

表面に形状選択的活性点を持つ固体触媒

「変換と制御」領域 片田 直伸

要 旨

アルデヒド分子を鋳型とするCVD（化学蒸着）法によって酸化スズ表面をシリカ層で覆い、鋳型を除去して分子ふるい特性を持つ細孔を構築し、酸化スズ表面に選択的に化学吸着する物質の吸着量によってその形状を評価した。ベンズアルデヒドを鋳型としてシリカ1層を構築すると2-クロロベンズアルデヒドが全く吸着せず、シリカ層を2層にすると3-クロロベンズアルデヒドが全く吸着しなくなるなど、原子1個の有無とその位置を識別する形状選択性が発現し、その選択率は100%に近かった。分子ふるいシリカ被覆酸化スズを半導体化学センサとして用いたところ、形状選択的な酸化触媒活性に基づいて、アルカン異性体の側鎖の有無を識別するなどの形状選択的センサ機能が発現した。

1 研究のねらい

固体表面の微細加工はしだいに小さなスケールに向かっている。原子のスケールで意図的な構造を構築することはそのゴールと言える。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。

これに関連して、カーボンナノチューブ・ゼオライト・メソポーラスシリカをはじめとするミクロ・メゾ細孔性物質の合成が非常に盛んであり、ゼオライトが形状選択的触媒として工業化されていることは特筆に値する。しかしながらこれらの細孔の大きさや形状は合成条件で決まり、意図的に制御しているとは言い難い。構造を積極的に制御する方法としては、分子を鋳型としてその周囲に壁を作ることが考えられる。この発想で、有機高分子表面に分子を鋳型として有機骨格を有する構造を構築する分子刷り込み(MIP)法が開発され、無機表面に有機骨格の細孔や活性点を構築する試みもなされている。しかし無機金属酸化物表面に分子を鋳型として無機骨格の微細構造を構築する方法は、1930年代から試みがなされているにもかかわらず数えるほどしか報告例がなく、成功例はない。

筆者らは酸化スズなど弱塩基性金属酸化物表面でアルデヒド類が脱水素反応を経て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の化学蒸着(CVD)に

