

固体 NMR によるガラスの構造解析 ——アルカリホウケイ酸ガラスの構造を中心にして——

産業技術総合研究所

赤井 智子

Structural Analysis of Glasses by Solid State NMR

—Structure in Alkali Borosilicate Glasses—

Tomoko Akai

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. はじめに

固体の NMR は、高分解能 NMR を測定するための方法が進歩して装置が市販されるようになったことで、ガラスの分析にかなり頻繁に使用されるようになってきている。最近では、ガラス相分離、水和といういわゆる泥臭い現象の解析にも適用され、様々な報告がなされている。本稿では、まず、簡単に固体高分解能 NMR の原理と最近の展開について概説する。そして、実用性が高く、また、ガラス相分離現象で多く研究されているホウケイ酸ガラスについての最近の固体 NMR による解析の研究例を報告する。

2. 固体高分解能 NMR

液体の高分解能 NMR は、有機化学においては得られた化合物の結合種を調べる方法として

広く用いられている。しかし、固体の場合は核の周囲との相互作用が溶液のような早い分子運動で平均化されて消去されることがないため、スペクトルが広がりそのままでは高分解能 NMR を得ることができない。固体 NMR の技術的発展は、高分解能化技術の発展であったといっても過言ではない。詳しい解説は成書¹⁾に譲るにして、ここでは、なぜ固体では溶液のように高分解能 NMR を得ることができないか、また高分解能 NMR を得るためには、どのような手法が主に用いられているかを簡単に述べる。簡略化のために記述が正確でない面もあるがご容赦願いたい。

固体での NMR の吸収線幅の広がりの原因となる相互作用は(1)双極子相互作用 (2)化学シフトの異方性 (3)核四極子相互作用の 3 つに大別される。(1)は隣に存在する核スピンの磁気モーメントから生じる局所磁場によるものであり、(2)は、原子の周囲の化学結合によって電子雲の分布が磁場に対して異方性があることから生じるものである。(3)は核スピンの 1/2 以上の時に核に存在している核四極子相互作用によるものである。核のスピンの数、磁気回転比の 2

〒563-8577 大阪府池田市緑丘 1-8-31
産業技術総合研究所関西センター
TEL 072-751-9648
FAX 072-751-9627
E-mail: t-akai@aist.go.jp

つのパラメーターからそれぞれの核種で、どの相互作用が支配的かは、ある程度推定できる(これらの値は化学便覧等で調べることができる)。核スピンの1/2の場合は、(1)(2)が支配的であるが、磁気回転比の高い核種、 ^1H 、 ^{19}F が周囲に存在する時には(1)が支配的になる。核スピンの1/2以上の時は、(3)の相互作用が支配的になる。ただし、(3)の場合でも、酸素4配位、6配位のAlのように核の周囲の電子分布の空間対称性が良い場合は、(3)の相互作用は小さくなるため、(1)、(2)の効果も支配的になる。無機材料で(1)が支配的な核種としては ^{19}F 、(2)が支配的なものとして、 ^{29}Si 、 ^{31}P 、(3)については、 ^{23}Na 、 ^{11}B 、 ^{17}O 、 ^{27}Al などが挙げられる。

高分解能化しなくても、各構造種で電子の空間分布が異なるために、広幅スペクトルが全く異なった形を示すためにスペクトル上で分離できるケースもある。例えば、酸素3配位のB ($^{[3]}\text{B}$)は平面3配位をとるために電子分布の空間対称性が悪いが、酸素4配位のB ($^{[4]}\text{B}$)は四面体構造をとり空間対象性が良い。そのため、 $^{[4]}\text{B}$ についてだけ(3)による相互作用が小さくなるためにスペクトル幅が著しく小さくなり、幅の広い $^{[3]}\text{B}$ と区別することができる。その面積比から、 $^{[4]}\text{B}$ と $^{[3]}\text{B}$ の割合を定量することができる。この方法で、Brayらによって様々なホウ酸ガラスの構造が研究されたことはガラス科学においては非常に有名である²⁾。しかし、このようなケースはむしろ例外であり、多くは配位数の異なるものでも分離することができないために、(1)~(3)の相互作用を消去して高分解能スペクトルを得ることが重要となる。

