



Title	27Al MASNMRおよびXPSによるアルミナ水和物のメカノケミカル無定形化反応の検討
Author(s)	土田, 猛; Tsuchida, Takeshi
Citation	北海道大學工学部研究報告, 160, 1-9
Issue Date	1992-07-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42316
Type	departmental bulletin paper
File Information	160_1-10.pdf



^{27}Al MASNMR および XPS による アルミナ水和物のメカノケミカル無定形化反応の検討

土田 猛

(平成4年3月23日受理)

^{27}Al MASNMR and XPS study of mechanochemical amorphization reaction of hydrated aluminas

Takeshi TSUCHIDA

(Received March 23, 1992)

Abstract

Three hydrated aluminas, gibbsite ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), bayerite ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and boehmite ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), were changed to an amorphous phase after 4 or 8hr grinding in a planetary ball mill.

From the appearance of Al(4) spectra in ^{27}Al MASNMR and the shift of binding energy of O1s, Al2s and Al2p in XPS spectra of the amorphous phase, it was found that a part of the amorphous phase underwent mechanochemical dehydration to form amorphous alumina, although most parts consisted of amorphous hydrated alumina with the same stoichiometric component as the separate starting hydrated alumina.

On the other hand, diaspore ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) was not entirely in an amorphous phase even after 24hr grinding, and it was difficult to determine whether mechanochemical dehydration underwent or not.

1. 緒 言

前報¹⁾では, gibbsite ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), bayerite ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), boehmite ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)のアルミナ水和物を種々の時間ボールミル粉碎し, それらの組織, 構造および加熱変化などにおよぼす粉碎の影響について報告した。gibbsiteとbayeriteは4時間粉碎で, boehmiteは8時間粉碎でそれぞれX線的に完全に無定形化した。一方, diaspore ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)の場合には, 24時間粉碎でも完全に無定形化しなかった²⁾。これらアルミナ水和物の粉碎による無定形化挙動の相違は, 結晶構造の相違, とくに前三者の層状構造と関連して考察された。また, TG-DTA測定から, 無定形生成物の加熱による重量減少は, 出発物質の理論含水量(三水和物では34.6wt%, 一水和物では15.0wt%)に近い値を示したので, これら無定形生成物はそれぞれ出発アルミナ水和物とほぼ同じ量論組成をもつ無定形アルミナ水和物と推定された。最近, X線回折的に無定形の物質について, 配位数や結合距離などの局所的な構造を知るうえで固体高分解能NMR³⁾が, また, 表面の組成と構造解析にはXPSが有効な分析手段になってきた。そこで, 上記の無定形生成物の ^{27}Al MASNMRやXPSスペクトル測定を行ったところ, 無定形生成物の一部は, 粉碎によってさらに無定形アルミナへ脱水分解していることが確認されたので報告する。

2. 実験方法

gibbsite(α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)は、日本軽金属(株)製 BHP39 高純度水酸化アルミニウム(化学分析値は $\text{Al}(\text{OH})_3$ 99.94%, Na_2O 0.05%)をそのまま用いた。bayerite(β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)は、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ と NH_4OH の沈殿反応により調製し¹⁾、さらに、これを310°C、90kg/cm²、水中で5時間水熱処理して boehmite(α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を得た。diaspore(β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)は、gibbsiteに種結晶として少量の中国産含diaspore鉱石を加え、1N NaOH水溶液107ml中、390°C、1000kg/cm²で2週間以上水熱処理して得た。さらに、これを次の合成実験の種結晶として用いることで、より純粋なdiasporeを調製した¹⁾。 γ -、 δ - Al_2O_3 は、boehmiteを700°C、および1000°Cでそれぞれ3hr、 η -、 θ - Al_2O_3 は、bayeriteを700°C、900°Cでそれぞれ3hr、 χ -、 κ - Al_2O_3 はgibbsiteを700°C、900°Cでそれぞれ3hr(この場合のみ、10°C/minで所定温度まで加熱した)、 α - Al_2O_3 はbayeriteを1300°Cで3hr焼成して調製した。

