

「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 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、微量試料を含む固体 NMR の高感度化、および四極子核を含む固体 NMR の多核化を望む声が多岐にわたる。我々は、これらの要請に応じるべく、まず下記の基盤技術を開発することを目的とした。

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。

21 年度には、これまでに開発したクライオ MAS プローブとマイクロコイル MAS プローブを実材料に応用すること、マイクロコイル MAS をクライオ MAS プローブに融合する試みとそれに必要なラジオ波パルスのトランジェントの補償手法とハードの開発、及び、四極子核の新しい測定法の研究を行った。各項目の具体的な実施内容は § 3 の通りであり、今後は、開発したプローブによる実材料の応用研究とプローブの安定性・操作性の向上を目指す。

### § 2. 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. マジック角コイル回転法の二重共鳴への拡張
2. クライオ MAS とマイクロコイル MAS の融合の試み
3. ラジオ波パルスのトランジェントを補償する手法の開発
4. 四極子核の新しい測定法の研究
5. マイクロコイル MAS の実材料への応用

(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)

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。

(5)「飯島」グループ

① 研究分担グループ長: 飯島 隆広 (自然科学研究機構、助教)

② 研究項目

1. 四極子核 NMR の多重パルス法の開発

## 2. 高精度なスピンドYNAMICS計算プログラムの開発

### § 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

#### 1) 低周波数核用クライオ MAS プローブ2号機の制作<sup>8)</sup>

低周波数核を測定対象とした2号機の制作を行った。まず、ターゲットを低周波数核とし、その測定に必要な duplexer(基本回路は1号機で完成し、特許出願済み)を研究開発した。プリアンプには、市販の低温低雑音アンプを選定して用いた。

#### 2) 試料回転軸と磁場のなす角度(マジック角試料回転角)の精密制御装置の開発

2号機においては、1号機に比してフィリングファクターを向上するべく、試料-コイル間のクリアランスを縮小した(5mm φの試料管外径に対して、コイル内径を13mm φから9mm φにした)。2号機においては、試料管の回転機構の機械的位置を調整してマジック角試料回転角を変化させることは、試料管とプローブ筐体の機械的接触を招くため、原理的に不可能である。そこで、機械的ではない方針でマジック角試料回転角を変化させ、その角度を精密に制御するための装置として、「マジック角微小制御シムコイル」を開発した。

#### 3) 低周波数核用クライオ MAS プローブ2号機による NMR 測定

クライオ MAS プローブ2号機による NMR 測定を実施した。低周波数の観測核として、<sup>2</sup>H および <sup>6</sup>Li に対する単核共鳴回路を作り、これを用いて NMR 測定を行った。その結果、<sup>6</sup>Li-NMR で自機において検出系を室温に置いたときと極低温に置いたときを比較して 3.6 倍の感度向上率を達成した。また、達成された信号雑音比を市販のプローブのそれと比較したところ、対市販プローブ比で 3.05 倍の感度向上率に相当することが確認された。

実材料への応用としては、Li電池正極材料の粉末試料<sup>6</sup>Li MAS-NMR 研究を行っている。(図1)クライオによる感度向上で観測されている\*のピークは充電プロセスによる正極局所構造変化により現れるものであり、本研究による高感度化により短時間で検出が可能

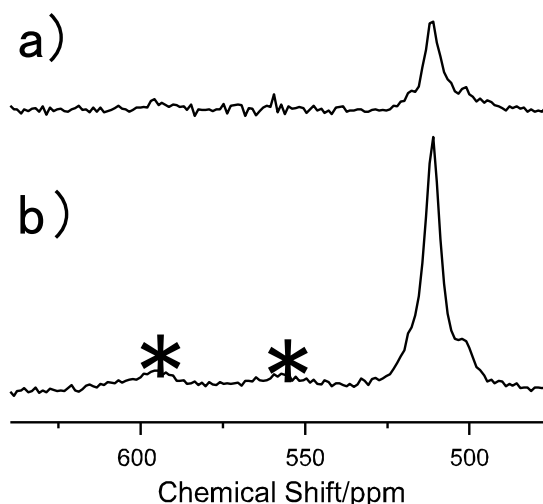


図 1. Li 電池正極材料 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) の固体高分解能 <sup>6</sup>Li-NMR (a) 検出器冷却を行わないで測定したスペクトル。(b)検出器冷却を行ったスペクトル。コイル温度~14K, 信号アンプ温度~40K. 試料温度は共に室温。測定時間は a,b 共に7時間。

