

○平沖敏文¹、藤江正樹¹、荒樋 周¹、畠山盛明²、齋藤広見²

1 北大院工、2 新日鐵先端研

²³Na-MQMAS NMR Studies on Na ion complexes of Polymers○Toshifumi Hiraoki¹, Masaki Fujie¹, Syu Arahi¹, Moriaki Hatakeyama², Koji Saito²¹ Grad. Sch. Eng., Hokkaido University,² Advanced Technology Res. Lab., Nippon Steel Corp.

Solid-state ²³Na 3QMAS NMR measurements were made of sodium salts of poly(glutamic acid), poly(aspartic acid), and poly(methacrylic acid). Local structures of the sodium ion were characterized with the isotropic chemical shift δ_{cs} and the quadrupole coupling product P_q to be 0 ~ -1 ppm and 1.6 ~ 2.1 MHz, respectively.

序

水溶性ポリアミノ酸は、対イオンに依存してポリアミノ酸の固体状態の主鎖コンフォメーションや対イオン結合部位の構造が変化することが知られている。本研究では、²³Na MQMAS 法を用いて、高分子に対する Na($I=3/2$)イオン結合部位の局所構造を検討した。

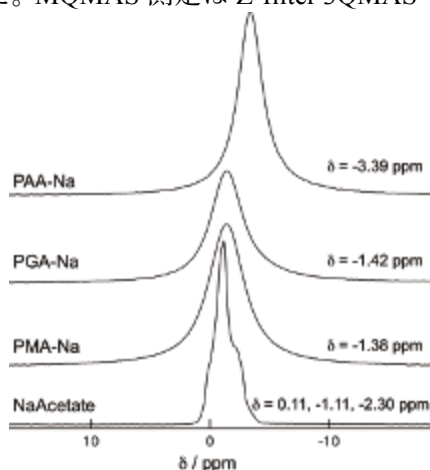
実験

²³Na NMR 測定は JEOL ECA700(16.4T, 185 MHz)により、4mm ローターを用いて室温で行い、1 M NaCl 水溶液を化学シフト基準に用いた。MQMAS 測定は Z-filter 3QMAS 法を用いた。¹³C-CPMAS 測定は 75MHz で行った。

試料は、ポリメタアクリル酸 Na(PMA-Na)、ポリグルタミン酸 Na(PGA-Na)、ポリアスパラギン酸 Na(PAA-Na)及び酢酸ナトリウム 3H₂O を用いた。

結果と考察

Fig.1 に各試料の ²³Na-MAS スペクトルとその化学シフト値を示す。高分子系では半値幅が 400~600Hz の中広いシングレットが得られた。化学シフト値は Na-O 間距離が長くなると、減少するので¹⁾、得られた結果は Na-O 間距離が PMA-Na < PGA-Na < PAA-Na の順で長くなることを示唆している。一方酢酸ナトリウムのスペクトルは四極子分裂を含む線巾が狭い線形を示した。

Fig. 1 ²³Na MAS NMR spectra

キーワード：²³Na MQMAS、高分子錯体、四極子結合定数

○ひらおき としふみ、ふじえ まさぎ、あらひ しゅう、はたけやま もりあき、さいとう こうじ

^{13}C CPMAS スペクトルの化学シフト値から求めた高分子のコンフォメーションはそれぞれコイル、コイル/ヘリックス、ヘリックスである。

酢酸ナトリウムの ^{23}Na 3QMAS スペクトルを Fig.2 に示す。3 種の Na 部位の存在が明瞭に判別でき、それぞれの化学シフト等方値(δ_{cs})と四極子積 (P_q) を求めた。強度が最大のシグナル I は $\delta_{\text{cs}}=0.01\text{ppm}$ 、 $P_q=1.44\text{MHz}$ である。II は -1.91ppm 、 1.27MHz 、III は -0.34ppm 、 1.40MHz である。

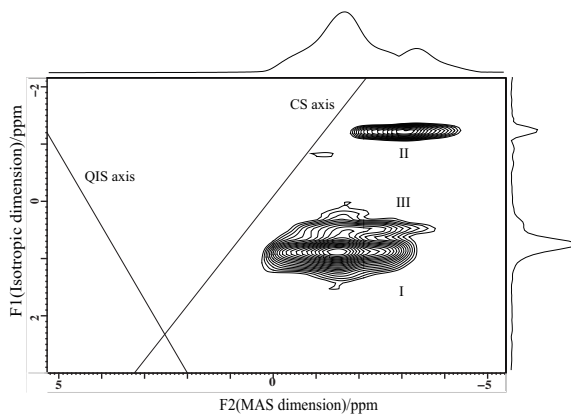


Fig. 2 ^{23}Na 3QMAS NMR spectrum of NaAcetate.

Fig. 3 に PGANa の ^{23}Na 3QMAS スペクトルを示す。正の傾きを示す中の広い単一シグナルが観測され、 $\delta_{\text{cs}}=0.04\text{ppm}$ 、 $P_q=1.64\text{MHz}$ が得られた。この試料のコンフォメーションは 70% がコイルで、30% がヘリックスであるが、線形に影響はないようである。

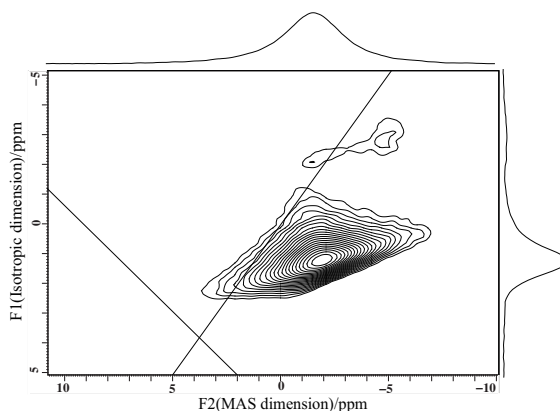


Fig. 3 ^{23}Na 3QMAS NMR spectrum of PGANa.

Fig. 4 に PAANa の ^{23}Na 3QMAS スペクトルを示す。PGANa と同様に正の傾きを示す中の広い単一シグナルが得られ、 $\delta_{\text{cs}}=-1.32\text{ppm}$ 、 $P_q=2.02\text{MHz}$ である。

PMANa の ^{23}Na 3QMAS スペクトル (Fig. 5) は PGANa や PAANa と同様な線形を示し、 $\delta_{\text{cs}}=-0.44\text{ppm}$ 、 $P_q=2.10\text{MHz}$ である。

高分子 Na 塩の P_q 値はいずれも低分子結晶の NaAcetate より大きい。 δ_{cs} はコンフォメーションにはほとんど依存していない。

1) A. George, S. Sen, J. Stebbins, *Solid State NMR*, 10, 9(1997).

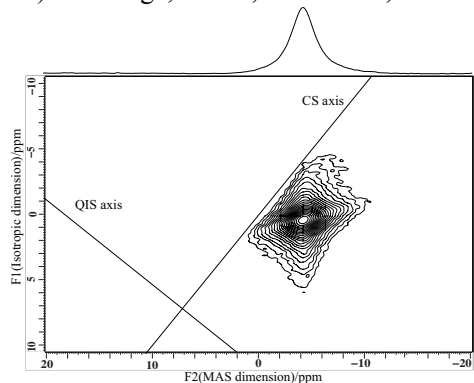


Fig. 4 ^{23}Na 3QMAS NMR spectrum of PAANa.

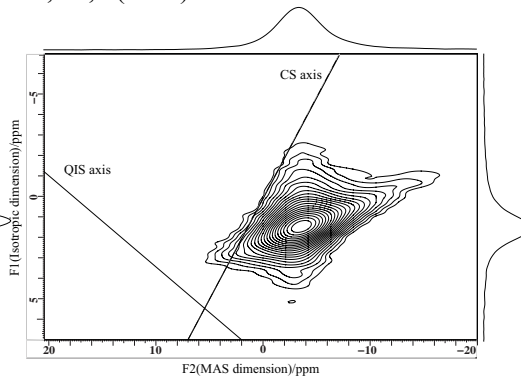


Fig. 5 ^{23}Na 3QMAS NMR spectrum of PMANa.

P82

リチウムイオン二次電池用微細孔セパレータ内のイオン拡散解析

○森川卓也¹, 橋本康博¹, 乙部博英¹, 山本拳¹, 吉野彰²

¹旭化成株式会社 基盤技術研究所

²旭化成株式会社 吉野研究室

Analysis of ionic mobility in the porous separator for Li ion battery

○Takuya Morikawa¹, Yasuhiro Hashimoto¹, Hirohide Otobe¹, Aguru Yamamoto¹, Akira Yoshino²

¹ASAHI KASEI CORP. Analysis & Simulation Center

²ASAHI KASEI CORP. Yoshino Laboratory

Li-ion, diffusing in confined micro porous spaces of the membrane separator was characterized with PFG-NMR. By placing the membrane sample with its direction appropriately set, every x/y/z component of the ion mobility was individually obtained. Further, with the varied diffusion time, an anomalous diffusion behavior was observed. These anisotropy and anomalous diffusion phenomena may well be related with the inhomogeneity of the micro pore distribution. With further information from FIB-SEM and computer simulation combined, we will discuss the battery characteristics, focusing on the Li-ion diffusion and micro porous structure.

【緒言】

リチウムイオン二次電池 (LIB) の出力特性を理解するには、セパレータ内部でのイオンの拡散挙動を知ることが重要であり、拡散係数を直接計測可能なPFG-NMRは、LIBの出力特性を議論するにあたって、非常に有用なツールである¹⁾。しかし、バルク電解液中とは異なり、微細孔を有するセパレータ内部ではイオン拡散が細孔構造による制限を受ける。PFG-NMRにより得られるイオンの拡散挙動を理解し、LIBの出力特性の支配因子を明確にするには、セパレータ細孔構造とイオン拡散の関係を理解することが不可欠である。このため、PFG-NMRを用いてセパレータ中でのイオン拡散を詳細に検討すると共に、FIB-SEMを用いて三次元的に細孔構造を捉え、イオン拡散と細孔構造を関連付けた。また、計算機シミュレーションによるイオンの流れ計算を用いることで、イオン拡散に影響を与える細孔構造因子を明確にした。発表では、ハイレート放電時や、低温環境下において、LIBの出力特性に影響を与えるセパレータ細孔構造を議論する。

【実験】

電解液を含浸させたセパレータ (旭化成イーマテリアルズ(株)よりサンプル提供) のPFG-NMR測定により得られた電解液各成分の自己拡散係数から、セパレータ細孔内でのLi⁺の拡散挙動を評価した。なお、自己拡散係数はStejskalの式に基づく拡散プロットから求めた。PFG-NMR測定は、JEOL製ECA400に最大13T/mまで勾配磁場を印加可能な磁場勾配ユニットを接続して行った。電解液には1M LiTFSI / EC-MEC(1 : 2

PFG-NMR, イオン拡散, リチウムイオン二次電池

○もりかわたくや, はしもとやすひろ, おとべひろひで, やまもとあぐる, よしのあきら

vol.%)を用いた。PFG-NMRでは静磁場に平行な方向（サンプル管の高さ方向）への拡散が検出される。Fig.1に示すように、セパレータを重ねてサンプル管に導入することで膜厚方向（Z方向）、円筒状に巻いてサンプル管に導入することで、面内の二方向（X方向、Y方向）への各成分の自己拡散係数を得た。また、拡散時間（ Δ ）を20ms～800msで変化させてPFG-NMR測定を行い、拡散プロットの Δ 依存性を検証した。

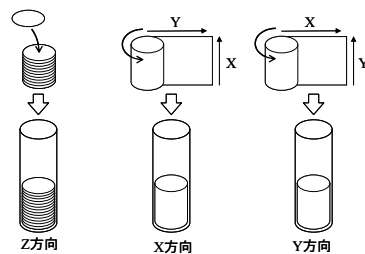


Fig. 1 Sample preparation for PFG-NMR measurement

セパレータ孔構造の三次元像はFIB-SEM（HITACHI NB5000型）を用いて取得した。前処理によりセパレータの骨格部分と孔部分との間に電子密度差をつけ、FIBによる面出し加工とSEMによる撮影を繰り返した。得られた連続写真を立体構築することで三次元像を得た。

【結果と考察】

セパレータの膜厚方向のイオン拡散の挙動がLIBの放電特性に影響を及ぼすことは想像に難くない。しかし、放電条件や温度条件が過酷になることで、セパレータ全体でのイオン拡散の挙動がLIBの出力特性に影響を及ぼす。

Fig.3に示すように、セパレータの種類によって膜厚方向の拡散性は同等でも、面方向での拡散性の違いが生じる。このような拡散挙動の差は細孔構造に由来しており、面方向も含めた、セパレータ全体のイオンの拡散挙動が、LIBの放電レートを上昇させた際の出力特性に影響を与えることが示された。

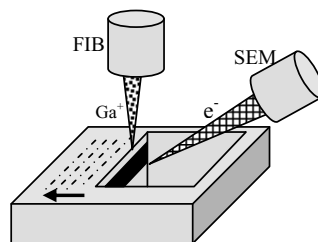


Fig. 2 Fabrication & observation image of FIB-SEM

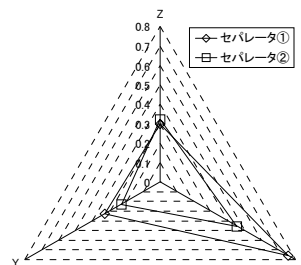


Fig.3 Diffusion constant of Li^+ in the separator normalized against the bulk electrolyte.

一方で、更に放電レートを上昇させた場合や極低温での放電では、膜厚方向の拡散挙動や面方向まで含めたセパレータ全体の拡散挙動ではLIBの出力特性を説明することが出来ない。PFG-NMRから得られた拡散プロットでは、Fig.4に破線円で示すように、セパレータ内では拡散係数が小さい成分が存在し、この成分がこれらの電池特性に影響していることがわかった。講演では、PFG-NMRの Δ 依存性評価やFIB-SEMによる三次元構造イメージ、計算機シミュレーションを組み合わせ、セパレータ内に存在する拡散の遅い成分がどのような細孔構造に由来するのかについて、詳細に説明を行う。

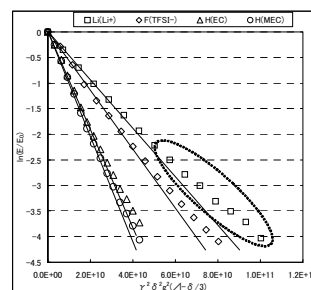


Fig. 4 The diffusion plot of electrolyte in separator.

【参考文献】

1) Hayamizu K. et al, J. Phys. Chem. B, 1999, 103, 519-524.

【謝辞】

PFG-NMR測定指導と様々なアドバイスをいただきました、(独)産業技術総合研究所早水紀久子先生に深く感謝いたします。また、サンプル提供、電池評価結果を提供いただいた旭化成イーマテリアルズ(株)、技術アドバイスをいただいた日本電子(株) 櫻井智司様に感謝いたします。

○村上美和¹, 野田泰斗^{2,3}, 竹腰清乃理^{2,3},荒井創¹, 内本喜晴⁴, 小久見善八¹¹京大・産官学連携本部, ²京大・理, ³CREST, ⁴京大・人環 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ MAS NMR studies on LiCoO_2 ○Miwa Murakami¹, Yasuto Noda^{2,3}, Kiyonori Takegoshi^{2,3}, Hajime Arai¹,Yoshiharu Uchimoto⁴, Zenpachi Ogumi¹¹Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University, Kyoto, Japan.² Graduate School of Science, Kyoto University, Kyoto, Japan. ³ CREST, Japan.⁴ Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Kyoto, Japan.

${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ solid-state magic-angle spinning (MAS) NMR has been employed to study microscopic local structure of LiCoO_2 , which is one of the most widely used cathode materials in lithium ion batteries. The ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ MAS spectra consist mainly of a strong sharp signal at 0 ppm and several small signals at ca. 183, 4, -5, -16 ppm. The shift was attributable to hyperfine interaction between Li and paramagnetic Co ions, which are introduced by excess Li ions occupying the Co sites in the $\alpha\text{-NaFeO}_2$ lattice structure. ${}^7\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ 2D exchange NMR experiment bears cross peaks among the central Li peak and the minor peaks, for which the exchange mechanism is ascribed to spin-diffusion. Analysis of the 2D NMR spectra as well as T_1 measurement allow us to assign the minor peaks and local structures of these minor Li sites near the paramagnetic center is discussed.

