

# NMRによる拡散測定 のノウハウ

名古屋工業大学 技術部 計測分析課  
瀧 雅人 taki@nitech.ac.jp

【日 時】 2019年10月25日 (金) 14:00~17:00  
【場 所】 NATULUCK 神田北口駅前店 3階大会議室  
【主 催】 大学連携研究設備ネットワーク

# 拡散測定でわかること、できること

---

- 測定原子核の『自己拡散係数』がわかる

分子の拡散現象（並進運動）を観測

混合物中の分子の拡散係数の違いを利用した応用測定

- Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY)

- Diffusionフィルター

イオンや分子の動きやすさを数値化・定量評価

- 磁場配向性ポリマーの気体拡散特性

- 拡散測定を利用した粘度測定 ( $^{19}\text{F}$ )

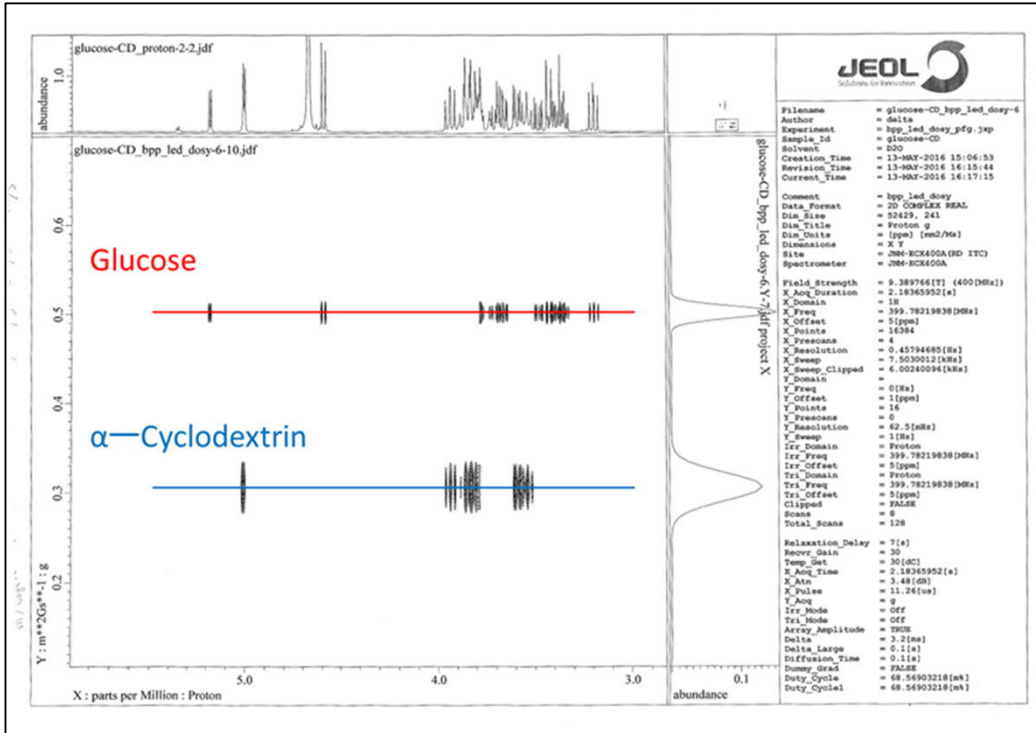
- 電解質材料中のリチウムイオン拡散挙動 ( $^7\text{Li}$ )

# Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY)

混合物中の分子の拡散係数の違いを利用した2次元測定

- 拡散測定
- 逆ラプラス変換をして、2次元展開

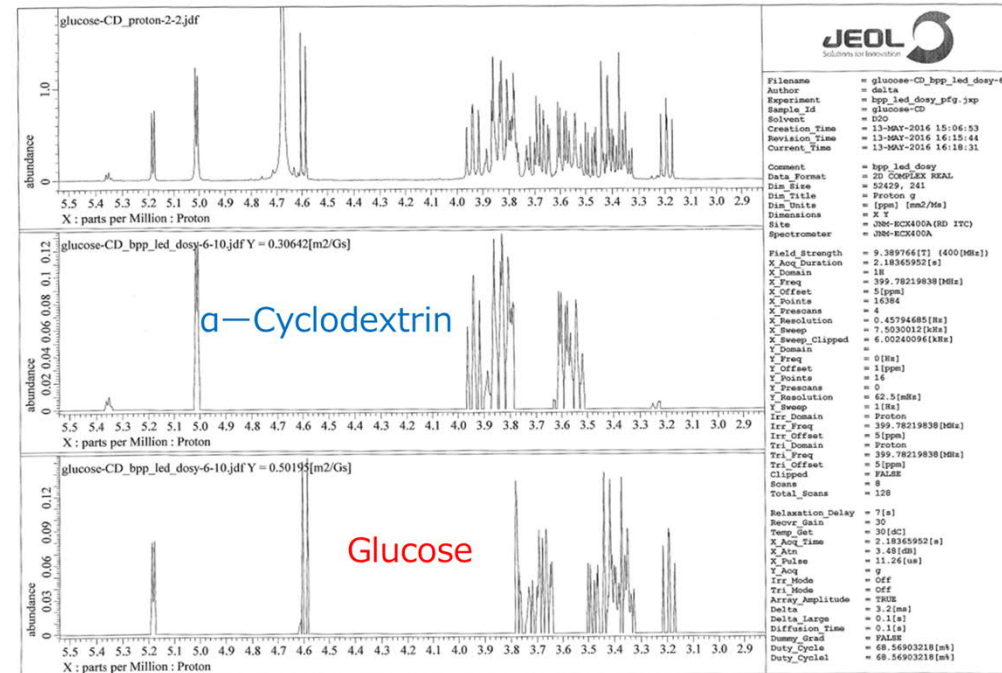
拡散係数D [m<sup>2</sup>/s]



<sup>1</sup>H 化学シフト [ppm]

