

## 二重共鳴核磁気共鳴法を利用したガラスの構造研究

千葉大学大学院 工学研究科共生応用化学専攻

大窪 貴洋

### Structural analysis of glasses using double-resonance solid-state NMR

Takahiro Ohkubo

*Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate school, Chiba university*

#### 1. はじめに

1940年代にパーセルとブロッホにより核磁気共鳴 (NMR) 信号が観測されて以来、NMR は広く物質の構造研究に用いられてきた。NMR で観測される共鳴周波数 (化学シフト) は、原子核の置かれた局所構造を反映することから、長周期構造を有さない液体や非晶質材料の構造研究に強力なツールとなる。広く利用されるホウケイ酸ガラスを構成する $^{29}\text{Si}$ や $^{11}\text{B}$ は、核スピンを有するNMR活性な核であり、1950年代頃からすでにNMRによるガラスの構造研究が行われている<sup>[1,2]</sup>。また最近では、高磁場の利用と多彩なパルスシーケンスを適用することで $^{17}\text{O}$ を含む周期表に現れる様々な原子核の高分解能スペクトルを得ることが可能となっており、より詳細なガラスの構造を解析することが可能になっている。

NMRによるガラスの構造研究の目的は、スペクトル上で識別される化学種を定量することである。例えば $^{29}\text{Si}$ のQn構造や $^{11}\text{B}$ の3配位および4配位構造は、スペクトル上で容易に分離

できることからこれら化学種の存在比を見積もることができる。元素選択性のあるNMRに構造研究の有用性が認識される一方、このような構造に関する情報は、X線光電子 (XPS) や Raman 分光から得ることも可能で、NMR 実験が唯一の観測方法ではない。さらにX線光電子 (XPS) や Raman 分光は、顕微鏡観察と組み合わせることで、ガラス表面やガラス中の析出物等、ガラスの物性と関係するマイクロメートルオーダーのスポットに特化した構造解析が可能であることからNMRによる構造解析より有利な点もある。また低エネルギーの電磁波を利用するNMR実験は、XPSやRaman分光と比較して感度が低いためmg単位のサンプルを必要としバルクの構造解析に限定される欠点をもつ。しかし低エネルギーの電磁波に由来する長い緩和時間のためスピンを自在に操作することで、多彩な構造情報を選択的に取得できることがNMR法の有利な点である。本稿では、「ガラスを構成する化学種の定量」から一歩進んで、選択的な構造情報の一つとして二重共鳴法を利用した着目原子間の相関構造を取得する研究を紹介したい。NMRの二重共鳴法を利用した構造研究は、他の分光法で得られないガラス構造情報の宝庫であり、より多機能、高価値化を要求されるガラスの開発を加速するた

〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33  
TEL 043-290-3435  
FAX 043-290-3435  
E-mail: ohkubo.takahiro@faculty.chiba-u.jp

めに有用と考えられる。

## 2. 二重共鳴実験

固体試料のNMR測定は、先鋭化したスペクトルを得るために試料を54.7度で高速回転させながら行うMagic angle spinning (MAS)法を用いる<sup>[3]</sup>。広く普及している固体NMR用プローブは、MAS法を行うための機械的な機構と<sup>1</sup>HとX核の二重共鳴を行う電気的回路を備えており<sup>1</sup>Hと<sup>13</sup>Cや<sup>29</sup>Si等の二重共鳴実験を行うことができる。固体NMRを利用した構造解析の多くは、有機ポリマーや生体材料等の有機固体材料である。よって、広く普及している市販の二重共鳴NMRプローブは、<sup>1</sup>HとX核(<sup>13</sup>Cや<sup>29</sup>Si)をターゲットとしている。一方、<sup>1</sup>H以外の核をターゲットとした二重共鳴実験はあまり普及していないのが現状である。

二重共鳴固体NMR実験は、固体状態で発現するスピン間の多様な相互作用(ハミルトニアン)をパルスで操作(パルスシーケンス)して選択的に観測することである。パルスシーケンスの開発と応用は、現在も精力的に行われているが本稿では交差分極を利用するCross Polarization (CP/MAS)<sup>[4]</sup>と双極子相互作用を再結合して観測する(Rotational Echo Double Resonance (REDOR)<sup>[5]</sup>実験による放射性廃棄物用ホウケイ酸ガラスの構造研究を紹介したい。交差分極はスピン間に双極子相互作用のある感度の良い(分極の大きい)スピンを感度の悪いスピン(分極の小さい)に移動させて信号増幅させる方法である。分極移動の効率、スピン間の空間距離を反映する。よって着目した原子核の近傍に分極を引き起こす原子核が存在する必要があり化学種を選択的に観測することができる。2スピン間の双極子相互作用を観測する方法として、MAS下で回転同期したパルス照射して再結合させ双極子相互作用を直接評価する方法がREDOR法である。

