

# カルボジイミド化合物の圧力相転移に及ぼす分子アニオン配向の効果 Effect of the orientation of carbodiimide anion on the pressure phase transition in metal carbodiimide compounds

鱒渕友治<sup>1,\*</sup>, 山本侑瑞樹<sup>2</sup>, 久米和樹<sup>2</sup>, 篠崎彩子<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup>北海道大学大学院理学研究院, 〒060-0810 北海道札幌市北 10 条西 8 丁目

Yuji MASUBUCHI<sup>1,\*</sup>, Yuzuki YAMAMOTO<sup>2</sup>, Kazuki KUME<sup>2</sup>, and Ayako SHINOZAKI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Engineering, Hokkaido University, N13 W8, Kita-ku, Sapporo, 060-8628, Japan

<sup>2</sup>Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, N13 W8, Kita-ku, Sapporo, 060-8628, Japan

<sup>3</sup>Faculty of Science, Hokkaido University, N10 W8, Kita-ku, Sapporo, 060-8610, Japan

## 1 はじめに

無機材料の多くは単一原子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様式を制御し様々な機能が得られている。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、アニオン自体の直線状や三角形などの形状異方性から、温度や圧力に対して結晶構造が特異的な変化を示すことが期待できる。窒素と炭素から構成されるカルボジイミドイオン ( $\text{NCN}^{2-}$ ) は、その形式電荷が氧化物イオンと同じであることから、擬カルコゲンイオンと呼ばれ、金属酸化物と類縁構造をもつ場合が多い。

我々のグループは、新規マルカサイト型  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NCN}$  を合成し、その圧力構造相転移を報告した[1]。この結晶構造において、 $\text{Ba}/\text{Sr}^{2+}$  と  $\text{NCN}^{2-}$  イオンの配置に着目すると、この圧力相転移は酸化物や硫化物などの  $\text{NaCl}$  型構造から  $\text{CsCl}$  型構造への相転移と考えることができた。その相転移圧力はおよそ  $0.3\text{GPa}$  であり、 $\text{BaTe}$  における同様の相転移圧力  $4.8\text{GPa}$  と比べて約 1 桁小さい。高压 XRD パターンから算出した体積弾性率は両者の間で大きな差はなかった。VCNEB 法を用いて構造相転移過程の原子移動を計算すると、直線状の  $\text{NCN}^{2-}$  が回転しながら、 $\text{Ba}/\text{Sr}^{2+}$  と  $\text{NCN}^{2-}$  がせん断的にずれることがわかった。直線分子イオンの回転移動が低い相転移圧力と関係すると結論づけた。せん断的な相転移機構によって、試料を乳鉢と乳棒で粉砕するプロセスでも相転移が部分的に生じた[1]。

$\text{SrNCN}$  や  $\text{CaNCN}$  は図 1 のように  $\text{Sr}(\text{Ca})\text{-N}_6$  八面体層間を  $\text{NCN}^{2-}$  アニオンが結合した層状構造を形成する[2]。この結晶構造において、カチオンとアニオンの配置に着目すると、層状岩塩型構造であり、 $\text{NCN}^{2-}$  アニオンの配向と圧力構造相転移の関係に興味をもたれた。本研究では、層状岩塩型構造を有する  $\text{SrNCN}$  および  $\text{CaNCN}$  の圧力構造変化をその場合

高压 XRD 測定から明らかにし、 $\text{NCN}^{2-}$  アニオンの配向性と圧力構造相転移の関係を明らかにする。

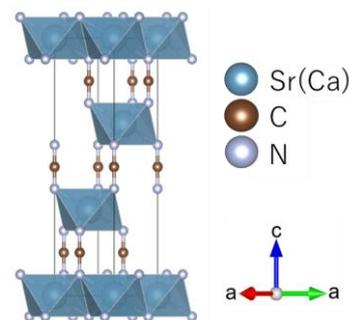


図 1  $\text{Sr}(\text{Ca})\text{NCN}$  の結晶構造

## 2 実験

$\text{SrCO}_3$  および  $\text{CaCO}_3$  をアンモニア気流中で焼成する手法で  $\text{SrNCN}$  および  $\text{CaNCN}$  を合成した。 $\text{CaNCN}$  の合成において、 $\text{CaO}$  が副生したため、 $\text{CaCO}_3$  に  $\text{C}_3\text{N}_4$  を加えて焼成することで、 $\text{CaNCN}$  の単相を得た。高压その場 XRD 測定は、BL-18C にて、ダイヤモンドアンビルセルを用い、圧力媒体には  $\text{Daphne 7373}$  を使った。印加した圧力はルビー蛍光法で測定した。

