

研究課題別評価

1 研究課題名: 表面に形状選択的活性点を持つ固体触媒

2 研究者氏名: 片田直伸

研究員: 卞 国柱 (研究期間 平成 15 年 4 月 ~ 平成 17 年 3 月)

3 研究のねらい:

触媒のような機能を持つ表面で、硬い金属酸化物を用いて原子レベルの細孔を構築することは化学者の夢の一つであるが、未だ成功例はない。筆者らは酸化スズ(SnO₂)など弱塩基性金属酸化物表面でアルデヒド類が安定なカルボン酸塩アニオンを作って化学吸着すること、テトラメトキシシラン[Si(OCH₃)₄]の化学蒸着(CVD)によってネットワーク形成の度合いを制御しつつシリカ(SiO₂)の超薄層で弱塩基性金属酸化物表面を覆うことができることを見出した。これら 2 つを組み合わせ、SnO₂ 表面にアルデヒドを吸着させ、生成したカルボン酸アニオンを鋳型として Si(OCH₃)₄ の CVD によって薄いシリカ層で鋳型の隙間を埋め、その後に鋳型を除去し、細孔を持つ分子ふるい SiO₂ 層を作ることを提案してきた。本研究ではこれを発展させ(1)形状選択性を高める、(2)究極の選択と言える原子 1 個の有無や位置の識別に挑戦する、(3)形状選択触媒(センサを含む)として応用する、などを課題として研究した。

4 研究成果:

(1) 酢酸添加による形状選択性の向上

純粋な SnO₂ にはベンズアルデヒド(BA)、1-ナフトアルデヒド(1-NA)が表面をほぼ覆い尽くすほど吸着する(図 1, 緑)。BA を鋳型として Si(OCH₃)₄ の CVD (水共存下)で SiO₂/SnO₂ を調製し、鋳型の除去後に BA 自身の吸着量は純粋な SnO₂ 上の半分程度まで低下し、鋳型より大きな 1-NA の吸着はより著しく抑制された(図 1, 黒)。しかしその差は大きくなかった。そこでトリフロオロ酢酸や酢酸を水とともに添加すると BA の吸着量は比較的大きく保たれるが 1-NA の吸着は完全に抑制された(図 1, 赤)。IR, ²⁹NMR 測定などから酢酸共存下では SiOH が少なく SiOSi 結合が多いことがわかり、SiOH ネット(隙間)の少ない稠密なシリカ壁が生成することによって図 2 の概念が実現されたと推測される。

(2) 選択サイズの制御

鋳型を変えて吸着特性を調べたところ、鋳型なしでは選択性が見られず、鋳型を用いると常に鋳型自身と小さな分子は吸着し、大きな分子は全く吸着しなかった(図 3)。したがって選択性が細孔と分子に由来することが明確であり、サイズを制御可能なことも示された。無機金属酸化物の表面構造を原子レベルで制御し、明確に制御したのは初めてである。

