

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K15319

研究課題名（和文）金属酸化物系固体触媒の表面構造解析のための高磁場固体DNP-NMR技術開発

研究課題名（英文）Development of high-field DNP surface enhanced NMR spectroscopy for metal oxide solid catalysts

研究代表者

永島 裕樹 (Nagashima, Hiroki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：00828098

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は金属酸化物で構成される固体触媒の表面構造を固体DNP-NMRによって精密に解析する技術を開発することを目的とする。その中でも固体DNP-NMRによる四極子核の高分解能測定方法の開発に重点的に取り組み、新しいパルスシーケンスであるD-RINEPT-MQMAS-QCPMGを開発することに成功した。170同位体ラベル処理をした アルミナ、ZnOナノ結晶の試料に対して、DNP表面増強170 MQMASスペクトルの取得を達成した。本研究成果は金属酸化物のナノ粒子や多孔質材料の表面構造解析に広く使用できる方法となり得る。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属酸化物のナノ粒子や多孔質材料は現在あるいは将来の産業技術を発展させるキーマテリアル群である。本研究成果はこれらの表面構造を酸素を筆頭とした四極子核の固体NMR測定によって原子レベルで解析することが可能になる。これにより、精密な表面構造の設計の指針を得ることができるようになり、これらの固体ナノ材料の発展を促し、産業の課題や社会課題解決に貢献する。

研究成果の概要（英文）：The objective of this research is to develop a methodology for precisely analyzing the surface structure of solid catalysts composed of metal oxides by solid-state Dynamic Nuclear Polarization Nuclear Magnetic Resonance (DNP-NMR). In particular, we focused on the development of high-resolution NMR technique for quadrupolar nuclei by solid-state DNP-NMR, and succeeded in developing a new pulse sequence, D-RINEPT-MQMAS-QCPMG. We achieved the acquisition of DNP surface-enhanced 170 MQMAS spectra for samples of  $\gamma$ -alumina and ZnO nanocrystals that were labeled with 170 isotopes. The results of this research can be used widely for the analysis of the surface structures of metal oxide nanoparticles and porous materials.

研究分野：固体NMR

キーワード：固体NMR 動的核偏極 金属酸化物 固体触媒

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

固体触媒は産業の様々な場面で活用されており、表面構造を明らかにすることは非常に重要である。しかしながら、固体触媒は表面構造を選択的に解析することが求められているにもかかわらず、近年まで固体核磁気共鳴法 ( Nuclear Magnetic Resonance, NMR ) による有効な信号取得法がなかった。近年、動的核偏極 ( Dynamic Nuclear Polarization, DNP ) 法の発展により、高感度かつ表面構造を選択的に固体 NMR 解析することが可能になってきた。DNP は不対電子の大きな分極を原子核に移動させ、NMR の感度を飛躍的に向上させる手法であり、低温のマジック角回転 ( Low Temperature Magic Angle Spinning, LT-MAS ) により達成する MAS-DNP は、固体触媒の表面構造解析の革新的な技術となりつつある。

しかしながら、現状の MAS-DNP では金属酸化物系の固体触媒表面に適用ができないことが問題であった。この MAS-DNP の問題は、(i) 金属酸化物の多くは四極子核で構成され、(ii) 現状の MAS-DNP は試料に添加するラジカル溶媒の  $^1\text{H}$  の高感度化に有効、(iii) MAS-DNP によって高感度化された  $^1\text{H}$  の分極が四極子核に移動しない、という3つの原因が重なっていたことに起因する。特に、 $^1\text{H}$  分極が四極子核に移動しないことが MAS-DNP の非常に大きなボトルネックになっていた。四極子核は、周期表の 73% を占めており、本研究のターゲットである金属酸化物系の固体触媒のみならず、様々な材料系 ( 高分子、電池、ガラス、セラミック、製薬、etc... ) に含まれるため、信号を取得することは非常に重要である。このような四極子核観測の重要性から、MAS-DNP が四極子核に十分に適用できないことは、固体 NMR コミュニティの大きな課題であった。この課題の解決のために申請者は、 $^1\text{H}$  と四極子核間の新分極移動法である Dipolar mediated Refocused Insensitive Nuclei by Polarization Transfer with  $\text{ASR}_{4_1^2}$  recoupling ( D-RINEPT- $\text{ASR}_{4_1^2}$  ) 法の開発に成功した。従来法では MAS-DNP 実験条件で達成が困難だった分極移動を、この新手法は約 85% の高効率で達成することに成功した。D-RINEPT- $\text{ASR}_{4_1^2}$  法を活用した研究をさらに推進することで様々な成果が期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、(i) D-RINEPT- $\text{ASR}_{4_1^2}$  法を駆使し、より高磁場の 800 MHz MAS-DNP 装置を活用して、金属酸化物系固体触媒の詳細な表面構造解析を試みる、(ii) 申請者がオリジナルに開発した D-RINEPT- $\text{ASR}_{4_1^2}$  法をさらに発展させる、ことにより、四極子核の DNP 表面増強 NMR 分光法による固体触媒の表面構造解析の技術を発展させることを目的とした。しかしながら、コロナ禍の影響で国外にある 800MHz 以上の MAS-DNP 装置を使用することは困難となったため、(ii) に注力することを決め、まずは四極子核の高分解能 DNP-NMR 測定の有効性を産総研所有の 400MHz の NMR マグネット で実証することを目標とした。

