

アルミナにおける Al の配位数と 表面性質の関連について[†]

土 田 猛・田地川 浩 人

北海道大学工学部 〒060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

(1993 年 2 月 8 日受付, 1993 年 4 月 12 日掲載決定)

Relationship between the Surface Property of Alumina and the Coordination Number of Al

Takeshi TSUCHIDA and Hiroto TACHIKAWA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University
N13W8, Kita-ku, Sapporo 060

(Received February 8, 1993; Accepted April 12, 1993)

α - Al_2O_3 having a high specific surface area of $72\text{m}^2/\text{g}$ was first prepared by the thermal decomposition of diasporite at 530°C . However, its catalytic activity for isomerization of 1-butene was not recognized at all. On the contrary, γ - Al_2O_3 showed a conversion rate of ca. 70% despite its lower specific surface area of $55\text{m}^2/\text{g}$ compared with that of α - Al_2O_3 . These findings indicate that the difference in the catalytic activity between γ - and α - Al_2O_3 is attributable not to the specific surface area, but to the coordination number of Al ions. Thus it was proved experimentally for the first time that octahedral Al sites in alumina are inactive for isomerization of 1-butene.

A quantum-chemical study using an ab-initio MO method on the surface structure and electronic states of γ - Al_2O_3 explained satisfactorily the lower activity of octahedral Al sites compared with tetrahedral ones.

1. 緒 言

アルミナ水和物を加熱すると、 η -, γ - Al_2O_3 などの種々の遷移アルミナを経て、一般に 1200°C 以上の高温で α - Al_2O_3 へ転移する。これらの遷移アルミナは固体酸触媒として利用されているが、 α - Al_2O_3 は不活性である。 α - Al_2O_3 が不活性である原因は、高温で得られるため、その高い結晶化度と小さな比表面積にあるといわれてきた。遷移アルミナの Lewis 酸点モデルに関しては、脱水したアルミナ表面上に存在する配位不飽和な Al^{3+} イオンによって生じるという Hindinら¹⁾の報告以来、これまでに非常に多くの研究がなされてきた。Peri²⁾は、 γ - Al_2O_3 の (100) 面上の脱水過程のコンピュータシミュレーション (Monte Carlo 法) によって、強い Lewis

酸点が、脱水によって露出してくる Al^{3+} イオンのうち、露出 Al^{3+} イオンが 3 個隣接した欠陥 (triplet vacancy defect) であると提案し、酸強度分布の概念を導入した。Knözinger ら³⁾は、さらに Peri のモデルを η -, γ - Al_2O_3 の (111), (110), (100) 面上にも拡張して、脱水による表面欠陥構造の生成過程を検討し同様の結果を得た。また、 η -, γ - Al_2O_3 間の触媒活性の差異が、両アルミナ中の異なるカチオン分布 (Al^{3+} イオンの 4 および 6 配位サイトへの分布) によると推定した。これらの報告は、アルミナの Lewis 酸強度分布がアルミナ表面構造中の Al^{3+} イオンの O^{2-} あるいは OH^- イオンなどへの配位環境によって影響されることを示している。実際、アルミナの触媒活性が Al の配位数によって影響されるという実験的、理論的研究も最近いくつか報告されている。 η -, γ -, θ -, α - Al_2O_3 などの種々のアルミナ上への水蒸気の吸着熱の測定⁴⁾、ピリジンや CO の吸着熱や IR

[†] 第 12 回表面科学講演大会 (1992 年 12 月 15~17 日) にて発表

スペクトルの測定⁵⁻⁷⁾などの実験結果から、4配位 Al から酸素イオンが一つ抜けた配位不飽和な表面サイト (Al_5^{6+}) のほうが、6配位 Al から酸素イオンが一つ抜けた配位不飽和な表面サイト (Al_6^{6+}) よりも強い Lewis 酸点であることが示されている。一方、Gokhberg ら⁹⁾、Kawakami ら⁹⁾および Fleisher ら¹⁰⁾の量子化学的理論計算によると、 Al_5^{6+} と Al_6^{6+} について、Al 上の電荷、LUMO エネルギー準位および吸着ドナー分子から Al への電荷移動量などの値から、配位数による酸性度の評価を行い、 Al_5^{6+} のほうが高い酸性度をもつことを示した。

