

大気圧窒素プラズマ法によるアモルファス窒化炭素合成
および新規超硬質結晶の高温高压合成と評価

2017

岡山理科大学大学院
理学研究科
材質理学専攻

安井 望

目次

第1章	序論	1
1-1.	はじめに	1
1-2.	高温高压下におけるグラファイトのダイヤモンドへの相転移	2
1-3.	体積弾性率	5
1-4.	超硬質物質	6
1-4-1.	硬質物質	
1-4-2.	超硬物質の合成指針	
1-5.	窒化炭素	10
1-5-1.	超硬質窒化炭素	
1-5-2.	層状窒化炭素	
1-5-3.	斜方晶窒化炭素	
1-6.	斜方晶窒化炭素の結晶構造と安定領域	15
1-6-1.	斜方晶窒化炭素の結晶構造	
1-6-2.	斜方晶窒化炭素の安定領域	
1-7.	共同利用・共同研究により使用した機器	17
1-8.	小括	18
第2章	大気圧窒素プラズマ法によるアモルファス層状窒化炭素の合成と評価	19
2-1.	目的	19
2-2.	大気圧プラズマ	19
2-3.	大気圧窒素プラズマ合成	20
2-3-1.	大気圧窒素プラズマ装置	
2-3-2.	合成条件	
2-4.	Mo 基板上に堆積したアモルファス層状窒化炭素	22
2-5.	アモルファス層状窒化炭素の物性	22
2-6.	アモルファス層状窒化炭素の熱処理	26
2-6-1.	目的	
2-6-2.	低温(240℃)加熱後のアモルファス層状窒化炭素の大気下における質量変化	
2-6-3.	中温(340℃)加熱によるアモルファス層状窒化炭素の変化	
2-6-4.	高温(600℃)加熱によるアモルファス層状窒化炭素の残存率	

2-7. 原料ガスの純化による H, O フリーアモルファス層状窒化炭素の合成	32
2-7-1. 目的	
2-7-2. 原料窒素ガス中の水分除去	
2-7-3. 窒素ガス中の水分の捕集	
2-8. アモルファス層状窒化炭素の触媒活性	36
2-8-1. 目的	
2-8-2. 酸素還元活性	
2-9. 小括	38

第3章 レーザー加熱ダイヤモンドアンビル(LHDAC)の改良と結晶性窒化炭素の高温高压合成 39

3-1. 目的	39
3-2. 実験方法	39
3-2-1. 高压発生装置	
3-2-2. レーザー加熱と测温	
3-3. ナノアモルファス層状窒化炭素のペレット化による組成の変化	41
3-4. レーザー加熱方法 1	42
3-5. レーザー加熱方法 2	43
3-5-1. 加熱条件	
3-5-2. XRD 結果	
3-5-3. SEM-EDS による形状と組成分析	
3-5-4. 加熱部端部における組成変化	
3-6. レーザー加熱方法 3	49
3-6-1. 加熱条件	
3-6-2. SEM-EDS による形状と組成分析	
3-6-3. ラマン散乱測定	
3-6-4. 加熱時間による試料の変化	
3-7. 小括	57

第4章 マルチアンビル(MA)高压装置によるアモルファス層状窒化炭素とレニウムを用いた超硬質炭化レニウムの合成 58

4-1. 目的	58
4-2. 高压発生装置	59
4-3. 合成条件	60

4-4. 合成試料の評価	61
4-4-1. SEM-EDS による形態観察と組成分析	
4-4-2. XRD による結晶構造解析	
4-4-3. Re_2C と Re_3C の合成条件	
4-4-4. 高圧 XRD による結晶格子の圧力依存性と体積弾性率の決定	
4-4-5. ラマン散乱測定	
4-5. 小括	76
 第5章 総括	 77
 参考文献	 80
 研究業績一覧	 83
 謝辞	 87

第1章 序論

1-1. はじめに

炭素と窒素は地球上に豊富に存在し、宝石(ダイヤモンド)や研磨材、インクや潤滑剤として古くから使われ、近年では炭素繊維、活性炭、電池、触媒等の新しい利用法が研究されている。炭素の持つ構造の物性や多様性はs軌道、p軌道とその混成軌道による結合状態により得られると考えられる。また、炭素はホウ素、窒素等の異種元素を加える事による新規物性研究も行われている[1, 2]。

高温高压合成は高压力で合成反応や物質転換を行う。高压力下では大気圧下とは異なる反応が生じる。例えば、グラファイトは 15 GPa, 2000°C でダイヤモンドに転換する。化学反応は圧力と温度が重要なパラメーターであり、高温高压合成法は温度と圧力を操作することにより大気圧下では実現しない様々な新規材料の合成を可能とする。

本論文は大気圧窒素プラズマ法により合成したアモルファス窒化炭素を出発物質として用い、高温高压合成法による新規超硬質物質の作製と評価についてまとめたものである。

第1章は序論として窒化炭素の類縁物と言える炭素材料の応用性を述べた。また、高温高压下で物質が常圧とは異なる振る舞いを示す事を例示した。高温高压反応によりグラファイトが最高の体積弾性率を有すダイヤモンドに相転移する事を説明した。次に超硬質物質は元素間の結合距離が短いほど硬さが増加することを示し、加えて高温高压下では結合距離の短い物質が安定相となり得ることを説明した。これらにより高温高压合成による超硬質物質合成の道筋を示した。

第2章は「大気圧窒素プラズマ法によるアモルファス層状窒化炭素の合成と評価」とし、大気圧窒素プラズマ法により合成された窒化炭素の物性評価と合成方法の改善について述べている。窒化炭素は第3章、第4章で使用する出発試料である。

第3章は「レーザー加熱ダイヤモンドアンビル(LHDAC)の改良と結晶性窒化炭素の高温高压合成」とし、LHDAC の加熱方法の改良と結晶性窒化炭素(斜方晶窒化炭素)の合成についてまとめた。LHDAC は比較的容易に高温高压を達成できるが、レーザー加熱のため温度分布の均質性が悪く、一様な多結晶バルク体の試料作製が困難である。LHDAC の改良を行うことで斜方晶窒化炭素のバルク体合成を試みた。

第4章は「マルチアンビル(MA)高压装置による、アモルファス層状窒化炭素とレニウムを用いた超硬質窒化レニウムの合成」とし、窒化炭素とレニウムの混合物を出発試料とした高温高压合成結果をまとめた。本混合物を用いたマルチアンビル合成により新規超硬質物質である炭化レニウム Re_3C の合成に成功し、 Re_3C の高精度な体積弾性率の決定を行った。

第5章に本研究の統括を記述した。

1-2. 高温高压下におけるグラファイトのダイヤモンドへの相転移

炭素物質の中で有名な物質はグラファイトとダイヤモンドである。ダイヤモンドの標準ギブズエネルギーは同条件下でグラファイトより 2.9 kJ/mol 程大きく、準安定相である。しかし常温常圧でダイヤモンドが直ちにグラファイトに相転移することは無い。相転移するためには炭素元素間の結合をいったん切断する必要があるが、ダイヤモンド中の結合は強固に結合しており、結合切断の活性化エネルギーが高い。そのためダイヤモンドは安定相ではないが常温、常圧で安定に存在している。

ダイヤモンドに関する研究の歴史は長く、18 世紀には、Lavoisier らがダイヤモンドを燃焼させると炭酸ガスが発生する事を突き詰め、ダイヤモンドがグラファイトからできている事を明らかにした。1913 年に Bragg らによりダイヤモンド結晶構造が決定された[3]。ダイヤモンドは地球内部の高温高压環境下で生成されたグラファイトの高压相と考えられ、1910 年代から圧力-温度平衡相図の研究が始まった。1955 年、Bundy らは圧力 6 GPa、温度 1600°C でグラファイトのダイヤモンド転換に成功した[4]。同年に General Electric 社により合成ダイヤの商業化が達成され、高温高压によるダイヤモンド合成法が確立した。現在では人工ダイヤモンドの品質が向上し、天然ダイヤモンドとの真贋の見分けが困難になる程である。

高温高压合成法によるダイヤモンドの作製方法は 2 種類ある。一つは、グラファイトと触媒としての鉄やニッケルなどを混合し、高温高压下で合成する。ダイヤモンドの合成領域で金属は液体になっており、この液相への炭素の溶融、析出でダイヤモンドが生成する。現在では、高品質な単結晶ダイヤモンドが合成されている。

触媒を使用せず、高温高压でダイヤモンドをグラファイトから直接転換する方法が確立している。2003 年に Irifune らは高純度のグラファイトを出発物質に用い、高温高压下で高純度ダイヤモンド多結晶の合成を行った[5, 6]。図 1.1 にグラファイトとダイヤモンドの直接転換の相図を示す[7]。グラファイトとダイヤモンドの平衡線があり、平衡線より高温高压でダイヤモンドは安定相、グラファイトが準安定相となっている。平衡線より上部ではダイヤモンドが安定相であるが、グラファイトはダイヤモンドの安定領域にも存在する。例えば、15 GPa では 1700 K からダイヤモンドとグラファイトが共存している。さらに温度を上昇させると 2300 K から立方晶ダイヤモンドに完全に相転移している。

高温高压下での物質の安定性はギブズ自由エネルギーで評価される。熱力学関係式は

$$dG = VdP - SdT \quad (1.1)$$

で与えられる。 G :ギブズエネルギー, V :モル体積, P :圧力, S :エントロピー, T :温度である。ある温度, 圧力ではギブズエネルギーが小さい相がより安定である。また, エントロピー変化は熱の出入りを温度で割ったものであるから,

$$dS = dQ'/T \quad (1.2)$$

$$dQ' = C_v dT + PdV \text{ と置けば}$$

$$dQ' = C_v dT + d(PV) - VdP \quad (1.3)$$

となる。定圧変化とすれば $VdP = 0$ であり, 理想気体を仮定すると, $d(PV) = RdT$ と $C_p = C_v + R$ の関係式を用いて

$$dQ' = C_p dT \quad (1.4)$$

(1.4)式から

$$dS = dQ'/T = C_p dT/T \quad (1.5)$$

で表され, ある温度におけるエントロピーは定圧モル比熱に比例する。

ギブズ自由エネルギーの関係式(1.1)からモル体積 V が小さい(密度が高い, 結合距離が短い)と圧力上昇によるギブズ自由エネルギーの増加が小さくなり, エントロピー(定圧モル比熱)が大きいと温度上昇によるギブズ自由エネルギーの減少が大きくなる。(1.1)の関係から, 等温下($dT = 0$)で圧力を増加した場合はモル体積の小さい相はギブズ自由エネルギーの増加が少ないため高压下で安定相になり得る。図 1.1 のグラファイトーダイヤモンドの相図より, 平衡圧力は温度に比例して増加していることが分かる(一点鎖線)。ダイヤモンドの密度はグラファイトの密度より大きく, 高压下でダイヤモンドが安定相となる。また, 図 1.2 のグラファイト, ダイヤモンドの 1 気圧における定圧モル比熱の温度依存性より, 常温程度の定圧モル比熱はグラファイトの方が大きい, 1000 K でダイヤモンドの定圧モル比熱の方が少し大きくなり, 高温でダイヤモンドが安定相となる事が示唆される。

以上の考察より, 高温高压下においては密度が大きく(元素間結合距離が短い), エントロピーの大きな相が安定相となることをギブズ自由エネルギーの関係式(1.1)は示している。結合距離が短いと物質の硬さは大きく, 高温高压下では硬い結晶相が安定相になる可能性が高い。

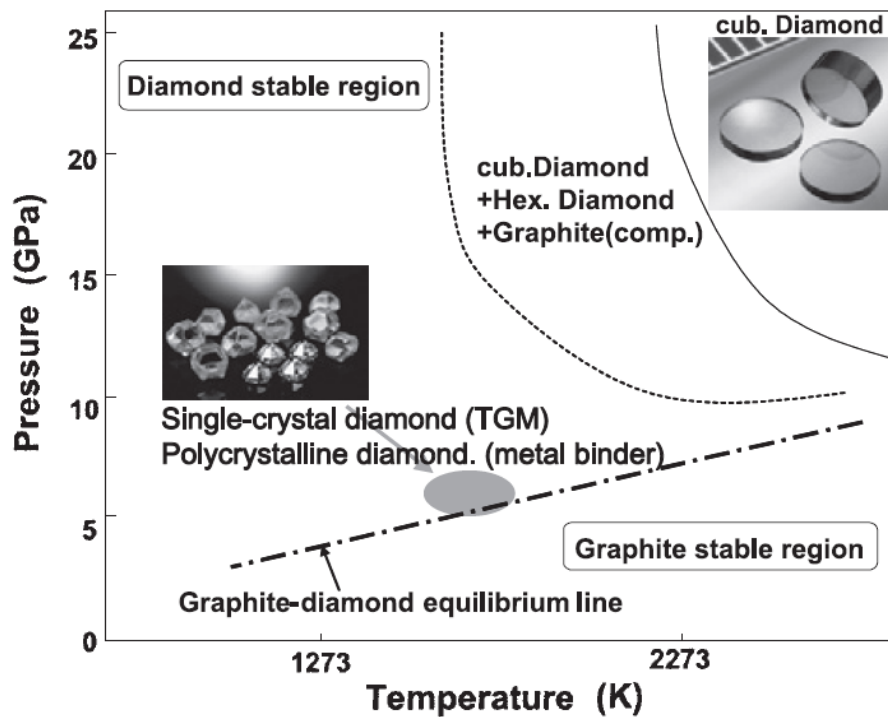


図 1.1 グラファイトのダイヤモンドへの直接転換 [7]. グラファイトは等温下で高圧にすることで結合距離の短いダイヤモンドに移転する. グラファイトとダイヤモンドの直接転換は活性化エネルギーにより平衡線よりも高い圧力と温度を必要とする.

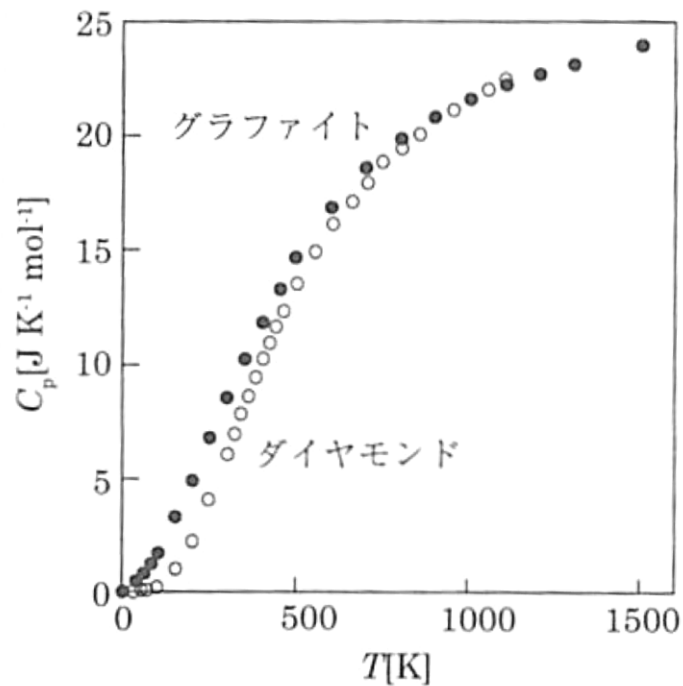


図 1.2 大気圧におけるグラファイトとダイヤモンドの定圧モル比熱 C_p の温度依存性 [1]. 室温程度でグラファイトはダイヤモンドより大きな定圧モル比熱であるが, 高温になるにつれ定圧モル比熱の差がなくなる.

1-3. 体積弾性率

「硬さ」には Hardness と Compressibility の 2 つの意味がある. Hardness はビッカース硬度等で表される物質の頑丈さを意味し, Compressibility は圧力に対する物質の縮み易さを意味する. 本研究では「硬さ」を Compressibility の意味で使用している. Compressibility は体積弾性率(bulk modulus) K で評価される.

$$K = \frac{\Delta P}{\left(-\frac{\Delta V}{V}\right)} \quad (1.6)$$

P は圧力, V は体積である. 図 1.4 に示すように体積 V の物体に圧力を加えると体積は ΔV 変化する. 分母の $-\Delta V/V$ は物体の相対縮小である. 体積弾性率 K は硬い物質であれば大きい. 現在はダイヤモンドが最も硬い物質として知られており, その体積弾性率は 433 GPa である.

本研究では高圧 XRD により体積の圧力依存性を測定し, 体積弾性率を Birch-Murnaghan 状態方程式によるフィッティングで決定した.

$$P = \frac{3}{2}K \left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{2}{3}} - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{5}{3}} \right] \left[1 + \frac{4}{3}(K' - 4) \left\{ \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\} \right] \quad (1.7)$$

V_0 は常圧下の体積, $K' = (\partial K / \partial P)_T$ である. (1.7) は 3 次の Birch-Murnaghan 状態方程式で, $K'=4$ の時は 2 次の Birch-Murnaghan 状態方程式となる.

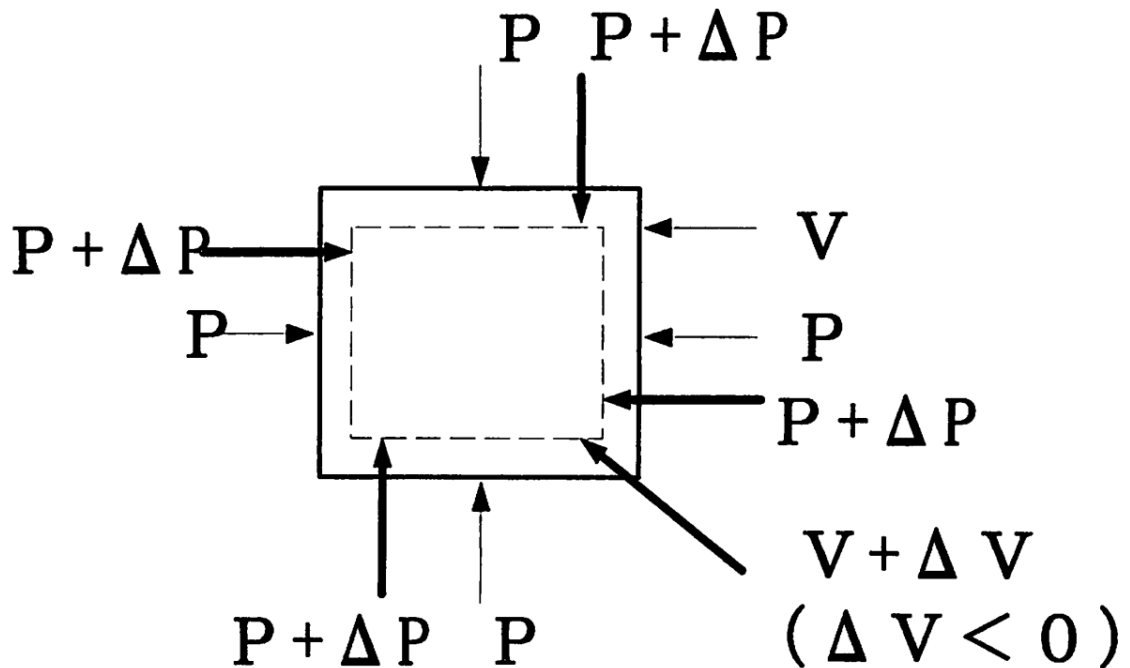


図 1.4 体積弾性率の概要. 体積 V の物質に, 一様な圧力 ΔP を加えると体積は ΔV 縮小される.

