



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 ：メラミンの超高圧高温実験

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：超高圧, 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, 超高圧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. 数十 GPa における超高圧実験から, $C_2N_2(NH)$ [2]や $C_2N_2(CH_2)$ [3], α 及び β 型の $C(NH)_2$ [4]が高压合成物質として報告されている. 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期待されている. 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圧高温における新規な CN 系もしくは CNH 系化合物の合成に取り組んだ. 合成試料はあいち SR の BL2S1 における回折実験から評価したのでその結果について報告する.

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. 予備加圧した SUS ガスケットにパルスレーザーによって試料室をあけ, 粉末のメラミン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

過去に 30 GPa 以下の圧力領域および 60 GPa における実験から, 30 GPa で新規な結晶相 CNH 化合物の合成を示唆する結果を得ていた. 今回の実験では 30 GPa に加えて 50 GPa での合成実験にも取り組んだ. 30 GPa での合成では β - $C(NH)_2$ を示唆する回折ピークが検出されたが, 常圧下に回収してから 6 日後に改めて XRD 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. その一方 50 GPa での合成では $C_2N_2(NH)$, α - $C(NH)_2$ を示唆するピークが検出された. 詳細について現在解析中である.

4. 参考文献

- [1] Liu and Cohen, Prediction of new low compressibility solids, *Science* **245** (1989) 841-842.
- [2] Horvath-Bordon *et al.*, High-Pressure Synthesis of Crystalline Carbon Nitride Imide, $C_2N_2(NH)$, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 1476-1480.
- [3] Sougawa *et al.*, Crystal Structure of New Carbon-Nitride-Related Material $C_2N_2(CH_2)$, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 095503.
- [4] Koller *et al.*, Simple Molecules under High-Pressure and High-Temperature Conditions: Synthesis and Characterization of α - and β - $C(NH)_2$ with Fully sp^3 -Hybridized Carbon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **63** (2024) e202318214.