

「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 助教授)

「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

本研究のねらいは、固体 NMR 法のアモルファスな無機材料の微視的構造・物性研究に対する有用性を飛躍的に高めるために、主に、(1) 固体高分解能 NMR の感度を飛躍的に向上させるための検出系冷却法、(2) 四極子核の新しい測定法、(3) 微量試料の固体高分解能 NMR のためのマイクロ MAS プロブの開発を行うことである。以下に本年度の研究の概要と今後の見通しを示す。

### (1) 検出系冷却法の研究 (竹腰・水野研究グループ)

本年度は、静止試料用のクライオプローブの設計を行った。固体 NMR に必須な試料回転については、コイル部位の空間的制限のために当初予定していた試料回転のための部品が設置できないことが判明したために、H18 年度に新たな回転機構を用いて回転試料用クライオプローブに用いるための検討を行うことになった。

信号のヘッドアンプの熱雑音については、MITEC 社より購入した液体ヘリウム温度での動作を謳っているもの (AFS3) を購入して室温から 10 度おきに -150K まで冷却して信号雑音比 (SN 比) を測定し、冷却による雑音低減効果を検討した。今後、コイルを冷却した効果と併せた低減度合いについて検討を行う。

### (2) 四極子核の新しい測定法の研究 (竹腰・武田研究グループ)

実験の非理想性を評価するための平均ハミルトニアン理論に基づいたミュレーションプログラムを作成し、検討を始めた。マイクロコイルにより実現した高出力ラジオ波を利用して、MQMAS 法の効率を最適にするラジオ波強度の検証を実験と数値シミュレーションの両面から行った。

### (3) マイクロコイルプローブの設計 (武田研究グループ)

本年度は、マイクロコイルとマジック角試料回転 (MAS) を両立させたプローブの開発とその性能改良を行った。今後は、MQMAS に頼らない四極子核の高分解能 NMR 測定の新手法の実践に向けた準備として、(i) さらに強力なラジオ波の照射が可能な共振器の開発、および (ii) 複雑な変調ラジオ波の照射が可能な NMR 分光計の開発を実施する予定である。

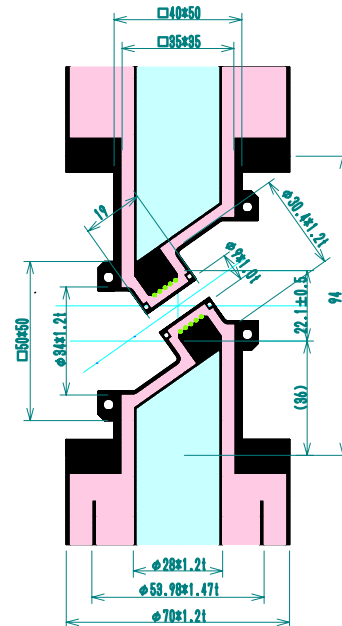
#### (4) その他（竹腰・武田・前川研究グループ）

本年度は、高感度化固体高分解能 NMR 検出系ハードウェアの実材料における評価対象の調査を行なった。実材料として、イオン伝導材料、電池電極材料、などエネルギー関連材料について、対象物質、対象核の調査を行った。今後、ナノ粒子を含めた微量な試料に対する必要な感度やマイクロコイルの体積を設定する予定である。