これらのアルミナ水和物試料を遊星型ボールミル(Fritsch社製)(アルミナ製容器12cm³、アルミナ製ボール直径12mm×4個、試料2g充填)で0~24時間乾式粉碎し、各試料のXRD、TG-DTA、²⁷Al MASNMR、XPS測定などを行った。

試料のX線回折は、Cu対陰極、Niフィルター、25KV、10mAの条件で理学電機Geigerflex2141型を用いて行った。

²⁷Al MASNMRスペクトルは、Bruker MSL-400高分解能NMRスペクトロメーターを用い、磁場強度9.4T、共鳴周波数104.262MHz、角速度4KHzで測定した。化学シフトは、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ を基準として記録した。

XPS スペクトルは ESCA LAB MK II (VG SCIENCE LTD) X線光電子分光装置を用いて測定した。試料を金メッシュ上にこすりつけ、 $\sim 10^{-7}$ Paで一昼夜真空排気した。X線源はMgK α 線を用いた。各スペクトルの結合エネルギー(Eb)は、表面炭素 C1s 線のEb=285.0 eVを用いて補正した。

3. 結果と考察

Fig. 1にgibbsite, bayerite, boehmiteおよびdiasporeの粉碎時間によるX線回折図の変化を示す。粉碎時間の増加とともに回折線の強度が減少しブロードになる。gibbsiteとbayeriteでは4時間粉碎で、boehmiteは8時間粉碎で完全に無定形化した。一方、diasporeは24時間粉碎でも完全に無定形化しなかった。これらアルミナ水和物の粉碎による無定形化挙動の相違は、これらの結晶構造(前三者は層状構造を持つ)に依存する¹⁾。

