

# $^{27}\text{Al}$ MQMAS および $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$ CP/MQMAS NMR 法による 石炭中の無機成分の化学構造解析

金橋 康二\*・齋藤 公児\*

Investigation on Chemical Structure of Inorganic Matter in Coal by  $^{27}\text{Al}$  MQMAS and  $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$  CP/MQMAS NMR

Koji KANEHASHI and Koji SAITO

**Synopsis** : High resolution two-dimensional  $^{27}\text{Al}$  multiple-quantum magic-angle-spinning (MQMAS) NMR being capable of averaging the second-order quadrupolar interaction was applied in order to characterize the mineral matter in dry coals that have been spotlighted recently in new approach to the coal use. Octahedral aluminum compounds between kaolin and other mineral phases could be clearly distinguished by  $^{27}\text{Al}$  MQMAS method. According as the total carbon percent increases, octahedral aluminum species tend to vary from kaolin. The  $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$  CP/MQMAS NMR that is a combination of cross polarization and MQMAS was also employed to evaluate the connectivity between aluminum atom and hydrogen atom. As a result, the octahedral compounds containing the linkage of Al-O-H such as kaolin and excluding the Al-O-H bond were separated by this technique. MQMAS and CP/MQMAS is very effective in characterization of inorganic matter including quadrupolar nuclei, which is particularly well suited to the analysis of clay minerals that are noncrystalline materials and present in coals although XRD is difficult to analyze the amorphous compounds.

**Key words** : inorganic matter in coal; NMR;  $^{27}\text{Al}$  MQMAS;  $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$  CP/MQMAS.

## 1. 緒言

石炭中の無機物質は一般に鉱物質と考えられており、石炭の工業的な利用の面では従来は脇役であった。しかし最近の事前処理による無機鉱物成分の除去を狙った石炭の有効利用促進等<sup>1)</sup>、石炭中の無機成分の重要性が高まっており、特に正確な化学構造情報が必要となりつつある。正確な無機成分の化学構造情報が得られれば、新たな無機成分除去法や利用法の展開が可能になると思われるが、従来、石炭中の無機成分は原子吸光法や蛍光X線(XRF)による成分(組成)分析が中心であった<sup>2)</sup>。

無機成分の構造解析手法としては、これまでにX線回折(XRD)法が一般的であり、石炭熱分解後のAsh成分のキャラクタリゼーション<sup>3)</sup>や、低温酸化後の無機質の鉱物層の決定<sup>4,7)</sup>等、幅広く用いられてきている。しかしながら、XRDでは有機成分と無機成分の両方の構造情報が一つのチャート上に示されるため、無機成分のみの構造情報を抽出することは不可能であり、Fig. 1に示すように、場合によっては回折線が複雑に重なり合い、正確な構造情報の取得が困難となる。また、XRDは非晶質な化合物に対しては、回折線が極端に広幅化することから、石炭中に非晶質な無機成分が存在する場合、その構造解析は非常に困難となる。

これに対して、核磁気共鳴(NMR)法は各元素の共鳴周

波数の違いを利用した測定法であることから、ある特定の元素を含む構造情報のみを抽出できるというメリットがある。さらにXRDとは異なり、結晶質だけでなく非晶質の構造解析に対しても有効であるという特徴を持つ。NMRは石炭の化学構造を決定するのに有効な手法であり、これまで固体NMRを用いて主成分であるCやHの化学構造解析や、NMRイメージングによって軟化溶解現象をin-situで捉えた研究がなされてきており、石炭の構造や反応現象解明のための有力な手法となっている<sup>8)</sup>。

しかしながら、NMRを利用した石炭中の無機成分あるいは熱処理後のAshの化学構造解析研究例はあまり多くないのが現状である<sup>3,9-11)</sup>。例えば、石炭中の代表的な無機元素であるケイ素については、NMR測定対象核である $^{29}\text{Si}$ の核スピン $I=1/2$ であることから、一般的な固体測定法であるMAS (Magic-Angle-Spinning)法によって、化学シフト異方性や双極子相互作用が消去あるいは低減されて高分解能スペクトルが得られるようになる。しかし、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMRからの構造情報のみから石炭中の無機成分の構造を特定するのは困難であり、他の無機元素、特にケイ素同様石炭中の存在量が多いアルミニウムからの検討も重要となる。また、石炭中の無機成分はカオリンを始めとしたアルミノケイ酸塩が主な成分として存在していることから、アルミニウムに着目した構造解析も石炭中の無機成分の構造を解析する上で非常に重要である。しかしながら、無機成

