アルミン酸ナトリウムと二酸化炭素の反応による沈殿法アルミナの性状^{*1}

(昭和 43 年 8 月 24 日 受理)

山田谷正子^{*2}・下村欣也^{*2}・木下 武^{*3}・内田 熙^{*4}

アルミン酸ナトリウム水溶液と CO_2 から種々の沈殿条件で一連のアルミナ水和物をつくり、これらを 500°C で焼成してアルミナを得た。X線回折および電子顕微鏡によりアルミナ水和物とアルミナの構造をしらべ、BET 表面積および細孔分布の測定によってアルミナの多孔性構造をしらべた。また 500°C で真空排気処理したアルミナについては表面酸性度、室温で水蒸気と吸着平衡にあるアルミナについては表面塩基性を測定した。

沈殿条件の相違によりアルミナ水和物およびアルミナの構造と表面の性質は、次のような影響を受ける。アルミナ水和物はその結晶構造、二次粒子の形状および大きさが沈殿条件により異なる。これらを焼成して得られるアルミナはその二次粒子の形状は出発水和物のそれに依存するが、結晶子の大きさ、単位粒子の大きさ ($50 \text{ \AA}$) は、沈殿条件の影響をほとんど受けない。アルミナの細孔構造は、単位粒子の凝集により形成される二次粒子の形状に関連する。真空脱気したアルミナの比表面酸性度の値は、水蒸気を吸着した場合の塩基性とほぼ一致していて、両者の値は全試料についてはほとんど変わらない。

1 緒 言

アルミナ水和物およびアルミナは多形を示す。通常触媒および触媒担体として用いられるものは、結晶性が悪いスピネル類似構造をもつといわれる中間アルミナ (transition alumina) である。ほかに θ - および α -アルミナも使用されている。アルミナはアルミナ水和物を熱分解して得られ、アルミナ水和物は、いろいろなアルミニウム塩水溶液を原料にしてつくられる。それぞれについて沈殿生成時の温度、原料液濃度あるいは pH および熟成時間などの条件を変化させることによっていろいろなアルミナ水和物が生成する (たとえば 1))。またそれぞれのアルミナ水和物の加熱変態についてもすでに多くの報告がある (総説 2), 3) 参照)。他方アルミナの触媒的性能についても多くの研究が行なわれた。しかしながらそれらの大部分は製法不詳のアルミナの種類または特定のアルミナ (水和物) の変態による活性変化を触媒性質 (酸性点濃度、強度分布を含む) に関係づけたものであって、製法による差異を考慮に入れたものは少ない (総説 4) 参照)。さらにアルミナは主として錠剤化して成形アルミナとして用いられるが、このとき触媒性能の重要因子となる成形体強度について研究を行なったものには、Dzis'ko ら⁵⁾ の報告があるにすぎない。本研究では、アルミナの製造方法 (原料および製造条件) が生成物の多孔性構造および表面性質 (表面酸性度または塩基性度) におよぼす影響を主として検討した。これらの性質は触媒活性に密接に関連するものであり、さらに成形体強度にも関連があると思われる。

この報文ではまずアルミン酸ナトリウム水溶液に二酸化炭素を通して得られるアルミナ水和物について上記の検討を行なった結果を述べる。これらアルミナの触媒活性については後報にゆずる。

2 実 験

2.1 アルミナ水和物の製造

アルミナ水和物を次のようにしてつくった。一定の温度 (主として 40°C であるが 80°C にしたこともある) に保ったいろいろな濃度 (0.4~5.5 wt%) のアルミン酸ナトリウム水溶液 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 1.4, 1.2 l, カーボワックスまたはソルビットを生成沈殿量の 10% 添加した場合もある) に二酸化炭素を一定速度 (1.5 および 5.0 l/min) で 6 時間通した後、室温で約 16 時間静置した。この沈殿をろ過、水洗して 100°C で乾燥、粉碎してソックスレー抽出器によってアルカリを水で抽出した。いずれの試料も抽出を 24 時間行なうとその Na_2O 含有量を 0.05% 以下にすることができた。なお Na_2O の定量は試料粉末を塩酸溶液にして、SV 50 型島津分光光度計と蛍光分析装置を用いる酸水素炎による蛍光分析 (波長 $589 \text{ m}\mu$ の吸収を測定) により行なった。