## 3. 解析例

### 3.1 <sup>29</sup>Si {<sup>1</sup>H} CP/MAS

放射性廃棄物ガラスの安全評価研究において、水と接触したガラスの溶解速度を長期間にわたって予測する必要がある。ガラスの長期溶解挙動は、可溶性元素が選択的に溶出することで生成する表面変質相に依存することが知られている<sup>[6-8]</sup>。よって、表面変質相の構造と機能を明らかにしその役割を解明することが放射性廃棄物ガラスの安全評価研究で重要である。粉末状のSiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O系組成をもつガラスの溶解前後で測定したMASおよびCP/MASスペクトルを図1に示す。溶解前のスペクトルは、Na<sub>2</sub>O含有量が増加するにしたがってQ4構造からより解重合したQ3およびQ2構造が増加する。一方、溶解後の<sup>29</sup>Si {<sup>1</sup>H} CPMASスペクトルは、すべての組成でアルカリ含有量に関わらずQ3構造に相当するピークを示した<sup>[9]</sup>。ガラス中の<sup>1</sup>Hの存在量は無視できるほど小さいことから、未変質前の試料では十分な強度で<sup>29</sup>Si {<sup>1</sup>H} CP/MASスペクトルは得られなかった。<sup>1</sup>Hから<sup>29</sup>Siへの分極移動は、変質相中に生成したシラノール基に由来すると考え

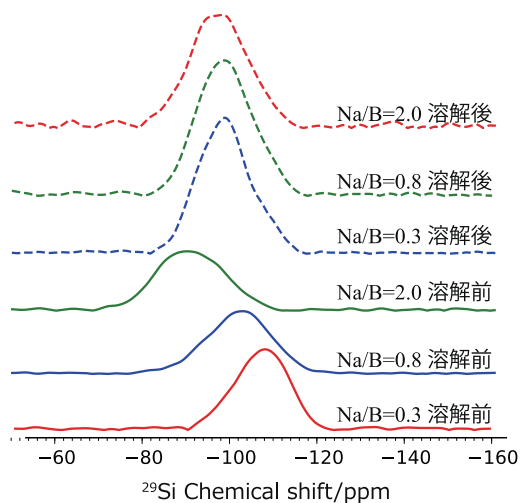


図1 アルカリ含有量の異なるホウケイ酸ガラスの溶解試験前<sup>29</sup>Si MAS NMR スペクトルと溶解試験後の<sup>29</sup>Si {<sup>1</sup>H} CP/MAS スペクトル

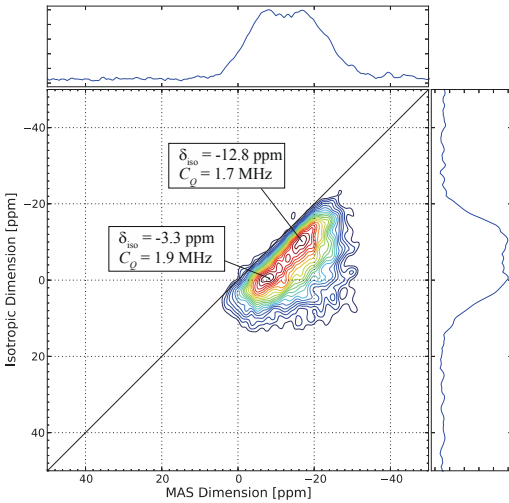


図2 溶解試験後ガラスの<sup>23</sup>Na 3QMAS NMR スペクトル。クロスピーク上の  $\delta_{iso}$  は等方ケミカルシフト値、 $C_Q$  は四極子結合定数を示す。

