

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288006

研究課題名(和文)環境制御型固体高分解能NMR法

研究課題名(英文)A Solid-State MAS NMR Probe under Environmental Control

研究代表者

竹腰 清乃理 (Takegoshi, Kiyonori)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10206964

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,600,000円

研究成果の概要(和文)： 気体分子との関わりが重要な材料や酸素・水分を嫌う材料が実際に機能する環境下で、固体高分解能NMRを行う方法として、気体の組成、分圧、温度などを制御しながら固体高分解能NMRを測定することが可能な環境制御型固体高分解能NMRシステムを開発した。

システムはプローブとMAS用の気体を循環させる機構の二つから構成され、プローブは高周波回路を備えた本体から超高速MASモジュールの入っているプローブヘッドが脱着できる機構になっている。プローブヘッドを本体と繋いだ後に配管内部を真空引きしてプローブヘッドの弁を開けて興味ある気体でMASすることにより、望みの気体環境下で固体高分解能NMRを可能にした。

研究成果の概要(英文)： For analysis of gas-sensitive materials with MAS NMR, it is required to avoid air in the whole process of the experiment from sample preparation to the end of observation with MAS. In this project, we developed a new solid-state NMR probe, which allows to measure the functional materials under fast MAS with given gas species without exposing the sample to the air in the process. The probe is airtight and separable to two parts; a probe head equipped with 1.6 mm MAS module and a body which contains electronic circuit and seal off valves. The probe head is small to take in and out a glove box in keeping air-tightness by the seal assembly. Air-tightness of the constructed probe was demonstrated by observing ${}^7\text{Li}$ NMR peak area fraction of LiI hydrate in ${}^7\text{Li}$ MAS NMR of LiI which was ball-milled to enhance the deliquescence, showing that the probe has enough air-tightness for analysis of materials.

研究分野：物理化学

キーワード：固体高分解能NMR 嫌気性材料 雰囲気制御

1. 研究開始当初の背景

近年、安全でクリーンなエネルギーが安定的に低コストで供給される社会の実現がますます求められている。そのため燃料電池の部材や水素貯蔵物質、ナトリウムイオン電池などの材料開発が果たす役割は大きい。

現在これらの新規材料が活発に開発され、結晶構造や気体の吸着量、電気化学特性といったマクロな量での物性評価が行われている。しかしながら、実際に材料の稼働する環境、すなわち、ガス組成、温度、圧力を模した条件下で反応サイトや吸着サイトを原子レベルで特定している研究はあまり行われていない。それは、多くの手法では気体との反応による結晶の不均一化により解析が困難になることが多いからである。また、対象分子が水素、リチウム、ナトリウムといった軽い元素で構成されている場合は、X線を用いる手法では観測が難しい。一方で固体 NMR 法はそれら軽元素の感度がよく、非晶質固体でも局所構造や分子の運動性を原子レベルで観測できる強力な手法である。固体 NMR が可能な装置は現在多くの大学、企業の研究室に設置され、実際に上記の電池材料や多孔質物質の研究に広く使われている。

固体高分解能 NMR 法には Magic Angle Spinning (MAS) 法と呼ばれる手法が不可欠である。MAS 法は、図 1 のように外部磁場から 54.7 度傾いた軸を中心に試料を高速回転させ、異方的な相互作用を平均化することにより、感度と分解能を向上させる技術である。試料は直径数 mm、長さ数 cm の試料管に封入され、MAS モジュール内で試料管に圧縮空気(試料管を浮かす軸受用ガスと、試料管を回転させる回転用ガス)を吹き付けることにより高速回転が実現されている。試料管が細いほど高速に回転させられ、回転速度が速いほど相互作用が強くても平均化できるため、より高分解能な測定が可能になる。