(1)~(3)の相互作用は、分子軸と磁場の角度とスピン演算子の両方で書き表されるため、試料を回転させることで、角度の部分を消去するか、もしくは特殊なパルス系列を照射して演算子に由来する相互作用を消すかという考え方で行われる。(1)、(2)の相互作用は、磁場に対して $54^\circ 44'$ 傾けた軸の回りで、試料を高速回転させ

ることによって消去することができる(MAS (Magic Angle Spinning)法)。MAS法は、1980年代から使用されており、1990年代になって、固体のMAS用のアタッチメントが溶液の装置に付属して販売されるようになったことで、 ^{29}Si や ^{31}P のMAS NMRスペクトルを利用して $Q^{(n)}$ の比率を測定することは、今ではガラス・セラミックス材料分野でも一般的に使用されている。しかしながら、(3)の核四極子相互作用は、MAS法では原理的に消去できないため、1990年頃まで高分解能スペクトルは得られないとされていた。1990年代初頭に、(3)の相互作用を消去する方法として、回転軸をフリップさせながら測定する方法、Dynamic Angle Spinning (DAS)法³⁾、2重のローターを使って回転させるDouble Rotation (DOR)法³⁾などが考案され一時は脚光を浴びたが、結局は複雑な回転機構を安定して達成することができず、一般的に利用されることはなかった。そうしているうちに1995年に多量子遷移を利用して、高分解能NMRスペクトルを得る方法、Multiple-Quantum MAS (MQ-MAS)法が発表された⁴⁾。この方法は、感度が低いという難点があるものの、パルスプログラムや処理プログラムを搭載すれば、通常のMASプローブを使って測定できるため、測定そのものは比較的簡単にできるので、今後は核四極子をもつ核種のスペクトルを得る方法として主流になっていくものと思われる。MQ-MAS法を利用することで、同じ配位数でも化学結合状態が異なるものが分離できることは多い。例えば、 ^{11}B MQ-MAS NMRによって、図1のようなring中に存在する $^{[3]}\text{B}$ と、それ以外の $^{[3]}\text{B}$ を区別することができる。

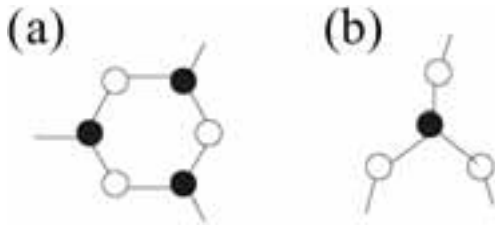


図1 ^{11}B MQ-MAS で区別できる $^{[3]}\text{B}$ 構造単位。
(a) boroxol ring 中と (b) ring 外の孤立したもの
●-B ○-O

3. アルカリホウケイ酸ガラスの構造と相分離

3.1 ^{29}Si MAS, ^{11}B NMR スペクトルを利用したアルカリホウケイ酸ガラスの構造解析

前述のように、Bray らが、 ^{11}B NMR から、酸素 3 配位の B と酸素 4 配位の B の比率を測定し、組成変化と配位構造の変化を様々な組成のガラスで明らかにしたことは非常に有名である⁵⁾。(本題とは関係ない蛇足であるが、 ^{11}B NMR スペクトルを最近の市販装置で一般的に使用されているパルスフーリエ変換法で測定する時は、いくつかの現象について、実験時に注意しないと誤った比率を与えることがあるので注意を要する⁶⁾。Bray らの時代 (1960 年~70 年) は、NMR スペクトルは、Continuous 法といって、周波数を固定して磁場を挿引する今の ESR と同じ方法で測定されていたのでそのような問題はなく、古い研究であっても正しい値を示していると考えて良い。)