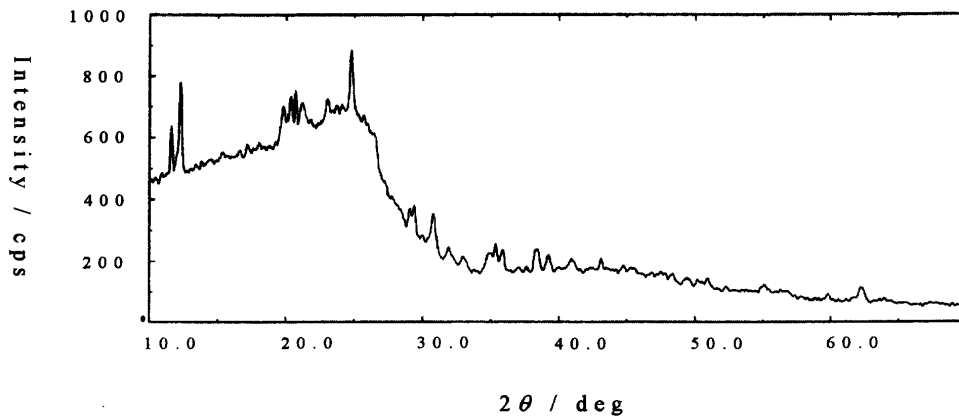


Fig. 1. XRD pattern of coal A.

分で特に重要なアルミニウム (NMR測定対象核：<sup>27</sup>Al) は、 $I \neq 1/2$ のいわゆる四極子核( $I=5/2$ )であるため、周囲の電場勾配との間に核四極子相互作用が存在し、2次の摂動によって得られる吸収線の広幅化や吸収位置のずれが起こり、MAS法では正確な化学構造解析が困難であった。したがって、固体<sup>27</sup>Al NMRから正確な化学構造情報を得るには、2次の核四極子相互作用を平均化する必要がある。

この問題を克服する手法として、1995年にL. FrydmanらによってMQMAS (Multiple-Quantum Magic-Angle-Spinning) 法が開発された<sup>12)</sup>。同手法は多量子遷移を用いて等方エコーを観測できる測定条件を最適化できれば、2次の核四極子相互作用を平均化し、スペクトルを高分解能化できる画期的な手法であり、これによってアルミニウム化合物の正確な化学構造解析が可能となる。著者らは、石炭中に存在するカオリンの<sup>27</sup>Al MQMAS<sup>8)</sup>やホウ素化合物の<sup>11</sup>B ( $I=3/2$ ) MQMAS<sup>13,14)</sup>、さらには非晶質のリン酸アルミニウム中の<sup>17</sup>O ( $I=5/2$ ) MQMAS<sup>15)</sup>スペクトル測定を行っており、2次の核四極子相互作用の平均化に伴う飛躍的なスペクトルの高分解能化を確認している。

さらに、異なる元素間での交差分極(CP; Cross Polarization)と、前述のMQMASを組合わせたCP/MQMAS (Cross Polarization/Multiple-Quantum Magic-Angle-Spinning)法を用いることによって、異元素間の結合状態に関する情報を得ることができる。これまでに<sup>19</sup>F→<sup>27</sup>Al CP/MQMASによるフッ素化されたAlPO<sub>4</sub>の解析<sup>16)</sup>や、<sup>1</sup>H→<sup>27</sup>Al CP/MQMASによるAlPO<sub>4</sub>-11中の水分子の位置の特定<sup>17)</sup>等に適用されてきた。

本報告では、石炭中の無機成分の構造解析に対して初めてMQMAS法を適用し、炭種によるアルミニウム化合物の化学構造の違いについて検討した。更に、<sup>1</sup>Hからの磁化移動を利用した<sup>1</sup>H→<sup>27</sup>Al CP/MQMAS法を用いることにより、アルミニウム化合物中の水素原子とアルミニウム原子の結合状態の解析を行い、これらの手法の有効性について検討したので報告する。

Table 1. Chemical compositions of a variety of coals.

