

マイクロ流路内での物質拡散を促進する 運動性触媒材料の開発

渡部 花奈子*

Hollow-type Catalytic Materials Containing Mobile Particles to Accelerate Substance Diffusion in Microchannel

Kanako WATANABE*

Catalytic reactions in microchannel where heterogeneous catalysts are immobilized have attracted attention. The final goal of the present work is to develop hollow-type materials which can be employed for the immobilized catalysts. Hollow particles containing catalytic nanoparticles were prepared. The nanoparticles exhibited Brownian motion within the hollow compartment. Because the diffusion of substances from bulk phase into the hollow compartment is expected to influence the catalytic activities, as a preliminary experiment, the diffusion behavior was investigated using a confocal laser scanning microscope. The diffusion behavior depended on the pore size of the hollow silica shells, indicating that an appropriate design for the pore size of the hollow-type materials is required for the future catalytic applications.

1. はじめに

微小流路内で化学反応を行う反応器である“マイクロリアクター”は、反応時間の短縮、反応選択性の向上等の利点から注目を集めている。同リアクターを固体触媒を用いた触媒反応系へ応用するためには、固体触媒をマイクロ流路内に固定化する必要がある。しかしながら、固体触媒を流路内に充填することで流路内の圧力損失（エネルギー損失）が増大し、さらに触媒と反応溶液の接触効率も低下する(図 1(a))。そのため、触媒反応が効率的に進行する新しい触媒反応システムの開発が求められる。マイクロリアクター内に固定化可能な新しい触媒材料として、多孔性中空シェルに複数の触媒粒子を格納した“卵型粒子”を提案する(図 1(b))。格納された触媒粒子は中空粒子内で自由にブラウン運動するため、微小空間で能動的に物質を混合・拡散することが可能であると考えられる。ここでは、異なる個数の触媒ナノ粒子を内包した中空粒子の合成手法の検討、ならびにバルク相から中空シェル内部への物質拡散挙動を評価することを試みた。

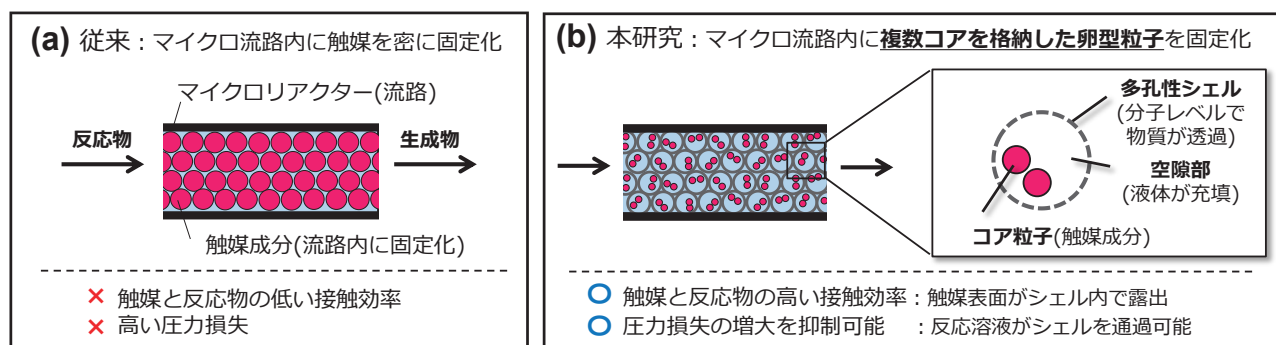


図 1 (a) 従来のマイクロリアクター固定型触媒の概念図、(b) 本研究の概念図。

2. 触媒ナノ粒子を内包した卵型粒子の合成

適切なプロセスで合成した卵型粒子では、コア粒子が中空シェル内部でブラウン運動する^(1, 2)。特に、複数のナノ粒子を内包した卵型粒子では、ナノ粒子同士が空隙部内で相互作用するため、単独のナノ粒子を格納した場合に比べて、ナノ粒子の運動がランダム（時間反転非対称的）になることが予想される。このことから、中空粒子内部に移動してきた反応物を効果的に攪拌・混合するために、中空シェル内部に複数の触媒コア粒子を内包することが有用と考える。

2023年3月3日 受理

* 豊田理研スカラー

東北大学大学院工学研究科化学工学専攻

本研究では、図 3(a)に示す手順で一つまたは複数個のナノ粒子を内包した卵型粒子を合成した⁽³⁾。まずナノ粒子(粒径約 30 nm)を表面をシリカで被覆し、コア-シェル型の粒子を合成した。複数個のナノ粒子を内包させる場合は、ナノ粒子を予めクラスター化した後、そのクラスターをシリカで被覆した。その後、カチオン性高分子であるポリエチレンイミン(PEI)で粒子表面を保護した。表面が PEI で修飾された粒子の水分散液は、PEI のアミノ基により弱塩基性となる。シリカの溶解度は溶液 pH が高くなるほど大きくなるため、この水溶液中では PEI で保護されていない粒子内部のみが選択的に溶解する。上記プロセスにより、異なる個数のナノ粒子を内包した卵型粒子の合成に成功した。

