

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14491

研究課題名（和文）微小空間での能動的ミキシングを可能にする新しい触媒ナノ材料の開発

研究課題名（英文）Electric field-assisted nanocatalysis within a hollow compartment

研究代表者

渡部 花奈子（Watanabe, Kanako）

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：30847249

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、微小空間でのナノ粒子運動を利用した新しい触媒システムの開発を目的とした。触媒粒子が拡散運動することを利用すれば、微小空間で物質を混合することが可能になると着想した。本仮説を実証するために、金ナノ粒子内包型中空シリカ球を合成した。同ナノ粒子は、溶液で満たされた中空シリカ球内部で、電場印加時、解除時ともに時間反転対象型の運動を示すことを実証した。このことから、効果的な混合効果を得るためには更なる検討が必要であることがわかった。一方で、中空殻の多孔性が反応物の物質移動挙動に大きく影響することが明らかとなり、中空粒子を用いた触媒システム開発における、シェル細孔構造の重要性を指摘した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高い比表面積を有する触媒粒子充填型反応器は、様々な触媒反応の基盤システムとして受け入れられている。しかしながら、流路内の高い圧力損失、触媒粒子と反応溶液の低い接触効率が指摘されてきた。本研究では、中空粒子殻の細孔径ならびに中空粒子のサイズ均一性が同反応器設計に重要な因子であることを明らかにした。本研究で得られた知見に基づき設計される触媒システムは、粒子充填型反応器が抱える課題の改善に繋がる。

研究成果の概要（英文）：The objective of this work is to develop hollow-type materials which can be employed for the immobilized catalysts. The motion of nanoparticles within a hollow compartment is expected to influence their catalytic activity. Hollow particles containing gold nanoparticles were prepared to investigate the proof-of-concept. The reciprocal motion of nanoparticles was observed in both cases with and without an external electric field, suggesting the nanoparticle motion cannot dramatically influence the catalytic activity. Because the diffusion of reactants from bulk phase into the hollow compartment affects the catalytic activities, the diffusion of dye molecules was investigated by confocal laser scanning microscopy. The molecular diffusion depended on the pore size of the hollow silica shells. These results indicated that an appropriate design for the pore size is an important parameter to design the hollow-type packing materials in a flow reactor.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：触媒システム 中空粒子 ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

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[1]。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。その固定化手法として、触媒を反応器内壁にコーティングする方法や、糸状または多孔質の触媒材料を流路に充填する方法などが考案されてきた[2]。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が増大し、さらに触媒と反応溶液の接触効率も低下する。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ている。

2. 研究の目的

本研究課題では、固体触媒として金属ナノ粒子に着目し、微小空間での触媒ナノ粒子運動を利用した触媒材料の設計指針の提案を目的とした。触媒粒子が拡散運動することを利用すれば、ナノ空間で物質を混合・拡散することが可能となり、反応効率の向上が見込まれると着想した。微小空間での触媒ナノ粒子運動を実現する触媒材料として、図1に示すナノ粒子内包型中空粒子を選定した。本粒子は触媒ナノ粒子が多孔性の中空殻に格納された構造を有する。そのため中空粒子をマイクロ流路内に充填しても、反応溶液が通過できる高い空隙率、さらに反応溶液とナノ粒子の接触効率が維持できると考えた。

