

固体NMRによるマテリアルダイナミクスの  
研究例と解析法  
～固体材料でNMRを活用するために～

東北大学 安東真理子

[andoryu@tohoku.ac.jp](mailto:andoryu@tohoku.ac.jp)

# 本日の内容

- 高磁場NMRと東北大学工学研究科のNMR
- 固体酸化物型燃料電池のNMR測定
  1. YSZのY-89NMRによる局所構造解析
  2.  $Y_2O_3-CeO_2$ のO-17NMRによる局所構造解析
  3. プロトン伝導体のSc-45NMR測定
- パルスNMR法によるcarbon rubber compositの構造解明
- 高温NMRによるLi電池電解質の測定～ $LiBH_4$ の解析例から～



# State of the art NMR magnet

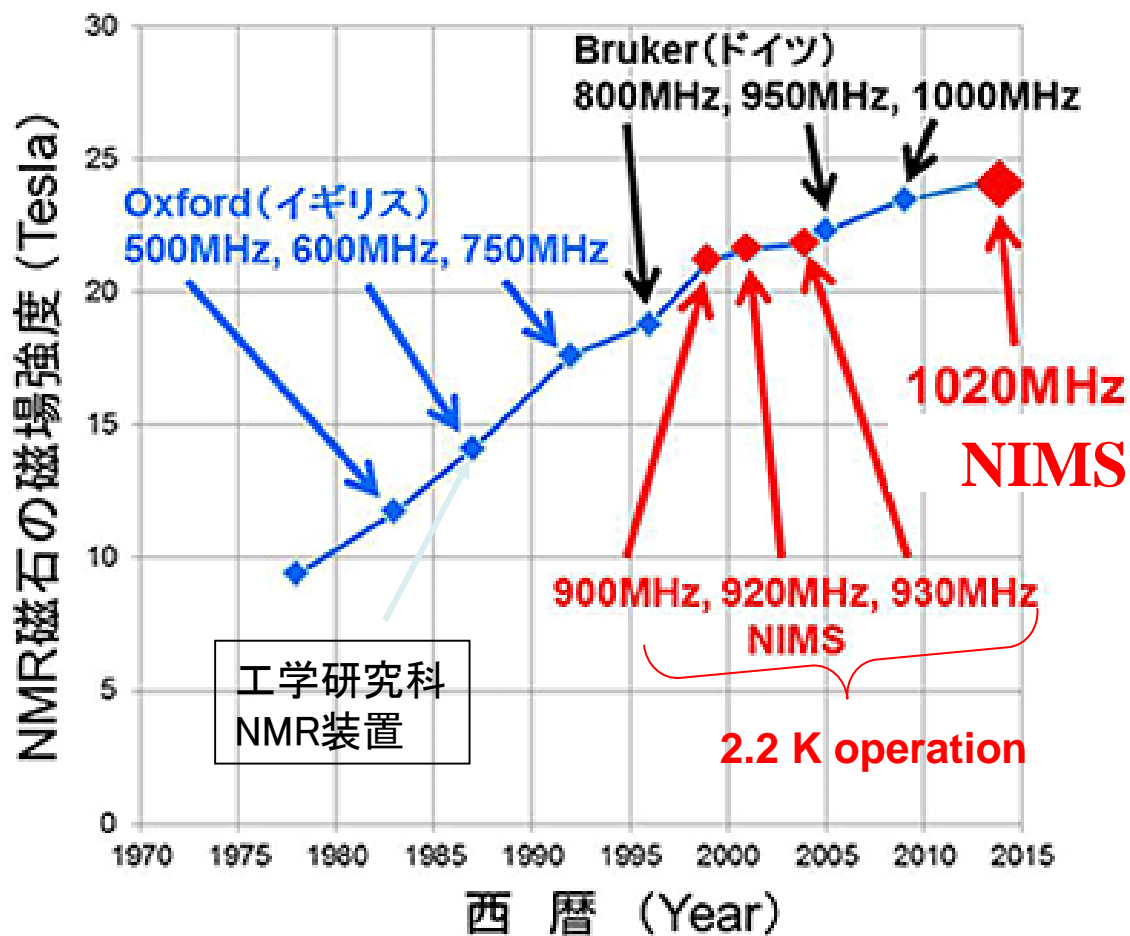


図1.NMR磁石の高磁場化に向けた各国の開発競争の状況



24T magnet at NIMS

写真1.NIMSで開発された1020MHz

# 東北大学工学研究科のNMR

600MHz



写真2. 600MHz NMR (JEOL RESONANCE)

300MHz



写真3. 300MHz NMR (JEOL RESONANCE)



# Probe

表1. 工学研究科NMR室 所有Probe

	600MHz	300MHz
固体	<p><b>【固体】</b></p> <p>①2重共鳴 1mm HXMASプローブ (観測核: <math>^1\text{H}</math>, <math>^{31}\text{P}</math>~<math>^{15}\text{N}</math>)</p> <p>②1.3mm MAS プローブ (観測核: <math>^1\text{H}</math>, <math>^7\text{Li}</math>, <math>^{13}\text{C}</math>, <math>^{45}\text{Sc}</math>, <math>^{17}\text{O}</math>)</p> <p>③2重共鳴 1mm F専用MASプローブ (観測核: <math>^{19}\text{F}</math>, <math>^{13}\text{C}</math>)</p> <p>④2重共鳴 2.5mm HXMASプローブ (観測核: <math>^1\text{H}</math>, <math>^{31}\text{P}</math>~<math>^{15}\text{N}</math>)</p> <p>⑤4mm プローブ (観測核: <math>^{11}\text{B}</math>~<math>^{29}\text{Si}</math>, <math>^{13}\text{C}</math>~<math>^{35}\text{Cl}</math>)</p> <p>⑥6mm Y専用プローブ (観測核: <math>^{89}\text{Y}</math>, <math>^{39}\text{K}</math>)</p> <p>⑦8mm Low-<math>\gamma</math>プローブ (観測核: <math>^{29}\text{Si}</math>~<math>^{25}\text{Mg}</math>)</p>	<p><b>【固体】</b></p> <p>①2重共鳴4mm HXMASプローブ (観測核: <math>^1\text{H}</math>, <math>^{31}\text{P}</math>~<math>^{15}\text{N}</math>)</p> <p>②高温拡散測定用GRプローブ 測定可能温度領域: 室温~500°C (観測核: <math>^1\text{H}</math>, <math>^7\text{Li}</math>, <math>^{23}\text{Na}</math>)</p> <p>③Bruker プロトンフリーProbe</p> <p>④2重共鳴4mm HX T3 MASプローブ (観測核: <math>^1\text{H}</math>, <math>^{31}\text{P}</math>~<math>^{15}\text{N}</math>) Varian製</p> <p>⑤2重共鳴7.5mm HX T3 MASプローブ (観測核: <math>^1\text{H}</math>, <math>^{13}\text{P}</math>~<math>^{15}\text{N}</math>) Varian製</p>
液体	<p><b>【液体】</b> 試料管径 5mm, 温度可変付き (室温~180°C)</p>	

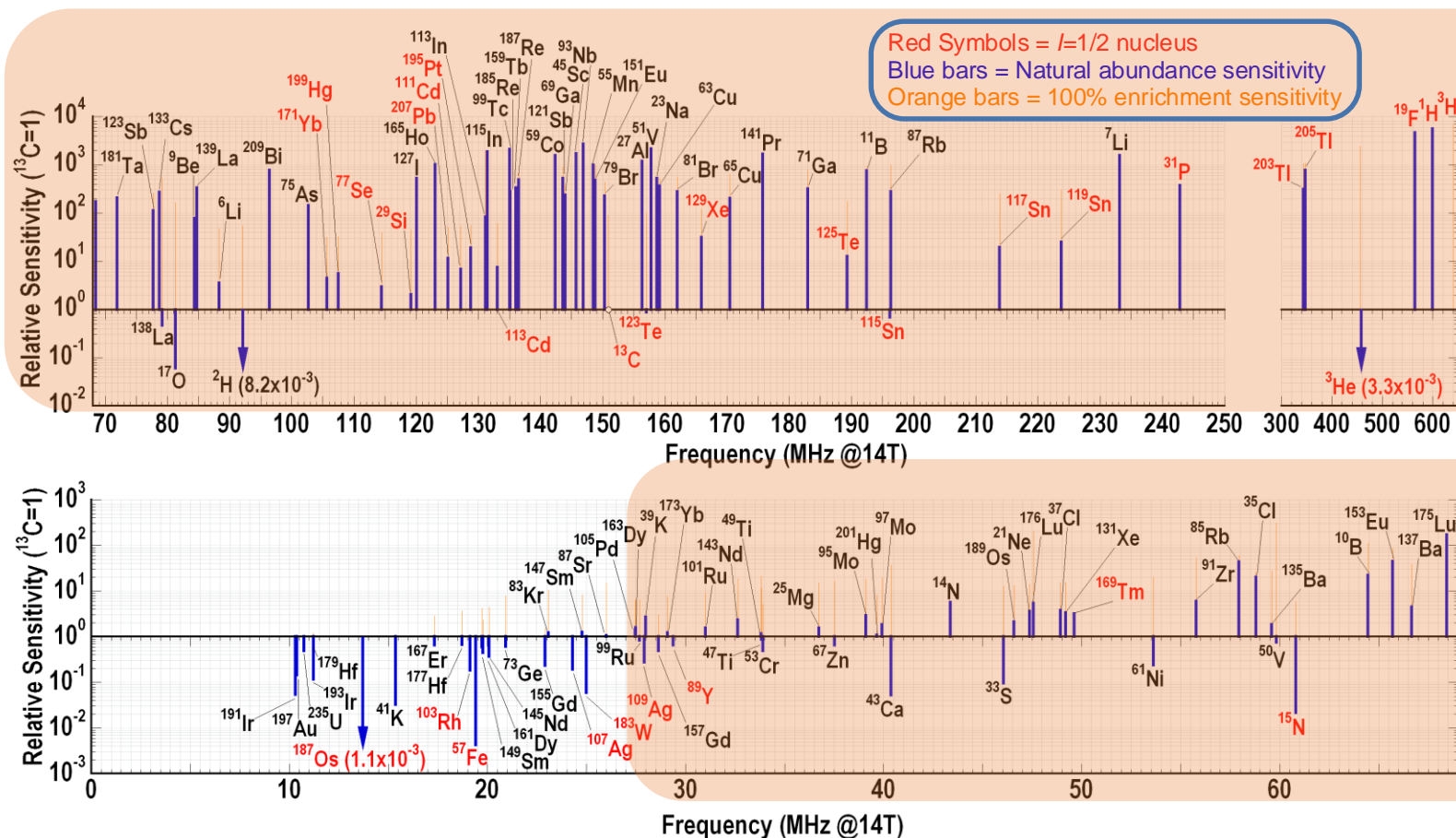




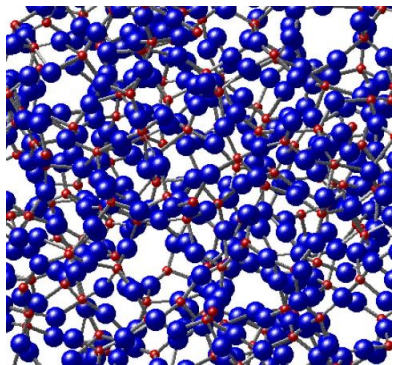
# NMR sensitivities

表2. 多核NMR感度表

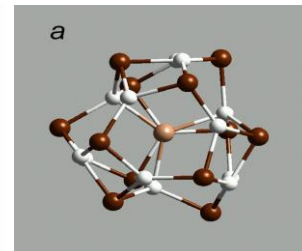
## 測定可能周波数領域



# 材料を測定対象としたNMR

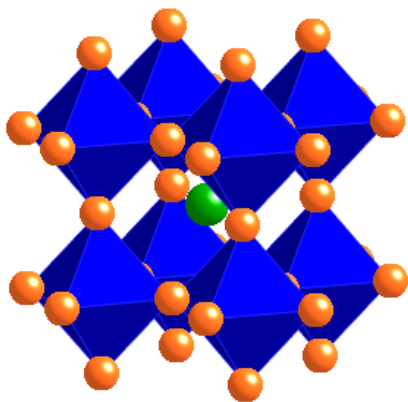


Glasses

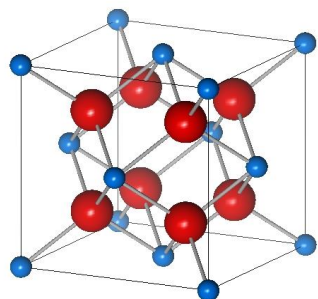


Nano Clusters

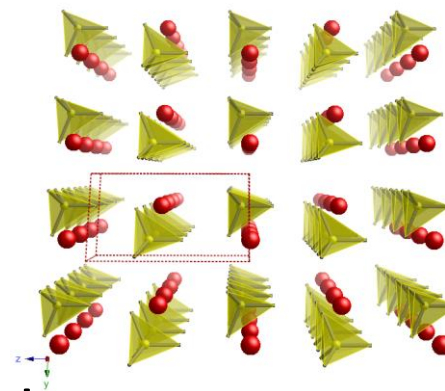
低炭素社会を実現するための次世代材料



Ceramics



Energy Materials



# 背景～水素社会の実現へ向けて～

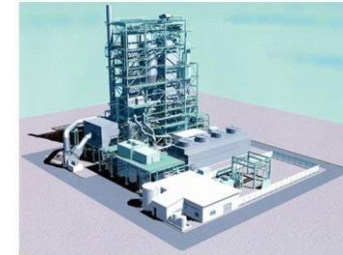
現在

普及初期段階

将来



石油精製



水素発電



業務・産業用  
燃料電池



光ファイバー



燃料電池車



冷凍トラック  
特殊車両 等



水素ジェット飛行機  
燃料電池飛行機



ロケット燃料



家庭用燃料電池



燃料電池列車

図1 現在普及している水素材料と将来期待される工業利用



# 1. YSZのY-89NMRによる局所構造解析

# 固体電解質型燃料電池 (SOFC)

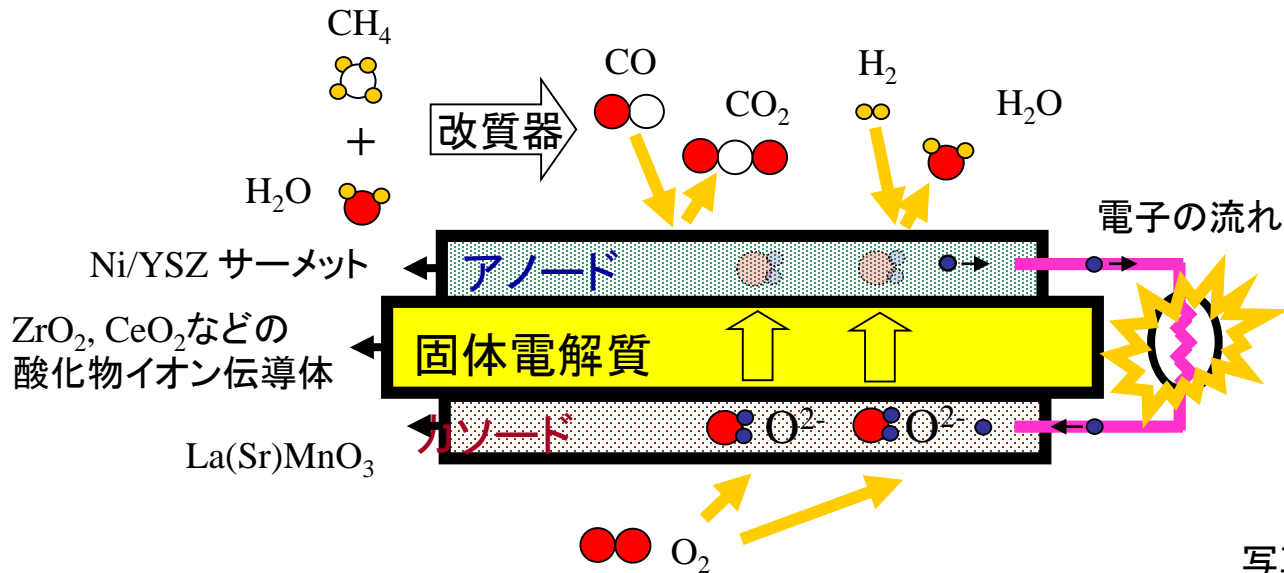


図2. 固体酸化物型燃料電池 SOFCの仕組み



写真4. 大阪ガスが開発したエネファーム type S

表3. 燃料電池の種類と特徴

	固体高分子形 PEFC	リン酸型 PAFC	熔融炭酸塩型 MCFC	固体酸化物型 SOFC
電解質	高分子膜	リン酸水溶液	熔融炭酸塩	ジルコニア系セラミックス
イオン伝導体	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
運転温度	70~90℃	200℃	650℃	800~1000℃
電池反応可能な燃料ガス	H <sub>2</sub> (数10ppm以下)	H <sub>2</sub> (数%以下)	H <sub>2</sub> , CO メタンなど内部改質が可能	H <sub>2</sub> , CO メタンなどの内部改質が可能
発電効率	30~45%程度	40~47%	50~67%	47~70%