近年、 ^{29}Si MAS NMR の測定が一般的になったことで、 ^{11}B NMR の結果との両者から、ホウケイ酸塩ガラスの構造を議論することが、行われるようになってきている。アルカリホウケイ酸ガラスについては、Bray らによって ^{11}B NMR の結果から $^{[4]}\text{B}$ 、 $^{[3]}\text{B}$ の割合、($N_{[4]}\text{B}$ 、 $N_{[3]}\text{B}$) が決定されている⁷⁾。その中で有名な事実として知られているのは、 $\text{RNa}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{KSiO}_2$ ガラスの場合、 $\text{R} < 0.5$ においては、ナ

トリウムはケイ酸相に導入されず、すべてホウ酸相に濃縮されるということである。しかしながら、1990 年に入ってから、 ^{29}Si MAS NMR で同じガラスを測定して検討した結果、 ^{29}Si MAS NMR にはその領域で $\text{Q}^{(4)}$ 以外のものが $\text{R} < 0.5$ の領域でも存在し、単純にすべてのアルカリがホウ酸相に濃縮されていると考えたと説明ができないことが指摘された⁸⁾。この事実を説明するために、アルカリイオンはシリカ構造単位とホウ酸構造単位の 2 つの間でシェアされているというモデルが提案されている。

また、 ^{29}Si MAS NMR をうまく利用するとアルカリホウケイ酸中のカチオンの分布を知ることできる。 ^{11}B NMR と併用することで、各種のアルカリ酸化物のシリカ相とホウ酸相との反応性を知ることができると報告されている⁹⁾。また、 ^{29}Si MAS NMR スペクトルの常磁性緩和挙動を利用して、各種金属 (Co, Cr など) のシリカ相とホウ酸相への分布が定性的に評価できることも報告されている¹⁰⁾。

3.2 アルカリホウケイ酸ガラスの熱履歴と相分離、構造との関係

アルカリホウケイ酸塩ガラスについては、分相組成域での熱処理を行った場合の相分離現象が非常に興味を持たれるところである。スピノーダル分相域でのガラス相分離の熱処理、組成添加による構造変化について ^{29}Si MAS 及び ^{11}B NMR によって構造変化が調べられている^{11)~13)}。スピノーダル分離を起こす $9.4\text{Na}_2\text{O}-25.4\text{B}_2\text{O}_3-65.2\text{SiO}_2$ ガラスにおいて、熱処理を行い ^{29}Si MAS 及び ^{11}B NMR スペクトルの測定を行ったところ、 $N_{4\text{B}}$ と $N_{\text{si}(Q4)}$ に大きな差は見られなかった。そこで、ダブルロール法により超急冷したガラスと通常の冷却を行ったガラスを比較してみたが、 $N_{[4]}\text{B}$ と $N_{\text{si}(Q4)}$ 値に両者で、大きな変化はなかった。これらの試料を酸処理して多孔質化すると孔径が 0.7 nm と 0.9 nm とそれぞれ変化しているの、分相構造そのものは変化していると考えられる。そのため、ごく初期の段階から、ガラスはナノレベル

でアルカリ相とホウ酸相に相分離をしていると考えられる。(しかし、最近の我々の研究で、スペクトルを丁寧に積算してS/N比を十分にとって測定した場合にわずかではあるが、熱処理によって変化が起きているケースもあることがわかってきている¹⁴⁾。)

