

平成 30 年 4 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13406

研究課題名(和文) 細孔構造ゼオライトへのインジウム注入技術開発と超高効率新規反応触媒実現への応用

研究課題名(英文) Indium implantations onto porous zeolites for the development of novel catalysts

研究代表者

吉村 智 (Yoshimura, Satoru)

大阪大学・工学研究科 准教授

研究者番号：40294029

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,800,000円

研究成果の概要(和文)：近年、インジウムとケイ素を組み合わせた触媒が注目されている。ゼオライトはケイ素を含有する細孔構造粉末である。そのため、ゼオライトにインジウムを担持できれば、高効率などの特長を持った触媒が実現する可能性がある。本研究では、イオンビーム法、およびアークプラズマ法により、ゼオライトにインジウムを担持した触媒の合成に取り組んだ。製作したサンプルを分析した結果、アークプラズマ法を用いて製作したサンプルがFriedel-Crafts反応に対して触媒活性を持つことが明らかになった。また、最適な触媒効果を得るには、粒径の小さなインジウムを適度に分散してサンプル上に担持する必要があることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In previous papers, it has been reported that chemical substances that contain both indium (In) and silicon (Si) in close proximity catalyze certain organic chemical reactions. In this study, the implantation of In onto zeolite was carried out by an ion beam injection process or by an arc plasma process for the possible development of novel catalysts. In the ion beam experiment, In ions were generated by sputtering of In₂O₃ target with Ar ions in an ion source. In ions were extracted under high voltages to form mono-energetic In ions with the peak energy of 500 eV. Then, the zeolite substrates were irradiated with the In ion beam. XRD and XPS of samples reveals that In was successfully implanted. However, we failed to detect the catalytic effects. On the other hand, In nanoparticles were deposited on zeolite using a pulse arc plasma system. We have found that the resulting materials were capable of catalyzing an organic chemical reaction, i.e., Friedel-Craft alkylation.

研究分野：プラズマ科学

キーワード：インジウム ゼオライト 触媒 イオンビーム プラズマ

1. 研究開始当初の背景

近年、インジウムは多くの産業分野で利用されている。化学分野では、インジウムとケイ素を組み合わせた新しい触媒(複合系金属種の協同的作用に基づく触媒)が最近発見された[1-3]。従来の研究では、こうした触媒は化学的な手法により合成されてきた。一方我々は、物理的な手法によりこの種の触媒を合成する研究を行ってきた。本研究課題を開始する以前には、酸化ケイ素基板にインジウムイオンビームを照射し、インジウムを基板に注入することにより、触媒能を発現させることに成功している[4-6]。金属インジウムおよび酸化ケイ素単体は、ともに触媒能がないので、この結果は、インジウムとケイ素の相互作用により発現したものと考えている。

2. 研究の目的

この発見の次の発展として、3次元的な細孔構造を持つ粉体試料(メソポーラスシリカやゼオライトなど)にインジウムを担持し、ここでインジウム/ケイ素の相互作用を実現すれば全く新しい反応系を実現できると考えた。そこで本研究では、イオンビーム技術またはプラズマ技術を用いることにより、ケイ素を含有する粉体試料に対してインジウムを注入して触媒の合成を試みる研究に取り組むことにした。

本研究では、実験のターゲットとしてゼオライトを用いた。ゼオライトはケイ素を含有する粉末で、分子レベルで蜂の巣状に3次元に連結する細孔構造を持っており、その内部比表面積は大きい。そのため、ゼオライトにインジウムを担持し、上記のようなインジウムとケイ素の相互作用を発現させることができれば、高効率などの特長を持った新しいタイプの触媒が実現する可能性がある。さらに、反応終了後の触媒回収が容易、再利用可能、などといった利点も期待できる。ゼオライトにインジウムを担持するという研究自体は他の研究グループでも行われており、複数の論文がすでに出版されている。しかしながら、過去の研究はいずれも化学的手法による合成であり、我々のように、イオンビーム技術やプラズマ技術のような物理的手法をこの種の触媒合成に使った例はまだない。

本研究では、研究代表者の持つイオンビーム技術およびプラズマ技術を活用し、また研究協力者(表面科学研究者、有機化学研究者)と連携し、インジウム担持ゼオライト触媒を開発すること、および得られた触媒の特性評価を行うことを研究目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、低エネルギー質量分離イオンビーム照射装置を用いる。我々は、本装置のフリーマン型イオン源に改造を加え、内部にスパッタターゲットを取り付けられるようにした。スパッタリングの促進のため、ターゲットには-500Vのバイアス電圧を印加した。