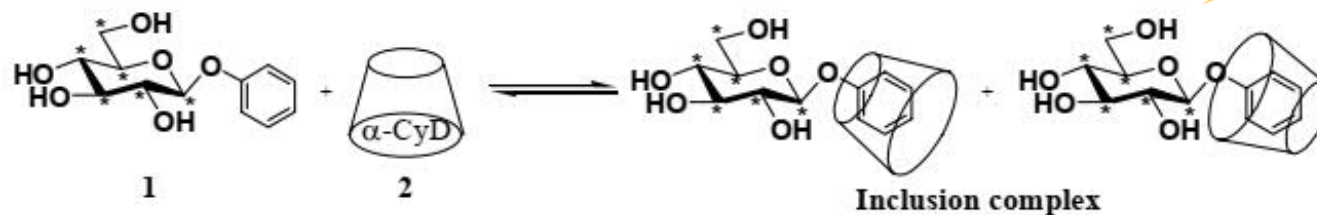
一次元データ

DOSYスライスデータ



# シクロデキストリンのゲスト包接解析

グルコースのみ  
13Cラベル化



Scheme 1 1と2によるホスト-ゲスト反応

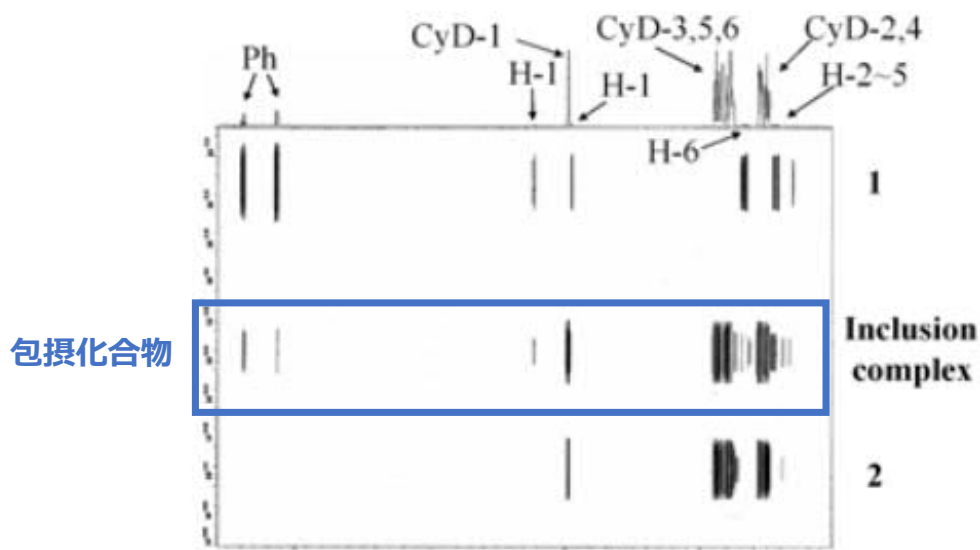


Fig. 1. <sup>1</sup>H-Dosy spectrum

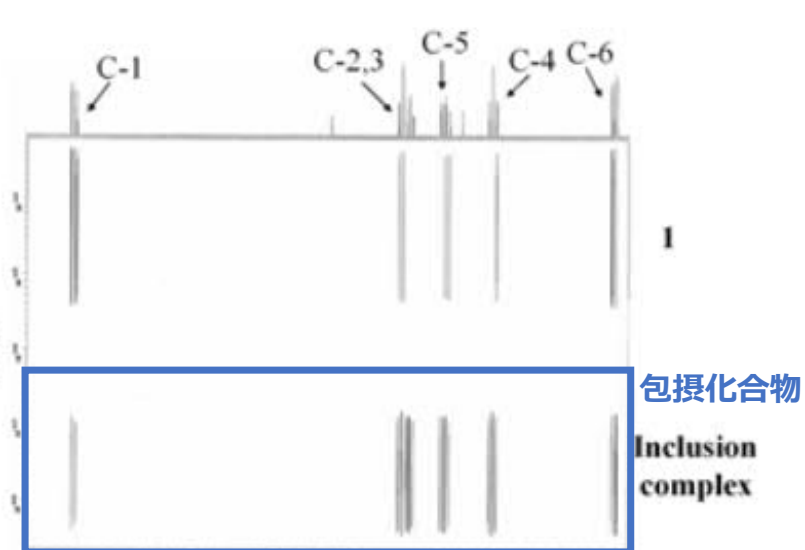
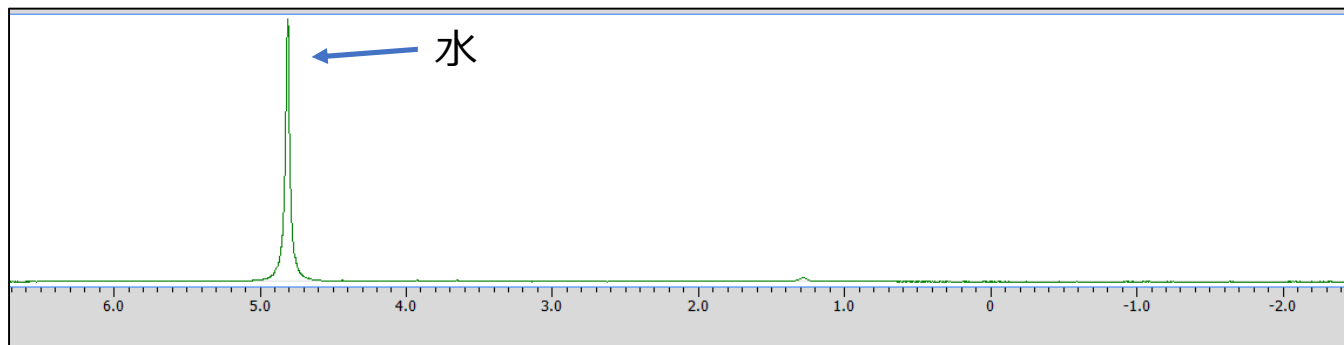


Fig. 2. <sup>13</sup>C-Dosy spectrum

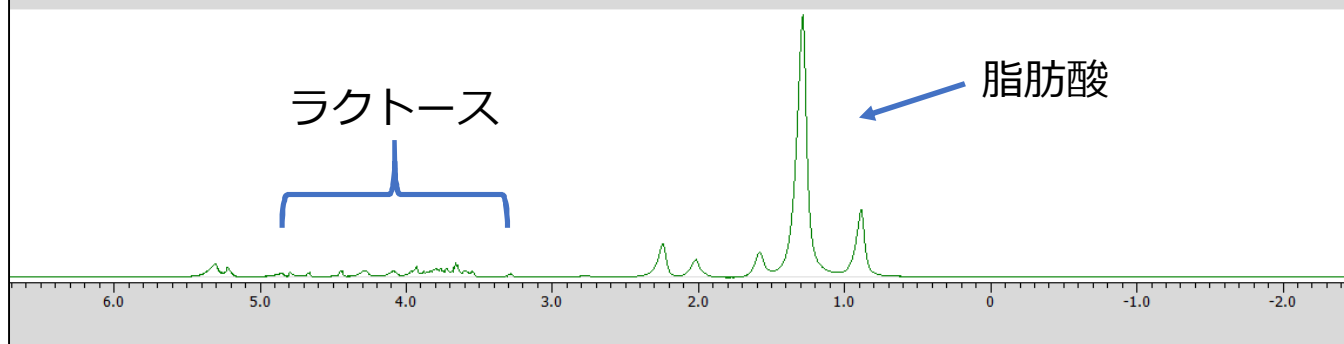
# Diffusionフィルター 低分子由来の信号の低減

測定試料：牛乳

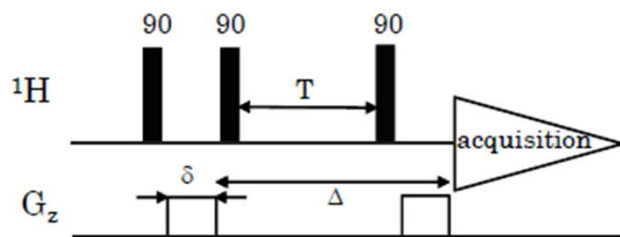
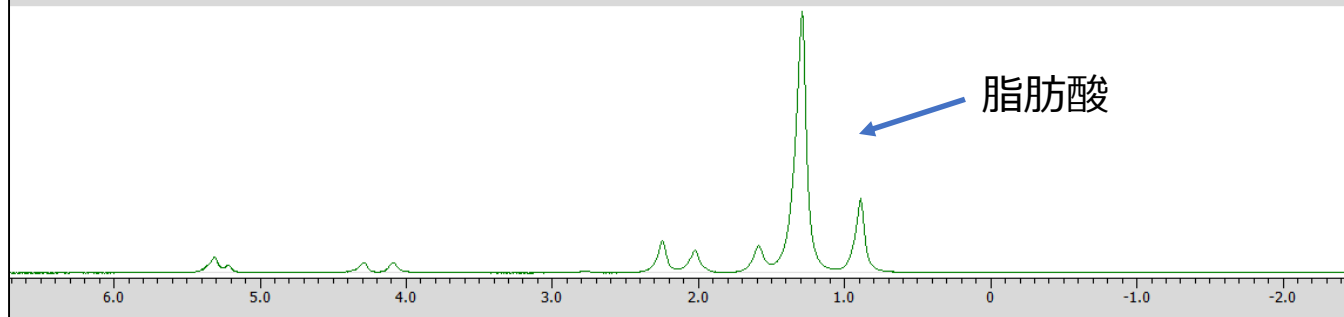
$^1\text{H}$  通常測定



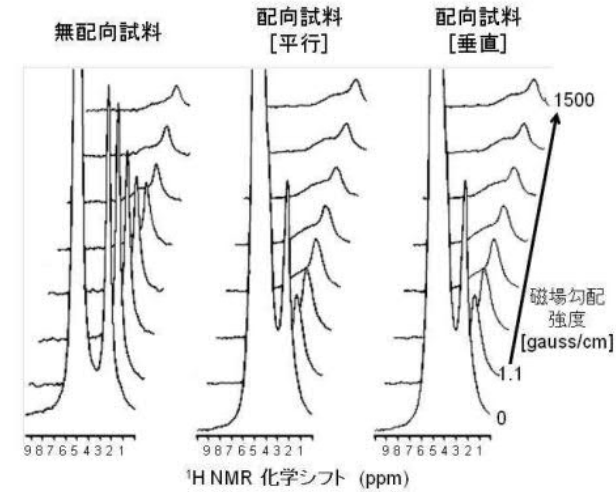
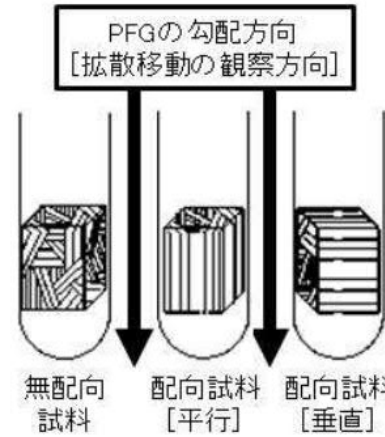
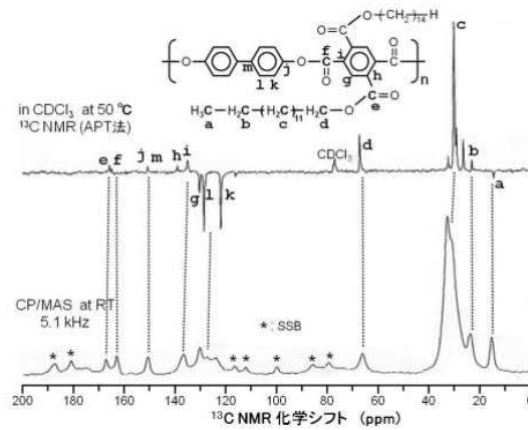
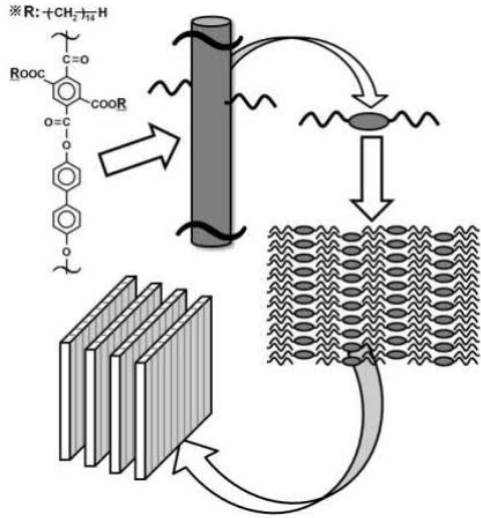
Stimulated echo ①



Stimulated echo ②



# 磁場配向性ポリマーの気体拡散特性



液晶性高分子（ポリエステル体）  
→ 磁場による配向制御が可能.

