

実施課題名 : K,Na,NbO₃をドーピングした珪酸塩系ガラスの⁹³NbおよびMQMAS測定による局所構造解析

【背景】本研究では、ペロブスカイト結晶の強誘電性、高い電気機械特性、高い光電気変換特性を引き出しうる新規な結晶化ガラスの作製を開発することを目指している。探索析出結晶相に(K,Na)NbO₃を取り上げ、母ガラスの組成としてはSiO₂-Na₂O-Al₂O₃を用い、ガラス内のAl配位数とNb配位数とが、析出結晶相に与える影響を調べることで組成を決定し、電気機械特性や光電気変換特性の向上を目指す。しかし、Nbは四極子核であるために、一般的な固体NMRで得られるスペクトルは幅広となり、平均的な構造は分かってもそれ以上の情報は得られない。本課題では既に当大学の14.1Tのマグネットを用いて⁹³Nb NMRの測定を行っており、その結果、ニオブ酸化物が6~8配位構造を取っていることが分かっている。さらに高分解能なスペクトルを得るためにはより高磁場が必要である。そこで、高磁場(900MHz)測定により、四極子相互作用の影響を低減することで6~8配位の存在比をより詳細に解析することを本課題の目的とする。

【実施内容】

母ガラスSiO₂-Na₂O-Al₂O₃に対してKNNの配合比を変えた試料18サンプルについて、固体900MHz NMR 3.2mmプローブを用いて、⁹³Nb hahn echo測定および、MQMAS測定を実施した。

hahn echo測定では、高磁場NMRを利用することで四極子相互作用の影響を小さくすることができ、高感度、高分解能なスペクトルを得ることができた(Fig.1(a))。得られたスペクトルの波形分離を行い、X線散乱データを用いた逆モンテカルロシミュレーションの結果と合わせて評価することで、600MHzだけでは得られない高精度な配位環境の定量評価が可能となった(Fig.1(c))。

MQMAS測定では、結晶性試料とガラス試料について、測定を実施した。結晶性試料についてはS/Nの良いスペクトルが得られた(Fig.2(a))が、ガラス試料についてはCzjzekモデルを用いた解析を検討しているが、S/Nが悪く一次元スペクトルの波形分離結果と相関が取れなかった(Fig.2(b))。今後、連携している海外のガラス固体NMR研究者とディスカッションを行い、Nb系ガラスの構造解析と光学特性評価を進める予定である。

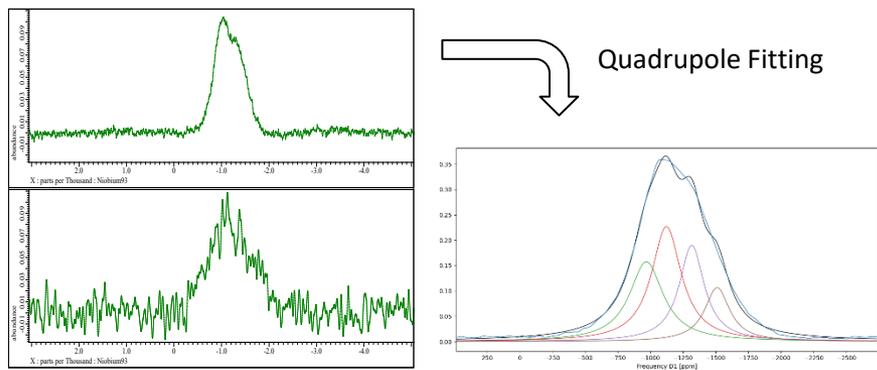


Fig.1 ⁹³Nb固体NMR測定結果 a:900MHz b:600MHz
900MHzNMRで測定することで高感度・高分解能な結果が得られ、波形分離により、配位構造の定量分析を実施した。

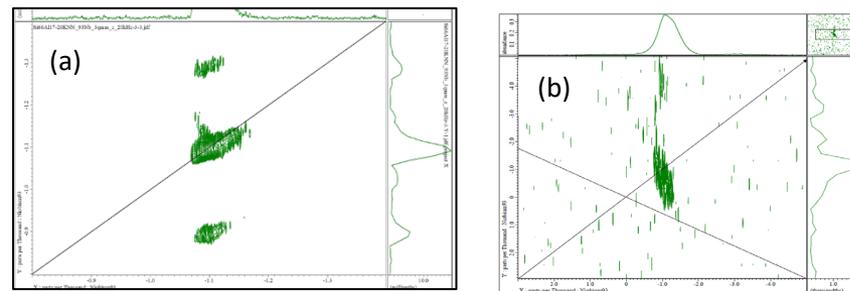


Fig.2 ⁹³Nb MQMAS測定結果 a:結晶性試料 b:ガラス試料
結晶性試料ではS/Nの良いスペクトルが得られたが、ガラス試料では低S/Nのため、fitting、データ解析が困難な状況にある。