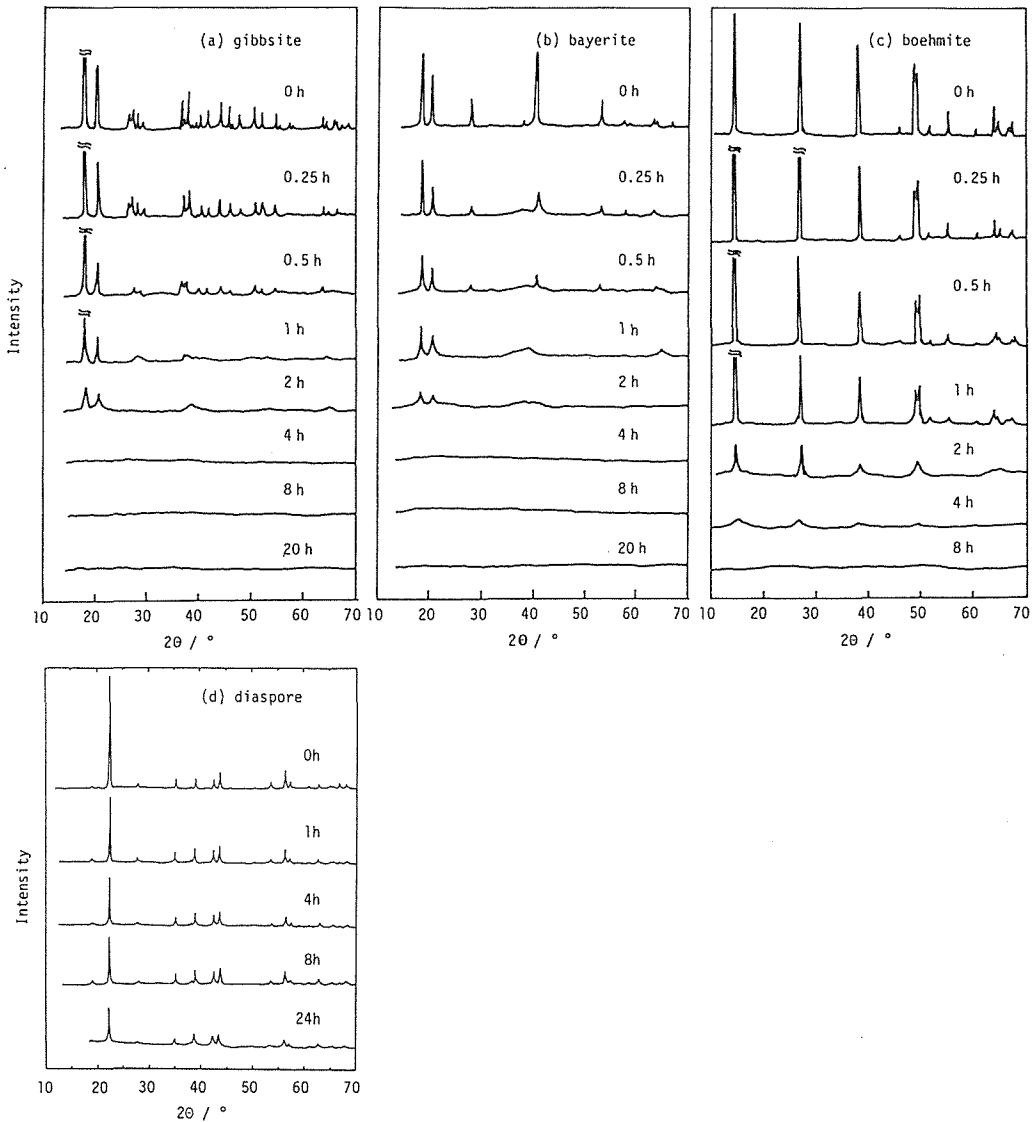


Fig. 1 Variation of X-ray diffraction patterns of (a) gibbsite, (b) bayerite, (c) boehmite and (d) diaspore with grinding time.

Fig. 2に未粉碎および2, 8, 24時間粉碎試料の ^{27}Al MASNMR スペクトルを示す。未粉碎試料は7~9ppmに中心線と-31~-35ppmおよび50~52ppm付近に第1スピニングサイドバンド(*)を持つ非常に類似したスペクトルを示す。アルミナ水和物中のAlはすべて6配位のサイトにのみ存在するから、これらのスペクトルはすべて6配位のAl(6)に帰属する。gibbsite, bayerite, boehmite試料では2時間粉碎ではほとんど変化が見られないが、8時間粉碎によって完全に無定形化すると図中矢印で示したように70ppm付近に新しいピークが現れる。このピークは4配位のAl(4)の化学シフトに一致し、遷移アルミナに特徴的なピークでもあるため⁽⁵⁻⁷⁾、粉碎によって無定形アルミナ水和物から無定形アルミナへの脱水分解の進行が推定される。ただし、Al(4)スペクトルの強度が遷移アルミナに比べて非常に小さいため⁽⁵⁾、脱水分解の進行は無定形アルミナ水和物粒子の一部の

表面で進行したと考えられる。未粉碎水和物は加熱すると gibbsite $\rightarrow \chi \rightarrow \kappa \rightarrow \alpha$, bayerite $\rightarrow \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$, boehmite $\rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ の転移反応を示すのに対し、すべての無定形試料では、無定形アルミナ水和物 \rightarrow 無定形アルミナ $\rightarrow \eta \rightarrow \alpha$ の同一の転移反応を示した。無定形アルミナから η - Al_2O_3 への結晶化および $\eta \rightarrow \alpha$ 転移の DTA 発熱ピークはそれぞれ 800°C および 1000°C 付近に現れた¹⁾。従って、粉碎によって生成した無定形アルミナは、 η - Al_2O_3 のプレカーサーとしての構造を持つと推定さ