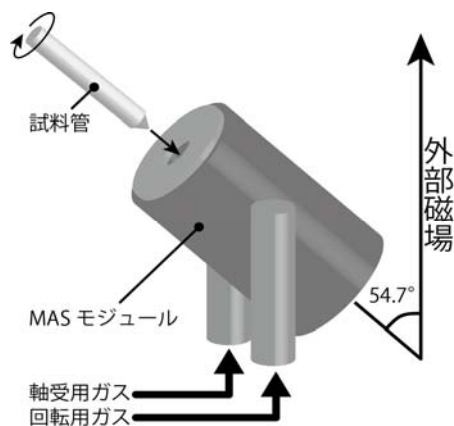


図 1. MAS 機構の模式図。

固体高分解能 NMR 法により、実際の条件を模した測定を行うには、気体雰囲気制御と MAS を両立させる必要がある。これまでに、

MAS を行いながら試料管内部に希望のガスを流し続ける方法が報告されているが、リチウム化合物といった大気中の酸素や水分と反応して変質してしまう試料の場合には、この方法は測定の準備過程で大気曝露してしまうため適用できない。

一方で試料管に O リングなどを用いた気密 MAS 試料管を使用する方法では、気体雰囲気制御できない。また、試料を希望の気体と共にガラス管に封入してから大きな MAS 試料管に挿入して測定する方法では、試料管が大きいため高速に回転させることができず、また気体の温度や圧力依存性を測定するためにはそれだけの数の封入試料が必要となり、既存の方法では望みの測定をすることが難しい。

2. 研究の目的

本研究では、試料作製から測定終了までの間、試料を大気曝露させない気密 MAS プローブを開発する。MAS 用ガスを調節することで気体雰囲気制御する。この方策により高速回転可能な細い試料管を使用でき、高分解能な測定が可能になる。

3. 研究の方法

(1) 気密 MAS プローブの開発

試料の大気曝露を防ぐため、試料はグローブボックス内で調整される。そのため、気密 MAS プローブには通常の MAS プローブの性能に加えて、グローブボックスから超伝導磁石まで試料を大気曝露させずに運搬できる機構と、MAS 用ガス配管の気密性が必要となる。通常、プローブは超伝導磁石の磁場中心に届くよう高さが 70 cm ほど必要であり、グローブボックスのパスボックスを通ることができない。そのため作製したプローブ(図 2a)は、MAS モジュールを備えたプローブヘッド部分(図 2b)がプローブ本体から脱着できる構造にした。また脱着部分の気密性を保つためのバルブとしてシルオフバルブ(図 2b)を選んだ。これにより、ヘッド部分がグローブボックスに出し入れできる大きさに設計でき、また超伝導磁石にプローブを挿入した状態でもオペレータ(図 2a)の操作によるバルブの開閉が可能となった。

グローブボックス内で通常の試料管をヘッド内部の MAS モジュールにセットし(図 2c)、パスボックスより外部へ持ち出して(図 2d)、プローブ本体と組み立て、真空引きを行ってから望みのガスで MAS をかけることにより試料を大気曝露させない測定が可能となる。以下では、より詳細にプローブヘッド部と本体部、電気回路を説明する。

(2) プローブの詳細

① プローブヘッド

図 3 にプローブ胴体から取り外したプローブヘッド部外観(左)と内部(右)の写真を示

す。プローブヘッドは MAS モジュール、MAS モジュール支柱、ヘッド蓋、ヘッド皿、フレキシブルチューブから構成されている。

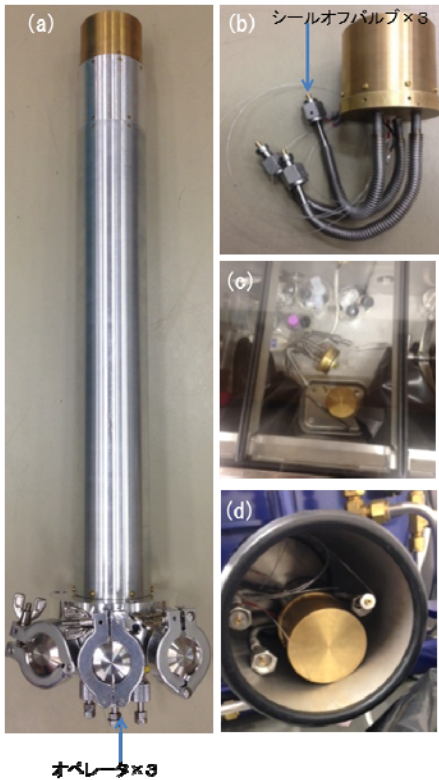


図 2. (a)プローブ全体図、(b)取り外したプローブヘッド部分、(c) 試料交換の様子、(d) グローブボックスのパスボックス。

MAS モジュールには現在のところ MAS モジュール単独で購入可能な中で最も試料回転速度の高い Agilent Technologies 社の 1.6 mm 試料管用のものを用了。