1-4. 超硬質物質

1-4-1. 硬質物質

本研究では、体積弾性率の値が 300 GPa 程度以上のものを超硬質物質と呼ぶことにする。

図 1.5 に元素物質の体積弾性率(K)、凝集エネルギー(E_c)、モル体積(V_m)の関係を示す。体積弾性率と凝集エネルギーに正の相関がみられる[8]。また、体積弾性率は周期表の中間に位置する元素が大きい。体積弾性率とモル体積は負の相関となっている。モル体積は元素間距離に依存しているため、モル体積が小さい物質は元素半径が小さく、元素間の凝集力が小さいと言える。これらの関係から体積弾性率は凝集エネルギーに比例し、モル体積に反比例すると考えられている。

表 1.1, 表 1.2, 表 1.3 に体積弾性率(K)、ショア硬さ(G)、ヤング率(E)、Hardness(H)を示す。Hardness はビッカース硬さ等の値である[8]。

表 1.1 は単元素からなる硬質物質の値である。図 1.5 の元素中で硬質物質を示している。ダイヤモンドは特に優れており K, G, E, H の全てが他の物質をはるかに上回っている。同じ周期の固体であるホウ素、ベリリウムも共有結合を持ち、比較的硬い物質であるが、結合状態の違いからダイヤモンド程の硬さはない。同族の遷移金属である Mo と W を比較すると W の方が硬い。図 1.5 でも見られるように、第 3 周期以上では体積弾性率が周期に比例している事が分かる。

表 1.2 に軽元素からなる硬質物質を示す。N, O は単体では気体であるが、他元素と化合する事で固体となり、反応物の単体元素よりも硬質となっている。例えば Si 単体の体積弾性率は 100 GPa 程度であるが、N, C と化合したシリコンカーバイド、シリコンナイトライドの体積弾性率は 200 GPa 以上となっている。シリコンカーバイド、酸化アルミニウムは硬質物質であり、研磨材として利用されている。BN 化合物はダイヤモンドに匹敵する超硬質物質として期待されている。CN 化合物は超硬質物質であると予測されているが、合成方法は確立されていない。

表 1.3 に遷移金属と軽元素の化合物を示す。B, C, N と結合する事で硬質物となっている。WC の体積弾性率は高く、BN 化合物以上である。WC の硬質性、高温での安定性から超硬工具として主に切削工具として利用されている。

1-4-2. 超硬物質の合成指針[8, 9]

1-4-1 で示されたように、超硬質物質は「B, C, N 等の軽元素からなり、イオン結合、共有結合を持つ物質」と「B, C, N 等の軽元素と遷移金属による部分的共有結合を持つ物質」の 2 つに分けられる事が先行論文値のまとめから提案された。本研究ではこれらの考えを基に超硬質物質の創製を目指した。

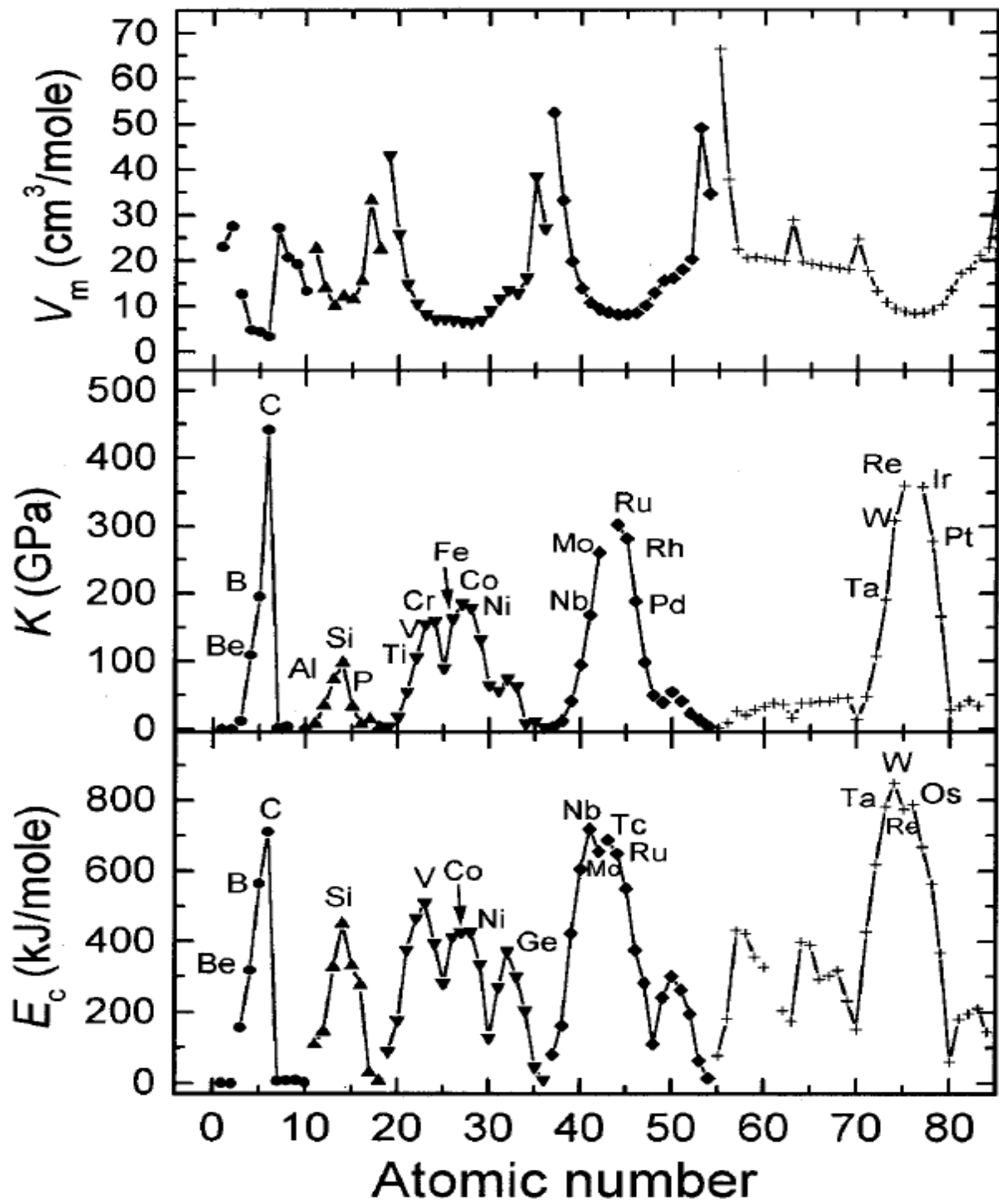


図 1.5 モル体積，体積弾性率，凝集エネルギーの関係[8]. 体積弾性率と凝集エネルギーは正の相関がみられ，体積弾性率とモル体積は負の相関となっており，体積弾性率は結合距離に反比例する。

表 1.1 単体元素の硬質物質[8]. 体積弾性率(K), ショア硬さ(G), ヤング率(E), Hardness(H)を示す. Hardness はビッカース硬さ等で評価された硬度である. 固体の軽元素物質と超硬質遷移金属を示す.

	K (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	H (GPa)
Diamond	442-433	1142 1164	534-535 544	60-150
Re	363-365	462-520	179-206	2.5-6
Os	373	515-559	224	3.5-3.9
Ru	285	422-463	160-173	2.6-4.9
Mo	268-273	317-330	119-127	1.5-2.3
W	299-310	389-395	149-160	2.2-3.8
Be	111-115	287-320	149-155	0.9-1.34
B	170	390		30-34

表 1.2 軽元素からなる硬質物質[8]. 体積弾性率(K), ショア硬さ(G), ヤング率(E), Hardness(H)を示す. Hardness はビッカース硬さ等で評価された硬度である. B, Be は他の軽元素と化合し単元素物質と比較して硬質となっている. N, O は他の物質と結合し, 単体の時と異なり固体として存在して硬度が上昇している.

	K (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	H (GPa)
BP	169		174	33
B ₁₃ C ₂		480	203	57
B ₄ C	200	474	201-205	30±2
	247	493	171±11	42-49
BN (cubic)	369-382	973, 840	409	46-80
Wurtzite (BN)	390	790	330	50-60
α-SiC (hexagonal)	221-234	457-466	198-200	21-29
β-SiC (cubic)	210, 227	401-410	160-166	26-37
Si ₃ N ₄	249	280	123	33
Al ₂ O ₃	246	403-144	160-166	20-27
Stishovite	305	467	187	33
(SiO ₂)	316±8		220±12	17-23
BeO	250-254, 237	394-400	159-162	10-15

表 1.3 軽元素と遷移金属からなる硬質物質[8]. 体積弾性率(K), ショア硬さ(G), ヤング率(E), Hardness(H)を示す. Hardness はビッカース硬さ等で評価された硬度である. 図 1.5 から Ti, Zr, Hf, V の体積弾性率はそれぞれ約 100 GPa, 100 GPa, 100 GPa, 150 GPa であるが, B, C, N との結合により体積弾性率が 100~150 GPa 程度向上する. W も同様に C と結合する事で極めて高い体積弾性率となっている.

	K (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	H (GPa)
TiB ₂	244	446-540	263	33-34
ZrB ₂	218	420-430	221	23-36
HfB ₂	222	480-510	228	23-29
VB ₂	286	340-347	130-137	28
TiC	200, 241±1	383-437	182-196	18-32
ZrC	195-223	353-386	162-168	25-30
HfC		505	221	20-29
WC	421	700-720	269-280	28-32
TiN	280-292	431-440	160, 210	18±2
	270.217	350	118	21
ZrN	265-267	380-400	156-160	17-19
Cr ₂ O ₃		397	162	27-29

1-5. 窒化炭素

窒化炭素は、3次元結晶構造の超硬質物質としての研究[10-14]と、層状結晶構造の触媒や半導体としての研究[1,2]が行われている。超硬質窒化炭素はダイヤモンドと同様に、Cは sp^3 混成軌道により3次元結晶構造を取る。一方、層状窒化炭素ではCは sp^2 混成軌道によりNを3配位し、NはCを2配位あるいは3配位し、層状グラファイト様の結晶構造をとり、触媒や光物性等の興味深い物性が報告されている。

1-5-1. 超硬質窒化炭素

1-4で紹介したように、共有結合性を持つ軽元素化合物は体積弾性率の大きい超硬質物質になることが予測されている。炭素単体で最も硬い物質はダイヤモンドである。窒化炭素はダイヤモンドを凌ぐ体積弾性率を持つことが期待されている。Liu と Cohen は第一原理擬ポテンシャル計算の結果、六方晶窒化炭素(β - C_3N_4)を提案した[10-12]。図 1.6 に β - C_3N_4 の結晶構造を示す。結晶構造は VESTA を使用して描いた[15]。C は N と 4 配位(sp^3 混成軌道)し、N は C と 3 配位(sp^3 混成軌道)している。C-N 結合距離(1.47 Å)はダイヤモンドの C-C 結合距離(1.54 Å)より短い。 β - C_3N_4 の空間群は P3 であり、格子定数は $a=6.44$ Å, $c=2.47$ Å である。単位格子は炭素が 6 個、窒素が 8 個の 14 原子で構成される。

Cohen 等は、化学結合距離とイオン性を取り入れた半経験的關係式で、4 配位型物質の体積弾性率を示した[10]。

$$K = \frac{(1971 - 220\lambda)}{d^{3.5}} \quad (1.6)$$

K は体積弾性率(GPa), d は平均結合距離(Å), λ は物質中のイオン化傾向を示す。 β - C_3N_4 の体積弾性率は結合距離=1.47 Å, λ は完全な共有結合であるダイヤモンド($\lambda=0$)とイオン結合を含む BN($\lambda=1$)の中間値として $\lambda=1/2$ とすると $K=483$ GPa となる。これはダイヤモンドの実測値 433 GPa を超える。

超硬質窒化炭素結晶の結晶多形として β - C_3N_4 の他に、 α 型, cubic(c)型, Pseudocubic(pc)型がある[13]。

α - C_3N_4 の単位格子は C が 12 個, N が 16 個の 28 原子からなる。空間群は $P3_1C$ である。図 1.7 に α - C_3N_4 の構造を示す。C に着目すると C を中心に N が 4 つ結合し、N の周りに C が平面的に 3 つ結合する。

Cubic- C_3N_4 は閃亜鉛鉱型立方晶 Zn_2SiO_4 に基づいている。Zn, Si サイトを C, O サイトを N に置き換えると Cubic- C_3N_4 が得られる。その結晶構造を図 1.8 に示す。空間群は I-43d である。C に着目すると C の周りに N が 4 つ結合しており、N の周りは C が平面的に 3 つ結合している。

擬立方晶 Pseudocubic- C_3N_4 は擬立方晶 α - $CdIn_2Se_4$ に基づいている。Cd, In サイトに C が, Se サイトに N が配置された構造を取る。Pseudocubic- C_3N_4 の結晶構造を図 1.9 に示す。単位格子中に C は 3 個, N は 4 個の 7 原子からなる。次閃亜鉛鉱型構造として分類され空間群は P-42m である。

超硬質窒化炭素結晶は上記に示したように、いずれも C を中心として N が 4 つ結合(sp^3 C-N 結合)する 4 面体構造と、N を中心として C が 3 つ結合(sp^3 C-N 結合)する歪んだ平面体構造を持つことが分

かる。

表 1.5 に Teter らが理論計算した結晶構造の空間群, 単位格子中の化学式単位の数(Z), 格子定数, 原子座標, モル密度($\rho_{n.o.}$), 全エネルギー(E_0), 体積弾性率(K), $K' = (\partial K / \partial P)_T$ を示す。

グラファイト型(graphitic)構造の窒化炭素結晶は超硬質ではない。図 1.10 に結晶構造を示す。Graphitic- C_3N_4 は平面構造が ABAB スタッキングしている。単位格子中に炭素 6 個, 窒素 8 個の 14 原子を持ち, 空間群は P-6m2 である。C を中心に N が 3 個結合(sp^2 結合), N を中心に C が 2 個(ピリジン型窒素)あるいは 3 個(グラファイト型窒素)平面的に結合している。Graphitic- C_3N_4 構造中に C の sp^3 結合は存在せず, 平面方向に共有結合を持つ。層間はグラファイトのように分子間力により結合している。そのため, 共有結合からなる面内結合は強固であるが, 層間の結合は弱く, 物質全体として体積弾性率は小さくなる。また, Rhombohedral- C_3N_4 (r- C_3N_4)も提案され, 格子定数 $a=4.11$ Å, 体積弾性率は 51 GPa と予想されている[14]。

表 1.5 結晶(α , β , c, pc, g)窒化炭素の結晶構造パラメーター [13]. 超硬質結晶(α , β , c, pc)のモル体積が約 0.28 mol/cm^3 に対して g 型窒化炭素は 0.1776 mol/cm^3 と小さい。

	α - C_3N_4	β - C_3N_4	c- C_3N_4	pc- C_3N_4	g- C_3N_4
Space group	P3 ₁ C (159)	P3 (143)	I-43d (220)	P-42m (111)	P-6m2 (187)
Z	4	2	4	1	2
a (Å)	6.4665	6.4017	5.3973	3.4232	4.7420
c (Å)	4.7097	2.4041			6.7205
C1	(0.5171, 0.0813, 0.2102)	(0.7732, 0.1784, 0.2499)	(0.8750, 0.0000, 0.2500)	(0.0000, 0.0000, 0.0000)	(0.3517, 0.1759, 0.0000)
C2	(0.1656, 0.2547, 0.9905)	(0.2271, 0.8216, 0.7501)		(0.5000, 0.0000, 0.5000)	(0.0197, 0.5099, 0.5000)
N1	(0.0000, 0.0000, 0.0000)	(0.3333, 0.6667, 0.7500)	(0.2812, 0.2812, 0.2812)	(0.2454, 0.2454, 0.2547)	(0.0000, 0.0000, 0.0000)
N2	(0.3333, 0.6667, 0.6278)	(0.6667, 0.3333, 0.2500)			(0.6667, 0.3333, 0.5000)
N3	(0.3471, 0.9510, 0.9706)	(0.0331, 0.3309, 0.2502)			(0.1694, 0.3387, 0.5000)
N4	(0.3148, 0.3188, 0.2423)	(0.9669, 0.6705, 0.7498)			(0.5026, 0.4974, 0.0000)
$\rho_{n.o.}(\text{atom-}$ $\text{mol/cm}^3)$	0.2726	0.2724	0.2957	0.2897	0.1776
K (GPa)	425	451	469	448	
K'	3.1	3.3	3.4	3.4	
E_0 (eV/unit)	-1598.669	-1598.403	-1597.388	-1597.225	-1598.710

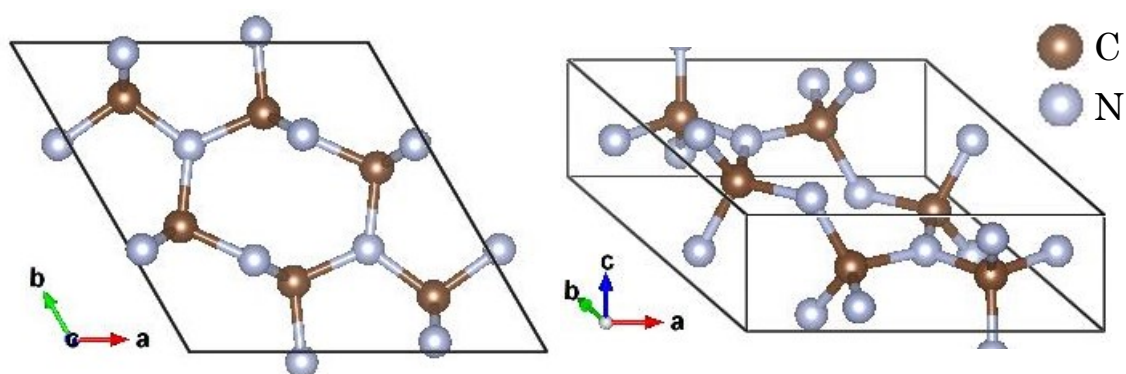


図 1.6 β - C_3N_4 の結晶構造.