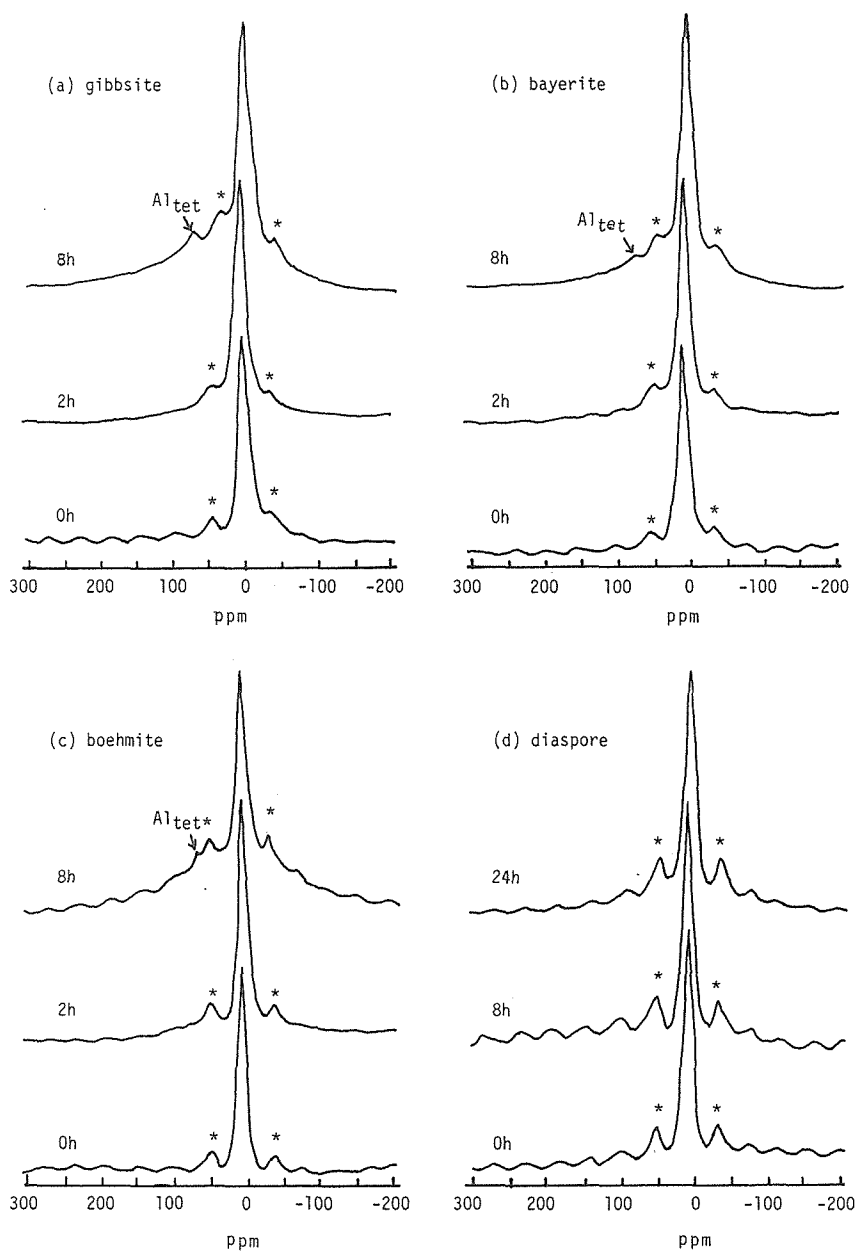


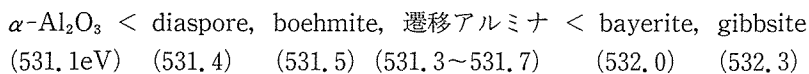
Fig. 2 Variation of ^{27}Al MASNMR spectra of (a) gibbsite, (b) bayerite, (c) boehmite and (d) diaspore with grinding time.
The asterisks(*) signify first spinning sidebands.