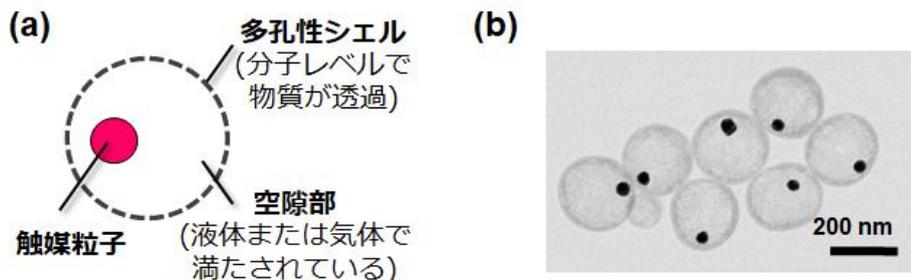


図1 (a) 触媒ナノ粒子を内包した中空シリカ粒子の模式図、
(b) 金ナノ粒子を内包した中空シリカ粒子の電子顕微鏡像

3. 研究の方法

本研究では、触媒ナノ粒子を内包した中空粒子を充填した流通式反応器の開発を最終目標としている。本研究課題の遂行期間(3年間)では、以下の4項目を中心に検討した。

- (1) 触媒ナノ粒子を内包した中空シリカ粒子の合成
- (2) 触媒ナノ粒子の中空シリカ殻内での液中運動性評価
- (3) 異なる細孔径を有する多孔性シリカ殻の物質透過性評価
- (4) 触媒粒子充填型流通式反応器の設計

4. 研究成果

(1) 図2に示す合成プロセスにより、金ナノ粒子を内包した中空シリカ粒子を合成した[3][4]。本プロセスは、中空シリカ粒子表面に表面保護剤となるカチオン性高分子を修飾し、水中で粒子内部のみを溶解させる手法である。また、複数のナノ粒子を中空シリカ内壁に担持させた中空シリカ粒子の合成プロセスの確立にも成功した。ここでは、ナノ粒子を担持したポリマー微粒子を多孔質シリカシェルで被覆した後に、熱処理によりポリマー微粒子のみを熱分解させた。後述の手法では、シリカ殻(シェル)の厚みや細孔径を制御可能であることも確認した。

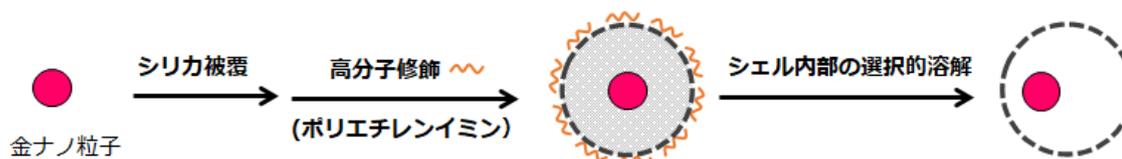


図2 金ナノ粒子を内包した中空シリカ粒子の合成プロセス

(2) 水中に分散した粒子が観察可能な電子顕微鏡(Liquid-cell(S)TEM)を用いて、金ナノ粒子(粒径約 30 および 60 nm)の運動性を評価した。ナノ粒子はシェル内部でブラウン運動する様子が認められた。また、外部交流電場を印加すると、ナノ粒子は電場印加方向に規則運動することがわかった[5]。一方で、このようなナノ粒子運動は時間反転しても対称的な運動であるため、帆立貝定理に基づき、効果的なミキシング効果が得られないことを指摘した。

(3) 中空シリカ粒子を触媒ナノ粒子の担体として用いる場合、シリカ殻の細孔径が反応物および生成物の拡散性に強く影響する。そこで、バルク液相から中空シリカ粒子内部への物質移動挙動を詳細に検討した。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。そこで、まずナノ粒子を内包しない中空粒子を用いた。

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。バルク液相から中空シリカ粒子内部への物質移動には、シリカ殻の細孔径が影響すると考え、本実験ではピーク細孔径が 2.2 nm および 0.70 nm の 2 種の中空シリカ粒子を用意した。

図 3 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 4 に、各粒子の電子顕微鏡像、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それぞれ示す。メソ孔を有する中空粒子(a)では、粒子空隙部からもローダミン B 由来の蛍光が認められた。一方で細孔径の小さな中空粒子(b)内部からはこの傾向がほとんどみられなかった。

