

機関番号：13102
 研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20246117
 研究課題名（和文） マイクロリアクターに組み込んだ弾性表面波素子触媒による液相有機合成反応
 研究課題名（英文） Effects of surface acoustic waves on catalyzed-liquid phase reactions in a microreactor
 研究代表者
 井上 泰宣（INOUE YASUNOBU）
 長岡技術科学大学・工学部・特任教授
 研究者番号：30016133

研究成果の概要（和文）：
 高周波電力の印加により弾性表面波を発生できる強誘電体素子をマイクロリアクターに組み込み、スカンジウムトリフラート酸触媒によるベンズアルデヒドとアセトフェノンのアルドール縮合反応に対する弾性表面波の効果を調べ、弾性表面波が反応速度を数倍増加させ、反応の活性エネルギーを低下させる効果を持つことを見いだした。弾性表面波の表面に垂直な周期性格子変位が、液相触媒反応を活性化させる機構を示し、弾性表面波効果が液相触媒反応の制御に有用な方法となることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：
 For the design of a smart-structure reactor, a microreactor was functionalized with surface acoustic waves (SAWs) that can be generated on ferroelectric crystals by applying rf electric power. The acoustic waves significantly enhanced the catalytic activity of Sc(OTf)₃ for the aldol condensation reaction of benzaldehyde and acetophenone by lowering the activation energy of the reaction. Rayleigh and shear-horizontal leaky SAWs exhibited that the dynamic lattice displacement vertical to surface was responsible for the catalyst activation. The functionalization using the acoustic wave effects provided the microreactor with reaction-controllable functions of promoting liquid phase catalytic reactions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成20年度	16,900,000	5,070,000	21,970,000
21年度	13,900,000	4,170,000	18,070,000
22年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
23年度	0	0	0
24年度	0	0	0
総計	38,300,000	11,490,000	49,790,000

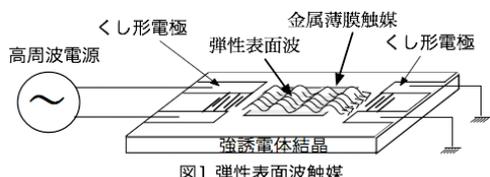
研究分野：触媒化学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒、弾性表面波、液相反応、マイクロリアクター、格子変位

- | | |
|---|---|
| <p>1. 研究開始当初の背景
 化学反応の制御は、工学的に最も重要な</p> | <p>技術課題であり、そのためには触媒の作用を精緻にコントロールする技術の確立が必</p> |
|---|---|

要である。本研究者らはピエゾ現象によって生じる弾性表面波 (Surface acoustic wave: SAW) が、その表面に接合した固体触媒の触媒作用に及ぼす効果について調べてきた。図 1 に弾性表面波触媒素子の構造を示す。強誘電体基板表面の両端にくし形電極を取付け、両電極の間に触媒を薄膜で取り



付けた構造において、片方のくし形電極に高周波電力を印加して弾性表面波を薄膜触媒を通して伝搬させると、伝搬路上の触媒に顕著な周期性の格子変位が生じる。これまでに、弾性表面波がエタノールや CO の酸化反応に対する Pd や Pt 触媒の活性を数倍も増加させること、さらに Cu 触媒上のエタノール分解反応において、アセトアルデヒド生成活性には、ほとんど影響を与えず、エチレン生成活性のみを促進し、エチレン生成の選択性を無印加時の 50% から 80% の高い値に増加させることを見出してきた。反射赤外法 (IRAS) や仕事関数を測定する電子放出顕微鏡 (PEEM) を用いた分光学的解析により、弾性表面波は、金属触媒の仕事関数を変化させ、特にステップや高指数面に特異的に作用すること、弾性表面波の頂上近傍が仕事関数変化に選択的に寄与することを見出し、この弾性表面効果は、格子変位によって触媒表面の電子状態や表面配列状態が変化することに基づくことを明らかにしてきた。弾性表面波を用いて固体触媒を活性化させる研究は、後に英国の Cambridge 大学の King 教授らの研究に発展、また 2007 年のノーベル化学賞受賞者であるドイツ Fritz-Haber 研究所の Ertl 教授らによっても用いられてきた。これらの結果は Review¹⁾ としてまとめられている。

上述のこれまでの研究は、すべて気体の反応に限られ、液体の反応についてはほとんど検討されていない。これは、弾性表面波は液体中では急速に伝搬減衰を起こすため有用にはならないと考えられたためである。しかし、弾性表面波は、反応液体の層を著