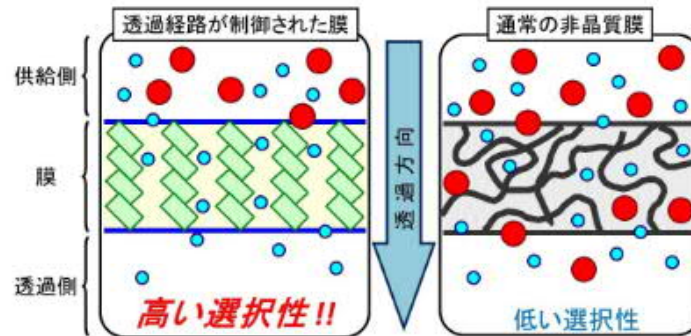


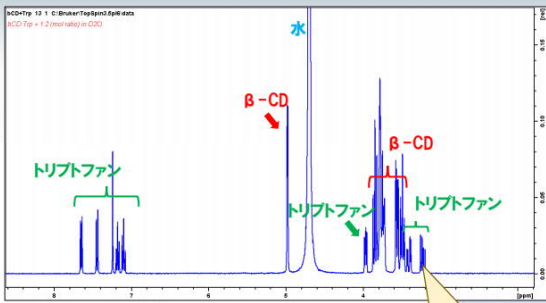
Table Determined diffusion coefficients of  $\text{CH}_4$

| sample        |      | $D \times 10^7$<br>( $\text{cm}^2/\text{sec.}$ ) | ratio |
|---------------|------|--|-------|
| parallel      | fast | 20.2   | 0.440 |
|               | slow | 0.746  | 0.560 |
| perpendicular | fast | 4.24   | 0.556 |
|               | slow | 0.305  | 0.444 |
| not oriented  | fast | 5.24   | 0.693 |
|               | slow | 0.422  | 0.307 |

※情報提供：名工大 吉水先生

# シクロデキストリンのゲスト包接解析（自己拡散係数）

## 雰囲気をつかむための測定例（1） β-CDとトリプトファンと一緒に拡散（<sup>1</sup>H測定）

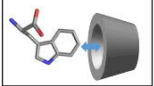


β-シクロデキストリン（β-CD）とトリプトファンの混合水溶液の<sup>1</sup>H NMRスペクトル

$$I_{obs}(g, \delta, \Delta) = I_0 \times \exp(-D\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3))$$

ガウス関数の形で強度 ○ が変化する

磁場勾配強度gをlinearに変化させる



β-CDは水溶液中でトリプトファンを包摂する性質がある。

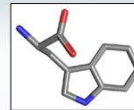
信号ごとに分析できるので混合物を分子レベルで区別して分析できる。

<sup>1</sup>H bipolar gradient stimulated echo with LED

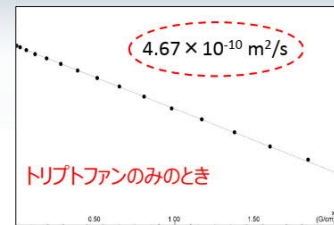
3/26/2018

15

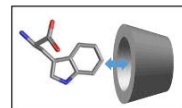
## 雰囲気をつかむための測定例（1） β-CDとトリプトファンと一緒に拡散（<sup>1</sup>H測定）



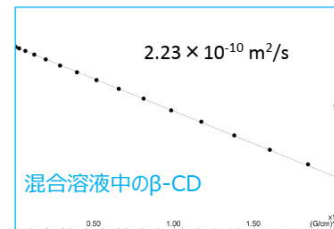
レファレンス測定



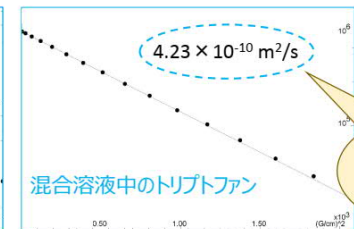
トリプトファンのみとき



混合水溶液を測定



混合溶液中のβ-CD



混合溶液中のトリプトファン

動きの違いβ-CDに比べて時間がある分、トリプトファンの拡散係数が小さくなる。

片対数プロットの傾きから拡散係数Dが得られる。複数成分が同じ信号に重なっているときはカーブフィッティングで求められる。



弊社の提供する解析ソフトウェアの詳細については過去のwebinarを参考にしてください。  
<https://www.bruker.com/jp/service/education-training/webinars/nmr-webinars/dynamics-centerを用いたnmrスペクトルのダイナミクス解析.html>

3/26/2018

16

※Bruker Webinar資料より

# 拡散測定を利用した粘度測定 ( $^{19}\text{F}$ )

Stokes-Einsteinの関係式： $D = k_B T / 6\pi\eta r$  の関係を利用して、  
プローブ分子の拡散係数Dから粘度未知の溶液の粘度 $\eta$ を求める

- プローブ分子：ヘキサフルオロベンゼン
- $r$ ：球体粒子半径

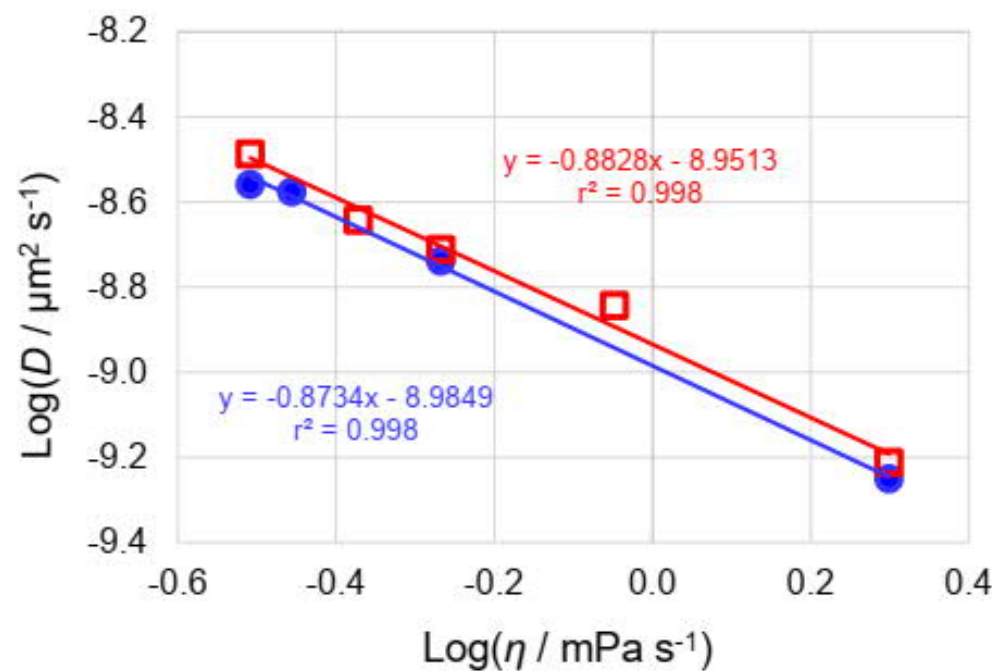
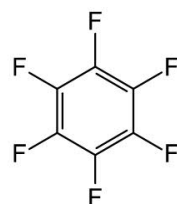


Figure 4  $^{19}\text{F}$  DOSY測定で得られた拡散係数と粘度の文献値の両対数プロット(赤:軽溶媒、青:重溶媒)

※情報提供：山梨大学 勝又さん



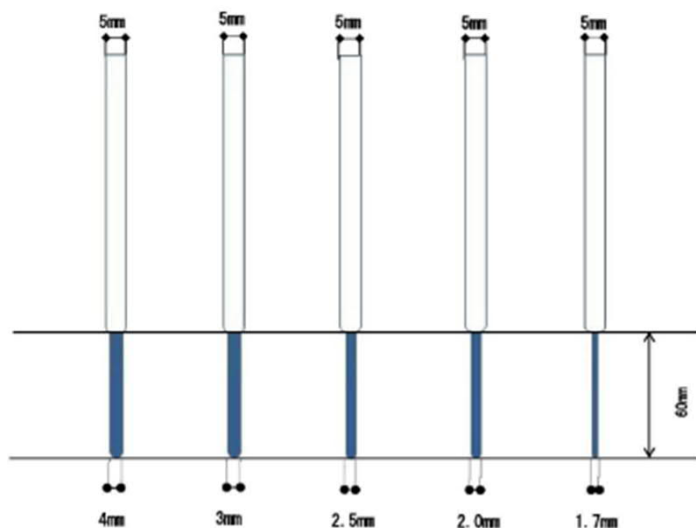
# 拡散測定のポイント

## 測定のポイント

- 対流による影響
- サンプルチューブの検討

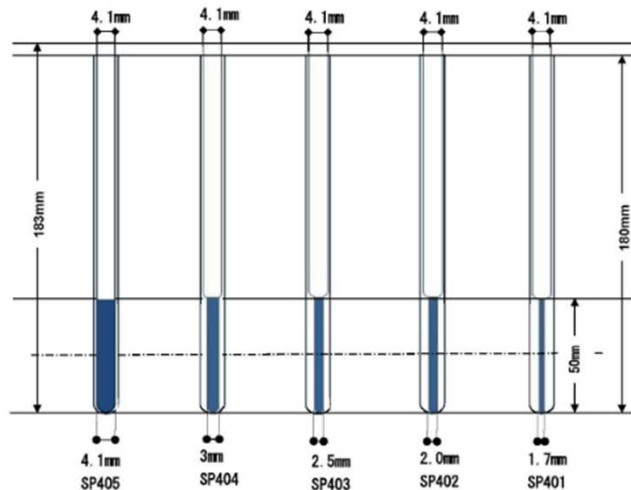
### 5mmφマイクロボトムチューブ

溶媒量あるいはサンプル量そのものを少量にして測定したい方で対称マイクロ形試料管にない溶媒な場合ご使用ください。5mmφマイクロボトムチューブは上部が5mmφなので5mmのスピナータービンが使用できます。特にオートサンプラーをご使用のお客様にはプローブを変更してもスピナータービンを変更しなくてよい、あるいは5mmのプローブでもそのまま使用できるメリットがあります。下部が1.7mmφ、2mmφ、2.5mmφ、3mmφ、4mmφのラインアップがあります。



