, (b) calcined at 673 K, (c) calcined at 773 K, (d) calcined at 873 K. (e) CeO₂-HS (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo CO., LTD.)

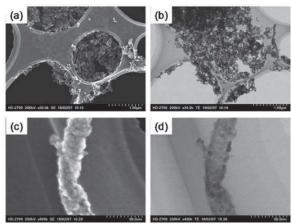


図11. CeO₂-NTs under the optimized conditions calcined at different calcination temperatures (表 1, entry 10)の焼成温度による触媒の色の変化(左から、未焼成、400℃焼成、500℃焼成、600℃焼成)

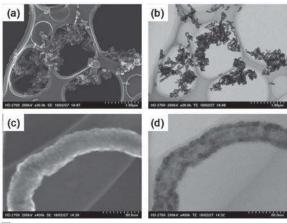
ナノチューブが完全に除去されていると考えられる。さらに、BET 比表面積測定より、焼成温度の増加により比表面積が低下しており、TEM, XRD の結果と同じ傾向を示した。

最適調製条件において、硝酸セリウム量を増減させることで、酸化セリウムナノチューブの壁厚をコントロールできるかについて検討した(表1、entry 10-11)。硝酸セリウム量を5.5,11,16.5 Ce mmol/g-carbon と変化させて合成を行ったところ、硝酸セリウム量が5.5 Ce mmol/g-carbon の場合、多少のフリーの酸化セリウムがみられたが、酸化セリウムナノチューブを選択的に合成することができた。TEMにより壁厚を測定したところ、硝酸セリウム量を5.5,11,16.5 Ce mmol/g-carbonと増加させることで、壁厚が10,14,16 nmと単調に増加した。従って、前駆体である硝酸セリウム量を変化させることで、壁厚をコントロール可能であることがわかった。

更に、細孔径のより小さい酸化セリウムナノ チューブの合成を目指し、平均直径の小さいカ ーボンナノチューブ(20~40 nm, 10~20 nm)をテン プレートとして用い、上記最適条件にて合成を 行った。平均直径 20~40 nm のカーボンナノチュ ーブを用いた場合の結果を図12に示す。酸化 セリウムナノチューブの形成は確認されたが、 不均一な表面が観測され、硝酸セリウム量が少 ないと予想された。比表面積測定より、直径20-40 nm のカーボンナノチューブは 107 m²/g であり、 直径 40-60 nm のカーボンナノチューブの比表面 積(51 m²/g)の約2倍であることがわかった。そこ で、硝酸セリウムを2倍量用い(溶媒も2倍)、合 成を行った結果、表面状態が均質な酸化セリウ ムナノチューブが形成された(図13)。TEM 解 析の結果より、細孔径及び壁厚を測定すると、 約30 nm 及び12 nm となり、カーボンナノチュ ーブに由来した細孔径を有する酸化セリウムナ ノチューブが合成できた。従って、カーボンナ ノチューブのサイズを変えることで、細孔径の 異なる酸化セリウムナノチューブの合成が可能 であることを明らかにした。一方、細孔径 10~20 nm のカーボンナノチューブを用い、最適条件で 合成を行ったが、酸化セリウムナノチューブの



 \boxtimes 1 2 . TEM and SEM images of CeO₂-NTs prepared with 20~40 nm carbon nanotubes.



☑ 1 3. TEM and SEM images of CeO₂-NTs prepared with 20~40 nm carbon nanotubes with twice amount of Ce(NO₃)₃ during deposition of Ce species on the carbon nanotube (22 mmol Ce/g-carbon).

形成はあまり見られなかった。酸化セリウムナノチューブの合成条件は、カーボンナノチューブの物性に大きく影響を受けるため、今後、カーボンナノチューブ表面処理条件、硝酸セリウム沈殿条件を変えることで、より細孔径の小さい酸化セリウムナノチューブ合成法の確立を目指す。

本合成法では、水酸化ナトリウムを塩基として用いており、水洗処理でも一部のナトリウムが酸化セリウムにコンタミしてしまうことが考えられる。実際、TEM-EDX測定を行うと微量のナトリウムが観測されている。ナトリウムは酸化セリウムの触媒機能に影響を与えうるため、ナノチューブ構造のみの影響を評価するために、ナトリウムフリーの酸化セリウムナノチューブの合成を検討した。水酸化ナトリウムをアンモニア水に変更し、酸化セリウムナノチューブ合

成を行った。酸化セリウムナノチューブの形成は一部確認されたが、水酸化ナトリウムに比べ、選択性及び均質性は非常に低く、約半分がフリーな酸化セリウムとして存在した。今後、アンモニア濃度、沈殿 pH、熟成時間等の条件の最適化が必要と考えられる。

