



# 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 ：メラミンの超高压高温実験

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, メラミン

## 1. 背景と研究目的

窒化炭素の研究は1989年に報告されたβ型  $C_3N_4$  に関する理論計算がひとつの契機とされている[1]. その後, 超高压実験手法を用いたアプローチがいくつか報告された. しかしながら合成物の評価も含め実験は非常に難しく, 未だ十分な研究成果が得られていない.  $C_3N_4$  が超硬質性を示すのは, CN 間の強固な共有結合が要因である. CN 間の結合が支配的な物質として, 数十 GPa における超高压実験から  $C_2N_2(NH)$  [2]や  $C_2N_2(CH_2)$  [3]の合成が報告されている. その一方,  $C_2N_2(NH)$  と類似構造である  $Si_2N_2(NH)$  は, 常圧下において脱アンモニア反応により  $Si_3N_4$  が合成されることがわかっている. したがって,  $C_2N_2(NH)$  もさらなる脱アンモニア反応により  $C_3N_4$  が合成される可能性が指摘されている. 本研究では, CN 系化合物および CNH 系物質の創製も視野に入れ, メラミンを前駆体として超高压高温における新規な CN 系もしくは CNH 系化合物を合成に取り組んだ. あいち SR の BL2S1 にてその評価に取り組んできたので報告する.

## 2. 実験内容

実験には Aldrich 社製のメラミン ( $C_3N_6H_6$ ) 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asket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, ファ이버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

我々のグループでは過去に 30 GPa 以下の圧力領域および 60 GPa において実験がおこなわれており, 特に 30 GPa においては新規な結晶相 CNH 化合物の合成を示唆する結果を得ている. 今回の実験ではその間の圧力である 30 GPa および 50 GPa での合成実験に取り組んだ. 30 GPa での合成ではこれまでに報告のない回折パターンが得られ, 常圧回収から 6 日後に改めて測定すると常圧回収直後には見られなかった回折ピークが検出された. 50 GPa での合成では  $C_2N_2(NH)$  のピークに加え, 新規な結晶相 CNH 化合物を示唆するピークが検出された. これらの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.
- [3] M.Sougawa et al, Crystal Structure of New Carbon-Nitride-Related Material  $C_2N_2(CH_2)$ , Jpn. J. Appl. Phys. 2011, 50, 095503.