水溶液ゾル-ゲル法による透明アルミナ膜作成過程の ^{27}Al -MAS NMRによる検討小林 芳男¹・中田 真一²・黒川 洋一¹¹東北大学工学部基礎工業化学教室, 980 仙台市青葉区荒巻字青葉²千代田化工建設(株)研究開発センター, 221 横浜市神奈川区守屋町 ^{27}Al -MASNMR Studies on the Processes of Transparent Alumina Film Preparation by Aqueous Sol-Gel MethodKobayashi, Y.¹, Nakata, S.², Kurokawa, Y.¹¹Department of Engineering Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980, Japan²R & D Center, Chiyoda Corporation, Moriya-cho, Kanagawa-ku, Yokohama 221, Japan

(平成3年1月21日受理)

Transparent alumina film was prepared by a sol-gel method starting with an aqueous AlCl_3 solution. The ^{27}Al -MASNMR spectroscopy was effectively, and for the first time, applied to the processes of hydrolysis-precipitation of the solution, peptization of aluminum hydroxide precipitates and heating of alumina gel film.

ゾル-ゲル法はガラスやセラミックスの低温での製法として最近盛んに研究が行われている¹⁾。なかでも珪酸エチルなどのアルコキシドの加水分解を利用する方法は数多く行われている。たとえば、珪酸エチルとニッケルのエチレングリコールの混合アルコキシド溶液を加水分解することによりシリカ担持Ni触媒の調製が報告されている²⁾。アルミナガラスの製造についてもYoldasによりアルミニウムアルコキシドの加水分解による方法が行われている³⁾。しかし、生成物は結晶性でガラス性に欠ける。

著者らはより安価な無機塩から水溶液ゾルを調製し、それをゲル化することにより非晶質透明アルミナが得られることを見出し、既に報告した⁴⁾。その際、ニッケル塩を共存させてゲル化させ、次に熱分解することにより調製したアルミナ担持Ni触媒は、

Fig.1 The flow diagram for the preparation of a transparent alumina film.

Fig. 2 ^{27}Al -MASNMR spectra of aqueous AlCl_3 solutions as a function of pH.

Fig. 3 ^{27}Al -MASNMR spectra of aluminum hydroxide precipitates with pH=6.70 heated at 80°C as a function of refluxing time.

1,3-および1,5-シクロオクタジエンの水素化反応において高いモノエン選択性を示した⁵⁾。また、透明アルミナ膜に種々の有機色素をドープすることにより光機能材料が得られることも報告した⁶⁾。この方法で得られるアルミナのゾルやゲルの形成については既にX線回折(以下XRDと略記)、IRなどにより検討を行ってきたが、これらの分析法は微細構造に対しては必ずしも十分な情報を与えない。そこで、原子レベルでの化学的情報を得る目的でNMRによるキャラクタリゼーションを行った。すなわち、固体高分解能MAS法⁷⁾を用いて透明アルミナ膜のみならず、それに至るまでの溶液、ゾルおよびゲルの状態を測定し、Al-O配位状態の変化などについて解析した。

図1に透明アルミナの作成手順を示した。沈殿形成、加熱還流および加熱処理の諸過程における試料について²⁷Al-MASNMRを測定した。

²⁷Al-MASNMRスペクトルは日本電子(株)製JNM-GX270 FT-NMR装置で測定した。測定モードはCP法を用いない、Dipolar Decouplingを伴うMAS法である。液体から固体までの各状態の試料を充填したO-リング付き試料管⁸⁾を54°44'のMAS角、回転数4 kHzで回転させた状態で測定した。外部基準物質は $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液)とした。

²⁷Al-NMRの共鳴吸収線はAlの配位状態に応じてそれぞれ異なるシフト値を与える。本試料系の場合、0 ppm付近のピークは6配位のAl(以下 Al^{oct} と略記)、60 ppm付近のピークはKeggin構造($[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$)内の中心部に位置する4配位のAl(以下 Al^{tet} と略記)によるものである。図2に種々のpHにおける塩化アルミニウム水溶液の²⁷Al-MASNMRスペクトルを示した。アンモニア水を加えないとき(pH=2.6

Fig.4 ²⁷Al-MASNMR spectra of alumina gel films prepared by aqueous sol-gel method after heating for 2hr. * stands for spinning side bands.

