

実施課題名：複合アニオン化合物の解析技術の開発

【背景】酸化物に代表される無機化合物は広範な用途に用いられており、膨大な数の無機化合物が報告されている。しかし構造の基本となる配位構造が限定されていることなどから、得られる機能には大きな制約がある。このような現状の中、物質中に酸素(O^{2-})、窒素(N^{3-})、水素(H)などのアニオンが複数含まれる「複合アニオン化合物」が注目を集めている。酸窒化物(O^{2-}/N^{3-})、酸水素化物(O^{2-}/H)を初めとする複合アニオン化合物では、特異な局所構造が得られることなどから、様々な分野において既存とは全く異なる機能が発現する可能性がある。

局所構造の解析と制御が複合アニオン化合物では鍵になると考えられるが、現状の技術では複合アニオン化合物の特異な局所構造を得ることは難しい。例えば、標準的なX線回折は酸素と窒素の区別がつかず、中性子線回折は酸素とフッ素を識別することは困難である。一般的なペロブスカイト構造の酸窒化物では、窒素がカチオンにシス配位やトランス配位するが、この配位が混在する場合に区別する方法は現在のところ存在しない。そこで本申請では、最先端の超高磁場と超高速MAS技術を用いて、複合アニオン化合物の特異な局所構造を特定する解析手法の開発を目的とする。

【実施内容】

主な報告内容は2つある。まず、これまでXRDでは同じように見える酸窒化物の水分解触媒GaN:ZnOの局所構造解析を行った。GaN:ZnO触媒は様々な窒素源を用いて合成されているが、OとNの比率が同じでも触媒能が大きく異なり、XRDからはその原因がわからなかった。今回メラミンを窒素源にしたGaN:ZnOを弊研究室の600 MHzマグネットと共用プラットフォームの900 MHzマグネットで ^{69}Ga MAS NMRを測定すると、900 MHzの方が先鋭化した(Fig. 1)。これにより化学シフト分布より四極子相互作用が優勢であることが判明し、Ga周りを2つずつ酸素と窒素が配位するサイトが多いと解析でき、触媒能の低いものほどこのようなサイトが多いことが判明した。

次に、 Al_{13} ポリ酸が合成に用いる塩基によって色素アニオン分子吸着能が異なることが判明していたがその理由が不明であった。950 MHzマグネットで ^1H - ^{27}Al MAS NMRスペクトルを定量的に得ることにより、 Al_{13} の5配位アルミの量が合成時の塩基の種類に依存し(Fig. 2a)、また色素吸着後は5配位アルミが減少していた(Fig. 2b)。これらのことより、5配位のアルミがアニオン性色素の吸着量の原因であることを突き止めLangmuir誌に投稿した。

• Fig.1

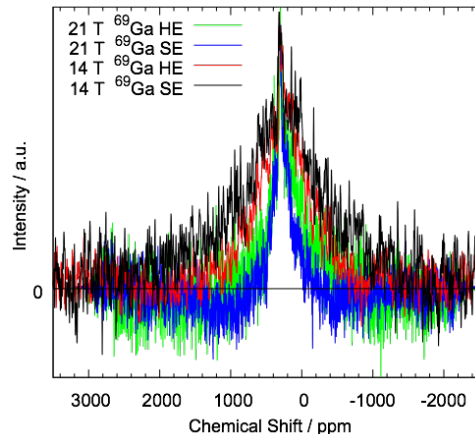
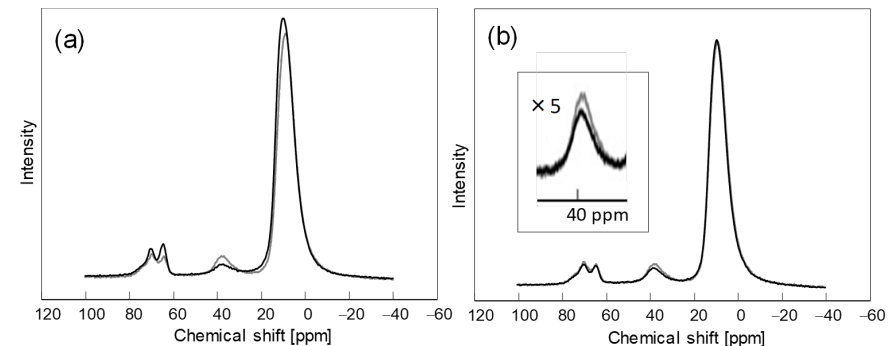