# 酸化物イオン伝導材料 安定化ジルコニア ( $Y_2O_3-ZrO_2:YSZ$ )

立方晶蛍石型構造

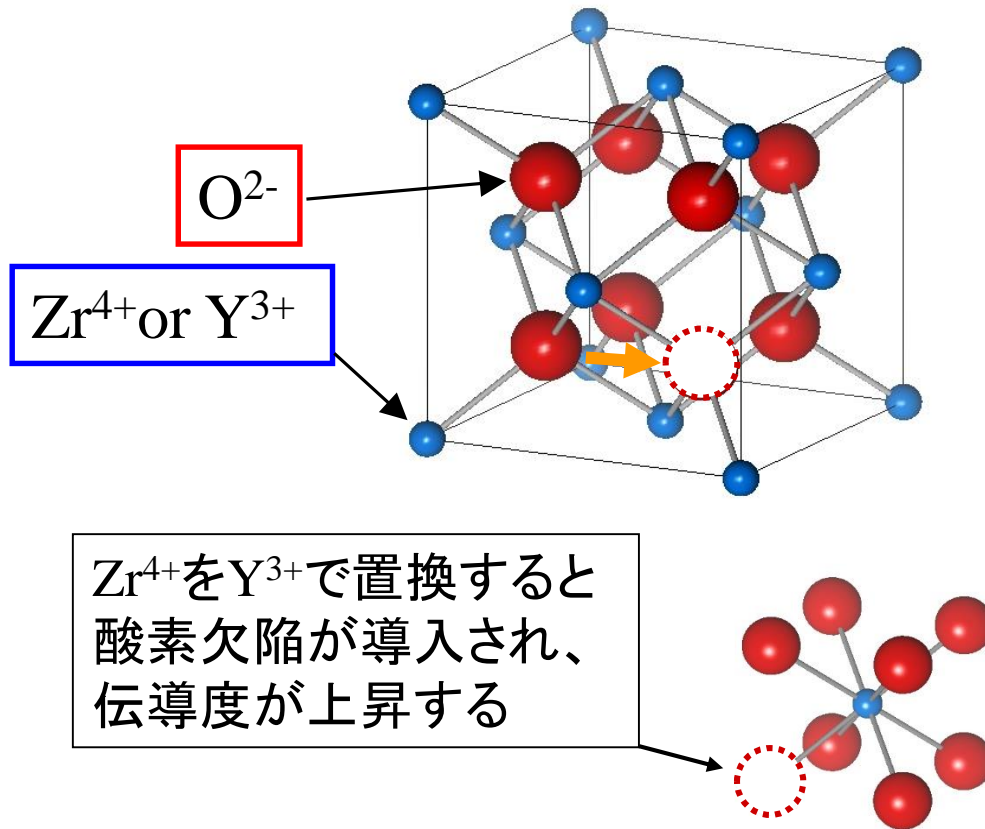


図3.  $Y_2O_3-ZrO_2$ の結晶構造

Conductivity of YSZ

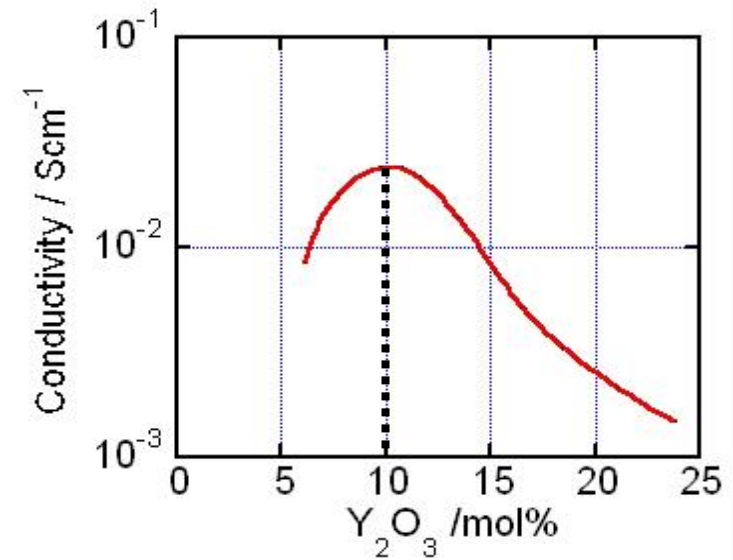


図4.  $Y_2O_3-ZrO_2$ の伝導度

# NMR sensitivities

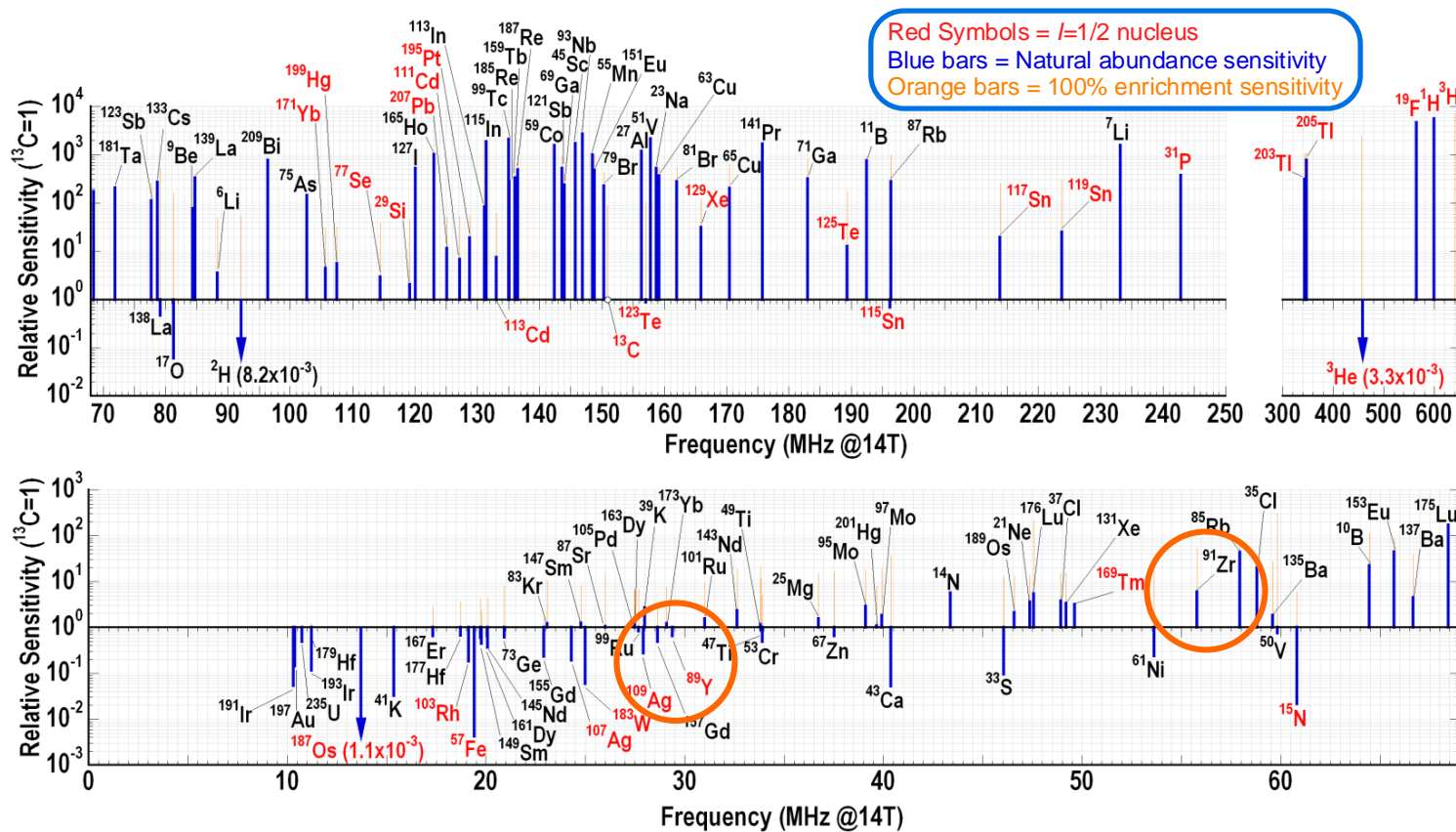


図5. NMR感度表@14T



# Y-89 NMR測定条件

磁場強度 : 14 T

$^{89}\text{Y}$  共鳴周波数 : 29.41 MHz

6mm $\phi$  ローター一回転速度 : 10 kHz

繰返し時間 : 5 [s]

積算回数 : 10000~50000

化学シフト標準物質 : 1 M  $\text{YCl}_3$

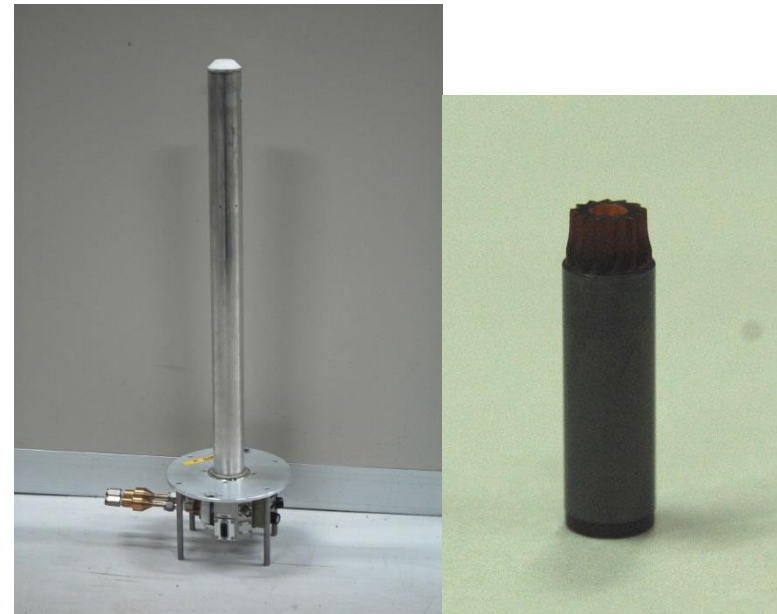
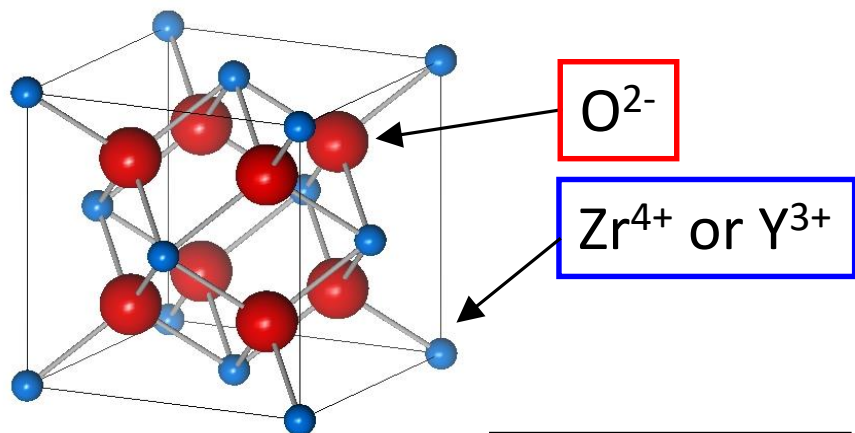


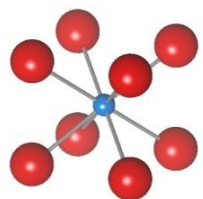
写真5.  $^{89}\text{Y}$ 専用6mm $\Phi$ プローブと試料管

# Oxygen defects characterization of Yttria-stabilized zirconia (YSZ)

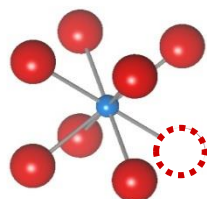
## Yttria-stabilized zirconia (YSZ)



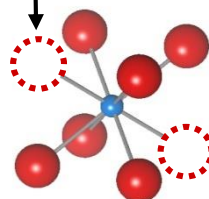
Oxygen vacancy



8 coordinated



7 coordinated



6 coordinated

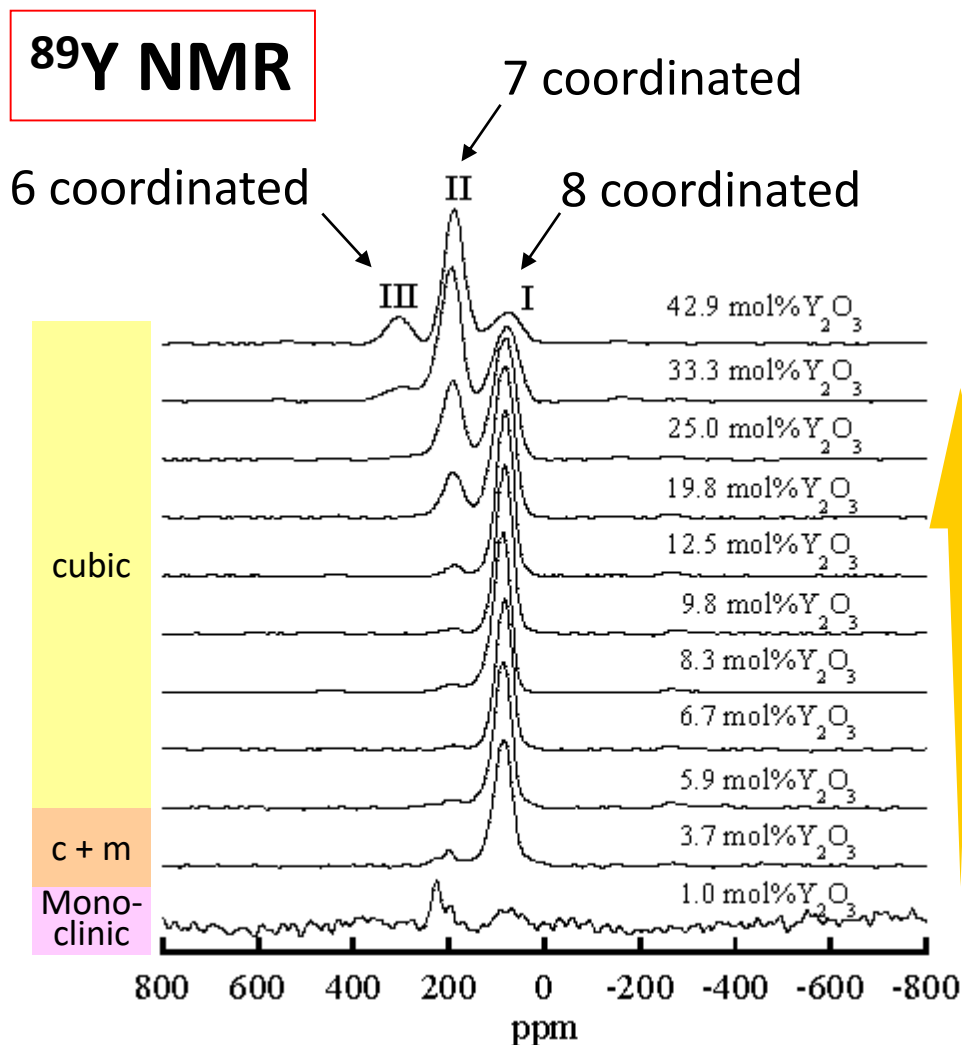


図6  $Y_2O_3$  dependence of  $^{89}Y$  MAS-NMR spectra for YSZ

Kawata et al. *Solid State Ionics*, 2006

# Calculation of oxygen vacancy concentration

- $C_Y$  : Average coordination number of Y
- $C_{Zr}$  : Average coordination number of Zr
- $C_{cation}$  : Average coordination number of all cations

- $\delta_Y$  : Oxygen vacancy concentration around Y
- $\delta_{Zr}$  : Oxygen vacancy concentration around Zr
- $\Delta$  : Total oxygen vacancy in a sample

$$(1-x)[ZrO_{2-\delta_{Zr}}] \cdot x[YO_{2-\delta_Y}] \quad (1)$$

$$C_Y = 8 \times I8 + 7 \times I7 + 6 \times I6 \quad (2) \text{ from } ^{89}\text{Y NMR}$$

$$\begin{aligned} C_{cation} &= 8 \cdot (1 - \delta / 2) = 8 - 2x \\ &= x \cdot C_Y + (1 - x) \cdot C_{Zr} \end{aligned} \quad (3)$$

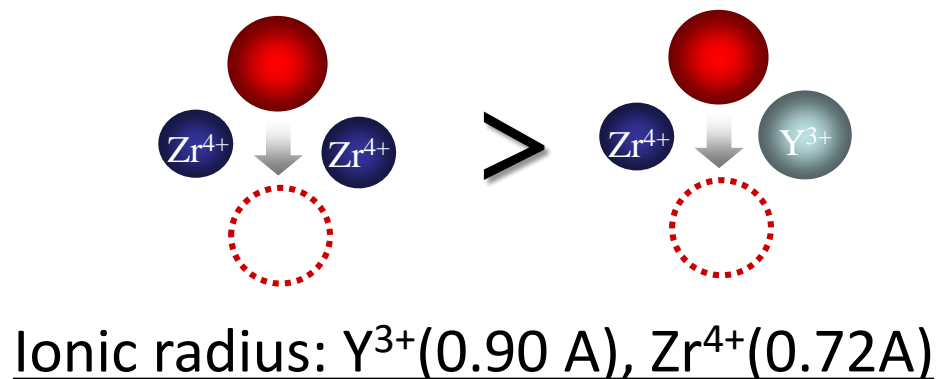
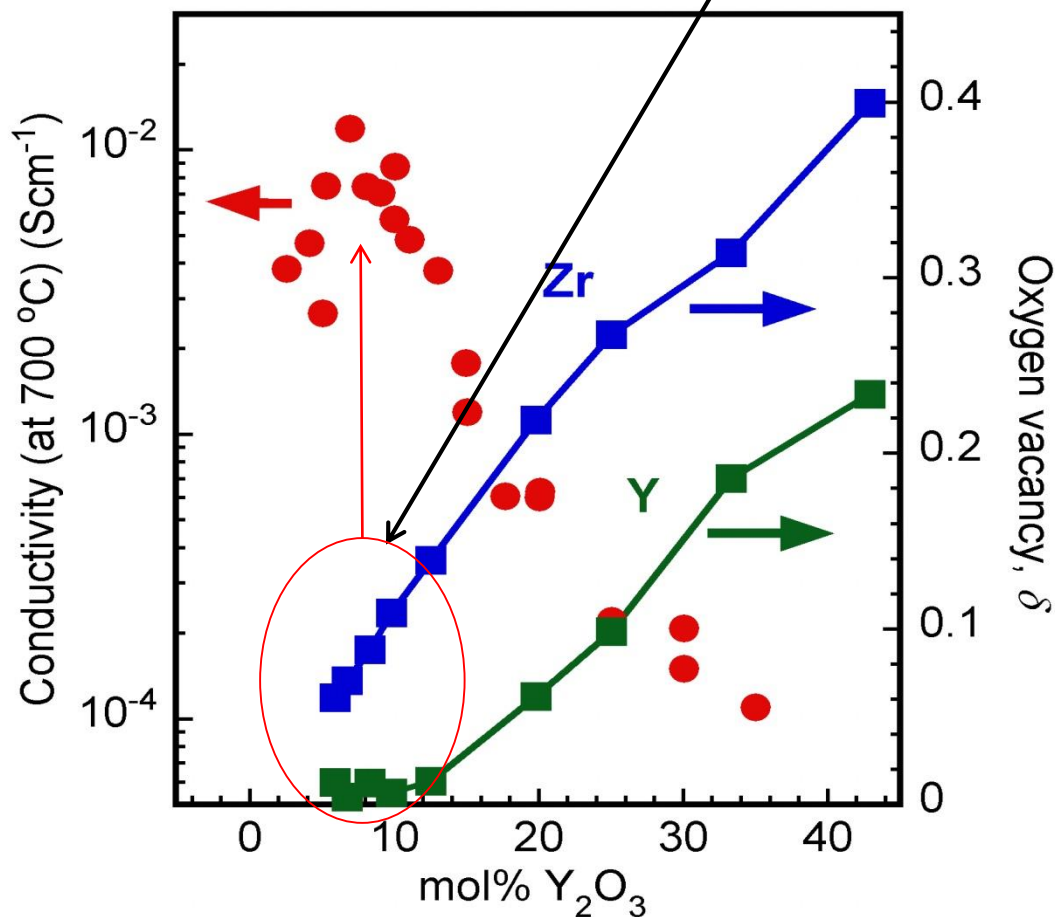
$$\delta_Y = 2 - C_Y / 4 \quad (4)$$

$$\delta_{Zr} = 2 - C_{Zr} / 4 \quad (5)$$

Kawada et al. *Solid State Ionics*, 177, 1687 (2006)

# Correlation between oxygen defect and conductivity

## Preferential location of oxygen defects to Zr environment



カチオン周りの酸素空孔濃度はカチオンの配位数変化をNMRから観測することにより、算出することが出来る

図7  $^{89}Y$  NMR測定から分かった酸素空孔濃度とYSZの伝導度の比較

Kawata et al. *Solid State Ionics*, 177, 1687 (2006)



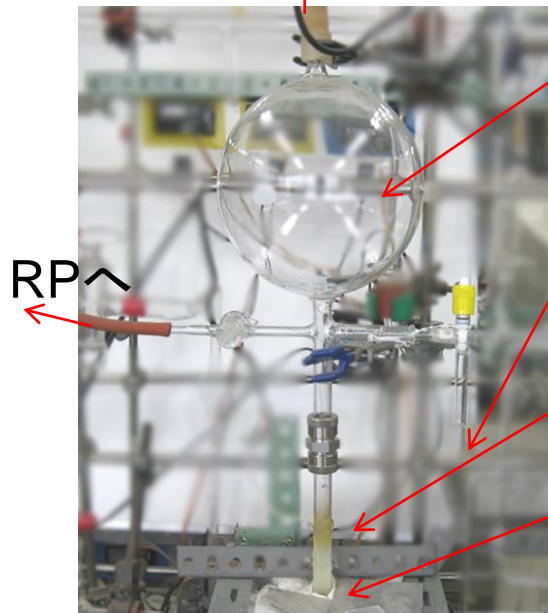
## 2. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ の O-17 NMR による 局所構造解析

# O-17 NMRによる $Y_2O_3-CeO_2$ 構造解析の測定条件

## O-17置換

実験条件  
試料重量 約200 mg  
温度 500°C  
時間 12 h

圧力計



ガスため  
(3L)

