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

Title	ラマン分光法による Ziegler-Natta 触媒の研究
Author(s)	宮岡，秀治
Citation	
Issue Date	1998-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2448
Rights	
Description	水谷五郎，材料科学研究科，修士

JAPAN ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

ラマン分光法による Ziegler-Natta 触媒の研究

宮岡 秀治　(水谷研究室)

Ziegler-Natta 触媒は α-オレフィンの重合を行う際に用いられる。この触媒は遷移金属化合物と金属アルキル化合物から構成されている物質で、$TiCl_3$ に TEA (triethylalminum) を添加した物質がその一例である。本研究は触媒表面を直接観察することによって活性点の構造やそこでの反応機構を解明するための基礎研究として行った。ラマン分光法では物質表面層に分子が吸着したときどのように表面の骨格構造や電子構造が変化するのかということが振動数の変化で敏感に検出することができる。典型的な主触媒である $TiCl_3$ と助触媒として TEA を吸着させた $TiCl_3$ を高感度ラマン分光システムを用いて観察し、両者のスペクトルの違いから TEA と $TiCl_3$ 表面との反応について考察した。

$TiCl_3$ は酸素や湿気に非常に敏感に反応する物質で、ラマン散乱光強度は微弱である。そのため $TiCl_3$ のラマン測定は難しく、報告例は少ない。本研究ではまず XRD 測定によって試料の結晶構造を確認し、高感度ラマン分光システムを用いてスペクトル測定を行った。できるだけフレッシュな表面を出すために試料を乳鉢やボールミルで粉砕した。XRD によると乳鉢粉砕の前後では結晶構造は変化しない (α 型構造) が、ミルすると結晶の c 軸方向に欠陥が生じ、δ 型構造に近づいた。これらの試料をラマン測定した結果乳鉢粉砕の前後とミルした場合すべてにおいて異なるスペクトルが得られた。またどのスペクトルも報告されている $TiCl_3$ のラマンスペクトルとは異なっていた。乳鉢粉砕前後でラマンスペクトルが異なるのは粉砕によってフレッシュな表面が露出したことが原因だと考えられる。従って乳鉢粉砕直後に得られたスペクトルが α 型 $TiCl_3$ の真のラマンスペクトルであると考えられる (図 1)。

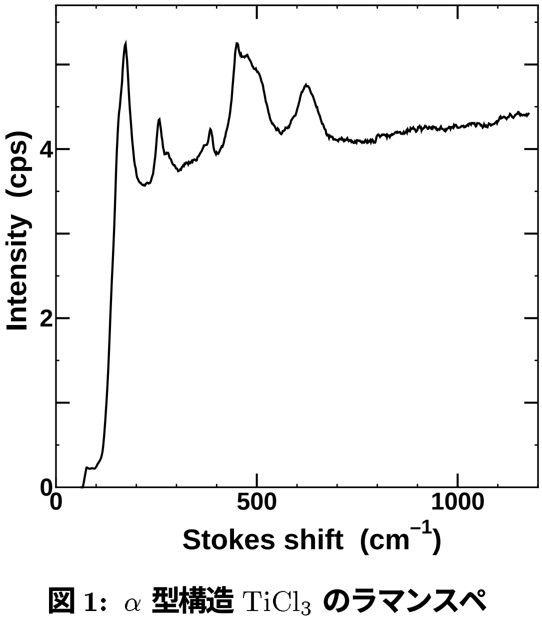

図 1: α **型構造** $TiCl_3$ **のラマンスペクトル**

次に乳鉢粉砕した直後の $TiCl_3$ に TEA を吸着させてラマン測定を行った。この結果は吸着前の $TiCl_3$ 及び TEA いづれのラマンスペクトルとも異なっていた。これは TEA が吸着後 $TiCl_3$ 表面と反応したからであろう。TEA が吸着した $TiCl_3$ に現れたピークの一部は粉砕前の $TiCl_3$ に現れるラマンピークと再現性よく一致する。このことから TEA が吸着・反応した $TiCl_3$ 表面層には乳鉢粉砕する前の $TiCl_3$ の表面層とよく似た構造が含まれると考えられる。TEA が強力な還元剤であることも考慮すると、吸着した TEA は $TiCl_3$ 表面から Cl を 1 個引き抜き、触媒表面層の Ti の価数を 3 から 2 へ変えてしまうと考えられる。

keywords　**ラマン分光法**、$TiCl_3$、Ziegler-Natta **触媒**

Copyright © 1998 by Hideharu Miyaoka