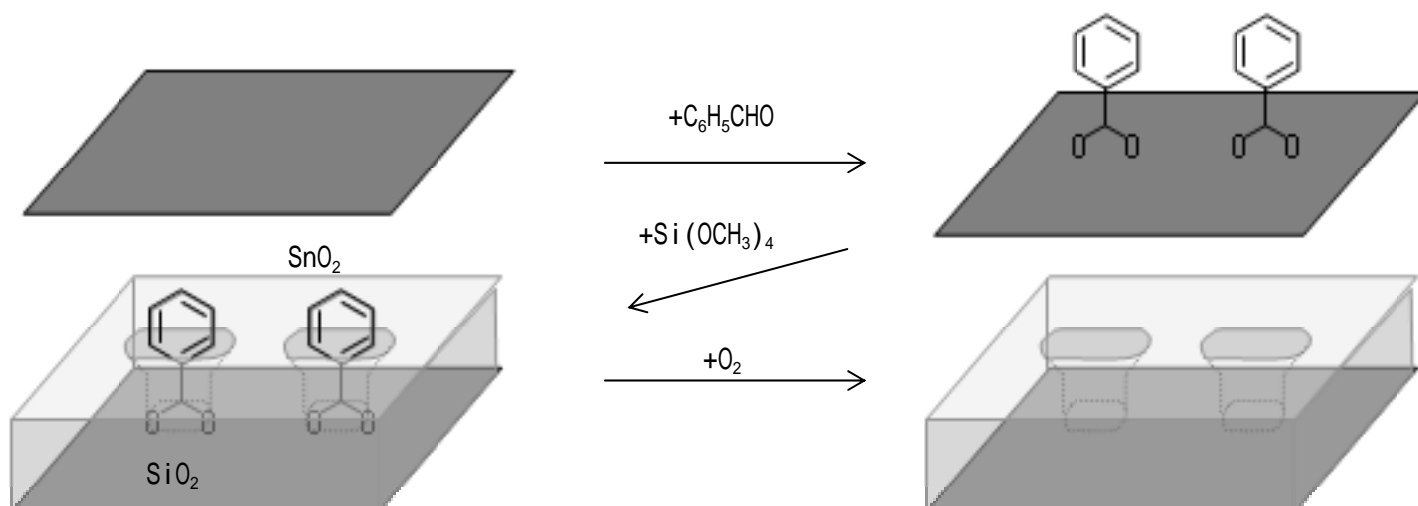


図1：ベンズアルデヒド(BA)を鋳型とする細孔の構築

よってネットワーク形成の度合いを制御しつつシリカ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、酸化スズ表面にアルデヒド(例:ベンズアルデヒドBA)を吸着させ、生成したカルボン酸アニオンを鋳型としてテトラメトキシシランの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(有機物なので酸素焼成するか、アンモニアと反応させてニトリルとして脱離させる)、細孔を持つ分子ふるいシリカ層を作ることを提案してきた(図1)。本研究ではこれを発展させ(1)形状選択的な化学吸着能を調べ、選択性を高める方法を検討する、(2)究極の選択と言える原子1個の違いを識別できるかどうか検討する、(3)形状選択センサとして応用する、などを課題として研究した。本稿ではこれら3点について報告する。この他にも鋳型としてカルボン酸、担体としてアルミナを利用できる条件を見出し、一方で形状選択的な触媒活性点を作るための基礎として固体酸点の酸性質測定と設計についても検討した(紙面の都合上省略)。以上を通じて表面に形状選択的活性点を有する固体触媒の創製を試みた。

2 研究成果

2 - 1 酢酸添加による形状選択性の向上

He気流中のパルス法で酸化スズ粉末($20\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)担体とし、BAがまばらに表面を覆うように423 Kで吸着させた。BA量を考慮すると残り表面を覆うには最小でも6原子 nm^{-2} のSiが必要と考えられる。その後473 Kでテトラメトキシシランを導入すると $\text{Si}(\text{OCH}_3)_n$ ($1 < n < 3$)種が表面に孤立し、蒸着は 2 nm^{-2} で停止した。そこでメトキシ基の加水分解を意図して水蒸気を供給すると蒸着は回復し、やがてまた停止し、6原子 nm^{-2} までには水の繰り返し導入が必要であった。この試料(表1, Entry 4)上に573 K(酸化スズEntry 1にはアルデヒド類が高密度

で吸着する条件)で鑄型自身であるBAは1.7分子nm⁻²吸着し、鑄型より大きい1-ナフトアルデヒド(1-NA)の吸着(0.2分子nm⁻²)はより抑制された。しかしその選択性は高くはなく、この差が分子形状によるのか明確ではない。この条件ではシリカがSiOHで構成されるクラックを多数有し、このために鑄型より大きな分子も吸着できると推測される。

そこでシリカの重縮合を促進すると期待し、酸や塩基を添加した。弱酸(酢酸・トリフルオロ酢酸)を水とともに加えると蒸着は停まることなく続いた。塩基(アンモニア)を加えても水のみと同じ蒸着挙動を示した。強酸(硝酸)を加えると蒸着しなくなった。

これら試料の吸着容量を比較すると、酢酸・トリフルオロ酢酸(Entries 5, 6)を用いた場合BAがよく吸着し1-NAが全く吸着しなくなり、100 %に近い形状選択性が発現した。塩基(Entry 8)は効果を示さなかった。強酸(Entry 7)を用いるとアルデヒドが吸着しなくなり、表面をブロックしていると考えられる。また酢酸のみを加えても選択性は高くはなかった(Entry 9)。以上から、揮発性の酸を水とともに加えることが必要と考えられる。

酢酸と水を加え、鑄型を変えて吸着特性を調べたところ、鑄型なし(Entry 2)では選択性が見られず、ブタナール(bA)を鑄型とするとbAは吸着するがBA, 1-NAは吸着せず(Entry 3)、BAを鑄型とするとbA, BAは吸着し1-NAは吸着せず(Entry 5)、1-NAを鑄型とすると全てのアルデヒドが吸着した(Entry 11)。つまり、常に鑄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。これは形状選択性に由来すると考えられ、その選択率は非常に高いと言える。