$^{17}O$ 濃縮水  
( $^{17}O/O$  約40%)

石英ガラス管  
中にサンプル  
(白金セル内に配置)

電気炉  
(使用時は上がる)

写真6 O-17置換装置

# O-17 NMR Measurement Conditions

## 930MHz

磁場強度 :	21.8 T
$^{17}\text{O}$ 周波数 :	126.02 [MHz]
試料回転数 (4.0 mm $\phi$ ) :	18 [kHz]
繰り返し時間 :	5 [s]
積算回数 :	2000~10000
化学シフト標準試料 :	$\text{H}_2\text{O}$

## 500MHz

磁場強度 :	11.4 T
$^{17}\text{O}$ 周波数 :	67.8 [MHz]
試料回転数 (3.2 mm $\phi$ ) :	22 [kHz]
繰り返し時間 :	5 [s]
積算回数 :	12000~52000
化学シフト標準試料 :	$\text{H}_2\text{O}$



写真7 930MHz NMR, NIMS, Tsukuba



# Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> (YDC)のO-17 NMR

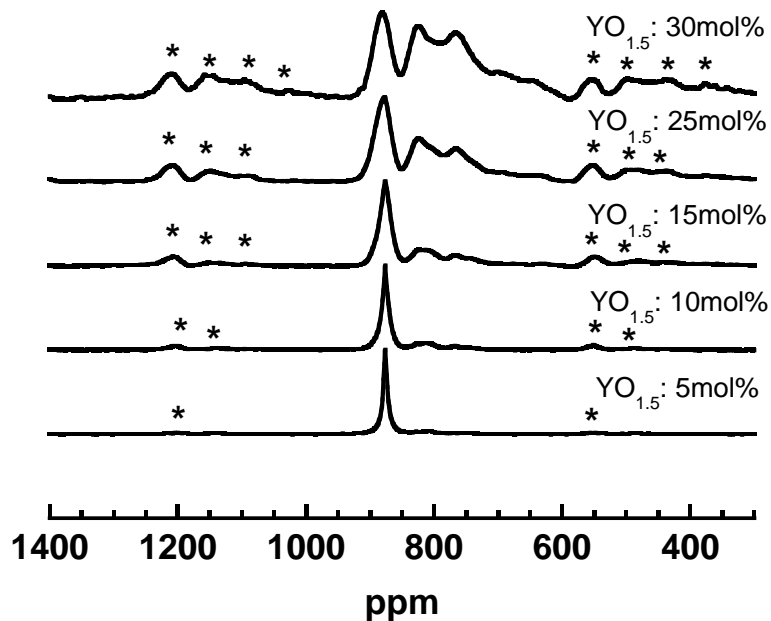


図8. YDC O-17NMRスペクトル

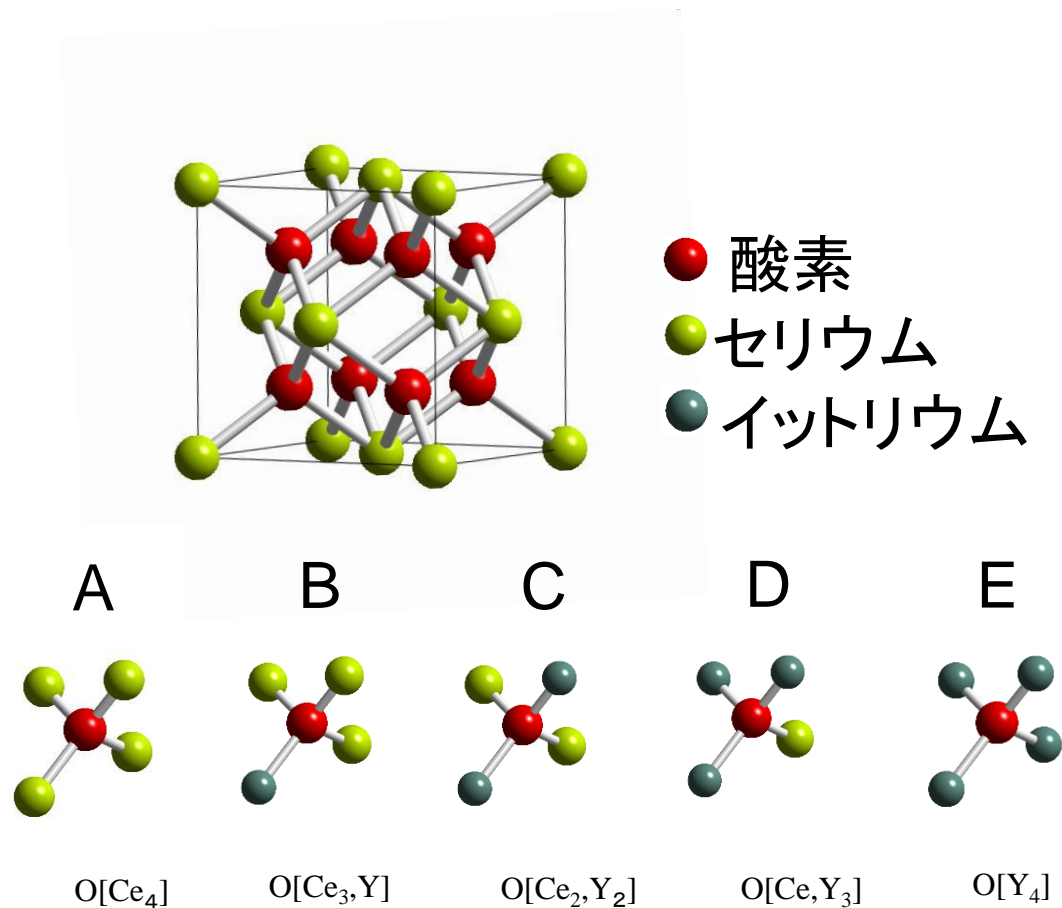


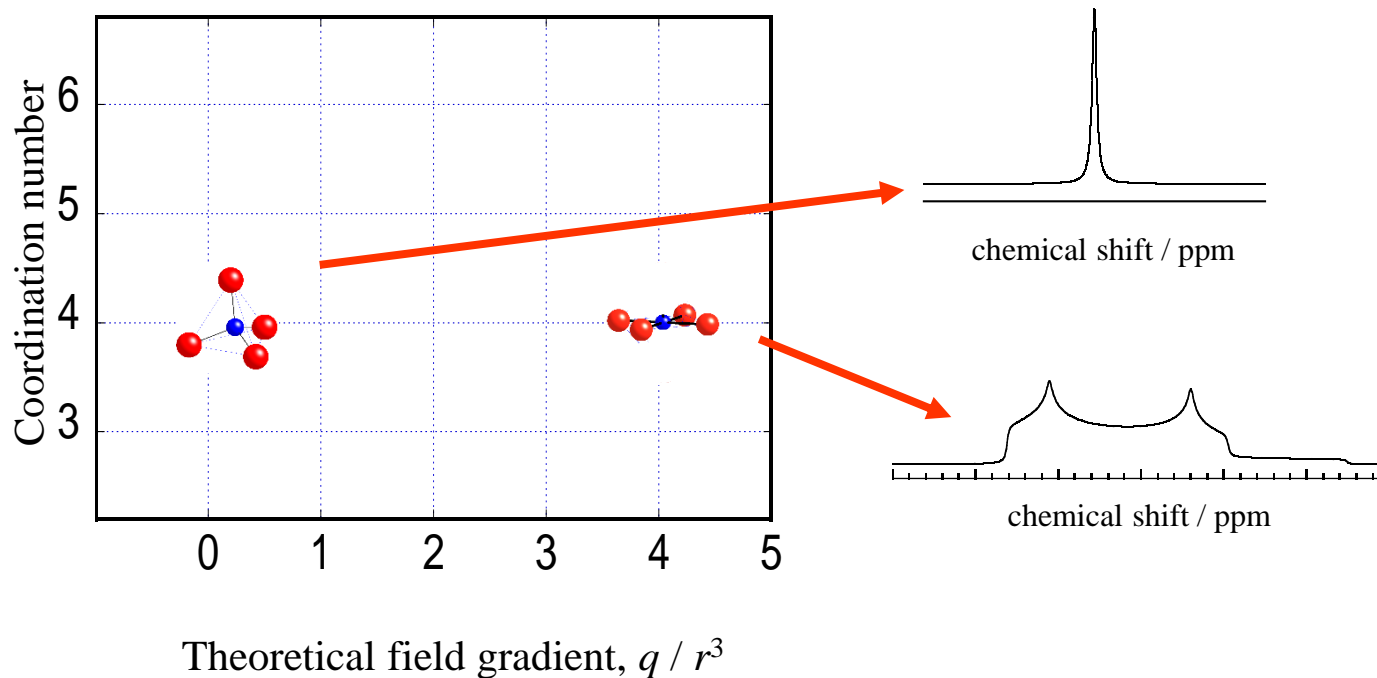
図9. YDC結晶構造と酸素サイト

Ando et al. *Solid State Ionics* 2011



$^{17}\text{O}$

$I=5/2$  nucleus with nuclear quadrupole moment  $Q = -5 \times 10^{-23} \text{ m}^2$



電場勾配が大きいことによる信号の分裂パターンか？の判断が必要



# 異なる磁場でのO-17 NMR測定

2つの磁場で差異は見られなかった  
→四極子による分裂パターンではない

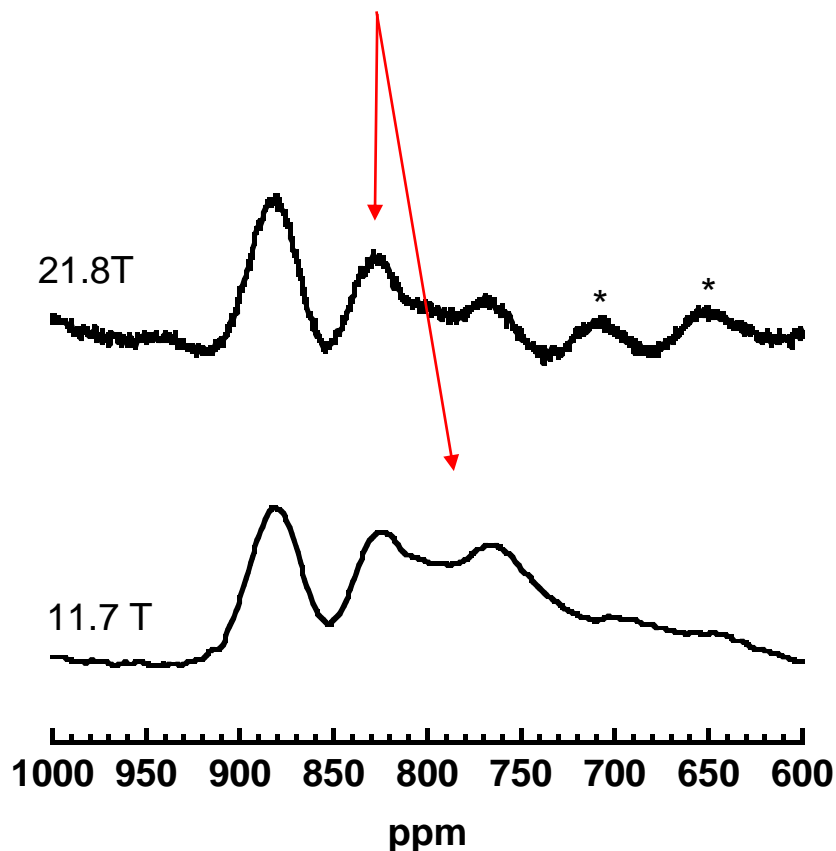
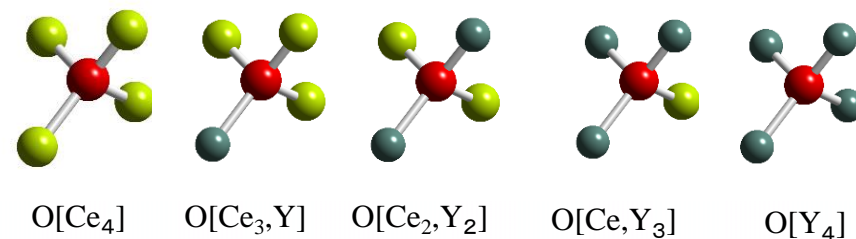


図10. 異なる磁場によるスペクトルの確認

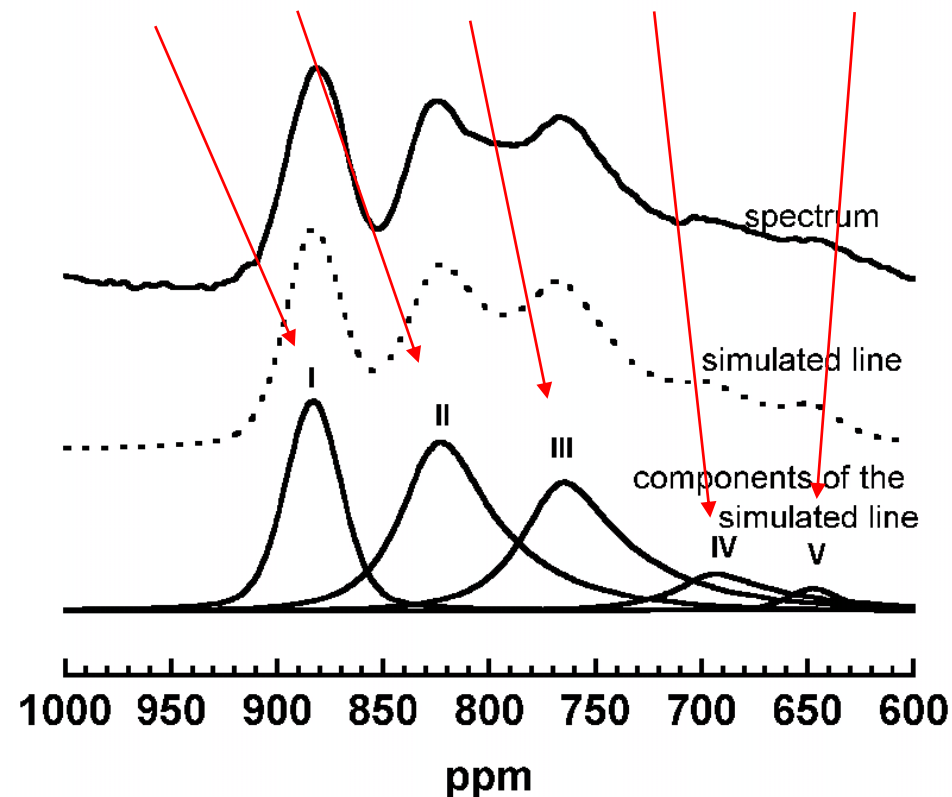


図11. ピーク分離とアサイン

### 3. プロトン伝導体のSc-45NMR測定

# Perovskite protonic conductors

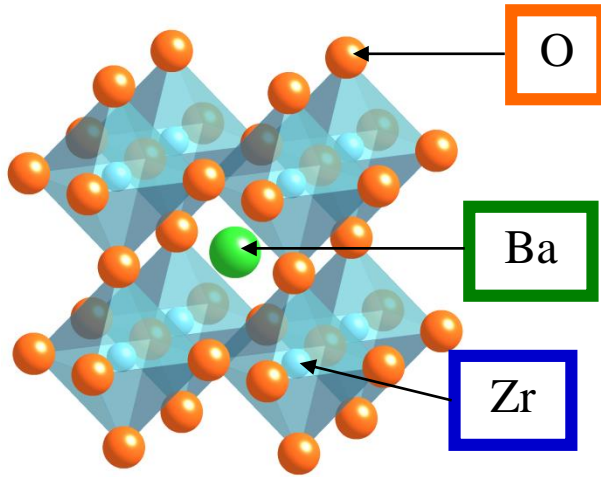
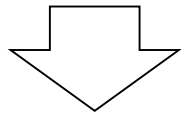


図13 BaZrO<sub>3</sub>の結晶構造

- High conductivity
- Good chemical stability
- × Hole conduction at high  $PO_2$
- ? Proton mobility and concentration dependence on dopants



Analysis of local defect structure

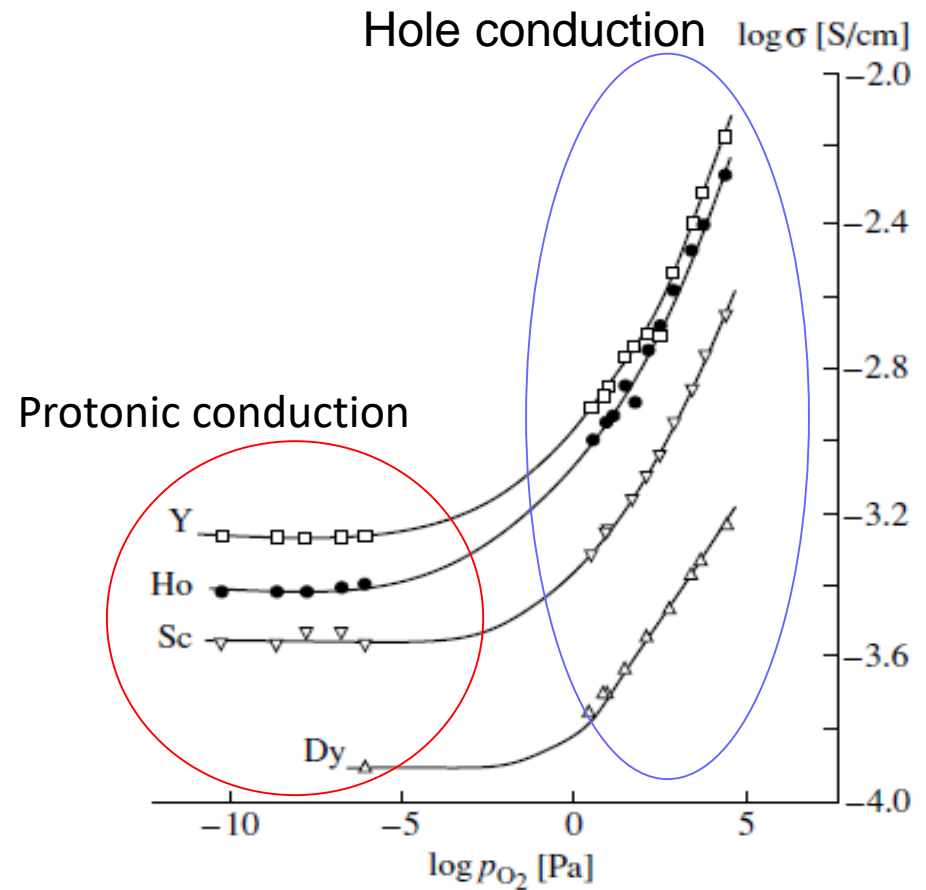


図12. Conductivity vs. oxygen partial pressure for BaZr<sub>0.93</sub>R<sub>0.07</sub>O<sub>3-d</sub> (R: Y, Ho, Sc, Dy) at 921°C.

