Vol. 40 (1991)

# シリカ, アルミナ及びシリカ・アルミナの X 線光電子分光 測定と表面化学特性

## 菖蒲 明己\*,北川 輝浩\*\*

(1991年6月21日受理)

シリカ,アルミナ,シリカ・アルミナの粉体ディスクを773~1773 K で大気中焼成し,それらの表面の XPS 分析を行った. Si 2p, Al 2p 及び O ls の束縛エネルギーはすべて表面組成に依存して連続的に変化した.同表面上の不純物ナトリウムも同様の挙動を示した.焼成温度が高いほどスペクトルの半値幅が小さくなった理由は結晶子径のサイズ効果に帰せられた.又,結晶化に伴って不純物元素の表面濃集,すなわち不純物の表面偏析が観測された.アルミナを例に、シリコンとナトリウムの表面偏析と固体酸性,塩基性及び触媒反応活性との間に見いだされた相関性を示す.

# 1緒言

シリカ,アルミナは各種クロマトグラフ用の充てん 剤・担体,触媒担体,セラミックス,半導体材料などに 広く活用されている.組成の異なるシリカ・アルミナ表 面の元素の化学結合状態は,その表面構造を反映して異 なっていると考えられる.AlとSiの電気陰性度はそれ ぞれ1.5,1.8であるため,組成に応じて両元素の電子 密度は変化する.特に,不純物元素あるいは添加元素の 存在する場合は一層複雑である.これら電子密度の変化 が電子の束縛エネルギー(BE)の変化に直接対応する とするとき,BEの変化が組成に対し加成性を示すか否 かは興味のある問題である.

又,上記酸化物は加熱によって構造を変える.これに 伴う X 線光電子(XPS)スペクトルとバルク不純物の 挙動についてはいまだ明らかでなく,基礎的知見として 重要と考えられる.

#### 2 実 験

基準となる η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Al(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (東京化成 工業)を常法により加水分解して作製した. SiO<sub>2</sub> とし ては Aerosil-300 (日本アエロジル)を使用した. Si/Al 比 0.18, 0.35, 2.1 の シリカ・アルミナゲルは

\* 室蘭工業大学工学部応用化学科:050 北海道室蘭市 水元町 27-1

Al(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> と Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (キシダ化学)の混 合ベンゼン溶液から, Leonard らの方法で作製した<sup>1</sup>). その他測定に供した市販試料は Table 1 のとおりであ る. これらの試料約 20 mg をディスクに成型し,アル ミナセラミックス (SSA) ボートと同焼成管を装着した シリコニット炉を用いて,773~1773 K,精製空気中で 2 h 焼成して分析室に導入した.なお,2 M NaNO<sub>3</sub> で イオン交換した Na<sup>+</sup>/ $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合は,ディスク成型 時以外は,N<sub>2</sub>気流中で乾燥,焼成した.

使用した測定装置は Perkin Elmer-ESCA 5100 であ る. X 線源には Mg K<sub>a</sub> (1253.6 eV)を使用した. 装置 の校正は Cu 2p<sub>3/2</sub>, Au 4f<sub>7/2</sub> の BE を用いて行い, チ ャージアップは C1s を 284.6 eV として補正した. 表面 原子濃度(又は組成)は, tangential ベースラインでバ ックグラウンドを差し引いたスペクトルの面積強度(ス ペクトルの形状から Shirley バックグラウンドの使用は 必要なかった),及び F1s を 1.00 としたときの面積相 対感度係数を用いて算出された<sup>2)</sup>. この相対感度係数は 光電子の脱出深さ,微分断面積の差異を含めて実験的に 決定されている. なお,表面の汚染除去の目的で適宜  $(1~2) \times 10^{-5}$  Pa の Ar 圧で 3~5 min のイオンスパッ タリングを行った.