れる。また、無定形アルミナへメカノケミカル脱水分解したぶんだけ、加熱時の重量減少量は小さくなると考えられるが、実際には、アルミナ水和物の理論含水量に近い重量減少が観察された。このことは、メカノケミカル生成した無定形アルミナが少量であることおよび無定形アルミナの表面が活性で吸着水を含むため(実際に、より低温から脱水の重量減少が起こった¹⁾)、お互いにマイナスとプラスで補償しあって全体として量論比に近い重量減少が観察されたものと思われる。

一方、diaspore試料の ^{27}Al MASNMR スペクトルでは (Fig. 2(d)), 未粉碎 8 および 24 時間粉碎でもほとんど変化は見られず、Al(6) のみのスペクトルを示した。diaspore は加熱すると約 500°C で直接 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ へ脱水分解するが、両者は六方密充填した酸素格子とその 6 配位の空隙に Al が分布するというきわめて類似した構造を持つので NMR スペクトルに変化は見られない²⁾。また、出発物質の diaspore は非常に結晶性が良く、24 時間粉碎で回折線強度の減少が見られるものの、完全に無定形化せず、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成も観察されなかった。さらに、粉碎試料の TG による重量減少量も diaspore の理論含水量にほぼ近かったため²⁾、粉碎によってアルミナ水和物のままで留まるのか、あるいは脱水して $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を生成しているのかは、判定することはできなかった。

Fig. 3~5 に未粉碎および粉碎試料の O1s, Al2s, Al2p スペクトルを示す。比較のため $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のスペクトルも示した。gibbsite の未粉碎試料を除く他の試料は比較的対称性の良いスペクトルを示している。Fig. 6 は、各スペクトルのピーク面積から求めた強度比 $I_{\text{O1s}}/I_{\text{Al2s}}$ および $I_{\text{O1s}}/I_{\text{Al2p}}$ を試料のバルク組成 O/Al モル比に対してプロットしたものである。ほぼ原点を通る良い直線関係が得られた。この XPS スペクトルの強度比は試料の表面組成を反映したものであるが、その比が試料のバルク組成比とよい直線関係を示すということは、測定された表面組成がバルク組成とほぼ一致することを示す。ただし、遷移アルミナの各点が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に比べて若干高い強度比の値を示しているが、これは量論比 O/Al=1.5 から予想されるものより大きな O1s スペクトル強度によるもので、遷移アルミナ上に化学吸着した OH の影響と考えられる³⁾。事実、XPS 装置の試料室中で室温で 24 時間真空排気した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (図中○) に比べて、500°C で 15 時間真空排気して得られた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の点 (図中●) が直線にのることからも支持される。遷移アルミナ上に存在する種々の OH モードに関しては Knözinger らのすぐれた研究³⁾がある。

Table 1 は、Fig. 3~5 の各ピークから読み取った結合エネルギー (Eb) と半価幅 (FWHM) の値を示したものである。Fig. 3~5 と Table 1 から、粉碎すると半価幅が若干 (0.03~0.34 eV) 広がる傾向が見られる。まず、O1s の Eb 値を比較してみると、boehmite と diaspore の一水和物は粉碎によって Eb 値が 0.4~0.5 eV 増加し、bayerite と gibbsite の三水和物は逆に 0.2 eV 減少している。筆者のこれまでの研究によると³⁾、アルミナ水和物およびアルミナの O1s スペクトルの Eb 値の序列は次の通りである。



この序列は試料中の OH/Al 比に相関することから、OH⁻イオン中の酸素の価電子がプロトンに引き付けられることによって、内核の 1s 電子と酸素の原子核との結合エネルギーが増大したためと考えられた。粉碎によって一水和物の Eb 値が増加し、三水和物のそれが減少したのは、粉碎によって粒子表面の一部に、遷移アルミナ ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) のプレカーサーとして無定形アルミナがメカノケミカル生成したためと考え、Fig. 2 に示した ^{27}Al MASNMR の結果と矛盾しない。

