



文部科学省 マテリアル先端リサーチインフラ 令和6年度技術スタッフ表彰 優秀技術賞 強磁場固体 NMR の技術開発と材料分析への貢献

受賞者 NIMS 材料創製・評価プラットフォーム 強磁場計測ユニット 大木 忍氏に聞く

文部科学省と経済産業省が2020年6月に公表した「マテリアル革新力強化のための政府戦略に向けて（戦略準備会合同りまとめ）」では、欧米中がマテリアルの研究開発を加速するためにデータ駆動型研究への積極的投資を進めていることや、ナノテクノロジープラットフォーム事業の優良な基盤を活用・高度化し、共用基盤を我が国全体として整備・充実していくことの必要性を指摘している [1]。

こうした中、2021年度からスタートした文部科学省のマテリアル先端リサーチインフラ（ARIM Japan）は2012年度から10年にわたり実施してきたナノテクノロジープラットフォーム事業での「最先端装置の共用」、「高度専門技術者による技術支援」に加え、研究力強化を狙う7つの重要技術領域を設定した [2]。ハブ&スポーク体制による一体運営で、新たな挑戦として、リモート・自動化・ハイスループット対応型の先端設備を導入し、設備利用者が創出する膨大なデータを構造化・蓄積し、データ共用サービスを準備している [3]。

最先端共用設備の有効活用には、高度な専門技術を有する技術スタッフの支援が不可欠である。ナノテクノロジープラットフォーム事業は2014年度より技術スタッフの貢献に報い、その育成を図ろうと技術スタッフ表彰を始めた。この表彰はARIM Japanにも引き継がれ、2025年1月29日東京ビッグサイトで開催された第24回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議（nano tech 2025）において、令和6年度「技術スタッフ表彰」5件の発表と表彰が行われ、『強磁場固体 NMR の技術開発と材料分析への貢献』に対して、物質・材料研究機構（NIMS）材料創製・評価プラットフォーム 強磁場計測ユニットの大木 忍氏に優秀技術賞が贈られた [4]。今回 Web 取材により、どのような支援を実施されたのか、またそのご苦労、成果について大木氏に伺った。



技術スタッフ表彰式で表彰状を手にした大木 忍氏

.....

1. 物質・材料研究機構（NIMS）における ARIM 事業の概要とその活用状況

1.1 NIMS における ARIM 事業

NIMS では、2021年度から ARIM 事業のセンターハブとして、および、7つの重要事業領域における、①量子・電子制御により革新的な機能を発現するマテリアル、②マテリアルの高度循環のための技術の事業領域のハブとして、図1に示すスポーク機関と連携し、NIMS 独自の特

長を活かした最先端設備共用・技術支援で日本の「研究・開発」と「ものづくり」を支援している [5]。

前者では、ハブ・スポーク機関が有する特徴的な解析装置と高度な微細加工技術の共用および、マテリアルデータの収集・構造化・蓄積を強力に推進し、量子センサ、フォトニックデバイス、単電子デバイスなど革新的機能を発現する量子・電子材料のデータ駆動型研究に貢献する。後者ではハブ・スポーク機関が有する種々の先端機器の共用を通じて、代替材料や再生材料由来の物質合成、材料削減に資する触媒反応の可視化などマテリアル循環に関わる支援を行う。また、創出されたデータを効率よく



図1 NIMSをHUBとする重要事業領域を構成するスポーク機関 [5]

収集・構造化・蓄積し、その利活用を図ることで、サステイナブルなマテリアルのデータ駆動型研究開発に貢献する。

横断技術分野としては、①加工・デバイスプロセス分野、②物質・材料合成プロセス分野、③計測・分析分野の3領域をカバーしている [6]。

1.2 データ中核拠点としてのNIMS

文部科学省「マテリアルDXプラットフォーム構想」の全体イメージを図2に示した [3]。ARIM事業はデータの

創出及び共有の役割を担っており、そのデータ活用に関して、NIMSが構築する「データ中核拠点 (MDPF)」,「データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト (DxMT)」とも連携を図り、マテリアル革新力の強化に貢献し、「マテリアルDXプラットフォーム」構築を実現する。ARIM事業のデータ活用に関して、NIMSはデータ中核拠点として、全国26の大学・研究機関の共用により得られる高品質なデータを、利用者の許可を得たうえで、収集・蓄積する役割も有している。NIMSが開発したRDEシステム(図3)は、物質・材料についての研究データをオンラインで迅速に登録し、その生のマテリアルデータを材料研究

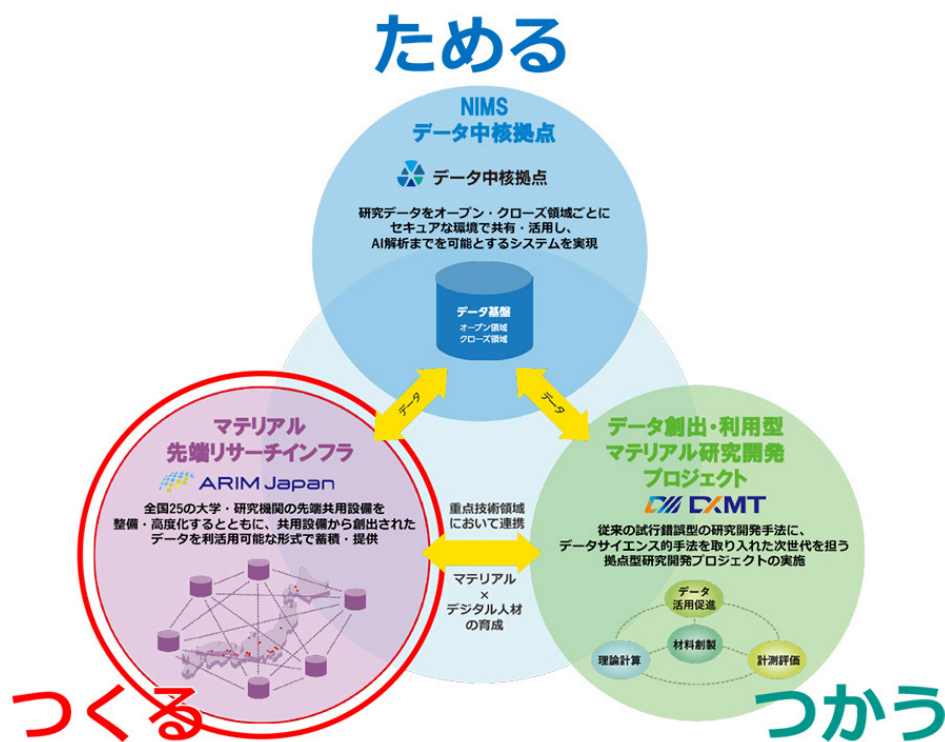


図2 マテリアルDXプラットフォームの全体イメージ [3]

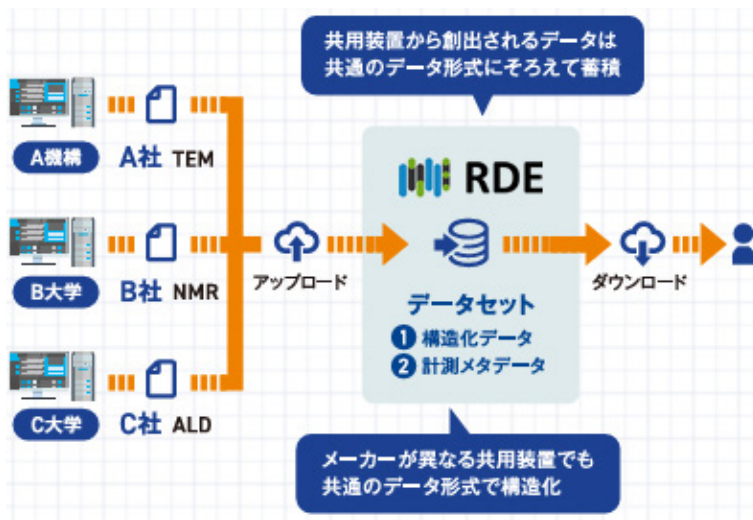


図3 マテリアルデータの蓄積システム [7]

全体のフローを解析しながらデジタル化し、自動的にデータ駆動型のマテリアル研究に適した形に構造化してクラウドに蓄積する [7].