#### 3 結果と考察

## 3・1 シリカ

測定された光電子の BE 値とそのスペクトル半値幅 (FWHM)を他の試料と共に Table 2 に示した. Aero-

<sup>\*\*</sup> 現在 松下テクノリサーチ(株): 570 大阪府守口市 八雲中町 3-15

674

#### BUNSEKI KAGAKU

Symbol Sample ALO-1 7-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Production Co.	Composition or impurity submitted SiO <sub>2</sub> 0.03, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.03, Na <sub>2</sub> O 0.03 wt%		
		Shokubai Gakkai sansho shokubai			
ALO-2 ALO-3	11 11	1) 1/	SiO <sub>2</sub> 0.22, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.03, Na <sub>2</sub> O 0.04 wt% SiO <sub>2</sub> 0.01, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.01, Na <sub>2</sub> O 0.3, TiO <sub>2</sub> 0.01 wt%		
ALO-4 ALO-5 N6311	<i>"</i> <i>"</i> SiO - ALO	// //	SiO <sub>2</sub> 0.01, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.01, Na <sub>2</sub> O 0.01 wt% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.68, Na <sub>2</sub> O 0.02 wt%		
N631HN NaA	$\frac{310_2 \text{ AI}_2 \text{ O}_3}{2}$	Nikki Co. // Union Carbite Co.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 13, Na <sub>2</sub> O 0.2, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1 wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 28, Na <sub>2</sub> O 0.2, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1 wt% Si/Al=1.1		
NaX NaY	<i>4</i> <i>4</i>	// //	Si/Al=1.1 Si/Al=1.6 Si/Al=2.7		
SiO <sub>2</sub> -K C. G.	SiO <sub>2</sub> -K SiO <sub>2</sub> gel Kanto Kagaku Co. C. G. glass TTT Germany		SiO <sub>2</sub> >95% ; for chromatography SiO <sub>2</sub> 65, Na <sub>2</sub> O & K <sub>2</sub> O 12, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7.5, ZnO 6.5, TiO <sub>2</sub> 5.5, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 wt% ; for cover glass		

Table 1 Commercial samples used in measurements

sil の 773, 1073 K 焼成体の Si 2p, O 1s の BE はそれ ぞれ 103.3, 533.0 eV 一定であり, 2.4, 2.3 eV の FWHM は高温では約 0.2 eV 小さくなった. SiO<sub>2</sub>-K の 場合は Al 2p と Na ls のピークが観測され, 773 K 焼成 体ではそれらの BE は 74.3, 1073.5 eV であった. Ols は Aerosil と同じであるが, Si 2p は 0.6 eV 低かった. この低 BE 側へのシフトはシリカゲルの Si<sup>4+</sup> と同型置 換して存在する  $Al^{3+}$  と  $Na^+$  の寄与によるもの<sup>3)4)</sup>で. Na の場合はシラノールの水素原子が Na<sup>+</sup> で置換され た効果も含まれていると考えられる. 1223 K で焼成す ると, Si 2p の高 BE 側へのシフト以外はガラスの Al 2p, Ols, NalsのBEとほぼ一致し, Si2pとOlsの FWHM は 2.1, 2.0 eV であった. 表面原子組成比 Si/O/Al/Na は 773 K 時の 30/69/0.3/0.3 から 31/67/0.4/1.2 に変化した.よって、高温での焼成によ って Na の表面濃集が起きていたと解される. ガラスの 表面には Na が存在し、その BE は 1072.7 eV (FWHM 2.5 eV) であった.