インジウムイオンビームは、以下に示す手順で生成する。まず、イオン源のアークチャンバ内にアルゴンガス(約1sccm)を導入し、ここでアルゴンプラズマを発生させる。アルゴンプラズマでターゲットの酸化インジウムをスパッタリングし、アークチャンバ内にインジウムイオンを生成する。チャンバ内のイオンは、高電圧(-15kV)により引き出される。高精度の質量分離器を介してアルゴンや酸素など不純物イオンが完全に除去され、インジウムイオンのみが選択される。こうして得られたインジウムイオンビームは、集束された後に所望のエネルギー(10~500eVの範囲で可変)に減速され、成膜チャンバ内に配置された基板に照射される。成膜チャンバ内の概略図をFig. 1に示す。成膜チャンバには、基板の帯電中和用電子銃と質量-エネルギー分析器が設置されている。

本研究では、以下の手順で実験を行う。まず、質量分離後のイオンビームの分析を行い、実際にインジウムイオンビームが得られていることを確認する。また、そのエネルギースペクトルを測定する。こうして得られたインジウムイオンビームをゼオライト基板に注入する実験を行う。なお、市販されているゼオライトは粉末状でありイオンビーム実験のターゲットとしては不向きであるので、プレスによりイオンビーム実験のターゲットとして利用可能な基板状に加工した。インジウムイオンの照射総量(ドーズ量)は、イオンビームの電流量と照射時間から求めることができる。今回は、入射イオンのエネルギーは約500 eVとし、ドーズ量の異なる3個のサンプルを作製した。また、これらのサンプルの表面分析を行った。最後に、サンプルの触媒特性の評価を行った。

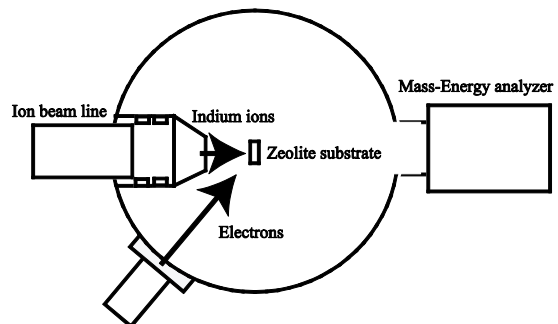


Fig. 1 イオンビーム装置の成膜チャンバ

4. 研究成果

まず、イオンビーム入射用のゼオライトターゲットの形成方法に関して検討を行った。今回の実験で使用するゼオライトとしては、SIGMA-ALDRICH社製のMolecular sieves 5を選択した。これは粉末状であるため、我々の装置でのイオンビーム実験のターゲットとして用いるのは、そのままの状態では困難であり、固形ターゲットに成形する必要がある。そこで、プレスでペレット状に加工した。

これを基板ホルダーに貼付して成膜チャンバ内にセットし、チャンバの真空引き試験を行った。通常のチャンバ内の真空度は 5×10^{-7} Pa 程度であるが、このターゲットをチャンバ内に入れると真空度は 5×10^{-6} Pa 程度になった。このように真空度は悪化したが、イオンビーム入射実験は可能なレベルに収まった。

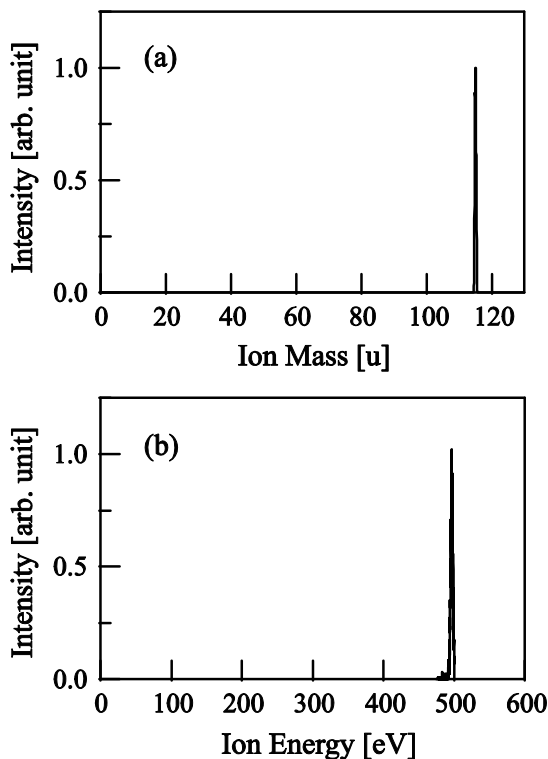


Fig. 2 (a)質量分布, (b)エネルギー分布

次に、イオンビームを分析した。結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a)は、イオンビームの質量スペクトルである。ピークが質量数 115 の箇所にあることから、このイオンがインジウムであることが確かめられた。また、インジウム以外の不純物イオンは含まれていないことが分かった。Fig. 2(b)にはエネルギーースペクトルを示している。