コバルト酸リチウム (LiCoO_2) はLi電池の正極材料としては一般的な物質であり、いわゆる $\cdot\text{-NaFeO}_2$ 型の層状構造を持っている。Liの充放電に伴い LiCoO_2 にLiが出入りし、Liが過剰な $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($x>1$)の固体NMRでは層間のLiのピークである0 ppmに現れるメインピーク以外に183, 4, -5, -16 ppmに小さな信号が現れることが知られているが、その帰属は明らかにされていない¹。図1にSigma-Aldrichから購入した LiCoO_2 の ${}^7\text{Li}$ と ${}^6\text{Li}$ の1次元スペクトルを示す。 ${}^7\text{Li}$ は天然存在比が92.58%であり磁気回転比も ${}^6\text{Li}$ の約3倍であり感度は高いが、四極子モーメントが ${}^6\text{Li}$ の約50倍と大きいために、四極子相互作用の2次摂動による線幅や常磁性相互作用による線幅などによりマイナーな信号(図1でA, B, C)は幅広くなり観測が難しい。スペースの都合で183 ppm付近のスペクトルは示していない。

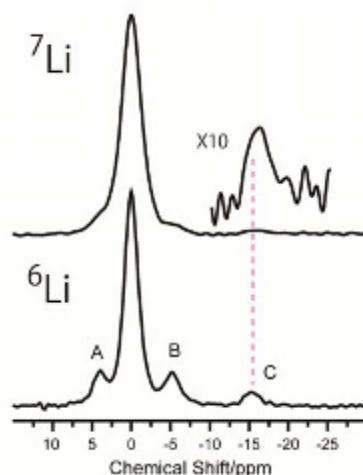


Fig. 1 ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ MAS spectra of LiCoO_2 observed at 9.4 T with the MAS frequency of ca. 20 kHz.

固体NMR, リチウム電池, 二次元相関NMR

○むらかみみわ, のだやすと, たけごしきよのり, あらいはじめ, うちもとよしはる, おぐみぜんぱち

図2に ${}^7\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ の2D交換NMRスペクトルを示した。交換時間は500msであり、マイナーなピーク(A-C)とメインピークの間に変差ピークが観測された。この変差ピークは当初はLiイオンの拡散運動による交換に起因すると思えたが、野田らの温度変化測定などにより、イオンの拡散の交換は遅いことが示唆され、この変差ピークはスピン拡散であると思えた(ポスターYP5)。さらに変差ピーク強度のMASの速度依存性などからも変差ピークの由来がスピン拡散であることが示唆されている。図1で示されたように ${}^6\text{Li}$ の方が分離が良く2D測定にも適しているが交換のメカニズムがスピン拡散であると示唆されたために本研究では ${}^6\text{Li}$ - ${}^6\text{Li}$ の2D交換測定は行わなかった。

これらのマイナーピークのシフトの原因は過剰なLiによる結晶欠陥が原因で現れる常磁性Coとの相互作用によるものと考えられる。そこで、常磁性相互作用の大きさを見積もるためにこれらのピークの T_1 を測定した。 ${}^7\text{Li}$ ではスピン拡散の影響があることとピークの分離が悪いため ${}^6\text{Li}$ で T_1 測定を行った。メインピークの T_1 が最も長く(ca. 7 s)、シフトが大きくなるにつれて T_1 も短くなる傾向が見られた。これはシフトが常磁性によるものであることを明らかに示唆している。つまり、これらのピークシフトと T_1 の値はこれらピークのLiサイトと常磁性中心との距離に依存し、距離が小さいとシフトが大きく、 T_1 は短くなると考えられた。ここには示していないが183 ppmのピークの T_1 は約0.1 sと極端に短くなっており、183 ppmのピークを示すLiサイトは常磁性Coの最近傍であるのではないかと考えている。

謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構の「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業」において行われたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

References

1. S. Levasseur et. al., *Chem. Mater.* 15 (2003) 348-354.

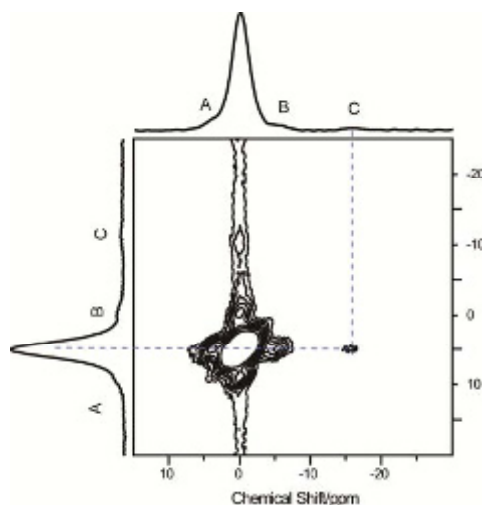


Fig. 2 ${}^7\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ 2D exchange MAS spectrum of LiCoO_2 observed at 9.4 T with the MAS frequency of ca. 19 kHz.

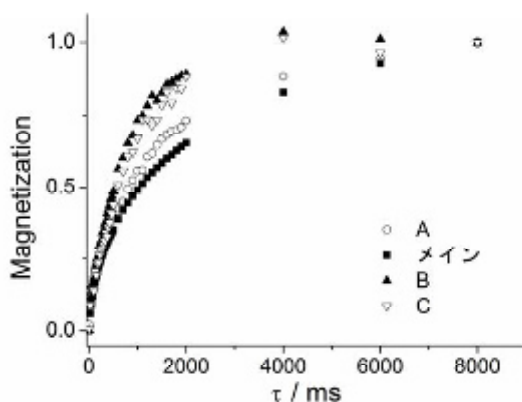


Fig. 3 Recovery curves of ${}^6\text{Li}$ signal intensities of LiCoO_2 observed at 14 T with the MAS frequency of ca. 14 kHz.

P84

アルカリボロハイドライドにおけるイオンのダイナミクス

○治村 圭子, 林 繁信

産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門

Ion dynamics in alkali borohydrides

○Keiko Jimura and Shigenobu Hayashi

Research Institute of Instrumentation Frontier, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST).

Hydrogen gas is a clean energy source for fuel cells. Hydrogen storage with high densities is one of key technologies to realize the fuel cells. A number of materials containing hydrogen have been studied as hydrogen storage materials. Among them, Inorganic compounds such as sodium borohydride NaBH_4 and lithium aluminum hydride LiAlH_4 are attractive because of their high mass density of hydrogen. To understand hydrogen states and dynamics is useful to create new hydrogen-storage materials. Solid-state NMR is a powerful method to study local structure and dynamics. In the present work, we focus on alkali borohydrides. We have studied ion dynamics in alkali borohydrides by means of solid-state NMR.

[序] 近年、 LiBH_4 を初めとする一連のボロハイドライド（水素化ホウ素化合物）は、金属水素化物などと複合化させることにより、様々なエネルギー関連機能を示すことが明らかとなっている。これらの物質は水素の質量密度が高いため、新たな水素貯蔵材料として注目されている。ボロハイドライド中の水素挙動を調べることは今後の材料開発に貢献すると期待されている。中でも、固体NMRは水素を直接観測することのできる非常に有効な測定方法として注目されており、特に水素のダイナミクスについてはもっとも有効な手法である。本研究では、三種類のボロハイドライド (LiBH_4 、 NaBH_4 、 KBH_4) について、固体NMRを用いてイオンのダイナミクスを調べた。

[実験] 試料は、シグマ・アルドリッチ社製の粉末 NaBH_4 (99.9%)、 KBH_4 (99.9%)、 LiBH_4 (95%)を用いた。窒素雰囲気下で適量をパイレックスガラス管 ($\phi 10$ mmおよび5 mm) に詰め、ロータリーポンプで真空引きしながら封じ切ったものを測定に用いた。

静止試料のNMR測定には、Bruker ASX200 (共鳴周波数 ^1H : 200.13 MHz, ^{11}B : 64.207 MHz)、Bruker mq20 (共鳴周波数 ^1H : 19.65 MHz) を用いた。スペクトル測定は、ASX200を用い、Solid echo法 ($\pi/2 - \tau_1 - \pi/2 - \tau_2$ -echo)で行った。 T_1 測定については、ASX200およびmq20を用い、反転回復法 ($\pi - \tau - \pi/2 - \tau_1 - \pi/2 - \tau_2$ -echo) または飽和回復法 ($(\pi/2 - \tau_3)_n - \tau - \pi/2 - \tau_1 - \pi/2 - \tau_2$ -echo) (mq20では $n=0$) を用いた。測定温度範囲は、ASX200では約140 Kから440 K、mq20では約150 Kから460 Kである。

固体NMR, 水素貯蔵材料, 水素化ホウ素化合物

○じむら けいこ, はやし しげのぶ

[結果および考察] 図1に、 NaBH_4 における ^1H static NMRスペクトルを示す。高温部で観測された非常にシャープなシグナルは不純物によるものと考えられる。全測定温度領域で、線幅約24 kHzのガウス型線形をしたシグナルを観測した。 NaBH_4 は、190 K付近で低温相（正方晶）から室温相（立方晶）への相転移が起こることが知られている。しかし、測定温度範囲内では明確な線形の変化は観測されず、線幅もほぼ一定であった。 ^{11}B static NMRスペクトルも、 ^1H スペクトルと似たような線形とその温度依存性を示した。

KBH_4 の ^1H static NMRスペクトルでも、単一成分のシグナルが観測され、 NaBH_4 と似たような線形を示した。温度変化に伴うスペクトルの線幅や線形の変化は観測されず、線幅は約17 kHzであった。

LiBH_4 は、390 K付近で室温相（斜方晶）から高温相（六方晶）へ相転移することが知られている。 ^1H static NMRスペクトルでは、単一成分のシグナルが観測された。380 K以下では線幅が約27 kHzであった。380 K以上では次第に線幅が小さくなっていき、440 Kでは約20 kHzであった。一方、温度変化に伴う線形の変化は観測されなかった。

結晶構造から推定される線幅と観測された線幅と比較検討することによって、運動モードを決めた。その結果、ボロハイドライドにおけるホウ素を中心とする四面体イオン BH_4 が非常に速い等方的な再配向運動をしており、140 K付近でも運動モードが変化しないことを明らかにした。

図2に、 NaBH_4 における ^1H と ^{11}B のスピン格子緩和時間 (T_1) の温度依存性を示す。190 K付近で相転移が起こり、 T_1 が不連続に変化した。室温相では温度上昇に伴い、 T_1 は徐々に長くなり ^1H の T_1 は磁場依存性を示さなかった。一方、低温相では磁場依存性を示した。この結果を解析して、 BH_4 の再配向運動の速度を決定した。

[謝辞] 本研究は、NEDO水素貯蔵材料先端基盤研究事業 (HYDRO☆STAR) の下で行われた。

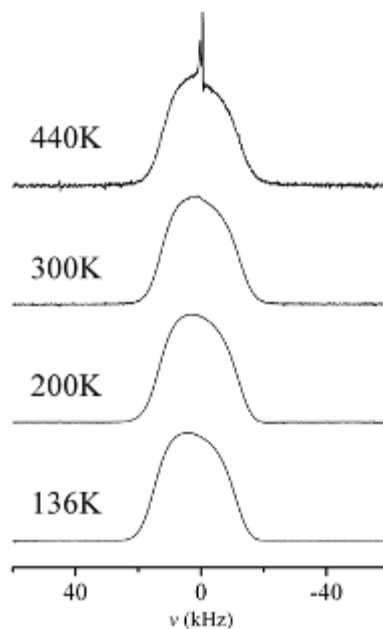


Fig. 1. ^1H static NMR spectra of NaBH_4 (200.13 MHz).

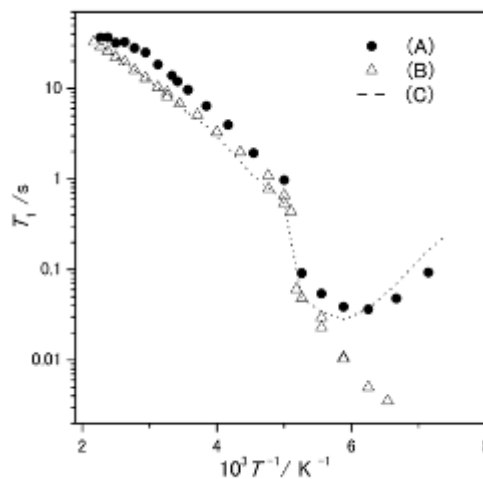


Fig. 2. ^1H and ^{11}B T_1 of NaBH_4 , (A) ^{11}B T_1 (64.207 MHz), (B) ^1H T_1 (19.65 MHz) and (C) ^1H T_1 (200.13 MHz).

P85

ゼオライトにおけるブレンステッド酸点の観測

○小島 奈津子, 林 繁信

産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門

NMR measurements of Brønsted acid sites on zeolites

○Natsuko Kojima and Shigenobu Hayashi

Research Institute of Instrumentation Frontier, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Zeolites are solid acid catalysts widely used. OH groups on the zeolite surface work as Brønsted acid. We can study the acid strength and the amount of the acid sites by ^1H MAS NMR measurements. However, it is difficult to get the spectra of the OH groups, because zeolites easily adsorb H_2O in air. In the present work, we have tried to reduce the H_2O content as low as possible and we have obtained ^1H MAS NMR spectra of OH groups on several zeolites.

〈緒言〉

ゼオライトは固体酸触媒として広く用いられている。ゼオライト表面の水酸基がブレンステッド酸点となって働いており、 ^1H NMRスペクトルの観測により酸強度や酸量を調べることができる。しかし、ゼオライトは空気中の水を容易に吸着してしまい、水酸基本来のスペクトルを得ることが困難である。本研究では、空気中の水分の影響を極力排除して試料を調製し、ゼオライト表面の水酸基の ^1H MAS NMRスペクトルを得たので報告する。

〈実験〉

ゼオライトは、触媒学会参照触媒委員会から提供されたもので、それぞれのコードは次に記載するものを用いた。モルデナイト(HM)はJRC-Z-HM10, -15, -20, ZSM5はJRC-Z5-25H, -70H, -1000H, YゼオライトはJRC-Z-HY5.6, ベータゼオライトはJRC-Z-HB25を用いた。合成時における $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が各々、数字で表されている。HMならば10, 15, 20, ZSM5ならば25, 70, 1000, Yゼオライトならば5.6, ベータゼオライトならば25となっている。HM 10, 15, 20, ZSM5-25H, 1000H, HBEAは、残留している NH_4^+ イオンを除くためにあらかじめ 535°C で焼成をし、酸点の影響を検討するために、全てH型にした。密閉可能な試験管にサンプルを入れ、真空ラインで試験管内を真空にする。その後、ZSM5-25H, 70H, 1000H, Hベータは試験管の温度を 200°C まで、HM10, 15, 20, HYは 300°C まで徐々に上げていき、3時間真空加熱した。真空加熱後、試験管を密閉して1晩放置した。その後、窒素ガス雰囲気下でMASローターに試料を充填した。

^1H magic-angle-spinning (MAS) NMR はBruker MSL400 (共鳴周波数: ^1H 400.13MHz) を用いて室温で測定した。Bruker MAS プローブヘッドで、外径4.0 mmのジルコニア固体NMR, ゼオライト, 固体酸触媒

○こじまなつこ, はやししげのぶ

ローターを使用し、パルス系列は通常のシングルパルスを使用した。 ^1H のスペクトルは、100%テトラメチルシラン(TMS)を基準として表示した。

〈結果と考察〉

ゼオライトを300°Cで真空加熱した後に測定した ^1H MAS NMRスペクトルをFigure 1に示した。HM10, HM15, HM20に1.8 ppmのシグナルが観測された。HM10, HM15では、2.6 ppmにシャープなシグナル、4 ppm付近と6.5 ppm付近にブロードなシグナルが観測され、HM20では2.6 ppm、4 ppm、6.5 ppm、8.7 ppmにブロードなシグナルが観測された。

1.8 ppmは孤立したSi-OH、2.6 ppm、4 ppm、6.5 ppm、のブロードなシグナルはブレンステッド酸点Si-OH-Alに帰属される。

HY 5.6では、1.8 ppmに比較的シャープなシグナル、4 ppm付近にブロードなシグナル、6.5 ppmにシャープなシグナルが観測された。1.8 ppmは孤立したSi-OH、4 ppm付近、6.5 ppmのシグナルはブレンステッド酸点Si-OH-Alに帰属される。

ゼオライトを200°Cで真空加熱した後に測定した ^1H MAS NMRスペクトルをFigure 2に示した。ZSM5-25H, ZSM5-70H, ZSM5-1000Hでは1.8 ppmにシャープなシグナルが観測され、6 ppm付近にブロードなシグナルが観測された。ZSM5-1000Hでは、1 ppm付近に2本と8.7 ppmにシグナルが観測された。1.8 ppm付近は孤立したSi-OH、8.7 ppmは水素結合したSi-OH---O-Si、6 ppm付近のブロードなシグナルはブレンステッド酸点Si-OH-Alに帰属される。HBEA 25では、1.8 ppmにシャープなシグナル、5 ppm、8.7 ppmにブロードなシグナルが観測された。1.8 ppmは孤立したSi-OH、8.7 ppmは水素結合したSi-OH---O-Si、5 ppmはブレンステッド酸点Si-OH-Alに帰属される。

また、上記ゼオライトの ^{29}Si , ^{27}Al MAS NMRスペクトルを観測した。 ^{29}Si MAS NMRスペクトルからは骨格のSi/Al比を算出し、そこから4配位のAl量、すなわち、ブレンステッド酸量を見積もった。 ^{27}Al MAS NMRスペクトルでは4配位および6配位のAlを観測し、4配位のAl量からブレンステッド酸量を見積もった。これらの結果と ^1H MAS NMRスペクトルから得られた結果を比較して定量的な考察を行った。

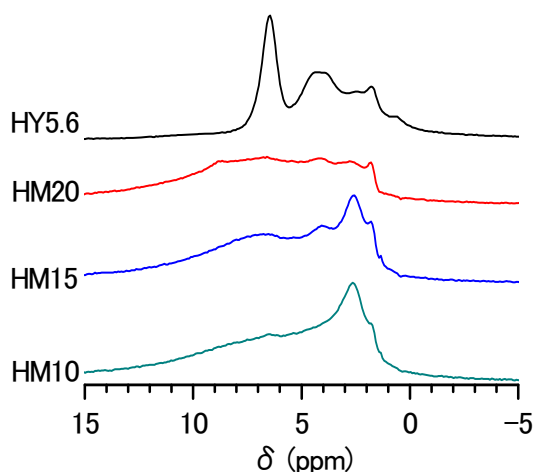


Figure 1. ^1H MAS NMR spectra of H-type mordenites and HY after heating under vacuum.

