

## ガンマアルミナの構造と水素

Karl Sohlberg<sup>1</sup>, Stephen J Pennycook<sup>1,2</sup>,およびSokrates T Pantelides<sup>1,2</sup>

ガンマ-アルミナは触媒物質として非常に重要です。それは炭化水素の変換（石油精製）の際の触媒として、また自動車用および工業用触媒担体として用いられています。

ガンマアルミナは非常に広範囲に用いられていますが、その構造の実験データに関して科学者たちの間で長い間見解の相違が生じていました。最も幅広く受け入れられているのは、ガンマアルミナが欠陥スピネル構造を持つアルミニウムの化学量論的酸化物であるという見解です。少数派の見解は、ガンマアルミナが実際は水素を含んでいるというものです。ORNL およびバンダービルト大学の科学者たちは、密度汎関数理論（DFT）計算に基づいて、実験データのこれらの2つの解釈をうまく融和させることができるガンマアルミナの構造の説明を提示しました。

研究者達は、BIOVIAのCASTEP プログラムを用いてガンマアルミナの脱水に関する一連のDFT計算を行いました。彼らは以下の3通りの計算を実行しました。

- 種々の脱水レベルのガンマアルミナに対して完全に格子緩和した構造を計算。
- ノミナル四面体サイトおよびノミナル八面体サイトにおける水素原子に関する振動数を計算。
- バルク中の水素拡散に対するエネルギー障壁を計算。

それぞれの計算から得た結果は、文献から得た実験データと見事に一致しました。

これらの計算から、ある水素含有量の範囲において特定のスピネル型アルミナが存在することが認められました。特にガンマアルミナは、迅速に反応して水を保存および放出するという点で「反応性スポンジ」として作用します。この化学反応性は、長年解けなかった触媒系におけるアルミナの挙動の謎を解明するための基礎となるものです。

この構造が稀有な表面化学を生み、それにより遷移アルミナの汎用性と有用性の一部を説明することができます。水分子がガンマアルミナに到達した時に、その分子は崩壊します。水素はその物質に入り込み、酸素はその表面上に留まります。アルミニウム原子はその物質の中心から移動して酸素と結合し、その結果結晶基盤を拡大します。原子価に関する要請によって、どの3個の水分子についても、6個の水素原子がその物質に入り込み、2つのアルミニウム原子が外に移動して、その結晶は化学量論的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単位を拡張することが確認されています。その逆の過程も可能です。この挙動は、ガンマアルミナにおける水素含有量がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · n (H<sub>2</sub>O) について[0 < n < 0.6]の範囲内のどこかに収まるという事実の結果です。

ガンマアルミナ表面でのH とO の可用性は、この物質の顕著な触媒作用の理解について重要な意味あいをもっているようです。

## Organization

Oak Ridge National Laboratory and Vanderbilt University

## Products

BIOVIA Materials Studio CASTEP

## 参考文献

Karl Sohlberg<sup>1</sup>, Stephen J Pennycook<sup>1,2</sup>, and Sokrates T Pantelides<sup>1,2</sup>, "Hydrogen and the structure of the transition aluminas", JACS, Vol. 121, No. 33, p. 7493-7499, 1999.

1. Solid State Division, PO Box 2008, Oak Ridge national Laboratory, Oak Ridge, TN 37831-6031
2. Department of Physics and Astronomy, Vanderbilt University, Nashville, TN 37235