



X線散乱を用いた Ziegler-Natta 触媒の構造解析： 小角領域の散乱強度に対する MgCl_2 ナノ粒子の寄与

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線小角散乱, Ziegler-Natta 触媒, MgCl_2

1. 背景と研究目的

MgCl_2 担持型 Ziegler-Natta (ZN) 触媒はポリオレフィンの製造において必要不可欠な触媒の一つである。現状最も高性能であるとされる触媒はいずれも MgCl_2 のアルコール溶液や $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 等の前駆体から化学的に合成される。このような調製法においては、 MgCl_2 がドナー（配位性の有機化合物）の存在下で形成されることから、触媒一次粒子の形態がドナー化合物の性質により大きく影響を受けると考えられる。ドナーの種類により MgCl_2 の活性面が影響を受けることは計算化学的に、あるいはモデル粒子を用いた実験によって実証されているが、一次粒子の形態を実験的な事実に基づいて議論した報告は限られている。そこで本研究では、一次粒子の形態や凝集の状態についての情報を得ることを目的として、3種の異なるドナーを用いて調製した ZN 触媒に対して小角 X 線散乱 (SAXS) 実験を実施した。

2. 実験内容

$\text{Mg}(\text{OEt})_2$ を原料として 3 種の異なるドナーを有する触媒を調製した[1]：触媒 1 (ジブチルフラレート)、触媒 2 (2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン)、触媒 3 (安息香酸エチル)。各触媒を直径 2 mm の石英ガラス製キャピラリーに封入し、BL8S3 にて小角 X 線散乱実験を実施した ($\lambda = 0.92 \text{ \AA}$, 検出器：R-AXIS IV++, カメラ長：0.45 m, 測定 q 範囲： $0.06 \sim 2 \text{ \AA}^{-1}$)。

3. 結果および考察

図 1 に各試料の SAXS 結果を示す。異なるドナーを用いることで各触媒は SAX 領域に特徴的な散乱を示した。触媒 1, 2 では $q = 0.2 \sim 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に Guinier 領域と Porod 領域の境界に対応していると思われる変曲点が現れた。変曲箇所を Guinier の式に従って解析したところ、触媒 1, 2 それぞれで $R_g = 12, 7 \text{ \AA}$ と見積もられた。厚さがおおよそ 1.2 nm の円盤粒子を想定した場合 (2 枚の Cl-Mg-Cl 層

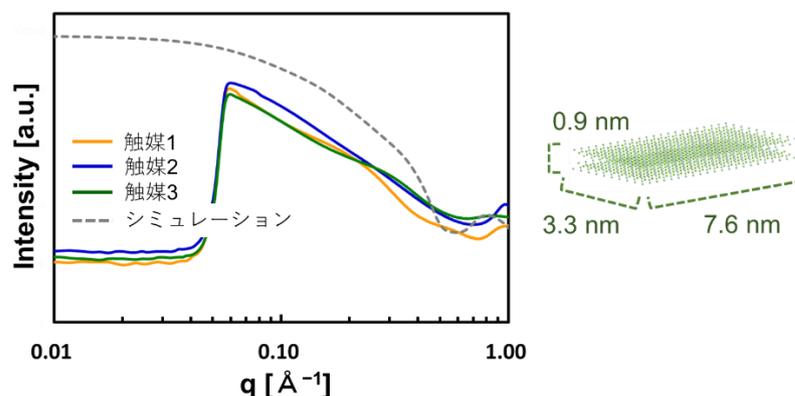


図 1. 各試料の SAXS 結果. 右図はシミュレーションに用いた MgCl_2 構造モデルのうち代表的なもの。

で構成された粒子を想定), これらは 3.4 nm, 1.9 nm の直径を持つ粒子に相当するが、BL5S2 で得られた粉末 X 線回折実験より想定された一次粒子の大きさとは乖離した (課題番号 201804068)。また、同様に粉末 X 線回折実験より想定されたいくつかの一次粒子の構造モデルを用いて、Debye の式により SAXS パターンをシミュレートしたが、いずれも実験結果と大きく異なる結果が得られた。今後は一次粒子同士の凝集に由来する散乱に着目し、他の分析法 (中性子小角散乱実験など。ドナーの吸着箇所に関する情報が期待できる) との組み合わせも含めた検討を継続して実施する。

[1] US 4829037 (1982), Toho Titanium Co. Ltd., invs.: M. Terano, H. Soga, K. Kimura.