

# 新しい高機能性木質炭素材料の開発－ 金属高分散担持木炭の調製と 環境触媒としての応用

(課題番号 10660156)

平成10－12年度科学研究費補助金  
基盤研究(C)(2)研究成果報告書



00008663792

平成13年5月

研究代表者

鈴木 勉

北見工業大学工学部化学システム工学科 教授

## 研究組織・経費・研究報告

### ・研究組織

研究代表者：鈴木 勉

北見工業大学工学部化学システム工学科 教授

研究分担者：射水雄三

北見工業大学工学部機能材料工学科 助教授

研究分担者：船木 稔

北見工業大学工学部化学システム工学科 助手

(研究協力者：山田哲夫

北見工業大学工学部化学システム工学科助教授)

(研究協力者：岡崎文保

北見工業大学工学部化学システム工学科教務職員)

### ・研究経費

平成10年度 1,900 千円

平成11年度 1,200 千円

平成12年度 800 千円

### ・研究発表

#### (1) 学会誌等

T. Suzuki, S. Kamimura, N. Okazaki, T. Yamada, Y. Imizu, M. Funaki:

A novel preparation method of wood-derived carbon/nickel composite applicable as a catalyst for hydrogenation of carbon dioxide, Journal of Wood Science, under submission.

#### (2) 口頭発表

- ・上村星児, 北川 敬, 鈴木 勉, 金属・木質炭素複合体の調製とその触媒的応用, 日本材料学会第49期学術講演会, 平成12年5月(札幌)
- ・上村星児, 佐藤堅司, 山田哲夫, 鈴木 勉, 金属・木質炭素複合体の新規調製法とその触媒的応用, 第10回化学工学・粉体工学研究発表会, 平成13年1月(網走)
- ・鈴木 勉, 上村星児, 佐藤堅司, 山田哲夫, 金属・木質炭素複合体の新規調製法とその触媒的応用, 第51回日本木材学会大会, 平成13年4月(東京)

572  
596 官庁刊行物

00008663792

北見工業大学

特別資料室

## 目 次

	P
1. はじめに	1
2. 各種改質セルロースへのニッケル担持と炭化物上の金属ニッケルの分散性	4
2.1 はじめに	
2.2 実 験	
2.3 結果と考察	5
2.4 まとめ	16
3. ニッケル担持改質木材炭化物のCO <sub>2</sub> 水素化反応における触媒活性	17
3.1 はじめに	
3.2 実 験	
3.3 結果と考察	20
3.4 まとめ	42
4. 銅担持改質木材炭化物の調製とNO <sub>x</sub> 還元反応における触媒活性	43
4.1 はじめに	
4.2 実 験	
4.3 結果と考察	44
4.4. まとめ	56
5. おわりに	57
引用文献	58

# 新しい高機能性木質炭素材料の開発—金属高分散担持木炭の調製と環境触媒としての応用

## 1. はじめに

石油資源の枯渇に伴うエネルギー問題と温暖化ガスの排出等による地球環境問題が深刻化する中で低・未利用木材に代表されるバイオマスが環境調和型のエネルギー資源として注目されている<sup>1)</sup>。これは、再生可能でカーボン・ニュートラル（再生時に大気中のCO<sub>2</sub>を吸収・固定するので、燃やしても原則として地球全体のCO<sub>2</sub>バランスを崩さない）を始めとする優れた特性（表1-1<sup>2)</sup>）とその役割の重要性<sup>3)</sup>が認識、評価されたことになる。バイオマスの利用推進は、一昨年のクリントン令<sup>4)</sup>がその好例であるように今や世界の潮流であるが、バイオマスエネルギーの実用化に当たっては原料の安定供給と共に高効率の変換技術の開発が大きな課題である。

しかし、低・未利用木材が担う役割はエネルギー資源に限定されない。以前から製材用以外の低級木材はパーティクルボードやパルプ原料等の各種工業原料に用いられており、この利用形態は地球環境に対する優しさから今後益々普及することに疑問の余地はないであろう。その一方、木材炭化の復活によって低級木材の多孔質炭素としての利用（水質浄化、土壌改良、調湿材等）<sup>5,6)</sup>が拡大し、機能性炭素材料（機械的強度特性に優れたウッドセラミクス<sup>7,8)</sup>や導電性の高温焼結木炭<sup>9)</sup>等）への転換も注目を集めている。低・未利用木材が炭素材料としても有用であり、炭化法はCO<sub>2</sub>の排出抑制の点で炭素の安定な固定化法であり、また上記のエネルギー転換法としての性格を兼ね備えているという認識に立てば、炭化中に生成する液体、気体をケミカルス源や燃料として利用し、炭化残渣として機能性木炭を製造するというアプローチ、プロセス概念は極めて有用で合理的なものと考えられる。エネルギー転換を視野に入れたこの複眼的プロセスを構築、実現するに当たっての課題の一つは、木炭にどれだけ付加価値の高い機能を持たせうるかにある。我々が目指しているのは、従来ほとんど試みられた例がない金属との複合化による木炭の新機能化である。

炭素に微粒金属が高分散担持した金属・炭素複合体（MCCと略）は記憶素子や磁性粉のような磁性材料、化学センサーや電極、電磁波シールドのような電気電子材料、C<sub>1</sub>化学用の酸化還元触媒等としての用途が期待されている機能性炭素材料である（表1-2）<sup>10)</sup>。MCCは通常高分子錯体や有機金属ポリマーを不活性ガス中で焼成（熱

分解) してつくられ<sup>10)</sup>、炭素材に直接金属や金属化合物に配合、添加してもMCCを得ることは困難である。炭素表面は一般に反応性に乏しいので金属分子を安定に固定化出来ないからである。即ち、MCC原料ではマトリックス炭素前駆体と金属が分子レベルで複合化しており、このことが生成した炭素上に金属が安定に微分散する要件となる。従って、木材からのMCC製造では炭化前に木材構成成分と金属との間に化学的結合を形成させる必要があり、我々は既に木材中のセルロースをカルボキシメチル (CM) 化してNi<sup>2+</sup>をイオン交換法で導入した後500℃程度で炭化するとMCCが得られ、このニッケル・木質炭素はCO、CO<sub>2</sub>の水素化において優れた触媒作用を発揮することを報告した<sup>11,12)</sup>。しかし、木材ではCM化/イオン交換だけが唯一効果的な改質/金属担持法とは限らない。他に可能性のある改質前処理/金属添加の効果を調査することは学問的に興味深く、高価な原料である高分子錯体や有機金属ポリマーに代わって安価な木材を用いるMCC製造法の開発、確立は工業的にも魅力があり、木材の利用促進の点でも大きな意義を有している。

このような事情から、本研究では先ずいくつかの窒素含有改質セルロースにニッケル塩を添加し、窒素原子とNi<sup>2+</sup>間のキレート結合形成が金属との複合法として有効か否かを調査した(2章)。続いて有望と考えられた官能基を木材に導入、ニッケルを担持して調製した炭化物をCO<sub>2</sub>水素化用触媒として用い、その触媒効果を調べた(3章)。さらに、銅を担持した炭化物のNO<sub>x</sub>還元反応における触媒活性を調べた(4章)。得られた結果はCM化/金属のイオン交換以外の方法特にアミノエチル(AE)化による金属とのキレートの結合でもMCCの製造が可能であり、NiやCuを担持したCMやAE木材炭化物が、例えば工場等排ガス中のCO<sub>2</sub>やNO<sub>x</sub>濃度減少用の優れた触媒として作用することを示している。環境負荷が少ない木材から環境保全に役立つ高機能性炭素材が製造できるという本研究の成果を以下に述べる。

表1-1 木材（バイオマス）の特徴

特 徴	説 明
<ul style="list-style-type: none"> <li>・再生可能</li> <li>・莫大な賦存量</li> <li>・貯蔵性・代替性</li> <li>・カーボン・ニュートラル</li> </ul>	<p>水と CO<sub>2</sub> から自己再生（光合成）する。</p> <p>森林樹木の年間純生産量は世界のエネルギー消費量の 7～8 倍に相当する。</p> <p>原料（固定）、生成物（液体、気体燃料）として貯蔵が可能。生成物は必要に応じて既存の石油、ガスに直接代替できる。</p> <p>直接燃焼して放出される CO<sub>2</sub> 量は育成時に吸収・固定される CO<sub>2</sub> 量と相殺するので、燃やしても地球規模での CO<sub>2</sub> 量バランスを崩さない。</p>

表1-2 新炭素材に期待される機能と用途

機 能	用 途
1) 磁性材料	記憶素子、磁性粉(Fe, Ni, Co 微粒子およびそれらの合金)、磁性繊維
2) 電気電子材料	化学センサー、電動ペースト、電極、電磁波シールド、プリント配線
3) 酸化還元触媒	有機合成試剤、C <sub>1</sub> 化学触媒(Pd, Rh, Pt, Ru 等が分散した炭素材)
4) 脱臭材, 抗菌材	金属へのガス吸着や金属の抗菌作用(Cu, Zn, Ag 等)の利用
5) 脱色材, 水質改良材	有機溶媒中の活性物質の吸着、水溶液中の有機物質の吸着
6) 修飾炭素繊維	ケイ素やホウ素で強化した繊維
7) その他	セラミックスとの複合材等

## 2. 各種改質セルロースへのニッケル担持と炭化物上の金属ニッケルの分散性

### 2.1 はじめに

木材と金属を複合化するための前処理改質法としてセルロースへの窒素含有官能基の導入を試みるが、それに先立ってそうしたセルロース改質の有効性を調べた。即ち、セルロース上のN原子とニッケルイオンの配位結合が炭化後に金属ニッケルの高分散につながるかどうかを担持用原料ニッケル塩溶液のpHを変えて調査し、カルボキシメチル (CM) 化の場合と比較した。

### 2.2 実験

#### 2.2.1 原料

市販のCMセルロース、ジエチルアミノエチル (DEAE) セルロース、トリエチルアミノエチル (TEAE) セルロース、シアノエチル (CE) セルロースを使用した (図2-1)。これらの官能基置換度はそれぞれ0.64, 0.65, 0.75, 8.7 meq/gであった。なお、アミノエチル (AE) セルロースは市販されていないので、使用しなかった。

#### 2.2.2 ニッケルの添加

ニッケル原料として市販特級の酢酸ニッケル4水和物 ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) を用いた。この塩の0.1mol/lの水溶液50mlをpH5, 7, 9, 11に調整し (5では0.1M HCl, 9と11では10% $\text{NH}_3$ を添加、7は無添加)、上記の改質セルロース各2gを浸漬した。浸漬時間は室温で攪拌しながら24hとした。その後濾別、水洗して減圧乾燥 (60℃) し、ニッケル添加試料を得た。図2-2は、各改質セルロースへの $\text{Ni}^{2+}$ の導入をモデルとして表したものである。なお、含有ニッケル量は、600℃で燃焼後の残渣を王水に溶解した後原子吸光法を適用して求めた。

#### 2.2.3 赤外線スペクトルの測定

ニッケル添加後の各試料を重量濃度0.5%となるようにKBrと混合し、FT-IR拡散反射法で4500~400 $\text{cm}^{-1}$ 域のスペクトルを測定した。

#### 2.2.4 炭化

各セルロース試料1gを縦型石英管 (図2-3) に充填し、 $\text{N}_2$ 気流中 (10ml/min) 500℃で1h処理し、炭化物を得た。

#### 2.2.5 X線回折

炭化物にCu- $\text{K}\alpha$ 線を照射し、 $2\theta$ =約45°の金属ニッケル回折ピークからデバイーシ

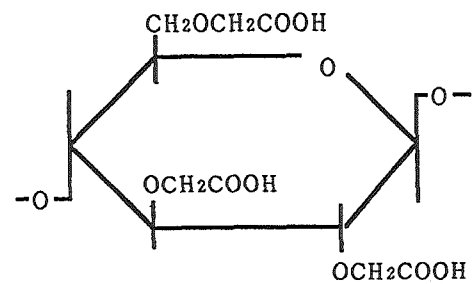
シェラー式により平均結晶子径 ( $L_{Ni}$ ) を求めた。装置は理学XRD-RINTである。

## 2.3 結果と考察

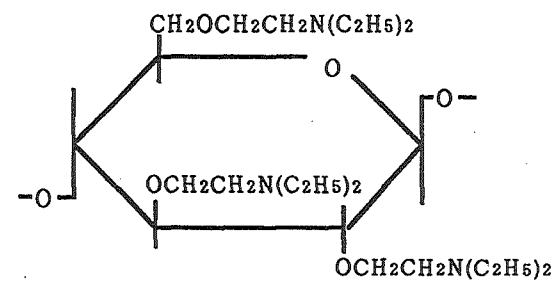
図2-4, -5, -6に、それぞれ各pHでニッケルを担持したCMセルロース、DEAEセルロース、TEAEセルロースの $1800\sim 1100\text{cm}^{-1}$ におけるIRスペクトルを示した。CMセルロースでは、いずれのpHでニッケルを担持しても無添加物に見られる $1730\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収が消失し、 $1630\sim 40\text{cm}^{-1}$ の吸収強度が無添加物より増大している。これはCOOHが解離型の $\text{COO}^-$ に変化したためで、 $\text{Ni}^{2+}$ がカルボキシル基にイオン交換的に導入されたことを示している。DEAEセルロース、TEAEセルロースでは、pHによる変化が共通であった。即ち、両者ではpH5, 7, 9では $1570\text{cm}^{-1}$ 付近に $\text{COO}^-$ に由来する吸収が現れ、酢酸ニッケルが取り込まれたことを示している。また、pH9, 11では $1320\text{cm}^{-1}$ にアンモニアに関する $\text{NH}_3^+$ の吸収が認められ、ニッケルはアンモニアと錯体を形成していると考えられる。このことは、浸漬中の酢酸ニッケル水溶液の色がpH5, 7では緑、9では白濁した緑、11では青に変化することからも支持される。白濁は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の生成、青色は $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ のようなキレートの生成を意味し、pH9では前者、11では後者の存在が優勢となる。なお、CEセルロースのニッケル担持物についてはIR吸収測定を行わなかった。これは、このセルロースが炭化処理中に大部分が液体化し、ニッケル（金属）担体として不適当であったためである。

図2-7, -8, -9には、各種ニッケル担持セルロース炭化物のX線プロファイルを示した。CMセルロース、DEAEセルロース、TEAEセルロース共に金属ニッケルの回折ピーク ( $2\theta = 44, 62, 76^\circ$  付近) はpH5では殆ど全く現れず、7で僅かに現れ、9, 11ではシャープである。このことは、pH9以上では金属ニッケルの平均結晶子径 ( $L_{Ni}$ ) が大きな値を持つことを意味する。表2-1は各炭化物中のニッケル担持量と $L_{Ni}$ の関係をまとめたものである。ニッケル担持量はいずれのセルロース炭化物でも酸性から中性域 (pH5~7) では少ないが、アルカリ領域 (pH9以上) では増加し、pH9で最大となった。他方、 $L_{Ni}$ はpH7から9にかけて急増し、アルカリ領域で担持すると金属ニッケルの凝集が進むことも明らかである。即ち、担持用溶液をアルカリ性とするればこれらの改質セルロースに多量のニッケルを担持することが可能であるが、炭化物上に金属ニッケルを高分散させることは困難であった。しかし、pH7においてCMセルロース、DEAEセルロース炭化物に7-9wt%導入された金属ニッケルはかなりの微粒として存在し、このpHを使えば $\text{Ni}^{2+}$ イオンとDEAE基のN原子間の配位結合はカルボキ

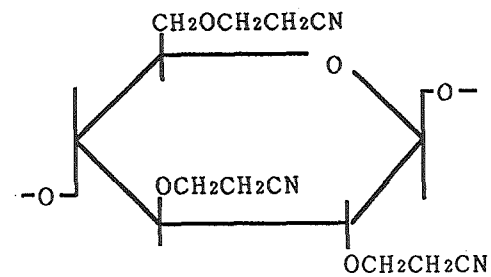




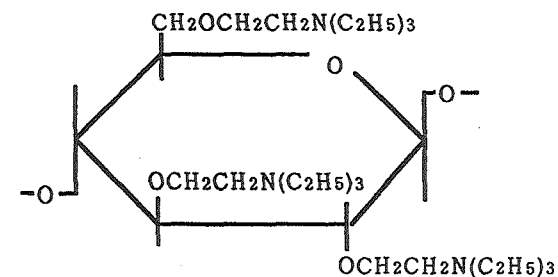
CM Cellulose



DEAE Cellulose



CE Cellulose



TEAE Cellulose

Fig. 2-1 Various chemically-modified celluloses.

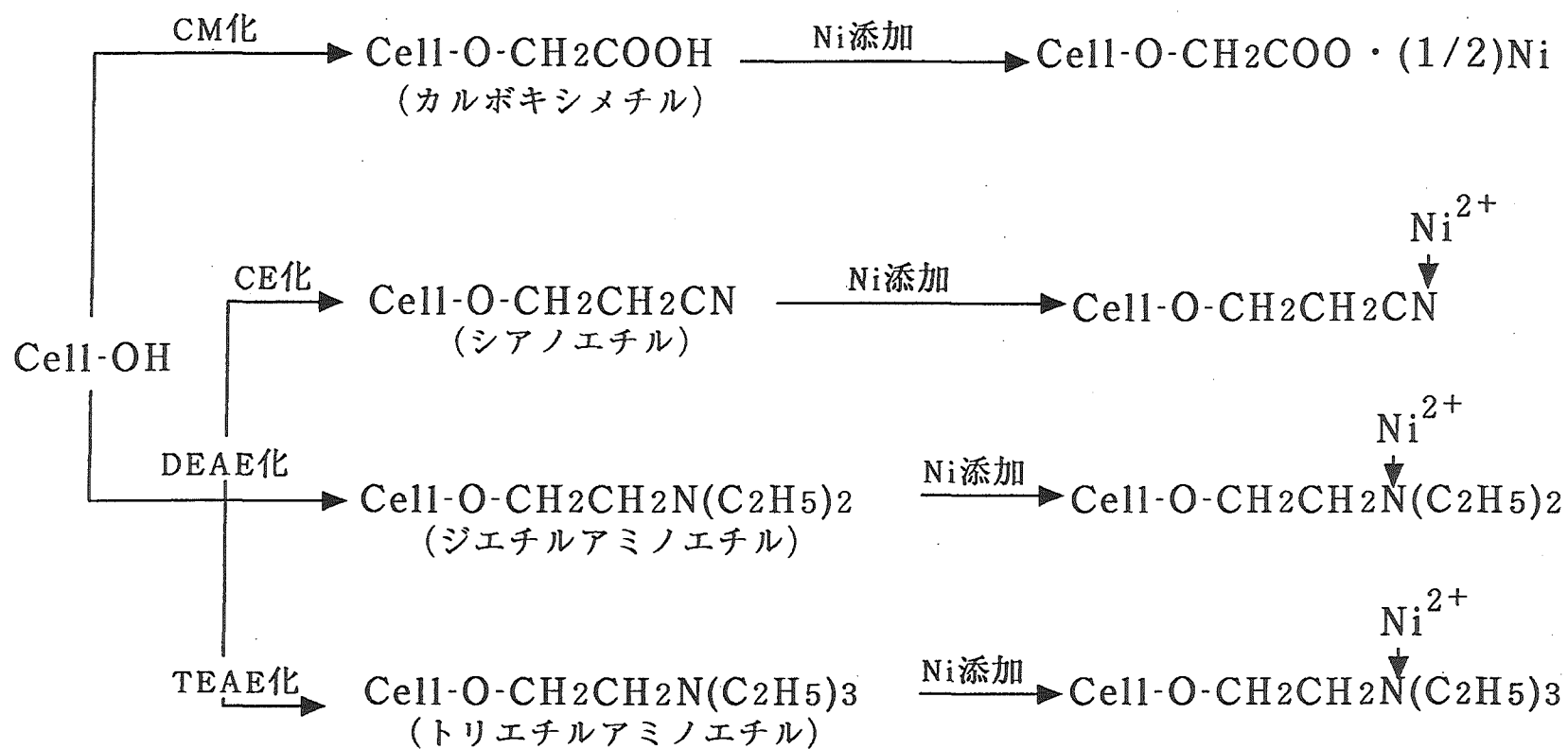


Fig. 2-2 Models for introduction of nickel ion into chemically-modified celluloses.

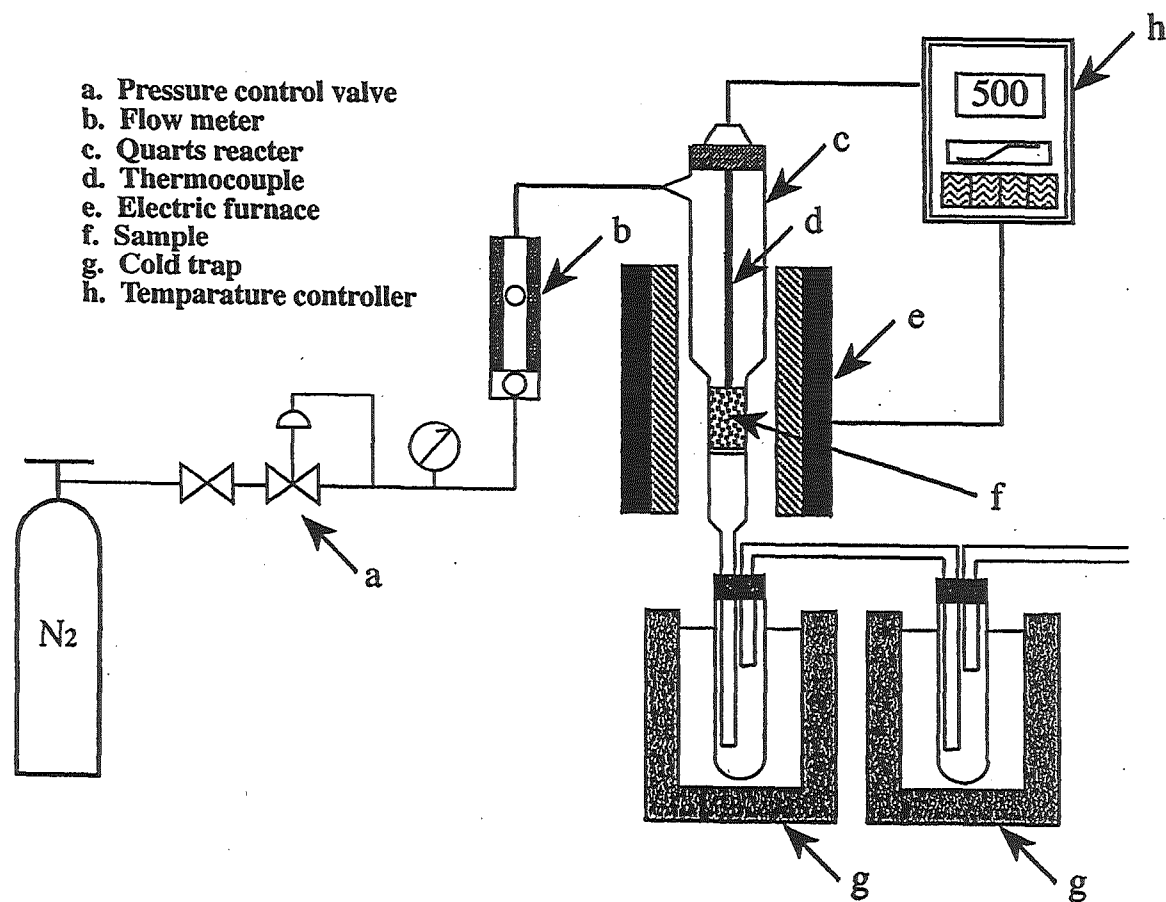


Fig. 2-3 Fixed bed reactor apparatus for carbonization.

