

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：51401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560897

研究課題名(和文) Yゼオライト細孔内部触媒活性制御のための侵入型減圧熱CVDプロセスの開発

研究課題名(英文) Development of LPCVD enables intermediate substances to flow into micropores of Y zeolite to deposit thin film for suppressing catalytic activity

研究代表者

佐藤 恒之 (Sato, Tsuneyuki)

秋田工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：80170760

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ゼオライト触媒の長寿命化をめざし、成膜前駆体をゼオライトの細孔内へ侵入させて、成膜することの可能な侵入型減圧熱CVDプロセスの開発を目標とし、2012年から3年間で、CVD時に真空度を連続的に変化させることのできるCVD装置を作製するとともに、その装置による基礎的な成膜実験を行った。1700Pa以下、1000K程度の条件で良質な膜が得られた。今後メカニズム解明とプロセスの最適化が必要である。

研究成果の概要(英文)：In order to improve the life time of Y Zeolite catalyst we tried to develop a LPCVD enables intermediate substances to flow into micropores of Zeolite to deposit thin film for suppressing catalytic activity. we had started to assembled low pressure thermal CVD apparatus accompanying with continuous pressure reduction system since 2012. We also conducted fundamental experiments to measure the growth rate distribution of obtained films depending various pressure(10 to 1700 Pa), various temperature(773K to 1173K), and various total flow rates(to max 100SCCM Nitrogen gas as carrie gas). In the above conditions, we were able to get one ideal film with smooth surface which were grown under 973K. We suppose a surface reaction rate is in a limiting step for growth. As future challenges we need to search a CVD mechanism occuring and an optimising the growth condition using the same apparatus.

研究分野：化学工学

キーワード：ゼオライト CVD 長寿命化 細孔径制御

1. 研究開始当初の背景

近年、ゼオライトは触媒として注目を集め、盛んに研究が行われるようになった。固体酸触媒として優れた性能を持ち、現在は石油工業において実用的に重要な位置を占めている。しかし、この触媒には寿命が短いという問題点が残されている。

触媒の長寿命化の手法としては、種々の方法が検討されている。活性ゼオライトを用いて、メタノールからガソリン留分の多い炭化水素を得る MTG 反応に着目した研究では、触媒活性が低下する原因はコークの生成にあると言われている。このコークの生成を抑制するためには強酸点を減らす必要がある。AlF₃ で化学修飾することにより強酸点の数が減少し、触媒寿命が延びることが判明しており、この方法を用いて ZSM-5 型ゼオライトの寿命を延ばすことに成功した事例が報告されている。また、超臨界流体を用いてコークを溶解除去することにより、長寿命化を図った研究も報告されている。しかし、FCC プロセスに適応しうるレベルにある長寿命化の方法は見出されていない。

2. 研究の目的

ゼオライトの長寿命化には、細孔内触媒点を塞ぐことによる反応速度のコントロールや、反応系の分子サイズにあった細孔径制御が必要であると考えられる。ゼオライトの細孔径制御法としては、さまざまな方法が検討されている。もっとも一般的であるのはイオン交換法であり、多くの研究例が報告されている。しかし、細孔径と固体酸性が同時に制御されてしまい、別々に制御することができない。他の方法としては、熱 CVD (Chemical Vapor Deposition, 化学蒸着) を用いて SiO₂ で処理する方法が報告されている。この方法は、膜厚制御が比較的容易であり、ウェットプロセスに比べ操作の手間を省くことができるという利点がある。CVD は原料が分子レベルのガスであり、ガス分子が届く範囲であれば成膜が可能である。したがって、細孔などの細かい部分の制御に適しており、ガス分子を拡散させることができれば細孔内部への成膜も可能となる。よって本研究では、CVD によりゼオライトの細孔内部へ成膜を行うことで、長寿命化が可能となるのではないかと考えた。

