

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 25 日現在

機関番号：82108
研究種目：基盤研究(B) (一般)
研究期間：2014～2016
課題番号：26288012
研究課題名(和文) 化学分析のための液体窒素冷却NMRシステム

研究課題名(英文) Liquid Nitrogen Cooled HTS Magnet for NMR Use

研究代表者

北口 仁 (KITAGUCHI, Hitoshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・副拠点長

研究者番号：60354304

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：安価な液体窒素冷却で運転できる高温超伝導マグネットの開発に取り組んだ。電源駆動型の1.5T級高温超伝導マグネットを作製し、NMR用途として重要な磁場の空間均一性・時間的安全性を、NMR計測を行う事で検証した。

REBCOコイルを液体窒素冷却で用いて1.5TでNMR計測を行う事ができた。磁場分布は良好であるとともに、磁性体フランジによる磁場分布調整により中心磁場を引き上げることができた。短時間保持ではあるが、2.0Tの発生も実現した。また、運転法の工夫(オーバーシュート法)で磁場の時間安全性が改善されることも確認された。

研究成果の概要(英文)：Superconducting (SC) magnets are widely used in many NMR systems and operated with liquid helium bath cooling in most cases. High temperature superconductor (HTS) magnets are expected to be operated at higher temperatures without using expensive liquid helium. In this work, we fabricated 1.5T-class REBCO double-pancake (dp) coil stack magnet and performed NMR measurement using this magnet.

The REBCO magnet is a stack of 6 dp coils. The magnet is equipped magnetic steel flanges on both ends in order to shape magnetic flux profile as preferable as possible to generate higher center field. These magnetic flanges increase critical current (6%) and also center field (23%). This magnet generated 1.55T stably at 65 A, 67 K. 2.0T was recorded at 66K. Homogeneous field profile was confirmed using NMR measurement. A drift of magnetic field can be suppressed by using so called "overshoot operation". These results show that liquid nitrogen cooled HTS magnets can be applicable as for NMR magnet.

研究分野：応用超伝導

キーワード：NMR 高温超伝導マグネット

1. 研究開始当初の背景

NMR 装置は、化学分析・物性測定に欠かせないツールとして多岐にわたる分野で用いられている。その大半を占める高磁場型の NMR 装置では、液体ヘリウム冷却が必要な超伝導磁石を用いている。ヘリウムは限りある天然資源であるとともに、日本はその全量を輸入に頼っており、供給不安や高価格化が予想される。このため、ヘリウム資源に依存しない高磁場 NMR 装置を開発・普及させることは大きな意義を有する。

NMR 用マグネットでは、単に磁場を発生させるだけでは十分ではなく、磁場の空間均一性・時間的安全性に対して高い要求が課せられる。ヘリウムとは対照的に資源に制約がなく安価な液体窒素による冷却で動作する高温超伝導マグネットが期待されるが、NMR 用途として十分な磁場の空間均一性・時間的安全性が実現できるかどうかは明かではなかった。

2. 研究の目的

液体窒素温度領域 (66 ~ 77K) で動作する NMR 用マグネットを、高温超伝導線材を用いて開発し、NMR システムを構築してスペクトルを取得することで性能を検証する。

3. 研究の方法

液体窒素温度域で動作する高温超伝導線材を用いたコイルについて、NMR 用マグネットが必要となる磁場の空間均一性・時間的安全性の吟味を中心として、実証的に開発・検証を行うために、以下の項目で研究を進めた。

- (1) 既存の 0.5T 級高温超伝導コイルを用いて、適合する NMR プローブを製作してスペクトルを取得することで、磁場分布や電源駆動時の磁場安定性を詳細に調べる。
- (2) 希土類系高温超伝導線材を使用し、(1) のコイルと置き換えることができ、且つ、1.5T 程度を発生するコイルを設計、製作する。このコイルについても磁場分布や電源駆動時の磁場安定性を詳細に調べる。