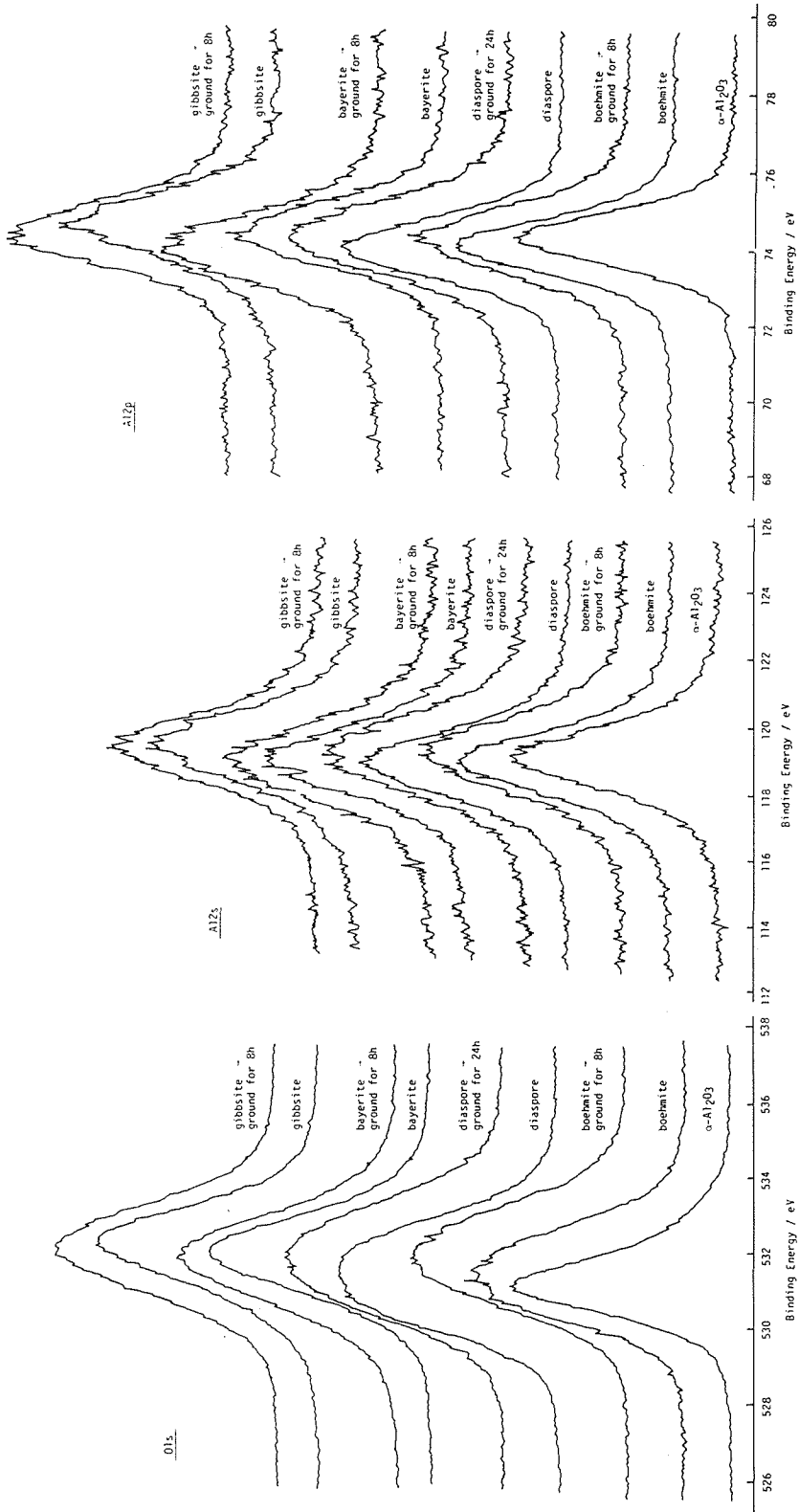


Fig. 3 O1s spectra of unground and ground hydrated aluminas.

