

材料開発に向けた超高感度固体 NMR プローブの開発 ～タイヤゴム中の硫黄架橋構造解明を目指して～

Development of High-sensitive Solid-state NMR Probe for Materials Science:
Toward Clarification of Rubber Vulcanization Mechanism with Sulfur

高橋 雅人 (理研) ; トリトラカーン テシット, 加藤 翔太, 岡村 哲至 (東工大) ;
入江 晃太郎, 星 晴貴, 齊藤 敦 (山形大) ; 山田 和彦 (高知大)

TAKAHASHI Masato(RIKEN); TRITRAKARN Techit, KATO Shota, OKAMURA Tetsuji(Tokyo Tech);
IRIE Kotaro, HOSHI Haruki, SAITO Atsushi(Yamagata Univ.); YAMADA Kazuhiko(Kochi Univ.)
E-mail: masato.takahashi@riken.jp

1. はじめに

より高機能・高性能な材料開発に貢献するために、JST 先端計測分析技術・機器開発プログラム「全原子を測定対象とする次世代型 NMR 装置の開発」(チームリーダー: 高知大学 山田和彦)を行っている。実用材料中四極子核の結合状態や動的挙動を測定する NMR 装置を開発し、現在でも未解明なタイヤなどゴム中の硫黄 (^{33}S) による架橋構造を解明することを目標としている(Fig. 1)。近年急速に発達している固体 NMR は材料開発やライフサイエンスに使われつつあり、他の観測装置では測定不可能なアモルファス状態でも着目原子核から直接的に情報を得ることが可能である。しかし、四極子核の場合 NMR スペクトルは非常に幅広になることが多く、従来の NMR 装置では測定できない。従来とは全く異なる超高感度な高温超伝導 (HTS) 受信アンテナ (コイル) と磁場掃引型超伝導磁石を備えた NMR 装置を開発中である。

2. プロジェクト紹介

上記先端計測プロジェクトは3つの要素から成る。HTS 受信コイル (LC 共振回路の L を高性能化)、オプトメカニクス (C を高性能化)、磁場掃引 NMR の手法開発である。オプトメカニクスでは、共振回路のコンデンサの電極を振動膜にして充放電をレーザーで読み取る NMR 信号測定法を京都大学の武田を中心に開発中である[1]。磁場掃引 NMR は高知大学の山田がユーザー視点で実材料に適した測定法を開発中である[2]。

3. 実用材料における四極子核 NMR の感度

実用材料、たとえば共有結合性を有する有機硫黄化合物やゴムを含む高分子試料の場合、 ^{33}S の四極子モーメントによって NMR スペクトルの線幅が数十 MHz になる。これは、四極子相互作用の強さ (上記数十 MHz) とゼーマン相互作用の強さ (^{33}S の NMR 共鳴周波数、たとえば 500 MHz (11.74 T) の NMR 装置で 38.4 MHz) がほぼ同じということになる。この場合、両者が混合して複雑な数十 MHz に及ぶ広幅の NMR スペクトルが維持されるため広幅すぎて通常は測定できない (横の問題)。さらに、NMR 信号を出す ^{33}S の天然存在比が 0.75% (99.25% 存

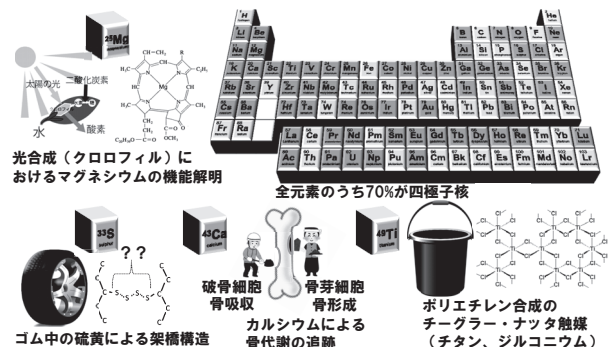


Fig.1 Target materials of our development

在する ^{32}S は NMR 信号を出さない) であるためより困難な測定となる (縦の問題)。つまり NMR 測定の難易度は、線幅 (横) と信号強度 (縦) の問題で決まる。