4. 研究成果

(1) 既存の Bi-2223 高温超伝導コイル (図 1) を用い、NMR 計測用の室温貫通ポアを有するマグネット系 (図 2) を構築した。



Coil specifications	
Conductor: Bi-2223 (DI-BSCCO, Type-ST-CA)	
Dimensions	2.7 mm ^{wide} x 0.29 mm ^{thick}
Insulation	
Length	540 (330+210) m
Solenoid winding	
Inner diameter	57.08 mm
Outer diameter	88.94 mm
Winding height	153.86 mm
Number of turns	2355
No. of layers	44 (29+15)
Designed coil parameters	
Central field	17.1 mT/A
Maximum field	17.6 mT/A
Maximum of the radial-field component	7.9 mT/A

図 1 Bi-2223 超伝導コイルの緒元

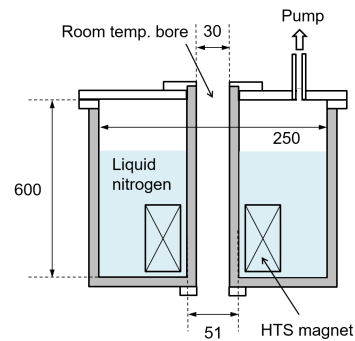


図 2 クライオスタットの概念図

このコイルは大気圧液体窒素 (77.3K) 中で 0.4T 程度の中心磁場を安定に発生できるものであったが、クライオスタットの液体窒素槽を減圧することにより温度を 66-68K 程度に下げることによって 0.55T まで安定した運転が可能であった。図 3 に NMR プローブと取得したスペクトルの一例を示す。

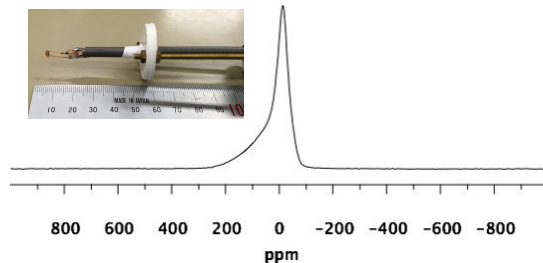


図 3 NMR プローブと ¹H スペクトルの一例

0.5T 程度で保持した場合のマグネット中心軸上の磁場分布を図 4 に、磁場の時間変化を図 5 にそれぞれ示す。磁場中心 ±2mm で均一な磁場分布が得られている。また、電流値保持後 1 時間程度は磁場の緩やかで僅かな低下があったが、その後は安定した。

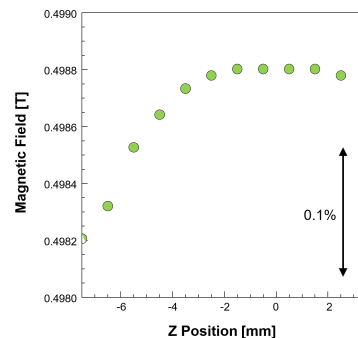


図 4 Bi-2223 コイル中心軸上の磁場分布

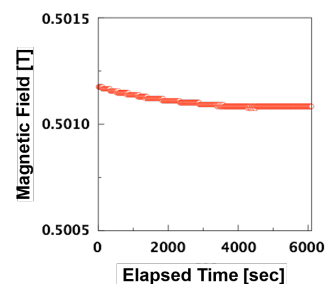
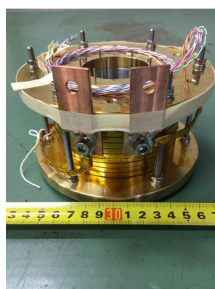


図 5 発生磁場の時間安定性

以上のように、Bi-2223 コイルを液体窒素冷却で用いて 0.5T で NMR 計測を行う事ができた。

(2) Bi-2223 高温超伝導線材は材料固有の物性の制約から、液体窒素温度領域で発生させることの出来る磁場は、0.5 ~ 1.0T 程度が上限である。そこで、液体窒素温度領域でも、より高い磁場を発生させることの出来る希土類系高温超伝導 (REBCO) 線材を用いたコイルを設計・製作した。製作したコイルの緒元を図 6 に示す。(1)で述べた Bi-2223 コイルは、コイル軸方向に密な螺旋状に線材を巻いて層とし、端部での折り返しを繰り返しながら層を重ねていくレイヤー巻き構造であった。それに対して、この REBCO コイルでは、線材一本当たりの長さが (現状では) 限られていることもあり、コイル横断面に沿って径方向に下記重ねた円盤状のコイルを積層して端部で接続するパンケーキコイル積層構造とした。(実際には、コイル最内径部で線材上下にを渡すことによって一本の線で 2 枚の円盤状コイルを一組として巻く、ダブルパンケーキ [DP] 巻線とした。) 一般的には、パンケーキ積層構造に比べてレイヤー巻き構造の方が良好な磁場均一性を得ることができる。



