ペーパー触媒

Catalyst Paper

北 岡 卓 也

1. はじめに

植物繊維からなる紙や紙製品は、我々の身の回りにあふれている。紙よりも遙かに高機能な合成高分子系材料が開発され、膨大な情報をデジタル配信する IT メディアがユビキタス化しても、生活素材や情報媒体としての紙の役割は色褪せることがない。それどころか、これまで紙が利用されていなかった分野にまで新たな機能を付与された紙が次々と登場し、利用の途は無限の広がりを見せている¹⁾。しかし、これらの機能紙は何らかの機能材料との複合品であることが多く、紙の機能といっても所詮は導入した材料の機能に過ぎないと考えられがちである。

本稿では、紙に触媒機能を付与するために、光触媒をはじめとする固体触媒粉末を紙層構造の中に抄き込む材料設計と、得られたペーパー状触媒材料の機能について、我々のこれまでの研究成果と今後の展望を紹介する。最初に結論を述べるが、紙の中の触媒は元の触媒粉末を超える効果を発揮することがあり、それはやはり紙の材料機能といえるであろう。よって、ここでは単なる触媒を含む紙を意味する触媒紙ではなく、紙状であることが重要であるとの意味を込めて「ペーパー触媒」と呼ぶことにしたい。

2. 室内で使うペーパー光触媒

紙は、日常の生活空間において利用される機会が多い。近年、シックハウス症候群など室内環境の悪化が深刻化していることから、最初の触媒機能として光触媒による室内環境浄化に着目した。光触媒の中でもアナターゼ型酸化チタンは、太陽光や蛍光灯に含まれるわずかな近紫外線により励起されて生じる正孔が、吸着水を酸化してヒドロキシラジカルを作り出すことで、酸化チタンに接触した有機物質を強力に酸化分解する機能を持つことから、様々な環境浄化材料に適用されている^{2,3)}。もちろん、紙に対してそのまま添加して使用すると基材である有機パルプ繊維もダメージを受け、材料強度が著しく低下する⁴⁾。そこで、ラジカルに対して安定な基材として、シリカ・アルミナ系無機繊維の活用を試みた。酸化チタン粉末と無機繊維のサスペンションに、高荷電密度・低分子量のカチオン性凝集剤を過剰添加して系内の懸濁物質を正に帯電させ、低荷電密度・高分子量のアニオン性凝集剤により橋かけ凝集させるデュアルポリマーシステムを採用し、最後にパルプ繊維と混抄することでペーパー光触媒を得た⁵⁾。図 1 に、ペーパー光触媒と対照の光触媒紙の電子顕微鏡写真を示す。酸化チ

図 1 ペーパー光触媒と光触媒紙の SEM 写真
(A)ペーパー光触媒、(B)光触媒紙(分散担持)、(C)光触媒紙(凝集担持) スケールバー：50 μ m

TAKUYA KITAOKA
九州大学大学院農学研究院 助教授
博士(農学)
〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1
Tel : 092-642-2993 Fax : 092-642-2993
E-mail : tkitaoka@agr.kyushu-u.ac.jp
専門 生物材料機能学、複合材料学
趣味 空想、夢想

タン粉末と無機繊維はそれぞれパルプ繊維の約 10% 配合し、紙中の酸化チタン量は統一した。普通の光触媒紙ではパルプ繊維の上に酸化チタンが直接担持されているが、ペーパー光触媒では無機繊維のみに担持されている(X 線による元素マッピング分析で確認済み)。図 2 に、UV 照射による材料強度変化と揮発性有機化合物であるアセトアルデヒドの分解能を示す。どの光触媒紙も UV 照射によりアセトアルデヒドを速やかに完全分解したが、それに伴って材料強度が著しく低下した。その一方で、ペーパー光触

UV irradiation time (h)

UV irradiation time (min)

図2 ペーパー光触媒の強度変化とアセトアルデヒド分解能
(○)ペーパー光触媒、(□)光触媒紙(分散担持)、(△)光触媒紙(凝集担持)、
(×)パルプシート、(●)光触媒粉末

図3 光触媒粉末とペーパー光触媒

媒は全く強度低下が見られなかった。この理由として、ペーパー光触媒では大部分の酸化チタンが無機繊維のみに担持されることで、パルプ繊維との接触が最小限に抑えられるとともに、紙の多孔質構造を利用してガス物質が効率的に光触媒と接触し、酸化分解を受けたためと考えられる。また興味深いことに、ペーパー光触媒を用いた分解処理の方が元の光触媒粉末による処理よりも効果的であった。この現象は、気相反応においてのみ顕著に認められた。その原因は不明であるが、構成部材を全く同じにしてもペーパー構造化の前後で見かけの触媒効果が著しく向上することから、ペーパー構造特有の空隙が関与する構造効果ではないかと推測している。いずれにしても、既存の抄紙プロセスをそのまま利用して、優れた環境触媒である酸化チタンを身の回りで用途の多い紙素材に材料設計できることから、実用製品化に向けた期待が持たれる。

