

MQMASを用いた無機材料の構造解析

飯島隆広

京都大学大学院理学研究科化学専攻

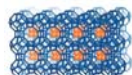
第3回強磁場固体NMRフォーラム / 第38回固体NMR・材料研究会合同研究会
平成17年10月20, 21日 つくば国際会議場

1. はじめに

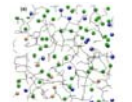
無機材料の構造解析の重要性

機能性無機材料

触媒

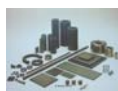


機能性ガラス

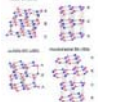


構造用無機材料

耐熱材料



硬度材料



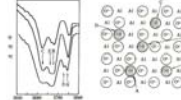
材料の機能・特性と構造は密接に関連していることが多い

無機材料の構造の解析手段

固体NMR



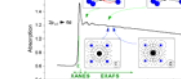
FT-IR



X線回折



XAFS



固体NMRは無機材料の構造解析に有用

MASによる(半整数スピン)四極子核NMR

スピンI=1/2, 化学シフト異方性



実験化学講座 5, 76 (1991).

(半整数スピン)四極子核, 2次の核四極相互作用



高分解能NMR, 現代化学 11, 156 (1987).

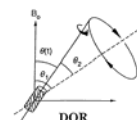
高分解能スペクトルは得られず、精密構造解析はできない

四極子核の高分解能NMRを可能にする手法

DOR

(D)ouble Rotation

A. Samoson, *et al.*, *Mol. Phys.* **65**, 1013 (1988).

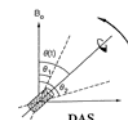


プローブ、化学シフトの問題

DAS

(D)ynamic Angle Spinning

L. Muller, *et al.*, *J. Magn. Reson.* **86**, 470 (1990).

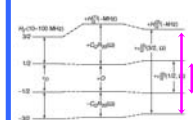


プローブ、緩和時間の問題

MQMAS

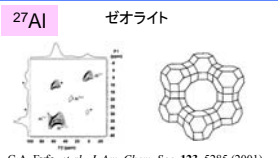

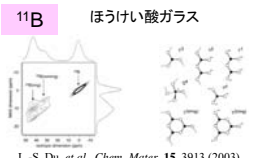
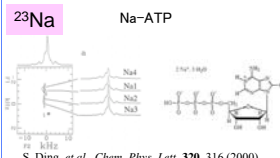
(M)ultiple Quantum / Magic Angle Spinning

L. Frydman, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5367 (1995).



MASプローブで測定可能

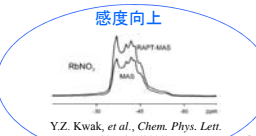
MQMASの適用例

<p>²⁷Al ゼオライト</p>  <p><small>C.A. Fyfe, et al., J. Am. Chem. Soc. 123, 5285 (2001).</small></p>	<p>¹⁷O 鉱物</p>  <p><small>J.F. Stebbins, et al., Nature 390, 60 (1997).</small></p>
<p>¹¹B ほうけい酸ガラス</p>  <p><small>L.-S. Du, et al., Chem. Mater. 15, 3913 (2003).</small></p>	<p>²³Na Na-ATP</p>  <p><small>S. Ding, et al., Chem. Phys. Lett. 320, 316 (2000).</small></p>

現在MQMASの普及は進んでいる

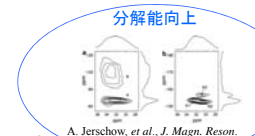
MQMASの方法論の発展

感度向上



Y.Z. Kwak, et al., Chem. Phys. Lett. 327, 85 (2000).


分解能向上



A. Jerschow, et al., J. Magn. Reson. 149, 268 (2001).

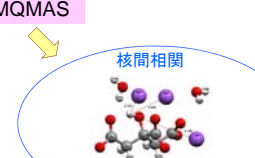
Basic MQMAS

データ・アキュジション



S.P. Brown, et al., J. Magn. Reson. 124, 279 (1997).

