

# 多周波/高温 ESR 装置によるラジカル及び金属イオンの評価

— フッ素系樹脂、ダイヤモンド粉末、シリカガラス、発光体粉末への適用 —

山口 陽司、沢井 隆利、熊沢 亮一  
構造化学研究部

**要旨** 最も一般的な X バンド (9.5 GHz) のマイクロ波を用いた ESR 測定に比べ、高周波数のマイクロ波を用いた ESR 測定は、ESR スペクトルの分解能向上やスペクトル解析に有効である。本稿では、新規導入した X バンド及び Q バンド (34 GHz) ESR 装置を用いたフッ素系樹脂、ダイヤモンド粉末、シリカガラス、発光体粉末の分析事例を紹介する。

## 1. はじめに

電子スピン共鳴法 (Electron Spin Resonance : ESR) は、不対電子 (ラジカル、欠陥、遷移金属イオンなど) を観測する分析法で、物質に静磁場を印加してマイクロ波を照射し、ゼーマン準位 (ゼーマン分裂によって生じる電子スピン準位) 間の共鳴遷移を観測する。不対電子は様々な物質中に存在し、不対電子を観測することで、物質の構造、化学状態、性質、反応、分子運動性などを評価することができる。

ESR スペクトルは、しばしば複数の信号が重なって観測される場合や、様々な相互作用により複雑な構造を示す場合があり、解析が困難になる事から、色々な検出方法を用いて目的の信号を得る工夫が必要となる。

ESR で一般的に用いられているマイクロ波周波数は、L (1 GHz)、S (3.6 GHz)、X (9.5 GHz)、K (24 GHz)、Q (34 GHz)、W (95 GHz) バンドであるが、Q バンド及び W バンドの高周波 ESR 測定は、スペクトル解析に有効である。

現在 TRC では、通常使用される X バンド ESR 装置に加え、Q バンド及び W バンド ESR 装置を用いた材料評価に取り組んでいる。本稿では、新規導入した ESR 装置を用いた X バンドによる高感度・高温 ESR 測定、及び Q バンド ESR 測定事例について紹介する。

## 2. 新規 ESR 装置の特徴

### 2.1 高感度・高温 ESR 測定

TRC では、現在 600°C までの高温測定が可能であるが、X バンド ESR 装置の高感度化により、400°C までは高感度測定が可能になり、これまで高温測定に使用していた旧装置に比べ、検出感度が約 10 倍以上向上した。また、400°C までであれば約 5 分以内で所定の温度に昇温して測定が可能になった。

### 2.2 Q バンド ESR 測定

ESR スペクトルの g 値の分解能は、マイクロ波の周波数に比例するため、Q バンド測定は、最も一般的な X バンド測定に比べ、分解能が約 4 倍向上する (図 1 参照)。また、遷移金属イオンや希土類イオンなど不対電子を複数持つ高スピン系の複雑なスペクトルの解析に有効である。高周波になると強磁場が必要になるため、W バンド測定では超電導磁石が必要になるが、近年、大学の設備の利用も可能になっている。

高周波測定の特徴を以下に示す。

□利点

- g 値の分解能が向上
- 高スピン系 ( $S \geq 1$ ) の解析に有効
- 微量試料 (mg 以下) に対しては高感度

□欠点

- ・ 定量が困難
- ・ サンプル管が小さい (外径 2 mm)