NMR は低感度な測定手法であり同じ測定を何万回も積算するが、S/N 比は積算回数の 1/2 乗に比例する。1 秒の測定を 10,000 回積算 (2.8 時間) した NMR 信号が、上記の広幅化と低密度化により 1/100 の信号強度になったと仮定する。これを補うには 10,000 倍積算 (10,000*10,000 回)、つまり 1157 日必要となるため、同じ測定装置では事実上測定不可能である。

4. 実験装置

HTS 受信コイルによる超高感度化で縦の問題を解決し、磁場掃引型超伝導磁石を用いた新規測定手法により横の問題を解決する。HTS 受信コイルは、超高感度を実現できるものの周波数の調整が不可能であるため、磁場掃引型超伝導磁石と組み合わせることがその性能を有効活用できる唯一の方法である。用いた HTS 受信コイルは REBCO 薄膜を用いた 25 mm 角の基板型であり山形大学の齊藤が製作した[3]。磁場掃引型超伝導磁石は、仁木工芸株式会社の 8 T 伝導冷却型高均一度マグネット (室温ポア径 54 mm) を用いた。この磁石は、セルフシム機能により、磁場掃引中でもシム調整することなく高い磁場均一度 (10 ppm@10 mm 球) を維持できるため、本手法に最適である。

5. 実験結果

磁場掃引 NMR は高知大学で、HTS 受信コイルは山形大学と理研横浜で、別個に開発を進めており、プロジェクト最終年度である本年度にすべてを融合する。これまでに、擬似 NMR 信号を用いて HTS 受信コイルの感度が、室温銅コイルに比べ約 7 倍の向上 (積算時間 1/50) していることを確認した。詳細は当日報告する。

参考文献

1. K. Takeda, et al.: "Electro-mechano-optical NMR detection", arXiv:1706.00532 [quant-ph]
2. K. Yamada, et al.: *Chem. Phys. Lett.*, 618 (2015) 20
3. Saito, et al.: 13th European Conference on Applied Superconductivity (2017), 3EP1 20

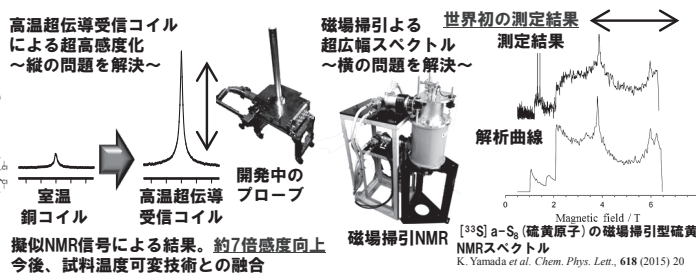


Fig.2 Developing NMR methods for quadrupolar nuclei

材料開発に向けた超高感度固体 NMR プロブの開発 ～HTS を用いた RF コイルによる性能向上～

Development of High-sensitive Solid-state NMR Probe for Materials Science ～HTS RF Coil to Receive Weak NMR Signals～

加藤 翔太, トリトラカーン テシット(東工大); 高橋 雅人(理研); 入江 晃太郎, 星 晴貴, 齊藤 敦(山形大);
山田 和彦(高知大); 岡村 哲至(東工大)

KATO Shota, TRITRAKARN Techit(Tokyo Tech); TAKAHASHI Masato(RIKEN); IRIE Kotaro, HOSHI Haruki,
SAITO Atsushi(Yamagata Univ.); YAMADA Kazuhiko(Kochi Univ.); OKAMURA Tetsuji(Tokyo Tech)
Email: katou.s.ac@m.titech.ac.jp