3. バルク相から中空粒子内部への物質拡散挙動の解析⁽⁴⁾

卵型粒子に格納したコア粒子の触媒活性には、反応物が多孔性シェル内部にどれだけ移動しやすいかが効いてくる。バルク相から中空粒子内部への物質移動挙動を詳細に検討するために、ここではまず、触媒粒子を内包しない卵型粒子(中空シリカ粒子)を用いることとした。触媒粒子を内包した中空粒子では、反応物質の移動と触媒反応が同時に生じるため、物質移動に焦点を当てた検討が難しいため、ここではコア粒子を内包しない中空粒子を用いた。また、反応物のモデル分子として蛍光分子(ローダミン B)を本実験では使用した。バルク相から中空粒子内部への物質移動には、中空シェルの細孔径が影響することを考慮し、本実験ではピーク細孔径が 2.2 nm および 0.70 nm の 2 種の中空粒子を用意した。図 2(a)に示すように、中空粒子を固定化したガラスセルにローダミン B 水溶液を流通させ、蛍光色素が拡散する様子を共焦点レーザー顕微鏡にて観察した。図 2(b)に、ローダミン B 溶液を 6 時間流通させた後に観察した各粒子の共焦点レーザー顕微鏡像を示す。メソ孔を有する中空粒子では、粒子空隙部からもローダミン B 由来の蛍光発光が認められた。一方で細孔径の小さな中空粒子内部からはこの発光がほとんどみられなかった。このことから、反応物が中空粒子内部の触媒粒子に接触するためには、反応物サイズを考慮した多孔質シェルの細孔径設計が必要であることがわかった。

4. 今後の展望

本年度までに、(i) 複数個の触媒ナノ粒子を内包した中空粒子の合成に成功し、(ii) バルク相から中空粒子内部への物質移動挙動の評価手法を確立した。今後はこれら 2 つの成果を組み合わせ、中空粒子、単一の触媒コア粒子を内包した卵型粒子、複数個の触媒コア粒子を内包した卵型粒子それぞれを対象に、粒子内部への物質移動挙動ならびに触媒活性を評価する。これにより、コア粒子個数、ひいてはコア粒子の運動性が中空シェル内部の反応物混合効果に与える影響を明らかにする。

REFERENCES

- 1) K. Watanabe, *et al.*, *J. Colloid Interf. Sci.*, **566** (2020) 202-210.
- 2) T. A. J. Welling, K. Watanabe, *et al.*, *ACS Nano*, **15** (2021) 11137-11149.
- 3) K. Watanabe, *et al.*, *Mater. Chem. Phys.*, **262** (2021) 124267.
- 4) K. Watanabe, *et al.*, *to be submitted*.

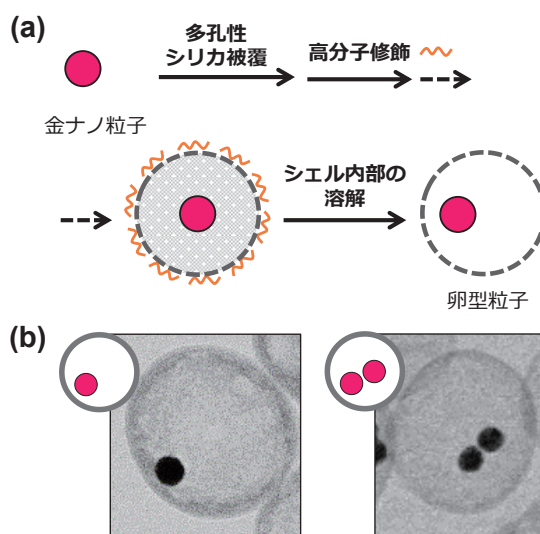


図 3 (a) 卵型粒子の合成手順, (b) 異なる個数の金ナノ粒子を内包した卵型粒子の電子顕微鏡像。

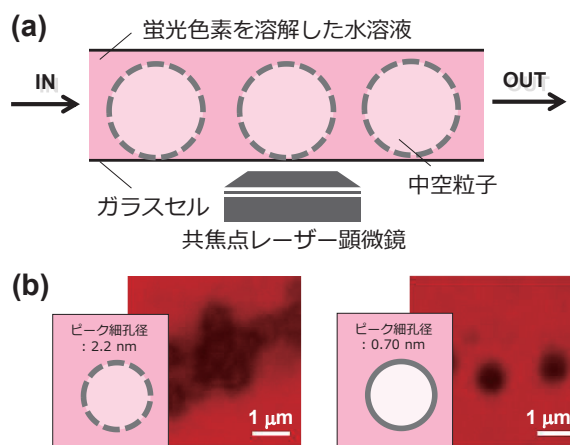


図 2 (a) 本実験の概念図, (b) 蛍光色素溶液中の異なる細孔径を有する中空粒子の共焦点レーザー顕微鏡像。