0)には0 ppmにのみピークが現れ、Alはすべてモノマー($[Al(H_2O)_6]^{3+}$)の Al^{oct} である。pH=3.60で0 ppmのピークの他に4 ppm付近にややブロードなピークが、そして60ppm付近に鋭いピークがわずかに現れる。前者のピークはオリゴマー($[Al_2(OH)_5]^+$, $[Al_3(OH)_8]^+$, $[Al_4(OH)_{10}]^{2+}$ など)の Al^{oct} によるものであり、後者のピークは Al^{tet} によるものである⁹⁾。pH=3.82では Al^{tet} のピークが Al^{oct} よりも大きく現れている。このことからKeggin構造はオリゴマーの形成を経て生じることがわかった。さらにpHを上げるにつれて Al^{oct} は減少し Al^{tet} 生成に費やされる。そして Al^{oct} が消滅すると思われる直前のpH(図2ではpH=5.00)ではNMR共鳴吸収が観測されたもののそれ以上のpHではピークが検出されなかった。この理由についてはまだ明らかでないが、Al成分の存在にもかかわらず検出されなかったことから、NMR不活性となる構造体(たとえば導電体)への変化などが考えられ、非常に興味深い。今後多方面からの検討が必要である。また、pH=4.55~5.00にかけてのスペクトルでは6配位に帰属されるピークが少なくとも幅広なものと同様の2種類以上から成り、分子運動性の拘束度の違う成分の混在をうかがわせることもまた興味深い。

図3に種々の還流時間におけるアルミナゾルの ^{27}Al -MASNMRスペクトル(沈殿熟成時pH=6.70)を示した。還流時間が長いほど60ppm付近のピークが減少、すなわちKeggin構造が崩されていき、0 ppm付近の2つのピークが増大、すなわちモノマー及びオリゴマーが形成されていくことが明らかとなった。

図4に種々の加熱温度におけるアルミナゲル膜の ^{27}Al -MASNMRスペクトル(還流8時間)を示した。60 ppm付近にスピニングサイドバンド(以下SSBと略記)が生じ、 Al^{tet} との識別を困難にしているのがわかる。この問題についてはTOSS法や試料の回転数を変えること、高磁場測定などにより現在検討中である。XRDから本アルミナ膜は500~900℃では γ 系(γ , δ など)アルミナである。 γ 系アルミナはスピネル構造をとり、骨格中に4配位のAlを含むとされている。このAlのまわりの状況はKeggin構造とほぼ同様であるので60ppm付近にピークを示すことが予想される。 ^{27}Al -MASNMRスペクトルでは400~900℃における60ppm付近のピークが他の温度におけるそのピークに比べてややブロードであるから、 Al^{tet} によるピークとSSBが重なったものであると考えられる。1000℃におけるスペクトルではセンターピーク(6.2ppm)の低磁場側にショルダーが現れ、1100℃以上ではスペクトルは α -アルミナのそれと一致した。一方、XRDからも1000あるいは1100℃では θ および α -アルミナの混在が示され、それ以上の温度ではすべて α -アルミナになるという結果が得られており、NMRの本結果と一致する。このように本アルミナ膜においてNMRによって γ 系および α -アルミナに帰属される Al^{oct} を区別できることが示された。

以上、NMRによって製膜過程での配位状態がほぼ明らかとなり、NMRの有用性が示された。特に、無機化合物系の溶液-ゾル-ゲル-固体(膜)の連続的な化学変化をMASNMRという同一方法で観測したという報告はこれまでになく、キャラクター化の新しい方法論を提案できたものとする。

References

- 1) 作花 済夫, "ゾル-ゲル法の科学", アグネ承風社, 東京 (1988).
- 2) Ueno, A., Suzuki, H., Kotera, Y., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **79**, 127 (1983).
- 3) Yoldas, B. E., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 286 (1975).
- 4) Kurokawa, Y., Shirakawa, T., Saito, S., Yui, N., *J. Mat. Sci. Lett.*, **5**, 1070 (1986).
- 5) Ishiyama, J.-I., Kurokawa, Y., Nakayama, T., Imaizumi, S., *Appl. Catal.*, **40**, 139 (1988).
- 6) Kobayashi, Y., Imai, Y., Kurokawa, Y., *J. Mat. Sci. Lett.*, **7**, 1148 (1988).
- 7) 中田 真一, *化学と工業*, **43**, 195 (1990). ; 中田 真一, *化学工業*, **41**, 70 (1990).
- 8) Horii, F., Hirai, A., Kitamaru, R., Sakurada, I., *Cellulose Chem. Technol.*, **19**, 513 (1985).
- 9) Akitt, J. W., Elders, J. M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1347 (1988).

Key words NMR / Alumina film / Sol-gel method / Keggin structure