Fig.1 窒素源としてメラミンを用いて合成されたGaN:ZnOを異なる磁場で測定した ^{69}Ga NMRスペクトル。

• Fig.2



(a) I-NaOH-6.3-85 (黒色実線)とI-NH3-8.6-90 (灰色実線)と、(b) MO吸着前のI-NH3-8.6-90 (灰色実線)と吸着後 (黒色実線)の ^{27}Al 固体NMRスペクトル。挿入図に5配位付近を拡大して示す。

NMR 共用プラットフォーム 最先端利用開発課題
利用報告書

課題受付番号	PF17-01-RY-010		
利用課題名	複合アニオン化合物の解析技術の開発		
実施機関名	京都大学大学院		
実施部署名	理学研究科化学専攻		
実施責任者管理職名・氏名	職名	助教	氏名 野田 泰斗
実施部署所在地	京都府京都市左京区北白川追分町		
本課題の概要・目的 (字数制限はありませんが 400字～600字以内(程度)で お書きください。)	<p>酸化物に代表される無機化合物は広範な用途に用いられており、膨大な数の無機化合物が報告されている。しかし構造の基本となる配位構造が限定されていることなどから、得られる機能には大きな制約がある。このような現状の中、物質中に酸素 (O^{2-})、窒素 (N^{3-})、水素 (H) などのアニオンが複数含まれる「複合アニオン化合物」が注目を集めている。酸窒化物 (O^{2-}/N^{3-})、酸水素化物 (O^{2-}/H) を初めとする複合アニオン化合物では、特異な局所構造が得られることなどから、様々な分野において既存とは全く異なる機能が発現する可能性がある。</p> <p>局所構造の解析と制御が複合アニオン化合物では鍵になると考えられるが、現状の技術では複合アニオン化合物の特異な局所構造を得ることは難しい。例えば、標準的な X 線回折は酸素と窒素の区別がつかず、中性子線回折は酸素とフッ素を識別することは困難である。一般的なペロブスカイト構造の酸窒化物では、窒素がカチオンにシス配位やトランス配位するが、この配位が混在する場合に区別する方法は現在のところ存在しない。そこで本申請では、最先端の超高磁場と超高速 MAS 技術を用いて、複合アニオン化合物の特異な局所構造を特定する解析手法の開発を目的とする。</p>		
利用実施時期、及び期間	2017年 4月 1日 ~ 2021年 3月 31日 総利用日数： 10日 <input type="checkbox"/> 当初計画どおり・ <input checked="" type="checkbox"/> 当初計画変更 (変更理由) 新型コロナウイルス感染症対策のため移動制限により横浜への出張が認められなかった。		
利用施設 理化学研究所	NMR装置 (該当部分に ○)	利用装置① ・ () 溶液600MHz、() 溶液700MHz、() 溶液800MHz、() 溶液900MHz () 固体700MHz、(○) 固体900MHz 利用期間1：2019年 3月 5日 ~ 2019年 3月 7日 利用期間2：20 年 月 日 ~ 20 年 月 日 利用期間3：20 年 月 日 ~ 20 年 月 日	
利用施設	NMR装置	利用装置①	