V. P. Gorelov *et al.*, *Inorg. Mater.* **37**, (2001) 535.

# Nuclear quadrupole interaction

$^{45}\text{Sc}$

$I=7/2$  nucleus with nuclear quadrupole moment  $Q = -0.22 \text{ fm}^2$

○ Quadrupole coupling constant ( $C_Q$ )

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h}$$

$eq$ : electric field gradient (EFG) at the nucleus  
 $eQ$ : electric quadrupole moment

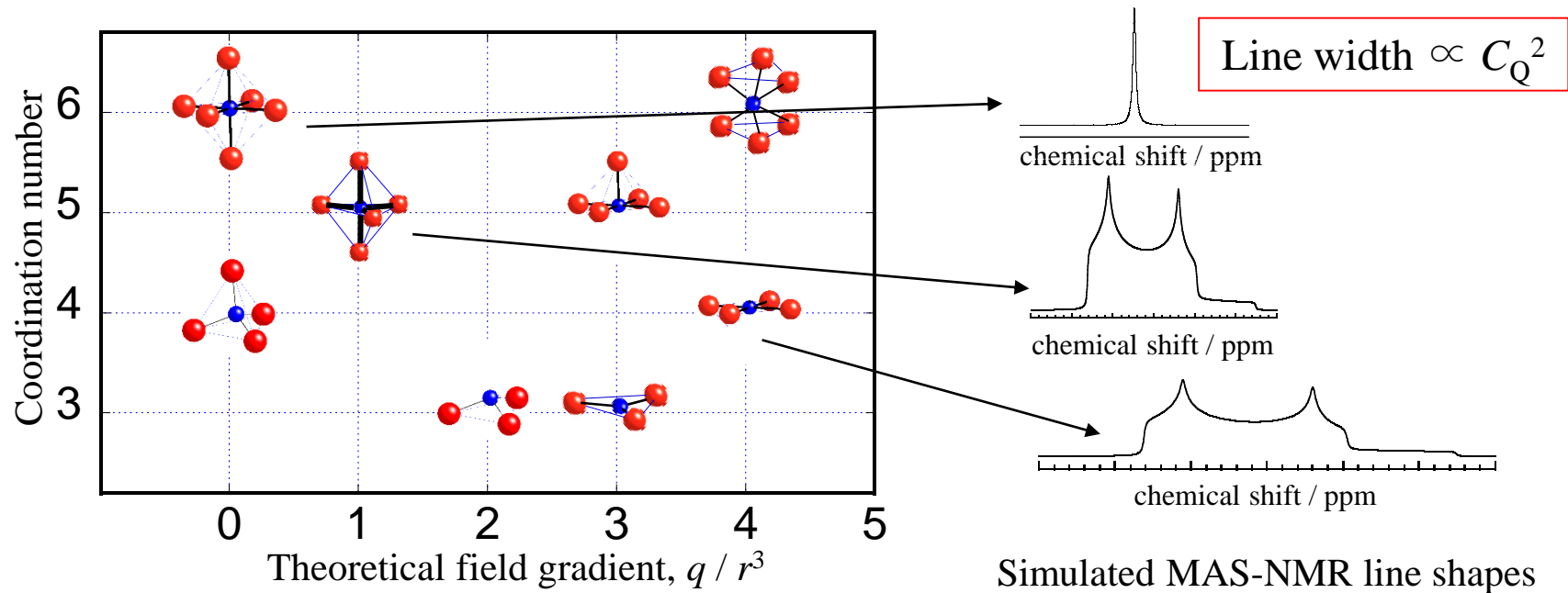
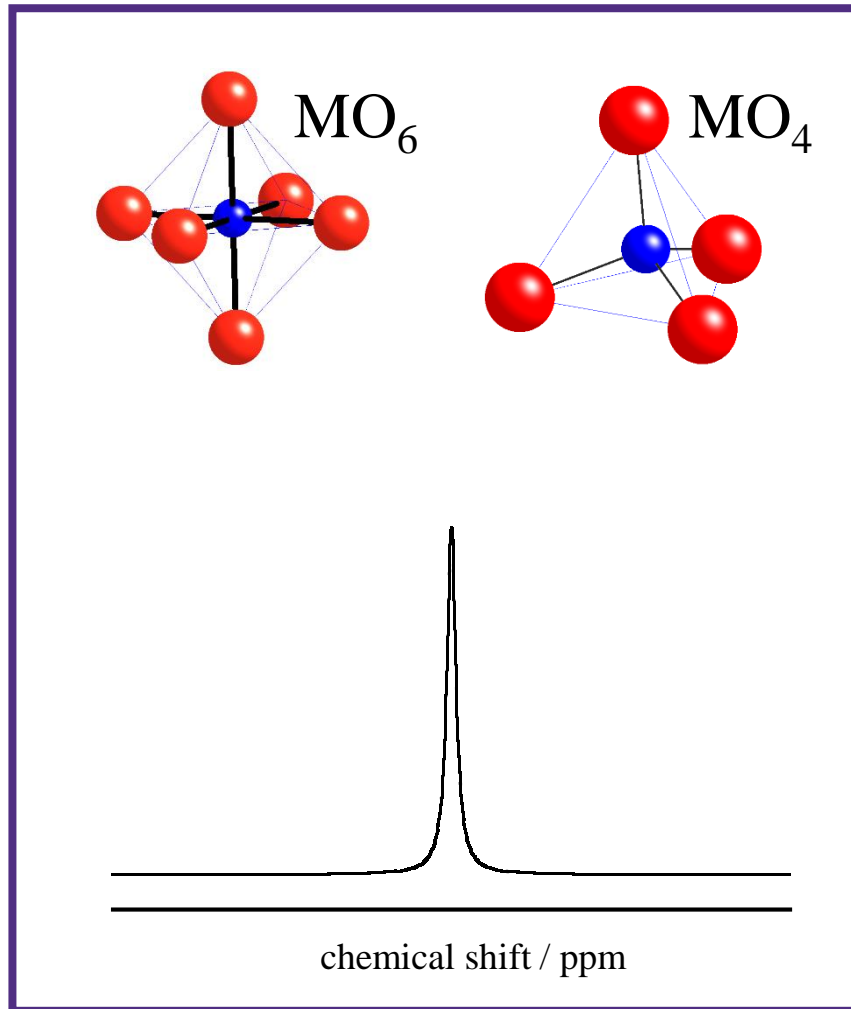


図13 配位数、分子構造と電場勾配理論値の関係。

# Theoretical NMR spectra of different $C_Q$

NMR spectra of  $C_Q = 0$



NMR spectra of large  $C_Q$

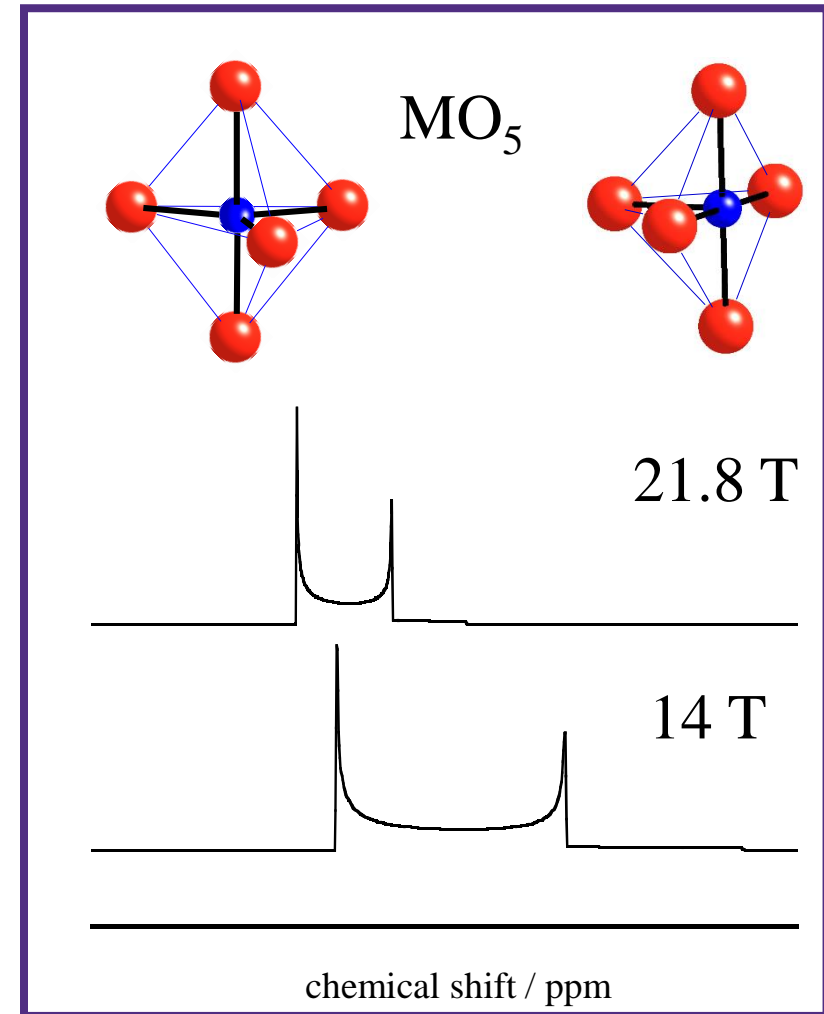


図14  $C_Q$  の大小がスペクトルに与える影響



# Coordination number and chemical shift

## NMR peaks from $\text{ScO}_6$

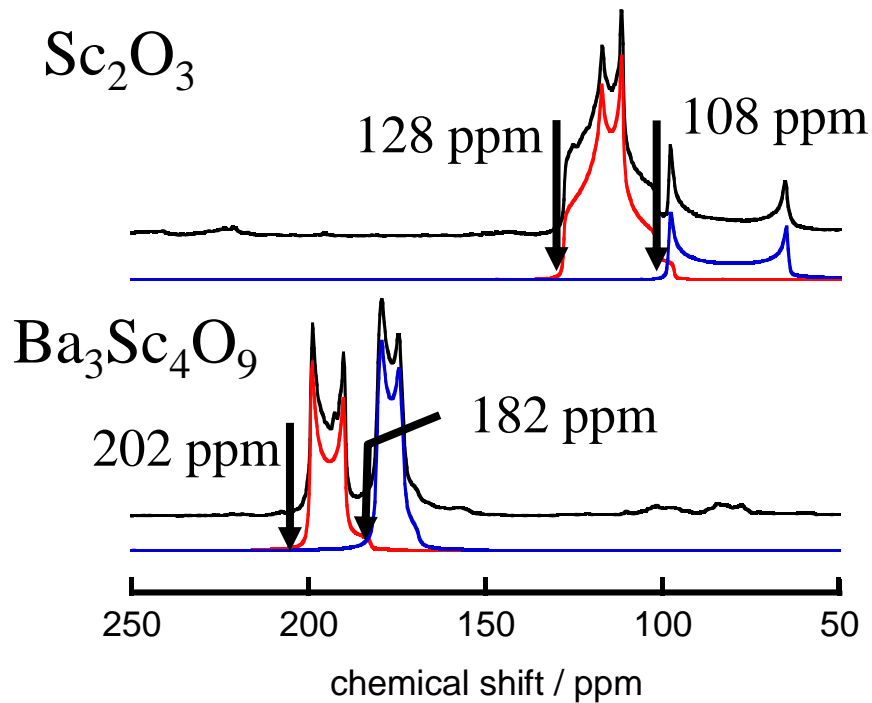


図15 Sc-45 NMR spectra of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$  at 21.8 T.

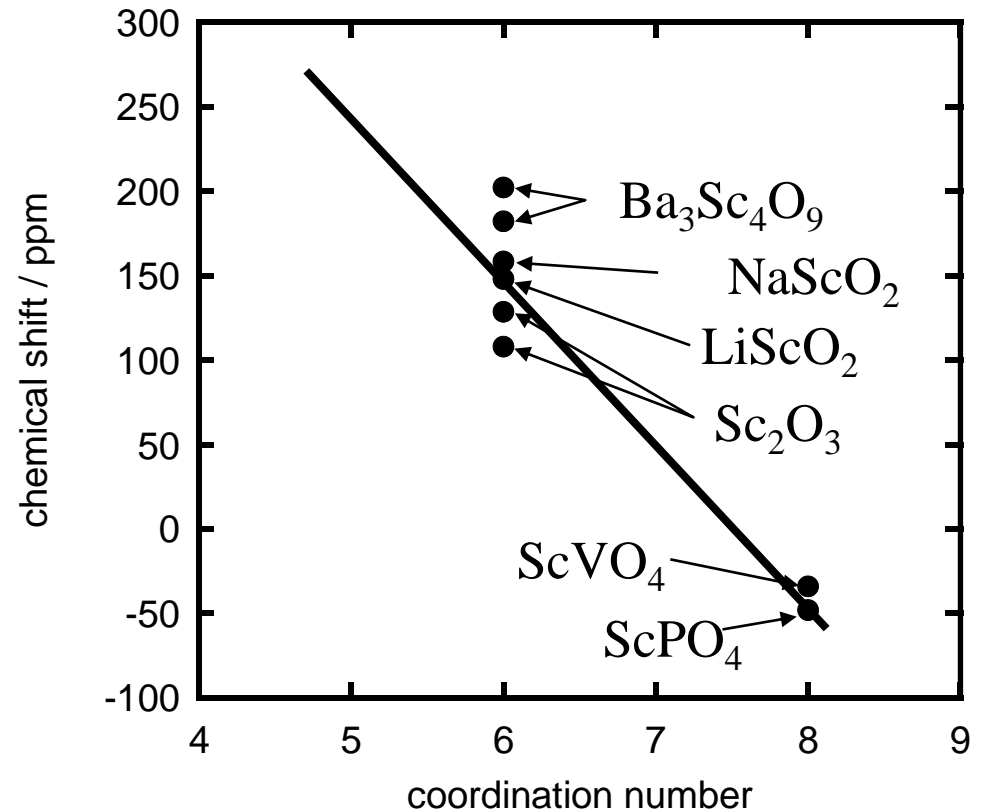


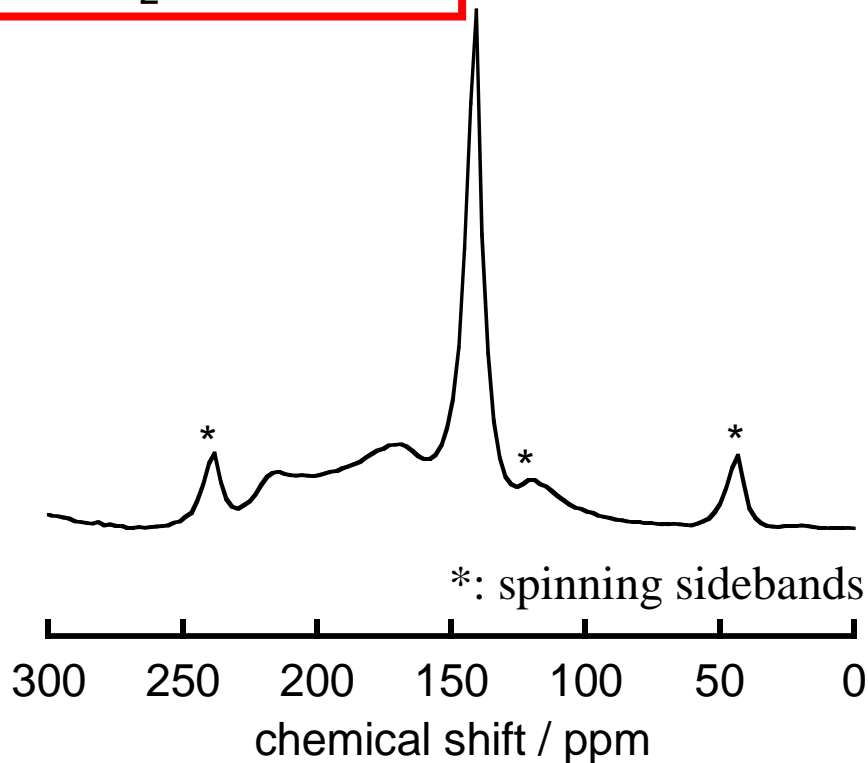
図16 the relationship between coordination number and chemical shift in various Sc containing oxides.

[3] N. Kim et al. *Chem. Mater.* **18** (2006) 3855-3859.

# Vacuum dried 10 mol% Sc doped BaZrO<sub>3</sub>

## MAS-NMR spectra at 21.8 T

$$\log(P_{\text{H}_2\text{O}} / \text{Pa}) \approx -2$$



## Static NMR at 7 T

$$\log(P_{\text{H}_2\text{O}} / \text{Pa}) \approx -2$$

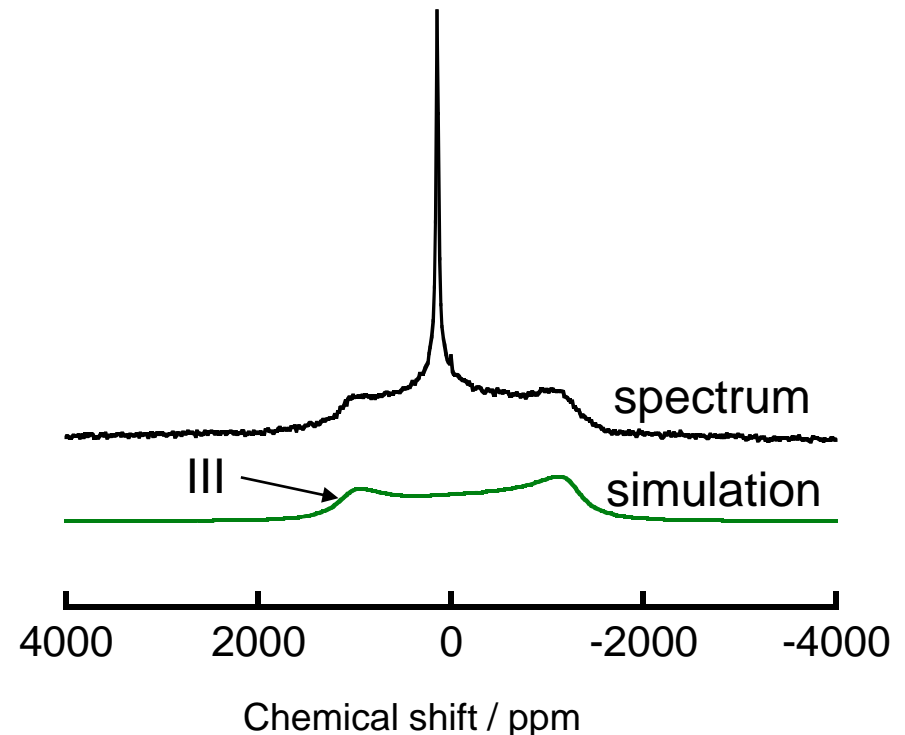


図18. 930MHz MAS-NMR および 300MHz Static NMR を使った10 mol% Sc doped BaZrO<sub>3</sub>乾燥試料のSc-45 MAS NMRとピーク分離結果

[2] Oikawa et al. *Solid State Ionics*. **213** (2012) 14-17.

