



AichiSR

# 高圧下で合成された微量試料の放射光粉末 X 線回折測定 ：高圧複分解窒化物合成反応における金属源の検討

城戸 佑樹, 佐々木 拓也, 丹羽 健, 長谷川 正  
名古屋大学 大学院工学研究科

キーワード：高圧合成法, 遷移金属窒化物, 高圧複分解反応

## 1. 背景と研究目的

遷移金属窒化物は、超伝導や高硬度、高融点など様々な物性を示す化合物群として知られている。これらの遷移金属窒化物の合成方法として、ダイヤモンドアンビルセルやマルチアンビルプレスを用いた高圧力合成法が注目されている。従来、マルチアンビルプレスでの遷移金属窒化物合成にはアジ化物を窒素源とした高圧複分解反応が利用されていた。窒化物合成における複分解反応は金属源と窒素源の反応により、金属窒化物と副生成物が生成する交換反応である。近年、不安定なアジ化物に代わる窒素源として窒化ホウ素を用いる高圧複分解反応が提案された<sup>[1]</sup>。そこで本研究では、窒化ホウ素を用いる高圧複分解反応における新たな金属源の検討を行い、金属源の違いによる影響の有無を検討した。対象とする窒化物としては、耐食性・耐摩耗性に優れる窒化クロムに着目した。先行研究では  $\text{NaCrO}_2$  を金属源に使用していたが<sup>[2]</sup>、本研究では  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  を金属源になり得るかを検討するために高圧合成を行い、窒化クロムの合成を試みた。さらに、生成した窒化クロムを放射光粉末 X 線回折測定により評価した。

## 2. 実験内容

窒化クロム試料の高圧高温合成には DIA 型マルチアンビルプレスを用いた。 $\text{CaCO}_3$  および  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を 1:2 のモル比で混合し、電気炉を用いて大気中、 $1300^\circ\text{C}$  で 10 h 加熱することで原料となる  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  試料を合成した。これと BN を 1:1 のモル比になるように混合した粉末を出発試料とした。出発試料を充填した高圧セルを 5 GPa まで加圧した後、 $1200^\circ\text{C}$  まで加熱し、1 時間保持した。加熱終了後、常圧まで減圧し、試料を回収した。回収した試料を粉砕し、副生成物を除去するため水で洗浄をした。得られた試料をあいち SR BL5S2 ビームラインにおいて放射光粉末 X 線回折測定した。

## 3. 結果および考察

Cr 源として合成した試料は  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の混相試料であった。高圧合成試料の放射光粉末 X 線回折パターンを相同定したところ、主相として NaCl 型 CrN と複相として  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  および微量の  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  と  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$  が存在していた。Cr 源の  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  のピーク強度が減少し、BN のピークが消失した一方で、 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  が存在していたことから、 $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  と BN の複分解反応により CrN が生成したと推察される。しかしながら、出発試料の組成は Cr:N = 2:1 と、窒素が少ない組成であったことから、十分に反応が進行せず、 $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  が残存していた。また、副生成物である  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  および  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$  は水で洗浄した後も残存していたことから、水に不溶もしくは難溶の物質であることと推察される。先行研究では、 $\text{NaCrO}_2$  と BN の複分解反応により、CrN と副生成物の  $\text{NaBO}_2$  を合成していたが<sup>[2]</sup>、本研究では、 $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  を Cr 源として用いることで、CrN の合成に成功した。以上の結果より、異なる金属源を利用した場合でも窒化物を合成することが可能であることが明らかとなった。今後は、窒化物単相の合成および物性の評価を行うために、出発組成および水洗除去が困難な副生成物の除去方法を検討する。

## 4. 参考文献

- [1] L. Lei, D. He, Cryst. Growth Des., 9, 1264-1266 (2009).
- [2] L. Lei, L. Zhang, Matter Radiat. Extremes, 3, 95-103 (2018).