### 3. 研究の方法

四極子核の中でも半整数四極子核 ( 周期表中の 66% ) の高分解能測定の開発に焦点を当てた。これは  $^{17}\text{O}$  核を筆頭に工業的によく使用され、開発が活発である無機固体触媒の表面構造解析を念頭に置いているためである。四極子核の高分解能測定にはいくつか種類があるが、自身が開発した D-RINEPT- $\text{ASR}_{4_1^2}$  の手法と互換性があり、かつ固体 DNP-NMR 条件で安定して測定を達成できなければならない。そこで、最も汎用的に用いられている Multiple Quantum Magic Angle Spinning ( MQMAS ) 法を D-RINEPT の分極移動後に組み込むことを試みることにした。MQMAS についてこれまでいくつか提案されているが、その中でも MQMAS-Carr Purcell-Meiboom-Gill ( QCPMG ) 法に着目した。これまでも D-RINEPT の分極移動後に QCPMG 信号検出法を活用して信号の取得を行ってきており、感度が飛躍的に向上することを把握していたためである。D-RINEPT 法と MQMAS-QCPMG 法を組み合わせることには細かな技術的な課題があり、それらを少しずつ解決していった。また、 $^{17}\text{O}$  の測定では、MQMAS 法を使用すると感度が大幅に減少するため、自然存在比での観測は DNP-NMR を使用したとしても現状ではほぼ不可能であるため、 $^{17}\text{O}$  同位体ラベル処理方法の構築を進めた。金属酸化物に対しての  $^{17}\text{O}$  同位体ラベル方法はいくつか提案されてきたが、本研究ではまず  $^{17}\text{O}$  水を使用する方法を試みることにし、 $^{17}\text{O}$  水を使用する方法の中でも比較的实施し易いメカノケミカル法によりラベル処理を行った。

### 4. 研究成果

#### ( 1 ) D-RINEPT-MQMAS-QCPMG パルスシーケンスの開発

D-RINEPT に組み込む適切な MQMAS 法は測定対象により異なる。本研究で着目したパラメータは横緩和時間  $T_2'$  である。 $T_2'$  が短い場合は z-filter 法が適しており、長い場合は MQMAS-QCPMG 法が最も感度が高く測定できる。Full-Echo 法も中有程度の長さの場合に MQMAS-QCPMG 法と同程度の感度を示すと考えられる。 $^{17}\text{O}$  を始めとして、 $T_2'$  が長い測定試料が多いため、今回は特に D-RINEPT-MQMAS-QCPMG 測定の開発に注力した。

完成した D-RINEPT-MQMAS-QCPMG パルスシーケンスを図 1 に示す。MQMAS-QCPMG を実施するためのシーケンスは split- $t_1$  を用いている。Split- $t_1$  では核スピン量子数の違いにより異なるコヒーレンスパスを設定する必要があり、 $S = 3/2$  と  $S \geq 5/2$  に対してのパルスシーケンスを