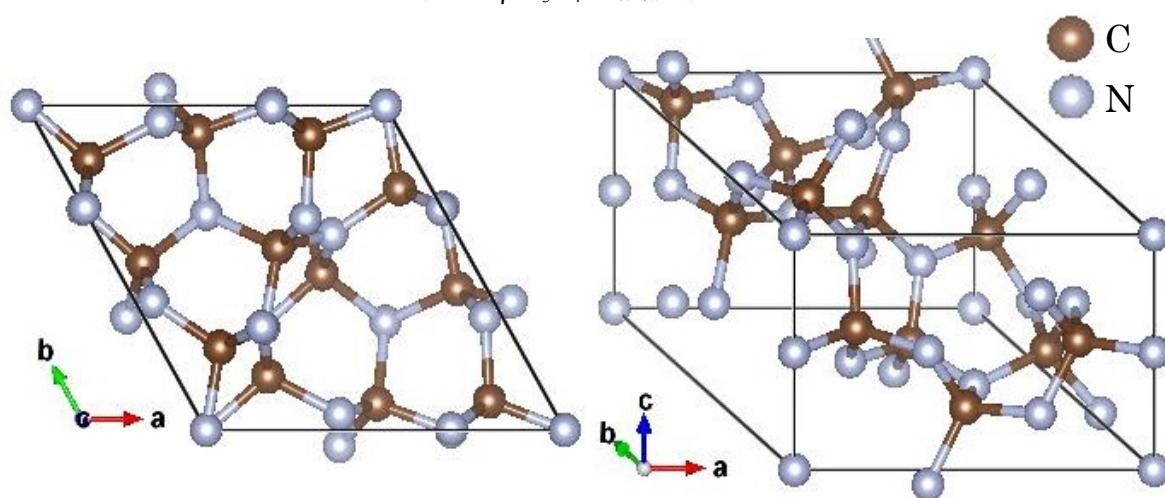


図 1.7 α - C_3N_4 の結晶構造.

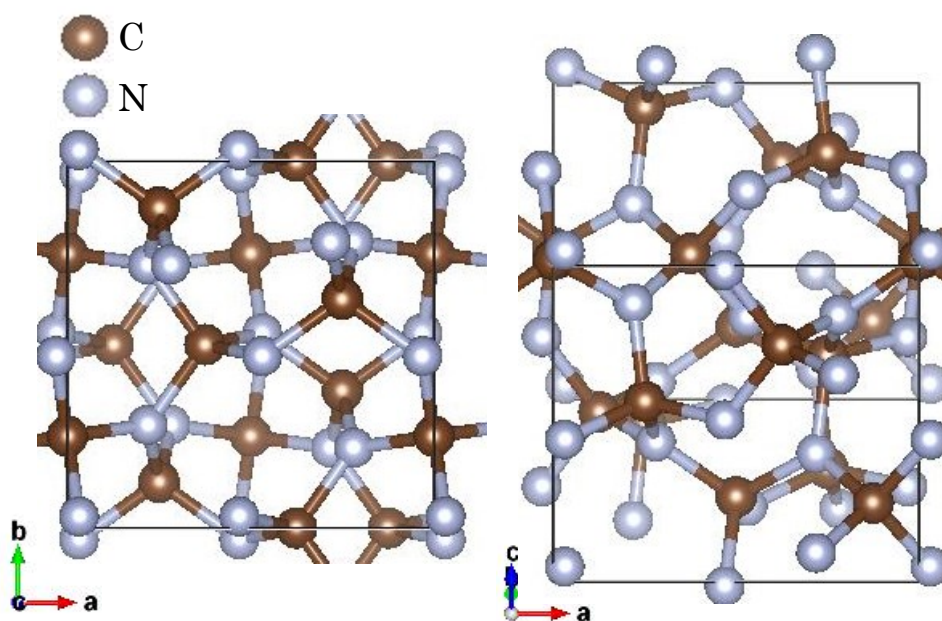


図 1.8 Cubic- C_3N_4 の結晶構造.

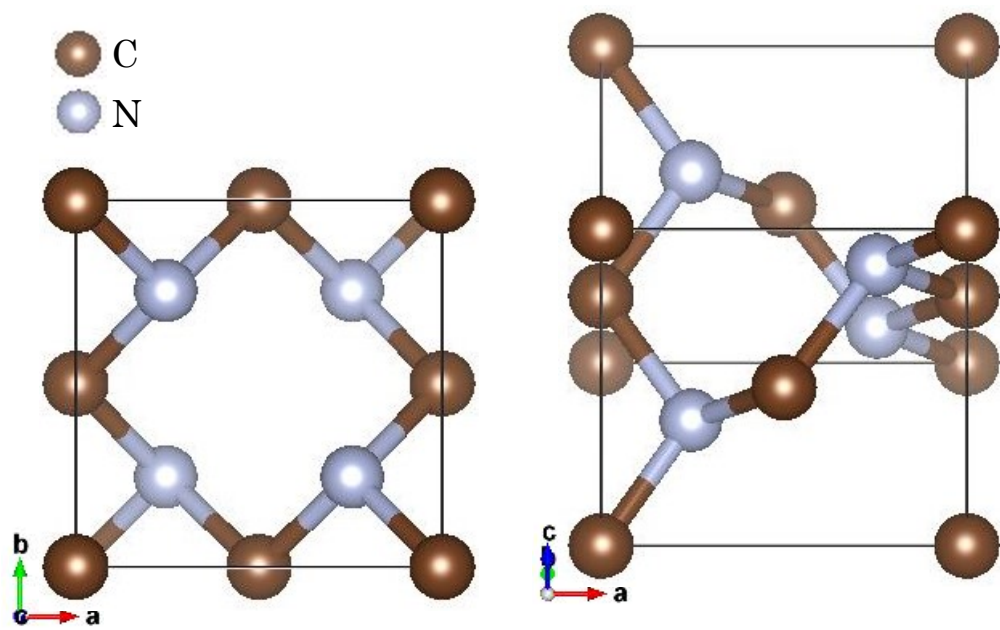


図 1.9 Pseudocubic- C_3N_4 の結晶構造.

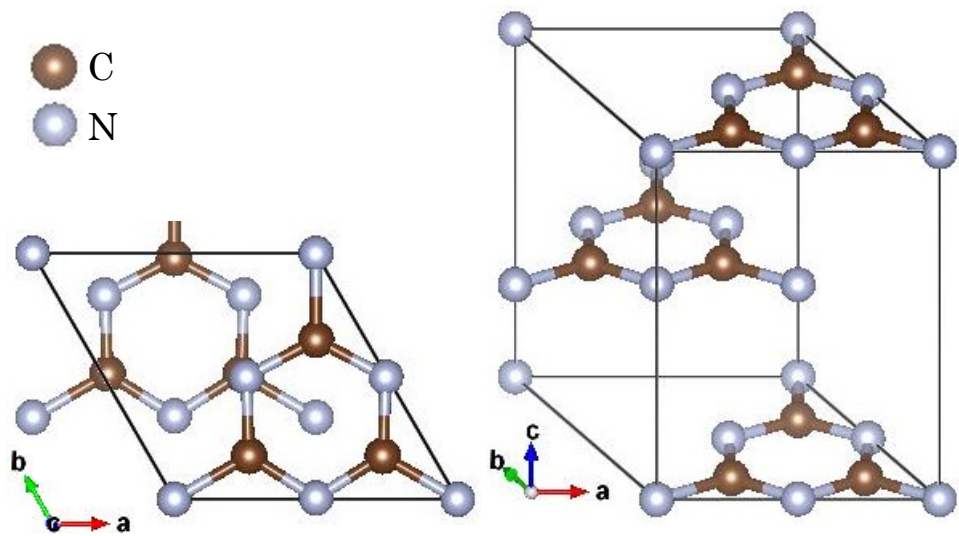


図 1.10 Graphitic- C_3N_4 の結晶構造.

1-5-2. 層状窒化炭素

層状窒化炭素(graphitic- C_3N_4)は触媒や半導体としての物性が研究されている[1,2].

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、水素と酸素を電気化学的に反応させることにより、反応に伴うエネルギー変化を直接電気エネルギーに変換するシステムである。また、排出物が水であることからクリーンで高効率な発電システムとしても期待されている。PEFC が広く普及するためには克服しなければならない多くの課題を抱えている。特に電極触媒については白金を多量に使用することが大きな問題となっている。白金は高価で稀少であり、溶解や凝集等によって触媒性能が劣化する。そのため、PEFC 用触媒について「低白金化技術」、「酸化物系非貴金属触媒」、「カーボンアロイ触媒」の開発が進められている。低白金化技術は白金の高分散化、合金、添加剤の検討、担持炭素の改良により白金使用量を現在の 1/10 にするものである[16-18]。酸化物系非貴金属触媒は Ta, Zrなどを炭化、窒化、酸化することで触媒を作製するものである[19-23]。カーボンアロイ触媒とは、白金の代替物質として炭素に窒素やホウ素等を添加した触媒であり、炭素に窒素をドーピングすることで酸素還元活性が現れると報告されている[24-26]。また、メラミン重合体と tris-s-triazine 重合体は酸素還元活性を有している[27]。金属種が含有されていなくても炭素ネットワーク中に導入された窒素が近傍の炭素を活性化させることが計算により示されている[28]。

1-5-3. 斜方晶窒化炭素

超硬質物質ではない窒化炭素として $C_2N_2(NH)$ または $C_2N_2(CH_2)$ が 3 次元結晶構造を持つ斜方晶窒化炭素が挙げられる[29-34]。斜方晶窒化炭素は水素含有層状窒化炭素を高温高压処理する事で作製される。斜方晶窒化炭素では、C と N が 1:1 の比から成るシワのよったグラファイト状シート(CN シート)が、ブリッジング基 CH_2 により結合している。CN シート間の結合は C で生じており、シート中の CN は sp^3 混成軌道を有し、C は 4 配位、N は 3 配位している。この点は超硬質窒化炭素に期待される化学結合と共通である。なお、ブリッジング基は CH_2 , NH のみでなく、O も可能である。斜方晶窒化炭素のバンドギャップは理論計算により、 C_2N_2O :7.76 eV, $C_2N_2(NH)$:7.07 eV, $C_2N_2(CH_2)$:6.66 eV となり、ワイドバンドギャップ半導体である[35]。ワイドバンドギャップ半導体はバンドギャップの広さから短波長光素子、高温動作素子、高出力素子等の利点がある。青色発光ダイオードで主に使用されている GaN のバンドギャップが約 3.4 eV であり、斜方晶窒化炭素は 2 倍以上のギャップを持つことが期待される。

1-6. 斜方晶窒化炭素の結晶構造と安定領域

1-6-1. 斜方晶窒化炭素の結晶構造[31]

図 1.11 に斜方晶窒化炭素($C_2N_2(CH_2)$)の結晶構造を示す. 空間群は $Cmc2_1$, 格子定数は $a=7.325$ Å, $b=4.490$ Å, $c=4.047$ Åである. 斜方晶窒化炭素はシワのよったCNシートがブリッジングサイトで結合したものと考えられる. CNシート内炭素 C1 は4配位(Nが3個, ブリッジングサイト C2 が1個)し, 歪んだ4面体構造をつくる. NはCNシート内で3配位している. 4面体はC2ブリッジングサイトでつながっている. 4面体構造中のC-N結合距離は1.444~1.503 Å, 平面構造のC-N結合距離は1.444~1.503 Åとダイヤモンドの1.540 Åより短い. 結合距離から考えると高い体積弾性率が期待されるが, 高圧XRD測定により体積弾性率は 258 ± 3.4 GPaに留まっている. この体積弾性率はダイヤモンドのその60%程度である. 第一原理計算の結果, $C_2N_2(CH_2)$ 中の4面体(C1-N1C2)はダイヤモンドと同程度の硬さを持つがブリッジングサイトC2が折れ曲がり易いために結晶全体の硬さが損なわれている事が判明している(図 1.12).

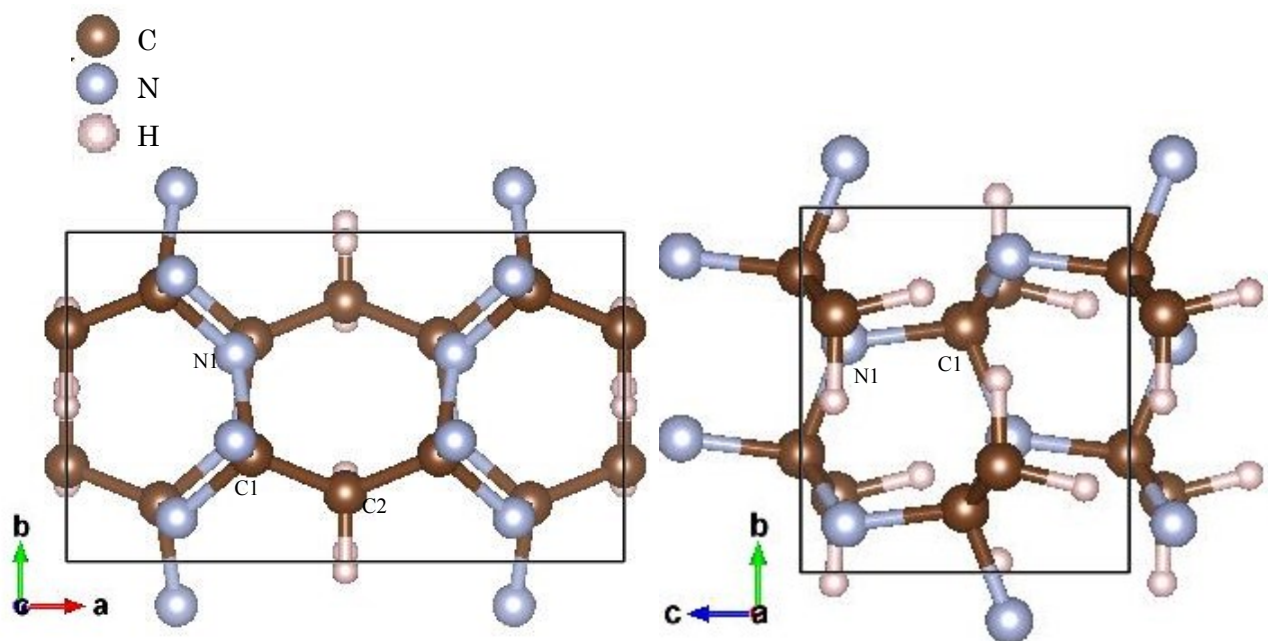


図 1.11 $C_2N_2(CH_2)$ の結晶構造[31]. C1N1は(x, z)面にグラファイトと同様のC1N1の6員環から成るシートを形成している. シートは完全な平面ではなくシワがよっている(Puckered layer). シートはブリッジングC2でつながっている.

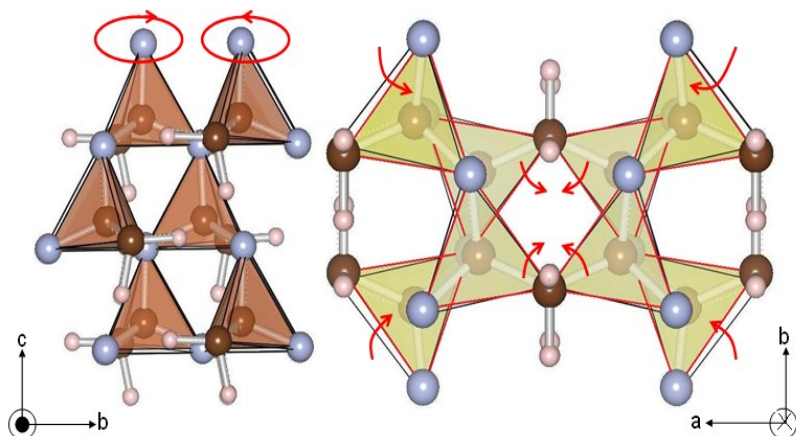


図 1.12 4 面体はダイヤモンド並みに硬いがブリッジング部で 4 面体の折り畳みが起こる．その為ダイヤモンドの 60%の体積弾性率に留まる[32].

1-6-2. 斜方晶窒化炭素の安定領域

図 1.13 に斜方晶窒化炭素の合成相図を示す[33, 34]. 横軸は圧力で縦軸は温度となる. 20 GPa までの領域では, 高温で窒化炭素はグラファイトと窒素ガス, 或いはダイヤモンドと窒素ガスに分離している. 40 GPa 以上の高压では 1500 K 以上から斜方晶窒化炭素への転移が見られ, さらに高温とすることでダイヤモンドと窒素に分離していることが分かる. 窒化炭素がダイヤモンドと窒素に分解する境界線は, 圧力と温度の正相関となっており、図 1.1 のグラファイトーダイヤモンドの圧力・温度境界線と同じ振る舞いで, より高压では体積が増大する反応(ダイヤと窒素への分解)が抑制されていると考えることが出来る. 境界線を参照すると, 層状窒化炭素を出発試料とし, 30 GPa, 約 1600 K 以下で斜方晶窒化炭素の合成が可能であると推測される. この圧力領域はマルチアンビルで到達可能であり, 今後の合成探索が期待される.

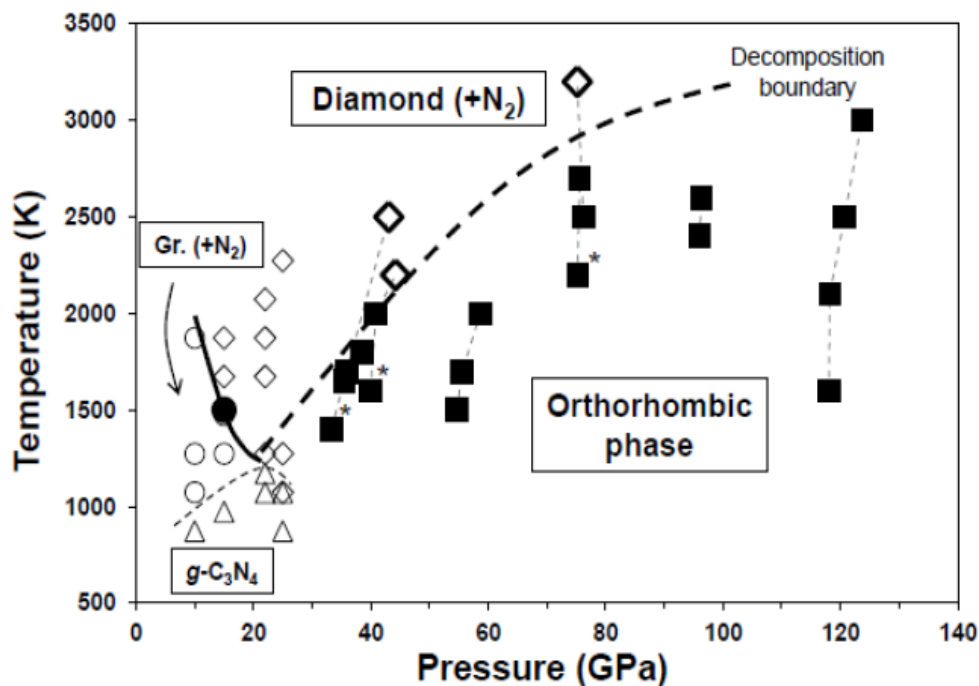


図 1.13 窒化炭素の合成相図 [33, 34]. 30 GPa 以下はマルチアンビル実験結果であり、破線は窒化炭素がグラファイトとダイヤモンドに分解する境界線である. 30 GPa 以上はレーザー加熱ダイヤモンドアンビル実験結果である.