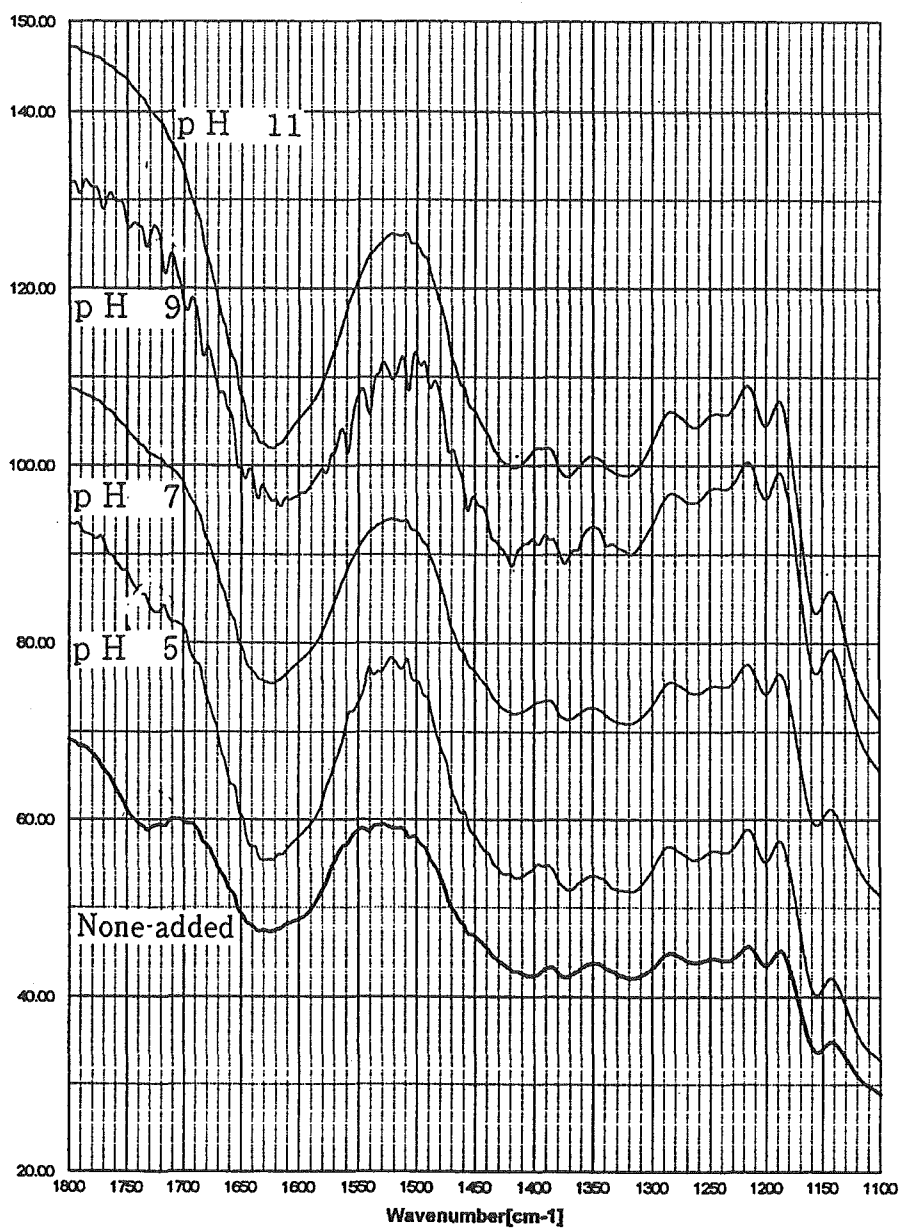


Fig.2-4 FT-IR spectra of CM cellulose loaded with nickel at various pHs.

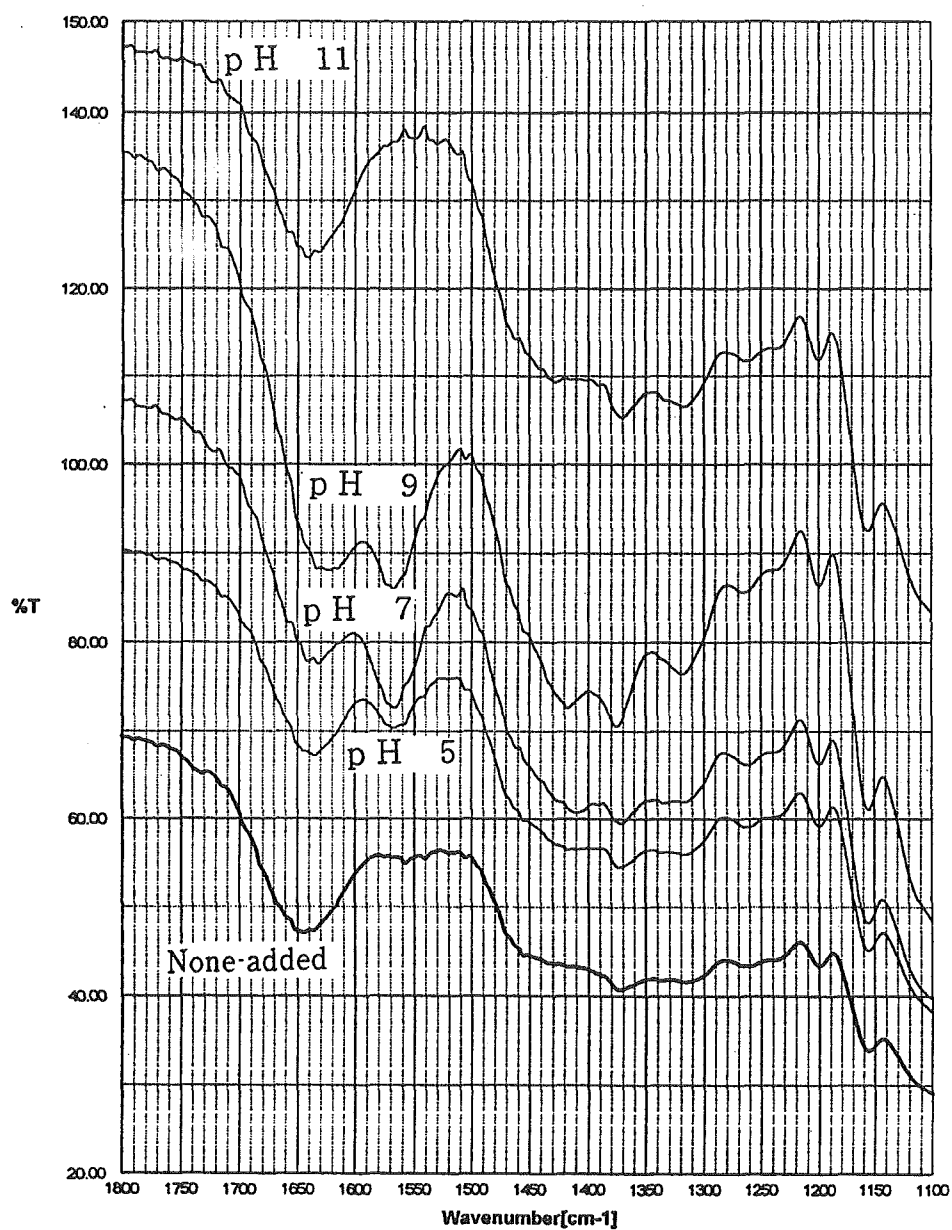


Fig.2-5 FT-IR spectra of DEAE cellulose loaded with nickel at various pHs.

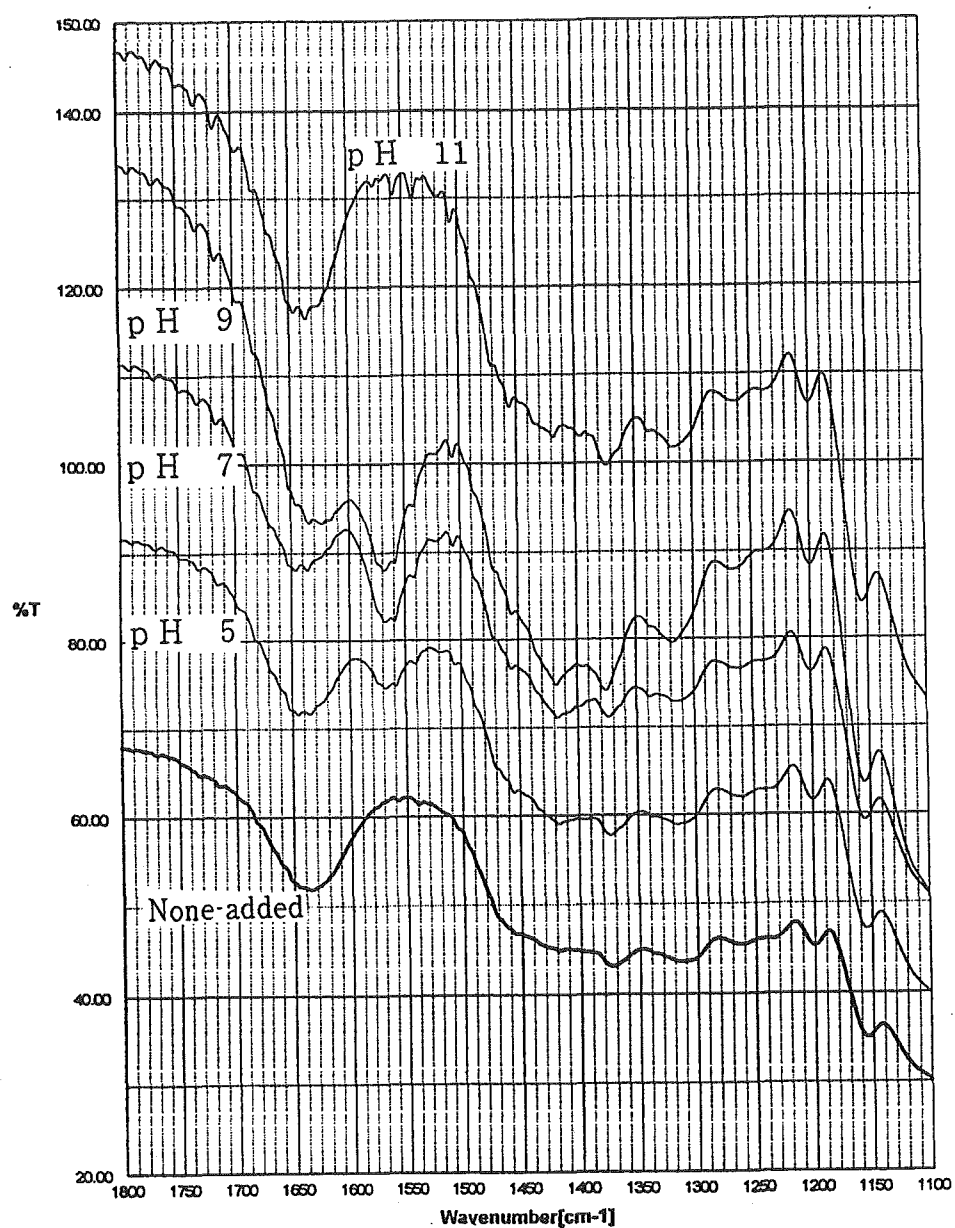


Fig.2-6 FT-IR spectra of TEAE cellulose loaded with nickel at various pHs.

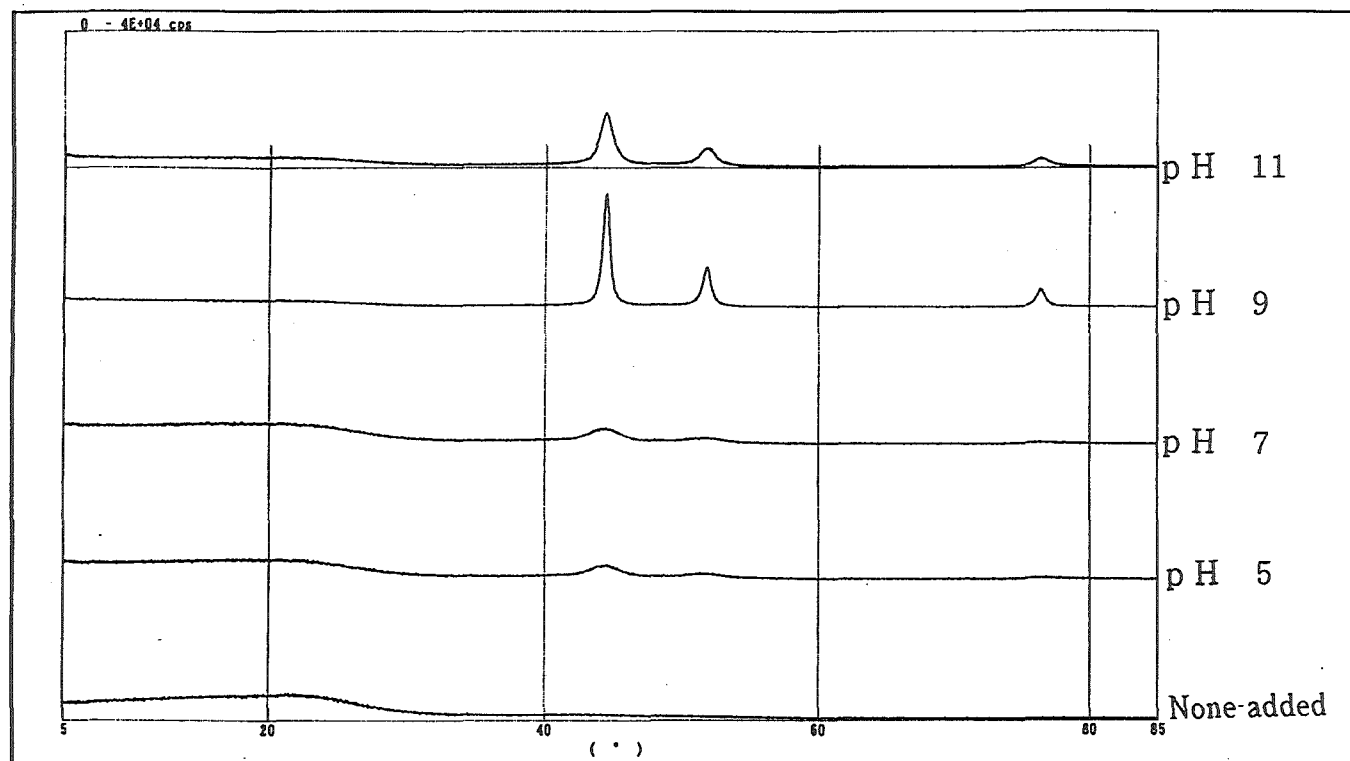


Fig.2-7 XRD patterns of nickel-loaded CM cellulose chars.

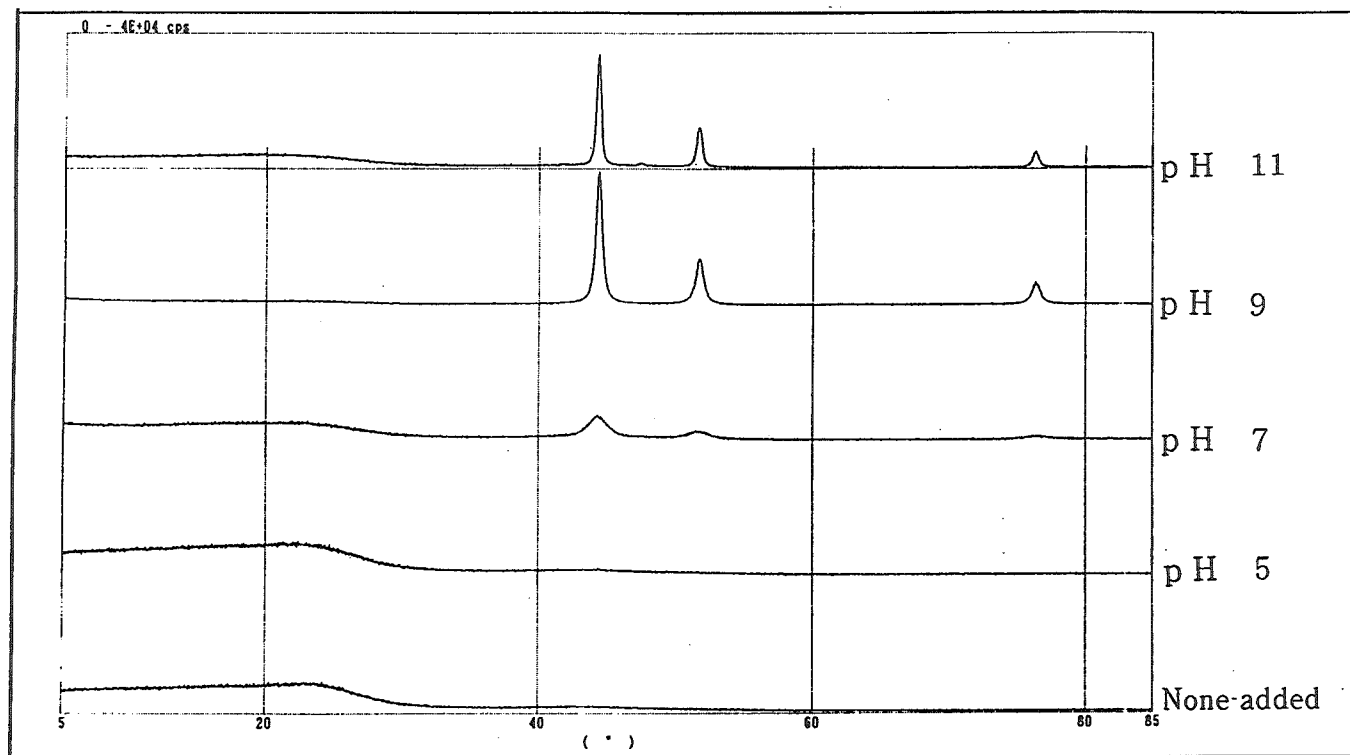


Fig.2-8 XRD patterns of nickel-loaded DEAE cellulose chars.



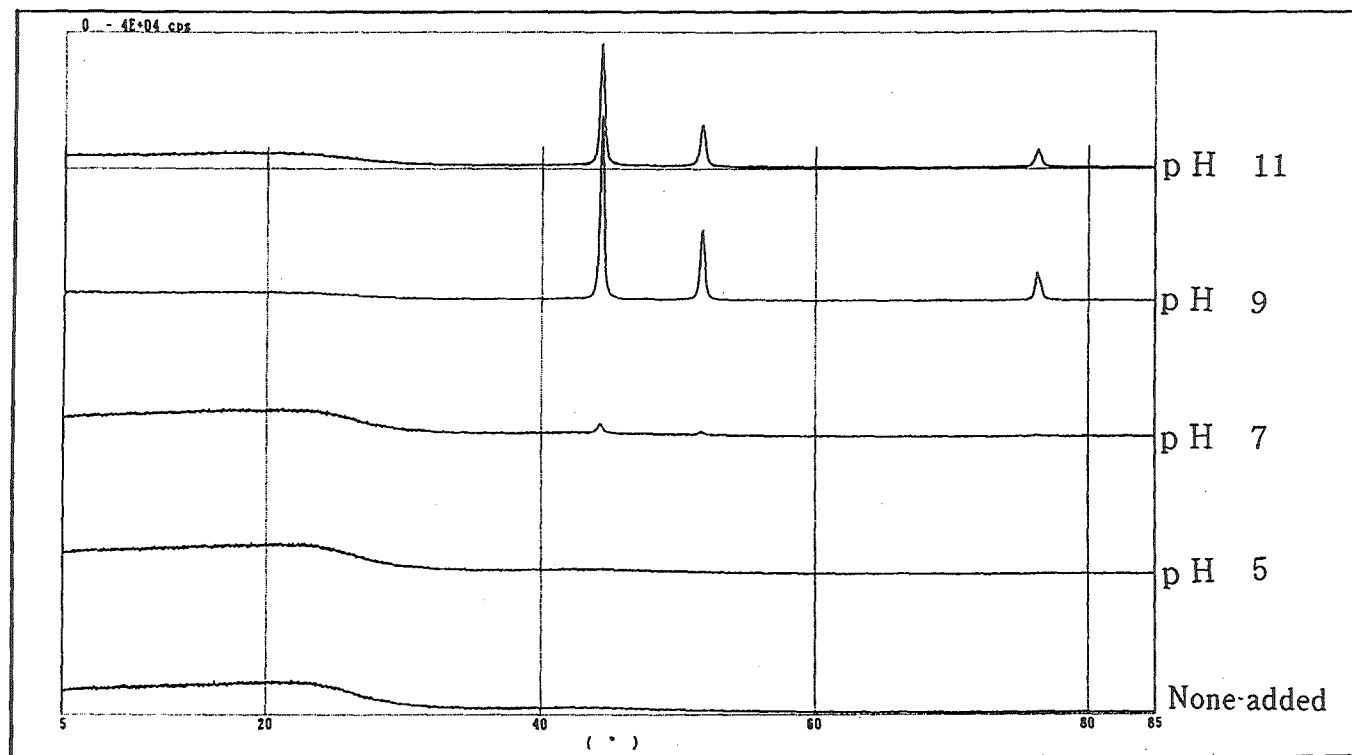


Fig.2-9 XRD patterns of nickel-loaded TEAE cellulose chars.

