

シート状触媒の耐久性向上に関する研究

藤原 健成 大橋 俊平

Development of high durability sheet-like catalyst

FUJIWARA Kensei and OHASHI Syunpei

触媒とは化学反応を促進させる物であり、排ガス浄化、化学工業など様々な分野で利用され、その有用性の高さや利用範囲の広さから様々な研究が行われてきた。近年、高いリサイクル性、加工性が期待できるシート状触媒の研究が進められている。本研究では試料表面の化学修飾と TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの利用により、触媒を担持させたシリカ粒子をシートへと固定化した。調製したシート状触媒は固定化した粒子が有していた触媒機能を維持しており、繰り返し反応においても触媒の離脱がほとんどないことが示された。

キーワード：セルロース、触媒、シリカ、シランカップリング、TEMPO 酸化

はじめに

近年、紙への機能性の付与に注目が集まっており、難燃、抗菌など様々な機能を有した紙（機能紙）の研究が盛んに行われている。機能紙の一つに繊維表面に金属触媒を固定化させることによるシート状触媒がある。シート状触媒は、従来の粉末状の触媒に比べ加工性、リサイクル性に優れている。しかし現状ではシート状触媒には担体である紙の強度不足や反応中の金属触媒の溶出といった課題があり、長期間の利用が前提とされる触媒においてはこれらの課題の解決が必須となる。

本研究では、従来の粉末状の触媒の表面を化学修飾させ、TEMPO 酸化セルロースナノファイバーを用いて触媒粉末と紙とを固定化させた。

実験方法

1. 試験試料

粒子調製には酢酸パラジウム、オルトケイ酸テトラエチル(TEOS)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)、アンモニア水(25%)は東京化成(株)製を用いた。TEMPO 酸化パルプの調製にはセルロース繊維として、針葉樹化学パルプ(NBKP)を用いた。2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-oxyl radical(TEMPO)は ACROS ORGANICS 製を、臭化ナトリウム(NaBr)、次亜塩素酸ナトリウム溶液(NaClO)、塩酸(HCl)、水酸化ナトリウム(NaOH)及びエタノール(EtOH)は和光純薬工業(株)製を用いた。触媒反応において、ニトロフェノールは和光純薬工業(株)製を使用した。

2. Pd 担持シリカ粒子の調製

エタノール 100ml、蒸留水 20ml、アンモニア水(25%)20ml 混合液に TEOS を 20ml 加え、12 時間攪拌させた。その後、遠心分離により固形分を回収し、105℃にて乾燥させることで SiO₂ 粒子を調製した¹⁾。得られた粒子 1.0g をトルエン 50ml、APTES2.0ml 中で 10 時間還流させることにより粒子表面をアミノ基で修飾した。調製した粒子 1.0g を酢酸パラジウム溶液(5mM)20ml 中で 12 時間攪拌させることで粒子表面に Pd を担持させた²⁾。調製した試料を低真空走査型電子顕微鏡(SEM)(日本電子(株)製 IT-300LV)にて観察し、アミノ基修飾前後の変化を赤外分光光度計(IR)(サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製 NICOLET6700)で分析した。

この研究は、「平成 26-27 年度シート状触媒の耐久性向上に関する研究」の予算で実施した。

3 . セルロースの TEMPO 酸化

NBKP を純水にて標準離解機(熊谷理機工業(株)製)を用いて離解後、NBKP10g を分取し、TEMPO 0.15g(1mmol)、NaBr1.0g(10mmol)を溶解させた純水中に分散させた。分散液に 12%NaClO 水溶液 25mL を滴下し、0.1M の HCL にて pH を 9.8 に調整することで TEMPO 触媒酸化反応を開始した。酸化反応中は pH 制御装置(株イワキ製 PH-70P)を用いて 0.5M の NaOH で pH を 9.8 に維持しながら反応を進めた。pH の変化がなくなった時点で EtOH を加え NaClO を完全に消費させた後、ろ過、洗浄を行うことで TEMPO 酸化セルロース(TOC)を得た。得られた生成物を家庭用ミキサーを用いて約 10000rpm で 30 分間解繊することで TEMPO 酸化セルロースナノファイバー(TOCN)を得た³⁾。TOC、TOCN はそれぞれ繊維 1.0g に対し HCl を 2.0mmol 添加し、表面官能基の COONa を全て COOH に変換した。また、調製した粒子とともに蒸留水中に分散させ、分散後の状態について SEM、IR により分析を行った。