以上の結果から、六方最密充填の O^{2-} イオン格子中の6配位サイトにしか Al が存在しない $\alpha-Al_2O_3$ の場合、 Al_5^{6+} は Lewis 酸性度が小さく、したがって低触媒活性が予想される。しかしながら、従来きわめて小さな比表面積 ($10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下) をもつ $\alpha-Al_2O_3$ しか調製されておらず、不活性の原因が主として小さな比表面積によるものなのか、あるいは配位数によるものなのかについて実験による決定的な解明はまだなされていない。これを解明するには、遷移アルミナに匹敵する比表面積をもつ $\alpha-Al_2O_3$ で検討されなければならない。

本研究では、アルミナの触媒活性におよぼす Al の配位数の影響について、実験的にも理論的にも明らかにすることが重要であると考え、つぎのような検討を行った。(1) 大きな比表面積をもつ $\alpha-Al_2O_3$ を調製し、1-ブテンの異性化反応に対する触媒活性を調べること、(2) 現在、最も定量性の高いといわれている非経験的分子軌道法 (ab-initio MO 法) を用いたエネルギー計算によって、配位数の異なる Al の酸性度の評価と触媒活性との関連について明らかにすること。

2. 実験方法

2.1 アルミナ触媒の調製

触媒として用いた γ -および $\alpha-Al_2O_3$ は、boehmite ($\alpha-Al_2O_3 \cdot H_2O$) を 600°C 、diaspore ($\beta-Al_2O_3 \cdot H_2O$) を 530°C までそれぞれ空気中で $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱、熱分解して調製した。boehmite は、gibbsite ($\alpha-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 、日軽金 BHP 39) を水とともにオートクレーブ中に充填し、 380°C 、 $730\text{ kg}/\text{cm}^2$ で3日間、diaspore は、gibbsite に種結晶として中国産 diaspore 鉱石を約 30 wt% 加え、1N NaOH 溶液中で 390°C 、 $920\text{ kg}/\text{cm}^2$ で13日間水熱合成して得た。diaspore の水熱合成の詳細についてはすでに報告した¹¹⁾。

アルミナ水和物の熱分解によるアルミナの生成過程は、XRD、SEM、TG-DTA、 ^{27}Al MASNMR スペクトロメーターなどで調べた。

^{27}Al 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 9.4 T 、共鳴周波数 104.262 MHz 、角速度 4 KHz で測定した。化学シフトは、 $Al(H_2O)_6Cl_3$ を基準として記録した。

アルミナ試料の比表面積は、柴田化学器機工業(株)製迅速表面積測定装置 SA-1000 を用い、 -196°C における N_2 吸着より測定した。

2.2 1-ブテンの異性化反応

アルミナ試料 50 mg を石英ウールにまぶしてガラス U 字管 (外径 6 mm) に充填し、He ガス流通下 ($15\text{ ml}/\text{min}$)、 450°C で2時間前処理した。その後、降温して 200°C の反応温度で1時間保ち、1回 0.2 cc の1-ブテンをパルス注入した。生成物は液体窒素でトラップ後、VZ-7 を充填したガスクロマトグラフで分析し、転化率と選択率を求めた。

2.3 ab-initio 分子軌道計算

STO-3G 基底関数による ab-initio MO 法により、配位数の異なる Al の電子状態および構造を計算した。クラスターの構造最適化は、エネルギー勾配法によって行った。クラスターの端は水素によって閉じた。分子軌道計算は、分子科学研究所電子計算機センターにて S 820 スーパーコンピュータを用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 高比表面積を有する $\alpha-Al_2O_3$ の調製

