

「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」
平成 17 年度採択研究代表者

竹腰 清乃理

京都大学大学院理学研究科・教授

材料開発に資する高感度多核固体 NMR 法の開発

1. 研究実施の概要

先端材料の開発現場では、構造情報取得のため、微量試料をターゲットとした固体 NMR の高感度化、および四極子核を含む無機固体試料をターゲットとした多核化を望む声が多岐にわたる。我々は、これまでの豊富な固体 NMR 法の開発経験を生かし、これらの要請に応じるべく、下記の基盤技術を開発する。

1. 固体高分解能(試料の高速マジック角回転)条件下での検出系の冷却により、熱雑音を飛躍的に低減し、測定感度を 3~10 倍改善する。さらに、全く新しい発想に基づく四極子核の高分解能測定法を開発し、多核化を実現する。
2. 検出コイルを微小化し、上記の検出系冷却法とマジック角回転を適用することで固体 NMR による微量分析を可能にする。また、マイクロコイルでは極めて強い高周波磁場が実現できることを利用した四極子核の高分解能測定法を開発する。

これらの手法や技術を材料開発の現場の研究者に実材料で試し、評価結果のフィードバックにより、実用化に近づけるとともに、その有用性を明らかにすることも目的とする。

検出系冷却プローブの研究に関しては、プローブを製作し、室温の試料を高速マジック角回転(試料回転速度~8 kHz)しつつ、検出コイル温度を 12~20K に冷却して NMR 測定に成功した。これは世界初の実験であり、実験的に測定感度の向上を確認できた意義は大きい。現在は、低温において雑音特性が良くなるプリアンプの選定・高周波回路の効率の改善を行っている。また、機械設計の改善(主にフィリングファクターの改善)によって、さらなる感度向上を目指した検出系冷却プローブ 2 号機的设计・製作を開始した。

微量試料の測定に関しては、昨年度開発した超小型マイクロコイル MAS プローブのマイクロコイルの配置に工夫を施し、ローターから突き出すキャピラリー試料管を短くすることにより、マイクロコイル内の試料をより安定にスピニングさせることを可能にした。

四極子核の高分解能測定法に関して、1. スピン量子数が整数の四極子核の固体高分解能 N

MR法の研究と、2. マイクロコイル MAS プローブを利用した MQMAS 法の最適化を行った。四極子核の高分解能測定のために考案したパルスシーケンスを検証するために数値シミュレーションプログラムを開発して、この手法が有効であることを確認するとともに、これまでに開発した FPGA 集約型 NMR 分光計を用いて、照射ラジオ波の高速な変調が要求されるパルスシーケンスの実行テストを行った。

また、本研究のターゲットの候補として、セラミックス中の欠陥の同定と定量の可能性の検討、半導体ナノ粒子の構造決定の可能性の検討し、金属ガラス(Pd-Cu-Ni-P系)を用いて、金属のNMR測定のための表皮効果の影響を検討した。

2. 研究実施内容

(文中にある参照番号は 4. (1)に対応する)

1) クライオコイル MAS プローブの設計・製作支援(竹腰・水野研究グループ)

前年度に制作したプローブに NMR 測定に必要なコイルなどの回路を実装し、クライオコイル MAS プローブの試験運転を行い、熱交換器の冷却能力・コイル温度の測定などを行った。プローブには FRP 製ヘリウムフロー式クライオスタットを採用し、試料回転システムとして Chemagnetics 5mm スピニングシステムを採用し、分離式試料回転システムを考案した。rfコイルとしては効率的な冷却と機械的・電氣的性能の両立を目的とした薄膜ソレノイドコイルを製作した。これらにより、室温大気圧下に置かれた試料とコイルを断熱することが可能になり、現在コイル温度は 20K 以下を達成している。制作したクライオコイル MAS プローブに関して特許申請を行うとともに、コイル温度の低温化による室温・大気圧下試料の固体高分解能 NMR 測定の高感度化に関して論文(参考論文1)を発表した。

2) FPGA集約型NMR分光計の性能評価(武田研究グループ)

昨年度から引き続いて開発を行ってきたFPGA集約型NMR分光計(論文リスト番号5)の実用性を検証するために、様々な既存パルスシーケンスのデモンストレーションを行った。さらに、この分光計が他の興味を抱いた研究者にとって利用しやすくなるよう、ハードウェア記述言語ソースコードや回路図・回路基板パターン等のリソースを公開した Web サイトを開設するとともに、解説論文を執筆した(論文リスト番号6)。

3) マイクロコイルMASプローブの改良(武田研究グループ)