4 . 触媒含有紙の調製

NBKP100mg、SiO₂ 10 mg を蒸留水中で 30 秒間攪拌し、減圧ろ過用フィルターホルダー(アドバンテック製 サポートスクリーン 100mesh(有効面積 9.6cm²))を用いて脱水した。その後、105℃ で 30 分間乾燥させることでシートを得た。紙への歩留まり効果向上のためアミノ基修飾粒子 NH₂-SiO₂ や TEMPO 酸化 NBKP、TOCN を用いた試作も行った。試作したシートをマッフル炉((株)東洋製作所製)にて 525℃ で 5 時間加熱し、触媒の残存重量を測定することで歩留まりを算出した。

5 . 触媒反応

得られたシートについて、ニトロフェノールの水素化反応を行った(図 1)⁴⁾。反応条件としてはニトロフェノール 20μmol、NaBH₄2mmol、蒸留水 10ml 中に Pd:ニトロフェノールの mol 比が 1:100 となるように切り取ったシートを浸漬し、1 時間反応を行った。分光光度計(日本分光(株)製 V-570)にて波長 400nm における吸光度を測定することで反応の進行状況を確認した。また、繰り返し反応試験や触媒の脱離確認試験も合わせて行い試作した触媒シートの評価を行った。

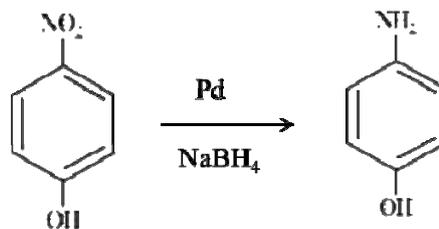


図 1 ニトロフェノールの水素化反応

結果と考察

1 . シリカ粒子の調製

図 2 に調製したシリカ粒子の SEM 画像を示す。SiO₂ 粒子は直径約 500nm の球状であることが確認できた。また、表面をアミノ基で修飾した後もサイズ形状には変化が見られなかった。図 3 にアミノ基修飾前後の IR スペクトルを示す。処理後にはアミノ基由来のピークが現れており、粒子表面がアミノ基で修飾されていることが確認できた。

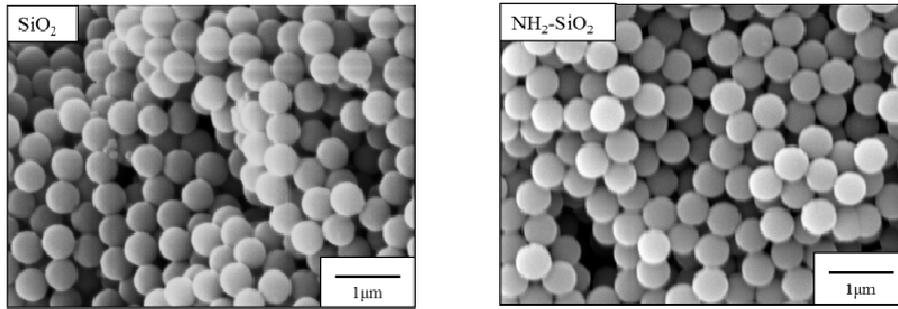


図2 SiO₂、NH₂-SiO₂のSEM観察結果

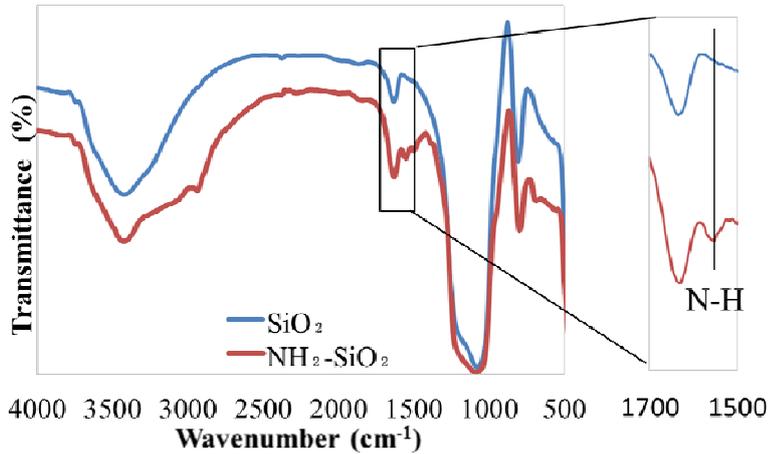


図3 SiO₂、NH₂-SiO₂のIRスペクトル

2. セルロースのTEMPO酸化

NBKPのTEMPO酸化前後のIRスペクトルを図4に示す。TEMPO酸化セルロース(TOC)には1700cm⁻¹付近にカルボキシル基由来のピークが見られ、TEMPO酸化処理後のセルロース表面にカルボキシル基が存在することが確認できた。TOCと粒子の混合物のIRスペクトルを図5に示す。NH₂-SiO₂を用いた場合、1700cm⁻¹付近のピークが消失し、1600cm⁻¹付近のピークが増大していた。これは、繊維表面のカルボキシル基と粒子表面のアミノ基とのイオン結合によりカルボキシル基がカルボキシルイオンに変化したためだと考えられる⁵⁾。これにより、表面の官能基により、繊維と粒子の間に相互作用が起こることが確認できた。繊維と粒子の混合物のSEM画像を図6に示す。TOCとSiO₂の混合物は繊維上に粒子が点在していただけであったが、TOC、NH₂-SiO₂混合物は繊維表面に粒子が密に存在していた。また、TOCN、NH₂-SiO₂混合物ではナノファイバーによる粒子の凝集効果が見られた。