蓄積されたデータは、設備利用者自身のデータ整理、解析に利用するとともに、グループ間での共有、あるいは広く公開・共有することで、マテリアル研究開発のDX化を支援している。

データ利用者はデータポータルサイトへログインしたのち、利用したいデータセットを検索、ダウンロードを申し込むことで、データを取得出来る。



2. 大木氏の NIMS ARIM における担当業務

2.1 担当装置

大木氏は、NIMS 材料創製・評価プラットフォーム 強磁場計測ユニットに所属し、図4に示す4台の強磁場固体NMR装置における、技術開発と材料分析、及び、その支援業務を担当している。

担当装置はいずれも日本電子 (JEOL) 製で、世界最高

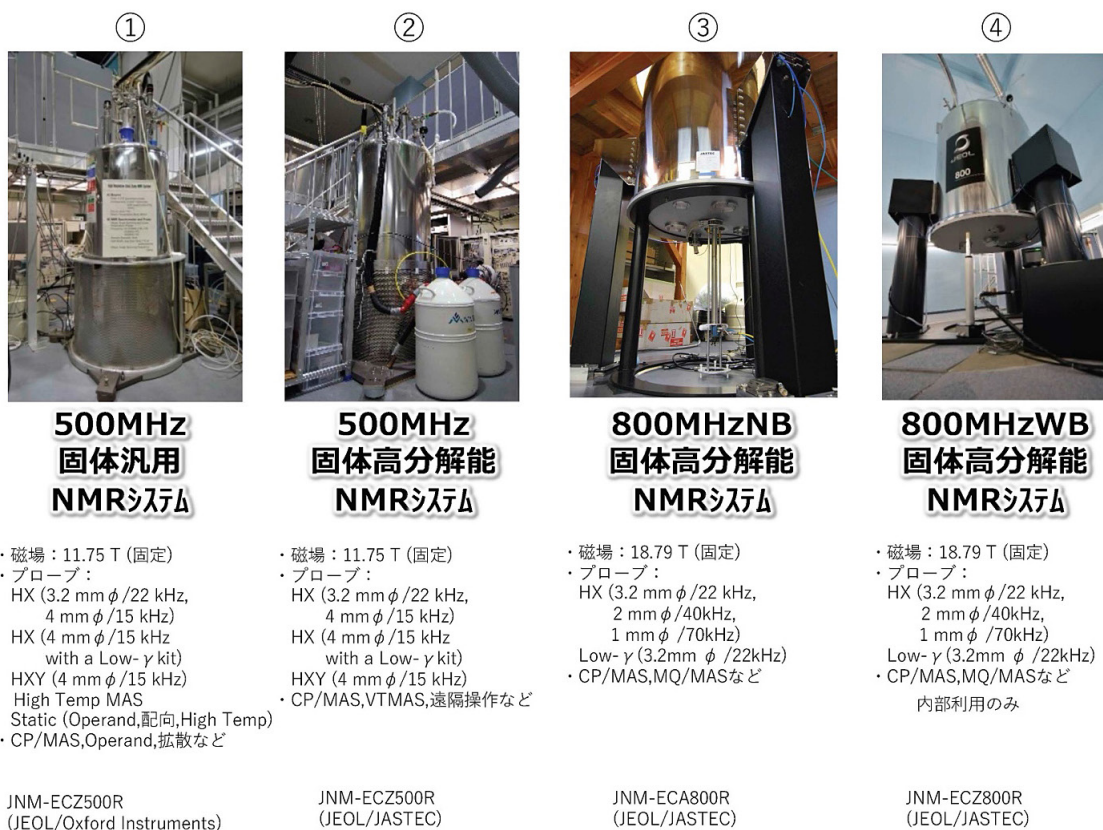


図4 固体NMR共用装置

レベルの強磁場環境を実現する NIMS 桜地区に設置されており、それぞれの特徴を活かしながら利用している。

①の 500MHz 固体汎用 NMR システムは 11.75T の磁場強度を有し、プローブのサンプル管径は 3.2mm と 4mm のものを使用している。この装置では、主に、オペランド (時間変化に着目した動的現象の機能解明を目的とした) 計測、磁場に対して回転させる (配向) 測定、あるいは高温測定等に利用している。②の 500MHz 固体高分解能 NMR システムは、CPMAS (3.3.4 測定手法の選択を参照)、低温測定 (サンプル温度: -100°C から -200°C)、あるいは遠隔操作 (NIMS 外から Network 接続で操作可能) 等に利用している。③、④はいずれも 800MHz 固体高分解能 NMR システムで、18.79T の高磁場を有し、共鳴周波数が小さく、感度の低い核種の測定に用いている。またサンプル管径も 3.2mm, 2mm, 1mm と小さく高速回転に対応できるようになっている。③の JNM-ECA800R はナローボア対応で、磁石の内径が狭く、小さなサンプルや標準的なプローブを使用する際に利用している。④の JNM-ECZ800R はワイドボア対応で磁石の内径が広く、大きなサンプルや特殊なプローブを使用するのに適しているが、現時点では、内部 (NIMS) 利用のみに限られている。

2.2 支援内容と支援実績

NIMS の機器利用形態には機器利用、技術補助、技術代行があるが、固体 NMR の場合は利用者の依頼に基づき、技術スタッフが実験・測定・評価・解析を実施する技術代行で対応している。これは固体 NMR の測定が難しいためである。また利用者が、固体 NMR 観測に精通している場合には、遠隔操作を行う場合もある。

固体 NMR 装置の 2023 年度、2024 年度における内外の利用者の比率、並びに全装置稼働率を図 5 に示す。利用支援実績としては、年間 100 件を超える支援を行っている。高磁場を有する共用装置が非常に少ないためか、全装置の稼働率はほぼ 100% である。

内部と外部の利用率は年度によって異なるが、平均す

ると、同程度である。内部利用実績としては、環境・エネルギー研究センター、電子・光機能材料研究センター等がある。外部利用実績としては、総合化学、総合電機、輸送機器、ガラス・セラミクス等のメーカ、及び、20 機関を超える大学・国研が挙げられる。

利用者のデータ提供割合は 100% であり、NMR グループは DX プラットホームに創設時から関り、マテリアル革新力の強化に貢献している。



3. 固体 NMR (Solid State NMR) の原理と測定技術

3.1 NMR とは

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance : NMR) 分析は、分子構造や様々な分子間相互作用、分子の運動状態を調べる方法で、特に、高分子材料などの有機化合物の分析に威力を発揮し、製薬・バイオ・食品・化学といった分野で広く使われている。また医療分野で、良く利用されている MRI (Magnetic Resonance Imaging : 核磁気共鳴画像法) もその一例である。