Fig. 1 および Fig. 2 は、水熱合成によって得られた boehmite と diaspor の X 線回折図および SEM 写真である。回折線はすべて図中に示したように指数付けされ、得られた試料が単体のものであることがわかる。SEM 写真より boehmite は $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 程度の大きさのブロック状粒子であるが、diaspor は幅 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 、長さ数十 μm の針 (柱) 状粒子形態を示す。diaspor の X 線回折図において、(110) 回折線のみが著しく大きな強度を示していることから、針状粒子の長軸が C 軸であると推定されるが、事実、電子線回折の結果から確認された¹¹⁾。 1300°C まで加熱しても、これらの粒子形態は保持された。

Fig. 3 は、boehmite および diaspor の TG-DTA 曲線である。DTA 曲線上の矢印の各温度で取り出した試料の X 線回折結果も示してある。boehmite は 535°C で脱水の吸熱ピークを示して $\gamma-Al_2O_3$ を生成し、 δ -, θ - Al_2O_3 を経て 1200°C 付近に発熱ピークを示して $\alpha-Al_2O_3$ へ転移した。diaspor は、 510°C に脱水の吸熱ピークを示して直接 $\alpha-Al_2O_3$ を生成した。これら両一水和物の脱水から $\alpha-Al_2O_3$ 生成に至る転移過程の相違

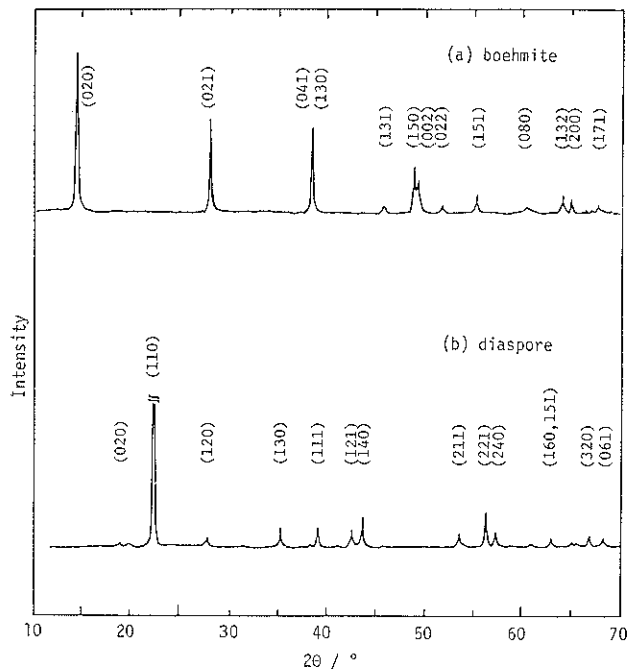
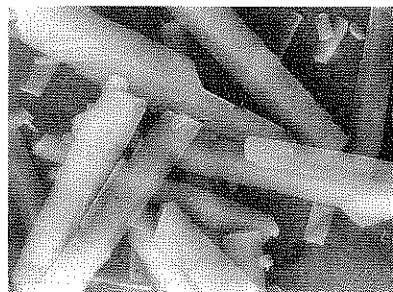


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of (a) boehmite and (b) diasporite.



(a)

1
μ



(b)

1
μ

Fig. 2 SEM photographs of (a) boehmite and (b) diasporite.

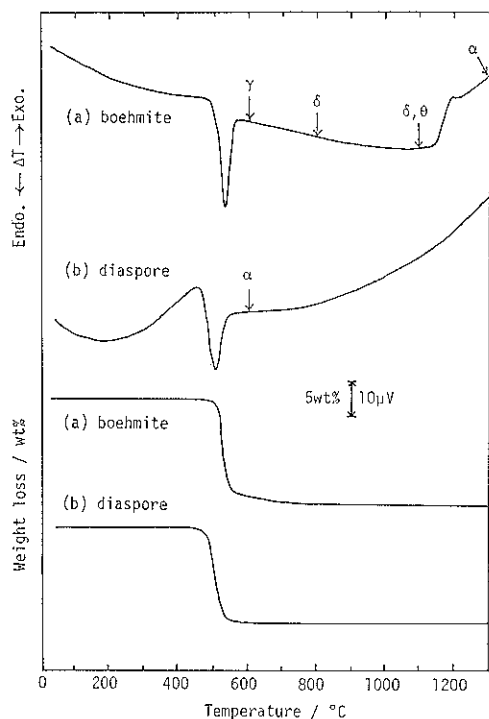


Fig. 3 TG and DTA curves of (a) boehmite and (b) diasporite.