REBCO magnet design specification	
Insulated conductor [mm]	4.3 x 0.2
Inner diameter [mm]	57.1
Outer diameter [mm]	109.1
Height [mm]	68.1
Number of turns	1560 (130x12)
Number of DP	6 (12 x SP)
Spacer thickness	0.5 mm
Conductor length [m]	407.2
(without steel flange)	
Coil constant [mT/A]	19.7
Inductance [mH]	149.6

図 6 REBCO 超伝導コイルの緒元

高温超伝導線材は Bi-2223、REBCO とともに臨界電流特性に異方性を有する。(同じ強度の磁場中であっても、線材の臨界電流は磁場方位に依存する。) このため、コイル巻線して磁場を発生させる場合、中心発生磁場の限界はコイル自身の作り出す磁場の分布に依存する。本研究では 1.5T 級を目標としているが、設計検討の結果、単純に超伝導線 DP コイルを積層するだけでは実現できないことが分かった。このため、コイル上下に磁性体 (SS400 鋼材を使用した) フランジを配することで発生磁場分布を調整し、なるべく高い臨界電流が得られるようにする工夫を行った。その結果、図 7 に示すように、減圧液体窒素冷却 66.9K で、1.55T を安定して発生させることが出来た。また、67K では保持時間は 1 分間ではあるものの 2.0T を発生した。大気圧液体窒素中での試験では、磁性体フランジを取り付けた場合は取り付けない場合

に比べて、臨界電流値の上昇は 6%にとどまったが、同一電流時の中心発生磁場では 23%の増加があった。これら二つの効果を総合すると、今回の場合は、磁性体フランジ配置によって 30%程度の発生磁場増加が得られたこととなる。

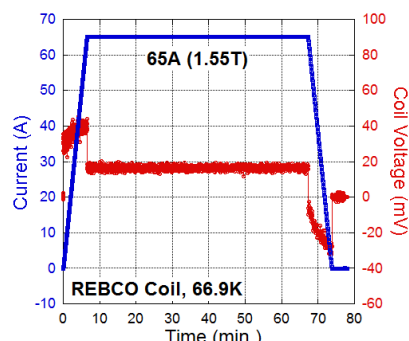


図 7 REBCO 超伝導コイル、運転の一例

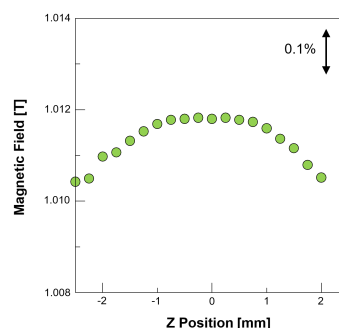


図 8 REBCO コイル中心軸上の磁場分布

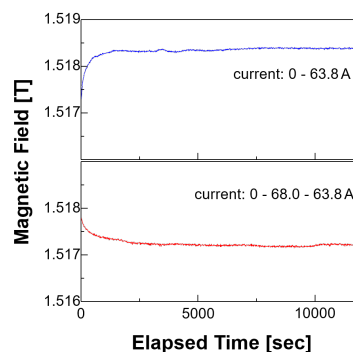


図 9 REBCO コイル発生磁場の時間安定性

1.0T 程度で保持した場合のマグネット中心軸上の磁場分布を図 8 に示す。磁場中心 ± 0.8mm で均一な磁場分布が得られている。(1)の Bi-2223 コイルと比較して均一領域が狭くなったのは、コイル軸長が(1)の 154mm から 68mm と大幅に短くなったことに起因すると判断される。

REBCO 線材コイルの場合には、線材構造に由来する現象として、発生磁場 (通電電流) 変化に際して、それを打ち消すように誘起される遮蔽電流の電流保持後の減衰時定数が極めて大きいこと、即ち、電流保持後も僅かな磁場変化 (磁場のドリフト) が長時間継続