IR (赤外分光)・NMR (核磁気共鳴)を利用した構造解析などによって、酢酸を添加すると

表1: Si量を約6原子nm⁻²とし(Entry 1のみ0原子nm⁻²)、各種鑄型と添加剤を用いて調製したシリカ被覆酸化スズのアルデヒド吸着容量。

Entry	鑄型	添加剤	吸着容量/分子 nm ⁻²		
			bA	BA	1-NA
1		未修飾酸化スズ	6.1	2.1	1.1
2	no	CH ₃ COOH/H ₂ O	0.3	0.40	0.06
3	bA	CH ₃ COOH/H ₂ O	4.6	0.16	0.03
4	BA	H ₂ O	*	1.73	0.23
5		CH ₃ COOH/H ₂ O	2.4	0.51	0.004
6		CF ₃ COOH/H ₂ O	2.7	0.92	0.02
7		HNO ₃ /H ₂ O**	*	<0.001	<0.001
8		NH ₃ /H ₂ O	3.3	0.45	0.09
9		CH ₃ COOH	*	0.63	0.19
10	1-NA	H ₂ O	*	0.95	0.33
11		CH ₃ COOH/H ₂ O	3.8	0.31	0.32

*: 未測定. **: 硝酸導入によって蒸着が停まったので2原子nm⁻².

SiOHが減少しSiOSiが増加したことが確かめられた。酸を触媒としてシリカの重縮合が進み、シリカ壁が稠密になったために選択性が発現したと考えられる。このことはこの種の表面設計における微細構造の制御の重要性を指摘している。前述のように似た試みは古くからあるが、微細構造を制御して明確な形状選択性を実現したのは初めてである。

2 - 2 原子1個の有無と位置の識別

前節に示したように、分子ふるいシリカ層はアルキル基(bA)とベンゼン環(BA)、あるいはナフタレン環(1-NA)を識別した。さらに精密な識別が可能かどうか調べるため、クロロベンズアルデヒド(CBA)異性体の吸着実験を行った。表2に示すように、BA, 1-NAおよびこれらCBA異性体は酸化スズ表面に吸着し(Entry 1)、酸化スズを完全に覆ったシリカ表面には吸着しない(Entry 3)。酸化スズを部分的にシリカで覆うと吸着量は低くなるが、鑄型を用いないと選択性は発現しなかった(Entry 2)。

鑄型をBAとし、1層分のシリカを蒸着させたEntries 5, 13では、BA, 4-CBA, 3-CBAは吸着し、2-CBA, 1-NAは吸着しなかった。これらアルデヒドがアルデヒド基を下にして吸着しており、かつ1層のシリカによってオルト位の塩素原子1個の有無が明瞭に識別されたと考えられる(図2)。このような選択性は1-NAを鑄型としたときには発現しなかった(Entry 11)。シリカ層を厚くすると(Entries 13 - 15) 3-CBAの吸着量が減少し、2層分に相当するEntry 15では全く吸着しなくなった。2層分のシリカによってメタ位の塩素原子が検出されたと見ることができる(図3)。

表2: CH₃COOH/H₂Oを添加剤とし、鑄型とSi量を変えて調製したシリカ被覆酸化スズのアルデヒド吸着容量。Entry番号は表1からの通番。

Entry	鑄型	Si 量/ 原子nm ⁻²	細孔数/ 個nm ⁻² **	吸着容量/分子nm ⁻²				
				BA	4-CBA	3-CBA	2-CBA	1-NA
1	no	0	-	2.1	0.64	1.3	0.28	1.1
2	no	5.7	-	0.40	0.32	0.32	0.21	0.06
12	no	34	-	0.01	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
5	BA	5.7	0.48	0.51	0.55	0.18	0.003	0.004
13	BA	10.5	0.30	0.26	0.064	0.18	*	*
14	BA	14.6	0.45	0.30	0.28	0.099	*	*
15	BA	17.4	0.1 - 0.3	0.31	0.11	<0.001	0.002	<0.001
11	1-NA	5.7	0.43	0.31	0.39	0.31	0.22	0.32

*: 未測定. **: CVD後の鑄型量から推測.