は、boehmite と diasporite の酸素イオンの基本構造の違いに起因する¹²⁾。boehmite は層構造をもち、層内では酸素イオンは立方密充填しているが、構造全体ではゆがんだ立方密充填である。一方、diasporite では、 α - Al_2O_3 と同様に立方密充填している。diasporite と α - Al_2O_3 の構造類似性が、500°C というきわめて低温でトポタチックな脱水反応による α - Al_2O_3 の生成を可能にしたといえる。TG 曲線より、脱水による重量減少 ($\sim 1300^\circ\text{C}$) は、両一水和物の理論含水量 15.0 wt% にほぼ一致した。

Fig. 4 は、boehmite および diasporite を種々の温度まで加熱して得られたアルミナ試料の ^{27}Al MASNMR スペクトルである。boehmite および diasporite では、7~9 ppm に中心スペクトルと 51~54, -34~-35 ppm にそれぞれ 1 次スピニングサイドバンドをもつ 6 配位の Al (Al^{oct}) のスペクトルのみが見られる。boehmite の加熱によって γ -, δ - Al_2O_3 が生成すると、 Al^{oct} のスペクトルに加えて、72 ppm 付近に 4 配位の Al (Al^{tet}) のスペクトル¹³⁾が観察される。1200°C で α - Al_2O_3 が生成すると、再び Al^{oct} のみのスペクトルになる。一方、diasporite の場合は加熱によって直接 α - Al_2O_3 が生成す

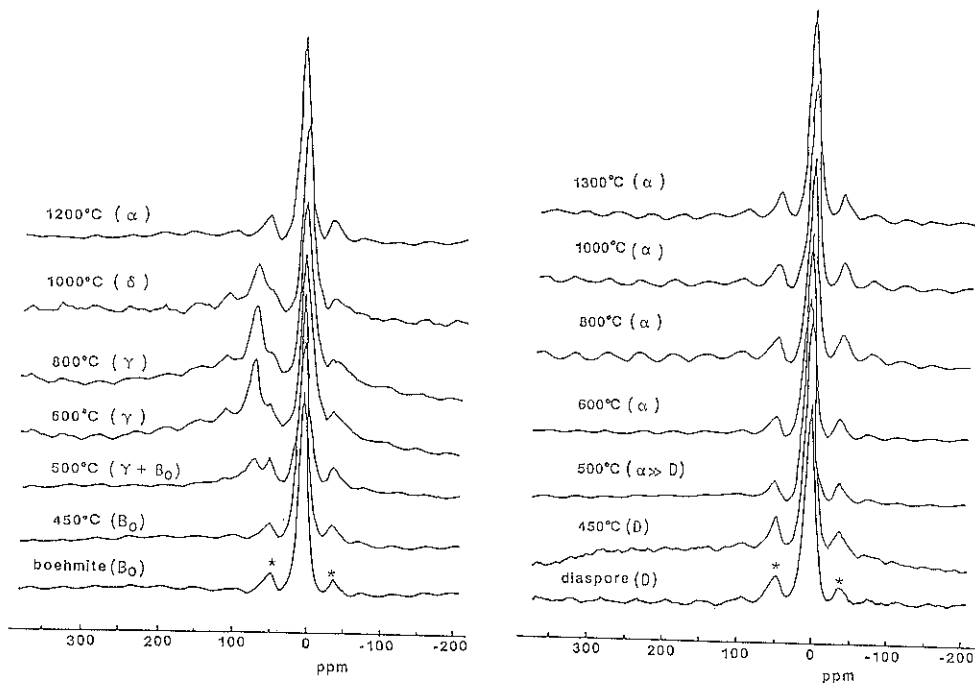


Fig. 4 ^{27}Al MASNMR spectra of boehmite and diasporite calcined at various temperatures. Asterisks (*) are first-order spinning sidebands. Greek letters in the parenthesis signify the phases of alumina.