Table 2-1 The amount of nickel loaded at various pHs and the average crystallite size (LNi) for chars derived from CM-, DEAE-, and TEAE-celluloses.

Chars	CM-char	DEAE-char	TEAE-char
pH 5 Ni wt% LNi (nm)	5.5 3.6	1.0 < 3.6	0.9 < 3.6
pH 7 Ni wt% LNi (nm)	7.1 3.4	8.8 5.5	5.6 30.6
pH 9 Ni wt% LNi (nm)	32.2 21.4	39.5 21.5	24.5 75.3
pH 11 Ni wt% LNi (nm)	24.0 10.4	15.3 33.4	12.3 42.1

シル基とのイオン交換にやや劣る程度の良好な効果を有することが判明した。TEAEセルロースでもN原子と $\text{Ni}^{2+}$ イオンとの配位結合は起こるが、その結合力はニッケル担持量や $L_{\text{Ni}}$ 値から推測するとDEAEセルロースよりも小さく、この結合力の違いは両官能基の嵩（大きさ）に関係すると考えられる。この推定が正しければ、本実験では検討しなかったAE基がDEAE基よりニッケルとの複合化においては優れた効果を発揮することが予想される。

#### 2.4 まとめ

木材と金属（ニッケル）を複合化して木材炭化物に金属ニッケルを高分散担持するための予備実験として、 $\text{Ni}^{2+}$ のDEAE、TEAE、CEセルロース中のN原子との配位結合の効果をCMセルロースのイオン交換との効果を比較した。その結果、担持用溶液のpHを7とすればDEAEセルロースはニッケルの担体として有望であることがわかった。また、このことから木材のAE化はDEAE化より好効果を与えると予想された。

### 3. ニッケル担持改質木材炭化物のCO<sub>2</sub>水素化における触媒活性

#### 3.1 はじめに

前2章において、金属（ニッケル）と複合化するための木材中のセルロースの化学改質法としてAE化とDEAE化が有望であり、炭化後に高分散させるためのニッケルの担持はpH7で行うことが好ましいことを述べた。セルロースにアミノアルキル基を導入する方法は他にも知られている<sup>13,14)</sup>が、ここでは確立された方法でAE化<sup>15)</sup>及びDEAE化<sup>16)</sup>を行った木材にpH7でニッケルを添加し、その後炭化して得られたニッケル・木炭（Ni/AEWC, Ni/DEAEWC）のCO<sub>2</sub>の水素化用触媒としての性能を調査した。ただし、触媒活性はニッケル担持量の他炭化条件や活性調査前の水素還元処理条件の影響を受けるので、これらの問題についてもニッケル担持カルボキシメチル化炭化物（Ni/CMWC）の触媒性能と比較しながら検討した。なお、図3-1はセルロースについて表した化学改質とニッケルの担持状況のモデルである。

#### 3.2 実 験

##### 3.2.1 前処理

32〜60メッシュ（0.5〜0.25mm）に粉碎したダケカンバ木粉をソックスレー抽出器に入れ、エタノール：ベンゼン＝1:2とする混合液を用いて80℃、24h処理抽出した。その後40℃、24h減圧乾燥した脱脂木粉を無処理原料（UT）とした。

##### 3.2.2 木材の化学改質

[CM化<sup>11,12)</sup>] UTをCM改質溶液（モノクロロ酢酸：水酸化ナトリウム＝0.2：0.4molとする混合溶液を80％エタノールで薄めたもの）と共に三角フラスコに入れ（木粉18gに対して1000ml）、減圧注入し30min浸漬静置する（デシケーター内）。その後容器を密閉して60℃の湯浴中で2h反応させた。湯浴から出して冷却後5%酢酸で繰り返し洗浄し、その後同溶液中で1h浸漬静置した。蒸留水で中性になるまで十分洗浄し24h減圧乾燥した。得られたCM木粉は以後CMWと表した。

[AE化<sup>15)</sup>] UT20gを2-アミノエチル硫酸20％と水酸化ナトリウム25％からなる水溶液に5min浸漬し、100℃で50min乾燥した。この処理を3回繰り返し、蒸留水で洗浄後約45℃、24h減圧乾燥した。このAE化木粉はAEWと表示した。

[DEAE化<sup>16)</sup>] UT50gを2-ジエチルアミノエチルクロリド塩酸塩20％とする水溶液50mlに浸して攪拌、その後水酸化ナトリウム20％水溶液500mlを加え19h放置した。その後濾過してアルコールと蒸留水により洗浄、約45℃、24h減圧乾燥した。このようにして調製したDEAE木粉はDEAEWと記した。

### 3.2.3 改質木粉の性状

CMW、AEW、DEAEW、UTについて、カルボキシル基とアミノ基量、FT-IRによる拡散反射赤外線スペクトル、灰分量の測定を行った。

[カルボキシル基量測定] CMW及びUT約1gを精秤し、0.1N-HCl水溶液に2h浸漬した後、G3ガラスフィルターで吸引濾過して蒸留水で十分洗浄した。次に0.2M-酢酸カルシウム水溶液50mlをホールピペットで加え、一昼夜放置した後G3ガラスフィルターで吸引濾過した後同溶液25mlずつで3回洗浄した。濾液と洗液を合わせて、0.05N-NaOHを用いてpH8.3まで滴定した。空試験は0.2M-酢酸カルシウム水溶液125mlについて同様に行った。カルボキシル基量は次式によって算出した。

$$\text{COOH}(\text{meq}/100\text{g}) = 100 \times (\text{滴定量ml} - \text{ブランクml}) / 20 \times \text{試料g数}$$

その結果、CMWとUTのカルボキシル基量はそれぞれ1.4mmol/g（セルロースOH基あたりの置換度は1/6）、0.07mmol/gであった。

[アミノエチル基及びジエチルアミノエチル基量の測定] 十分粉碎したAEW、DEAEWをP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を乾燥剤とするデシケーター内で約3日間十分に乾燥（P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はすぐ水分を吸収するのでこまめな交換が必要）させ、その後、スズセルに約0.01g入れ込み、元素分析装置（Elementar vario EL）で窒素含有量測定し、アミノエチル基量とジエチルアミノエチル基を算出した。その結果、AEWのアミノエチル基量は0.15mmol/g（セルロースOH基あたりの置換度は1/57）、DEAEWのジエチルアミノエチル基量は0.19mmol/g（セルロースOH基あたりの置換度は1/44）となった。

[赤外線スペクトルの測定] ニッケル添加前と後のCMW、AEW、DEAEW、UT及びパルプについてJASCO FT/IR-500HSで拡散反射赤外線スペクトルを測定し、実際に木粉が改質されているのかどうか、ニッケルがどのような状態で担持しているのかどうかを検討した。

手順：試料を出来るだけ細かく粉碎し、臭化カリウムに対して試料が0.5wt%となるようにメノウ乳鉢で十分すり潰し混合する。その後P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を乾燥剤とするデシケーター内で48h十分乾燥（P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はすぐ水分を吸収してしまうので、こまめに交換する必要がある）する。乾燥後、シングルビームを使用して積算回数を100とし、4500～400cm<sup>-1</sup>での拡散反射赤外線スペクトルを測定した。

[灰分量の測定] 試料約0.3gをるつぽに取り、600℃の電気炉で一昼夜燃焼させる。残渣の重量から触媒金属量を差し引いた重量を灰分量とした。

### 3.2.4 触媒金属の添加

CMW、AEW、DEAEWに対するニッケルの添加は比較用のUT、活性炭（ジーエルサイエンス(株) Lot No.A7-383の30～60メッシュ、AC）、アルミナ（触媒学会参照用 JRC-ALO-1を30～60メッシュに粉碎したもの）と同様に水溶液含浸法（Imp）で行っ

た。また、UTについては機械的混合 (Mix) でもニッケル添加を行った。Impでは、所定量の酢酸ニッケルを含む水溶液(pH7)に原料を浸漬し、室温で24h攪拌後、G2ガラス・フィルターで減圧濾過し、同時に蒸留水で中性になるまで洗浄して、約45℃、24h減圧乾燥した。Mixでは所定量の酢酸ニッケル粉末とUTを約3min攪拌した。

### 3.2.5 乾留

乾留 (熱処理) は前出図2-3と同型の固定床流通系装置 (図3-2) を用いて行った。石英反応管にニッケルを添加した無処理木粉 (Ni-imp/UT, Ni-Mix/UT)、改質木粉 (Ni/CMW, Ni/AEW, Ni/DEAEW) を約3g入れ、N<sub>2</sub>を流して (60ml/min) 十分空気と置換した後10℃/minで昇温して500~650℃で1h保持した。その後室温まで冷却して炭化物を取り出し、重量を測定した後試料瓶に密閉、保存した。得られた炭化物は、それぞれNi-imp/UTWC, Ni-Mix/UTWC, Ni/CMWC, Ni/AEWC, Ni/DEAEWCと表した。なお、ニッケルを添加したAC (Ni/AC)、アルミナ (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) についても上と同じ温度、時間で熱処理した。

### 3.2.6 炭化物及び熱処理物の性状

[炭化物収率] 乾留によって得られた炭化物の収率は次のように求めた。

$$\text{収率 (\%, daf)} = \frac{\text{炭化物重量} - (\text{灰分重量} + \text{金属ニッケル量}) \times 100}{\text{木粉重量} - (\text{灰分重量} + \text{触媒原料塩重量})}$$

[ニッケル含有量] 定量したるつぼで炭化物を約0.03gを測り採り、600℃の電気炉 (MRK ELECTRIC MUFFLE FURNACE) に入れ一昼夜燃焼させた。残った微量の灰分とニッケルを王水 (HCl : HNO<sub>3</sub> = 3 : 1) で溶かし、メスフラスコで1000mlにメスアップした。その後、HITACHI 偏光ゼーマン原子吸光分光光度計Z-6000形によりニッケル濃度を測定し、で炭化物中のニッケル含有量を算出した。

[ニッケル平均結晶子径 (L<sub>Ni</sub>) の算出]

炭化物をメノウ乳鉢で十分細かくすり潰してガラスホルダーにつめ、Cu-ka線を照射して2θ=約45°の金属ニッケル回折ピークの半値幅から炭化物中の金属ニッケルの平均結晶子径 (L<sub>Ni</sub>) を算出した。XRD線回折装置はRigaku LINT 1200であり、測定条件は以下の通りである。

<測定条件>

管球: Cu 管電圧: 40kV 管電流: 20mA

ゴニオメーター: 縦型ゴニオメーター2軸

サンプリング角度: 0.020°

スキャンスピード: 2.00° /min

走査軸: 2θ/θ オフセット角度: 0.000°

アタッチメント: 標準試料ホルダー

モノクロメータ： 使用   モノクロ偏光スリット： 0.80mm

発散スリット： 1°   散乱スリット： 1°   受光スリット： 0.30mm

[担体表面のニッケル粒子の分散性]

SEM-EDXにより担体表面におけるニッケル粒子の分散状況を観察した。用いた装置はそれぞれJOEL JSM-T2000, JOEL JED-2001である。

### 3.2.7 CO<sub>2</sub>の水素化

図3-3に示した固定昇流通系反応装置を用いて、昇温反応（昇温速度3℃/min、反応温度300～500℃）において各ニッケル担持物のCO<sub>2</sub>水素化における触媒活性を調べた。ニッケル担持試料を縦型石英反応管（直管、内径8mm）に充填し、熱電対は試料に近い位置に配置した。更に気流を安定させるためにガラスビーズを約3g充填した。触媒層高さはいずれの試料も1.8cmで、反応ガスとの接触時間を一定にした。試料をセットした後、まず、窒素で置換してから昇温し、150℃で水素に切り換えた。420℃で0～40h水素還元を行った（水素流量は120ml/min）後、300℃まで冷却し、この水素流量を維持してCO<sub>2</sub>を流した（H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4:1、全流量150ml/min）。生成したメタンはGC（FID, PorapakQ）で定量し、CO<sub>2</sub>のメタン転化率を求めた。なお、メタン転化率はH<sub>2</sub>のみを流してブランクテストを行い、ブランクで発生したメタンを差し引いて求めた。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 木粉の化学改質及びニッケルとの複合化

図3-4と-5はそれぞれAEW、DEAEWとセルロースの赤外線スペクトルを示しており、これにより実際にUTが改質されたかどうかを検討した。AEWでは、1360cm<sup>-1</sup>付近の第3アルコールの吸収が縮小していることより、セルロース中の水酸基で反応が進行していることがうかがえる。また、1600cm<sup>-1</sup>付近には第1級アミンの吸収が見られるが、重なるようにリグニンの1,2,4-トリ置換ベンゼンの吸収があり、AEWでは改質を確認できなかった。しかし、セルロースをAE改質したものでは1580及び850cm<sup>-1</sup>に第1級アミン、620cm<sup>-1</sup>に脂肪族エーテルの吸収が存在し、AE化が確認されることから、この化学改質はAEWでも起こると判断した。一方、DEAEWでは1360cm<sup>-1</sup>付近の第3アルコールの吸収が縮小していることより、セルロース中の水酸基でこの反応が進行していると予想された。他にもUTとのスペクトルパターンに違いはあるがリグニン成分の吸収も見られるので、DEAEWではジエチルアミノエチル基の導入をはっきりと確認できなかった。そこで、上記と同様にセルロースをDEAE改質して測定したところ、1360cm<sup>-1</sup>付近にC-N間の伸縮振動の吸収が見られた。従って、DEAE化はUTでも起こると考えられた。

図3-6と-7はそれぞれNi/AEWとNi/DEAEWCの赤外線スペクトルである。AEW、DEAEWC共に酢酸ニッケルをImpで添加した場合とMixで添加した場合は吸収パターンに著しい違いが見られ、このことよりImpによるニッケル添加ではただ単にニッケルが付着しているのではなく、アミノエチル基やジエチルアミノエチル基との化学的な相互作用によってニッケルが窒素に配位的に結合している可能性が示唆された。

### 3.3.2 炭化物と熱処理物の性状

[各炭化物及び熱処理物のニッケル添加量、収率、 $L_{Ni}$ ]

表3-1に500℃炭化で得られたNi-Mix/UTWC, Ni-Imp/UTWC, Ni/CMWC, Ni/AEWC, Ni/DEAEWC及びNi/ACとNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の収率、ニッケル量、 $L_{Ni}$ をまとめた。なお、いずれの試料でも、X線回折によればニッケルは金属ニッケルとして存在していた。

Ni/ACとNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を除けば、いずれの木材試料でもNi量の増加によって収率は増加した。このNiの存在が炭化物のチャー化を促進するという状況は以前にも認められた<sup>15,16)</sup>。注目すべきことは、AEWCとDEAEWCの $L_{Ni}$ がImpやMixのUTWC, ACに比べて小さくNi/CMWCと同レベルかやや小さな値であり、Ni量の増加に伴う増大も小さなことである。このことはAEWCとDEAEWCのニッケル粒子はCMWC上と同様に高分散していることを示している。なお、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上でもニッケルはかなり小さい粒子として存在し、Imp/UTWCでもACよりニッケルの分散性は良好であった。Mix/UTWCでは微粒ニッケルが生成しないことは予想通りであった。

図3-8は表3に与えた試料中Ni量約6wt%のもの（ただし、Ni-Imp/UTWCでは5.1%）のSEM-EDX写真である。5種の炭化物の表面状態には特別な違いは認められないが、ニッケルに由来するスポット数はCMWC, AEWC, DEAEWCではImp/UTWCよりやや少ないことが分かる。これは炭化物表面のニッケル濃度が低いことで、それだけニッケル粒子は炭素物内部に入り込んでおり、このことが分散性が良好となり小さな $L_{Ni}$ を与える所以である。逆に、AC上ではスポット数が著しく多く、ニッケル粒子が表面に集中して存在することから高分散とはならず、 $L_{Ni}$ が大きな値となる。即ち、SEM観察によるニッケルの分布状況はCMWC, AEWC, DEAEWC間では大差は認められないものの、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上での比較的良好な分布を含めてXRDの結果とよく対応しており、CMWC, AEWC, DEAEWC上の金属ニッケル粒子の高分散を再確認させたことになる。なお、Mix/UTWCではニッケルのスポットが現れないが、これは炭化物の表面にニッケルが存在せず、炭化物粒子間で大きな塊状粒子として存在するためである。後述するように、ニッケルの分散性（炭素表面上の分布）は触媒活性を大きく支配することになり、Ni/CMWC, Ni/AEWC, Ni/DEAEWCの活性が両Ni/UTWCとNi/ACをそれを上回ることは容易に想像がつく。

炭化温度を500から550, 600, 650℃と上げた時のNi/AEWCとNi/DEAEWCの収率、ニ



ッケル含有量、 $L_{Ni}$ の変化は表3-2に与えた通りである。炭化温度の増加は収率の低下を招くのでニッケル量はその分増加するが、 $L_{Ni}$ の増加はそれほど顕著に起こらなかった。これはニッケル粒子が両炭化物上に安定に存在していることを意味し、炭化前に木材とニッケル分子間で効果的な化学的複合化が行われた証拠となろう。

### 3.3.2 炭化物と熱処理物の触媒活性

[AEWC、DEAEWCのニッケル担体としての効果]

図3-9から-15は、異なる量 (3~7%) のNiを担持させたCMWC、AEWC、DEAEWC、Imp-とMix-UTWC、AC、 $Al_2O_3$ の300-500℃における $CO_2$ の $CH_4$ 転化率を示したものである。いずれの試料も500℃で乾留または熱処理を行い、触媒反応開始前に $H_2$ 気流中420℃で8hの水素還元処理を施した。各ニッケル担持物ともにNi含有量増加に伴い最大活性の増加と共に活性発現温度の低温度側へのシフトが見られるが、活性は担体によって大きく異なっていた。図3-16は反応温度450℃における触媒活性を各担体で比較したものである。この図から分かるように、AEWCの活性はCMWCには及ばなかったが、 $Al_2O_3$ とは同等以上でImp-UTWCやACよりは遥かに高かった。一方、DEAEWCの活性はCMWC、AEWC、 $Al_2O_3$ より劣るもののImp-UTWCやACよりは高活性であった。即ち、木材をAE化、DEAE化してニッケルを配位的な化学結合によって導入すると金属ニッケルが微粒子として炭素表面にかなり安定に存在することで良好な触媒効果を発揮するが、この触媒効果がCM化に及ばないのは、表3-3に与えた $CO_2$ の水素化反応後の $L_{Ni}$ 値から推断されるように反応中にシンタリングがより顕著に起こるためと考えられる。AEWCとDEAEWCの効果の違いも同様の現象で説明される。このシンタリングという問題はニッケルを木材に導入した時点での木材とニッケル原子間の結合力に関係すると考えられる。即ち、Niイオンとの結合力は $CM > AE > DEAE$ で、イオン交換の方が配位結合より安定であり、DEAE基はAE基よりバルキーな分N原子はNiイオンを強く引きつけられない。このような違いが $CO_2$ の水素化という発熱反応における炭素上の金属ニッケルの熱安定性、つまり炭素との相互作用による凝集しにくさに影響を与えるものと推測される。なお、この表中で反応後のNi濃度は反応前より4~5%程度増加するが、これは反応中にCMWC、AEWC、DEAEWCの炭素がメタンとして消費されるためである。

[炭化温度が活性に及ぼす影響]

図3-17はNi/AEWC、図3-18はNi/DEAEWCを500~650℃で炭化したのときの活性変化を示している。ただし、水素還元処理は420℃-8hである。Ni/AEWCでは、炭化温度が500から550℃に増加すると350℃以下の低温度域における活性が増大したが、最大転化率は低下した。600℃炭化では550℃炭化より350℃以下の活性が低下し、650℃の炭化は全反応温度域の活性を著しく低下させた。Ni/DEAEWCでは、炭化温度