アルカリホウケイ酸系のガラスを熱処理した時の構造変化については、いくつか報告例があり、熱処理により $N_{[4]B}$ が増えるとされているもの、減るとされているもの、ほとんど変わらないとされているものがある^{15),16)}。陳らは、実験に用いられているガラスのアルカリの量が違うためにそのような差異が生じるのではないかと考え、 $xNa_2O \cdot (50-x)B_2O_3 \cdot 50SiO_2$ ($x=5 \sim 40$) の x の値を変えてホウ素の配位数を検討した¹⁷⁾。その結果、 R が 0.5 以下の場合、わずかではあるが、熱処理によって BO_4 が BO_3 に変化するが、それ以上の場合、 BO_3 が BO_4 に変化することを明らかになった(図2)。図3に熱処理前後のスペクトルを理論曲線を用いてフィッティングした結果から得られた $N_{[4]B}$ の値を示す。フィッティングによる誤差があり、細かい絶対値については議論できないが、 $R=0.5$ 付近で熱処理によって $[^3]B$ から $[^4]B$ への変化の傾向が逆転することが見てとれる。²⁹Si MAS NMR を測定したところ、 $R > 0.5$ では、若干高磁場へシフトしており $Q_{(3)}$ から $Q_{(4)}$ へ変化する傾向が見られたが(図3)、 $R < 0.5$ では変化は小さかった。 $R < 0.5$ での $[^4]B$ から $[^3]B$ への変化がどのような原因で起こるかは、現在のところ明らかではないが、2成分系のアルカリホウ酸ガラスにおいて、アルカリホウ酸相が組成の異なる相に結晶化して分離することで $[^4]B$ から $[^3]B$ に変化することが報告されており⁶⁾、アルカリホウケイ酸相においてそのようなナノレベルでの変化が起きていることは可能性の一つとして考えられる。上記の現象についてはさらに詳細な検証が必要であると思われるが、相分離の発達過程について何らかの示唆を与えているようでも興味

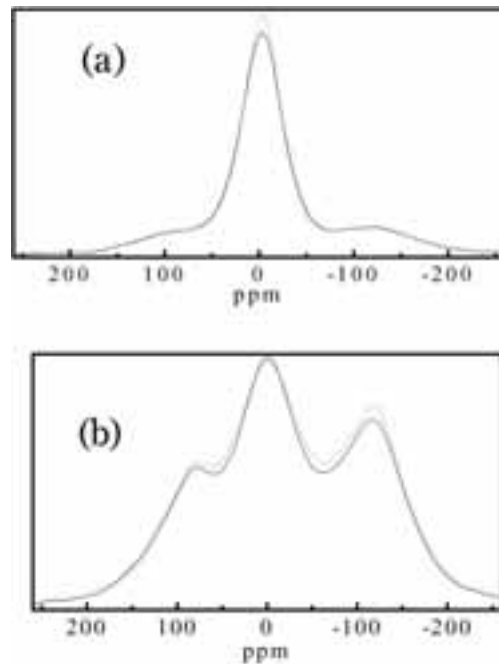


図2 熱処理前(実線)と熱処理を 600°C 50 h した後(点線)の ^{11}B 広幅 NMR, (a) $22.3Na_2O \cdot 27.7B_2O_3 \cdot 50SiO_2$ ガラス, (b) $8.5Na_2O \cdot 41.5B_2O_3 \cdot 50SiO_2$.