核スピン量子数 I が 0 でない原子核は磁気双極子モーメントを持ち、これを磁場中に入れると原子核はゼーマン分裂によって $2I+1$ 個のエネルギー状態を取り、このエネルギー差に相当する電磁波 (ラジオ波領域に相当) を共鳴吸収するようになる。この核スピンの共鳴現象を観測することで、物質の分子構造を原子レベルで解析することができる。共鳴周波数は核種によって異なり、重い核ほど低く、磁場の強さに比例する。また、共鳴周波数が高いほど感度や分解能は上がる。NMR 測定対象の核種には ^1H が最も多く用いられ、 ^9F 、 ^{13}C などがこれに次ぐ。また、同一核種においてもそれぞれの原子核の置かれた化学的または磁気的環境に応じて差が生じる。これは化学シフトと呼ばれ、この化学シフトから化合物に含まれる官能基の種類や位置を推定することができる。

また NMR の特徴としては、他の分析装置と相補的関

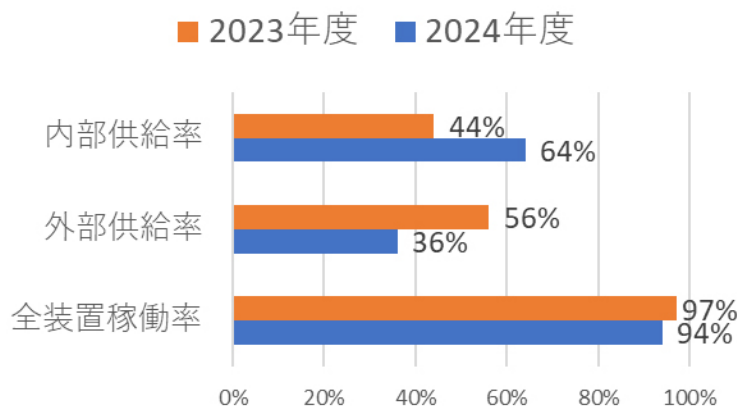


図 5 固体 NMR 装置利用実績

係にある点が挙げられる。X線回折や電子顕微鏡等は結晶の解析には強いが、隣接する原子番号の区別が難しく、軽元素が不利といった短所を有している。これに対してNMRは非晶質、不均一試料も守備範囲とし、元素の共鳴周波数が決まっているため、隣接元素の識別能も高く、軽元素にも対応可能といった特徴を有している。

3.2 溶液NMRと固体NMR

NMRは測定対象の試料の状態により溶液NMRと固体NMRに大別される。溶液NMRは試料が液体、あるいは溶媒に溶かしたものであり、固体NMRの測定試料は粉末、溶媒に溶けないもの等の固体である。

溶液NMRと固体NMRの相異を図6に示す。

溶液NMRは主に ^1H と ^{13}C を測定対象にし、薬品分野を始め、多くの研究分野でよく利用され、広く普及している。一方で、固体NMRは溶液に比べて測定法が難しく、普及率は低い。その理由として、試料管を高速で回転させるため、固体NMR専用のプローブ・試料管が必要であること、試料が固体のため、各種の物理的な相互作用により信号が観測し難くなることが挙げられる。これは溶液試料に比べて、固体試料の分子運動性が低いため、溶液中では平均化されていた様々な異方性相互作用により、スペクトルが広幅化し、解析が困難となるためである。固体NMRでは、この異方性相互作用の影響を減らすために、固体NMR専用の検出管や試料管、溶液NMRでは使

用されない様々な測定手法を用いている。

これらの物理的制約をなくすため、測定法に多くの工夫がなされている。その一つが、マジック角回転である(MAS: Magic Angle Spinning)。これは固体NMRにおいて試料管の回転軸と静磁場のなす角を θ とした場合、 $3\cos^2\theta - 1 = 0$ となる $\theta = 54.7$ 度に試料をおいて、高速回転させることで、固体試料における信号の広幅化の原因である化学シフトの異方性(化学結合の磁場に対する向き)のばらつきに起因する)が消去され、多くの制約を軽減できる。

3.3 固体NMRの測定技術

3.3.1 固体NMRの装置構成と測定法

固体NMRの一般的な装置構成を図7に示す。NMRには強い磁場が必要なため、超電導磁石が用いられる。超電導磁石の線材はNbTiとNb₃Snが殆どで、それを液体He温度まで冷却し、永久電流が流れるまで電流を流し、電源を外す。その超電導磁石にサンプルを入れた検出器(プローブ)をつけ、さらに、分波器、NMR分光計を用いて、最後にWSにて制御する。

高周波発信機で分波器を通して超伝導磁石で磁化が揃っていた状態の試料に、高出力電磁波の90度パルス当てることにより、核スピンの巨視的磁化ベクトルがz軸方向(静磁場方向)からx-y平面上に正確に90度倒