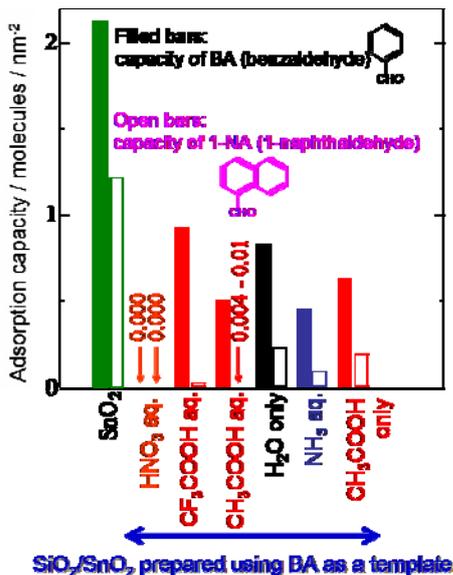


図 1: 吸着量への CVD 添加剤の効果

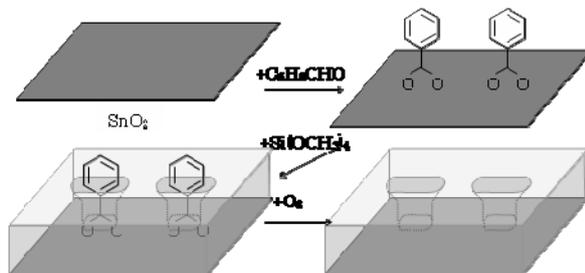


図 2: 分子を鋳型とする CVD の概念

(3) 原子 1 個の有無と位置の識別

図 4 に示すように、ベンズアルデヒドを鋳型とする SiO_2 単層/ SnO_2 上にはベンズアルデヒド、4-クロロベンズアルデヒド、3-クロロベンズアルデヒドが吸着し、2-クロロベンズアルデヒドと 1-ナフトアルデヒドが吸着しなかった。すなわち、オルト位の塩素原子 1 個が識別された。 SiO_2 を 2 層に増やすと 3-クロロベンズアルデヒドも吸着しなくなった。これは細孔が深くなって底に届かなくなったためと推測される。すなわち、細孔の形を鋳型分子の形で、細孔の深さを SiO_2 の厚さで制御できることが明らかとなった。また吸着における選択性は、立体障害を持つ分子の吸着量がほとんどゼロであることから 100% に近いと言える。

他の形状選択性を有する無機細孔材料、例えばゼオライトでは分子の最小断面積を識別する。ところが本材料は分子内の置換基の位置を識別することができる。従来の材料とは一線を画した新しい応用が期待される。

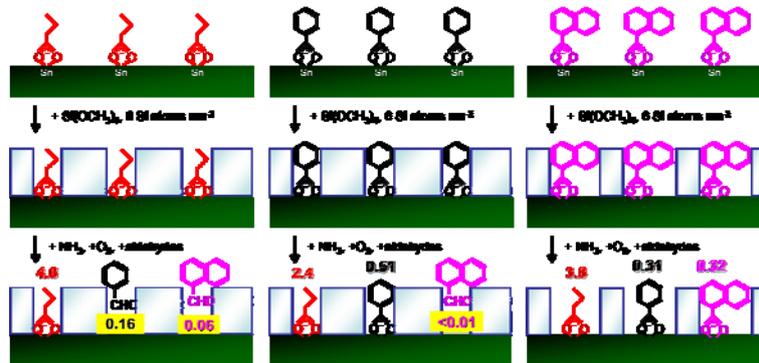


図 3: 大きさの異なるアルデヒド分子を鋳型とする $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 上へのアルデヒド自身の吸着量(図中に表面積当たりの吸着量/分子 nm^{-2} の数値で示す)およびモデル