しく薄くしたマイクロリアクターで用いることは可能ではないかとの発想に基づく予備研究において、弾性表面波が、固体触媒上の液相反応 - 特に有機合成反応 - に対して新規な反応促進効果を持つことを見出した。この真に注目すべき効果を、さらに発展させるため本研究を遂行した。

2. 研究の目的

本研究では、触媒の表面格子を強制変位させることができる弾性表面波効果をマイクロリアクターと組み合わせる新規なシステムを応用し、液相系の有機合成反応に対する固体触媒の高効率な利用法を確立することを目的とした。このため、弾性表面波素子触媒に対し最適対応をもつマイクロリアクターを設計し、液相反応で重要なアルドール縮合反応を促進する酸触媒に対する弾性表面波効果について調べた。弾性表面波の種類 (Rayleigh 波、SH 波)、および印加電力を変えて得られる格子変位の大きさの効果、弾性表面波による液相の超高速攪拌状態、さらに固体表面上の吸着種の状態を X 線光電子分光法により同定し、弾性表面波の触媒活性化機構を解析した。これを基に液相触媒有機合成反応の活性化に対し弾性表面波効果を用いる方法の有用性について考察した。

3. 研究の方法

本研究で用いる数 μm 間隔を持つくし形電極接合弾性表面波素子はフォトリソグラフィ法により作製した。レーリー波 (Rayleigh SAW: 以下 R-SAW と略す) 発生用の 128° Y-X LiNbO₃ (以下 LN と略す)、およびすべり漏れ弾性表面波 (Shear Horizontal Leaky SAW: SH-LSAW) 発生用の 36° Y-X LiTaO₃ (以下 LT と略す) 強誘電体単結晶基板を用いて、周波数 20MHz の弾性表面波素子を作製した。

反応に用いるステンレス製マイクロリアクターの概観図を図 2 に示す。強誘電体触媒素子を組み込む下部、反応溶液の導入および排出流路となる上部の 2 つのパーツから構成される。両者の間にポリイミドと

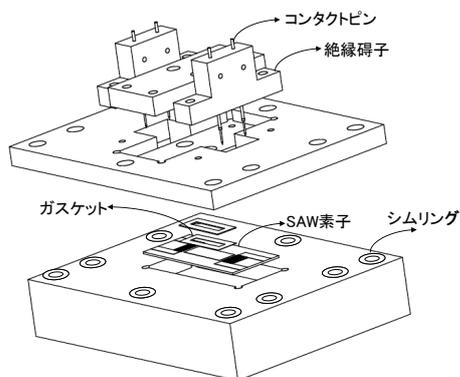


図2 弾性表面波素子組み込みマイクロリアクター

パイトンシートを組み合わせてガスケットとし、反応溶液の漏れを防止した。反応溶液層の厚さは反応器の間にシムリングを挟みこみ、 $250\ \mu\text{m}$ に調整した。

本研究では、スカンジウムトリフルオロメタンスルホン酸 ($\text{Sc}(\text{OTf})_3$) を触媒とし、ベンズアルデヒドとアセトフェノンからカルコン (1,3-diphenyl-2-propenone) を生成するアルドール縮合反応に及ぼす弾性表面波効果を調べた。シリンジポンプにより $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 酸触媒を含むベンズアルデヒドとアセトフェノンをそれぞれ別々に導入した後、マイクロチップで2液を混合し、マイクロリアクターに導入した。弾性表面波発生には、高周波電力をネットワークアナライザーから出力させ、ファンクションジェネレーターを用いて周期 1kHz、Duty 比 0.5 のパルス信号とし、RF アンプにより増幅後、ネットワークチューナーにてインピーダンス整合をとり、弾性表面波素子に印加した。反応物の分析には GC-MS (HP:G1800B) と FID ガスクロマトグラフ (Agilent:GC6850) を用いた。また、弾性表面波を発生させた場合の溶液の流体挙動をデジタルマイクロスコープ (KeyenceVHX-900) を用いて観察した。

4. 研究成果

ネットワークアナライザーを用いて室温、大気中で弾性表面波素子の伝送特性を測定した。LN は帯域幅 2MHz、中心周波数 19.5MHz の伝搬特性を示し、伝播損失は -3.31dB となった。LT の主通過帯域は 20.9、MHz に現れた。これらの値は、それぞれの

理論値である 19.4MHz および 20.8MHz と良い一致を示しており、目的の素子が作製できた。これらの弾性表面波素子のマイクロリアクターへの組み込みによって、LN では 1.3dB、LT では、1.1dB の伝搬減衰が生じたが、本実験での使用には問題ない程度であることが示された。