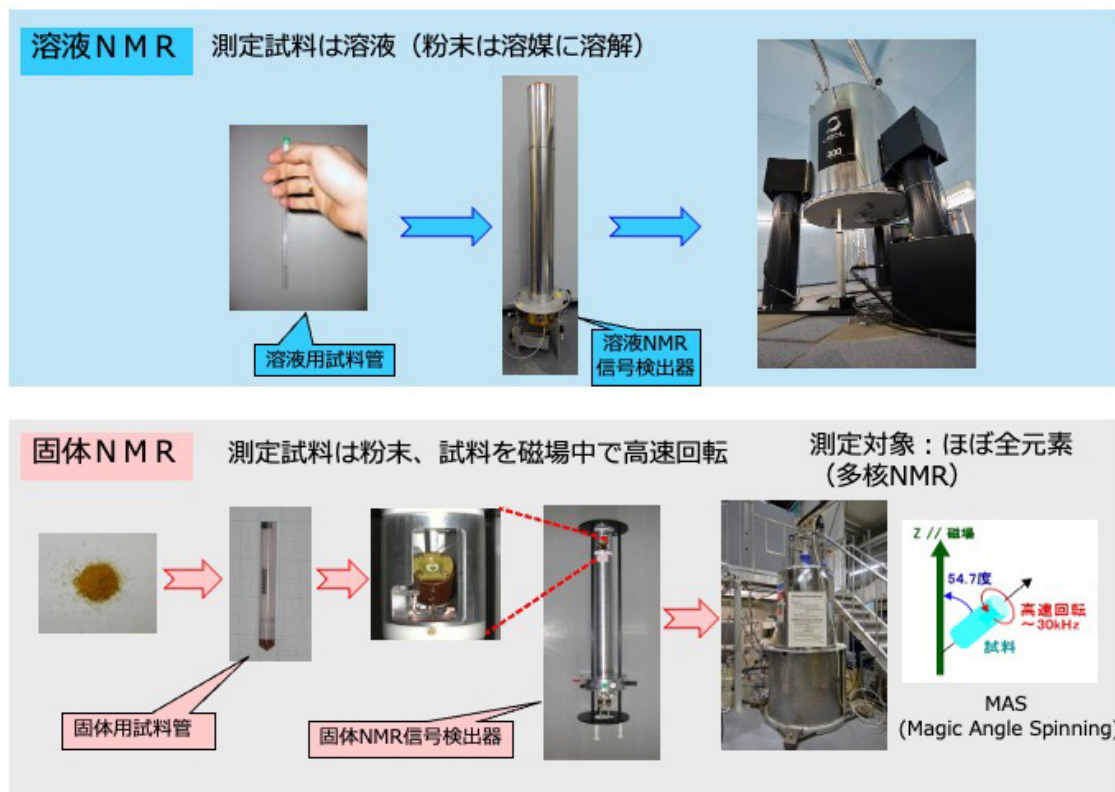


図6 溶液NMRと固体NMRとの相違

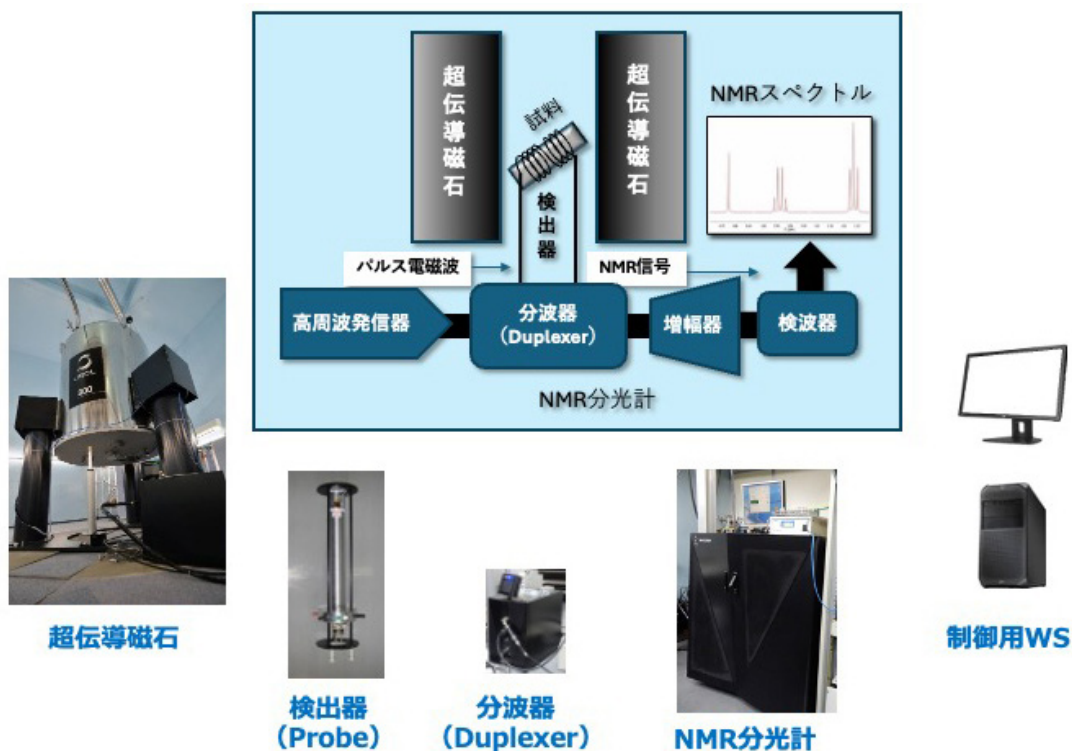


図7 固体 NMR の装置構成

れ、その後回転しながら、元に戻る。その際にエネルギーを放出し、その放出する電磁波を検出器で検出、分波し、増幅して、NMR 信号を得る。

3.3.2 多様な核種への対応と検出器作製

しかしながら、核種により、検出感度が異なり、核種の共鳴周波数も広範囲に渡っている。核の磁気回転比 γ ($=\mu/I$, μ : 磁気モーメント, I : 核スピン角運動量) が小さくなればなるほど、その周波数に合わせる検出器作製が難しくなり、広い検出幅を持った検出器作製ができないため、核種に合わせた検出器を何本も準備する必要がある。例えば、100～200MHz の検出器で測れる

もの、あるいは Ag(50MHz @ 800MHz), F (750MHz @ 800MHz) などはそれ専用の検出器を必要とする。

検出器の作製は難しく、高周波技術がある程度分かっている必要がある。例えば、低周波核プローブは、プローブの中にあるチップコンデンサーの配置や、様々な周波数に対応するためのチップコンデンサーの選択、またチップコンデンサーに含まれる物質が NMR の測定に影響が出ないようにするための材料選択などが難しい点である。また高電圧を使うため検出器には多数の可変コンデンサーを使用しており、放電させないための工学的技術も必要である。

図9はプローブの設計図から、3Dモデルを起こし、最終的に実験品を作製している様子を示している。NMRの検

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|-------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|---|---|----|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He | | | | | | |
| Li | Be | I=1/2 | | | | | | | | | | I≥1 | | | | | B | C | N | O | F | Ne | |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | | | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | | | |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | | | |
| Fr | Ra | Ac | Ku | Ha | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | | | | | | |
| | | Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | | | | | | |

図8 固体 NMR で測定できる原子群

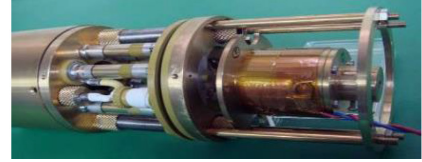
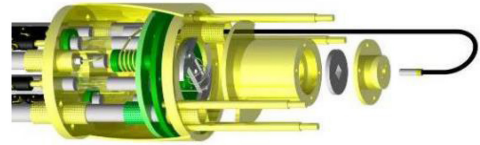
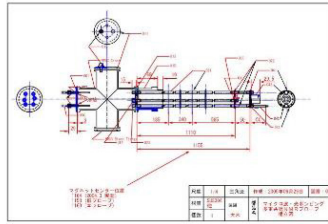


図9 検出器の製作例

出器は LC の直列回路であるが、高周波であればあるほど、あるいは低周波であればあるほど、それに合わせる技術はとても難しく、様々なニーズに合わせて、市販のもの、自分たちで作製したものを使い分けしている。

3.3.3 試料の高速回転技術

固体 NMR では、3.2 項の MAS で触れたように、分子運動の制限や、原子・分子の相互作用の影響を取り除くために、試料を高速で回転させている。図 10 の右、最上部に試料管を示すが、試料管の直径は 1mm ~ 4mm (内径は 0.5mm ~ 2.5mm) と非常に小さく、試料管底部には羽が付いた構造をしており、高速回転に対応している。回転速度が速くなると、分解能、及び感度の向上が可能となり、また、分解能と感度の向上により、必要な信号雑音比 (S/N) が早く達成できるため、測定時間を短縮できる可能性がある。

試料の回転速度は試料管の直径が小さくなるほど速くなり、4mm では約 15,000 回転/秒、1mm では約 70,000 回転/秒に達する。こうした高速回転に対応するためには高度なサンプリング技術も必要で、1 ~ 2mm の試料管を用いるサンプリングでは顕微鏡を用いて試料を充填している。

3.3.4 測定手法の選択

溶液 NMR は測定対象の核種が少なく、測定モードがだいたい決まっている。一方で、固体の核種は多いため、依頼が来た際の測定は以下のステップを踏んで進めている。

① 依頼された試料の固体 NMR 測定可否判断

下記の視点で可否判断をする。

- 試料の物理的、化学的な状態。
- 装置が対応可能か。
- 測定に関する試料のチェック。



試料管



直径 1mm ~ 4mm (内径は 0.5mm ~ 2.5mm)



1mm や 2mm のサンプリングは顕微鏡で。



測定中に破裂!

機械工作物で最も早い回転数?