核間相関



A. Goldbourt, et al., J. Magn. Reson. 169, 342 (2004).

強磁場マグネットの利用


2次の核四極相互作用

$$\omega \propto \frac{\omega_Q^2}{\omega_0}$$

強磁場ほど
高感度・高分解能

日本

930MHz (21.9 T)



世界最高クラスの
強磁場マグネット

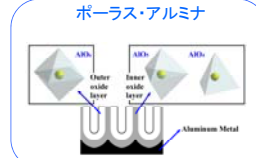
無機材料の構造解析の進展が期待されている

本研究

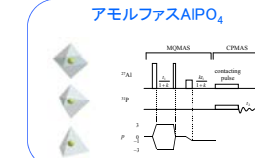
- ・強磁場マグネット (930 MHz, 700 MHz)
- ・高耐圧プローブ
- ・MQMAS及び関連技法

構造解析

ポーラス・アルミナ



アモルファスAlPO₄



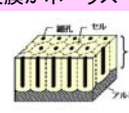
2. ポーラス・アルミナの酸化物二重層の構造解析

研究対象: ポーラス・アルミナ

「アルマイト」
アルミニウムの表面処理

酸化皮膜がポーラス・アルミナ

均一なナノオーダー
の細孔



アルミニウム膜

益田秀樹, 応用物理 69, 558 (2000).

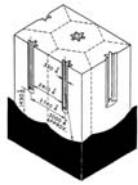
応用

精密フィルター
触媒担持
フォトニック結晶
ナノ・コンポジット

合成条件により細孔の形状を制御可能

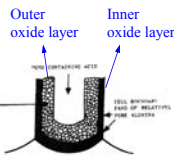
ポーラス・アルミナの構造

1953年
ハニカム構造
(Kellerモデル)



F. Keller, et al., *J. Electrochem. Soc.*
100, 411 (1953).

1981年
酸化物二重層構造
(Woodモデル)

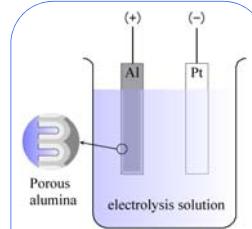


G.E. Thompson and G.C. Wood,
Nature 290, 230 (1981).

酸化物二重層の局所構造が知りたい → NMRの出番

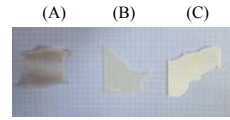
ポーラス・アルミナの合成「陽極酸化」

合成方法



アルミニウムを陽極にして電解すると酸化皮膜が形成

本研究で合成した試料



試料	電解液	電圧
(A)	硫酸	22 V
(B)	シュウ酸	40 V
(C)	リン酸	130 V

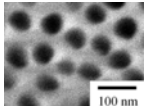
電子顕微鏡による細孔径の測定

実験装置



JEOL JSM-6500 FEG-SEM

SEM画像



(B) シュウ酸を用いて合成したポーラス・アルミナのSEM画像

本試料の細孔径

試料	細孔径
(A) 硫酸	10 nm
(B) シュウ酸	50 nm
(C) リン酸	150 nm

NMRシステム、プローブ

NMR

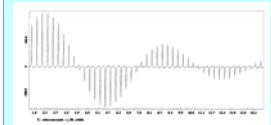
- ・ 21.9 T ナローボア超伝導マグネット (930 MHz for ^1H NMR)
- ・ JEOL社製 ECA 分光器
- ・ MAS at $\nu_1 = 18$ kHz



