

多段階マイクロリアクターを用いた 金ナノ粒子内包ポリイミド微粒子の作製とその触媒特性

(産総研) 石坂孝之・石垣厚・Chatterjee Maya・鈴木明・鈴木敏重・川波肇

緒言

ポリイミド (PI) は高い耐熱性・耐溶剤性・優れた電気絶縁性などを有する高性能ポリマーであり広く使用されている。使用形態としては、フィルム、ワニス、接着剤、バルク成形体などが主であるが、PI を形態制御した微粒子においても、多種多様な用途への展開が期待されている。例えば、分離膜、画像形成用の粉末トナー添加剤、電気絶縁部品のコーティング材、成形用充填材、液晶用スペーサー、触媒担体などへの応用が挙げられる。そこで、本研究では触媒利用を目的とした、Au ナノ粒子を内包した PI 微粒子の作製と触媒特性を検討した¹⁾。

通常の担持触媒は担体の表面に金属のナノ粒子が物理吸着しているため、使用していくと金属ナノ粒子の脱離や融合などにより、性能の低下が起きてしまう。金属ナノ粒子を担体内に内包することにより、これらを抑制することができ、高耐久性の触媒となり得ると考えられる。しかしながら、ポリマー微粒子内に複数個のナノ粒子を内包する手法はほとんど無い^{2,3)}。また、金属ナノ粒子は凝集し易いため、凝集を抑制しつつ複数個のナノ粒子をポリマー微粒子へ内包することは非常に難しい。これらを解決するために著者らはマイクロリアクターを用い検討を行った。

マイクロリアクターは微小な流路から構成される反応器で、流量の精密制御、迅速混合、迅速温度制御が可能という特徴を有している^{4,5)}。これらの特徴を生かした微粒子作製例は多数あり⁶⁻⁹⁾、著者らも再沈澱を利用した手法により瞬時にポリアミド酸 (PAA) 微粒子を生成、化学イミド化により PI 微粒子へ転化する手法を報告している¹⁰⁾。マイクロリアクターによる微粒子作製例のほとんどが単一成分で、粒子サイズの微小化や粒

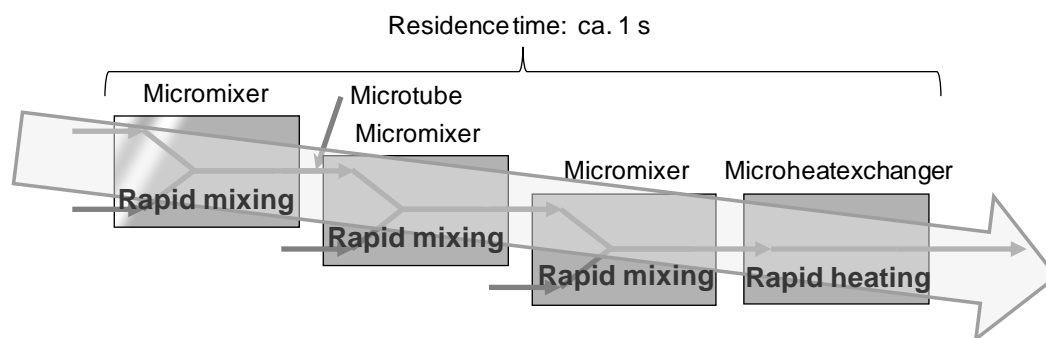


Fig. 1 Conceptual diagram of rapid and sequential operations.

径分布の狭帯化に焦点を当てており、複合微粒子の作製例はない。そこで著者らは Fig. 1 に示すような多段階マイクロリアクターの特徴、「迅速な逐次操作性」（迅速混合や迅速加熱を逐次的かつ迅速に行うことが可能な特性）に着目し、ポリマー溶液中で作製した金属ナノ粒子が凝集する前に、再沈澱・微粒子化して PAA 微粒子内に固定化、その後イミド化することで、目的の触媒を作製可能であると考え検討を行った。

実験

これまでに著者らはマイクロリアクターによる PI 微粒子の作製法を報告している¹⁰⁾。この手法をベースに Au ナノ粒子内包 PI 微粒子の作製を検討した。Fig. 2 に作製方法の概略図を示す。マイクロミキサー（Y 字、流路幅 500 μm \times 500 μm 、テフロン製）をマイクロチューブ（内径 1000 μm 、テフロン製）により連結させ、更にマイクロチューブ（3 m、テフロン製）をウォーターバスで加熱したマイクロ熱交換器へ連結させた。PMDA-ODA のポリアミド酸（PAA）の N, N-ジメチルアセトアミド（DMAc）溶液、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の DMAc 溶液、 NaBH_4 の DMAc 溶液をマイクロミキサーで逐次混合して（それぞれの流量：1.0 mL/min、0.2 mL/min、0.2 mL/min）、PAA 溶液中で Au ナノ粒子を作製し、更に逐次的に n-ヘキサン（流量 20 mL/min）とのエマルジョン化、マイクロ熱交換器による加熱（60 $^{\circ}\text{C}$ ）により再沈澱・微粒子化を行った。得られた Au ナノ粒子内包 PAA 微粒子分散液にピリジン、無水酢酸を添加し、60 $^{\circ}\text{C}$ で 1 h 攪拌することにより PAA を PI へと転化させた。

