

# ガラス構造中の不純物の超微量分析による高機能ガラスの 電子状態解明のための電子スピン共鳴分光測定

奈良教育大学 梶原 篤

Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy for Clarifying Electron Structure of  
High-Performance Glass by Detection of Ultra-Tiny Amounts of Impurities in the Glass

Atsushi Kajiwara  
Nara University of Education

電子スピン共鳴分光(Electron Spin Resonance, ESR)法は気体、液体、固体中の常磁性種を検出できる分光法で、ごく微量の成分でもそれが常磁性であれば検出可能である。この方法を用いて、機能性ガラス材料に含まれる微量成分の検出を行おうとした。カトアイト(カルシウムアルミネート水和物)  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  はマイクロ波による加熱処理により水素吸蔵可能なマイエナイト(水素吸蔵カルシウムアルミネート水和物)  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}$  へと変化する。この際、水素吸蔵可能な空孔がマイエナイトに効率よく生成できるかどうかの評価に ESR が使える可能性がある。マイクロ波照射によって生じた空孔に不対電子が補足され、その不対電子が ESR で観測できるようになる。研究は現在も継続中であるが、結果がいくつか得られつつある。マイクロ波照射下での ESR 測定の可能性についても検討した。

Electron spin resonance (ESR) spectroscopy can clarify structures, concentrations, and properties of paramagnetic species in any materials even if they are in very small amounts in gas, liquid, and solid phase. Mayenite is a candidate of hydrogen storage glass materials. Katoite  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  can be turned to Mayenite  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}$  under irradiation of microwave. Hole may be formed in the Mayenite and the hole may be able to capture hydrogen. The unpaired electron captured in the hole can be detected by ESR. ESR has a possibility of evaluation of the potential hydrogen gas capture and storage abilities of materials. Some examples of observations of miner paramagnetic species in materials are also demonstrated.

## 1 はじめに

これまでいろいろな電子スピン共鳴分光(ESR)法を用いることにより、ラジカル重合系の反応を直接観測し、各測定法の時間分解能を使い分けて、開始、成長、連鎖移動、停止の各素反応を個別に観測し、何が起きているのかを検討してきた<sup>1)</sup>。それぞれ時間分解能が異なる ESR 測定法を用いて、同じ反応の別々の段階を観測することができる。ラジカル重合反応を観測する場合の例を図 1 に示す(Figure 1)。この例は、溶液中のラジカル重合反応の観測への応用例であるが、ESR は気体、液体、固体のどの状態の試料でも観測可能であるので、ガラス状固体の測定にも応用可能である。以下にそれぞれの測定法の特徴を示す。

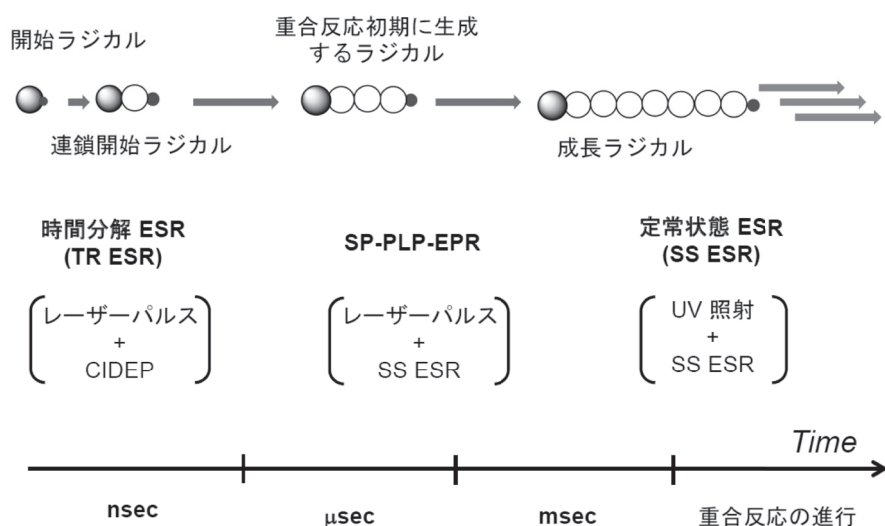


Figure 1 ESR spectroscopy with various time resolutions and each step of radical polymerizations that can be observed by the various ESR techniques.

