

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750008

研究課題名(和文)分子の運動性を利用した2次元核磁気共鳴法の開発と実材料への応用

研究課題名(英文)Development of two-dimensional inverse Laplace transform NMR and application

## 研究代表者

大窪 貴洋(Takahiro, Ohkubo)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50534541

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：核磁気共鳴法で観測される緩和時間や拡散係数を軸とする2次元逆ラプラス変換を行うプログラムを開発した。開発したプログラムを用いてモデルデータの解析を行い、安定な解を得るためのノイズやサンプリングポイント等の実験条件を検証を行った。開発した手法をプロトン交換電解質膜に応用し、緩和時間と拡散係数を軸とする2次元スペクトルを得た。その結果、2種類の電解質膜のチャンネル構造を識別し、それぞれのチャンネル構造中の拡散係数を評価することができた。

研究成果の概要(英文)：The basic principles and experimental techniques of two-dimensional analysis by NMR relaxation and diffusion are developed. A computational program for Laplace-Laplace inversion using singular value decomposition was newly released, and verified stability on various NMR experimental parameters such as signal-to-noise ratio and sampling points. We applied relaxation-diffusion methodology to characterize water in polymer exchange membranes with different relative humidity. At 30% RH, the diffusion coefficient of water in small-sized channels is greater than that in large-sized channels. On the other hand, the diffusion coefficients of protons with smaller and larger water channels are almost the same at 50, 70, and 90% RH.

研究分野：物理化学

キーワード：二次元逆ラプラス変換 核磁気共鳴 緩和時間 拡散係数 水和反応 空隙構造 高分子膜 多孔質材料

### 1. 研究開始当初の背景

材料開発の現場において、付加価値の高い機能性材料の設計は、高度な解析技術に基づく現象理解に立脚している。例えば、クリーンなエネルギー源として期待される固体高分子形燃料電池は、ナノメートルサイズの細孔を持つガス拡散層、触媒層、高分子電解質中をプロトンが輸送するプロセスであり、構成部品の材料設計のためには、それら材料中の反応メカニズムの理解が必須となる。または、古くから構造材料や生体材料として利用されているセメント材料の固化反応においても、固化プロセスを支配する水和反応の制御が材料特性を決定する。しかし現状では、これら材料中の細孔で起こる反応は、ナノメートルからミリメートルの広範囲な空間スケールで定義される空隙構造の中での多様なプロセスの複合現象であり、その現象理解は容易でない。これからの材料開発において、高い付加価値を持つ材料設計のためには、以下の現象解明が急務である。

- 細孔中に存在する水分子の運動性や吸着構造等の物理化学的性質
- 多孔質材料を構成する細孔の連結性や屈曲性等の空隙構造のモルフォロジー
- 多孔質材料を構成する細孔の中で反応に寄与する細孔の識別とその反応効率

従来、水を媒体としたプロトン輸送を利用する固体高分子形燃料電池の触媒、電解質材料や水和反応を利用するコンクリート、セメント材料中で起こる反応の評価は、水銀圧入法やガス吸着法による細孔構造の評価が主に用いられてきた。しかし、水銀やガスを用いる空隙構造評価は、反応に寄与する細孔とそうでない細孔を識別することができないこと、材料を破壊する必要があることから、極めて制限の多くかつ間接的な情報しか得られない。一方、核磁気共鳴現象を利用して水(プロトン)そのものの信号から、空隙の構造や細孔の反応効率を評価することができれば、反応に関与する細孔を直接評価し、かつ非破壊での解析が可能になる。本申請研究では、核磁気共鳴現象で観測されるプロトンの緩和時間や自己拡散係数を利用して、細孔構造とその反応効率を評価する新しい核磁気共鳴法の開発を試みる。異なるタイムスケールで分子の回転や並進運動を反映する緩和時間や自己拡散係数を利用して、従来のケミカルシフトで識別できない分子のダイナミクスに基づいた水の同定を行い、多孔質材料中の反応に関与する水そのものを直接定量できる新しい解析手法を提案する。