プローブ

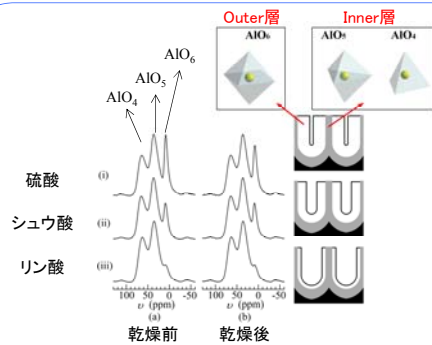
JEOL社製 4 mm MASプローブ

^{27}Al NMR nutation curve



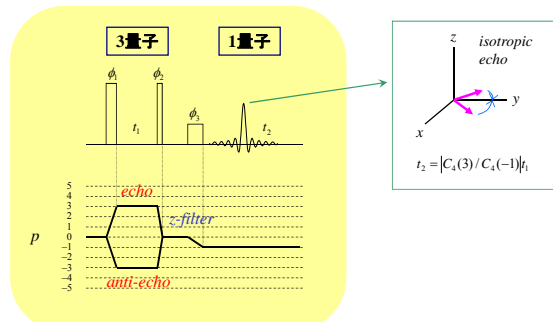
90° パルス幅 (^{27}Al) $\sim 1.7 \mu\text{s}$
 $\nu_1(^{27}\text{Al}) \sim 150$ kHz

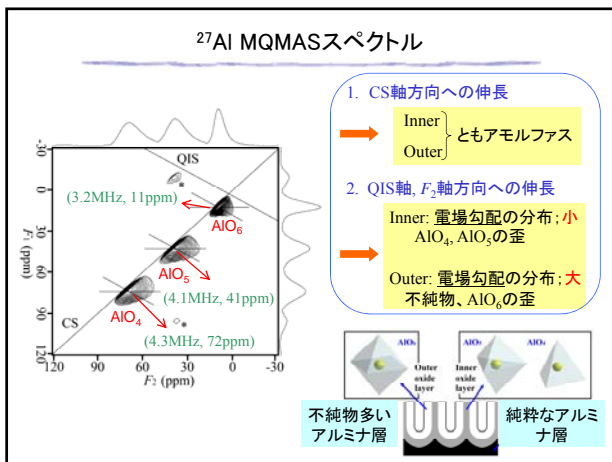
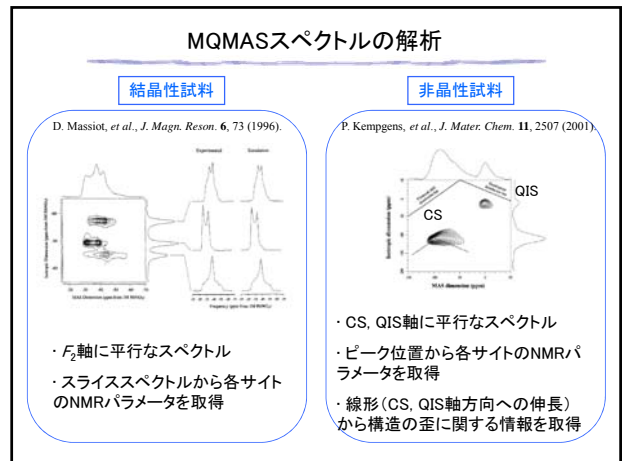
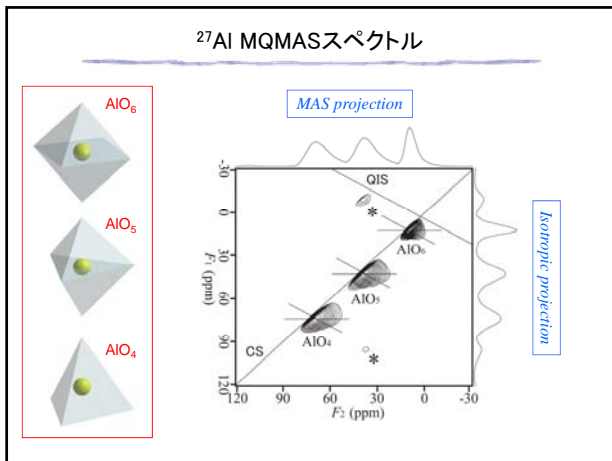
^{27}Al MASスペクトル