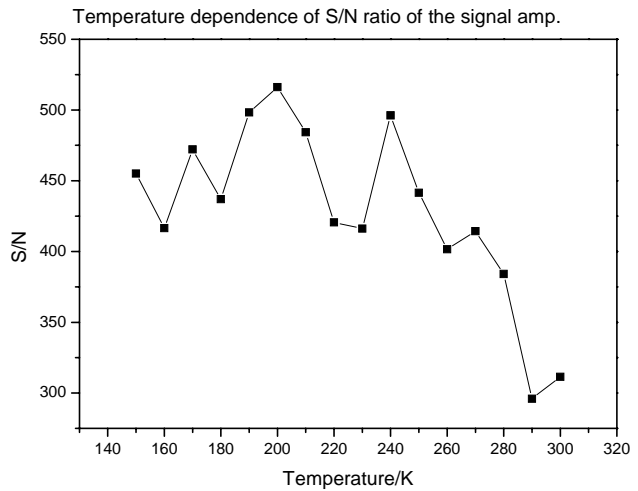
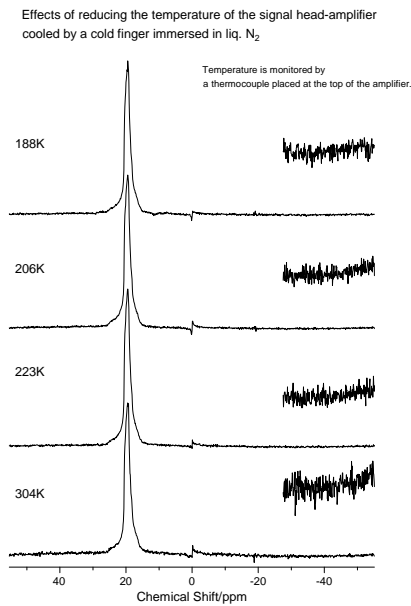
## 2. 研究実施内容

### (1) 検出系冷却法の研究（竹腰・水野研究グループ）

本年度は、静止試料用のクライオプローブの設計を行った。右図は5φの試料管を常温下に、サンプルコイルを4K下に置くように熱設計を最適化した場合のコイル部位の概念図である。薄い水色で示した空間に液体ヘリウムが充填される。薄いピンク色の真空層には液体窒素で冷却した熱反射板を挿入し熱輻射を押さえた設計になっている。コイルは緑色で示している。熱輻射などを検討した結果、液体ヘリウムの消費量は約500ml/時間となった。試料の filling factor を極力大きくするために、サンプルコイルをヘリウム槽（4K）に置かず、真空槽に置く設計になっている。来年度はこの設計に基づいたプローブを製作し、回路性能や熱漏洩などを検討する。

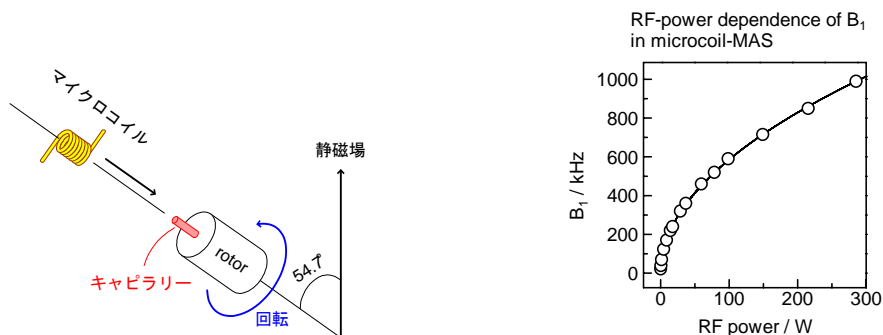


信号の初段アンプの熱雑音について、MITEC 社より液体ヘリウム温度での動作を謳っているもの(AFS3)を購入して自作 NMR 装置 (7T) において雑音の温度依存性について検討した。室温測定用のプローブを用いて、信号アンプだけを室温から10度おきに-150Kまで冷却して信号雑音比(SN比)を測定した(下図左)ところ、300Kから240Kまでアンプ冷却による約1.5倍のSN比の向上が観測されたが、それ以下の温度でのSN比の向上は観測されなかった(下図右)。これは、雑音がコイルの熱雑音に支配される領域になったためであると考えられ、現在、コイルを冷却できるテスト用プローブを作成して、コイル温度とSN比の関係を測定する準備を行っている。



(2) マイクロコイルプローブの設計 (武田研究グループ)

