

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23656383

研究課題名（和文）

超臨界流体高活性強酸化剤を用いた新しい貴ガス化合物の創製と圧力誘起金属化

研究課題名（英文） Synthesis and pressure-induced metallization of new noble-gas compounds using strong oxidant supercritical fluid in ultra-high pressure and temperature

研究代表者

長谷川 正 (HASEGAWA MASASHI)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：20218457

研究成果の概要（和文）：

ダイヤモンドアンビルセルという超高压発生装置とレーザーを組み合わせたシステムによって得られる圧力数ギガパスカル以上及および温度 2000 度程度の超高压超高温超臨界流体高活性強酸化剤を使用して、新しい貴ガス化合物の創製を目指し研究を推進した。創製には至らなかったが、合成と評価に必要なハード的なシステム・条件は確立できたため、今後精力的に合成実験を進めることによって新しい貴ガス化合物が創製されることは十分に期待できる。

研究成果の概要（英文）：

We have tried to synthesized new noble-gas compounds in ultra-high pressure (more than several GPa) and temperature (~2000K) using diamond anvil cell high pressure apparatus combined with infra-red laser system. Although new noble ones cannot be obtained, we have successfully developed and established experimental systems to study syntheses and characterize the samples. Accordingly, one can expects to synthesize new noble compounds by continuing syntheses experiments using the developed systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：超臨界流体，ダイヤモンドアンビルセル，貴ガス，赤外レーザー加熱，液化充填装置，顕微その場観察，貴ガス化合物，ギガパスカル領域

1. 研究開始当初の背景

貴ガス（第 18 族元素）がファンデルワールス力によって結合している $\text{Ar}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ などの包接化合物や $\text{He}(\text{N}_2)_{11}$ などの分子性化合物ではなく、貴ガス元素と他の元素が化学的に結合している“真の”貴ガス化合物は、たった約 45 年前に Xe の化合物が世界で初めて合成され、その 2 年後に Kr の化合物が合成された。しかしながら、その他の貴ガス特に比較的軽い貴ガスの化合物に関しては、2000 年

に、Ar について HArF が極低温下において合成されたばかりで、Ne や He については、未だ真の化合物は合成されていない。また、貴ガス化合物の金属化については、本年に Xe 化合物について初めて報告されたが、貴ガス元素と金属元素との合金固溶体や化合物は、理論予測はあるものの、未だかつて合成されていない。

従来の超臨界流体システムで扱われる圧力・温度領域はせいぜい数百 MPa, 数百 K で

ある。我々はダイヤモンドアンビルセル超高压発生装置とレーザーを組み合わせたシステムを用いてこの領域を遙かに超える超高压超高温の超臨界流体を利用した新しい合成システムを世界に先駆けて確立した。そして、窒素超臨界流体を用いて、従来は合成が困難であった新しい金属窒化物の創製に次々と成功し、数年前には、Ar 超臨界流体を用いて、Ar を酸化珪素融液に固溶させることにも成功した。これらの研究過程で、超高压超高温の超臨界流体が、驚くほど化学的に高活性であることが明らかになった。さらに、極最近には、酸素の超高压超高温超臨界流体を安全に得られる技術の開発に成功した。そこで、本課題では、超高压超高温超臨界流体酸素などの“高活性超臨界流体強酸化剤”を用いて、貴ガス(Ng)を陽イオン Ng⁺へ酸化し、新しい貴ガス化合物の合成に挑戦する発想に至った。

2. 研究の目的

超高压超高温の高活性な超臨界流体強酸化剤を用いて、新しい貴ガス化合物の創製を目指す。第1に、新化合物の合成が十分に期待されるXeやKr化合物の合成を行い、第2に、Ar化合物の合成を目指す。第3に、これまで全く見出されていないNeやHeの化合物の創製に挑戦する。さらに、新化合物の結晶構造・結合状態と安定性及び圧力誘起相転移と体積弾性率を明らかにして超高压下での金属化を試み、金属元素との固溶体形成の可能性を調べる。

3. 研究の方法

本研究の推進に必要な主な設備備品は、ダイヤモンドアンビルセル超高压発生装置とレーザーを組み合わせたシステム、ダイヤモンドアンビルセル用貴ガス充填装置、観察用光学顕微鏡、ルビー蛍光圧力測定装置、ガスケット作製装置、高压その場観察光学顕微鏡、高压その場ラマン分光測定装置、高压その場X線回折測定装置である。