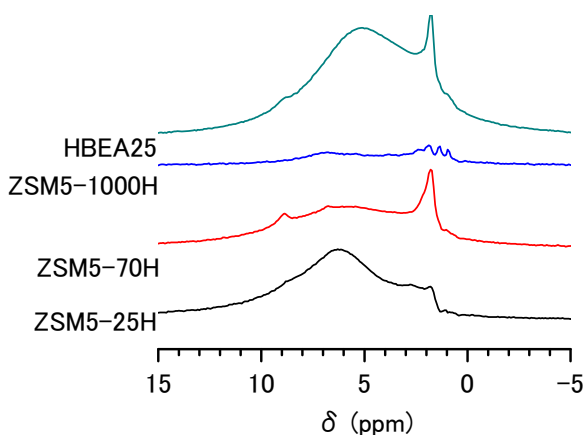


Figure 2. ^1H MAS NMR spectra of H-type ZSM5 and HBEA after heating under vacuum.

P86

固体NMR法による酸化グラファイト層間内のC₆₀分子の運動状態の研究

○桑原 大介¹、井上 大輔²、鈴木 勝¹、中村 敏和³、
石川 誠⁴、三浦 浩治⁴

1 電通大先進理工、2 電通大量子物質、3 分子研、4 愛教大物理

Solid-state NMR study of physical properties of C₆₀ molecule intercalated in graphite oxide

○Daisuke Kuwahara¹, Daisuke Inoue², Masaru Suzuki¹, Toshikazu Nakamura³, Makoto Ishikawa⁴, Koji Miura⁴

1,2 Univ. of Electro-Communications, 3 Institute for Molecular Science, 4 Aichi Univ. of Education

Recently, Miura and co-workers have synthesized the novel nanocomposite consisting of a stacked single graphite oxide sheet and a C₆₀ fullerene monolayer (GO-C₆₀) [1]. GO-C₆₀ shows a ultralow friction. In C₆₀ fullerene and its compounds, one of the interesting topics is the rotational dynamics. Furthermore, understanding of the rotational dynamics in those materials is of importance to elucidate the mechanism for ultralow friction. Solid-state ¹³C NMR experiments for the fullerene and some compounds have revealed this dynamics. Thus motivated, we carried out solid-state ¹³C NMR experiments for GO-C₆₀. In addition, we tried to confirm the intercalation of C₆₀ into graphite oxide sheets by using solid-state NMR techniques.

1. 緒言

最近、三浦らは膨潤化したグラファイトの層間にC₆₀を封入した試料（グラフェン/C₆₀単層膜/グラフェン…）の合成に成功し、超低摩擦となることを明らかにした [1]。この『超低摩擦』のメカニズムとして、膨潤化したグラファイトの層間内にあるC₆₀の運動状態が関係していると考えられている。単結晶C₆₀は室温でほぼ自由な回転運動をしていることが知られているが、グラフェン/C₆₀単層膜/グラフェン…中のC₆₀分子の運動状態の詳細はまだ明らかにされていない。そこで本研究では、グラフェン/C₆₀単層膜/グラフェン…中のC₆₀分子の運動状態について知見を得るために、グラフェン/C₆₀単層膜/グラフェン…中のC₆₀分子の物性測定を行った。討論会では¹³C NMR測定の結果を中心に報告する。本研究ではさらに、C₆₀がグラフェン層間に封入されていることを、固体NMRの手法を用いて確認することを行った。

フラーレン、グラファイト、超低摩擦

○くわはら だいすけ、いのうえ だいすけ、すずき まさる、なかむら としかず、
いしかわ まこと、みうら こうじ

2. 実験結果

Fig. 1 にグラフェン/C₆₀単層膜/グラフェン…の¹³C NMRスペクトルを示した。10KにおいてはC₆₀分子の化学シフト異方性に起因する線幅およそ 200ppmのスペクトルが観測された。これはC₆₀分子の運動が凍結されていることを意味する。一方、70K以上の温度域では10Kでのスペクトルに加え、144ppm付近にピークを持つような鋭いスペクトルが観測された。このような鋭いスペクトルはC₆₀分子の回転運動に由来するものである。120K以上の温度域ではスペクトル形状の変化は測定分解能の範囲内では見られない。また190–300Kの温度域での¹³C NMRスペクトル及び縦緩和率 T_1^{-1} により、C₆₀分子は190–300Kの温度域では運動状態に大きな変化は無く、相関時間にして10psecオーダーの等方回転を行っていることが明らかになった。

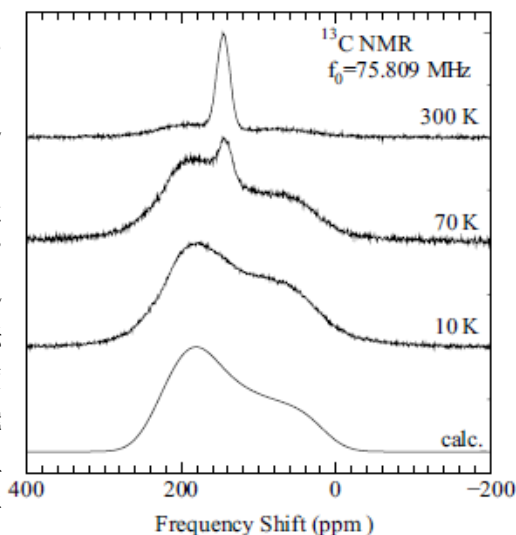


Figure 1.
¹³C NMR spectra of static GO-C₆₀ at different indicated temperatures.

3. C₆₀の封入の検証

C₆₀がグラフェン層間に封入されていることは、粉末X線の回折データを解析することによってすでに明らかになっている [1]。本研究では異なる研究手段、固体NMRの手法を用いることによってこの重要な結果（「C₆₀の封入」）を検証することにした。具体的には、C₆₀がグラフェン層とナノレベルで隣接して存在していることを明らかにするために、¹³C-¹³C間のREDOR実験を行った。この同種核間のREDOR実験には、選択的RFパルスを使った新しい「REDORパルス系列」を使用した (Fig. 2)。

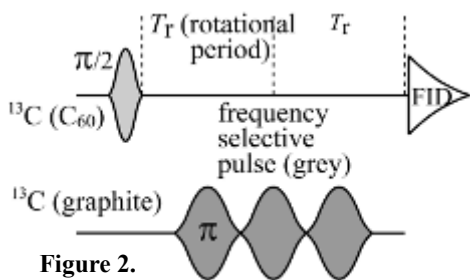


Figure 2.
Homonuclear REDOR pulse sequence.

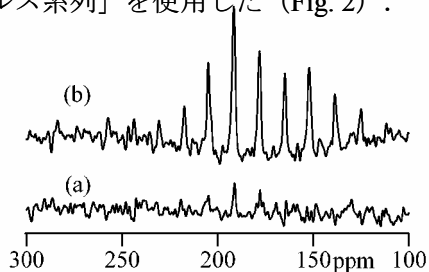


Figure 3. (a) Carboxyl carbon resonances of all ¹³C enriched *L*-alanine measured (a) with π pulses and (b) without π pulses.

Fig. 3 には、テストサンプル all ¹³C enriched *L*-alanine を使った予備実験の結果を示した。会場では、グラフェン/C₆₀単層膜/グラフェン…を使った実験結果を、C₆₀単体を使った結果と合わせて報告する。

[1] N. Sasaki and K. Miura, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 4486 (2004).

P87

固体NMRによる表面修飾BNナノ粒子の構造と修飾有機分子の結合状態

○相馬 洋之, 林 繁信

独立行政法人 産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門

Structures of surface-modified boron nitride nano-particles and bonding states of organic molecules studied by high-resolution solid-state NMR

○Hiroyuki Souma and Shigenobu Hayashi

Research Institute of Instrumentation Frontier, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Japan.

It is important that the surface of nano-particles is modified by chemical species having high affinity with the matrix in order to disperse nano-particles uniformly in the matrix. We demonstrated previously that solid-state nuclear magnetic resonance (SSNMR) can detect the bonding between the surface of the titania nano-particles and the surface-modified reagent. And we proved previously that SSNMR is very useful to characterize the surface-modified nano-particles. In the present study, we have synthesized boron nitride (BN) nano-particles modified by propylphosphonic acid (PPA) and decylphosphonic acid (DPA), and have demonstrated that SSNMR can detect the bonding between the surface of the BN nano-particles and PPA or DPA.

【序論】

ナノ粒子をマトリックス中に均一に分散させるためには、マトリックスと相溶性の高い化学種でナノ粒子表面を修飾することが重要であり、その表面修飾剤はナノ粒子表面に対し、共有結合で強固に結合している必要がある。我々はこれまで、チタニアナノ粒子をプロピルホスホン酸 (PPA) やデシルホスホン酸 (DPA) で有機修飾したハイブリッド試料を調製し、チタニアナノ粒子表面の有機分子の結合状態を固体NMR法で解明してきた[1]。

これまでの研究に引き続き、本研究では窒化ホウ素ナノ粒子 (BNナノ粒子) の末端をPPAとDPAで有機修飾した有機無機ハイブリッド試料を調製し、固体NMRを用いてBNナノ粒子末端に結合した有機分子の結合状態を明らかにすること、そして調製前後のBNナノ粒子の構造変化の有無を調べることを目的とした。

【実験】

表面修飾剤としてPPA、DPAを用い、BNナノ粒子とのハイブリッド試料を調製した。PPA/BNナノ粒子、DPA/BNナノ粒子共に、オイルバス中で100°Cに加熱し、3日間攪拌させて試料を得た。各試料におけるナノ粒子表面のリン酸基の結合状態とその構造は、 ^{31}P CPMAS NMR、 ^{11}B MAS NMR、 ^1H MAS NMRにより調べた。測定には、Bruker ASX400分光計 (共鳴周波数 ^{31}P : 161.98MHz、 ^{11}B : 128.34MHz、 ^1H : 400.13MHz)

固体NMR, BNナノ粒子, 表面修飾

○そうま ひろゆき, はやし しげのぶ

およびBruker ASX200分光計（共鳴周波数 ^{11}B : 64.21MHz、 ^1H : 200.13MHz）を用いた。

【結果・考察】

第一に、調製したPPA/BNナノ粒子とDPA/BNナノ粒子の ^1H MAS NMR測定結果から、それぞれの試料がPPAおよびDPAで有機修飾されていることを確認した。

続いて、その有機修飾剤PPAおよびDPAの結合状態を明らかにするために、 ^{31}P CPMAS NMRスペクトルを測定した。調製したPPA/BNナノ粒子とその調整に用いたPPA、および調製したDPA/BNナノ粒子とその調整に用いたDPAのそれぞれの ^{31}P CPMAS NMRスペクトルをFigure 1に示す。この中で、有機無機ハイブリッド試料のスペクトル（a : PPA/BNナノ粒子、c : DPA/BNナノ粒子）では、2つのシグナルが確認された。これは、BNナノ粒子と有機修飾剤が結合したことを意味している。そして、

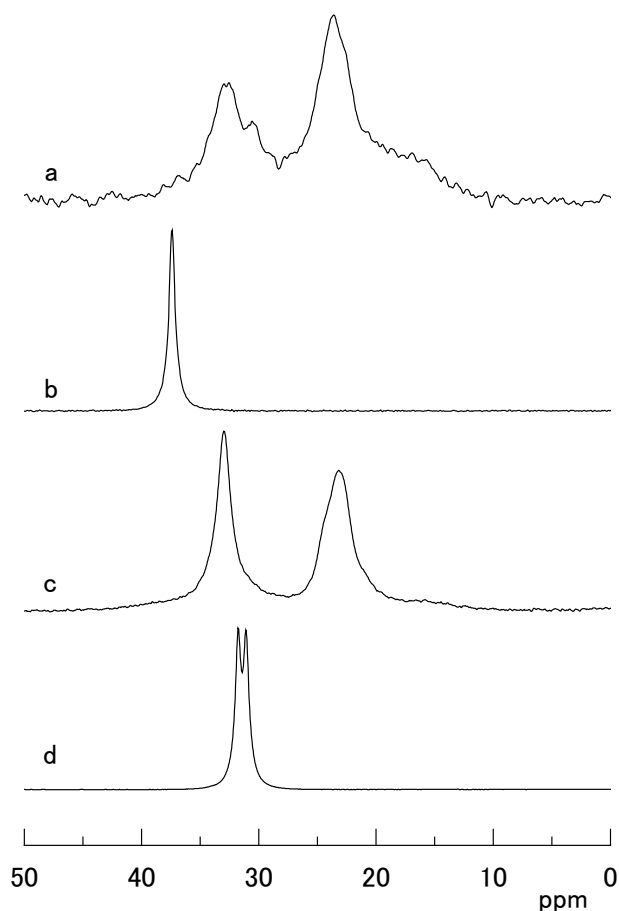


Figure 1. ^{31}P CPMAS NMR spectra of a) PPA/BN nano-particles, b) crystalline PPA, c) DPA/BN nano-particles and d) crystalline DPA.

BNナノ粒子中のホウ素原子に結合した場合と窒素原子に結合した場合にはリン酸基周囲の環境が変化するので、シグナルが2本に分裂した可能性が高い。我々はこれを明らかにするため、PPAとDPAをホウ酸とトリエチレンジアミンに直接結合させた試料を作成し、 ^{31}P CPMAS NMRを測定した。そしてそれらの試料のスペクトルから得られた化学シフト値を考慮し、今回の有機無機ハイブリッド試料の分裂したシグナルについて考察した。その結果、高周波数側のシグナルがホウ素原子に結合したPPAおよびDPAのリン酸基であり、低周波数側のシグナルが窒素原子に結合したリン酸基である可能性が高いという結論に至った。

さらに我々は、 ^{11}B MAS NMRの測定を行った。この結果から、調製前のBNナノ粒子と、有機無機ハイブリッド試料におけるホウ素原子周囲の構造変化の有無を確認した。

本研究は、NEDO超ハイブリッド材料技術開発プロジェクトの支援を受けて行われたものである。

【引用文献】 [1] 相馬洋之、千葉亮、林繁信、第48回NMR討論会 (2009).

○鈴木 陽、林 繁信

産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門

Study of phase structures in VH_xD_y ($x+y \approx 0.8$) using solid-state NMR

○You Suzuki, Shigenobu Hayashi

Research institute of instrumentation frontier, National institute of advanced industrial science and technology (AIST)

Vanadium (V) metal can absorb a large amount of hydrogen to the extent of a hydrogen-to-metal atomic ratio of 2. It is known that the phase diagrams for vanadium hydride and deuteride are much different. Especially the hydrides and deuterides in which the hydrogen or deuterium contents are in 0.7~1.0 have different vanadium sublattices. In our previous work, the VH_xD_y system ($x+y \approx 0.8$) was studied by X ray diffraction, ^1H NMR and ^2H NMR. And the hydrogen and deuterium diffusion were analyzed by spin-lattice relaxation time. In the present work, we have studied the phase structure in the VH_xD_y system ($x+y \approx 0.8$) at room temperature using ^1H and ^2H MAS NMR.