	C / mass % <sup>a</sup>	Al / mass % <sup>b</sup>	Si / mass % <sup>b</sup>
Coal A	80.88	1.33	1.14
Coal B	87.98	1.95	1.92
Coal C	89.39	1.73	1.76
Coal D	83.97	2.13	3.00
Coal E	91.01	1.80	1.53
Coal F	91.39	1.97	2.45

<sup>a</sup> dry ash free percent

<sup>b</sup> dry base percent

## 2. 実験方法

### 2.1 測定試料

Table 1に測定に用いた炭化度の異なる6種類の乾燥炭の化学組成を示す。また、化合物同定のための標準試料としてカオリン(Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>)を用いた。

### 2.2 NMR測定条件

一連の固体<sup>27</sup>Al NMRスペクトル測定には、Varian/Che-magnetics CMX-300 (<sup>27</sup>Al共鳴周波数78.3 MHz)分光計を使用した。4 mm径の試料管に石炭あるいはカオリン粉末を充填し、16 kHzで試料管を回転させて測定した。<sup>27</sup>Al MASスペクトル測定においてはシングルパルス法を用い、代表的なパルス幅、パルス繰り返し時間および積算回数は、それぞれ1.5 μs (フリップアングル; 18°パルス)、1 s、400回である。<sup>27</sup>Al MQMASスペクトル測定においては、<sup>27</sup>Alの核スピンの $I=5/2$ であることから、3量子遷移(3QMAS)あるいは5量子遷移(5QMAS)を用いることができるが、今回は測定感度の減少をなるべく抑えるために3QMASを採用した。<sup>27</sup>Al 3QMASスペクトル測定には、エコーおよびアンチエコーのコヒーレンス経路が対称となり、アーティファクトの少ない良好なスペクトルを得ることのできるz-フィルター付3QMASシーケンスを用いた(Fig. 2(a))<sup>18)</sup>。第一(3量子励起)パルス幅、第二(0量子変換)パルス幅、

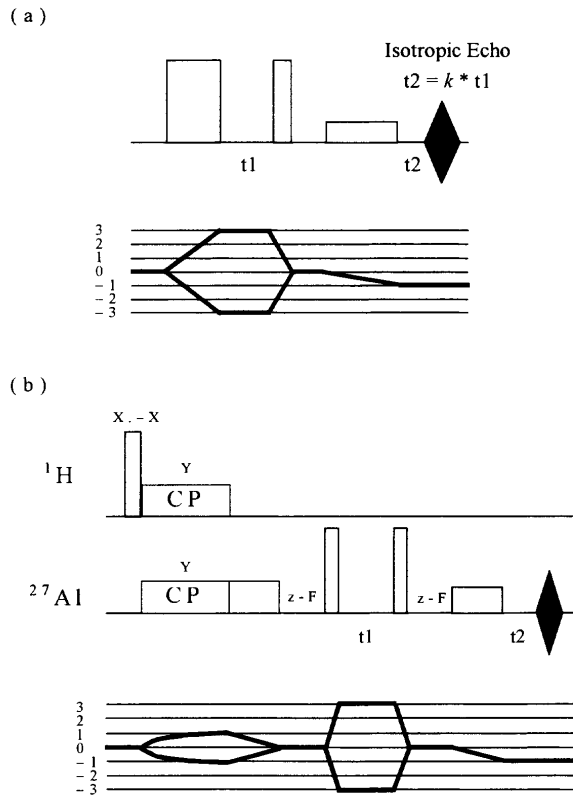


Fig. 2. Pulse sequences of and coherence transfer pathway diagrams for (a) z-filtered 3QMAS experiment and (b) z-filtered CP/3QMAS experiment.

z-フィルターパルス幅の代表的な値はそれぞれ  $3.0 \mu\text{s}$ ,  $1.0 \mu\text{s}$ ,  $14 \mu\text{s}$  である。また、水素原子とアルミニウム原子の結合状態を決定するために実施した  $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$  CP/MQMAS スペクトル測定においては、まず  $^1\text{H}$  の磁化を  $^{27}\text{Al}$  に移した後、3量子遷移を利用した z-フィルター付 3QMAS によって高分解能スペクトルを得た (Fig. 2(b))<sup>16,17)</sup>。3QMAS, CP/3QMAS いずれの測定においても、Hypercomplex シーケンスによって純吸収スペクトルを得て、Shearing 変換によりクロスピークを F2 軸に平行にした。 $^{27}\text{Al}$  3QMAS および  $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$  CP/MQMAS スペクトル測定の積算回数は、それぞれ 2400 回および 10272 回である。 $^{27}\text{Al}$  化学シフト基準は、 $1 \text{ mol/l AlCl}_3$  水溶液を  $-0.1 \text{ ppm}$  とした。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 4配位アルミニウムと6配位アルミニウムの存在比