### 2. 研究の目的

本申請研究の目的は、材料の細孔構造とその中で起こる反応プロセスの解析に有用な新しい核磁気共鳴法を開発し実材料に応用することである。

開発する核磁気共鳴法は、民間企業や公的研究機関に広く普及している核磁気共鳴装置

での利用を想定し、本研究成果を材料開発の現場に容易に展開できることを目指す。開発するパルスシーケンスは、フーリエ--ラプラス(周波数--自己拡散係数または緩和時間)、ラプラス--ラプラス(自己拡散係数--緩和時間、緩和時間--緩和時間)による数学処理を利用するもので、これらパルスシーケンスで得られる2次元スペクトルの相関ピークから、運動性の異なる水を高分解能で同定し定量することを目的とする。これら解析に必要な2次元ラプラス逆変換プログラムは、独自に開発し、ユーザーがルーチン的に利用できるように解析プログラムの自由配布を行う。

燃料電池用材料や生体材料として利用される高分子材料を対象に、開発した核磁気共鳴法を応用し、プロトン輸送に有効な水の同定と空隙構造の評価を行う。またセメント系材料を対象に、劣化や損傷問題に対する発生メカニズムの解明やモデル化に本研究で開発した手法を応用する。これら実材料への展開研究では、本開発手法で得られる結果と材料特性を比較しつつ、材料特性を決定する反応プロセスを抽出、特定することで、材料開発の現場において材料デザインに貢献できる解析手法の確立を目標とする。

### 3. 研究の方法

本研究で開発する解析手法は、汎用核磁気共鳴装置での利用を念頭においている。よって、有機構造解析用の分析機器として国内外の研究機関に広く普及している超電導磁石または0.5テスラの永久磁石で構成される核磁気共鳴装置を対象に、パルスシーケンスの開発を行う。パルスシーケンスは、ユーザーが縦緩和時間、横緩和時間、自己拡散係数をパラメータとして、核磁気共鳴信号を自由にエンコードできるようデザインする。パルスシーケンスは、千葉大学分析センターに設置されている日本電子製とOxford製の核磁気共鳴装置を利用した。2次元ラプラス逆変換用のプログラムは、専用ワークステーション上で行うが、アルゴリズムの最適化を行いつつ、汎用デスクトップPCで動作する実効速度を目指した開発を行う。開発したパルスシーケンスと2次元ラプラス逆変換用のプログラムを固体高分子形燃料電池材料とセメント材料に適用し図の関与する多孔質材料の現象解明に応用する。

### 4. 研究成果

#### (1) 解析理論の構築

T1とT2が分布関数 $F(T1, T2)$ として存在する試料を考える。この試料を対象に回復時間 $\tau1$ で反転回復法により磁化を操作し、CPMGトレインでエコー信号を観測する場合、信号強度Mは、T1とT2でエンコードされた信号となる。 $\epsilon$ を白色ノイズとし、T1とT2をN1とN2ポイントで離散化し、 $\tau1$ と $\tau2$ の計測ポイントをNxとNyする。 $(Nx \times N1)$ のK1と $(Ny \times N2)$ のK2行列を考えれば、観測される信号は、

以下のようにかける。

$$M = K_1 F K_2^T + \epsilon$$

原理的には上式の  $K_1$  と  $K_2$  のクロネッカー積をとれば、1次元の逆問題に転換して  $F$  を求めることができる。しかし、例えば  $\tau_1$  のポイント数として  $N_x=32$ 、 $\tau_2$  のポイント数として  $N_y=1000$ 、 $T_1$  と  $T_2$  の離散化をそれぞれ  $N_1=N_2=100$  とすると、 $K_0$  は  $10000 \times 32000$  の密で巨大な行列となる。CONTIN 法のように  $F$  の2回微分を求めて繰り返し演算を行う場合、一般的なコンピュータを用いて解を得ることは現実的ではない。本研究では、 $K_1$  と  $K_2$  を特異値分解で低ランク近似し、実用的な計算コストで逆変換を行うプログラムの作成を行った。特異値分解によるデータ圧縮は、対角行列の最大要素  $\Sigma^{\max}$  と圧縮変数  $S_f$  との積より小さい行列要素を0とおいて行った。 $K_1$  と  $K_2$  のデータ近似により  $(N_x \times s_1)$  の  $K_1'$  と  $(N_y \times s_2)$  の  $K_2'$  を求め、ユニタリ行列を使ってデータ圧縮した  $M'$  を求める。次に近似データに基づいてノイズによる解の発散を抑制する smoothing 項  $\alpha \|F\|$  を用いたアルゴリズムにより、 $F$  を得るための最小化関数  $\chi$  は以下のようになる。