反応温度 353K で $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 酸触媒によるアルドール縮合反応に及ぼす R-SAW および SH-LSAW の効果を図 3 に示す。前者では、弾性表面波を伝搬させない条件 (off) で

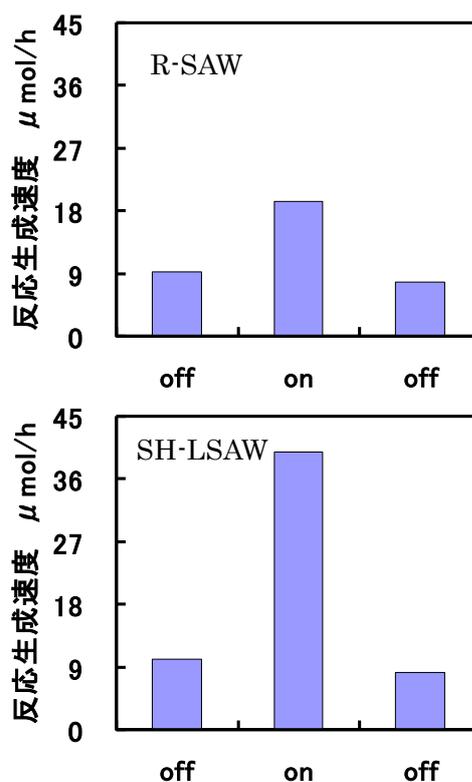


図3 弾性表面波伝搬による $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 触媒の活性変化

は、カルコン生成の反応速度は、 $9.2\ \mu\text{molh}^{-1}$ であるのに対し、R-SAW を伝搬させた条件 (on) では、同速度は $19.3\ \mu\text{molh}^{-1}$ に増加し、活性化比は 2.1 となった。また弾性表面波を停止 (off) させた場合に、反応速度は $7.9\ \mu\text{molh}^{-1}$ に低下した。このことから、弾性表面波が液相触媒反応を活性化する効果を持つこと、およびこの効果は可逆的であることが示された。SH-LSAW においても、同様の活性化効果が見られたが、

活性化比は 3.9 で、R-SAW に比べ 1.5 倍高い効果を示した。

図 4 に反応温度 323K~373K において反応を行ったときの R-SAW 発生 (R-SAW-On) と R-SAW 停止 (R-SAW-Off) におけるカルコン生成のアレニウスプロットを示す。アレニウスプロットの傾きより、カルコン生成の活性化エネルギーは R-SAW-Off では 39.0 kJmol^{-1} であったが R-SAW-On では 18.8 kJmol^{-1} に減少し、活性化エネルギーが

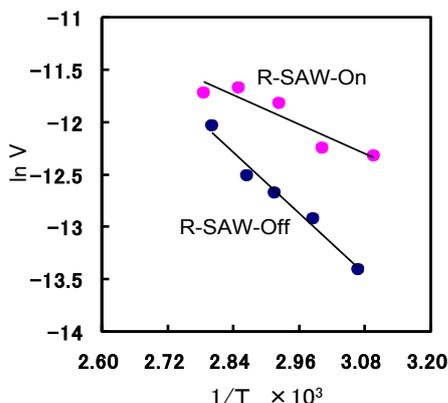


図 4 Rayleigh-SAW 伝搬の有無におけるアレニウスプロット R-SAW-On:伝搬有り、R-SAW-Off: 伝搬無し

52% 低下することが示された。また、SH-LSAW-Off では 38.7 kJ/mol であるのに対し SH-LSAW-On では、活性化エネルギーが 14.6 kJ/mol に減少し、活性化エネルギー低下は 62% となった。以上の結果より、R-SAW および SH-LSAW は、液相アルドール縮合反応 (カルコン生成反応) に対する反応障壁 (活性化エネルギー) を顕著に低下させ、触媒作用を高める効果を持つことが見いだされた。

図 5 に示すように、SH-LSAW についてカルコン生成反応に及ぼす印加電力依存性において、印加電力が 5W まで活性化比は緩やかに上昇、6W 以上で顕著な増加をみせ 7W において活性化比 $R=4.3$ となった。

弾性表面波が反応セル内の溶液の攪拌挙動に与える効果を調べるために、セル内の溶液の液体挙動をデジタルマイクロスコープを用いて観察した。3W 印加 R-SAW 発生において、セル内の溶液が送信端から受信端側へ流動し、印加電力が 5W を越える

と溶液表面に R-SAW 固有の Rayleigh 格子変位パターンに対応する縞模様の波が送信端側に発生した。これに対して、SH-LSAW ではランダムに分布した波模様が均一に生じた。