[序] バナジウム金属は水素ガスと反応し、安定な水素化物を形成する。水素化物と重水素化物では相図が大きく異なることが知られている (Fig. 1)。これまでに水素と重水素の混合ガスを反応させた VH_xD_y で $x+y \approx 0.8$ のものは X 線回折や固体広幅 NMR を用いた研究を行った。その結果、 $\text{VH}_{0.84}$ ではバナジウムは体心正方格子 (BCT) をとり水素は 6 配位サイトに吸蔵されることや $\text{VD}_{0.81}$ ではバナジウムは体心立方格子 (BCC) をとり重水素は 4 配位サイトに吸蔵されること、 $\text{VH}_{0.4}\text{D}_{0.4}$ では BCC と BCT の混晶となることが明らかになった。また、スピン-格子緩和時間の温度変化から水素や重水素の拡散挙動についても解析を行った。しかし、固体高分解能 NMR を用いた研究はまだ行っていない。本研究では、重水素と軽水素の混合比が異なるバナジウム水素化物における相構造について ^1H , ^2H 固体高分解能 NMR スペクトルを測定して調べた。

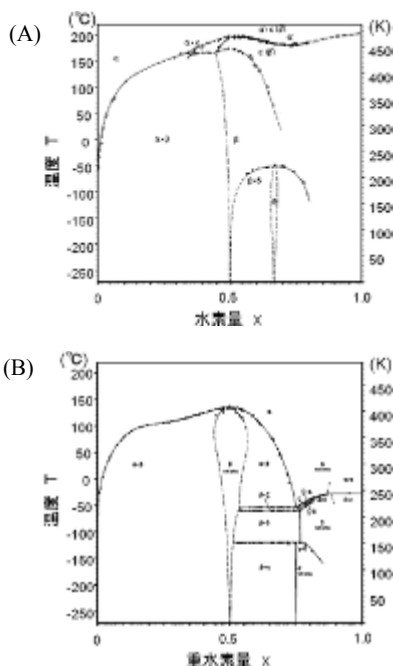


Fig. 1 The phase diagrams of vanadium hydride (A) and deuteride (B)

固体重水素 NMR, 金属水素化物, バナジウム水素化物

○すずき よう, はやし しげのぶ

[実験] 試料はバナジウム金属の粉末と水素ガスと重水素ガスの混合ガスを反応させて合成した。水素および重水素の含有量は吸蔵された混合ガスの体積から決定した。 ^1H および ^2H NMR の測定には Bruker ASX400 (共鳴周波数 ^1H 400.13 MHz, ^2H 61.423 MHz) を用いた。 ^1H , ^2H NMR スペクトルの測定は、試料を外径 2.5 mm のジルコニアローターに充填し、マジック角回転 (MAS) を 12~20 kHz で行った。通常のシングルパルス法で測定を行った。

[結果と考察] Fig. 2に ^1H MAS NMRスペクトルを示す。Knight Shiftの変化と線幅の変化が観測された。Knight Shiftの基準として用いられる裸のプロトンはTMS基準で約30.5 ppmであり、Knight Shiftは負の方向に働いている。また、Knight Shiftは $x=0$, $y=0.81$ の試料を除いて x の増加にともない大きくなっていった。また、水素と重水素の混合ガスと反応させた試料ではピークが2つのローレンツ関数で分離することができることから、局所的な水素の吸蔵サイトが異なるドメイン構造が存在する可能性がある。ピークの線幅は x の増加にともない増加した。これは、 x の増加にともない ^1H - ^1H 間の双極子相互作用が強くなったためと考えられる。また、重水素化物では拡散速度の速い4配位サイトに吸蔵され、拡散運動によって双極子-双極子相互作用が平均化されていたのに対し、 x が増えるに従い拡散速度の遅い6配位サイトに吸蔵される水素がふえたため双極子-双極子相互作用の平均化が起こりにくくなった可能性も考えられる。

Fig. 3に ^2H MAS NMRスペクトルを示す。 ^1H MAS NMRスペクトルと同様にKnight Shiftの変化と線幅の変化が観測された。また、Knight Shiftの方向も同様に裸のプロトンに比べ負の方向であり、 x の増加にともない大きくなっていった。しかし、 ^1H MAS NMRのスペクトルとは違いピークを2つの成分に明確に分離することはできなかった。これは、2つの成分がシフト値に大きな差がないためと考えられる。ピークの線幅は ^1H MAS NMRスペクトルと同様に x の増加にともない増加した。これは ^1H MAS NMRと同様に x の増加にともない ^1H - ^2H 間の双極子相互作用が強くなったためと考えられる。また、拡散速度の遅い6配位サイトに吸蔵される重水素が増え、拡散運動による双極子-双極子相互作用や四極子相互作用の平均化が起こりにくくなった可能性も考えられる。

[謝辞] 本研究はNEDO水素貯蔵材料先端基盤研究事業(HYDRO☆STAR)の下で行われた。

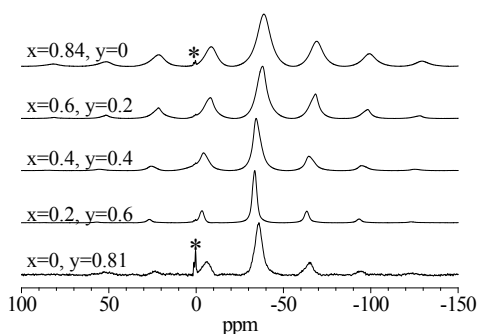


Fig. 2. ^1H MAS NMR spectra of VH_xD_y , referenced to the signal of TMS. The MAS ratio was 12 kHz. The marks * indicate background peaks

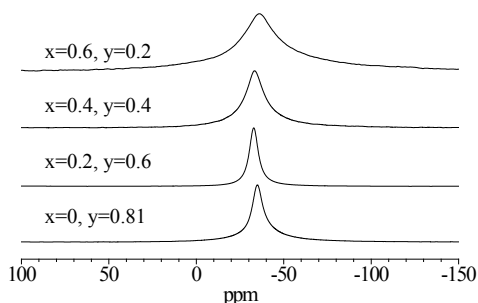


Fig. 3. ^2H MAS NMR spectra of VH_xD_y , referenced to the signal of TMS. The MAS ratio was 20 kHz.

P89

ピロリン酸系プロトン導電体の固体NMR

○西田雅一¹, 源寄晃司², 深谷治彦¹, 兼松 渉¹, 日比野高士²
¹産総研中部, ²名大院・環境

Solid state NMR study of proton conductors based on metal pyrophosphates

Masakazu Nishida¹, Koji Genzaki², Haruhiko Fukaya¹, Wataru Kanematsu¹, and Takashi Hibino²

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Chubu, Japan.

²Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Nagoya, Japan.

Protons and phosphates in metal pyrophosphates were analyzed by solid state NMR in order to investigate proton conduction in these materials. The results of solid state NMR analysis suggested that active species of the metal pyrophosphate were dependent on the hygroscopicity: there were different pathways for protons, depending dopant species and preparation procedure. In³⁺ and Al³⁺ doped tin pyrophosphates had an active P₂O₇ unit, which was easily absorbing moisture, while SnP₂O₇-SnO₂ composite has an active PO₄ unit, being less active for moisture. Furthermore, the P₂O₇ unit of Mg²⁺ doped tin pyrophosphate was restricted in bulk, resulting in less proton conductivity at ambient temperature.

1. 緒言

中温域から活性を発現するプロトン導電体は、三元系触媒や燃料電池素材としての用途が期待されているが、近年、ディーゼルパーティキュレート (PM) センサとしての応用についても注目されている。本研究では、ピロリン酸系プロトン導電体として、ピロリン酸スズ (SnP₂O₇) を低原子価カチオン (M=In, Al, Mg) で置換したドーパピロリン酸スズ Sn_{1-x}M_xP₂O₇ 及び Carbon を担持した焼結体から製造する SnP₂O₇-SnO₂ コンポジットを対象として、固体 NMR 計測により系中のプロトン及びリンの挙動を明らかにし、プロトン導電に係わる活性種についての知見を得ることを目的とする。

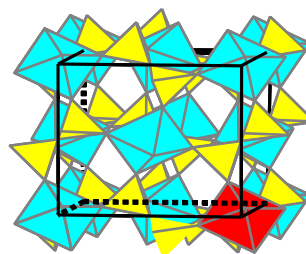


Fig. 1. Structure of doped tin pyrophosphate (blue: SnO₆, yellow: P₂O₇; red: dopant)

2. 試料の調製

プロトン導電体 Sn_{1-x}M_xP₂O₇ (M=In, Al, Mg) は、平均粒径が 21nm の SnO₂ の超微粒子粉末に 85% の H₃PO₄、各種ドーパント、イオン交換水をそれぞれ加え、300°C で攪拌してスラリー状にした後に、空气中、650°C で 2.5 時間固相反応を行うことで得た。この際、ドーパントとしては In₂O₃, Al(OH)₃, Mg(OH)₂ などの酸化物や水酸化物を使用した。SnP₂O₇-SnO₂ コンポジットは 8 wt% Carbon を担持した SnP₂O₇-SnO₂ 焼結体を 600°C でリン酸処理することにより得た。

Metal pyrophosphate, ¹H MAS NMR, ³¹P MAS NMR

○にしだまさかず, げんざきこうじ, ふかやはるひこ, かねまつわたる, ひびのたかし

3. 研究の結果および考察

最初に、試料調製後、粉碎した $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Al}, \text{Mg}$) の ^1H MAS NMRの測定を行った。その結果をFig.2に示す。いずれの試料も10~13ppm付近に強いピークを示したが、リン酸処理前の SnO_2 については5ppm付近に吸着水に基づく弱いピークを示したのみであった。また、ドーパ種の添加によりピークの化学シフトはnon-dope > Al^{3+} > In^{3+} > Mg^{2+} の順に高磁場シフトしていた。今回測定を行った Mg^{2+} ドーパ以外の $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$ はかなり吸湿性が高く、吸湿した水によってピークは高磁場シフトし、強度も増加していた。

次に、水洗いを行うことで吸湿性の成分を除去し、 ^1H MAS NMRの測定を行った。Fig.3に示したように水洗いによりプロトンのピークは高磁場にシフトし、non-dope, In^{3+} , Al^{3+} ドーパでは9ppm付近に、 Mg^{2+} では8.3ppmにピークが観察された。一方、 $\text{SnP}_2\text{O}_7\text{-SnO}_2$ コンポジットでは、水洗いしていない試料でも7.6ppmと比較的高磁場にピークが現れ、水により除去されるような $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$ が有する吸湿性の分子種は含有していないと考えられた。

これらのプロトン導電体のバルク環境の相違を、 ^{31}P MAS NMRでさらに観察した。Fig.4に示すように、今回測定を行った $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$ の ^{31}P DD/MAS NMRでは、0ppm付近の PO_4 の領域と-15ppmと-38ppm付近の2種類の P_2O_7 の領域にピークが観察された。また、Fig.5に示すように、 ^{31}P CP/MAS NMRにおいては、 Mg^{2+} ドーパのみが-38ppm付近にピークが現れたが、それ以外のnon, In^{3+} , Al^{3+} ドーパでは-12ppm付近にシャープなピークが現れていた。一方、 $\text{SnP}_2\text{O}_7\text{-SnO}_2$ コンポジットでは、DD/MASでは Mg^{2+} ドーパと同じように-38ppm付近にブロードなピークが現れたが、CP/MASでは0ppm付近にかなりシャープなピークを示していた。

電気化学的なデータと合わせて考察すると、 In^{3+} , Al^{3+} ドーパは吸湿性の P_2O_7 (-12ppm)が、 $\text{SnP}_2\text{O}_7\text{-SnO}_2$ コンポジットでは非吸湿性の PO_4 (0ppm)が、それぞれプロトン導電性に関与している分子種であると示唆された。一方、 Mg^{2+} ドーパでは、これらの分子種の寄与は少なく、ほとんどが不活性なバルクの P_2O_7 (-38ppm)であり、また、室温でのプロトン導電性も低くなっていた。緩和時間解析を含めた議論の詳細については、当日報告する予定である。

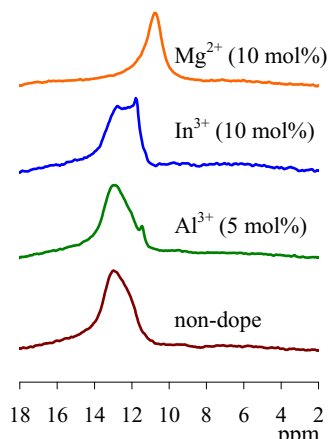


Fig.2. ^1H MAS NMR of $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Al}, \text{Mg}$)

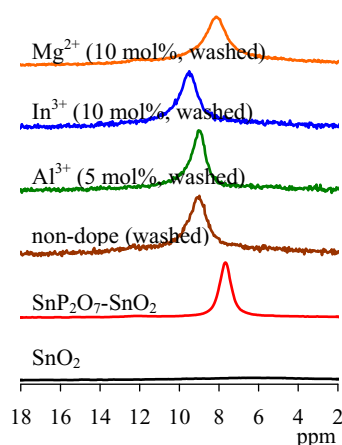


Fig.3. ^1H MAS NMR of tin pyrophosphates

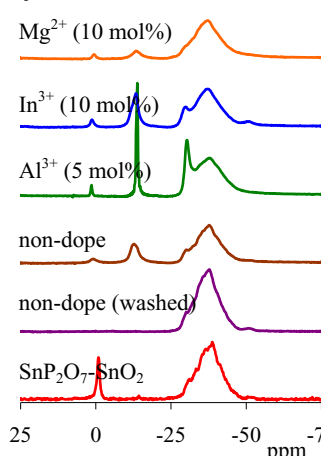


Fig.4. ^{31}P DD/MAS NMR of tin pyrophosphates

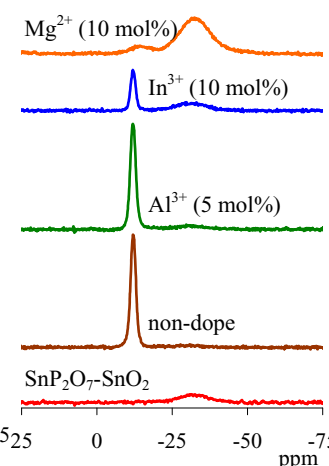


Fig.5. ^{31}P CP/MAS NMR of tin pyrophosphates

P90

高磁場固体⁴³Ca NMRによるトバモライト生成過程の解析

○名雪三依¹, 橋本康博¹, 綱嶋正通¹, 菊間淳¹, 松野信也¹,
丹所正孝², 清水禎², 松井久仁雄³

¹旭化成(株), ²(独)物質・材料研究機構, ³旭化成建材(株)

Hydrothermal formation of tobermorite studied by solid-state ⁴³Ca NMR

○Mie Nayuki¹, Yasuhiro Hashimoto¹, Masamichi Tsunashima¹, Jun Kikuma¹,
Shinya Matsuno¹, Masataka Tansho², Tadashi Shimizu², Kunio Matsui³

¹Asahi kasei Corporation, ²National Institute for Material Science, ³Asahi kasei Construction Materials Corporation

Tobermorite, a naturally present hydrated calcium silicate, is hydrothermally produced in industry. To clarify the synthetic pathway, we have been performed *in-situ* XRD under autoclaved condition. However, the information on the amorphous phase including a key intermediate, C-S-H, has yet to be extracted. Here, *ex-situ* NMR was carried out for the intermediates quenched at varied reaction time. In our attempt to comprehensively understand the pathway, natural abundance ⁴³Ca solid-state NMR in addition to the conventional ²⁹Si and ²⁷Al NMR spectroscopy was carried out. In this report, we will discuss the structure of the C-S-H and its conversion to tobermorite in terms of the CaO and SiO layer structure as well as the Al³⁺ incorporation.

1. 目的

ケイ酸カルシウム水和物のひとつであるトバモライト(5CaO・6SiO₂・5H₂O)は、オートクレーブ養生にて製造される建築材料の主成分であり、工業的に重要な鉱物である (Fig.1)。

これまでにトバモライトの生成メカニズム解明のため、その場 (*in-situ*) X線回折を行った結果、中間生成物、非晶質相 (C-S-H) および不純物として存在する Al がトバモライト生成に大きな影響を与えていることが明らかになってきた。

今回我々は、結晶/非晶に関わらず構造情報が得られる固体 NMR を用い、X線回折では情報が得られない非晶質相の知見を得ることを試みた。

2. 実験

生石灰 (CaO)、珪砂 (SiO₂)、γアルミナ (Al₂O₃) を水と混合し予備養生後、オートクレーブ内で加温し反応させた試料について、反応途中の各時点でサンプリングを行い、²⁷Al、²⁹Si固体NMR測定に加え、⁴³Ca固体NMR測定を行った。

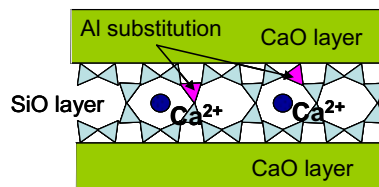


Fig.1 Tobermorite structure.

カルシウムハイドロシリケート, トバモライト, ⁴³Ca NMR

○なゆきみえ, はしもとやすひろ, つなしまさみち, きくまじゅん, まつのしんや,
たんしょまさたか, しみずただし, まついくにお

^{43}Ca 固体 NMR 測定は JEOL ECA930 (21.8T) 装置を、 ^{27}Al 、 ^{29}Si 固体 NMR 測定は ECA700 (16.4T) を用いて、同位体標識を行わず、天然存在比のまま測定を行った。

3. 結果と考察

Fig.2 にトバモライト合成に関わる化合物の ^{43}Ca 固体 NMR スペクトルを、Fig.3 に各反応時点でサンプリングした試料の ^{43}Ca 、 ^{27}Al および ^{29}Si 固体 NMR スペクトルを示した。

反応途中の各時点の NMR スペクトルより、中間体として、非晶質 (C-S-H)、カトアイト (hydrogarnet の 1 種) を経由したトバモライト生成経路が確認できた。

また、C-S-Hゲルについて、 ^{27}Al -NMR による Al の取り込まれや ^{29}Si -NMR によるシリカ構造 (鎖長、Q2/Q3 比) に加えて、 ^{43}Ca -NMR により、C-S-H の Ca 構造

(6 配位、7 配位) についての知見が得られる可能性が示唆された。

今後、トバモライトだけでなく、セメント水和過程解析等にも応用が期待できる。

発表では、in-situ XRD での反応追跡の結果も交えて、トバモライトの生成過程について報告する。

【参考文献】

- 1) K. Shimoda et al., J. Magn. Reson. 186, 156-159 (2007)
- 2) G. M. Bowers et al., J. Am. Ceram. Soc. 92, 545-548 (2009)
- 3) D. L. Bryce et al., J. Am. Chem. Soc. 130, 9282-9292 (2008)
- 4) D. Laurencin et al, Magn. Reson. Chem. 46, 347-350 (2008)

【謝辞】

NMR 測定に関し、多大なご尽力を頂いた日本電子 出口様に感謝致します。

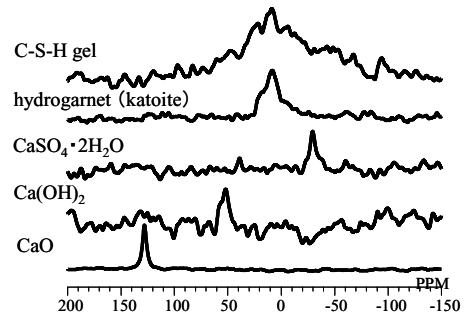


Fig.2 Solid-state ^{43}Ca NMR (16.4T) spectra of a series of cement based materials.

