

受入年度 平成29年度

課題名 窒化炭素の高温高压合成

共同研究員氏名 財部健一

所属・職名 岡山理科大学・教授

受入教員 山崎大輔

ダイヤモンド中の炭素—炭素の化学結合は  $sp^3$  混成軌道であり、この化学結合がダイヤモンドの優れた物性(硬さ、光学特性)をもたらしている。この炭素—炭素を炭素—窒素に置き換えるとダイヤモンド並みあるいはそれ以上の硬さを有する新物質(窒化炭素)を創ることができると期待されているが、その窒化炭素(超硬質窒化炭素)の合成には世界的に成功しておらずその物性も実験的に調べられていない。超硬質窒化炭素の合成には適当なプリカーサーと高压高温合成が必要と考え、合成条件の探索をプリカーサー合成も含めて進めている。現状のプリカーサーは水素を含むものの組成が3:4のナノアモルファス窒化炭素である(大気圧窒素プラズマ法による合成)。このプリカーサーを用いて高压高温合成を行うと、プリカーサーよりも窒素組成が小さい窒化炭素が回収できることから合成環境では窒化炭素と窒素  $N_2$  になっていると推定される。圧力、温度条件でどのような定比化合物ができるのかについて、他の研究、吾々の研究を参照すると、40万気圧程度で、斜方晶  $C_2N_2NH$  あるいは  $C_2N_2CH_2$  が合成できる。この物質は水素終端を有しており、その結果、体積弾性率はダイヤモンドの60%にとどまる。さらに高压合成で炭素と  $N_2$  ガスの直接反応により Pnnm CN ができると報告されている。Pnnm CN は大気圧に回収できない点が残念であるが、水素終端のない炭素—窒素の  $sp^3$  混成軌道からできていると考えられており、その体積弾性率はBN程度であると推定されている。この様に概観すると、超硬質窒化炭素の合成には1)水素を含まないプリカーサー、2)40万気圧以上での合成、の2つが必要条件であると推測される。この2つの条件をクリアできるように、吾々としては着実にプリカーサーの開発、高压合成技術の修練を積んでいくことが必要と思われる。

今年度の共同利用において、貴所の有する高压合成技術により、25万気圧、1500K,1700Kにて合成を行った。25万気圧を選んだ理由は、マルチアンビル高压高温合成技術にて、貴所においてはルーチンで発生できる圧力であること、当方にも金カプセルへのプリカーサー閉じ込め技術がルーチン化したことから圧力一様性の高いマルチアンビルでの25万気圧での高压高温合成から新規な窒素炭素合成の探索的実験ができると考えたからである。

図1に回収金カプセルを半割にして撮影した光学写真と高倍率(1500倍)のSEM写真観察等を示す。研磨をすると試料表面が炭素等で汚染されると思われるので、金カプセルをナイフではぎ取る方法で試料表面を出した。光学写真の金カプセルの中心にやや白っぽく見える中心部(1.09mm × 0.36mm)が25万気圧、1500Kで処理した窒化炭素である。SEM写真からは数ミクロンから数十ミクロンサイズの大きさの薄板上試料がカプセルに緻密にパッキングされていると推測されている。図2に光学写真とほぼ同じスケールのFE-SEM写真を示す。黒く映っている部分が金カプセルであり、中心部は炭素と窒素が主であ

ることが分かる。酸素は検出されない。感度校正がされておらず組成が定量できていない。組成が定量できていないという不十分な段階ではあるが、金カプセルにプリカーサー窒化炭素を封入し、25 万気圧、1500K で処理した窒化炭素が回収できることが分かった。