2.2 アルミナ水和物の熱分解

2.1 に記した方法で得られたアルミナ水和物を 100°C で約 20 時間乾燥した後、空气中、 500°C で 16 時間加熱した。このほか 100°C から 600°C まで熱分解温度を変えたことがあるが、そのときはそれぞれの温度で 16 時間加熱した。

2.3 アルミナの構造に関する測定

比表面積: -196°C における窒素吸着等温線から BET 法によって求めた。

細孔径の分布: 相対圧 0.97 までの窒素吸着脱離等温線 (-196°C) を測定し、BJH 法によって半径 $300 \text{ \AA}$ 以下の細孔について求めた。

表面酸性度: アンモニア蒸気の 200°C における化学吸着量を尺度にとり、既報⁶⁾ の石英スプリングバランスを用いる重量法により求めた。

表面塩基性度: 塩基性度の測定は、田部、山口⁷⁾ による安息香酸の液相吸着法によった。すなわち溶媒にはベンゼン、指示薬にはプロモチモルブルー (BTB) を用い、吸着時間は 24 時間 (25

*1 この報文を「成形触媒用アルミナ粉末製造に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Shoko YAMADAYA, Kinya SHIMOMURA 東京工業試験所第 6 部: 東京都目黒区三田。

*3 Takeshi KINOSHITA 日本軽金属株式会社清水工場: 清水市。

*4 Hiroshi UCHIDA 名古屋大学工学部合成化学教室: 名古屋市中千種区不老町。

1) M. R. Harris, K. S. W. Sing, *J. Appl. Chem.*, 5, 223 (1955); 7, 397 (1957)。

2) 阪本憲一, 窯業協会誌, 67, 114 (1959)。

3) 舟木好右衛門, 清水義勝, 電気化学, 28, 302, 358 (1960)。

4) 村上雄一, “触媒工学講座, 10”, 地人書館 (1967) p. 27。

5) V. A. Dzis'ko, T. S. Uinnikova, L. M. Kefeli, I. A. Ryzhak, *Kinetika i Kataliz*, 7, 508 (1966)。

6) 山田谷正子, 内田 熙, 東工試報告, 61, 84 (1966)。

7) 田部浩三, 山口 力, 触媒, 5, 268 (1963)。

℃)とした。酸性度測定法として知られている Benesi 法⁸⁾ にならって同一量ずつ採った試料粉末 6~10 個に対して、おのおの異なる量の安息香酸溶液 (0.01 N) を加えて吸着させた後に指示薬を加え試料粉末の表面上でその指示薬が塩基性色 (青) から酸性色 (黄) に変わるのを肉眼で判別した。

結晶構造および粒子形状：X線回折法および電子顕微鏡写真によった。X線回折はガイガーフレックス D-3F 型デフラクトメーターによって測定した。X線には、銅ターゲット、ニッケルフィルターによる $\text{CuK}\alpha$ を用い、管球電圧 40 kV、電流 18 mA とした。電子顕微鏡は JEM-6A 型を使用し、アルミナ試料をメノウ乳鉢ですりつぶした粉末を観察した。

3 結 果

3.1 沈殿条件とアルミナ水和物およびアルミナの構造

3・1・1 アルミナ水和物 表1に沈殿生成時において次の4条件が、アルミナ水和物の結晶形、アルミナ(500°C 加熱)の結晶子の大きさおよび比表面積にどのような影響を与えるかを示した。1) アルミン酸ナトリウム水溶液の濃度, 2) 二酸化炭素の吹き込み速度, 3) 沈殿槽の温度, 4) 原料溶液中への有機物(カーボワックスまたはソルビット)の添加。表1に示す条件下で生成された沈殿は、X線回折図によれば無定形ゲル(以下 Am ゲルで表わす)、ブロードな回折線を示すペーマイトゲル(または擬ペーマイトと呼ばれる。以下 Bh ゲル), ペーマイトゲルとバイヤライト(以下 By)の混合物である。回折図の数例を図1に示す。上記の生成条件のうち水和物の結晶構造に著しい影響を与えるものは1)のアルミン酸ナトリウム溶液濃度である。すなわち二酸化炭素吹き込み速度を1.5 l/min, 温度を40°Cに保った場合、28%以上の濃度では(Bh ゲル+By)が生成したが、これ以下の濃度の場合にはAm ゲルを生成した。ただし二酸化炭素吹き込み速度を増し、5 l/min とした場合には、濃度2.8%以上でもAm ゲルがえられる。また沈殿時の温度を80°Cにすると濃度2.8%以上では、回折線の相対強度からみてBy 生成量が増すことがわかった。

