

独自の無機／有機ナノハイブリッド膜 (iO-brane) を用いた新しいPdナノ粒子触媒膜

New Palladium Nano-Particle Catalyst Membranes Based on Original Inorganic/Organic Nano-Hybrid Membrane (iO-brane)

ニッポン高度紙工業株式会社 新材料開発室 室長 澤 春夫
Haruo Sawa (General Manager)

Nippon Kodoshi Corporation New Materials Development Department

1. はじめに

触媒を利用した化学反応プロセスにおいて、金属微粒子触媒や分子触媒を固体基材に固定化して使用する固定化触媒(不均一系触媒)の有用性は言うに及ばない。これまでも、例えば金属微粒子を活性炭粉末やアルミナなどのセラミック材に担持させたような触媒が使用されている。これら固定化触媒は、反応液からの触媒の分離・回収を容易にすることを主な目的とするものだが、工夫によっては反応を制御し、所望の生成物のみを得る反応選択性を発現させるなど、より高度な機能も期待できる。既存の固定化触媒をさらに一段階高性能化、高機能化させようとするには、単に固定化される側の金属微粒子触媒や分子触媒そのものの機能や、その固定化方法(結合方法)を追及するだけでは限界があり、それらを固定化する基材や、あるいはそれを含む固定化触媒全体の構成を見直すことが有効である。しかし、従来の固定化触媒はカーボンやセラミックなど既存のありふれた固体物質をそのまま基材に用いる場合が多く、使用される反応系で安定であるという以上の条件を要求されることは少なかった。

ところで、筆者らは新たな素材として無機/有機ナノハイブリッド膜(登録商標 iO-brane)を開発した。このものは元々燃料電池用電解質膜として開発されたものであり、燃料電池の中の過酷な環境に耐え得る化学的に安定な新たな素材を追及する中から生まれたものである^{1)~4)}。この物質はナノレベルの超微細な無機酸化物ナノ粒子を有機ポリマー分子に化学結合させることによって生じるもので、それによって有機ポリマーの化学的

安定性は劇的に改善されるという発見に基礎を置いている。一方、見方を変えてこの物質のナノ構造に着目すると、内部に1~数nmの多量の金属ナノ粒子を生成させることができ、この物質を触媒として機能させられることがわかってきた⁵⁾。このタイプの固定化触媒は、材料の成り立ちそのものが従来のものとは異なるため、さまざまな特性上の特徴を有する。さらにまた、このiO-braneには、例えば金属錯体触媒など分子触媒を簡単かつ安定的に固定化することもでき、立体選択性を持つ新たな固定化触媒も開発されている⁶⁾。本稿では、高活性を示すとともに、反応液への金属の脱離・溶出が少なく、リサイクル性に優れるとともに、良好な反応選択性が得られるなど、機能面で極めて特徴的なこの新しい固体触媒について概説する。

2. 固定化触媒基材に望まれる条件

固定化触媒の基材として最低限要求される条件は以下のものである。

- ① 所望の微粒子触媒や分子触媒を安定的に固定化(結合)する手段がある。
- ② 反応に使用する溶媒(主には有機溶媒)に耐える。
- ③ その他反応系に存在する酸、アルカリ、酸化剤、還元剤、ラジカルに対して安定である。
- ④ 反応温度に耐えられる。
- ⑤ 触媒(基材)の一つ一つが十分大きく、回収が容易であり、フィルターの目詰まりがない。

これらの条件についてはカーボンやセラミックなど従

来の基材でも概ね満足するが、⑤のフィルターが目詰まりについては問題のあるケースもあるようである。

しかし、それだけではなく以下の条件も本来要求されるが、これらに関してはカーボンやセラミックなど従来の基材では必ずしも満足なものではない。

- ⑥ 触媒が反応物に対して十分な接触面積を持ち、反応活性が高い。
- ⑦ 固定化した微粒子触媒、分子触媒が簡単に脱離(リーチング)しない。
- ⑧ 攪拌しても碎けない。
- ⑨ 攪拌しても反応容器を傷つけない。
- ⑩ 反応選択性がある。