照射時間を変えることにより、ドース量の異なるサンプル(a)-(d)を作成した。ドース量は、(a)ゼロ(インジウム入射なし)、(b) 6.6×10^{16} 、(c) 1.2×10^{17} 、(d) 2.5×10^{17} ions とした。

これらのサンプルを X 線回折装置により分析した。サンプル(a)-(d)の回折パターンを Fig. 3(a)-(d)にそれぞれ示す。Fig. 3(a)の各ピークは、Molecular sieves 5 に起因するものである。Fig. 3(b)と(c)には、インジウムイオンドース量の比較的少ない 2 つのサンプル(b)と(c)のスペクトルを示している。Fig. 3(b)と(c)のスペクトルは Fig. 3(a)と類似している。このように、サンプル(b)と(c)ではゼオライト由来のピークのみが観測され、インジウム由来のピークは見つからなかった。一方、インジウムドース量の一番多いサンプル(d)には、Fig. 3(d)に矢印

で示したように、インジウム由来の回折ピーク (In(111)) が見つかった。

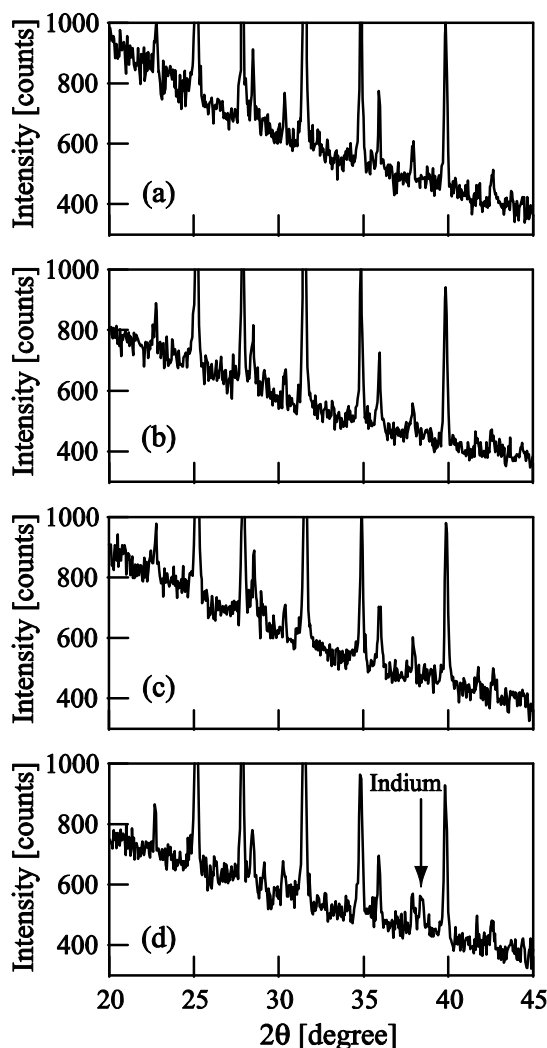


Fig. 3 サンプルの X 線回折パターン

最後に、サンプル(b)-(d)の触媒効果を調べた。今回は、benzhydrol と acetylaceton 間の炭素-炭素結合形成反応について検証したが、サンプル(b)-(d)のいずれの場合にも触媒能は観測されなかった。反応が進行しなかった原因は明らかにはなっていないが、インジウムの担持量がまだ不十分であった可能性がある。そこで、ドース量をさらに増やすことを検討したが、今回用いたイオンビーム装置のビーム電流はそれほど大きくないため、ドース量を十分なレベルまで増やすには、実験時間を過度に長くする(例えば 1 か月)必要があるとわかった。

そこで、アークプラズマ法ナノ粒子形成装置 (ADVANCE RIKO, APD-P) を用いた実験も平行して実施することにした。この装置は、コンデンサに蓄えた電荷をパルス的に瞬時に放電させることによりアークを発生させ、ターゲット材料(今回はインジウム)のナノ粒子形成ビームを生成するものである。生成されるナノ粒子のサイズは、用いるコンデンサの容量に依存し、1~10nm 程度になる。ブ

