

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18817

研究課題名（和文）有機金属化合物前駆体を用いた超高压合成法による炭素に富む新奇遷移金属炭化物の創製

研究課題名（英文）Synthesis of novel carbon-rich transition metal carbides by ultra high-pressure synthesis using organometallic compound precursor

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

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：ダイヤモンドアンビルセル超高压発生装置と赤外レーザー加熱を組み合わせたシステムを用いて、シクロペンタジエニル錯体の1つであるフェロセン $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ を前駆体として分解・無機化反応合成を行なった結果、新規な立方晶相が合成された。この相は、Feのfcc格子に水素と炭素が固溶した FeC_xH_y であることが明らかとなった。また、減圧すると水素と炭素が格子内部から脱離することでFe, C, H_2 に分解すると推察された。さらに、新規立方晶相が既報のfcc- FeH_x ($x \sim 1.0$)よりも大きな体積弾性率と格子体積を示す理由は、Feのfcc格子中に水素のみならず炭素が固溶したためであると結論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

数十GPa以上の超高压領域における従来の物質科学研究では、これまで主に金属酸化物を対象にしており、超高压下で金属炭化物の研究を開拓することは、金属多窒化物との比較研究と超高压科学において飛躍的な発展が期待される。また、超高压下で合成された物質は、ダイヤモンドや Zr_3N_4 のように薄膜としても準安定的に合成される場合もあり、デバイス材料としての実用研究も始まっている。すでに薄膜化の努力が進められている金属多窒化物と同様に、金属炭化物の場合も特異な物理的・化学的物性を生かした電子材料、磁性材料、超硬質材料、電極材料、触媒材料などの新素材・新材料として期待され、新規産業の創出に貢献できる可能性もある。

研究成果の概要（英文）：The decomposition of ferrocene $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, one of the cyclopentadienyl complexes, as a precursor, and subsequent reaction synthesis were carried out using a system combining a diamond anvil cell ultrahigh pressure generator and infrared laser heating. As a result, a new cubic phase was synthesised. This phase was found to be FeC_xH_y , in which hydrogen and carbon are solidly soluble in the fcc lattice of Fe. It was inferred that the hydrogen and carbon decompose into Fe, C and H_2 by desorption from the lattice on depressurisation. Furthermore, it was concluded that the reason why the new cubic phase FeC_xH_y shows a larger volume modulus and lattice volume than the previously reported fcc- FeH_x ($x \sim 1.0$) is due to the solid solution of carbon as well as hydrogen in the Fe fcc lattice.

研究分野：高圧力物質科学

キーワード：遷移金属炭化物

1. 研究開始当初の背景

遷移金属炭化物は、高融点、高硬度というセラミック的性質と、電気と熱の良伝導体であるという金属的性質を併せ持つ実用上も重要な物質群である。従来の遷移金属の炭化物は、窒化物とともに、軽元素侵入型の化合物として理解され、物理的・化学的特性は極めて類似していると考えられている。そのため、多くの教科書や文献で記されているように、従来は、遷移金属炭化物は、遷移金属窒化物と同じ範疇の物質群として理解されてきた。

近年、遷移金属(M)の窒化物を数十 GPa 以上の超高压力下で合成すると、多数の多窒化物(MN₂, M₂N₃, M₃N₄等)を形成することが明らかとなった(下表)。この結果は、常圧合成の結果と大きく異なる。特に、従来は窒素と不活性とされていた白金族元素が二窒化物を形成することは驚くべき結果である。しかも、窒素間一重結合の形成、常圧常温での高い準安定性と結晶性、ダイヤモンドに匹敵する超硬質性、金属・半導体・絶縁体という多様な電子構造、強磁性の可能性など多くの特異かつ魅力的な特徴を有している。これらは従来の遷移金属窒化物の概念を覆す結果であり、同物質群の物質科学においてパラダイム転換が起きている。