従来の固定化触媒は基材の表面に触媒を固定化したものであるが、反応溶液中に三次元的に均一に広がっている均一系触媒に比べて、基材表面という極めて限られた二次元エリアのみに触媒が局在する固定化触媒では、反応物との接触頻度が低いため反応活性が低くなるのは当然である。反応物との接触面積を増大させようとする、基材を細かい粒子にしていくことが考えられるが、その場合には結局分離・回収が困難になり、⑤の問題を生じる。また、触媒の脱離(リーチング)の問題は担体の外面に触媒を結合させる限り避け難い。すなわち、現状の固定化触媒の概念を変えない限り⑥、⑦の条件は満たされないままとなる。

条件⑧、⑨は材質として柔軟性のある有機ポリマー

を採用することによって解決できそうだが、有機ポリマーは一般に耐有機溶媒性(条件②)に問題があり、耐酸化性、ラジカル耐性(条件③)が低く、耐熱性(条件④)も高くない。従って既存の有機ポリマーをそのまま適用することによって問題を解決するのは難しい。

3. 新しい無機/有機ナノハイブリッド材料(iO-brane)

iO-braneは、無機酸化物ナノ粒子をポリビニルアルコール(PVA)を主体とする有機ポリマー分子に化学結合させた新しい材料である(図1)。無機酸化物としては用途によって酸化ジルコニウム、シリカ、酸化タングステンなどが使い分けられる。無機酸化物ナノ粒子と結合することによってPVAの性質は著しく変化し、フッ素系以外の多くの有機ポリマーよりも、ラジカル耐性、耐酸化性などの化学的安定性や耐熱性に優れる^{1)~5)}。また、無機酸化物の性質を反映してあらゆる有機溶媒に溶解せず、有機ポリマーの性質である柔軟性も兼ね備えている。すなわち、iO-braneは燃料電池用電解質膜のための新しい素材として開発されたにもかかわらず、触媒固定化基材としての上記必要条件②~⑤を満たすとともに、従来のカーボンやセラミック基材では満足できなかった⑧⑨の条件も満たす。

ところで、iO-braneを生成する過程で無機酸化物の成分としてパラジウムを導入することは難しくなく、そのパ

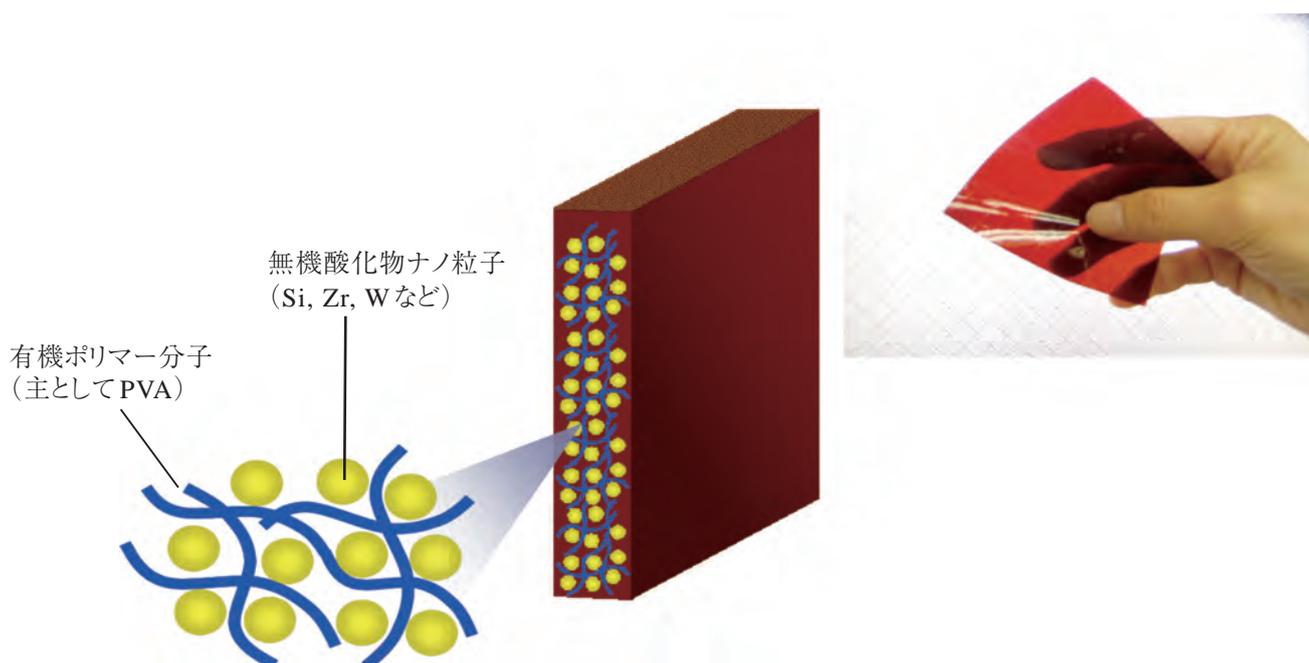
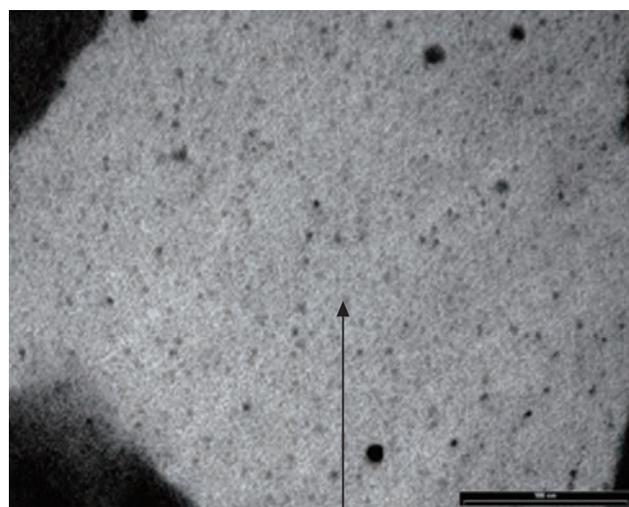


