

マイクロチップ内に成長させた 配向カーボンナノチューブの触媒機能

Catalytic reactions over aligned carbon nanotube array grown inside a microchip

研究代表者：九州大学先導物質化学研究所 助教授 吾郷 浩樹

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

Associate Professor Hiroki Ago

カーボンナノチューブは、その大きな表面積や化学修飾の可能性、そして機械的・化学的安定性から触媒担体としての応用が期待されている。しかしながら、ナノチューブは高価であり、かつ溶媒に分散が難しいことから、期待されるほどの進展が見られていないのが現状である。近年、マイクロ流体デバイスの一つであるマイクロリアクターが、効率的で均一な反応場を提供するとして大きな注目を集めている。そこで、本研究ではマイクロチップという微小領域でナノチューブを合成して金属触媒を担持することにより、触媒応用に関する上記の問題を解決し、高収率の触媒反応を実現することを試みた。マイクロ流路に垂直に配向した多層カーボンナノチューブを合成し、白金微粒子を担持してオレフィンのヒドロシリル化をモデル反応として検討したところ、通常マイクロリアクターよりもはるかに高い収率と長い寿命が得られた。ナノチューブをマイクロ流体デバイスに組み込むという概念は、少量のナノチューブがユニークかつ効果的に作用するという点で非常に重要な応用につながるものと期待している。

Carbon nanotubes are one of promising materials as catalyst support, because of their large surface area, feasibility to chemical modifications, and mechanical/chemical stability. However, there are severe limitations in the use for catalyst support due to their high cost and poor solubility. Recently, microreactors have attracted a great interest as efficient and highly-controlled reactors. We have applied carbon nanotubes to the catalyst support by growing them inside the microreactor to resolve the above difficulties. We grew vertically-aligned multi-walled carbon nanotubes inside the channel and modified them with Pt nanoparticles. Hydrosilylation of olefin, which proceeds in the presence of Pt catalyst, was performed as a model reaction of catalysis. Our microreactor showed a much higher activity and longer lifetime as compared with the conventional microreactor. We believe that our idea of incorporating nanotubes into microfluidic devices may find promising applications, because a small amount of nanotubes work uniquely and efficiently.

1. 研究目的

カーボンナノチューブは大きな表面積、化学修飾の多様性、機械的・化学的安定性などの優れた特徴を有するため触媒担体としての応用が期待されている。しかしながら、ナノチューブの高いコストや溶媒への不溶性などの問題があり、期待されているほど進展していないのが現状である。最近、マイクロ流体デバイスを化学反応に用いるマイクロリアクターが、効率的かつ均一な反応場を提供するとして注目を集めている。マイクロリアクターによる化学反応のスケールアップも多数のマイクロリアクターの集積化や積層化（ナンバリングアップ）で解決しようとする試みも行われている。マイクロリアクターで触媒を用いて反応を進行させるために、一般にはゾル-ゲル法あるいは真空蒸着法などによって触媒担持が行われている。この場合、触媒反応は流路壁面にある触媒層でのみ起こる（図1(a)）。

我々はナノチューブの触媒反応における上記の問題を解決し、さらに反応の高効率化を目指して、マイクロリアクター内で垂直配向したナノチューブを合成し、それを触媒担体として利用することを試みた。このようなナノチューブを組み込んだマイクロリアクターは以下のような利点を有していると考えられる。

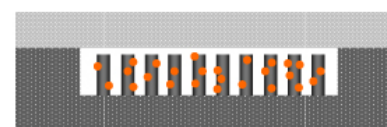
- (1) ナノチューブは流路内部に固定化されるため溶媒に分散させる必要がない
- (2) 流路全体に成長しているので高い接触面積が見込める（図1(b)）
- (3) ろ過などの反応後のナノチューブの回収が不要である。

このような理由から、ナノチューブを組み込んだマイクロリアクターを作製し、さらに

その触媒反応を評価することを目的として、研究を行った。



(a) 従来のマイクロリアクター



(b) 垂直配向ナノチューブを組み込んだマイクロリアクター

図1 マイクロリアクターの断面のイメージ図。従来のマイクロリアクター(a)では金属触媒を蒸着などによって固定化するため壁面でしか反応しなかった。垂直配向ナノチューブを担体に用いることで広い範囲にわたって触媒反応が進むことが期待でき、高い活性が期待できる。

2. 研究経過

本研究では、まずナノチューブを組み込んだマイクロチップの作製から始めた。シリコン基板にマイクロ流路を作製した後、キシレンとフェロセンを原料とした化学蒸着(CVD)法により、垂直配向した多層カーボンナノチューブをマイクロ流路内に位置選択的に合成した。そのナノチューブに白金塩の溶液、あるいは白金ナノ粒子のコロイド溶液を滴下して加熱することにより、白金の担持を行った。そして最後に蓋となるパイレックス基板をシリコン基板と接着することでマイクロリアクターとした。図2に実際に作製したデバイスの写真を示す。