図 10 試料の高速回転技術

出来るだけ、受け入れることを前提に依頼者と目的、試料の性状、特性等を議論している。

②測定条件の決定

固体の核種の物理的性質に応じた測定法があり、材料に応じた測定条件を決める必要がある。

- 検出器・試料管の選定；検出器の自作も視野に入れ、核種、狙いを考慮した選定をする。
- 測定モードの選定（CPMAS・DDMAS・Single Pulse・2次元など）；

固体核種の物理的性質を考慮し、材料に応じた測定モードを決める。例えば、固体NMRでは、CP（Cross Polarization：交差分極）とMASを組み合わせたCPMAS技術が、よく利用されている。CPにはプロトンが必要で、プロトンから対象核種に磁化を移すという手法であり、プロトンの短い緩和時間を利用して、高感度、かつ待ち時間短縮が可能となる。

DDMASはDD（Dipolar Decoupling：双極子デカップリング）とMASを組み合わせた技術である。DDは異種核間の双極子相互作用を抑制するための手法で、プロトンが無くても、高分解能化に寄与するが、信号強度が弱いので、測定に時間を要する。

SPMASはSP（Single Pulse）とMASとの組合せで、SPは最も基本的な手法で、単一のラジオ波パルスで核種に対して照射するもので、MASと組み合わせることで高分解能化を可能にする。

2次元測定は、2つの異なるNMRパラメータを同時に測定し、詳細な情報を得るために使用される。様々な手法があるが、複雑な分子構造の解析に非常に有

用である。

- 測定条件の設定・最適化（CP条件・パルス幅、緩和時間などの最適条件を探す）；

例えば、CP条件では磁化移動を最適化するための接触時間の調整等がある。また、核種によって、緩和時間は大きく異なり、その幅は数 μsec から、数千秒までである。シグナル強度は積算回数で稼ぐが、例えば、Siの緩和時間は6000秒と長く、測定に長時間を要することになるため、材料に応じた測定法、測定条件を決定することが重要となる。材料を見た時点で、緩和時間などはおおよそ見当がつくが、材料の構造、核種の隣の材料等を見ることにより、測定条件を決めるということが重要で、この辺が難しいポイントになる。

- 温度可変などの準備

③測定

- 測定時間（1分程度～数日）
核種の緩和時間等により見積もる必要がある。
- 測定中のトラブル対応（回転・データのチェックなど）

④データの管理

NMRのデータは、全て、RDEシステムに登録されている。

3.3.5 固体NMRの測定例

ゼオライトは結晶性アルミノ珪酸塩の総称であり、構成元素は、Al, Si, O, カチオン(陽イオン)で、 SiO_4 と AlO_4 四面体構造を基本としている。人工ゼオライトは石油精製の触媒であるが、SiをAlが置換することが劣化

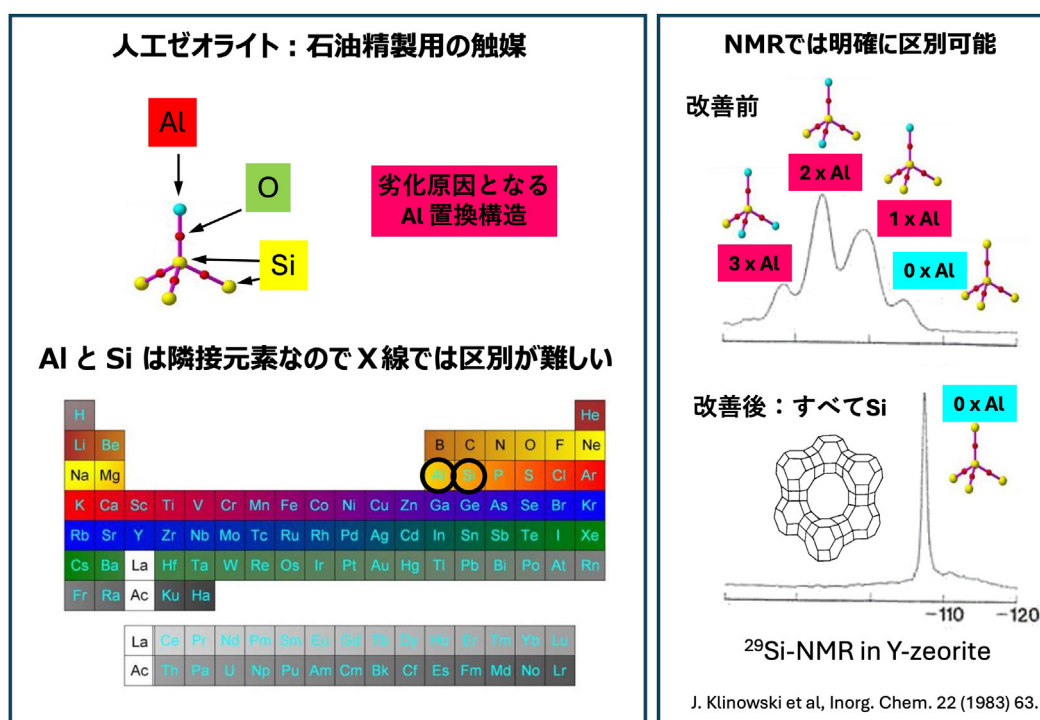


図 11 固体NMRの測定例
 出典：J. Klinowski et al., Inorg. Chem. 1983, 22, 1, 63-66.

原因になると知られている。したがって、脱アルミニウム化することで触媒活性が向上するが、Al と Si は隣接元素であるため、X 線回折では区別が難しい。しかしながら固体 NMR では、明確に Al と Si の信号を区別し、Al の置換数に応じたスペクトルを把握することも可能であり、その品質を把握することが出来る (図 11)。

4. 固体 NMR 計測における研究支援事例

4.1 ポリマー材料への展開 マイクロビーズ発光材料

NIMS MANA (Materials Nanoarchitectonics : ナノアーキテクニクス材料研究センター) ナノ光制御グループの長尾忠昭リーダーらはマイクロビーズ発光材料の研究をしており、その構造を知りたいと、固体 NMR の測定依頼があった。

マイクロビーズの発光現象は知られていたが、固体蛍光体でよく見られる凝集誘起消光 (AIQ) により、発光が消滅する。そのため、図 12 の左図 Case-2 に示すように、ポリマー材料をグラファイト様のビーズ状構造へと炭化し、その内部に導入した α 共役多環芳香族炭化水素 (PAH) の構造を化学的に精密制御することで、CPM (carbonized

polymer microsphere : 炭化ポリマーマイクロスフィア) を構築した [8]。さらに、マイクロスフィア内部に空隙を形成することで、長時間にわたる発光状態の維持が可能となった。図 12 右図の (a-c) は R (赤色系) CPM-2 のマイクロスフィアと表面の SEM 画像。(d-g) は単一の RCPM-2 の EDS マッピングで、主要組成は炭素 (C)、酸素 (O)、窒素 (N) であることが分かる。

しかし、結晶性が低く、構造解析が困難という課題から、炭素、窒素周りの局所構造の解析が可能な固体 NMR を用いて、発光色の異なるビーズについて ^{13}C の固体 CPMAS NMR 測定を実施した。図 13- (g) に純粋な EPL, YCPM, RCPM1-3 の ^{13}C の (CPMAS) NMR スペクトルを示す。ここで EPL は ϵ -polylysine (ポリリジン), YCPM, RCPM はそれぞれ黄色、深赤~近赤外発光の CPM である [8]。