になった。

#### 4)マジック角コイル回転法の二重共鳴への拡張

近年、マジック角コイル回転法 (Magic Angle Coil Spinning: MACS) と呼ばれるマイクロコイル MAS を実現する新たなアプローチが報告された。MACS 法は数々の長所を持っているが、従来は 1 重共鳴実験のみ可能であった。われわれは MACS 法を 2 重共鳴実験に拡張することに成功した。これによりマイクロコイル MAS を用いた CPMAS 法、2 次元交換  $^{13}\text{C}$  NMR 等のスタンダードな実験が、市販されている CPMAS プロブをそのまま改造することなく行えるようになった<sup>9)</sup>。この成果は、今後マイクロコイル MAS をより広く普及させるきっかけになると考えている。

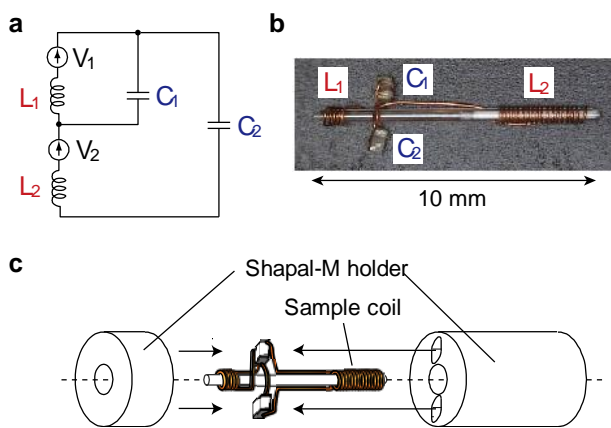


図2. (a) 二重共鳴 MACS 共振器の回路図と(b)現物の写真。V1 および V2 はそれぞれ一次コイルとの相互誘導結合による起電力を表している。また、コイル L2 が試料用マイクロコイルの役割を果たしており、ここに微量粉末試料が入る。この二重共鳴 MACS 共振器を、(c)に示すようにホルダー (マシンブルセラミックス、Shapal-M で作成) にセットしてローターに挿入し、コイル・試料回転を行う。

#### 5)クライオ MAS とマイクロコイル MAS の融合の試み

竹腰グループの開発しているクライオコイル MAS プロブを用いて MACS 実験を行い、1 次コイルを冷却することによるラジオ波照射効率・感度への効果を確認するための実験を行った。その結果、マイクロコイルと 1 次コイル間のラジオ波の伝送効率に問題があることが判明し、現在対策を検討している。

#### 6)ラジオ波パルスのトランジェントを補償する手法とハードの開発

昨年度新規開発したラジオ波パルスの振幅トランジェントを補償する手法<sup>7)</sup>を拡張して、位相トランジェントをも補償するアプローチを開発した(論文投稿済み、現在査読中)。この研究により、Q 値を損ねることなく、振幅・位相ともに正確にパルスを照射することを可能にした。

#### 7) 四極子核の新しい測定法の研究

(竹腰グループ) 固体 NMR の感度向上法として用いられる交差分極法 (cross polarization) の研究を行った<sup>5)</sup>。さらに、スピン量子数が整数の四極子核の感度向上を目指して、重水素とスピン 1/2 の水素の交差分極法の研究を行った<sup>11)</sup>。また、これまで使われなかった整数スピンの  $^{10}\text{B}$  の固体 NMR の有用性を示すことも行った<sup>6)</sup>。

(武田グループ)上記の照射ラジオ波のパルスランジェントを補償する手法を用いて、マイクロコイルによって可能となった強力なラジオ波照射を活かした多重パルス法を実践する試みを開始した。ランジェント効果を出る限り抑制して実行した多重パルス法においても、まだ2次の四極子相互作用が打ち消されているポジティブなデータは得られなかった。その原因は、ランジェント効果は従来よりも抑制されているものの、完璧に消えていない点にあると考え、飯島グループにラジオ波パルスの不完全性を取り入れたスピンドイナミクスシミュレーションを依頼し、ランジェントをどの程度まで補償すべきか検討した。その結果、ランジェントの補償をさらに最適化しなければならないことが明らかになってきた。