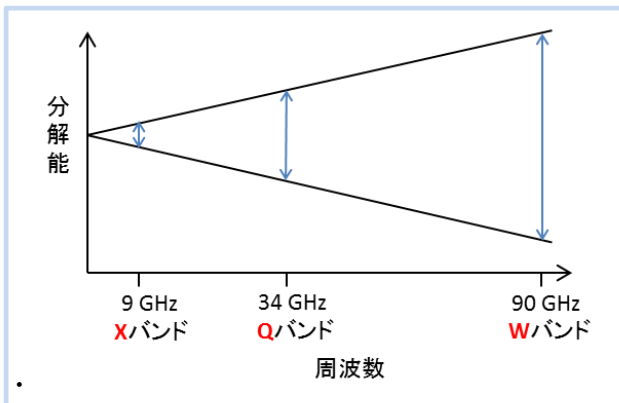


図 1 ESR 装置の周波数と分解能の関係

### 3. フッ素系樹脂の高温 ESR 測定事例

フッ素系樹脂は、耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性などに優れ、様々な用途に用いられるが、高温では加熱による劣化や分解が生じ、HF、COF<sub>2</sub> など反応性の高いガスが発生することから、劣化挙動を評価した事例は少ない。ここでは、新規 ESR 装置と FT-IR を利用し、高感度でフッ素系樹脂の昇温変化過程を評価した事例を紹介する。

図 2 に、空气中で 350℃まで昇温しながら測定した ETFE フィルムの ESR スペクトルを示す。また、図 3 に 350℃で測定した O-リングの ESR スペクトルを示す。いずれの試料でも共役系の生成に由来するラジカル (g=2.0021~2.0026 の 1 本線の信号) の増加が認められた。ETFE では 300℃付近から、O-リングでは 350℃でラジカルの発生が見られる。

加熱による分解反応を調べるため、オンラインで発生ガスの FT-IR 分析を実施した。図 4 に、ESR 分析と同じ条件で昇温しながら測定した ETFE フィルムからの発生ガスの FT-IR スペクトルを示す。HF、COF<sub>2</sub> の発生が明確に検出され、C-F 結合を有する化合物、CO、CO<sub>2</sub> の発生も見られた。オンライン分析のため、320℃付近から分解が始まっていることも分かった。

なお、ここでは示さないが、O-リングについても同様の実験を行った結果、400℃付近から分解が始まっていることが分かった。

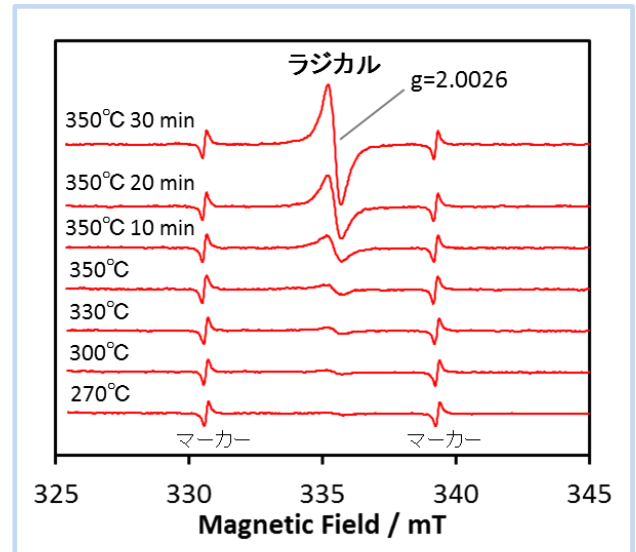


図 2 ETFE の ESR スペクトル (空气中加熱)

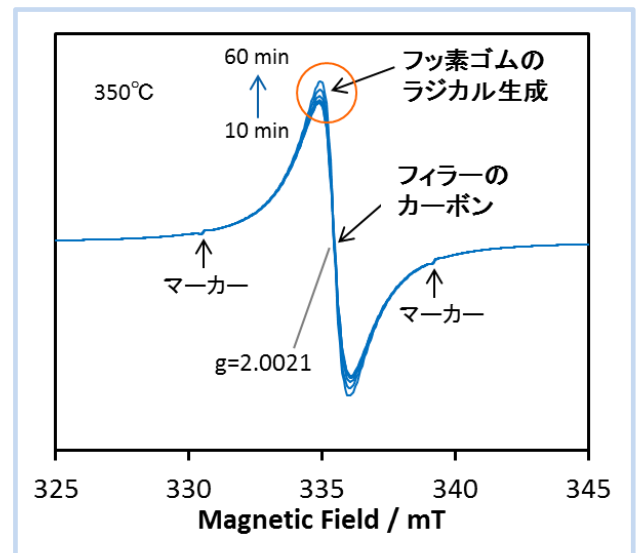


図 3 O-リングの ESR スペクトル (空气中加熱)