複数のスペクトル線が観測され、ビーズ中には多くの炭素位置が存在し、100 ~ 150ppm のケミカルシフトの部分で、ビーズ色の違いによりピークが変わることが分かった。図 13- (h) は RCPM-2 のプロトン化および非プロトン化炭素スペクトルの ^{13}C CPMAS NMR (黒線) および双極子位相解除マルチ CP スペクトル (赤線)。図 13- (i) は RCPM-2 における ^{15}N の CPMAS スペクトルで、N の構造を決定することが出来た。

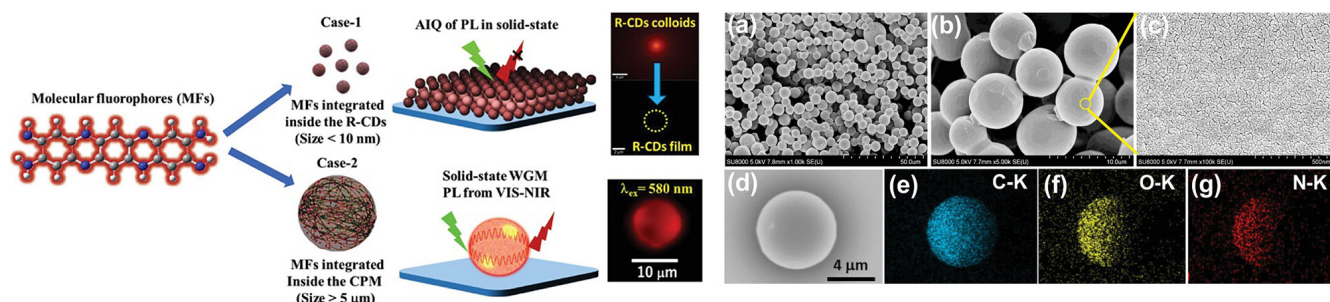


図 12 分子蛍光体 (MF) のマイクロスフィア内への閉じ込め例とマイクロスフィア表面の SEM 構造、及びその EDS マッピング [8]
 出典 : B. K. Barman et al., Advanced Science 11, 2400693 (2024), DOI: 10.1002/advs.202400693. c 2024 Barman et al.
 Published by John Wiley & Sons Ltd. Licensed under CC BY 4.0.

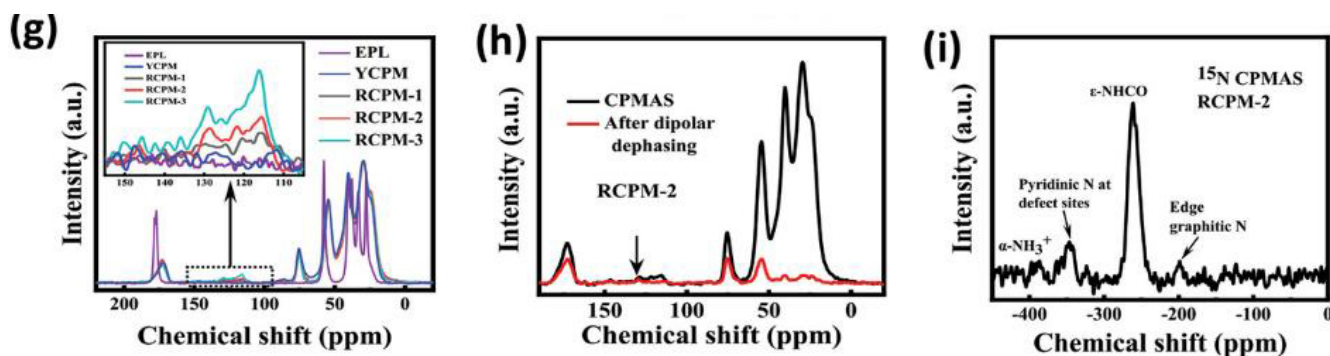


図 13 (g) ^{13}C の固体 NMR による EPL 及び、YCPM, RCPM1-3 のスペクトル,
 (h) RCPMs-2 のプロトン化および非プロトン化炭素スペクトルの ^{13}C CPMAS NMR (黒) と双極子位相解除マルチ CP スペクトル (赤線),
 (i) RCPMs-2 の ^{15}N CPMAS 実験スペクトル。 [8]

出典 : B. K. Barman et al., Advanced Science 11, 2400693 (2024), DOI: 10.1002/advs.202400693. c 2024 Barman et al.
 Published by John Wiley & Sons Ltd. Licensed under CC BY 4.0.

4.2 燃料電池材料への展開 酸化物イオン伝導体の高いイオン伝導性の解明

東京科学大学(旧・東京工業大学)の八島研究室では、無機材料を主な研究対象とし、X線や中性子線を利用した回折実験を駆使して、構造と物性という観点で、特に高温状態におけるセラミックス材料の構造について研究を進めている。

六方晶ペロブスカイト関連酸化物である $Ba_3MoNbO_{8.5}$ および $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ は酸素イオンとプロトンの混合伝導体で、高いイオン伝導性を有している。彼らはその場中性子回折と最大エントロピー法を用いて、 $Ba_3MoNbO_{8.5}$ では、酸化物イオンが、 $(Mo/Nb)O_{5.5}$ 多面体の O2-O2-O2 面上の混合 O2 八面体および O3 四面体酸素サイトを通して 2 次元的に移動することを明らかにした。

そして、 ^{95}Mo と ^{93}Nb の間に挟まれた通路を酸化物イオンがイオン伝導体として動くが、そのイオン伝導の経路を決めているのは、近傍の ^{93}Nb や ^{95}Mo の影響ではないかと考えていた。しかし、 ^{95}Mo と ^{93}Nb は原子番号が隣り合う元素で、区別が難しく、イオン伝導層の構造が不明ということであった。そのため、その高いイオン伝導性の解明をさらに進めることを目的に、 $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ について、 ^{93}Nb と ^{95}Mo が秩序状態にあるか、無秩序状態にあるかを固体 NMR 装置で詳しく調べられないかとの依頼があった。

固体 NMR において、 ^{93}Nb の共鳴周波数は ^{13}C と同程度で、検出感度も高いため、測定は比較的容易であるが、 ^{95}Mo は低周波の核種のため感度が低く、測定そのものが難しい。そのため、プローブの検討から始め、分解能を上げるために、800MHz の高分解能 NMR 装置 JNM-ECZ 800R を用いて測定した。

図 14- (a) に固体 ^{93}Nb 、および ^{95}Mo の NMR スペクトルを、図 14- (b) に $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ の結晶構造を示す [9][10]。 ^{93}Nb に由来するピークは 3 本観測され、3 種類のサイ

トの存在が、一方、 ^{95}Mo 由来のピークは 1 本で、1 種類のサイトの存在が確認された。そして固体 NMR 法の結果と他の構造解析手法とを組み合わせることにより、 ^{93}Nb と ^{95}Mo の分布が、図 14- (b) に示すように、秩序状態を保持していること、さらにその占有サイト、占有率を決定している。そして ^{95}Mo が酸素欠乏伝導層(イオン伝導性の c' 層)に近い M2 サイトのみを占有していることを証明し、イオン伝導層近傍の構造の解明、および、イオンの伝導経路を同定することが出来た。

4.3 リチウム/ナトリウムイオン電池への展開 (固体 NMR での特殊な測定)

北陸先端科学技術大学院大学 ナノマテリアルテクノロジーセンターの後藤研究室では、最新のリチウムイオン電池や次世代電池であるナトリウムイオン電池、全固体電池などにおける電極、電解質内のリチウム、ナトリウムの状態を解明している。