### 5mmφ同軸NMRチューブセット

サンプルとロック溶媒を混合できないなどで、別々のガラスに分けて測定したい場合、同軸試料管を使用するとサンプルの出し入れなどで、煩わしさがありませんでしたが、本セットを使用することで、バスターが入れやすくなりました。また、スペーサは必要なく、5mmφ用のキャップをかぶせることができます。通常の5mm管との組み合わせの他に、薄肉タイプの5mm管と組み合わせ外管内のボリュームを上げることができます。セット販売にいたしましたので、別々に購入する煩わしさがございません。



### 対称形マイクロサンプルチューブ



サンプル

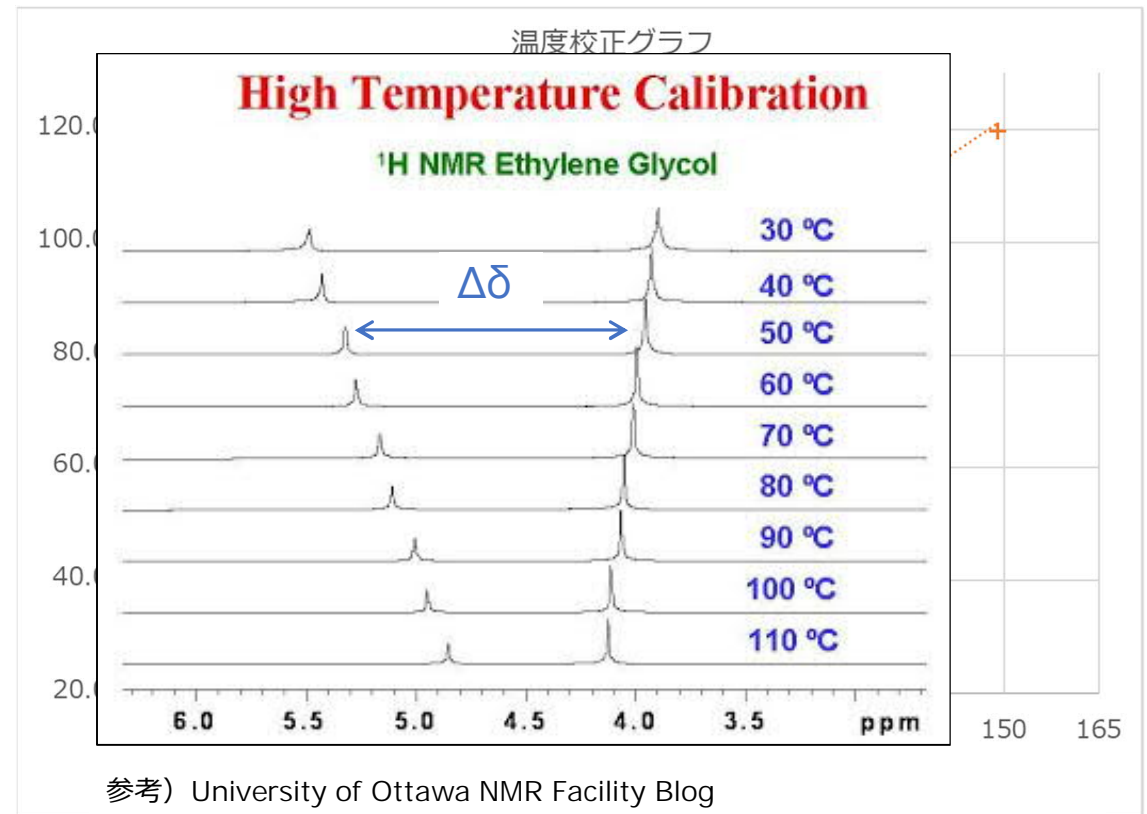
# 温度校正

- 装置で設定し、モニタに表示される温度と実際のサンプルの温度は異なる。

低温側の温度校正はメタノール

- 温度校正用サンプル
  - エチレングリコール
  - $T[\text{K}] = 465.9 - 102.24 * \Delta\delta$

| 設定 [dC] | $\Delta\delta$ [ppm] | 実温度[dC] |
|---------|----------------------|---------|
| 30      | 1.6017               | 29.98   |
| 60      | 1.3666               | 53.96   |
| 90      | 1.1351               | 77.57   |
| 120     | 0.9120               | 100.32  |
| 149     | 0.7222               | 119.68  |



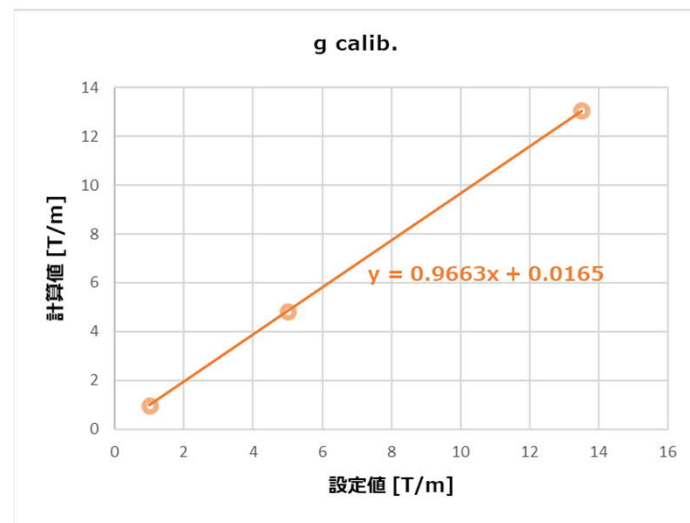
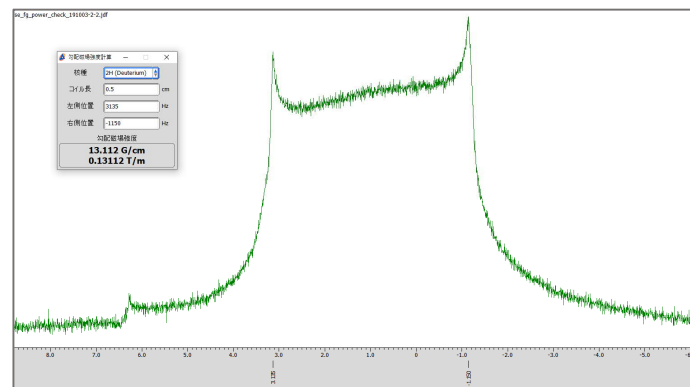
参考) University of Ottawa NMR Facility Blog  
<http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.com/2008/05/temperature-calibration-in-nmr-probe.html>

# グラジエントパルス校正

- 拡散係数 既知のサンプルを用いてグラジエントパルスのキャリブレーションを行う。
- グラジエント校正用サンプル
  - $^2\text{H}$  @  $\text{D}_2\text{O}$  :  $30^\circ\text{C}$  =  $2.10 \times 10^{-9}$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
- 校正方法
  - 専用パルスシーケンスを用いる (簡易的)
  - 磁場勾配強度  $g$  を固定して求める (右図)
- 注意点
  - 温度  $30^\circ\text{C}$  一定となるよう十分時間を取る
  - サンプルスピニング off
  - 磁場の均一度 shim調整



$\text{D}_2\text{O}$



# 電解質材料中のリチウムイオン拡散挙動 ( ${}^7\text{Li}$ )

リチウムイオンの自己拡散係数からわかること

- イオン伝導度

- Nernst-Einsteinの式

$$\sigma = \frac{n(ze)^2}{k_B T} D_\sigma \quad \sigma : \text{イオン伝導度 [Scm}^{-1}\text{]}$$

溶液系のみ適用

- 活性化エネルギー

- アレニウスプロットから活性化エネルギー ( $E_a$ ) が求まる。

$$D = A \cdot \exp(-E_a/k_B T)$$

- 拡散距離

- 拡散係数・拡散時間から拡散距離 ( $x$ ) が求まる。

$$\langle x^2 \rangle = 2n \cdot D \cdot t$$

$n$  : 次元

$D$  : 拡散係数

$t$  : 拡散時間  $\triangleleft$

# 固体電解質のリチウムイオン拡散係数

Table 1

Previously reported Li diffusion coefficients in LLZO type garnet materials.