MAS モジュールの二本の支柱には MAS 用のガス穴を開けることにより、モジュールを支えると同時に MAS 用ガス（軸受用と回転用）を送り込むことができる。支柱の底には O リングを埋め込みガス漏れをなくした。また材質にダイフロンを用いることで、MAS モジュールとの接続部分におけるガス漏れを防ぎつつ MAS モジュールの支柱に対する角度を変えることができる。

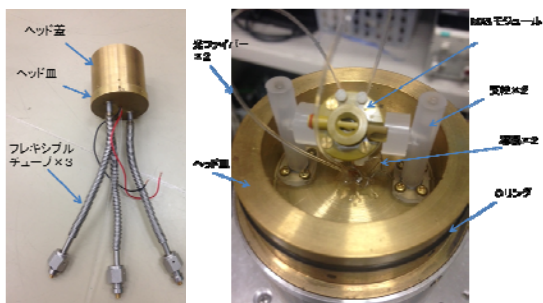


図 3. プローブヘッド部外観 (左) と内部 (右)。

ヘッド皿とヘッド蓋は真空引きや MAS によって生まれる圧力差に耐えるよう真鍮製にした。ヘッド蓋には O リング用の溝が設けられており、ヘッド蓋をネジ止めすることで密閉できる。ヘッド皿の 3 つの MAS 用ガス穴（軸受用、回転用、排出用）にはフレキシブルチューブが銀蝋付けされており、プローブ本体へと接続できる。フレキシブルチューブは柔軟であるため、組立による位置のばらつきを吸収することができ、試料交換時には適切に曲げることでヘッド部全体がパスボックスを通ることができる。またヘッド部には、MAS 用ガス穴に加えて中央に穴が開けてあり、モジュール中のコイルから伸びる導線と MAS 速度検出用光ファイバーを通し、気密が破られないようエポキシ接着材で固めた。

②プローブ本体

図 4 に外筒を外したプローブ本体の内部の写真を示す。

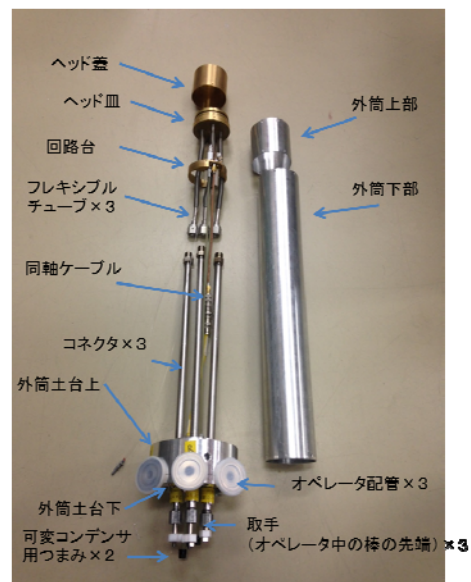


図 4. 外筒を外したプローブ本体。

シールオフバルブオペレータはジェック東理社の NW25 付オペレータ（型番 2510-0）を購入した。オペレータはシールオフバルブを操作するために雄ねじ加工が施された棒と、O リング付きの配管からなる。シールオフバルブとオペレータ中の棒はフレキシブルチューブやプローブ本体の大きさに合うように自作し、オペレータの配管部分についても自作した部品（コネクタ）を接続することでプローブの大きさに適合させた。ヘッド部に付随するフレキシブルチューブとコネクタは VCO® (O リング付きねじ継手) 接続によりワンタッチで接続できる。

プローブ本体は外骨格であり、ヘッド部と回路台を外筒上部が、回路台と外筒土台を外筒下部が固定している。オペレータを外筒土台上部、下部によって挟み込むことで MAS 用配