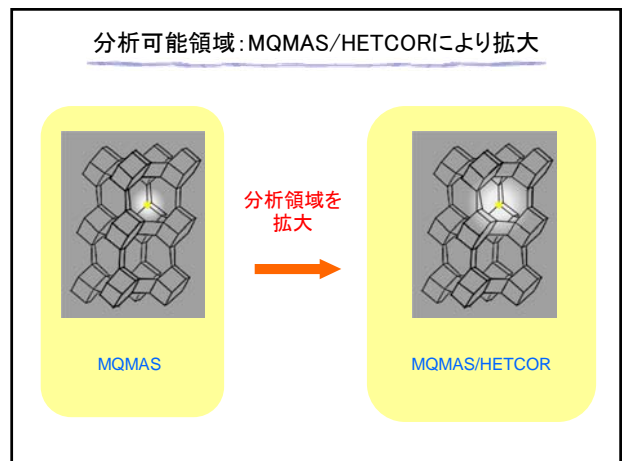
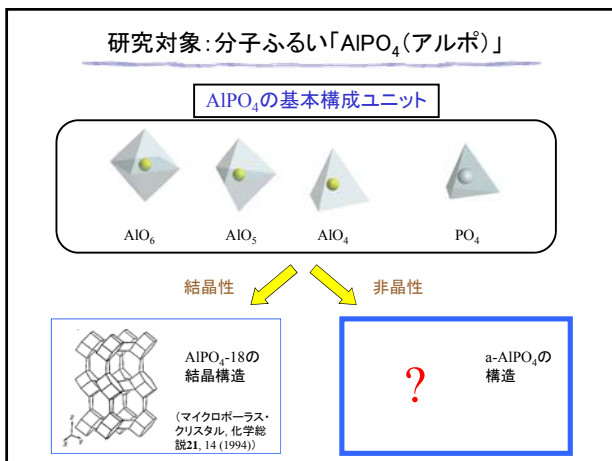
Inner, Outer層の主成分はそれぞれ $[\text{AlO}_4]$ と $[\text{AlO}_6]$ 、 $[\text{AlO}_6]$

MQMASのパルス系列とコヒーレンス経路





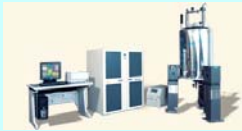
3. MQMAS/HETCORによるアモルファス AlPO_4 の構造解析



NMRシステム、プローブ

NMR

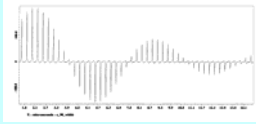
- ・ 16.4 T ナローボア超伝導マグネット (700 MHz for ^1H NMR)
- ・ JEOL社製 ECA 分光器
- ・ MAS at $\nu_r = 18$ kHz



プローブ

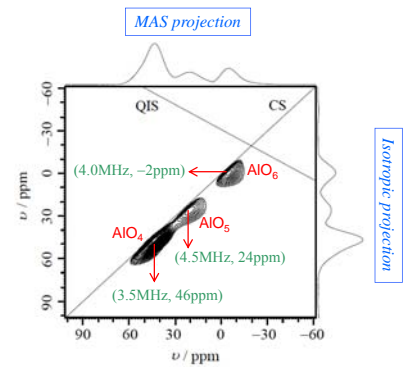
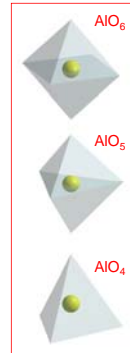
JEOL社製 XY 4 mm MASプローブ

^{27}Al NMR nutation curve

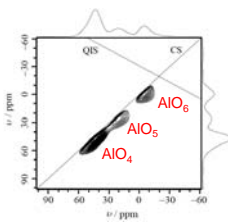
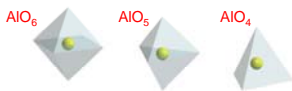