Fig. 4 Al2s spectra of unground and ground hydrated aluminas.

Fig. 5 Al2p spectra of unground and ground hydrated aluminas.

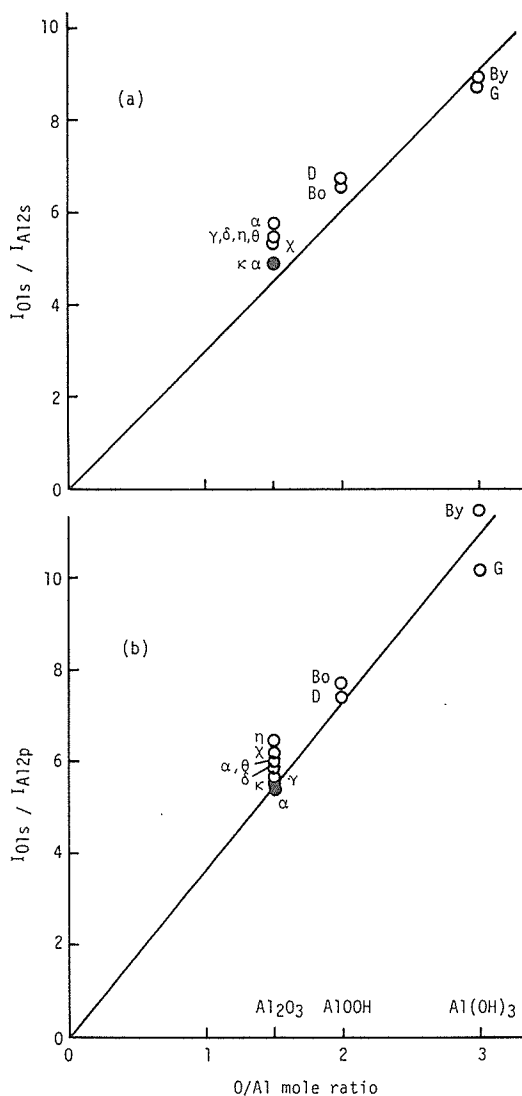


Fig. 6 Relationship between (a) IO1s/IA12s or (b) IO1s/IA12p and the composition ratio O/Al for different samples.

G: gibbsite, By: bayerite, Bo: boehmite, D: diaspore
 Greek letters signify transition aluminas.

一方、Al2s, Al2pスペクトルのEb値を見てみると、やはり、粉碎によってboehmite, diasporeの一水和物は0.1~0.3eV 増加し、bayerite, gibbsiteの三水和物は0~0.4eV 減少している。同様にこれまでの研究によると、未粉碎のアルミナ水和物およびアルミナ試料のAl2s, Al2pスペクトルのEb値の序列は次の通りである⁸⁾。

boehmite, diaspore \leq α -Al₂O₃ \leq bayerite, gibbsite \leq 遷移アルミナ

この序列はO1sスペクトルの場合に見られたようなOH/Al比との間に相関はなく、むしろAl³⁺イオンの配位数や Al³⁺イオンに配位しているO²⁻イオンとOH⁻イオンの割合や試料の結晶化度による影響が複合化して現れ、複雑な挙動を示したものと考えられた。O1sスペクトルの場合と同様

Table 1. Binding energy (Eb) and full widths at half-maximum (FWHM) of Al2s, Al2p and O1s spectra for unground and ground hydrated aluminas.