図1 無機/有機ナノハイブリッド膜 (iO-brane)

ラジウム成分を還元して金属状態とすることも可能である。この金属Pd粒子は元々ナノハイブリッド材料内部で生成したものであるから、1~数nmのナノ粒子であって、かつそれ以上成長せず、安定的にナノ粒子のままである(図2)。また、燃料電池用電解質膜の用途では膜は水分を吸収する必要があるため、iO-braneも元々水分を吸収する性質を持っている。この性質を利用すると、多くの有機溶媒を多量に吸収するように改良することもできる。この場合iO-braneは有機溶媒を多量に吸収して大きく膨潤し、かなり大きな反応物分子も膜内に吸収することができるようになる。すなわち、Pdナノ粒子を導入したiO-braneでは反応物は内部に取り込まれ、内部のPdナノ粒子上で所望の化学反応が起こる、これまでとはまったく異なるタイプの固定化触媒として機能する。このようなタイプでは、Pdナノ粒子は生成した時点で極めて微細であるために反応活性が高く、かつ基材内部に固定されているため、使用しているうちに粒子が成長し、活性が低下することが少ない。また、Pdナノ粒子は基材表面だけに二次元的に局在しているのではなく、基材全体に三次元的に存在しているので、反応有効面積(体積)を大幅に拡げ、半ば均一系触媒のように使用することも可能である。さらに、Pd粒子が内部に固定化されていることで、パラジウムが脱離(リーチング)することも防止される。すなわち、iO-braneは①~⑨の条件を満たす。さらに、後述するように、特異な触媒形態のために反応によっては従来の触媒にはない選択性(条件⑩)も示す。



iO-brane中のPdナノ粒子(平均粒子径1nm)

図2 Pdナノ粒子触媒膜のTEM像

4. iO-braneを用いた新しいPd触媒膜の実際の反応

iO-braneを用いた新しいPd触媒膜は大きくは二つの使用形態がある。一つはバッチリアクター内の反応溶液に何らかの形で接触させるもので、そのまま放り込む(図3)、攪拌羽に固定する(図4)、反応容器壁に固定するなどの方法がある。また、もう一つの使用形態はフローリアクターで使用するもので、カラム中に膜を充填してそこへ反応液を流す方法、膜に反応液を透過させて反応させる方法などがある。本Pd触媒膜は膜状であり、特にカラムに孔径の小さなフィルターを装備する必要がなく、従ってフィルターが目詰まりの問題も起こらない。

適用できる反応の種類は基本的には従来のパラジウム触媒と同じであり、各種水素化反応、酸化反応、クロスカップリング反応などに使用できる(ただし、反応選択性は従来のものと異なる例もある)。