## 3 結果および考察

$\text{SrNCN}$  の高压 XRD パターンは常圧から  $5\text{GPa}$  までは三方晶系 ( $R\text{-}3m$ ) の層状岩塩型構造で指数付けできた。 $5\text{GPa}$  以上で XRD パターンが変化し、正方晶系  $I4/mcm$  の  $\text{BaNCN}$  と同型構造に相転移した。この構造においてカチオンと分子アニオンは  $\text{CsCl}$  型の配置をとり、 $\text{SrNCN}$  は  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NCN}$  と同様に高压では  $\text{CsCl}$  型構造に相転移することを明らかにした。 $\text{SrNCN}$  の相転移圧力は  $5\text{GPa}$  であり、岩塩型  $\text{SrTe}$  や  $\text{SrO}$  の相転移圧力  $12\text{GPa}$  や  $36\text{GPa}$  に対して、半分以下である[3, 4]。層状岩塩型  $\text{SrNCN}$  の体積弾性率

は 51 GPa であり、単原子アニオン化合物に比べて、大きな差はなかった (SrTe : 40GPa, SrO: 91 GPa)。このことから、Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>NCN の高圧相転移と同様に、単純な格子の圧縮による配位数の増加だけでなく、直線状 NCN<sup>2-</sup>分子アニオンの配向方向の変化が、SrNCN の低い相転移圧力と関連すると考えられる。CaNCN の XRD パターンは、4.2GPa で層状岩塩型構造とは異なる回折線が生じたことから圧力構造相転移を観察できたが、高圧相の同定には至っていない。カチオンのサイズは Sr<sup>2+</sup>よりも Ca<sup>2+</sup>が小さいことから、CsCl 型構造への相転移よりも他の構造への相転移が起きたと考えられる。現在、高圧相の同定を進めている。

1. 北海道大学プレスリリース「手で粉碎するだけで相転移する超セラミックス」2025年3月25日

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

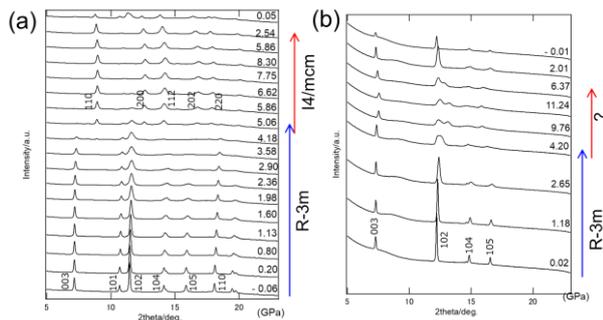


図 2(a) SrNCN および(b) CaNCN の高圧 XRD パターン

#### 4 まとめ

層状岩塩型構造の SrNCN は、5GPa で CsCl 型構造に相転移した。この相転移圧力は単原子アニオン化合物 SrTe や SrO と比べて約半分の値だった。体積弾性率に大きな差がないことから、直線状 NCN<sup>2-</sup>分子アニオンの配向方向の変化が相転移に関係していると考えられる。同型構造の CaNCN は 11GPa まで CsCl 型構造には相転移せず、別の結晶構造への相転移が示唆された。カチオンの大きさと関連して NCN<sup>2-</sup>イオンの高圧変位メカニズムが変わるためと考えられる。

#### 謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費学術変革領域研究(A)「超セラミックス」(JP23H04611、JP25H01643)の助成を受けたものです。

#### 参考文献

- [1] Y. Yamamoto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **147**, 11390 (2025).
- [2] W. Liao and R. Dronskowski, *Acta Crystallogr. E*, **60**, i124 (2004).
- [3] H. G. Zimmer *et al.*, *Phys. Rev. B*, **32**, 4066 (1985).
- [4] Y. Sato and R. Jeanloz, *J. Geophys. Res.*, **86**, 11773 (1981).

#### 成果