1. はじめに

固体核磁気共鳴 (NMR) 法は材料開発や生命科学の分野で汎用的に用いられる分析装置である。本手法は、他の分析装置では測定不可能なアモルファス状態においても対象原子の結合状態を把握することが可能である。周期表上の 8 割以上の元素が四極子核を含んでおり、実用材料の固体 NMR スペクトルは四極子相互作用の影響を受け非常に幅広となる場合が多い。その結果、NMR 信号強度が微弱となるため従来の NMR 装置では測定が困難となる。そこで本研究では固体 NMR プロブの超高感度化を目指して、NMR 信号受信部に高温超伝導 (HTS) 薄膜を用いたアンテナ (RF コイル) を採用した。

2. HTS コイル冷却構造、実験方法

HTS を RF コイルとして用いる場合、冷却性能と高周波共振器としての性能を両立させる冷却構造が必要である。Fig. 1 に我々が開発した NMR 極低温プロブのシステム図を示す。超伝導マグネットへの挿入部には極低温の HTS コイルとサンプルが設置されるが、寸法上の制約から両者の距離が数 mm となってしまふ。これによってサンプルが室温の場合に両者で熱交換することが想定される。したがってその際の熱交換量を低減するためプロブ内部は真空引きすることとした。また、HTS コイルとサンプル間は断熱して HTS コイルのみを冷却可能な構造を開発した (Fig. 2)。

一方で HTS コイルは通常の RF コイルと比較して Q 値が非常に高くなることが想定される。Q 値とは、コイルに蓄積される磁場エネルギーを抵抗や誘電損失などで損失するエネルギーで割った値である。この値が大きいほど高性能なプロブであることを示す。したがってコイル冷却部材の形状によっては導体の渦電流損や誘電体の誘電損による Q 値低下が顕著に表れる可能性がある。よってこれらの影響を定量的に評価するため、山形大と共同で電磁界解析を行った。これによってコイル冷却構造は冷却性と、HTS コイルの高い Q 値を両立可能な設計としてある。

この冷却構造部材に、同じく山形大が作製した基板型の HTS コイル[1]を設置し、冷却ステージに固定して冷却を行った。今回は NMR 測定に先立ち、ネットワークアナライザによって冷却したコイルの周波数特性を計測することによってコイルの性能を見積もった。また、比較として HTS コイルと同形状の銅コイルを用いた実験も行った。

3. 実験結果と考察

Fig. 3 に各コイルの周波数特性の測定結果を示す。冷却構造部材が 51 K における HTS コイルの Q 値が約 5000 となった。銅コイルの Q 値は室温で約 100、冷却構造部材が 53 K の時約 270 となった。NMR 測定の感度は \sqrt{Q} に

比例することが知られているため、HTS コイルの感度は室温の銅コイルの約 7 倍となることを見積もられる。一方銅コイルでは冷却した際の感度向上は約 1.6 倍と見積もることができる。よって実際の NMR 測定において、HTS コイルを用いることで大きく感度向上することが見込まれる。

現在は HTS コイルによる感度向上を実証すべく NMR 測定に向けて取り組んでいるところである。当日の発表では最新の結果も含めて報告する予定である。

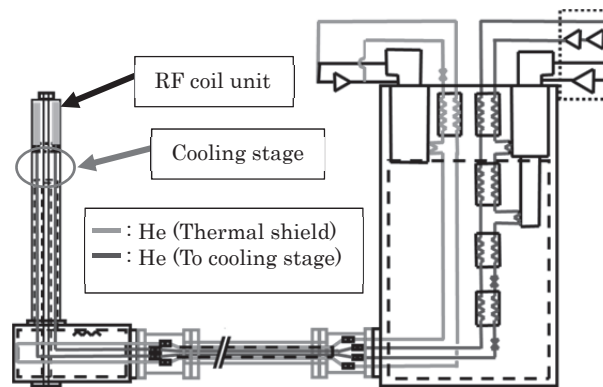


Fig. 1: NMR probe cooling system

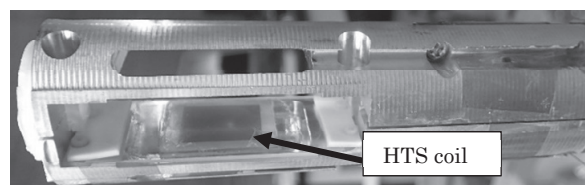


Fig. 2: HTS RF coil on cooling structure (horizontal)