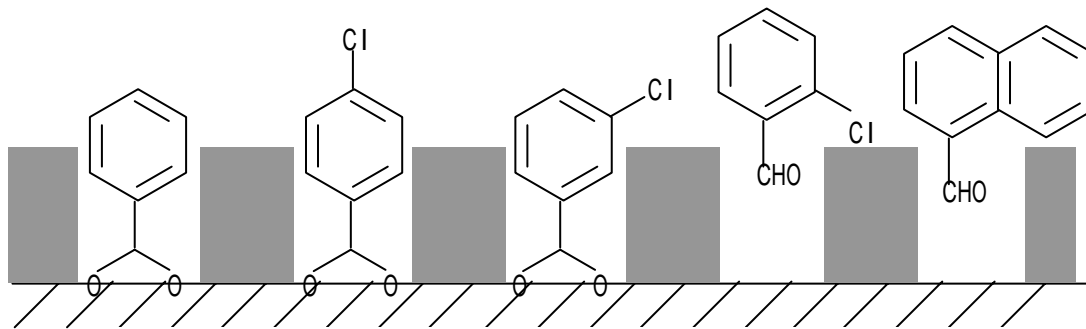


図 2 : BAを鑄型とするシリカ1層による選択的吸着の模式図.

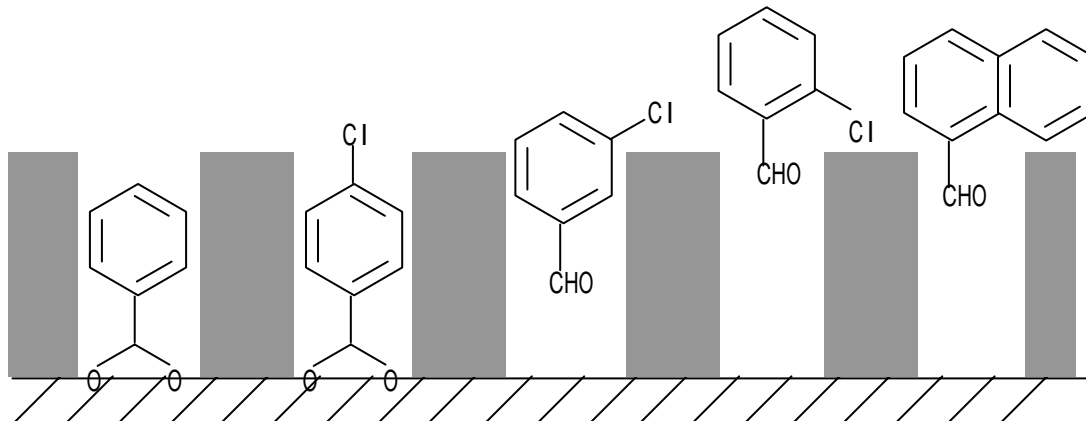


図 3 : BAを鑄型とするシリカ2層による選択的吸着の模式図.

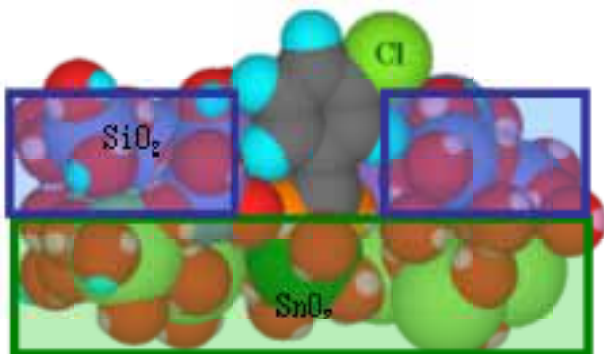


図 4 : BA鑄型によって作られた1層分のシリカの細孔に吸着した3-CBAのモデル.

