

マテリアル先端リサーチインフラ利用報告書

ARIM User's Report

[Release : 2025.06.10] [Update : 2025.04.23]

課題データ / Project Data

課題番号 Project Issue Number	24NM0114
利用課題名 Title	高度な構造秩序を有する中間酸化物ガラスの局所構造解析
利用した実施機関 Support Institute	物質・材料研究機構 / NIMS
機関外・機関内の利用 External or Internal Use	外部利用/External Use
ARIM半導体基盤PF 関連課題 Related to ARIM-SETI	指定なし / No Designation
横断技術領域 Cross-Technology Area	物質・材料合成プロセス/Molecule & Material Synthesis 計測・分析/Advanced Characterization
重要技術領域 Important Technology Area	革新的なエネルギー変換を可能とするマテリアル/Materials enabling innovative energy conversion マテリアルの高度循環のための技術/Advanced materials recycling technologies
キーワード Keywords	ガラス系材料,核磁気共鳴/ Nuclear magnetic resonance

利用者と利用形態 / User and Support Type

利用者名 (課題申請者) User Name (Project Applicant)	橋本 英樹
所属名 Affiliation	工学院大学 先進工学部応用化学科
共同利用者氏名 Names of Collaborators Excluding Supporters in the Hub and Spoke Institutes	矢澤宏次,奥野怜,前川隆一
ARIM実施機関支援担当者 Names of Supporters in the Hub and Spoke Institutes	大木忍
利用形態 Support Type	機器利用/Equipment Utilization

利用した主な設備 / Equipment Used in This Project

利用した主な設備 Equipment ID & Name	NM-103 : 800MHzナローボア固体高分解能NMRシステム NM-101 : 500MHz固体汎用NMRシステム NM-102 : 500MHz固体高分解能NMRシステム
---------------------------------	---

報告書データ / Report

概要（目的・用途・実施内容） Abstract (Aim, Use Applications and Contents)	<p>本研究では、従来の熔融急冷法では決してガラスにならない、アルミナのような中間酸化物のガラスが“2/3則”と“Zachariasen則”から完全に逸脱した、未踏のガラス材料群であると位置づけ、結晶のような高度な構造秩序を局所的に内包しつつガラス状態を保った、いわばガラスと結晶の境界領域に位置する、特異な中間酸化物ガラス群を創出することを目指す。これら開発したガラスの原子レベルでの構造を明らかにするための第一歩として、高分解能固体NMR測定を実施し、局所構造を明らかにする。</p>
実験 Experimental	<p>金属アルミニウムのアノード酸化で得られた非晶質アルミナ、および硝酸アルミニウム水溶液に対して炭酸水素アンモニウム粉末を添加して生成した沈殿物を加熱して得られた非晶質アルミナ（沈殿法アルミナ）、これらの試料に対して高圧力を印加した試料を準備した。また、ナトリウムイオン伝導を示すシリケートガラスおよび結晶化ガラス、これらの試料にリンを添加した試料、リン酸異常現象を示すリン酸マグネシウムガラス、ホウ酸異常現象を示すアルカリホウケイ酸ガラスを準備した。800 MHzおよび500 MHzの固体核磁気共鳴分光装置を用いて回転速度10-20 kHzにて²⁷Al核、²³Na核、³¹P核、¹¹B核のシングルパルス測定を実施した。</p>
結果と考察 Results and Discussion	<p>これまでに、クロム酸電解液を用いた金属アルミニウムのアノード酸化で生成する非晶質アルミナについてNMR測定を実施してきた。その構造はAlO₄、AlO₅、AlO₆多面体によって形作られており、平均配位数は約4.7であることがわかっている。最近、水酸化ナトリウム電解液を用いても非晶質アルミナが生成することがわかってきたため、局所構造に及ぼす電解液種の影響を明らかにするために実験を実施した。その結果、非晶質アルミナの局所構造は電解液に依存しないことが明らかになった。また、水酸化ナトリウム電解液で作製した非晶質アルミナに高圧印加をした試料では、局所構造の変化の挙動は、クロム酸電解液を使用した場合と一致することがわかった。沈殿法アルミナについては、組成を変化させることを目的としてLa₂O₃を添加した試料を準備した。La₂O₃量の増加に伴い5配位が減少し、6配位が増加する傾向が見られた。ナトリウムイオン伝導体のNa核のスペクトルは、熱処理温度を変化させてもほとんど変化せず、結晶化すると同時にスペクトルが大きく変化した。ガラス状態を保つ温度域ではNa周りの局所構造はほとんど変化しないことを示唆する。リン酸マグネシウムガラスのPのスペクトルおよびアルカリホウケイ酸ガラスのBのスペクトルは組成に依存して系統的に変化し、既報の結果とも一致した。</p>
図・表・数式 Figures, Tables and Equations	
その他・特記事項（参考文献・謝辞等） Remarks(References and Acknowledgements)	

成果発表・成果利用 / Publication and Patents

DOI（論文・プロシーディング） DOI (Publication and Proceedings)	
口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文 Oral Presentations etc.	
特許出願件数 Number of Patent Applications	0件

特許登録件数 Number of Registered Patents	0件
--	----