以上の検討結果から、触媒粒子を内包する中空シリカ粒子の細孔径は対象物質、つまり触媒反応の反応物ならびに生成物の大きさを考慮して設計する必要があることを示した。

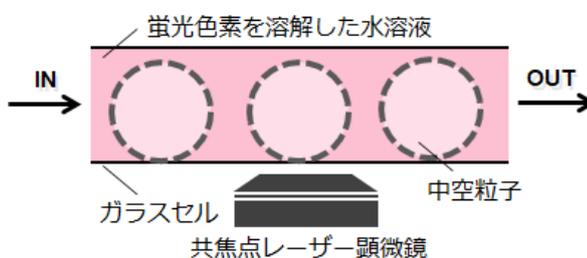


図 3 共焦点顕微鏡を用いた中空シリカ殻の物質透過性評価方法

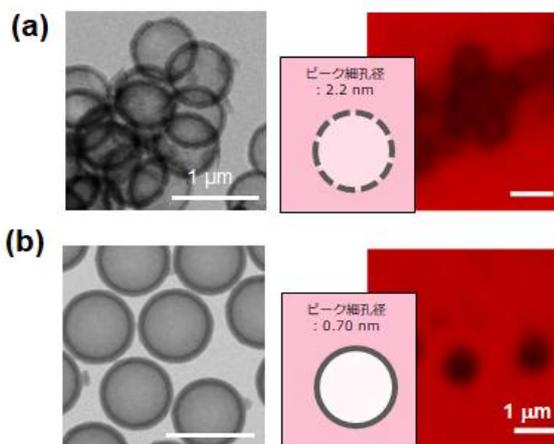


図 4 異なる細孔径を有する中空粒子の電子顕微鏡像およびローダミン B 溶液中での共焦点顕微鏡像

(a) ピーク細孔径: 2.2 nm, (b) 0.70 nm

(4) 本研究では、合成した触媒ナノ粒子内包型中空シリカ粒子を流通系反応に適用することを目指している。しかしながら、粒子充填型の反応器は一般的に、圧力損失が大きいことが課題である。そこで、触媒ナノ粒子内包型中空粒子を充填した流通式反応器の設計のために、有限要素法により反応器内部の局所圧力を予測する方法を検討した。その結果、粒子サイズの不均一性が圧力損失増大に寄与するが示され、省エネルギーな触媒システムの開発に向けては、粒径が均一な中空粒子を合成することも重要な要素であることを明らかにした。

<引用文献>

- [1] K. Jähnisch *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**(4), 406–446, 2004.
- [2] A. Tanimu *et al.*, *Chem. Eng. J.* **327**, 792–821, 2017.
- [3] **K. Watanabe** *et al.*, *J. Colloid Interf. Sci.*, **566**(15), 202–210, 2020.
- [4] **K. Watanabe** *et al.*, *Mater. Chem. Phys.*, **262**, 124267, 2021.
- [5] T. A.J.Welling, A. Grau-Carbonell, **K. Watanabe** *et al.*, *J. Colloid Interf. Sci.*, **627**, 761–773, 2022.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 2件）

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Namigata Hikaru, Watanabe Kanako, Welling Tom A.J., Suga Keishi, Nagao Daisuke | 4. 巻 690 |
| 2. 論文標題 Double-inverse-opal structured films of a hydrogel framework and mobile inorganic particles | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects | 6. 最初と最後の頁 133781 ~ 133781 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2024.133781 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Namigata Hikaru, Welling Tom A. J., Watanabe Kanako, Suga Keishi, Imhof Arnout, van Blaaderen Alfons, Nagao Daisuke | 4. 巻 2 |
| 2. 論文標題 Switchable Bragg Reflections via Controllable Inner Particle Motion in Yolk-Shell Colloidal Crystals | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 ACS Applied Optical Materials | 6. 最初と最後の頁 181 ~ 190 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaom.3c00392 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