図 1 アルミナ水和物の X 線回折図

a: 試料A (室温風乾), b: 試料B (100℃ 乾燥), c: 試料D (室温風乾)

8) H. A. Benesi, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5490 (1956); *J. Phys. Chem.*, **61**, 970 (1957).

3・1・2 アルミナ水和物の加熱脱水に伴う構造変化 次に水和物の熱分解による構造変化をX線回折法により調べた。表1に示すように、Am ゲルは 100°C で約 10 時間乾燥すると Bh ゲルに変化し、さらに 350°C で水和物から中間アルミナに転移する。一方試料 D, E, G および H のように Bh ゲルと By の混合物を加熱脱水した場合、試料 D を例にとって述べる。この試料を室温から 400°C に加熱した場合における回折線を図2に示す。室

図 2 アルミナ水和物の加熱変化に伴う構造変化

a : 室温~100℃, b : 190℃, c : 240℃, d : 310℃, e : 350℃, f : 400℃

温から 190°C 付近の温度まで By と Bh ゲル, 240°C では Bh ゲルのみ, 310°C では Bh ゲルと中間アルミナ, 400°C では中間アルミナと同定された。ここで中間アルミナと記したのは、 γ -あるいは η -アルミナのいずれかであるが、求めた回折図からだけではそのいずれかを判定するのは困難である。清水、舟木ら⁹⁾によれば、この種のゲルの加熱変化について

と報告している。ここでは一応これにならって γ -アルミナとした。 γ -アルミナの (440) 面の回折線の半値幅から結晶子の大きさを計算^{*5}した結果、表1に示すように、By を経て得られたアルミナ試料はやや大きく (50~60 Å), Am ゲルを経た試料では比較的小さい値 (33~40 Å) を示す傾向がみられる。

つぎに水和物の加熱（ただし 500°C まで）に伴う比表面積変化の様相を主として試料 D について調べた。結果を図 3 に示した。100°C 以上の温度で比表面積は増大し、300°C 付近からはほぼ一定値になった。試料 A, B および C (Bh ゲル) では 100°C 乾燥の状態ですでに大きな表面積をもち、これらを加熱処理しても表面積はほとんど変わらない。By を含む試料は 100~300°C の加

9) 清水義勝, 三井成秋, 舟木好右衛門, 工化, 70, 425(1967).

*5 結晶子の大きさ (D) を Scherrer の式 $D = k\lambda/\beta \cos \theta$ で概算した。k は形状因子 (0.9), λ は X 線の波長 (1.54 Å), β は回折図上の線の半値幅, θ は入射線と結晶面とのなす角。

表 1 アルミナ水和物生成条件と生成物の性状

試料番号	水和物生成条件				生成物のX線回折				比表面積 (m ² /g)		
	アルミナ溶液濃度 (wt%)	CO ₂ 導入速度 (l/min)	温度 (°C)	アルミナ溶液への添加物	加熱変化			結晶幅 (Å)	100°C 加熱	500°C 焼成	500°C 焼成
					沈殿	100°C	500°C				
A	0.4	1.5	40	なし	Am	Bh ゲル	η	33	357	361	
B	0.8	1.5	40	なし	Am	Bh ゲル	η	35	252	268	
C	1.6	1.5	40	なし	Am	Bh ゲル	η	40	248	258	
D	2.8	1.5	40	なし	By+Bhゲル	By+Bhゲル	η	48	140	255	
E	2.8	1.5	80	なし	By+Bhゲル	By+Bhゲル	η	50	58	194	
F	2.8	5.0	40	なし	Am	Bh ゲル	η	50	254	257	
G	5.6	1.5	40	なし	By+Bh	By+Bhゲル	η	54	63	189	
H	5.6	1.5	80	なし	By+Bh	By+Bhゲル	η	60	55	149	
I	2.8	1.5	40	ソルビット ^{a)}	Am	Bh ゲル	η	36	—	207	
J	2.8	1.5	40	カーボワックス ^{b)}	By+Bh	By+Bhゲル	η	48	—	234	
K ^{c)}	—	—	80	なし	Am	Bh ゲル	η	35	—	186	