本研究では成膜前駆体をゼオライトの細孔内へ侵入させて、細孔径のみならず細孔内容積をもコントロールすることの可能な侵入型減圧熱 CVD プロセスの開発を目標とし、CVD 時に真空度を連続的に変化させることのできる CVD 装置の作製を行った。作成した装置のさまざまなパラメータを測定し、また、TEOS (Tetraethoxysilane) からの SiO₂ 成膜実験を行うことで、装置特性を明らかにすることを目的とした。細孔構造制御を行うゼオライトは、細孔径が大きい Y 型のゼオライトを考えた。

3. 研究の方法

大きく分けて、以下の 2 点が挙げられる。

減圧 CVD 装置の製作

CVD 装置による成膜実験

4. 研究成果

連続圧力調整を可能とする CVD 装置を作製した。この装置は CVD 反応器、マスフローコントローラ (MFC)、温度コントローラ、圧力計、真空ポンプ (RP) などから構成される。反応炉には 3 ゾーン式の電気炉を用いた。原料蒸気が凝縮するのを防ぐために、ガスが蒸器に入る手前から反応管に入るまでをリボンヒーターと断熱材で覆い、蒸器より 5K 高い温度に設定した。キャリアガスには N₂ と O₂ を用いた。圧力調整はメイン流路に設置したニードルバルブにより、排気速度を調節することにより行った。流路はガスボンベから反応炉手前までが 1/4 inch 管で構成され、反応炉以降が 3/4 inch 管で構成されている。

圧力範囲を確かめるために装置のバルブをすべて全開にし、実際に装置を動かしたところ、ガスを供給しない状態での圧力は 150Pa となり、N₂ ガスを 100SCCM (Standard Cubic Centimeter per Minutes) 供給したときの圧力は 9000Pa となった。9000Pa という圧力では真空度が高いとは言いがたく、実験を行うのに十分な条件ではない。また、ニードルバルブで流量を変化させようとしても変わらず、圧力の調整ができなかった。よって作製した CVD 装置をもとにさらに改良を加えた。改良を加えた点を以下に示す。

(1) 経路の短縮

装置全体の管の長さを短縮し、約 150cm の短縮を行った。また、管が直線になるように流路を変更した。

(2) 管径の変更

圧力計の手前から反応管までの約 60cm の部分を、1/4 inch 管から 1/2 inch 管へと太いものに変えることで、排気抵抗を下げた。

(3) ポンプの変更

真空ポンプを設計排気速度 336L/min のものから、より排気速度の速い 708L/min のポンプに変更した。さらに設計排気速度 5166L/min のメカニカルブースターポンプ (MBP) を加えた。

(4) バルブの変更

1/4 inch ニードルバルブを取り外し、TEOS 蒸器手前の 1/4 inch ポールバルブを 1/2 inch ポールバルブに変更した。

圧力調整のためのニードルバルブを取り外したのは、これが排気抵抗になっていると考えたためである。1/4 inch ニードルバルブのオリフィス径は 4.4mm であり流路の径である 1/4 inch よりも小さい。そのため、オリフィスが径 9.5mm の 1/2 inch ニードルバルブに変更したところ、バルブの有無で圧力は変わらず、このニードルバルブは抵抗とならない

ことが確認できた。しかし、1/2inch ニードルバルブでも圧力調整ができなかったため、ニードルバルブ自体が圧力調整に向かないのではないかと考え、ニードルバルブを外して他の方法を検討した。その結果、TEOS 蒸器手前に設置していた1/4inch ボールバルブを1/2inch ボールバルブへと変更し、その空き具合で流量を調整することに成功した。

変更点は、流路全体の短縮、管径の変更、ポンプの変更および MBP の追加、圧力調整をニードルバルブからボールバルブに変えた点である。最終的な圧力は、ガスを供給しない状態で約 10Pa、N₂ ガスを 100SCCM 供給した状態で約 1700Pa となり、改良前に比べておよそ 7000Pa の減圧に成功した。

次に CVD 原料には TEOS を用いた。TEOS は、化学式 Si(OC₂H₅)₄ で表され、分子量 208.37、沸点 442K の有機シランである。CVD の Si 源として一般的に用いられており、既往のゼオライトへの SiO₂ 成膜に関する研究でも多用されている。常温常圧において液体であり、扱いが容易な有機シランとして知られている。主な成膜前駆体は Si(OEt)_n(OH)_{4-n}、Si(OEt)_nO_{4-n} などである。これらの前駆体は表面付着係数が 0.045 と非常に低く、細孔内部にまで前駆体が行き渡る。