開発した。ここで、作成が特に難しかったことは全体の位相回しの回数が、D-RINEPT と MQMAS を組み合わせるために大幅に増えてしまうことである。D-RINEPT の位相回しをアーティファクトが出ない最小限の数に減らすことを検討し、4 ステップとした。また、最初の MQMAS の Excitation パルスの位相回しはせず、全てのコヒーレンスパスを通すように設計した。逆に、Conversion パルスは位相回しを厳密に行い、 $S \geq 5/2$  では $\pm 3$  量子コヒーレンス (Quantum Coherence, QC) から $\mp 1$ QC に移し、 $S = 3/2$  では $\pm 3$ QC から $\pm 1$ QC に移す操作をした。ここで、 $S = 3/2$  では上記を実施すると $\pm 3$ QC  $\mp 1$ QC にも移してしまう可能性があるため、 $\pm 3$ QC  $\mp 1$ QC  $\pm 1$ QC と 2 段階のパスを通すことで、確実に $\pm 3$ QC から $\pm 1$ QC への移動のみを抽出することを實現した。

Split- $t_1$  の時間発展の後には、z-filter あるいは多重 パルスで、異なるパスを通してきた 2 つのコヒーレンスを等しくする処理が必要となる。その後に QCPMG 検出を行うことで、ここで z-filter 部分は多重 パルス照射に変更可能である。これにより位相回しの回数は大幅に減らすことができる。 $S = 3/2$  では適切なコヒーレンスパスを選択するために位相回しの回数が多くなってしまったため、Cogwheel 位相回しを適用することにより回数を大幅に抑制することに成功し、実用的に使用できるレベルとなった。

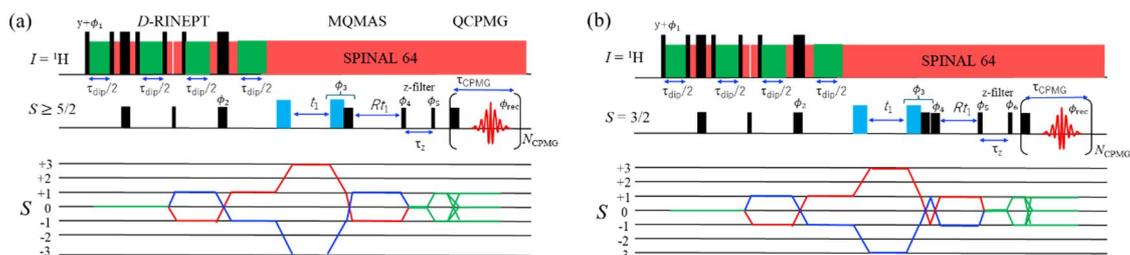


図 1. D-RINEPT-MQMAS-QCPMG パルスシーケンス

(a) 核スピン量子数  $S \geq 5/2$ 、(b) 核スピン量子数  $S = 3/2$

## (2) D-RINEPT-MQMAS-QCPMG 法の応用

DNP-NMR 測定、開発したパルスシーケンスと  $^{17}\text{O}$  同位体ラベル処理による試料準備を組み合わせることで多くの金属酸化物系の固体触媒の表面上の  $^{17}\text{O}$  高分解能測定が可能となる。デモンストレーションとして、産業上重要な固体触媒担体として使用される  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  と、量子ドットや固体触媒の構成要素の一部として活用される ZnO ナノ結晶の DNP 表面増強  $^{17}\text{O}$  MQMAS 測定を実施した。図 2 は  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  の表面増強  $^{17}\text{O}$  MQMAS スペクトルである。D-RINEPT-MQMAS 測定の利点の一つは D-RINEPT の分極移動時間を変えることでスペクトル編集が可能となる点である。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  では分極移動時間  $\tau_{\text{dip}}$  を  $40 \mu\text{s}$  にすると水酸基の信号、 $1040 \mu\text{s}$  にすると水素と結合のない酸素部分の信号が選択的に測定できる。従って、D-RINEPT によってスペクトル編集した後に、MQMAS による高分解能測定ができ、表面構造解析として有効な情報を得ることができる。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  の  $^{27}\text{Al}$  測定に関してもこの特徴を活かすことができ、 $\tau_{\text{dip}}$  が短い場合だと 5 配位の Al が観測されるが、長い場合だと観測されないことから、5 配位の Al は表面上にのみ存在し、サブ表面領域には存在しないことがわかった。合成時に  $^{17}\text{O}$  ラベル処理した ZnO ナノ結晶においても DNP 表面増強  $^{17}\text{O}$  MQMAS 測定を達成した。ここでは 3 つの  $\tau_{\text{dip}}$  の条件で測定し、水酸基、表面、サブ表面領域での 3 つの  $^{17}\text{O}$  MQMAS スペクトルを測定し、DFT によるスペクトルシミュレーションと得られた MQMAS スペクトルを比較することで、表面近傍の構造を特徴づけることに成功した。DNP 表面増強  $^{17}\text{O}$  MQMAS 測定は他の酸化物ナノ粒子や多孔質材料に応用できるため、幅広い分野の表面構造解析に有効となると期待できる。