これに対して、遷移金属の炭化物では、多窒化物に相当しこれまで報告されている化合物は、「常圧で合成される Sc₂C₃と Y₂C₃のみ」である。

常圧下で合成される窒化物

ScN	TiN	VN	CrN	Mn ₃ N ₂	Fe _x N	Co _x N	Ni ₃ N	Cu ₃ N
YN	ZrN	NbN	MoN	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
LnN _x	HfN	Ta _x N _y	W ₂ N	Re	Os	Ir	Pt	Au



超高压下で合成される窒化物

ScN	TiN ₂	VN ₂	CrN ₂	Mn ₃ N ₂	FeN ₂	CoN ₂	NiN ₂	CuN ₂
YN	Zr ₃ N ₄	Nb ₂ N ₃	MoN ₂	Tc	RuN ₂	RhN ₂	PdN ₂	Ag
LnN _x	Hf ₃ N ₄	Ta ₂ N ₃	W ₇ N ₁₂	ReN ₂	OsN ₂	IrN ₂	PtN ₂	Au

2. 研究の目的

遷移金属窒化物に対して、遷移金属の炭化物では、多窒化物に相当しこれまで報告されている化合物が、「常圧で合成される Sc₂C₃と Y₂C₃のみ」であるという事実は、従来の遷移金属の炭化物と窒化物の類似性を考慮すると、物質科学として極めて興味深い。

そこで本研究では、独自の発想に基づく前駆体と超高压合成システムを導入して、これまで発見されていない遷移金属二炭化物などの炭素に富む新奇な遷移金属炭化物の創製に挑戦する。

3. 研究の方法

遷移金属と窒素の直接窒化反応と同様に、ダイヤモンドアンビルセル超高压発生装置(図1)と赤外レーザー加熱を組み合わせたシステムを用いて、はじめに金属とグラファイトの直接炭化反応を試みた。しかしながら、数十 GPa・約 2000K の超高压高温下であっても、十分かつ均一な反応には全くほど遠い結果であった。そこで本研究では、構成元素に遷移金属と炭素を含む有機金属化合物前駆体の分解・無機反応を利用した。予備実験の結果をもとに、具体的には、窒素を含まず遷移金属と炭素と水素のみからなるシクロペンタジエニル錯体の1つであるフェロセン Fe(C₅H₅)₂(図2)という有機金属化合物を前駆体として採用した。

前駆体を用いた分解・無機反応であるため、ダイヤモンドアンビルセル内を適度な均一温度に制御して合成した。上記前駆体を用いて、上記のダイヤモンドアンビルセル超高压発生装置と赤外レーザー加熱を組み合わせたシステムにより、圧力と温度条件を変えて超高压合成を行った。得られた試料について、室温常圧および室温高压でのその場放射光 X 線回折測定とラマン分光測定および SEM-EDX を用いて、相同定、精密結晶構造解析、圧縮挙動などの評価を行なった。