るため、 Al^{tet} スペクトルは出現せず、 Al^{oct} スペクトルのみが観察されるが、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成によってすべての Al^{oct} スペクトルは約 5 ppm 低磁場側にシフトした。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は立方密充填の O^{2-} イオン格子と、その 4 配位と 6 配位の間に Al^{3+} イオンが分布する構造をもつものに対して、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ では六方最密充填の O^{2-} イオン格子をもつため、6 配位の間にのみ Al^{3+} イオンが存在する。したがって、Fig. 4 に示された ^{27}Al MASNMR スペクトルの変化は、まさにアルミナの構造をよく反映しているといえる。

boehmite および diasporite を、それぞれ 600 および 530°C まで加熱して得られた $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の比表面積は 55 と 72 m^2/g であった。従来、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ はアルミナ水和物を約 1300°C の高温まで加熱して調製されるため、比表面積はほとんど 10 m^2/g 以下であった。しかしながら、本研究において diasporite の低温熱分解によって $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成するプロセスに注目し、72 m^2/g というきわめて大きな比表面積を有する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を調製することができたのは画期的なことである。高比表面積を有するため吸着活性が期待できる。この $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の FTIR スペクトルから、1620 と 3450 cm^{-1} 付近にアルミナ表面に吸着した水分子の O-H 偏角と伸縮振動によるスペクトルが、また、1350 cm^{-1} 付近に C-O

伸縮振動によるスペクトルが観察された¹⁴⁾。しかしながら、diasporite を 600°C まで加熱して得られた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ では、その比表面積は約 8 m^2/g まで激減するため、吸着活性も著しく減少した。

3.2 1-ブテンの異性化反応

大きな比表面積を有する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の触媒活性を調べるため、テストリアクションとして 1-ブテンの異性化反応を行った。

Fig. 5 は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上での 1-ブテンの異性化反応において、10 回のパルス中の転化率と選択率 (cis-2-ブテン/trans-2-ブテン) の変化を示したものである。55 m^2/g の比表面積をもつ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の場合、ほぼ 70% の転化率を示したのに対して、72 m^2/g の比表面積をもつ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の場合は 0% でまったく触媒活性を示さなかった。この結果は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の触媒活性の相違が比表面積の大きさに起因するのではなく、Fig. 4 の ^{27}Al MASNMR スペクトルに示されたように、両アルミナのバルク構造の履歴を受けた表面構造、すなわち Al^{3+} イオンの配位数 (Al^{tet} と Al^{oct} への分布の程度) に依存することが推定される。

3.3 Al の配位数を考慮したアルミナ表面性質の量子化学的検討

STO-3G 基底関数による非経験的分子軌道法 (ab-

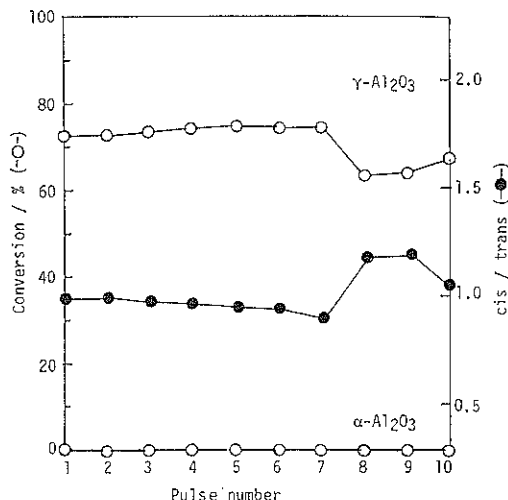


Fig. 5 Isomerization of 1-butene on γ - and α - Al_2O_3 . γ - and α - Al_2O_3 were obtained by the thermal decomposition of boehmite at 600°C and of diasore at 530°C , respectively.

initio MO 法) を用いて, γ - Al_2O_3 のバルクと表面の構造および電子状態を計算し, Al^{3+} イオンの酸性度を配位数の異なる Al 上の電荷および最低空軌道のエネルギー (E_{LUMO}) により評価した。クラスターモデルとして **Fig. 6** に示したように, バルク状態を表わすモデルでは 4 配位モデル (Al_4^{tet}) および 6 配位モデル (Al_6^{oct}), また表面状態を表わすモデルでは, それらの配位 OH がひとつ抜けた 3 配位 (Al_3^{tet}) および 5 配位モデル (Al_5^{oct}) を選んだ。