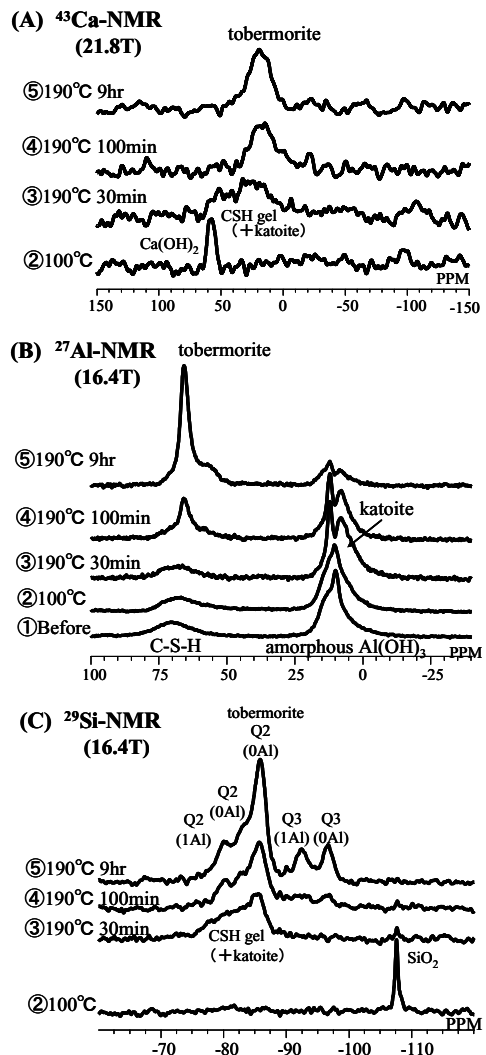


Fig.3 Hydrothermal formation of tobermorite monitored by solid-state NMR.

P91

ϵ -Keggin 型ポリ酸の固体 ^{95}Mo NMR

○飯島隆広¹, 西村勝之¹, 山瀬利博^{2,3}, 丹所正孝⁴, 清水 禎⁴
(分子研¹, 東工大², MO デバイス³, 物材機構⁴)

Solid state ^{95}Mo NMR of ϵ -Keggin polyoxomolybdates

T. Iijima¹, K. Nishimura¹, T. Yamase^{2,3}, M. Tansho⁴, T. Shimizu⁴

Institute for Molecular Science¹, MO Device², Tokyo Institute of Technology³, National Institute for Materials Science³

We report solid state NMR of ^{95}Mo NMR of ϵ -Keggin polyoxomolybdates. ^{95}Mo static NMR spectra for a diamagnetic crystal of $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_4 \{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{2.75}\text{Cl}_{1.25}\}_4] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ were measured under moderate (9.4 T) and ultrahigh (21.8 T) magnetic fields to clarify the localization of eight d^1 electrons included in the $\{\text{Mo}_{12}\}$ core. The obtained spectra could be simulated by superimposing two subspectra that arise from Mo(V) and Mo(VI) with the ratio 2:1. NMR parameters were estimated by density functional theory (DFT) calculation with a localized-electron model. From these results, it was found that eight d^1 electrons of Mo(V) are localized to form four Mo(V)-Mo(V) bonds.

【緒言】 モリブデンには 0-6 価の原子価状態があり、これまで溶液 NMR では全ての整数原子価について ^{95}Mo NMR の研究が報告されている [1]。特に、Mo(0), Mo(II), Mo(VI) は配位化学や反応性の研究で広く用いられてきた。一方、固体 NMR では、 $I = 5/2$ の四極子核である ^{95}Mo のスペクトルは、核四極相互作用により線幅が広がってしまうため、固体 ^{95}Mo NMR による研究は多くなかった。最近我々は、感度・分解能を向上させるため強磁場マグネットを使用して、局在化または非局在化した d^1 電子を有する混合原子価モリブデン (V, VI) ポリ酸の固体 ^{95}Mo NMR を測定し、これまで観測例のなかった Mo(V) の固体 ^{95}Mo NMR スペクトルを報告した [2]。その中で、Mo(VI) サイトに比べ Mo(V) サイトの ^{95}Mo 化学シフトは大きくなること、また d^1 電子の局在性の違いにより化学シフト異方性が大きく異なることを示した。

今回研究対象としたのは ϵ -Keggin 型の $\{\text{Mo}_{12}\}$ をコアとする化合物 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_4 \{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{2.75}\text{Cl}_{1.25}\}_4] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (以下 $\{\text{Mo}_{12}\}(\text{La})$) である。おおよその構造は、 $\{\text{Mo}_{12}\}$ が 4 つの $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{2.75}\text{Cl}_{1.25}$ でキャップされたものである [3]。構造式に小数が現れるのは La(III) に配位した H_2O や Cl が disorder しているためである。電位差滴定の結果によると $\{\text{Mo}_{12}\}$ の Mo は 8 個の Mo(V) と 4 個の Mo(VI) から成っており、Mo も disorder しているのではないかとされているが、X 線回折の結果からは一つの Mo サイトしか報告され

^{95}Mo , ポリ酸

○いじま たかひろ、にしむら かつゆき、やませ としひろ、たんしょ まさたか、しみず ただし

ておらず、構造の詳細 (Mo(V) の d^1 電子の局在性) は分かっていない。

本研究では、強磁場マグネット等を用いた固体 ^{95}Mo NMR 測定を行い、得られたスペクトルのシミュレーションや量子化学計算により $\{\text{Mo}_{12}\}(\text{La})$ の構造を調べたので、結果を発表する。

【実験】 9.4 T での ^{95}Mo 固体 NMR は Varian Inova 400 分光器を用い、共鳴周波数 26.060 MHz で測定した。21.8 T では JEOL ECA 930 分光器を利用し共鳴周波数 60.572 MHz で ^{95}Mo 固体 NMR 測定を行った。測定は静止サンプルに対しエコー法で行った。スペクトル・シミュレーションは自作のプログラムを用いて行った。NMR パラメータの DFT 計算は、VWN + BP の汎関数及び triple- ζ レベルの Slater 型基底関数を用い、ADF 2009.01 で行った。

【結果と考察】 Figs. 1(i-a) および 1(ii-a) にそれぞれ、9.4, 21.8 T の磁場で測定した $\{\text{Mo}_{12}\}(\text{La})$ の ^{95}Mo NMR static スペクトルを示す。両磁場とも、数千 ppm にわたるブロードなスペクトルが得られた。Mo(V) の d^1 電子が分子全体に非局在化している場合は、スペクトルは単一成分になるが、これらのスペクトルをシミュレーションするには 2 成分 (Mo(V) と Mo(VI)) が必要であった。Fig. 1(b) は、Fig. 1(c) と 1(d) を 2:1 の強度比で重ね合わせたシミュレーション・スペクトルである。

一方、DFT 計算においても、全てのモリブデンが等価であるとする平均構造 (X 線による構造) では計算が収束することはなかった。そこで、 d^1 電子の局在化モデルとして Mo-Mo の距離を可変 (4 つの Mo(V)-Mo(V) と 2 つの Mo(VI)-Mo(VI)) として計算を行ったところ、計算は収束しリーズナブルな NMR パラメータが得られた。以上のことから、 ϵ - $\{\text{Mo}_{12}\}$ コアの d^1 電子は局在化しており、Mo(V)-Mo(V) 結合の形成に寄与していると考えられる。

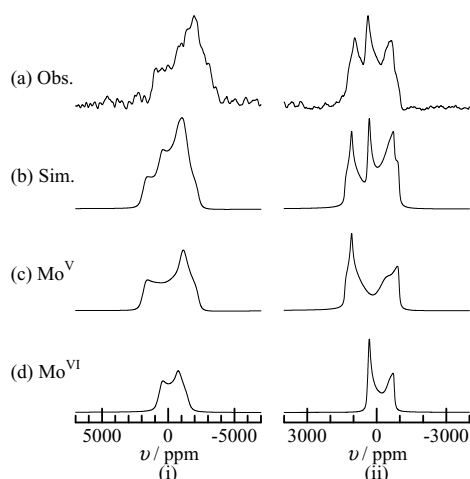


Fig. 1: ^{95}Mo MAS NMR spectra of $\{\text{Mo}_{12}\}(\text{La})$ under (i) 9.4 and (ii) 21.8 T. (a) and (b) show the observed and simulated spectra, respectively. (c) and (d) denote spectral components constituting the spectrum in (b).

- [1] M. Minelli, J.H. Enemark, R.T.C Brownlee, M.J. O'Connor, A.G. Webb, *Coord. Chem. Rev.* **68**, 169 (1985).
- [2] T. Iijima, T. Yamase, M. Tanasho, T. Shimizu, K. Nishimura, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 232 (2010).
- [3] P. Mialane, A. Dolbecq, L. Lisnard, A. Mallard, J. Marrot, F. Secheresse, *Angew. Chem. Int. Ed* **41**, 2398 (2002).

固体NMRによる微生物産生ポリアミノ酸およびそのポリマーブレンドの構造解析

前田 史郎¹, ○黄前 真吾¹, 熊 輝¹, 国本 浩喜²
¹福井大院工, ²金沢大院自然

Structural analysis of microbial poly(amino acid)s and their polymer blends by solid NMR

Shiro Maeda¹, ○Shingo Oumae¹, Xiong Hui¹, and Ko-Ki Kunimoto²

¹ Division of Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, University of Fukui, Japan and ² Division of Material Engineering, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Japan.

Solid NMR measurements of poly (γ -glutamic acid) (γ -PGA), its sodium salt (γ -PGA/Na) and poly (ϵ -lysine), and their polymer blends were done. ¹³C spectrum of γ -PGA differs from that of γ -PGA/Na. C=O peak of γ -PGA and γ -PGA/Na were deconvoluted into three and two peaks, respectively. The miscibility of γ -PGA/PVA was investigated by measuring ¹H spin-lattice relaxation times. There were unassigned peaks in CPMAS spectrum of ϵ -PL film cast from aqueous solution at 165ppm in ¹³C and 90ppm in ¹⁵N, respectively. These peaks are not observed in powder sample. We assigned these peaks to C=O and NH group of carbamic acid formed by reaction of the amino groups with gaseous CO₂.

【緒言】

微生物産生高分子は主に3種類知られており、ポリ(ϵ -リジン) (ϵ -PL)[1]、ポリ(γ -グルタミン酸) (γ -PGA)[2]、シアノフィチンである。 ϵ -PLは、必須アミノ酸の一つであるL-リジンが α 位のカルボキシル基と ϵ 位のアミノ基でアミド結合した、放線菌の一種である *streptomyces albulus* が産生するポリアミノ酸である。 γ -PGAは γ 位のカルボキシル基と α 位のアミノ基がアミド結合で連なったアニオン性ポリマーで、主として納豆菌などの *Bacillus* 属菌によって産生され水溶性および生分解性を有し、化粧品・医用材料等の幅広い分野で応用が期待されている。ここでは ϵ -PL、 γ -PGAとそのナトリウム塩であるポリ(γ -グルタミン酸ナトリウム) (γ -PGA/Na)、およびそのポリマーブレンドの固体NMR等を用いた構造解析結果を報告する。

【実験】

ϵ -PL : ϵ -PL水溶液をテフロンシャーレ上にキャストし室温で風乾後、減圧乾燥させてキャスト試料を作成した。 γ -PGA : 種々のpHの γ -PGA水溶液をテフロンシャーレ上にキャストし室温で風乾後、減圧乾燥させてキャスト試料を作成した。 γ -PGA/PVAポリマーブレンド : γ -PGA, PVAを別々に水溶液を作成し、種々のモノマーユニット比になるように混合・攪拌した。混合溶液をテフロンシャーレ上にキャストし、室温で風乾後、減圧乾燥させてキャスト試料を作成した。固体NMRはChemagnetics CMX Infinity 300を用いて室温で測定した。

微生物産生ポリアミノ酸, 固体NMR, ポリマーブレンド

まえだ しろろう, ○おうまえ しんご, しょん ふい, くにもと こうき

【結果と考察】

ε-PL ε-PL の ^{13}C スペクトルを Fig.1 に、 ^{15}N スペクトルを Fig.2 に示す。水キャストフィルムにおいて、 ^{13}C では 165ppm、 ^{15}N では 90ppm にパウダーにはないピークが現れる。これらのピークの帰属は不明だったが、これらを空気中の CO_2 と側鎖の NH_2 が結合することで生成するカルバメート(- NHCOOH)に帰属した。[3]

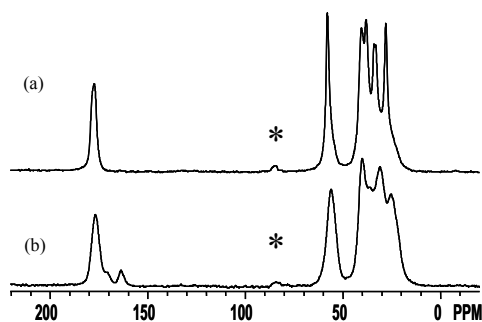


Fig.1 Solid state ^{13}C NMR spectra of (a) ϵ -PL powder and (b) ϵ -PL cast film from aqueous solution. *: spinning side

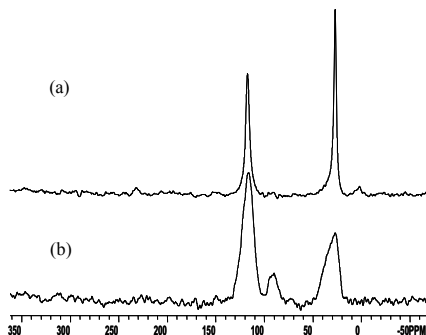


Fig.2 Solid state ^{15}N NMR spectra of (a) ϵ -PL powder and (b) ϵ -PL cast film from aqueous solution.

γ-PGA γ-PGA 水キャスト試料の ^{13}C スペクトルの pH 依存性を Fig.3 に示す。pH が γ-PGA の pKa 値(=2.23)よりも低くなると、180ppm 付近のカルボニル炭素の線形は大きく変化する。波形解析の結果 3 本のピークでフィットでき、pH が低くなるにつれて大きくなる高磁場側のピークを二量体を形成している側鎖カルボキシル基に帰属した。IR 測定においてもはっきりと二量体の存在を示すピークが確認できた。

また、50ppm 付近に現れる脂肪族炭素 $\text{C}\alpha$ についても線形の変化が見られる。pH が pKa 以上になると、側鎖カルボニル基は COO^- に変化する。負電荷の反発により鎖間が広がったランダムコイル構造をとり、コンフォメーション変化により $\text{C}\alpha$ の化学シフトが変化したと考えられる。

γ-PGA/PVAポリマーブレンド γ-PGA/PVAポリマーブレンドの ^{13}C スペクトルを Fig.4 に示す。PVAの ^{13}C スペクトルの低磁場側のメチン炭素のピークは、立体規則性による分子内水素結合様式の違いで、3本に分裂する。ポリマーブレンドにおいても3本のピークの比率から水素結合様式の変化を知ることができる。また、ポリマーブレンドの材料物性にポリマー間の相溶性が大きく関わってくる。実験室系および回転座標系スピン-格子緩和時間 T_1^H および $T_{1\rho}^H$ 測定を行うことによって相溶性の評価を行った。

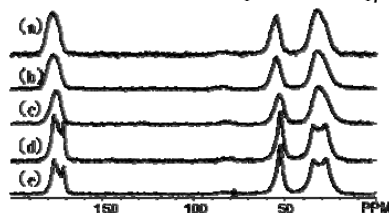


Fig.3 ^{13}C CP/MAS NMR spectra of γ -PGA film cast from aqueous solution at (a) pH7.1, (b) pH4.9, (c) pH3.3, (d) pH2.3, and (e) pH1.5

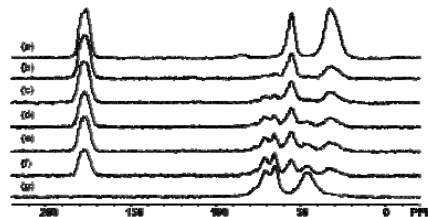


Fig.4 ^{13}C CP/MAS NMR spectra of (a) γ -PGA, (b)-(f) γ -PGA/PVA, and (g) PVA. Molar unit ratio of γ -PGA/PVA are (b) 2/1, (c) 1/1, (d) 1/2, (e) 1/3, and (f) 1/5.

- [1] S. Maeda et al., *Polym. Preprints*.2008, **49**, 730-731
 [2] S. Maeda et al., *Polym. Preprints Jpn.* 2008, **57**, 3300, 2009, **58**, 1162, 2010, **59**, 1060
 [3] A. Dos et al., *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 15604-15614

Solid-state NMR analysis of structure and composition of coal ashXiongchao Lin¹, ○Keiko Ideta², Jin Miyawaki², Isao Mochida³, Seong-Ho Yoon^{1,2,3}¹ Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ., ² Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ., ³ Research and Education Center of Carbon Resources, Kyushu Univ.