1-7. 共同利用・共同研究により使用した機器

本研究において、高温高压実験装置及び多くの分析機器を共同利用・共同研究により使用した。

レーザー加熱ダイヤモンドアンビル高温高压合成実験は東京大学物性研究所、愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センターで行った。また、マルチアンビル高温高压合成実験は岡山大学惑星物質研究所の USSA-1000 を使用して行った。

X 線回折(XRD : X-ray Diffraction)実験は岡山大学惑星物質研究所(Rigaku, RAPID II - CFM), 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター (Rigaku, RAPID II - V/DW)で行った。放射光を使用した X 線回折実験は KEK (PF-ARNE1)で行った。

物性測定は微小部観察(SEM : Scanning Electron Microscope)と組成分析(EDS : Energy Dispersive Spectroscopy)は愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター(JEOL, JSM-7000F), ラマン散乱測定は愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター (日本分光, NRS-5100)で行った。

1-8. 小括

グラファイトとダイヤモンドの相図を示し、高压下では結合距離の短い物質が安定相となり得る事を定性的に説明した。しかし、安定相であっても反応に活性化エネルギーが必要なため物質合成には相平衡線よりも高い圧力と温度が必要となる。

超硬質物質の設計指針は「軽元素間に働く共有結合、イオン結合」あるいは「遷移金属と軽元素化合物内の部分的な共有結合」が挙げられる。どちらの方法も元素間の結合距離を短くすることでより安定な結合と高い体積弾性率を目指している。

高压下では結合距離が短い相が安定的、また結合距離が短いと超硬質物質となるという点を指針として本研究では高温高压合成法により超硬質物質の合成探索を目指している事を説明した。

軽元素を使用する高温高压合成の指針に従い、大気圧窒素プラズマ合成法により合成したホームメイド窒化炭素を出発試料として使用している。本試料は層間距離が約 3.3 Å のアモルファス層状窒化炭素である。先行研究より、本試料を用いると高温高压下で斜方晶窒化炭素 $C_2N_2(CH_2)$ が生成される。

超硬質物質探索研究指針を基に、本研究は次の 2 つのテーマを探索した。

- 1) 斜方晶窒化炭素は理論計算により非常に大きなワイドギャップを持つが、分光測定に使用できるほどの試料サイズを持つ結晶が合成できていない。高温高压合成実験方法を改善し分光測定に使用可能な試料サイズ($\sim 100\ \mu m\ \phi$)の合成を目指した。
- 2) ホームメイドのアモルファス層状窒化炭素とレニウムを混合出発試料とし、高温高压下で新規な超硬質物質を探索した。

第2章 大気圧窒素プラズマ法によるアモルファス層状窒化炭素の合成と評価

2-1. 目的

本研究では高温高压合成に供する出発試料として大気圧窒素プラズマ合成法により作製したホームメイド層状窒化炭素を使用した[36-38]. 本試料はアモルファス状, 層間距離が ~ 3.3 Åの層状窒化炭素である. $[N]/[C]$ 比は1.33に近く, 不純物としてH, Oを含んでいる. 本出発試料を用いて高温高压合成を行った先行研究で斜方晶窒化炭素 $C_2N_2CH_2$ の合成が報告されている[31, 38]. $[N]/[C]$ 比は0.66で出発試料と比較して窒素が減少し炭素リッチな窒化炭素となっている. 1.6 節で説明したように, 本研究では $[N]/[C]$ 比が1の6員環で構成される2次元CN面(グラフェンの炭素の1/2を窒素で置換)がブリッジングサイト CH_2 で面間結合している. CH_2 は1次元的な結合であるため圧力により折れ曲がる. そのため物質全体の体積弾性率が減少し, 結果的に斜方晶窒化炭素の体積弾性率は約260 GPaとダイヤモンドの60%にとどまる. CH_2 に含まれる水素は出発試料由来と考えられる. 水素を除去した出発試料を高温高压処理する事でブリッジングサイト CH_2 が無くなり3次元的な結合のみの結晶の回収が期待される. ブリッジングサイトは他に NH_2 と O が予想されるため, 出発試料から H と O の除去が必要となる.

以上の先行研究結果から, 出発試料にH, Oが含まれると, ブリッジングサイトを含む3次元結晶となりその体積弾性率が低下する事が予想される. この問題を解決するには, 出発試料への H, O 混入を防ぐ必要がある. 出発試料への H, O 混入の原因は大気圧窒素プラズマ法による窒化炭素合成中に原料ガス由来の H, O の混入と, 大気圧プラズマ合成後に大気暴露による H_2O 付着に分けられる. 本章では, 大気圧窒素プラズマ法の改善により H, O フリーの窒化炭素の合成を目指した.

2-2. 大気圧プラズマ

プラズマは「気体中の原子や分子が電離して生成した正イオンと電子がほぼ等量まざりあって存在し, 平均的には準中性の状態を保っている媒質」と定義される. 分子がイオンと電子にどの程度電離しているかの値を電離度という. 電離度が低ければプラズマ中のイオン, 電子の量が減少し, 電離していない中性分子が増加する. 電子, イオン, 中性分子のエネルギーは温度として評価され, 電子温度 T_e , イオン温度 T_i , 中性分子ガス温度 T_g で表される. 一般に低圧力のプラズマは T_e が高いが, T_i と T_g は室温に近い. 温度が非平衡であることから非平衡プラズマ, あるいは低温プラズマと呼ばれる. 圧力増加に比例して T_i と T_g は増加し, T_e は減少する. 最終的に大気圧付近で T_e , T_i と T_g は数千°Cに一致する. そのような状態のプラズマを熱平衡プラズマあるいは熱プラズマと呼ぶ. また, 大気圧ではあるが平衡状態でないプラズマも存在し, 大気圧非平衡プラズマと呼ばれる[39].

本研究に使用する大気圧プラズマは熱プラズマである. 熱プラズマにより原料の窒素と炭素をラジカル化し窒化炭素を合成している.

2-3. 大気圧窒素プラズマ合成

2-3-1. 大気圧窒素プラズマ装置

窒化炭素の合成装置としてマイクロ波大気圧プラズマ装置を用いた。気体にマイクロ波を照射するとガス中の電子がマイクロ波エネルギーを吸収、励起されてラジカルやイオンになる。図 2.1 に大気圧窒素プラズマ装置図を示す。発信器、導波管、アイソレータ、パワーメーター、導波管送風機、スリースタブチューナー、大気圧プラズマ源から成る。

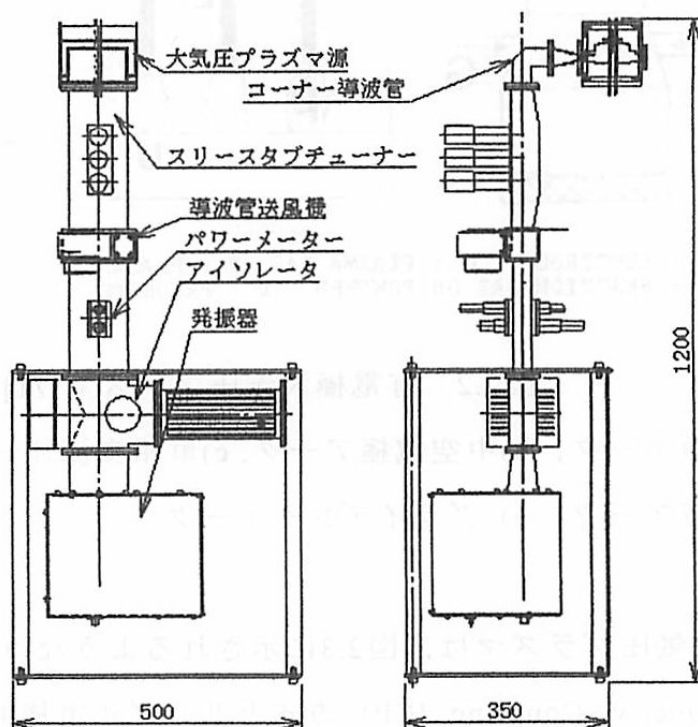


図 2.1 大気圧プラズマ装置。発信器から 2.45 GHz のマイクロ波を発生させ、導波管、アイソレータ、パワーメーター、スリースタブチューナーによりプラズマを発生させる。

2-3-2. 合成条件

図 2.2 に大気圧窒素プラズマ源を含む反応室の概略を示す。マグネトロン発生器でマイクロ波を発生し、グラファイトの先端に集中させる。大気圧の窒素ガスを反応室に流して熱プラズマを発生する。グラファイト棒は、プラズマ放電電極と同時に炭素源として機能し、合成時間に比例してグラファイト棒は消耗する。プラズマ熱によりグラファイト棒からは、小分子の炭素が昇華し、プラズマ化した窒素ガスと反応し、CN 分子が形成される。CN 分子はプラズマ気相中で形成され、反応室(石英管)の下流で水冷した Mo 板上に窒化炭素が堆積し、回収される。窒化炭素堆積の基板として石英管と Mo 板

を使用している. マイクロ波出力 350 W, 窒素流量 10 l/min, 合成時間 15~60 min として合成を行っている.

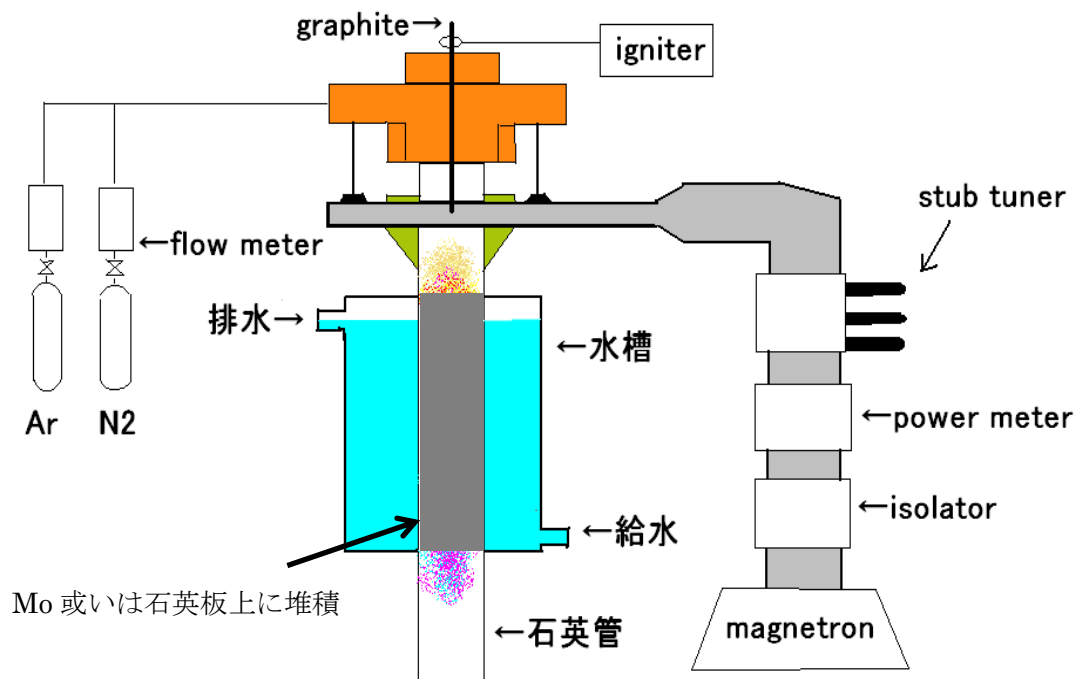


図 2.2 反応室概略図. 窒化炭素の原料となるグラファイト棒は電極を兼ねる. グラファイトの先端が導波管の中心になるように配置し, グラファイト先端でプラズマが発生する. 窒素プラズマと炭素が反応し CN 分子が形成され, Mo 或いは石英基板上に堆積する.

2-4. Mo 基板上に堆積したアモルファス層状窒化炭素

図 2.3 に Mo 基板上に堆積した窒化炭素の写真を示す。図の左がグラファイト棒側(上流)である。位置 A と C を比較すると位置 A は黄色である一方、位置 C は黒色となっている。色の違いと窒化炭素中の[N]/[C]比に相関があり、黒色は[N]/[C]比が小さく、黄色は[N]/[C]比がほぼ 1.3 となる。位置 B を見ると斜めに試料が堆積している事が分かる。窒素ガスを反応室に流す際に石英管内でスワール流を発生させているため、試料の堆積状態に反映されたと考えられる。Mo 基板と窒化炭素の結合は弱く、位置 B の剥離部分は堆積試料をスパチュラーで回収した跡である。本研究では主に窒素リッチである黄色の窒化炭素を使用している。

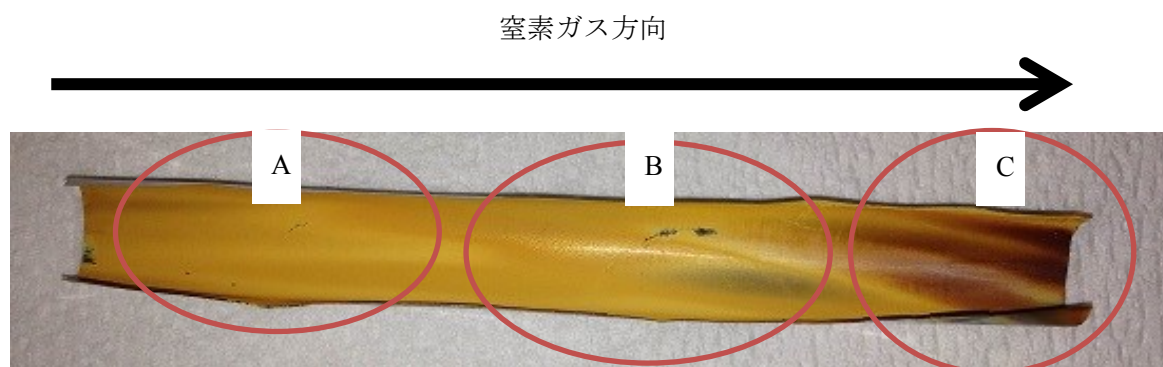


図 2.3 Mo 基板上に成膜した窒化炭素。窒素ガスの上流側に窒素リッチな窒化炭素が堆積する。

2-5. アモルファス層状窒化炭素の物性

図 2.4 に大気圧窒素プラズマ法により合成されたアモルファス層状窒化炭素の示差走査熱分析(DSC : Differential Scanning Calorimetry)の結果を示す。標準試料は Al_2O_3 、大気下で、昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 550°C まで昇温した。 150°C 、 400°C 前後でそれぞれに強い吸熱反応がある。 400°C の吸熱のピークはブロードであり、 320°C から吸熱反応が始まっている事が分かる。また、 70°C 、 470°C にも弱い吸熱反応が見られる。表 2.1 に熱重量分析(TG-MS : Thermogravimetry Mass Spectrometry)の結果を示す。測定条件は He 雰囲気下で 1000°C まで昇温し、昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ である。 70°C の H_2O の水は試料の大気曝露による吸着水と考えられる。 150°C 、 200°C に H_2O と第一アミドの放出が確認されており、DSC 結果の 150°C 付近の吸熱は第一アミドと H_2O の放出と分かる。また、 400°C で NH_3 等に分解しているが、DSC 結果から分解は 320°C 程度から始まっている。 470°C からは窒素ガスへの分解も始まっており、試料の分解速度も上昇している。 920°C まで試料の分解が見られる。試料中の H, O を注目すると、 150°C 、 920°C で H_2O が、各温度で H を含む有機物が確認される。これらの結果は窒化炭素中には吸着水の他にネットワーク中の結合水や構造の終端に H, O が結合していると示している。

図 2.5 に窒化炭素の透過電子顕微鏡像(TEM : Transmission Electron Microscope)を示す。一次粒子径は $10\sim 20\text{ nm}\phi$ の球状或いは平板状と言える。電子線回折の結果は結晶性を示すデバイリングやスポットは観測されなかった。このため、本試料はアモルファス構造であると判断されている[38]。また、

X 線回折(XRD)実験より, $d=3.3 \text{ \AA}$ にブロードなピークが確認されており, アモルファスな層状窒化炭素である.

X 線光電子分光(XPS : X-ray Photoemission Spectroscopy)結果は C1s スペクトルから 3 配位と 2 配位の炭素ピークが同定され, N1s スペクトルから 2 配位の窒素(ピリジン型窒素)と 3 配位の窒素(グラファイト型窒素)が同定されている. 本結果から窒化炭素面内には s-triazine(C_3N_3)か s-heptazine(C_6N_7)が含まれる事が示唆される. s-triazine か s-heptazine のどちらが存在するかについては核磁気共鳴スペクトル(固体 NMR)結果から s-heptazine であると決定されている[40].

図 2.6 に水素を含まない層状窒化炭素 g- C_3N_4 の推定モデルを示す. 3 つの CN 六員環(s-heptazine ring, C_6N_7)が 3 配位の窒素により繋がり, 平面構造を成している.

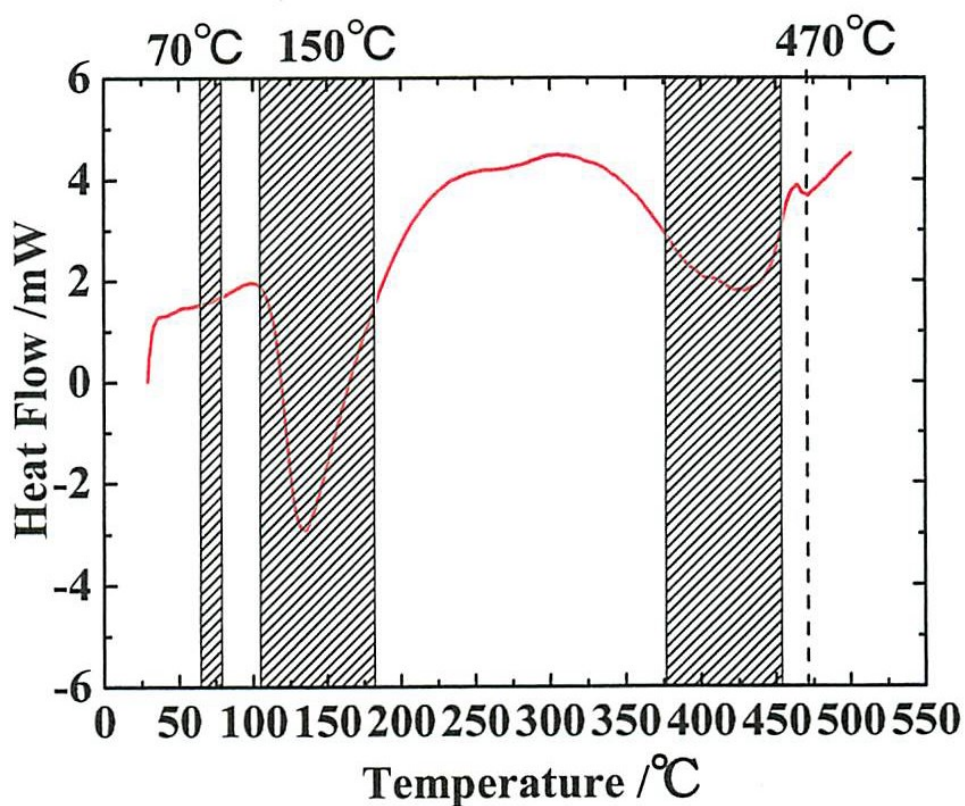


図 2.4 DSC 結果[38]. 150°C に吸熱反応のピークを持ち 220°C まで反応が見られる. 320°C から再度吸熱反応が見られる. 70°C, 470°C にも反応が見られるが, 吸熱は弱く温度領域も狭い.