マイクロコイルMASの独自のアプローチとして我々が考案・開発した超小型プローブに関する論文を発表した(論文リスト番号7)。このプローブは、既存のMASプローブやMASモジュールに「装着」することができ、既存ハードウェアの改造を最小限に抑えつつマイクロコイルMASを簡便・確実に行うことが可能になる。また、従来はしばしば試料管が回転中にマイクロコイルに触れてクラ

ッシュすることがあったため、マイクロコイルの配置に工夫を施し、ローターから突き出すキャピラリー試料管を短くすることにより、マイクロコイル内の試料をより安定にスピニングさせることができるようになった。

4) 四極子核の新しい測定法の研究(竹腰・武田研究グループ)

前年度に整数スピンの新しい固体高分解能NMR法を開発した。今年度は、同じ核で半整数スピンと整数スピンの2つの安定同位体を持つボロンに着目して、まず半整数スピンの ^{11}B の固体NMR法を研究した。新しい方法として行ったのは ^{11}B - ^{11}B の2次元交換NMR法であり、これを多孔質炭化窒化ホウ素(BCN)に適用して、このような非晶質固体においても微視的な構造研究が可能であることを示した(文献2)。さらに、 ^{11}B - ^1H の異種核2次元相関NMR法を開発して、超伝導性とボロンの関係が研究の対象となっているBドーパダイヤモンドに適用して、ボロンの周囲の微視的な構造研究を行った(文献3)。また、 ^{11}B の粉末NMR線形を正確に記述するシミュレーションプログラムを開発し、約40Kで超伝導を示す MgB_2 の ^{11}B に適用し、ナイトシフトの異方性を決定した(文献4)。

武田グループでは、多重パルスの照射下における回転試料中のスピンドYNAMIXSを検証するための、シミュレーションプログラムを製作し、数値計算上は考案したパルスシーケンスが四極子相互作用の2次の効果を消去するのに有効であることを確認した。また上記2)のNMR分光計を用いて、照射ラジオ波の高速な周波数・位相変調が要求されるこのシーケンスを正確に実行するためにループバックテストを行った。

5) 材料系の検討(前川研究グループ)

本年度は、以下の材料について感度化測定により大幅な改善が期待できる材料系の検討を行った。

- i) セラミックス中の欠陥の同定と定量の可能性を検討し、燃料電池用電解質材料でNMRにより構造決定、定量が可能であることを見出した。特に、 ZrO_2 系、 CeO_2 系セラミックスで、水蒸気置換により ^{17}O 濃縮が比較的簡単に行えること。14Tの磁場でも、蛍石中の酸素四面体の陽イオンの違いによる分離が可能であることがわかった、酸化物イオン伝導体の酸素欠陥構造解析に ^{17}O 置換体が非常に有効であることがわかった。
- ii) 半導体ナノ粒子、特に CdSe_{13} 、 CdSe_{34} 、 CdSe_x について、クラスタ構造を ^{77}Se 及び ^{113}Cd により構造決定できることを見出した。
- iii) 現在知られる最も安定な金属ガラス(Pd-Cu-Ni-P系)について、高温でのナイトシフトを ^{65}Cu 、 ^{31}P 核について決定した。また、系によってシフト値が大きく変化することがわかった。 ^{63}Cu 核は、四重極核であり、金属では幅の広がった線形を与えるが、シフト値、線幅はガラスの構造情報と動的情報を持っており、有用な核であることがわかった。
- iv) LiBH_4 において、 ^7Li NMR測定により新たに超リチウムイオン伝導相が高温で出現することを見出した(参考文献8、新聞発表)。 ^1H 、 ^7Li 、 ^{11}B NMRから BH_4^- 陰イオンの回転運動

を捉えることで、この超イオン伝導相の本質に迫れる可能性が示唆された。

- v) Li_2ZnI_4 -アルミナ複合型リチウムイオン伝導体において、高いリチウムイオン伝導とその微視構造を ^6Li , ^7Li NMR により決定した(参考文献 9)。低感度であるが、四重極モーメントの小さな ^6Li を用いることで、高分解能化することが明らかになった。
- vi) メソ孔アルミナプロトン伝導体において、高いプロトン伝導とその導入塩との相関を明らかにした(参考文献 10)。 ^{35}Cl NMR が細孔内塩素の存在状態解析に有効であることが示唆された。

3. 研究実施体制

(1)「竹腰」グループ

①研究分担グループ長:竹腰 清乃理(京都大学大学院、教授)