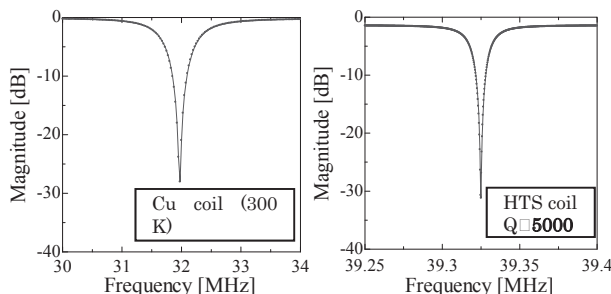


Fig. 3: Frequency response (S_{11}) of RF coil

参考文献

- [1] A. Saito, et al.: 13th European Conference on Applied Superconductivity (2017), 3EP1 - 20

超電導接合を用いた永久電流 1.3 GHz NMR に向けて(1) ～磁石の概念設計と要素技術開発～

Towards a persistent current 1.3 GHz NMR using superconducting joints (1) - Conceptual design and technical development of the magnet -

柳澤 吉紀(理研); 斉藤 一功, 濱田 衛(JASTEC); 西島 元, 北口 仁, 松本 真治, 野口 隆志(NIMS); 植田 浩史(岡山大); 永石 竜起(住友電工); 朴 任中, 高橋 雅人, 前田 秀明(理研)

YANAGISAWA Yoshinori (RIKEN); SAITO Kazuyoshi, HAMADA Mamoru (JASTEC); NISHIJIMA Gen, KITAGUCHI Hitoshi, MATSUMOTO Shinji, NOGUCHI Takashi (NIMS); UEDA Hiroshi (Okayama Univ.); NAGAISHI Tatsuoki (SEI);

PIAO Renzhong, TAKAHASHI Masato, MAEDA Hideaki (RIKEN)

E-mail: yoshinori.yanagisawa@riken.jp

1. はじめに

1 GHz (23.5 T)を大きく上回る超高磁場の高分解能 NMR は、神経変性疾患であるアルツハイマー病に関わる脳内のアミロイドβタンパク質の研究を飛躍的に進展させるツールとして、開発が強く求められている。我々は、世界的に実現していない 1.3 GHz (30.5 T) LTS/HTS NMR について、概念設計と要素技術開発を始めている。取り扱いの容易さや低磁場機への拡張性を考慮し、永久電流運転を目指す。本報では、磁石の第一次基本設計の思想と要素技術開発の進捗を報告する。

2. 設計の特徴

Table 1 に磁石の第一次基本設計の主要パラメータを示す。超高磁場磁石としての設計の特徴は以下の通りである。

- 1) 磁石のサイズをコンパクトに抑えるために HTS コイルの磁場配分を高く設定(>23 T)
- 2) 永久電流運転と均一磁場を実現するためのレイヤー巻 HTS コイルの採用
- 3) 劣化と遮蔽電流磁場の抑制の観点から、Bi-2223 を多く使い、REBCO は最内層にのみ使用 (Design A)

3. 要素技術開発

3.1 永久電流運転に向けた超電導接合の開発

全コイル直列の永久電流運転には、HTS-HTS および HTS-LTS の超電導接合技術を開発し、回路抵抗の合計値を 0.1 nΩ レベルに抑える必要がある。REBCO 線材同士の超電導接合[4]を用いた NMR 内層モデルコイルの開発状況については次報で述べる。

3.2 Bi-2223 コイルの応力設計と短絡防止

主要な磁場発生源となる中層 Bi-2223 コイルについては、曲げひずみの影響下における電磁応力設計が重要である。現設計では、BJR が、77 K における線材・接続の曲げ引張試験によって得た 99% I_c 回復時の引張応力を下回るようにしている (Fig. 1 参照)。より信頼性の高い応力設計のために今後 4 K フープ応力試験を実施する。また、数十 km の線材を使用するため、巻線の短絡・地絡を防ぐことが非常に重要である。この観点から、密巻きコイルにおける絶縁に有効なポリイミド電着によるコーティング線材を開発している (Fig. 2 参照)。