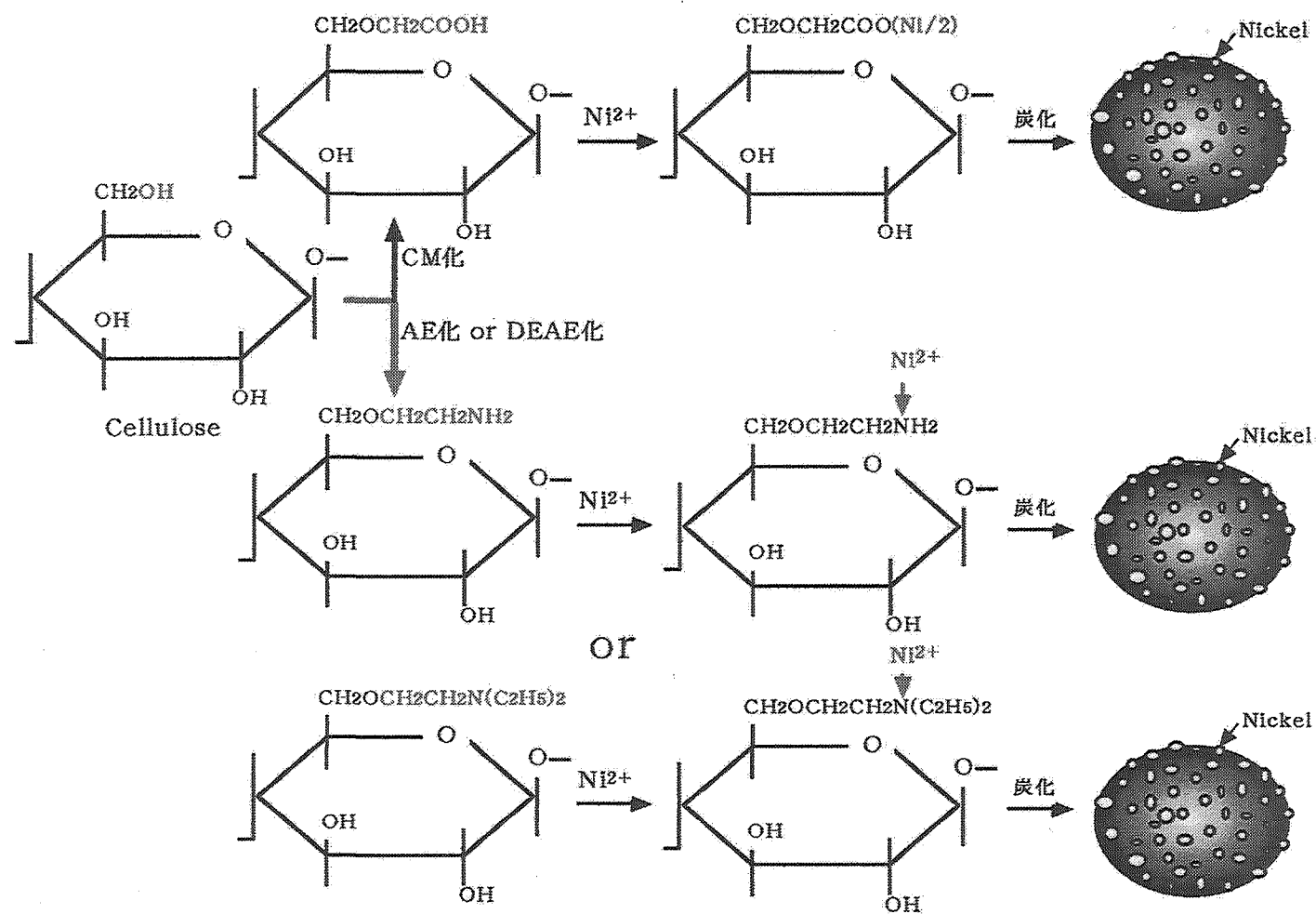


Fig.3-1 Models for nickel loading onto CM-, AE-, and DEAE-celluloses

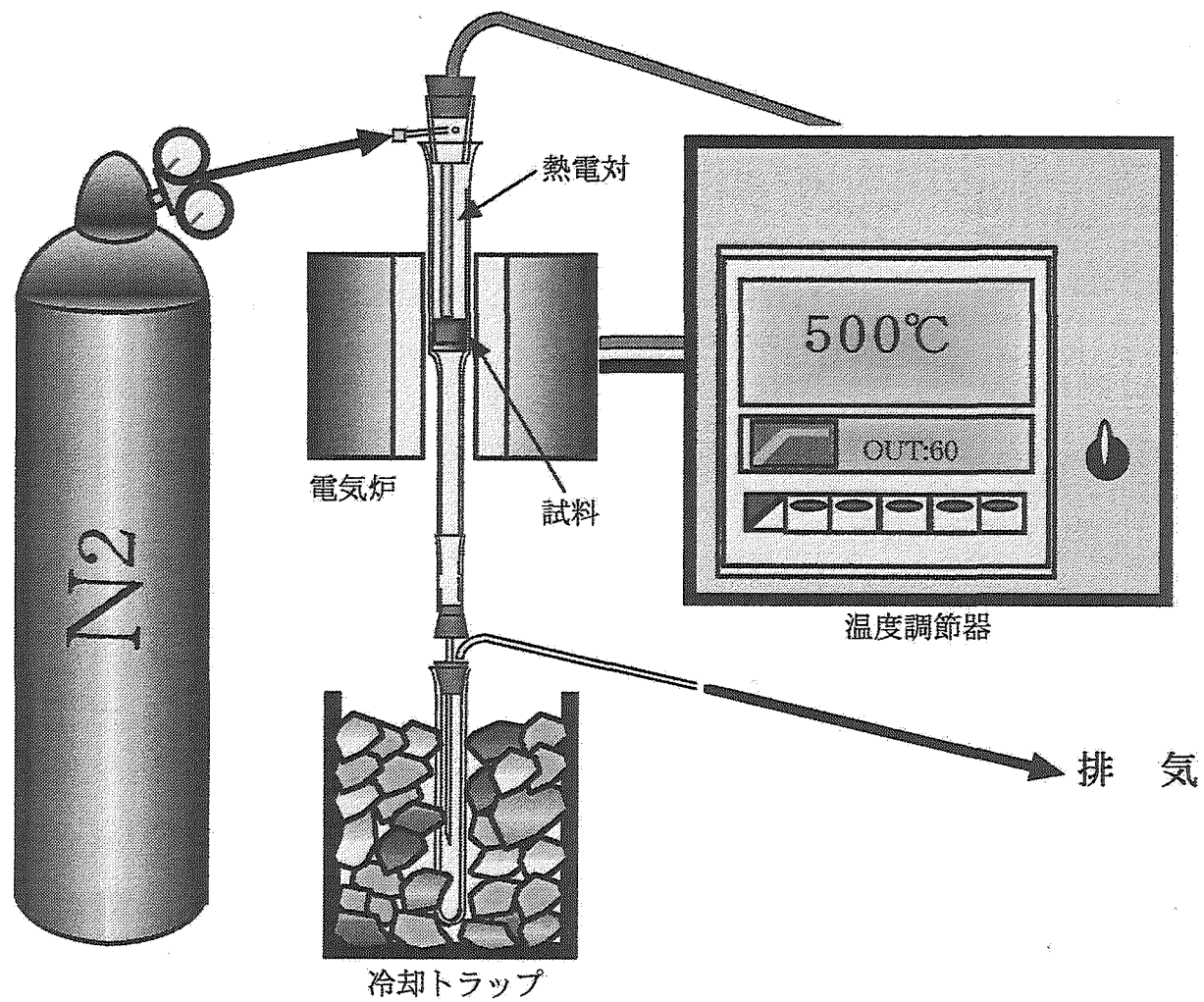


Fig.3-2 Fixed bed reactor for carbonization

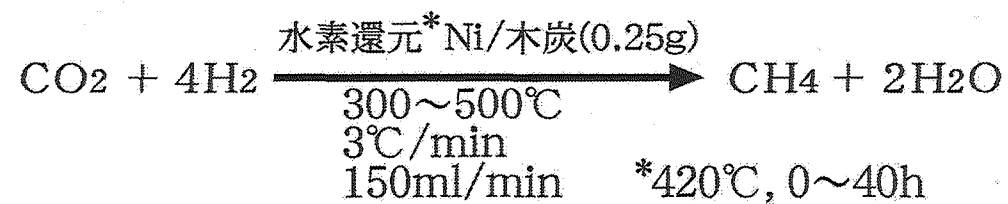
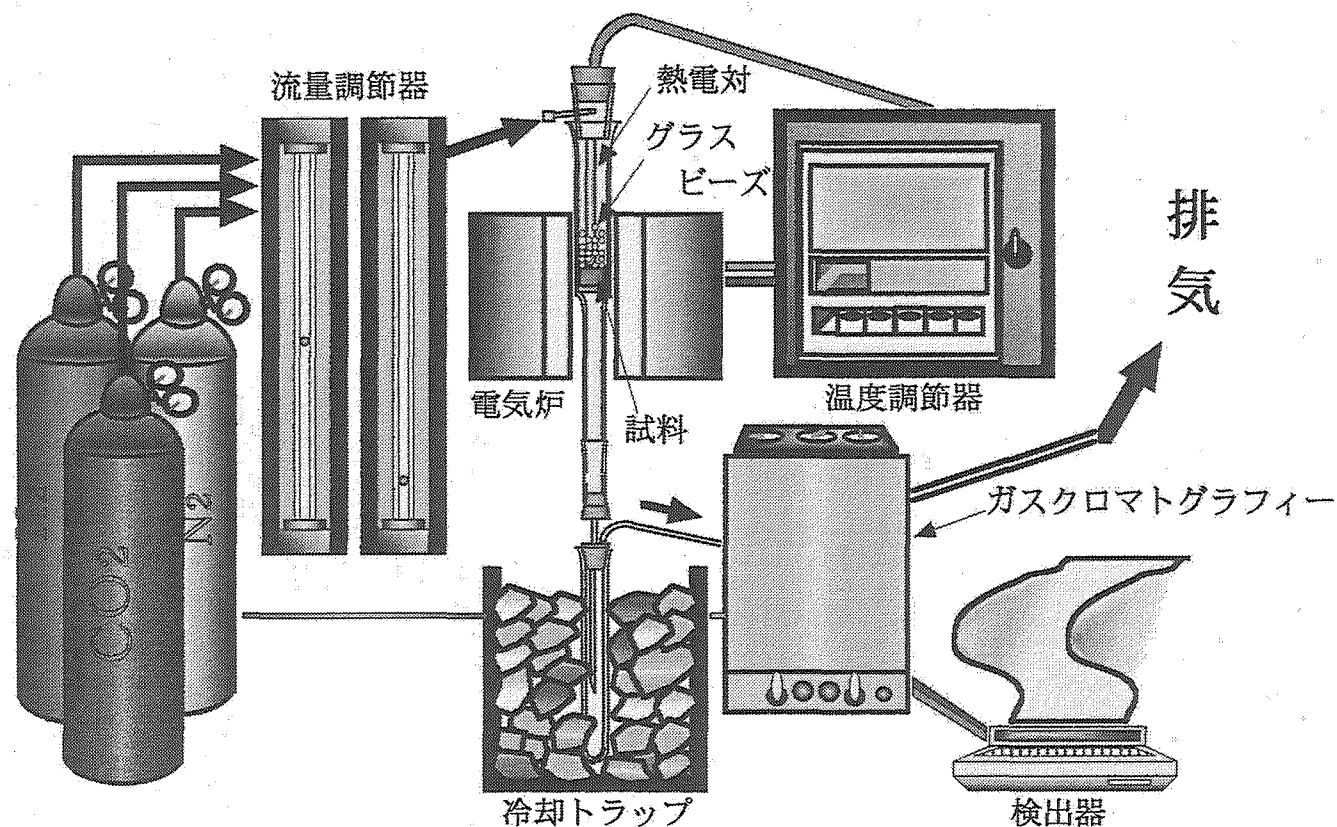


Fig.3-3 Fixed bed reaction apparatus for hydrogenation of CO<sub>2</sub>

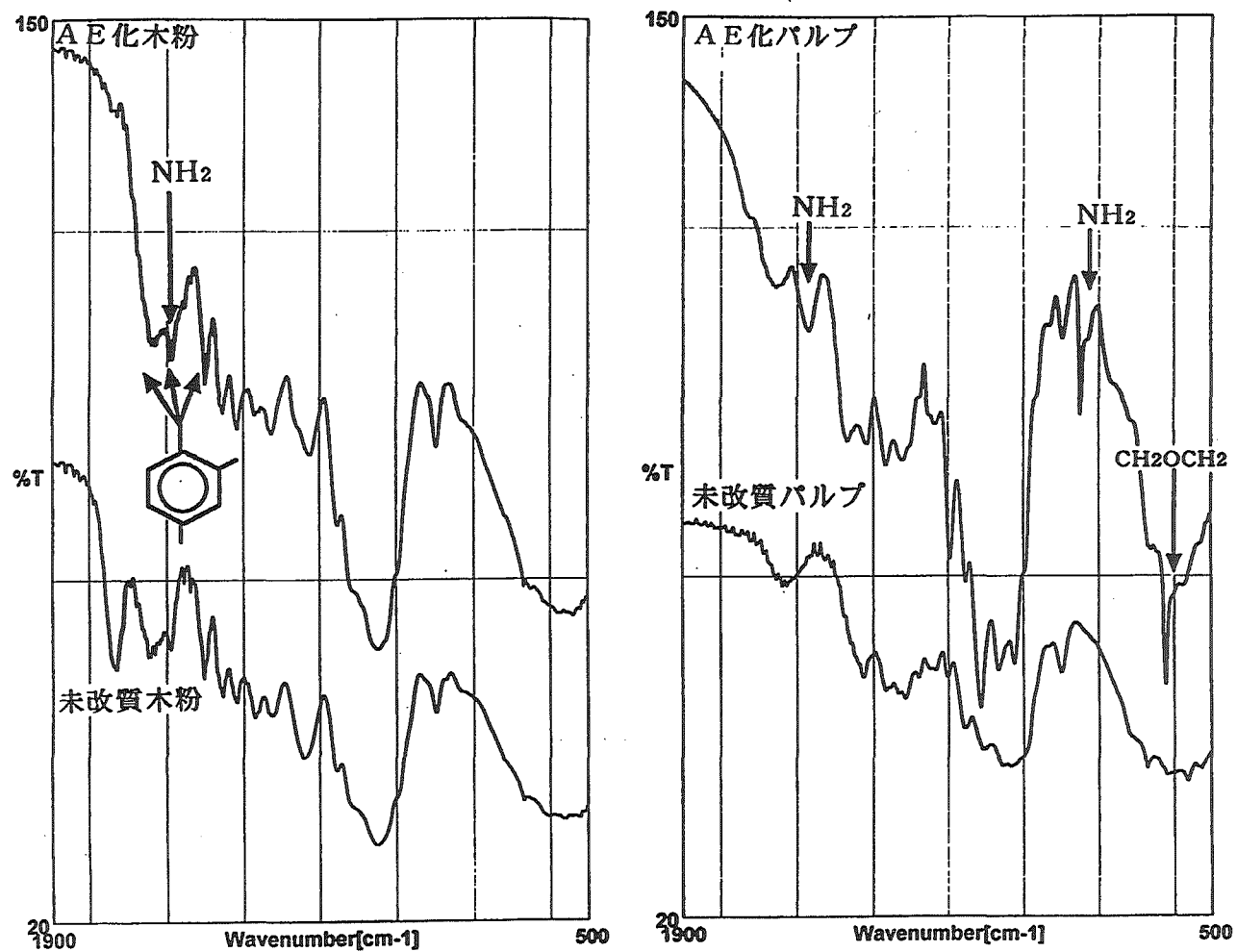


Fig.3-4 FT-IR spectra of AE wood and AE pulp compared with those of untreated wood and pulp

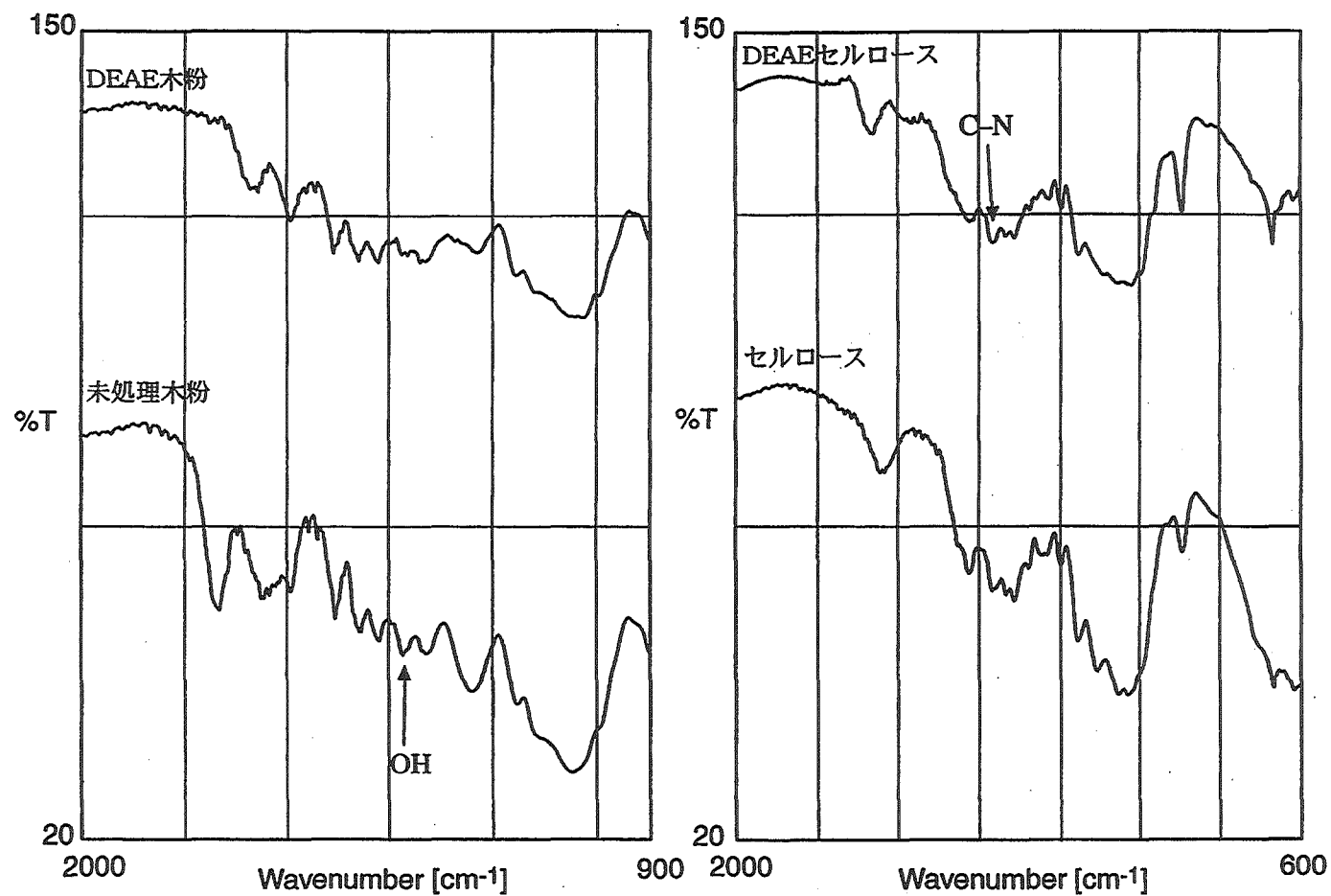


Fig.3-5 FT-IR spectra of DEAE wood and DEAE cellulose compared with those of untreated wood and cellulose

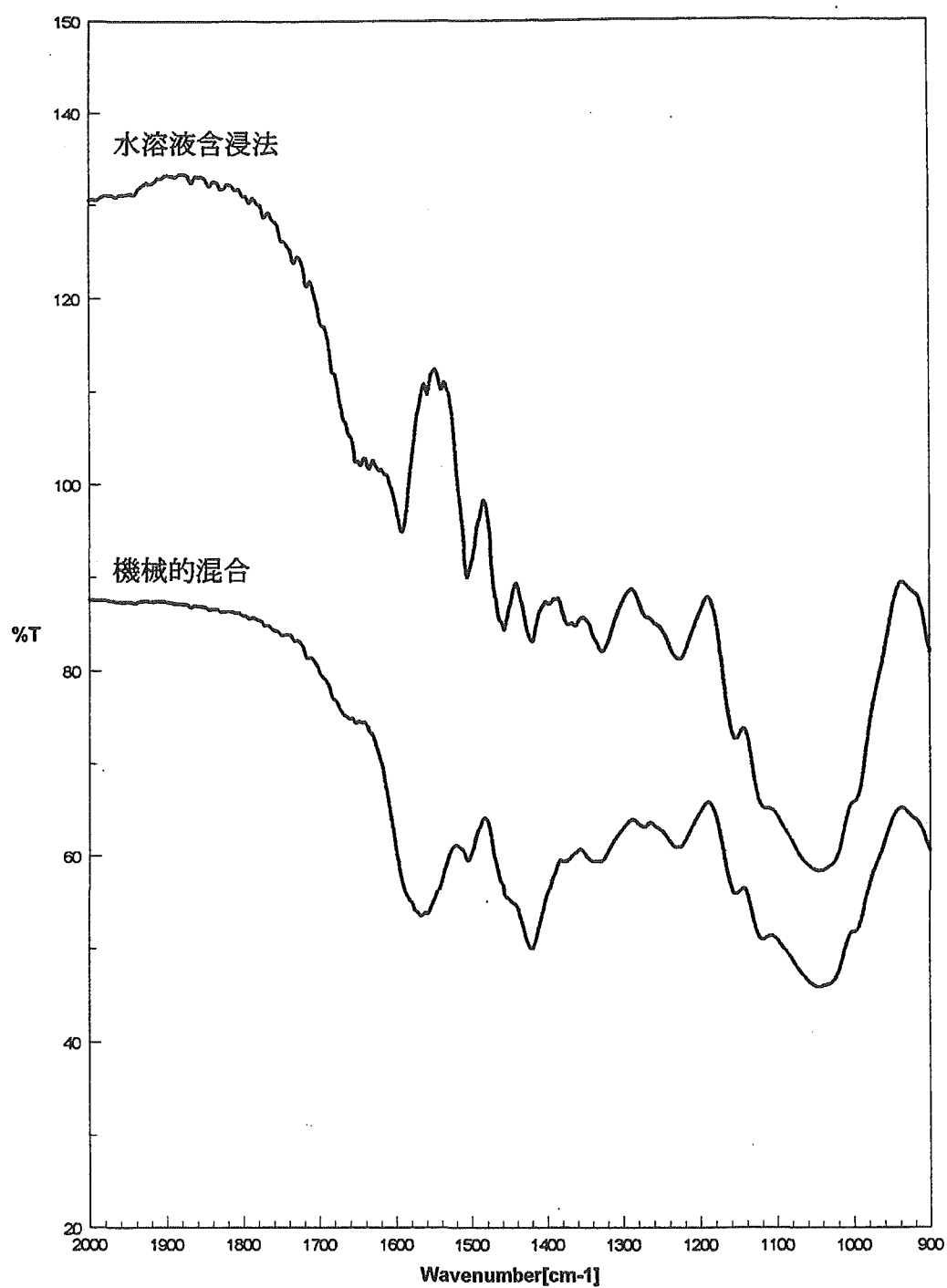


Fig.3-6 FT-IR spectra of AE wood loaded with nickel acetate by impregnation and mechanically gentle mixing

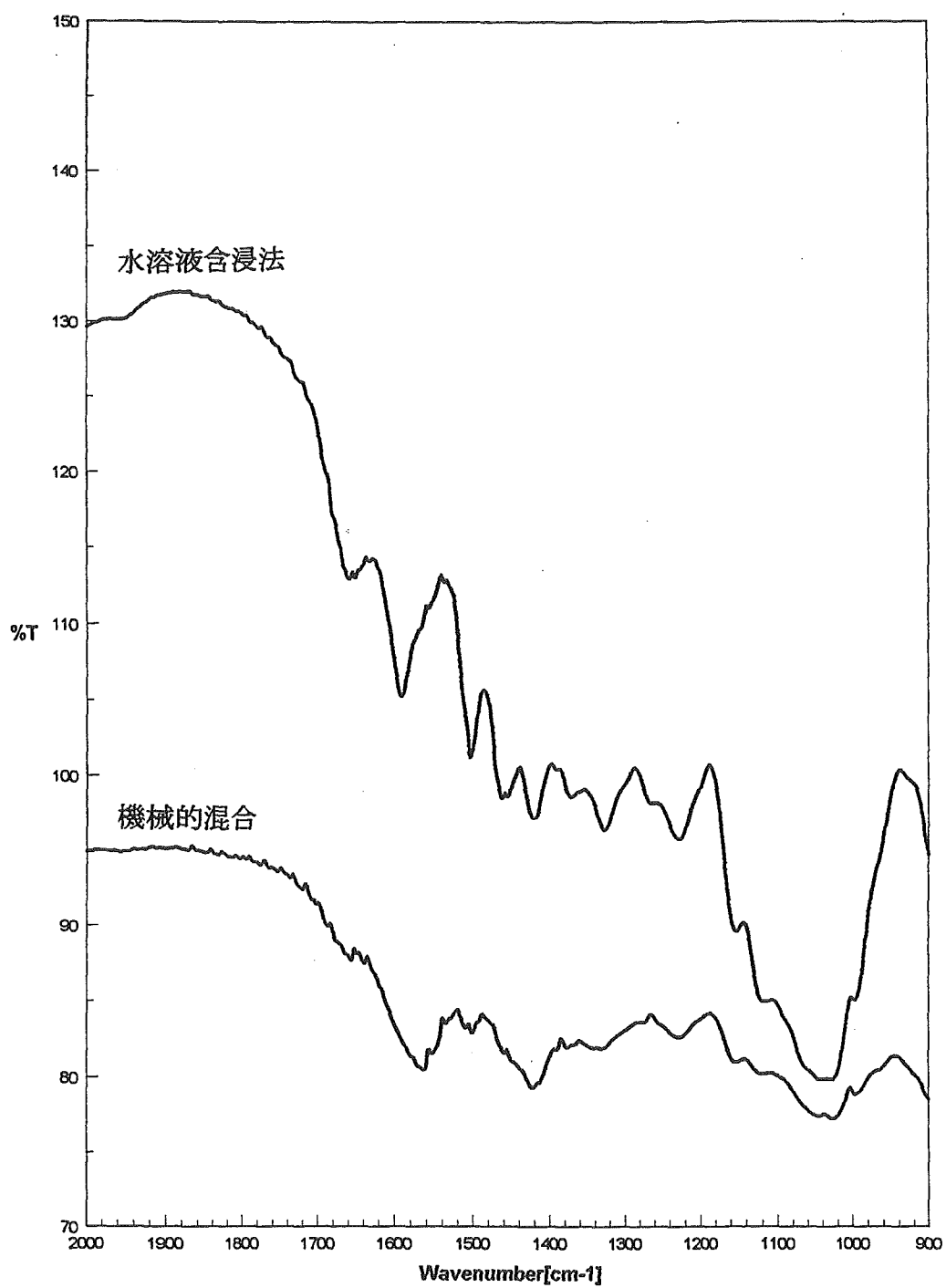


Fig.3-7 FT-IR spectra of DEAE wood loaded with nickel acetate by impregnation and mechanically gentle mixing



Table 3-1 Yield and the content and the average crystallite size of nickel (LNi) for various samples prepared at 500°C-treatment in nitrogen.