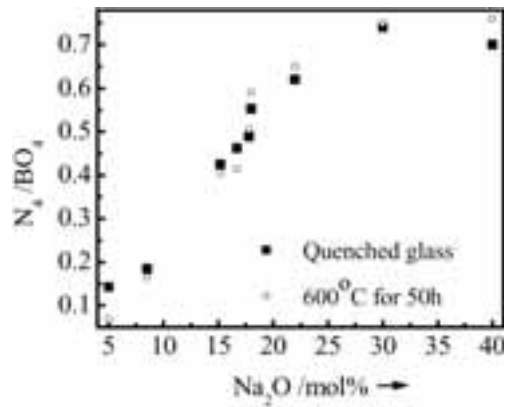


図3 $xNa_2O \cdot (50-x)B_2O_3 \cdot 50SiO_2$ 中の熱処理

深い。

3.3 ^{11}B , ^{17}O MQ-MAS によるアルカリホウケイ酸塩ガラスの構造

DAS 法によって B_2O_3 ガラス中の ring に存

在する ^{11}B と孤立した ^{11}B を分離することができ、その比率が 75% と 25% 程度であると報告されている¹⁸⁾。しかし、3 量子遷移 (3Q) MQ-MAS NMR でより簡単にこの 2 つの差が区別できることもあり、最近では ^{11}B 3Q-MQ-MAS を利用するほうが一般的になりつつある。 ^{17}O について測定を行うと、B-O-B, B-O-Si, Si-O-Si, 非架橋酸素などの区別ができるため、構造についてさらに有益な情報が得られる。かつて ^{17}O の広幅の NMR を利用してこれらの議論がされたことがあるが¹⁹⁾、MQ-MAS により高分解能スペクトルのほうがはるかに情報が多い。しかしながら、 ^{17}O の MQ-MAS の測定を行う場合は、 ^{17}O 同位体をエンリッチして、600 MHz 以上の高磁場 NMR で測定して感度と分解能を向上させる必要があり、実験そのものにかかなりの高額の予算が必要となるため、簡単には行えないのが大きな難点である。

Du と Stebbins は $\text{RN}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{KSiO}_2$ ガラスの immiscibility 領域を中心として ($K=2$, $R=0.05 \sim 0.75$), ^{11}B 3Q-MQ-MAS, ^{17}O 3Q MQ-MAS を測定して解析した結果を報告している^{20),21)}。 ^{17}O MQ-MAS NMR からは、Si-O-Si, ^{31}P -O-Si, ^{41}K -O-Si, ^{31}P -O- ^{11}B , ^{41}K -O- ^{11}B と考えられるピークが分離されており、 ^{11}B 3Q MQ-MAS からは、ring 中の ^{11}B , ring に存在しない ^{11}B , Si の配位置数が 3 または 4 の ^{11}B に帰属できるピークが観察されている。それらの結果を解析して、 ^{11}B と ring に存在しない ^{11}B はシリカ構造単位と相関が強く、ring 中の ^{11}B は、ポレート構造に結合している傾向が強いと考察されている。筆者らがスピノーダル分相する組成のガラスを酸処理して、顕微ラマンで酸処理前後の構造変化を観察すると、ring 構造に由来するピークが初期の段階で選択的に消滅することが観察されており、その結果をよく説明することができる²²⁾。またこれらのガラスを熱処理によって分相させた場合には、ring 中に存在しない ^{11}B が ring 中の ^{11}B へ変化する傾向があることが示されている。このよ

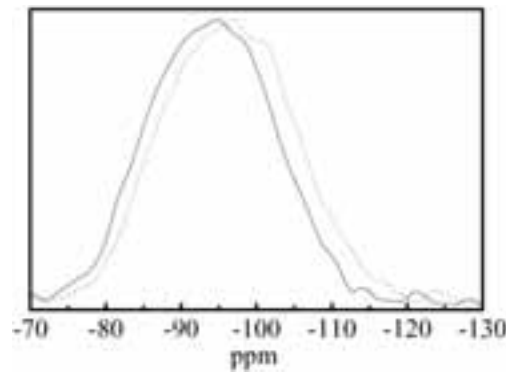


図4 熱処理前(実線)と熱処理を 600°C 50 h した後(点線)の $22.3\text{Na}_2\text{O} \cdot 27.7\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2$ ガラスの ^{29}Si MAS NMR スペクトルの変化

うに、 ^{11}B , ^{17}O 3Q MQ-MAS はアルカリホウケイ酸中の構造単位の連なりを解明するのに非常に有効な方法であることが明らかになっている。

4. おわりに

7, 8 年前に筆者が固体 NMR でアルカリホウケイ酸ガラスの分相を研究することを考えたときには、局所構造についての情報しか得ることができない NMR で研究を行っても有益な情報は得られないのではないかという気もしていた。しかしながら、材料科学者の観点で多核種のデータが蓄積されたことや、核四極子核の固体 NMR の高分解能化の技術がこの 10 年に著しく進み、固体 NMR の専門家によってアルカリホウケイ酸ガラスに適用されたことで、ガラス相分離の構造由来とその発達過程という問題について解明が進んできつつあるように思われる。また、ホウケイ酸ガラス中の各種の元素の分布については、NMR によって明らかにされてきたといえる。