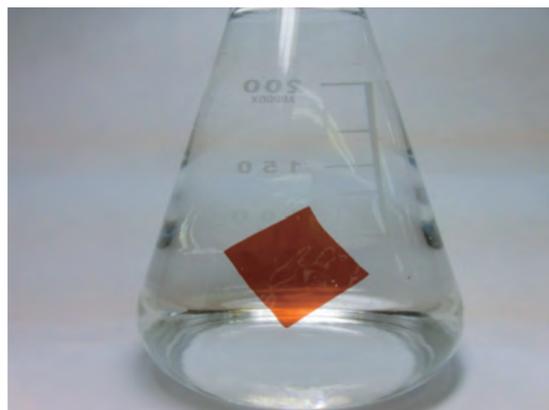


図3 Pdナノ粒子触媒膜



Pdナノ粒子触媒膜

図4 攪拌羽にセットしたPdナノ粒子触媒膜

表1にPd触媒膜(Pd担持量0.3wt%)を攪拌羽に固定したリアクターにおける3-hexyn-1-olの水素化反応(図5)の例を示した。この反応では(Z)-3-hexen-1-ol

(leaf alcohol)が香料の成分として有用なものであるが、所望の反応選択性を示すとともに、特に再生処理等を行なわなくても反応回数(反応時間)に対して反応活

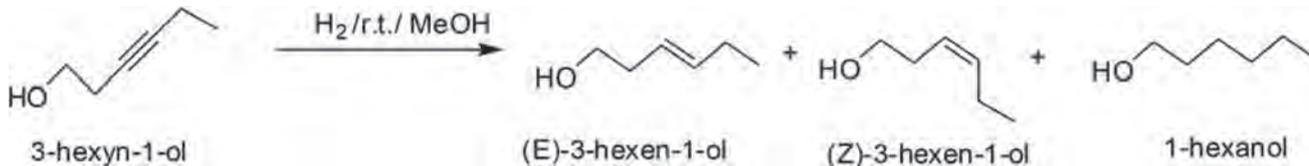


図5 3-hexyn-1-olの水素化反応

表1 3-hexyn-1-olの水素化反応

Cycle (n)	Time (h)	Yield (%)	TOF (h-1)	Selectivity 3-hexen-1-ol (%)	E/Z (%)	Leaching (ppm)
1	2	49.50	434	65.2	72 (Z)	<0.006
2	2	55.30	485	73.3	75 (Z)	<0.006
3	2	62.39	547	78.7	76 (Z)	<0.006
4	2	78.90	692	83.4	77 (Z)	<0.006
5	15	99.30	116	81.9	74 (Z)	<0.006
6	2	58.18	510	90.25	84 (Z)	<0.006

Pd content:0.3% w/w for ICP-analysis; P=5 bar, r.t., MeOH, Conc. Substrate=0.019M

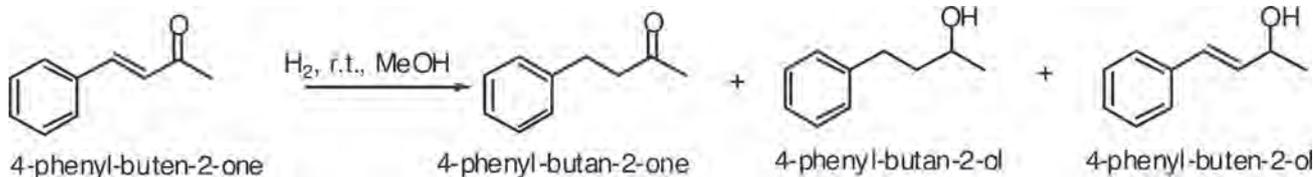


図6 4-phenyl-buten-2-oneの水素化反応

表2 4-phenyl-buten-2-oneの水素化反応

Cycle (n)	Time (h)	Yield (%)	TOF (h-1)	Selectivity 4-phenyl-butan-2-one (%)	Leaching (ppm)
1	2	54.40	122	100	0.06
2	2	45.22	102	100	0.06
3	2	41.18	93	100	0.07
4	2	31.46	71	100	0.06
5	16	96.41	29	100	0.05
6	2	17.39	39	100	0.05

Pd content:0.3% w/w for ICP-analysis; P=5 bar, r.t., MeOH, Conc. Substrate=0.0099M