まず石炭中のアルミニウム配位数の特定および存在量比の決定を、 $^{27}\text{Al}$  MAS法によって行った。Fig. 3にその結果を示す。石炭中には4配位アルミニウムとカオリンに代表される6配位アルミニウムが存在していることがわかる。各炭種の炭素濃度に対する全アルミニウム濃度および全アルミニウムに対する4配位アルミニウムの割合を Fig. 4に示す。Fig. 4から、炭種によって全アルミニウム濃度に大きな変化は見られないものの、4配位アルミニウムの比率

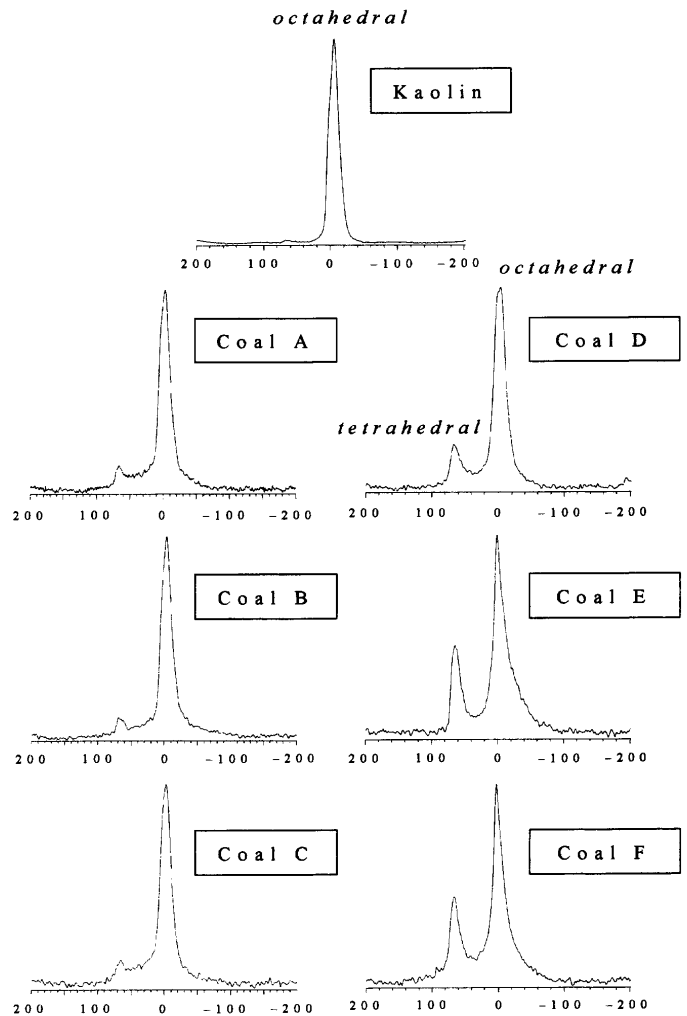


Fig. 3.  $^{27}\text{Al}$  MAS spectra of a variety of coals.

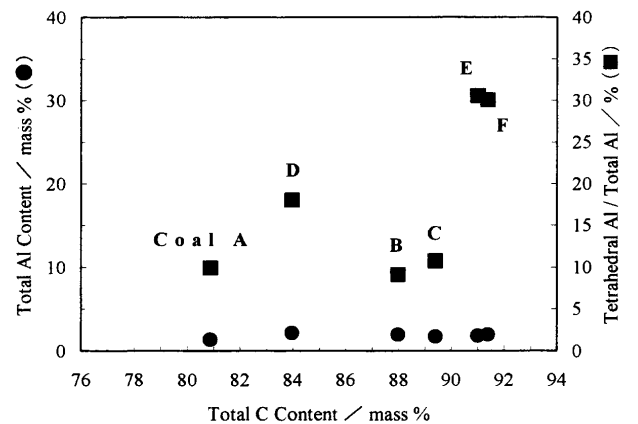


Fig. 4. Correlation plots of total aluminum percent and the ratio of tetrahedral aluminum species to total aluminum species against total carbon percent.

