

固体 NMR を活用した研究開発事例

○渡邊 禎之^{*1)}、林 英男^{*1)}、川口 雅弘^{*1)}、上野 博志^{*1)}

1. 背景

核磁気共鳴分光分析 (NMR) は、核磁気共鳴を用いて分子の構造や運動状態を調べる分析方法であり、溶液試料の水素核・炭素核の測定が有機化学分野において活用されていることはよく知られている。近年では、装置の発展によって固体試料や水素・炭素以外の多核種での測定も容易となり、幅広い分野の研究開発に活用されることが期待されている。

都産技研が所有する NMR 装置 (JNM-ECA600、日本電子 (株) 製) は、溶液試料・固体試料を問わず様々な核種の測定が可能であり、多種多様な試料に対応してきた。本発表では、固体 NMR を活用した研究開発事例について紹介する。

2. 研究内容

(1) アモルファスカーボン膜中炭素の sp^2/sp^3 比の定量評価 (東京大学との共同研究)

アモルファスカーボン (DLC) 膜中炭素の sp^2/sp^3 比は、DLC 膜の物性に相関があるといわれており、これを定量的に評価することは重要である。 sp^2/sp^3 比は、 ^{13}C -NMR 測定により定量的に評価できるが、DLC 膜の粉末化が困難であるために活用が進んでいない。

本研究では、酸溶解により DLC 膜と基板を分離して粉末化させることに成功し、 ^{13}C -NMR を測定することができた。図 1 に DLC の ^{13}C -NMR スペクトルを示す。100~170 ppm に観測される 2 成分の sp^2 炭素由来の信号と、0~100 ppm に観測される sp^3 炭素由来の信号が検出された。信号の積分値から sp^2/sp^3 比を見積もり、物性値との相関を検討する。

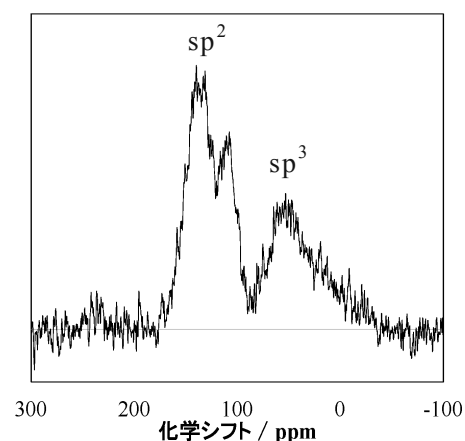


図 1. DLC の ^{13}C -NMR スペクトル

(2) 様々なセメント水和物の構造解析 ((独) 国立環境研究所との共同研究)

セメント水和物の強度は、主成分であるケイ酸カルシウム水和物の構造やカルシウム/ケイ素比、炭酸化の程度などの要因に相関がある。ケイ酸カルシウム水和物の構造については、 ^{29}Si -NMR によってシリケートアニオン由来の信号を解析することで情報が得られる。また、普通ポルトランドセメント水和物やフライアッシュセメント水和物などに実用されているセメント水和物は、アルミニウムを多く含有しており、 ^{27}Al -NMR によっても構造情報が得られる。

図 2 に合成セメント水和物の ^{29}Si -NMR を示す。シリケートアニオンの構造は、水和状態によって $Q^0 \sim Q^4$ に分類され、そのうち Q^1 と Q^2 が検出された。この結果から、シリケートアニオン鎖長を見積もり、セメント水和物の構造を解析する。

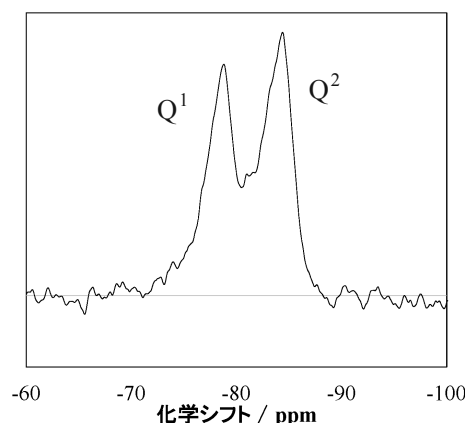


図 2. 合成セメント水和物の ^{29}Si -NMR スペクトル

3. 今後の展開

溶解性の低い化合物の構造解析、高分子化合物や医薬品の結晶化度・結晶多型の解析など、固体 NMR を活用した研究開発支援が期待される。

*1)高度分析開発セクター

H25.5~H26.3【共同研究】セメント系材料の炭酸化と Cs 固定能の関連の解析