表 2.1 TG-MS 結果[38]. 70°C で水の脱離, 150~200°C でアミドが発生している. 400°C で NH_3 等の発生が見られ, DSC 結果と対応している. 470°C から N_2 が発生し, 窒化炭素の分解の開始が予想される.

T (°C)	Gas
70	H_2O
150	H_2O + 第一アミド($\text{C}_n\text{H}_m\text{-CONH}_2$)
200	第一アミド($\text{C}_n\text{H}_m\text{-CONH}_2$)
400	NH_3 , CONH_2 , C_2H_3 or HCN
470	NH_3 , CONH_2 , C_2H_3 or HCN , N_2
550	CO_2 , N_2
660	CO_2 , N_2
920	H_2O , CO_2 , C_nH_m

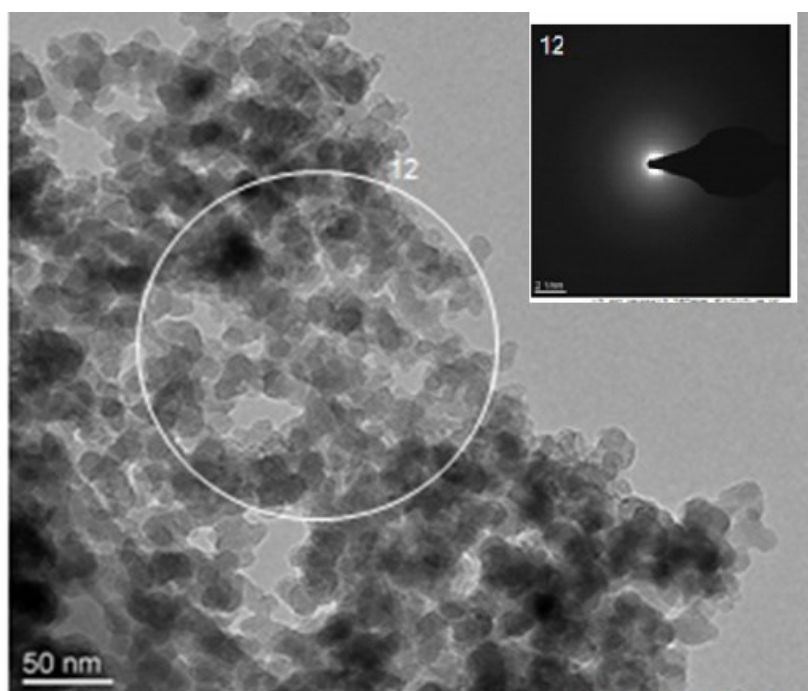


図 2.5 TEM 像. 1 次粒子は約 20 nm である. 回折像からアモルファスであることが分かる.

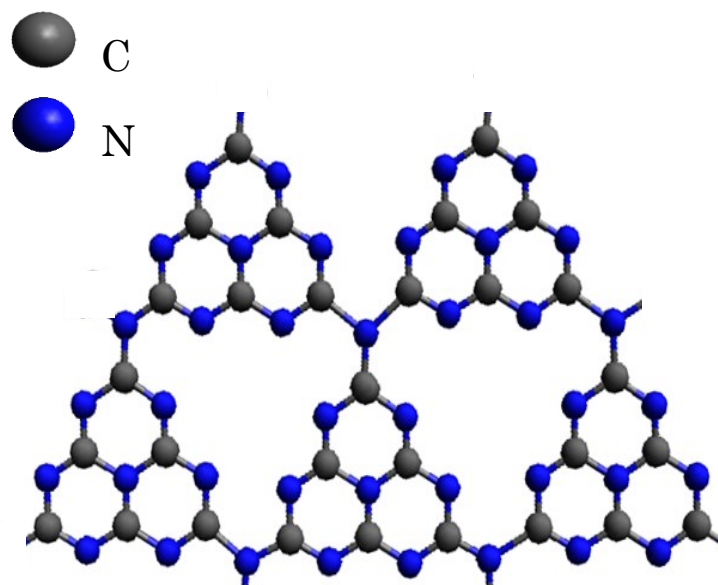


図 2.6 水素を含まない層状窒化炭素の $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 構造. $s\text{-heptazine}(\text{C}_6\text{N}_7)$ が 3 配位 N により CN 平面を形成する. $s\text{-heptazine}$ 中にピリジン型(2 配位)とグラファイト(3 配位)の N が存在する.

2-6. アモルファス層状窒化炭素の熱処理

2-6-1. 目的

DSC と TG-MS 結果から大気圧窒素プラズマ法により合成されたアモルファス層状窒化炭素は 300°C までに第一アミドと H_2O が放出される。また、320°C から NH_3 等が放出されている。1000°C に昇温させるまでに窒化炭素が分解し、様々なガスが放出されている。本研究室はこれまで、図 2.7 に示す環状炉を使用してアモルファス層状窒化炭素の熱処理を行ってきた。熱処理は真空または窒素ガス中で、低温(240°C)、試料の分解が始まる中温(340°C)、試料分解が早い高温(600°C)の各温度で加熱保持した。

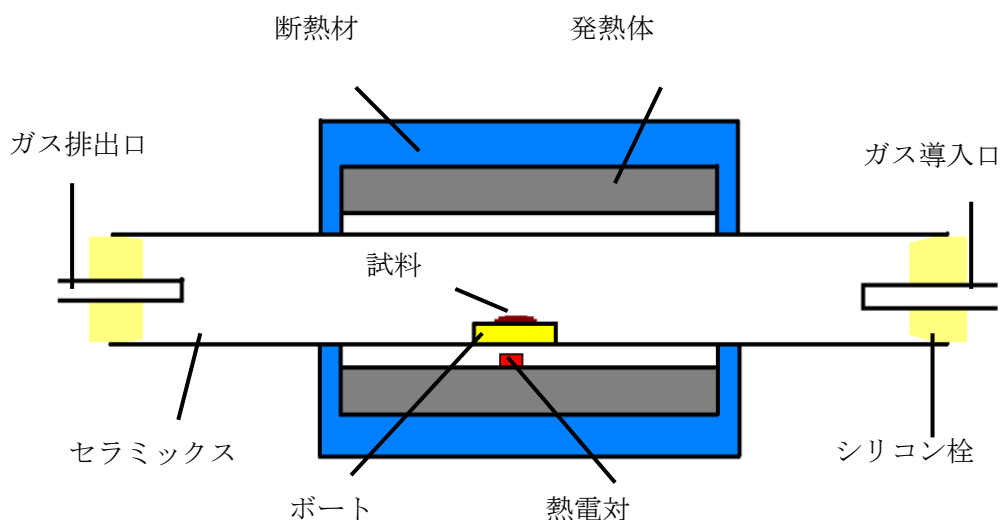


図 2.7 環状炉の概略図。ボートに試料を載せ、窒素雰囲気または真空中で試料の加熱を行った。

2-6-2. 低温(240°C)加熱後のアモルファス層状窒化炭素の大気下における質量変化

10 分間低温(240°C)加熱し、その後に大気下に安置して質量の変化を測った。図 2.8 に示す質量は、長時間放置(45 分経過)後に 5wt%程度、出発時より質量が増加している。TG-MS 結果より 240°C の加熱で第一アミドと H_2O が放出されていることから、240°C 熱処理は試料の乾燥処理と言える。乾燥後、大気曝露により H_2O が窒化炭素に吸着したと考えられる。

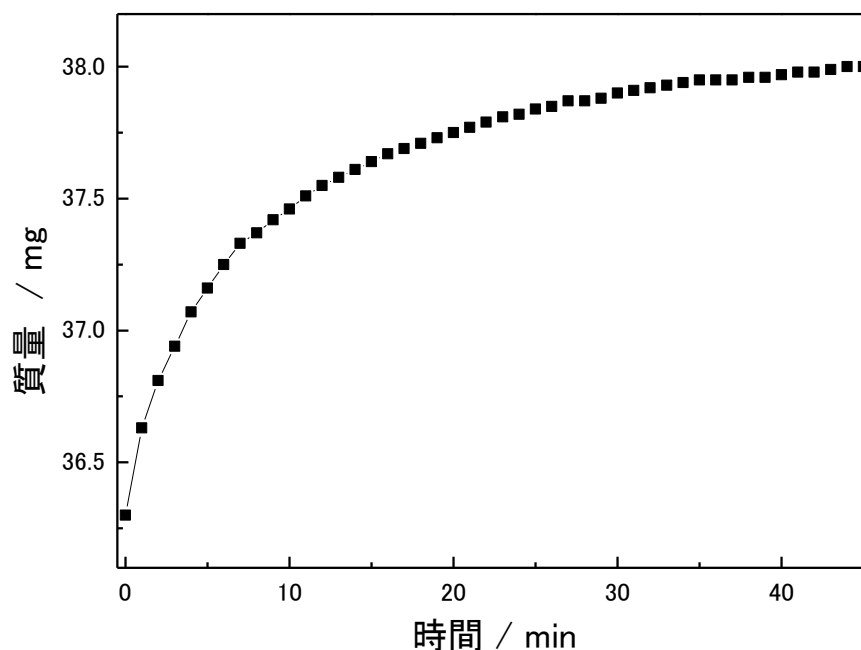


図 2.8 アモルファス層状乾燥後の大気曝露による質量変化. 大気曝露で試料の質量が 5%増加した.

2-6-3. 中温(340°C)加熱によるアモルファス層状窒化炭素の変化

Mo 基板上に堆積した窒化炭素を 340°C, 真空中で加熱し, ATR 法による FT-IR スペクトルを測定した. FT-IR は日本分光, FT/IR-4600 を使用した. 形状観察と組成分析のため, SEM-EDS をおこなった. 装置は愛媛大学 GRC の JSM-7000F を使用した. 導電性を確保するために Os を厚さ 5 nm で合成試料表面にコーティングしている.

図 2.9 に加熱前後の SEM 像を示す. 上図が加熱前, 下図が加熱後である. 図 2.10 は低倍率像である. 高倍率像から窒化炭素は粒子が複数回に渡り凝集している事が分かる. TEM 像から一次粒子は 20 nm 程であると判明しているため, 図 2.10 の最小の粒子は球状の 1 次粒子である. 凝集を繰り返し, 最終的には図 2.10 に示されるように 10~20 μm ϕ の塊として試料が堆積している. 加熱後の試料形状は加熱前と比較して違いはなく, 1 次粒子の大きさや凝集の状態も同様である.

表 2.2 に加熱前後の窒化炭素の EDS 組成分析結果を示す. 電子線が Mo 基板に到達しているため, Mo が検出されている. [N]/[C]比は加熱前後で変化は見られず, それぞれ 1.22, 1.24 である.

図 2.11 に FT-IR 結果を示す. 加熱前に存在した 2200 cm^{-1} のピークが加熱後に減少している. 2200 cm^{-1} は $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮に対応している. TG-MS 結果と対応させると $\text{C}\equiv\text{N}$ と H により HCN として放出されたと考えられ, それに伴い C-H, N-H に対応する 2500~3500 cm^{-1} の積分強度の減少が見られる. 340°C 加熱による IR スペクトルの変化として各ピーク強度の増減は見られたが, N-H, C-H 伸縮は除去されておらず, H が残存している事が分かる.

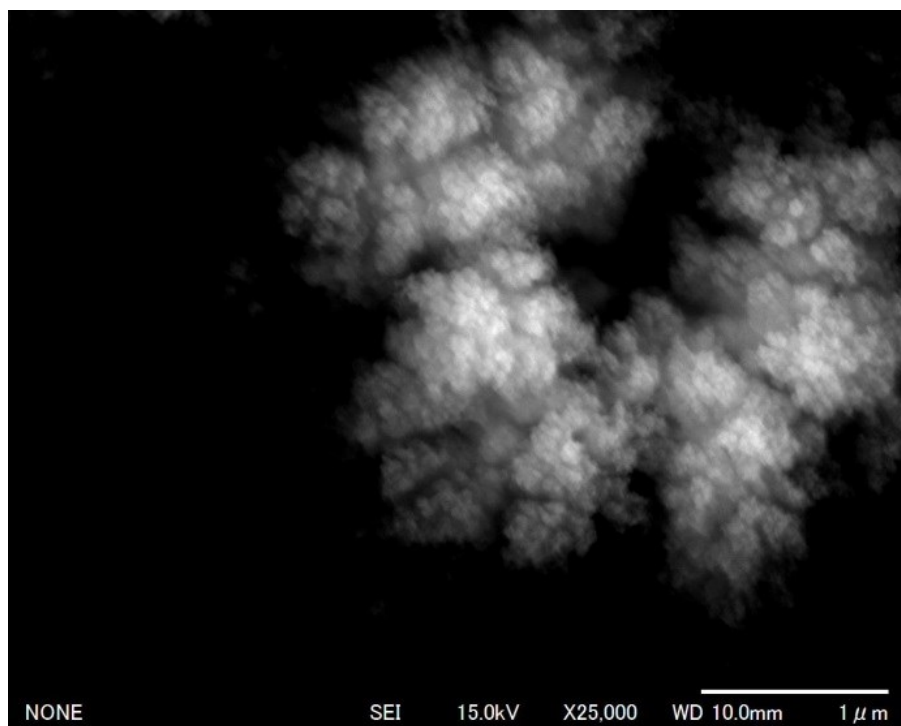
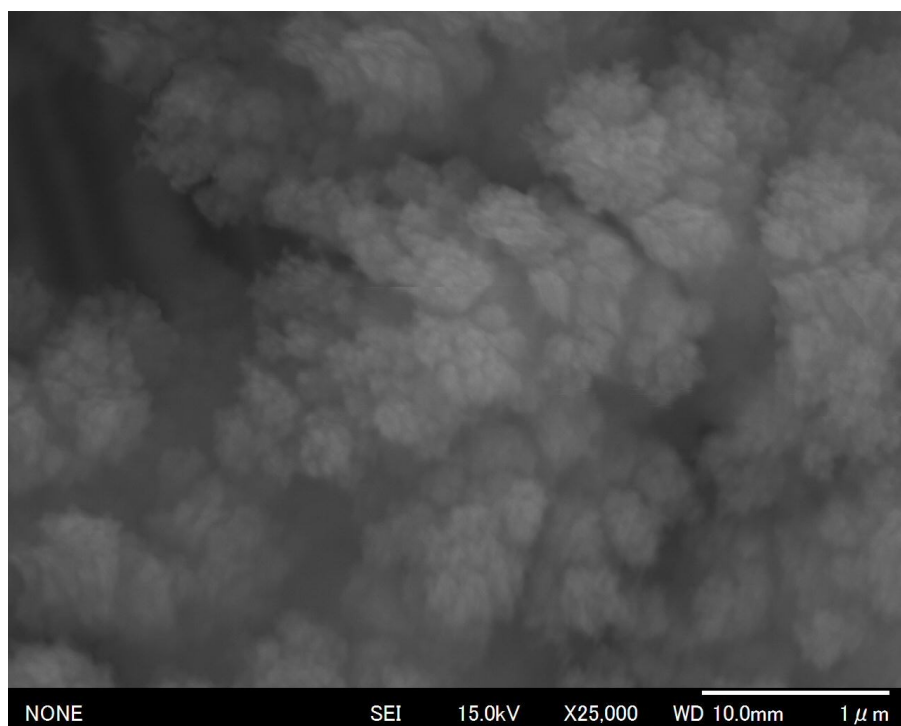


図 2.9 SEM による二次電子像. アニール前(上図)とアニール後(下図). 1 次粒子が凝集して 2 次粒子になり, 2 次粒子が凝集して 3 次粒子となっていると見られ, 粒子が複数回に渡り凝集を繰り返している. アニールによる粒子の形状に変化は見られない.

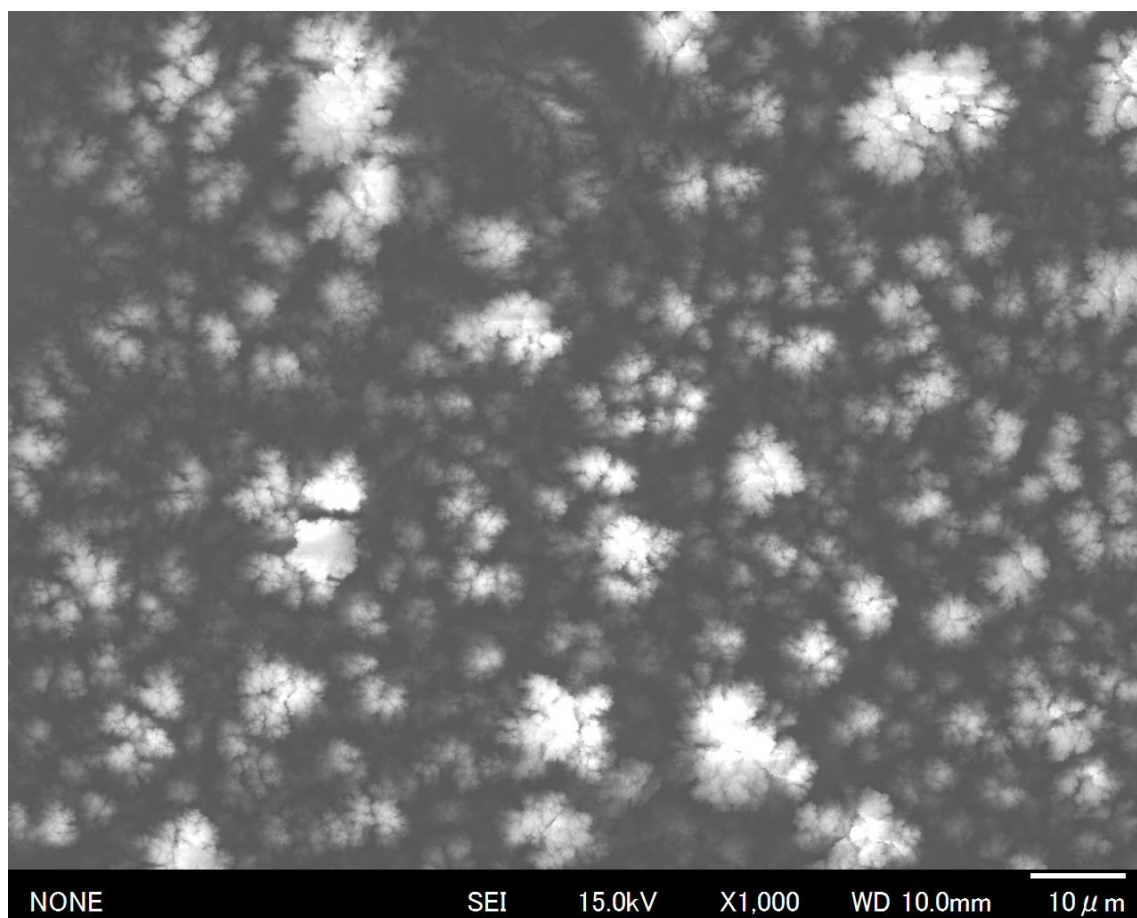


図 2.10 アニール後、アモルファス層状窒化炭素の SEM 低倍率像. 凝集を繰り返し、10~20 μm の塊となっている.

