



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 ：新規な C-N-H 系物質超高压合成と準安定性

丹羽 健, 木村 優介, 佐々木 拓也, 長谷川 正
名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：超高压, ダイヤモンドアンビルセル, メラミン, トリアゾール, 窒化炭素

1. 背景と研究目的

窒化炭素の研究は1989年に報告された β 型 C_3N_4 に関する理論計算がひとつの契機とされている^[1]. その後, 超高压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, 未だ十分な研究成果が得られていない. C_3N_4 が超硬質性を示すのは, CN 間の強固な共有結合を持つ CN_4 四面体が高密度に配列しているためである. そのような CN_4 四面体で構成されている物質として, $C_2N_2(NH)$ ^[2] や α および β 型 $C(NH)_2$ ^[3] といった C-N-H 系物質が数十 GPa における超高压実験から合成されている. 本研究では, CN_4 四面体からなる物質の新規開拓を目指して高压合成実験および BL2S1 にてその評価を行ってきたので報告する.

2. 実験内容

実験には Aldrich 社製のメラミン ($C_3N_6H_6$) および 1,2,4-トリアゾール ($C_2N_3H_3$) を用いた. 高压発生装置にはダイヤモンドアンビルセルを用いた. SUS ガスケットに試料室をあけ, 試料をレーザー吸収体の金属箔と共に充填した. 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. また試料は高压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. 結果と考察

我々のグループでは過去に同様の C-N-H 系の出発試料を用いた実験が 30 ~ 60 GPa においておこなわれており, 30 GPa 程度の圧力領域においては β - $C(NH)_2$ に一致する回折ピークが得られ, 大気圧下まで回収可能だった. その β - $C(NH)_2$ について回収から 6 日後に改めて測定すると, β - $C(NH)_2$ が減少して代わりに常圧回収直後には見られなかった回折ピークが検出されたが, その詳細は不明であった. そこで常圧回収した試料の準安定性を検証することとした.

メラミンを用いた実験では, 常圧回収直後から β - $C(NH)_2$ の回折線を検出したが, 過去の実験において時間経過で見られた位置に出発試料であるメラミンの XRD ピークが検出されたため, 未反応の出発試料が残っていた可能性も高く, 現在様々な可能性を含め検証を行っている. 一方, トリアゾールを用いた実験では, 常圧回収直後のプロファイルは β - $C(NH)_2$ のみであり, 先の実験で見られたメラミンと一致する位置にピークは見られなかった. 常圧回収後, 2~4 週間程度経過したのち再度測定すると, ある実験試料では過去の実験と同様の回折ピークが出現したが, 別の実験試料ではダイヤモンドで説明できる回折ピークが出現した. この結果は, β - $C(NH)_2$ の常圧力下における構造変化が僅かな条件の違いで異なることを示唆しており, 現在詳細な解析と共に追試を検討しているところである.

4. 参考文献

- [1] Liu and Cohen, Prediction of new low compressibility solids, Science 1989, 245, 841-842.
- [2] Horvath-Bordon *et al.*, High-Pressure Synthesis of Crystalline Carbon Nitride Imide, $C_2N_2(NH)$, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 1476–1480.
- [3] Koller T *et al.*, Simple Molecules under High-Pressure and High-Temperature Conditions: Synthesis and Characterization of α - and β - $C(NH)_2$ with Fully sp^3 -Hybridized Carbon, Angew. Chem. Int. Ed. 2024, 63, e202318214.