られる。よって、変質層を形成する Si の重合構造は、未変質のガラスの重合度に依存せず主に Q3 構造で形成されることがわかった。

### 3.2 <sup>23</sup>Na {<sup>1</sup>H} CP/MAS NMR

ガラス中と変質相中の Na の存在状態を得るために、SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O 系ガラスの変質前後で<sup>23</sup>Na 3QMAS および<sup>23</sup>Na {<sup>1</sup>H} CP/MAS NMR 実験を行った。変質前の<sup>23</sup>Na 3QMAS NMR スペクトルは、単一のクロスピークのみを示したが変質ガラスは、未変質ガラスで観測されたピークに加えて低磁場側に別のクロスピークを生じた (図2)。新たに出現したピークの帰属を行うために、<sup>23</sup>Na {<sup>1</sup>H} CP/MAS NMR 実験を行い<sup>23</sup>Na MAS スペクトルと比較したところ図3に示すような低磁場側ピークのみが強調されたスペクトルが観測された。この結果より、変質ガラスの<sup>23</sup>Na 3QMAS で観測された低磁場側ピークは、H がリッチに存在する変質相に取り込まれた Na に帰属された<sup>[9]</sup>。

### 3.3 <sup>11</sup>B {<sup>29</sup>Si} REDOR

放射性廃棄物ガラスに期待される性能として、廃棄物成分をより高い濃度で充填すること

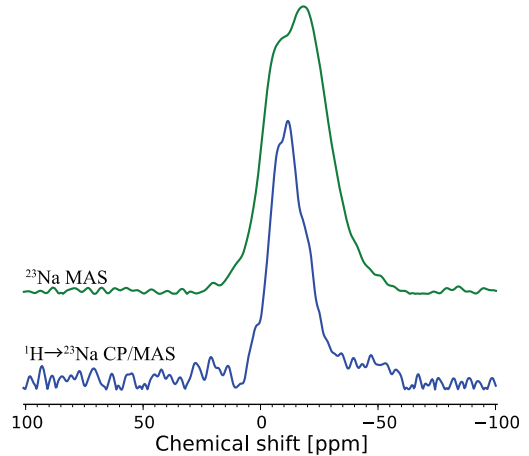


図3 溶解試験後ガラスの<sup>23</sup>Na MAS と<sup>23</sup>Na {<sup>1</sup>H} CP/MAS NMR スペクトル

が求められている。廃棄物成分の充填量は、ガラス中への溶解度の低い Mo で決定されることから、高い充填能を有するガラスの開発のためには、ガラス中に存在する Mo の溶解状態を調べる必要がある。2 wt% 程度の MoO<sub>3</sub> を SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O 系ガラス融体に溶解させてガラス化させると完全に失透した試料が得られる。Mo 導入によるガラスの失透現象は、相分離や Mo 結晶の析出によるものと考えられているが、完全に理解されていない。そこで SiO<sub>2</sub> と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の相分離現象で変化すると考えられる<sup>29</sup>Si と<sup>11</sup>B の双極子相互作用を観測するため REDOR 実験を行った。REDOR スペクトルの解析は、双極子相互作用を消去したスペクトル (UNREDOR) と双極子相互作用を再結合させたスペクトル (REDOR) の強度比を比較して行う。双極子相互作用を再結合させることで REDOR スペクトルは、UNREDOR スペクトルと比較して強度が減少する。図4に示すように REDOR で観測された BO<sub>4</sub> に帰属されるピークに着目すると、高磁場側ピークの SiO<sub>4</sub> と4つ連結した B(0 B, 4 Si) は、SiO<sub>4</sub> と3つ連結した B(1 B, 3 Si) と比較して強度の減少が大きい。このように Si-B 間の双極子相互作用は、Si と B の空間情報を反映することからガラスの相分離現象を理解することの助けになる。Mo

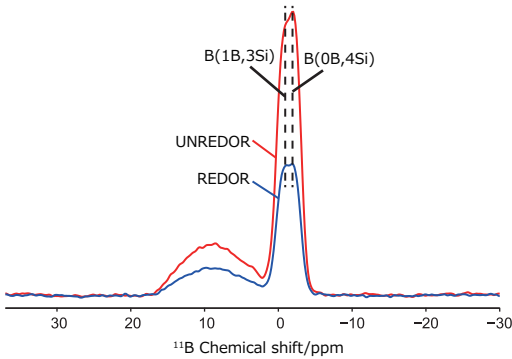


図4 2 wt% MoO<sub>3</sub> 含有ホウケイ酸ガラスの<sup>11</sup>B [<sup>29</sup>Si] UNREDOR および REDOR スペクトル

導入により相分離が起きたと仮定すると、Si-B間の双極子相互作用が大きく変化することが予想されたが、Moを導入することで失透した試料のSi-B双極子相互作用はMoを導入しないガラスとほぼ同じであり失透の原因はMo結晶の析出によるものと結論づけた。