Samples	Yield (% daf)	Ni (wt%)	LNi (nm)	Samples	Yield (% daf)	Ni (wt%)	LNi (nm)
Ni-Mix/UTWC	26.4	1.8	15.9	Ni/DEAEWC	22.5	1.6	3.5
	31.3	7.4	30.1		23.8	4.7	3.8
	35.4	11.5	77.9		24.3	6.5	4.8
Ni-Imp/UTWC	18.5	2.4	5.4	Ni/AC	59.0	2.5	30.1
	18.7	5.1	9.3		62.1	4.5	34.0
	20.0	7.6	12.8		61.2	5.6	50.5
Ni/CMWC	24.8	2.8	3.8	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85.3	3.5	3.6
	25.3	4.4	3.7		83.3	6.0	5.5
	27.2	5.7	4.1		83.8	8.4	7.8
Ni/AEWC	21.7	3.5	4.0				
	24.3	5.8	4.1				
	25.8	6.9	4.5				



Fig.3-8 SEM-EDX photographs of nickel-loaded CMWC, AEWC, and DEAEWC

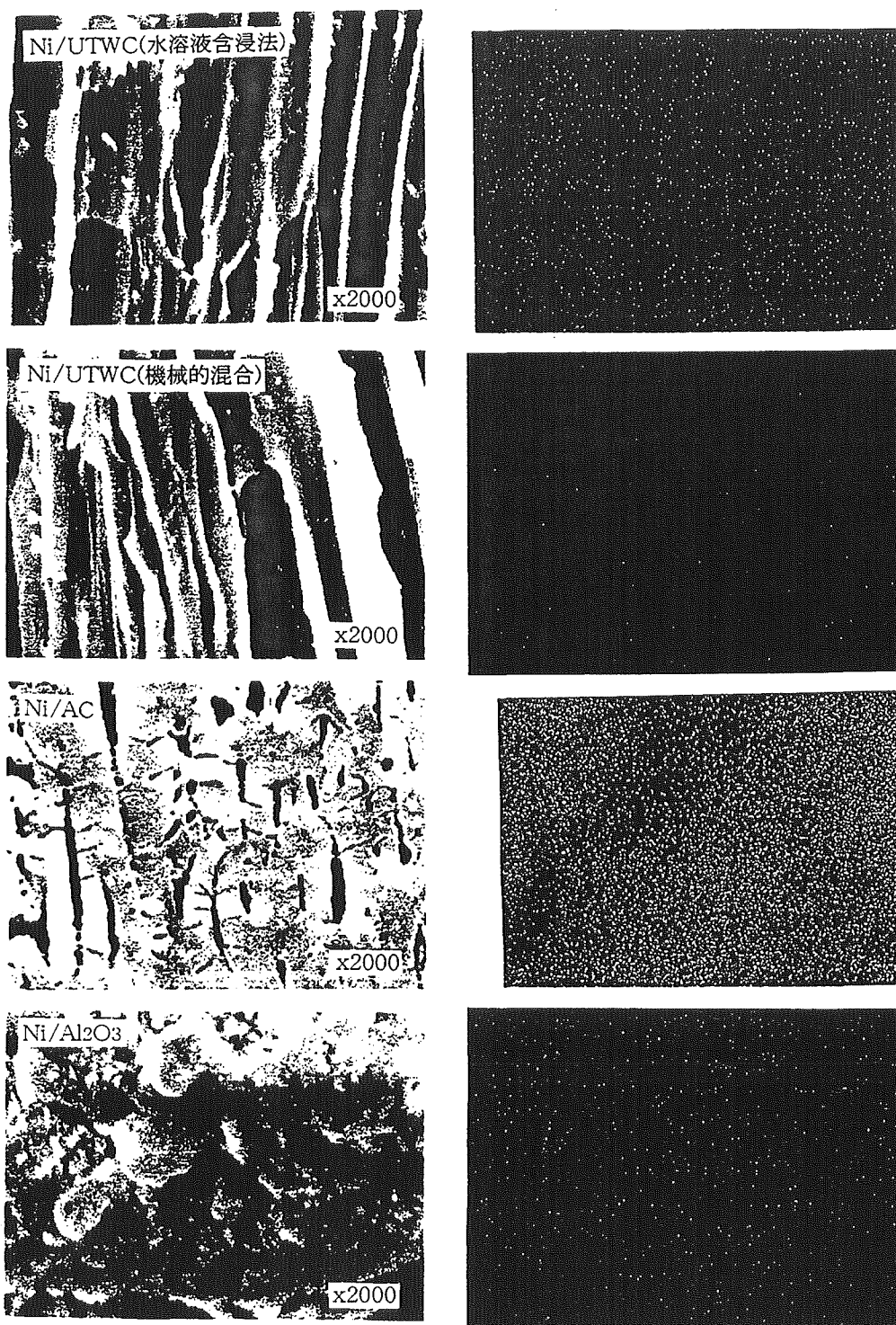
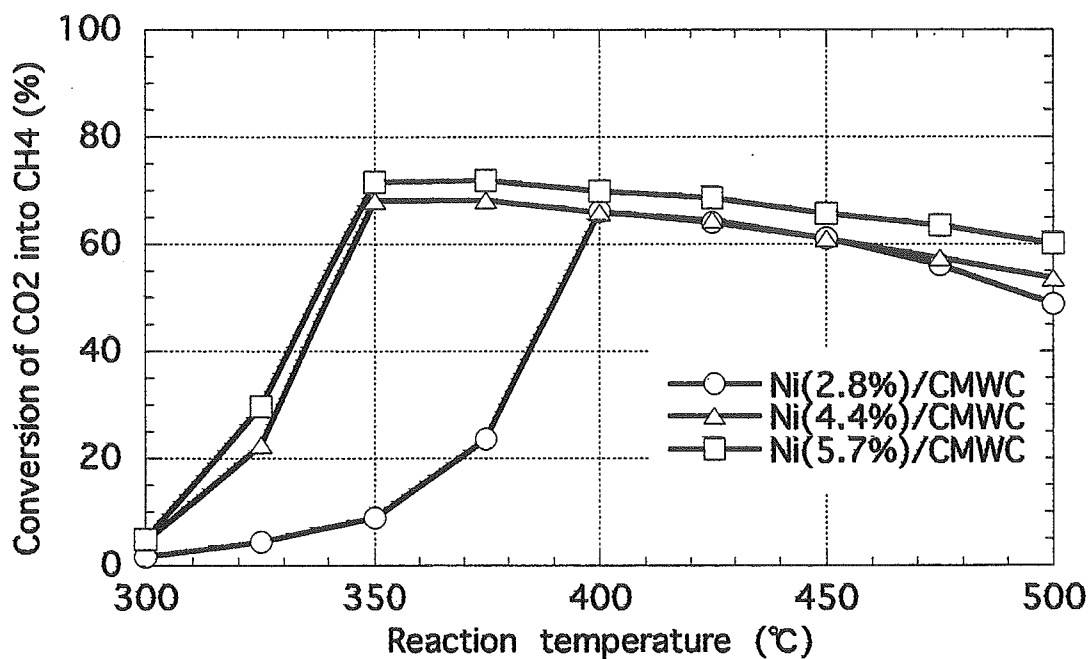


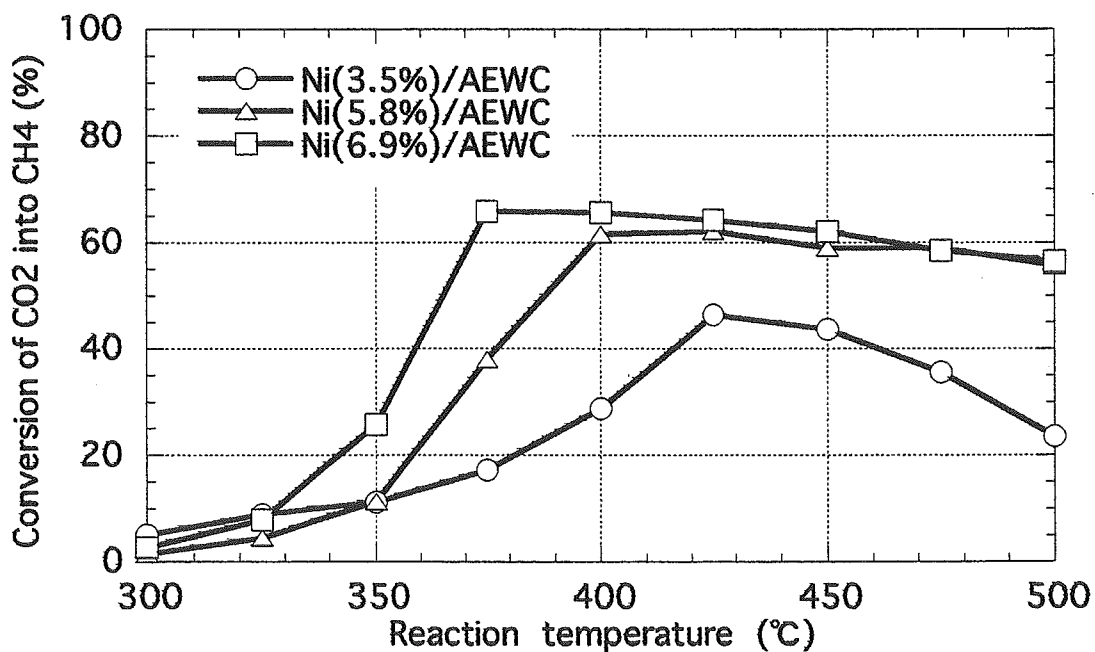
Fig.3-8 SEM-EDX photographs of nickel-loaded UTWC(Imp), UTWC(Mix), AC, and AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (continued)

Table 3-2 Yield and the content and the average crystallite size of nickel (LNi) for AEWC and DEAEWC prepared at various carbonization temperatures

Samples	Carbonization temp. (°C)	Yield (% , daf)	Ni (wt %)	LNi (nm)	Samples	Carbonization temp. (°C)	Yield (% , daf)	Ni (wt %)	LNi (nm)
Ni/ AEWC	500	25.8	6.9	4.5	Ni/ DEAEWC	500	24.3	6.5	4.8
	550	22.0	7.9	4.6		550	22.7	7.4	4.8
	600	21.8	8.2	5.6		600	22.1	7.5	5.2
	650	21.1	8.4	6.9		650	21.7	8.1	7.9



**Fig.3-9 Catalytic activity for Ni/CMWC  
(500°C-carbonized, 420°C-reduced for 8h)**



**Fig.3-10 Catalytic activity for Ni/AEWC  
(500°C-carbonized, 420°C-reduced for 8h)**

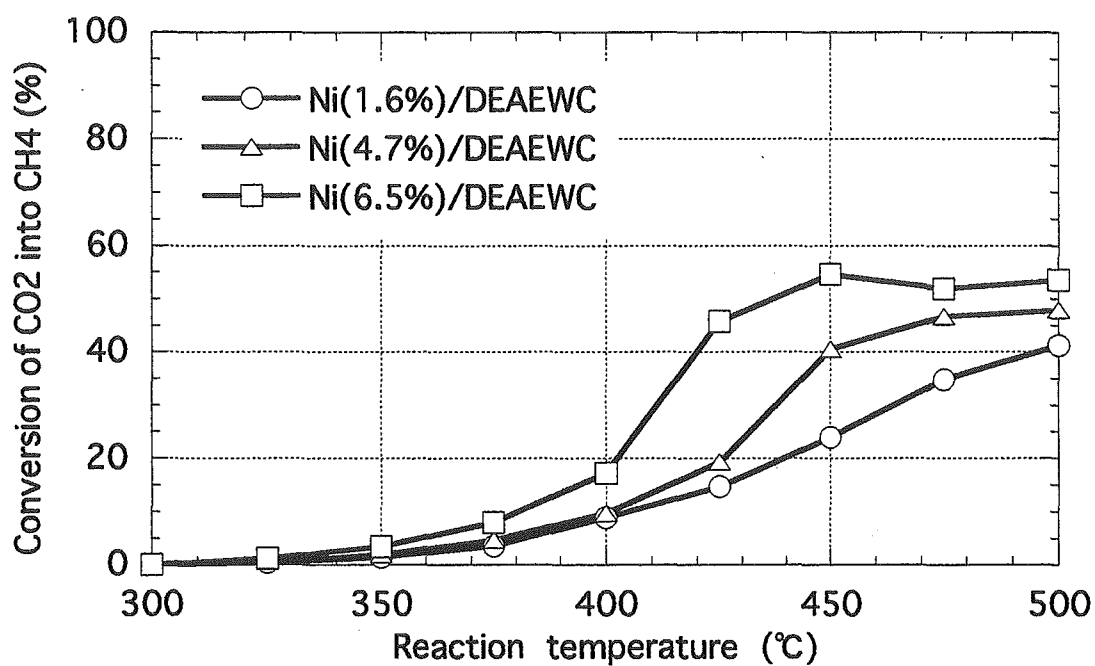


Fig.3-11 Catalytic activity for Ni/DEAEWC (500°C-carbonized, 420°C-reduced for 8h)

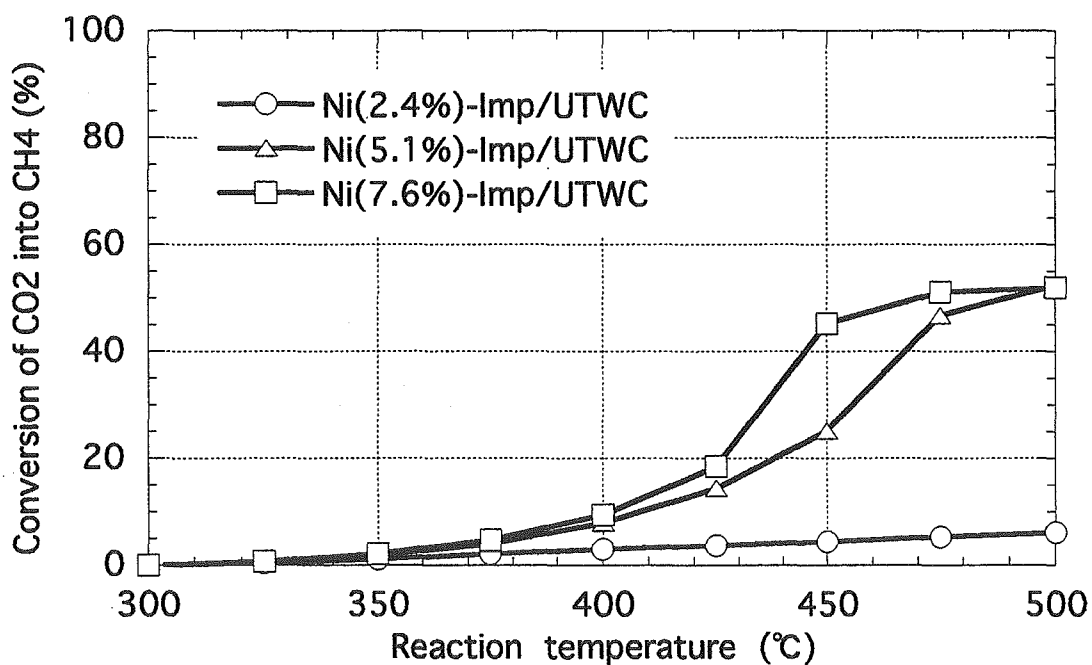


Fig.3-12 Catalytic activity for Ni-Imp/UTMC (500°C-carbonized, 420°C-reduced for 8h)

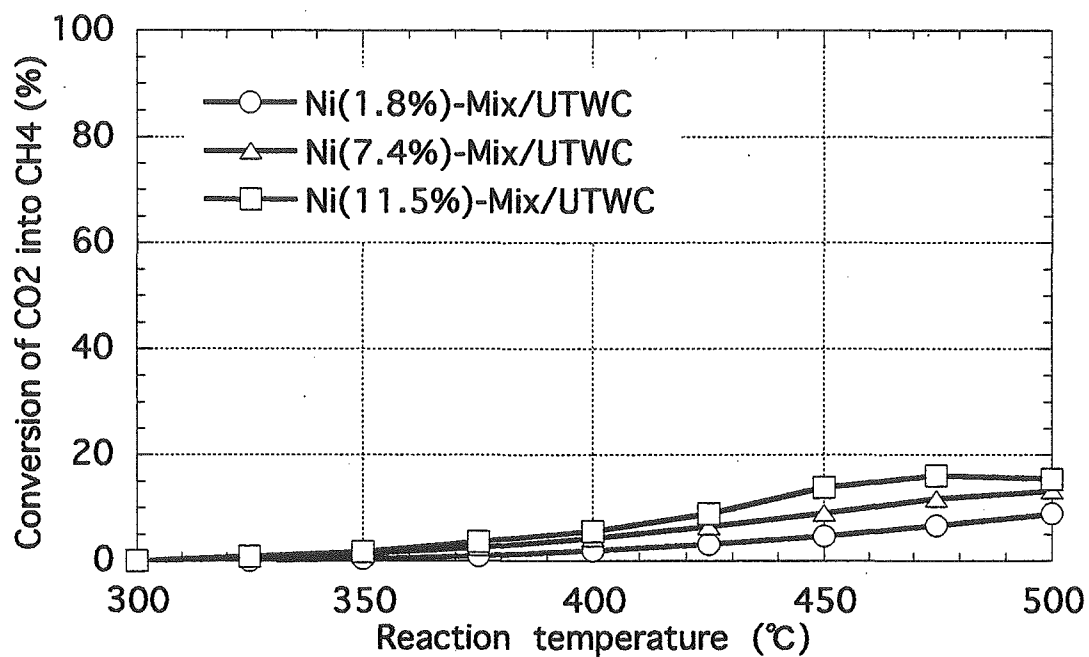


Fig.3-13 Catalytic activity for Ni-Mix/UTWC (500°C-carbonized, 420°C-reduced for 8h)

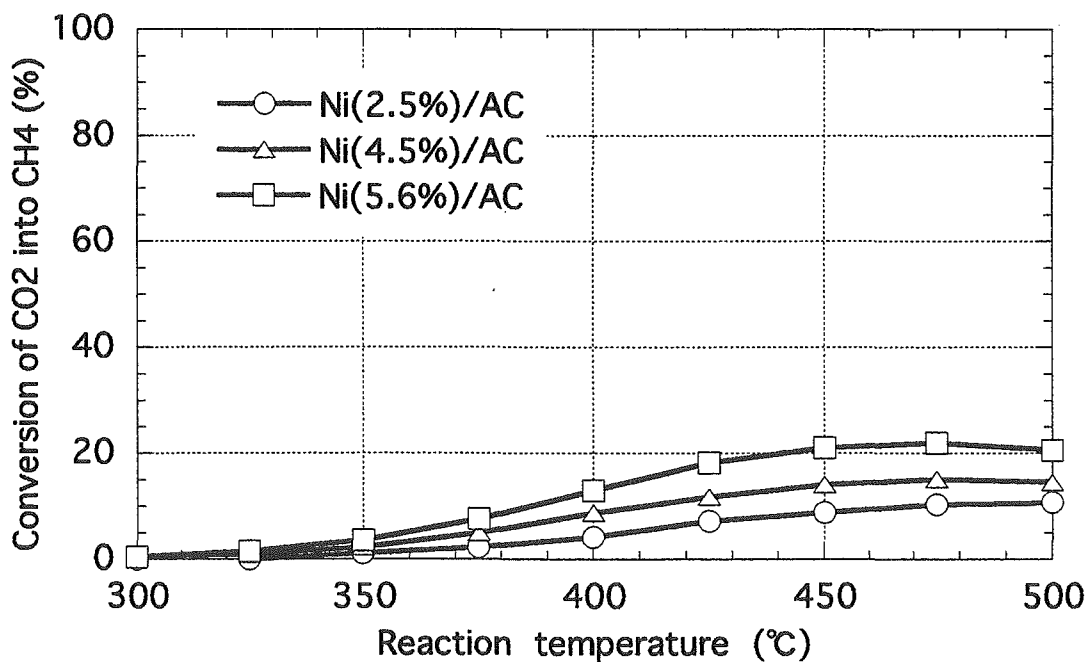


Fig.3-14 Catalytic activity for Ni/AC (500°C-carbonized, 420°C-reduced for 8h)