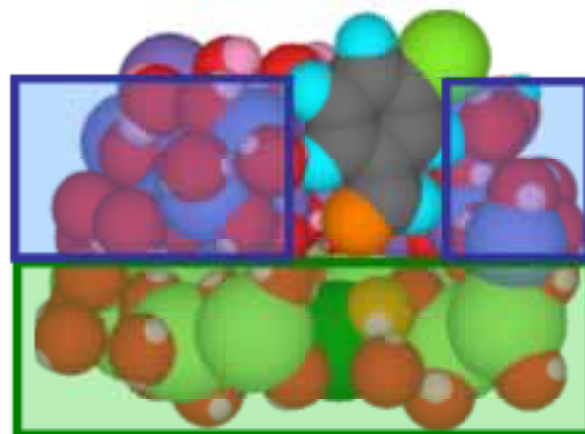


図 5 : BA鑄型によって作られた2層分のシリカ細孔内での3-CBAのモデル. アルデヒド基が底まで届かない.

図 2、3 は模式図だが、これらは図 4、5 のような分子モデルを基に作図しており、モデルとよく一致した。詳細は省略するが、メチルベンズアルデヒド異性体の吸着挙動もCBAと同様であった。以上のように、鑄型分子の形とシリカ層の厚さ(細孔の深さ)によって吸着機能を制御することができた。ここでも再び、選択性が細孔と分子の形状に由来することが明確であること、選択性が高いことを強調したい。

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。ところが本材料はこのように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。

2 - 3 分子ふるい化学センサ

酸化スズは可燃物用半導体ガスセンサとしてガス漏れ検知器などに広く応用されている。酸化スズは高温・低酸素分圧で酸素の一部を失い、これを補償するために Sn^{4+} の一部が Sn^{2+} となり、導電性が生まれる。したがって、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化スズ表面から酸素が奪われ、特に電気抵抗の高い粒界部分でしばらくのあいだ電気抵抗が減少して電流がよく流れる。しかし従来の可燃物センサは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。特定の気体への選択性を持たせることができれば、ガス漏れ検知器はスプリンクラーなどと連動させることができるし、クリーンルーム内の汚染物質の迅速な検知や各種分析装置に取り入れることができるであろう。そこで酸化スズの表面を分子ふるいシリカ層で覆い、形状選択的な触媒酸化反応を起こさせ、これを利用して選択的な検出を試みた。

図6は酸化スズを絶縁体板上に塗布して焼成したセンサの C_6 アルカンに対する応答(電気抵抗の変化の割合)を示している。この条件で未修飾酸化スズは全ての異性体に応答する。図7はBAを鋳型としてシリカで被覆した酸化スズによる応答を示す。直鎖状のヘキサンに対する感度は高く保たれているが、メチル基1つが側鎖となった2-メチルペンタンに対する応答がほとんど消失し、メチル基2つが側鎖となった2,2-ジメチルブタンには全く応答しなかったことがわかる。図8に模式的に示すように、側鎖を持つ分子が細孔に入れないため、直鎖分子に対して選択的に応答したと考えられる。XPS(X線光電子分光)によるとシリカ層の厚さは2層程度と見積もられることから、2-メチルペンタンはメチル基を下にして細孔に進入すると底まで到達できないがプロピル基側を下にすると到達でき、このために少し応答を示したと考えられる。2,2-ジメチルブタンは形状からみて細孔の底まで到達することは不可能で、このために全く応答しなかったと考えられる。また他の鋳型を用いた場合には異なる選択性を観察でき、アルデヒドその他の有機溶剤(トルエン、フタル酸ジエステル)に対する応答からも、分子の化学的性質によらず形状選択的検出が可能であることが確かめられた。これらは初の形状選択的化学センサであり、また反応物形状選択的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。

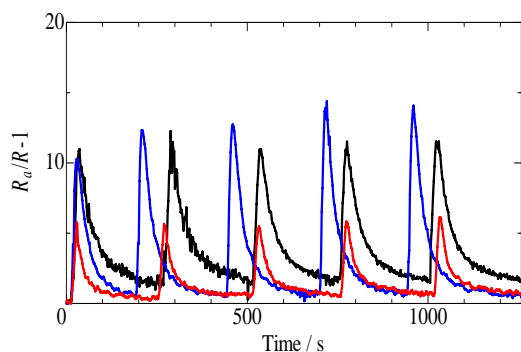


図 6：未修飾酸化スズのヘキサン(黒)，2-メチルペンタン(青)，2,2-ジメチルブタン(赤)に対する応答．これら物質を空気流中に繰り返しパルス法で導入して測定．

