

### 3.5 強磁場固体 NMR の開発とナノ物質・材料研究への応用

強磁場 NMR グループ 清水 禎

#### 1. 研究背景

ガラス、アモルファス材料、ゴム、ポリマー、触媒など実用上重要な非晶質材料は非常に多い。これらの物質は従来の NMR では分析対象になってこなかった。その理由は、従来の NMR では磁場が 10 テスラ (500 Mz) だったために、感度と分解能の点で特別に有利な水素核と炭素核だけに分析対象が限定されていたからである。しかし、磁場が 20 テスラ (900 MHz) を超えると水素核や炭素核以外の元素でも NMR が可能になるので、NMR によってしか得ることができない貴重な情報が強磁場を利用した固体 NMR に期待されている。

これらの材料において性能を従来よりも向上させるためには、原子レベルでの構造解析が必須である。例えば石油やガスの精製などの目的で使われているゼオライトという触媒は、シリコン・アルミ連結数などの局所構造と触媒機能との相関が 20~30 年前に NMR によって初めて原子レベルで解明された結果、性能が飛躍的に向上した実績がある。当時よりも磁場強度が強い今日では、もっと複雑な材料でも分析が可能となってきている。

構造解析といえば従来は、X線、電子顕微鏡等が多くの貢献をしてきた。しかしこれらの計測技術はいずれも基本原理として周期性 (原子や分子が一定の順序で整列していること) を利用しているため、結晶性物質には効果的だが非晶質物質には必ずしも万能とは言えない部分がある。すなわち、非晶質物質の中に含まれている周期的な部分には敏感だが、非周期的な部分には鈍感なので、非周期的な構造であることが機能の発現にとって本質的となっている場合等に、核心に迫る情報が得られないことが危惧される。NMR の原理は周期性を利用していないので、非晶質物質の場合であっても、周期的部分とほぼ同程度の情報量を非周期的部分からも得ることができる。

#### 2. 研究目的

本研究の目的は、NIMS が独自開発した世界屈指の NMR 磁石群 (920/930 MHz 磁石、40 T ハイブリッド磁石等) と NIMS が開発基盤を持つ NMR 計測技術を結合させて、世界最高性能の NMR システムを開発し、その装置と技術をナノ物質・材料研究に応用し、当該材料分野における重要課題の克服に貢献することである。特に、従来の NMR 技術では測定困難だった四極子核の高分解能測定を実現させ、水素核と炭素核に限定されていた従来の NMR の適用範囲を多くの元素に対して拡大させ、X線など他の計測技術と相補的な構造解析を確立させる。NIMS 内外の材料開発グループと連携した共同研究を実施し、材料分析における NMR の有効性・独自性を実証すると同時に、ユーザー分野の拡大と技術普及を図りながら人材育成にも務める。

本来 NMR は周期律表の約 90 % の元素に対して分析可能であるにもかかわらず、従来は磁場が低くても分析可能な水素や炭素など主要 3 元素しか対象にできなかった。そのため NMR の有効性は有機物など一部の物質だけに限定的であった。特に全核種のうち約 60 % を占める四極子核 (酸素、塩素、イオウ、アルミ、ホウ素、カルシウム等々) には、応用上重要な元素が多く含まれているが、これらの元素に対して従来は NMR を利用できなかったために、試行錯誤的な材料開発に頼っていた。

#### 3. 研究の計画

この課題を克服するために本研究では、NMR の強磁場化 (四極子核の分解能を改善する原理的にも唯一の方法)、核スピン超偏極技術の高度化 (NMR 感度を 3~5 桁向上させる)、NMR プローブを含む分光計技術の高度化 (高耐圧・高速回転・高周波対応・超小型化・超低雑音化) 等の開発を行う。開発した技術を上記の材料の分析に応用し、機能向上を目指した新規材料の効率的設計に資する。開発した装置は主に NIMS の内部研究用に用いるが他にも国内ユーザーの利用として提供する。

具体的な研究計画は以下である。

- (1) ハイブリッド磁石は、アルミ、ホウ素、臭素等のいずれかの四極子核における高分解能単核 20 kHz

級MASスペクトル測定を19年度までに実現させる。

- (2) 930 MHz磁石は、21年度までに30 kHz級MAS測定を実現させ、また、観測可能核種の倍増を目指す。
- (3) 核スピン超偏極技術は、表面の吸着物質へ超偏極を転写するための技術を開発する。
- (4) 22年度までに強磁場NMRを実用材料の分析に応用し有効性を実証する。