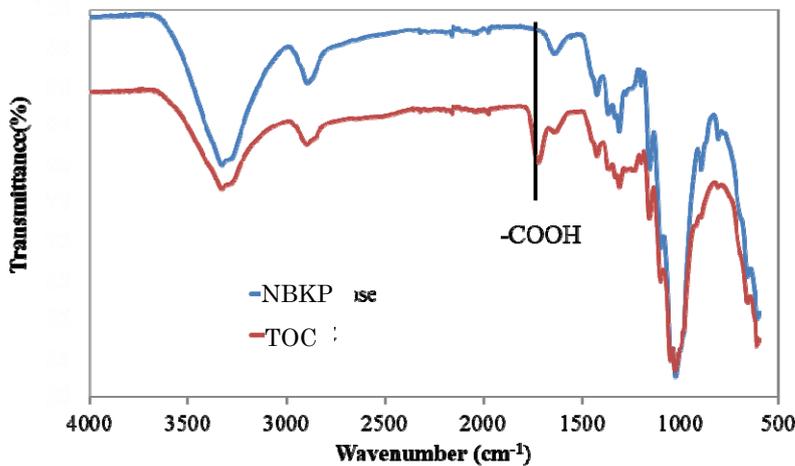


図4 TEMPO酸化前後のIRスペクトル

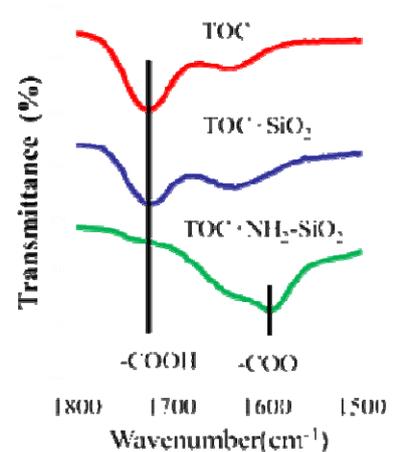


図5 粒子と繊維の混合物のIRスペクトル

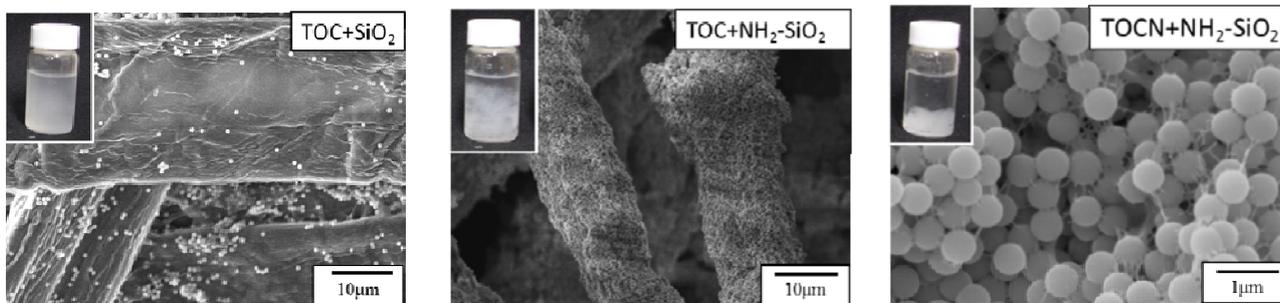


図6 粒子と繊維の混合物のSEM画像

3. 触媒含有紙の調製

表1に作製した試作紙の配合条件を、図7にそれぞれの試作紙における歩留まりを示す。NBKPとシリカ粒子では歩留まり30~40%程度であったがカルボキシル基で修飾されたTOCを用いると歩留まりは80%以上と高い値を示した。これはIRにより確認した官能基同士の相互作用に由来するものであると考えられ、混合物のSEM観察結果とも一致する。また、TOCNを用いた場合においてはTOCNの使用量が非常に少量であるにもかかわらず90%以上と高い歩留まりを示した。