管をプローブに固定する。

③高周波回路

NMR 測定のため、プローブには目的の核のラーモア周波数で共振する電氣的にバランスのとれた LC 共振回路が必要となる。測定に用いる 14.1 T の静磁場に置かれた ^7Li のラーモア周波数 $\nu(^7\text{Li})$ は、 ^7Li の磁気回転比 $\gamma(^7\text{Li})$ が $\gamma(^7\text{Li}) = 10.3977013 \times 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ であることから、 $\nu(^7\text{Li}) = 233 \text{ MHz}$ と計算される。効率よくラジオ波パルスと信号を授受するためには電氣的にバランスの取れた、すなわち、交流電流の定在波の腹がコイルの中心に位置する LC 共振回路が必要である。採用した 1.6 mm MAS モジュールのコイルのインダクタンス L は $L = 200 \text{ nH}$ であるので、バランスコンデンサの容量 C_B は $C_B = 4.7 \text{ pF}$ と求まる。実際は、寄生容量や浮遊インダクタンスのため計算値から最適な C_B は変わり、 $C_B = 1.2 \text{ pF}$ とした。このようにして気密 MAS プローブで ^7Li を 14.1 T の超伝導磁石で測定できるよう 233.233 MHz 付近に共振がとれる回路を設計し、プローブヘッドとの接続部直下にある回路台に搭載した。回路台は真鍮でできているため、回路台全体がグラウンドとなっている。2 つの非磁性高耐圧可変コンデンサはプローブ下部より出ているつまみを回して静電容量を変えることができ、チューニングとマッチングを行える。なお、プローブヘッド脱着時にはバランスコンデンサとマッチングコンデンサにコイルから伸びる導線をそれぞれハンダにより脱着した。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

①気密試験

プローブの気密性を確認するため、吹き付け式のヘリウムリークテストを行った。プローブの全てのシール部分 (O リング箇所、金属銀蝟付箇所) にヘリウムガスを吹き付けて検出器で漏れを観測した。金属銀蝟付部分への吹き付け時のときだけヘリウム検出量が急上昇したため、漏れがあると判断した。漏れを防ぐため、該当箇所にエポキシ接着材を塗布したところ、ヘリウム吹き付けによるリーク値の変化はなくなった。以上の結果から、プローブの気密性は十分であると判断した。

②試料管回転試験

作製したプローブで希望の回転速度の MAS が実際に行えるか、また物理的に振動しやすい構造の配管が気体を流すことにより振動してプローブの共鳴周波数を変化させてしまわないか確認する試験を行った。

プローブをネットワークアナライザーに接続した状態で圧縮空気を流してみたところ、スピニングモジュールのスペック通りに 40 kHz までの MAS がかけられることを確認した

(図 5)。また、MAS 速度を上昇させる過程で共鳴周波数にわずかなずれが確認された。これは試料管回転による温度上昇に伴いコイルのインダクタンスが変化したためと考えられる。しかし、同じ速度で回転させている間は共鳴周波数に変化はなく、測定に問題はないと判断した。

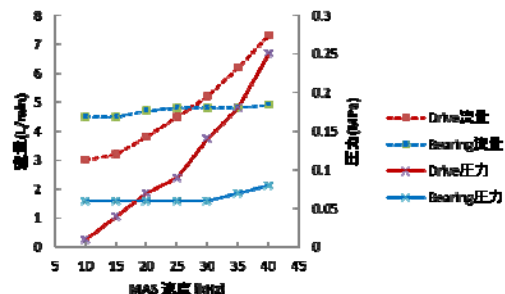


図 5. MAS 速度と流量、圧力の関係

③NMR 測定

作製したプローブで実際に NMR 測定ができるか、またプローブの気密性を確かめるための MAS NMR 測定を行った。ボールミリングにより微粉化することで潮解性を非常に高めたヨウ化リチウム粉末の ^7Li NMR を観測し水合物のピークが成長するかどうかを測定した。標準試料には 1.0 M LiCl 水溶液を使用した。LiCl 水溶液は緩和が遅いため、ニューテーションには常磁性である硫酸銅水溶液を少し混ぜた 0.1 M LiCl 水溶液を使用した。