四極子核の高感度・高分解能固体NMRを実現するためのマイクロコイルMASプローブの開発を行った。マイクロコイルとマジック角回転 (MAS) を両立させて、MAS下での強力なラジオ波の照射を可能にするために、通常の固体NMR試料管 (ローター) の中心部にガラスキャピラリー製の極細試料管を突き立ててローターごと回転し、極細試料管のみマイクロコイルに挿入される方式の極小プローブ (共振回路) を開発し (図参照)、外径 0.5mm、内径 0.3mm の極細試料管を、回転周波数 7 kHz でスピニングさせることに成功した。また、電氣的損失を減らすように共振回路および回路部品 (トリマコンデンサ) の選定を試行錯誤して <sup>23</sup>Na 核に対する照射強度約 1 MHz という、従来のハードウェアでは達成不可能な高い出力のラジオ波照射を実現できた。この強力な照射強度を用いることで、MQMAS法にとって最適なラジオ波強度の存在を、<sup>23</sup>Na 核のNMR実験で示すとともに、数値シミュレーションにより最適条件を理論的に説明することにも成功した。



マイクロコイルを用いたMQMAS法に代わる新手法について検討した結果、複雑な周波数変調と位相変調を施したラジオ波照射の必要性が生じたため、これを可能にするハー

ドウェア（NMR送信器）の開発に着手した。また、さらに強力なラジオ波照射への要求に応えるために、銅箔を利用した新しいタイプの共振器の設計試作も開始した。

### （3）評価材料系の選定（前川研究グループ）

評価対象材料の選定に当たり、イオン伝導体、電池、エネルギー関連材料での材料、観測核選定を行なっている。エネルギー関連酸化物系結晶材料では結晶格子中の欠陥の存在と、その形態が物性を決める大きな要因である。本年度は代表的イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニア（YSZ）の酸素欠陥構造解析を、Y-89核をプローブとしてMAS-NMR測定を高磁場高分解能固体NMR装置により行なった。その結果、酸素空孔の優先生成と、そのイオン伝導度との相関がNMRにより明らかにできることがわかった。これにより、酸化物材料中の欠陥をターゲットとした固体高分解能NMR測定を評価対象の一つとしてあげることができる。

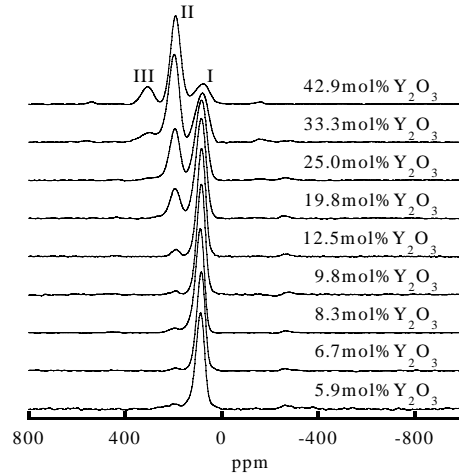


図.YSZの<sup>89</sup>Y MAS-NMR スペクトル

## 3. 研究実施体制

### 竹腰研究グループ

- ① 研究分担グループ長：竹腰 清乃理（京都大学、助教授）
- ② 研究項目：
  1. 検出系冷却法の研究
    - 1-1. クライオプローブの設計
    - 1-2. 信号アンプの熱雑音の温度依存性測定
  2. 四極子核の新しい測定法の研究
 

シミュレーションプログラム開発

### 武田研究グループ

- ① 研究分担グループ長：武田 和行（大阪大学、助手）
- ② 研究項目：
  1. マイクロコイルMASプローブの開発
    - 1-1. 極細試料管のスピンング技術の開発
    - 1-2. 高出力ラジオ波の照射が可能な共振回路の開発
  2. 高出力ラジオ波照射を利用した、MQMAS法の最適条件の検証

水野研究グループ

- ① 研究分担グループ長：水野 敬（日本電子（株）、副主任）
- ② 研究項目：クライオ MAS プローブ、およびマイクロ MAS プローブの開発支援

前川研究グループ

- ① 研究分担グループ長：前川 英己（東北大学、助手）
- ② 研究項目：
  - 1. 高感度化した固体高分解能 NMR 検出系ハードウェアの実材料における評価
    - 1-1. 固体高分解能 NMR 装置を用いた実材料評価
    - 1-2. 評価材料系の選定