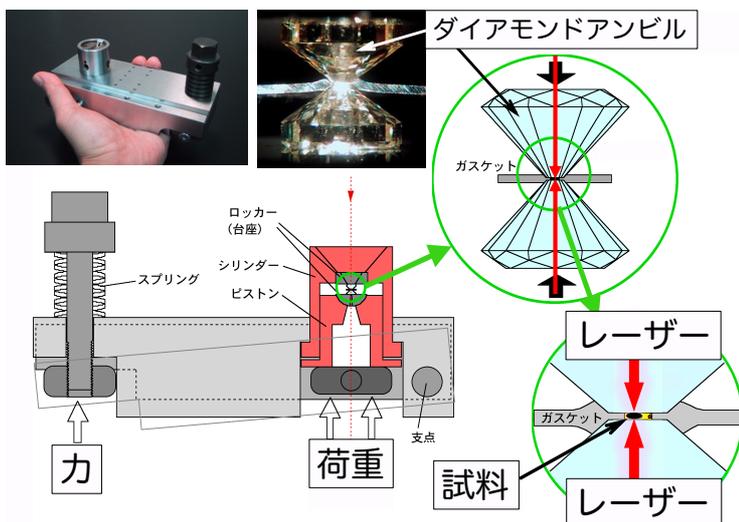


図1 ダイヤモンドアンビルセル

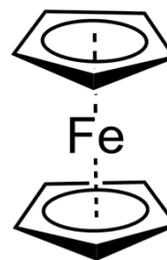


図2 フェロセン

4. 研究成果

フェロセンを約 30 GPa において加熱した後の室温高圧その場 XRD によると、加熱後に Diamond, 圧媒体の NaCl, ガスケットの Re の他に、既報の物質では説明できない複数のピークが観測された。これらのピークに対して、DICVOL06 を用いて指数付けを行ったところ、回折ピークは $a=3.61618(3)$ Å の立方晶相で指数付けができた。回折角 2θ の実測値と計算値の差が十分に小さいことから、精度良く指数付けできた。さらに、指数付けできた回折ピークのミラー指数は h, k, l のすべてが偶数、またはすべてが奇数であることから得られた立方晶相は F 格子であることが明らかとなった。

次に、合成された立方晶相の相安定性および圧縮挙動について調査するため、減圧過程における室温高圧その場 X 線回折測定を行った。新たに合成された立方晶相のピークは減圧に伴い、低角側にシフトするが、3.2 GPa 以下では完全に消滅し、新たに α -Fe で説明できるピークが観測された。このことから高圧下で合成された新規立方晶相が減圧に伴い分解し、 α -Fe が生成したことが明らかとなった。

30 GPa 以上における新規立方晶相の高圧安定性を明らかにするために、約 30 GPa で合成した立方晶相の加圧過程における室温高圧その場 X 線回折測定を行った。立方晶相のピークは加圧に伴い、高角側にシフトした。約 50 GPa で試料を再加熱した際の加熱前後の室温高圧その場 XRD パターンによると、加熱後の XRD パターンからは、立方晶相、Diamond, 圧媒体の NaCl, ガスケットの Re の他に、加熱前には観測されなかったピークが新たに複数本観測された。同時に、未知ピークの出現に伴い、加熱前と比較して立方晶相のピーク強度は大きく減少した。続いて、減圧過程における室温高圧その場 XRD パターンでは、合成された立方晶相と加熱後新たに観測されたピークは減圧に伴い低角側にシフトするが、1.0 GPa 以下では 2 相ともに完全に消滅し、新たに α -Fe で説明できるピークが観測された。

本研究で前駆体に用いたフェロセンは Fe 原子に対して C 原子と H 原子が多量に配位した構造をもつ。従って、高圧下で合成された新規相は Fe-C 系、Fe-H 系、Fe-C-H 系化合物由来である可能性がある。そこで約 50 GPa で加熱後新たに観測された未知ピークの同定を試みたところ、未知ピークは既報の $\text{dhcp-FeH}_x(x \approx 1.0)$ と極めて近いピーク位置と強度比であることがわかった。また、加熱前後での未知ピーク出現に伴う立方晶相のピーク強度の減少は Fe-H 系 P - T 相図と整合的であり、減圧に伴い α -Fe へと完全に分解する挙動も既報の $\text{dhcp-FeH}_x(x \approx 1.0)$ と整合的であった。

減圧過程で測定した室温高圧その場 X 線回折測定の結果より各圧力で算出した格子体積と圧力の関係について、3 次の Birch-Murnaghan の状態方程式で P - V データのフィッティングを行ったところ、 $K_0'=4(\text{fixed})$ としたときの体積弾性率と大気圧下の格子体積の外挿値は、それぞれ $K_0=141(6)$, $V_0=55.3(3)$ と算出された。これらの値は既報の $\text{dhcp-FeH}_x(x \approx 1.0)$ ($K_0=131.1(3)$, $K_0'=4.83$, $V_0=55.6$) と近い。以上のことから、約 50 GPa で試料を加熱することにより $\text{dhcp-FeH}_x(x \approx 1.0)$ が合成されたことがわかった。