# Peak deconvolution

## MAS-NMR spectra at 21.8 T

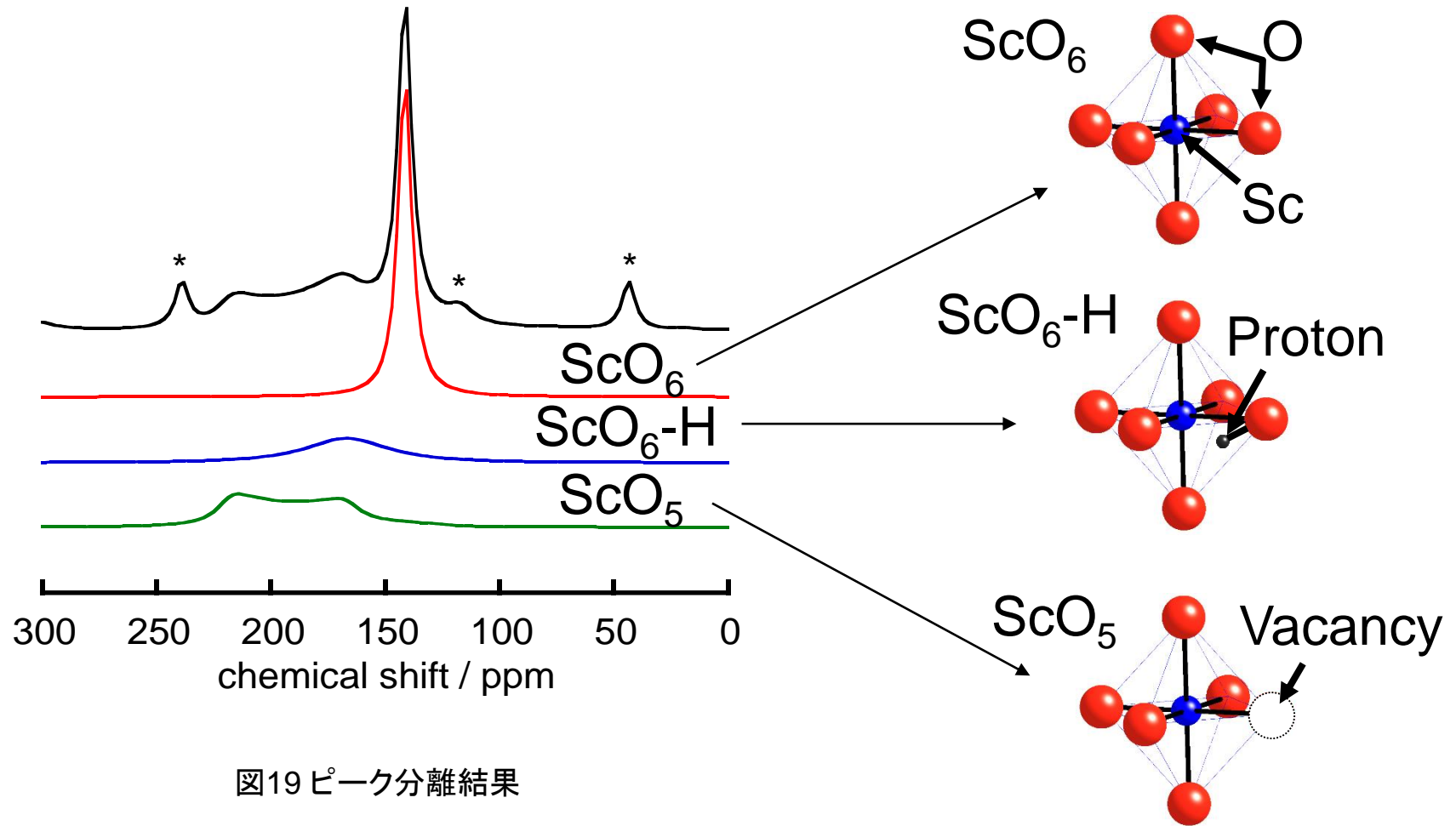


図19 ピーク分離結果

[2] Oikawa et al. *Solid State Ionics*. **213** (2012) 14-17.

# Chemical shift of $\text{ScO}_5$

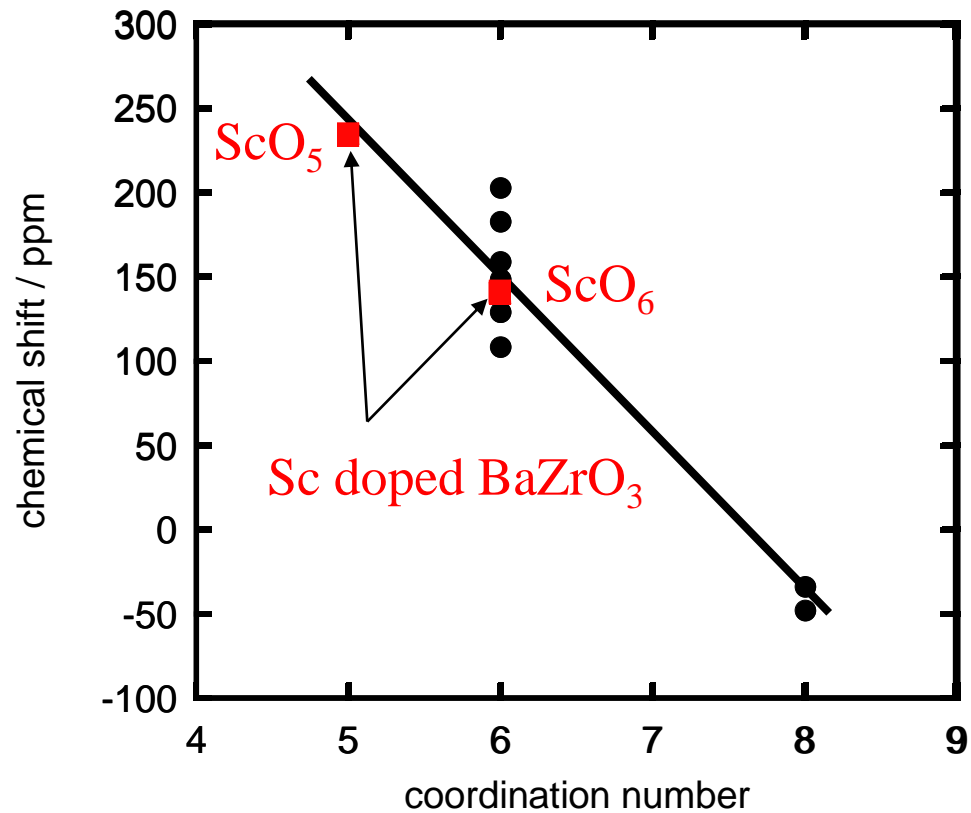


図20 Scを含む酸化物の配位数とChemical shift値の関係.

[3] N. Kim et al. *Chem. Mater.* **18** (2006) 3855-3859.

# パルスNMR法によるcarbon-rubber composite の構造解明



# Carbon-rubber compositとは？

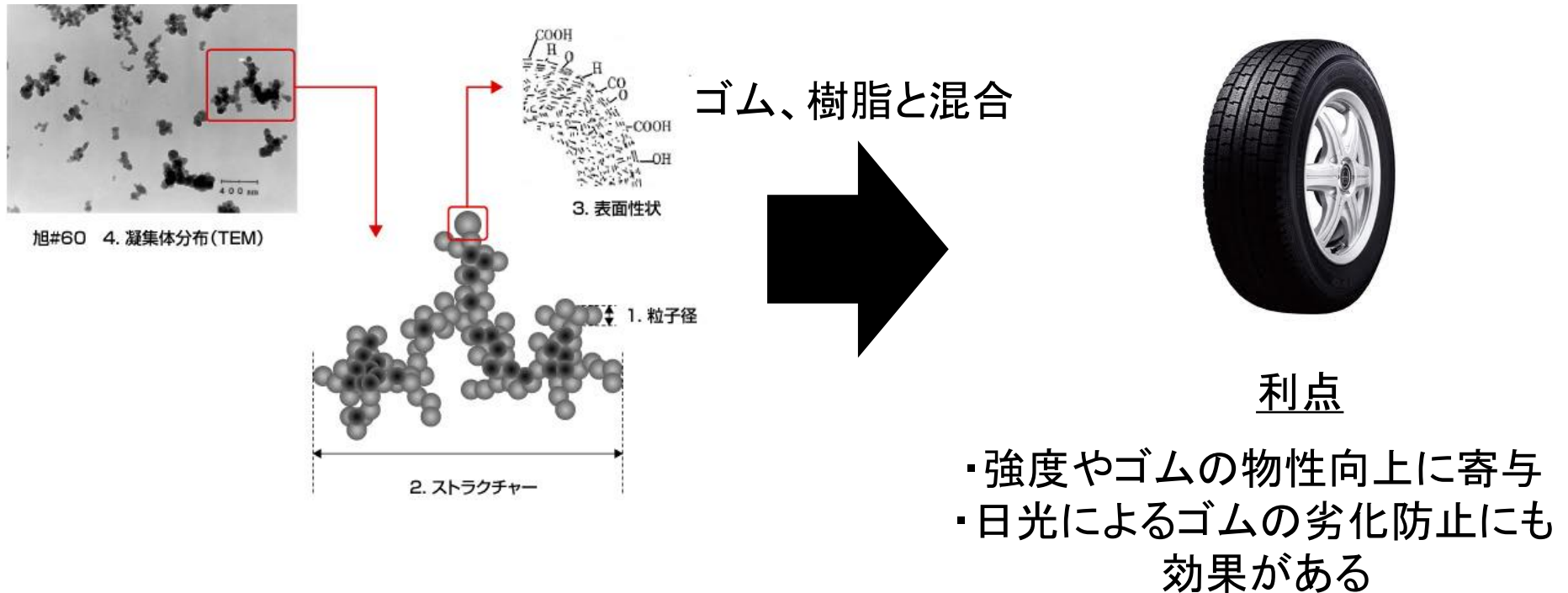


図21 .カーボンブラックのストラクチャー及び表面性状  
(旭カーボン株式会社HPより引用)



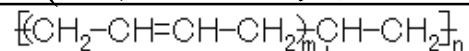
# 測定試料と使用装置

## 測定した試料

- ① SBR
- ② SBR+N234 (Carbon black)
- ③ ソックスレー抽出した②
- ④ AC処理した②

## ②の試料

SBR(スチレンブタジエン) ゴム



+

CB(カーボンブラック) N234



写真8 (左) JEOL RESONANCE ECA-300  
(中央) Bruker プロトンフリープローブ  
(右) Bruker プロトンフリープローブ コイル

# パルスシーケンス

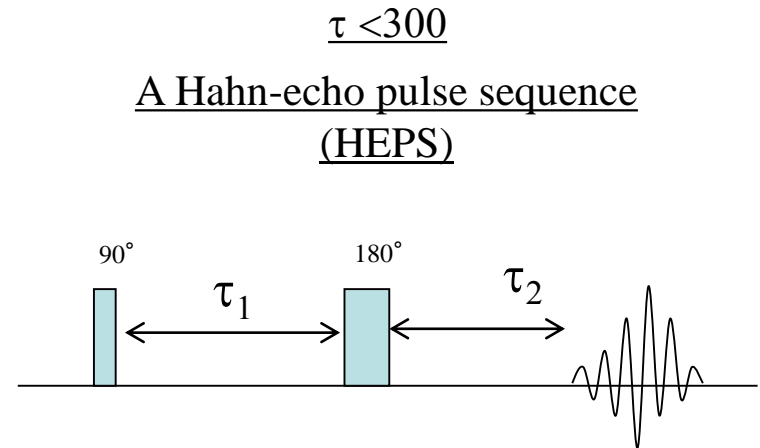
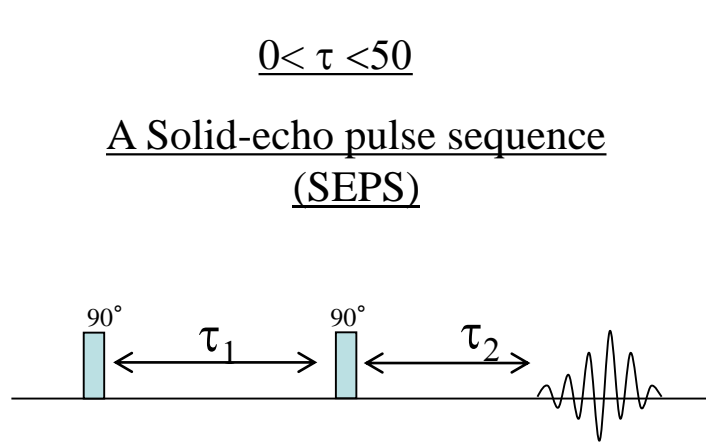


図22 (左)  $T_2$ 緩和時間が短いゴム成分測定のための pulse sequence

(右)  $T_2$ 緩和時間が長いゴム成分測定のための pulse sequence

# Tightly bound rubberの解析

①Extractable rubber  $T_2=1000\mu\text{s}\sim$

自由度の高いゴム

②Loosely bound rubber  $T_2=50\mu\text{s}\sim$

束縛されながらも自由度のあるゴム

③Tightly bound rubber  $T_2=\sim 50\text{ us}$

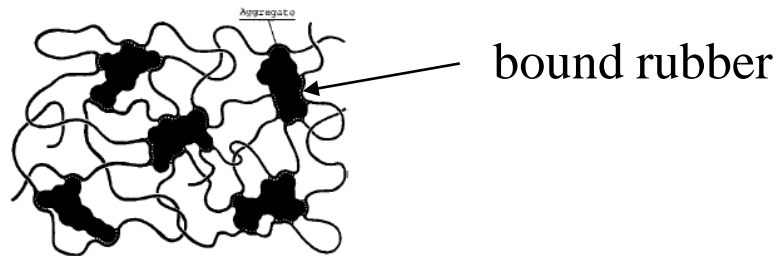


図23. カーボンブラックを添加したゴムの物理ネットワーク

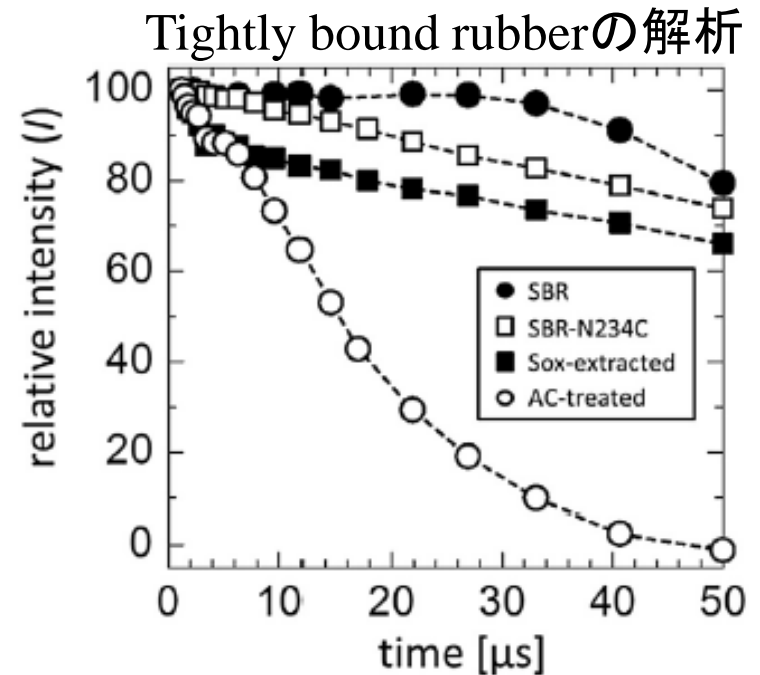


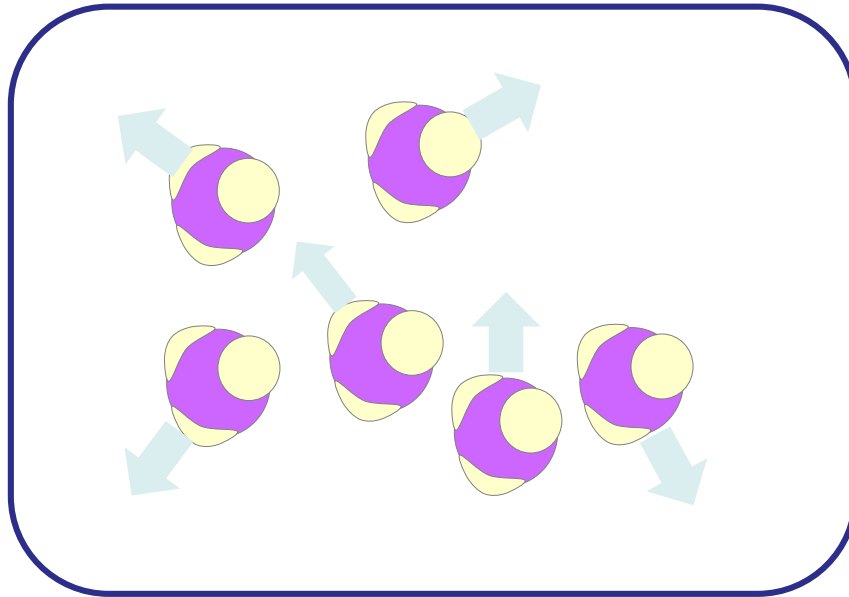
図24. 試料作製方法の違いと $T_2$ 緩和測定

Hoshikawa et al. *Carbon* 2015

# 高温NMRによるダイナミクス解析

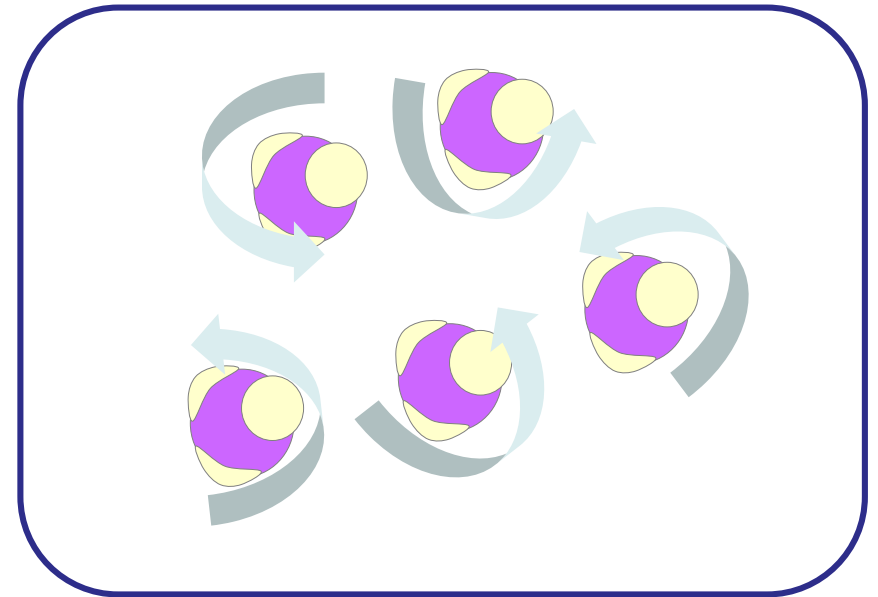
# 拡散とは？

## 自己拡散(並進運動)



固体拡散NMRから分かる

## 回転拡散(回転運動)



縦緩和(T1)測定から分かる

図25. 自己拡散と回転拡散の違い

# NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

## Motional narrowing

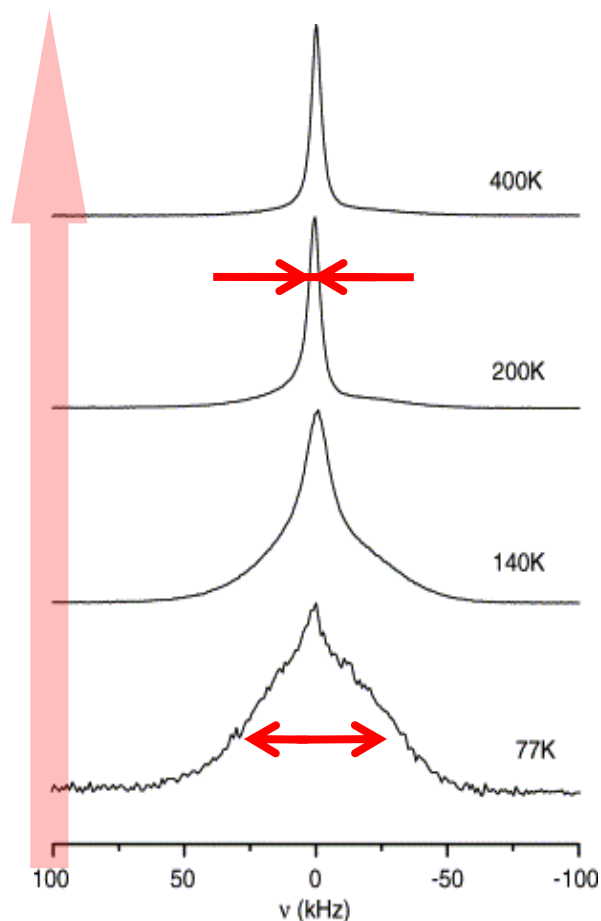


図26  $\text{Ti}_{0.33}\text{V}_{0.67}\text{H}_{0.63}\text{D}_{0.29}$  [3]の $^1\text{H}$  NMR スペクトル  
温度依存性