| Material   | Sample nature            | Technique               | $D$ ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) | $\sigma$ ( $\text{S cm}^{-1}$ ) | Ref. |
|--|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|------|
| $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$   | Polycrystalline          | NMR $T_1$ relaxometry   | $1 \times 10^{-18}$<br>RT         | $1 \times 10^{-6}$<br>294 K     | [21] |
| $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$   | Polycrystalline          | Spin alignment echo NMR | $7 \times 10^{-17}$<br>294 K      | $1 \times 10^{-6}$<br>294 K     | [22] |
| $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$                    | Polycrystalline          | PPG NMR                 | $3.9 \times 10^{-13}$ 333 K       | $4.7 \times 10^{-4}$<br>298 K   | [10] |
| $\text{Li}_{6.51}\text{Al}_{0.98}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ | Polycrystalline          | PPG NMR                 | $1.8 \times 10^{-13}$ 333 K       | $7.7 \times 10^{-4}$<br>298 K   | [10] |
| $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTaO}_{12}$  | Single crystal           | NMR $T_1$ relaxometry   | $3.3 \times 10^{-15}$<br>298 K    | $3 \times 10^{-4}$<br>293 K     | [23] |
| $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$                    | Polycrystalline          | PPG NMR                 | $3 \times 10^{-13}$<br>338 K      | $3.7 \times 10^{-4}$<br>298 K   | [27] |
| $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$   | Polycrystalline membrane | PPG NMR                 | $3 \times 10^{-13}$<br>343 K      | -                               | [28] |
| $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$   | Polycrystalline          | PPG NMR                 | $3.5 \times 10^{-13}$<br>343 K    | $6.5 \times 10^{-7}$<br>343 K   | [28] |
| $\text{Li}_{5.22}\text{Al}_{0.26}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{12}$    | Polycrystalline          | PPG NMR                 | $1.5 \times 10^{-9}$<br>298.6 K   | $1.5 \times 10^{-4}$<br>298 K   | [29] |
| $\text{Li}_3\text{La}_3\text{TaO}_{12}$  | Polycrystalline          | QENS                    | $5.6 \times 10^{-12}$<br>333 K    | $4.2 \times 10^{-9}$            | [31] |
| $\text{Li}_{6.6}\text{Al}_{0.25}\text{La}_{2.92}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$                  | Polycrystalline          | $\mu^+$ SR              | $4.6 \times 10^{-15}$<br>303 K    | $4.2 \times 10^{-9}$<br>303 K   | [32] |
| $\text{Li}_{5-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{12}$                        | Polycrystalline          | $\mu^+$ SR              | $2 \times 10^{-15}$               | $8 \times 10^{-4}$              | [33] |

# サンプリング

株式会社 シゲミ SHIGEMI 株式会社  
 メールのお問合せ FAX 042-622-0937  
 対称型マイクロサンプルチューブ

## 水溶液用対称形マイクロサンプルチューブ



| 型式      | 外管寸法 (mm) |      |                           | 内管寸法 (mm) |       |                     | 価格<br>(1セット)        | 1箱入数    |      |
|---------|-----------|------|---------------------------|-----------|-------|---------------------|---------------------|---------|------|
|         | 全長 A      | 外径 B | 磁化率調整<br>ガラス部 C           | 全長<br>A'  | 外径 B' | 磁化率調整<br>ガラス<br>部 D |                     |         |      |
| 2.5mm φ | BMS-0025  | 120  | 2.5<br>+0<br>-0.01        | 6         | 115   | 1.8                 | 1.86<br>+0<br>-0.01 | 7,000 円 | 5セット |
| 3mm φ   | BMS-003   | 180  | 3.00<br>-0.01<br>-0.02    | 10        | 190   | 2.4                 | 2.47<br>+0<br>-0.01 | 8,000 円 | 5セット |
| 4mm φ   | BMS-004B  | 180  | 4.000<br>+0.005<br>-0.010 | 8         | 190   | 3.1                 | 3.16<br>+0<br>-0.01 | 9,000 円 | 5セット |
|         | BMS-004J  | 180  | 4.000<br>+0.005<br>-0.010 | 12        | 190   | 3.1                 | 3.16<br>+0<br>-0.01 | 9,000 円 | 5セット |
| 5mm φ   | BMS-004V  | 180  | 4.000<br>+0.005<br>-0.010 | 15        | 190   | 3.1                 | 3.16<br>+0<br>-0.01 | 9,000 円 | 5セット |
|         | BMS-005B  | 180  | 4.965<br>+0.005<br>-0.010 | 8         | 190   | 4.1                 | 4.17<br>+0<br>-0.01 | 9,000 円 | 5セット |
|         | BMS-005J  | 180  | 4.965<br>+0.005<br>-0.010 | 12        | 190   | 4.1                 | 4.17<br>+0<br>-0.01 | 9,000 円 | 5セット |
|         | BMS-005V  | 180  | 4.965<br>+0.005<br>-0.010 | 15        | 190   | 4.1                 | 4.17<br>+0<br>-0.01 | 9,000 円 | 5セット |



- サンプル高さは5mm一定
- 内管でサンプルを押し固める
- 嫌気性サンプルはグローブボックス内でサンプリング

サンプル高さ：5mm

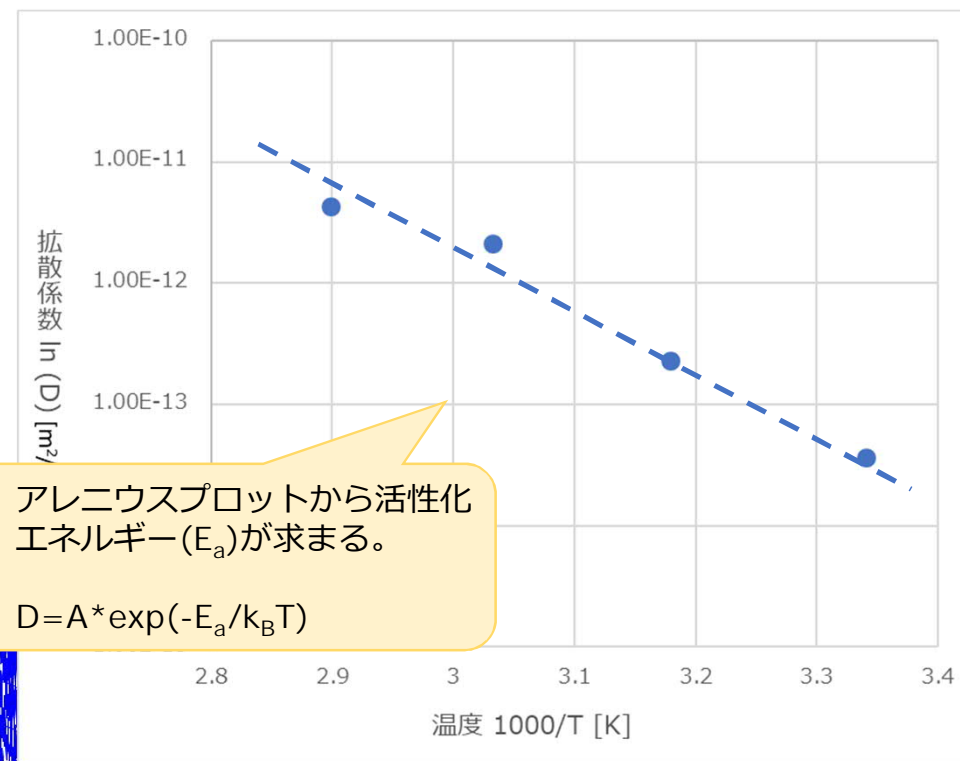
# 高分子電解質 ( $^7\text{Li}$ )

| 温度 [°C] | 拡散時間 $\Delta$ [ms] | グラジエント<br>パルス幅 $\delta$ [ms] | 拡散係数<br>$D$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] |
|---------|--------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| 25      | 200                | 8.0                          | $3.65\text{E-}14$                     |
| 40      | 100                | 7.0                          | $2.30\text{E-}13$                     |
| 55      | 100                | 2.0                          | $2.14\text{E-}12$                     |
| 70      | 50                 | 2.0                          | $4.33\text{E-}12$                     |