**時間分解 ESR：**化学的に誘起された動的なスピン分極(CIDEP)という原理を利用し、レーザーパルスによって生じたラジカルが最初のモノマーに付加する反応だけを取りだして観測することができる。

**SP-PLP-EPR：**レーザーパルスと定常状態 ESR を組み合わせることにより、時間分解 ESR と定常状態 ESR の間の時間分解能(数  $\mu$  sec)が観測可能。十分に成長した成長ラジカルを観測することができる。

**定常状態 ESR：**通常の ESR は定常状態のエネルギーを観測するので定常状態 ESR (SS ESR)と呼ばれる。定常状態 ESR を用いて実際の重合系を観測すると初期に起こる反応は速すぎて観測できず、その代わりに、十分に成長した成長ラジカルを観測することができる。

近年開発が進んでいる高機能ガラスの機能とミクロな電子状態との関連を、上記のような、異なる時間分解能を持つ ESR 分光法で調べることにより、ガラス状固体の生成段階での電子状態の変化を追跡できる。時々刻々と変化する電子状態の追跡は ESR 分光法の得意とするところである。電子状態やその変化が高機能ガラスの機能発現を根底から支えていると言えるので、その情報についての知見が得られると明確な指針に基づく新しい高機能ガラスの開発に役立つと考えられる。

## 2 実験方法

ESR スペクトルは日本電子製 JES-RE-2X X-バンド ESR 分光計を用いて測定した。温度可変測定は日本電子 DVT-2 温度可変装置を用いて行った。

## 3 結果と考察

### 3.1 測定原理

ESR は、マイクロ波分光法の一つで、有機ラジカルや常磁性金属イオンなどの常磁性種を検出するための手段である<sup>2)</sup>。電磁石の間に試料を入れて測定を行う。マイクロ波発

生装置からマイクロ波を磁石の間に置いた試料に照射する。試料は気体でも液体でも固体でも測定できる。ESRで測定できるのは不対電子を持つ化合物だけである。この世の中のほとんどの物質は不対電子を持っていない。不対電子を持つのは常磁性の金属イオン、化学反応の最中に短時間発生するラジカルと呼ばれる反応性の高い物質、などである。このような不対電子を持つ物質が磁場の中に置かれたときに「電子スピン共鳴」が

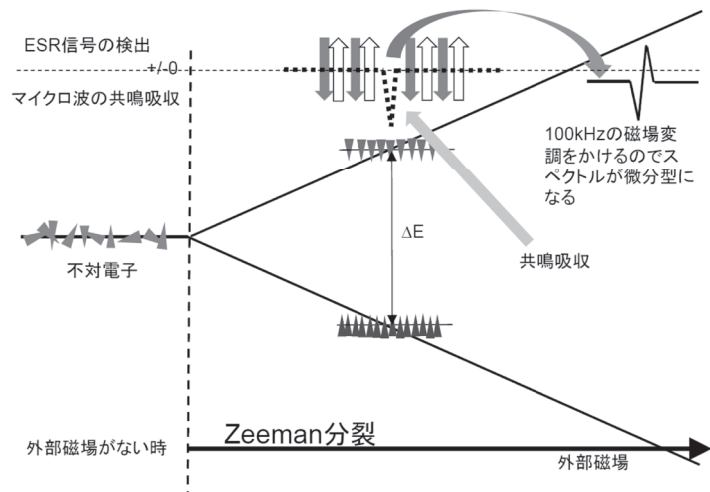


Figure 2 Principles of electron spin resonance.

おこりスペクトルとして観測できる。磁場中に置かれた不対電子のエネルギーの様子を Figure 2 に示す。図の左側は外部磁場がないときで、その時、不対電子はあるエネルギーを持っている。縦軸はエネルギーで、上へ行くほど高いエネルギーを示す。不対電子一つ一つを楔形で示している。電子はスピン量子数で  $+1/2$  と  $-1/2$  の二種類に分けることができ、その2種類を楔形の上向きと下向きで示す。電磁石による外部磁場がかかると不対電子のエネルギー準位は上下二つのエネルギーが高い準位と低い準位に分裂する。それぞれの準位にはスピン量子数の異なる電子が割り当てられる。両準位の電子の数はボルツマン分布によって決まる。ESRの測定においては、終始ある周波数のマイクロ波を照射しながら磁場を掃引する。照射しているマイクロ波を図の上方の灰色の下向き矢印で示し、反射して戻ってくるマイクロ波を上向き白抜きの矢印で示している。共鳴吸収が起こらない限り照射したマイクロ波は反射して戻ってきて、差し引き零になる。マイクロ波の差し引き零の状態を水平の細い破線で示している。この状態ではスペクトルは観測されないため、観測されるスペクトルの様子を太い破線で示している。照射するマイクロ波のエネルギーは一定であるが、分裂した不対電子のエネルギー準位の分裂幅は磁場の掃引とともに変化する。分裂幅(図中の  $\Delta E$ )がちょうどマイクロ波のエネルギーと等しくなった時に下の準位の電子がマイクロ波のエネルギーを吸収して上の準位へと遷移する。その際、マイクロ波の吸収が起こり、図中の上段太い破線で示すようにマイクロ波の吸収がスペクトルとして観測される。実際の測定ではこのマイクロ波吸収に 100 kHz の磁場変調という操作を行って、その結果、微分型のスペクトルとして観測される。