3.3 HTS コイルの遮蔽電流磁場解析

高速多重極法を用いた 3D FEM によって、Design A の REBCO 内層コイルが作る遮蔽電流磁場を数値解析した (Fig. 3)。励磁後の Z2 成分は -8.4 ppm/cm^2 、励磁から 20 日後の磁場のドリフト率は 0.009 ppm/h と、既存の磁場補正及び磁場安定化技術で対処可能である。これは、コイルが薄肉ソレノイド形状をしており径方向磁場が小さいためである。ただし、大きな体積を占める Bi-2223 コイルが大きな遮蔽電流磁場を生む可能性があり、フィラメントブリッジのある Bi-2223 線材のコイルの遮蔽電流解析技術の開発を進めている[1]。

3.4 REBCO コイルの熱暴走抑制と保護

REBCO コイルの最大の課題は熱暴走の防止と保護である。No-Insulation (NI)法はこの観点から有効であるが、レイヤー巻コイルでは磁場遅れが長くなり、適用が実用的ではなかった[2]。この観点から、磁場遅れを数桁短くできる新しいレイヤー巻非絶縁 (intra-Layer No-Insulation: LNI) 法の開発に成功した[3]。

謝辞: 磁石の設計は文科省の先端研究基盤共用促進事業の委託の一環で実施された。要素技術開発の一部は JST S-イノベによって行われた。

参考文献

- [1] 植田他, 2017 年度秋季低温工学超電導学会, 1B-a02
- [2] Suetomi et al. SuST 29 (2016) 105002
- [3] 末富他, 2017 年度秋季低温工学超電導学会, 1A-p03
- [4] Ohki et al. SuST 30 (2017) 115017

Table 1 Parameters of 1.3 GHz (30.5 T) LTS/HTS NMR magnet designs

	Design A	Design B
Field contribution: LTS	6.43	7.86
: Bi-2223	16.9	23.0
: REBCO	7.55	-
Operating current (A)	183.6	176.9
Self inductance (H)	1091	1974
Stored energy (MJ)	18.4	30.9
Total weight of superconductors (ton)	2.48	5.52
Total HTS conductor length (km)	69.9	84.7
5 G line from the center (m)	8	8

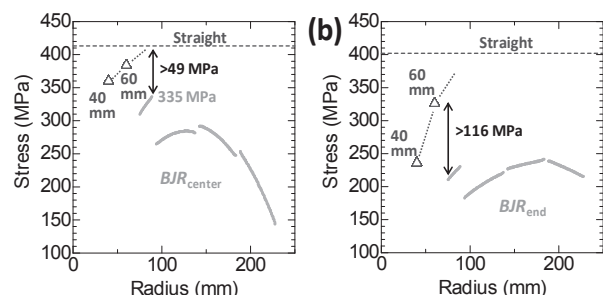


Fig.1 Comparison of BJR of the Bi-2223 coils in design A (solid lines) and stress at 99% I_c recovery of conductor/joint at 77 K (the open triangles and dashed lines). (a) Coil center. (b) Coil ends.



Fig. 2 Cross-section of a polyimide electrodeposited Bi-2223 conductor

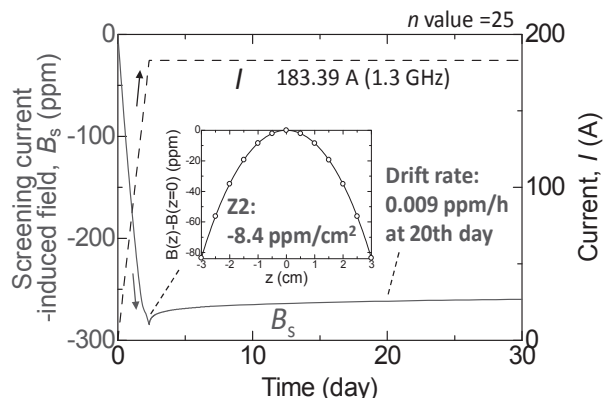


Fig. 3 Simulated screening current-induced field of the REBCO innermost coil.