表1 試作紙の配合条件

	NBKP	TOC	NH ₂ -SiO ₂	TOCN
A	10	:	1	
B		10	1	
C	10	:	1	0.1

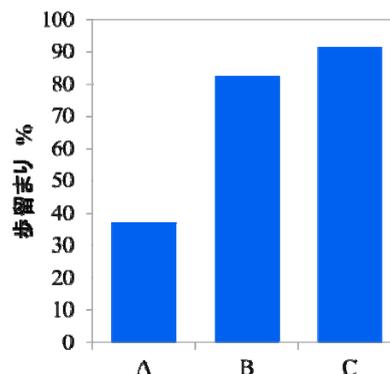


図7 試作紙における粒子の歩留まり

4. 触媒反応

配合B、Cの試作紙におけるニトロフェノールの水素化反応の結果を図8に示す。1時間で反応が完結しており、反応完結後、シートを再度反応に使用したところBのシートは徐々に活性が低下したのに対し、Cのシートは5回使用しても触媒機能を維持したままであった。また、反応開始後15分後にシートを除去し、その後の反応溶液の経時変化を測定したところ、Bのシートは除去後も反応が進行したのに対し、Cのシートはシート除去後に反応が停止していることが確認できた。これらにより、TOCのみの使用では反応中に触媒が脱離してしまうが、TOCNにより凝集させることで強固に繊維へと固定化され、触媒反応中も脱離しないことが確認できた。

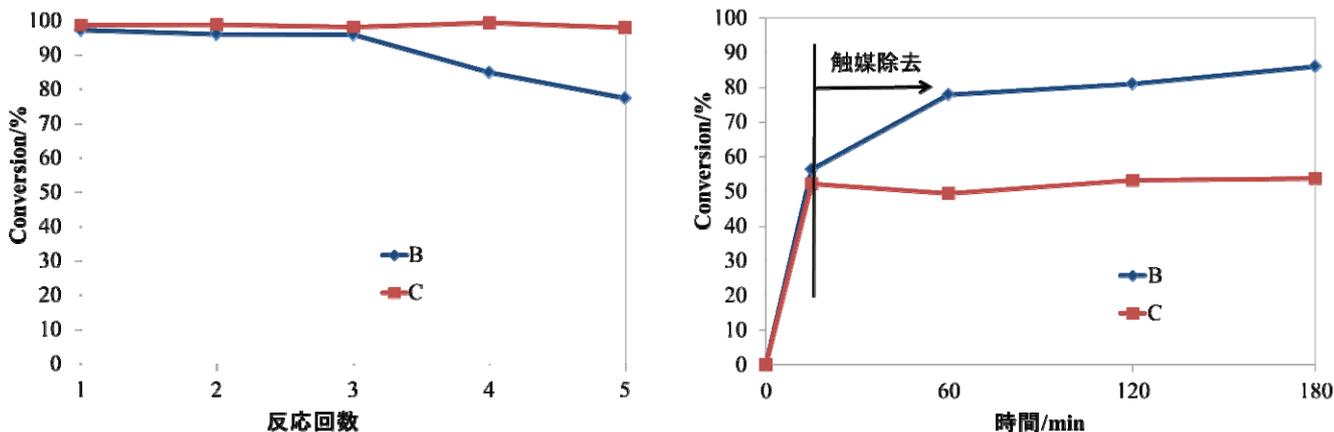


図8 試作紙による触媒反応試験結果

ま と め

触媒機能を有するシート材料の開発を行い、以下の結果を得た。

1. TEMPO 酸化、シランカップリング剤により繊維、粒子表面の官能基修飾ができた。
2. 官能基修飾により繊維、粒子間に相互作用が起き、粒子の含有率が高いシートが作製できた。
3. 触媒担持粒子、TOCN を用いて作製した触媒シートは繰り返して反応を行っても機能を維持しており、溶液中への脱離も見られなかった。

文 献

- 1) W. Stöber, A. Fink and E. Bohn: Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range , *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62-69 (1968).
- 2) S. L. Wescott, S. J. Oldenburg, T. R. Lee, A. J. Halas: Formation and Adsorption of Clusters of Gold Nanoparticles onto Functionalized Silica Nanoparticle, *Surfaces Langmuir*, **14**, 5396-5401 (1998).
- 3) T. Saito and A. Isogai: TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions, *Biomacromolecules*, **5**, 1983-1989(2004).
- 4) X. Lu, X. Bian, G. Nie, C. Zhang, Ce. Wang and Y. Wei: Encapsulating conducting polypyrrole into electrospun TiO₂ nanofibers: a new kind of nanoreactor for in situ loading Pd nanocatalysts towards p-nitrophenol hydrogenation, *J. Mater. Chem.*, **22**, 12723-12730 (2012).
- 5) S. Fujisawa, T. Saito, S. Kimura, T. Iwata and A. Isogai: Surface Engineering of Ultrafine Cellulose Nanofibrils toward Polymer Nanocomposite Materials, *Biomacromolecules*, **14**, 1541-1546 (2013).