フェロセンの組成を考えると、高圧下で合成された立方晶相は Fe-C 系、Fe-H 系、Fe-C-H 系化合物由来である可能性がある。そこで、立方晶相の高圧下における分解挙動や安定性、圧縮挙動を、類似した構造をもつ既報の $\text{fcc-FeH}_x(x \approx 1.0)$ (図 3) と比較した。

既報の $\text{fcc-FeH}_x(x \approx 1.0)$ は高圧下でのみ安定であり、減圧に伴い α -Fe と H_2 に完全に分解することが報告されている。本研究で新たに合成された立方晶相も同様に、3.2 GPa 以下で完全に消滅し、 α -Fe で説明できるピークが観測されたことから、類似した分解挙動を示すことがわかる。

また、上で記載した通り、

- ・新規立方晶相を約 50 GPa で加熱することで、新規立方晶相のピーク強度が減少し、dhcp 相が新たに生成すること
- ・新規立方晶相が分解することで生成した α -Fe の圧縮挙動および再加圧時の $\alpha \rightarrow \epsilon$ 相への相転移の挙動は純鉄で説明できること
- ・常圧回収された試料と純鉄の格子定数（文献値）に有意な差は見られないこと

を考えると高圧下で合成された新規立方晶相は fcc-FeH_x である可能性がある。

そこで、本研究で合成された立方晶相と分解して生成した α -Fe、および文献から引用した既報の fcc-FeH_x($x \approx 1.0$)、 α -Fe、 γ -Fe の減圧過程における体積の圧力依存性を比較した。既報の fcc-FeH_x($x \approx 1.0$)の圧縮挙動は文献によりばらつきがあるが、本研究で合成された新規立方晶相は文献値より大きな格子体積をもつことがわかった。また、3 次の Birch-Murnaghan の状態方程式を用いて、約 30 GPa で合成した新規立方晶相において P - V データのフィッティングを行ったところ、 $K_0' = 4$ (fixed) としたときの体積弾性率と大気圧下の格子体積の外挿値は、それぞれ $K_0 = 129(6)$ (GPa), $V_0 = 55.8(3)$ (\AA^3) と算出された。これらの値は既報の fcc-FeH_x($x \approx 1.0$) ($K_0 = 99(5)$ (GPa), $K_0' = 11.7(5)$, $V_0 = 53.8(3)$ (\AA^3), $K_0 = 100(11)$ (GPa), $K_0' = 9.3(5)$, $V_0 = 55(3)$ (\AA^3)) とはわずかに異なった。

以上の結果と考察より、本研究で合成された新規立方晶相は、Fe の fcc 格子に水素と炭素が固溶した FeC_xH_y であり、減圧により水素と炭素が格子内部から脱離することで α -Fe、C、H₂ に分解したと推察される。また、本研究で合成された新規立方晶相が既報の fcc-FeH_x($x \approx 1.0$) よりも大きな体積弾性率と格子体積を示す理由は、Fe の fcc 格子中に水素のみならず炭素が固溶したためである、と結論できる。