✓ 拡散係数・拡散時間から  
拡散距離( $x$ )が求まる。

✓  $\langle x^2 \rangle = 2n \cdot D \cdot t$

- $n$ : 次元
- $D$ : 拡散係数
- $t$ : 拡散時間 $\Delta$

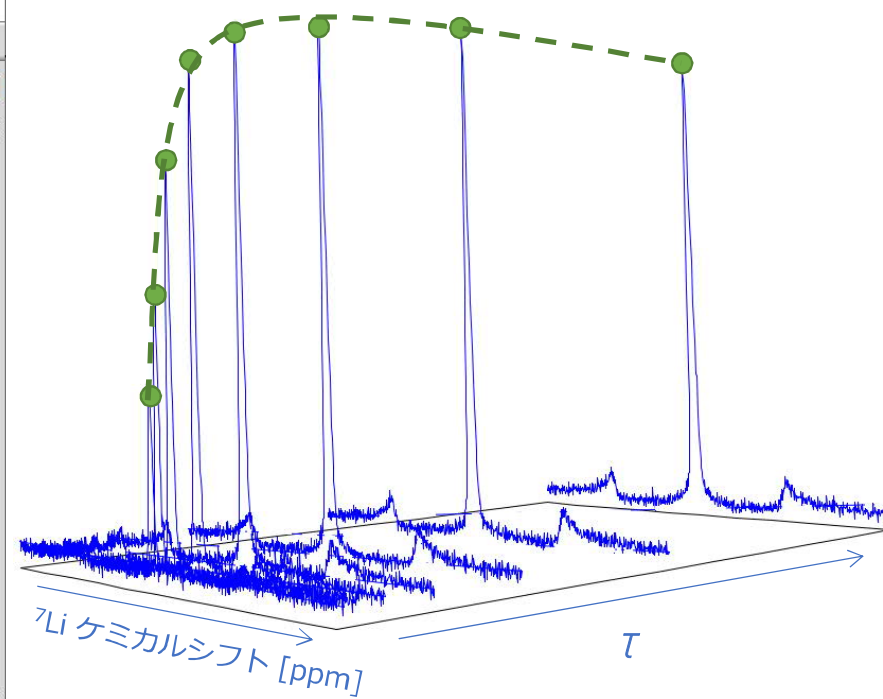
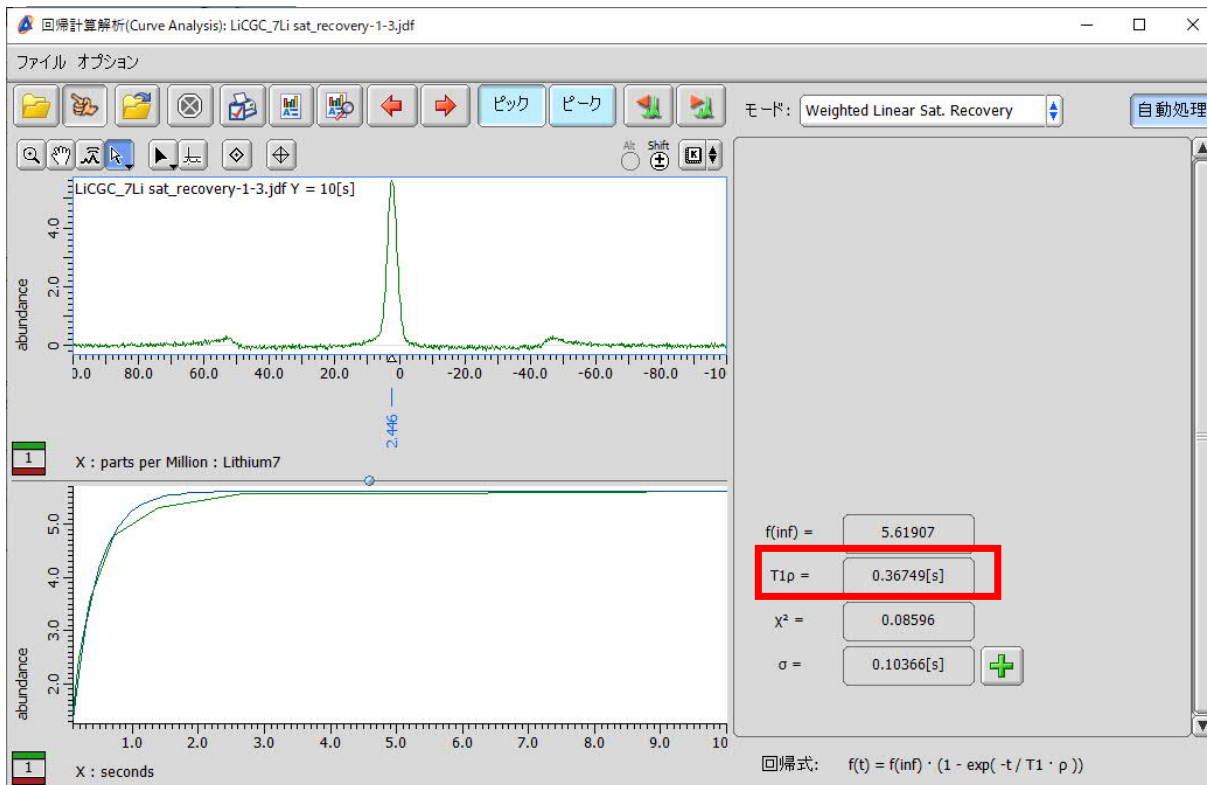


$^7\text{Li}$  ケミカルシフト [ppm]

磁場勾配強度  $g$

# 繰り返し待ち時間の最適化

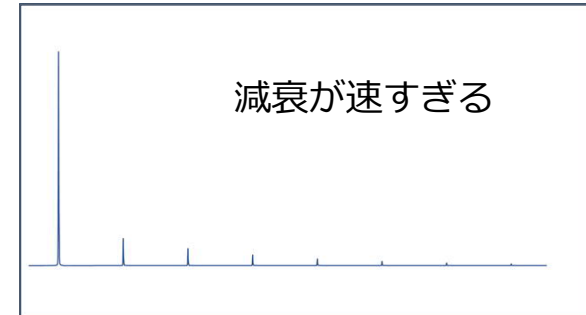
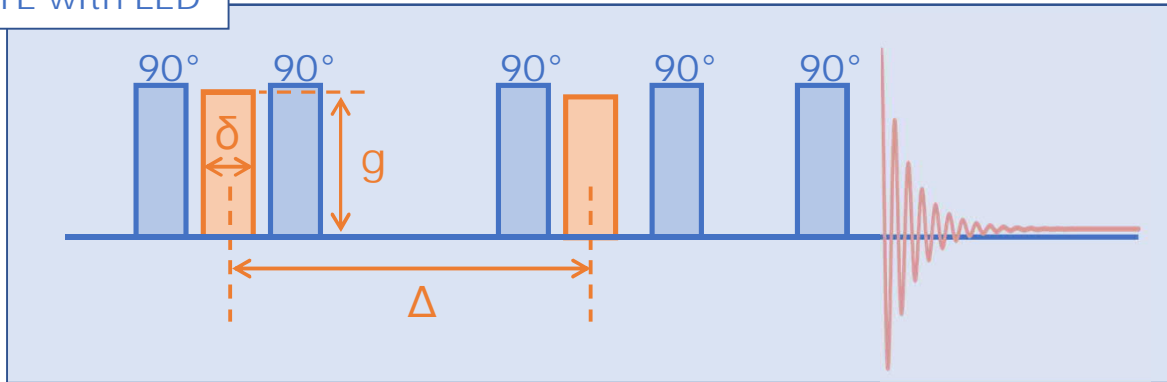
- 測定はS/N比をあげるため、複数回 ( $n \times 16$ ) 積算する
- 1scan後、磁化が平衡状態に戻るのを待つ
  - FIDの取り込み時間 + 繰り返し待ち時間  $\geq T_1 \times 5$  倍 (磁化が99%以上回復)
- $T_1$ の測定法：飽和回復法 (Saturation Recovery)



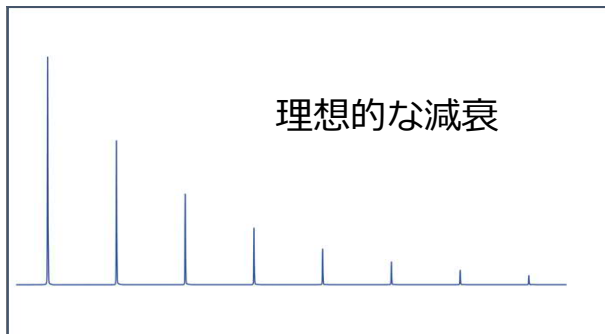


# $\delta$ と $\Delta$ の最適化

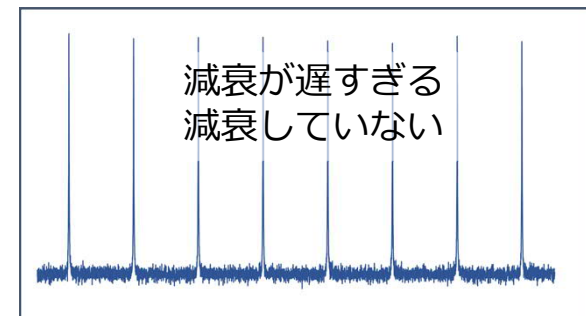
STE with LED



- グラジエントが強い :  $\delta$  を短く
- 拡散時間  $\Delta$  を短く



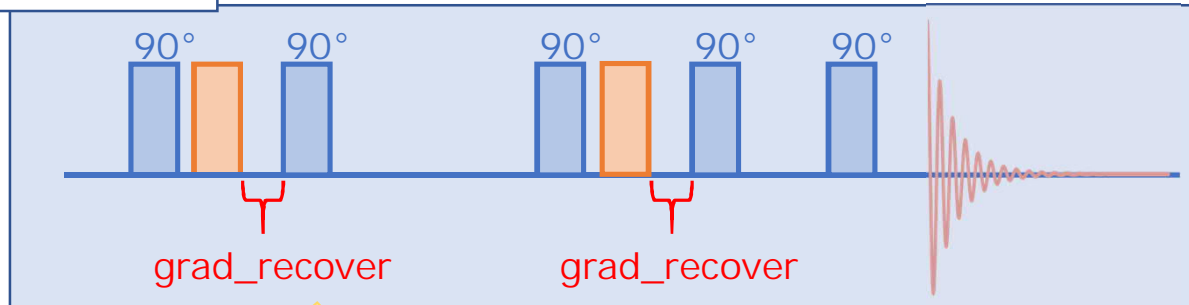
- 1点目と最後の2点で最適化測定
- 2点目のシグナル強度が1点目の10%前後かつ、ある程度S/Nがよいこと



- グラジエントが弱い :  $\delta$  を長く
- **グラジエントコイルの破損に注意**
- S/Nが悪くならない程度に拡散時間  $\Delta$  を長く