ラズマを用いる方法は十分なドーズ量を得ることが容易であるだけでなく、イオンビームを用いる方法に比べて低コストでより多くのサンプルを製作することが可能と考えられる。

本装置により生成したインジウムナノ粒子は、装置下部に配置したターゲットに向けて照射される。今回は、ターゲットとして、粉末状のゼオライト(20mL)を、そのままの状態に円筒形の容器に収めて配置した。容器内のゼオライトを攪拌(50rpm)することにより、個々のゼオライト粉末にほぼ均一にインジウムを照射できる。照射されるインジウムのエネルギーは35eVである。

サンプルに担持されるインジウムの重量は、放電回数によって制御できる。最初の実験では、サンプル中のインジウム重量が全重量の0.4%となるように放電回数を設定した。また、コンデンサ容量が360 μ Fと1080 μ Fの2つの場合について実験を行った。以下では、サンプル(a):未処理のゼオライト、サンプル(b):360 μ Fで製作したインジウム担持ゼオライト、サンプル(c):1080 μ Fで製作したインジウム担持ゼオライト、とする。

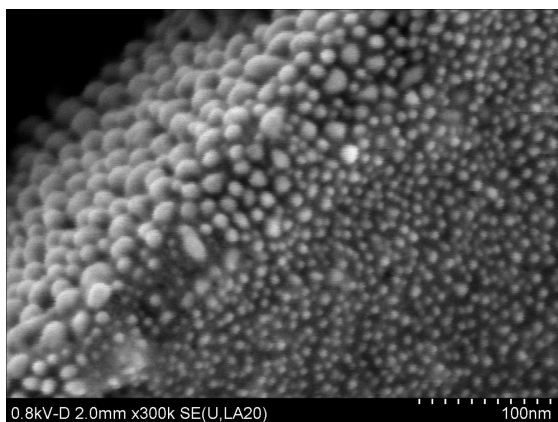


Fig. 4 サンプルのSEM写真

ゼオライト表面でのインジウムの担持状態を見るために、サンプル(a)-(c)を透過電子顕微鏡(TEM)で観察した。しかしながら、TEMでは高エネルギーの電子線を用いるため、電子線がサンプルに与えるダメージが大変大きく、汎用型のTEM装置ではゼオライトの測定は困難であることが分かった。次に、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。電子線によるサンプルのダメージを極力減らすため、今回は加速電圧を800Vと低めの値にした。サンプル(b)のSEM写真にはインジウム粒子らしき構造を全く見ることはできなかった。ほぼ同様に、サンプル(c)においてもインジウムらしき担持物はほとんどの箇所で見ることができなかったが、インジウムと思われる粒子群(径:5-20nm程度)がゼオライト表面に局所的に凝集している場所がいくつかあることが分かった。その部分の写真をFig. 4に示す。

これらのサンプルについても benzhydrol と acetylaceton 間の炭素-炭素結合形成反応について触媒効果を検証したが、この反応に関しては、触媒効果は観測されなかった。

インジウム系の物質が触媒として機能する化学反応は、benzhydrol と acetylaceton 間の反応以外にもいくつか報告がある。例えば、Friedel-Crafts 反応や向山アルドール反応が挙げられる。今回検討した benzhydrol と acetylaceton 間の反応よりも、これらの反応は進行し易いために、インジウム-ゼオライト触媒が成立するのに有利と思われる。そこで、イオンビーム装置を用いて製作したサンプルおよび APD-P 装置を用いて製作したサンプルについて、これらの反応に対して触媒効果を有するか否かを検証する実験を行った結果、APD-P 装置を用いて製作したサンプルが benzhydrol chloride と anisole の間の Friedel-Crafts 反応に対して触媒活性を持つことが明らかになった[7]。

次に、触媒効果を得るのに最も適切なインジウム照射量を明らかにするため、221, 735, 2204, 4408, 7346, 11754, 22040 の7通りの放電回数でサンプルを作成した(コンデンサ容量は360 μ Fに固定)。サンプルに担持されたインジウムの重量は、照射後のサンプル全重量の0.009, 0.03, 0.09, 0.2, 0.3, 0.5, 0.9wt%である。触媒特性の測定を行った結果、0.2, 0.3, 0.5, 0.9wt%のサンプルにおいて、Friedel-Crafts 反応に対しての触媒活性がはっきりと確認できた[8]。また、触媒効率はインジウム量の増加とともに増大するが、0.5wt%の場合に最大になり、0.9wt%の場合には触媒効率が低下してしまうことも明らかになった。サンプル表面の分析により、0.5wt%までの場合には、インジウムは数 nm 以下のサイズで分散してサンプル上に存在しているが、0.9wt%の場合にはインジウムが凝集して大きな粒で存在していることがわかった。これが、0.9wt%のサンプルで触媒効果が低減した理由ではないかと考えている。この結果から、最適な触媒効果を得るには、粒径の小さなインジウムを適度に分散してサンプル上に担持する必要があることが明らかになった。