酸性度の大きさの重要な尺度となる LUMO と HOMO のエネルギーを **Fig. 6** に示した。配位 OH がひとつ抜けて配位不飽和状態になることによって, LUMO の軌道エネルギーの急激な低下がみられる。構造緩和後 (**Table 1** にその構造を示す) は点線で示されたようにさらに低下する。このエネルギー低下の大きさは, 4 配位位置の Al で大きく, したがって, Al_4^{tet} のほうが酸性度の大きいことを示している。

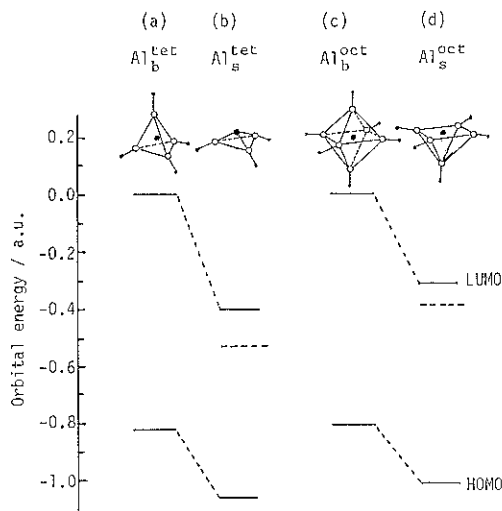


Fig. 6 Orbital energy diagrams for (a) tetrahedral and (c) octahedral cluster models of the bulk of γ - Al_2O_3 and the corresponding cus surface sites (b, d). Dashed lines indicate the orbital energy levels after structural relaxation of surface Al atom. The values were calculated at HF/STO-3G level. (●) Al, (○) O, (◐) H.

Table 1 は, クラスターモデルの表面構造を決定するために, Al の位置について構造最適化を行った結果を示す。表面の酸素間距離は, バルクの格子酸素間距離と同じ値をもつと仮定して計算した。 ΔZ は, バルクモデルから表面の OH を一つ取り除いたときのモデルにおいて, 構造緩和前すなわちバルク中の Al と緩和後 (構造最適化後) の Al の位置の差である。構造緩和後の Al の位置は, Al_4^{tet} で $-0.3611 \text{ \AA}$, Al_5^{oct} で $-0.1748 \text{ \AA}$ と負の方向へ, すなわちバルク方向にずれている。これは Al_4^{tet} および Al_5^{oct} ともに浮き上がらずにむしろ沈み込んでいることを示している。また, 表面酸素層からの距離 (Δh) は, 従来の理論的研究結果¹⁰⁾とは異なり, Al_4^{tet} が $0.2023 \text{ \AA}$ 表面より上方にあるのに対して,

Table 1 Distances of Al^{3+} ion at the positions geometrically optimized (i.e., relaxed) after the removal of a surface OH^- ion from their original, unrelaxed positions in the centers of the tetrahedron and octahedron (ΔZ) and from oxygen layer (Δh). Z-direction corresponds to the molecular axis (C_3 or C_4 axis).

	Al_4^{tet}	Al_5^{oct}
$\Delta Z(\text{\AA})$	-0.3611	-0.1748
$\Delta h(\text{\AA})$	0.2023	-0.1748

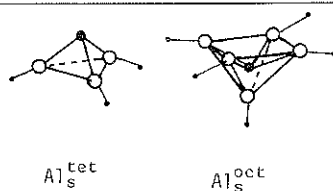


Table 2 Electron charges on Al and O atoms and bond population of Al-O bond in the tetrahedral and octahedral sites in the bulk and surface of γ - Al_2O_3 .