窒素ガスで MAS を行う場合は、図 6 のような配管を組み立て、弁の開閉による真空引き、窒素ガス充填、窒素ガス MAS が行えるようにした。軸受用配管、回転用配管には、それぞれデジタル圧力計と流量調節のためのバルブを設置し、MAS 速度を調節した。排出配管の終点には逆止弁を設けて大気が配管に混入しないようにした。

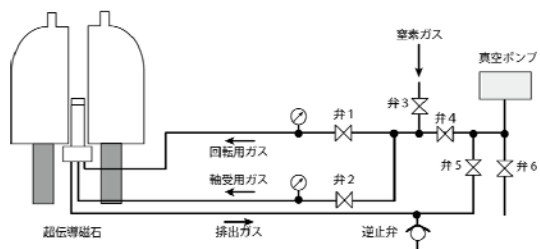


図 6. MAS 用配管模式図

実験手順を以下に記す。試料は、Ar 雰囲気下でボールミリングにより微粉化した LiI を用いた。グローブボックス中で保管された LiI 粉末を、真空引きを行いながら 100°C に設定した電気炉で 48 時間熱して乾燥させたものを使用した。大気曝露を防ぐため、グローブボックスの中でパッキングツールを使用し 1.6 mm 試料管に LiI 粉末を詰めた。その後、

試料管に蓋をせずに MAS モジュールにセットした。その際、静電気除去用道具（マスコット除電器と静電防止用指サック）を使用し静電除去を行った。前節の実験同様にプローブの気密機構を使用して窒素ガスで MAS NMR 測定を行った。その後窒素ガスを止め、弁 6 (図 6) を 1 分間解放して試料を大気曝露させた。続いて真空引きを行い、同様に窒素ガスによる MAS NMR 測定を行った。その後、プローブのヘッド蓋を開け、同様に窒素ガスによる MAS NMR 測定を行った。試料管の蓋がないため、MAS 速度の光検出は行えないが、MAS 用窒素ガスの圧力を同程度にして MAS 速度はある程度一致させた (約 20 kHz)。

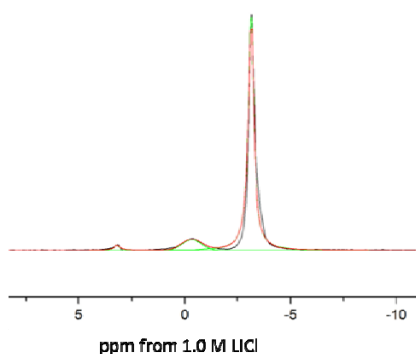


図 7. LiI の ^7Li スペクトル (赤線がフィッティング、緑線が実験値)。

図 7 は窒素ガスを用いて MAS を行って取得した LiI の ^7Li MAS NMR スペクトルである。-3 ppm 付近のピークが LiI 中の ^7Li 、-0.5 ppm 付近のピークが水和物中の ^7Li の NMR 信号である。この水和物の信号強度の占める割合の変化を時間に対してプロットしたものが図 8 である。プローブの気密性が保たれている間 (青いデータ) の面積比と大気曝露後 (黄色いデータ) の面積比を比べると、やや後者の方が大きい。ここから、1 分間という時間スケールでもスペクトルから読み取れるほどの水和が起こっていることが分かる。また大気曝露前後にかかわらず、プローブの蓋を閉じている測定中は時間経過による面積比の大きな変化はないが、プローブのヘッド蓋を開けてからは時間経過と共に大きく上昇している。これは試料管による気密性がない場合でもプローブが気密性を保っていること、また、窒素ガスで MAS を行うだけでは試料の水和が防げないことを示している。また、測定開始時の試料は大気曝露していないはずであるが、ある程度の水和物ピークが存在していた (図 8、青いデータの一点目)。これは試料中に元々水和物が存在していた、もしくはグローブボックス内で水和した可能性と、グローブボックスでの試料管セットから測定までの間に大気曝露して水和した可能性があるが、試料管が気密な場合での測定でも最初から水和物が存在していたことや、プローブヘッドの気密性が十分であることから前者に起因すると思われる。