超臨界流体酸素充填技術と貴ガス充填装置を用いて、これらをダイヤモンドアンビルセル内に充填する。次に、ダイヤモンドアンビルセル超高压発生装置とレーザーを組み合わせたシステムによって、試料を合成後、上記3手法の高压その場測定によって、合成試料の色・透明度、結合状態・格子振動モード、結晶構造、圧縮特性を調査・解明する。それぞれの測定結果を総合的に解析し、貴ガス化合物の創製の判定と相転移および金属化の判定を行う。研究の進捗状況によって、合成装置であるダイヤモンドアンビルセル超高压発生装置とレーザーを組み合わせたシステムのダイヤモンドアンビルセルの改良を行う。

4. 研究成果

本研究の重要課題は3つあり、すべて装置開発がキーとなる内容である。初年度では、特に、従来の超臨界流体システムで扱われる圧力・温度領域である数百MPa、数百Kの領域を遙かに超える超高压超高温下での貴ガスの超臨界流体を利用できるダイヤモンドアンビルセル超高压発生装置とレーザーを組み合わせたシステムと貴ガス常圧低温液化充填装置を組み合わせたシステムの開発を行った。その結果、常圧液体領域が狭いために従来液化充填が困難であったArの常圧低温液化充填に成功し、ダイヤモンドアンビルセル超高压発生装置とレーザーを組み合わせたシステム・貴ガス常圧低温液化充填装置システムを完成させた。このシステムを用いて、ダイヤモンドアンビルセル超高压発生装置とレーザーを組み合わせたシステムの加熱実験を行い、実際にArの超臨界流体が得られたことをダイヤモンドアンビルセル超高压発生装置とレーザーを組み合わせたシステムのモニターによる顕微その場観察によって確認した。

本研究では、常圧で気体として存在するガス状物質をダイヤモンドアンビル内に高密度に封入する方法として、常圧下で気体を冷却し液化して高密度な物質とし、これをダイヤモンドアンビル内に充填する方法を選択した。重要な装置開発として、この充填するためのシステムの開発が挙げられ、上述のように初年度にほぼ完成させ実際に充填に成功した。2年目には、まずこのシステムに最適なダイヤモンドアンビルの開発を行った。上記のように、ガス充填の際に冷却過程が入るため、ダイヤモンドアンビルの冷却に伴う収縮と変形それによる圧力変化、さらにはダイヤモンドアンビルを固定しているグルーの劣化等の問題が生じるため、これらを克服したダイヤモンドアンビルの改良を進め開発・確立した。

次に、化合物を高压下で評価するためのその場観察システムの開発を行った。まず、構造解析を行うための高压その場X線回折測定システムを本研究に最適なシステムとするために改良した。さらに、結合状態を明らかにするための高压その場ラマン分光測定システムを本研究に最適なシステムとして再構築した。上記装置・システムの開発・改良・確立が当初予想していた以上に困難であったこともあり、研究終了直前までの時間を要した。装置開発と同時並行で進めた新物質合成では新しい貴ガス化合物の創製には至らなかったが、創製に必要なハード的なシステムは確立できたため、今後精力的に合成実験を進めることによって新しい貴ガス化合物が創製されることは十分に期待できると

考える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計8件)

1. K. Soda, H. Kondo, M. Kato, T. Shiraki, K. Niwa, K. Kusaba, M. Hasegawa, E. Ikenaga, Characterization of Nb Hydrides Synthesized in High-Pressure Supercritical Water by Micro-beam Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 186(2013)54-57, 査読有.
2. 堀部太嗣, 丹羽健, 草場啓治, 長谷川正. 高压高温下でのナノチューブ状窒化炭素の合成, *高压力の科学と技術*, 22(2012)122-122, 査読有.
3. 白木達人, 近藤広基, 山口貫太, 丹羽健, 加藤政彦, 曾田一雄, 草場啓治, 長谷川正, 超高压高温超臨界水を用いた金属水素化物の合成, *高压力の科学と技術*, 22(2012)120-120, 査読有.
4. 鈴木健太郎, 丹羽健, 草場啓治, 長谷川正, 高温超臨界窒素流体を用いた4族窒化物の高压合成, *高压力の科学と技術*, 22(2012)66-66, 査読有.
5. T. Nagae, T. Kawamura, L. Chavas, K. Niwa, M. Hasegawa, C. Kato, N. Watanabe, High pressure induced water penetration into 3-isopropylmalate dehydrogenase, *Acta Crystallographica Section D*, 68(2012) 300-309, 査読有.
6. 長谷川正, 草場啓治, 丹羽健, 高压力下における結晶成長・高压発生技術と評価, 応用物理学会結晶工学分科会第132回研究会テキスト, 132(2011)1-9, 査読有.
7. K. Niwa, T. Taguchi, T. Tokunaga, M. Hasegawa, Growth and Optical Properties of Rectangular Hollow Tube TiO₂ Crystals with Rutile-Type Structure, *Crystal Growth & Design*, 11(2011)4427-4432, 査読有.