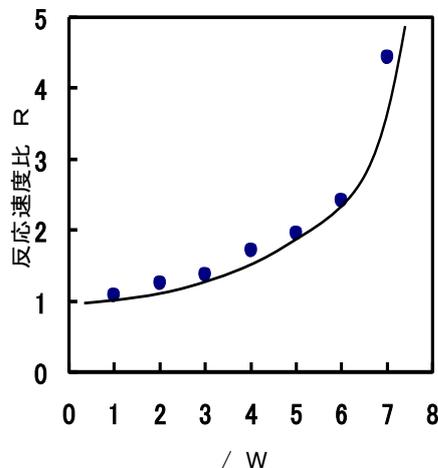


図 5 SH-LSAW の活性化比に及ぼす印加電力の効果

これまでの固体触媒による気相反応の活性化に対する SAW 効果は SH-LSAW よりも R-SAW の効果が大きいことが見出されている。これは触媒活性化には表面に対し垂直方向の格子変位が有効であり、R-SAW は SH-LSAW よりも垂直方向の格子変位量が多いことに起因するとして説明される。しかし液相触媒反応であるアルドール縮合反応に及ぼす SAW の効果では、R-SAW に比べ SH-LSAW の効果が大きく、気体-固体触媒と液相触媒反応に対する SAW の効果は相反する結果となった。

レーザードップラー法を用いてセル内の格子変位量を測定した場合に、R-SAW では、送信端側と受信端で格子変位量を比べると送信端側から距離が離れるほど平均格子変位量が小さくなった。これに対して、SH-LSAW の場合には送信端からの距離に関わらず一定の平均格子変位量が得られた。このことは、R-SAW では垂直方向への格子変位が溶液の流動にエネルギーが使われ、伝搬減衰が大きくなることを示している。以上の結果から、液相触媒反応において R-SAW では、水中での格子変位が送信端から受信端側に行くにつれて減衰するため

に全体として得られる活性化効果が小さくなるが、SH-LSAW では、流路全体に一定の大きさを持つ垂直方向への格子変位が存在するため、活性化効果が高くなるとして理解される。

弾性表面波と同じく表面に垂直な格子変位を起こす共鳴振動を $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 触媒溶液中に発生させたのち、その表面を X 線光電子分光法により解析した。 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ の $\text{Sc}2p_{3/2}$ 準位のピーク位置は、R0 発生なし (R0-Off) の場合では 404.1eV であるが、R0 を発生 (R0-On) 後の表面では 402.7eV となり、1.4eV 低い結合エネルギー側へシフトした。01s 準位では R0-Off では 530.7 と 532.5eV に 2 つのピークを与えるが、R0-On 後では、536eV 領域に新たにピークが加わった。S1s 準位では R0-Off は 169.8eV にピークを与えたが、R0-On 後では二つに分裂しそれぞれ 169.3eV と 172.9eV にピークが生じた。さらに、F1s 準位において R0-Off では 688.6eV に単一ピークが R0-On 後では 2 つに分裂しそれぞれ 688.3 および 691.0eV にピーク生じた。これらのスペクトル変化は、R0-On により OTf 配位子の O 原子を通して $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ は表面に結合することを示している。

弾性表面波の特徴は、周期性 (動的) 格子変位の発生であり、液層に与える効果として、(1)音響流の発生、(2)超音波による音響キャビテーションの発生 が考えられる。(1)は周期性格子変位による音波の非線形効果によって誘起される流動効果であり、(2)は超音波による圧力変動によって生じたキャビテーション(気泡)が溶液内に乱れを作り出すもので流体高速攪拌効果や電熱促進効果である。これらの効果も反応促進に寄与する可能性も考えられるが、弾性表面波による触媒反応の活性化エネルギーの低下を説明することは難しい。実際に 120W, 44kHz の超音波照射により、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ によるアルドール縮合反応の反応促進は見られなかった。以上により、音響流やキャビテーションが液相触媒反応の促進に与える効果は小さいと考えられる。

X 線光電子スペクトルに見られるよう

に、弾性表面波や共鳴振動の周期性格子変位は $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ が表面に強く配位できる活性化吸着を引き起こすこと、また活性増加は格子変位中においてのみ見られることから、周期性格子変位場が表面配位 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 中の Sc 金属イオンの電子状態に変化を与え、酸触媒機能の活性化が起こるものと推測される。すなわち、表面に吸着した $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ は、周期性格子変位によって活性化状態をとり、反応の障害である反応活性化エネルギーを低下させ顕著な触媒反応促進をもたらすものと考えられる。