NMR プラットフォーム
実施課題 利用報告書

| | | | |
|-------------|---|-------|---------|
| 課題受付番号 | PF22-01-046 | | |
| 利用課題名 | K,Na,NbO ₃ をドーピングした珪酸塩系ガラスの ⁹³ Nb および MQMAS 測定による局所構造解析 | | |
| 所属機関 | 名古屋工業大学 | | |
| 所属部署 | 技術部 | | |
| 役職・氏名 | 役職 | 技術専門員 | 氏名 瀧 雅人 |
| 利用実施時期、及び期間 | 2022 年 11 月 1 日～2024 年 5 月 31 日 総利用日数:17 日 <input checked="" type="checkbox"/> 当初計画どおり・ <input type="checkbox"/> 当初計画変更 (変更理由) | | |

1. 本課題の概要・目的

本研究では、ペロブスカイト結晶の強誘電性、高い電気機械特性、高い光電気変換特性を引き出しうる新規な結晶化ガラスの作製を開発することを目指している。探索析出結晶相に(K,Na)NbO₃を取り上げ、母ガラスの組成としてはSiO₂-Na₂O-Al₂O₃を用い、ガラス内のAl配位数とNb配位数とが、析出結晶相に与える影響を調べることで組成を決定し、電気機械特性や光電気変換特性の向上を目指す。しかし、Nbは四極子核であるために、一般的な固体NMRで得られるスペクトルは幅広となり、平均的な構造は分かってもそれ以上の情報は得られない。本課題では既に当大学の14.1Tのマグネットを用いて⁹³Nb NMRの測定を行っており、その結果、ニオブ酸化物が6~8配位構造を取っていることが分かっている。さらに高分解能なスペクトルを得るためにはより高磁場が必要である。そこで、高磁場(900MHz)測定により、四極子相互作用の影響を低減することで6~8配位の存在比をより詳細に解析することを本課題の目的とする。また、測定にあたっては本学早川知克研究室及び、NMR Clubと連携し、画面を共有しながら測定の様子を情報共有できればと考えている。NMR Clubとの連携は後述する通り、「人材育成」と「各大学への波及効果」という意味で重要と考えている。

2. 成果の概要

実施内容

母ガラス SiO₂-Na₂O-Al₂O₃ に対して KNN の配合比を変えた試料 18 サンプルについて、固体 900MHz NMR 3.2mm プロブを用いて、⁹³Nb hahn echo 測定および、MQMAS 測定を実施した。hahn echo 測定では、本学固体 600MHz NMR 3.2mm プロブでは得られなかった高感度、高分解能のスペクトルが得られ、波形分離によって、より正確な配位構造の定量分析を行うことができた。MQMAS 測定は主要な 3 サンプルについて、測定を実施し、低 S/N ながらも信号を得ることができた。現在、日独国際共同研究の中で、ガラス固体 NMR 研究者と連携して結果の解析を行い、その結果をもとに新たに材料合成を行う計画が進行中である。

本課題により得られた成果と当初目標との比較

本学 600MHzNMR と比較し、900MHz を利用することで ^{93}Nb の四極子相互作用が小さくなり、配位数の決定が容易になると期待したが、もともと持っているガラス材料の線幅が広く、ピーク分離は困難だった。しかし、高 S/N で ^{93}Nb 一次元スペクトルが得られたことにより、より高精度に材料の分析が可能となった。MQMAS 測定も実施したが、MQMAS で得られたスペクトルが低 S/N であることと、Czjzek モデルを用いて解析する必要がある、データ解析方法、解釈についての知見が乏しいため、MQMAS によるデータの解析は進んでいない。

一方で Nb 系ガラスの研究を海外研究者とともに進めており、その第 1 弾の論文が今年出版できた。口頭発表では発表の中で NMR データを絡めた報告をしている。

成果発表

論文発表

- M.R.Cicconi, H.Deng, T.Otsuka, A.T.Mahesh, N.H.Khansur, T.Hayakawa, D. de Ligny
“Photoluminescence Study of Undoped and Eu-Doped Alkali-Niobate Aluminosilicate Glasses and Glass-Ceramics”, *Materials* 17 (2024) 2283/1-22.

