

2023 年度年次報告書

地球環境と調和しうる物質変換の基盤科学の創成

2022 年度採択研究代表者

永島 裕樹

産業技術総合研究所 材料・化学領域触媒化学融合研究センター
主任研究員

固体触媒を対象とした固体 DNP-NMR 表面構造解析の基盤技術開発

研究成果の概要

今年度はゼオライトの DNP-NMR 試料調製法を重点的に検討し、一定の目処がついた。 ^{17}O 同位体ラベル化処理では報告されているスラリー法について熱をかけながらの実施を検討し、化学構造変化に影響を及ぼさない範囲で ^{17}O エンリッチ率を上げることに成功した。また、ゼオライトでは粒径が小さいほど DNP の感度増強に有利であることから、テフロン製の粉碎ジャーとボールを活用して、XRD や ^{29}Si -NMR スペクトルに影響が見られない範囲でボールミル処理を行い、粒径を小さくして実施した。弱いボールミル処理により、粒径が大きいゼオライト試料において、DNP による感度増強効果を大幅に向上させることに成功した。また、試料に加えるラジカル溶媒においても最適化を行った。上述の改良により、これまで開発してきた D-RINEPT-MQMAS-QCPMG パルスシーケンスを活用し、ゼオライト中の僅かな量である Si-O-X (X = Al, Ti, Hf) のピークに対して、DNP による ^{17}O MQMAS スペクトルを短時間で測定することに成功した。これにより、試料に応じた Si-O-X 結合の構造の違いを議論できると期待される。また、 ^1H - ^{17}O の分極移動時間を変化させて測定することで、水分子がコンタクトしている Si-O-Al サイトの信号を DFT による NMR シミュレーションを組み合わせることで区別することができた。これらの測定結果はこれまで報告例がない新しい情報である。

また、熱をかけたスラリー法は、金属酸化物ナノ粒子にも応用可能であることを確認した。これにより、比較的到低コストで ^{17}O エンリッチ率高く、かつ表面構造に影響を及ぼさずに ^{17}O 同位体ラベル処理が可能であることを見出した。例として ZrO_2 、 TiO_2 、 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ に応用し、 ^{17}O スペクトルの取得に成功した。

【代表的な原著論文情報】

- 1) E. Bellan, F. Maleki, M. Jakoobi, P. Fau, K. Fajerwerg, D. Lagarde, A. Balocchi, P. Lecante, J. Trébosc, Y. Xu, Z. Gan, L. Pautrot-d'Alençon, T. Le Mercier, H. Nagashima, G. Pacchioni, O. Lafon, Y. Coppel, M. L. Kahn, *J. Phys. Chem. C* 2023, 127, 17809–17819.
- 2) A. Sasaki, J. Trébosc, H. Nagashima, J.-P. Amoureux, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2023, 125, 101863.