

高磁場固体NMR測定による カルシウムアルミノケイ酸塩ガラス中Alイオンの局所構造解析

利用者：東北大学多元物質科学研究所^a，新日鐵住金（株）^b，九州大学大学院材料工学部門^c
 助永壮平^a，柴田浩幸^a，金橋康二^b，肥後智幸^c，齊藤敬高^c，中島邦彦^c
 研究支援者：東北大学 浅尾直樹，權 垠相，吉田慎一郎，石黒一世

【研究目的】

一般家庭から排出される廃棄物の熔融減容処理プロセスでは、カルシウムアルミノケイ酸塩系(CaO, Al₂O₃, SiO₂, 以下CAS)を主成分とする高粘性の液体が生成し、炉内の流れを停滞させている。CAS系高温液体の粘性調整剤として、一般的にケイ酸塩液体の粘度を低下させる安価なカリウム酸化物が検討されている。一方で報告者らのグループでは、カリウム酸化物の添加はAl₂O₃を含まないケイ酸塩液体には有効であったが、Al₂O₃を含むCAS系については逆に粘性を上昇させる働きがあることを明らかにした。本研究では、CAS系液体を急冷して得られたガラス試料について高磁場²⁷Al MAS NMR測定を行い、カリウム酸化物の添加がAlイオンの局所構造に与える影響を明らかにすることを目的とした。

【成果】

原料粉末であるシリカ、アルミナ、炭酸カルシウムおよび炭酸カリウムを所定の割合で混合し、1550°Cの大気中で熔融した。その後、銅板上で急冷してNMR測定用のガラス試料を作製した。²⁷Al核は四極子核であるため、通常の磁場強度(7.0T)で測定した場合、核四極子相互作用によりスペクトルが広幅化し、スペクトルから詳細な情報を読み取ることが困難である。本研究では、18.8 Tの高磁場環境での測定を行うことにより、酸素配位数の異なるAlを高精度で分離することができた(図1)。また、ガラス試料の²⁷Al MAS NMRスペクトルから、K₂O添加に伴い酸素五配位構造であるAlイオン(AIO₅)に由来する信号の面積比が小さくなっていることが分かる(図2参照)。すなわち、融体中構造欠陥であるAIO₅の量がK₂O添加とともに低下し、それが粘度上昇の原因であることが明らかになった。したがって、K₂Oはスラグ中のアルミノシリケートアニオンの骨格構造を安定化する働きがあると考えられる。本研究成果の一部は、日本鉄鋼協会*ISIJ International*誌において発表した^[1]。

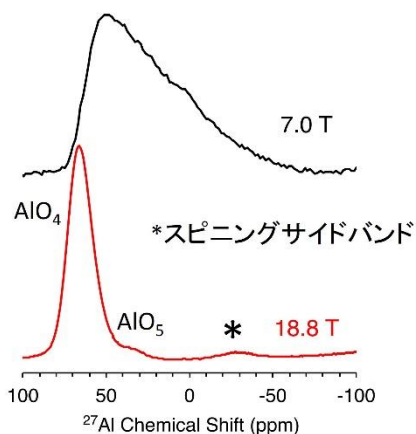


図1 カルシウムアルミノケイ酸塩(CAS)ガラスの²⁷Al 固体NMRスペクトルに及ぼす静磁場強度の影響

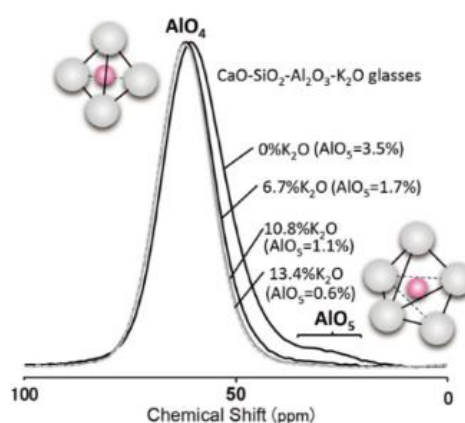


図2 18.8 Tで測定したカルシウムアルミノケイ酸塩ガラス(CAS, CaO: 35.9mol%, SiO₂: 51.3mol%, Al₂O₃:12.8mol%)の²⁷Al NMRスペクトルに及ぼす酸化カリウム添加の影響。

【支援実施機関からのコメント】

²⁷Al核は四極子核であるため、通常の固体NMR装置では核四極子相互作用により解析が困難となり、ガラス研究の進展を妨げる大きな要因となっていた。これに対して本課題では、本プラットフォームが運用している超高磁場の固体NMR装置を用いて測定を行ったところ詳細な解析が可能となり、問題を解決することができた。このように本課題は、本装置の高磁場効果を最大限活用して研究の発展を支援することができた特筆すべき成果である。

【参考文献等】

[1] H, Tomoyuki, S, Sohei, K, Koji, S, Hiroyuki, O, Takeshi, S, Noritaka, N, Kunihiko, *ISIJ International*, **9**, 2039 (2014).