## 3・2 アルミナ

合成 η-アルミナの Al2p, Ols の BE 値は焼成温度 には依存しないが, それらの FWHM は 1173 K 以下で の 2.3, 2.9 eV から 1373 K 以上での 1.6, 2.0 eV に大 きく変化した. 1273 K 焼成体は真空焼成したもので, BE に変化はないが, Al2p, Ols の FWHM はそれぞれ 2.1, 2.3 eV であった. 市販アルミナ (γ-相)の場合は 不純物元素の共存効果が見られたので, そのなかの ALO-2 を用いて焼成効果を調べた. 不純物元素 Na の 表面濃度は 1373 K から急速に, Si は焼成温度と共に増



Fig. 1 Changes in the atom concentrations of impurities on ALO-2 surface with annealing temperature

 $\bigcirc$ : Si;  $\triangle$ : Na;  $\bigtriangledown$ : Fe;  $\square$ : S

加した (Fig. 1). Fe は 1173 K をピークに, S は急速 に減少した. これら元素は Al<sup>3+</sup> と同型置換して, ある いはアルミナスピネル構造の空孔に存在する<sup>3)4)</sup>. Al 2p と O 1s の低 BE 側へのシフトは主に Na 濃度の変動に 起因している. Si 2p の BE は Aerosil より約 2 eV 低 く, Si 濃度の増大につれ高 BE 側にシフトした. アル ミナに含まれている Si<sup>4+</sup> は SiO<sub>2</sub> の Si<sup>4+</sup> よりも電子密 度が大きいと解される. Na 1s の BE は濃度増加につれ 若干低 BE 側へシフトした. Si と Na 濃度の 1473 K 以 上での急増は,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に相転移するとき の排せつ作用と考えられ, カオリンがムライトに転移す る際にクリストバライトを遊離させる現象と同じであろ 報文

菖蒲,北川:シリカ,アルミナ及びシリカ・アルミナの X 線光電子分光測定と表面化学特性

Sample	$T^{\mathrm{a})}/\mathrm{K}$	Binding energy (FWHM <sup>b)</sup> )/eV				Other impurity
		Al 2p	Si 2p	O ls	Na ls	Outer impurity
Aerosil	773		103.4(2.4)	533.1(2.3)		
	1073		103.2(2.2)	533.0(2.2)		
	1223		103.3(2.2)	533.0(2.1)		
SiO <sub>2</sub> -K	773	74.3(2.5)	102.8(2.4)	533.0(2.4)	1073.5(3.1)	
- <b>-</b>	1073	74.2(2.8)	102.8(2.2)	533.0(2.2)	1073.8(2.7)	
	1223	74.2(2.0)	103.2(2.1)	532.8(2.0)	1072.6(2.8)	
Cover-glass		74.2(2.8)	102.8(2.9)	532.8(2.0)	1072.7(2.5)	Ti, K, B, Zn, Sb
$\eta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	773	73.8(2.3)		531.1(2.9)		
1 1 203	1273	73.9(2.1)		531.0(2.3)		
	1673	73.9(1.7)		531.0(2.0)		
	1773	73.8(1.7)		531.0(1.9)		
ALO-2	703	74.0(2.5)	101.4(-)	531.3(2.9)	1072.3()	Fe, S
· · ·	1173	74.1(2.4)	101.4(2.9)	531.1(3.0)	1072.3(3.6)	Fe, S
	1373	74.0(2.5)	101.6(2.9)	531.0(2.9)	1072.1(2.8)	Fe
	1473	73.8(2.0)	101.9(2.9)	530.8(2.2)	1072.3(2.4)	Fe
	1573	73.6(1.7)	101.8(2.9)	530.6(2.0)	1072.1(2.3)	Fe
	1773	73.7(1.7)	101.8(2.0)	530.8(2.0)	1072.2(2.0)	
ALO-1	1573	73.6(1.7)	101.6(2.7)	530.5(2.0)	1072.0(2.4)	Fe
ALO-3	1573	73.5(1.7)	101.8(3.3)	530.4(2.1)	1071.9(2.4)	
ALO-4	1573	73.9(1.7)	101.6(2.9)	530.7(2.0)	1071.8(2.0)	Ti, Fe
ALO-5	1573	74.0(2.0)	102.1(2.4)	530.8(2.4)	1072.0(2.7)	Fe, Ti
N631L	973	74.5(2.4)	102.6(2.3)	532.4(3.2)	<i>,</i> ,	Fe
(Si/Al = 5.9)	1573	74.5(1.9)	103.0(2.1)	532.7(2.0)	1072.6(2.9)	Fe
N631HN	973	74.4(2.2)	102.6(2.7)	532.4(2.3)	<i>i</i>	Fe
(Si/Al = 2.2)	1173	74.5(2.3)	102.6(2.6)	532.3(2.4)	1073.0()	Fe
<b>`</b>	1373	74.6(2.2)	102.7(2.3)	532.4(2.1)	1072.7(2.3)	Fe
	1573	74.5(2.0)	102.9(2.1)	532.6(2.0)	1072.6(2.2)	Fe
$SiO_2 \cdot Al_2O_3$	773	74.5(2.3)	102.3(2.7)	532.1(2.7)		
(Si/Al=2.1)	1573	74.5(2.2)	102.8(1.8)	532.6(2.2)		
$SiO_2 \cdot Al_2O_3$	773	74.4(2.3)	102.0(2.3)	531.9(2.7)		
(Si/Al = 0.55)	973	74.3(2.1)	102.0(2.3)	531.9(2.9)		
	1573	74.4(2.1)	102.5(2.2)	532.2(2.6)		
$SiO_2 \cdot Al_2O_3$	773	74.1(2.3)	101.8(2.4)	531.6(2.8)		
(Si/Al=0.22)	973	74.2(2.5)	101.9(2.4)	531.5(2.9)		
	1573	74.3(2.0)	102.2(2.2)	531.7(2.5)		
$Na^+/\eta - Al_2O_3^{c)}$	773	74.0(2.1)		531.3(2.6)	1072.4(2.4)	
i.	1573	73.6(1.9)		530.8(2.1)	1071.7(2.5)	_
NaA	573	74.0(2.0)	120.0(2.0)	531.6(2.3)	1072.4(2.3)	Fe
NaX	573	73.9(1.9)	101.9(2.0)	531.7(2.0)	1072.8(2.2)	Ti
NaY	573	73.9(1.9)	102.4(2.0)	532.3(2.0)	1073.6(2.2)	Fe, Ca