		Al2p		Al2s		O1s	
		Eb	FWHM	Eb	FWHM	Eb	FWHM
boehmite	→ unground	74.0	1.63	119.0	2.23	531.5	2.77
	→ ground for 8h	74.2	1.89	119.1	2.40	532.0	3.00
diaspore	→ unground	74.0	1.89	118.9	2.32	531.4	3.26
	→ ground for 24h	74.2	2.14	119.2	2.57	531.8	3.34
bayerite	→ unground	74.3	1.80	118.9	2.40	532.0	2.49
	→ ground for 8h	73.9	2.06	118.9	2.74	531.8	2.74
gibbsite	→ unground	74.5	1.85	119.4	2.37	532.3	2.41
	→ ground for 8h	74.2	1.89	119.3	2.40	532.1	2.74

(Unit is eV)

に、粉碎によって粒子表面に無定形アルミナが生成すると、一水和物のEb値の増加は理解できるが、三水和物のEb値の減少（とくに、Al2pについて）は、現在のところうまく説明できない。粉碎によって、粒子表面が不整化しEb値が減少したと考えられるかもしれない。さらにTable 1より、粉碎によってO1s, Al2s, Al2pすべてのスペクトルの半価幅(FWHM)が増大することがわかる。これは、Al³⁺イオンの配位数(4配位と6配位への分布)とか、O²⁻イオンとOH⁻イオンの量比およびOH⁻イオンの配置様式⁹⁾の増加などによって、結合エネルギーに分布が生じたためと考えられる。

以上の結果より、粉碎等のメカノケミカル処理によって生成したX線的に無定形なアルミナ試料に対して、²⁷Al MASNMR やXPSスペクトルによる同定が大変有効であることがわかった。さらに、 η -Al₂O₃のプレカーサーとしての無定形アルミナの詳細な構造解析には、EXAFS測定などが必要であろう。また、熱分解によって生成する遷移アルミナとメカノケミカル処理によって生成した無定形アルミナの触媒作用などの表面反応性の比較は興味あるテーマである。

4. 結 論

gibbsite, bayerite, boehmiteのアルミナ水和物を4または8時間ボールミル粉碎すると、完全に無定形相に変化した。この無定形相の大部分は出発物質と同じ量論組成を持つ無定形アルミナ水和物であるが、²⁷Al MASNMRスペクトルにおける4配位のAlの出現およびXPSにおけるO1s, Al2s, Al2pスペクトルの結合エネルギーの変化挙動 などから、無定形アルミナ水和物粒子の表面の一部がさらに無定形アルミナへメカノケミカル脱水したことがわかった。一方, diasporeの場合24時間粉碎でも完全な無定形相は生成せず、また、²⁷Al MASNMRやXPSスペクトルなどの測定からも、メカノケミカル脱水の有無について判定することは困難であった。

5. 謝 辞

北大工学部理学第二講座 高橋英明氏には、XPS測定および討論で、また、核磁気共鳴装置研究室の山田英二氏には ²⁷Al MASNMR測定および討論で大変お世話になりました。感謝の意を表します。

参考文献

- 1) T. Tsuchida and N. Ichikawa, *React. of Solids*, 7 (1989) 207
- 2) 土田 猛, 稲垣 道夫, 第一回固体の反応性討論会講演予稿集, P93 (1990)
- 3) 渡部 徳子, 現代化学増刊11, 『高分解能NMR-基礎と新しい展開-』, 斉藤 肇, 森島 績編, (1987), P141, 東京化学同人
- 4) T. Tsuchida and K. Kodaira, *J. Mat. Sci.*, 25 (1990) 4423
- 5) 土田 猛, 稲垣 道夫, 日本化学会第61春季年会講演予稿集 (I), P117 (1991)
- 6) V. M. Mastikhin, O. P. Krivoruchko, B. P. Zolotovskii and R. A. Buyanov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 18 (1981) 117
- 7) C. S. John, N. C. M. Alma and G. R. Hays, *Applied Catalysis*, 6 (1983) 341
- 8) T. Tsuchida and H. Takahashi, submitted for publication in *J. Mat. Chem.*
- 9) H. Knözinger and P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 17 (1978) 31