は大きく変化していることがわかる。さらに、石炭中の炭素量の増加に従って、4配位アルミニウムの割合が増加する傾向が見られた。この結果はThompsonらの報告と矛盾していない<sup>9)</sup>。

さらに、炭種によって Fig. 3に示したMASスペクトル中の6配位アルミニウムの線形が異なっていることがわかっ

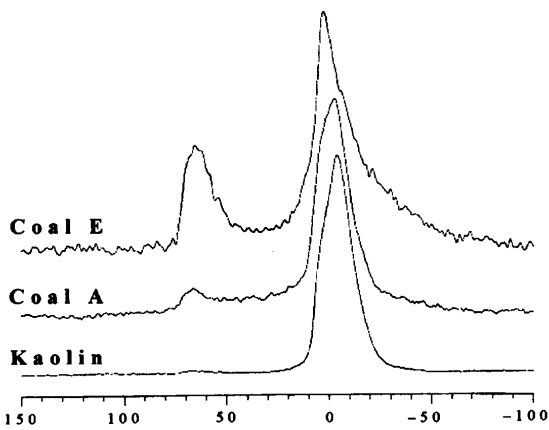


Fig. 5. Comparison of the line shape of octahedral aluminum in  $^{27}\text{Al}$  MAS spectra of kaolin, coal A and coal E.

た。A炭とE炭を例にとると、A炭の6配位アルミニウムはカオリンのスペクトルに非常に似た線形を示すのに対し、炭素量の多いE炭の6配位アルミニウムの線形はカオリンやA炭の線形とは明らかに異なっていることから、炭種によって石炭中の6配位アルミニウムの化学構造が異なっていると推測される (Fig. 5)。しかしながら、従来のMAS法では、Al配位数やその割合程度の情報は得ることができるものの、2次の核四極子相互作用の影響を受けているため、正確なAl化学構造を捉えることは不可能であり、Thompsonらも炭種による6配位アルミニウムの化学構造の違いについては言及できていない<sup>9)</sup>。