[学会発表] (計38件)

1. 白木達人, 近藤広基, 山口貫太, 丹羽健, 加藤政彦, 曾田一雄, 草場啓治, 長谷川正, 超高压高温超臨界水を用いた金属水素化物の合成, 日本セラミックス協会2013年年会, 目黒, 2013年3月17-18日.
2. 堀部太嗣, 丹羽健, 草場啓治, 長谷川正. 高压高温下でのナノチューブ状窒化炭素の合成, 第22回学生による材料フォーラム, 豊橋, 2012年11月22日.
3. 鈴木健太郎, 丹羽健, 草場啓治, 長谷川正, 高温超臨界窒素流体を用いた4族窒化物の高压合成, 第53回高压討論会, 大

阪, 2012年11月7-9日.

4. M. Hasegawa, High pressure synthesis and crystal growth of novel materials, 6th International Workshop on Spinel Nitrides and Related Materials in Conjunction with the Marie Curie ITN 7th Framework Programme FUNEA, Ruedesheim, 2012年9月(招待講演).
5. K. Niwa, M. Hasegawa, Synthesis of new metal nitride under high pressure and temperature: Exploration for new carbon group nitride, 6th International Workshop on Spinel Nitrides and Related Materials in Conjunction with the Marie Curie ITN 7th Framework Programme FUNEA, Ruedesheim, 2012年9月(招待講演).
6. 小田喬史, 飯田雅彦, 草場啓治, 丹羽健, 長谷川正, 高温高压下における超臨界二酸化炭素の強制還元によるナノカーボンの創製, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 名古屋, 2012年9月18日.
7. 堀部太嗣, 丹羽健, 草場啓治, 長谷川正. 高压高温下でのナノチューブ状窒化炭素の合成, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 名古屋, 2012年9月18日.
8. 田口鷹志, 丹羽健, 武藤俊介, 草場啓治, 長谷川正, ルチル型酸化物 (Ti, M) O₂ ナノチューブ単結晶の創製と分析, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 名古屋, 2012年9月18日.
9. 白木達人, 丹羽健, 近藤広基, 山口貫太・加藤政彦, 曾田一雄, 草場啓治, 長谷川正, 池永英司, 高压高温超臨界水を用いた Nb 水素化物の合成と表面分析, 日本セラミックス協会2012年年会, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 名古屋, 2012年9月18日.
10. 丹羽健, 池谷仁志, 田口鷹志, 徳永智春, 草場啓治, 長谷川正, 超高压超臨界流体を用いた中空角柱状ルチル型酸化物の単結晶育成, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 名古屋, 2012年9月18日.
11. 長谷川正, 超高压高温下での結晶成長と新結晶の創製, 日本結晶成長学会バルク成長分科会第84回研究会, 仙台, 2012年2月24日(招待講演).
12. M. Iida, M. Hasegawa, K. Niwa, K. Kusaba, Reaction between supercritical carbon dioxide and metal in high pressure, 49th European High Pressure Research Group International Conference, Budapest, 2011年8月28日-9月2日.
13. T. Horibe, K. Kusaba, K. Niwa, M. Hasegawa, Molecular Routes Synthesis for

C- N Compounds in High Pressure, 49th European High Pressure Research Group International Conference, Budapest, 2011 年 8 月 28 日-9 月 2 日.

14. T. Taguchi, K. Niwa, K. Kusaba, M. Hasegawa, Growth of Rectangular Hollow Tube TiO₂ Crystals in High Pressure and Temperature, 49th European High Pressure Research Group International Conference, Budapest, 2011 年 8 月 28 日-9 月 2 日.
15. Y. Jin, M. Hasegawa, Organic- to-Inorganic Conversion in High Pressure and Temperature for C-N compounds, 49th European High Pressure Research Group International Conference, Budapest, 2011 年 8 月 28 日-9 月 2 日.
16. 長谷川正, 超高圧超高温下での超臨界流体を用いた無機化合物の合成と単結晶育成, 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター研究推進プロジェクトキックオフシンポジウム, 松山, 2011 年 10 月 14 日(招待講演).
17. M. Hasegawa, Synthesis and Crystal Growth of Noble Materials in High Pressure and Temperature, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, Quebec, 2011 年 8 月 1-5 日(招待講演)
18. 長谷川正, ギガパスカル領域での超高圧合, 成と有機- 無機変換, 日本学術振興会先進セラミックス第 124 委員会第 136 回研究会, 新宿, 2011 年 6 月 2 日(招待講演).

[図書] (計 1 件)

1. 長谷川正(共著), 高圧力下における新物質・新結晶の創製「太陽エネルギー社会を築く材料・デバイス」, コロナ社. 2013, 印刷中, 査読有.

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.numse.nagoya-u.ac.jp/hasegawa/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

長谷川 正 (Masashi Hasegawa)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号 : 20218457

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし