

## $^{27}\text{Al}$ MAS NMRによるアノード酸化非晶質アルミナの局所構造解析

関連製品：核磁気共鳴装置(NM)、3.2mmHXMASプローブ

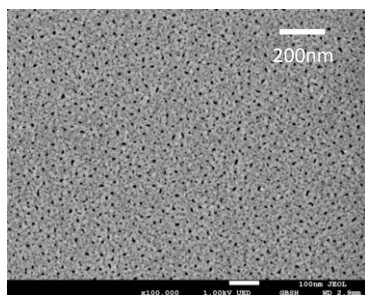
アルミナは工業上重要な多機能性材料として幅広く利用されています。例えば $\alpha$ -アルミナ結晶は、様々な電気機器用の単結晶基板として、 $\gamma$ -アルミナ結晶は、不均一触媒担体として用いられています。一方、非晶質アルミナもその化学的耐性や優れた機械特性から、触媒ナノ粒子の担体、保護フィルム、リチウムイオン電池電極材料の表面修飾材など、様々な分野で利用されていますが、非晶質であることから、結晶質アルミナに比べAl原子近傍の局所構造に関する知見はあまり得られていません。

$^{27}\text{Al}$ 固体NMRは結晶や非晶などアルミナの構造を問わずに、 $\text{AlO}_4$ 、 $\text{AlO}_5$ および $\text{AlO}_6$ 配位の存在比を求めることが出来るため、非晶質アルミナの構造解析において、非常に大きな役割を果たします。また、 $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$ CPMAS測定により、水酸基近傍のAl原子を選択的に観測することができ、より詳細な局所構造解析が可能になります。

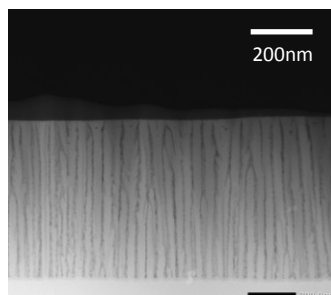
本アプリケーションノートでは、アノード酸化非晶質アルミナ皮膜の $^{27}\text{Al}$ 固体NMR解析例をご紹介します。[1]

### アノード酸化皮膜

アノード酸化皮膜は、電解液中で金属を陽極として電流を流した際、電極(陽極)上に形成される酸化皮膜です。今回用いた試料は、金属アルミニウム上に作製した直径数10nmの微小な細孔を持つポーラス皮膜です(下図)。

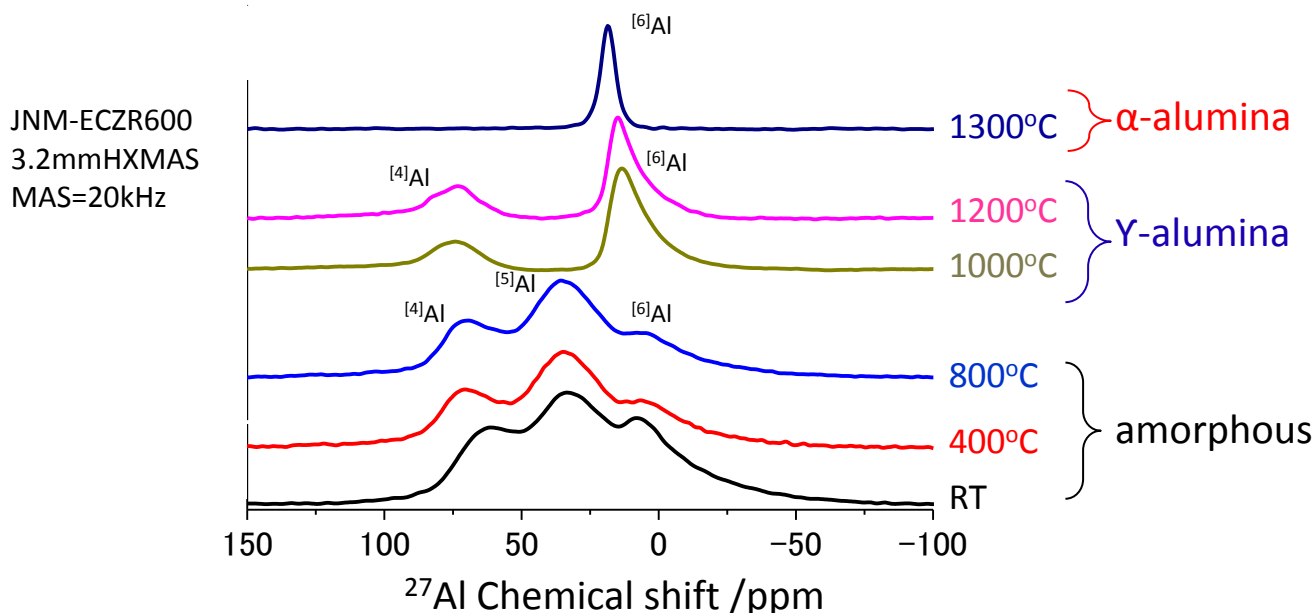


硫酸中で作製したアノード酸化皮膜表面のSEM写真



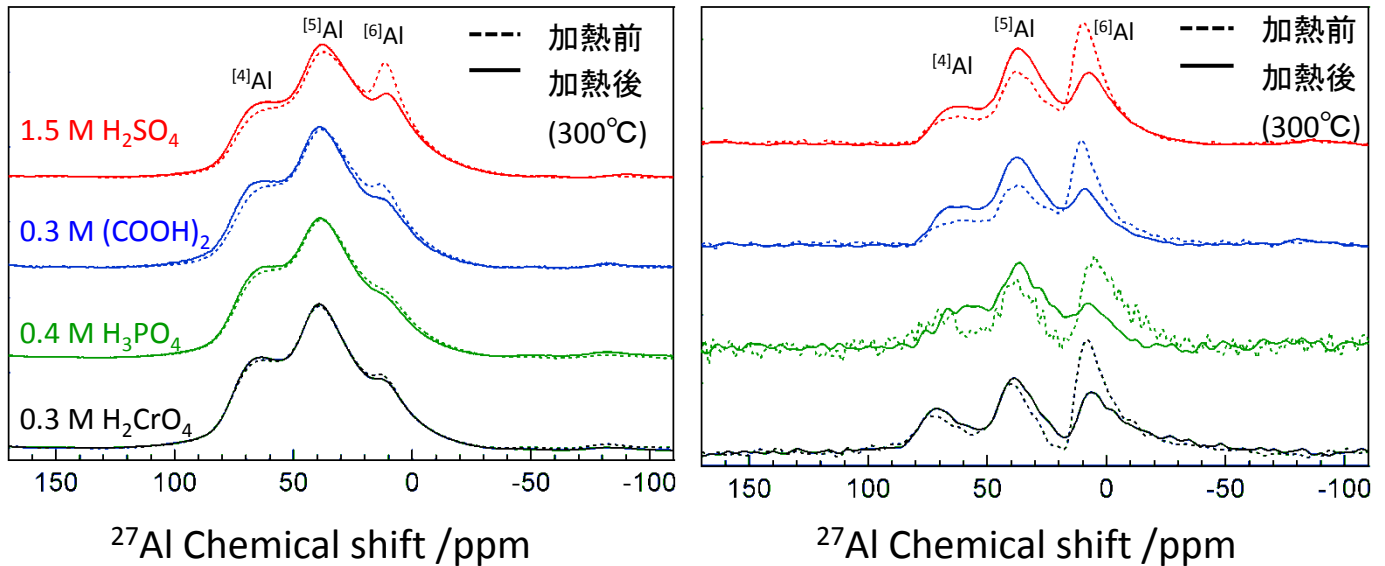
硫酸中で作製したアノード酸化皮膜断面のTEM写真

### 非晶質アルミナと結晶質アルミナの $^{27}\text{Al}$ MASスペクトル



硫酸中で作製したアノード酸化皮膜と、それを熱処理した試料の $^{27}\text{Al}$ 固体NMRスペクトルを示します。熱処理前の皮膜では4、5、6配位由来のピークが観察されます。5配位のAl原子が多く存在することが非晶質アルミナの特徴です。800°Cまでの熱処理では非晶ですが、1000°Cからは4配位と6配位が共存する $\gamma$ -アルミナ結晶、1300°Cでは6配位のみ $\alpha$ -アルミナ結晶となります。このように $^{27}\text{Al}$  NMRスペクトルからは各構造のAl原子の配位数やその存在比を知ることができます。

## 各種アノード酸化皮膜の<sup>27</sup>Al スペクトル(左)と<sup>1</sup>H-<sup>27</sup>Al CPMASスペクトル(右)



種々の電解質で作製したアノード酸化皮膜の<sup>27</sup>Al NMRスペクトルを示します。どの試料においても4、5、6配位由来のピークが観察されます。しかし電解液によって4、5、6配位の比率が異なることから、同じ非晶質でも作製時の電解液に依存してAlの結合状態が異なることがわかります。これらの皮膜を300°Cで加熱処理すると、硫酸やシュウ酸で作製した6配位の量が多い試料では、6配位の信号が大きく減少していることがわかります。

<sup>1</sup>H-<sup>27</sup>Al CPMASスペクトルからはH原子近傍に存在するAl原子を選択的に観測することができます。加熱前は6配位の割合が大きいのにに対し、加熱後は6配位が減少し、4、5配位が増加しました。このことから皮膜表面でAl原子の多くは6配位で水のO原子と結合しており、加熱による吸着水の減少に伴い、4または5配位へと変化していることがわかります。また、加熱した後もCPMASスペクトルが観測されていることから、300°Cで加熱しても試料内部には水酸基が残っていることが示唆されます。

[1] Hashimoto, H.; Yazawa, K.; Asoh, H.; and Ono, S.; *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121 (22), 12300 - 12307

## 使用装置



本誌の記載内容は予告なしに変更することがあります。

Copyright © 2017 JEOL Ltd.

このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出入管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせ下さい。

**JEOL** 日本電子株式会社

本社・昭島製作所

〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 TEL: (042) 543-1111(大代表) FAX: (042) 546-3353

www.jeol.co.jp ISO 9001・ISO 14001 認証取得

東京事務所 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル13階

営業企画室 TEL: 03-6262-3560 FAX: 03-6262-3577

電子光学機器営業推進室 TEL: 03-6262-3567 分析機器営業推進室 TEL: 03-6262-3568

産業機器営業部 TEL: 03-6262-3570 医用機器ソリューション販売部 TEL: 03-6262-3571

東京支店 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル18階 TEL: 03-6262-3580 FAX: 03-6262-3588

電子光学機器営業グループ TEL: 03-6262-3581 分析機器営業グループ TEL: 03-6262-3582

医用機器営業グループ TEL: 03-6262-3583

東京第二事務所 〒190-0012 東京都立川市曙町2丁目8番3号 新鈴舎ビル9階

半導体機器営業室 TEL: 042-528-3491 ソリューションビジネス部 TEL: 042-526-5098

横浜事務所 〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目6番4号 新横浜千歳観光ビル6階 TEL: 045-474-2181 FAX: 045-474-2180

海外事業所・営業所 Boston, Paris, London, Amsterdam, Stockholm, Sydney, Milan, Singapore, Munich, Beijing, Moscow, Sao Paulo ほか

札幌支店 〒060-0809 北海道札幌市北区北9条西3丁目19番地 ノルテプラザ5階

TEL: 011-726-9680 FAX: 011-717-7305

仙台支店 〒980-0021 宮城県仙台市青葉区中央2丁目2番1号 仙台三菱ビル6階

TEL: 022-222-3324 FAX: 022-265-0202

筑波支店 〒305-0033 茨城県つくば市東新井18番1号

TEL: 029-856-3220 FAX: 029-856-1639

名古屋支店 〒450-0001 愛知県名古屋市中村区那古野1丁目47番1号 名古屋国際センタービル14階

TEL: 052-581-1406 FAX: 052-581-2887

大阪支店 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル11階

TEL: 06-6304-3941 FAX: 06-6304-7377

西日本ソリューションセンター

〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル11階

TEL: 06-6305-0121 FAX: 06-6305-0105

広島支店 〒730-0015 広島県広島市中区橋本町10番6号 広島NSビル5階

TEL: 082-221-2500 FAX: 082-221-3611

高松支店 〒760-0023 香川県高松市海町1-1-12 パシフィックシティ高松5階

TEL: 087-821-0053 FAX: 087-822-0709

福岡支店 〒812-0011 福岡市博多区博多駅前2丁目1番1号 福岡朝日ビル5階

TEL: 092-411-2381 FAX: 092-473-1649