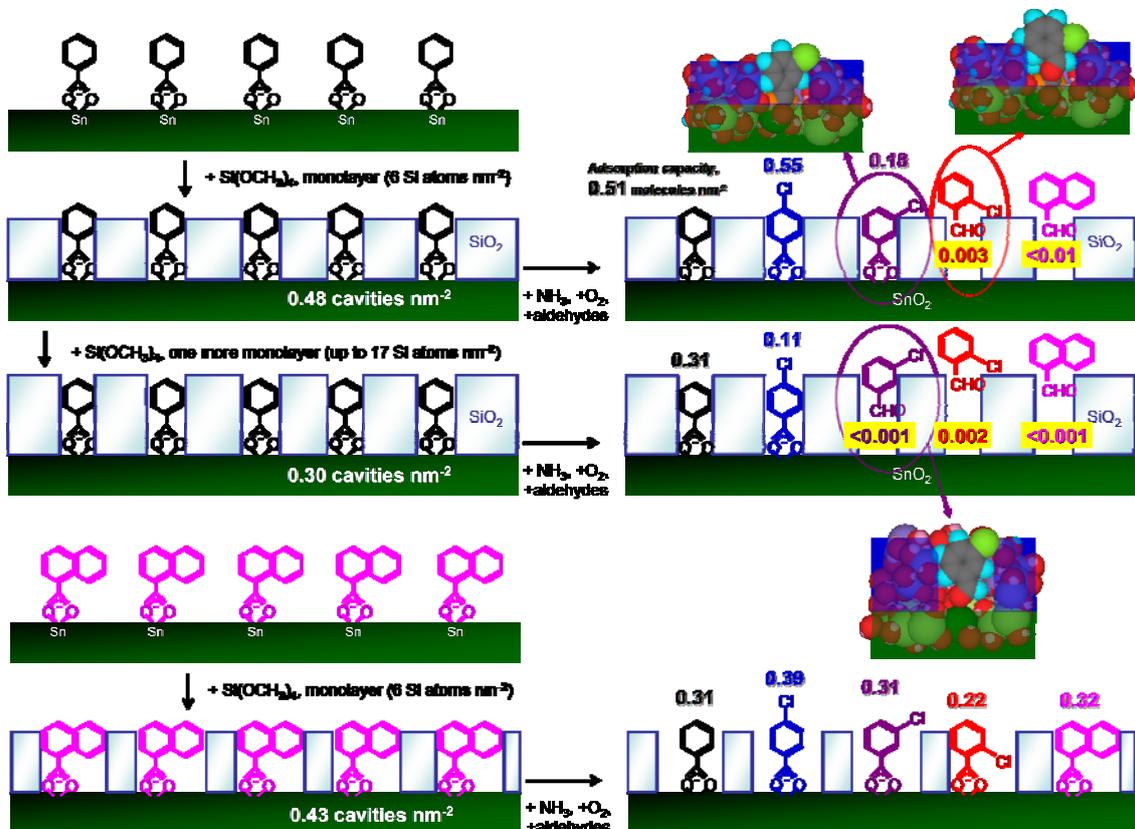


図 4: ベンズアルデヒド(上)、1-ナフトアルデヒド(下)を鋳型とする $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 上へのさまざまなアルデヒドの吸着量(図中に数字で示す)およびモデル

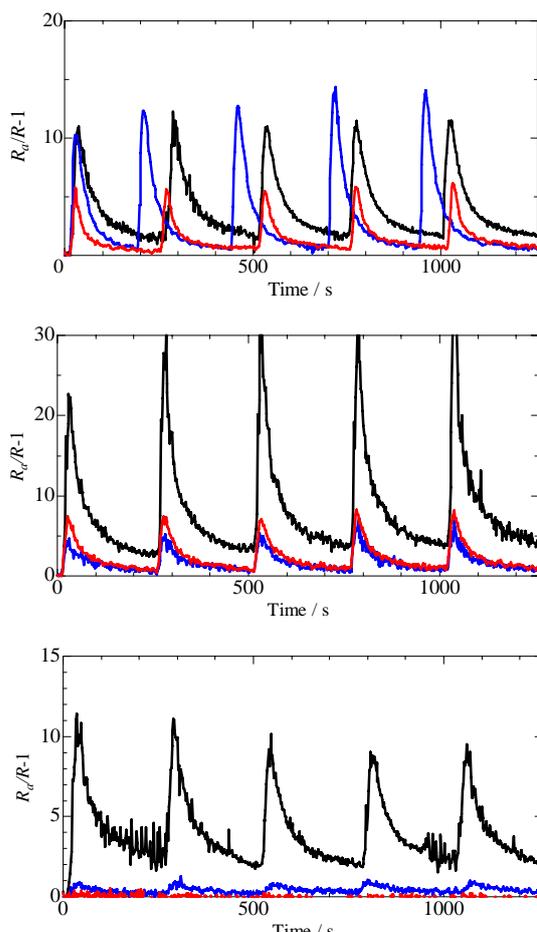


図 5: SnO₂ (上)、1-ナフトアルデヒド鑄型(中)およびベンズアルデヒド鑄型(下)SiO₂/SnO₂ のヘキサン(直鎖、黒)、2-メチルペンタン(側鎖1つ、青)、2,2-ジメチルブタン(側鎖2つ、赤)のパルスに対する電氣的応答

選択的に応答したと考えられる。これらは初の形状選択的の化学センサであり、また反応物形状選択的の触媒作用を持つゼオライト以外では希有な固体触媒である。

(5) その他

他にも、鑄型としてのカルボン酸の利用、担体としてのアルミナ・ジルコニアの利用、センサとしての他の物質系への応用、パラジウム触媒の担体としての利用などが可能であることがわかり、長期安定性を有することも見出された。

(6) まとめ

以上のように、分子を鑄型とする SiO₂ の化学蒸着法によって表面に形状選択的の活性点を有する SnO₂ を調製することができ、その活性点(細孔)サイズと深さを制御することが可能で、化学吸着においては 100 %近い選択性で原子 1 つの有無と位置を識別し、反応物形状選択性が示され、初めての分子形状を認識できるセンサとなった。

5 自己評価:

形状選択性を高めることは酢酸添加法によって実現された。反応機構などの基礎的な研究もなされ、先行文献とは一線を画する明確な形状選択性が得られた。原子 1 個を識別する正確な選択性や細孔深さの制御については、当初予想したよりも大きく進展した。