Coal ashes usually become the cause of many troubles for a stable continuous operation in coal gasification process. Smooth tap-out of molting ash and slag from the gasifier is one of the most important tasks, which is sensitive to compositions and temperature of ash and slag. Correlation between structure and viscosity under various temperatures of the minerals was closely traced using ²⁷Al-, ²⁹Si-solid state NMR and XRD, etc. to interpret the transition behaviors and crystal structures of coal ash during gasification. Further, effects of Ca and Fe compositions, as are known as fluxing agents, on the structural changes of ash are also examined.

【緒言】石炭ガス化発電ではガス化効率向上と共に、安定操業のために炉内から熔融スラグをいかにスムーズに取り除くかが重要な課題となっている。

そのため、石炭灰の熔融性・流動性が重要となるが、これらは粘度に大きく関連する。これまで石炭灰の組成から粘度を推定する式が提唱されているが、一部の炭種では必ずしも予想値通りの熔融挙動を示さないことが分かっている。

一方で、Ca や Fe は粘度に関係する添加剤として知られている。本研究では、これらの Ca や Fe がなぜ粘度低下をもたらすかを調べるために、いくつかの Ca、Fe 含有比の異なる石炭灰について ²⁷Al および ²⁹Si 固体 NMR や XRD 等を用いて鉱物の温度による構造変化を検討した。

【実験】石炭は Ca、Fe 含有量の異なる A 炭、D 炭、M 炭とを用意。組成比を Table に示した。300–1600℃のいくつかの温度で熱処理を行い、石炭灰を作成した。²⁷Al 固体 NMR 測定は JEOL ECA800(18.8T) 3.2mm MQMAS プローブを用い、chemical shift echo 法、²⁹Si 固体 NMR 測定は ECA400(9.4T)、3.2mm CPMAS プローブを用いて行った。試料回転速度はすべて 20kHz で行った。

Table Composition of ashes with XRF analysis (mol % as equivalent oxide)

Samples	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	MgO	Total	B/A**
D	70.04	20.85	5.45	1.86	0.95	0.31	0.54	ND*	100	0.19
A	39.86	12.39	7.43	21.54	0.84	0.38	5.63	11.92	100	0.90
M	42.15	16.51	17.19	11.04	1.12	0.53	5.72	5.73	100	0.85

*ND: not detected

** B=%Fe₂O₃+%CaO+%MgO+%Na₂O+%K₂O; A=%SiO₂+%Al₂O₃+%TiO₂

*** Trace elements Sr, Mn, V, Zr, Y, Zn, Cu, Rb were ignored.

【結果と考察】Table に示した 3 種の石炭灰は熔融粘度に数百度の差があることを確認した。

Key words: ²⁷Al-NMR、²⁹Si-NMR、石炭灰

りん しゃんちゃお、○いでた けいこ、みやわき じん、もちだ いさお、ゆん そんほ

次に各々の炭種について熱処理石炭灰とガス化 炉内で生成したスラグについて XRD と固体 ^{29}Si -NMR, ^{27}Al - NMR の結果を示す。いずれの炭種についても 300°C 熱処理の低温灰の主成分は、NMR においては鉄によるブロードニングが観察されるものの XRD, NMR とともに kaolinite と quartz であることがわかる。しかしながら 1600°C 熱処理を施した高温灰では炭種により異なるスペクトルを与えている。1300°C 以上でのみ流動性を示す D 炭と M 炭では XRD の主成分は mullite と quartz であり、特に、最も粘度の高い D 炭では 1200°C 以上で cristobalite の生成がみられる (データは示していない)。それに対し、A 炭の XRD パターンは全く異なっており、Ca を含んだ複合酸化物の生成があることを示唆している。

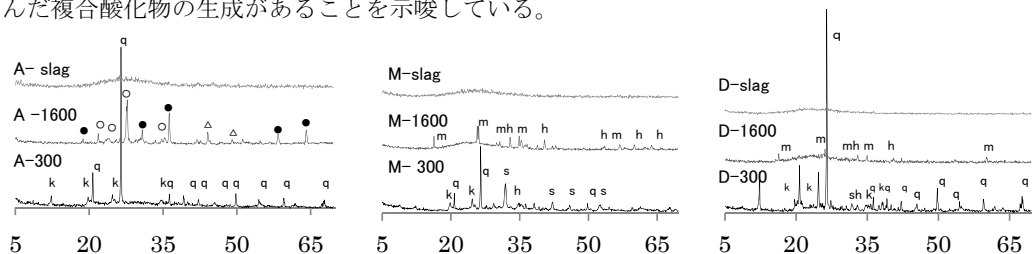


Fig.1 Room temperature XRD of coal ashes and slags q: quartz- SiO_2 ; k: kaolinite- $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$; m: mullite- $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$; s: siderite- FeCO_3 ; Δ : diopside- $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$; \circ : anorthite- $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; h: hematite- Fe_2O_3 ; \bullet : magnesium iron aluminum oxide($\text{MgFe}_0.8\text{Al}_{1.4}\text{O}_4$)

スラグの骨格構造を決める ^{29}Si -NMR から、D 炭、M 炭は 4 配位の化学シフトが 3 次元的なネットワーク構造 (Q^4) となっていると帰属されるのに対し、A 炭は kaolinite (Q^3) とほぼ同じシフトを保っており、加熱によるネットワーク構造の成長が 起こらないことを示唆している。

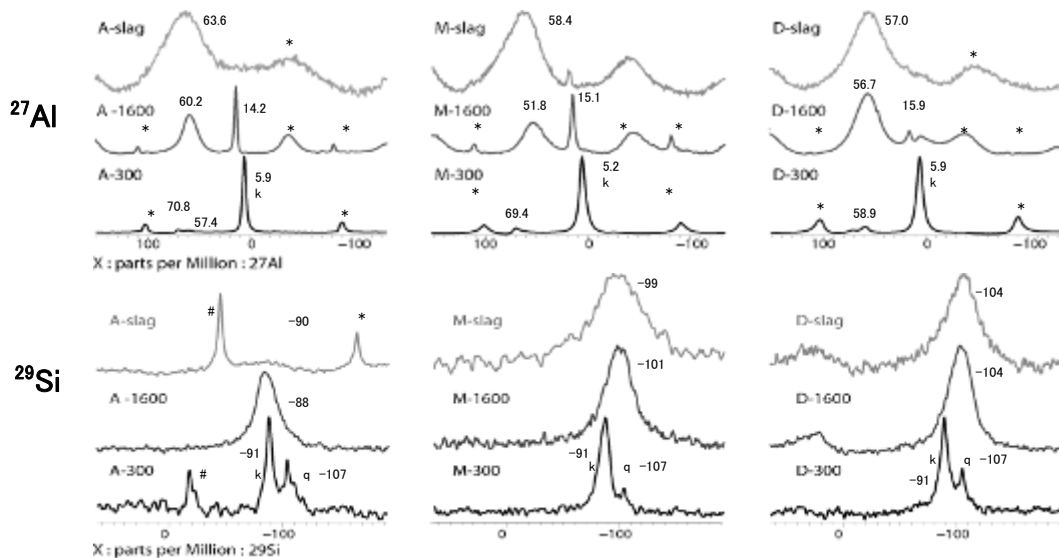


Fig.2. Solid-state ^{27}Al -, ^{29}Si - NMR of coal ashes and slags *: spinning side band, #: signal from probe or impurity k: kaolinite, q: quartz

このようなネットワーク構造の広がり粘度に直接影響を与えていることは明らかであるが、その原因について XRD は slag からほぼなにも情報を与えないのに対し、1600°C 石炭灰とスラグの固体 NMR は似通ったスペクトルを与えている。水冷した スラグは規則構造を取りにくい局所構造をよく表す NMR が 非常に役に立つと言える。発表では ^{27}Al -STMAS 測定を含め詳細に議論する。

【参考文献】 鉄と鋼, vol 95, No. 4, 321-330 金橋ら

P94

超偏極¹²⁹Xe NMRによる触媒担体のポア評価

○服部 峰之¹、平賀 隆¹、中田 真一²

¹(独)産業技術総合研究所、²秋田大学工学資源学部

Hyperpolarized ¹²⁹Xe NMR of Xe in Catalysis Pores

○Mineyuki Hattori¹, Takashi Hiraga¹, and Shinichi Nakata²

¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Japan.

² Engineering and Resources Science, Akita University, Akita, Japan.

¹²⁹Xe NMR techniques have been applied to probe porosity of mesoporous materials and the pore size is known to relate with the chemical shift. Since the Van der Waals radius of Xe is known to be 0.216 nm, the possible pore size to adsorb xenon should be larger than 0.4 nm in diameter. Then the mean pore diameters ranging from 0.4 to 300 nm are the possible target to show the relationship experimentally. We have developed an apparatus to produce the laser induced hyperpolarized (HP) Xe gas and tried to apply it to catalysis samples.

【要旨】超偏極XeガスのNMR応用として、触媒の多孔構造の評価を行った。超偏極により、1万倍以上の感度向上が得られ、積算なしでも、十分な信号感度を得られる。数十msから1秒程度の時間分解で、リアルタイム測定が可能になった。触媒に吸着しているXeの¹²⁹Xe NMRの化学シフトと線幅は、細孔径とXeと細孔との相互作用の大きさに依存する。触媒学会の配布する参照触媒を入手して、¹²⁹Xe NMRスペクトルの取得を行った。酸化セリウムについて、三種類の製造過程が異なった試料について、試料の前処理により、シフトとパターンが異なったスペクトル温度依存性の結果を得た。

【超偏極Xe NMR実験】東横化学(株)と産総研で開発した、偏極率3%の超偏極Xeガスをバッチ式で連続供給することを可能とした実用機[1]を使用した。本装置は、原料となるXe/N₂混合ガス及びバージ用N₂ガスのシリンダー収納部、圧力制御部、偏極用セル部、及び、システム制御部により構成される。Rbが封入されたパイレックスセルに、Xe/N₂の高純度混合ガスを供給し、永久磁石アッセンブルにより生成した約10mTの均一磁場(~1%)中において794.7nmの半導体レーザー光を照射することにより、1回に約300mlの超偏極Xeガスを貯留して生成させた超偏極Xeガスは、約10分以上の間隔を開けて、30mlのシリンジに連続的に取り出され、専用に開発したオンライン式導入管を接続した試料管中の触媒試料へ導入し接触させた。触媒学会の参照触媒、今回は酸化セリウム3種類(表: JRC-CEO-1 ((株)三徳)、JRC-CEO-2 (第一稀元素化学工業(株))、JRC-CEO-3 (〃))について、測定を行った。¹²⁹Xe NMR スペクトルは、6.3Tで、tecmag Apollo Spectrometerにより得た。250ms間隔連続収集と64回積算(T_r=4s)での測定を行った。

超偏極Xe, 多孔質, 触媒

○はっとりみねゆき, ひらがたかし, なかたしんいち

	JRC-CEO-1	JRC-CEO-2	JRC-CEO-3
Fe(%)	0.001以下	0.003以下	0.003以下
比表面積 (m ² /g)	156.9	123.1	81.4
平均細孔径 (nm)	2.82	7.08	11.6
製造法	炭酸セリウム300℃焼成	中和沈殿、400℃焼成	中和沈殿、600℃焼成

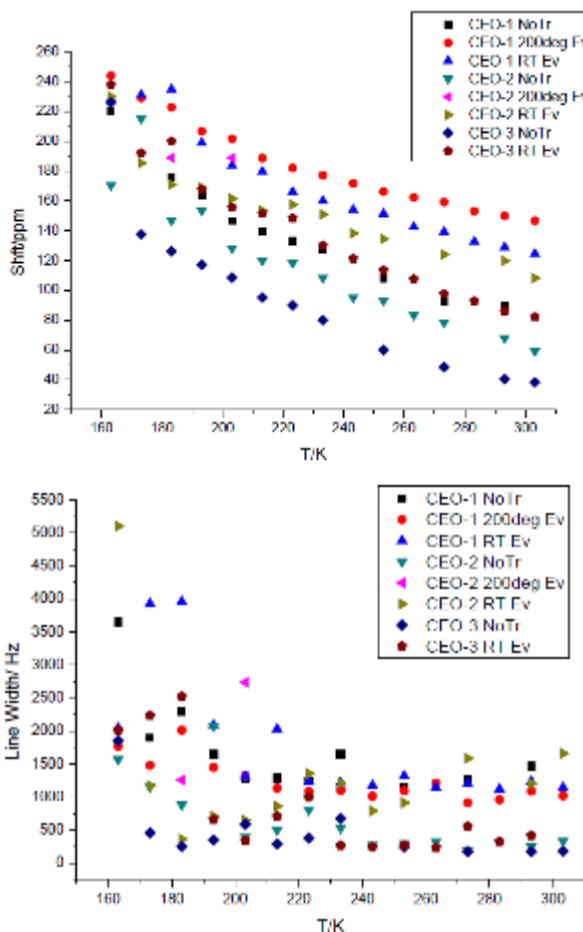


図1. ¹²⁹Xe 化学シフト(酸化セリウム) (上)、吸収線幅 (FWHM) (下) の温度依存性 (記号: NoTr:処理無し、200deg Ev:200℃で真空引き、RT Ev:室温で真空引き)

【結果】平均細孔径が大きな試料は、シフト値が小さくなる傾向が得られた。200℃での真空処理では、導入後の信号消衰が早くなり、NMR 信号が検出されない場合があった。室温での真空処理により、シフト値が増大する傾向がみられた。¹²⁹Xe NMR 測定により、触媒担体の細孔に関する情報が得られることがわかった。

【参考文献】

[1] 大竹紀夫、村山守男、平賀隆、服部峰之、本間 一弘、特開 2004-262668 号公報；服部峰之、超偏極キセノンガス生成装置実用機の研究開発、工業材料、52(3)、86-89 (2004).

P95

固体NMRによるポリフルオレン膜の分子配向解析

○福地 将志、福島 達也、後藤 淳、梶 弘典
京大・化研

Analysis of molecular orientation in polyfluorene films by solid-state NMR

○Masashi Fukuchi, Tatsuya Fukushima, Atsushi Goto, and Hironori Kaji

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Kyoto, Japan.

Poly (9,9-di-*n*-octyl-2,7-fluorene) (PFO), a prototypical fluorene-based conjugated polymer, is a highly-efficient blue-emitting polymer with potential applications of light-emitting diodes and electrically pumped organic lasers. Recently, it has been reported that optical and electrical properties of organic amorphous films were related to molecular orientations relative to the substrates. In this study, we characterize molecular orientations in amorphous thin films of PFO by solid-state NMR. From chemical shift anisotropy (CSA) measurements, it is found that σ_{11} signal is reduced and σ_{33} signal is enhanced when the thin films are perpendicular to B_0 . This indicates that the fluorene rings tend to be parallel to the substrates. The quantitative analysis will be shown in the presentation.

【緒言】

近年、低分子系有機非晶質膜中において、有機分子の配向と光学的・電気的特性との間に密接な相関があることが報告され [1,2]、分子の配向を定量的に解析する必要性が高まってきた。また、青色発光を示す高分子系有機 EL 材料、poly (9,9'-di-*n*-octyl-2,7-fluorene) (PFO)において、分子を配向させることにより、正孔移動度が一桁向上することが報告されている [3]。そこで本研究では、アモルファス膜における分子配向と電荷輸送特性との相関を明確にすることを目的として、PFOキャスト膜中における分子の配向を固体NMR法により詳細に解析することを試みた。

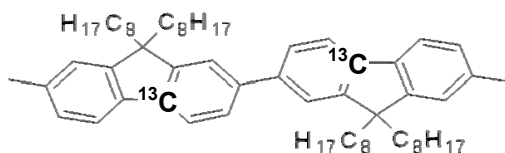


Fig. 1. Chemical structure of $^{13}\text{C}_1$ -FIQ PFO.

