



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 ：窒化炭素の超高圧高温実験

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, 窒化炭素

1. 背景と研究目的

1989年に報告された β 型 C_3N_4 に関する理論計算が窒化炭素の研究の契機とされ[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, かつ圧力が高いほど実験が困難になるため研究例も少ない. C_3N_4 の超硬質性は CN 間の強固な共有結合が要因と言われており, 炭素と窒素のみから構成された物質群のみならず, 数十 GPa における超高圧実験により水素を含んだ系でも関連した物質群 ($C_2N_2(NH)$ [2]や $C_2N_2(CH_2)$ [3], α 及び β 型 $C(NH)_2$ [4]) の高圧合成が報告されている. これらの物質群は水素を含んでいるが, さらなる脱アンモニア反応により C_3N_4 を含む別の窒化炭素系化合物の創製も期待させる. 特に最近の第一原理計算の進展は目覚ましく, β 型 C_3N_4 以外にもいくつか興味深い特性を示すと期待される物質の存在も予測されている.

$C_2N_2(NH)$ は欠陥ウルツ鉱型をとる. 一般的なウルツ鉱型化合物は圧力の増加に伴い, 高配位な結晶構造に相転移することが知られており, $C_2N_2(NH)$ もより高い圧力下で高圧相へ転移するかどうか興味を持たれる. そこで窒素と炭素の比が $C_2N_2(NH)$ に等しいトリアゾール ($C_2N_3H_3$) を前駆体に用いて, 高圧脱水素化により比較的に高純度な $C_2N_2(NH)$ を合成し, その高圧安定性をラマン散乱測定および BL2S1 における回折実験から評価した.

2. 実験概要

実験には Aldrich 社製のトリアゾール ($C_2N_3H_3$) を用いた. 高圧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た. トリアゾールは金を付着させて液体窒素とともに充填した. 目的圧力まで室温で加圧後, ファイバー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. また試料は高圧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

過去にメラミンを前駆体とした 50 GPa での実験から, $C_2N_2(NH)$ の合成を示唆する結果を得ていた. 今回の実験ではトリアゾールを前駆体として 40 GPa での合成実験に取り組んだ. 合成では固体窒素のピークとともに $C_2N_2(NH)$ を示唆する回折ピークが検出された. 詳細について現在解析中であるが, 今後より高い圧力まで加圧して構造安定性を調べる予定である.

4. 参考文献

- [1] Liu and Cohen, *Science* **245** (1989) 841-842.
- [2] Horvath-Bordon *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 1476-1480.
- [3] Sougawa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 095503.
- [4] Koller *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **63** (2024) e202318214.