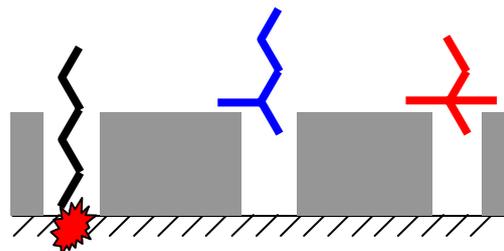


図 6: 分子ふるいセンサの模式図

(4) 分子ふるい化学センサ

SnO₂ は酸素中で可燃物(有機物など)と接触すると酸化触媒作用によって酸素の一部を失い、n 型半導体となって電流をよく流す。このために有機物センサとして広く用いられている。しかし原則として全ての可燃性物質に応答してしまうため、用途が限られている。そこで SnO₂ の表面を分子ふるい SiO₂ 層で覆い、形状選択的の触媒酸化反応を起こさせ、これを利用して選択的の検出を試みた。

図 5 (上)に示すように、SnO₂ は全ての C₆ アルカンを検出した。鑄型なしで SiO₂ を蒸着すると全ての分子に対する感度が下がった。1-ナフトアルデヒドを鑄型とする SiO₂/SnO₂ 上(図 5、中)では直鎖のヘキサンに対する感度は高く保たれたが側鎖を持つ 2-メチルペンタンと 2,2-ジメチルブタンに対する感度は低かった。ベンズアルデヒドを鑄型とすると(図 5、下)側鎖を持つ分子に対する応答がほとんど消失し、特に側鎖 2 つを持つ 2,2-ジメチルブタンには全く応答しなかった。図 6 に模式的に示すように、側鎖を持つ分子が細孔に入れられないため、直鎖分子に対して選

一方で、当初はさまざまな触媒反応によってこれらの基礎的な発見を実証したいと考えていた。センサとしては非常に明確な形状選択性が得られ、予定通り進展したと言える。これによって本手法が認知され、実用化に向けた共同研究が開始したことも特記したい。

しかしながら合成プロセスにおける触媒としての利用については未だ研究途上である。いくつかの試みを総括すると、活性を保ったまま選択性を付与することは容易ではないと言える。このために予備的な試行錯誤に時間がかかり、未だ性能評価に至っていないテーマがいくつか残っている。ただ、本研究の発想の端緒となったゼオライトでは形状選択的触媒作用が構想されてから実現するまで30年以上、有機ポリマー上の分子刷込法も実用化されるまで20年を要している。したがって今後も長期にわたって研究を続ける価値があると考えられ、そのための知見は本研究によって著しく蓄積されたと考えられる。

本研究ではポストクを採用することができ、テーマが絞られているのでややポストクの個性を発揮しにくい問題はあったが、前述の試行錯誤に要する多くの地道な実験を任せられたのは利点であった。さらには領域会議で得られた意見が成果に直接反映されており、分野は異なれども優れた研究者と交流できる本領域の意義を強く感じた。

6 研究総括の見解:

触媒表面に選択性のある細孔を構築して機能させることに事実上初めて成功している。SnO₂上にSiO₂の層を形成する場合に限られてはいるが、形状選択性の高い触媒系が実現できた点は大きく評価できよう。稠密なシリカ層生成の条件として酢酸やトリフルオロ酢酸を加える手法を確立している点も秀逸である。今後の発展は研究者自身も指摘しているように、合成プロセスにおける触媒への利用であるが、その困難は原料系と生成系の両方がからむだけに小さくないと考えられる。その点ではセンサーのような単純な反応系で当面の展開をはかる方が効率的であろう。センサーシステムでも膜の形成法について、膜の材質について、形状選択性と孔の形状の関係についてなど、多種多様な研究課題があり、かつその一つ一つは、将来の合成プロセスでの展開に基礎的知見として有効となるであろう。SnO₂に限らず他の表面での可能性も当然ながら期待されよう。一方、形状選択性でも、テンプレート以外の考え方も検討する価値があろう。

7 主な論文等:

論文(国際24件、国内8件)