#### 4. 平成19年度の成果

##### (1) 材料研究への応用[1]

多孔質BCNは「分子ふるい」等への応用が期待されている新規の触媒候補物質である。B(ホウ素)とC(炭素)とN(窒素)は周期表の上で互いに隣接する元素なので、X線や電子顕微鏡には不都合な物質である。例えばX線の場合には散乱強度を判断基準として元素を識別しているが、X線の散乱強度は原子番号に比例するので、隣接する原子番号同士を区別するのが苦手である。さらにこの物質のように非晶質構造になると元素を特定した上で構造解析することは不可能に近い。

我々は、930MHz-NMR装置を使って多孔質BCNにおいて<sup>11</sup>B(ホウ素)核のNMR測定<sup>3)</sup>を行ってきた。<sup>11</sup>Bは四極子核の一種なので、普及型である500MHz-NMR(磁場強度11テスラ)では構造を解明することは非常に困難である。930MHz-NMR(磁場強度21テスラ)によって初めて<sup>11</sup>Bの詳しい構造解析(図1)が可能になった。解析の結果、新しいB-C-N3元化合物構造が1~2種類含まれていそうだとということが分かりつつある。

以上の測定結果から、メソポーラスBCNは4配位ホウ素と含炭素BNからなるドメイン(ドメイン1とする)と3配位BNによるドメイン(ドメイン2とする)の2つで構成された上で2つのドメイン同士が分子レベルでお互いに混ざり合っている構造であると推測される。

ここで、ドメイン2はhBN同様の3配位BNに対応することから、平面的な構造であると考えられる。他方、4配位ホウ素と含炭素BNからなるドメイン1については、4配位ホウ素の三次元的な構造を考えると、ドメイン1は立体的な構造であると考えられる。2つのドメインは完全には分離されておらず、分子レベルで混ざり合っていると考えられることから、我々はこの構造を“pillar and wall”構造と名づけ、メソポーラシティとの関係を検討した。より高温で合成されたMBNでは“pillar”に対応するピークが小さく、その構造は、ほぼ“wall”だけの構造と考えられる。

##### (2) 新規技術開発[2]

本研究では、ハイブリッド磁石を用いて高分解能NMRを測定する方法として、(i)磁場揺動信号を用いる補正方法と(ii)参照NMR信号を用いる補正方法異なった方法を提案し、実証実験を行った。ハイブリッド磁石とこれらの方法を用いることにより、感度・分解能の点で超電導磁石を用いる高分解能NMRを凌駕する結果を得ることが可能となる。これらの方法は相補的であり、2つの方法を用いることにより、溶液から固体まで様々な試料に対し30 T超の磁場での高分解能NMRが可能となる。両者の使い分けについては、線幅がある程度ある固体のスペクトルには(i)の方法で十分であり、一方、線幅が極めて小さい溶液NMRには(ii)の方法が必要になってくると思われる。また(i)の方法については、既に実用の域に達しており、今後の応用研究が期待される。

図3に実証実験として14.1 Tの静磁場の下で測定

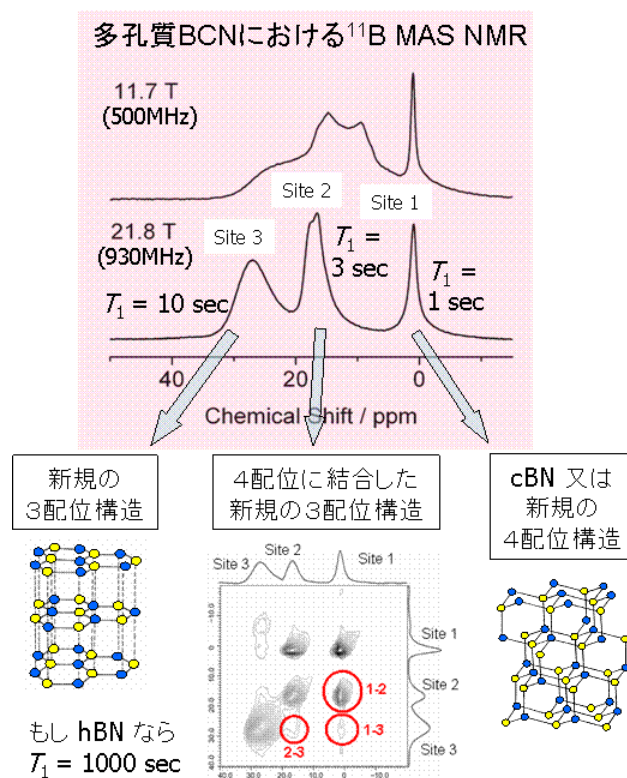
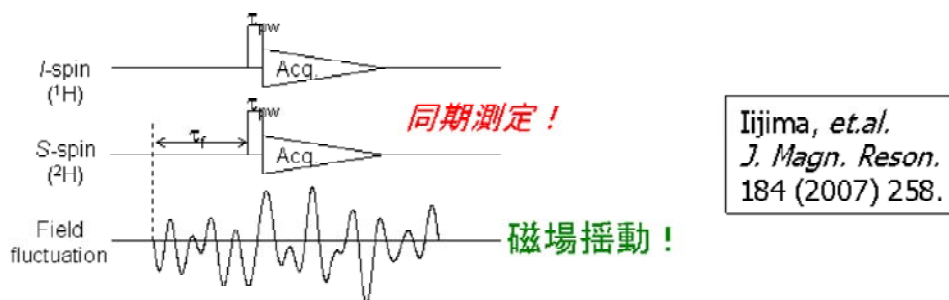