表 2.2 EDS によるアニール前後の組成分析(at%). アニールによる[N]/[C]比の変化は見られないが、O がわずかに増加した.

	アニール無	アニール有
C	39.69	40.68
N	49.35	49.94
O	2.53	5.27
Mo	8.42	4.12

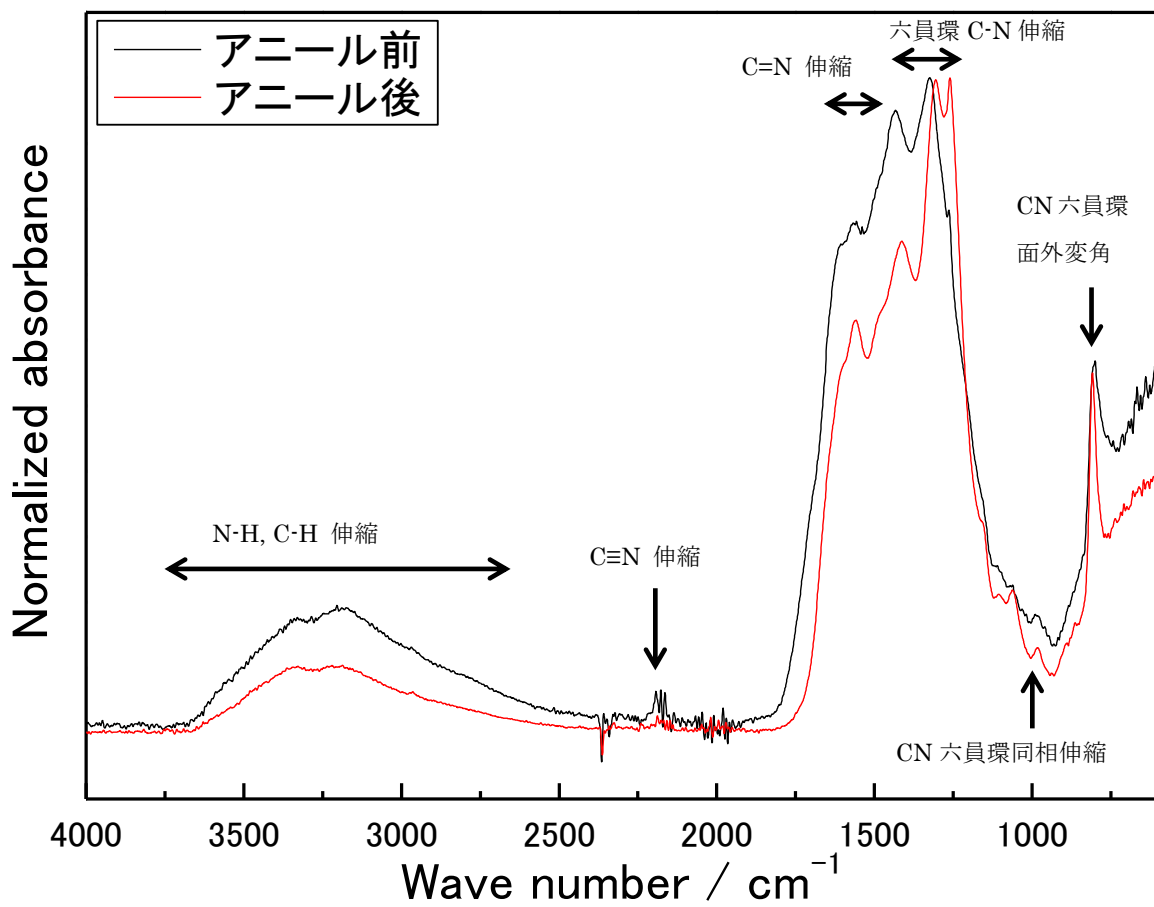


図 2.11 FT-IR スペクトル. アニールにより $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮が減少した. 各ピーク強度の増減は見られたが, N-H , C-H 伸縮は除去されず, H が残存している.

2-6-4. 高温加熱によるアモルファス層状窒化炭素の残存率

石英基板上に堆積させた大気圧窒素プラズマ合成窒化炭素を回収し、アルミナボートに乗せて窒素雰囲気中で600℃に加熱し、保持時間に対する試料の残存率を調べた。550℃まで10℃/min、550℃から600℃までは1℃/minで昇温し、600℃に達してからの保持時間を熱処理時間とした。結果を図2.12に示す。最初の30分ほどの保持で試料量は30%まで著しく減少している。180分後には3%しか残存せず、360分後にはほぼ全てが分解した。測定は4点のみであるが、外挿線の交点から保持時間50分程で180分と同様の試料残存率となっている事が予想される。

有機物は不活性ガス雰囲気中で加熱することにより炭になる（炭素化）が本試料は炭素が黒鉛等として残らずに全てガスとして分解している。高温加熱では試料が分解する。

加熱により大気圧窒素プラズマ合成窒化炭素からH、Oを除去することは出来ない事が判明した。

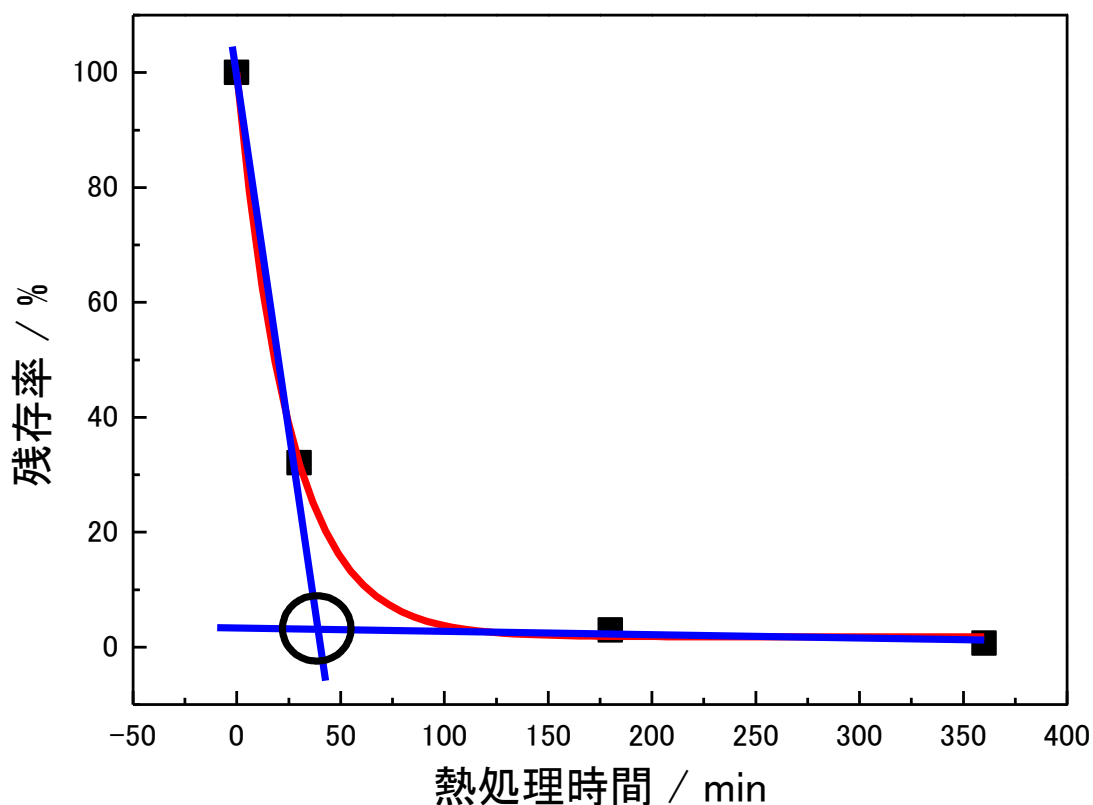


図2.12 高温加熱による試料の分解. 30分経過で試料の70%が分解した。外挿線の交点から保持時間50分程で180分と同様の試料残存率となっている事が予想される。

2-7. 原料ガスの純化による H, O フリーアモルファス層状窒化炭素の合成

2-7-1. 目的

前節で熱処理により大気圧窒素プラズマ合成窒化炭素から H, O の除去が困難である事が判明した。合成後に H, O の除去が難しいため、合成中の H, O の混入を防止して H, O フリー窒化炭素の合成を試みた。大気圧窒素プラズマ合成では原料として炭素棒(ニラコ, 99.999%)と窒素ガス(5N, 99.999%)を使用する。5N の窒素ガス中に水素源としてヒドロカーボン, 水素, H_2O がいずれも 1ppm.vol 程度含まれている。合成に使用される窒素ガス総量は 600 L で有る事から 0.6 ml の H_2O が反応室に投入される事となる。一度の窒化炭素の合成収量が数 mg で有る事を考慮すると 0.6 ml(600 mg)の H_2O は合成試料に対して非常に多く存在する。そこで、コールドトラップを用いて露点温度の低下による原料ガスの H, O の更なる除去を試みた。

2-7-2. 原料窒素ガス中の水分除去

窒素ガス中の水分を捕集し、その捕集量を測定することでガスから水分除去されたかを確認する。600 L の N_2 ガス中の水分を捕集してもその総量は 0.6 ml 程度である。そのため、本研究では捕集した水分をデシケーター内で、水蒸気化による湿度の変化から捕集した水分量の決定を行った。

図 2.13 に捕集水分量決定のための装置概略図を示す。ガラスデシケーター内に温湿度計を置いた。デシケーターにカンタルヒーターを巻き付けて 50°C まで昇温した。水滴が完全に水蒸気に変化後、自然冷却を行いながら温度と湿度の変化を記録した。本方法による微量水分の測定が可能か判断するため予備実験として少量の水滴をデシケーター内に垂らし、設置した水分量と湿度の変化量から計算した水分量を比較した。

図 2.14 に水滴無し, 0.1 ml, 0.3 ml 滴下に対する水蒸気量を示す。実験開始時の湿度を水分量 0 としている。水滴無しの結果から昇温後に水分が 40 mg 増加している。ガラスデシケーターを真空グリスで密閉しているため、グリス中の水分が蒸発して湿度として測定されている。0.1ml 滴下した場合は 125 mg, 0.3 ml 滴下した場合は 270 mg の水分量と見積もられた。この値からグリス分の 40 mg を差し引くと 0.1 ml 滴下で 85 mg, 0.3 ml 滴下で 230 mg となる。水滴の滴下量に対して湿度から見積もられる水分量は約 2 割低く見積もられる結果となった。



図 2.13 湿度測定装置の概略. ヒーターをガラスデシケータに巻き付けて昇温した. 水滴量はコールドトラップで捕集した水分量に相当する.

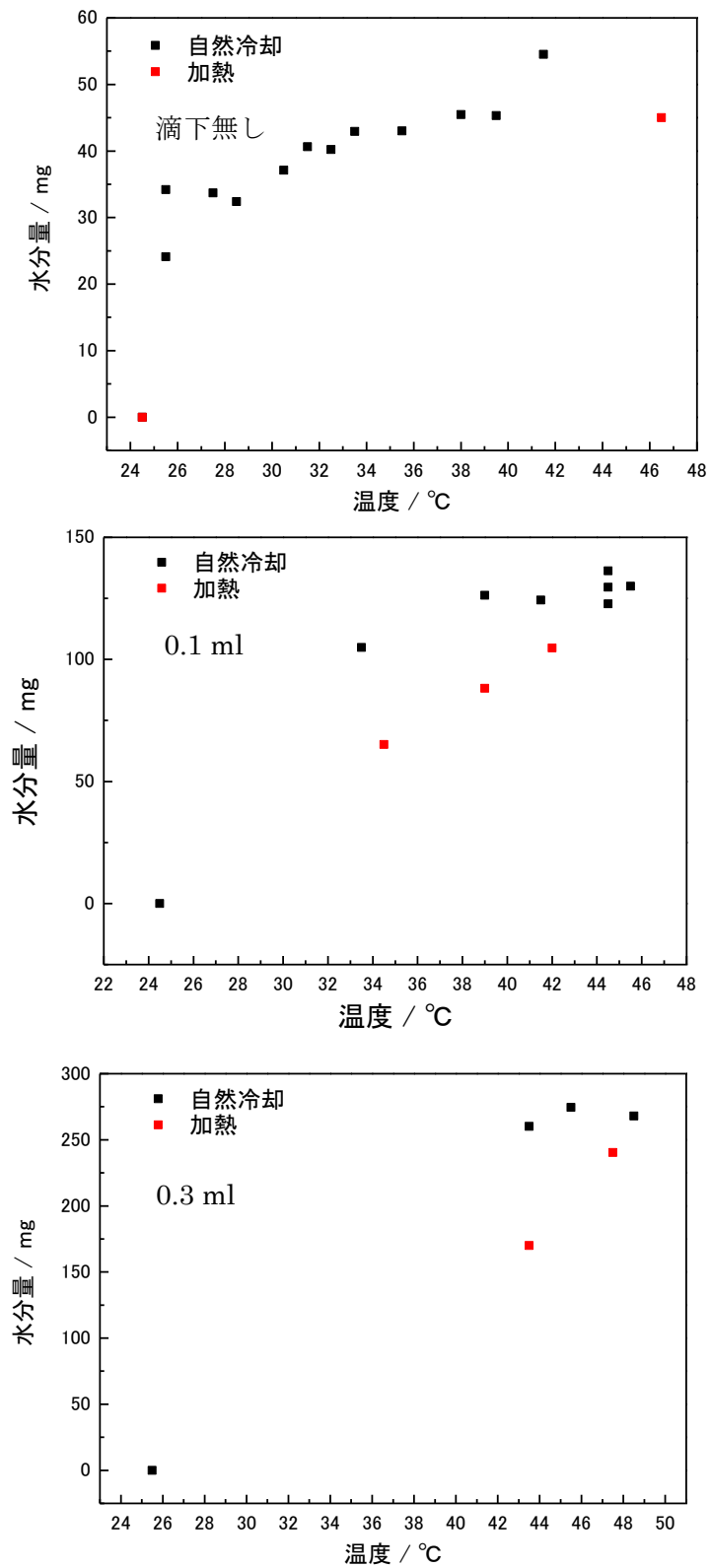


図 2.14 滴下した水滴に対する湿度（水分量）．上図から水無し, 0.1ml 滴下, 0.3ml 滴下の結果である．滴下量の増加に従い，湿度の上昇が確認された．

2-7-3. 窒素ガス中の水分の捕集

水滴の滴下量と湿度から見積もった水分量の比較の結果、微量水分の測定が可能と分かった。次に実際に窒素ガスから水分の除去を試みた。水分の捕集方法のため、銅のパイプをコイル状に巻きコールドトラップを作製した。冷却溶媒は液体窒素または液体アルゴンを使用した。液体窒素を使用する場合は窒素ガスの冷却による液化を防ぐためトラップにヒーターを巻いて温度調整を行っている。トラップを冷媒に浸して窒素ガスを流す事で、窒素ガス中の水分の冷却と捕集を行った。捕集後はトラップをデシケーター内に移した後、トラップ内の水滴を蒸発させて湿度を測定した。

表にトラップ出口の窒素ガス温度を示す。測温はT型の熱電対を使用し、液体窒素の電圧を基準に補正した。トラップ出口温度は-176℃であり十分にガスが冷却されている事が分かる。

図 2.15 に液体アルゴンによる水分の捕集結果を示す。水滴無しにおける水分量測定結果と比較すると有意な差は見当たらない。ガスの冷却は行われているがトラップ内壁に水分が吸着しないため捕集が行われなかったと考えられる。

表 2.3 コールドトラップ出口の原料ガス温度、液体窒素(LN₂)の熱起電力と JIS C 1602 を用いてトラップ出口温度を求めた。

	this work (μV)	補正值 (μV)	温度 (°C)
トラップ出口	-6146	-5185	-176
LN ₂	-6500	-5539	-196

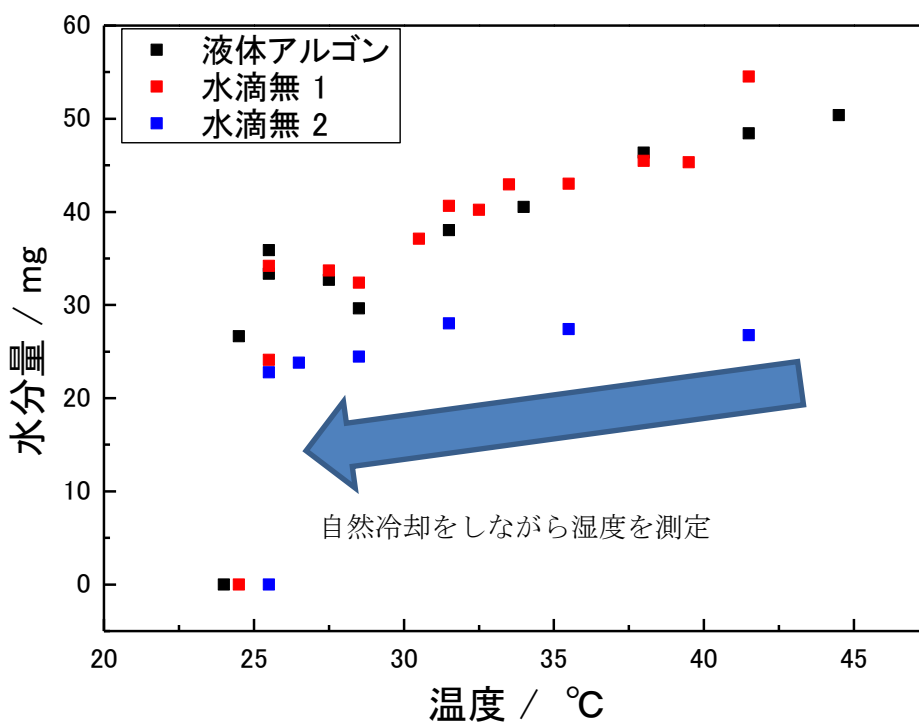


図 2.15 液化アルゴンによる水分捕集結果。水滴無の場合の水分量変化と比較して捕集量に違いは無く、コールドトラップの捕集が出来ていない。

2-8. アモルファス層状窒化炭素の触媒活性[2]

2-8-1. 目的

白金代替触媒が探索されており、「カーボンアロイ触媒」も候補の1つとして研究が進められている。カーボンアロイ触媒は炭素、窒素、ホウ素等からなる触媒である。結晶の基本構造は層状であり層構造はグラファイト型あるいは層状窒化炭素(g-C₃N₄)型が考えられる。本研究室では大気圧窒素プラズマ装置を用いてアモルファス層状窒化炭素を合成している。試料は10 nm程度の径を有しており、高比表面積が期待できる。窒化炭素の酸素還元触媒活性を調べるため、サイクリックボルタンメトリー法(CV)[41-44]を行った。

2-8-2. 酸素還元活性

アモルファス層状窒化炭素を大気圧窒素プラズマ装置にて合成し、試料を管状炉にて熱処理した。窒素雰囲気下、0°C~550°Cまでを55分、550~600°Cまでを50分で昇温、600°Cを30分保持後、自然冷却にて30°Cとした(CN600)。

メタノール、触媒粉末、5wt%Nafion 分散液を混合後、超音波照射し触媒インクを作製した。電極表面を研磨後、触媒インクを滴下し、60°Cで30 min 乾燥したものを作用電極(WE)とした。

回転電極による CV 測定は作用極(WE)表面における酸化還元反応を測定する。電流値は反応速度、電位は参照極(RE)に対する電圧である。作用極にて発生した電子は対極(CE)に流れる。

本測定では触媒試料を塗布した作用電極上の酸化還元反応を測定した。酸素の還元反応による電流、電圧を測るため、電解液への窒素吹き込み時(酸素無し)の酸化還元反応の電流値をバックグラウンドとして、酸素吹き込み時(酸素飽和)の電流値から差し引いた。参照極はAg/AgCl、対極は白金、窒化炭素触媒を塗布した作用電極を用いて酸素の還元開始電位(E_{ORR})を測定した。支持電解液は0.1 M H₂SO₄、回転数は400~2000 rpm 間を400 rpm ステップとした。電位走査範囲-0.056~0.944 V(vs.Ag/AgCl)、走査速度5 mV/sec、N₂およびO₂飽和状態にて電流値を測定した。

図2.16にCN600の負方向電位走査のCV測定結果を示す。WE電極回転数を上げていくと電流値はいくらか増加する。しかしながら限界拡散電流は見られない。このことはCN600が高抵抗であるため、WE電極での電圧降下が大きくなっていると考えられる。表2.4に酸素還元開始電位(E_{ORR})を示す。電流値が2 μA/cm²(電極幾何面積)あるいは電流が流れ始める点で見積もるとそれぞれ0.63 V(vs.Ag/AgCl)、0.72 V(vs.Ag/AgCl)となり、白金と炭素の混合物Pt/Cに迫るE_{ORR}が得られた。

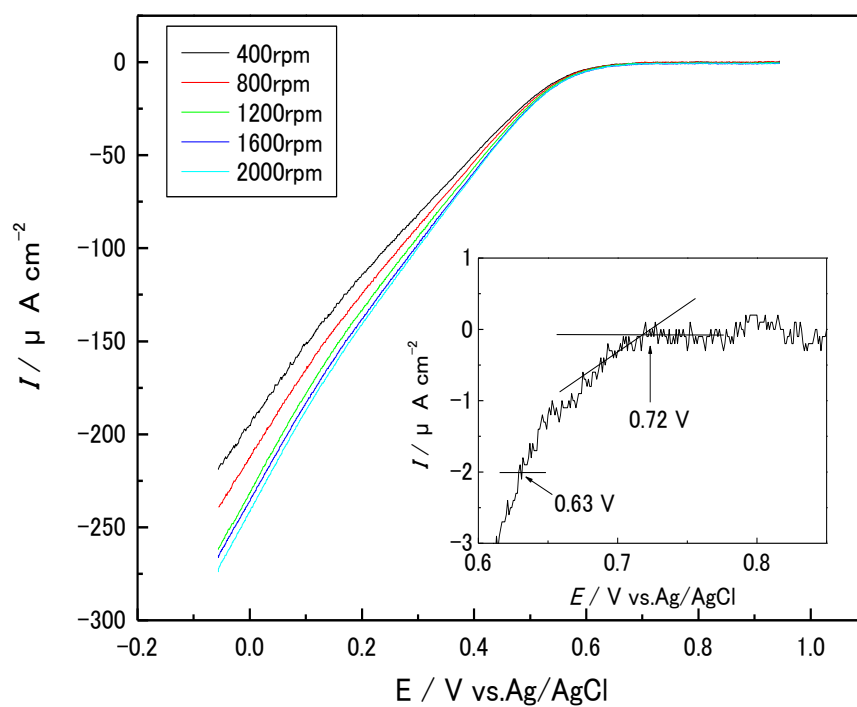


図 2.16 CV 測定結果. O_2 飽和状態時の電流値からバックグラウンドとして N_2 飽和時の電流値を引いている. 電極回転速度を上げていくと電流値の増加が見られるが, 限界拡散電流は見られない.

表 2.4 酸素還元開始電位. 電流値が $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (電極幾何面積) あるいは電流が流れ始める点で見積もるとそれぞれ $0.63 \text{ V}(\text{vs. Ag/AgCl})$, $0.72 \text{ V}(\text{vs. Ag/AgCl})$ となり, 高い E_{ORR} が得られた

	CN600		Pt/C
$E_{\text{ORR}} (\text{V vs. Ag/AgCl})$	0.63	0.72	0.80
$E_{\text{ORR}} (\text{V vs. RHE})$	0.88	0.97	1.05

2-9. 小括

大気圧窒素プラズマ法によりナノ径のアモルファスな層状窒化炭素を合成してきた。この手法はラジカル窒素と原子状カーボンを経由してプラズマ熱により発生させ、触媒などを用いず直接的に反応させる点に特徴がある方法である。この方法により C_3N_4 の理論組成比に近いナノアモルファス層状窒化炭素の合成を行い、SEM-EDS による形状観察、組成分析を行った。その結果、約 10 nm ϕ の粒子が複数回に渡って凝集を繰り返し、最終的に 10 μm の塊となって基板上に堆積していることが判明した。 $[N]/[C]$ 比は 1.24 であり、不純物元素として H と少量の O が含まれている。熱処理により不純物の除去を試みた結果、340°C で末端構造物の $C\equiv N$ 結合が除去されたが、より高温では窒化炭素が分解した。この結果より窒化炭素に結合した不純物 H の除去は熱処理では難しいことが分かる。窒化炭素への H の混入は、合成中及び合成後の大気曝露による 2 種類に分けられる。大気曝露による水の吸着を調べるため、窒化炭素の乾燥後の質量の変化を調べたところ、質量増加が見られ、大気曝露による水の吸着が確認された。吸着水は加熱により除去されることも分かった。合成中の H の窒化炭素への混入を防ぐため、コールドトラップによる原料 N_2 ガスの純化を試みたが、原料 N_2 ガスからの水分の除去には成功していない。現状合成技術での、H フリー窒化炭素合成には、原料 N_2 ガスからの不純物(H)混入阻止という課題が残った。

窒化炭素は光触媒や燃料電池用電極触媒としての利用が期待されている。大気圧窒素プラズマ合成したナノアモルファス層状窒化炭素を 600°C で熱処理したものを、サイクリックボルタンメトリー法により酸素還元能を評価したところ Pt に匹敵する酸素還元開始が見られたが、触媒の抵抗が大きく、低抵抗化による電流の増加が課題となる。

第3章 レーザー加熱ダイヤモンドアンビル(LHDAC)の改良と結晶性窒化炭素の高温高压合成

3-1. 目的

第1章, 第2章で紹介したように, Liu, Cohen 等により超硬質窒化炭素が提案されて以来, 実験的合成が試みられてきた. 本研究室においても大気圧窒素プラズマ法にて合成したナノアモルファス層状窒化炭素を出発試料として高温高压合成法により超硬質結晶性窒化炭素の創製を目指してきた. これまでに, レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル(LHDAC)法により斜方晶窒化炭素 $C_2N_2CH_2$ が合成され, その体積弾性率は $K=258.0\pm3.4$ GPa(ダイヤモンドの約60%)である. バンド計算によると本試料は半導体で, そのバンドギャップは約7 eV と非常に大きいと予想される.

LHDACは100 μm ϕ 程度の金属ガスケット試料室に出発試料を充填し, 加圧下で試料にレーザーを照射して加熱する方法である. 加熱の範囲, 温度均質性, 加熱の時間安定性はレーザーの強度分布と試料の吸収率に依存する. 試料, 金属ガスケット, ダイヤモンドにより試料室空間が作られているが, 試料と接するダイヤモンドの高い熱伝導率による冷却で試料に強い温度勾配が生じる. そのため, LHDACにより合成された試料の均質性は他の高温高压合成法と比較して非常に悪い. 試料のサイズが nm オーダーとなることが多く, 数10 μm の大きな試料を確保できない.

本研究では高温高压合成法であるレーザー加熱ダイヤモンドアンビル(LHDAC)を改良し, 光学物性測定が可能な数10 μm の大きな試料径を持つ斜方晶窒化炭素の合成を試みた.

3-2. 実験方法

3-2-1. 高压発生装置

図3.1にダイヤモンドアンビルセル(DAC)の概略を示す[45]. ダイヤモンドとガスケットに挟まれた空間が試料室となる. 穴を開けた金属ガスケットを上下のダイヤモンドアンビルで挟みアンビルの平行, 並進を保ちながら上下からアンビルに荷重を掛ける. アンビルに掛けられた荷重はアンビル先端に集中し, 高圧力を発生させる. 試料は試料室に圧力媒体, 圧力マーカー等と共に封入される. 発生させる圧力により, ダイヤモンドアンビルの先端径と試料室サイズは変わり, 高圧力であるほどアンビル先端径, 試料サイズは小さい. 本研究で使用する圧力は40 GPa程度であり, DACのアンビル先端径は300~350 μm ϕ , 試料サイズは130 μm ϕ である.

図3.1に示されるダイヤモンドを支える台座は超硬物質 WC である. 台座の中心に穴が開けられている. この穴とダイヤモンドを通して試料室内にレーザーを照射して高压合成, 高压処理あるいは X 線を照射し結晶構造を調べる事ができる.

本研究ではレバー型(Mao-bell 型, クジラ型)と対称型の両方の DAC を使用している. レバー型は「てこ」を利用して試料に荷重を加えているのに対し, 対称型は四方にあるネジを締め付ける事で荷重を加えている. 圧力測定はルビー蛍光法[46-48]またはダイヤモンドアンビル先端のラマン散乱測

定[49, 50]から決定した.

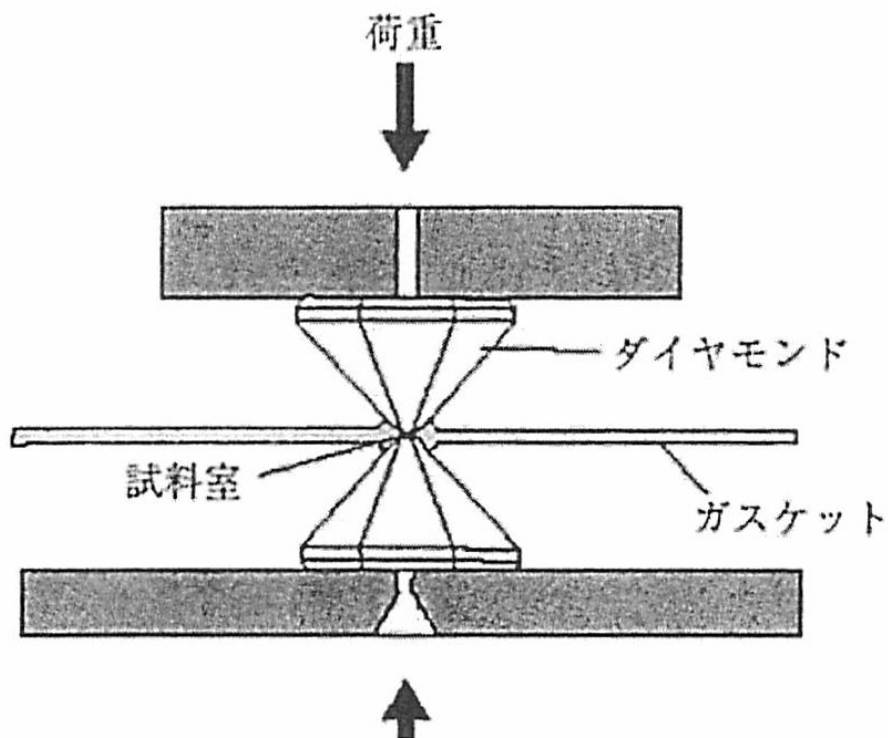


図 3.1 ダイヤモンドアンビルセル(DAC)の概略. 試料室はダイヤモンドの先端とガスケットからなる. 荷重を加える事でダイヤモンド先端に高圧力が発生する.

3-2-2. レーザー加熱と測温[45]

ダイヤモンドを通して試料にレーザーを照射する事で高圧下の試料の加熱が可能となる. 加熱用レーザーとしては近赤外線 YAG レーザーやファイバーレーザー, 遠赤外線 CO₂ レーザーが用いられる. 加熱効率は試料自体の吸収率に依存し, 吸収率が低い場合はレーザー吸収体として白金や金の箔や粉末を試料と共に試料室に封入する. また, ダイヤモンドは熱伝導率が高いため, 断熱材として NaCl や石英ガラス等を使用する場合もある.

本実験では波長 1 μm のファイバーレーザーを使用した. レーザー吸収体として金のスパッタ粒子を試料表面に載せている. 断熱材は NaCl を使用し, 合成後に水を使用して回収試料から NaCl を除去している.

測温方法は放射温度計を使用している. 物体から放射される光を分光して波長に対する放射のエネルギー密度を測定し, (3.1)式のプランクの輻射公式でフィッティングして温度を決定した.

$$I(\lambda, T) = \frac{2h\pi c^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} \quad (3.1)$$

ここで I は黒体輻射スペクトル強度, λ は波長, c は光速, h はプランク定数, k はボルツマン定数, T は温度である.

3-3. ナノアモルファス層状窒化炭素のペレット化による組成の変化

LHDAC 実験に用いるため, 大気圧窒素プラズマ合成窒化炭素をハンドプレスを用いて試料をペレットにしている. 窒化炭素を粉末からペレットにすると, 目視により黄色の粉末が赤色透明となる. 大気圧プラズマ法で合成した窒化炭素はアモルファスであり, 準安定相なため反応性に富む. ペレット化に際し試料の組成が変化しないか SEM-EDS を用いて調べた.

表 3.1, 表 3.2 にペレット時の組成を示す. 表 3.1 から分かるように, アニール済みの出発試料をペレット化しても, 組成の変化は無い. アニールにより窒化炭素が安定化している事が分かるが, アニール, ペレット化の両方共, 合成直後の窒化炭素と比べて O が増加しているため, H も同様に増加している事が推察される.

一方で表 3.2 から, アニール無しの出発試料をペレット化すると, 明らかに N と O が増加する. 石英基板, Mo 基板に堆積させ, アニールを行っていない試料は両方ともペレット化により N/C 比が 1.2 から 1.5 と増加し, O も 10 at% に増加している.

ペレット化前後での XPS, FT-IR 等の化学結合状態分析が不十分で詳しいことは不明であるが, ペレット化, アニールによる組成の変化から, H, O フリー窒化炭素を高温高压処理するために DAC への封入前の処理方法も検討する必要がある.

表 3.1 アニール済み窒化炭素のペレット化による組成変化 (at%). ペレット化による組成変化は見られない.

	ペレット	粉末
基板	Mo	Mo
C	40.12	42.42
N	53.87	52.08
O	4.27	5.5

表 3.2 アニール無し窒化炭素のペレット化による組成変化 (at%). ペレット化により [N]/[C]比の増加と O の増加が見られた.

	ペレット		粉末
基板	石英	Mo	Mo
C	36.02	35.02	43.34
N	53.95	54.2	53.89
O	10.03	10.78	2.76

3-4. レーザー加熱方法 1

図 3.2 に先行研究で行われた LHDAC 方法を示す[38]. 試料室に断熱材を使用せず, 試料のみを詰めている. また, ファイバーレーザーは集光されており, $10\ \mu\text{m}\phi$ 程度である. ファイバーレーザーの強度はガウス分布であるため, ファイバーレーザー光の中心から離れるにつれて急峻に加熱が弱まっている. 以上の理由により, 試料の加熱範囲は狭く, 不均質である事から回収される斜方晶窒化炭素の結晶粒径は $100\ \text{nm}$ 程で非常に小さく, 出発試料であるアモルファス窒化炭素と混在している. そのため, 物性測定は XRD と TEM に限られている.

この問題を解決するため, 後述する加熱方法により出発試料が混在しない数 $10\ \mu\text{m}$ のバルク結晶性窒化炭素の作製を目指した.

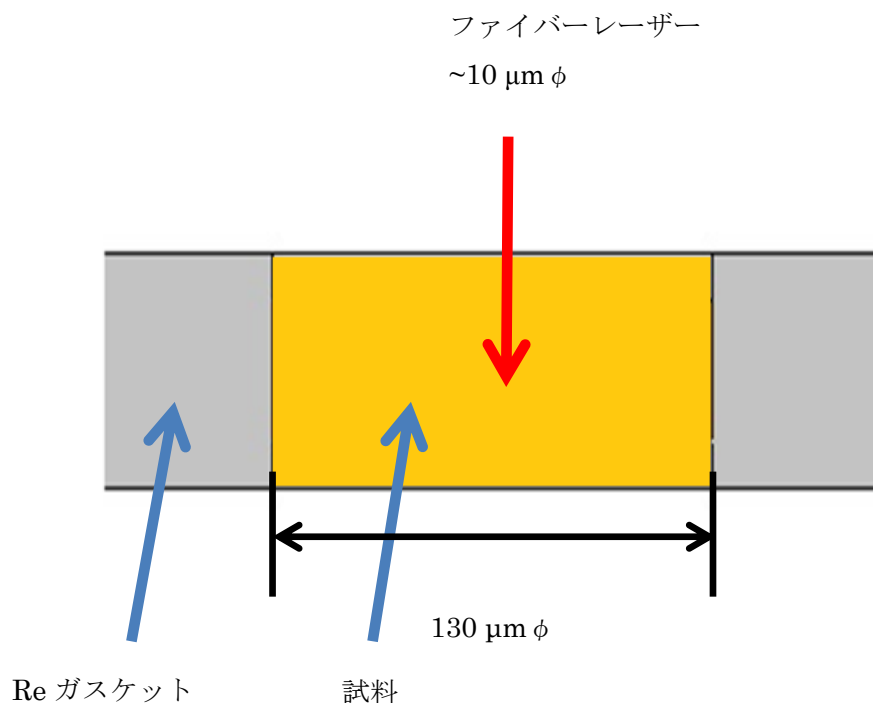


図 3.2 レーザーによる加熱方法 1. 試料室内に試料のみを封入し, 絞られたレーザーを使用して加熱する. 断熱材が無い場合ダイヤモンドに接する試料は強く冷却される. レーザー径が小さく, 加熱範囲は狭い.

3-5. レーザー加熱方法 2

3-5-1. 加熱条件

図 3.3 に試料構成を示す. 金スパッタにより窒化炭素の表面に金を成膜して加熱する方法で, 広く行われている[38]. ファイバーレーザーに対する金の反射率は高く, 加熱効率は良好ではない. しかし金スパッタ膜にファイバーレーザーが照射されると, スパッタ粒子内でファイバーレーザーが幾度も反射される. これにより金スパッタ膜の最終的な吸収率は向上する. 加熱された金スパッタ膜からの熱伝導により試料は加熱される. 断熱材として NaCl を使用し, 加熱後は水に NaCl を溶かして除去する事で試料表面を露出させた.