②研究項目

1. クライオプローブの設計・製作

1-1. 検出部冷却法の研究

1-2. 極低温で使用可能な材料・電子部品の検討

1-3. クライオ MAS プローブの設計・制作

2. 四極子核の新しい測定法の研究

2-1. スピン量子数が整数の核スピンの固体高分解能NMR測定法の研究

2-2. 新しい多次元相関NMR測定法の研究

(2)「武田」グループ

①研究分担グループ長:武田 和行(京都大学大学院、講師)

②研究項目

1. FPGA集約型NMR分光計の性能評価

1-1. Web サイトの開設

1-2. 様々な既存パルスシーケンスの実行デモンストレーション

2. マイクロコイルMASプローブの改良

2-1. マイクロコイル配置の改良による試料スピニングの安定化

3. 四極子核の新しい測定法の研究

3-1. 数値シミュレーションプログラムの開発

3-2. 数値シミュレーションによる、新パルスシーケンスの性能検証

3-3. FPGA集約型NMR分光計を用いた、新パルスシーケンスの実行テスト

(3)「水野」グループ

①研究分担グループ長:水野 敬(日本電子株式会社、主任)

②研究項目

クライオ MAS プローブの設計・製作支援

1. クライオ MAS プローブの S/N 向上を企図した開発支援
2. 無機材料の開発に資するクライオ MAS プローブの開発支援

(4)「前川」グループ

①研究分担グループ長:前川 英己(東北大学、准教授)

②研究項目

装置開発までの期間、本研究グループで保有する固体高分解能 NMR 装置を用いて、高感度化測定により大幅な改善が期待できる評価材料系の選定を行うとともに、開発装置を用いた実材料評価を行う。機能性酸化物材料の低感度核種による構造解析法の最適化、半導体ナノ粒子、金属ガラス材料における測定核種の選定と測定条件の確立を行なう。

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

1. T. Mizuno, K. Hioka, K. Fujioka, and K. Takegoshi, Development of a Magic-angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Probe with a Cryogenic Detection System for Sensitivity Enhancement, Rev. Sci. Instrum., (in press).
2. Murakami, T. Shimizu, M. Tansho, A. Vinu, K. Ariga, T. Mori, and K. Takegoshi: Two-dimensional ^{11}B - ^{11}B exchange NMR study in mesoporous boron carbon nitride at 21.8 T, Solid State Nucl. Magn. Reson., 31(4), 193-196, (2007).
3. M. Murakami, T. Shimizu, M. Tansho, Y. Takano, S. Ishii, E. Ekimov, V. Sidorov, H. Kawarada, and K. Takegoshi: ^{11}B Nuclear Magnetic Resonance Study on Existence of Boron-Hydrogen Complex in Boron-Doped Diamond, Jpn. J. Appl. Phys., 46(46), L1138-L1140, (2007).
4. T. Yamaji, M. Murakami, J. Fukazawa, T. Shimizu, and K. Takegoshi, Analysis of ^{11}B Powder Pattern Lineshape of MgB_2 in the Normal Conductive Phase, J. Phys. Soc. Japan, (in press).
5. K. Takeda: A highly integrated FPGA-based nuclear magnetic resonance spectrometer, Rev. Sci. Instrum., 78(3), 033103, (2007).

6. K. Takeda: OPENCORE NMR: Open-source core modules for implementing an integrated FPGA-based NMR spectrometer, *J. Magn. Reson.*, (in press).
7. M. Inukai and K. Takeda: Studies on multiple-quantum magic-angle-spinning NMR of half-integer quadrupolar nuclei under strong rf pulses with a microcoil, *Concepts in Magnetic Resonance B*, (in press).
8. M. Matsuo, Y. Nakamori, S. Orimo, H. Maekawa and H. Takamura: Lithium superionic conduction in lithium borohydride accompanied by structural transition, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 224103-224105, (2007).
9. H. Maekawa, T. Iwatani, H.-Y. Shen, T. Yamamura and J. Kawamura: Enhanced lithium ion conduction and the size effect on interfacial phase in Li_2ZnI_4 -mesoporous alumina composite electrolyte, *Solid State Ionics*, 178(31-32), 1637-1641 (2008)
10. H.-Y. Shen, H. Maekawa, J. Kawamura, Y. Matsumoto, T. Yamamura, Y. Kawakita, K. Shibata and M. Kawai: Effect of Pore Size and Salt Doping on the Protonic Conductivity of Mesoporous-alumina, *Solid State Ionics*, (in press).

(2) 特許出願

平成 19 年度 国内特許出願件数: 1 件 (CREST 研究期間累積件数: 1 件)