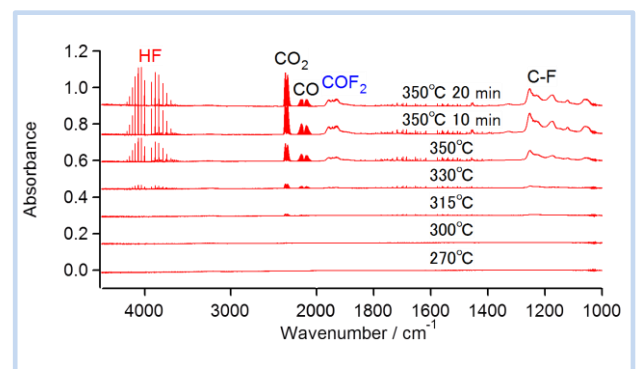


図 4 ETFE からの発生ガスの FT-IR スペクトル (空气中加熱)

ESR 分析と FT-IR 分析の結果を比較すると、両試料とも FT-IR 分析よりも低温域で、熱分解によるラジカ

ルが検出された。また、O-リングの例のように、フィルターカーボンの信号が強く観測される系でもフッ素ゴム由来の僅かなラジカル生成を検出できた。

このように、新規 ESR 装置の高感度化により、従来装置では測定できなかった劣化過程をとらえることができるようになっている。今後、高温測定での利用拡大が期待される。

#### 4. Q バンド ESR 測定事例

##### 4.1 高分解能測定によるピーク分離

ラジカルや欠陥に由来する信号は、 $g=2$  付近に観測されることが多く、X バンドの測定では複数の信号が重なって信号の分離や  $g$  値の異方性の解析が困難になる場合がある。そのような場合、高周波測定が有効である。

図 5 に、ダイヤモンド粉末の X バンド及び Q バンド ESR スペクトルを示す。観測されたスペクトルは不純物窒素由来の信号が主体である。スペクトルの中心付近には、炭素上の不対電子に起因すると推測される信号が重なっており、Q バンド測定により明確に分離して検出された。不純物窒素の信号は、 $g=2.0025$  付近を中心にして左右対称に分裂している。これは、窒素核 ( $I=1$ ) と不対電子間の超微細相互作用に由来するため、周波数とは無関係に X、Q バンドとも同じ間隔で信号が分裂していることが分かる。

図 6 に、 $\gamma$  線照射したホウ素含有シリカガラスの X バンド及び Q バンド ESR スペクトルを示す。X バンドでは低磁場側の領域に複数の信号が観測された。Q バンドでは信号が  $g=4$  付近と  $g=2$  付近の 2 組に分裂して観測された。 $g=2$  付近の信号の組については、中心付近の振り切れた信号はホウ素由来のホールセンター (BOHC) であり、その周辺のシャープな信号は  $g$  値の異方性により分裂した遷移金属不純物由来の信号と考えられる。また、幅広い領域に見られる複数の分裂した信号は X バンドと Q バンドで波形が類似していることから、超微細構造を有する信号と推測される。一方、 $g=4$  の信号は不純物の  $Fe^{3+}$  に帰属された。

このように、Q バンド測定は  $g$  値の分解能が向上することから、ピーク分離や  $g$  値の異方性の解析に効果的である。また、交換相互作用や分子運動などで  $g$  値の異方性が線幅に隠れて平均値しか見えない場合でも、