$$\chi = \|\tilde{M} - \tilde{K}_1 F \tilde{K}_2^T\|^2 + \alpha \|F\|^2$$

適当な  $\alpha$  を仮定して、 $F$  の要素に対する非負の制限付き条件で最適化問題を繰り返し計算により解くことで  $F$  を得ることができる。最適な  $\alpha$  は可能な限り  $\chi$  を最小にするはずであるから、得られた  $F$  より  $\alpha_{opt}$  は以下のようになる。

$$\alpha_{opt} = \frac{\sqrt{s_1 s_2}}{\|\tilde{K}_0 F - \tilde{M}\|}$$

よって適当な  $\alpha$  から出発して  $F$  を求め、さらに得られた  $F$  から  $\alpha_{opt}$  を得る手順を繰り返すことで最適解の  $F$  と  $\alpha$  を得ることができる。

## (2) プログラムの検証

作成したプログラムの検証は、反転回復法により  $T_1$  エンコードした磁化を CPMG で信号を観測する  $T_1$ - $T_2$  相関パルスシーケンスで得られる分布関数に基づいて行った。モデルデータは、Fig. 1 に示すようなガウス型関数で分布した2つのピークを持つ  $T_1$ - $T_2$  から計測データを生成した。 $T_1$ - $T_2$  分布関数は、ピークトップとして  $(T_1, T_2) = (0.153, 0.0409)$  および  $(0.0409, 0.00244)$  に等しい高さの強度を持つ。計測データに印加されるノイズの影響および特異値分解でのデータ圧縮に用いる  $S_f$  の影響評価を行った。 $\tau_1$  として0.01から1.0まで32ポイント、 $\tau_2$  として0.0から1.0まで2000ポイントの計測データを対象に計算を行った。モデル計測データに印加する白色ガウスノイズは、最大ノイズ強度を  $\epsilon$  として Signal-to-noise (S/N) 比を次の式により定義した。

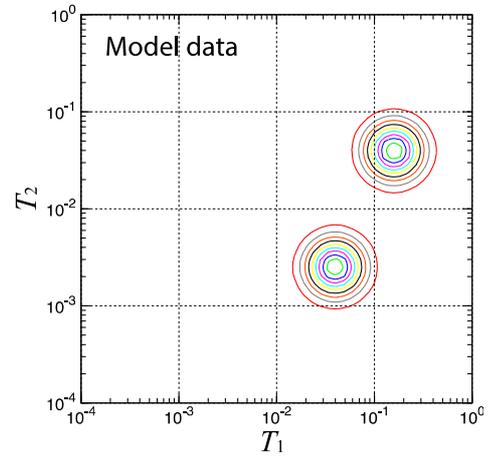


Fig. 1: A model  $T_1$ - $T_2$  modeled distribution function.

$$S/N = 10 \log \frac{\|S + \epsilon\|^2}{\|\epsilon\|^2} \quad (\text{dB})$$

解析条件とするデータの S/N は、2.5, 3.5, 6.0, 8.5, 11, 16, 20, 40, 60 dB とした。Figure 2 は S/N の異なるモデル計測データの逆変換から得られた  $T_1$ - $T_2$  分布を示す。図中に解析結果から得られた  $\alpha$ 、解析で得た解  $F$  と計測データの差  $\|M - K_0' F\|$  および特異値分解で近似した  $K_1'$  と  $K_2'$  の列のサイズ  $s_1, s_2$  を示す。

