

カルボジイミド化合物の B1-B2 圧力相転移に関する研究 High pressure B1-B2 phase transition in metal carbodiimide compounds

鱒渕友治^{1,*}, 山本侑瑞樹², 篠崎彩子³

¹北海道大学大学院工学研究院, 〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

²北海道大学大学院総合化学院, 〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

³北海道大学大学院理学研究院, 〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目

Yuji MASUBUCHI^{1,*}, Yuzuki YAMAMOTO², Ayako SHINOZAKI³

¹Faculty of Engineering, Hokkaido University, N13 W8, Kita-ku, Sapporo 060-8628

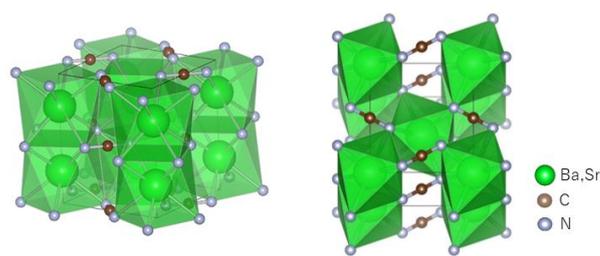
²Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, N13 W8, Kita-ku, Sapporo 060-8628

¹Faculty of Science, Hokkaido University, N13 W8, Kita-ku, Sapporo 060-8628

1 はじめに

無機材料の多くは単一のアニオンに対して複数のカチオンを組み合わせることで、多様な結合状態を制御し様々な機能性をもつ化合物が得られている。一方、複数の元素によって一つのアニオンが形成される“分子アニオン”の場合、アニオン自体が異方的な形状をもつことから、圧力や温度の変化に対して、結晶構造が特異的な変化を示す場合が多い。窒素と炭素から構成されるカルボジイミドイオン (NCN^{2-}) は、その形式電荷は酸化物イオンと同じ $2-$ だが、二酸化炭素と同じルイス構造に起因するダンベル状の直線形状をもつアニオンである。

我々のグループは、炭酸バリウムをアンモニア気流中で窒化する手法で、正方晶 BaNCN を合成し、その結晶構造を報告した。この構造中で Ba^{2+} は NCN^{2-} と八配位し正方逆プリズム型の配位多面体を形成する。さらに正方晶 BaNCN は比較的大きな線膨張係数と小さな体積弾性率を示した[1, 2]。一方で、Ba の一部を Sr で置換した $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NCN}$ を同様の手法で合成すると、直方晶系の新規結晶構造が得られた (図 1) [3]。結晶構造中の $(\text{Ba}, \text{Sr})^{2+}$ と NCN^{2-} イオンの配置のみに着目すると、正方晶相は CsCl 型 (B2 相)、直方晶は NaCl 型 (B1 相) 構造に類似した構造と考えられる。そこで、直方晶 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NCN}$ をマルチアンビルセルを用いて 5GPa で加圧したところ、除圧後の試料は正方晶 BaNCN 型構造に相転移した。多原子アニオンであるカルボジイミド化合物でも、B1→B2 圧力相転移が起きたと考えられる。単原子アニオン化合物の B1→B2 相転移圧力はカチオン/アニオンのサイズ比に関係することが知られているが[4]、ダンベル状の分子アニオンの場合に転移圧力がどのように変化するのは不明である。本研究では、B1 型 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NCN}$ および $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NCN}$ の B2 型への相転移挙動を明らかにすることで、分子アニオン NCN^{2-} のサイズだけでなくイオンの向きの変化が相転移圧力に与える影響を明らかにする。



B2相: BaNCN

B1相: $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NCN}$

図 1 正方晶 BaNCN (B2) と直方晶 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NCN}$ (B1) の結晶構造

2 実験

複金属炭酸塩をアンモニア気流中で焼成する手法で $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NCN}$ および $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NCN}$ 粉末を合成した。高圧粉末 X 線回折実験は BL-18C にて、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、圧力媒体には Daphne7373 を使って実施した。印加圧力はルビー蛍光法で測定した。

3 結果および考察

高圧 XRD パターンの圧力変化より、直方晶 (B1 相) $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NCN}$ には 0.26GPa から正方晶相 (B2 相) の回折線が生じ、1.17GPa から正方晶の単一相になった。直方晶 $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NCN}$ の場合、0.86GPa から正方晶相が生成し、3.77GPa から単一相になった。アルカリハロゲン化合物において、カチオンのサイズが小さいほど B1→B2 相転移圧力が増加する傾向があり、本研究の相転移圧力の結果と一致した[4]。また、バリウムカルコゲン化合物の相転移圧力と比較すると $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NCN}$ や $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NCN}$ の相転移開始圧力はおよそ一桁小さかった。格子体積の圧力依存性から算出した体積弾性率は直方晶 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NCN}$ で 34(3) GPa、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NCN}$ では 48(2) GPa だった。B1 相 BaTe の体積弾性率は 29.4 GPa と報告されており[5]、

カルボジイミド化合物の方が大きい体積弾性率を有した。格子体積の単純な圧縮による配位数増加よりも、分子アニオンの向きが圧力で変化することで、Ba/Sr(Ca)周りの多面体が大きく圧縮され、B1相の六配位構造から、B2相の八配位構造へと低圧で相転移したと考えられた(図2)。

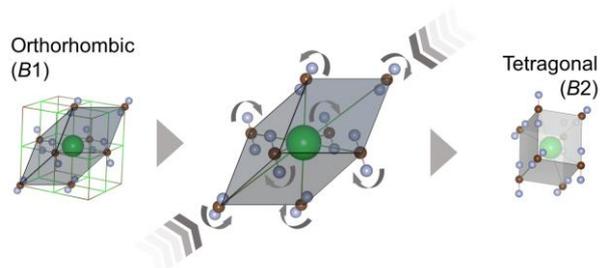


図2 直方晶(Ba/Sr(Ca))NCNの相転移メカニズム

4 まとめ

直方晶 B1 型 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NCN}$ の相転移圧力は約 0.3GPa、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NCN}$ の相転移圧力は約 0.9GPa であり、バリウムカルコゲン化合物と比較して非常に小さかった。カルボジイミド化合物の低い相転移圧力には直線状分子アニオン NCN^{2-} の向きの変化が寄与していると考えられる。これまで、分子アニオン化合物における圧力相転移は殆ど報告されておらず、本研究は分子アニオン化合物の高圧結晶構造に関する新たな知見を与えることが期待できる。さらに、カルボジイミド化合物の非常に低い相転移圧力は新しい圧力センサーへの発展も期待できる。

謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費学術変革領域(A)「超セラミックス」(JP23H04611) および旭硝子財団の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] Y. Masubuchi, *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **6**, 6370 (2018).
- [2] Y. Masubuchi, *et al.*, *J. Alloys Compd.*, **918**, 165632 (2022).
- [3] Y. Masubuchi, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **296**, 122000 (2021).
- [4] C. Narayana, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **56**, 14338 (1997).
- [5] T. A. Grzybowski and A. L. Ruoff, *Phys Rev. Lett.*, **53**, 489 (1984).

* yuji-mas@eng.hokudai.ac.jp