



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 ： 高圧合成された前期遷移金属リン化物の結晶構造

丹羽 健, 松尾 拓, 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, 遷移金属リン化物, 相転移

1. 背景と研究目的

リン化物は化学的安定性の点から熱電変換材料や触媒などへの応用が期待される機能性材料である。一般的に多くの遷移金属でリン化物が存在し、その合成手法も様々である。しかしながら、燐は蒸気圧が高いため真空封入などの固相合成ではリンが揮発してしまい狙いの組成のリン化物を合成することが難しい。特に燐に富んだ化合物の合成ではその困難さが増す。そうしたリン化物の合成には密閉した合成環境が実現できる高圧合成法が有効である。現在までに常圧下で合成可能なリン化物の単結晶育成の他に、常圧下では合成が不可能なリンに富んだリン化物の合成が試みられてきた。

そこで本研究では、研究例が少なく新規なリン化物の創製が期待される前期遷移金属の新規リン化物の超高圧合成とその評価を研究目的とした。我々は過去に Nb-P 系で新規な高圧相 NbP₂ の合成に成功し、その構造を明らかにした。また放射光を用いた時分割測定から 1 週間程度という時間をかけて低圧準安定相に相転移することを見出した。これは新規なリン化物の創製のみならず、相転移やそのカイネティクスなどの熱力学的知見に関して非常に重要な研究であると言える。そこで本研究はリン化物の物質科学をさらに展開させるために、他の前期遷移金属リン化物についても新規物合成の有無を探查し、その結晶構造および安定性をあいちシンクロトロンを用いた回折実験によって明らかにすることを目的とした。

2. 実験内容

前駆体のリン化物は真空封入した石英管内にて固相法により合成した。真空封入にて前駆体の合成が可能なことは文献などから明らかであるが、燐の揮発が考えられるため遷移金属とリンの比率を調整して前駆体を合成した。まず所定の比で金属粉末とリン粉末を混合し、真空封入したのち電気炉にて合成した。合成した前駆体は XRD 測定により相同定し不純物がほとんどないことを確認した。超高圧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 もしくは KCl で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、併せて高圧その場ラマン分光測定、回収試料の SEM-EDX 測定も用いて評価した。

3. 結果および考察

今回遷移金属として Mo および W に注目した。Mo-P 系においては前駆体として合成された MoP₂ が、室温下における圧縮で約 30 GPa までは少なくとも常圧下の結晶構造を保持していた。一方、高圧下でレーザー加熱をおこなうと全く別の回折プロファイルが出現した。新たに出現したピークは既存の Mo-P 系化合物では説明できないため、新規な Mo-P 系化合物が合成された可能性がある。同じプロファイルが W-P 系でも観察された。両者の常圧相は同じ結晶構造をとり、格子体積もほとんど同じであることから同一構造の新規リン化物が合成された可能性は高い。現在、XRD パターンの解析を進めており、生成相の詳細を明らかにする予定である。