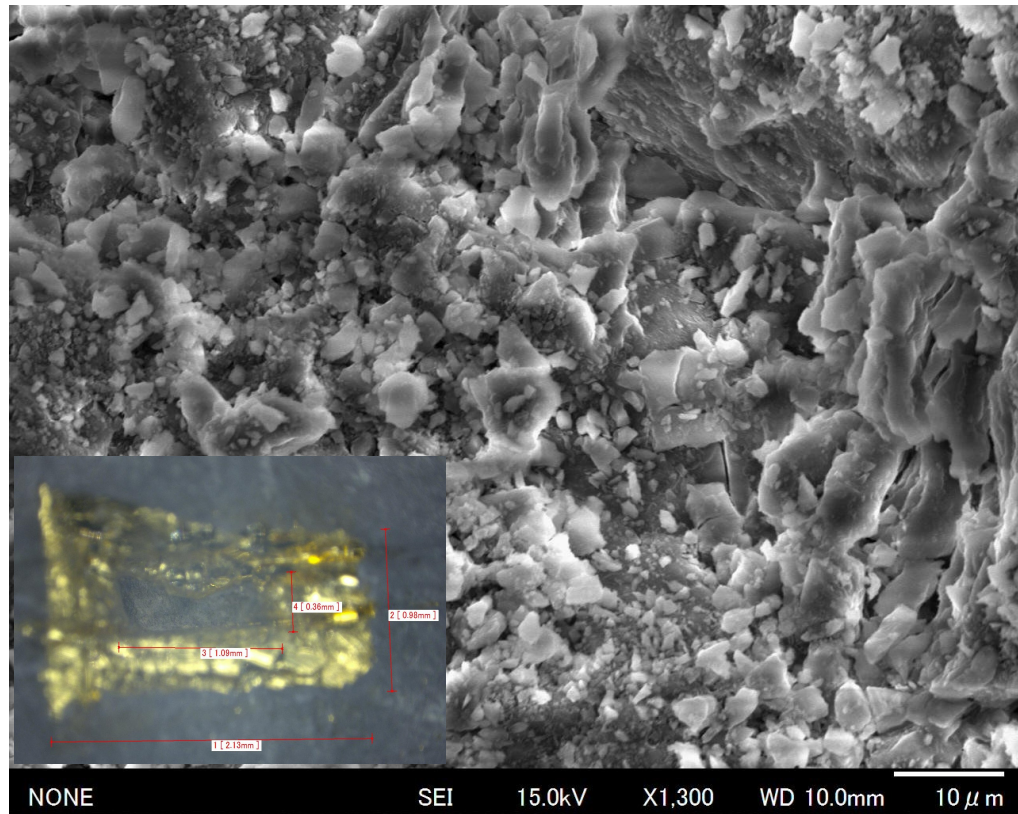


図1. 金カプセル中の窒化炭素(左下に挿入)とその一部を拡大した SEM 写真.

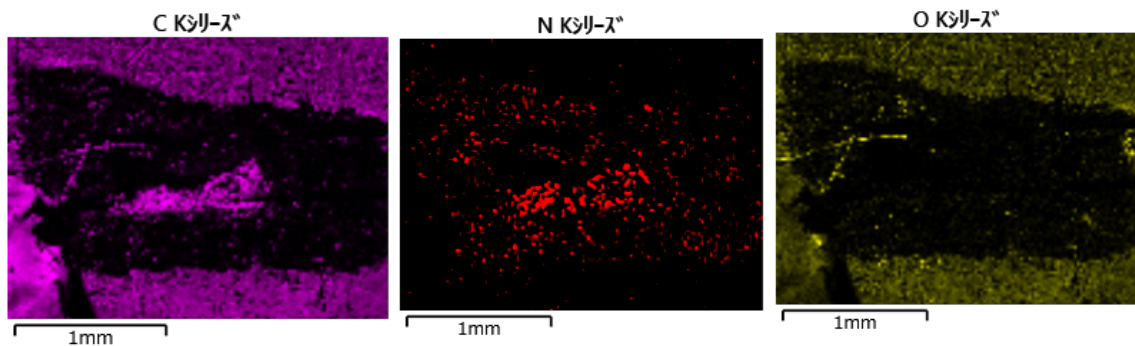


図2. FE-SEM による組成分布. 黒く映っている部分が金カプセル. C, N 検出領域が重なっており、カプセル中心部に窒化炭素(定量的組成は未決定).

