

パラジウムナノ粒子の合成とナノファイバー不織布への複合化

加藤秀教 西田典由

Synthesis of palladium nanoparticles and electrospinning composite nanofiber-nonwovens

KATOU Hidenori and NISHIDA Noriyoshi

ナノファイバーを製造する技術の一つであるエレクトロスピンニング法を活用した不織布製品の開発が県内紙関連企業において取り組まれているものの、実用化事例が少ないのが現状であり、高付加価値につながる技術の開発が求められている。そこで、高い透明性や反応性など、機能性を有する素材として注目されているナノ粒子のうち、触媒能を有するパラジウムについてナノ粒子を合成し、エレクトロスピンニング法によりパラジウムナノ粒子を複合化したナノファイバー不織布を作製するとともに、p-ニトロフェノールの水素化反応におけるパラジウムの触媒能について確認した。

キーワード：エレクトロスピンニング、ナノファイバー、ナノ粒子、パラジウム、触媒

はじめに

エレクトロスピンニング法は、溶媒に溶解させることのできる高分子材料から繊維径が数百 nm 程度のナノファイバーを製造する技術であり、比表面積が大きいことや圧力損失が小さい等の特長を活かし、付加価値の高い製品開発につながる不織布製法として注目されている。これまで著者らは、エレクトロスピンニング法によるナノファイバー不織布の基礎的研究に取り組んできた¹⁾²⁾が、同法を活用した不織布製品への応用展開として、さらなる高付加価値化につながる技術の開発が求められている。一方、ナノ粒子は高い透明性や反応性など、直径がマイクロメートルレベルの粒子では得られない高い機能を発現する材料として注目されているが、現在市販されているナノ粒子は非常に高価であるとともに、ナノ粒子が分散された溶媒が限定的であることなどから、広く普及していないのが現状である。

そこで、本研究では、触媒能を有するパラジウムに着目し、パラジウムナノ粒子の合成に取り組むとともに、エレクトロスピンニング法によりナノファイバー不織布に複合化させ、機能性評価を行ったので報告する。

実験方法

1. 試験試料

パラジウムナノ粒子の合成には、N,N-ジメチルホルムアミド（以下 DMF）、ポリビニルピロリドン（以下 PVP）、水素化ホウ素ナトリウム（いずれも和光純薬工業㈱製）、テトラクロロパラジウム（II）酸ナトリウム（東京化成工業㈱製）を用いた。ナノファイバーの作製には、ソルベイ社製ポリフッ化ビニリデン（以下 PVDF）を、紡糸用基材としては、ポリプロピレンスパンボンド不織布（目付 40g/m²）を用いた。機能性評価には、p-ニトロフェノール、水素化ホウ素ナトリウム（いずれも和光純薬工業㈱製）を用いた。

2. パラジウムナノ粒子の合成

DMF10g 及び PVP0.1g を 10ml 容ガラス瓶に量り取って攪拌・溶解したのち、0.1mol/l テトラクロロパラジウム（II）酸ナトリウム水溶液、0.2mol/l 水素化ホウ素ナトリウム/DMF 分散液の順に、表 1 のとおり加えて 24 時間攪拌し、パラジウムナノ粒子の合成試験を行った。合成後、各サンプル 3 ml を孔径 0.1μm のメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過を行い、粗大粒子の有無について確認した。合成したパラジウムナノ粒子について、大塚電子㈱製ゼータ電位・粒径・分子量測定システム

この研究は、「エレクトロスピンニング法を活用したナノ粒子複合化ナノファイバー不織布の開発」の予算で実施した。

ELSZ-2000ZS を用いて動的光散乱法による粒子径評価を行った。

表1 パラジウムナノ粒子合成試験時の試薬添加量

	添加量 (μl)					
	25	50	75	100	150	200
0.1mol/l Na ₂ PdCl ₄ /H ₂ O	25	50	75	100	150	200
0.2mol/l NaBH ₄ /DMF	100					
サンプル番号	I	II	III	IV	V	VI
0.1mol/l Na ₂ PdCl ₄ /H ₂ O	100					
0.2mol/l NaBH ₄ /DMF	25	50	75	100	150	200
サンプル番号	i	ii	iii	iv	v	vi

3. 紡糸溶液調製及びパラジウムナノ粒子複合化ナノファイバー不織布の作製

合成したパラジウムナノ粒子を含む DMF 分散液 7.2g 及び PVDF0.8g を 10ml 容ガラス瓶に量り取り、回転・溶解させて紡糸溶液を調製した。この紡糸溶液について、メック(株)製ナノファイバー不織布製造装置 NF-103 (写真1) を用いて、ポリプロピレンスパンボンド不織布を表面に固定したドラム型コレクター上に 1 時間紡糸し、パラジウムナノ粒子を複合化したナノファイバー不織布を作製した。紡糸条件は表2のとおりである。作製したナノファイバー不織布について、日本電子(株)製低真空走査型電子顕微鏡 IT-300 (以下 SEM) 及び日本電子(株)製走査透過電子顕微鏡 ARM200F (以下 STEM) により観察した。

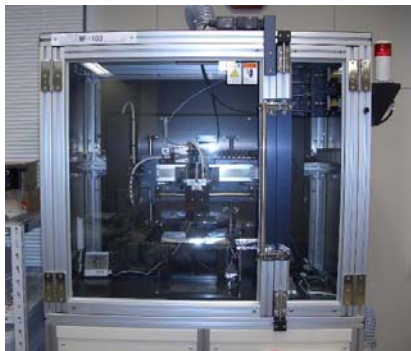


写真1 ナノファイバー不織布製造装置

表2 ナノファイバー紡糸条件

条件項目	設定
電圧	25kV
ノズル-コレクター間距離	160mm
溶液供給量	1.5ml/h
ノズル径	22G(内径0.41mm)
ノズルトラバース距離・速度	100mm・30mm/s
コレクター(回転数)	ドラム型(120rpm)

4. 機能性評価

作製したパラジウムナノ粒子複合化ナノファイバー不織布の機能性評価として、p-ニトロフェノールの水素化反応(図1)におけるパラジウムの触媒能について、次のとおり評価試験を行った。5 cm × 8 cm のパラジウムナノ粒子複合化ナノファイバー不織布をプラスチックメッシュ(目開き5メッシュ)で挟み、57μmol/l p-ニトロフェノール水溶液 70ml 及び水素化ホウ素ナトリウム 50mg を加えたトルビーカーに浸漬させ、40℃で保持・攪拌しながら反応を開始した。経過時間毎の吸光スペクトルを日本分光(株)製分光光度計 V-570 にて測定し、p-ニトロフェノールに由来する波長 400nm 付近のピーク吸光度の変化からパラジウムの触媒能を評価した。

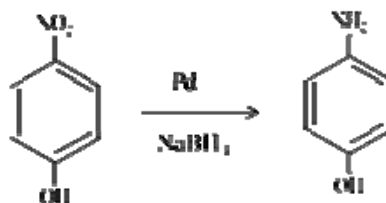


図1 p-ニトロフェノールの水素化反応

結果と考察

1. パラジウムナノ粒子の合成

表1の各種条件にて行ったパラジウムナノ粒子合成試験について、試験前後のサンプルの様子を写

真 2～4 に示す。サンプル I～VI の合成試験前（写真 2）に比べ、合成試験後（写真 3）はいずれも、分散液の色が褐色に変化し、I から VI になるにしたがって濃くなっていることがわかる。サンプル i～vi については、合成試験前の色はサンプル IV と同じであり、合成試験後（写真 4）はいずれも、分散液の色が褐色に変化し、i から vi になるにしたがって濃くなっていることがわかる。金属パラジウム粉末は黒色として知られており、合成試験時に添加した 0.1mol/l テトラクロロパラジウム（II）酸ナトリウム水溶液あるいは 0.2mol/l 水素化ホウ素ナトリウム/DMF 分散液の量が多いほど生成するパラジウムナノ粒子数が多くなり、褐色の程度が濃くなったと考えられる。

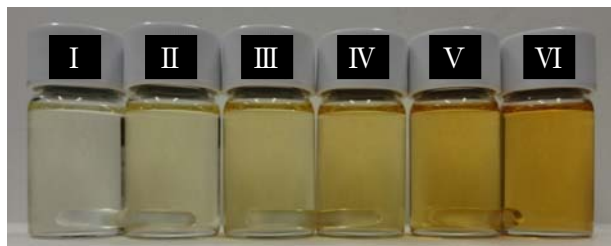


写真 2 合成試験前（サンプル I～VI）

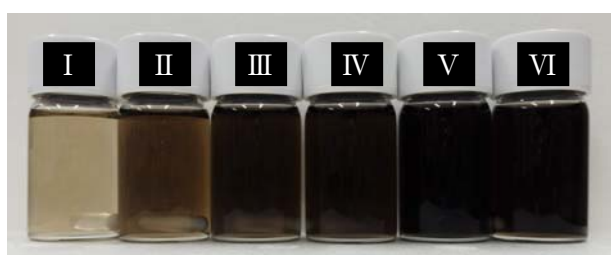


写真 3 合成試験後（サンプル I～VI）

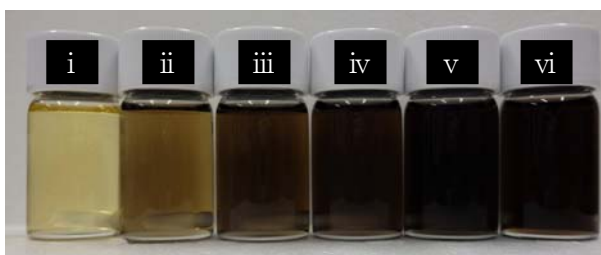


写真 4 合成試験後（サンプル i～vi）

合成試験後の各分散液を吸引ろ過した後のメンブレンフィルターの様子を写真 5 に示す。サンプル I～VI では、I、II 及び III において、サンプル i～vi では、v 及び vi においてそれぞれ、メンブレンフィルター上に堆積物が見られており、これらの合成条件では、メンブレンフィルターの孔径である 0.1 μm よりも大きな粒子が生成されることがわかった。サンプル IV～VI 及びサンプル i～iv ではメンブレンフィルター上に堆積物は見られず、DMF 溶媒中で 0.1 μm よりも小さい粒子が生成していると思われる。これらの条件のうち、合成試験後の褐色の程度が濃く、水素化ホウ素ナトリウム/DMF 分散液添加量に対するテトラクロロパラジウム（II）酸ナトリウム水溶液添加量の比率が小さく、効率良くナノ粒子を合成できるサンプル IV 及び iv の条件（0.1mol/l テトラクロロパラジウム（II）酸ナトリウム水溶液及び 0.2mol/l 水素化ホウ素ナトリウム/DMF 分散液添加量がそれぞれ 100 μl ）を、これ以降の試験に採用することとした。

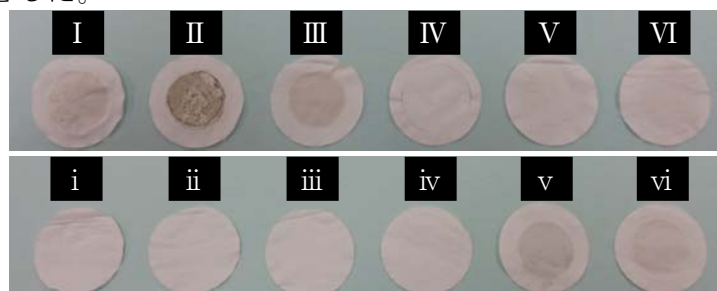


写真 5 吸引ろ過後のメンブレンフィルター

サンプル IV の条件にて合成したパラジウムナノ粒子について、ゼータ電位・粒径・分子量測定システム ELSZ-2000ZS を用いて粒子径評価を行った結果を、合成試験前のサンプル IV の結果と合わせて図 2 に示す。合成試験前のサンプルでは、約 10nm のピークが 1 つのみであるのに対し、合成試験後のサンプルでは約 12nm のピークのほかに 5.5nm 付近に新たなピークが確認された。10nm 及び 12nm のピークは保護剤として添加している PVP に由来するものと推察され、合成試験後のサンプルについて測定した結果にて新たに発現した 5.5nm のピークは、生成したパラジウムナノ粒子のものと考えられる。

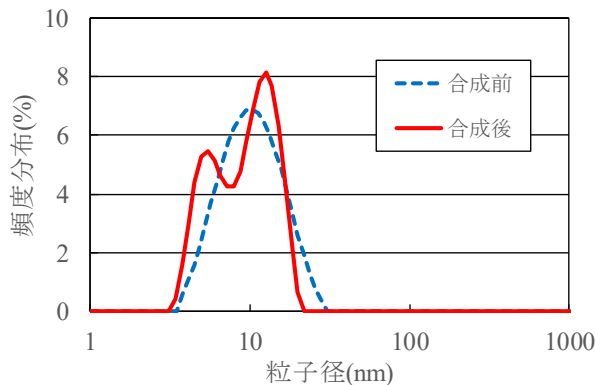


図2 サンプルIVにおける合成試験前後の粒子径評価結果

2. パラジウムナノ粒子複合化ナノファイバー不織布の作製

サンプルIVの条件にて合成したパラジウムナノ粒子をエレクトロスピンニング法により複合化させたPVDF ナノファイバー不織布のSEM及びSTEM画像を図3に示す。図3左のSEM画像から、繊維径が概ね100~200nmで均一、かつビーズのないナノファイバー不織布が得られていることが確認できた。また、図3中央及び右のSTEM画像から、ナノファイバー中に直径が数nm程度の粒子が存在していることがわかった。この大きさは、合成試験後のサンプルIVについて動的光散乱法による評価から得られたピーク粒子径である5.5nmと概ね一致しており、合成したパラジウムナノ粒子の粒子径が数nm程度であることが確認できた。

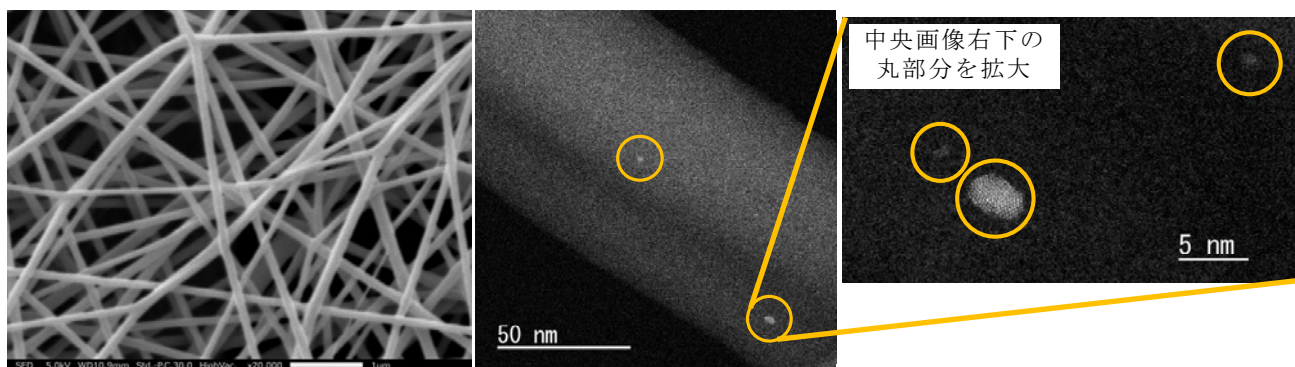


図3 パラジウムナノ粒子複合化ナノファイバー不織布の電子顕微鏡画像 (左: SEM、中央・右: STEM)