### 3.2 ESRスペクトルによる微量常磁性種検出の例

ESR スペクトルの例として緑茶の茶葉を直接観測したスペクトル(Figure 3a)と岩塩のスペクトル(Figure 3b)を示す。Figure 3 に示したように、定常状態で観測されるスペクトルは微分型になる。横軸は磁場(単位は mT(ミリテスラ))、縦軸は ESR 信号強度で、縦軸の単位は任意である。緑茶は市販の一般的な茶葉であるが、スペクトルは2価のマンガンイオンの特徴的な6本線が明確に観測され、マンガンのスペクトルの真ん中あたりには鋭い1本線が観測されている。これは、緑茶を作るときに切断されたセルロース由来のラジカルの可能性がある。日本食品標準成分表 2015 年版(七訂)ではせん茶/茶として 100

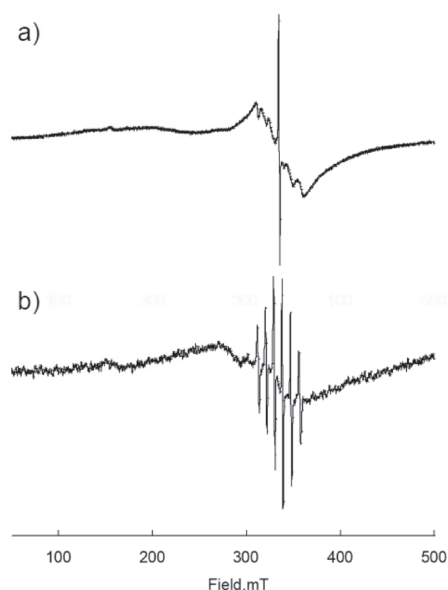


Figure 3 ESR spectra of green tea leaves (a) and rock salt (b) observed at 20 C.

とがあり、これが微量成分の検出だけでなく、周囲の環境などについての情報も得られる可能性がある。

### 3.3 石英ガラス中に生じる不対電子のESRスペクトル

次に、石英ガラスの測定結果を示す。ESRの測定に用いる試料管は主に石英ガラスでできている。ESR測定用として市販されている試料管の石英ガラスはESR信号を示さないが、同じ石英ガラスとして市販されているものでもESR用でないものの中には、ESR信号を示すものもある。その例をFigure 4に示す。高圧下のラジカル重合反応の観察するための特殊な試料管で、市販では手に入らず、石英ガラスメーカーに特注で作ってもらった。外径6 mm、内径1 mm長さ60 mm程度の試料管で、加圧のための部品と組み合わせて使用する。アクリル酸 *tert*-ブチルのラジカル重合系を加圧下で測定しようとして、開始剤、過酸化ジ *tert*-ブチルを開始剤として超高压水銀ランプの紫外線照射下で測定をしたところ、Figure 4 a, bに示すようなスペクトルが得られた。二つのスペクトルは重合反応の進行度の違いで、アスタリスク(\*)を付けたスペクトル線が石英ガラスに発生したラジカルによるものである。これは熱や光によってSi-O-Si結合から酸素原子が蒸発してできたSiラジカル、すなわちFigure 5のような構造のダングリングボンドであると考え

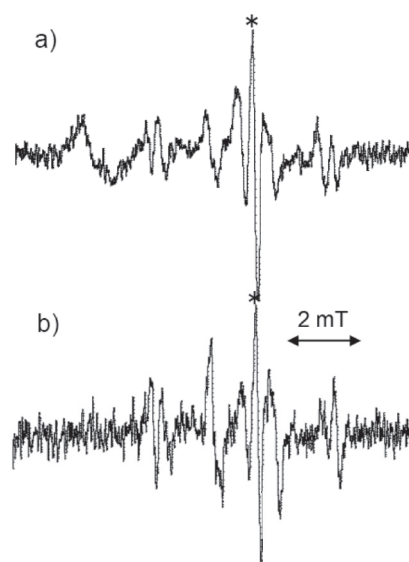


Figure 4 ESR spectra of radical polymerization of *tert*-butyl acrylate initiated with di-*tert*-butyl peroxide under irradiation in high-pressure quartz cell at 1 atm at 20 C. Stronger light (a) and weaker light (b).