ここでは、同グループ関連の仕事として、以下の 2 件を示す。

4.3.1 二次電池のオペランド NMR 測定

リチウムイオン二次電池が、過充電された際に、負極に発生する金属析出現象を実時間観測するために、Li 電池を充電しながら、固体 NMR 信号をオペランド測定したいとの希望があった。

そこで、NIMS オリジナルのプローブを自作し、500MHz の汎用固体 NMR (図 4, 装置①) を用いて実施することにした。

プローブは図 15- (a) に示すように、Li 電池試料の正負極に引出し電極を付け、端子に接続し、その周りを NMR コイルで巻いたもので、試料に電圧をかけ充電した状態で磁界に入れ、NMR 測定を実施した。

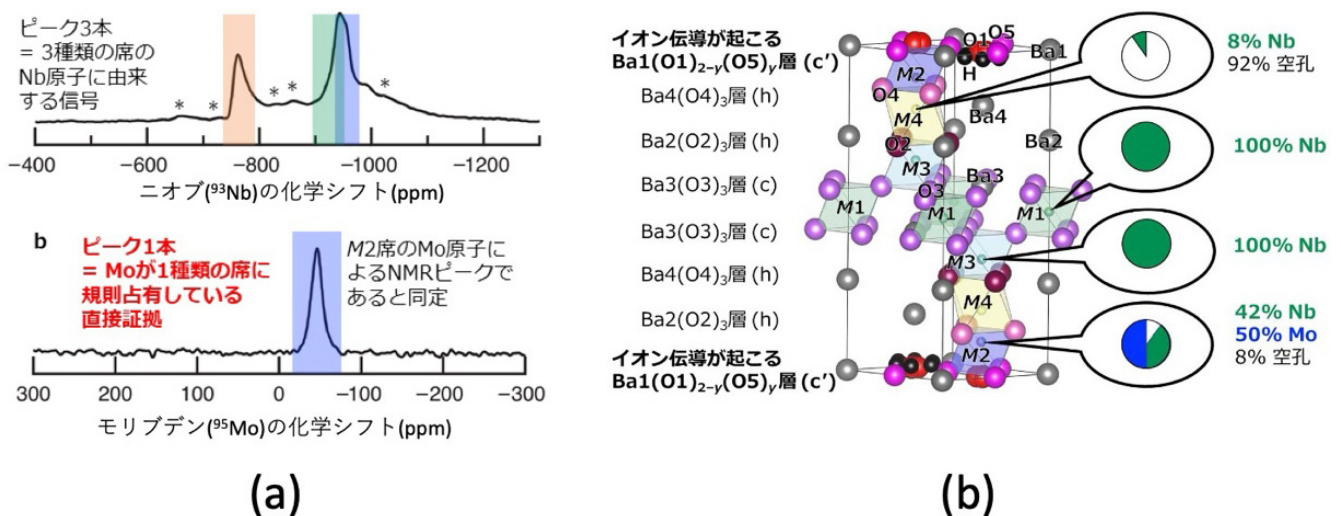


図 14 ^{93}Nb , ^{95}Mo の NMR ピーク (a) と $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ の結晶構造 (b) [9]

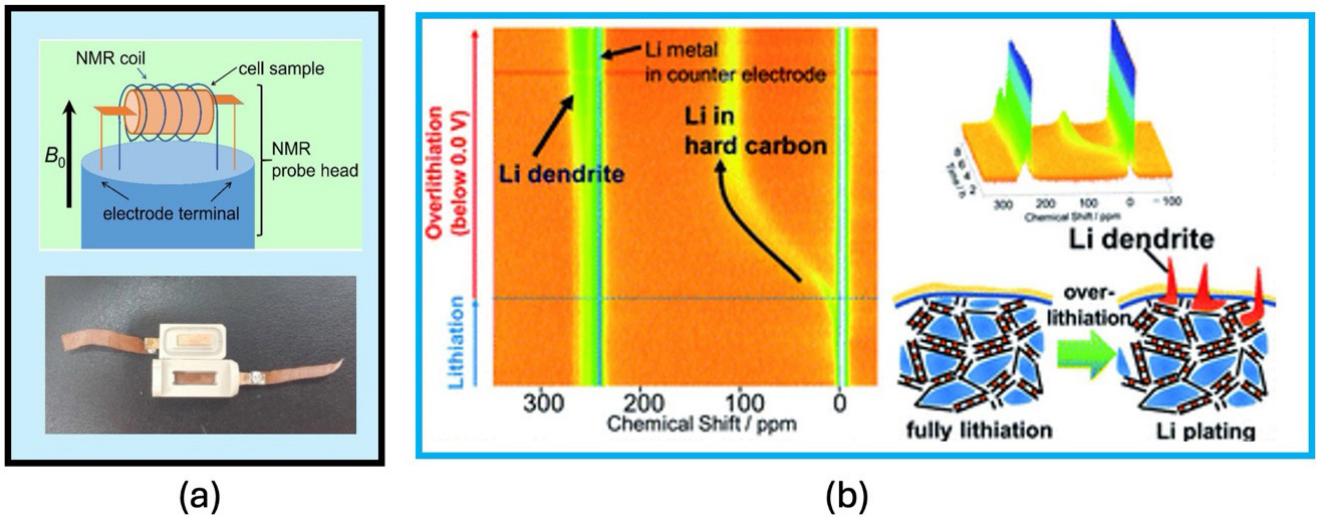


図 15 オリジナルプローブ(一部) (a) とオペランド⁷Li の NMR スペクトル (b) [11]
 出典：Reproduced from K. Gotoh et al., *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8, 14472-14481, with permission from The Royal Society of Chemistry (<https://doi.org/10.1039/D0TA04005C>)

図 15- (b) に正極が Li 酸化物，負極がハードカーボンの Li 電池を用いた場合の結果を示す。横軸はケミカルシフト，縦軸はリチウム化の時間で，⁷Li の NMR 信号を示している。

充電を開始し，Li 化（ハードカーボン電極の放電）が進むと，電圧は低下し，ゼロとなり，さらに，わずかに負となり，ほぼ一定となる。電圧が負となった状態はリチウム化が過剰となっていることを示し，⁷Li の NMR スペクトルもシフトし，その時間経過に応じて，シフト量が増大している。このシフトは過充電により，図 15- (b) 右下に示すように，Li デンドライトが発生し，Li の周囲構造が変化したことによるもので，時間の経過とともに，

Li デンドライト量も増大していることが分かった。図 15- (b) 右上はその 3 次元像である [11]。

この結果，NMR のオペランド測定により，Li イオン電池が過充電時の負極に生じる金属析出現象を実時間観測し，Li デンドライトが成長し，セパレータを突き破って出てくるのが，過充電による Li 電池の破壊メカニズムであることを立証することが出来た。