次に回収された窒化炭素をダイヤモンドアンビルセルに封入し、放射光(PF-AR)を利用して高圧力下の X 線回折測定を行った。図3に 2.6 GPa での測定された回折パターンを示す。得られたデバイリングを丁寧に分析した結果、2.6 GPa 加圧のパターンには結晶相が現れていることが判明した。高圧誘起相の回折パターンは”High Pressure Phase IV”と名付けた。結晶系を bcc( $a=3.48 \text{ \AA}$ )に選ぶことでよく指数付けできた。昇圧過程は 0 GPa の次の測定圧力は 2.6 GPa で、その中間の圧力下での回折パターンは得られていないので結晶相が現れる正確な圧力は現時点では不明である。図3を見ると、この第IV相の X 線

回折幅は狭い。このことは圧力誘起された相の結晶性が高く、短距離秩序、長距離秩序の乱れが小さいことを示していると考えられる。結晶化圧力が比較的低いことも考慮すると、第IV相出現のシナリオとして、1) 短距離秩序の乱れ(結合長、結合角)が十分に小さい大きさの揃ったサブグループが常圧下で存在、それらのサブグループは無秩序化しており、2) 加圧によりサブグループがきちっと整列して結晶相である第IV相が出現する、ということも考えられる。ただし、現時点では結晶相の原子構造は決定できていない。今回の最高測定圧力の 8GPa まで高压誘起相の回折パターンを得ることができた。また、本合成では少量のダイヤモンドも合成されることが回折パターンから分かった。少量であると考えるのは回折線強度が誘起された高压相よりも十分に弱いからである。

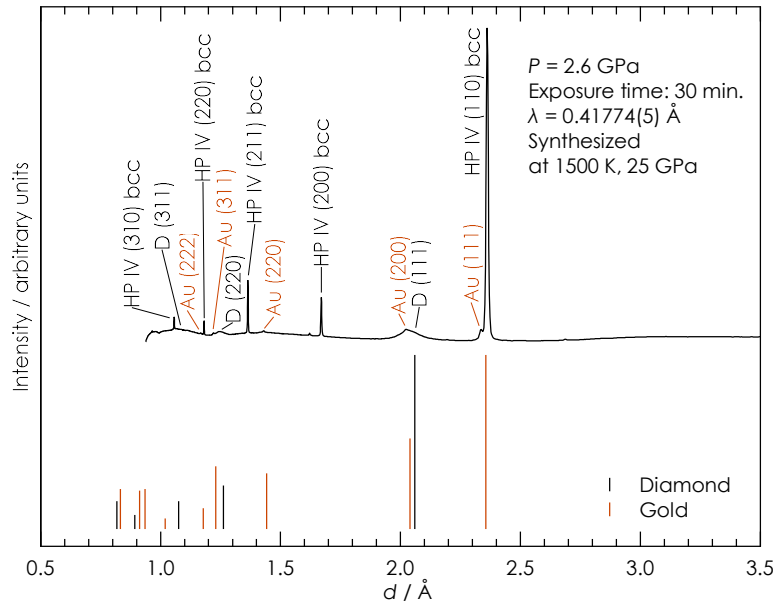


図3. 2.6 GPa での X 線回折パターン. 金カプセル破片による金、回収試料中には合成されたダイヤモンドが少量含まれる. 金、ダイヤモンドの指数を Au、D で図中に示した. 誘起高压相は HP IV で指数を示している.