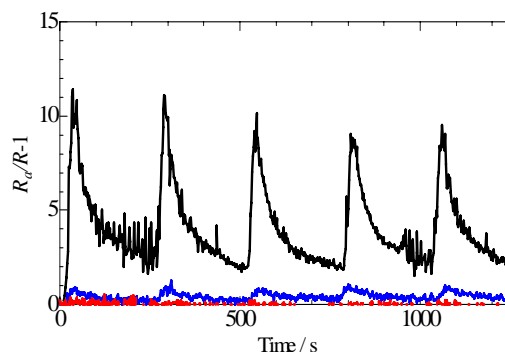


図 7：BA 鑄型シリカ被覆酸化スズのヘキサン(黒)，2-メチルペンタン(青)，2,2-ジメチルブタン(赤)に対する応答．

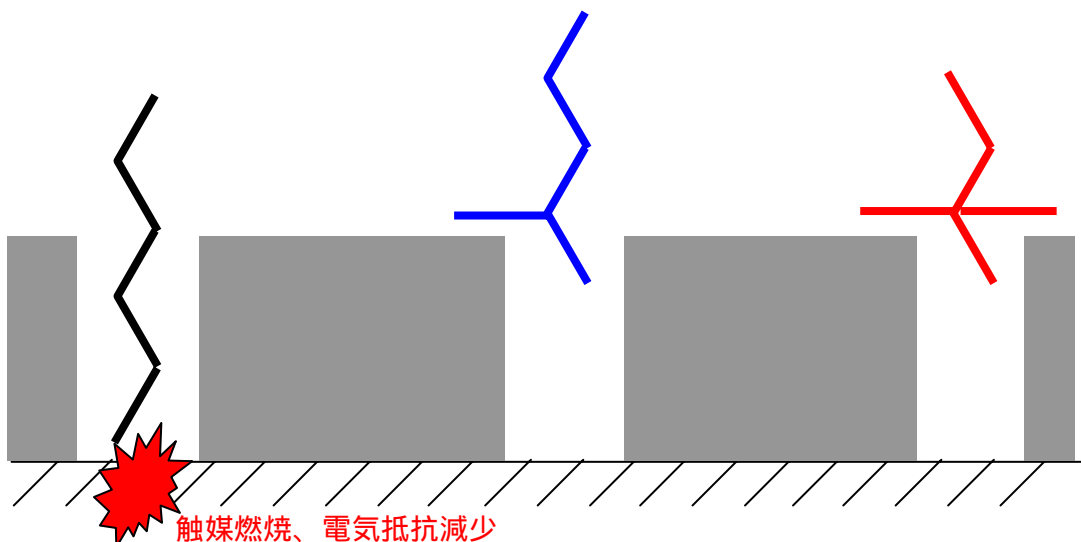


図 8：BA を鑄型とするシリカ層によるアルカンの形状選択的検出の模式図．

3 今後の展開

以上のように酸化スズ上に細孔を構築することに成功し、反応物形状選択性とセンサへの応用可能性を示した。今後はやや大きな分子、特に不斉なカルボン酸を鑄型とする方法の確立と評価が求められる。一方で、本稿では省略したが酸化スズ表面に硫酸種や WO_3 クラスターを担持することによる固体酸性の付与も可能となった。これらを組み合わせるとスリムな生成物だけを形状選択的に生成する固体酸触媒を創製できる。これを用いたアシル化などのC-C結合生成反応を試みたい。一方、形状選択センサは共存する気体が数種類に限

られる場合であればその中の微量成分を選択的に検出できるはずで、ターゲットを広く選べると考えられる。クリーンルーム中の汚染物質検出などへの実用性を評価したい。

謝 辞

本研究は鳥取大学工学部物質工学科・鳥取大学触媒キャラタリゼーションラボで行われた。スタッフである丹羽幹教授、奥村和助手、グループメンバーの卞国柱博士、本学学生の赤澤幸子、西明範子、山北尚平、矢野結子、井上昌子、橋本佳記、関山昌宏、林健太郎、中本尚志、伊嶋良記、小森繁の各氏に深く感謝する。また本領域では会議などの折に多くの重要な助言をいただいた。総括の合志陽一先生はじめアドバイザーや他の研究者の皆さん、領域事務所の方々に謝意を表す。

研究成果リスト

(発表論文)

主な原著論文

- 1) Yuko Habuta, Naoaki Narishige, Kazu Okumura, Naonobu Katada and Miki Niwa, "Catalytic Activity and Solid Acidity of Vanadium Oxide Thin Layer Loaded on TiO₂, ZrO₂, and SnO₂", *Catal. Today*, **78**, 131 (2003).
- 2) Tetsuro Shigeno, Koji Inoue, Tatsuo Kimura, Naonobu Katada, Miki Niwa and Kazuyuki Kuroda, "Synthesis of Al containing mesoporous silica (KSW-2) with semi-squared channels by incorporation of Al into the framework of kanemite", *J. Mater. Chem.*, **13**, 883 (2003).
- 3) Naonobu Katada, Tokuko Doi, Tatsuro Shinmura, Shuji Kuroda and Miki Niwa, "Catalytic Activity of Gallium-Loaded ZSM-5 Zeolite for Synthesis of Aniline from Phenol and Ammonia", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **145**, 197 (2003).
- 4) 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).
- 5) Ryosuke Nakao, Yoshihiro Kubota, Naonobu Katada, Norikazu Nishiyama, Kimio Kunimori and Keiichi Tomishige, "Highly active BEA catalyst for catalytic cracking of *n*-heptane", *Catal. Lett.*, **89**, 153 (2003).
- 6) Toshiyuki Itoh, Nozomi Ouchi, Yoshihito Nishimura, Han Shi Hui, Naonobu Katada, Miki Niwa and Makoto Onaka, "Novel Supporting Materials of Lipase PS Suitable for Use in an

- Ionic Liquid Solvent System”, *Green Chem.*, **5**, 494 (2003).
- 7) Naonobu Katada, Yasuyoshi Kageyama, Kazue Takahara, Takahide Kanai, Hosne Ara Begum and Miki Niwa, “Acidic Property of Modified Ultra Stable Y Zeolite: Increase in Catalytic Activity for Alkane Cracking by Treatment with Ethylenediaminetetracetic Acid Salt”, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **211**, 119 (2004).
 - 8) Naonobu Katada, Takahide Kanai and Miki Niwa, “Dealumination of Proton Form Mordeinite with High Aluminum Content in Atmosphere”, *Micro-. Mesoporous Mater.*, **75**, 61 (2004).
 - 9) Takuma Hashiba, Daisuke Hayashi, Naonobu Katada and Miki Niwa, “Decrease of Catalytic Activity and Solid Acidity by Ion Exchange of Na Cation on HZSM-5”, *Catal. Today*, **97**, 35 (2004).
 - 10) Naonobu Katada (第一著者)他39名, “Standardization of Catalyst Preparation Using Reference Catalyst. Ion Exchange of Mordeinite Type Zeolite 1: Remarkable Dealumination Accompanying Ion Exchange”, *Appl. Catal., A: Gen.*, **283**, 63 (2005).
 - 11) Naonobu Katada (第一著者)他40名, “Standardization of Catalyst Preparation Using Reference Catalyst. Ion Exchange of Mordeinite Type Zeolite 2: Origin of Dealumination and Recommended Standard Conditions”, *Appl. Catal., A: Gen.*, **283**, 75 (2005).
 - 12) 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).
 - 13) Katsuki Suzuki, Naonobu Katada and Miki Niwa, “Distribution of Acid Sites in Mordeinite”, *Chem. Lett.*, **34**, 398 (2005).
 - 14) Naonobu Katada, Shinichi Nakata, Sumio Kato, Koji Kanehashi, Koji Saito and Miki Niwa, “Detection of Active Sites for Paraffin Cracking on USY Zeolite by ²⁷Al MQMAS NMR Operated at High Magnetic Field 16 T”, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **236**, 239 (2005).
 - 15) 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).
 - 16) 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).