口頭発表

- “Photoluminescence color prediction of Eu^{3+} -doped perovskite-type oxide by supervised machine learning”
Takahito Otsuka, Ryohei Oka, Masayuki Karasuyama, Tomokatsu Hayakawa,
E-MRS (European Materials Research Society) 2023 Spring Meeting, B_P03, 17_1052 May 29 – June 2, Strasbourg, France
- “Europium as a structural probe within Ti/Zr containing glasses and glass-ceramics for energy harvesting materials”
David K. Dobesh, T. Otsuka, Tomokatsu Hayakawa, Dominique de Ligny, Maria.Rita Cicconi,
E-MRS (European Materials Research Society) 2023 Spring Meeting, B_P03, 18_2150, May 29 – June 2, Strasbourg, France
- Prediction of PL color on Eu^{3+} -doped perovskite-type oxide by supervised machine learning and synthesis of a new Eu^{3+} -doped phosphor
Takahito Otsuka, Ryohei Oka, Tomokatsu Hayakawa
9th International Workshop on Advanced Ceramics (IWAC09), Limoges, France, September 26-29, 2023. oral
- Eu^{3+} 添加ダブルペロブスカイト型蛍光体における発光色制御に関する研究
○大塚喬仁、岡 亮平、烏山昌幸、早川知克
2023 年度日本セラミックス協会東海支部学術講演会、D19, 名古屋, 12 月 2 日 (2023) oral
- 令和 4 年度機器・分析技術研究会、「NMR プラットフォーム先端研究課題を利用した高磁場 NMR の活用」、大阪大学、2022 年 9 月 1 日(木)~2 日(金)

テクニカルレポート

- 名古屋工業大学技術部、「技術報告集"NMR プラットフォーム先端研究課題を利用した高磁場 NMR の活用 ~ ^{93}Nb 固体 900MHzNMR 測定~」, 2023 年 24 巻 69-72 ページ

今後の展開

MQMAS で得られたスペクトルが低 S/N であることと、Czjzek モデルを用いて解析する必要がある、デ

ータ解析方法、解釈が今現在一番の課題である。この課題解決に向けて、①hahn echo から波形分離によって得られた配位構造の定量分析結果と X 線散乱データを用いて逆モンテカルロシミュレーションで得られた結果を合わせてより高精度な構造解析、構造モデルの構築を行う。②MQMAS データについて、連携している海外のガラス固体 NMR 研究者とディスカッションを行い、Nb 系ガラスの構造解析と光学特性評価を進める予定である。

3. 社会・経済への波及効果の見通し

K,Na,NbO₃ をドープした珪酸塩系ガラスの研究開発は、ガラスセラミックスの機能特性が改善されることで、新しい応用分野が開拓される可能性がある。例えば、電子デバイス、光学機器、医療機器など、幅広い分野での利用が期待される。また、本研究で開発しているガラスセラミックス材料は、鉛を含まない新たな圧電体を目指しており、鉛を含む圧電体の代替材料として、社会・経済への大きな波及効果が期待されている。

NMR Club との連携し、各大学の NMR 技術職員が NMRPF への申請・測定をサポートすることで今までアプローチしていなかった層の研究者が高磁場 NMR を利用でき、より多くの研究成果の創出につながることを期待される。

4. 利用における感想(改善要望等を含む)

良かった点：サポート体制が万全でした。

- ・オンラインミーティングのセッティングを長島先生にいただき、本学教員と測定経過を共有しながらディスカッションを行うことができた。
- ・測定面では、林先生に相談に乗っていただき、MQMAS の条件を決めることができた。今回の測定には関係のない NMR の相談にも乗っていただくことができた。

改善してほしい点：

- ・サンプルチェンジャー、オートチューニングプローブを導入して、完全遠隔固体 NMR 測定ができるようにしてほしい。
- ・低周波核固体 MAS プローブを導入してほしい。

5. 今後の NMR プラットフォームに対する期待

今後も NMRPF の継続、先端研究課題募集を継続してほしい。また、NMR Club との連携の継続もお願いしたい。全国の大学の NMR 技術職員と連携し、NMR が専門ではない研究者が NMR 技術職員を通して NMR プラットフォームを利用することで、これまで以上に多くの成果の創出が期待できるのではないか、と期待しています。

6. 成果公開延期の希望の有無

() あり : (○) なし

「あり」の場合理由：

7. その他

8. 利用施設

理化学研究所

固体 900MHz

利用期間 1: 2022 年 6 月 27 日～2022 年 6 月 30 日

利用期間 2: 2022 年 10 月 12 日～2022 年 10 月 17 日

利用期間 3: 2022 年 12 月 6 日～2022 年 12 月 12 日

9. その他の利用施設