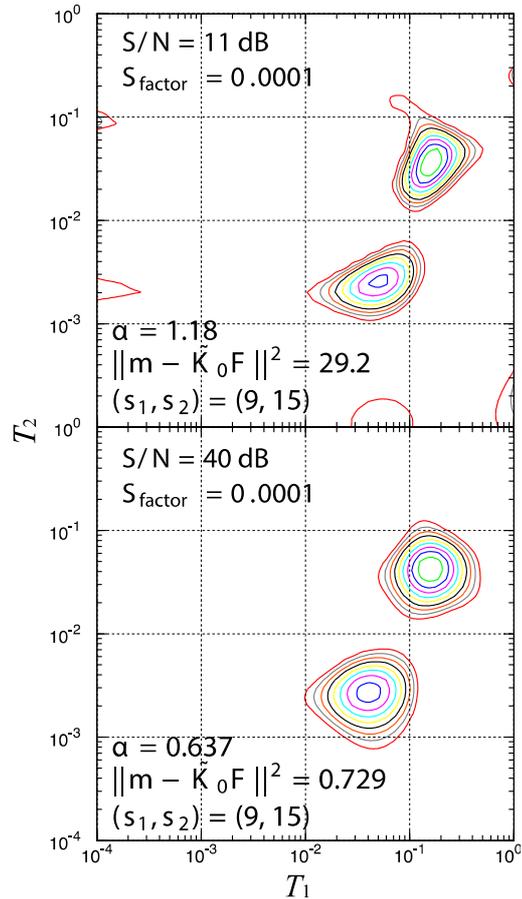


Fig. 2:  $T_1$ - $T_2$  distribution calculated from model data with different signal-to-noise ratio.

Figure 2 は、S/N の異なるモデルデータから算出した T1-T2 分布を示し、強度 0 から 100% の範囲を 10%刻みでコンタープロットしている。解析によって得られた T1-T2 分布は、S/N の増加にしたがって Fig. 1 のモデル分布の線形に近づいている。10 dB 以下の S/N において、T1 の小さい領域に“ゴーストピーク”が出現した。また S/N の増加にしたがって、 $\sum ||m-K_0F||$  は減少している。S/N が 20 dB 以下では  $\alpha=1.2$  に収束し、S/N=40 および 60 dB のモデル計測データの解析結果は、 $\alpha < 1$  でモデル分布関数のピークトップを再現している。S/N=20 dB 程度のデータはノイズによって過剰のスミージングがなされ、解析結果に影響を与えていると考えられる。また特異値分解によって圧縮されたデータサイズは、 $Sf=0.0001$  による解析で S/N によらず  $(s1, s2)=(9, 15)$  であった。特異値分解によるデータの圧縮率は S/N に大きく依存しないことがわかった。次に S/N の異なるモデル計測データを対象に Sf を変えて ( $10^{-6}$  から  $10^{-2}$ ) 解析を行い、Sf が T1-T2 分布に与える影響について検討した。小さい Sf を用いることで、 $(s1, s2)$  は大きくなるが、等しい S/N のデータを異なる Sf で解析した結果は、ほぼ同等の線形を持つ T1-T2 分布を示した。この結果は圧縮率に関する Sf パラメータが  $10^{-2}$  から  $10^{-6}$  の範囲では、解析結果に影響を与えないことがわかった。良好な解を得るためには  $Sf=10^{-4}$  程度で解析を行うことが妥当と考えられる。

### (3) 実材料への応用

固体高分子形燃料電池の電解質として用いられる高分子は、燃料電池としての効率を最大限活用するため高いプロトン電導性能が求められている。固体高分子中のプロトン伝導は、固体高分子中のスルホン酸基等で形成されるナノメートルスケールの水チャンネルを介して起こると考えられている。このように水を介してプロトン伝導を達成する固体高分子電解質は、プロトン伝導が含水率に強く依存し、高温かつ低湿度で性能が低下することが知られている。よって、高いプロトン伝導を發揮する材料を設計するためには、温度湿度をパラメータとした様々な環境下でナノメートルレベルの水チャンネルの構造と役割を解明する必要がある。本研究では、磁場勾配 NMR を用いて、T1 と自己拡散係数(D) の二次元相関スペクトルを取得し、高分子中に存在する水チャンネルの構造と拡散特性の評価を試みた。測定対象の固体電解質ポリマーはスルホン化ポリエーテルスルホン (SPES) を対象とした。これらの膜を短冊状にカットし、湿度 (30, 50, 70, 90 および 95%) と温度をコントロールしたチャンバーにて含水率調整を行った後、テフロン棒を使って NMR 試料管に密閉した。NMR 装置は日本電子製 DELTA を用い静磁場強度 11.75 T の下で最大 13 T/m まで磁場勾配を印加できるプローブを用いた。パルスシーケンスは、反転回復

法で磁化をエンコードした後、Pulse gradient spin-echo を適用する IR-PGSE により NMR 信号を得た。回復時間 ( $\tau$ ) と磁場勾配強度 (g) を変化させて信号を観測し、得られた信号をフーリエ変換したスペクトルから水に由来する信号強度を評価した。このシーケンスで得られる信号強度は、T1 と D に依存し、以下のように表される。

$$M(T_1, D) = M_0 \left\{ 1 - 2 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right\} \exp\left\{-\gamma^2 \delta^2 g^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right\}$$