本研究の結果から、弾性表面波効果を組み込んだマイクロリアクター反応システムは、液相触媒反応の活性化にきわめて有用と結論された。

文献

1) Y. Inoue, *Surf. Sci. Rep.* 2007, **62**, 305-336.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Hiroshi Nishiyama, Hitoshi Miura, Kanji Yasui, and Yasunobu Inoue, "Fabrication of high-electron-mobility ZnO epilayers by chemical vapor deposition using catalytically produced excited water" *J. Crystal Growth* 2010 **312**, 483-486. (査読有り)
- ② Hiroshi Nishiyama, Ryusuke Asari, and Yasunobu Inoue, "A microreactor functionalized with acoustic wave effects and a liquid phase catalytic reaction", *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2010, **12**, 5970-5973. (査読有り)
- ③ Yasunobu Inoue, "Photocatalytic water splitting by RuO_2 -loaded metal oxides and nitrides with d^0 and d^{10} -related electronic configurations" *Energy Environ. Sci.*, 2009, **2** 364-386. (査読有り)
- ④ Hiroshi Nishiyama, Junichi Takeuchi, Hiroshi Hayase, Nobuo Saito, and Yasunobu Inoue, "Remarkable support effects of gallium compounds on the activity and selectivity of Ru metal catalyst for liquid-phase citral hydrogenation",

Chem. Lett., 2008, **37**, 1256-1257. (査読有り)

[学会発表] (計 10 件)

- ①田村一成、西山洋、松原洋、井上泰宣「 H_2-O_2 触媒反応生成 H_2O を利用した新規化学気相堆積(CEW-CVD)法による高品質 ZnO 薄膜の作製」日本化学会第91回春季年会、神奈川大学横浜キャンパス、平成23年3月27日
- ②数井雅之、西山洋、松原浩、井上泰宣「共鳴振動効果によるマイクロリアクター内の液相反応に対する固定化触媒の活性化」、第107回触媒討論会、首都大学東京南大沢キャンパス、平成23年3月29日
- ③西山洋、田村一成、三浦仁嗣、井上泰宣「 H_2-O_2 触媒反応を利用した新規CVD法 1. 高品位酸化亜鉛薄膜の作製」真空・表面科学合同講演会 第30回表面科学学術講演会 第51回真空に関する連合講演、大阪大学コンベンションセンター、平成22年11月5日
- ④西山洋、田村一成、三浦仁嗣、井上泰宣「CEW-CVD法による Al^{3+} および Ga^{3+} ドーブ透明 ZnO 薄膜の作製」71回応用物理学会学術講演会、長崎大学、平成22年9月15日
- ⑤西山洋、高田輝生、三田悠史、佐藤一則、井上泰宣「水分解反応に対する d^{10} 電子状態の $MgGa_{2-x}In_xO_4$ の光触媒活性」第106回触媒討論会、ベルクラシック甲府、山梨、平成22年9月15日
- ⑥Masayuki Kazui, Hiroshi Nishiyama, and Yasunobu Inoue, “A Micro-reactor Using Acoustic Wave Effects and Activation of $Sc(OTf)_3$ -catalyzed Aldol Condensation Reaction” Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis (TOCAT6 / APCAT5), Sapporo Convention Center, 2010 July, 20.
- ⑦数井雅之、西山洋、斉藤信雄、松原浩、井上泰宣「動的格子変位効果によるマイクロリアクター内での液相触媒反応の活性化効果」第104回触媒討論会 宮崎大学工学部、平成21年9月3日
- ⑧浅利龍介、西山洋、斉藤信雄、松原浩、井上泰宣「マイクロリアクターに組み込んだ弾性表面波触媒による液相触媒反応の活性化」第102回触媒討論会、名古屋大学・東山キャンパス、平成20年9月26日

国際会議(招待講演) (計 2 件)

- ① Yasunobu Inoue, “Smart Structure Catalysts Using Ferroelectric Materials”, Molecular Materials Meeting(3M), International Conference on “Big Ideas in Molecular Materials”, Biopolis, Singapore, 11, January 2011.
- ② Yasunobu Inoue, “Acoustic Wave Effects on Catalysis”, 7th International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-VII), Echigo-Yuzawa, Japan, January 12, 2010.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: マイクロリアクター

発明者: 井上泰宣、西山洋、浅利龍介

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願2008-241872、

出願年月日: 平成20年9月20日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者:

井上 泰宣 (INOUE YASUNOBU)

長岡技術科学大学・工学部・特任教授

研究者番号: 30016133

(2) 研究分担者:

西山 洋 (NISHIYAMA HIROSHI)

長岡技術科学大学・工学部・助教

研究者番号: 50303186