触媒反応の評価は、白金の存在下でのみ反応が進行するオレフィンのヒドロシリル化

をモデル反応として行った。1-オクテンとジメチルフェニルシランを 50 °C に加熱したマイクロリアクターに流しながら反応を行い、生成物を回収した。触媒活性の評価はガスクロマトグラフにより行った。



図2 パイレックスの蓋をかぶせる前のマイクロリアクターの写真。中央に黒く見えるのがナノチューブである。左側の2つのポートから基質を導入し、右側の1つのポートから反応液を取り出す。

図3は、このマイクロリアクターの流路断面のSEM像である。ナノチューブが基板に垂直に配向して成長しているのが分かる。なお、図3は触媒反応を行った後に測定したものであるが、基質を流してもナノチューブの剥離が起こらない事も確かめられた。

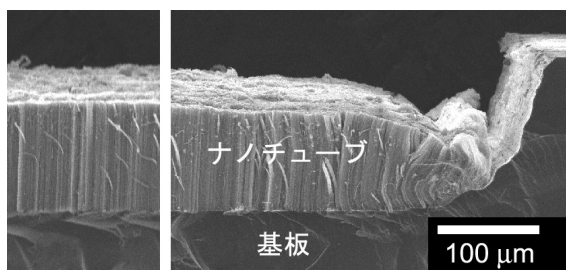


図3 反応後のマイクロリアクターの断面のSEM像。ナノチューブの中を基質が流れ反応する。

3. 研究成果

図4にマイクロリアクターを使った触媒反応のイメージ図と反応スキームを示す。ナノチューブを成長させずに真空蒸着によっ

て流路壁面に白金を直接固定化した通常のマイクロリアクターは初期収率が約 50 % で数時間のうちに失活してしまうことが分かった。一方、ナノチューブを成長させて白金を担持したマイクロリアクターでは、99 % 以上もの高い収率を示すことが分かった。また、その寿命は直接固定化したマイクロリアクターよりも長く、最長で 10 時間以上にわたって高い収率を示した。その他にも、白金の担持法に依存して触媒活性やその寿命が変化することも明らかとなった。

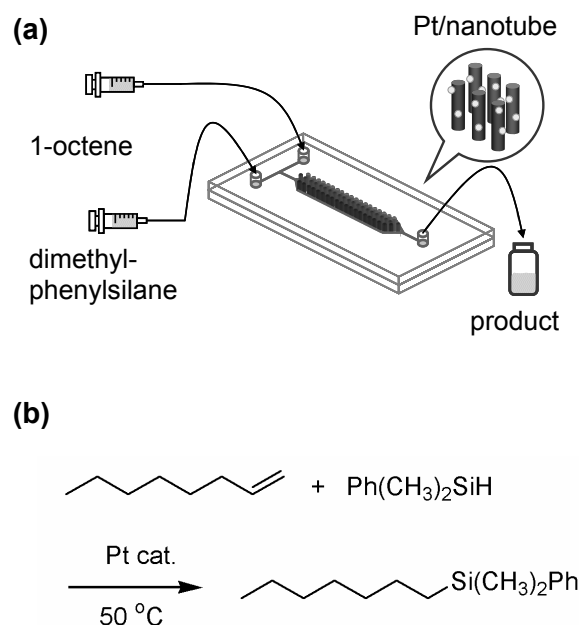


図4 マイクロリアクターの触媒反応の模式図(a)とその反応スキーム(b)。

4. 今後の課題と発展

ナノチューブをマイクロリアクターの触媒担体として組み込むことで、高い触媒活性が得られることを示した。今後は、他の触媒反応の検討や、より優れた触媒担持法の開発など高効率化に向けて展開していく予定である。

5. 発表論文および口頭発表

1) "Microreactors utilizing vertically-aligned carbon nanotubes", N. Ishigami, Y. Motoyama, M. Takasaki, M. Shinagawa, K. Takahashi, M. Tsuji, H. Ago, 投稿準備中.

2) Microreactors Utilizing Vertically-Aligned Carbon Nanotubes", N. Ishigami, H. Ago, Y. Motoyama, M. Takasaki, M. Shinagawa, K. Takahashi, M. Tsuji, 第 30 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2006/1/7-9.

3) "垂直配向ナノチューブを組み込んだマイクロリアクター", 石神直樹, 吾郷浩樹, 本山幸弘, 高崎幹大, 品川直嗣, 高橋厚史, 辻正治, 日本化学会第 86 春季年, 2006/3/27-30.

4) "Microreactors utilizing vertically-aligned carbon nanotubes", N. Ishigami, H. Ago, Y. Motoyama, M. Takasaki, M. Shinagawa, K. Takahashi, M. Tsuji, Nanotube 2006, 2006/6/18-23 (発表予定).

5) "垂直配向カーボンナノチューブを組み込んだマイクロリアクター", 石神直樹, 吾郷浩樹, 本山幸弘, 高崎幹大, 品川直嗣, 高橋厚史, 辻正治, 第 43 回化学関連支部 合同九州大会 2006/7/8 (発表予定).