| | |
|---|-----------------|
| 1. 著者名 Welling Tom A.J., Kurioka Keisuke, Namigata Hikaru, Suga Keishi, Nagao Daisuke, Watanabe Kanako | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Highly Reflective and Transparent Shell-Index-Matched Colloidal Crystals of Core-Shell Particles for Stacked RGB Films | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.3c03940 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Hasegawa Masashi, Watanabe Kanako, Namigata Hikaru, Welling Tom A.J., Suga Keishi, Nagao Daisuke | 4. 巻 633 |
| 2. 論文標題 Surface lattice resonance in three-dimensional plasmonic arrays fabricated via self-assembly of silica-coated gold nanoparticles | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Colloid and Interface Science | 6. 最初と最後の頁 226 ~ 232 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcis.2022.11.077 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Welling Tom A.J., Grau-Carbonell Albert, Watanabe Kanako, Nagao Daisuke, de Graaf Joost, van Huis Marijn A., van Blaaderen Alfons | 4. 巻 627 |
| 2. 論文標題 Frequency-controlled electrophoretic mobility of a particle within a porous, hollow shell | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Colloid and Interface Science | 6. 最初と最後の頁 761 ~ 773 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcis.2022.07.091 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 該当する |

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Watanabe Kanako, Kuroda Kotaro, Nagao Daisuke | 4. 巻 262 |
| 2. 論文標題 Polyethylenimine-assisted synthesis of hollow silica spheres without shape deformation | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Materials Chemistry and Physics | 6. 最初と最後の頁 124267 ~ 124267 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matchemphys.2021.124267 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名 Welling Tom A. J., Watanabe Kanako, Grau-Carbonell Albert, de Graaf Joost, Nagao Daisuke, Imhof Arnout, van Huis Marijn A., van Blaaderen Alfons | 4. 巻 15 |
| 2. 論文標題 Tunability of Interactions between the Core and Shell in Rattle-Type Particles Studied with Liquid-Cell Electron Microscopy | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 ACS Nano | 6. 最初と最後の頁 11137 ~ 11149 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.1c03140 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kanako Watanabe |
| 2. 発表標題 Material Design with Hollow Particles Containing a Moving Colloid for Optical and Sensing Applications |
| 3. 学会等名 GP-Chem Kickoff Symposium (招待講演) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 齋藤迅、相澤花、渡部花奈子、Welling Tom、菅恵嗣、長尾大輔 |
| 2. 発表標題 有機色素分子を用いた中空多孔質粒子への吸着による分子局在化に関する検討 |
| 3. 学会等名 化学工学会第89年会 |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hana Aizawa, Shin Saito, Hikaru Namigata, Kanako Watanabe, Keishi Suga, Daisuke Nagao |
| 2. 発表標題 Hollow-type mesoporous silica particles for removal of organic dyes from aqueous solution |
| 3. 学会等名 The 12th International Conference on Separation Science and Technology (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 渡部花奈子、Welling Tom、波形光、菅恵嗣、長尾大輔 |
| 2. 発表標題 中空多孔質粒子内部のコロイド運動を利用した分子拡散モニタリング |
| 3. 学会等名 化学工学会第54回秋季大会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hana Aizawa, Hikaru Namigata, Kanako Watanabe, Keishi Suga, Daisuke Nagao |
| 2. 発表標題 Effect of shell structure of hollow silica particles on molecular diffusion from bulk liquid phase |
| 3. 学会等名 令和5年度化学系学協会東北大会 (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiroki Nishida, Tom Welling, Kanako Watanabe, Keishi Suga, Daisuke Nagao |
| 2. 発表標題 Finite-element analysis for predicting the effect of particle morphology on hydrodynamic properties in a packed-bed reactor |
| 3. 学会等名 令和5年度化学系学協会東北大会（国際学会） |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 相澤花、波形光、渡部花奈子、菅恵嗣、長尾大輔 |
| 2. 発表標題 触媒担体応用に適した中空シリカ粒子のシェル構造設計 |
| 3. 学会等名 化学工学会山形大会2023 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kanako Watanabe, Tom A. J. Welling, Zahra Peimanifard, Daisuke Nagao, Alfons van Blaaderen |
| 2. 発表標題 Probing ion-sieving by monitoring mobile colloids within hollow porous silica shells |
| 3. 学会等名 11th International Colloids Conference（国際学会） |
| 4. 発表年 2022年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

| | | | |
|---------|---------------------------|-----------------------|----|
| 6. 研究組織 | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 | | | |
|---------|---------|--|--|--|
| オランダ | ユトレヒト大学 | | | |