CVD 前後の短管重量変化から、単位時間単位面積あたりの成膜速度を求めた。反応炉の温度を 100K ごとに変えたときの成膜速度測定は、各温度において 3 回行った。40cm 区間全体における平均成膜速度を求めた。グラフより、温度が上がるにつれて成膜速度も大きくなっていることがわかる。特に、1173K において大きな値を示した。しかし、成膜速度は同じ程度の数値であっても、成膜速度分布は全く異なるものが多く、再現性がとれないものがあつた。この理由として考えられるのは、排気の際に短管が移動してしまい、反応管内部の条件が変わってしまっていることである。短管の移動を防ぐ目的で、測定する範囲以外にも短管を敷き詰めているが、短管を入れる際に真空継手を着脱するため、その手前までしか詰めることができない。しかし、継手の内径と外管の内径は同じ大きさであるため、短管が継手内部まで移動してしまうことがある。これにより短管同士の間隙が生じ、反応管内部の気流が乱れて、反応速度分布が変わるのではないかと推測される。短管が動かないように固定する方法を考え、固定することにより成膜速度分布の再現性が上がるのかを検討する必要がある。

また、グラフには示されていないが、973K において一度、他の結果より 10³ 倍大きい $5.87 \times 10^{-2} \text{g/sec} \cdot \text{m}^2$ という値を示し、反応管内部に入れていたすべての短管内表面が白くなった。この値を示したのは一度のみであり、その後同じ温度で実験を行った結果、グラフのように他の温度と同程度の成膜速度を示した。この回の短管が白くなった回の実験を とし、その次に行った同一条件下で成

膜した短管を としてその様子を比較した。

再現性がとれたのは CVD 反応器温度が 773K、873K、1173K の 3 つの条件のときであつた。縦軸が単位時間、単位面積あたりの成膜速度であり、横軸が反応炉内の位置を表している。グラフより、本条件下では 773K、873K では入口から出口に向かうにつれて分布が大きくなっており、1173K に比べると成膜速度の差がなく一定であつた。これは、温度が低いため管内で表面反応が支配的になったと考えた。1173K では成膜速度が入口で高く、出口で低かつた。これは、高温下であつたため、TEOS の気相分解反応が促進されたと考えた。以上の結果より、より均一な成膜が可能となる表面反応が支配的になり、また、再現性をとることに成功した 773K および 873K において、他の条件の検討を行うこととした。

N₂ 流量の検討は、773K および 873K において 25、50、75、100SCCM と変化させて成膜した。しかし、100SCCM 以外の条件では短管に重量変化はほぼ見られなかつた。N₂ 流量を減らすことで TEOS 蒸器へと入るキャリアガスの量が減ってしまい、反応炉に十分な量の TEOS が供給できなかったためだと思われる。よって今後は N₂ 流量を 100SCCM よりも大きくして成膜速度を測定する必要がある。しかし、流量を大きくすると圧力が高くなってしまつたため、さらに減圧度を高めるべくガスラインの短縮やパイプ径の拡大など装置の改良を行わなければならない。また、それに伴いガス流量や反応温度や圧力など、すべての反応条件を再検討する必要がある。

成膜後の短管を、目視および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。観察したのは 973K において成膜した短管()と同一条件下で成膜し白くなった短管()である。 の管は透明であり、成膜前の短管の様子と大差ない。しかし、 の管は内側の表面が白くなり、粉状のものが付着していることが確認できた。膜が粉状であることから、これは気相分解反応が促進されたのではないかと推測した。

表面反応が支配的な条件下で生成する膜と、気相反応が支配的な条件下で生成する膜の予想を行う。表面反応が支配的であれば、基板の膜は均一で平坦な膜になる。気相反応が支配的であれば、気相中で分解したフラグメントがそのまま基板上に落ち、粉として堆積する。そのため、表面に凹凸が生じると考えられる。

