JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	オレフィン重合用薄膜触媒の作製及びその表面分析
Author(s)	伊藤，義晃
Citation	
Issue Date	2002-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2914
Rights	
Description	Supervisor:寺野　稔，材料科学研究科，修士

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

C19p8　　**オレフィン重合用薄膜触媒の作製及びその表面分析**

伊藤義晃（寺野研究室）

【緒言】オレフィン重合触媒は，五大汎用樹脂であるポリプロピレン，ポリエチレンを製造する工業的に重要な触媒である．この触媒は，高活性化や多様化が進んでいるにもかかわらず，活性種の構造や反応機構について，未だ不明確な点が多く残されている．本研究では，オレフィン重合触媒の表面分析研究を行う手法の 1 つとして，薄膜触媒を作製する．その中で，構成成分が最も簡素な Phillips 触媒に注目し，表面科学的手法(表面観察・分光分析)を用いて触媒の表面分析を行ない，その知見から工業的に用いられている触媒へのモデル的な指針を与えることを目的とした．

【実験】ウエハー表面のカーボン汚染を除去するために 750℃で仮焼し，沸騰水処理した後クロム(Ⅲ)アセテート水溶液に室温下で含浸し，乾燥後，純空気雰囲気下 600℃で熱処理することによって Cr 種を担持させた．このサンプルをさらにトリエチルアルミニウム(TEA)に含浸し，活性点を形成させた．その後，エチレンガスを導入した．サンプルは，XPS，FT-IR，EPMA，TOF-SIMS，AFM により分析した．

【結果と考察】仮焼したシリコンウエハーは，表面 Cr 種を固定するために沸騰水で処理し，-OH 基を生成させた．これは，FT-IR によって確認した．クロム(Ⅲ)アセテート水溶液を含浸後，純空気雰囲気下で熱処理し担持された Cr 種は，Table 1 に示す様に XPS 測定の結果 Cr^{6+}であった．同様に TEA 導入後 Cr 種は Cr^{2+},Cr^{3+},Cr^{6+}が混在していた.この結果は，工業触媒の挙動と一致した [1]．また，エチレン導入後，C1s の結合エネルギーが，高エネルギー側にシフトしたことから，エチレン重合が進行したと考えられた．AFM 測定では，Figure 1 に示す様に熱処理後，凝集体が観察された．TEA 導入後では，さらに凝集が進行した．この凝集体が Cr 種や Al 種に由来するのでは無いかと考え，EPMA 及び TOF-SIMS による Map 分析及び定性分析を行った．

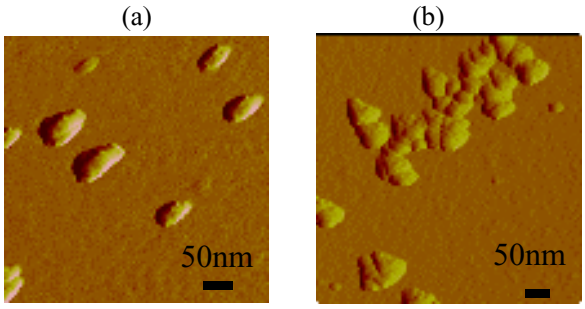

Figure 1 AFM images of (a) after heat treatment and (b) after TEA modification

Table 1 Distribution of oxidation states of Cr species before and after heat treatment as well as after TEA modification.

	Position(eV)	FWHM	Oxidation State	Ratio of total area (%)
Before heat treatment	577.86	4.30	3+	-
After heat treatment	579.25	4.30	6+	-
After TEA introduction	576.83	1.49	2+	11.1
	577.83	1.36	3+	6.13
	578.69	6.53	6+	82.76

[1] B. Liu, M. Terano, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* , **172**, 227 (2001)

Keywords　Phillips 触媒, Ziegler 触媒，薄膜触媒，表面分析，表面観察