90° パルス幅 (^{27}Al) $\sim 1.8 \mu\text{s}$
 $\nu_r(^{27}\text{Al}) \sim 140$ kHz

$\alpha\text{-AlPO}_4$ の ^{27}Al MQMAS スペクトル

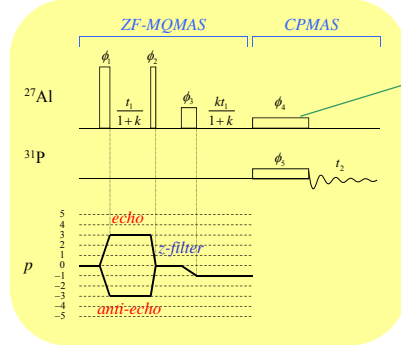


$\alpha\text{-AlPO}_4$ の AlO_n の構造



1. QIS軸
 \rightarrow AlO_n 多面体の歪みの分布はあまり大きくはない
2. CS軸
 \rightarrow AlO_n 多面体の外側の構造の多様性は大きい

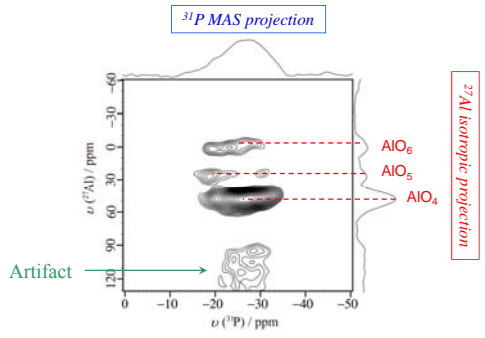
MQMAS/HETCORのパルス系列とコヒーレンス経路



Sideband Hartmann-Hahn matching:
 $\nu_{IH} = (S+1/2)\nu_{IS} + n\nu_r$

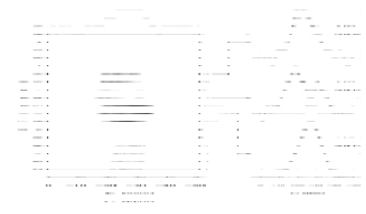
MAS spin-locking of quadrupole nuclei:
 $\frac{\nu_{IS}^2}{\nu_Q \nu_I} \ll 1$

$\alpha\text{-AlPO}_4$ の ^{31}P [^{27}Al] MQMAS/HETCOR スペクトル



PO_4 の ^{31}P と各 AlO_n 多面体の ^{27}Al との等方的化学シフトの相関

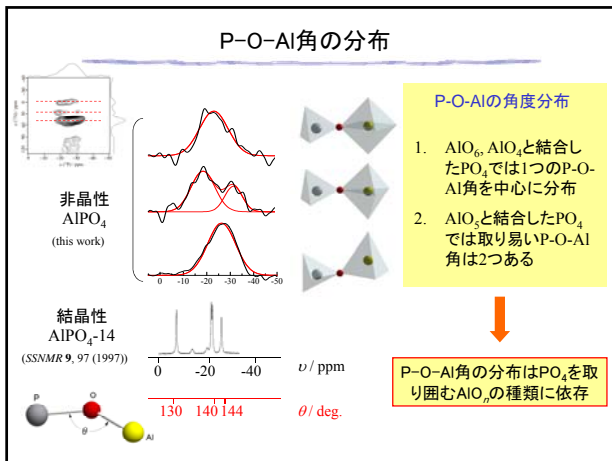
^{31}P スライス・スペクトル



^{31}P スペクトルの分布の要因

局所結合変数の分布

- ・ 結合角
- ・ 結合距離
- ・ 電子密度 など



- ### まとめ
1. 本研究では強磁場マグネットを使用し、MQMAS及び関連技法を用いてポーラス・アルミナとアモルファス AlPO_4 の局所構造解析を行った。
 2. ポーラス・アルミナについて、inner, outer層の主構成成分、及び各層の ^{27}Al の電場勾配の分布に関する知見が得られた。
 3. アモルファス AlPO_4 について、 PO_4 と AlO_n ($n = 4, 5, 6$)多面体の結合状態に関する知見が得られた。
 4. MQMASの有効性は方法論の更なる発展や強磁場との組み合わせにより、今後一段と高まると思われる。

共同研究者(敬称略)

清水 禎、丹所正孝、後藤 敦、端健二郎、池田龍一、大木 忍、藤戸輝昭、出口健三、加藤誠一、木戸義勇

新日本製鐵株式会社

齋藤公児、金橋康二、畠山盛明、藤部康弘

JEOL

根本貴宏