### 3・2 MQMAS法を用いたAl化合物の構造解析

石炭中の詳細な6配位アルミニウムの化学構造を明らかにするために、MQMAS法を用いて各石炭中のアルミニウ

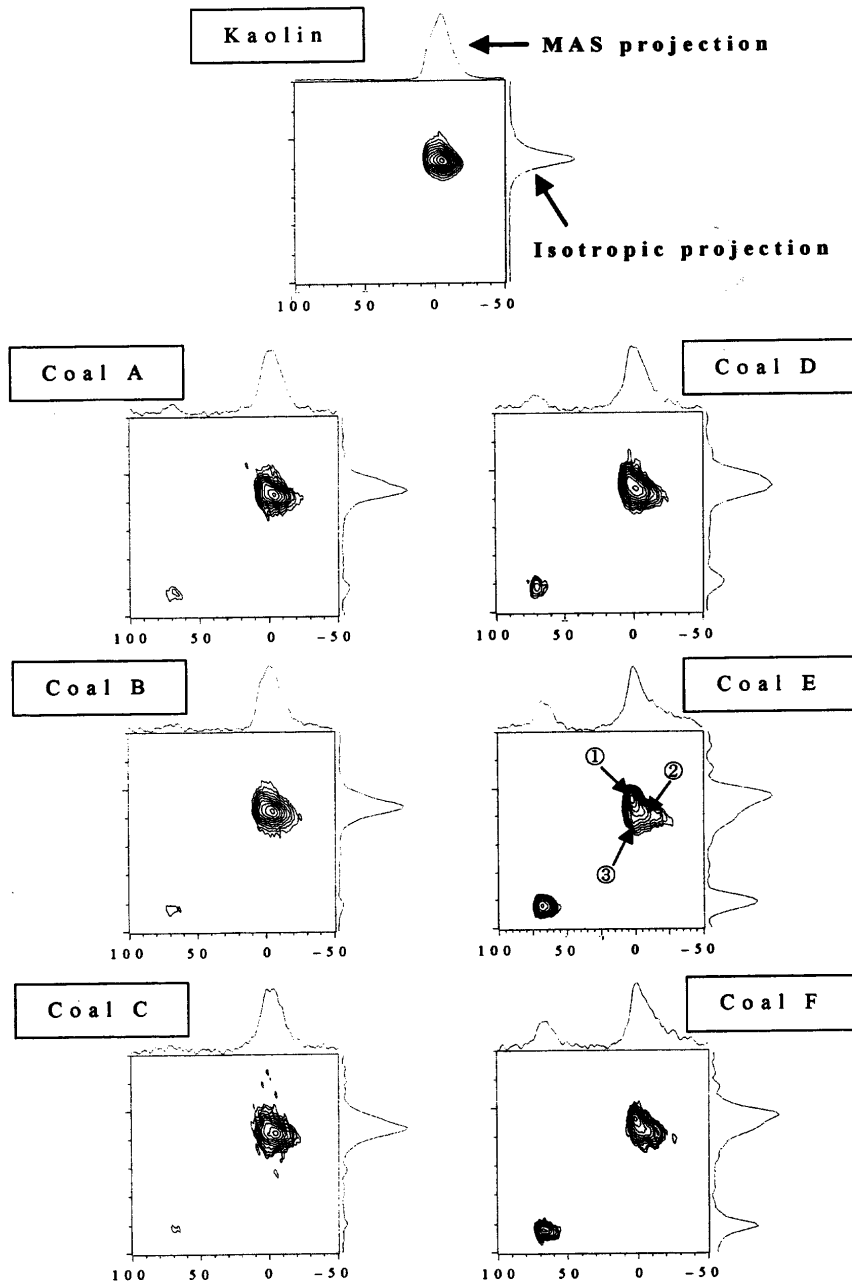


Fig. 6.  $^{27}\text{Al}$  3QMAS spectra of a variety of coals.

ム化学構造を検討した。各炭種の $^{27}\text{Al}$  3QMAS スペクトルを Fig. 6 に示す。MQMAS 法によって2次の核四極子相互作用が平均化された結果、スペクトルの分解能が飛躍的に向上し、炭種ごとに6配位アルミニウムの化学構造に顕著な差異があることが明らかとなった。一般的に4配位アルミニウムの比率の増加に従って、6配位アルミニウムの化学構造がカオリン単体構造から変化していく傾向が見られた。A炭, B炭およびC炭中の6配位アルミニウムは、カオリン単体のピークと一致することから、ほぼカオリンのみとして存在している一方で、比較的4配位アルミニウム比率の高いD炭, E炭およびF炭に関しては、カオリン由来のピークの他に別のクロスピークを示した。特にE炭においては、少なくとも3種類の6配位アルミニウム化学構造 (Fig. 6中の①, ②, ③) が存在していることが3QMAS測定によって初めて明らかとなった。ピーク②はカオリンに相当するのに対し、ピーク①, ③はカオリン以外の化合物に帰属される。これらのクロスピークはカオリン由来のピーク②と隣接していることから、カオリン類似のアルミノケイ酸塩であると推測される。

また、 $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトルを測定し、ケイ素から見た石炭中の無機成分の構造を併せて検討した。Fig. 7にカオ

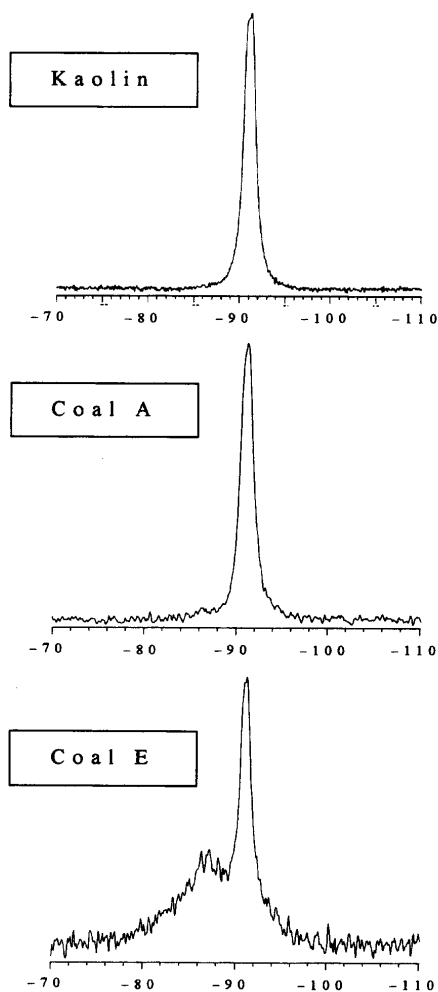


Fig. 7.  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS spectra of kaolin, coal A and coal E.