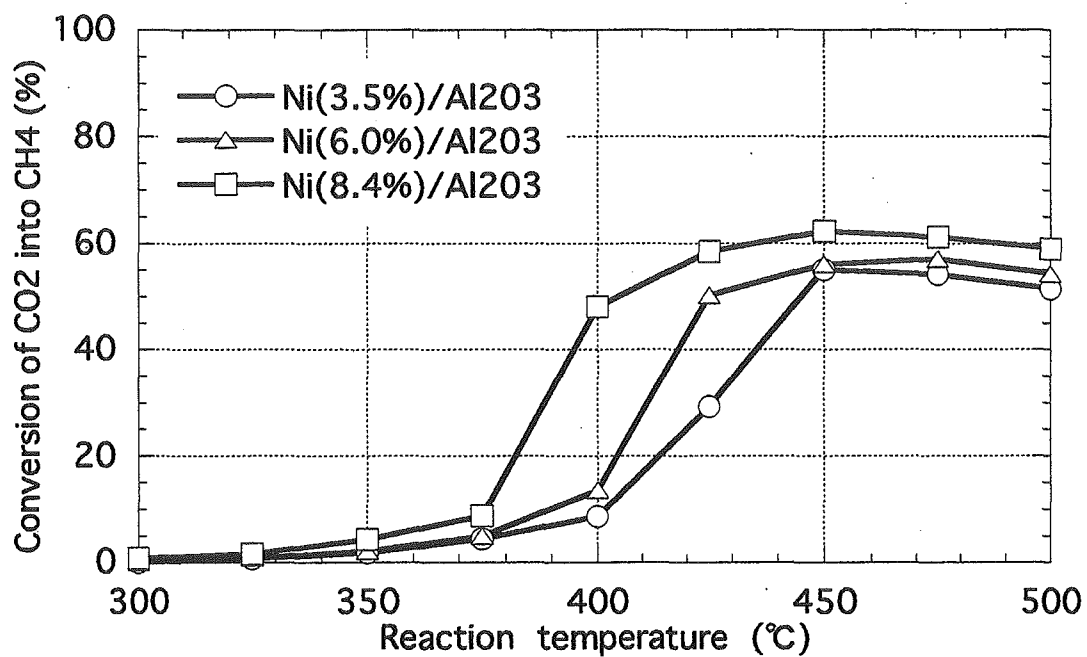


Fig.3-15 Catalytic activity for Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(500°C-heat-treated, 420°C-reduced for 8h)



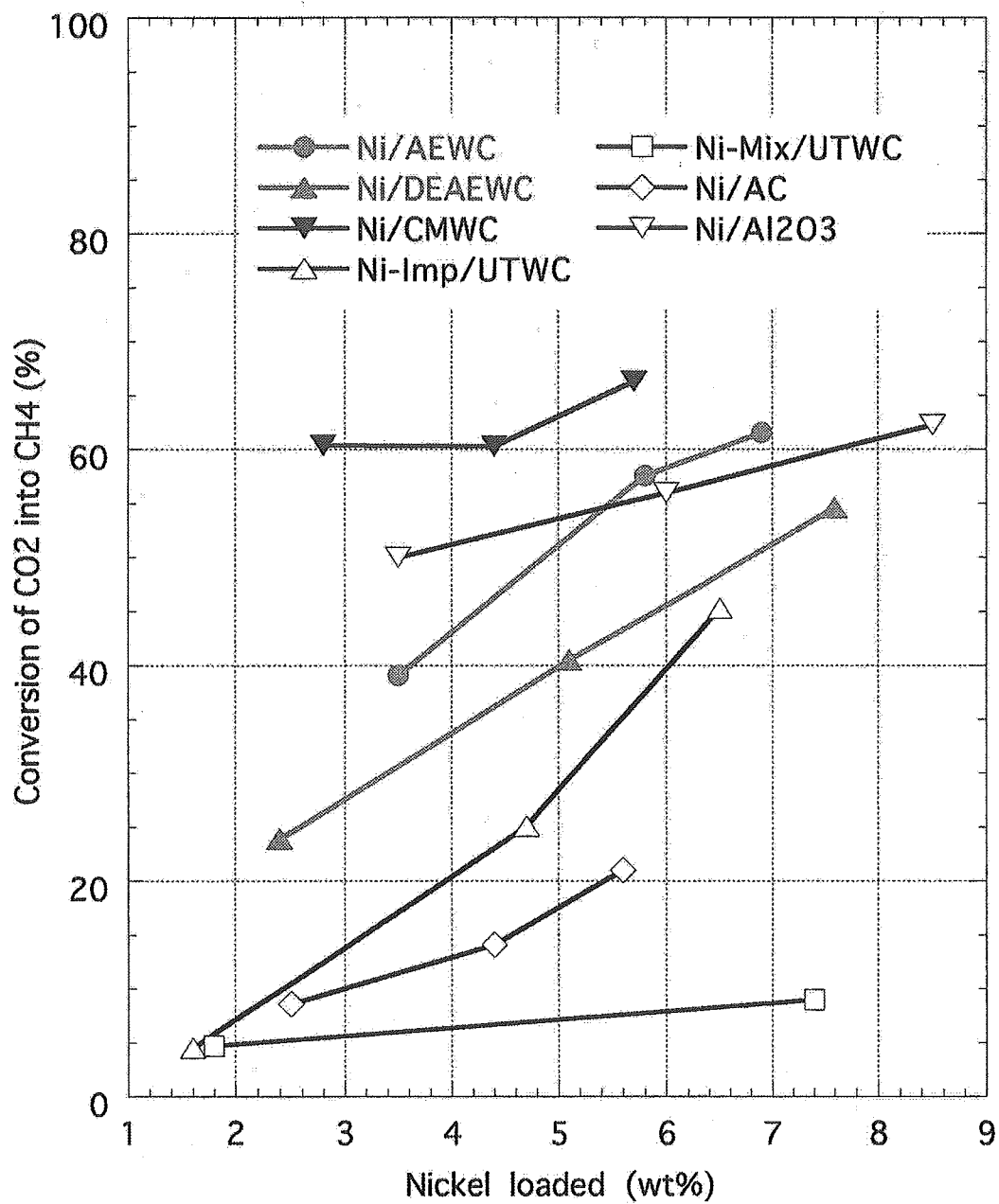


Fig.3-16 Catalytic activity at 450°C for various nickel catalysys.

Table 3-3 The content and the average crystallite size of nickel (LNi) for CMWC, AEWC and DEAEWC before and after the hydrogenation of carbon dioxide

Samples	Before the reaction		After the reaction	
	Ni (wt%)	LNi (nm)	Ni (wt%)	LNi (nm)
Ni/CMWC	2.8	3.8	2.9	4.2
	4.4	3.7	4.6	4.3
	5.7	4.1	6.0	4.8
Ni/AEWC	3.5	4.0	4.2	7.2
	5.8	4.1	6.3	7.6
	6.9	4.5	7.4	9.6
Ni/DEAEWC	1.6	3.5	1.6	14.5
	4.7	3.8	4.8	18.2
	6.5	4.8	6.7	22.2

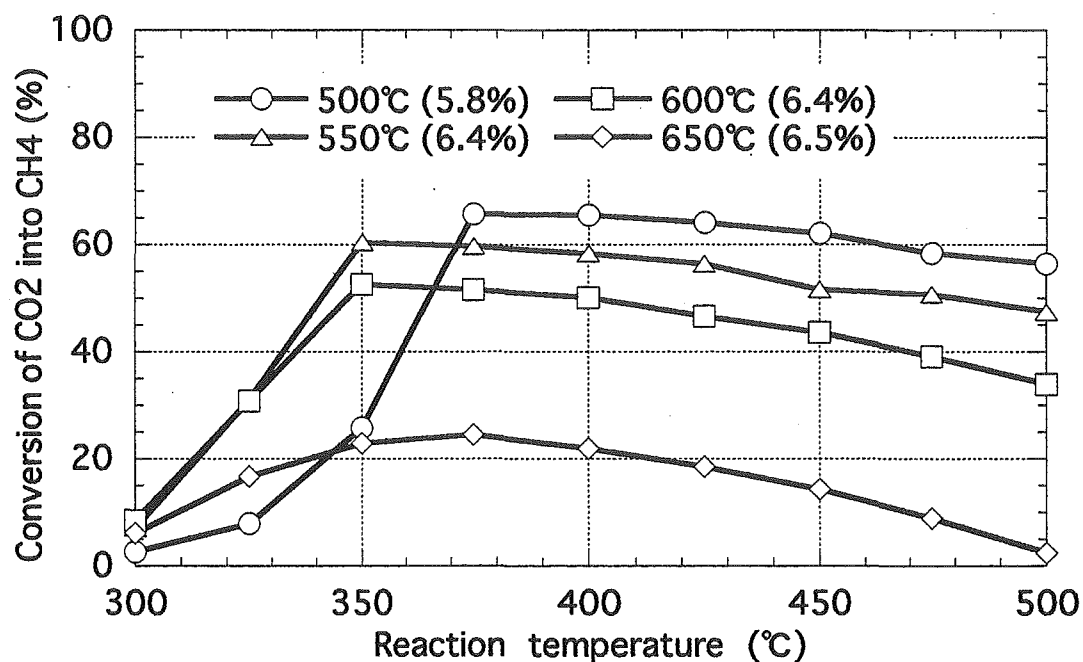


Fig.3-17 Influence of carbonization tem. on the catalytic activity of Ni/AEWC (420°C-reduced for 8 h)

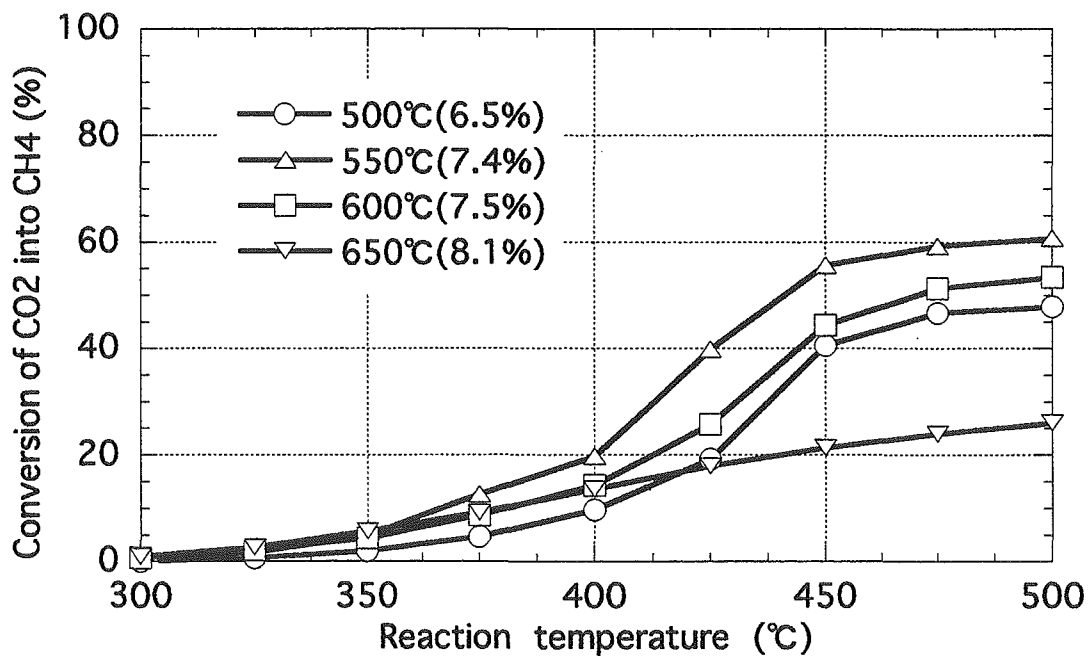


Fig.3-18 Influence of carbonization temp. on the catalytic activity of Ni/DEAEWC (420°C-reduced for 8 h)

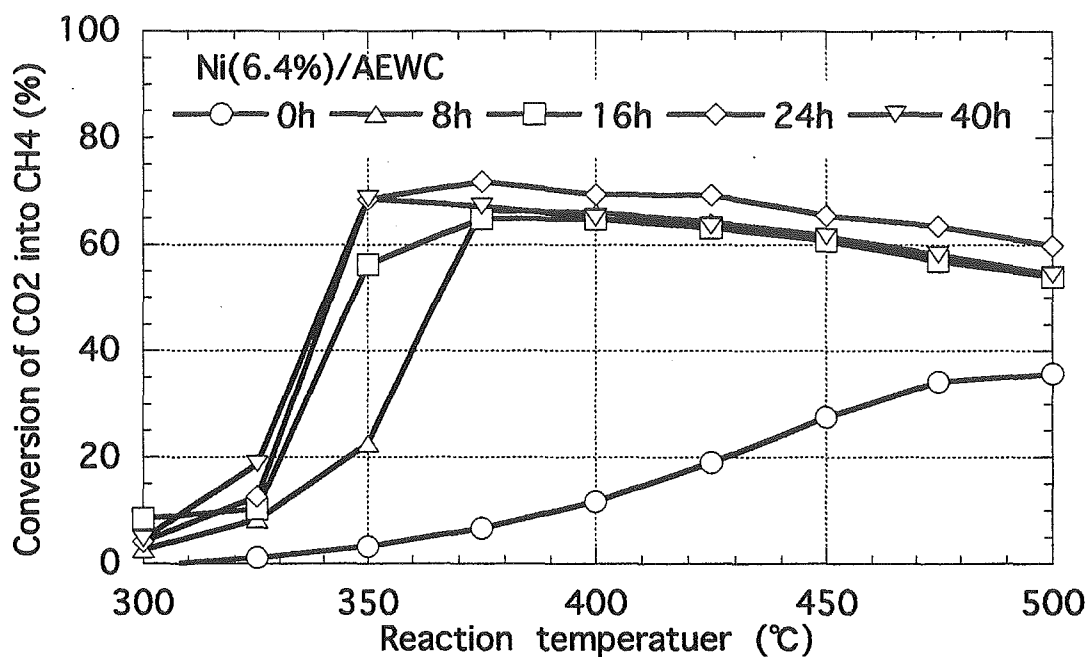


Fig.3-19 Influence of hydrogen reduction time on the catalytic activity of Ni/AEWC (500°C-carbonized)

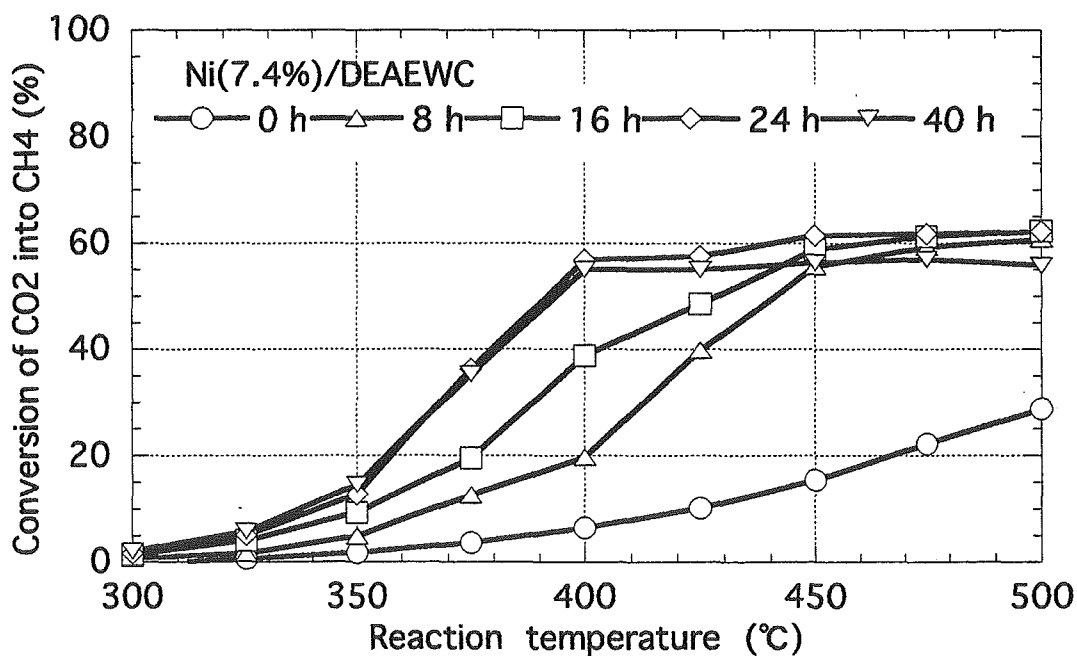


Fig.3-20 Influence of hydrogen-treatment time on the catalytic activity of Ni/DEAEWC (550°C-carbonized)

550℃までの増加は活性増大に有効であったが、これ以上の炭化温度では活性が低下した。このような炭化温度による触媒活性の変化は、表3-2に見られるように、炭化温度の増加はNi濃度の増加というメリットがある一方でNi粒子の分散性の低下 ( $L_{Ni}$ の増加) というデメリットを招くためであり、このことから活性の点で適正な炭化温度 (Ni/AEWCでは500か550℃、Ni/DEAEWCでは550℃)が存在することになる。

[水素還元時間が活性に及ぼす影響]

図3-19は炭化温度500℃のNi (6.4%) /AEWC、図3-20は炭化温度550℃のNi (7.5%) /DEAEWCについて420℃の水素還元処理時間の影響を示したものである。両炭化物共に還元時間の延長に伴って最大転化率が増大し、より低温度域からの活性発現が認められた。このように処理時間が長くなると活性が増大するのは金属ニッケルへの還元度が向上するためと考えられる。しかし、どちらも24hから40hへ延長はもはや有効ではなかった。これは24 h以上の処理ではNi粒子のシンタリングが深刻化するためであろう。なお、反応温度450℃におけるCH<sub>4</sub>転化率はNi/AEWCの24h水素処理で63%、Ni/DEAEWCの24h水素処理で61.4%であり、前者は8 h還元5.7%Ni/CMWCと同値で、後者ではほんの僅かに劣る程度であった。即ち、AEWCやDEAEWCの担体効果がCMWCに劣るとしても適正な炭化温度を選び、適当な時間水素還元処理を行えば望ましい触媒効果を発揮させることが可能となった。

### 3.4 まとめ

AE化、DEAE化木材に酢酸ニッケルをImpで添加し、500℃炭化すると木質炭素上に微粒金属ニッケルが生成した。この金属Niの分散性はCM化木材にイオン交換ニッケルを導入した場合に匹敵する良好さであり、AEとDEAEはCMと同様に金属・木質炭素複合体の製造に有効な化学改質前処理であることがわかった。しかし、Ni/AEWC, Ni/DEAEWCのCO<sub>2</sub>水素化用触媒としての性能はNi/CMWCに劣り、これは木材と金属イオン間の化学的結合力に関係すると考えられた。即ち、CO<sub>2</sub>水素化後の金属ニッケルの $L_{Ni}$ はNi/DEAEWC > Ni/AEWC > Ni/CMWCであり、この順序でニッケルの凝集が激しく起こった。とは言うもののNi/AEWC, Ni/DEAEWCの触媒活性は炭化温度や水素還元処理の影響を大きく受け、両者とも炭化温度と水素還元処理を適正に行えば施せばNi/CMWCに匹敵する触媒効果を発揮した。

## 4. 銅担持改質木材炭化物のNO還元における触媒活性

### 4.1 はじめに

3章において、ニッケルと複合化するための木材中のセルロースの化学改質法としてAE化とDEAE化が有効であり、この金属を担持した炭化物Ni/AEWC, Ni/DEAEWCがCO<sub>2</sub>の水素化用の触媒として効果的に作用することを明らかにした。本章では、AE化やDEAE化、そしてCM化がニッケル以外の金属との複合化にも有効であることを実証するために銅の導入（図4-1）を試みた。微粒の金属銅が炭化物上に安定に存在すれば、この金属もニッケルと同様に触媒として機能する筈であり、ここではNOの還元反応（ $C + 2NO \rightarrow CO_2 + N_2$ ）<sup>17)</sup>を利用して炭素上の銅の触媒活性調査を行った。即ち、この反応は炭素を消費しながら進むのでこれらの銅担持木炭（Cu/CMWC, Cu/AEWC, Cu/DEAEWC）の触媒効果を評価するのに適した系である。

### 4.2 実 験

#### 4.2.1 試料の調製

木材のAE化、DEAE化、CM化は前章と同様に行った。

#### 4.2.2 銅の添加

銅原料塩には酢酸銅1水和物 (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu · H<sub>2</sub>Oを用いた。CMW、AEW、DEAEW及び比較用のUT、ACに対するこの塩の添加は水溶液含浸法（Imp）で行った。なお、UTについては機械的混合（Mix）でも銅添加を行った。Imp, Mixについては前章で述べてある。銅添加後の試料については赤外線スペクトル測定を行った。

#### 4.2.3 乾留

炭化に前章と同様に行った。即ち、図2-3に示したの装置を用い、石英反応管に木粉を約3g入れ、N<sub>2</sub>を(60ml/min)で流して十分空気と置換させた後10℃/minで昇温し、500℃で1h保持した。その後室温まで冷却してから炭化物を取り出し、重量を測定して試料瓶に密閉した。

#### 4.2.4 炭化物の性状

前章と同様に各炭化物の収率、銅の含有量を測定し、XRDによる平均結晶子径（L<sub>Cu</sub>）の算出とSEM-EDXによる銅粒子の分布測定を行った。

#### 4.2.5 NOの接触還元反応

図4-2に示した固定床流通系反応装置を用いて、昇温反応（反応速度3℃/min、反応温度100～500℃）でNO還元における触媒効果を検討した。銅担持試料をU字型反応管に充填し、熱電対は試料に近い位置に配置した。触媒層高さはいずれの試料も3.0cmで、反応ガスとの接触時間を一定にした。試料をセットした後、まずヘリウム