	Tetrahedral			Octahedral		
	bulk	surface		bulk	surface	
		unrelaxed	relaxed		unrelaxed	relaxed
Al	+1.093	+1.113	+1.229	+1.111	+1.022	+1.064
O	-0.523	-0.371	-0.410	-0.685	-0.605	-0.613
Al-O	0.2062	0.218	0.238	0.150	0.163	0.168

Al^{3+} は 0.1748 Å 下方にあることがわかった。

Table 2 は、Al および O 原子上の電荷の計算結果である。バルクの Al_t^{3+} と Al_o^{3+} の電荷は、それぞれ +1.093 と +1.111 であり、 Al_o^{3+} のほうがよりイオンのである。これに対して、表面では構造緩和後、それぞれ +1.229 と +1.064 となり Al_t^{3+} のほうがよりイオンので acceptor ability が大きく、それゆえ、酸性度が強いことがわかる。この結果は、Fleisher らの結果¹⁰⁾とも一致する。また、Al-O ボンドポピュレーションの値は octahedral のほうが小さく、したがってよりイオンのであることを示している。

以上の結果から、 Al_o^{3+} サイトは、酸性度が小さく、かつ表面酸素層より下方へ沈み込んでいるため、1-ブテン分子のアプローチに対して立体障害になり、活性低下を生じたと考えられる。

4. 結 論

以上の実験結果から導かれる結論はつぎのように要約できる。

- 1) diaspore (β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の熱分解反応により、きわめて大きな比表面積 ($72 \text{ m}^2/\text{g}$) をもつ針状の α - Al_2O_3 を初めて調製することができた。
- 2) 大きな比表面積にもかかわらず、1-ブテンの異性化反応に対する触媒活性はまったくなかった。
- 3) 触媒活性に対する Al_2O_3 中の Al^{3+} イオンの配位数による影響が考えられ、量子化学的な検討を行った。
- 4) 非経験的分子軌道法 (ab-initio MO 法) を用いて γ - Al_2O_3 のバルクと表面の構造および電子状態を計算し、Al イオンの酸性度 (Lewis acidity) を Al 上の電荷および最低空軌道のエネルギー (E_{LUMO}) により評価した。
- 5) これらの計算より、octahedral サイトの Al (Al_o^{3+})

の反応性の低下は、Al の酸性度の低下ばかりでなく、Al の位置が表面酸素の位置より下方へシフトしており、このような立体因子も 1-ブテンとの反応性に対して大きな影響を与えていると考えられた。

文 献

- 1) S. G. Hindin and S. W. Weller: J. Phys. Chem. **61**, 1506 (1956).
- 2) J. B. Peri: J. Phys. Chem. **69**, 220 (1965).
- 3) H. Knözinger and P. Ratnasamy: Catal. Rev. -SCI. Eng. **17**, 31 (1978).
- 4) G. D. Gatta, B. Fubini and L. Stradella: J. Chem. Soc., Faraday Trans. II **73**, 1040 (1977).
- 5) G. D. Gatta, B. Fubini, G. Ghiotti and C. Morterra: J. Cat. **43**, 90 (1976).
- 6) C. Morterra, S. Coluccia, E. Garrone and G. Ghiotti: J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **75**, 289 (1979).
- 7) P. Nortier and P. Fourre: Applied Catal. **61**, 141 (1990).
- 8) P. Ya. Gokhberg, A. O. Litinskii, A. P. Khardin, V. M. Lazauskas and A. V. Berzhyunas: Kinetics and Catalysis **21**, 669 (1980).
- 9) H. Kawakami and S. Yoshida: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **81**, 1117, 1129 (1985); *ibid.* **82**, 1385 (1986).
- 10) M. B. Fleisher, L. D. Golender and M. V. Shimanshaya: J. Chem. Soc., Faraday Trans. **87**, 745 (1991).
- 11) T. Tsuchida and K. Kodaira: J. Mat. Sci. **25**, 4423 (1990).
- 12) A. F. Wells: "Structural Inorganic Chemistry" (Clarendon Press, Oxford, 1975) p. 528.
- 13) C. S. John, N. C. M. Alma and G. R. Hays: Applied Catalysis **6**, 341 (1983).
- 14) T. Tsuchida: Solid State Ionics, in press.