図1. 触媒候補物質である多孔質BCNにおける<sup>11</sup>B(ホウ素核)NMRスペクトル。<sup>11</sup>Bは四極子核なので、500MHz-NMR装置(11テスラ)よりも930MHz-NMR装置(21テスラ)の方が、分解能が向上している様子が分かる。



Iijima, et.al.  
J. Magn. Reson.  
184 (2007) 258.

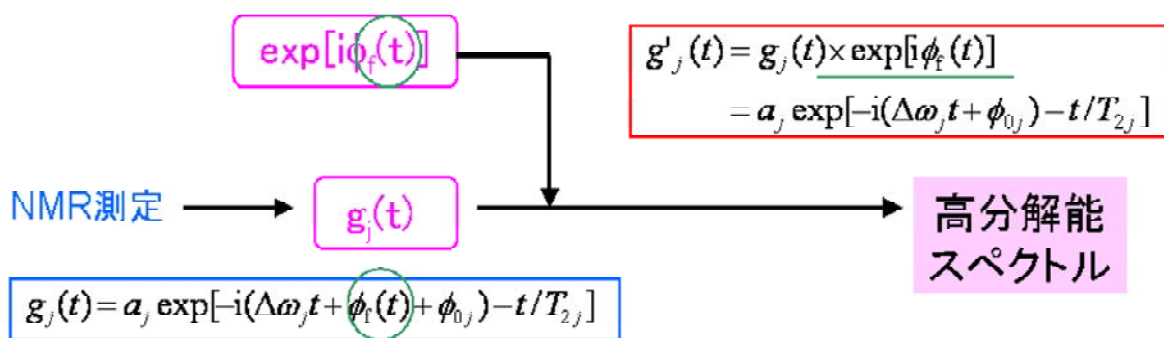


図2. 揺動磁場の補正方法を示す原理図

したエチルベンゼンの<sup>1</sup>H NMR及びベンゼン<sub>d</sub><sub>6</sub>の<sup>2</sup>H NMRのFID信号(それぞれ(i-a), (ii-a))とそのFTスペクトル(それぞれ(i-b), (ii-b))を示す。ベンゼン<sub>d</sub><sub>6</sub>の<sup>2</sup>H NMRは-0.7 ppmに生じる一本のピークから成るスペクトルであった。一方、エチルベンゼンの<sup>1</sup>H NMRスペクトルは4本のピークから成り、それらはメチル基(-6.9 ppm)、メチン基(-5.5 ppm)、及びフェニル基(-0.88, -0.76 ppm)の<sup>1</sup>H信号である。尚、化学シフトの基準は照射周波数を0 ppmとしている。

図3(c), (d)は、プローブ外側に巻きつけたコイルに電流を流し、揺動磁場を発生させてNMR測定した時のFID信号とそのスペクトルである。図3(d-ii)の<sup>2</sup>H NMRスペクトルは-0.7 ppmの大きなピークとその周りにある異なる強度と位相を持ったスパイク・ピークから成っている。スパイク・ピークは試料に照射した揺動磁場の周波数成分である。一方、磁場揺動の<sup>1</sup>H NMRへの影響は図3(d-i)に示す通り大きく、このスペクトルから元のスペクトルを推測することは不可能に近い。