a) アルミナ生成量に対して 7%(wt) 加えた。

b) アルミナ生成量に対して 14%(wt) 加えた。

c) アルミニウム-イプロポキシドの加水分解によりつくった。

Am: 無定形ゲル, Bh ゲル: ペーマイトゲル, By: バイヤライト, η: η-アルミナ。

図 3 アルミナ水和物の熱分解温度と比表面積、表面酸性度との関係

試料 D

熱処理により表面積が増加する。この結果は Russel ら¹⁰⁾が、種々のアルミナ水和物の表面積の加熱による変化を調べたデータ、すなわち Bh ゲルでは 100~600°C までほとんど表面積は変わらないが、ギブサイトや By では 100°C の表面積はきわめて小さく、200°C から 300°C にかけて急激に増大するという傾向に類似している。表 1 には各試料を 500°C で熱分解した場合の比表面積の測定値と一部試料を 100°C で加熱した場合の測定値を示した。これによると Am ゲルを熱分解して得られたアルミナが一般に大きい比表面積を有し、結晶性の高い By を含む水和物を分解して得られたアルミナの比表面積は比較的小さい傾向がある。この傾向は Iler¹¹⁾の結果と一致する。

3.1.3 アルミナの細孔径分布と沈殿生成時の有機物添加によるその変化 試料 D (500°C 加熱) について、細孔径分布を測定した。結果は図 4 に示すように、半径 50 Å 以下の細孔の容積が圧倒的に多い。ここに細孔径の分布はアルミナの触媒性能に重要な構造因子であって、Basmajian ら¹²⁾はアルミニウム塩原料液に、水溶性高分子有機物を添加してこの分布を変えた。本研究では Basmajian らが用いたカーボワックスなどの水溶性高分子の

図 4 水和物沈殿生成時におけるソルビットおよびカーボワックスの添加がアルミナの細孔分布におよぼす影響

●: 試料 I (500°C 焼成), ○: 試料 D (500°C 焼成), ●: 試料 J (500°C 焼成)

びに試料 D について細孔の大きさ分布を測定して比較を試みた。すなわち図 4 に示すように、試料 D に比べて試料 J では、半径 100 Å 以上の細孔が増加し、他方、試料 I では、この大きさの細孔の数が著しく減少する。いずれの場合も比表面積はやや低下する。半径 300 Å 以下の細孔についての細孔容積*⁶は、D: 0.54, J: 0.58, I: 0.46 である。半径 300 Å 以上の細孔容積*⁷は、試料 D, I ではきわめて少ないが、試料 J では著しく増加し、その容積は 2.62 ml/g である。カーボワックス 400 は Basmajian ら¹²⁾が述べているように、大きい細孔を増す効果がある。一方ソルビットはかえてこれを減少させることを知った。

3.2 アルミナの電子顕微鏡像

アルミナ水和物の加熱脱水による形態変化を電子顕微鏡で観察した結果の報告には舟木ら³⁾, Moscou ら¹³⁾および Iler¹¹⁾の報告がある。いずれの場合も、アルミナ水和物は微小の繊維状あるいは球状の粒子よりなり、Bh ゲルの場合は繊維状または薄板状に成長し By の場合は六角板状に成長して、それらが層積状の集合体をつくっていると述べられた。また Iler¹¹⁾は繊維状ペーマイトゲルを加熱脱水して γ-アルミナを得るとき、粒子形状および

*⁶ 窒素吸着法で測定した。*⁷ 水銀圧入法で測定した。13) L. Moscou, G. S. Ulies, *Kolloid-Z.*, 163, 35 (1959).10) A. S. Russel, C. N. Cochran, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1336 (1950).11) R. K. Iler, *J. Am. Ceramic Soc.*, 44, 618 (1961).12) D. Basmajian, G. N. Frulford, B. I. Parson, D. S. Montgomery, *J. Catalysis*, 1, 547 (1962).