1. Naonobu Katada, Sachiko Akazawa and Miki Niwa, "Improvement of Selectivity in Specific Adsorption by Addition of Acetic Acid during Chemical Vapor Deposition of Silicon Alkoxide to Form a Silica Overlayer with Molecular Sieving Property", *Adv. Mater., Chem. Vap. Deposition*, 10, 103 (2004).
2. Naonobu Katada, Sachiko Akazawa, Noriko Nishiaki, Yuiko Yano, Shohei Yamakita, Kentaro Hayashi and Miki Niwa, "Formation of Selective Adsorption Cavity by Chemical Vapor Deposition of Molecular Sieving Silica Overlayer on Alumina using Molecular Template in the Presence of Acetic Acid", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 78, 1001 (2005).
3. Shohei Yamakita, Naonobu Katada and Miki Niwa, "Shape-Selective Adsorption of Substituted Benzaldehyde Isomers by a Molecular Sieving Silica Overlayer Prepared by the Chemical Vapor Deposition Method Using Organic Template on Tin Oxide", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 78, 1425 (2005).
4. Miki Niwa, Katsuki Suzuki, Naonobu Katada, Tomonori Kanougi and Takashi Atoguchi, "Ammonia IRMS-TPD study on the distribution of acid sites in mordenite", *J. Phys. Chem., B*, 109, 18749 (2005).
5. Miki Niwa, Katsuki Suzuki, Kazuyo Isamoto and Naonobu, Katada, "Identification and Measurements of Strong Brønsted Acid Site in Ultra-Stable Y (USY) Zeolite", *J. Phys. Chem., B*, 110, 264 (2006).

口頭発表(国際 16 件、国内 31 件)

1. (招待セミナー) Naonobu Katada, "Molecular Sieving Function of Metal Oxide Surface Modified by Chemical Vapor Deposition of Silica Using Organic Template Molecule", UNAM, Mexico (2002).
2. Naonobu Katada, Sachiko Akazawa, Shohei Yamakita and Miki Niwa, "Molecular Sieving Overlayer Prepared by Chemical Vapor Deposition of Silica Using Molecule as Template on Metal Oxide Surface", 14th Intl. Zeol. Conf. (2004).
3. Naonobu Katada, Sachiko Akazawa, Shohei Yamakita and Miki Niwa, "Chemical Vapor Deposition of Silica Overlayer with Molecular Sieving Function using Organic Template", 13th Intl. Congr. Catal., P1-042 (2004).
4. Naonobu Katada, Shohei Yamakita and Miki Niwa, "Shape Selective Adsorption Property of Molecular Sieving Silica Overlayer Prepared by Chemical Vapor Deposition Using Organic Template on Tin Oxide", 10th Japan-Korea Symp. on Catal., OL-12 (2005).
5. Masahiro Sekiyama, Naonobu Katada and Miki Niwa, "Shape Selective Detection of Alkane by Tin Oxide Chemical Sensor Coated with Molecular Sieving Silica Overlayer", Pacificchem 2005 (2005).

その他(国際 2 件、国内 1 件)

1. Naonobu Katada and Miki Niwa, "The Re-birth of Molecular Imprinting on Silica", in Molecular Imprinting of Polymers, Landes Bioscience / Eureka. Com., Georgetown, Chapter 4 (2005).
2. Naonobu Katada and Miki Niwa, "Chemical Vapor Deposition of Silica Overlayer using an Organic Molecule as Template on Metal Oxide Surface: Application to Molecular Sieving Sensor and Adsorbent", in Molecular Imprinting of Polymers, edited by Sergey Piletsky, Anthony Turner and Ian Nicholls, Landes Bioscience / Eureka. Com., Georgetown, Chapter 5 (2005).
3. 片田直伸, 宍戸哲也,, "昇温スペクトル", in 固体表面キャラクタリゼーションの実際, 田中庸裕, 山下弘巳編, 講談社, 東京, 138 (2005).

招待講演(国際 1 件、国内 2 件)

1. Naonobu Katada, "Molecular Sieving Function of Metal Oxide Surface Modified by Chemical Vapor Deposition of Silica Using Organic Template Molecule", Intl. Symp. on Biotechnology, Metal Complexes and Catalysis (BMC) (2002).
2. 片田直伸, "アンモニア昇温脱離法による固体酸性質の測定", 92 触討 B (2003).
3. 片田直伸, "アンモニア昇温脱離法によるゼオライト触媒の酸性質の解析", 47 石油学会年会 (2004).

特許

1. 卡 国柱, 安田良輔, 井上昌子, 片田直伸, 丹羽 幹, "メチルナフタレン製造触媒及び製造法", 特開 2005-254088 および PCT/JP2005/3343.

受賞

1. 平成 14 年度触媒学会奨励賞
2. 平成 15 年度石油学会奨励賞
3. 前述の論文 3 が Bull. Chem. Soc. Jpn., Selected Paper に選ばれた