横浜市立大学	(該当部分に ○)	<p>・ () 溶液600MHz、() 溶液700MHz、() 溶液800MHz、 () 溶液950MHz、(○) 固体950MHz</p> <p>利用期間1：2019年 5月 14日 ~ 2019年 5月 20日 利用期間2：20 年 月 日 ~ 20 年 月 日 利用期間3：20 年 月 日 ~ 20 年 月 日</p>
		<p>利用装置②</p> <p>・ () 溶液 600MHz、() 溶液 700MHz、() 溶液 800MHz、 () 溶液 950MHz、() 固体 950MHz</p> <p>利用期間 1：20 年 月 日~20 年 月 日 利用期間 2：20 年 月 日~20 年 月 日 利用期間 3：20 年 月 日~20 年 月 日</p>
その他の 利用施設		特になし
成果の 概要	<p>実施内容 (字数制限はありませんが400字~800字以内(程度)でお書きください。)</p>	<p>複数種類のアニオンが含まれる「複合アニオン化合物」において、アニオンの短距離秩序の解明や物性発現機構の解析をする手法開発を行ってきた。具体的には、N^{3-}/O^{2-} (酸窒化物) と O^{2-}/OH^- を含む複合アニオン化合物について NMR 共用プラットフォーム事業の装置を用いて局所構造を解析した。</p> <p>これまで XRD では同じように見える酸窒化物の水分解触媒 GaN:ZnO の局所構造解析を行った。GaN:ZnO 触媒は様々な窒素源を用いて合成されているが、O と N の比率が同じでも触媒能が大きく異なり、XRD からはその原因がわからなかった。今回メラニン を窒素源にした GaN:ZnO を弊研究室の 600 MHz マグネットと共用プラットフォームの 900 MHz マグネットで ^{69}Ga MAS NMR を測定すると、900 MHz の方が先鋭化した。これにより化学シフト分布より四極子相互作用が優勢であることが判明し、Ga 周りを 2 つずつ酸素と窒素が配位するサイトが多いと解析でき、触媒能の低いものほどこのようなサイトが多いことが判明した。</p> <p>次に、Al_{13} ポリ酸が合成に用いる塩基によって色素アニオン分子吸着能が異なることが判明していたがその理由が不明であった。950 MHz マグネットで $^1\text{H}-^{27}\text{Al}$ MAS NMR スペクトルを定量的に得ることにより、Al_{13} の 5 配位アルミの量が合成時の塩基の種類に依存し、また色素吸着後は 5 配位アルミが減少していた。これらのことより、5 配位のアルミがアニオン性色素の吸着量の原因であることを突き止め Langmuir 誌に投稿した。</p>

<p>本課題により得られた成果と当初目標との比較 (字数制限はありませんが400字～800字以内(程度)でお書きください。)</p>	<p>当初の目標は高磁場を活かした複合アニオン化合物の局所構造の解析手法の開発である。これに対し、本研究で得られた成果は、両者とも一般的な磁場では大きな四極子モーメントにより対称性の低いサイトを占めるとNMR信号が見えなくなる $^{69/71}\text{Ga}$ や ^{27}Al といった四極子核に対して、高磁場中で測定することにより四極子相互作用の2次の摂動項を低減させてNMR信号を定量的に測定し、得られたNMR信号から局所構造解析をすることに成功した。高磁場NMR測定の解析から得られた局所構造により物性の発現機構を議論することができるようになり、一定の成果を出せたと考えられる。一方で本研究では既存の手法を用いた解析に終始しており、当初の目標の一つである新手法の開発が達成できたとは言い難い。対象が新規物質群であるためにNMRの他にも様々な測定を行い、それらの結果を統合して構造解析を行っているため、測定の組み合わせという点では解析手法に新規性はあるものの、純粋な固体NMRの観点からの新解析手法の開発というには弱いと考えられる。</p>
<p>成果発表</p>	<p>木下 誠志、野田 泰斗、林 優樹、藤井 侑樹、片桐 清文、竹腰 清乃理、 「GaN:ZnOの固体NMR法による解析」、第65回固体NMR・材料フォーラム。</p> <p>Yuki Kinoshita, Yuto Shimoyama, Yoichi Masui, Yoshiteru Kawahara, Kenji Arai, Teruki Motohashi, Yasuto Noda, and Sayaka Uchida, “Amorphous High Surface Area Aluminum Hydroxide-Bicarbonates for Highly-Efficient Methyl Orange Removal from Water”, submitted to Langmuir.</p>
<p>今後の展開 (字数制限はありませんが300字～600字以内(程度)でお書きください。)</p>	<p>今回は理研・横市の高磁場装置を用いた水分解光触媒や吸着剤の構造解析の研究を展開した。どちらも反応場となる表面の構造が重要であるが、一般に表面を占める原子の割合は微量であるため感度が低く測定することは困難である。大阪大学蛋白質研究所は高感度で測定できるDNP法が実施できる装置を有しており、触媒の表面構造の研究を展開できる可能性がある。さらに、DNP法を用いた高感度な測定はJ結合を利用した詳細な構造解析法の実現が可能である。核スピン濃度が高いと高感度に測定できる一方で、得られるスペクトルは核スピン間の多体相互作用により解析が困難になる。そこで高感度に測定できるDNP法を用いて核スピン濃度を希釈した試料を測定すればスピン間相互作用はほとんどが2スピン系となり詳細な構造解析が可能になると期待される。</p>
<p>社会・経済への波及効果の見通し (字数制限はありません 300字～600字以内(程度)でお書きください。)</p>	<p>本研究が対象にした複合アニオン化合物は既存の酸化物に異なる陰イオンを複数存在させることにより、新物質の開発や機能向上が見込める物質群である。特に実際に測定した水分解光触媒と高い選択性を有する吸着剤は、水素発生や水質改善といったSDGsに資する材料である。本研究では高磁場を用いた固体高分解能NMRによりそれらの機能発現メカニズムの一端を明らかにすることができた。メカニズムが分かれば材料設計指針を立てることもできるようになるため、持続可能な社会の構築に貢献できたと考える。このような高機能な物質は高い付加価値を持つゆえに需要も高く、高機能な物質の機能発現を明らかにした本研究は潜在的に経済への波及効果もあると思われる。</p>