られている。このスペクトル線は ESR の測定上は余計なシグナルでしかない。150℃程度くらいまで加熱することによりこのシグナルは一時的には消失するが、紫外線を照射すると再び現れる。このスペクトル線はいろいろな石英製の試料管で現れることがあり、しばしば観測しようとしているラジカル由来のシグナルと混同されることがある。

Figure 4 で ESR を観測した系はラジカル重合反応の系で、アクリル酸エステル類はラジカル重合によりポリアクリル酸エステルになる。重合の結果生成するポリマー(重合体)は1本の長い鎖のような構造をしていることが多いが、アクリル酸エステルの場合、結果として生成するポリアクリル酸エステルは枝分かれ構造を持つことが知られてきた。Figure 4 で示したかったのは石英ガラス中に生成する不対電子の ESR スペクトルであったが、ここで観測されているスペクトルは Figure 6 に示すように、アクリル酸 tert ブチルの成長ラジカルとミッドチェーンラジカルのスペクトルで、このスペクトルの解析から、アクリル酸エステル類のラジカル重合では、1,5-水素移動反応機構によるミッドチェーンラジカルの生成とそれに基づく枝分かれ構造を持つ高分子の生成が明確に示された<sup>3)</sup>。これも ESR の一つの成果である。

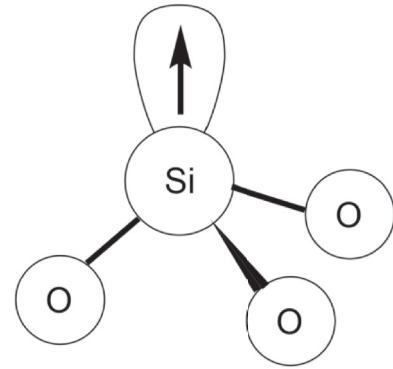


Figure 5 Structure of dangling bond in quartz glass.

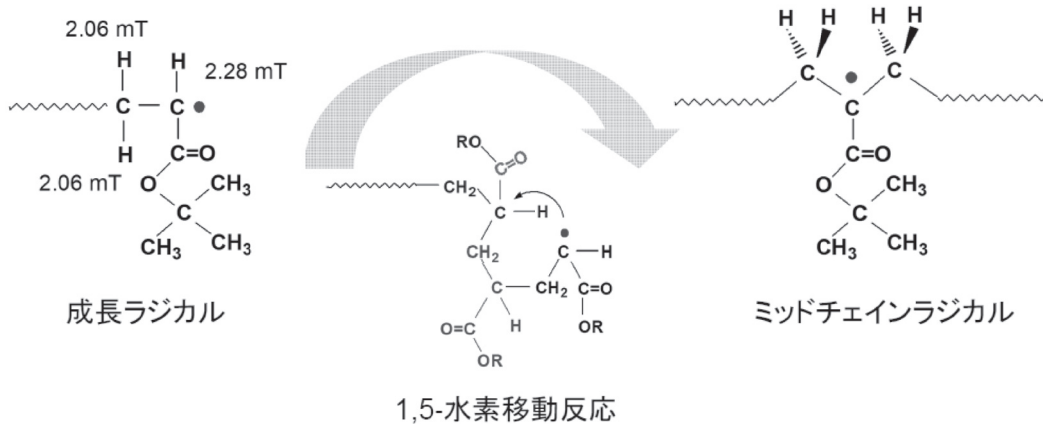


Figure 6 Radical polymerizations of tert-butyl acrylate. Propagating radical would turn to mid-chain radical through 1,5-hydrogen shift reaction during polymerization.