【実験】

図1の示すように ^{13}C ラベルしたポリフルオレン試料(以降、 $^{13}\text{C}_1$ -FIQ PFOと呼ぶ)を合成した。このラベル試料のキャスト膜(膜厚 $20 \pm 1 \mu\text{m}$)を30枚積層し、膜面が静磁場と垂直、あるいは、平行になるように配置した状態で ^{13}C 化学シフト異方性(CSA)を測定した。固体NMR測定は、Bruker社製AVANCE III分光計により9.4 Tの静磁場下で行っ

有機EL, ポリフルオレン, 化学シフト異方性

○ふくちまさし、ふくしまたつや、ごとうあつし、かじひろのり

た。プローブには、Doty社製7 mm Widelineプローブを用いた。 ^1H と ^{13}C の共鳴周波数はそれぞれ、400.25 MHz、100.66 MHzである。測定は室温で行い、手法としてCP法、Hahn-echo法を用いた。また、ラベルされていないPFOに対しても、同様にキャスト膜を作製し、そのCSAを測定した。 $^{13}\text{C}_1$ -FIQ PFOとラベルされていないPFOの差スペクトルをとることにより、ラベル ^{13}C 炭素のみに対するCSAスペクトルを得た。

【結果・考察】

図2(a)に分子の配向がランダムなバルク試料、(b)に静磁場 B_0 に対して垂直に配置したキャスト膜試料、(c)には静磁場 B_0 に対して平行に配置したキャスト膜試料の ^{13}C CSAスペクトルを示す。なお、これらのスペクトルにおいては、上述の通り天然存在 ^{13}C 炭素の影響を取り除いてある。

図2(b)のスペクトルでは、 σ_{11} の信号強度は、分子がランダムに配向している図2(a)と比較して減少しており、図2(c)では逆に増加している。ラベル ^{13}C 炭素の σ_{11} に対する主軸方向は分子鎖軸方向に対応していることから、PFO分子鎖は、膜面に対して平行に配向する傾向があることがわかる。また、 σ_{33} に関しては、図2(b)ではその信号強度は増加しており、図2(c)ではやや減少している。ラベル ^{13}C 炭素の σ_{33} に対する主軸方向はフルオレン環に垂直な方向に対応していることから、フルオレン環は、膜面に対して平行に配向する傾向にあることがわかる。現在、分子の配向分布に関する定量的な検討を行っている。

【謝辞】

PFO合成において御指導および御助力いただきました住友化学株式会社、岡田明彦様、金坂将様、小林諭様に深く感謝いたします。本研究は、日本学術振興会の最先端研究開発支援プログラムにより、助成を受けたものである。

【文献】

- [1] D. Yokoyama, A. Sakaguchi, M. Suzuki, C. Adachi, *Org. Electron.* **2009**, *10*, 127.
- [2] D. Yokoyama, A. Sakaguchi, M. Suzuki, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 243303.
- [3] M. Redecker, M. Inbasekaran, E. P. Woo, D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 1400.

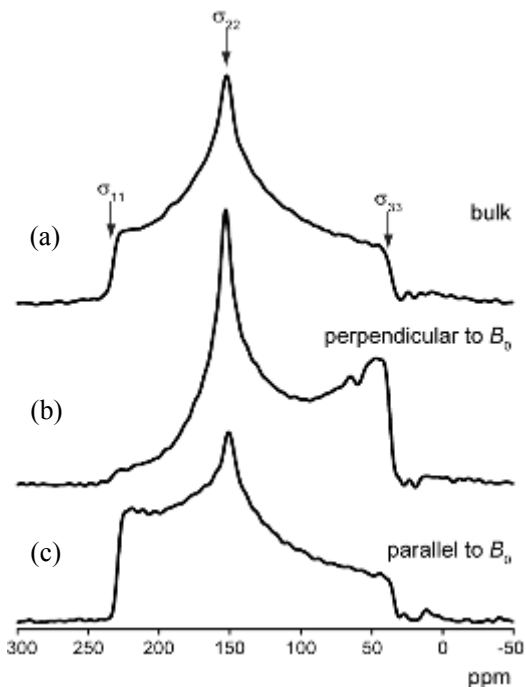


Fig. 2. The ^{13}C CSA spectra of $^{13}\text{C}_1$ -FIQ PFO in BULK (a), in cast films arranged perpendicular to B_0 (b), and in cast films set parallel to B_0 (c).

石炭の多角固体NMR —有機成分と無機成分の構造—

○金橋康二¹, 高橋貴文¹

¹新日鐵先端研

Multinuclear Solid-state NMR for Coal—Organic and Inorganic Structure—

○Koji Kanehashi¹, Takafumi Takahashi²

¹Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation

Detailed studies on the inorganic matter as well as organic one in coal are very important from the viewpoint of both geology (coalification and diagenesis) and coal utilization. Solid-state NMR, a nuclide specific method, is well suited for the analysis of chemical structure of coal, multicomponent systems. In this study, we have applied to ¹H, ¹³C, ¹⁵N (organic species) and ²⁷Al, ²⁹Si, ¹¹B (inorganic species) solid-state NMR to obtain information about organic and inorganic phases in coal.

石炭は製鉄プロセスにおいて不可欠な天然物である。石炭を乾留して製造したコークスは鉄鉱石の還元剤として用いられており、最近では高炉に直接微粉炭を吹き込むことで、高価なコークスの比率を下げた操業が主流となっている。また、石炭発電においても、ボイラー炉に微粉炭を吹き込み、燃焼させることで発電を行っており、効率的な操業および石炭由来のトラブルを回避するためにも、石炭の構造を明らかにすることは非常に重要である。

石炭はそのランクにもよるが、約90 mass%を炭素を始めとした水素・窒素等の有機成分が占めている。残りの10 mass%程度がアルミニウムやケイ素等の無機成分であり、これらの有機成分と無機成分が複雑に絡み合った構造を有していると考えられている。元素選択性があり、バルクの構造情報が得られる固体NMRは石炭の化学構造を知る上で非常に有効な手法である。我々は石炭の有効利用を促進するため、これまでに¹³C, ²⁷Al, ²⁹Si等の構造解析を中心に実施してきたが、最近では環境問題を背景に¹⁵Nや¹¹B等の微量成分の評価も行っており、今回の発表ではこれらの核種の測定結果に関して報告する。

固体NMRの測定条件をTable 1に簡単にまとめた。

石炭, 多核固体NMR

○かねはしこうじ, たかはしたかふみ

本要旨では紙面の都合上、石炭中の窒素とホウ素の結果を記す。いずれも石炭中の含有量は僅かであり（N：約1 mass%、B：約0.01 mass%）、これまでの報告例は少ない。

石炭A, Bの $^1\text{H}\rightarrow^{15}\text{N}$ CP/MASスペクトルをFig. 1に示す。石炭中の窒素は、ピリジンタイプやピロールタイプの芳香族、アミドタイプやアミンタイプ等の脂肪族が考えられるが、今回の測定結果からは、主にピロールタイプが観測されているのがわかる。またピロールタイプの化学シフトは、環構造が発達するに従い高磁場側へシフトしていくことから、石炭AおよびBを比べた場合、石炭Bのほうがよりピロール環やベンゼン環が縮合した構造をとっていると推測される。実際、石炭Bのほうが炭化度が高く、炭素骨格の芳香族性が高くなっていることから、矛盾しない結果であるといえる。今回の測定ではCP/MASを用いているため、Nの近傍にHが存在しないピリジンタイプは観測できていないが、試料をプロトン化することで、ピリジニウムイオンとして検出できると思われる。

次に、石炭Cの ^{11}B MASスペクトルをFig. 2に示す。0~20 ppmの領域に3本の比較的シャープなピークが観測された。化学シフト値から判断すると、低磁場側の2本ピークは3配位Bの化学シフト領域に近いが、3本のピークいずれも核四極子結合定数は非常に小さいことから、全てのピークが4配位構造をとっていると結論付けた。低磁場側の2本のピークは、通常の無機酸化物の化学シフト領域とは異なっており、有機質と結合した4配位Bであると推測した。実際、 $^1\text{H}\rightarrow^{11}\text{B}$ CP/MASスペクトルではこれらの低磁場のピークの相対強度が増加していたころから、OHと結合している有機質のBに起因するものと推定している。

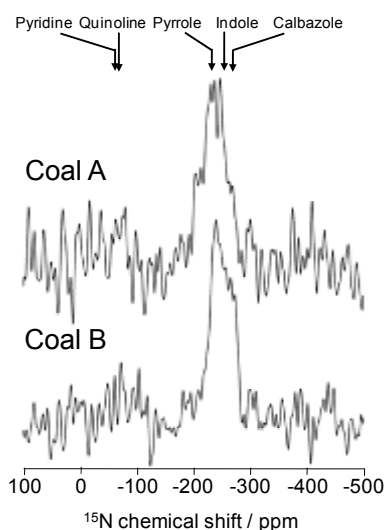


Fig. 1 $^1\text{H}\rightarrow^{15}\text{N}$ CP/MAS spectra for coal A and B.

Table 1 NMR parameters for coal samples.

Nuclide	Spin	Spectrometer	Pulse sequence	Reference
^{13}C	1/2	CMX-300 INOVA-500	CP/MAS	HMB (17.3 ppm)
^1H	1/2	CMX-300 INOVA-500	CRAMPS MAS	Adamantane (1.91 ppm)
^{15}N	1/2	INOVA-500	CP/MAS	Glycine (-347.54 ppm)
^{27}Al	5/2	ECA-700	MAS, MQMAS	AlCl_3aq (-0.1 ppm)
^{29}Si	1/2	CMX-300	MAS	PDMS (-34.0 ppm)
^{11}B	3/2	ECA-700	MAS, CP/MAS, STMAS	$\text{H}_3\text{BO}_3\text{aq}$ (19.49 ppm)

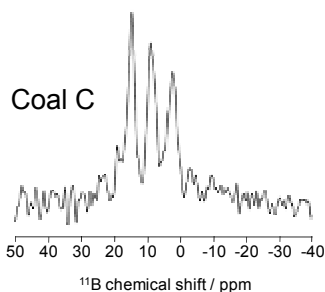


Fig. 2 ^{11}B MAS spectra for coal C.

無機化合物の固体¹H NMRにおける高速MASとCRAMPSの分解能の比較

○西浦達也¹, 金橋康二²

¹三島光産

²新日鐵先端研

Comparison of spectral resolution between high-speed MAS and CRAMPS in ¹H solid-state NMR for inorganic compounds

○Tatsuya Nishiura¹, Koji Kanehashi²

¹Mishima Kosan Co., Ltd.

²Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation

In recent years, Magic angle spinning at very fast spinning frequency, “fast MAS”, has been utilized to obtain high resolution ¹H NMR spectra for solids as well as CRAMPS. Fast MAS has some advantages over CRAMPS, e.g. easy to implement and more reliable in the chemical shift. Whereas MAS with the spinning rate up to 60 kHz provides still insufficient spectral resolution compares with CRAMPS for ¹H abundant compounds such as organic polymer, it is promising for inorganic solids with lower concentration of ¹H, causing the smaller dipolar interaction. In this study, we have applied high-speed MAS and CRAMPS to inorganic solids to compare spectral resolution.

¹H核の固体高分解能NMRスペクトルを得るにはCRAMPSを適用し、¹H間の双極子相互作用を平均化する方法が良く知られているが、この方法は(1)条件調整が煩雑、(2)化学シフトの信頼性が低下、(3)定量性に欠ける、といった問題点を持つ。一方で、近年のハード技術の発展によって、60 kHz程度までの非常に高速で試料を回転することが可能なプローブが入手できるようになり、より簡便に分解能の高い¹H NMRスペクトルが得られる期待がある。

有機化合物においては一般に¹H濃度が高いことから、60 kHz程度の回転周波数では¹H間の双極子相互作用が平均化されず、CRAMPSに分解能が及ばない場合も多い。一方、無機化合物中の水素原子の濃度は低いことから、CRAMPSを用いずとも十分に分解能の高い¹H NMRスペクトルが得られる可能性がある。そこで今回、いくつかの無機化合物において、CRAMPSスペクトルと高速回転下でのMASスペクトルを測定し、分解能の違いに関する基礎的検討を行った。

高速MAS, CRAMPS, 無機化合物

○にしうらたつや, かねはしこうじ

^1H CRAMPS NMRスペクトルはCMX-300 (7.0 T) を用い、BR24のパルス系列 (90° パルス幅 : 1.3 μs) を用いて1500 Hzの試料回転周波数で測定した。化学シフトのスケーリングはアジピン酸の高磁場側のメチレン基を1.5 ppmとした。高速MASスペクトルの測定にはINOVA-500 (11.7 T) を用い、シングルパルスで10~60 kHzの試料回転周波数で測定した。化学シフトはアダマンタンのピークを1.91 ppmに設定した。

まず、ピークの線幅に対するMAS速度の依存性をFig. 1に示す。Silicic acidにおいては、MAS速度を上げても線幅がほとんど変化しなかったのに対し、Kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) や H_3BO_3 では回転周期に対してほぼ直線的に線幅が減少していく傾向が見られ、特に H_3BO_3 ではその効果が顕著であった。これらのMAS速度に対する線幅の依存性の違いは、化合物中の水素濃度と関連があると考えられる¹⁾。上記のSilicic acid、Kaolin、 H_3BO_3 中の水素濃度はそれぞれ< 1 mass%、1.6 mass%、4.9 mass%であり、水素濃度が高いほど、 ^1H 間の双極子相互作用が平均化されておらず、MAS速度の増加に伴う線幅の減少効果が大きくなっていると考えられる。水素濃度が比較的高い H_3BO_3 等では、MAS速度をさらに上げることによって、更なる線幅の減少が期待できると思われる。

次に、MAS速度が60 kHzの時のMASスペクトルとBR24のパルス系列で得られたCRAMPSスペクトルを比較した一例をFig. 2に示す。Kaolinにおいては、両手法でトータルの線幅自体はほぼ等しいものの、高速MASスペクトルではより鮮明に層間と層内に存在する非等価なOH基由来のピークが分離できている。一方、より水素濃度の高い H_3BO_3 では、CRAMPSスペクトルのほうが分解能が高いことから、Fig. 1で見られた傾向と同様、60 kHzのMAS速度では ^1H 間の双極子相互作用を平均化するには不十分であるといえる。

以上の結果から、無機化合物においても、試料回転周波数が60 kHz程度のMASスペクトルでは分解能の点でCRAMPSに及ばないケースもあるが、測定の簡便さや定量性の観点から、 ^1H 核の固体高分解能NMRスペクトルを得る方法として非常に有効であると考えられる。

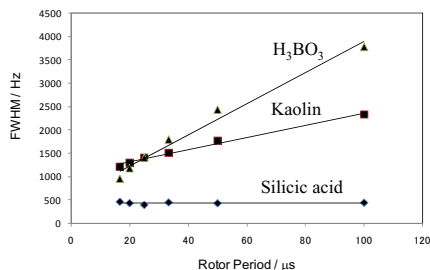


Fig. 1 Dependence of line width on rotor period for some inorganic compounds in ^1H MAS spectra.

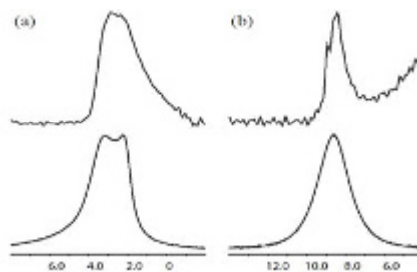


Fig. 2 ^1H solid-state NMR spectra for kaolin (a) and H_3BO_3 (b). Top: CRAMPS spectra, bottom: MAS spectra ($\nu_r=60$ kHz).

1) J. P. Yesinowski, H. Eckert, G. R. Rossman, *JACS*, 110 (1988) 1367.

P98

フッ素レスNMRプローブを用いた微量フッ素の化学形態解析

○高橋貴文¹, 金橋康二¹, 根本貴宏²

¹新日鐵・先端研

²日本電子

Characterization of chemical species for trace amounts of fluorine using a fluorine-less NMR probe

○Takafumi Takahashi¹, Koji Kanehashi¹, Takahiro Nemoto²

¹Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation ²JEOL

Fluorine is one of the elements whose environmental risks have been frequently discussed. Trace amounts of fluorine in by-products of steel-making industry make it difficult to characterize its chemical species. To improve the quality of ¹⁹F-NMR spectra, a fluorine-less NMR probe has been developed by substituting a module and a variable condenser with non-fluorine ceramics. As a result, a ¹⁹F MAS NMR spectrum of synthetic products with fluorine content < 1mass% can be obtained without applying a depth pulse. In addition, new analytical techniques such as ¹⁹F{²⁷Al} TRAPDOR and ³¹P{¹⁹F} CPMAS have been employed. In a ¹⁹F{²⁷Al} TRAPDOR spectrum, the fluorine atoms bonding with aluminum ones are selectively observed. On the other hand, in a ³¹P{¹⁹F} CPMAS NMR spectrum, the fluorine atoms occurring close to phosphorous ones are selectively observed. The combination of these analytical techniques allows us to characterize the chemical species of trace amounts of fluorine.

【緒言】 フッ素 (F) は多くの工業製品に用いられる一方、環境負荷物質として濃度・溶出値双方に関して、厳しい排出規制が設けられている元素でもある。こうした環境規制をクリアすることが、石炭灰やスラグ等の再利用を進めるうえでの課題である。これまでにも、Fの化学形態を制御によるF固定化法が提案されているものの、Fの化学形態解析技術は十分確立されているとは言えない。特に、1mass%以下の微量Fについては、F含有化合物をNMRで特定するには幾つかの技術的課題が存在する。一般に、NMRプローブ内部のモジュール周辺には加工のし易さなどの理由からF系樹脂が多用され、強いバックグラウンド (BG) シグナルを与える。また、Al-F結合とSi-F結合については、Fの化学シフトが類似しており、¹⁹F-MASスペクトルのみでこれらを区別することは難しい。同様に、Ca-F結合を持つ化合物のF化学シフトも、極めて狭い領域に集中する。そこで、これらの課題を克服するため、FのBG削減に取り組むとともに、測定技術としてF-Al結合を選択的に抽出する¹⁹F{²⁷Al}TRAPDOR法、P-F結合を選択的に抽出する³¹P{¹⁹F}CPMAS法の測定技術を確立した。そのうえで、これらの手法により、合成試料中の微量Fの化学形態解析を行った。

【実験】 NMRスペクトル測定は、JEOL-ECA700(16.4T)において、²⁷Al-¹⁹F二重共鳴プローブ(3.2mm) および³¹P-¹⁹F二重共鳴プローブ(4mm)を用いて行った。

キーワード：びりょうふっそ、とらつぶどーる、ふっそれす
○たかはしたかふみ、かねはしこうじ、ねもとたかひろ

^{19}F -MAS NMR測定は、回転速度20kHz、 18° パルス（ $0.7\mu\text{s}$ ）、繰り返し5sにより行った。 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDORスペクトル[1]測定は、 ^{27}Al - ^{19}F 二重共鳴プローブにより、Fig.1に示すパルスシーケンスを用いて、回転周波数18kHz、 t_1 を回転同期にして行った。 $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ CPMAS測定は、回転速度10kHz、contact time 0.2msにて行った。

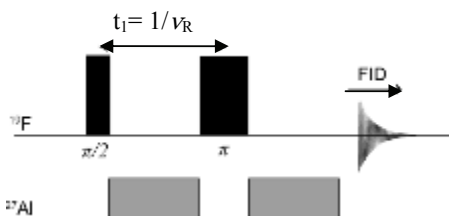


Fig.1 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR pulse sequence. The time t_1 is rotor-synchronized. ν_R indicates spinning frequency.