リン, A炭, E炭の $^{29}\text{Si}$  CP/MAS スペクトルを示す。A炭はカオリンとほぼ同じ線形を示しているのに対し、E炭はカオリン由来のピークの低磁場側にも別のブロードなピークを示したことから、E炭についてはカオリン以外のケイ素含有化合物が存在していることがわかった。この結果は $^{27}\text{Al}$  3QMAS スペクトルの結果を支持するものであり、MQMAS法は石炭中のAl化合物の構造解析に対して有効であることを実証する結果であるといえる。

### 3.3 CP/MQMAS法を用いたAlの構造解析

3種類の6配位アルミニウム構造が確認されたE炭において、アルミニウム原子近傍からの構造情報を得るために $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$  CP/MQMAS法を適用した。Fig. 8(a)にE炭の $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$  CP/3QMAS スペクトルを示す。比較として、Fig. 8(b)にE炭の3QMAS スペクトルを再掲する。CP/3QMAS スペクトルでは、3QMAS スペクトルで観測された3種類のアルミニウムのクロスピーク (Fig. 8(b)中①, ②, ③)のうち、2種類 (Fig. 8(b)中①, ②) が観測されているのがわかる。Fig. 2(b)に示すように、本手法では $^1\text{H}$ 核からの磁化移動を利用して $^{27}\text{Al}$  3QMAS スペクトルを測定してい

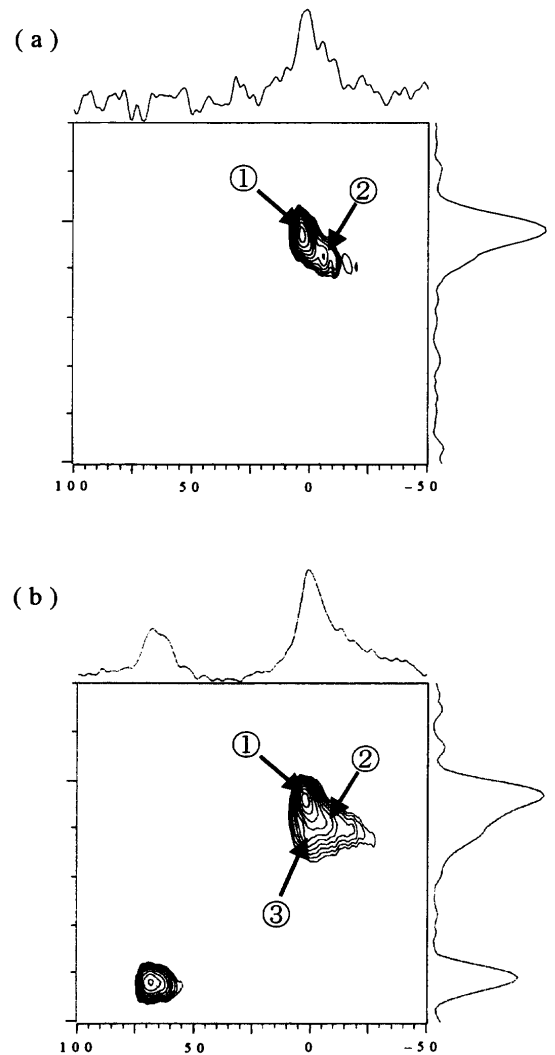


Fig. 8. NMR spectra of coal E. (a)  $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$  CP/3QMAS spectrum and (b)  $^{27}\text{Al}$  3QMAS spectrum.

るため、石炭中の水素原子の近傍に存在しているアルミニウムのピークを選択的に観測する。カオリンに相当するピーク②は Al-O-H 結合を有するため、Fig. 8(a)で観測されている。ピーク①についても、カオリンと同様に Al-O-H 結合を有する化合物であると推定できる。一方、3QMAS スペクトルで観測され、CP/3QMAS スペクトルで観測されなかったピーク③は、水素原子がアルミニウム原子近傍に存在しないアルミニウム化学種、例えば Al-O-H 結合を持たないような 6 配位アルミニウム化合物であると考えられる。