図3(c-iii)は、本法により、ベンゼン<sub>d</sub><sub>6</sub>の<sup>2</sup>H NMRのFID信号(図3(c-ii))から磁場揺動に伴う位相情報を抽出し、位相再構成を行った後にエチルベンゼンの<sup>1</sup>H FID信号(図3(c-i))をdeconvolutionした結果である。図3(d-iii)はそのFTスペクトルである。本補正により静磁場下のスペクトル(図3(b-i))をほぼ再現できていることが分かる。図3(d-iii)のスペクトルはS/N比が僅かに悪くなっているが、これは揺動磁場を人為的に発生させた時に生じたノイズがNMR信号に侵入したことによると考えられる。このノイズは信号の積算により容易に除去できる。

## 5. 今後の方針

非晶質の実用材料と言っても非常に幅広いので、今後は分析対象をある程度絞り込み、選択と集中を測っていきたい。そのことは、技術開発する上でも重要で、目標が次第に高度になってくると、汎用の仕様で作った装置や技術では使い勝手や性能面で必ずしも適切なものとはならない。目標をある程度特化させることによって、技術開発の仕様も詳細に詰めることが出来る。

例えば、特定の触媒やガラスなどを研究できる体制と技術を検討する。

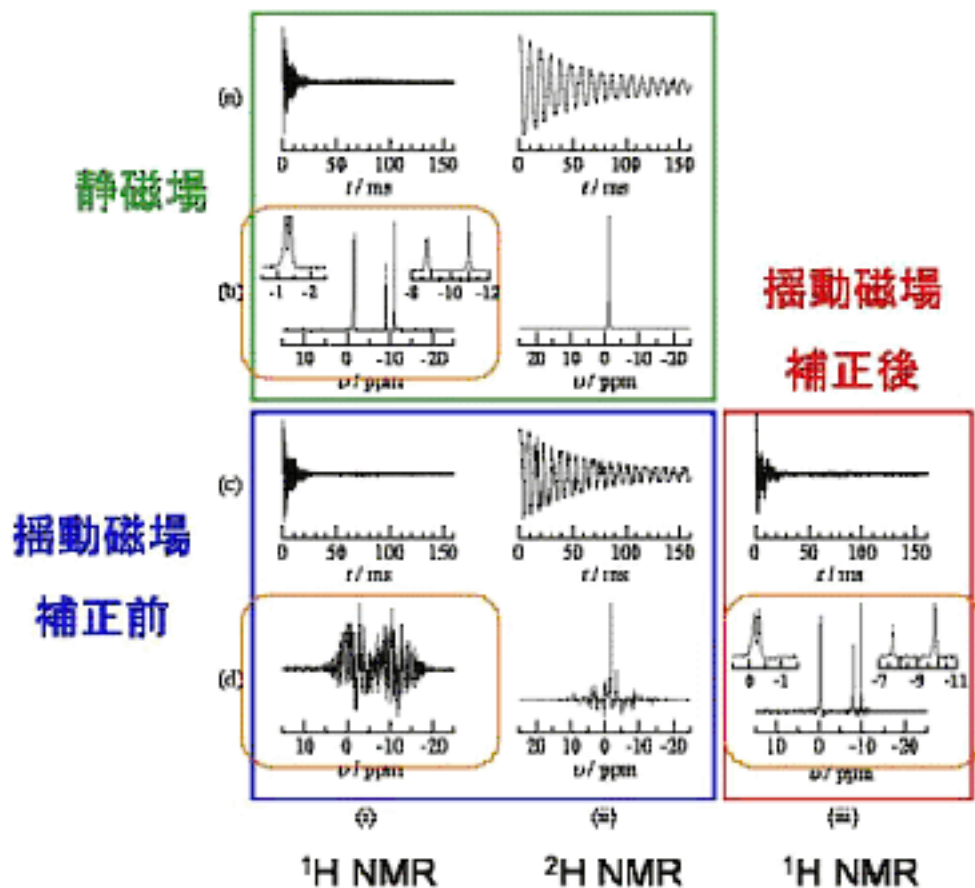


図3. NMR信号を用いた磁場揺動補正の実証実験。補正前は広がっていたスペクトルが、補正後は本来のシャープなスペクトルが得られている様子が分かる。

### 参考文献

- [1]M. Murakami, T. Shimizu, M. Tansho, A. Vinu, K. Ariga, T. Mori, K. Takegoshi, "Two-dimensional 11B-11B Exchange NMR Study in Mesoporous Boron Carbon Nitride at 21.8 T", *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 31, 193-196, 2007
- [2]T. Iijima, K. Takegoshi, K. Hashi, T. Fujito, and T. Shimizu: 「High-resolution NMR with resistive and hybrid magnets: deconvolution using a field-fluctuation signal」, *JOURNAL OF MAGNETIC RESONANCE*, 184(2), 258-262, (2007).