### 3.4 顔料に含まれる常磁性種のESRによる検出

ESR は固形物に含まれる微量成分の検出に使われるだけでなく、常磁性種の種類に応じて鋭敏に変化するため、微量成分の同定にも使うことができる。日本画の青の顔料として使われるものに、瑠璃と群青と呼ばれるものがある。顔料としてみると、粉末の状態では同じような青い顔料に見えるが、原料は異なっていて、瑠璃はラピスラズリ(方ソーダ石  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ )、群青は藍銅鈹  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  という鈹物である。藍銅鈹は銅鈹物でその色のもととは二価の銅イオンであるが、ラピスラズリの青は方ソーダ石のチャンネルに取り込まれた  $\text{S}^{3-}$  アニオンラジカルによるものであると報告されている<sup>4)</sup>。粉末状態のラ

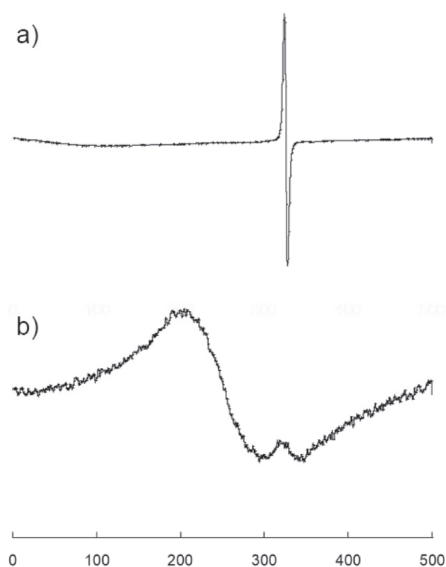


Figure 7 ESR spectra of Japanese painting pigments powder at 20 C. (a) Lapis lazuli and (b) azurite (mountain blue).

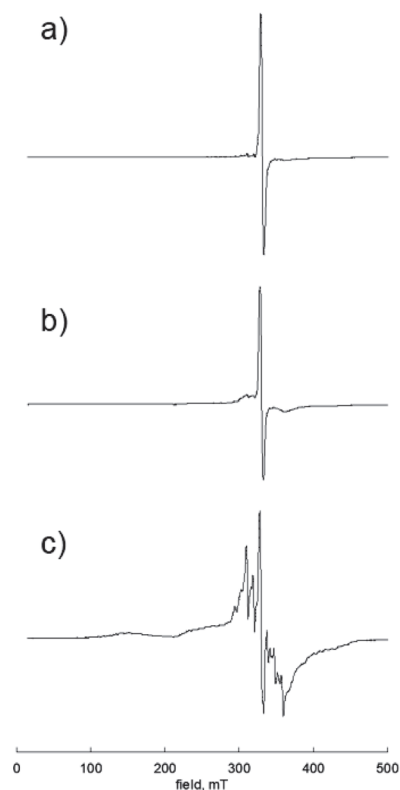


Figure 8 ESR spectra of sodalite with various contents of  $S^{3-}$  anion radical. (a) deep blue, (b) light blue, and (c) pale blue.

ピスラズリと群青(藍銅鉱)の ESR を測定した結果を Figure 7 に示す。群青(藍銅鉱)の ESR スペクトルは典型的な銅二価イオンのスペクトルを示しているがラピスラズリのスペクトルは全く異なる線幅の狭い特徴的なスペクトル線を示している。ESR は非破壊で、ごく少量(この場合は 10 mg 程度)で測定できるうえ、このように微量でしかも不安定な成分であっても明確に検出することができる。

アフガニスタン産とされるラピスラズリのかげらが市販されている。これを購入して固形物のまま ESR スペクトルを測定すると、ここからも特徴的な ESR スペクトルが観測される。市販のラピスラズリのかげらは天然物なので見た目の色が異なる。測定結果を Figure 8 に示す。図の上から a, b, c の順に色が濃い青色から薄くなっていき、c は灰白色の塊に点々と濃い青色の斑点がはいっている。ラピスラズリの顔料の粉末で見られた 330 mT 付近の 1 本線がいずれの場合も明確に観測され、ラピスラズリの鉱石由来であることがわかる。最も濃い青色の Figure 8a でも精製された Figure 7a と比較するとほかの成分に由来するスペクトル線が見られ、b, c となるにつれて多くなり、c ではほかの成分のほうが多いように見える。

### 3.5 高機能ガラス中の不対電子の ESR による検出

本研究で取り組んだ課題は水素吸蔵ガラスの性能評価である。高圧タンクを必要とせず、燃料電池が手軽に使える固体水素減としての水素吸蔵ガラスの開発において、当該ガラス物質の水素吸蔵脳をどのように評価するのは大きな課題である。カトアイト(カルシウ