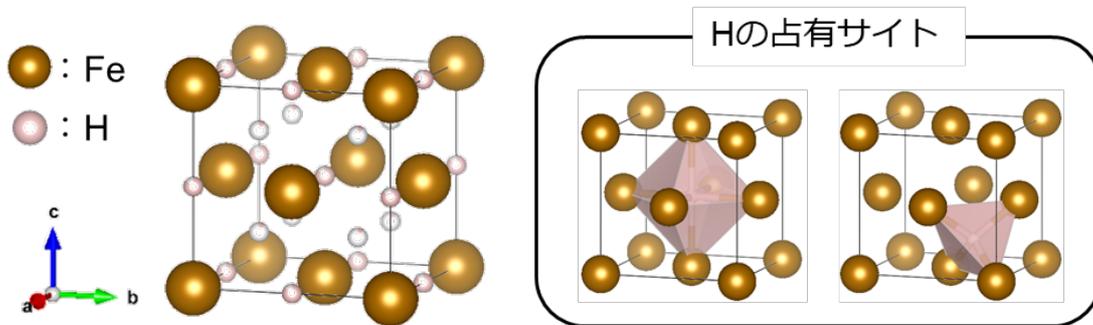


図3 fcc-FeH_xの結晶構造とH原子の占有サイトセルセル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 丹羽 健, 中島 健太, 佐々木 拓也, 長谷川 正	4. 巻 32
2. 論文標題 超高压下におけるM(M = Fe, Ru)-C-H系化合物の合成と相安定性	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 高压力の科学と技術	6. 最初と最後の頁 2D01
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 遊佐 齊, 長谷川 正	4. 巻 61
2. 論文標題 高压合成による新機能化合物の創製	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 まてりあ	6. 最初と最後の頁 656-660
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/materia.61.656	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 長谷川 正, 浅野 秀斗, 張 仲景, 佐々木 拓也, 丹羽 健	4. 巻 50
2. 論文標題 新規遷移金属多窒化物の超高压高温合成と圧縮および熱膨張特性	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 熱測定	6. 最初と最後の頁 13-19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11311/jscta.50.1_13	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 中島 健太, 丹羽 健, 佐々木 拓也, Nico Alexander GAIDA, 長谷川 正	4. 巻 31
2. 論文標題 前駆体を用いた8族遷移金属炭化物の超高温高压合成	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 高压力の科学と技術	6. 最初と最後の頁 116-116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 丹羽 健, 中島 健太, 佐々木 拓也, 長谷川 正
2. 発表標題 有機金属錯体を用いたM(M = Fe, Ru)-C-H系化合物の超高压合成と相安定性
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期第171回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丹羽 健, 中島 健太, 佐々木 拓也, 長谷川 正
2. 発表標題 超高压下におけるM(M = Fe, Ru)-C-H系化合物の合成と相安定性
3. 学会等名 第63回高压討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丹羽 健, 深井 俊史, 神 有輝, 佐々木 拓也, 長谷川 正
2. 発表標題 窒化炭素系化合物の超高压合成と相安定性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2023 年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐々木 拓也, 丹羽 健, 長谷川 正
2. 発表標題 超高压下における新物質合成と放射光X線構造解析
3. 学会等名 第10回名古屋大学シンクロトロン光研究センターシンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川正, 丹羽健, 佐々木拓也, Gaida Nico Alexander, 石川 亮, 山根久典, 柴田直哉, 幾原 雄一
2. 発表標題 ギガバスカル以上の超高压力領域での新物質結晶成長
3. 学会等名 日本結晶成長学会第50回結晶成長国内会議 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中島 健太, 丹羽 健, 佐々木 拓也, GAIDA Nico Alexander, 長谷川 正
2. 発表標題 前駆体を用いた 8 族遷移金属炭化物の超高温高压合成
3. 学会等名 第62回高压討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川正
2. 発表標題 高压力を利用した新材料・新結晶の開発
3. 学会等名 日本学術振興会第R032委員会第3回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 長谷川正 (共著)	4. 発行年 2022年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 2
3. 書名 高压力の科学・技術事典	

1. 著者名 佐々木拓也 (共著)	4. 発行年 2022年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 2
3. 書名 高圧力の科学・技術事典	

〔産業財産権〕

〔その他〕

Hasegawa Lab. - 名古屋大学 http://highpressure.mp.pse.nagoya-u.ac.jp
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐々木 拓也 (Sasaki Takuya) (70815787)	名古屋大学・工学研究科・助教 (13901)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------