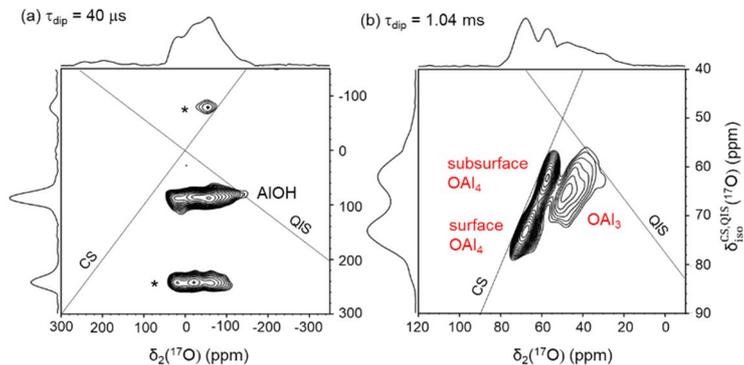


図 2.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  の DNP 表面増強  $^{17}\text{O}$  MQMAS スペクトル

(a)  $\tau_{\text{dip}} = 40 \mu\text{s}$ 、(b)  $\tau_{\text{dip}} = 1.04 \text{ ms}$

また、 $S = 3/2$  のデモンストレーションとして BN/SiO<sub>2</sub> 固体触媒の DNP 表面増強 <sup>11</sup>B MQMAS 測定を実施した。本検討で DNP-NMR を使用しない直接励起した MQMAS スペクトルと、 $\tau_{\text{dip}}$  条件が異なる 2 つの DNP 表面増強 <sup>11</sup>B MQMAS スペクトルを取得して比較した。その結果、表面には窒化ホウ素の構造は存在していないことがわかった。また、表面上の水素が結合しているホウ素サイトとそれ以外のホウ素サイトを明確に区別することに成功した。