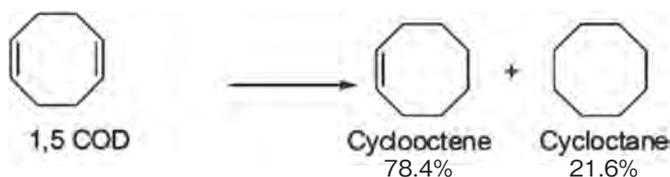


図7 1,5-cyclooctadieneの水素化反応

性、反応選択性の顕著な低下も見られない。この反応では、より低温で反応を行なうことにより、さらに選択性が向上することが確認されている。表2には4-phenyl-buten-2-oneの水素化反応(図6)の例を示した。この反応ではC=C結合の水素化反応のみが選択的に起こり、99%以上の選択性で4-phenyl-butan-2-oneが生成した。また、同様の反応条件で1,5-cyclooctadieneの水素化(図7)を行なった結果でも高収率、高選択性でcycloocteneが生成し、繰り返し使用しても安定した性能

を示した。

これらの反応において、反応終了後の溶液中のパラジウム濃度をICP-OESで測定すると図5の反応では0.006ppm以下(検出限界以下、表1)、図6の反応でも0.07ppm以下(表2)であり、Pd流出は極めて少ない(市販されているPd担持量7wt%の製品でも多くの反応例において反応液のPd濃度はICP-OESの測定で検出限界以下であることが確認されている)。また、カーボン粉末にパラジウム微粒子を担持させた従来のPd/C

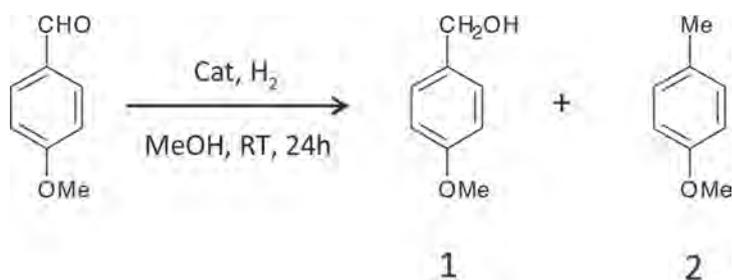


図8 anisaldehydeの水素化反応

表3 anisaldehydeの水素化反応

Cat	Yield(%)	Products	
		1	2
5% Pd/C	69	38%	62%
6% Pd/ iO-brane	67	97%	3%

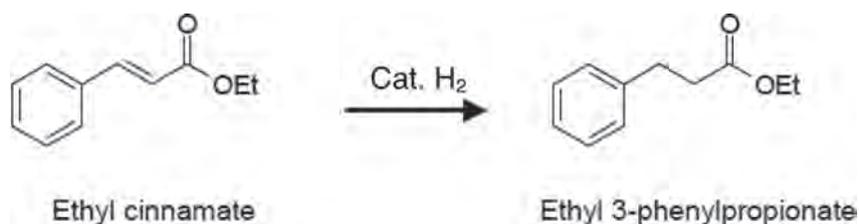


図9 ethyl cinnamateの水素化反応

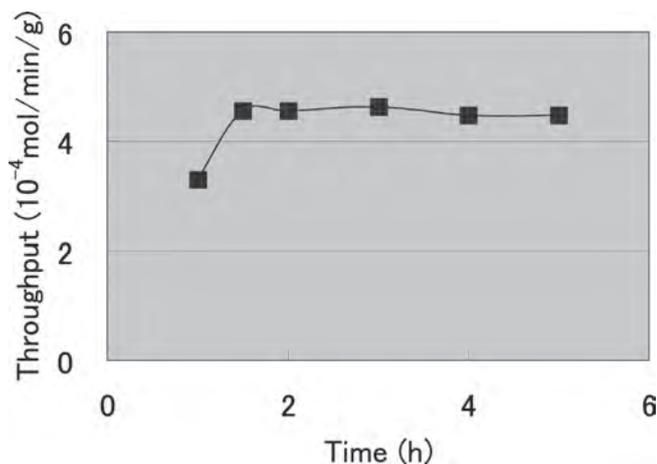


図10 ethyl cinnamateの水素化反応

触媒を使用した際によく見られる反応容器壁に付着する黒ずみ(パラジウムの付着)も見られない。Pd触媒膜は膜状であるため、当然分離・回収の手間はほとんどかからない。さらに、使用後に空気中に放置しておいても燃焼しにくいというのも一つの特長である。