図5 アルミナ試料の電子顕微鏡像

(1): 試料A (500°C 焼成後), (2): 試料D (500°C 焼成後), (3): 試料F (500°C 焼成後), (4): 試料H (500°C 焼成後), (5): 試料J (500°C 焼成後)

大きさは変化しないが、薄板状の Bh では部分的にクラックがはいると報告した。

3・1 に示したアルミナ試料 (500°C 焼成後) のうち数種類を選びその電子顕微鏡像を図5に示した。(1) (試料A) は Iler¹¹⁾ の図1(E) ペーマイトゾル^{*8} を 500°C で加熱したものの電子顕微鏡像と同様の繊維状粒子形状を示している。(2) (試料D) では By の結晶がでている。(4) (試料H) では By の一層大きな結晶が観察される。(3) (試料F) は繊維状粒子が著しく発達した形となっている。(5) (試料J) はこれを(2) (試料D) と比較して粒子形状に著しい差はみられなく、したがって沈殿生成時の有機物添加は粒子全体の形状を顕著に変化させることはない。

3・3 アルミナの表面酸性度および塩基性度

アルミナ触媒について炭化水素の異性化、重合、クラッキング反応など通常の酸触媒で進行する反応の活性が、その表面の酸性を示すサイトに関連することが、越後谷ら¹⁴⁾によりはじめて認められた。本研究では、まず3・1に示したような種々の製造条件で得られた試料を同一条件で焼成した場合のおおのの酸性度を測定しアルミナ水和物沈殿条件との間の関係を調べた。すなわち表1の各試料を 500°C、16 時間加熱脱水し、さらに同温度で3時間真空排気処理した後、アンモニアの化学吸着量 (mmol・NH₃/g-Cat) を測定しこれを表面酸性度の尺度とした^{*9} (6) 参照)。なおアルミナの酸性は 400°C 以上の高温での脱水処理によって現われ、図3に示したように 500°C 付近で最高値に達する。この値を比表面積で除したものを、表面比酸性度 (mmol・NH₃/m²-Cat) とし、各試料の比表面積に対してプロットして図6に示す。これを図3の結果と対照すれば、各試料の比酸性度の間には大きな差がみられず、したがって比酸性度は沈殿条件にはほとんど依存しない。ただしアルミニウム-*i*-プロポキシドの加水分解による試料Kではやや大きい。

塩基性はアルミナが水を含むとはじめて現われる性質である。アルミナに関して、表面塩基性とこの水の量との関係を調べた報告はみあたらない。ただしマグネシアの塩基性については、水蒸気の吸着により生成される表面 OH 基が塩基性を示すとする Krylov ら¹⁵⁾ の説明と、Malinowski ら¹⁶⁾ の報告による水蒸気吸着処理で塩基性度が変わらないという相反する主張がある。アルミナについての実験結果を次に述べる。

図6 アルミナ試料の比表面酸性度および比表面塩基性度

○: 比酸性度, △: 比塩基性度

試料 D を 500°C で真空処理 (このときの表面酸性度 0.33 mmol/NH₃/g), これにいろいろな量の水を室温で吸着させて塩基性度を測定した。結果を図7に示す。500°C に加熱処理した直後のアルミナ表面には塩基性はまったく認められないが、これに水蒸気を吸着させてゆくと水の吸着量が 2 mmol/g 付近から塩基性

図7 アルミナに吸着した H₂O 量と表面塩基性度との関係

試料 D

●: 試料に室温で水蒸気を飽和吸着させた後ベンゼン溶液中で測定
○: 水溶液中で測定

*8 Baymal, コロイド状アルミナの商品名 (du Pont de Nemours & Company)。

*9 アルミナの酸性度は微量の水分の吸着により著しく減少するので、種々の酸性度測定法のうち、真空中で容易に測定でき、しかも精度の高いアンモニア吸着法によった。

14) 越後谷悦郎, 斯波忠夫, 日化, 78, 1049 (1955)。

15) O. V. Krylov, Z. A. Markov, I. I. Iretiaikov, E. A. Fokina, *Kinetika, Kataliz*, 6, 128 (1965)。