これらの開発した D-RINEPT-MQMAS-QCPMG パルスシーケンスの概要とアプリケーションの結果をまとめた論文が The Journal of Physical Chemistry Letters に採択され Supplementary cover に採用された。現在、パルスシーケンスの詳細を報告する論文の投稿を準備している。また、他の金属酸化物系の固体触媒においても本測定法を適用して興味深い結果を得てきており、材料科学の研究者と連携して様々な研究プロジェクトに発展していくことを期待している。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nagashima Hiroki, Maleki Farahnaz, Trebosc Julien, Belgamwar Rajesh, Polshettiwar Vivek, Kahn Myrtil, Kon Yoshihiro, Pacchioni Gianfranco, Lafon Olivier, Amoureux Jean-Paul	4. 巻 15
2. 論文標題 Probing the Surface of Oxide Nanoparticles Using DNP-Enhanced High-Resolution NMR of Quadrupolar Nuclei	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 4858 ~ 4863
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcclett.4c00563	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Bellan Ekaterina, Maleki Farahnaz, Jakoobi Martin, Fau Pierre, Fajerweg Katia, Lagarde Delphine, Balocchi Andrea, Lecante Pierre, Trebosc Julien, Xu Yijue, Gan Zhehong, Pautrot-d'Alencon Lauriane, Le Mercier Thierry, Nagashima Hiroki, Pacchioni Gianfranco, Lafon Olivier, Coppel Yannick, Kahn Myrtil L.	4. 巻 127
2. 論文標題 Ultra-High-Field 67Zn and 33S NMR Studies Coupled with DFT Calculations Reveal the Structure of ZnS Nanoplatelets Prepared by an Organometallic Approach	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 17809 ~ 17819
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c02754	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sasaki Akiko, Trebosc Julien, Nagashima Hiroki, Amoureux Jean-Paul	4. 巻 125
2. 論文標題 On the applicability of cosine-modulated pulses for high-resolution solid-state NMR of quadrupolar nuclei with spin > 3/2	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Solid State Nuclear Magnetic Resonance	6. 最初と最後の頁 101863 ~ 101863
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssnmr.2023.101863	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sasaki Akiko, Trebosc Julien, Nagashima Hiroki, Amoureux Jean-Paul	4. 巻 345
2. 論文標題 Practical considerations on the use of low RF-fields and cosine modulation in high-resolution NMR of I = 3/2 spin quadrupolar nuclei in solids	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Magnetic Resonance	6. 最初と最後の頁 107324 ~ 107324
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmr.2022.107324	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akaike Kouki, Hosokai Ayako, Nagashima Hiroki, Wei Qingshuo, Hosokai Takuya	4. 巻 24
2. 論文標題 Chemical reactions of graphitic carbon nitride films with glass surfaces and their impact on photocatalytic activity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 17504 ~ 17515
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cp01677j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akaike Kouki, Hosokai Ayako, Tajima Kazuki, Akiyama Haruhisa, Nagashima Hiroki	4. 巻 5
2. 論文標題 Insights into chemical reactions of graphitic carbon nitride with alkali halides	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Energy	6. 最初と最後の頁 014007 ~ 014007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2515-7655/aca934	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chihiro Urata, Hiroki Nagashima, Benjamin D. Hatton, Atsushi Hozumi	4. 巻 13
2. 論文標題 Transparent Organogel Films Showing Extremely Efficient and Durable Anti-Icing Performance	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Appl. Mater. Interfaces	6. 最初と最後の頁 28925-28937
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscami.1c06815	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 永島裕樹
2. 発表標題 DNP-SENS of Metal Oxides and Sulfides by D-RINEPT based sequences
3. 学会等名 Bruker DNP-NMR workshop in China (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 永島裕樹
2. 発表標題 四極子核のDNP-NMR分光法によるナノ粒子表面の解析
3. 学会等名 産総研化学研究シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 永島裕樹
2. 発表標題 DNP enhanced $^{43}\text{Ca}$ and $^{17}\text{O}$ NMR spectroscopy of cementitious materials
3. 学会等名 第62回 NMR討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 永島裕樹
2. 発表標題 DNP surface-enhanced NMR spectroscopy for metal oxides and sulfides
3. 学会等名 2023年 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 永島裕樹
2. 発表標題 固体表面上の四極子核のDNP-NMR測定法の開発
3. 学会等名 第6回ACE meeting (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 永島裕樹
2. 発表標題 固体DNP-NMRによる金属酸化物の構造解析
3. 学会等名 第132回 触媒討論会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 永島裕樹
2. 発表標題 DNP-SENS of Metal Oxides and Sulfides by D-RINEPT sequences
3. 学会等名 International Society of Magnetic Resonance (ISMAR) 2023 conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 永島裕樹
2. 発表標題 Observation of Low-gamma Quadrupolar Nuclei by DNP enhanced ssNMR Spectroscopy
3. 学会等名 Advanced NMR characterization for sustainable research workshop (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 永島裕樹
2. 発表標題 CuドープによるPREとメカノケミカル17Oラベルを利用したリン酸固体電解質の解析
3. 学会等名 第71回 固体NMR・材料フォーラム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 永島裕樹
2. 発表標題 D-RINEPT-MQMAS-QCPMGパルスシーケンスの開発
3. 学会等名 第71回 固体NMR・材料フォーラム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 永島 裕樹
2. 発表標題 DNP-SENS of Metal Oxides and Sulfides
3. 学会等名 第61回NMR討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroki Nagashima, Julien Trebosc, Jennifer S. Gomez, Olivier Lafon, Jean-Paul Amoureux
2. 発表標題 DNP-enhanced MQMAS experiment using D-RINEPT transfer
3. 学会等名 ISMAR-APNMR2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroki Nagashima
2. 発表標題 Observation of Low-g Quadrupolar Nuclei by DNP-NMR Spectroscopy
3. 学会等名 solid state NMR workshop in China (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroki Nagashima
2. 発表標題 Observation of Low Quadrupolar Nuclei by Surface-Enhanced NMR Spectroscopy
3. 学会等名 Workshop in solid-state NMR (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroki Nagashima, Julien Trebosc, Jennifer S. Gomez, Olivier Lafon, Jean-Paul Amoureux
2. 発表標題 DNP enhanced MQMAS experiment using D-RINEPT transfer
3. 学会等名 ISMAR-APNMR 202 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関