超電導接合を用いた永久電流 1.3 GHz NMR に向けて(2)
～400 MHz (9.39 T)磁石用 REBCO 内層コイルの単体試験特性～
Towards a persistent current 1.3 GHz NMR using superconducting joints (2)
- Test results of a REBCO inner coil with superconducting joints
for a 400 MHz (9.39 T) LTS/REBCO NMR -

上野 健志, 山岸 風摩, 高尾 智明(上智大); 山口 高史, 大木 康太郎, 永石 竜起(住友電工); 北口 仁 (NIMS);
 濱田 衛 (JASTEC); 朴 任中, 柳澤 吉紀, 前田 秀明 (理研)

UENO Takeshi, YAMAGISHI Kazama, TAKAO Tomoaki (Sophia Univ); YAMAGUCHI Takashi, OHKI Kotaro,
 NAGAISHI Tatsuo (SEI); KITAGUCHI Hitoshi (NIMS); HAMADA Mamoru (JASTEC);
 PIAO Renzhong, YANAGISAWA Yoshinori; MAEDA Hideaki (RIKEN)
 E-mail: takeshi.ueno@riken.jp

1. はじめに

我々は、永久電流 1.3 GHz NMR の実現に向けた第一歩として、400 MHz (9.39 T) LTS/REBCO NMR を開発し、HTS 線材間の超電導接合を用いた NMR 磁石として世界初の実証を目指している。既に、短時間熱処理 (6 時間) で形成できる REBCO 線材の超電導接合 (intermediate grown superconducting (iGS) joint) の製作方法・断面構造・永久電流特性を示した [1]。本報では、この手法で接合した 400 MHz NMR 磁石用の REBCO 内層コイル第 1 次試作の単体永久電流試験の結果を報告する。

2. 400 MHz NMR 磁石における超電導接合への要求条件

1.3 GHz NMR では、LTS-HTS の直列運転を想定するが、現段階では REBCO 線材と NbTi 線材の接合ができていないため、今回の 400 MHz NMR では、LTS 外層コイルと REBCO 内層コイルをそれぞれ個別に永久電流運転する。

NMR 磁石に求められる磁場減衰率 ($10^{-8}/\text{h}$) の観点より、REBCO 内層コイルの永久電流回路 (巻線・接合含む) の合計抵抗値は、運転電流 134 A において $10^{-11} \Omega$ 以下であることが求められる。 n 値モデルを仮定して計算すると、REBCO 内層コイルの接合は 4.2 K、0.6 T の漏れ磁場中 (接合面に対して並行) で、 $I_c > 168$ A、抵抗 $< 5 \times 10^{-13} \Omega$ が要求される。

クラッド銅層を内部に持つコイル用線材と、銅安定化材を持たない PCS 用線材で製作した接合サンプル (77 K, 0 T で $I_c = 17.5$ A) の 77 K, 4 K における並行磁場中の I_c - B 特性を Fig.1 に示す。4.2 K の場合、0.6 T では I_c が 70 A である。これは、77 K, 0 T での I_c の 4 倍である。すなわち、REBCO 内層コイルの接合 I_c は 77 K において 42 A 以上であることが必要である。

3. REBCO 内層コイルの単体永久電流試験

400 MHz NMR の内層 REBCO コイル (内径 80 mm、長さ 170 mm、4 レイヤー、総巻数 158.9、自己インダクタンス 0.95 mH、コイル定数 1.059 mT/A、77 K での $I_c = 137$ A) を製作し、REBCO 線材を用いた PCS の端部と接合した。コイルを液体窒素中で永久電流運転し、磁場減衰をホール素子で測定した。