図4 ペーパー光触媒によるBPA分解挙動
(○)ペーパー光触媒、(□, △)ペーパー複合光触媒(酸化チタン：ゼオライト比1:2, 2:1)、(●)光触媒粉末、
TOC：中間体由来の溶存有機体炭素量(ppm)

3. 100% 無機材料のペーパー光触媒

酸化チタン光触媒や無機吸着剤を用いた排気・排水処理や、汚染環境のオンサイト浄化についての研究開発が近年

図5 銅・亜鉛系触媒粉末とペーパー触媒
スケールバー：100 μ m

盛んに行われているが、やはり粉末材料の取り扱いには難点が多く、固定化技術の重要性はますます高まっている。前述のペーパー光触媒はパルプ繊維をベースとしているため、屋外や水系で利用することはできない。そこで、構成部材の配合割合を種々検討し、紙の中に光触媒粉末を大量に担持させることで無機ペーパー光触媒の調製を試みた。図3に、光触媒粉末および成型加工したペーパー光触媒の写真を示す。ペーパー光触媒の組成は、重量比でパルプ繊維10.0%、無機繊維24.5%、触媒粉末65.5%であるが、見た目は普通の紙と全く変わらない。叩解処理によりパルプ繊維をフィブリル化し、前述のデュアルポリマーシステムを併用することで、わずか10%のパルプ繊維の使用により90%を超える触媒歩留まりが得られた⁶⁾。さらに、アルミナゾル等の無機バインダーの併用と焼成処理により、パルプ繊維の燃焼除去とバインダーの熱融着を施すことで、ペーパー構造体の均質性を保持したまま、有機物焼成痕に由来する多孔質構造化と焼成後の構造支持体である無機繊維ネットワークの強度向上が達成された^{7,8)}。パルプ繊維の除去により100%無機物となったペーパー光触媒は、水中でも取り扱い可能な強度を有しており、現在光触媒が実用されている様々な分野で利用することができる。図4に、ペーパー光触媒の水系利用の一例として、河川・湖沼でしばしば検出される環境ホルモン物質であるビスフェノールA(BPA)の分解挙動を示す。UV照射により系内のBPA濃度は経時的に減少し、無機ペーパー光触媒による水溶性有機物質の分解が確認された。また、吸着剤としてゼオライ

トY型を複合化することで、酸化チタン粉末に比する分解効果が得られた⁹⁾。さらに、酸化チタン粉末やペーパー光触媒ではBPAの分解中間体と思われる有機物の蓄積が見られるが、吸着剤としてゼオライトY型を混抄したペーパー複合光触媒では、中間体捕捉効果による有害有機物質の速やかな除去が可能であった¹⁰⁾。水系で複雑な構造の有機物質を分解する場合、しばしば分解生成物(あるいはその中間体)の方が親物質よりも毒性が高くなることがあるが、光触媒と吸着剤を併用したペーパー複合光触媒はペーパー構造の内部で分解プロセスが進行するため、開放系においても安全かつ効率的な環境汚染物質の分解除去が期待できる。この複合効果は、光触媒粉末と吸着剤粉末の単純混合サスペンションや、ペーパー光触媒とペーパー吸着剤の組み合わせでは得られず、あくまでもペーパー構造の内部で機能材料を複合化することによってのみ発現する独自の効果である。なお、このペーパー複合光触媒はシックハウス物質の分解除去にも効果的であった^{11,12)}。さらに、大気汚染物質である窒素酸化物(NO_x)の光酸化除去に用いたところ、ゼオライトA型やアルカリ金属酸化物との複合化によって、 NO_x の酸化中間体である亜硝酸イオンの光触媒被毒作用が抑制され、 NO_x 除去性能の向上も認められた^{13,14)}。

4. 水素を作るペーパー触媒

ペーパー触媒は光触媒に限らず、固体粉末であれば何でもペーパー構造化することができる。そこで、次世代新エネルギー分野において、近年特に注目を集めている燃料電池発電システムへの応用を検討した。燃料電池は水素と酸素の化学反応により水が生成する過程で電力を生み出すクリーンな発電装置であるが、燃料となる水素ガスは非天然物質であるため、種々の炭化水素から触媒を用いて製造している。そこで、地球の物質循環を考慮に入れ、バイオマス資源やその廃棄物から生産可能なメタノールを、安価な銅・亜鉛系触媒で改質するメタノール水蒸気改質プロセスにペーパー触媒を適用した。図5に、銅・亜鉛系触媒粉末および成型加工したペーパー触媒の写真と電子顕微鏡写真を示す。銅・亜鉛系触媒は黒色粉末であるため、シートも灰色(無機繊維が白色のため)である。また、その構造は極めて多孔質であり、無機繊維ネットワーク上に触媒粉末が分散担持されている。図6に、ペーパー触媒のメタノール