Table 2 Binding energies for silica, alumina, and silica-alumina

a) calcination temperature (K) in dried air; b) fullwidth at half maximum (eV); c) calcined in dried nitrogen stream

う<sup>3)4)</sup>. Fe は高温では酸化物として昇華散逸するため 1373 K 以上では存在していない. Al 2p と O ls の FWHM は η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合と同様に, 1273 K を境に前 者は約 0.8, 後者は約 1.0 eV の差を生じた. X 線回折 (XRD) ピークから Sherrer の式で求めた結晶子径は η-, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で 6~7 nm, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で 60~80 nm であっ た. 上記の FWHM の大きな差異は粒子(結晶子)径 のサイズ効果によるものと考えられる<sup>5)6)</sup>. 1573 K 焼成 体で Na 表面濃度の高い試料(ALO-3, ALO-1 でそれ ぞれ 4.8, 1.2 atom%, 他は約 0.3 atom%)の場合は, Al 2p と O 1s の BE は低く, Si 2p は 3.5 atom% の ALO-5 で最も高い 102.1 eV を与えた. なお, Fe 2p<sub>3/2</sub> は 710.1 eV (低温焼成体で 710.7 eV), Ti 2p<sub>3/2</sub> は 458.7 eV, S 2p は 168.7 eV の BE を示していた.