(飯島グループ)昨年度に開発した四極子核の核スピン・ダイナミクスをシミュレートするプログラムを改造し、半整数スピン四極子核の新しい高分解能測定法である ORIMAS(off-resonance irradiation magic-angle spinning)法のスペクトル・シミュレーションを行った。振幅や位相のパルス不完全性によりスペクトル線形が歪むこと、また、パルス切り替え時間に伴う歪みは shearing 変換を施すことによりある程度補正可能であることを示した。整数スピンの多重パルス法については、 $^2\text{H}$  NMR の温度変化の測定およびスペクトル・シミュレーションを行い、従来法では検出困難な分子運動の検出を行った。

#### 5) マイクロコイル MAS の実材料への応用

武田グループで開発されたマイクロコイル MAS プロブを用いることにより、前川グループで作成された微量な無機材料のNMR測定を行った。具体的には、二次電池の評価を目的としてリチウムイオン二次電池の代表的正極材料、 $\text{LiCoO}_2$  をターゲット材料と選定した。まず、Pulsed Laser Deposition (PLD)法を用いてガラス基板上に作成した $\text{LiCoO}_2$ の薄膜(膜厚 $\sim 500$  nm)試料の構造を解析するために、剥離した薄膜の粉末試料( $\sim 0.1$  mg)の $^7\text{Li}$  マイクロコイル MAS NMRを行い、薄膜作成時のガラス基板の温度等、異なる作成条件で製作した薄膜試料の $^7\text{Li}$  マイクロコイル MAS NMR スペクトルに差異を見出した。これは薄膜のミクロな構造が、作成条件により様々な形態をとることを示唆している。この成果は、マイクロコイル MAS により初めて固体 NMR 測定が可能になり、さらに材料に関する新たな知見を得るに至った重要な一例だといえる。

また、四極子核の NMR として検討項目となっていた、

- [1] 水素貯蔵材料 (水素化物の  $^{11}\text{B}$  NMR 測定)<sup>1)</sup>
- [2] イオン伝導材料 (酸化物イオン伝導体の  $^{17}\text{O}$  NMR)<sup>2)</sup>
- [3] セラミックス材料 (希土類ドープペロブスカイトの  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{91}\text{Zr}$  NMR 測定)
- [4] 無機ガラスの評価 (フラットパネルガラスの  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$  NMR 測定)<sup>4)</sup>

について高磁場 NMR 測定による検討結果を報告した。

さらに現在、粒径に応じて様々な発光特性を示す、CdSe ナノ粒子の Cd NMR および Se NMR 測定も準備中である。

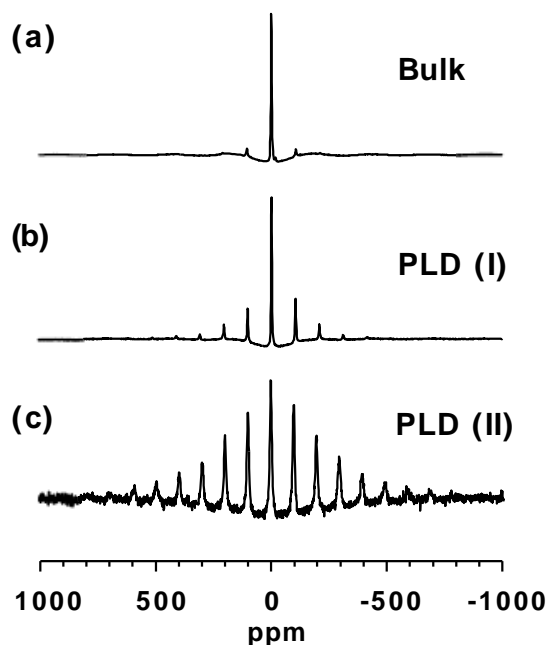


図3 7Tの磁場下で測定したLiCoO<sub>2</sub>の<sup>7</sup>Li マイクロコイル MAS スペクトル。(a)は原材料のスペクトル。(b)および(c)はPLD法によりガラス基板上に作成した薄膜試料から削り取った粉末試料のスペクトル。(b)と(c)ではPLD時のガラス基板の温度、およびPLD後の熱処理の仕方に違いがある。いずれの薄膜試料も、バルク状態とは異なるスペクトルを示しており、特異な構造を形成していることが示唆される。