図6 触媒粉末とペーパー触媒のメタノール改質性能
(左)メタノール転化率、(中)水素生成量、(右)CO濃度

改質性能を示す。実際に触媒作用を持つ銅・亜鉛系触媒が同量であっても、触媒粉末の単独使用よりペーパー触媒の方がメタノール転化率・水素生成量ともに向上し、一酸化炭素濃度は半減した¹⁵⁾。特に、一酸化炭素は燃料電池で用いる白金触媒の強力な触媒毒であることから、改質ガスにおいてもその低減が必要不可欠であり、ペーパー構造化によるこれらの改質性能の向上は非常に興味深い。その原因は明らかでないが、おそらくペーパー構造化によりメタノールや水蒸気などの原料ガス分子の早い輸送が促進され、実際の触媒反応場として機能する還元銅表面に効率的に物質供給されるためと考えられる。また、触媒反応における熱供給や熱交換にも関与していると推察されることから、今後さらに検討を深める必要がある。

5. おわりに

触媒粉末を抄紙技術により紙状に成型した「ペーパー触媒」は、単なる粉末材料の一成型法に留まらない可能性を秘めている。現在、環境共生型未来社会の構築に向け、高度な物質変換を可能とする触媒利用の機運があらゆる産業分野で急速に高まっているが、先端技術を駆使して得られる固体触媒の性能が必ずしも実際のプロセスで発揮されないことが問題となっている。そのため、触媒が働く周辺環境に着目し、マイクロ流路内壁に固体触媒を配置することで触媒反応を高効率化させる、いわゆるマイクロリアクターの研究開発も精力的に行われている。ところで、ペーパー触媒の多孔質構造はマイクロ空間を形成しており、有機合成の反応場としてもおもしろいのではないだろうか。いずれにしても、紙抄きの技術はローテクノロジーでもペーパー触媒は立派な先端機能材料であり、資源・環境・エネルギーの各重要分野において、新規利用の拡大と今後の展開が期待される。

さて、おもしろい粉末や繊維を持っている方、とりあえず紙にしてみませんか？

謝 辞

本研究は、科学研究費補助金基盤研究・展開 B、新エネ

ルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)平成15年度産業技術研究助成事業などの支援を受けました。また、高耐久性ペーパー光触媒については福助工業株式会社(本社：愛媛県四国中央市)と、メタノール改質ペーパー触媒については株式会社エフ・シー・シー(本社：静岡県引佐郡)と、実用化に向けた産学連携の共同研究開発を推進しています。

参考文献

- 1) 機能紙研究会 小林良生ら編著、新・機能紙総覧、加工技術研究会(1997)
- 2) 藤島昭著、光触媒のしくみ、日本実業出版社(2000)
- 3) 安保正一ら著、最新光触媒技術、エヌ・ティー・エス(2000)
- 4) 松原弘一、化学、54、33(1999)
- 5) Y. Iguchi, H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, *Chemosphere*, 53, 1193(2003)
- 6) H. Ichiura, Y. Kubota, Z. H. Wu, H. Tanaka, *J. Mater. Sci.*, 36, 913(2001)
- 7) H. Ichiura, N. Okamura, T. Kitaoka, H. Tanaka, *J. Mater. Sci.*, 36, 4921(2001)
- 8) H. Ichiura, M. Nozaki, T. Kitaoka, H. Tanaka, *Adv. Environ. Res.*, 7, 975(2003)
- 9) S. Fukahori, H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1048(2003)
- 10) S. Fukahori, H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, *Appl. Catal. B: Environ.*, 46, 453(2003)
- 11) H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, *J. Mater. Sci.*, 37, 2937(2002)
- 12) H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, *Chemosphere*, 50, 79(2003)
- 13) H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, *Chemosphere*, 51, 855(2003)
- 14) H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, *J. Mater. Sci.*, 38, 1611(2003)
- 15) 友田昭彦、鈴木涼、北岡卓也、第33回石油・石油化学討論会講演要旨集、p. 324、大阪(2003)

繊維加工技術研究会 第28回講演会

日 時：平成16年9月28日(火) 13:00~17:15

場 所：大阪市立工業研究所3階 大講堂

大阪市城東区森之宮1-6-50 (JR環状線、地下鉄森ノ宮駅下車 徒歩10分)

参加費：10,000円(資料代・懇親会費含む)

講演会：

1. 講演「自動車ファブリックについて」(仮題)	住江織物株式会社 R&D センター	商品企画部	山内茂夫
2. 講演「リヨンの繊維産業について -- 福井とリヨンの交流 -- 」	福井県工業技術センター	化学繊維部	増田敦士
3. 講演「機能性不織布製品の最近の動向」(仮題)	ダイワボウ・ポリテック株式会社	播磨研究所	高井庸輔
4. 懇親会(4階 小講堂) 17:15~			

連絡先：大阪市立工業研究所内 繊維加工技術研究会事務局(担当：大江、吉村)

TEL: 06-6963-8047、FAX: 06-6968-9966 E-mail: sen-ikako@air.ocn.ne.jp (今年度より変更)