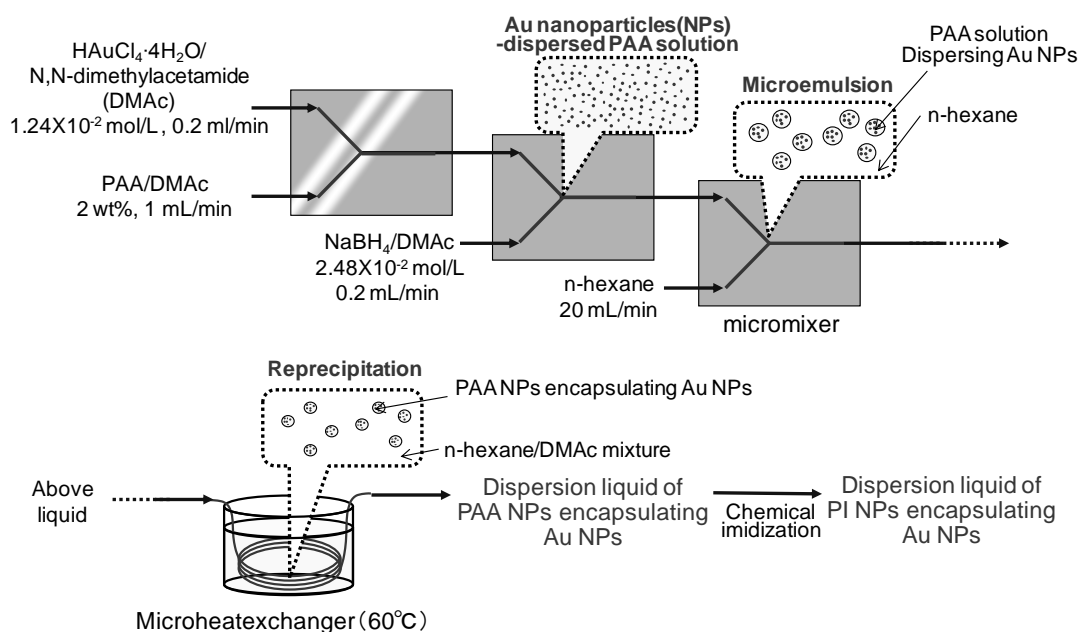


Fig. 2 Schematic representation of fabrication process of PI nanoparticles encapsulating metal nanoparticles using a multistep microreactor system.

結果と考察

微小な Au ナノ粒子は赤色を呈することがよく知られており¹¹⁾、得られたサンプルは赤茶色を呈していたため、微小 Au ナノ粒子がサンプル中に存在していることが示唆された。また、反射スペクトルより Au ナノ粒子のプラズモン共鳴吸収ピークも観測された。Fig. 3 に得られた微粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。数百 nm~数 μm のサイズの微粒子の内部に数 nm のナノ粒子が存在している構造が確認された。コントラストを考慮すると、微粒子はポリイミド、ナノ粒子は Au ナノ粒子であると考えられる。粉末 X 線回折 (XRD) パターンから Au に由来するピークが確認されたため、ポリイミド微粒子内のナノ粒子は金属の Au であると言える。また、微粒子内の Au ナノ粒子の大多数は凝集せずに孤立状態で、微粒子内部にまで均一分散していた。バッチ法により PAA 溶液中で Au ナノ粒子を作製したところ、数秒で赤色から濃紺色へと変化するため、短時間で Au ナノ粒子が凝集してしまうことがわかった。このことより、マイクロリアクターの迅速な逐次操作性により本微粒子を作製できたと言える。

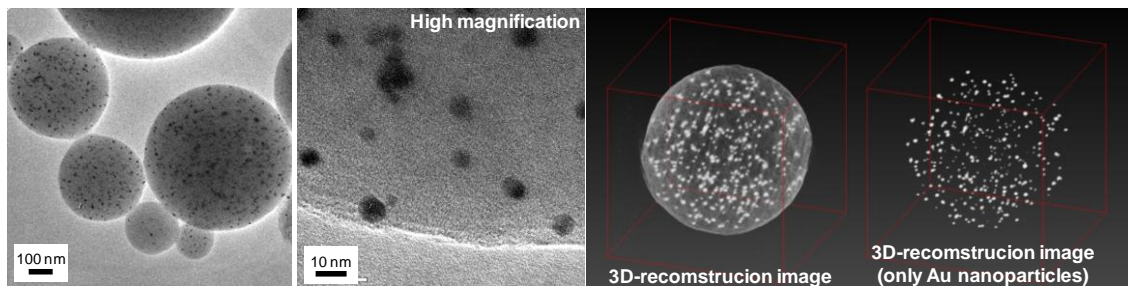


Fig. 3 TEM images of PI nanoparticles encapsulating Au nanoparticles.