# Gradient recovery の最適化

STE with LED

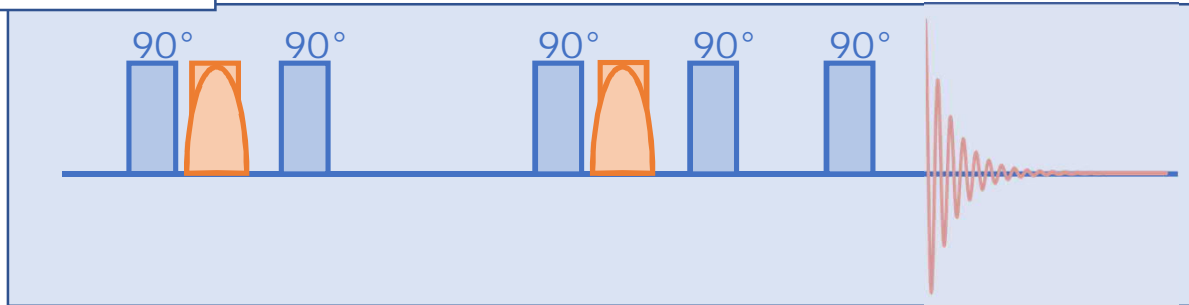




グラジエントパルスによる  
渦電流の影響を抑える

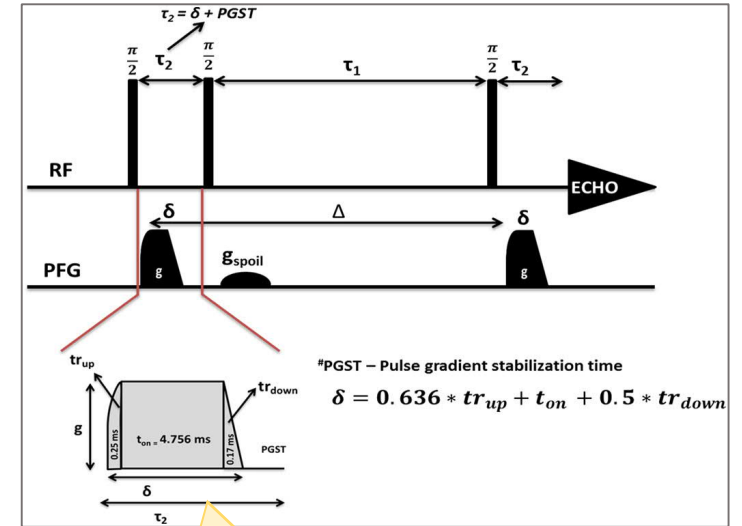
- $\text{grad\_recover} = 1.0 \sim 0.5 \text{ ms}$
- 短く設定 → 渦電流の影響でスペクトルが乱れる
- 長めに設定 →  $T_2$ が短い場合、シグナルが消失する

# グラジエントパルスshapeの検討

STE with LED



- SQUARE  と SINE  がある
- SQUARE グラジエント強め、渦電流影響大  
→ grad\_recover 長めに
- SINE 立ち上がり・立ち下がり緩やか 渦電流影響小  
→ grad\_recover 短くてもOK



渦電流の影響をより小さくするために  
グラジエントパルス形状を変えている

# 酸化物系電解質 ( $^7\text{Li}$ )

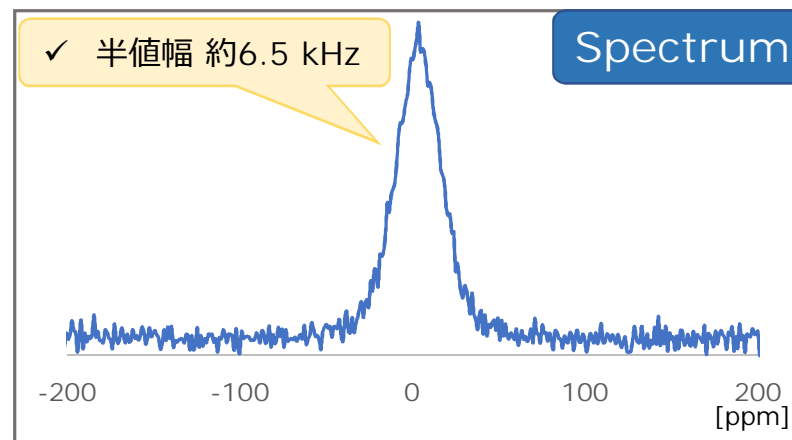
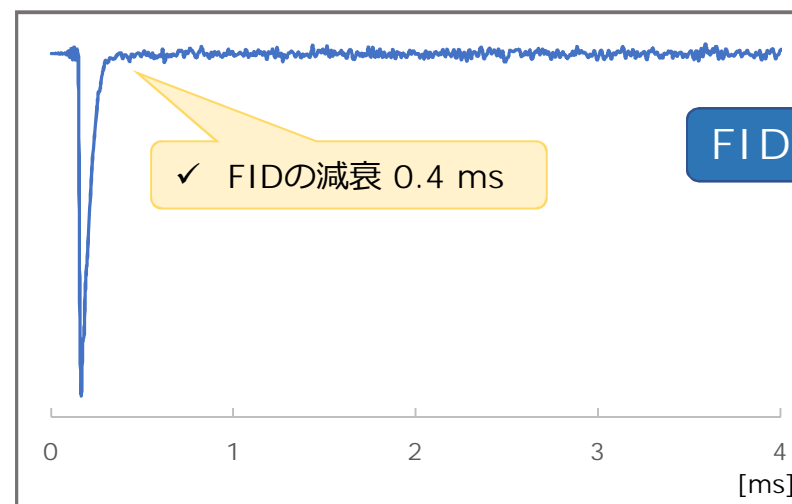
## 拡散測定

シグナルがでない！

- FIDの減衰が速い  
= 運動性 低い
- FIDがグラジエントリカバリーより短い

高分子電解質の場合  
✓ FIDの減衰 6.0 ms  
✓ 半値幅 約450 Hz

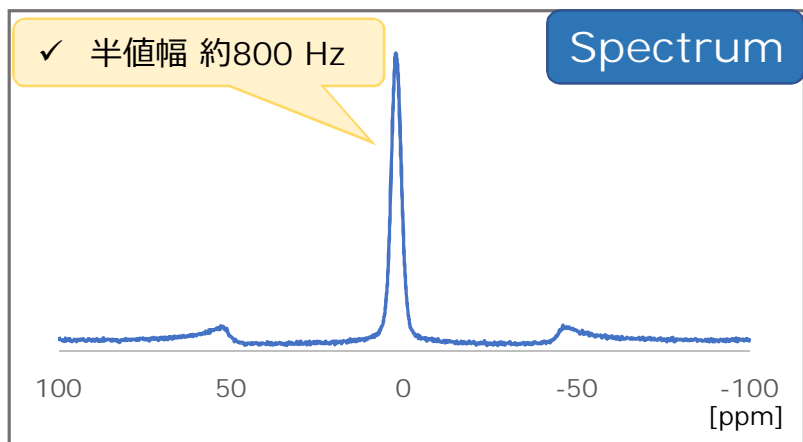
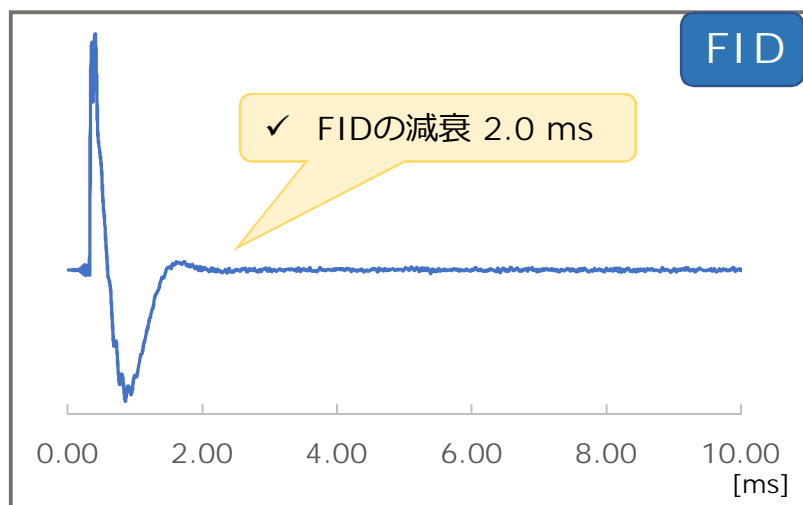
## 一次元測定



フーリエ変換

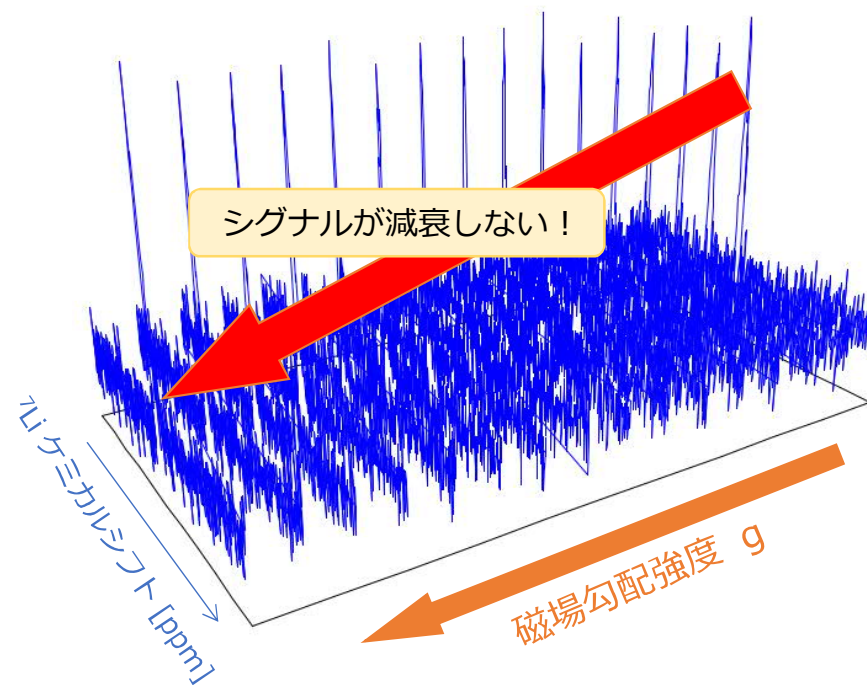
# ガラスセラミックス系電解質 ( $^7\text{Li}$ )

