



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 ：超高压下における新規二元系リン化物の合成と評価

丹羽 健, 松尾 拓, 長谷川 正
名古屋大学工学研究科/工学部

キーワード：超高压合成, 燐化物, ダイヤモンドアンビルセル

1. 背景と研究目的

申請者のグループでは近年, 超高压下における新規窒化物の創製に集中的に取り組んできた. レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルと放射光を用いた解析から, 現在までにいくつか新規な窒化物の創製に成功している. 窒化物同様, 同族である燐の化合物も, 燐の蒸気圧が高いため合成が非常に難しい. 我々は窒化物で培った合成手法と結晶化学に基づき, 新規な燐化物系の物質開拓に取り組んでいる. 燐および燐に富んだ化合物は P-P 間の共有結合に起因する特異なネットワーク構造をとり, 興味深い特性を有する. 例えば, Ni_2P ⁽¹⁾ は優れた触媒機能を持ち, CoP_3 ⁽²⁾ は熱電変換材料として期待されている. 本研究では白金族燐化物の中でもパラジウムの (最も燐に富んだ) 燐化物に着目した. 同族であるニッケルの二燐化物 NiP_2 は高压下で白金の二燐化物 PtP_2 と同じパイライト構造をとるが, PdP_2 には高压相の報告がない. 常圧下において PdP_2 は典型的な二元系プニクタイトとは異なる結晶構造を持つため, 高压下では同族である NiP_2 や PtP_2 の高压実験結果とは異なった結晶構造が出現する可能性がある. そこで本研究では, あいちシンクロトロンによる高压その場 X 線回折実験からパラジウム燐化物の超高压下での振る舞いを明らかにすることを目的とした.

2. 実験内容

石英管にモル比 Pd:P = 1:2 の混合粉末を真空封入し, 電気炉にて 24 時間 1000 °C の条件で焼成して得た PdP_2 を出発試料として超高压高温合成実験に使用した. 超高压発生装置にはキュレット径 350 μm のダイヤモンドアンビルセルを使用した. ステンレスガasket に直径約 140 μm の穴をあけて試料室とした. 出発試料は圧媒体である NaCl に挟み込む形で試料室内に充填した. 目的圧力まで室温で加圧した後, Fiber レーザーにより加熱を行った. 合成試料は, あいちシンクロトロンの名古屋大学ビームライン BL2S1 にて常圧回収下試料の XRD 測定をおこない, 併せて高压その場ラマン分光測定, SEM-EDX 測定からも評価した.

3. 結果および考察

40 GPa でレーザー加熱後, 室温常圧下に回収して XRD 測定を行ったところ, 回折プロファイルには, 圧媒体である NaCl, 出発物質の PdP_2 , 黒リンの他に多数の未知ピークが観測された. 未知ピークは既存の燐化物系化合物では説明がつかなかった. 回収した試料に対して, SEM-EDX を用いて組成分析を行なったところ, パラジウムに富んだ領域と燐に富んだ領域が観測された. 従って PdP_2 は 40 GPa 高温下で分解した可能性が高い. 現在, XRD パターンの解析を進めており, 分解生成した相を明らかにする予定である.

4. 参考文献

1. Popczun, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 9267-9270.
2. Llunell, *et al.*, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 10605-10609.