で300℃、30min置換してから、温度を100℃まで下げてNOを流した。NOの濃度は1,000ppm、流速は130ml/minとした。反応温度域では100℃から50℃ずつ上げ、30min保持して温度を安定させた後、生成したN<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>をガスクロ（充填剤（Molecular Sieve 5A, PorapakQ）で定量し、NOのN<sub>2</sub>転化率を求めた。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 銅との複合化

図4-3、-4、-5はそれぞれ酢酸銅をImpとMixで担持したCMW、AEW、DEAEWの赤外線吸収スペクトルである。図4-3においてCMWへCuをImpで添加すると無添加CMWの1700cm<sup>-1</sup>付近におけるCOOH吸収が減少して1600cm<sup>-1</sup>付近のCOO<sup>-</sup>吸収がブロードとなる。これはCu<sup>2+</sup>がカルボキシル基のH<sup>+</sup>とイオン交換して複合化されたことを示している。また、CuのImpとMixではスペクトルのパターンが異なり、Impでは酢酸銅が単に付着している訳ではないことが明らかである。AEW（図4-4）とDEAEW（図4-5）では、共にImpとMixのスペクトルが著しく異なり、Impの銅はただ単に木材に付着しているのではなくAE基やDEAE基との相互作用を示唆し、Cu<sup>2+</sup>とN原子との配位的結合が起こる可能性を示している。

#### 4.3.2 炭化物の性状

##### [炭化物収率とL<sub>Cu</sub>]

表4-1は500℃炭化で得られた銅添加炭化物（Cu5±1wt%）の収率とL<sub>Cu</sub>をACのそれらと共に示している。収率はCMWCが26.7%と高いが、これ以外は24±1%であり大差はなかった。L<sub>Cu</sub>はCMWC、AEWC、DEAEWCが27nm前後、Imp-UTがやや増加して33nmであるが、Mix-UTとACでは大きくそれぞれ78, 122nmであった。これらの結果は化学改質によってCu金属が高分散担持されることを示し、Mix-UTとACでは予想通り微粒Cuを生成することは出来なかった。Cu担持量の異なるCMWCについての結果を表4-2に与えた。これによれば担持量が増加しても収率はほとんど変化せず、L<sub>Cu</sub>は僅かに増大した。L<sub>Cu</sub>の変化の小ささは銅粒子が安定に存在することを表している。

##### [銅粒子の分布]

SEM-EDX観察によると（図4-6）CMWC、AEWC、DEAEW上のCuのスポット数はImp-UTWC、Mix-UTWC、ACより少なく、銅粒子が炭化物内部にも存在していることを示唆した。Imp-UTWC、Mix-UTWC、AC間では、この順にスポット数が増加し、銅粒子の凝集が進んでいると考えられる。以上の各試料における銅粒子の分布状況は、上記表4-1のL<sub>Cu</sub>の違いとよく対応していた。

#### 4.3.3 NO還元反応における触媒効果

##### [担体による触媒効果の違い]

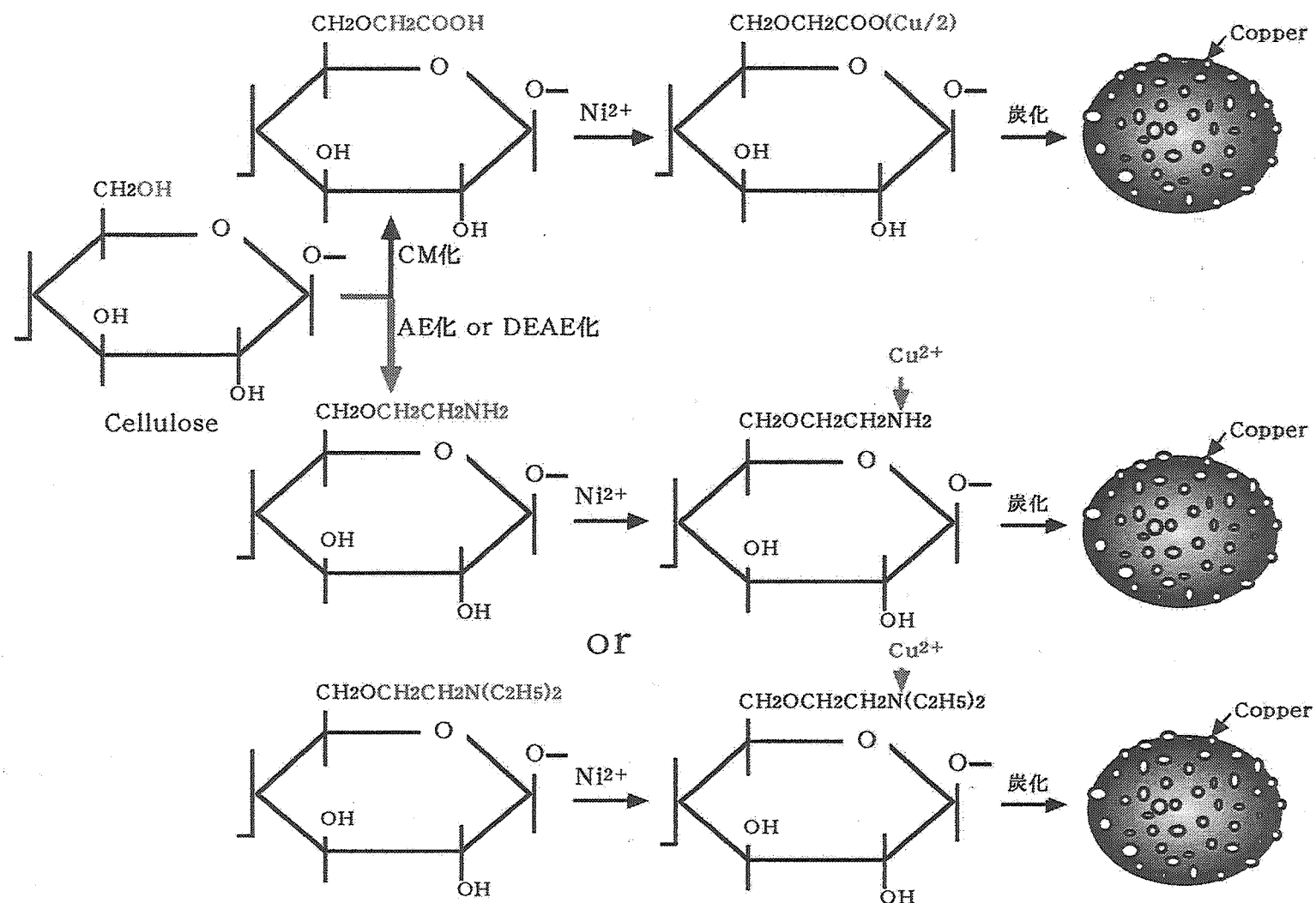


Fig.4-1 Models for copper loading onto CM-, AE-, and DEAE-celluloses



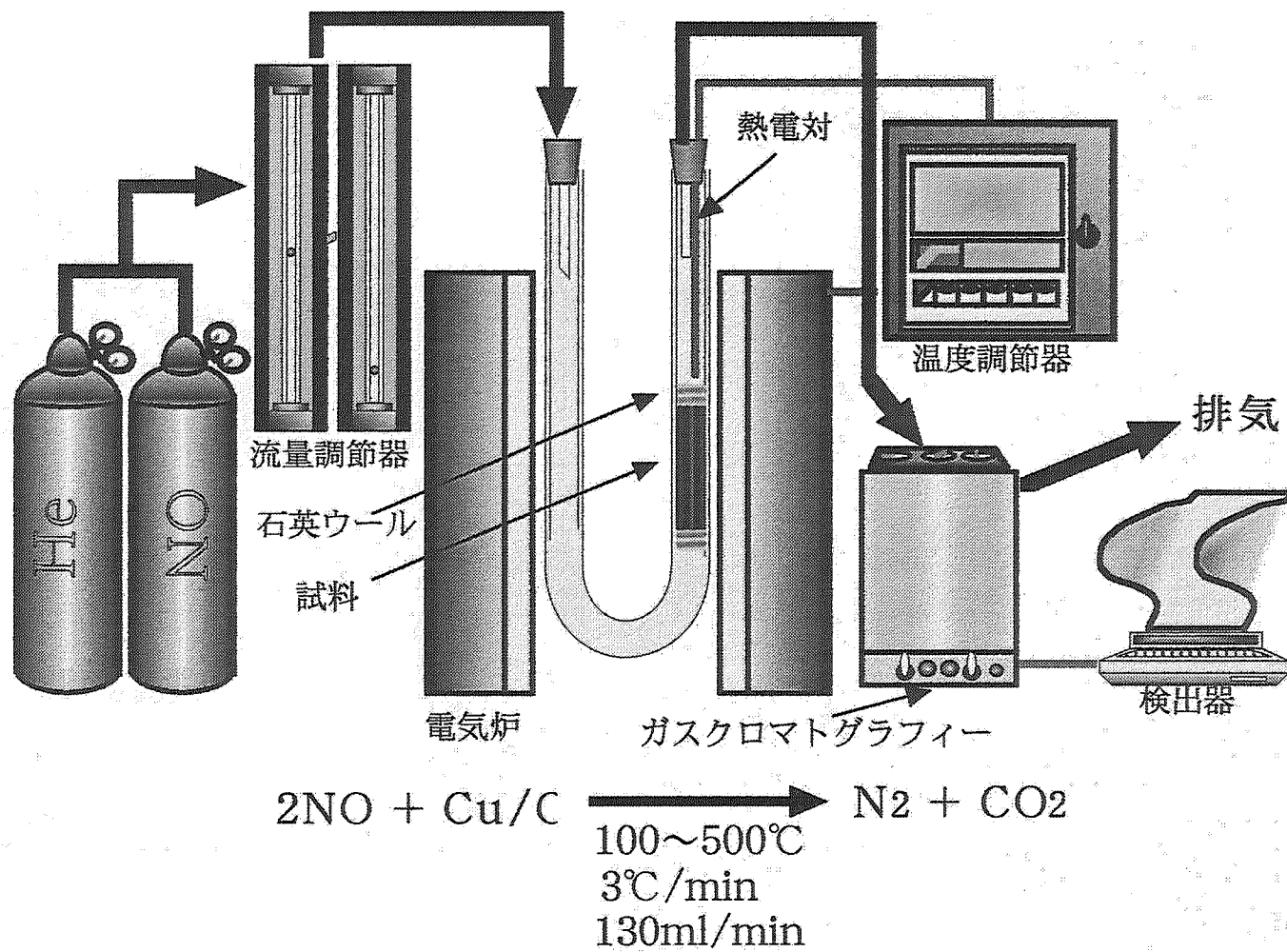


Fig.4-2 U-shaped gas-flow fixed bed reaction apparatus

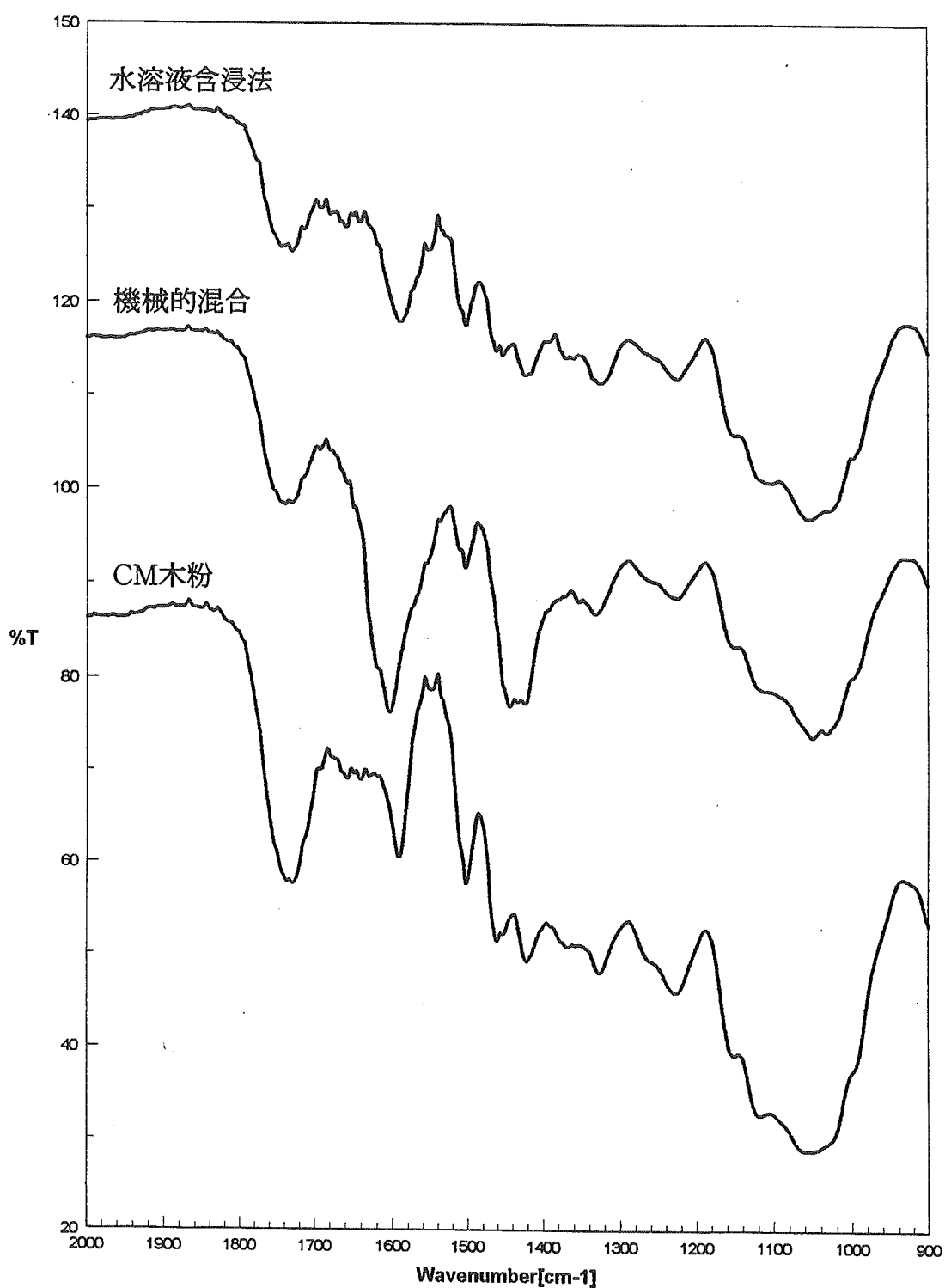


Fig.4-3 FT-IR spectra of CM wood loaded with copper acetate by impregnation and mechanically gentle mixing

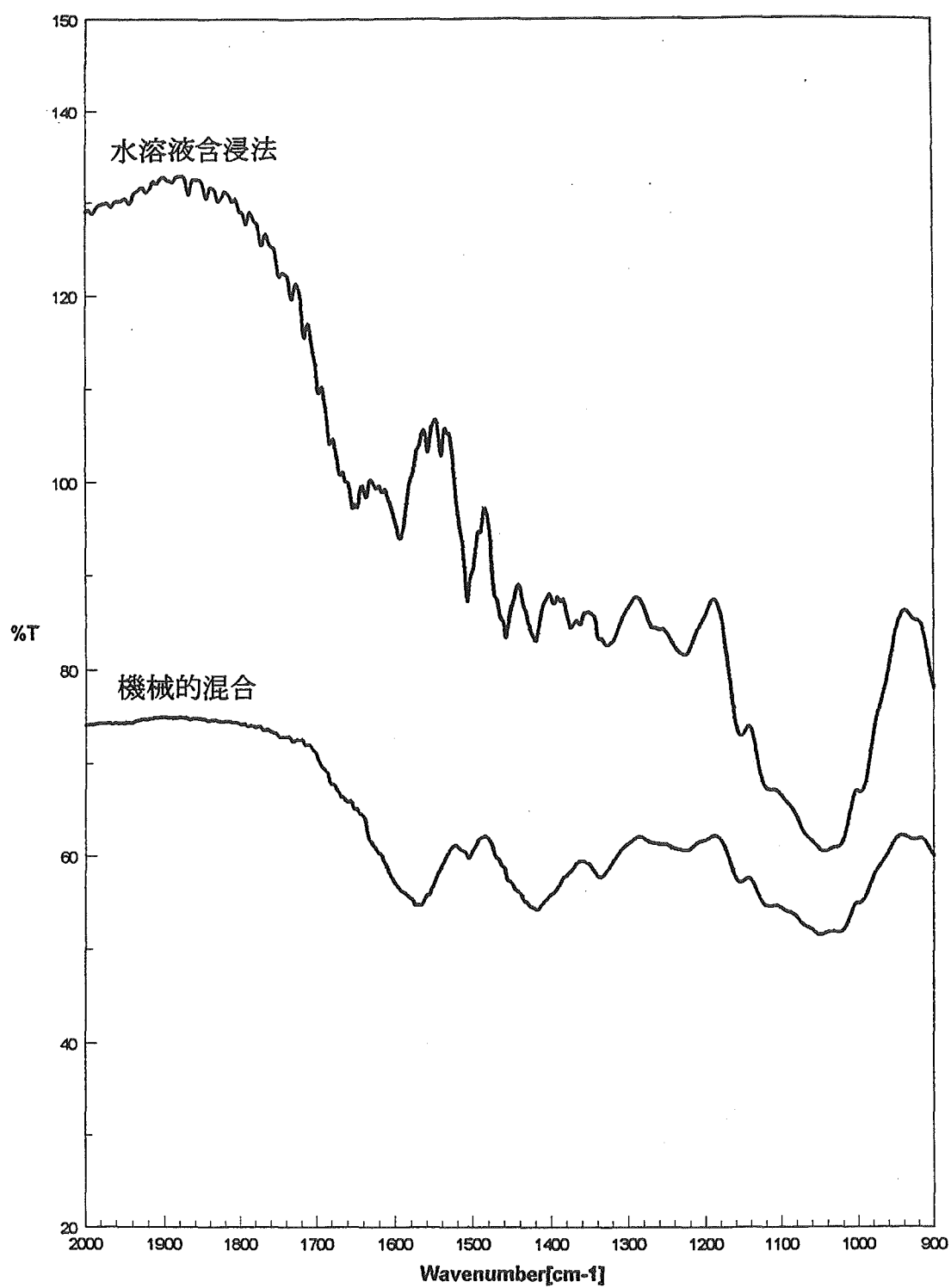


Fig.4-4 FT-IR spectra of AE wood loaded with copper acetate by impregnation and mechanically gentle mixing

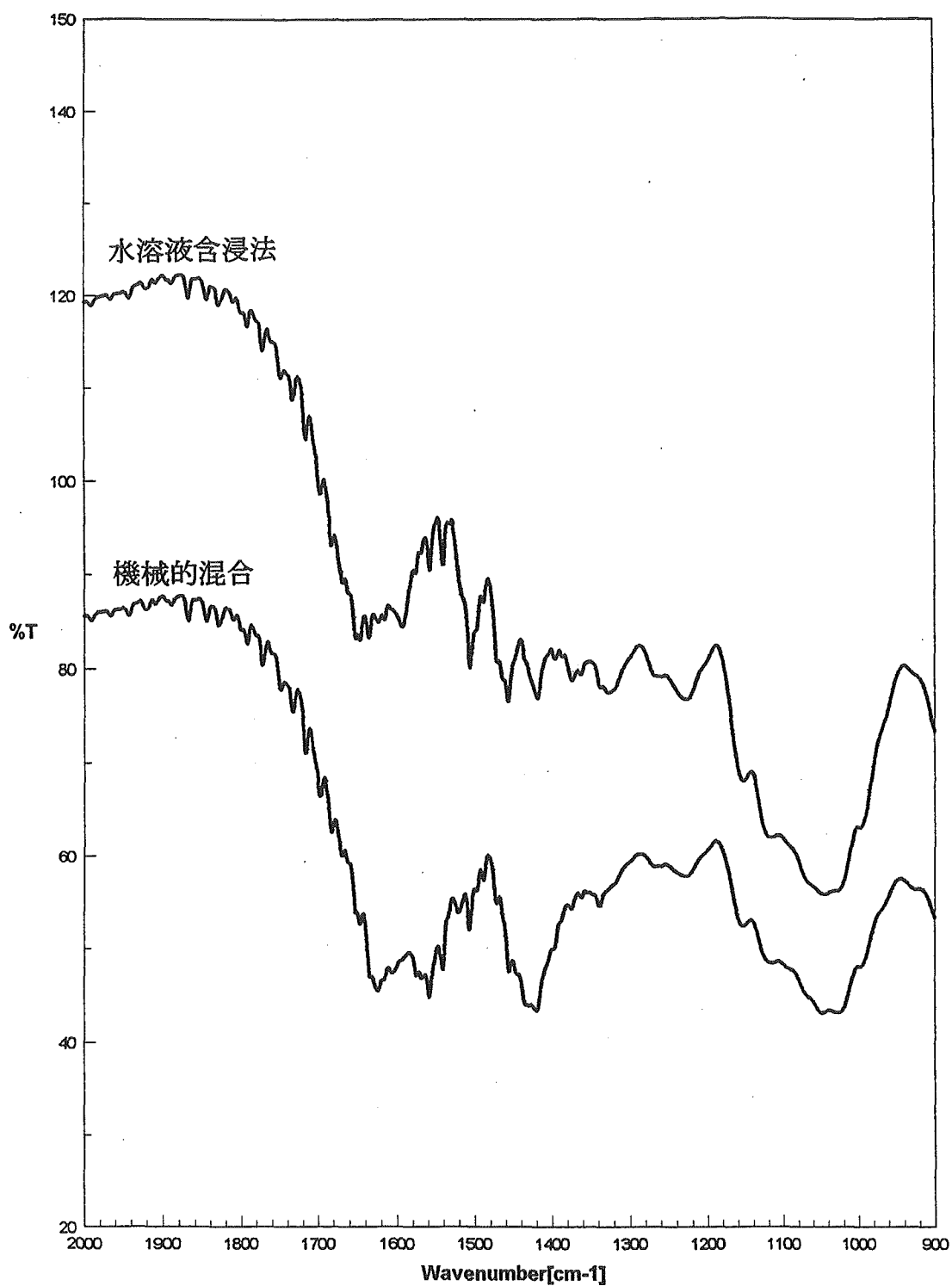


Fig.4-5 FT-IR spectra of DEAE wood loaded with copper acetate by impregnation and mechanically gentle mixing

Table 4-1 Yield and the content and the average crystallite size of copper (LCu) for various samples prepared at 500°C-treatment in nitrogen.