これらのことを考慮した上で、二つの短管を SEM を用いて観察した。膜の全体の様子を見て、その分布に偏りがあるかを確認したかったため、低倍率で観察した。粉状の成膜では均一な厚さの成膜は難しく、均一な成膜を目的としている本研究では、この成膜は適当ではないと言える。

今後は、他の温度において実験を行った短管も SEM を用いて観察し、膜状態の分析を進

めたい。また、現段階では、気相分解反応が支配的になった理由が判明していない。その理由を解明し、気相反応ではなく表面反応が支配的になり、均一に膜をつけられる条件を検討することに役立てたいと考えている。

FCC 触媒として一般的に用いられるゼオライト触媒の長寿命化を目的とし、熱CVDによる細孔構造制御法を提案した。現在一般的に用いられているCVDでは、一定減圧下で成膜が行われ、細孔内部の触媒点を制御することが適わない。したがって、減圧度を変化させることで平均自由行程を調整し、細孔内部への成膜を可能にしようと考えた。具体的なアプローチは以下に示す7工程である。

- (1) 圧力調整の可能なCVD装置の作製
連続圧力調整が可能な減圧熱CVD装置の設計および作製を行った。圧力調整は流路に設置した1/2inchボールバルブで行われる。
- (2) CVD装置の特性の調査
反応炉内温度分布とTEOS濃度の時間依存性を測定した。反応炉の均熱部は中心40cmであり、この範囲で実験を行った。TEOS濃度は時間に依らず定常であることが確認できた。
- (3) ガラス管を用いた成膜最適条件の検討
成膜速度に及ぼす温度および反応時間の影響について検討した。成膜速度分布は、高温では気相分解反応が促進されるため反応炉入口近くで成膜しやすく、低温では表面反応が支配的になり分布が一定であった。反応時間を変化させて実験を行った結果、成膜速度は反応時間に比例する形で大きくなることがわかった。
- (4) SEMやXRDを用いた膜状態の分析
SEMを使い、膜の均一性や表面の状態を見る予定である。それにより、支配的な反応は気相反応と表面反応のどちらであるかを確認する。XRDによる分析では、堆積した物質が何であるかを調べ、結晶質と非晶質のどちらであるかを分析する予定である。
- (5) ゼオライトへの応用
ガラス管での成膜最適条件をもとに、ゼオライトへ成膜を行う。今回用いた反応管外管をそのまま使い、管の内部にゼオライトを入れたポートを挿入することで成膜しようと考えている。ゼオライトの位置を変えることで、成膜状態がどのように変わるかを検討する。
- (6) 成膜後のゼオライト細孔構造の分析
成膜前後でゼオライトの細孔内容積が変化しているかを確認したい。その方法としては、ガス吸着法を考えている。細孔内への成膜が成功していれば、成膜後の容積は小さくなると思われる。
- (7) 成膜メカニズムの解析
成膜速度分布等から気相および表面

反応速度定数を調べ、既往のTEOS成膜メカニズムに当てはまるモデルがないかを調査する。

本研究の具体的なアプローチとして、(1)から(7)までの工程を示したが、実際には(3)までしか進めることができなかった。その理由は、工程の序盤で作業が難航してしまったからである。CVD装置の作製では、圧力がなかなか下がらず、改良を重ねた。しかし、まだ理想とする圧力は実現できていないのが現状である。細孔内への成膜にあたっては、ガス供給時に 10^{-1} Pa以下の圧力まで下げたいと考えている。また、成膜最適条件の検討においても、膜の堆積が微量で結果が出ないことがあり、思うように進めることが適わなかった。(4)から(7)は今後行う予定である。最終的にはゼオライトに成膜し、長寿命化を実現させることで、石油業界の発展へと寄りたい。

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0件)

〔学会発表〕(計1件)

平成26年度化学系学協会東北大会、木村雪花、佐藤恒之「減圧熱CVDを用いたTEOSからのSiO₂薄膜の合成」(2014,9/20,9/21,山形大学米沢)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐藤恒之 (SATO, Tsuneyuki)
秋田工業高等専門学校・物質工学科・教授
研究者番号 : 80170760

(2)研究分担者
()

研究者番号 :

(3)連携研究者
()

研究者番号 :