16) S. T. Malinowski, S. Szepeponska, J. Sloczynski, *J. Catalysis*, 7, 68 (1967)。

が現われはじめ、8 mmol/g まで急激に増大し、その後は一定値になる。図には同試料を室温で水蒸気飽和吸着させ、ベンゼン溶液ならびに水溶液中での測定値を付記する。これらの値はほぼ等しいとみられるので、以下簡単のため水蒸気を室温で飽和吸着させた試料についてのベンゼン溶液中安息香酸の吸着量を先に酸性度を測定した各試料について測定して、その塩基性度とした結果を図6に示す。単位表面積当りの塩基性度は、表面酸性度の場合と同様に各試料間ではほぼ一定であり、しかも両者の値はほぼ等しい。なお試料Kの表面比塩基性度は、図6に示すように他の試料よりごくわずかに大きいだけであるので、各試料の塩基性度は試料中に含まれる不純物アルカリに基因するものはきわめて少ないものと思われる*10。

4 考 察

アルミン酸ナトリウム水溶液と二酸化炭素からアルミナ水和物の沈殿をつくる場合、その時の条件により生成される水和物の結晶構造が異なり、アルミン酸ナトリウム濃度 30 g・Na₂O/l, Na₂O/Al₂O₃ モル比=1.7 程度の場合、室温付近では Bh ゲル、90°C 以上の高温ではギブサイト、その中間では By が得られること¹⁷⁾、二酸化炭素の吹き込み速度を増すと Bh ゲルが生成すること等が知られている¹⁸⁾。また最近清水ら⁹⁾はアルミン酸ナトリウム溶液濃度が比較的高い場合 (150 g・Na₂O/l, Na₂O/Al₂O₃=1.6) に生成されるアルミナ水和物は、液温により次のように変化すると述べている。すなわち 0~21°C では擬バイアライト*11、25°C では By、40~60°C では By と By(b)*12、70~93°C ではギブサイト、By および By(b) が生成されると報告した。さらにアルミン酸ナトリウムと硫酸アルミニウムあるいは硝酸アルミニウムなどの溶液からアルミナ水和物沈殿を得る場合にも、原料液の pH、濃度、温度および原料液の混合の方法が、生成する水和物の結晶構造に与える影響について報告されている^{19,20)}。このように沈殿条件と得られた水和物の結晶構造との間の関係は、比較的良好に知られているにもかかわらず、これら水和物を活性化処理 (加熱脱水) したアルミナ (γ , η , θ など) の触媒活性ならびに活性に関連する表面の性質、たとえば多孔性構造や表面酸性度等が水和物沈殿にどのように依存するかを示した報告は少なく、しかもそれらの結果は互いに矛盾している。たとえば、Rödel ら²¹⁾、Freibmann ら²²⁾、Dzi'sko ら⁵⁾が行なった研究では、前二者が水和物生成条件と生成物アルミナの触媒活性が関連があるという結果を提出しているのに対し、後者はアルミナの触媒活性は、水和物生成法、

その結晶構造および焼成温度にはほとんど依存しないと報告している。ここに表記原料から出発し、沈殿条件を変えた水和物を熱分解して得られたアルミナの多孔性構造 (表面積、細孔分布、粒子形状) および表面酸性度、塩基性度との間について得た測定結果について以下考察する。

4-1 アルミナの多孔性構造

表1に示されるように沈殿条件と 500°C 焼成後のアルミナの表面積との間には次の関係がある。すなわち水和物沈殿が、Am ゲルから Bh ゲルを経てアルミナに転移した試料が比較的大きな表面積を示し、By が生成される条件で得られた水和物から出発したアルミナは小さい値を示す (5) に一致する)。また電子顕微鏡像からみて、アルミナは微粒子の凝集体になっていて、その凝集二次粒子形状はもとの水和物粒子の外形を保っていることがわかる (11) に一致)。また Bh ゲルから生成されたアルミナ (試料 A, F) は繊維状粒子からなっているのに対し、By を含む試料 (H) では、棒状または塊状の外形をなす微粒子の凝集体がみられる。各試料の結晶子の大きさは 35~50 Å (表1、ただし H をのぞく) であるので、電子顕微鏡像のいずれにもみとめられる径約 50 Å の微粒子を一次粒子とみなし、これが上述の二次粒子に凝集するものと考ええる。そうすると η -アルミナの結晶の大きさ、結晶の少数個が集ってつくられた一次粒子の大きさは、沈殿条件の影響をほとんど受けないが、一次粒子がさらに凝集してつくられる二次粒子の大きさ、形状が沈殿時の条件で変化し、表面積、多孔性構造の変化に関与することになる。すなわち一次粒子 (図3でみられる最小単位の微粒子) が糸状に集ってできた二次粒子 (図3(1), (3) でみられる凝集体を構成している細長い粒子) を示すアルミナは、塊状に集合した形を示すもの (図3(2), (4)) に比べて二次粒子が比較的不規則にならび粒子同志の間隙が多くなるため比表面積および細孔容積が大きくなる*13。