## § 4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

#### ● 論文詳細情報

1. H. Maekawa, M. Matsuo, H. Takamura, M. Ando, Y. Noda, T. Karahashi, and S. Orimo "Halide-Stabilized LiBH<sub>4</sub>, a Room-Temperature Lithium Fast-Ion Conductor", *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 894-895 (2009), doi:10.1021/ja807392k.
2. M. Fukuchi, A. Ramamoorthy, and K. Takegoshi, Efficient Cross-Polarization Using a Composite 0° Pulse for NMR Studies on Static Solids, *J. Magn. Reson.*, 196, 105-109 (2009), doi:10.1016/j.jmr.2008.10.013.
3. H. Maekawa, K. Kawata, Y. P. Xiong, N. Sakai and H. Yokokawa, "Quantification of local oxygen defects around Yttrium ions for yttria-doped ceria-zirconia ternary system." *Solid State Ionics*, 180, 314-319 (2009), doi:10.1016/j.ssi.2009.01.015.
4. K. Takeda, Y. Tabuchi, M. Negoro, and M. Kitagawa, Active compensation of rf-pulse transients, *J. Magn. Reson.*, 197, 242-244 (2009), doi:10.1016/j.jmr.2008.12.012.
5. E. L. Gjersing, S. Sen, H. Maekawa and B. G. Aitken, Hierarchical Dynamics of As<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>8</sub> Quasi-Molecular units in a supercooled liquid in the As-P-S System: A <sup>31</sup>P NMR Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem. B*, 113, 8514-8519 (2009), doi:10.1021/jp901388j.
6. S. Sen, E. L. Gjersing, H. Maekawa, Y. Noda, M. Ando, M. Tansho, T. Shimizu, V. P. Klyuev and B. Z. Pevzner, Atomic structure of BeO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses: <sup>11</sup>B and <sup>27</sup>Al MAS NMR

- spectroscopy at 21.8 Tesla., *Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 50, 262–266 (2009).
7. M. Murakami, T. Shimizu, M. Tansho, Y. Takano, S. Ishii, E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, and K. Takegoshi,  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$  1D/2D solid-state high-resolution NMR studies on boron-doped diamond, *Diamond and Related Materials*, 18, 1267-1273 (2009), doi:10.1016/j.diamond.2009.05.005.
  8. M. Murakami, T. Shimizu, M. Tansho, and K. Takegoshi, Improvement of  $^1\text{H}$ - $^2\text{H}$  cross polarization under magic-angle spinning by using amplitude/frequency modulation, *Solid State Nucle. Magn. Reson.*, 36, 172-176 (2009) doi:10.1016/j.ssnmr.2009.10.003.
  9. Y. Noda, H. Maekawa, and A. Kasuya, Site equivalent all Apex 1 nm-particle of CdSe preferentially grown in solution, *The European Physical Journal D.*, 57, 43-47 (2010), doi:10.1140/epjd/e2009-00321-4.
  10. M. Inukai and K. Takeda, Double-resonance magic angle coil spinning, *J. Magn. Reson.*, 202, 274-278 (2010), doi:10.1016/j.jmr.2009.10.011.
  11. T. Mizuno, and K. Takegoshi, “Development of a cryogenic duplexer for solid-state nuclear magnetic resonance”, *Rev. Sci. Instrum.*, 80, 124702, (2009) doi:10.1063/1.3263908.
  12. T. Iijima, T. Yamase, M. Tansho, T. Shimizu, K. Nishimura, Solid-state  $^{95}\text{Mo}$  NMR of mixed-valence polyoxomolybdates(V, VI) with localized or delocalized  $d^1$  electrons, *Chem. Phys. Lett.* 487, 232-236 (2010), doi:10.1016/j.cplett.2010.01.040.
  13. J. Fukazawa, S. Kato, T. Ozaki, A. Shoji, and K. Takegoshi,  $^{14}\text{N}$  quadrupolar coupling of amide nitrogen and peptide secondary structure as studied by solid-state NMR spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 4290-4294 (2010), doi: 10.1021/ja909931j.
  14. Y. Tabuchi, M. Negoro, K. Takeda and M. Kitagawa, Total compensation of pulse transients inside a resonator, *J. Magn. Reson.*, in press, doi:10.1016/j.jmr.2010.03.014.

#### (4-2) 知財出願

- ① 平成 21 年度特許出願件数(国内 2 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 4 件)