3.2 反応評価

酸化セリウムナノチューブの特性評価として、 2-シアノピリジンの水和反応を用い、様々な酸化 セリウムナノチューブの活性比較を行った。ま ず、焼成温度の異なる酸化セリウムナノチュー ブを 2 種類(表 2、entry 1-4, 5-8)用意し、反応性 を比較した(表2)。焼成温度を上げることで、表 面あたりの反応速度(V)は向上した。比較として、 市販の高純度 CeO₂(CeO₂-HS) (entry 9)とコンタミ するナトリウムの影響を確認するために、カー ボンナノチューブ無しの条件で調製した CeO₂(CeO₂ without NT)も反応させた(entry10)。 CeO₂ without NT は CeO₂-HS よりもやや高い活性 を示したことから、コンタミによるナトリウム の影響は多少なりともあると考えられる。焼成 温度を上げることで、どちらの CeO₂-NT も活性 の向上がみられた。これは、高純度酸化セリウ ムを用いた場合と同様の傾向である(8)。30%硝 酸処理、600℃焼成で得られた CeO₂-NT では CeO₂ without NT とほぼ同等の活性(0.32 mmol h-1 m-2) が得られた。一方、60%硝酸処理、600℃焼成で 得られた CeO₂-NT では活性はやや低い(0.18 mmol h-1 m-2)結果となった。従って、ナノチュー ブ化によるニトリル水和活性へのプラス影響は 小さいと考えられる。

壁厚の異なる酸化セリウムナノチューブ(壁厚 10, 14, 16 nm)を用いて検討した(表 3)。壁厚を変化させても活性はほぼ同等(0.18- $0.21 \text{ mmol } \text{h}^{-1}$ m $^{-2}$)であり、この範囲での壁厚の影響は小さいと考えられる。

さらに、細孔径の異なる酸化セリウムナノチューブ(~50 nm 及び~30 nm)を用いて細孔径の影響についても検討した(表 4)。細孔径を小さくすることで活性が 2 倍近く向上した。この結果は、細孔サイズが触媒活性に変化を与える可能性があることを示唆する結果である。今後、吸着脱

離測定、XPS、FTIRなどを行うことで表面の酸、 塩基物性について測定することで、活性向上の メカニズムを明らかにしたい。更に小さい細孔 径を有する酸化セリウムナノチューブについて の検討も行う予定である。

表 2. 様々な酸化セリウム触媒を用いた 2-シアノピリジン の水和反応

Enters	Catalyat	Calcination	S_a	Υ ^b	V^{c}
Entry	Catalyst	T/°C	$/m^2 g^{-1}$	/%	/mmol h ⁻¹ m ⁻²
1	CeO ₂ -NT		81	7.6	0.06
2	prepared with 11 Ce	400	81	16.5	0.14
3	mmol/g-carbon and	500	62	18.5	0.20
4	30% H ₂ NO ₃ (表 1, entry 5, 図 3)	600	46	22.0	0.32
5	CeO ₂ -NT	-	73	2.2	0.0.2
6	prepared with 11 Ce mmol/g-carbon and	400	72	6.6	0.06
7	60% H ₂ NO ₃	500	57	10.2	0.12
8	(表 1, entry 10, 図 8,9)	600	43	11.6	0.18
9	CeO ₂ -HS	600	84	30.7	0.24
10	CcO ₂ without carbon nanotube	600	64	30.8	0.32

Reaction conditions: CeO₂ 0.03 g, 2-cyanopyridine 2 mmol, water 3 g, 303 K, 1 h. aSpecific surface area determined by BET method, bYield, aReaction rate per surface area.

表3. 様々な壁厚を有する酸化セリウムナノチューブを用いた2-シアノピリジンの水和反応

Entry	Catalyst	Wall d ^a	<i>S</i> ⁶ /m² g⁻¹	Y° /%	/mmol h ⁻¹ m ⁻²
1	CeO ₂ -NT (表 1, entry 11)	10	65	20.7	0.21
2	CeO ₂ -NT (表 1, entry 10, 図 8,9)	14	43	11.6	0.18
3	CeO ₂ -NT (表 1, entry 12)	16	62	18.4	0.20

Reaction conditions: CeO₂ 0.03 g, 2-cyanopyridine 2 mmol, water 3 g, 303 K, 1 h. *Wall thickness, *Specific surface area determined by BET method, *Yield, *Reaction rate per the surface area.