ムアルミネート水和物)  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  はマイクロ波による加熱処理により水素吸蔵可能なマイエナイト(水素吸蔵カルシウムアルミネート水和物)  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}$  へと変化する<sup>5)</sup>。この際、水素吸蔵可能なソケットのような部分がマイエナイトに効率よく生成できるかどうかの評価に ESR が使える可能性がある。マイクロ波照射によって生じた空孔に不対電子が補足され、その不対電子が ESR で観測できるようになる。研究は現在も継続中であるが、結果がいくつか得られつつある。一例を Figure 9 に示す。Figure 9a は照射前、b, c は照射条件の異なる結果である。スペクトルの中で \* をつけたスペクトル線は Mn マーカーの信号で、低磁場側(左側)から 6 本線のうちの 3 本目と 4 本目である。マイクロ波照射によって新たなスペクトル線が観測されていることがわかる。Figure 9b では 1 種類、c では 2 種類のスペクトル線が観測され、いずれの場合もマイクロ波照射によって空孔ができ、そこに不対電子が入り込んだことによってシグナルが観測されていると考えられる。

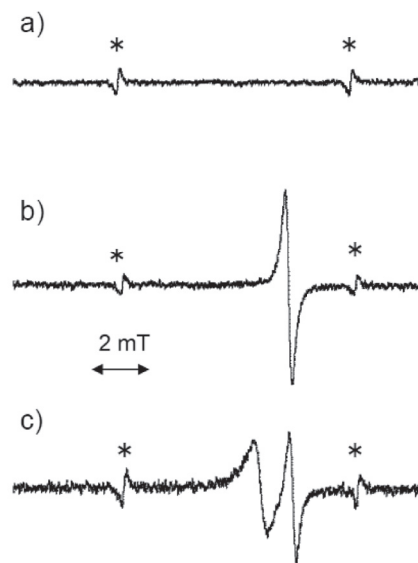


Figure 9 ESR spectra of Mayenite formed by microwave irradiation of Katoite. (a) before irradiation, (b) microwave irradiation, (c) microwave irradiation with different power.

#### 4 結論

研究は現在も継続中であるものの、ESR による固形物中のごく微量の常磁性種の検出に有用であることが明らかとなった。水素吸蔵ガラスの水素吸蔵能の評価を目的として始めた研究で、マイクロ波照射により水素吸蔵能を持たせたマイエナイトに補足された不対電子の測定を実施することができた。今後は、フェムト秒レーザー照射による水素吸蔵ガラスの生成や、マイクロ波照射下での ESR の測定なども行っていきたい。マイクロ波を照射しながらの ESR 測定については、初歩的な実験も行うことができた。

#### 5 謝辞

本研究は平成 29 年度日本板ガラス材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものです。同助成会による助成に心より感謝いたします。

#### 6 参考文献

- 1) A. Kajiwara, *Pure & Appl. Chem.*, **90**, 1237-1254 (2018), A. Kajiwara, *Polymer*, **72**, 253-263 (2015).
- 2) a) 山内 淳 磁気共鳴 - ESR サイエンス社 (2006), b) 電子スピンサイエンス学会 監修 電子スピンサイエンス&テクノロジー入門 日本学会事務センター (2003), c) 栗田雄喜生 電子スピン共鳴入門 講談社 (1975), d) J. A. Weil and J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Practical Applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2007, e) N. M. Atherton, *Principles of*

*Electron Spin Resonance*, Ellis Horwood Ltd: West Sussex, England, 1993.

- 3) a) A. Kajiwara and K. Matyjaszewski, "Advanced ESR Methods in Polymer Research", John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2006, Chapter 5, pp. 101-132, b) A. Kajiwara, ACS Symposium Series 944; K. Matyjaszewski, ed., American Chemical Society, Washington, DC., **2006**; Chapter 9, pp. 111 - 124, c) A. Kajiwara, ACS Symposium Series 1023; K. Matyjaszewski, ed., American Chemical Society, Washington, DC., **2009**; Chapter 4, pp. 49-59
- 4) T. Chivers, *Nature* **252**, 32-33 (1974).
- 5) H. Visbal, M. Hirano, T. Omura, M. Shimizu, T. Takaishi, K. Hirao, *Optics & Laser Technology*, **92**, 126-132 (2017).