<引用文献>

- [1] Y. Onishi, et al., *Eur. J. Org. Chem.*, (2002) 1578.
- [2] T. Saito, et al., *Synlett*, (2005) 1737.
- [3] U. Schneider, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 5909.
- [4] S. Yoshimura, et al., *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2010) 192.
- [5] S. Yoshimura, et al., *Thin Solid Films*, 520 (2012) 4894.
- [6] S. Yoshimura, et al., *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*, 315 (2013) 222.
- [7] S. Yoshimura, et al., *Chem. Lett.*, 44

(2015) 1292.

[8] S. Yoshimura, et. al., AIP Adv., 7 (2017) 065117.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

S. Yoshimura, Y. Nishimoto, S. Sugimoto, M. Kiuchi, M. Yasuda, Deposition of indium nanoparticles on powdered material by pulse arc plasma to synthesize catalysts for Friedel-Crafts alkylation, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 査読有, Vol. 16, 2018, pp.105-110.
DOI: 10.1380/ejssnt.2018.105

S. Yoshimura, Y. Nishimoto, M. Kiuchi, Y. Agawa, H. Tanaka, M. Yasuda, Catalytic property of an indium-deposited powder-type material containing silicon and its dependence on the dose of indium nano-particles irradiated by a pulse arc plasma process, AIP Advances, 査読有, Vol. 7, No. 6, 2017, 065117-1-9.
DOI: 10.1063/1.4990517

S. Yoshimura, S. Sugimoto, K. Murai, M. Kiuchi, Low-energy mass-selected ion beam production of fragments produced from hexamethyldisiloxane for the formation of silicon oxide film, Surface and Coatings Technology, 査読有, Vol. 313, 2017, pp. 402-406.
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.02.009

S. Yoshimura, S. Sugimoto, K. Murai, M. Kiuchi, Low-energy SiC_2H_6^+ and SiC_3H_9^+ ion beam productions by the mass-selection of fragments produced from hexamethyldisilane for SiC film formations, AIP Advances, 査読有, Vol. 6, No. 12, 2016, 125029-1-6.
DOI: 10.1063/1.4972206

吉村智, 木内正人, 西本能弘, 安田誠, 馬場章夫, 空野由明, 杉本敏司, 浜口智志, 新規反応触媒開発を目指したゼオライトへのインジウム担持の試み, スマートプロセス学会誌, 査読有, Vol. 4, No. 5, 2015, pp. 228-233.

S. Yoshimura, Y. Nishimoto, M. Kiuchi, M. Yasuda, Indium implantation onto zeolite by pulse arc plasma process for the development of novel catalysts, Chemistry Letters, 査読有, Vol. 44, No. 10, 2015, pp. 1292-1294.
DOI: 10.1246cl/150499

〔学会発表〕(計3件)

S. Yoshimura, Y. Nishimoto, S. Sugimoto, M. Kiuchi, M. Yasuda, Indium nano-particles deposition to zeolite powder by a pulse arc plasma process for synthesizing catalysts, The 8th International Symposium on Surface

Science (ISSS-8), 22-26 October, 2017, Epochal Tsukuba, Tsukuba, Japan.

吉村智, 西本能弘, 木内正人, 安田誠, インジウム担持ゼオライト触媒活性のインジウムドーズ依存性, 第77回応用物理学会秋季学術講演会(2016年9月13-16日, 新潟県新潟メッセ)

吉村智, 西本能弘, 木内正人, 安田誠, ゼオライトへのインジウム担持とその触媒活性, 第76回応用物理学会秋季学術講演会(2015年9月13-16日, 名古屋国際会議場)

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉村 智 (YOSHIMURA, Satoru)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 4 0 2 9 4 0 2 9

(2)研究分担者

木内 正人 (KIUCHI, Masato)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域 無機機能材料研究部門・主任研究員
研究者番号: 5 0 3 5 6 8 6 2
平成28年3月18日以後は研究協力者