【結果および考察】 Fig.2に、プローブ改良前後で測定したフッ素バックグラウンドの比較を示す。フッ素系材料をモジュール周辺から排除したことによって、大幅なバックグラウンド削減効果が得られていることが分かる。長期積算によって化学シフト200ppm付近に現れるバックグラウンドは、回転を検出するための光ファイバケーブルに由来するものと考えられる。次に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ をマトリックスとして $\text{CaF}_2\text{-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (FAP=fluorapatite)を混合した試料について、 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDORスペクトルの測定を行った。その結果、Fig.3に示すように、Al-F結合を有する Na_3AlF_6 のみが選択的に強調されたスペクトルが確かに得られた。更に、今回開発したFレスプローブを用いて、合成試料(F濃度0.7mass%)のFスペクトル測定を行った。その結果、こうした1mass%未満の微量Fについても、depthパルス[2]を適用せずに、良好な ^{19}F -NMRスペクトルが得られた。このスペクトルより、合成試料中Fの化学形態として、フルオロアパタイト (FAP) の存在が示唆されたため、 ^{31}P -MASスペクトル測定を行った。しかしながら、 ^{31}P -MASスペクトルは線幅も広く、化学シフトからFAPを特定することは出来なかった。そこで、FAPにおいてはフッ素原子とリン原子が近距離に存在することに着目し、 $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ CPMASスペクトルを測定した。その結果、FAPの化学シフトと一致するピークが観測され、 ^{19}F -NMRスペクトルから推定したように、合成試料中にFAPが存在することが証明された。

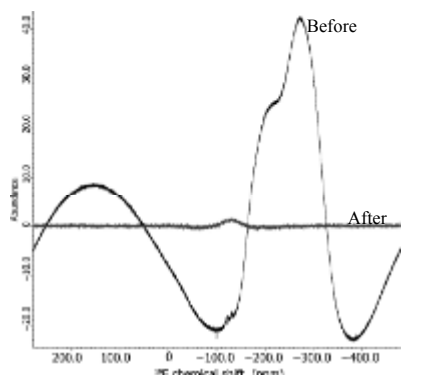


Fig.2. Comparison of fluorine background signal before and after improvement of a NMR probe.

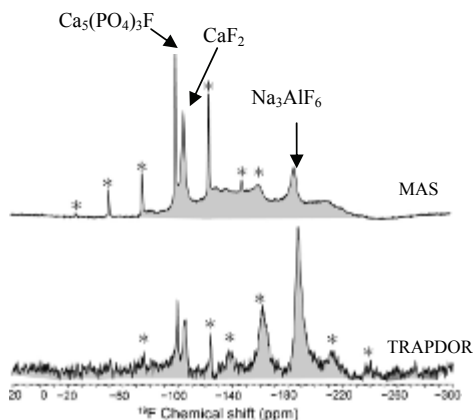


Fig.3. Plots of ^{19}F -MAS and $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR spectra. The symbol * indicates spinning side bands.

【結言】 微量Fの分析に向けて、Fバックグラウンドの削減、測定技術の高度化を実施した。これらの技術を用いた多面的な解析により、Fの化学形態が詳細に解析出来ると考えられる。

【引用文献】 ¹Cory&Ritchey, *J.Magn.Reson.* (1988) **80** 128, ²Grey&Vega, *J. Am.Chem. Soc.* (1995) **117** 8232

P99

LEDパッケージの劣化に関するマイクロプローブを用いた固体NMR構造解析

○石田宏之¹, 三好理子¹, 三輪 優子¹, 樋岡克哉², 朝倉哲郎³

¹ (株)東レリサーチセンター、² 日本電子(株)、³ 農工大院

Structural Analysis of LED Package by Solid-State NMR Using Micro probe

○Hiroyuki Ishida¹, Riko Miyoshi¹, Yuko Miwa¹, Katsuya Hioka², and Tetsuo Asakura³

¹ Toray Research Center, Inc., Shiga, Japan.

² JEOL Ltd., Tokyo, Japan.

³ Department of Biotechnology, Tokyo University of Agriculture and Technology, Tokyo, Japan.

It has been very difficult to analyze the materials in electronics field by solid-state NMR because of the lack of sample volume. Recently, micro probe makes it possible to observe a small amount of samples. As a result of the analyses for the LED encapsulation resin or LED phosphor, some cross-linking structures were made in degraded LED encapsulation resin, and it was supposed change of valence state of Ce in degraded LED phosphor. Furthermore, oxidation or defection of Ce from the crystalline was suggested in degraded LED phosphor.

【緒言】 近年、市場拡大の著しい白色LEDにおいて重要な課題は、信頼性の問題である。信頼性には、一つ一つの白色LEDの耐久性と、多数の白色LEDが使用されるために生じる輝度のばらつきが含まれる。白色LEDの耐久性、すなわち劣化に関しては、光束の経時劣化、その次に、パッケージの経時劣化、最終的にチップの経時劣化が起これと言われているが、実際には、これらの劣化要因が複雑に混ざっており、劣化モードの解析を非常に困難なものにしている。

従来、固体NMRの測定には試料量が数百～数十mg程度必要であったことから、このような試料量の少ないものの分析は不可能であった。しかしながら、マイクロプローブの開発により、0.5～1mg程度でも測定可能となり、LED中の樹脂や蛍光体などの微量試料のものも分析できるようになった。ここでは、白色LEDの封止樹脂や蛍光体などについて過電圧劣化試験を行った結果に関して報告する。



Fig. 1 Photographs of microprobe and sample tube.

LED封止樹脂, LED蛍光体, マイクロプローブ

○いしだひろゆき, みよしりこ, みわゆうこ, ひおかかつや, あさくらてつろう

【実験】 市販の白色 LED について 9V で過電圧劣化試験を行い、通電前試料と通電試験により全く輝かなくなった劣化試料を測定に供した。9V で通電した場合、すぐに輝かなくなるものや長時間継続して輝くものなど、かなりのばらつきがあった。

固体 NMR 測定は、Bruker 社製 Avance400 に JEOL 社製マイクロプローブ (Fig.1) を装着して行った。マイクロプローブ用サンプル管 (ジルコニア製 内径: 0.5mm、外径: 1mm、長さ: 7.4mm、試料容積: 0.8 μ L) は、Fig.1 の写真のように、ほぼ、米粒と同程度の大きさである。このマイクロプローブで測定可能な核種は ^1H , ^{13}C , ^{27}Al , ^{79}Br などである。

【結果と考察】 Fig.2 に、LED の劣化前後の封止樹脂について測定した ^{13}C DD/MAS スペクトルを示した。1ppm にメチル基由来、134~128ppm にフェニル基由来と推定されるピークが観測されていることから、この樹脂は、メチルシリコンとフェニルシリコンの共重合あるいは混合物であることが推定された。ピーク面積比より、メチルシリコンとフェニルシリコンのモル比は約 70/30 と見積もられた。

劣化試料のスペクトルでは、10ppm 近傍に小さなピークが観測されている。このピークはコンタクトタイムを短くして測定した ^{13}C CP/MAS スペクトルで、より大きな強度を示したことから、架橋由来のピークであることが示唆された。さらに、固体 ^1H NMR 測定を行った結果、この試料中にビニルシロキサンが重合されていることが分かった。これらの結果より、架橋構造としては $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}-$ 構造などが推定される。

Fig.3 に、LED の劣化前後の蛍光体および YAG 結晶 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) について測定した ^{27}Al MAS スペクトルを示した。約 0ppm に 6 配位 Al 由来、約 50~70ppm に 4 配位 Al 由来のピークが観測されている。劣化試料においては、通電前試料や YAG 結晶に比べて、6 配位 Al 由来のピークがややブロードなこと、スピニングサイドバンド (図中*印) の強度が大きいことから、通電時の熱や光などにより、YAG の結晶構造の対称性の低下や、YAG にドープされた Ce の欠損や酸化状態の変化、価数変化などが起きていることが推測される。

【謝辞】 本研究の一部は、科学技術振興機構産学イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】(平成20-22年度)により実施されたものである。

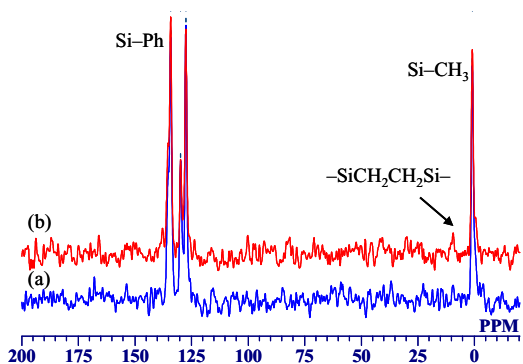


Fig.2 ^{13}C DD/MAS spectra of encapsulation resin in LED (a) before degradation and (b) after degradation.

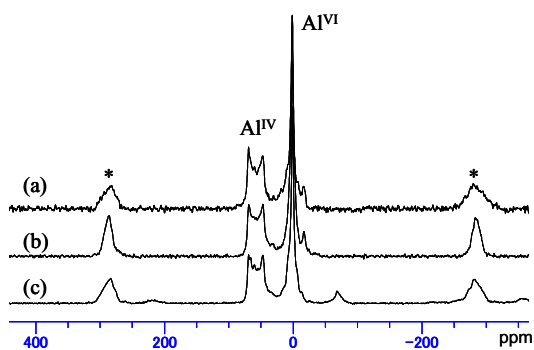


Fig.3 ^{27}Al MAS spectra of phosphor in LED (a) before, or (b) after degradation, and (c) YAG.

○吉水 広明¹, 岡澤 誠裕¹, 奥村 祐生¹, 傘 俊人¹
¹名工大・院工

Characterizations of the Oriented Materials by NMR Techniques

○Hiroaki Yoshimizu¹, Masahiro Okazawa¹, Yuki Okumura¹, Toshihito Karakasa¹

¹Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japan.

It was already confirmed that the layered structure of the liquid crystalline aromatic polyester with n-alkyl (C14) side chain (B-C14) could be easily oriented by magnetic field. In this study, the magnetically oriented layered structure of B-C14 was characterized by ¹³C CP/static NMR. The sample of B-C14 which was prepared by quenching to room temperature (RT) from 160 °C in the isotropic liquid state was used as non-oriented and starting samples for the magnetic orientation under magnetic field of 9.4 T. As a result, the best temperature condition was determined 130 °C on heating from room temperature, and 70 °C on cooling from 160 °C. Furthermore, to clarify the gas transport properties of polymeric crystalline structure, poly(4-methyl-1-pentene) (PMP) membranes were drawn and investigated the oriented structure.

【緒言】我々はいくつかの高分子化合物における結晶など高秩序化された構造相の特徴を活かし、気体分離特性などの物性が大幅に向上する可能性について検討している。この目的に対し、結晶相等を高度に一方向へ配向させることはきわめて有効であると考える。そして、分子配向構造の評価に各種NMR法を駆使して、精密かつ正確な種々の構造情報を獲得することもまた重要な研究課題である。本発表では、固体¹³C NMR法を用いた配向試料の直接評価に加え、気体の拡散挙動評価を通じて間接的な配向構造評価について報告する。具体的には、1,4-ジアルキルエステルと4,4'-ビフェノールからなりサーモトロピック液晶性を示す、アルキル側鎖を有する全芳香族ポリエステル(B-C14; 側鎖アルキル側鎖の炭素数は14)が形成する、1分子レベルで交互に配列した層状構造を磁場配向させた場合や、半結晶性高分子であるポリ4-メチル-1-ペンテン(PMP)を延伸配向させた場合について、典型的無配向(ランダムコイル)高分子の諸データとも比較しながら、各種NMR法の有用性について言及する。なお、本稿では主にB-C14の結果について述べる。

【実験】B-C14の合成は既報に従った。磁場無印加の環境下で等方性液体状態である温度(160 °C)で5分以上静置した後、室温まで急冷したものを無配向試料とし、これを9.4 Tの超電導磁石内で、所定温度まで昇温し15分間保持した後に室温まで冷却した場合(昇温過程)と、160 °Cで5分保持した後に所定温度まで冷却して15分間保持してから室温に下げた場合(降温過程)の、二通りの方法で磁場配向させた。PMPサンプルは三井化学(株)より供与された様々な延伸倍率のPMP膜を用いた。これらの試料の固体¹³C NMR CP/static並びに各種気体の収着状態におけるPFG NMR測定を行った。

磁場配向, 気体のNMR, 気体拡散係数

○よしみず ひろあき, おかざわ まさひろ, おくむら ゆうき, からかさ としひと

【結果と考察】 Figure 1 に一例として、9.4 T の超伝導磁石内で室温から図中に示した温度まで昇温させたのち、再び室温まで徐冷した各サンプルの固体 ^{13}C NMR 測定結果を示す。左側のスペクトルはサンプル調製時に印加した磁場方向を分光計の静磁場(B_0)方向と一致させて設置し得たものであり、右側のものは B_0 とは垂直な方向を軸に 90° 回転させて得たものである。最下段に比較のために示した無配向試料(磁場無印加で調製)のスペクトルは典型的な粉末スペクトル線形である。これに対し、磁場配向試料の配向方向を B_0 と平行において観測したスペクトルでは、特に 150 ppm 付近にシャープなピークが観察され、これは配向方向を静磁場方向と垂直において観測した

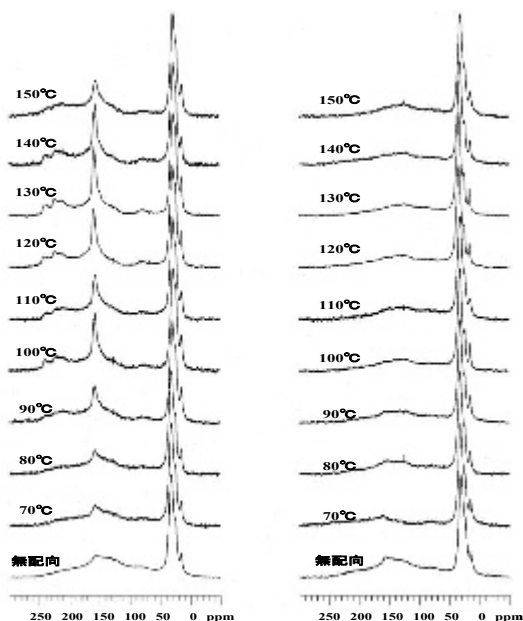


Fig. 1 ^{13}C CP/static NMR spectra of B-C14 at room temperature; (left) c axis is parallel to B_0 (right) c axis is perpendicular to B_0 .

スペクトルとの比較並びに主鎖芳香族炭素の化学シフト異方性を考慮すると層状構造の c 軸が静磁場方向に配向していると解釈できる。また、このピークの強度や線幅が配向温度により異なることが確認されたので、強度比と線幅を配向度の指標とした。磁場印加時の温度条件は昇温過程では 130°C 、降温過程では 70°C のとき最も配向することが確認された。昇温過程では 130°C 付近で持つ分子の運動性が最も磁場配向に適しているためだと考えられ、降温過程では運動性のとても高い等方性液体状態から徐々に運動性を失いつつ配向をしていくため、より低い温度で最も配向したと考えられた。なお、これらの解釈は X 線回折データと全く矛盾ないが、NMR データをよく見ると、 30 ppm 付近に観測されている側鎖アリファティック炭素由来のピーク線形も B_0 方向依存性を示しており、標準的な X 線回折実験では得難い情報が含まれている点は、NMR 法の有用性を示す点として強調される。

一方、B-C14 の配向方向と各種気体の拡散異方性も一致しており、これらは従来法として実施した気体収着実験で得た収着量の経時変化データを、平膜を仮定した解析から得られる気体拡散係数値が、配向試料と無配向試料で異なることから証明される。但し、拡散異方性を確実に実験証明するには、サンプル形状を平膜とした上で膜面に対し配向方向が平行なものと垂直なものの二種類を用意する必要があるが、PFG NMR 法では一つの配向試料を測定時に B_0 に対して平行方向もしくは垂直方向に設置して測定するだけで良く、この点もまた NMR 法の有用性といえる。

PMP サンプルについての結果は当日説明する。