Samples	Cu (wt%)	Yield (daf, %)	LCu (nm)
Cu/CMWC	5.2	26.7	26.7
Cu/AEWC	5.0	23.7	27.1
Cu/DEAEWC	4.8	24.5	26.2
Cu-Imp/UTWC	5.2	24.5	32.9
Cu-Mix/UTWC	6.2	23.6	78.3
Cu/AC	4.8	87.1	122

Table 4-2 The change of yield and LCu with copper loading for CMWC prepared at 500°C-carbonization in nitrogen.

Sample	Cu (wt%)	Yield (daf, %)	LCu (nm)
Cu/CMWC	5.2	26.7	26.7
	8.1	26.9	27.1
	10.5	26.9	32.1

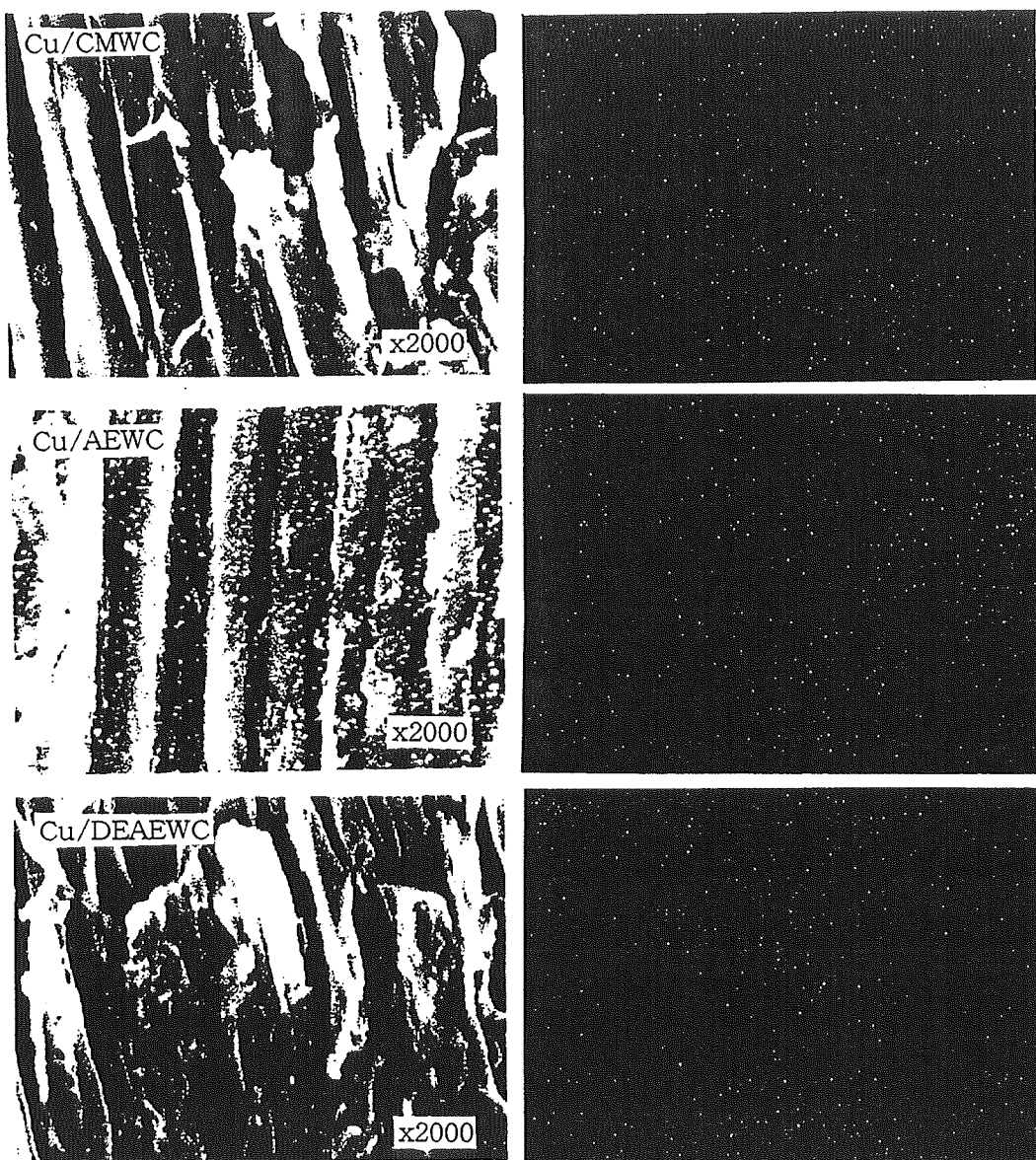


Fig.4-6 SEM-EDX photographs of copper-loaded CMWC, AEWC, DEAEWC, UTWC(Imp), UTWC(Mix), and AC

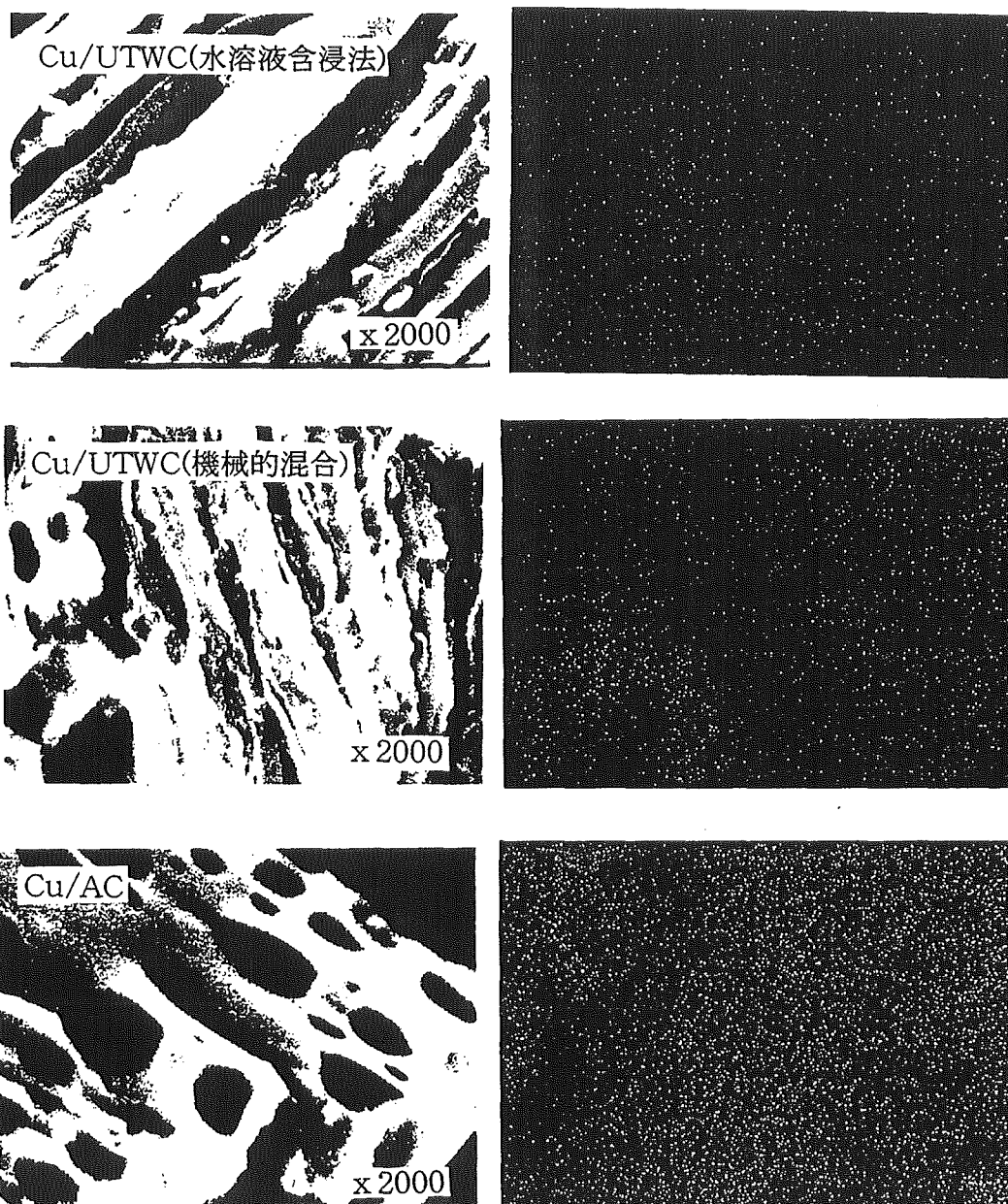


Fig.4-6 SEM-EDX photographs of copper-loaded CMWC, AE-WC, DEAEWC, UTWC(Imp), UTWC(Mix), and AC (continued)



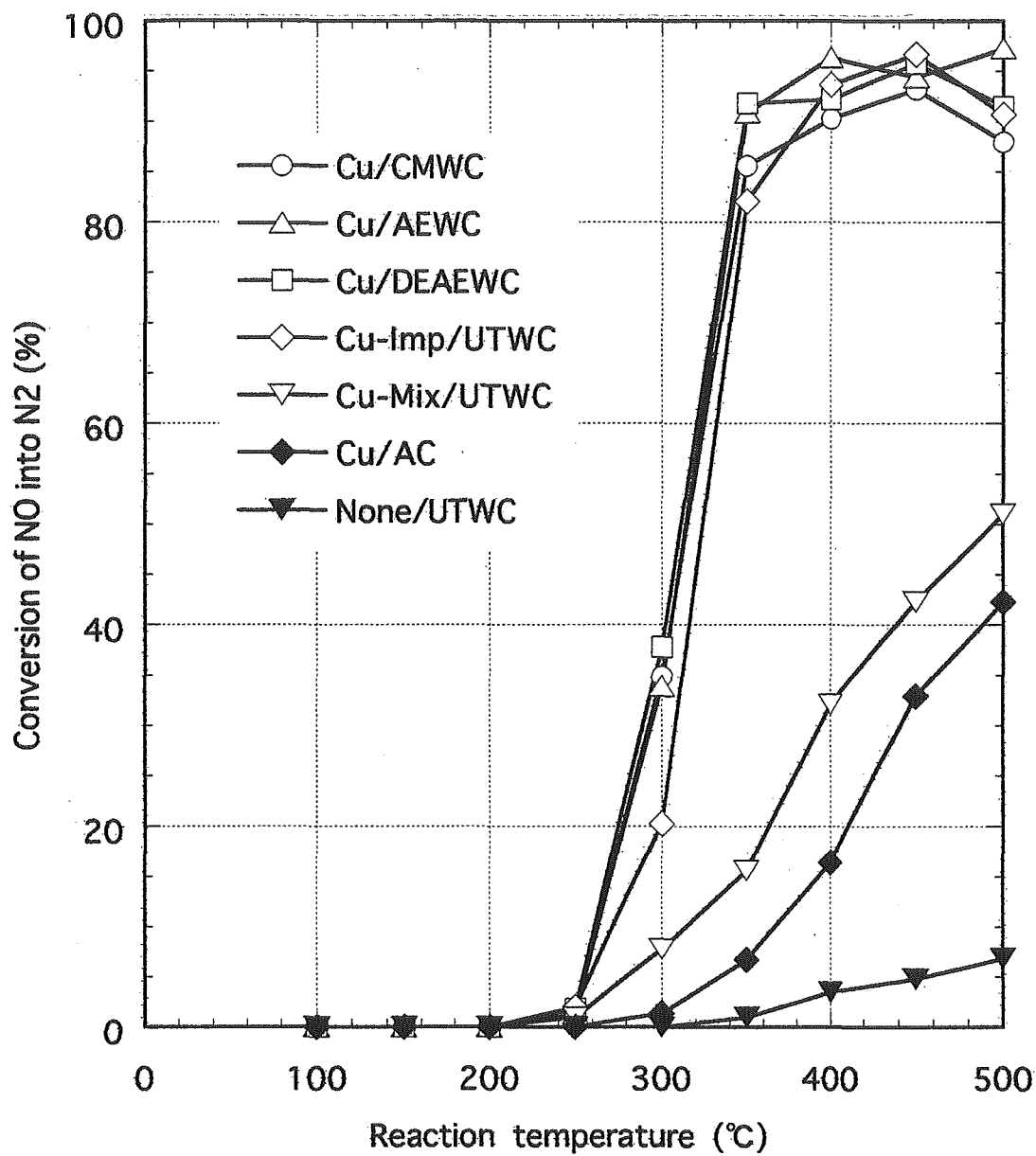


Fig.4-7 Catalytic activity for various Cu-loaded chars.

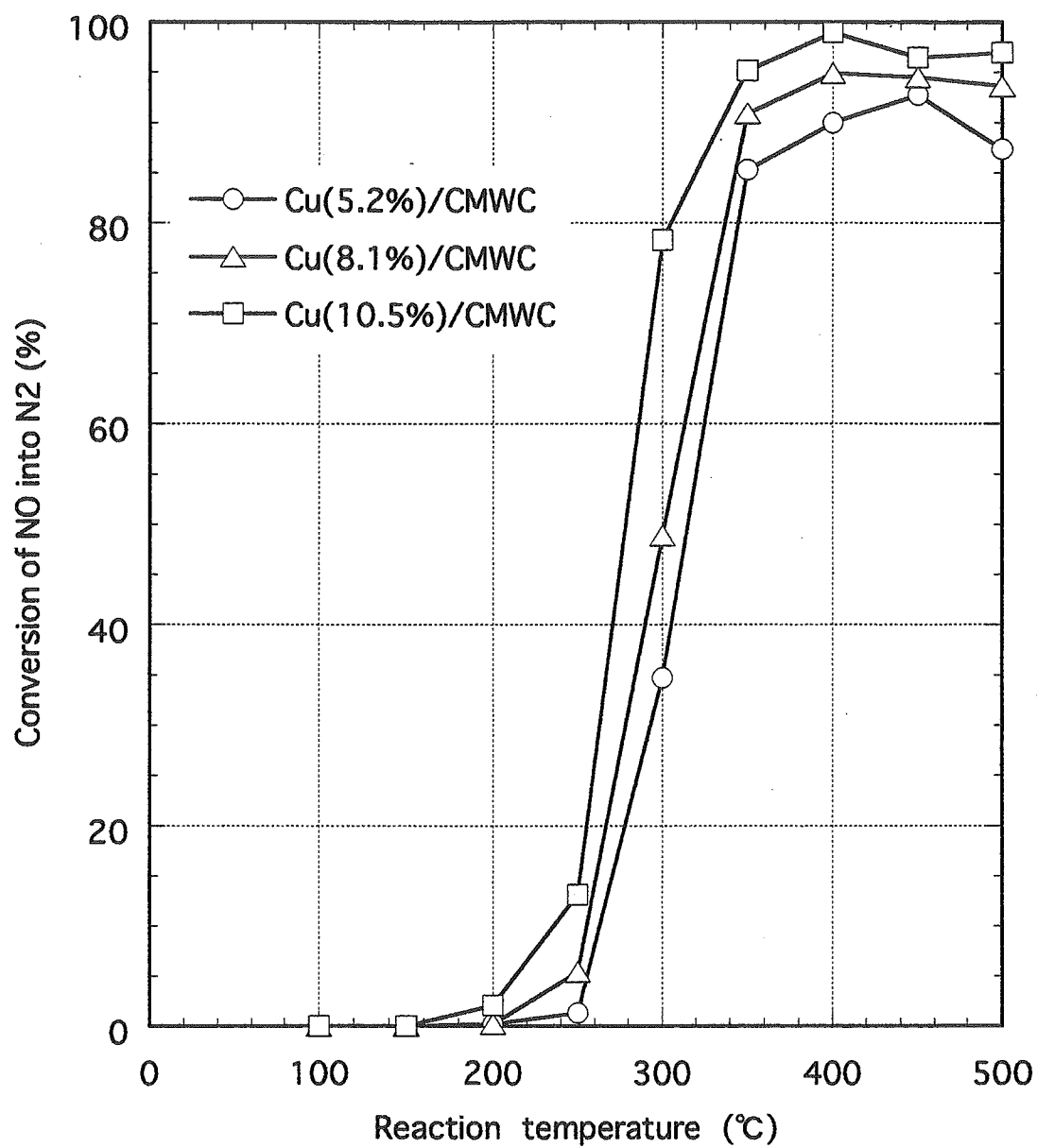


Fig.4.8 Catalytic activity for CMWC loaded with different amounts of Cu.

図4-7は各炭化物の触媒活性を示している。無触媒（None/UTWC）では350℃以上の温度で僅かにNOの還元が起こるが、Cu/AC、Cu-Mix/UTWCではこの反応はそれぞれ300、250℃以上で促進された。従って、ACやUTWC上のCuも触媒効果を示すが、Cu-Imp/UTWCではより大きな効果が観測され、CMWC、AEWC、DEAEWC上のCuはさらに高活性となる。この活性序列は $L_{Cu}$ に従っており、Cuの触媒活性は初期の分散性に大きな影響を受けることがわかる。従って、化学改質した木材に銅を担持し、炭素上に高分散させることの有効性は明らかである。

#### [銅含有量が活性に与える影響]

図4-8はCu担持量の異なるCMWCの触媒活性を示したものである。Cu5.2wt%では350℃以上でNO転化率が90%を越え、この温度域で良好な触媒効果を発揮した。Cuを8.1wt%と増加させると活性はさらに増大し、10.5wt%ではより低温の200℃から反応が起こり、各反応温度における転化率が増大した。このようなCu増加に伴う活性の増大はAEWC、DEAEWCでも観測され、Cu量が同じであれば活性はCMWCとほぼ同等であった。

#### 4.4 まとめ

Cu担持木炭のNO還元用触媒としての性能はCu粒子の分散性に大きく左右され、木材のCM、AE、DEAE改質はその分散性改善に有効で、Cuの触媒活性を向上させることがわかった。従って、CM、AE、DEAEではいずれも木材と銅の分子レベルの複合化が可能であった。これら3種の改質効果には大差がないのは、反応がステップワイズで行われ、昇温に伴う凝集の影響が現れにくかったためかも知れない。

## 5. おわりに

本研究では木質炭素に新しい機能を付与することを目的として、木質炭素に金属粒子が高分散した金属・木質炭素複合体（MCC）の製造法について検討した。即ち、MCCを製造するには原料の木材と金属を分子レベルで複合化する必要があることから、木材中のセルロースをターゲットとしてカルボキシメチル（CM）化、アミノエチル（AE）化、ジエチルアミノエチル（DEAE化）を行い、これら化学改質木材に適正なpH（=7）でニッケルと銅原子を担持した後500℃程度の温度で炭化し、ニッケルではCO<sub>2</sub>の水素化（ $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ）、銅ではNOの還元反応（ $\text{C} + 2\text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ ）を利用してそれらの触媒効果を調べ、その結果を通してMCCが得られたのか否かを判断した。

CM化では金属原子がイオン交換によって木材に導入され、一方AE化とDEAE化では金属原子がこれらアミン系官能基のN原子と配位結合を形成して木材に取り込まれる。こうした木材との複合化がMCC製造に有効であれば、木質炭素上に微粒金属ニッケル、金属銅が安定に生成し、両金属は優れた触媒効果を発揮することになるが、問題はどのような複合化が最も望ましいか、つまり最も熱安定な微粒金属を与えるかである。CO<sub>2</sub>水素化におけるNiの触媒活性はCMWC > AEWC > DEAEWCであり、この序列は木材との結合力によって決定し、従ってCM化が熱安定な金属粒子を生成するのに最も効果的と判断された。しかし、AEWCやDEAEWCの金属Niでも無処理炭化物（UTWC）や活性炭（AC）より優れた触媒効果を示し、炭化温度や水素還元処理条件を適正化すればCMWCとほぼ同等な触媒活性を発揮することからこれらアミン系官能基との配位結合によってもMCCの製造が可能であると言えよう。銅を担持したNOの還元反応では、CMWC, AEWC, DEAEWC間では明確な触媒効果の違いは見られなかったが、活性は上記の反応の場合と同様にUTWCやACを上回っており、これらの化学改質木材はCuとも分子レベルで複合化してMCCを与えることは殆ど確かである。

本研究では調べなかったが、CM化とAE化では恐らくニッケルや銅以外の金属との複合化も可能でその後適当な条件で炭化を行えばMCCが生成すると予想される。上記の成果に基づいて今後種々の金属を導入し、その金属の性格を帯びさせることで木質炭素の機能と用途の拡大が図られることを大いに期待したいものである。

## 引用文献

- 1) 鈴木 勉：木材工業, **55**, 390 (2000), 触媒, **42**, 521 (2000)
- 2) 鈴木 勉, 美濃輪智朗：ウッドケミカルスの最新技術, シーエムシー, 2000, p. 282
- 3) 小木知子：日本エネルギー学会誌, **78**, 232 (1999)
- 4) THE WHITE HOUSE OFFICE of the Press Secretary; Remarks by the president at bio-enrygy climate change event, Dept of Agriculture, Washington, D.C.. August, 21, 1999
- 5) 木材炭化成分多用途利用技術研究組合編：木炭と木酢液の新用途開発成果集, 1990, p. 99
- 6) 谷田貝光克：木材工業, **52**, 472 (1997)
- 7) 岡部敏広, 斉藤幸司：化学と工業, **49**, 689 (1996)
- 8) 岡部敏広監修：ウッドセラミックス, 内田老鶴圃, 1996, p. 28
- 9) 山根健司, 石原茂久, 奥田宏史：炭素, No. **182**, 95 (1998)
- 10) 安田 源, 宮永清一：表面, **27**, 489 (1989)
- 11) T. Suzuki, Y. Imizu, Y. Satoh, S. Ozaki, Chem. Letters, No. **8**, 699 (1995)
- 12) 鈴木 勉：化学工学, **61**, 448 (1997)
- 13) T. L. Vigo, M. F. Margavio, C. M. Welch, U.S. Patent 3,698,857 (1972)
- 14) S. Nakamura, M. Amano, Y. Saegusa, T. Sato, J. Applied Polymer Sci., **45**, 265 (1992)
- 15) W. A. Reeves, J. D. Guthrie, Textile Res. J., **23**, 522 (1953)
- 16) E. J. Roberts, S. P. Rowland, Carbohydrate Res., **5**, 1 (1967)
- 17) C. Marques-Alvarez, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, Carbon, **34**, 1509 (1996)