ソルビットやグリセリンのような多価アルコールは、マグネシア水和に伴う結晶化を防止する作用のあることが知られている²³⁾。アルミナ水和物沈殿生成の場合にも同様にして水和物の結晶化を防止するとともに二次粒子の成長にも関連すると考えられる。実際試料 I の X 線回折図においてこの作用がみとめられ、また電子顕微鏡像では、Bh ゲルに特有の繊維状に発達した二次粒子がみられなかった。そのためアルミナの比表面積および細孔容積は減少することになる。一方カーボワックスの添加は水和物の結晶構造には影響をおよぼさないが (表1)、細孔の大きさ分布を変えた (図4)。このような作用は Basmajian ら¹²⁾により説明された*14。

4-2 アルミナの表面酸性度および塩基性度

本測定結果によると熱分解したアルミナ表面の化学的性質 (ここでは表面酸性度、塩基性度) は、水和物沈殿条件によってはほとんど変わらない。従来の研究によると、アルミナの酸性点には

*10 橋詰ら (材料, 16, 298 (1966)) はアルミン酸ナトリウムと二酸化炭素から生成した水酸化アルミニウムの塩基性を測定し、強い塩基性を示す試料の X 線回折線が、ペーサイトゲルと炭酸ナトリウムの一水塩の混合物であると報告している。

*11 バイアライトの X 線回折図を示すが、比較的ブロードで最強の線である (001) に該当する回折線が特にブロードで強度が小さく、位置が小角側にずれているものとする。

*12 Fricke, (Z. Anorg. Allgem. Chem., 175, 249 (1928); 179, 287 (1929)) により名付けられキブサイトとバイアライトの中間に位置するといわれる。

17) R. Fricke, Z. Anorg. Allgem. Chem., 179, 287 (1929).

18) R. Fricke, Z. Anorg. Allgem. Chem., 175, 249 (1928).

19) A. J. Lewis, C. A. Taylor, J. Appl. Chem., 8, 223 (1958).

20) H. Sonntag, K. Rödel, Z. anorg. allgem. Chem., 343, 131 (1966),

*13 Dzi'sko ら⁵⁾、Iler¹¹⁾によれば繊維状 Bh ゲルの加熱脱水 (500~700°C) により作られるアルミナの表面積が大きい。

*14 沈殿生成時に原料液中に溶けている高分子物質が生成される水和物粒子同志の凝集を妨げるのはたつきをし、水和物の加熱分解の際にはカーボワックスは 250°C まで比較的安定なので、熱分解の初期には脱水が起こってもそのまま粒子内にとどまって、粒子間をある程度分離する役目を果して、その結果熱分解後のアルミナの細孔を大きくする。

21) K. Rödel, H. Sonntag, *ibid.*, 343, 139 (1966).

22) D. Freibmann, A. Simon, *ibid.*, 350, 281 (1967).

23) 玉置弥栄, 工化, 68, 414 (1965).