[3] S.Hayashi *J. Solid State Chem.*, **170**, (2003),82

## $T_1$ : Spin-lattice relaxation time

$$M_z = M_0 \left(1 - e^{-t/T_1}\right)$$

$M_z$ : longitudinal magnetization

$M_0$ : magnetization at equilibrium

### - BPP theory -

$$\frac{1}{T_1} = C \left[ \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \right]$$

$\tau = \tau_0 \exp(E_a/RT)$  : Correlation time

$\omega$  : NMR frequency

**Investigation of diffusion behavior at the atomic level can be analyzed by measuring  $T_1$  and calculating it by the BPP equation**



# High Temperature PFG NMR probe (2002年～)



金箔のカバー装着時は450°C以上まで測定可！  
N<sub>2</sub>ガスで温度制御

- Developed with JEOL
- Gradient Strength: 800 G/cm
- Maximum Temperature: 510 °C



Cancellation Coil

磁場キャンセル用のコイル



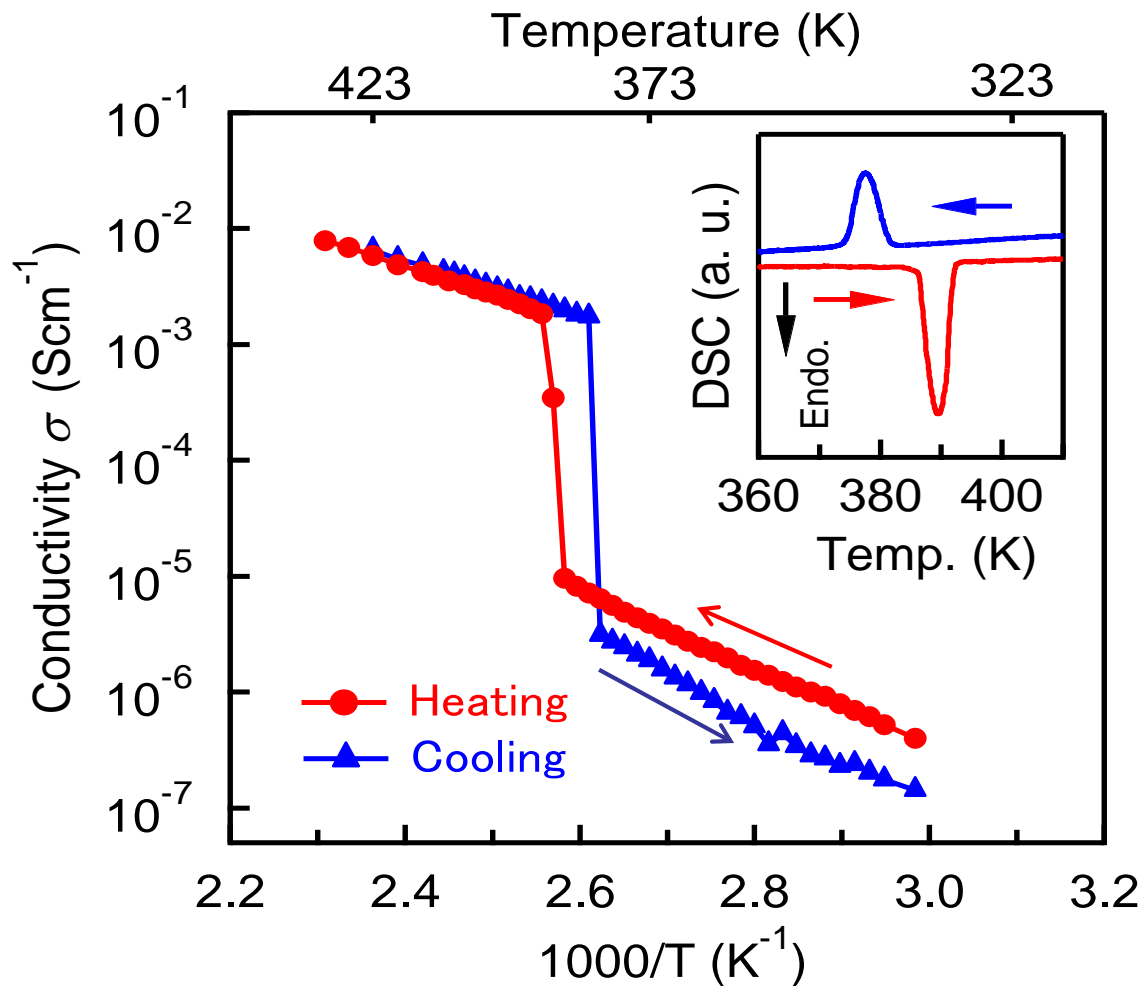
Gradient Coil

磁場勾配用のコイル

Gradientをかけない高温NMR測定でもこのProbeを利用している

写真9 PFG-NMR用プローブ

# Discovery of fast lithium-ion conduction in $\text{LiBH}_4$



➤ Lithium fast-ion conduction ( $>10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ) was discovered for HT (hexagonal)  $\text{LiBH}_4$  above  $113^\circ\text{C}$

図27  $\text{LiBH}_4$ の伝導度

Matsuo et al., *Appl. Phys. Lett.*, **91** 224103(2007)

# Experimental Methods

Sample :  $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{LiBD}_4$  ( $^2\text{D} \geq 98.1$  at%, from Wako)

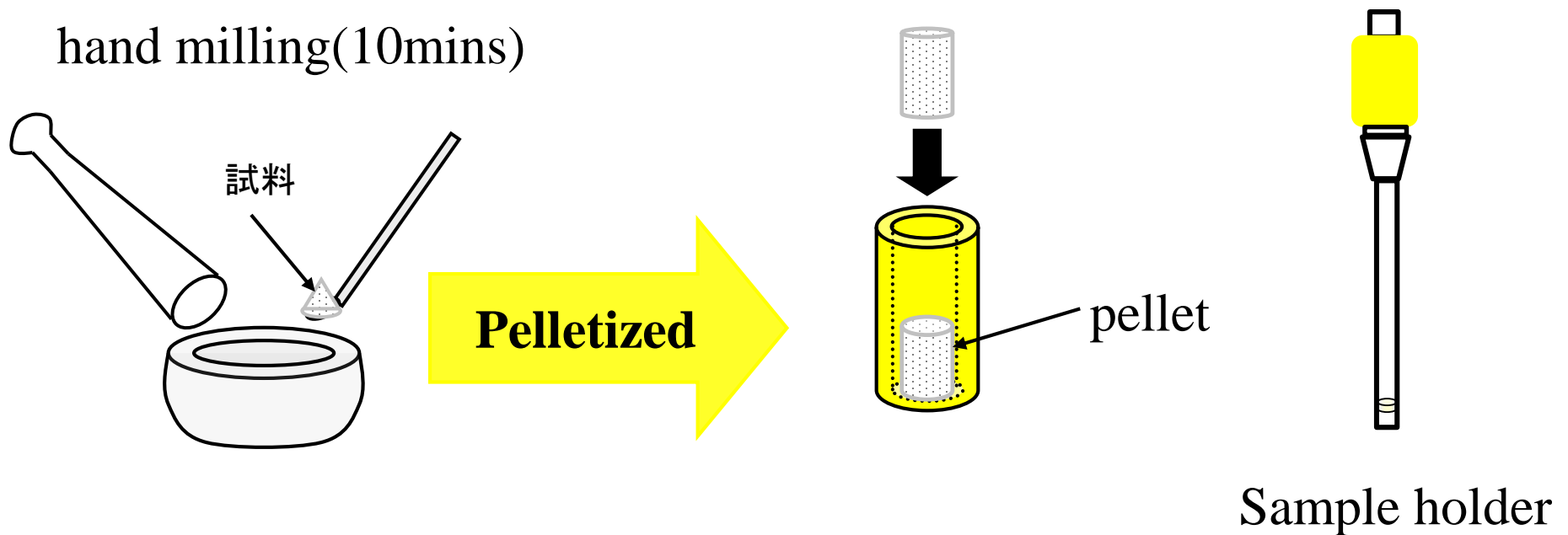
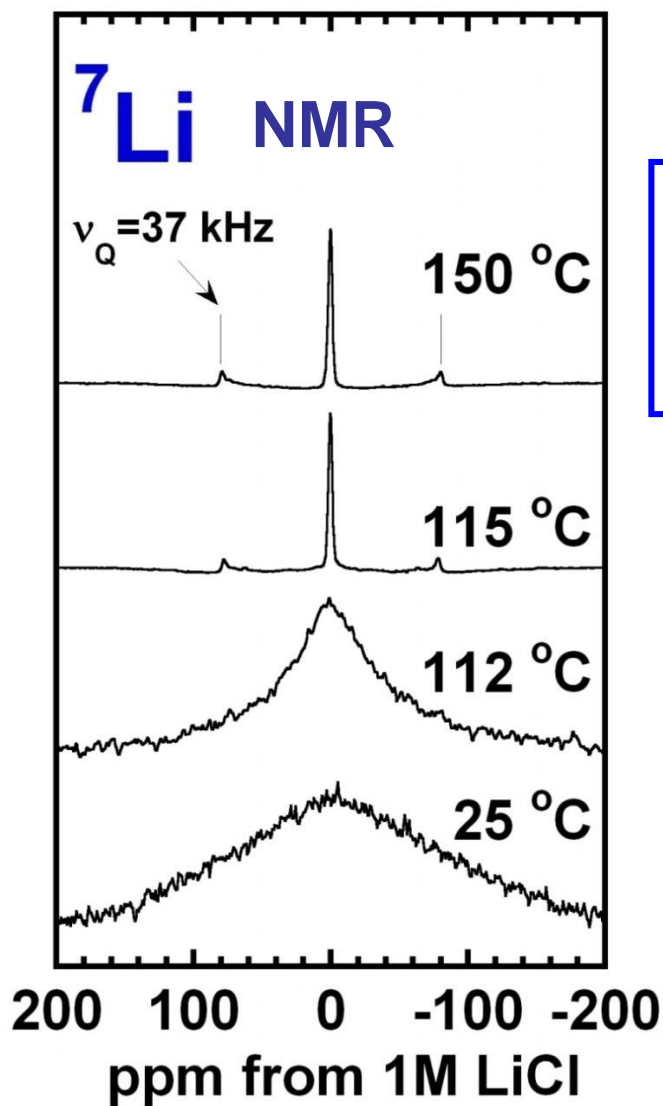


図28 高温NMR測定用のサンプリング

# Lithium ion conduction in $\text{LiBH}_4$



Motional narrowing occurred above  $T_{tr}(=113 \text{ }^\circ\text{C})$   
1<sup>st</sup> order nuclear-quadrupolar anisotropy remaining ( $\nu_Q=37 \text{ kHz}$ )  
 $\Rightarrow$  Anisotropic high Li ion migration was suggested

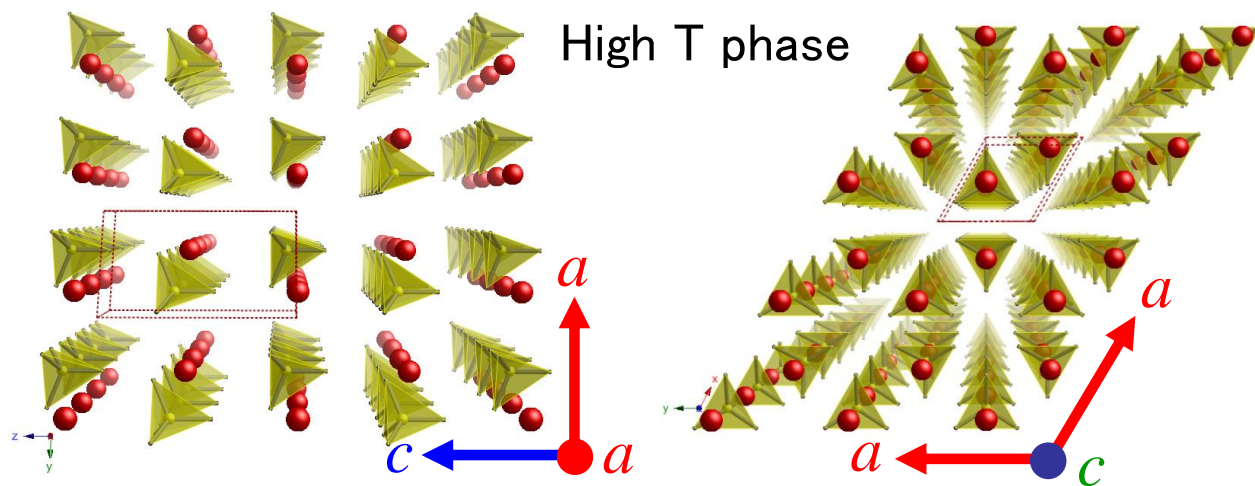


図29  $\text{LiBH}_4$ の高温相

# LiBH<sub>4</sub>、LiBD<sub>4</sub>の高温NMRで何が分かるか？

- ☞ 水素貯蔵材料のH-1、D-2 NMRから得られる温度とともに変化する半値幅から測定元素の運動性が得られる
- ☞ 重量が約2倍であるD(重水素)を置き換えたLiBD<sub>4</sub>の高温NMRから分子の運動性がどのように変わるのかを解析する