### 3.4 <sup>11</sup>B [<sup>23</sup>Na] REDOR

Mo導入による結晶の析出は、Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>由来と考えられることからガラス中でのNaの配位状態を調べるために<sup>23</sup>Na [<sup>11</sup>B] REDOR実験を行った。Mo無しのガラス (Mo-0)、1 wt% MoO<sub>3</sub> (Mo-1) を導入した透明ガラスおよび2 wt% MoO<sub>3</sub> (Mo-2) を導入して失透した試料の<sup>23</sup>Na [<sup>11</sup>B] REDOR実験からBO<sub>4</sub>近傍のNaの存在状態に変化があるか調べた。図5は双極子相互作用を再結合させる展開時間をREDOR (S<sub>i</sub>)とUNREDOR (S<sub>0</sub>)の強度比 (S<sub>0</sub>-S<sub>i</sub>)/S<sub>0</sub>をプロットした結果を示す。Mo-2とMo-1試料のREDORスペクトルは、Mo-0と比較して展開時間の増加による信号減少が小さい。この結果はガラス状態でBO<sub>4</sub>-Na<sup>+</sup>の配位からMoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Na<sup>+</sup>の配位構造にNaの存在状態が変化するためと考えられる。展開時間での信号減衰を理論式に当てはめB-Na<sup>+</sup>距離を求めたところ、Moを導入することで原子間距離が0.1 Å程度長くなることがわかった<sup>[10]</sup>。

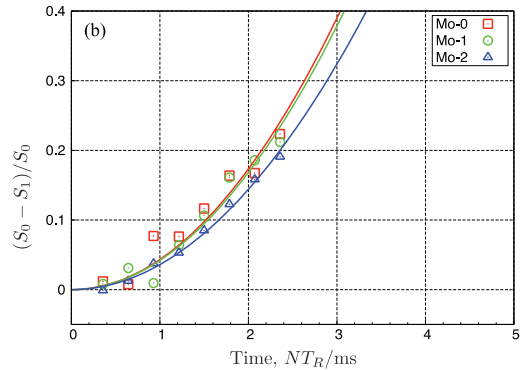


図5 <sup>11</sup>B [<sup>23</sup>Na] REDOR実験から求めたMo含有量の異なるホウケイ酸ガラスのBO<sub>4</sub>ピークのREDORカーブと理論曲線

## 4. まとめ

二重共鳴NMR実験は、利用できるハードウェアの制限や測定条件の検討等、必ずしもルーチ的に利用できる構造解析法ではないかもしれない。本稿では割愛したがCP/MAS条件の探索や双極子相互作用を再結合させるためのパルスシーケンスの検討等、実験や理論の理解に時間を費やすことが多い。しかし二重共鳴NMR実験から得られる構造情報は、他の手法で代替できない狙った局所構造を選択的に得ることができるためガラスの解析に極めて有効である。興味あるガラス材料に二重共鳴NMR実験を適用することでより高度な局所構造が可能となりガラスの機能と構造の関係がより明白になると考えられる。

### 参考文献

- [1] G. Holzman, P. Lauterbur, J. H. Anderson, W. Koth, J. Chem. Phys., 25, 172 - 173 (1956).
- [2] A. Silver, P. Bray, J. Chem. Phys., 29, 984 - 990 (1958).
- [3] E. Andrew, A. Bradbury, R. Eades, Nature, 182, 1659 (1958).
- [4] A. Pines, M. Gibby, J. Waugh, J. Chem. Phys., 59, 569 - 590 (1973).
- [5] T. Gullion, J. Schaefer, J. Magn. Reson., 81, 196 - 200 (1989).
- [6] S. Gin, C. Guittonneau, N. Godon, D. Neff, D.

- Rebiscoul, M. Cabie, S. Mostefaoui, J. Phys. Chem. C, 115, 18696 – 18706 (2011).
- [7] S. Gin, P. Jollivet, M. Fournier, F. Angeli, P. Frugier, T. Charpentier, Nature Comm. , 6, 1 – 8 (2015).
- [8] K. A. Murphy, N. M. Washton, J. V. Ryan, C. G. Pantano, K. T. Mueller, J. Non-Cryst. Solids, 369, 44 – 54 (2013).
- [9] T. Ohkubo, Y. Iwadate, K. Deguchi, S. Ohki, T. Shimizu, J. Phys. Chem. Solids, 77, 164 – 171 (2015).
- [10] T. Ohkubo, R. Monden, Y. Iwadate, S. Kohara, K. Deguchi, S. Ohki, T. Shimizu, Phys. Chem. Glasses B, 56, 139 – 144 (2015).