大別して二つのモデルが提出されている(4参照)。すなわち、Dowden²⁴⁾やEucken²⁵⁾などの主張する結晶格子内のAlイオン欠陥と、Peri²⁶⁾による脱水によって表面に露出するむき出しのAlイオンとである。一方塩基性に関するアルミナ表面構造についての報告はない。ただしマグネシアについては、Krylovら¹⁵⁾は二酸化炭素の吸着量で表面塩基性度を測定した結果、次のような3種類のサイト、a) O^{2-} イオン(強い塩基性)、b) 表面OH基に隣接する O^{2-} イオン(強い塩基性)、c) 表面OH基(弱い塩基性)を区別した。一方Malinowskiら¹⁶⁾はマグネシア表面をあらかじめ水蒸気処理した場合でも、二酸化炭素吸着点の生成に影響がないことをIRスペクトルの測定により確かめ、塩基性はKrylovら¹⁵⁾が区別したa)、b)、c)のうち、c) 表面OH基によるものではないと主張した。このほか最近Evansら²⁷⁾がマグネシア表面への二酸化炭素の吸着状態における水蒸気吸着の相互作用をIRスペクトルで調べ、二酸化炭素はマグネシア表面に $<O>C=O$ の形で吸着するが、水が吸着している場合には、 $HO-CO_2^-$ となって吸着すると述べた。これはKrylovらの吸着点の分類による(c)の吸着種に相当する。アルミナの塩基性は図7の結果からみて、水の吸着によって発生した性質であることは明らかである(Malinowskiらのマグネシアについての結果とは異なる)。図7で塩基性が現われはじめの際の水蒸気吸着量は2 mmol/g付近で、水分子の単分子層吸着量の1/2に相当するあたりから現われはじめ3分子層吸着に相当するところからは、一定の塩基性度を示すことになる。しかもこのときの比表面塩基性度は真空加熱脱気したときの比表面酸性度にはほぼ等しい。この事実から表面での水のある種の吸着状態が、表面塩基性に基因すると考えられる。

アルミナ表面に水を吸着させた場合、どのような吸着状態にあ

るかを調べたところでは^{28,29)}、次のように考えられている。Kiplingら²⁸⁾は γ -アルミナ表面に25°Cで不可逆吸着した水の量を化学吸着量とみなし(この場合3.4 mmol/g)、これはアルミナ表面の全酸素原子と結合してOH基となり、アルミナ3水和物、ギブサイトと類似した表面状態を示すとのべている。これに対しPeri²⁹⁾は γ -アルミナの水和反応について、IRスペクトル測定および熱天秤による重量変化の測定を行なった結果、十分脱水されたアルミナに水を吸着させた場合、吸着初期においては、きわめて速い不可逆吸着がおこり、表面OH基が形成されるが、単分子層吸着の50%以上に達してからは、その速度はおそくなり可逆吸着もおこることを確かめ、これは表面である種の“reorganization”が行なわれることによると推定した。またアルミナ上に化学吸着した水は、表面OH基として存在するもののほかに、室温付近での強い吸着状態があって、これは分子状化学吸着であるといわれている²⁹⁾。

以上既往の研究を参考にすると、水により誘発されたアルミナの表面塩基性はつぎのように考えられる。すなわちこの測定結果から、アルミナ上では水の単分子層吸着の50%を越えると、Peri²⁹⁾の指摘するように、表面イオンの易動性が増し、表面で“reorganization”が起こり、Kiplingら²⁸⁾の説明するように表面層が、水和物と類似した状態になり塩基性を示すようになる。そしてアルミナ表面の酸性が土台になって、そこへの水の吸着状態が塩基性をもたらす。しかしまだ測定値に乏しく具体的なモデルを想定できるには至らない。

1) 沈殿条件により水和物の結晶構造は異なるが、これを500°Cに加熱脱水してえられるアルミナの結晶構造や結晶子の大きさは測定範囲内ではほとんど変わらない。

2) しかしアルミナの二次粒子の形状は異なり、これが原因となって多孔性構造が変化する。

3) アルミナの単位表面積当りの酸性度および水の吸着によって発現する塩基性度は、ほとんど沈殿条件に左右されない。

28) J. J. Kipling, D. B. Peakall, *J. Chem. Soc.*, 1957, 834.

29) J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, 64, 1526 (1960).

24) D. A. Dowden, *J. Chem. Soc.*, 1950, 242.

25) A. Eucken, *Discussions Faraday. Soc.*, 8, 128 (1950).

26) J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, 69, 220 (1965).

27) J. V. Evans, T. L. Whateley, *Trans. Faraday. Soc.*, 63, 2769 (1967).