4.3.2 二次電池用のハードカーボン負極材の Na-NMR 解析

ナトリウムイオン電池は，電解質中のナトリウムイオ

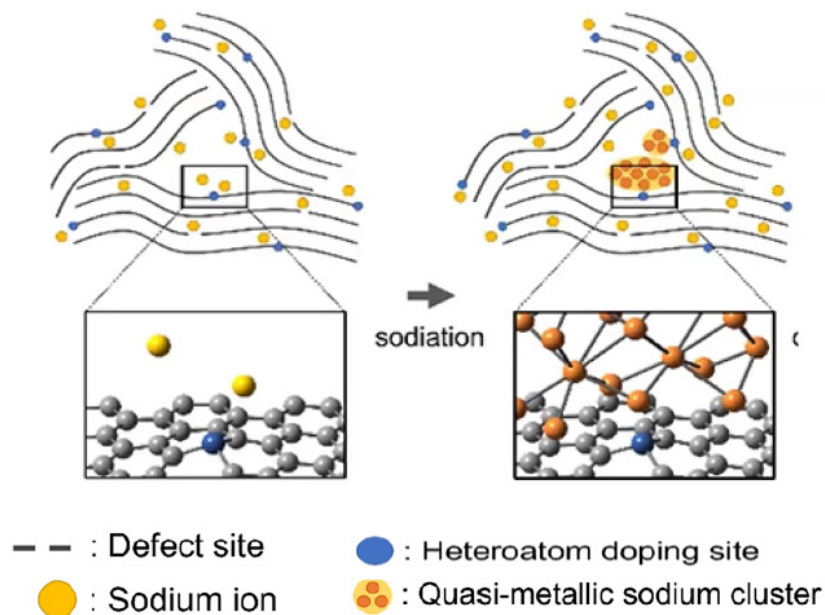


図 16 ヘテロ原子ドーブハードカーボンにおけるナトリウム貯蔵状態の模式図 [12]
 出典：H. Ando et al., *Carbon Trends* 16(2024) 100387, DOI: 10.1016/j.cartre.2024.100387
 Published by Elsevier Ltd. Licensed under CC BY-NC 4.0.

ンが電気伝導を担う二次電池で、地球上に大量に存在する Na 金属酸化物を正極に用いている。レアメタルが不要なため、将来の実用化が期待されている。ここでは負極材にハードカーボンを用いた電池について、負極材に燐や硫黄をドーピングすると HC アノードのプラトー容量が増えるメカニズムを ^{23}Na の NMR 測定で解明した例を示す。ハードカーボンサンプル中のナトリウムは、 ^{23}Na MAS NMR を使用して観察した。

ヘテロ原子ドーピング部位がナトリウム貯蔵に及ぼす影響の模式図を図 16 に示す [12]。

ナトリウム化プロセスでは、ナトリウムイオンが中間層に挿入され、ヘテロ原子ドーピング部位を含む欠陥の周りに吸着される。この研究で行われた ^{31}P NMR 測定では、リンドープハードカーボン試料のバルクに大量の $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ が存在することが示唆されているため、 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ は細孔内の主要なナトリウム吸着部位として、ナトリウムクラスター形成を促進し、ナトリウムクラスターの状態を変える上で重要な役割を果たしている可能性があることを示した。

5. おわりに

大木氏は他の 1 名の技術職の方とともに、ほぼ 100% の稼働率で動く 4 台の固体 NMR 装置を担当している。仕事としては、検出器での半田付け、回転異常時や信号が出ない時への対応、長時間のデータ観測等がある。また、記憶に残る作業として、世界最高磁場の磁石立ち上げ時に、磁場測定装置を自作して磁場分布を測定したことや、東日本大震災時の磁石の大きな被害に対して、復旧作業をしたこと等を挙げている。地道な作業も多いが、成果は多く出て、やりがいがあるため、是非とも、若い固体 NMR の技術者が育てて欲しいと考えている。

利用者への要望としては、多種多様な分析装置がある中で、固体 NMR は測定自体が難しく、普及率が低い材料の分析ツールであるが、より多くの人に利用してもらい、その良さを認識して欲しい、併せて固体 NMR 自体を研究対象とするところも増えて欲しいと考えている。そのためにも、利用者からの相談があれば、測定法から、検出器の選定、作製まで、極力相談に乗りたいとしている。また、企業への共用ではイオンの移動を観測しながら測定する拡散プローブや超高温プローブなど独自プローブを多く自作し、所有しているので、利用して欲しいと考えている。将来的には溶液並みに簡略化できるような固体 NMR の出現に期待している。

大木氏の落ち着いた話しぶりは、まるで、授業をされているようで、そうした深い経験をお持ちの人に、固体 NMR の相談を持ち掛けることは、とても有意義になるのではないかと思う次第である。

参考文献

- [1] マテリアル革新力強化のための政府戦略に向けて（戦略準備会合取りまとめ）
https://www.mext.go.jp/content/20200602-mxt_nanozai-000007507_1_2.pdf
- [2] 重要技術領域
<https://nanonet.mext.go.jp/page/ImportantTechnologyArea.html>
- [3] マテリアル先端リサーチインフラ（ARIM）事業とは
<https://nanonet.mext.go.jp/page/gaiyo.html>
- [4] 令和 6 年度 技術スタッフ表彰
https://nanonet.mext.go.jp/page/awards_for_technical_staff_R06.html
- [5] 充実した装置，設備で研究開発を加速
https://www.nims.go.jp/arim/gea7ke000000007r-att/NIMS-ARIM_pamphlet.pdf
- [6] ARIM について
<https://www.nims.go.jp/arim/about/arim.html>
- [7] マテリアル DX による新しい材料開発
https://nanonet.mext.go.jp/data_service/data/doc/1739773438_doc_16_0.pdf
- [8] Barun Kumar Barman, Hiroyuki Yamada, Keisuke Watanabe, Kenzo Deguchi, Shinobu Ohki, Kenjiro Hashi, Atsushi Goto, Tadaaki Nagao., "Rare - Earth - Metal - Free Solid - State Fluorescent Carbonized - Polymer Microspheres for Unclonable Anti - Counterfeit Whispering - Gallery Emissions from Red to Near - Infrared Wavelengths", *Advanced Science*, 11(2024), 2400693
<https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/advs.202400693>
- [9] Yuta Yasui, Masataka Tansho, Kotaro Fujii, Yuichi Sakuda, Atsushi Goto, Shinobu Ohki, Yuuki Mogami, Takahiro Iijima, Shintaro Kobayashi, Shogo Kawaguchi, Keiichi Osaka, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo & Masatomo Yashima, "Hidden chemical order in disordered $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ revealed by resonant X-ray diffraction and solid-state NMR", *Nature Communications*, (2023) 14:2337
<https://doi.org/10.1038/s41467-023-37802-4>
- [10] Masataka Tansho, Atsushi Goto, Shinobu Ohki, Yuuki Mogami, Yuta Yasui, Yuichi Sakuda, Kotaro Fujii, Takahiro Iijima, and Masatomo Yashima, "Solid-State ^{95}Mo and ^{93}Nb NMR Study of $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ -Based Materials and $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$ ", *J. Phys. Chem. C* 2024, 128, 19679-19687
<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.jpcc.4c02645>

[11] Kazuma Gotoh, Tomu Yamakami, Ishin Nishimura, Hina Kometani, Hideka Ando, Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu and Hiroyuki Ishida, "Mechanisms for overcharging of carbon electrodes in lithium-ion/sodium-ion batteries analysed by operando solid state NMR", J. Mater. Chem. A, 2020, 8, 14472-14481. DOI: 10.1039/D0TA04005C.

[12] Hideka Ando, Kenjiro Hashi, Shinobu Ohki, Yoshikiyo Hatakeyama, Yuta Nishina, Norihiro Kowata, Takahiro Ohkubo, Kazuma Gotoh, "State change of Na clusters in hard carbon electrodes and increased capacity for

Na-ion batteries achieved by heteroatom doping", Carbon Trends 16 (2024) 100387
<https://okayama.elsevierpure.com/en/publications/state-change-of-na-clusters-in-hard-carbon-electrodes-and-increas>
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667056924000683>

※図表は、大木氏から提供された。

(金久修)