また 4 配位アルミニウムについては、Fig. 8(a)の CP/3QMAS スペクトル上で観測されなかったことから、アルミニウム近傍に水素原子が存在せず、酸素原子を介して AlO<sub>4</sub> ユニットが縮重したような構造をとっているものと推測される。

#### 4. 結言

石炭中の無機成分であるアルミニウム化合物に対し、MQMAS および CP/MQMAS 法を初めて適用することによって、従来の手法では不可能であった無機成分の正確な化学構造情報を得ることができた。今回の結果から、以下の知見が得られた。

(1) 石炭中のアルミニウム化学種は、主に 4 配位型および 6 配位型として存在している。

(2) 炭種によってアルミニウム濃度に大きな変化は見られないものの、4 配位アルミニウム / 6 配位アルミニウム比は大きく変化しており、炭素量の増加に従って、4 配位アルミニウムの割合が増加する傾向が見られた。この傾向は Thompson らの報告と矛盾していない。

(3) 炭素濃度の比較的低い炭種の 6 配位アルミニウムはカオリンとして存在している一方、炭素濃度の高い炭種では、カオリン以外の 6 配位アルミニウム化合物も存在していることが明らかとなり、<sup>29</sup>Si NMR スペクトルからも同様の知見が得られた。

(4) 6 配位アルミニウム化合物とは異なり、4 配位アルミニウム化合物の化学構造は炭種によらずほぼ一定であった。

(5) 3 種類の 6 配位アルミニウム化学種が確認された E 炭においては、カオリン同様アルミニウム原子近傍に水素原子が存在している 6 配位アルミニウム化合物と、水素原子が近傍に存在しない 6 配位アルミニウム化合物を区別することが可能となった。

以上の結果から、アルミニウム化合物の化学構造解析には核四極子相互作用を消去できる MQMAS 法が CP/MQMAS 法含めて必須であることがわかった。今後 NMR を利用した無機鉱物の化学構造解析では、本法と通常の <sup>29</sup>Si NMR 法等と併用することで、更に詳細な化学構造を明らかにでき、石炭工業利用の促進の一助となると思われる。

#### 文 献

- 1) M.Iino, T.Takanohashi, S.Obara, H.Tsueda and Y.Sanokawa: *Fuel*, **68** (1989), 1588.
- 2) M.R.Martinez-Tarazona, D.A.Spears, J.M.Palacios, A.Martinez-Alonso and J.M.D.Tascon: *Fuel*, **71** (1992), 367.
- 3) M.A.Wilson, B.C.Young and K.M.Scott: *Fuel*, **65** (1986), 1584.
- 4) P.Adolph and M.Störr: *Fuel*, **64** (1985), 151.
- 5) S.Pike, M.G.Dewison and D.A.Spears: *Fuel*, **68** (1989), 664.
- 6) R.N.Miller, R.F.Yarab and P.H.Given: *Fuel*, **58** (1979), 4.
- 7) R.M.Allen, R.W.Carling and J.B.VanderSande: *Fuel*, **65** (1986), 321.
- 8) K.Saito, K.Kanehashi and I.Komaki: *Annu. Rep. NMR Spectroscopy*, **44** (2001), 23.
- 9) A.R.Thompson and R.E.Botto: *Energy Fuels*, **15** (2001), 176.
- 10) J.R.Barnes, A.D.H.Clague, N.J.Clayden, C.M.Dobson and R.B.Jones: *Fuel*, **65** (1986), 437.
- 11) O.W.Howarth, G.S.Ratcliffe and P.Burchill: *Fuel*, **66** (1987), 34.
- 12) L.Frydman and J.S.Harwood: *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995), 5367.
- 13) K.Kanehashi, K.Saito and H.Sugisawa: *Chem. Lett.*, **6** (2000), 588.
- 14) K.Kanehashi and K.Saito: *J. Mole. Struct.*, **602-603** (2002), 105.
- 15) K.Kanehashi and K.Saito: *Chem. Lett.*, **7** (2002), 668.
- 16) M.Pruski, D.P.Lang, C.Fernandez and J.P.Amoureux: *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **7** (1997), 327.
- 17) C.Fernandez, L.Delevoye, J.P.Amoureux, D.P.Lang and M.Pruski: *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997), 6858.
- 18) J.P.Amoureux, C.Fernandez and S.Steuernagel: *J. Magn. Reson.*, **A123** (1996), 116.