



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 ：ハイエントロピー酸化物の低温 XRD 測定

佐々木 拓也, 張 仲景, 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：ハイエントロピー酸化物, 低温 XRD

1. 背景と研究目的

近年, 5 元系以上の元素を含むハイエントロピー合金が従来の合金に比べ, 優れた性質を示すことが報告され, 注目を集めている[1,2]. この概念は合金系だけでなく, 酸化物や窒化物, 炭化物等のセラミックス材料にも適応され, ハイエントロピーセラミックとして報告されている[3-5]. 中でも, ハイエントロピー酸化物はその合成の容易さや元素選択の多様性などから, 磁性材料や触媒材料, イオン導電性材料などの多数の機能性材料が研究されている. しかしながら, その基礎物性に関する研究は進んでいない. 本課題では, ハイエントロピー酸化物の代表物質である NaCl 型(Mg,Ni,Co,Cu,Zn)O の構造相転移の有無と熱膨張挙動の評価を放射光低温 XRD 測定により行った.

2. 実験内容

ハイエントロピー酸化物(Mg,Ni,Co,Cu,Zn)O 試料は固相合成法にて作製した. 出発原料 MgO, NiO, CoO, CuO, ZnO を等モル量となるように秤量・混合し, 1000 °C, 12~16 h の条件で 3 回焼成することで目的とするハイエントロピー酸化物を合成した. 得られた試料は粉碎し, 放射光低温 X 線回折測定を行った. また, 比較として出発原料の混合粉末の放射光低温 X 線回折測定を行った.

3. 結果および考察

ハイエントロピー酸化物(Mg,Ni,Co,Cu,Zn)O 試料は NaCl 相を主相とし, わずかに MgCu_3O_8 が残存していた. 室温における格子定数は $a = 4.23669(8) \text{ \AA}$ であり, 先行研究の格子定数と整合する[6]. 室温において測定したパターンの半値幅を比較すると 111, 222 ピークに対して, 100, 200 ピークの半値幅が広がっており, Williamson-Hall プロットからも 111, 222 ピークに対して他のピーク, 特に 100, 200 ピークが歪んでいることが示された. NaCl 型構造の酸化物は立方最密充填した酸化物イオンの八面体空隙に金属カチオンが存在する原子配列をとる. したがって, ハイエントロピー酸化物は酸化物イオンの配列に歪みが少なく, 多種金属カチオンが存在することで歪みが生じていると推察される. この試料の低温 XRD を -160 °C から 60 °C まで 20 °C ごとに測定した. 新規ピークの出現および半値幅の大幅な変化がないことから, この測定範囲では構造相転移しないことが示された. また, 体積熱膨張率は出発原料である各酸化物と同程度であった. 今後は, より詳細な熱膨張率の評価を行うとともに, 高圧その場 X 線回折測定と合わせて熱膨張挙動・圧縮挙動と合わせて考察する予定である.

4. 参考文献

- [1] H. Inui, K. Kishida, L. Li, A.M. Manzoni, S. Haas, and U. Glatzel, *MRS Bull.*, **47**, 1-7 (2022).
- [2] H. Inui, K. Kishida, and Z. Chen, *Mater. Trans.*, **63**, 394-401 (2022).
- [3] R. Zhang and M.J. Reece, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 22148-22162 (2019).
- [4] S. Akrami, P. Edalati, M. Fuji, and K. Edalati, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, **146**, 100644 (2021).
- [5] G. Zhang and Y. Wu, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **19**, 644-672 (2022).
- [6] B. Cheng *et al.*, *Mater. Today Adv.*, **8**, 100102 (2020).