#### 3・3 シリカ・アルミナ

バルクの Si/Al 原子比 5.9, 2.2 の市販品 N631L, N631HN と 2.1, 0.55, 0.22 の合成シリカ·アルミナゲ ルの5試料を用いて測定した.市販品にはFeとNaが 含まれている (Table 1). 973 K 焼成体の Al 2p, O ls, Si 2p の各 BE は Si/Al 比の増大につれ高 BE 側に シフトした. 焼成温度の上昇に伴う各試料の Si 2p と O 1sの高 BE 側への小さなシフトは Si の表面濃度の増加 によるものと考えられる. N631L と N631HN の 973 K 焼成体上には評価し得る Nals ピークはなかったが, 1173 K 以上では明確なピークを示し、1573 K では 0.4 atom%の Na が存在した.又,これら試料上では Fe 2p3/2 ピークが観察され、その BE は 973 K の 711.0 eV から 1573 K の 711.7 eV にシフトし、表面濃度は 0.3~0.5 atom% で、1373 K で最大であった. Si, Na, Fe の表面濃集現象はアルミナの場合と同じ理由によ る. N631HN の Si 2p, Al 2p, O 1s の FWHM はそれ ぞれ 973 K の 2.7, 2.2, 2.3 eV から 1573 K の 2.1, 2.0, 2.0 eV に変化していた.

# 3・4 ナトリウムの化学状態

アルカリ金属の XPS スペクトルの帰属は難しい. そ れは同金属の反応性の強さと酸化物形態が不安定である ためである.  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の表面 -OH を -O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> とした Na<sup>+</sup>/η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の 773 K, N<sub>2</sub> 中焼成体表面の Na 表面濃 度は 3.7 atom% で、Al 2p、Ols の BE はそれぞれ 74.0, 531.3 eV で η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のそれらよりも 0.2 eV 高 く, Nalsは 1072.5 eV であった. 1573 K で焼成する と、Na 濃度は 8.2 atom% に増加し、Al 2p、Ols、Na Is はそれぞれ 0.4, 0.5, 0.7 eV 低 BE 側ヘシフトし た. この表面を 30 min の Ar<sup>+</sup> スパッタリングを行う と Na は 5.5 atom% に減少し, 各々の BE は 773 K 焼 成体のそれらと一致した. 更に, NaA, NaX, NaY ゼ オライトの細孔内に存在する Na<sup>+</sup>の BE は 1072.4~1073.6 eV で,高 Si/Al 比のゼオライトほど高 い BE 値を示した.一方, NaX を 1273 K で大気中焼 成し構造破壊を起こさせたときの Nals は 1072.2 eV で、Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料の場合は 1071.8 eV であった.以 上の結果から、Na<sup>+</sup>の Na ls の BE は 1072.4 eV より 高 BE 側にあって、基質の Si/Al 比とともに更に高 BE 側にシフトする. 又,酸素との共有結合性の強い Na は Na<sup>+</sup> の場合より低い BE 値をもち,同様の Si/Al 比依 存性を示すと推測される.

## 3・5 束縛エネルギーとバルク組成との関係

前節までの結果を用いて、シリカ・アルミナ系の組成 と Al 2p, Si 2p, O ls 及び Na ls の BE 値との関係を検 討した. Table 1 の 573~1373 K の焼成体において は、バルク組成と次式

 $C_{\rm Si} = N_{\rm Si} / (N_{\rm Si} + N_{\rm Al}); (N: 原子数)$ 

から求めた  $C_{Si}^{b}$  と XPS スペクトルに基づく表面原子組 成比から算出した  $C_{Si}^{c}$  (b はバルク, s は表面を表す) とはよい一致を示した.しかし,各元素の BE は測定時 の基質表面の化学的特性を反映している. Fig. 2 は  $C_{Si}^{c}$ を横軸に各元素の BE の組成依存性を図示したものであ る.白抜きマークはゲル又は低温焼成体試料,黒マーク は相変化した結晶性又はガラス質の試料から得た実測値 で あ る. Si 2p は  $0.1 < C_{Si}^{c} < 0.5$  の 約 102.0 eV と  $0.5 < C_{Si}^{c} < 0.9$  の約 102.6 eV となり,前者は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中





○: values measured on samples annealed at  $773 \sim 1073$  K (SiO<sub>2</sub>) and  $573 \sim 1773$  K (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); • values measured on samples annealed at 1223 K (SiO<sub>2</sub>) and  $1373 \sim 1773$  K (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); ②: zeolites; ▲: cover glass

