



高圧下で合成された微小試料の常圧および高圧その場回折測定 ： CNH 系化合物の超高压合成と評価

丹羽 健, 木村 優介, 佐々木 拓也, 長谷川 正
名古屋大学工学研究科

キーワード：超高压, ダイヤモンドアンビルセル, CNH 系化合物

1. 背景と研究目的

β 型 C_3N_4 がダイヤモンドを凌ぐ超硬質性を示す可能性があることが理論計算より報告され[1], 超高压合成法がその有力な手法であると言及されたことで, 多くの高压実験による結果が報告されてきた。しかしながら, 合成物の評価も含め, 実験はそれほど簡単ではなく, より高压下における合成ほど実験結果が十分ではないというのが現状である。CN 系化合物の合成には, 炭素を直接窒化するのが最もシンプルだと思われるが, 技術的にそれほど簡単ではない。そこで C と N を含む前駆体の超高压処理というものが CN 系化合物の合成のための 1 つの手段として提案されてきた。例えば Horvath-Bordon らは, ジシアンジアミド ($C_2N_4H_4$) を高压高温下で分解させることで高結晶性 $C_2N_2(NH)$ の合成に成功した[2]。彼らはこの $C_2N_2(NH)$ からさらにアンモニアが脱離すれば, C_3N_4 が合成される可能性があると言及している。その一方, 高压下で出現する CNH 系化合物として, 現在までにしっかり同定できている物質は $C_2N_2(NH)$ くらいで, 他の CNH 系化合物の報告は皆無に等しい。これは先述した実験技術的な困難が関係していると思われる。本研究では, CN 系化合物合成も視野に入れた, 新しい CNH 系物質の創製を目指して, 超高压下における合成とあいち SR における評価に取り組んできたのでその概要について報告する。

2. 実験内容

実験には Aldrich 社製のジシアンジアミド ($C_2N_4H_4$) とトリアゾールを用いた。高压発生装置にはダイヤモンドアンビルセルを用いた。SUS ガスケットに試料室をあけ, 試料をレーザー吸収体の金属箔と共に充填した。目的圧力まで室温で加圧後, 赤外レーザーを照射し加熱した。加熱後に室温に急冷し, 光学顕微鏡観察およびラマン散乱測定をおこなった。また試料は高压その場に保持した状態で, あいち SR BL2S1 にて X 線回折測定をおこなった。

3. 結果および考察

過去の研究では 40 GPa 以上の実験結果が報告されているが, 我々の予備実験では 30 GPa において新規な結晶相 CNH 化合物の合成を示唆する結果を得ている。そこで, まずは約 30 GPa での合成実験に取り組んだ。加熱前では, 弱い結晶性物質由来のピークに加えて, 全体にブロードなハローパターンが検出されたことで, 直接加圧によって前駆体はアモルファス化していることがわかった。赤外レーザーを照射すると, ある出力以上で非常に強い輻射光が観察された。その後レーザー光を切り, XRD 測定をおこなったところ, 加熱前のパターンに検出された回折ピークに加えて, 数本新たに結晶相由来と思われるピークが検出された。詳細については現在解析中である。

4. 参考文献

- [1] Liu and Cohen, Prediction of new low compressibility solids, Science 1989, 245, 841-842.
- [2] Horvath-Bordon et al., High-Pressure Synthesis of Crystalline Carbon Nitride Imide, $C_2N_2(NH)$, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 1476-1480.