することが知られている。NMR 用途では、このようドリフトを抑える必要がある。1.5T 程度で保持した場合の中心磁場の時間変化を図 9 に示す。電流ゼロの状態から単純に 1.5T に磁場を上げた場合には、電流保持後の遮蔽磁場減衰による中心磁場のドリフト長時間継続し、3 時間程度を経過しても完全には安定しない。高安定磁場超伝導マグネットで行われる励磁方法であるオーバーシュート法（目的磁場よりも若干高い磁場まで上げてから目的磁場に下げる運転方法）を試みたところ、単純に電流を上げる場合に比べて短時間で中心磁場変化が小さくなり、液体窒素冷却の REBCO マグネットでもオーバーシュート法の運転が有効であると分かった。

このマグネットでは、磁性体フランジ（上フランジは電流リード取り出し部等で若干の非対称性を有している）を配置したことや遮蔽電流磁場の影響が磁場分布に及ぼす影響を調べるため、詳細な磁場分布を計測した。その結果を図 10 に示す。NMR プロブを走査するための xyz 移動機構を作製し、磁場中心から軸方向 $\pm 1\text{mm}$ 、径方向 $\pm 3\text{mm}$ で磁場分布測定を実施した。測定した範囲内では、顕著な磁場分布の乱れは認められなかった。

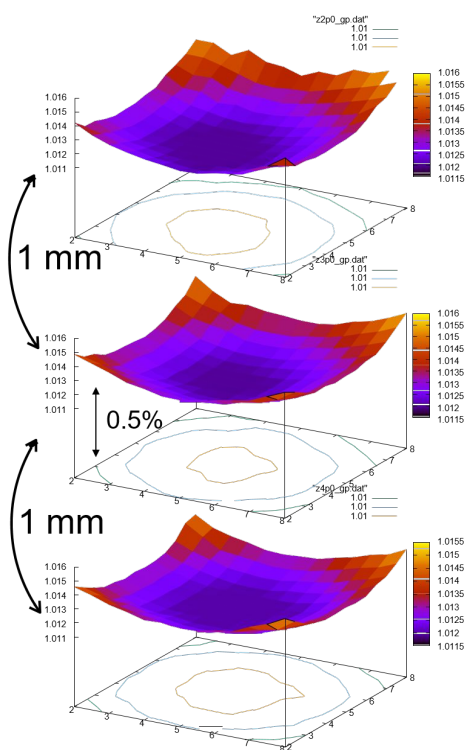


図 8 REBCO コイルの磁場分布

以上のように、REBCO コイルを液体窒素冷却で用いて 1.5T で NMR 計測を行う事ができた。磁性体フランジによる磁場分布調整により中心磁場を引き上げることが出来ること、オーバーシュート法運転で時間安定性が改善されることが分かった。

5 . 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 2 件)

G. Nishijima, H. Kitaguchi, K. Takeda, Development of Liquid Nitrogen Cooled RE-Ba-Cu-O Magnet for NMR Use, 25th International Conference on Magnet Technology, 2017 年 8 月 27 日~9 月 1 日, RAI,Amsterdam, オランダ (講演受理済)

H. Kitaguchi, K. Takeda, G. Nishijima, Liquid Nitrogen Cooled HTS Magnets for NMR Use, 58th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, 2017 年 3 月 26 日~3 月 31 日, Asilomar Conference Grounds,,Pacific Grove, CA, 米国

6 . 研究組織

(1)研究代表者

北口 仁 (KITAGUCHI Hitoshi)
国立研究開発法人物質・材料研究機構
機能性材料研究拠点・副拠点長
研究者番号：6 0 3 5 4 3 0 4

(2)研究分担者

端 健二郎 (HASHI Kenjiro)
国立研究開発法人物質・材料研究機構
先端材料解析研究拠点・主幹研究員
研究者番号：0 0 3 2 1 7 9 5

武田 和行 (TAKEDA Kazuyuki)
京都大学大学院・理学研究科・准教授
研究者番号：2 0 3 7 9 8 0 8