高周波測定により異方性を評価できる場合がある。

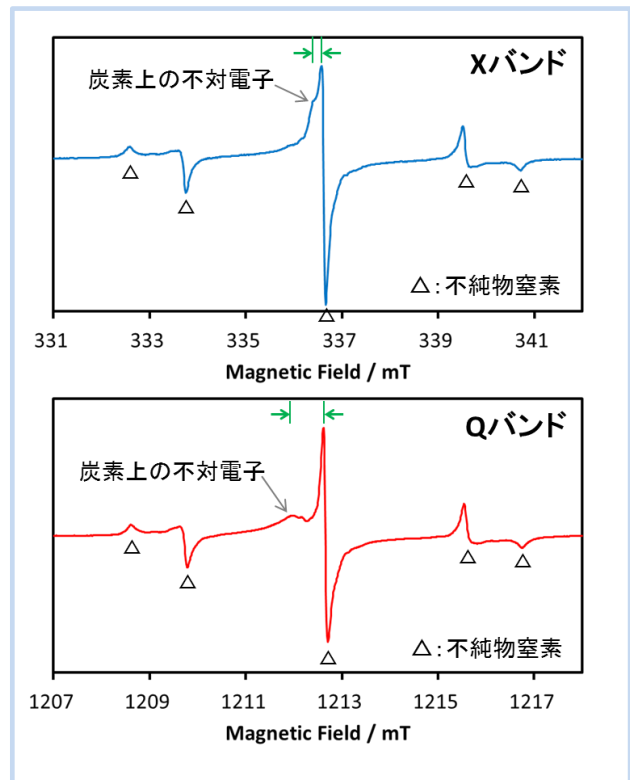


図 5 ダイヤモンド粉末の ESR スペクトル

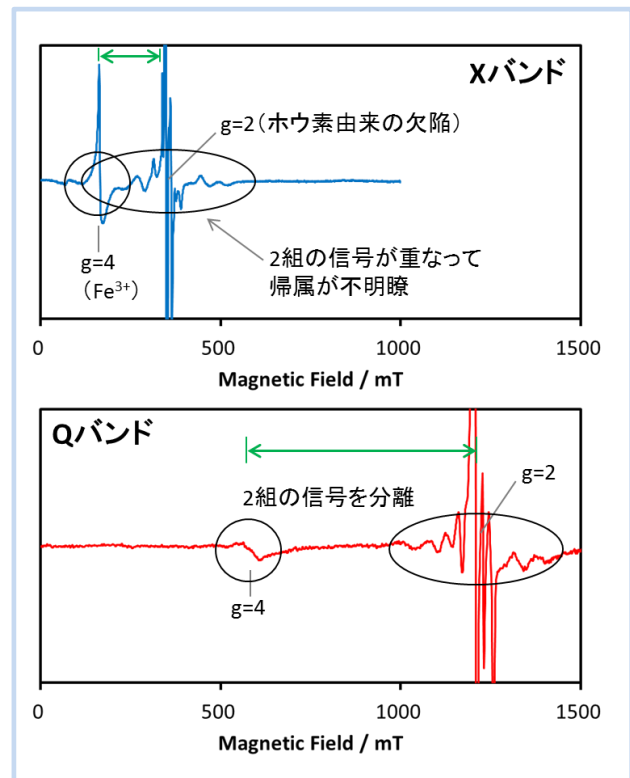


図 6  $\gamma$  線照射したホウ素含有シリカガラスの ESR スペクトル

## 4.2 $\text{Eu}^{2+}$ 発光体粉末の微細構造解析

不対電子を複数持つ高スピン系 ( $S \geq 1$ ) では、ゼロ磁場分裂 (D, E) による複雑なスペクトル (微細構造) が観測される場合がある。遷移金属イオンや希土類イオンを含む材料においてよく見られるように、D, E が電子ゼーマン項に匹敵するほどの大きさかそれ以上になると、Xバンドでは解析が非常に困難になる。そのような場合、高周波 ESR 測定が有効である。