Fig. 4 に動的光散乱法により得られた粒子サイズ分布と TEM 像より得られた Au ナノ粒子の粒子サイズ分布を示す。平均粒子サイズは微粒子が 449 nm、Au ナノ粒子が 5.4 nm であった。Au ナノ粒子は 5 nm 以下になると触媒活性を示すことが知られている¹²⁾。本 Au ナノ粒子内包 PI 微粒子においても触媒活性を示すことが十分期待される。

そこで、作製した微粒子を用いて超臨界二酸化炭素を溶媒としたニトロベンゼンの水素化反応を検討した。Table 1 に結果を示す。Au 内包 PI 微粒子を用いた場合、転化率 89.8%、選択率 100%であり、繰り返し使用した場合でも転化率 87.6%、選択率 100%と活性の低下は認められず、良好な触媒活性を示した。繰り返し使用後の TEM 像を観測したところ Au ナノ粒子は依然孤立状態であり、粒子サイ

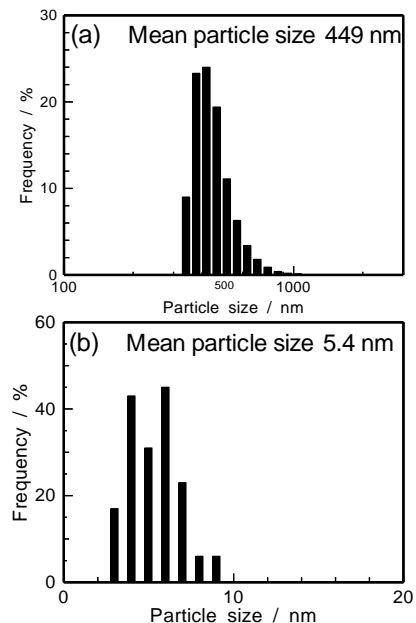


Fig. 4 Size distribution of PI particles (a) and Au nanoparticles (b).

ズ、サイズ分布に変化は認められなかった。一方、Au ナノ粒子を SiO₂ 微粒子表面に物理吸着させた触媒を用いた場合は、転化率 14.3%と非常に低い値であった。これは、微粒子表面から金ナノ粒子が脱離し、融合したためである。実際に反応後、耐圧容器の内壁に金がコーティングされていることを確認している。以上より、本微粒子は高耐久性触媒として機能することが示された。

Table 1 Hydrogenation of nitrobenzene to aniline in the presence of Au catalysts.

Catalyst	P _{CO2} (MPa)	P _{H2} (MPa)	Conv. (%)	Selectivity (%)
Au-PI	12	4	89.8	100
Au-PI (recycle)	12	4	87.6	100
PI	12	4	0.8	100
Au-SiO ₂	12	4	14.3	100

React. temp. 50°C, react. time 1h, substrate 0.8 mmol, catalyst 500 mg

まとめ

マイクロリアクターの持つ特徴、「迅速な逐次操作性」により Au ナノ粒子が孤立状態で均一に内包されたポリイミド微粒子を作製することに成功した。得られた微粒子は良好な触媒活性を示し、繰り返し使用しても活性の低下は認められなかった。本手法はポリイミド微粒子内に種々のナノ粒子を多量に内包可能であり、今後、種々の機能を有する複合ポリイミド微粒子の更なる作製が期待される。

参考文献

- 1) T. Ishizaka, A. Ishigaki, M. Chatterjee, A. Suzuki, T. M. Suzuki and H. Kawanami, *Chem. Lett.*, **2012**, 41, 447.
- 2) H. Yabu, T. Jinno, K. Kokike, T. Higuchi and M. Shimomura, *Macromolecules*, **2011**, 44, 5868.
- 3) T. Tsuruoka, S. Kumazaki, H. Nawafune and K. Akamatsu, *Chem. Lett.*, **2011**, 40, 1233.
- 4) K. Mae, *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, 62, 4542.
- 5) 吉田潤一監修, マイクロリアクター—新時代の合成技術—, シーエムシー出版, 2003.
- 6) T. Nisisako, T. Torii and T. Higuchi, *Chem. Eng. J.*, **2004**, 101, 23.
- 7) Z. Nie, S. Xu, M. Seo, P. C. Lewis and E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8058.
- 8) J. Wagner and M. Köhler, *Nano Lett.*, **2005**, 5, 685.
- 9) H. Nakamura, Y. Yamaguchi, M. Miyazaki, H. Maeda, M. Uehara and P. Mulvaney, *Chem. Commun.*, **2002**, 2844.
- 10) T. Ishizaka, A. Ishigaki, M. Chatterjee, A. Suzuki, T. M. Suzuki and H. Kawanami, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 7214.
- 11) T. Ishizaka, A. Ishigaki, H. Kawanami, A. Suzuki and T. M. Suzuki, *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**, 367, 135.
- 12) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada, *Chem. Lett.*, **1987**, 2, 405.