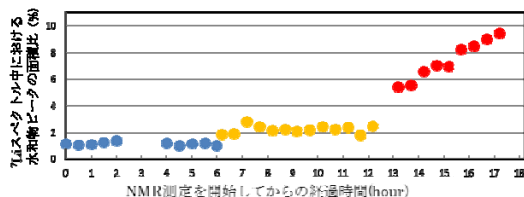


図 8. プローブの気密性による水和物ピークの時間経過による面積比の違い青：大気曝露前、黄：大気曝露後、赤：ヘッド蓋解放後。

以上の結果から、作製したプローブを用いれば試料を大気曝露させずに測定できることを実証した。また、試料管の蓋を閉めることだけでも気密性を保てる可能性があるが、その場合、MAS 用ガスとの反応を観察することはできない。この点において気密 MAS プローブの有効性があると言える。

(2) 得られた成果の位置づけとインパクト
本研究では、試料調製から測定まで大気に暴露することなく気体と相互作用している状態のサンプルの固体高分解能 NMR を可能とするプローブを開発した。このようなプローブは著者らの知る限りこれまで国内はもとより国外にも存在していない。大気に暴露できない機能性材料はイオン電池材料を始めたくさん存在し、さらに気体貯留材料などが気体と相互作用している状態で固体高分解能 NMR を測定可能とした意義は大きい。

(3) 今後の展望
今後は開発したプローブを用いて実際のイオン電池材料や気体貯留材料を測定していく。すでにリチウムイオン電池材料やヒドリドイオン伝導体、二酸化炭素貯留材料等の共同研究が既に始まっている。実際に測定をしていると使用上の点で改良すべき点が見つかっており、プローブの改良も同時に進めていく。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 7 件)

(1) 野田泰斗, 『無機材料の固体 NMR —電池材料を中心に—』, 大型設備基盤センター先端分析設備活用講演会, 2017 年 3 月 7 日, 名古屋工業大学 (愛知県名古屋市) .

(2) 野田泰斗, 内林溪, 宮崎怜雄奈, 栗原大, 日原岳彦, 竹腰清乃理, 『 LiBH_4 複合化 NaI の Li イオン伝導機構の固体高分解能 NMR』, 第 10 回 物性科学領域横断研究会 (領域合同研究会), 2016 年 12 月 9 日, 神戸大学 (兵庫県神戸市) .

(3) 野田泰斗, 内林溪, 宫崎怜雄奈, 栗原大, 日原岳彦, 竹腰清乃理, 『固体 NMR による NaI-LiBH₄ 固溶体における Li イオン伝導機構の解析』, 第 42 回固体イオニクス討論会, 2016 年 12 月 7 日, 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市) .

(4) 野田泰斗, 内林溪, 宫崎怜雄奈, 栗原大, 日原岳彦, 竹腰清乃理, 『固体 NMR による NaI-LiBH₄ 固溶体の Li イオン伝導機構の解明』, 第 55 回 NMR 討論会, 2016 年 11 月 18 日, 広島国際会議場 (広島県広島市) .

(5) 内林溪, 野田泰斗, 竹腰清乃理, 『大気非暴露型 MAS プローブの開発』, 第 55 回 NMR 討論会, 2016 年 11 月 18 日, 広島国際会議場 (広島県広島市) .

(6) Yasuto Noda, Kei Uchibayashi, Reona Miyazaki, Dai Kurihara, Takehiko Hihara, and Kiyonori Takegoshi, “Solid-State NMR reveals Li-ion transport mechanism in 15NAI · LiBH₄”, EUROMAR2016, 3-7 July 2016, Aarhus, Denmark.

(7) K. Takegoshi, “A Few Gadgets for MAS Experiment”, ZING Conference, 14-17 May 2016, International Hotel Casino & Tower Suites, Golden Sands Resort, Varna, Bulgaria.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者
竹腰 清乃理 (TAKEGOSHI KIYONORI)
京都大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号 : 10206964

(2) 研究分担者
野田泰斗 (NODA YASUTO)
京都大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号 : 00631384

(3) 連携研究者
()

研究者番号 :

(4) 研究協力者
()