<p>利用における感想 (改善要望等を含む) 利用周辺環境に関する希望</p>	<p>高磁場により四極子核の分解能が上がった点がデータ解釈・解析に有利に働き、狙った効果が得られて良かったです。このように素晴らしい磁場がある一方、プローブ不足が課題であると感じています。今のところ、¹H 並に双極子相互作用の強い ¹⁹F を ¹H と同じように超高速 MAS 測定できるプローブがありません。¹⁹F-X の 2 重共鳴超高速 MAS プローブを用いて、¹⁹F 同種核双極子相互作用や、金属カチオンとフッ化物アニオンの J 結合を利用してシス・トランス配置を解明する解析手法の開発研究を展開したいです。プローブに関しては、せっかくの高磁場を生かして低 γ 核種を測定できる 1 重共鳴プローブも充実していただけるとありがたいです。NIMS の 930 MHz プローブが無駄になってしまっており、政治的には困難と思いますがうまく流用できるとプローブの改造は必要になるとはいえ予算的に導入可能なのではないかと考えています。</p> <p>プローブの次はパルスプログラムです。パルスプログラムがなかったり見つからなかったりするといったことがありました。現在、複数の磁場を有する所属研究室でも磁場によりパルスプログラムの質・量・種類が異なるという課題を抱えており、解決手段として、IT 分野で用いられている強力なプログラムの管理ツールである「Git」を使ってパルスプログラムを管理しようという試みを始めています。パルスプログラムも異なる施設で共同に使われており、日々改良が加えられバージョン管理が一元化されると効率的に運営できるものと思います。ただこれは共用プラットフォームというよりはメーカー側が対応すべき課題のようにも思います。</p>
<p>今後の NMR 共用プラットフォームに対する期待</p>	<p>固体 NMR も放射光と同じようにコモディティ化の道を歩んでおり、固体 NMR の素人である物質合成の化学者にも使えるよう整備されることを期待しています。そのためには間違いなく専門の技術職員が必要と考えています。海外ではドクターの学位を持った高度な技術を持つ職員が継続して働ける環境で様々な研究者をサポートし研究を促進していると聞いており、日本でも同様な整備が必要なのではと愚考するところです。</p>
<p>成果公開延期の希望の有無</p>	<p>() あり : (O) なし 「あり」の場合理由 :</p>
<p>その他</p>	<p>(上記の項目以外でご意見等お願いします。)</p>