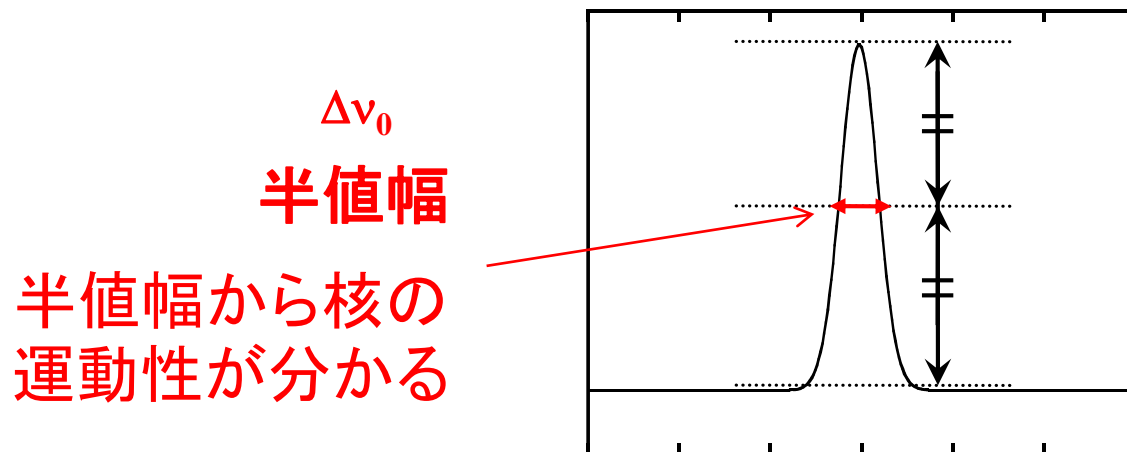


図30 NMRスペクトル半値幅の取り方

# LiBH<sub>4</sub>のプロトン伝導とリチウム伝導

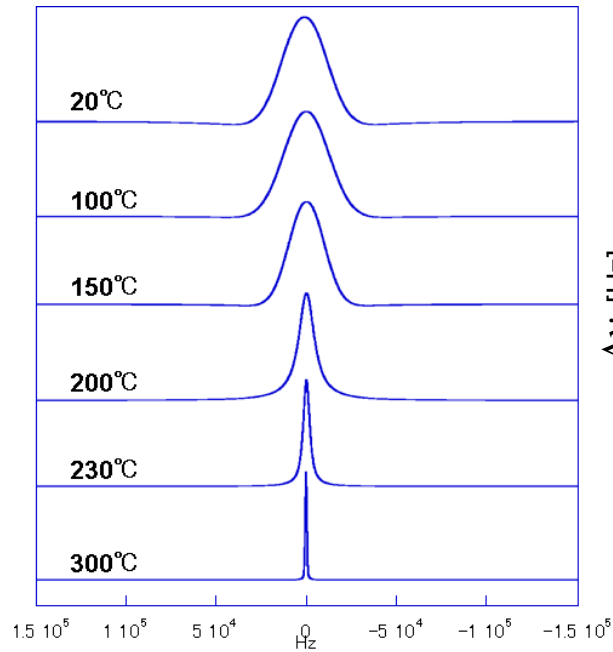


図31 LiBH<sub>4</sub>の<sup>1</sup>H NMR スペクトル

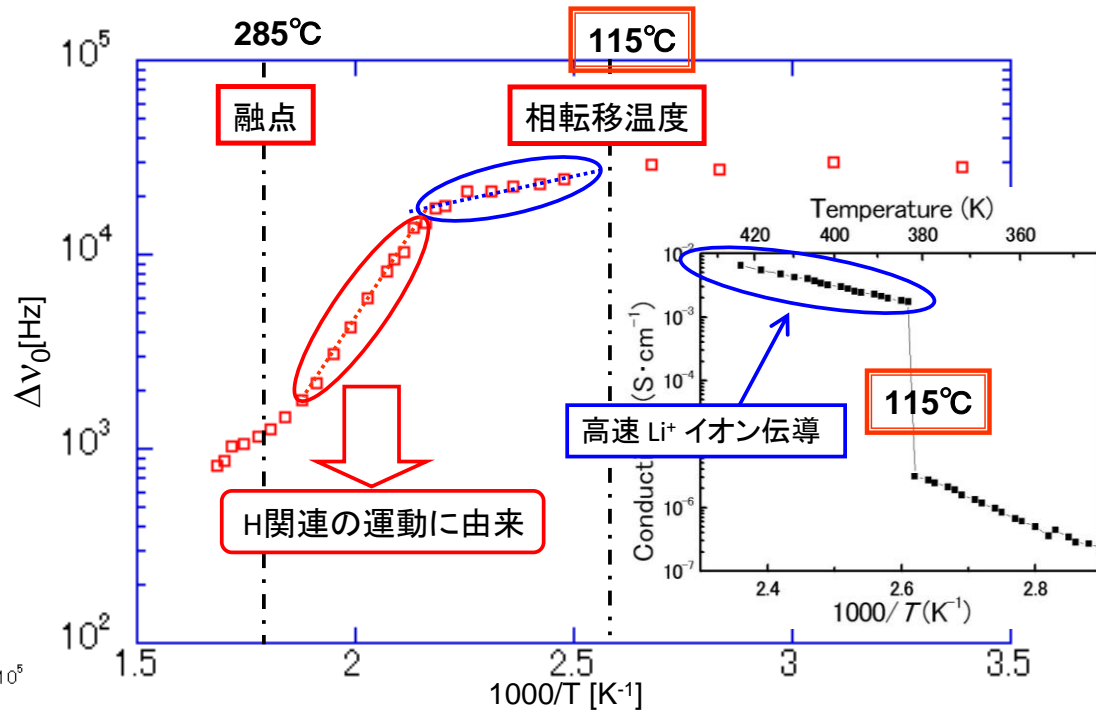


図32 LiBH<sub>4</sub>の<sup>1</sup>H 線幅の変化

高速Li<sup>+</sup>イオン伝導が発現する温度領域において  
Hの運動性も高くなっている





# $^2\text{D}$ NMR spectra of $\text{LiBD}_4$

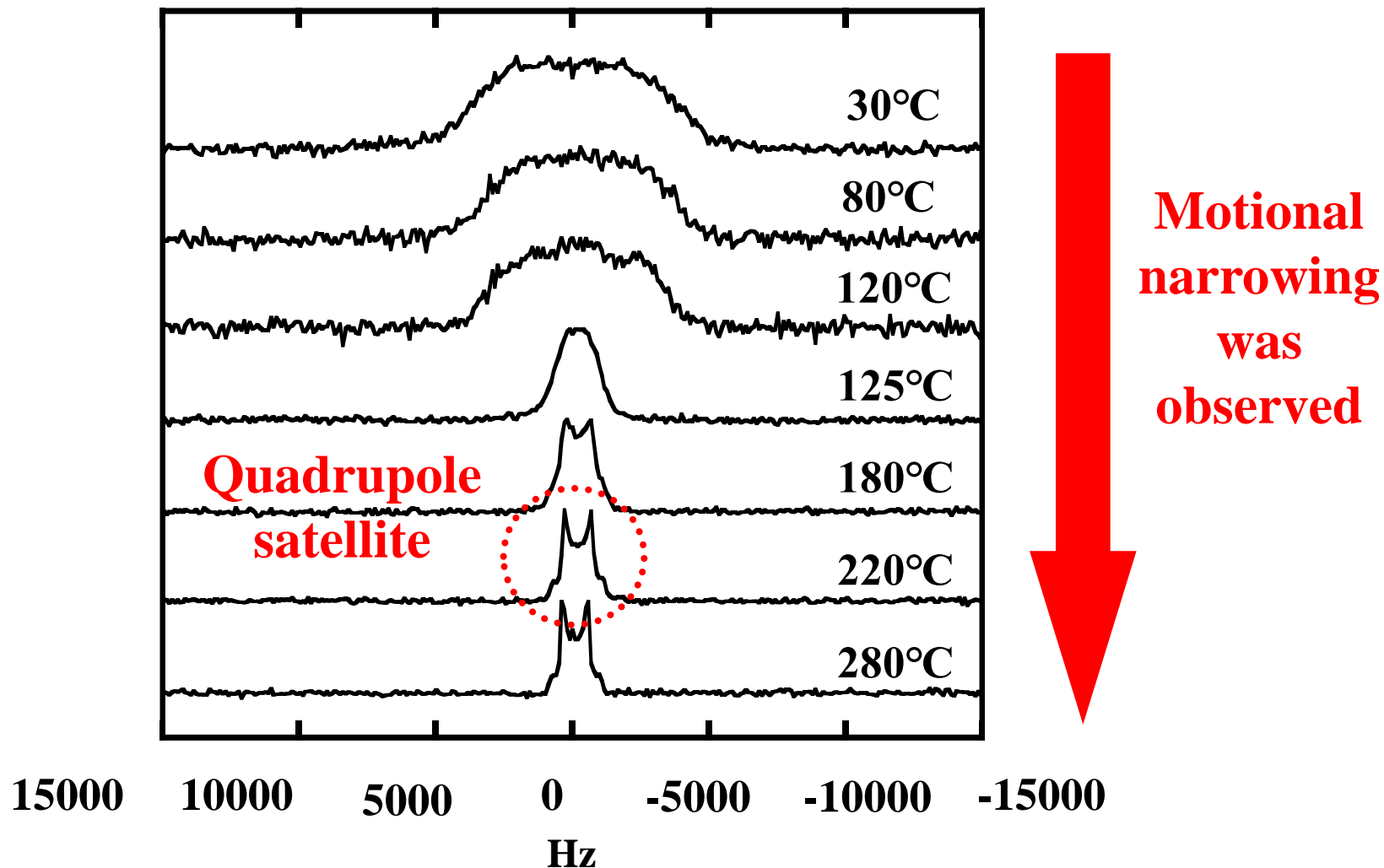


図33  $\text{LiBD}_4$ の $^2\text{D}$  NMR スペクトル温度依存性

# FWHM of $^2\text{D}$ $\text{LiBD}_4$ NMR spectra

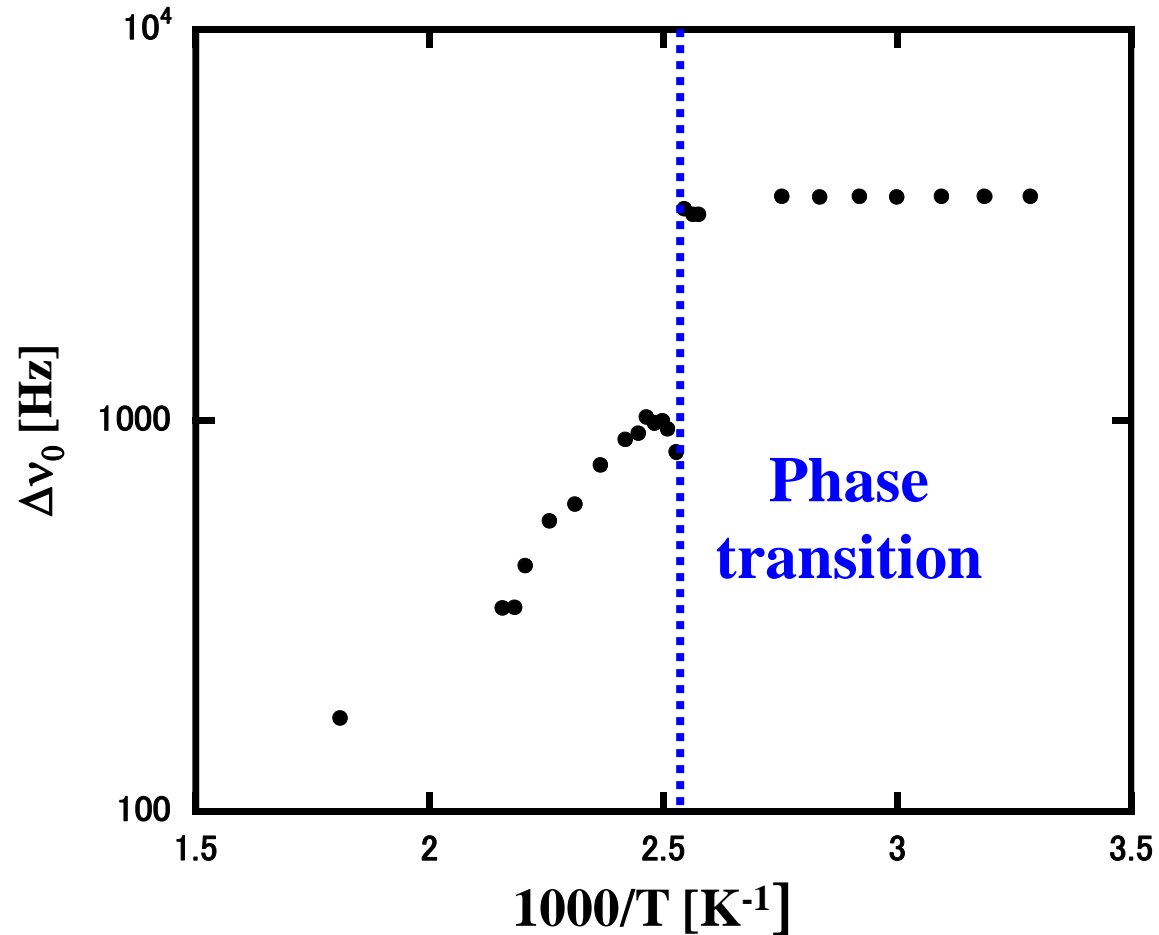
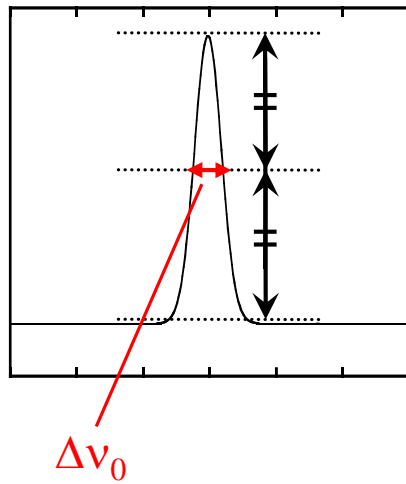