3. 機能性評価

p-ニトロフェノールの水素化反応において、経過時間毎の吸光スペクトルを図4に示す。また、反応前(経過時間0 min)のピーク吸光度に対する各経過時間におけるピーク吸光度の割合をp-ニトロフェノールの転化率として求め、パラジウムを含まないで作製したナノファイバー不織布を用いた場合の結果とあわせて図5に示す。図4及び5から、パラジウムを含まないナノファイバー不織布では

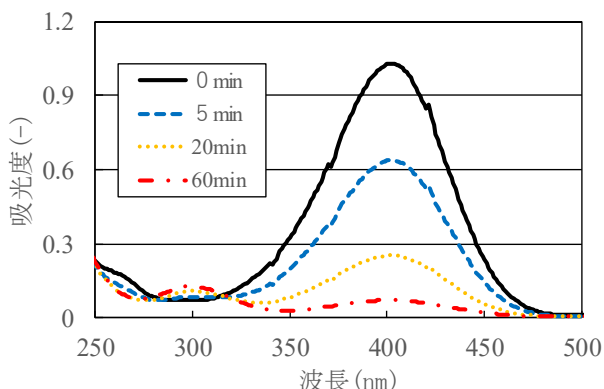


図4 p-ニトロフェノールの水素化反応における経過時間毎の吸光スペクトル

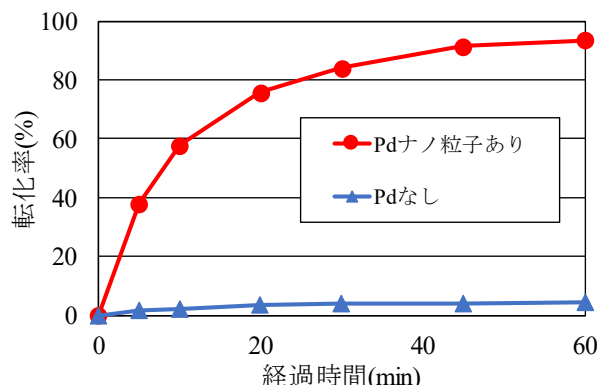


図5 p-ニトロフェノールの水素化反応における経過時間と転化率

時間が経過しても転化率は上がらず、水素化反応がほとんど進行していないのに対し、パラジウムナノ粒子を複合化させたナノファイバー不織布では時間とともに 400nm 付近のピーク吸光度が低下し、p-ニトロフェノール量は減少して転化率が上昇しており、水素化反応が進行していることがわかる。経過時間 60 分後には転化率が約 94% となって水素化反応がほぼ完了しており、この結果から、パラジウムナノ粒子を複合化させたナノファイバー不織布について、パラジウムの触媒能を確認することができた。試作したナノファイバー不織布は、パラジウム成分を含む液体中の均一系触媒反応と比較すると、触媒反応後に容易に回収できる利点があるため、繰り返し利用可能な触媒シートとしての利用が期待される。

ま と め

エレクトロスピニング法を活用したナノファイバー不織布製品の高付加価値化につなげる技術の開発を目的とし、パラジウムナノ粒子の合成及びエレクトロスピニング法によるナノファイバー不織布への複合化について検討し、次の結果を得た。

1. DMF 溶媒中でパラジウムナノ粒子を合成することができた。
2. エレクトロスピニング法を用いて、合成した直径数 nm 程度のパラジウムナノ粒子を複合化させたナノファイバー不織布を作製することができた。
3. パラジウムナノ粒子を複合化させたナノファイバー不織布について、p-ニトロフェノールの水素化反応におけるパラジウムの触媒能を確認することができた。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、STEM 画像の撮影にご協力いただきました国立研究開発法人産業技術総合研究所日吉範人様に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1)加藤秀教,山口真美:ナノファイバー不織布製造技術に関する研究(第1報)-ポリスチレンナノファイバーの紡糸と内部構造評価-,愛媛産技研研究報告,50,1-5(2012).
- 2)加藤秀教,山口真美:ナノファイバー不織布製造技術に関する研究(第2報)-ポリグリコール酸ナノファイバーの紡糸と物性評価-,愛媛産技研研究報告,51,21-25(2013).