Fig. 2 にコイル電流 6.6 A からの永久電流運転における約 5 日間の磁場減衰を示す (○印)。減衰速度から得られる特性抵抗 R_c は、減衰開始直後は $6 \times 10^{-7} \Omega$ であったが、その後、徐々に小さくなり、18 時間後には $7 \times 10^{-10} \Omega$ 、100 時間後には $6 \times 10^{-11} \Omega$ にまで減少した。これ以降の減衰は、フラックスクリープに特徴的な対数関数カーブ (一点鎖線) の振る舞いを示した。

別途、コイル電流 3.1 A から磁場減衰を測定したところ、測定精度内では有意な減衰は見られなかった (△印)。上述の対数関数カーブによると、3.1 A の時点での R_c は $2.3 \times 10^{-15} \Omega$ であるので (Fig. 2 参照)、実際はこのレベルの抵抗に対応した減衰が起きていると推察される。

Fig. 2 の磁場減衰カーブ (○印) をコイル定数で除して対応する永久電流値を算出し、これに R_c を掛け合わせ、回路の電圧-電流特性 [2] を計算した。電圧-電流特性は $7 \times 10^{-10} \Omega$ 以上の範囲では n 値モデルに乗り、1 μV を基準とした I_c は 5.3 A、

n 値は 22 であった。ただし、より低電流においては、電圧はこの n 値モデルのカーブを下回った。これは、低電界領域においては、接合抵抗が、 μV レベルで求めた n 値から予測される値より低いことを示唆しており、NMR に要求される永久電流運転にとって有効な特性である。

今回の第 1 次試作では、上記の通り I_c の要求値 > 42 A を満たせなかった。今後、接合処理と通電特性の関係を明らかにするとともに、コイルの再製作を進める。また、発表では、より高い I_c の接合サンプルの I_c - B 特性、今回のコイルの 4.2 K における永久電流試験結果も報告する予定である。

本研究の一部は文部科学省 先端研究基盤共用促進事業の一環として実施した。

参考文献

- [1] Ohki et al. SuST 30 (2017) 115017
 [2] Takahashi et al. Presented at MT25, Mon-Af-Po1.09-13

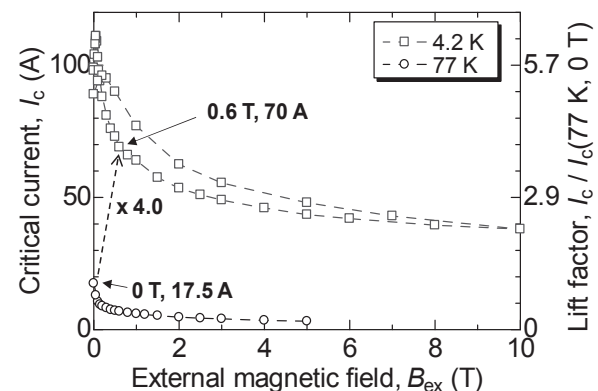


Fig.1 I_c - B characteristics of a joint sample in parallel fields.

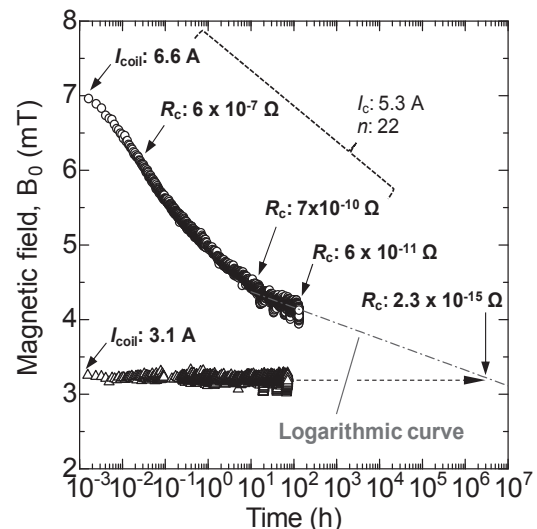


Fig.2 Magnetic field decays of the REBCO coil at 77 K.