

高比表面積アルミナ担体の電子状態および構造の評価

Structural characterization of alumina with high specific surface area

山添 誠司^{a,b}, 渡辺 智美^a, 佃 達哉^{a,b}
Seiji Yamazoe^{a,b}, Tomomi Watanabe^a, Tatsuya Tsukuda^{a,b}^a 東京大学大学院理学系研究科, ^b 京大 ESICB
^aSchool of Science, The University of Tokyo, ^bESICB, Kyoto University

アルミニウムアミン錯体の熱分解と酸素酸化により、固体上に高比表面積なアルミニウム酸化物粒子の作製を試みた。拡散反射紫外可視スペクトルにより、MgO 上にアルミナが担持されていることが確認できた。透過電子顕微鏡像から、担持されたアルミナは粒径 5 nm 以下の微粒子であった。Al K 殻 XANES により、担持されたアルミニウムは主として AlO₆ 構造を持つ酸化物であることが明らかとなった。

Aluminum oxides with high specific surface area were synthesized on solid supports by a thermal decomposition of aluminum-amine complex and subsequent oxidation in air. The formation of aluminum oxides on MgO was confirmed by diffuse reflectance UV-visible spectroscopy. TEM observation showed that the particle size of the supported aluminum oxides was less than 5 nm. Al K-edge XANES spectroscopy suggested that the aluminum oxides on MgO had octahedral AlO₆ structure.

Keywords: aluminum oxide, Al K-edge XANES

背景と研究目的: 金属酸化物の 1 つである Al₂O₃ は耐熱性、耐薬品性などに優れ、セラミックス材料や触媒担体材料として広く利用されている。一般に、比表面積が大きい担体ほど高活性が期待できるため、Al₂O₃ の合成にあたっては粒径の制御が一つの課題である。本研究ではアルミニウムアミン錯体を前駆体として熱分解によりアルミニウムを固体上に担持した後、空気に暴露することで高表面積な Al₂O₃ を合成し、その幾何構造及び電子状態を評価した。

実験: アルミニウムアミン錯体を担体存在下で熱分解[1]することで、担持アルミニウムを合成した。具体的には、N,N-ジメチルエチルアミンアラン (Me₂EtN·AlH₃) のトルエン溶液 (0.5 M) 0.4 mL と担体 54 mg をメシチレン 20 mL 中で窒素雰囲気下で 2 時間攪拌した。その後、攪拌しながら 2 時間還流させ、アルミニウム粒子を生成した。反応溶液を遠心分離 (2000 rpm, 5 分) で分離することにより固体を取り出し、ヘキサンで洗浄することでアミンを取り除いた。得られた粉末は十分に乾燥させ、デシケーター内で保存した。担持量は 10wt% である。

試料は、粉末 X 線回折、拡散反射紫外可視

(DR UV-Vis) スペクトル、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察により評価した。また、立命館大学 SR センター BL-10 にて、Al の K 吸収端 XANES 測定を行った。分光結晶は KTP(011) を用い、試料電流による全電子収量 (TEY) 計測モードにて測定した。

結果、および、考察: ここではアルミニウム酸化物の担持が確認できた MgO 上のアルミニウム種 (AlO_x/MgO) について詳しく述べる。Fig. 1 に、担持したアルミニウム種の X 線回折パターンを示す。また、比較として担体を用いずに作製したアルミニウム試料 (AlO_x) の X 線回折パターンも示す。担体を用いない場合は金属アルミニウムの構造に由来する回折パターンのみが見られた。一方、AlO_x/MgO では 10wt% の担持量であるにも関わらず、アルミニウム金属に由来する回折ピークは観察されず、他の酸化物に由来する回折ピークもみられなかった。このことから、担持されたアルミニウム種はアモルファスであることが示唆された。

Fig. 2 にこれら試料の拡散反射紫外可視スペクトルを示す。AlO_x/MgO では酸化アルミニウムに由来する吸収が 210-300 nm に観察された。また、可視領域から近赤外領域に幅

広い吸収が見られたことから、一部還元したアルミニウム種もしくはマグネシウム種が形成していることが示唆された。TEM 像から MgO 上に直径 5 nm 以下のアルミナ粒子が担持されていることがわかった。