図4に高压誘起相の体積-圧力データを示す。図中の曲線は Birch-Murnaghan 状態方程式によるフィット結果を示す。高压誘起相であるために今回の実験では 2.6 GPa 以下から大気圧近傍までデータが欠落している。高压誘起相の出現圧力の下限が今後の実験により下がった場合、状態方程式のフィット結果が少し変わる可能性もあると推定されるが、本評価の体積弾性率は  $17 \pm 1$  GPa であり、ポリマーの体積弾性率よりは十分に大きいが無機化合物としては柔らかい物質に属する。大きさだけからは柔らかいアルカリ金属やイオン結晶あるいは分子性結晶程度である(例えば、分子性結晶  $\text{P}(\text{CN})_3$  の体積弾性率は  $10.0 \pm 0.3$  GPa)。

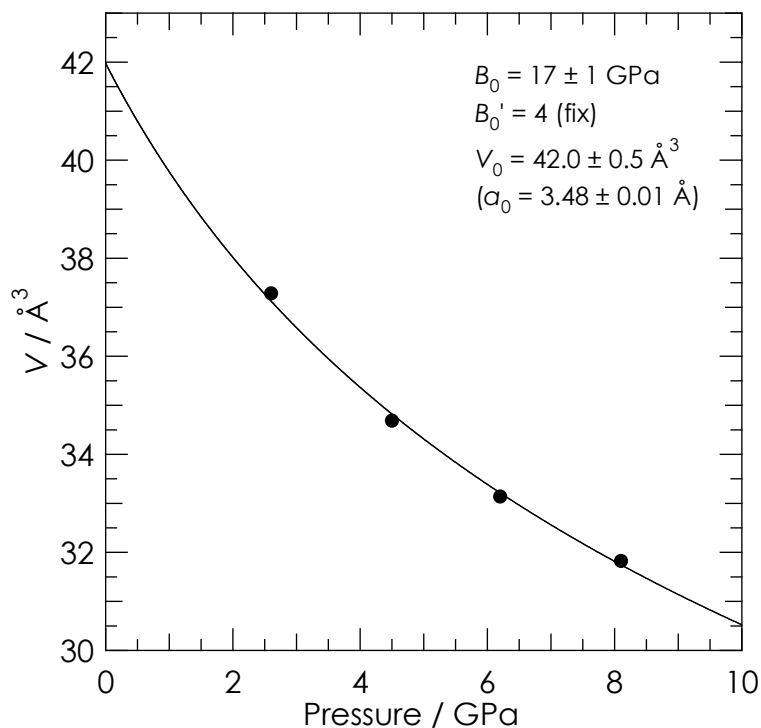


図4 回収された新規窒化炭素の昇圧実験の体積-圧力データと状態方程式によるフィット曲線。

減圧過程の X 線回折測定を今回は行っていないが、脱圧後に結晶相が消失することを確認している。また、結晶相の回折線に対応するブロードなパターンも脱圧後には観察されない。これは脱圧後、すなわち 1 気圧、室温ではこの窒化炭素は短距離秩序も保持されない完全アモルファスであることを示唆している。言わば固体融解状態であると言える。回収された窒化炭素では固体状態における融解(完全アモルファス)-固化(結晶化)が起こっていると言える。これらが珍しいことであるかすでに知られていることかなどは現在も検討中である。

謝辞 高圧高温合成と SEM 観察は貴所・山崎氏、高圧力下 XRD 測定・解析は福岡大学理学部・匠正治氏ほか、また、FE-SEM 測定は愛媛大学 GRC・大藤氏ほかとの共同研究の成果である。

#### 本課題に関わる発表

1. ナノアモルファス水素含有層状窒化炭素を出発原料にした高温高圧合成, 匠正治, 永田潔文, 山崎大輔, 大藤弘明, 小島洋平, 平井正明, 森嘉久, 財部 健一, 2017 年第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場, 2017 年 9 月 5 日~8 日.

2. ナノアモルファス水素含有層状窒化炭素を出発原料にした高温高圧合成試料の結晶構造解析とその圧力効果, 匠正治, 永田潔文, 山崎大輔, 大藤弘明, 小島洋平, 平井正明, 森嘉久, 財部 健一, 第 58 回高圧討論会, 名古屋大学東山キャンパス, 2017 年 11 月 8 日~10 日.