主な総説・解説

- 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*, Landes Bioscience / Eureka. Com., Georgetown, Chapter 5 (2005).
- 3) 丹羽 幹, 片田直伸, "シリカの化学蒸着による触媒の高機能化", *触媒*, **47**, 358 (2005).
- 4) 片田直伸, "半導体ガスセンサの高機能化とクリーンルームへの応用", *富士時報*, in press.

(特許出願)

- 1) "メチルナフタレン製造触媒及び製造法", 特願2004-066966およびPCT/JP2005/3343.

(主な学会発表・講演)

- 1) [招待講演] 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)*, Haikou, China (2002).
- 2) [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, Ensenada, Mexico (2002).
- 3) Naonobu Katada, Sachiko Akazawa and Miki Niwa, "Molecular-Sieving Silica Overlayer Designed Using Organic Template Molecule on Metal Oxide Surface: High Shape Selectivity Obtained by Addition of Acetic Acid during Chemical Vapor Deposition of Silicon Alkoxide", *EuropaCat-IV*, Innsbruck (2003).
- 4) [講演] 片田直伸, "分子を鋳型とするシリカの化学蒸着による表面反応場の構築", *第34回触媒サマーセミナー*, 神奈川県足柄下郡箱根町 (2003).
- 5) [受賞講演] 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*, 徳島 (2003).
- 6) 赤澤幸子, 片田直伸, 丹羽 幹, "分子を鋳型とするシリカの化学蒸着における酢酸の添加による形状選択性の向上", *92触討A*, 徳島 (2003).
- 7) [受賞講演] 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*, 東京 (2004).
- 8) 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", *14IZC*, Cape Town (2004).
- 9) Naonobu Katada, Sachiko Akazawa, Shohei Yamakita and Miki Niwa, "Chemical Vapor Deposition of Silica Overlayer with Molecular Sieving Function using Organic Template", *13ICC*, Paris (2004).
- 10) 山北尚平, 片田直伸, 丹羽 幹, "分子を鋳型としたシリカ/酸化スズ上でのアルデヒドの分子形

- 状による選択的吸着”, *94触討A*, 仙台 (2004).
- 11) 片田直伸, 山北尚平, 赤澤幸子, 丹羽 幹, “有機分子を鋳型とするシリカの化学蒸着:酢酸添加による高い形状選択性の発現”, *94触討B*, 仙台 (2004).
 - 12) 井上昌子, 矢野結子, 片田直伸, 丹羽 幹, “アルミナ上の分子ふるいシリカ層によるクロロベンズアルデヒド異性体の選択的吸着”, *85日化春季年会*, 横浜 (2005).
 - 13) 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”, *10 Japan Korea Symp. on Catalysis*, 松江 (2005).
 - 14) [講演] 片田直伸, “有機分子を鋳型とする化学蒸着法による分子ふるいシリカ層の調製”, *26触媒夏の研修会*, 山梨県南都留郡富士河口湖町 (2005).
 - 15) 関山昌宏, 片田直伸, 丹羽 幹, “分子ふるいシリカ被覆酸化スズセンサによる形状選択的検出”, *40化学センサ研究発表会*, 千葉 (2005).
 - 16) 関山昌宏, 片田直伸, 丹羽 幹, “分子ふるいシリカ被覆酸化スズセンサーの形状選択性”, *96触討A*, 熊本 (2005).
 - 17) Naonobu Katada, Shohei Yamakita and Miki Niwa, “Novel Molecular Sieving Property Developed by Chemical Vapor Deposition of Silica Using Organic Template on Metal Oxide Surface”, *Pacificchem 2005*, Honolulu (2005発表予定).
 - 18) 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*, Honolulu (2005発表予定).

(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) 前述の原著論文15) “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”が、*Bull. Chem. Soc. Jpn.*のSelected Paperに選ばれた。