最後に Al K 殻 XANES から AlO_x/MgO の酸化状態および構造について調べた。吸収端の位置から担持したアルミニウムは酸化物であることが示された。一方、担体を用いない場合は金属アルミニウムに由来する吸収 (1559.8 eV) が観測された。アルミニウムアミン錯体を熱分解するとアルミニウム金属が生成するが、担体を用いることで表面積が増大し、アルミニウム金属が容易に酸素により酸化物になることが分かった。また、1567.8 eV に吸収ピーク (AlO_6 種)[2] がみられ、1565.6 eV (AlO_4 種)[2] のピーク強度が小さいことから MgO 上に担持されたアルミニウム酸化物は 6 配位種が主成分であることが示された。また、DR UV-Vis スペクトルで見られていた還元種由来の吸収ピークは担持したアルミニウム種のものではなく担体である MgO が一部還元した種であることが示唆された。

文献

- [1] J. A. Haber and W. E. Buhro, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 10847.
 [2] K. Shimizu, Y. Kato, T. Yoshida, H. Yoshida, A. Satsuma, and T. Hattori, Chem. Commun. (1999) 1681.

論文・学会等発表 (予定)

現時点ではなし

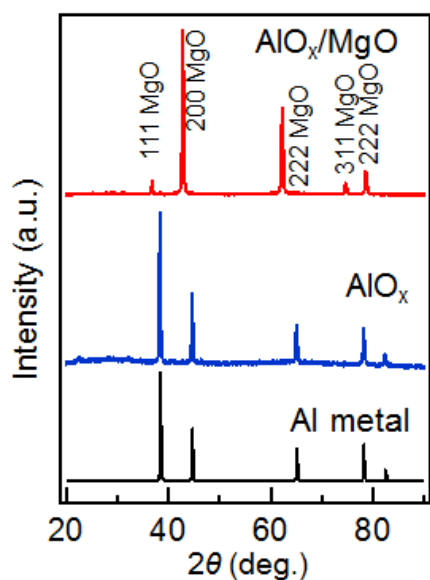


Fig. 1. X-ray diffraction patterns

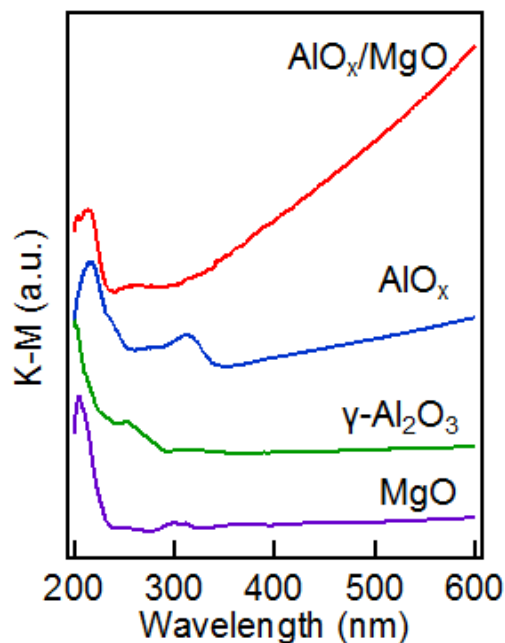


Fig. 2. Diffuse reflectance UV-Vis spectra

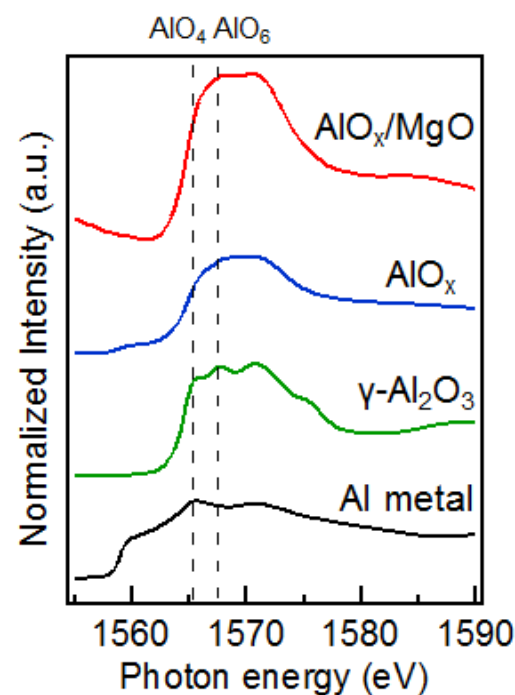


Fig. 3. Observed Al K-edge XANES Spectra