

Na 含有複合窒化物評価における NMR 利用

極限計測ユニット 強磁場 NMR グループ 丹所 正孝

1. 背景・目的

固体 NMR 法による測定はターゲットとなる核種の周りの電子状態の影響でスペクトルが変化するため、局所構造の解析のために主に用いられる。ここでは代表例として Na 含有複合窒化物評価における NMR 利用の例をとりあげる。

新規に合成された物質において、結晶部分が単一相であるかどうかは粉末エックス線回折測定と Rietveld 解析の組み合わせなどにより評価が可能であるが、非晶質部分が含まれている場合の評価には不十分である事が多い。他方、固体 NMR 測定においては、非晶質部分と結晶性部分の測定感度に大きな違いはないため、合成試料中の非晶質部分の検出に威力を発揮する事が多い。本研究では Na 含有 α' -サイアロンと同様の結晶構造を持つと思われる Na-Ge-Ga-O-N 系新物質について、固体 ^{23}Na NMR 測定により、新物質中の非晶質部分を評価した。¹⁾⁻³⁾

2. 研究成果

試料の合成は Na_2CO_3 , GeO_2 , Ga_2O_3 粉末の混合物の窒素ガス還元法により行い、 $\text{Na}_x\text{Ge}_{12-(m+n)}\text{Ga}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ (ターゲット組成は $x = m = 0.50 \sim 2.00$, $n=0$) を得た。得られた試料及びその後洗浄処理を行った組成の異なる試料について、日本電子製固体高分解 NMR 装置 ECA500 (^1H の周波数換算で 500MHz) 及び ECA800 (^1H の周波数換算で 800MHz) により ^{23}Na MAS NMR 測定を行った。また、比較のため、Na 周りの配位数の異なると思われる NaGe_2N_3 についても測定した。

ECA500 の測定結果の一部を図 1 に示す。いずれの組成においても 2 本と思われる信号が NaGe_2N_3 より高磁場側に現れた。このことから Na に対する N 配位数は NaGe_2N_3 とは異なることがわかる。エックス線構造解析では単一相であるとの結果であった事から、メインピークまたは右肩の成分のいずれかが非晶質部分である可能性が高い。

さらに詳細に分析するため ECA800 で測定した。いずれの組成においても同様の傾向が観られたが、そのうち、 $x = m = 1.50$ の組成のケースについて図 2 に示す。磁場の向上による高分解

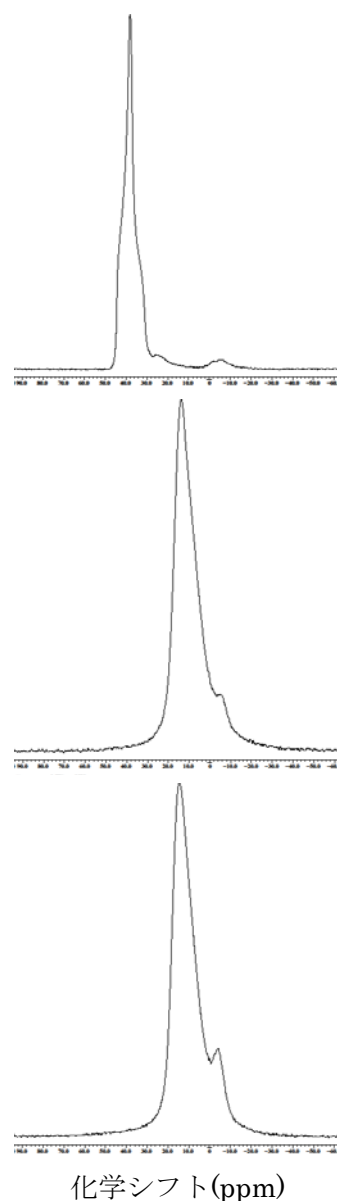


図 1 ECA500 で測定した $\text{Na}_x\text{Ge}_{12-(m+n)}\text{Ga}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ の ^{23}Na MAS NMR 測定結果。

(上) 比較のため測定した NaGe_2N_3
 (中) 組成ターゲット $x = m = 1.00$, $n=0$ の試料
 (下) 組成ターゲット $x = m = 1.50$, $n=0$ の試料

能化の効果で図1の右肩のピークはよりはっきりと分離できた。ここで、洗浄処理前試料の通常測定（繰り返し時間30秒）では強度比の大きく異なる2本の ^{23}Na の信号が観測された（上）が、繰り返し時間を0.5秒に短くした測定では、右側の信号の相対強度が増加した（中）。通常、緩和時間（結晶部分） $>$ 緩和時間（非晶質部分）である事から、相対信号強度が増加した右側の信号が非結晶相であり、減少した左側の信号が結晶部分であると推測される。洗浄処理後の試料の測定では、右側の緩和時間の短い部分の信号が殆ど消えた（下）事から、洗浄後は結晶部分のみがほぼ単一相として残ったことがわかる。^{1)・3)}

3. 展望

中期計画期間の途中から固体高分解能800MHzNMR装置が動き始めた事により、通常より高い分解能での測定成果が得られ始めている。とはいえ、元々溶液用の装置であったものを導入したため、固体測定の一部にしか現状で対応していない。今後の装置の改善によって、応用が広がる事が期待される。

参考文献

- 1) Xue, X.; Stebbins, J. F. *Phys. Chem. Minerals* 1993, 20, 297.
- 2) Koller, H.; Engelhardt, G.; Kentgens, A. P. M.; Sauer, J. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 1544.
- 3) Suehiro, T.; Tansho, M.; Shimizu, T. *Inorg. Chem.* 2016, 55, 2355.

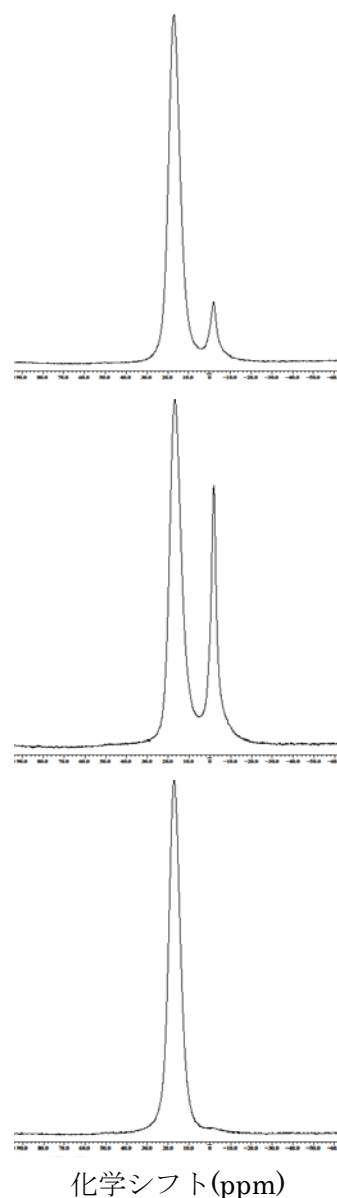


図2 ECA800で測定した $\text{Na}_x\text{Ge}_{12-(m+n)}\text{Ga}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ （組成ターゲットは $x = m = 1.50$, $n=0$ ）の ^{23}Na MAS NMR測定結果。

- （上）洗浄処理前試料の通常測定
- （中）洗浄処理前試料の非晶質部分をクローズアップした測定
- （下）洗浄後試料の通常測定