表3にはPd触媒膜をanisaldehydeの水素還元(図8)に適用した場合の結果について、従来のPd/C触媒と比較したものを示した(この場合Pd触媒膜のPd担持量は6wt%であり、反応はPd触媒膜片を反応溶液に放り込むだけで行なっている)。Pd触媒膜は従来のPd/C触媒と同程度の反応率を示すとともに、Pd/C触媒を用いた場合には反応物のアルデヒド基の多くがメチル基まで変換してしまうのに対し、Pd触媒膜を使用した場合には部分水素化が可能となり、ヒドロキシメチル基で反応を止めることができた。すなわち、Pd触媒膜は従来のPd/C触媒に匹敵する触媒活性を示すとともに、より明確な反応制御を可能とすることがわかる。

図10にはPd触媒膜をethyl cinnamateの水素化反応(図9)をフローリアクター(株式会社ワイエムシー製KeyChem-H)で行なった場合の結果を示した。この時Pd触媒膜は専用のカラムに充填されたものを使用しており、流通後の反応液を定期的にサンプリングして生成物量の測定を行なっている。図10から、フローしている間、反応速度が安定的に維持されることがわかる(フロー開始直後の収量が少し低いのは、反応物が触媒膜に到達するまでの少しの間、反応が起こらないため)。

このようにPd触媒膜は、従来の触媒では発現しない反応選択性を可能としたり、容易にフローリアクターに適用できるなど、機能面での付加価値も高い。

5. その他の触媒への応用

iO-braneを利用した金属ナノ粒子触媒膜として現在商品化されているものはPd系のみであるが、Ru、Rh、Pt、Ni、Cu、Feなど他の金属種についても同様に作製することが可能である。

また、iO-braneを利用した触媒膜として、金属錯体分子を固定化したタイプも開発されている⁶⁾。例えばBINAP、Monophosなどの不斉配位子を持つ金属錯体触媒を使用すると、医薬品や香料などの合成で必要

な不斉合成が可能となるが、これら立体選択性の金属錯体触媒は一般に極めて高価であるにもかかわらず、反応溶液に分散させて使用するため回収が困難であるという問題がある。iO-braneにはこれら金属錯体分子触媒を多量に固定化させることができ、そのような固定化触媒では反応の立体選択性も維持される。すなわち、回収の手間がかからない立体選択性触媒膜として使用することができる。この場合にも前述の金属ナノ粒子触媒膜の場合と同様、反応は膜内部でも進行し、高い反応活性が得られると同時に金属錯体分子は膜内部に固着されているため、膜からの脱離が抑えられ、高いリサイクル性を示す。

6. おわりに

本Pd触媒膜は一見ただのポリマーフィルムのように(図1、図3)、従来の固定化触媒とは大きく異なるように見えるが、それはこの固定化触媒膜がiO-braneというまったく新しい材料を基にしており、高機能化のために従来の固定化触媒とはまったく異なる思想で構成されているからである。本稿に出ている以外にも、さまざまな化学反応において十分な反応活性を示し、かつ多くの反応に対して良好な反応選択性を示すことが既に確認されている。今後も金属種の拡充や、新たな適用反応の開拓が進み、幅広い合成プロセスに利用され、プロセスの簡略化やコストダウンなどの大きな効果をもたらすことが期待される。

参考文献

- 1) 澤 春夫. “無機/有機ナノハイブリッド電解質膜”. 燃料電池要素技術 触媒・電解質膜・MEAとその低コスト・高信頼・高機能化. 株式会社情報機構, 2011, 203-212.
- 2) Sawa, H.; Shimada, Y. *Electrochemistry*. 2004, 72(2), 111-116.
- 3) 澤 春夫. 燃料電池. 2012, 12(1), 82-86.
- 4) 澤 春夫. コンバーテック. 2012, 471, 74-78.
- 5) Liguori, F.; Barbaro, P.; Giordano, C.; Sawa, H. *Appl. Catal. A: Gen.* 2013, 459, 81-88.
- 6) Barbaro, P.; Bianchini, C.; Liguori, F.; Pirovano, C.; Sawa, H. *Catal. Sci. Technol.* 2011, 1, 226-229.