表 4. 細孔サイズの異なる酸化セリウムナノチューブを用いた 2-シアノピリジンの水和反応

Entry	Catalyst	Pore size ^a /nm	<i>S</i> ⁶ /m² g⁻¹	Y° /%	/mmol h ⁻¹ m ⁻²
2	CeO ₂ -NT (表 1, entry 10, 図 8,9)	~45	43	11.6	0.18
3	CeO ₂ -NT (素 1 entry 13 図 12)	~30	46	20.6	0.30

Reaction conditions: CeO₂ 0.03 g, 2-cyanopyridine 2 mmol, water 3 g, 303 K, 1 h. ^aDetermined by TEM, ^bSpecific surface area determined by BET method, ^cYield, ^dReaction rate per the surface area.

4. まとめ

酸化セリウムをモデル金属酸化物とし、カーボンナノチューブをテンプレートとして用いた酸化セリウムナノチューブ合成法を開発した。調製条件を検討することで、既報の論文よりも選択的かつ均質性の高い酸化セリウムナノチューブの合成を実現した。直径サイズの異なるカーボンナノチューブを用いることで、酸化セリ

ウムナノチューブの細孔径をコントロールすることが可能であり、また、酸化セリウムの前駆体である硝酸セリウム量を変えることで、壁厚をコントロール可能であることを明らかにした。しかし、細孔径の小さい(<20 nm)酸化セリウムナノチューブの合成は困難であり、今後の課題である。さらに、ニトリルの水和反応をモデルとし、細孔径や壁厚の異なる酸化セリウムナノチューブを用いて検討を行った結果、細孔径の小さい酸化セリウムナノチューブが細孔径の大きい酸化セリウムナノチューブが細孔径の大きい酸化セリウムナノチューブよりも2倍近くの高い活性を示すことを見出し、細孔サイズが触媒活性に影響を与えることを示した。

発表論文

- [1] 田村正純,酸化セリウム触媒を用いた液相有機合成,第 118 回触媒討論会,2016年9月.
- [2] Masazumi Tamura, Organic synthesis catalyzed by unique acid/base and redox properties of CeO₂, 日本化学会,第97春季年会,2017年3月.
- [3] 田村正純,酸化セリウムの酸・塩基および酸化・還元機能を用いた触媒反応の開拓,第120回触媒討論会,2017年9月.

参考文献

- J. J. Plata, I. Ruiz-Tagle, A. M. Márquez, J. F. Sanz, Ceria(100) Nanotubes with Negative Strain Energy: A First-Principles Prediction, J. Phys. Chem. Lett., 2012, 3, 2092-2096.
- (2) L. González-Rovira, J. M. Sánchez-Amaya, M. López-Haro, E. del Rio, A. B. Hungría, P. Midgley, J. J. Calvino, S. Bernal, F. J. Botana, Single-Step Process To Prepare CeO₂ Nanotubes with Improved Catalytic Activity, Nano Lett., 2009, 9, 1395-1400.
- (3) K.-L. Yu, G.-L. Ruan, Y.-H. Ben, J.-J. Zou, Convenient synthesis of CeO₂ nanotubes, Mater. Sci. Eng. B, 2007, 139, 197-200.
- (4) D. Zhang, C. Pan, L. Shi, L. Huang, J. Fang, H. Fu, A highly reactive catalyst for CO oxidation: CeO₂ nanotubes synthesized using carbon nanotubes as removable templates, Micropor. Mesopor. Mater., 2009, 117, 193-200.
- (5) D. Zhanga, H. Fu, L. Shi, J. Fang, Q. Li, Carbon nanotube assisted synthesis of CeO₂ nanotubes, J. Solid State Chem., 2007, 180, 654-660.
- (6) F. Jianhui, C. Zhiyuan, Z. Dengsong, S. Xia, D. Weizhong, S. Liyi, Preparation and CO conversion activity of ceria nanotubes by carbon nanotubes

- templating method, J. Rare Earths, 2008, 26, 153-157.
- (7) M. Tamura, H. Wakasugi, K. i. Shimizu, A. Satsuma, Efficient and Substrate Specific Hydration of Nitriles to Amides in Water by Using a CeO₂ Catalyst, Chem. Eur. J., 2011, 17, 11428-11431.
- (9) M. Tamura, R. Kishi, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Self-assembled hybrid metal oxide base catalysts prepared by simply mixing with organic modifiers, Nat. Commun., 2015, 6, 8580.
- (10)M. Tamura, R. Kishi, A. Nakayama, Y. Nakagawa, J.-y.
 Hasegawa, K. Tomishige, Formation of a New,
 Strongly Basic Nitrogen Anion by Metal Oxide
 Modification, J. Am. Chem. Soc., 2017, 139,
 11857-11867.