図 7 に、 $\text{Eu}^{2+}$ 発光体粉末の X バンド及び Q バンド ESR スペクトルを示す。試料はアルミン酸ストロンチウムに発光中心として  $\text{Eu}^{2+}$ イオン ( $S=7/2$ ) をドーブしたもので、W バンド測定による詳細な解析結果が報告されている<sup>1)</sup>。図 7 より、X バンドではゼロ磁場から幅広い範囲で信号が観測された。波形が複雑で解析が非常に困難である。一方、Q バンドでは  $g=2$  付近に強い信号が存在し、 $\text{Eu}^{2+}$ の結晶中での主要な 2 つのサイトを分離して観測することができた<sup>1)</sup>。

このように、高周波を用いることで電子ゼーマン項がゼロ磁場分裂より十分に大きくなるような系では、高周波測定が効果的である。

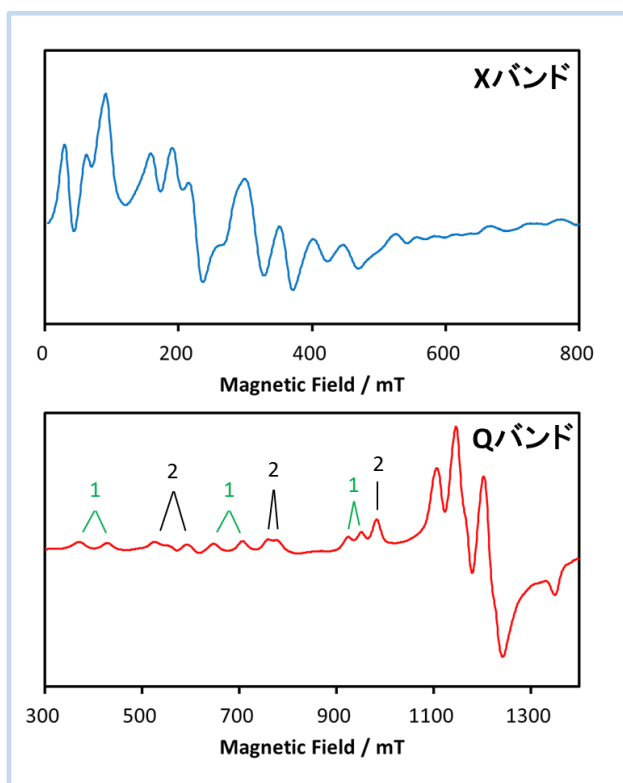


図 7  $\text{Eu}^{2+}$ 発光体粉末の ESR スペクトル  
(試料提供：大阪市立大学)

## 4. まとめ

本稿では、最近導入した ESR 装置を用いた高温 ESR 測定及び Q バンド ESR 測定事例について紹介した。TRC では X バンド測定の高感度化に着目し、高温測定での利用拡大を進めている。現在、高温測定については  $900^\circ\text{C}$  まで加熱できる高温キャビティを導入し、技術検討を行っている最中である。高周波測定についてはピーク分離や高スピン系の複雑なスペクトルの解析に有効である。今後更に解析力向上に努め、高周波測定の適用範囲拡大を図っていききたい。

なお、 $\text{Eu}^{2+}$ 発光体粉末の評価においては、試料提供並びに解析に関する助言を頂いた大阪市立大学大学院理学研究科 松岡先生に感謝いたします。

## 引用文献

- 1) H. Matsuoka, K. Furukawa, K. Sato, D. Shiomi, Y. Kojima, K. Hirotsu, N. Furuno, T. Kato, and T. Takui, *J. Phys. Chem. A* 2003, **107**, 11539-11546.

山口 陽司 (やまぐち ようじ)

構造化学研究部

構造化学第 1 研究室 主席研究員

趣味：草サッカー、つよがり、口笛

沢井 隆利 (さわい たかとし)

構造化学研究部

構造化学第 1 研究室 研究員

趣味：ダンス

熊沢 亮一 (くまざわ りょういち)

構造化学研究部

構造化学第 1 研究室 主任研究員

趣味：手品、鉄道に乗ること、将棋