今後、固体 NMR によって、さらにホウケイ酸ガラスに存在するナノレベルの構造不均一性と、熱処理による分相発達過程が解明されることで、遠い将来ではあるだろうが、アルカリホウケイ酸ガラスの不均一性を上手に利用した新

しい材料創製へつながることを期待したい。

参考文献

- 1) 実験化学講座 5 NMR, I 基礎編, 丸善株式会社 荒田洋治編 (1991) などが基礎原理から実験まで述べたものとして比較的わかりやすい解説書である。また, 最近の固体 NMR の発展と無機材料について述べたものとして, “Solid State NMR Spectroscopy of inorganic materials”, ACS symposium series, J. J. Fitzgerald, American Chemical Society, Washington DC (1999). がある。
- 2) P. J. Bray and O’Keefe, Phys. Chem. Glasses, 4, 37 (1963).
- 3) K. T. Muller, Y. Wu, B. F. Chemlka, J. Stebbins and A. Pines, J. Am. Chem. Soc., 113, 32 (1991).
- 4) L. Frydman and J. S. Harwood, J. Am. Chem. Soc., 117, 5367 (1995).
- 5) W. Muller-Warmuth and H. Eckert, Phys. Rep. 88, 2, (1982) に詳しくまとめられている。
- 6) W. F. Du, K. Kuraoka, T. Akai and T. Yazawa, J. Mater. Sci, 35, 3913 (2000).
- 7) Y. H. Yun and P. J. Bray, J. Non-cryst. Solids, 27, 363 (1978).
- 8) S. W. Martin, J. W. Mackenzie, A. Bhatnagar, S. Bhowmik, S. A. Feller and M. L. Royle, Phys. Chem. Glasses, 36(2), 82-8 (1995).
- 9) 山下 浩, New Glass, Vol. 18, 2, (2003).
- 10) a) 三由 洋, 陳 丹平, 赤井智子 日本セラミック協会 2003 年年会 要旨集, p. 75, b) H. Miyoshi, D. Chen and T. Akai, Phys. Chem. Glasses, to be submitted.
- 11) W. F. Du, K. Kuraoka, T. Akai and T. Yazawa, J. Mater. Sci, 35, 4865 (2000).
- 12) W. F. Du, K. Kuraoka, T. Akai and T. Yazawa, J. Phys. Chem. B, 105, 48, 11949 (2001).
- 13) T. Yazawa, K. Kuraoka, T. Akai, N. Umesaki and W. F. Du, J. Phys. Chem. B, 104, 9, 2109 (2000).
- 14) D. Chen, H. Masui, T. Akai and T. Yazawa., Phys. Chem. Glasses, 44(3) 203 (2003).
- 15) P. K. Gupta, M. L. Liu and P. J. Bray, J. Am. Ceram. Soc, 68, 3, C-82 (1985).
- 16) G. El-Damarawi, W. Muller-Warmuth, H. Doweidar and I. A. Gohar, J. Non-cryst. Solids, 146, 137 (1992).
- 17) a) 陳 丹平, 増井大二, 赤井智子, 矢澤哲夫, 第 43 回ガラス及びフォトニクス材料討論会要旨集, p. 134, b) J. Non-cryst. Solids, submitted.
- 18) R. E. Youngman and J. W. Zwanziger, 168, 293 (1994).
- 19) B. C. Bunker, D. R. Tallant, R. J. Kirkpatrick and G. L. Turner, Phys. Chem. Glasses, 31, 1, 30 (1990).
- 20) L.-S. Du and J. F. Stebbins, J. Non-cryst. Solids, 315, 239 (2003).
- 21) L.-S. Du and J. F. Stebbins, J. Phys. Chem. B, 107, 10063 (2003).
- 22) T. Akai, D. Chen, H. Masui and T. Yazawa, Glass Technology, 44, 2, 71 (2003).