



原子 PDF 解析を用いた $MgCl_2$ 触媒担体の構造解析

和田 透

北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 マテリアルサイエンス系

キーワード : X 線全散乱, Pair distribution function, Ziegler-Natta 触媒, $MgCl_2$

1. 背景と研究目的

ポリオレフィン製造において主要な役割を果たす $MgCl_2$ 担持型 Ziegler-Natta (ZN) 触媒では、触媒活性種は Ti だが、主たる構成成分である $MgCl_2$ (およそ 80 wt%) は単に活性種を分散、または保持するだけでなく、立体選択性等の触媒特性の向上に欠くことのできない重要な成分であることが判明している。しかし、その特性の起源である構造について明らかになっているのは、十分な触媒特性を発揮する $MgCl_2$ が PXRD 上でブロードなパターンを示すという点に留まり、何らかの形で構造に乱れが生じていること以上の議論は難しかった。本実験ではシンクロトロン光を利用した X 線散乱実験により、近年、アモルファス、液体、ナノ粒子の構造解析に有効な手段として注目を集める pair distribution function (PDF) を利用し、ZN 触媒における $MgCl_2$ の構造を明らかにすることを目的とする。

2. 実験内容

ZN 触媒サンプルと対照サンプルである $MgCl_2$ 粉末を直径 0.3 mm のボロシリケートガラス製のキャピラリーチューブに封入し、BL5S2 ビームラインの X 線粉末回折装置を用いて回折測定を実施した (透過法, 20.7 keV, $\lambda = 0.6 \text{ \AA}$)。散乱 X 線は 4 器の 2 次元半導体検出器 (PILATUS 100K) により観測した ($2\theta = 0^\circ - 132^\circ$, $0.01^\circ / 360s$)。バックグラウンドとして空の容器の回折強度も同様に観測し、PDFgetX3 [1] により構造因子 $S(q)$ と PDF を導いた。得られた結果をシミュレーションで得られた結果と比較した。

3. 結果および考察

シミュレーション (400 nm² の Cl-Mg-Cl モノレイヤーを想定) で得られた結果に比べ、各試料の構造因子 $S(q)$ は特に $q = 10 \text{ \AA}^{-1}$ 以上の領域で S/N 比が著しく低かったため (Fig.1), 今回は $q = 0.2 \sim 15 \text{ \AA}^{-1}$ の領域でフーリエ変換を行い PDF を求めた (Fig.2)。ZN 触媒サンプルの PDF が $r = 9 \text{ \AA}$ 以上の領域で特徴を失うことから、対照サンプルよりも $MgCl_2$ 結晶のサイズが小さいことが示唆されたが、その他の構造の乱れの有無や、乱れの程度の議論までには至らなかった。より広い q 範囲を対照としたシミュレーションでは構造の乱れの種類によって PDF 上に現れてくる特徴が異なることが示唆されているため、今後は、統計誤差の少ない測定条件を確立する、あるいは、より高いエネルギーの X 線を利用する等して、より高い q まで利用できるようなデータを取得することが望ましい。

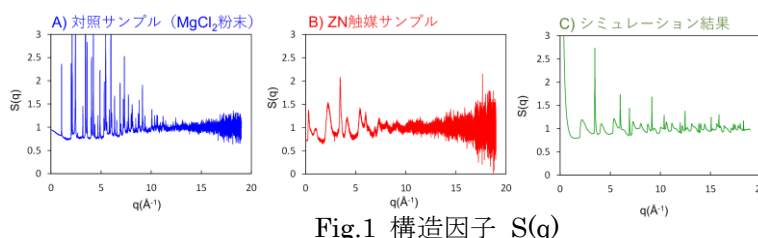


Fig.1 構造因子 $S(q)$

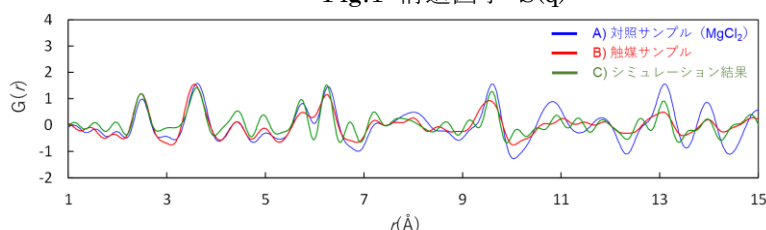


Fig.2 $S(q)$ より求めた PDF

4. 参考文献

1. T. Proffen *et al.*, *J. Appl. Cryst.* **30**, 171-175 (1997).