の不純物 Si, 後者は Aerosil の BE 値とも異なってい る. 一方,結晶性試料では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中不純物 Si と Aerosil の両 BE 値を結ぶなだらかな曲線上に並び、低温焼 成体試料との間には 0.2~0.5 eV の差が生じた. Al 2p では、低温焼成体と結晶性試料の間には著しい差はなく (0.1 eV 程度), C<sup>s</sup><sub>Si</sub>=0.7 付近で最大値 74.5 eV をもつ曲 線となった. Ols の BE は低温焼成体の Si 2p と同様 に変化し、高温と低温の焼成体の間には 0.2~0.4 eV の 差が存在した. Nals の変化も著しく,前節で指摘した  $Na^+$  に帰属される BE は  $C_{Si}^s = 0.6$  を超えると約 1.0 eV高 BE 側ヘシフトした. これは表面の Brønsted 酸性が Si/Al>2 で効果的に発現する事実とよく符号してい る<sup>7)</sup>. 又,高温焼成試料表面の Na ls も類似した挙動を 示しているが、シフト幅は小さい.1573 K 以上で焼成 した ALO-1~5 の Al 2p と O ls の BE はこの曲線より 下に位置し、Na 表面濃度の大きい試料ほど BE が低 い. これは不純物 Na の電子供与性に起因している. NaA  $(C_{Si}^{s}=0.5)$ , NaX  $(C_{Si}^{s}=0.6)$ , NaY  $(C_{Si}^{s}=0.7)$ の各ピークの BE が低温焼成体試料の曲線の下に位置し ているのはゼオライトが共有結合性の規則正しい結晶構 造をもつためである.

#### 3・6 酸塩基性, 触媒反応活性との対応性

1173 K 以上で焼成した ALO-2 の弱い酸塩基の表面 で選択的に進行するプロピレンオキシドの開環異性化反 応の反応速度はその酸性度と塩基性度とによく対応し た<sup>8)9)</sup>.酸性(ルイス酸)は配位ピリジンの 583 K 真空 排気後の IR 吸収スペクトル(1597 cm<sup>-1</sup>) 強度で表 し,塩基性は pKa=+7.2 のブロモチモールブルーを指 示薬とする滴定法で測定し、更に触媒反応活性はパルス 反応法で測定した8)9). ここでは、上記のパラメーター と Si, Na の表面原子濃度との関係を探る. 触媒活性と して同異性化反応で生成するプロピオンアルデヒド(ル イス酸点上で生成する)とアリールアルコール(ルイス 酸点と塩基点双方の寄与で生成する)の生成速度を用い ることにした. 1473 K で焼成した SiO2 及び 1573 K で 焼成した η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はこの反応には不活性であった. Al<sup>3+</sup> と同型置換した Si<sup>4+</sup> が、又は表面に排せつされ たクリストバライトの Si 原子の配位不飽和性が, これ らアルミナ表面のルイス酸性を強めていると考えて, Si 表面濃度と酸性度(Fig. 3)及びプロピオンアルデヒド の生成速度(Fig. 4)をプロットすると両者ともよい相 関性を示した. 同様に、Na 表面濃度と塩基性度及びア リールアルコール生成速度との間にも対応性が見られ た. Na 表面濃度は 1573 K 以上では, Na<sub>2</sub>O の昇華



Fig. 3 Relationship between the specific IR intensity at 1597 cm<sup>-1</sup> based on the pyridine coordinated on high-temperature-treated alumina "ALO- $2^{(9)}$  and surface atom concentration of Si or Na, respectively





 $\bigcirc$ : specific rate of propionaldehyde formation and Si surface concentration;  $\triangle$ : specific rate of allyl alcohol formation and Na surface concentration

(昇華温度 1548 K) のため増加していない (Fig. 1). 従って, 1773 K の測定点は著しく離れている (Fig. 4). 又, この試料の表面積が小さすぎて塩基量の測定は 不可能であった. 678