図34  $^2\text{D}$   $\text{LiBD}_4$  NMRスペクトルの半値幅と温度の関係

# Motional narrowing

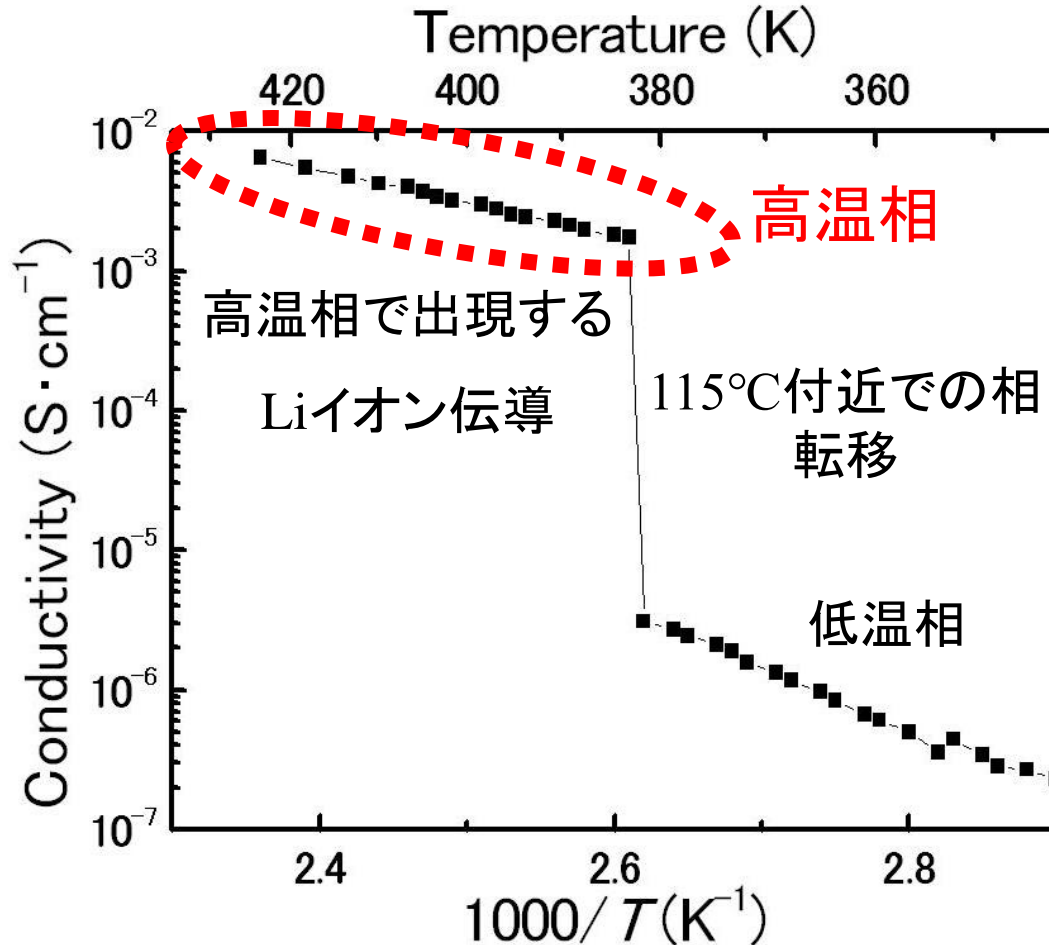


図35. LiBH<sub>4</sub>のイオン伝導度

$$H_L = \frac{\mu}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

$r$  : D と Li の距離

$\mu$  : 双極子モーメント

$\theta$  : angle between  $r$  and  $H_0$

$H_0$  : magnetic field

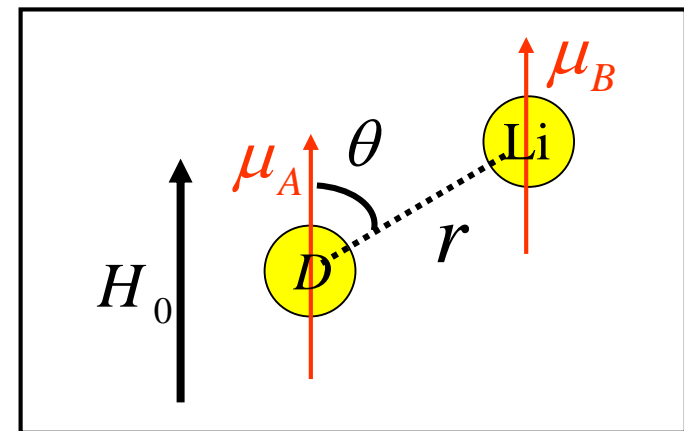


図36. 二つの双極子の空間的な位置

# Motional narrowing

BD<sub>4</sub> の並進運動によって起きる線幅の尖鋭化

Li-D双極子相互作用による平均化によってドラスティックな線幅の減少が観測

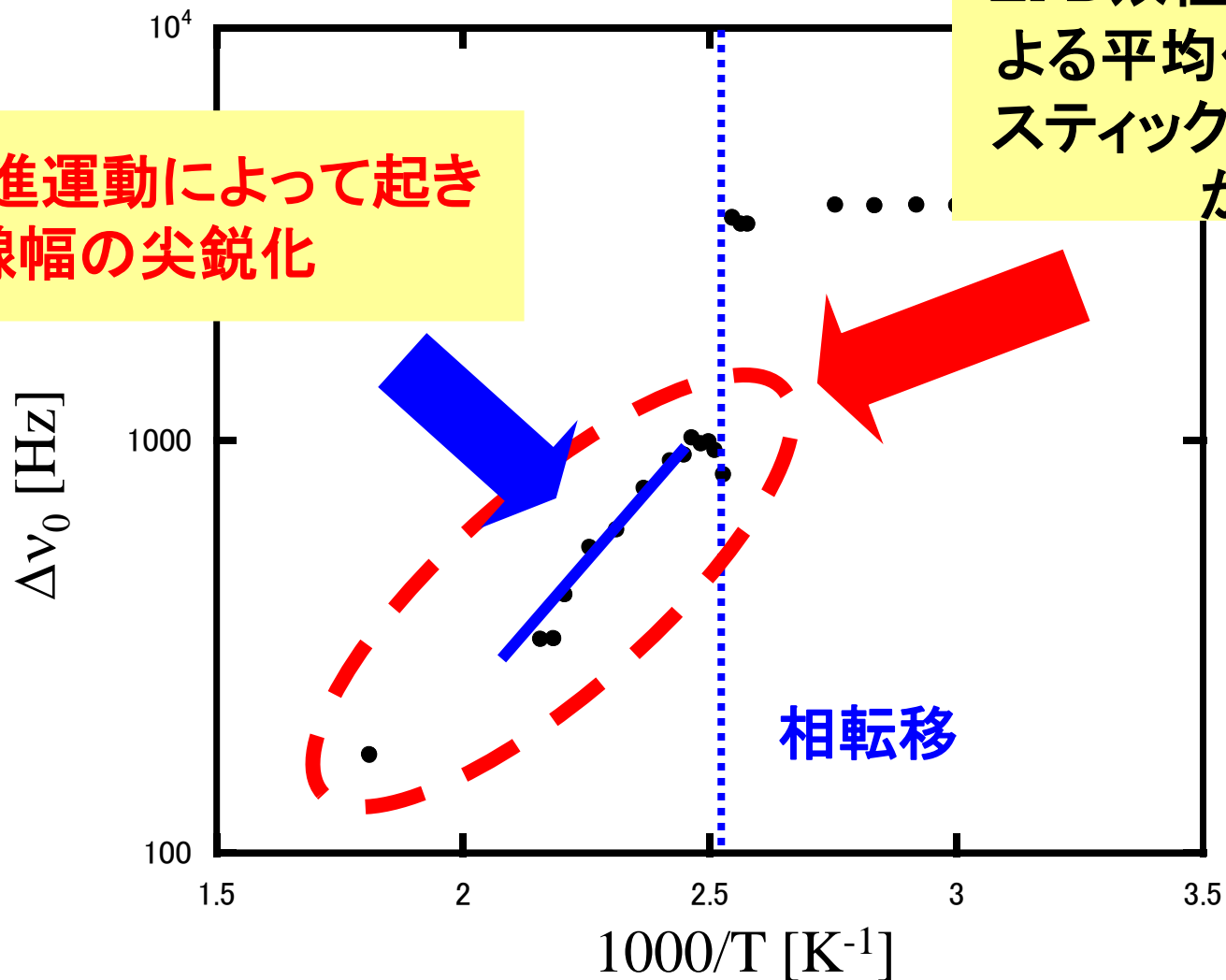


図37. 二つの双極子の空間的な位置

# $^2\text{D}$ spin-lattice relaxation time

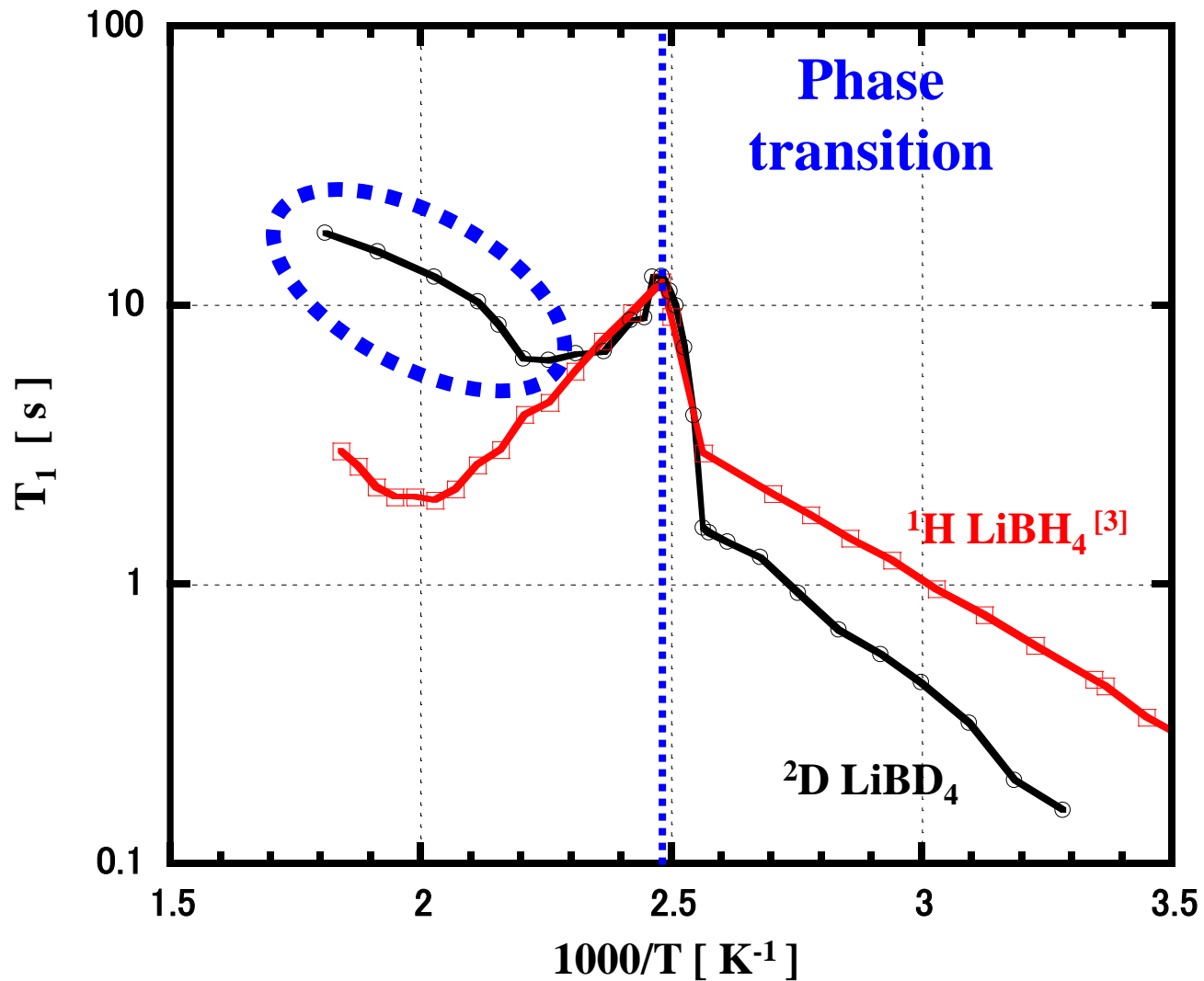


図38.  $\text{LiBD}_4$ の $^2\text{D}$ スピン-格子緩和時間

# Room temperature stabilization of HT phase possible??

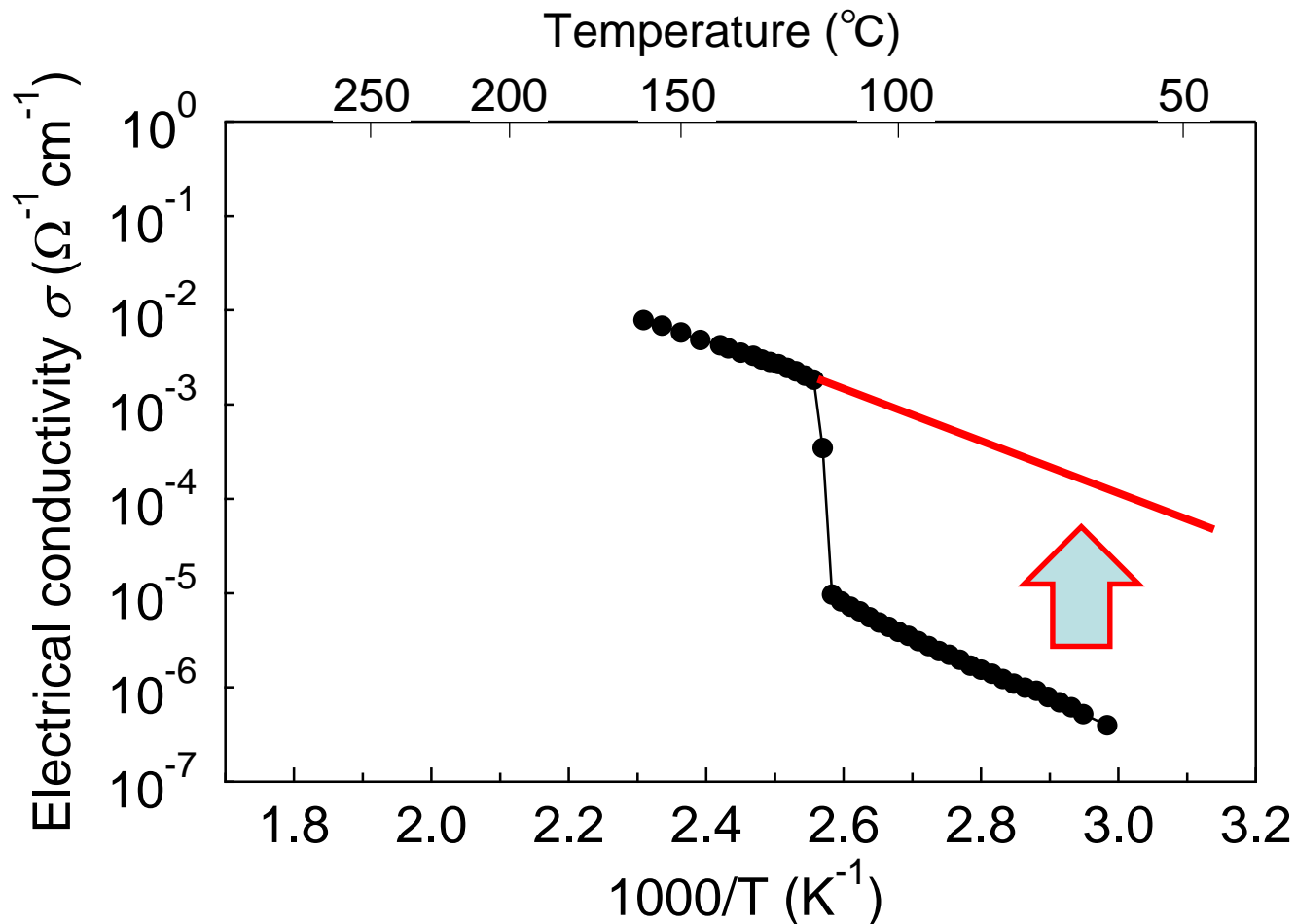
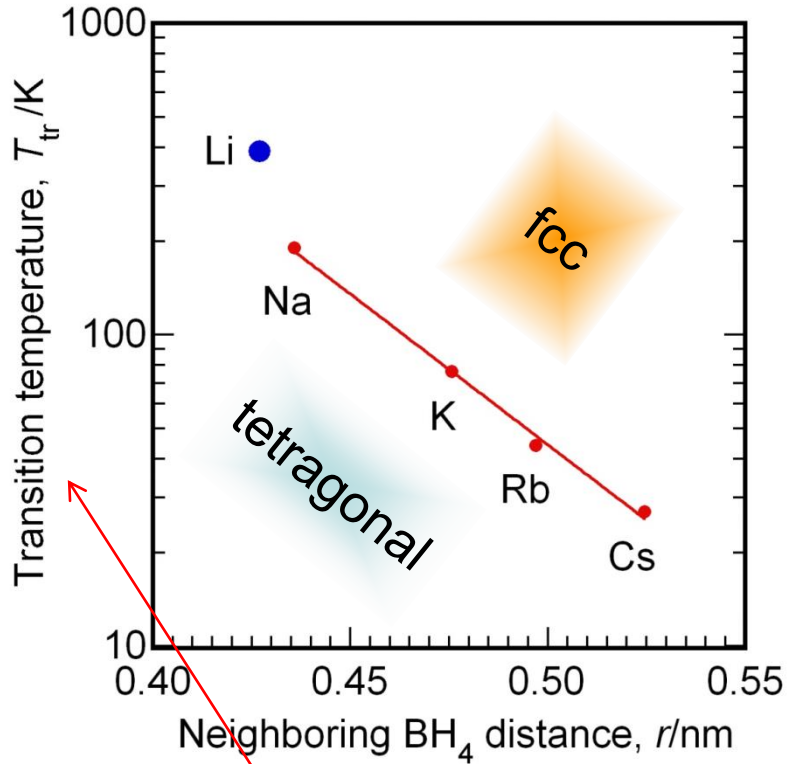


図39. 室温での $\text{LiBH}_4$ 高温相の安定化へ向けて

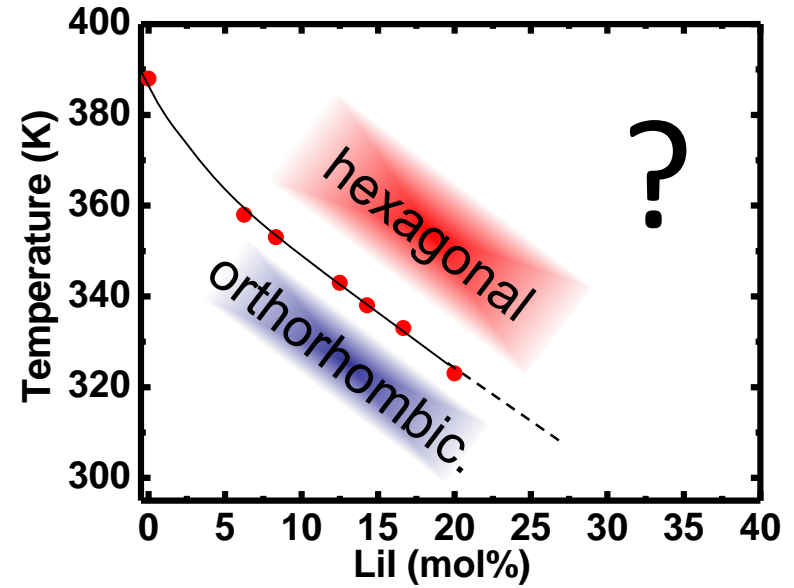
# How to decrease the transition temperature of HT phase



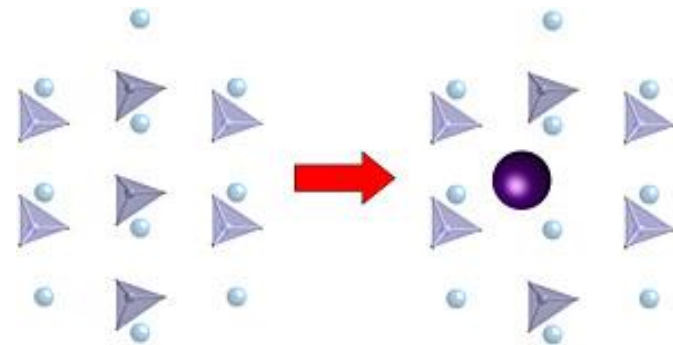
Relationship between transition temperature and neighboring  $BH_4$  distance in alkali borohydrides

$$\Delta E \sim RT_c \sim \exp(-r/\rho)$$

Stephenson, et al., *J. Chem. Phys.*, **23** 1960 (1955)

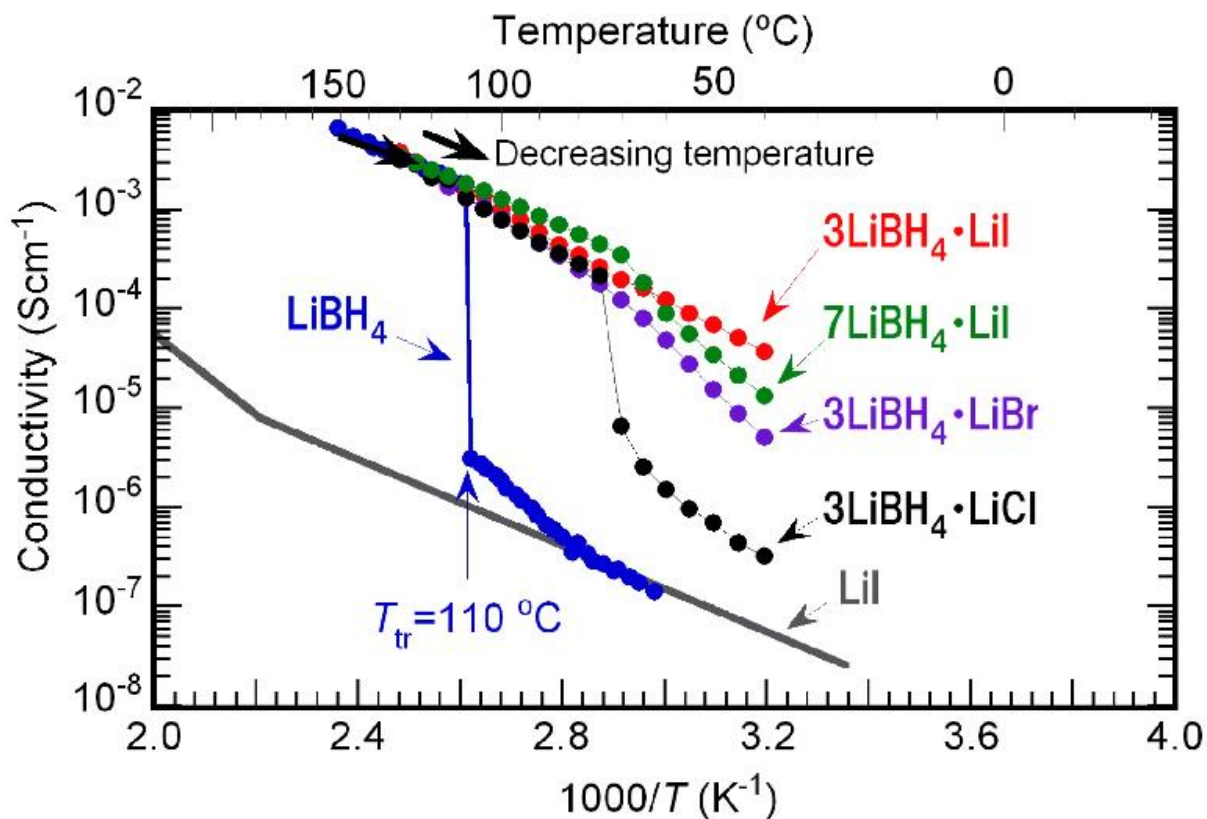


Proposed phase relation in LiX-LiBH<sub>4</sub> pseudo-binary

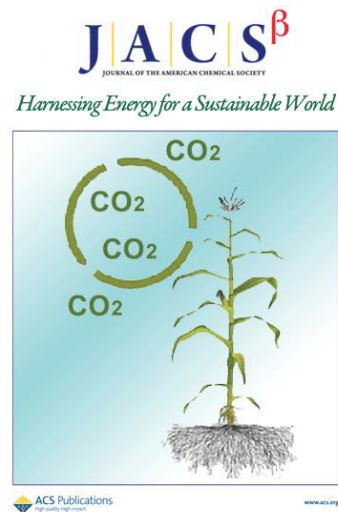


$$I^- (2.11 \text{ \AA}) > BH_4^- (2.05 \text{ \AA})$$

# Stabilization of high T $\text{LiBH}_4$ by LiX doping



Temperature dependence of the conductivity for  $\text{LiBH}_4$ -LiI binary



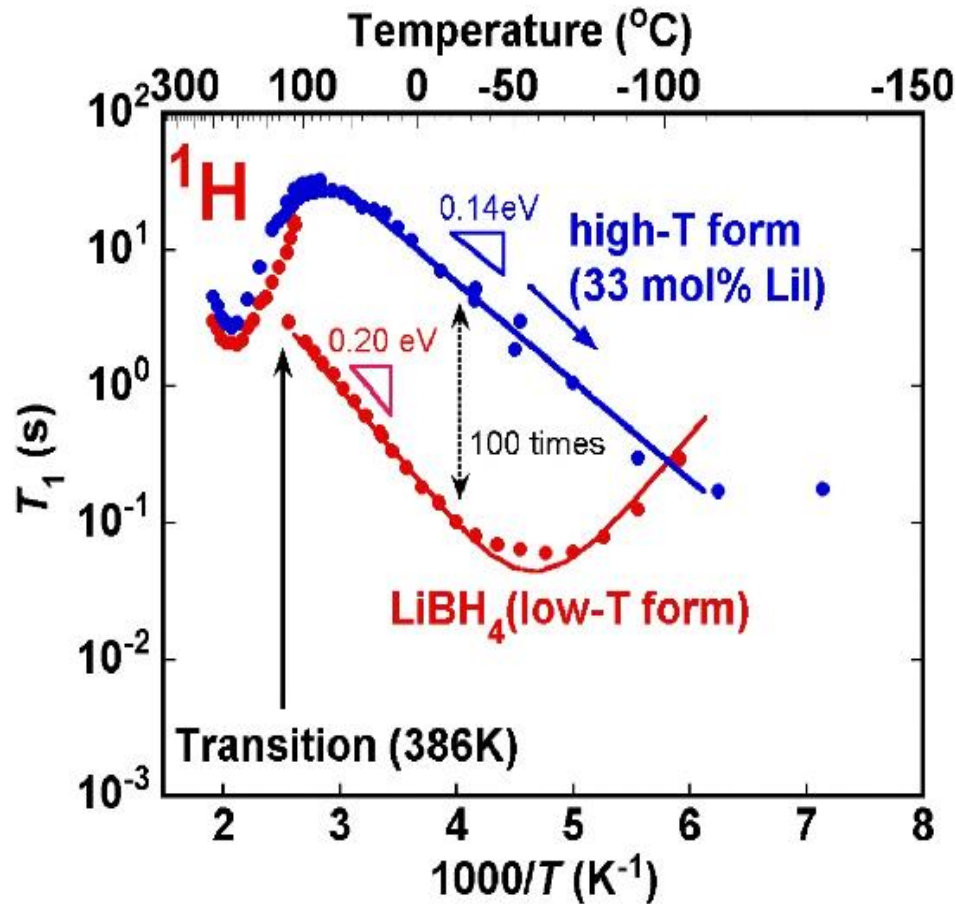
JACS select #8



Nature Asia Material (web) 2009/4/1

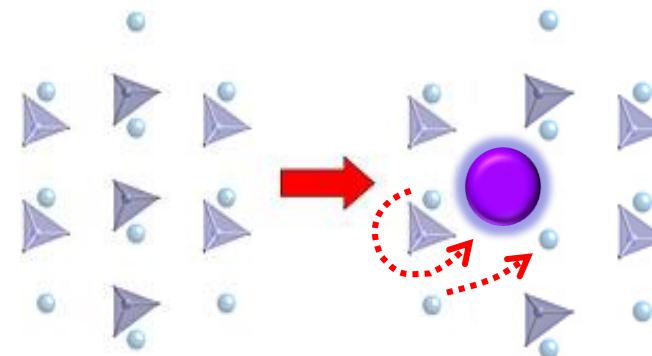
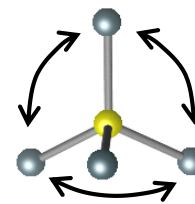
Maekawa et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 894 (2009)  
Nature Asia Material (web) 2009/4/1  
JACS select #8 (2010)





$^1\text{H}$  NMR  $T_1$  of  $\text{LiBH}_4$  and  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  (33 mol%)

$\text{I}^-$  substitution show increased molecular rotation to 100 times and a decrease of the activation energy



Faster rotational motion  
Increased ion migration

## まとめ

近年、固体NMRの分析技術の発展は目覚ましく、測定できる対象試料は多岐に渡る。

四極子相互作用が大きい核、微量試料の測定など、これまでは構造解析が困難であったものが高磁場NMRやプローブの開発により可能になってきている。近い将来、新規材料発見に重要な役割を担う分析法になると確信している。

反面、固体NMR法は測定法が多種多様で、測定・解析には専門的な知識が必要である。NMR測定技術に特化している技術職員で組織している「NMR Club」や大学連携研究設備ネットワークなどを活用していただき、研究に役立てて頂きたい



# The BPP fitting

[The BPP equation for  $^1\text{H}$  spin-lattice relaxation ]

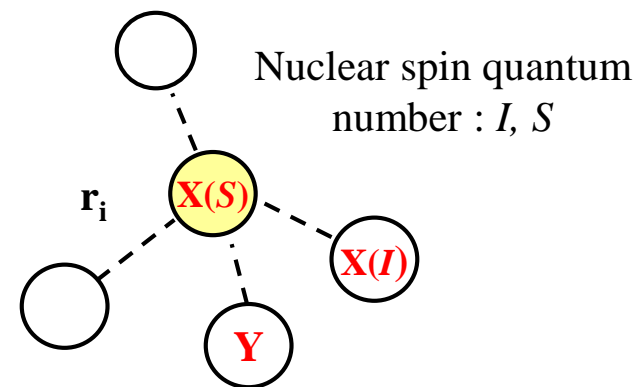
① When **X is boron** and **Y is proton**, the BPP equation is expressed as follows

$$\frac{1}{T_1} = \sum_{i=1}^n \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar S(S+1)}{r_i^6} \frac{1}{15} \left[ \frac{2\tau}{1 + (\omega_B - \omega_H)^2 \tau^2} + \frac{6\tau}{1 + \omega_H^2 \tau^2} + \frac{12\tau}{1 + (\omega_B + \omega_H)^2 \tau^2} \right]$$

② When **X is proton** and **Y is proton**, the BPP equation is expressed as follows

$$\frac{1}{T_1} = \sum_{i=1}^n \frac{2\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar I(I+1)}{5r_i^6} \left[ \frac{\tau}{1 + \omega_H^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega_H^2 \tau^2} \right]$$

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a / RT)$$



**Fitting with BPP equations**

BD <sub>4</sub> reorientations in LiBD <sub>4</sub> at HT phase	$\tau_0 = 8 \times 10^{-12}$ [s]	$E_a = 15.5$ [kJ]
BH <sub>4</sub> reorientations in LiBH <sub>4</sub> at LT phase	$\tau_0 = 1.05 \times 10^{-14}$ [s]	$E_a = 19$ [kJ]