ここで  $\gamma$  は磁気回転比、 $\delta$  は磁場勾配を印加した時間、 $\Delta$  は拡散時間となる。

単一パルスにより含水率の異なる試料の  $^1H$  NMR スペクトルを観測したところ、単一のブロードなピークのみを示し、ケミカルシフトからプロトン伝導に関する水チャンネルの評価を行うことができなかった。しかし SPES を対象に、IR-PGSE で得た信号から 2 次元ラプラス逆変換を用いて T1-D の二次元スペクトルを得たところ、全ての湿度条件で明白な 2 つのクロスピークを示した。Figure 3 は、30%RH で調湿した試料の T1-D スペクトルを示す。 $10^{-1}$  より短い T1 と長い T2 でピークが識別されており T1 の異なる二種類の水分子が SPES 中に存在している。SPES 中で親水性のスルホン酸回りに配位している水は、ps オーダーでバルク水と交換していることが、分子動力学計算から示されている。よって 2 つの T1 に相当する水は、サイズの異なる水チャンネルに存在する水に相当すると考えられる。2 つのクロスピークの D 軸に着目すると、短い T1 をもつ水の方が早い拡散係数を示している。拡散係数の違いは空隙サイズよりはむしろ ms オーダーの拡散時間で引き起こされる制限拡散構造を反映していると考えられ、水チャンネルの連結性に由来すると考えられる。

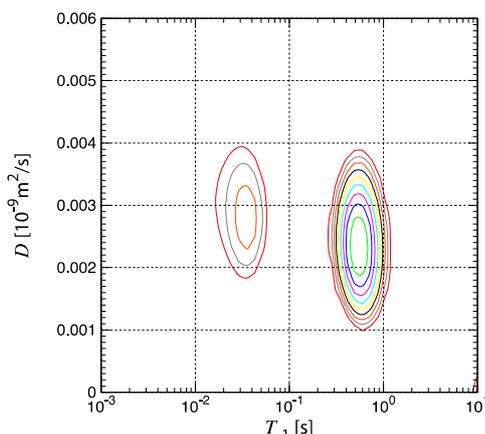


Fig. 3: T1-D distribution of water confined in a polymer exchange membrane under 30%RH.

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

ラプラス逆変換と分析化学, 大窪 貴洋, ぶんせき, 1, 639-641 (2014)

<sup>1</sup>H 核磁気共鳴法によるセメント中の微細空隙構造の経時的観察, 古瀬 佑馬, 高橋 貴文, 田中 徹, 大窪 貴洋, コンクリート工学論文集, 査読有, 24, 67-73 (2013)  
Deconvolution and Estimation of Water Diffusion in Sulfonated Polyethersulfone membranes using Diffusion-weighted Inversion Recovery, T. Ohkubo, A. Ohira and Y. Iwadate, J. Phys. Chem. Lett, 査読有, 3, 1030-1034 (2012)

〔学会発表〕(計 14 件)

二次元ラプラス逆変換における smoothing パラメータの決定法, 大窪 貴洋, 岩館泰彦, 第 18 回マイクロイメージング研究会, 金沢, 8 月 12 日 (2014)

緩和と拡散を利用した核磁気共鳴法による多孔質材料の研究, 大窪 貴洋, 岩館泰彦, 第 182 回溶融塩委員会, 京都, 10 月 24 日 (2013)

2 次元緩和相関 <sup>1</sup>H NMR によるセメント材料の解析, 古瀬 佑馬, 高橋 貴文, 出口 健三 大木 忍, 清水 禎, 前田 孝一, 岩館 泰彦, 大窪 貴洋, 第 53 回 NMR 討論会, 金沢, 11 月 11, 12, 13 日 (2013)

二次元ラプラス逆変換利用した緩和と拡散による材料解析, 大窪 貴洋, 岩館 泰彦, 第 53 回 NMR 討論会, 金沢, 11 月 11, 12, 13 日 (2013)

〔その他〕

開発したソフトウェアの URL

<http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb10/software.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大窪 貴洋(OHKUBO, Takahiro)

千葉大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 50534541