以上,2成分系複合酸化物表面の構成元素の BE は単 純な加成性を持たない場合の一例を示すことができた. 不純物元素の共存効果が BE に現れ,表面の化学的特性 に影響を与えていることも明らかとなった.シラノール はイオン交換性のない水酸基ではあるが,Nals は高 Si 領域で最も大きい BE を与えている.SiO<sub>2</sub>-K はクロマ ト用に改良されていることから,添加された Al (表面 で 0.4 atom%) 上又は隣接する Si 上の -OH の H が Na<sup>+</sup> と交換して存在していると考えられる.Fig.2の 結果から、イオン交換性の OH 基を持つ金属酸化物の 酸性評価法として Na<sup>+</sup> を "プローブイオン" として使 用することが可能であり、IR など他の分光法を併用す ると一層効果的であろう.

(昭和 63 年 3 月 3 日第 23 回応用スペクトロメトリー 東京討論会及び同年 10 月 2 日日本分析化学会年会 で一部発表

# 文 献

1) A. J. Leonard, P. Ratnasamy, F. D. Declerch, J.

J. Fripiat: Disc. Faraday Soc., 52, 98 (1971).

- 2) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", p. 21 (1979), (Perkin-Elmer).
- G. W. Brindley, K. Nakahira: J. Am. Ceram. Soc., 42, 311, 314, 319 (1959).
- 4)橋本謙一, 浜野 健: "セラミックスの基礎", p. 163 (1975), (共立出版).
- 5) T. H. Fleish, R. F. Hicks, A. T. Bell: J. Catal., 87, 398 (1984).
- 6) Y. Takasu, T. Akimaru, K. Kasahara, Y. Matsuda, H. Miura, T. Toyoshima: J. Am. Chem. Soc., 104, 5249 (1982).
- 7) K. Tanabe: "Catalysis-Science and Technology", Edited by J. R. Anderson, M. Boudart, Vol. 2, p. 231 (1981), (Springer-Verag, Berlin).
- 8) 菖蒲明己, 阿部将起, 松下義信, 手島 昭: 日化, 1987, 1639.
- 9) 菖蒲明己, 阿部将起, 北川輝浩, 面屋和則:石油誌, 33, 75 (1990).

#### ☆

X-Ray photoelectron spectroscopic measurement and chemical characteristics of silica, alumina and silica-alumina. Akimi AYAME and Teruhilo KITAGAWA<sup>†</sup> (Muroran Institute of Technology, Department of Applied Chemistry; 27-1, Mizumoto-cho, Muroran-shi, Hokkaido 050; <sup>†</sup>Present address: Matsushita Technoresearch Co., 3-15, Nakamachi, Yakumo-cho, Moriguchi-shi, Ohsaka 570)

Self-supporting disk surfaces of silica, alumina, and silica-alumina, which were previously annealed at  $573 \sim 1773$  K in dry air for 2 h, were analyzed using XPS. The photolines of Si 2p, Al 2p, and O 1s changed continuously with the surface atom composition, *i.e.*, surface matrix, and the presence of impurities. The Na 1s binding energy of samples contaminated by Na showed a similar behavior. The full widths at half maximum of the photospectra were reduced by elevating the annealing temperature. The phenomena were evaluated as a size effect of the crystallite radius. Impurities of Si, Fe, and Na in alumina and Fe and Na in silica-alumina moved from bulk to the surface at higher temperatures than 1373 K, and were then deposited on the surfaces; most of the Fe and part of the Na, however, were sublimed as oxides above 1373 K and 1573 K, respectively. The Lewis acidity and specific formation rate of propionaldehyde from propylene oxide on aluminas treated above 1173 K changed in proportion to the surface atom concentration of Si. The basicity and specific formation rate of allyl alcohol showed good relationships to that of Na.

(Received June 21, 1991)

#### Keyword phrases

XPS; surface atom concentration; binding energy change; chemical characteristics; silica; alumina.