## 一次元測定



フーリエ変換

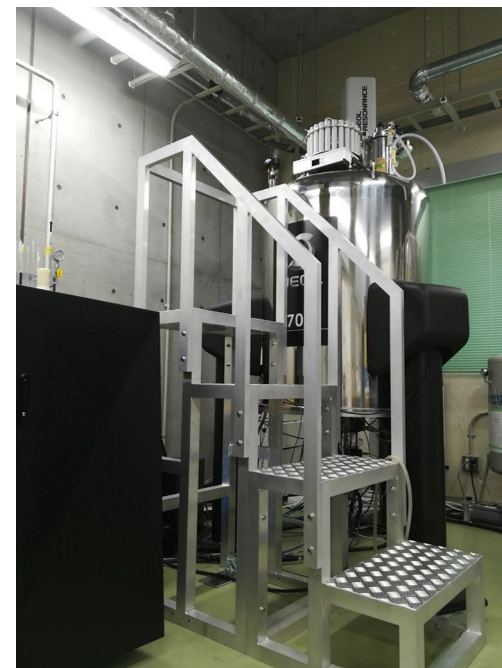
## 拡散測定



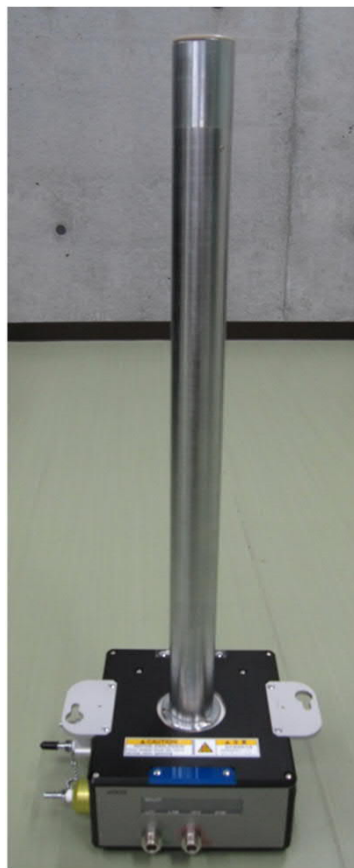
イオン伝導度 :  $1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  (25°C)

$T_1$ 測定からアプローチが必要

# 6. 装置紹介



# 名古屋工業大学のNMRの紹介



プローブ

## 600MHz NMR

- 拡散プローブ  
グラジエントアンプ 30A電源  
→ 拡散係数  $\sim 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$
- 3.2mmMASプローブ  
回転数max : 22kHz
- 8mmMASプローブ  
大容量、 $^{29}\text{Si}$ 核測定  
回転数max : 8kHz
- 1mmMASプローブ  
高分解能 $^1\text{H}$ 測定  
ハイスピードMAS : 70kHz



8mm

3.2mm

1mm

1円玉

サンプルチューブ

1200G/cm以上の高勾配磁場で  
ポリマー試料や多核種の拡散係数測定に有効!!

### 拡散係数測定用高勾配磁場プローブ

《特徴》

- 1200G/cm以上（30A電源使用時）の高勾配磁場が印加可能です。
- チューナブルプローブで、主要な核種に関してはオートチューンも可能です。
- 使い勝手は標準チューナブルプローブと等しく、試料交換も容易です。

《仕様》  
観測核： $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$   
最大発生勾配磁場強度：12T/m以上（30A電源）  
試料管外径：5mm  
温度可変範囲： $-70^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$

NMRによる拡散係数の測定は、下記で表される信号強度  $I(G)$  の減衰カーブに対する数学的な計算またはフィッティングによって求められます。

$$\frac{I(G)}{I(0)} = \exp\left[-(\gamma G \delta)^2 D \left(\frac{\delta}{3}\right)\right]$$

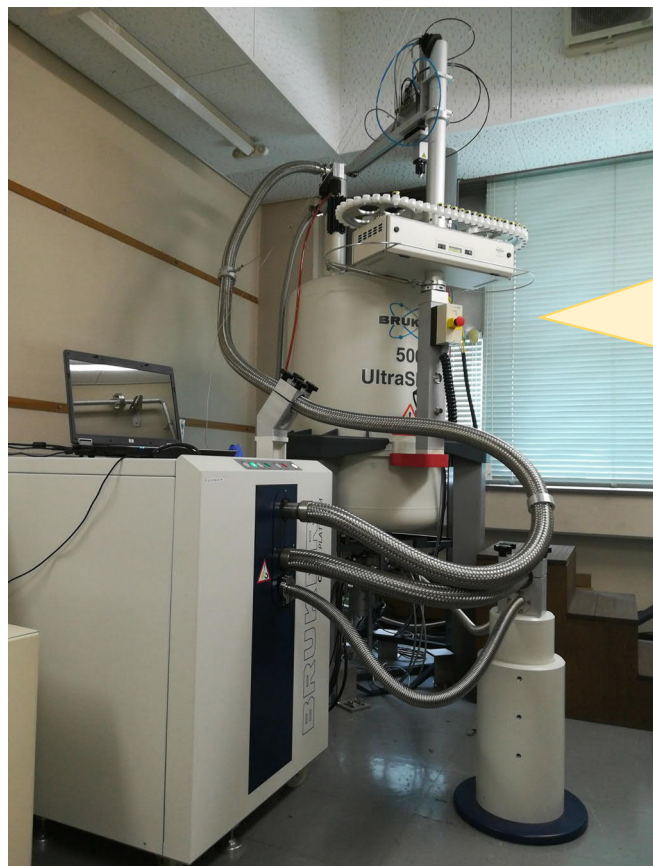
γ: 磁気回転比  
G: 磁場勾配強度  
δ: 磁場勾配パルス幅  
Δ: 拡散時間  
D: 自己拡散係数

このうち、Δで設定できる最大値は試料の緩和時間と決まり、δの値は各システムで最大値に大差なく、一般的には数msの値となります。このため、拡散係数の小さい試料（高分子ポリマー）や磁気回転比の大きくない核種（ $^{13}\text{C}$ など）の拡散係数値を求めるためには、大きな磁場勾配が必要となります。

《実測例》  
LIB用固体電解質中の $^7\text{Li}$ 核拡散係数測定

データご提供  
旭化成株式会社基礎技術研究所 橋本 隆博 様  
旭化成株式会社基礎技術研究所 橋本 隆博 様  
吉野研究所 藤澤川 仁 様

# 名古屋工業大学のNMRの紹介

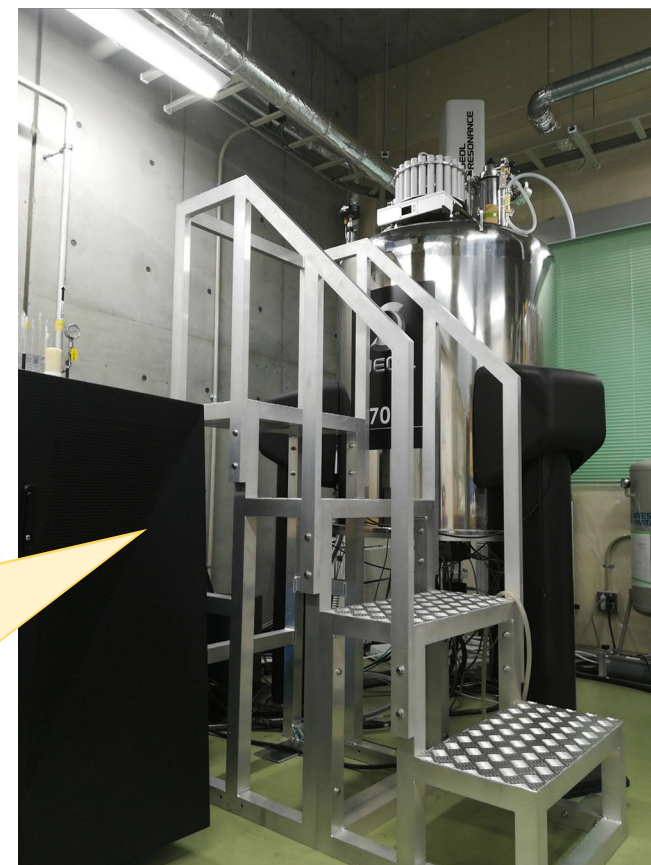


## 500MHz 溶液NMR

- クライオプローブ搭載
- 超高感度 $^{13}\text{C}$ ・ $^1\text{H}$ 測定に対応

## 700MHz 溶液NMR

- 高分解能多核測定
- Lowガンマプローブ (10mm)  
低周波数核に対応



- 他にも使える装置がたくさんあります! → <http://tic2.web.nitech.ac.jp/list/>
- 測定相談、申込、料金等はこちら → <http://tic2.web.nitech.ac.jp/gakugai/>