ファイバーレーザーはビームエキスパンダーと π シェーパーを使用してフラットトップで広いレーザー径とした. 窒化炭素の吸収率は低いため, 金スパッタを行うことで試料のレーザー吸収率を向上させて拡大したレーザーを使用しての加熱を可能とした.

レーザー光の拡大と分布の平坦化, 断熱材の使用によるダイヤモンドによる冷却の緩和により結晶性窒化炭素の成長を試みた.

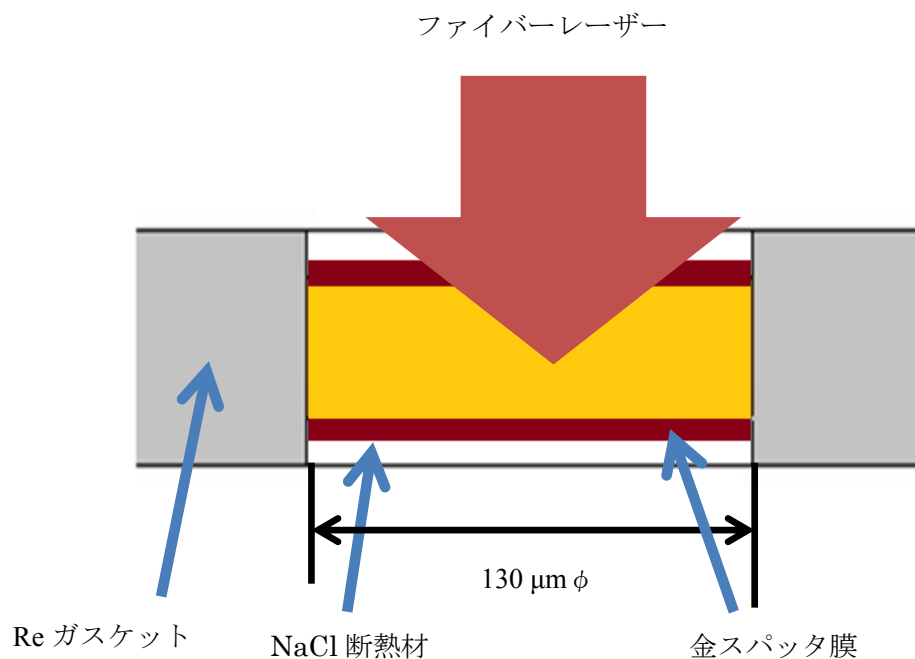


図 3.3 レーザーによる加熱方法 2. 断熱材を使用し, ダイヤモンドによる試料の冷却を抑制した. レーザー径を拡大し, レーザーエネルギー分布をフラットトップとした. レーザー吸収体として金を試料表面にスパッタした.

3-5-2. XRD 結果

図 3.4 にレーザー加熱法 2 により、複数の温度で高温高压処理を下試料の XRD 結果を示す。高エネルギー加速器機構のフォトンファクトリーのビームライン AR-NE1 を使用した。コリメーターは 50 μm ϕ 、検出器はイメージングプレート(IP)を使用している。

測温不可は輻射光が得られず、温度計測が出来なかった事を意味している。赤が斜方晶窒化炭素、緑が NaCl 断熱材、紫が Au、青がダイヤモンドの回折線である。本結果から 40 GPa では 2000 K 以上に加熱すると斜方晶窒化炭素が合成されると言える。また、斜方晶窒化炭素が得られた場合はダイヤモンドも同時に存在する。2000 K のダイヤモンドの回折強度は 2500 K, 3000 K のそれよりも強い。レーザー加熱位置と XRD 測定時の X 線照射位置は必ずしも一致しないためダイヤモンドと斜方晶窒化炭素の存在比に場所依存性(温度依存性)があることも考えられる。

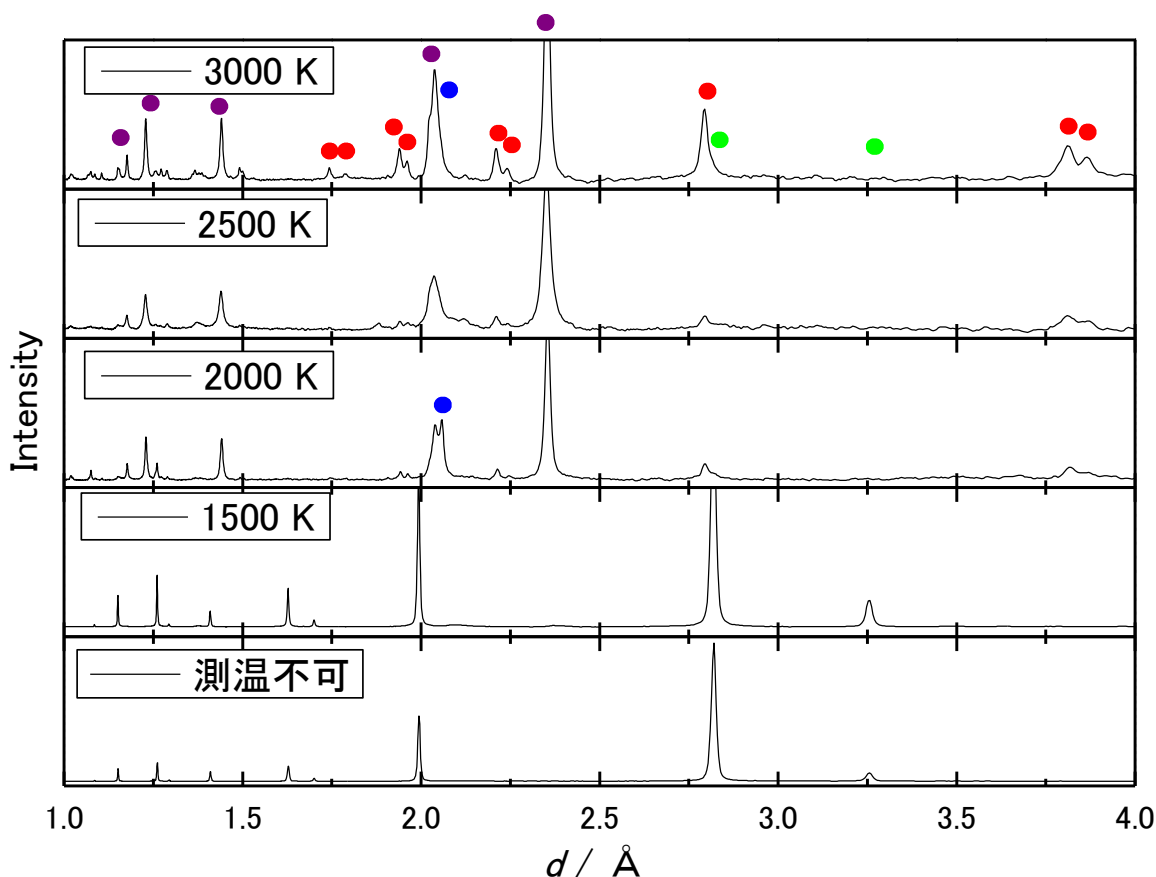


図 3.4 圧力 40 GPa における LHDAC 結果. 赤が斜方晶窒化炭素, 緑が NaCl 断熱材, 紫が Au, 青がダイヤモンドである. 加熱温度 2000 K から斜方晶窒化炭素とダイヤモンドが生成した.

3-5-3. SEM-EDS による形状と組成分析

形状観察と組成分析のため, SEM-EDS をおこなった. 装置は愛媛大学 GRC の JSM-7000F を使用した. 導電性を確保するために Os を厚さ 5 nm で合成試料表面にコーティングしている.

図 3.5 に回収試料の SEM の二次電子像を示す. レーザーによる加熱中心部に 5 μm 程の大きな結晶が見られる. 図 3.6 に加熱中心からの結晶粒径の変化を示す. 加熱中心から遠ざかるにつれて結晶サイズは小さくなり, 0.5 μm 程まで小さくなっている. 加熱分布が平坦でないため, 加熱中心は高温になり, 中心から離れるに従い低温になっていると考えられる. 高温であれば結晶成長速度が速いため結晶粒径に違いが表れている.

反射電子像で明るい部分は金である. 加熱不十分な領域(レーザー非加熱部)のアモルファス窒化炭素の部分は均質に明るいことから金スパッタ膜が移動せずに成膜されている. 一方で結晶相が存在する部分は金が存在せず, 加熱中心から外縁部に向かって移動している. 高温により熔融した金が熱拡散により移動し, 外縁部で温度が下がったため固化したためと考えられる. 金の固化位置と結晶の成長開始位置がほぼ同じであることから, アモルファス窒化炭素から斜方晶窒化炭素の変化に必要な温度(2000 K)は金の融点(40 GPa で 2700 K[51])に近いと示唆される.

表 3.3 に加熱不十分な領域(レーザー非加熱部)のアモルファス窒化炭素と斜方晶窒化炭素の EDS 結果を示す. アモルファス窒化炭素の N/C 比は窒化炭素ペレットと比べて減少しているが, O は増加している. 斜方晶窒化炭素の O が減少していることから結晶化により O が放出され, アモルファス窒化炭素は O を吸収している事が分かる. ペレットと比べて[N]/[C]比が減少しているため一部の窒化炭素は窒素ガスとダイヤモンドに分解しており, XRD の結果とも一致している.

3-5-4. 加熱部端部における組成変化

図 3.7 と表 3.4 に結晶相, 結晶相とアモルファスの境界, アモルファスの組成を示す. スペクトル 1~10 は結晶相の組成である. [N]/[C]比はほとんどの測定点で 1 以上である. また, Au も 1at%以下で少量である. スペクトル 13-15 はアモルファス窒化炭素の組成を示している. N/C 比は 1 より小さく O も増加している. O の量はペレットと同量であり高压下で変化していない. 16~18 は反応の境界であり, アモルファスと斜方晶が混在している. そのため C, N, O の値はアモルファス窒化炭素と斜方晶窒化炭素の中間値となっている.

表 3.3 結晶相とアモルファス窒化炭素の組成 (at%). 表 3.4 の斜方晶(Label1-10)とアモルファス(Label13-15)の平均組成. 斜方晶窒化炭素は加熱不十分なアモルファス窒化炭素より[N]/[C]比が大きい. 結晶化に伴いOが減少した. Auは加熱により熔融し, 加熱中心から加熱部の端に移動したためレーザー加熱部の Au は減少した.

	[N]/[C]	C	N	O	Au
斜方晶	1.22	43.54 \pm 5.96	53.10 \pm 5.57	2.83 \pm 2.00	0.52 \pm 0.32
アモルファス	0.72	51.52 \pm 4.04	37.13 \pm 3.65	8.66 \pm 1.23	2.69 \pm 0.56

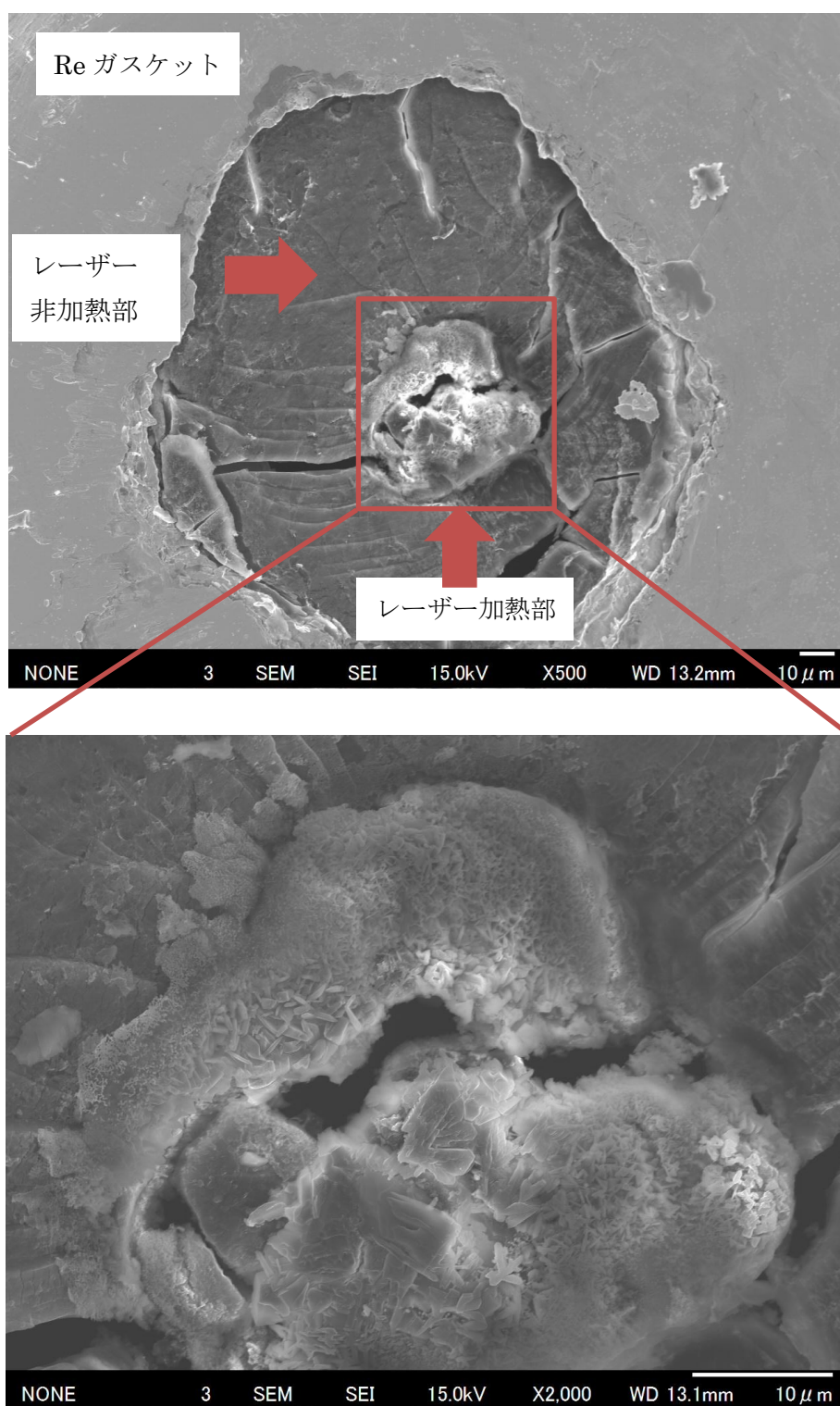


図 3.5 SEM 二次電子像による形状観察. 加熱中心に約 5 μm の結晶粒が見られ, 中心部からの距離に比例して結晶粒が小さくなる.

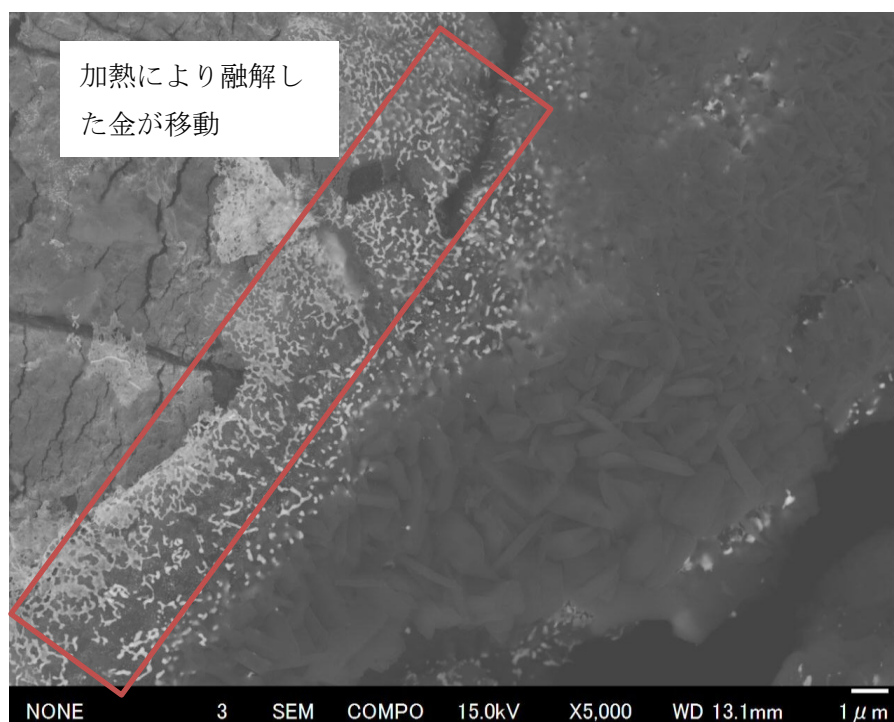
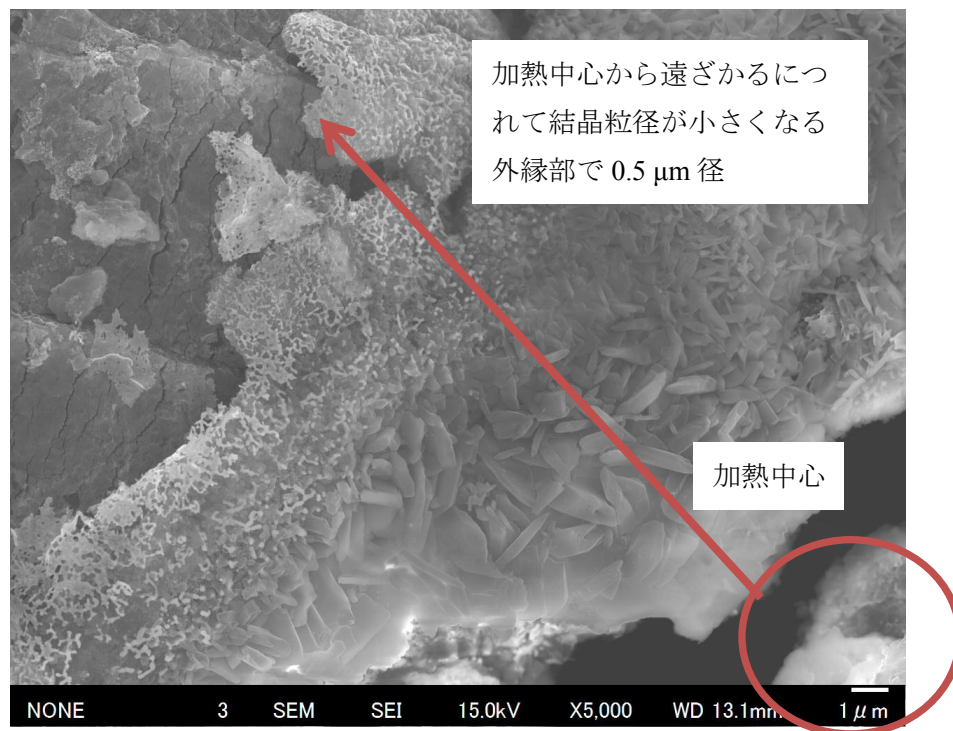


図 3.6 加熱中心からの結晶粒径の変化と金粒子の移動. 加熱中心部から外縁部に向かい結晶粒が小さくなる. 溶融した金が外縁部で凝集, 固化している.

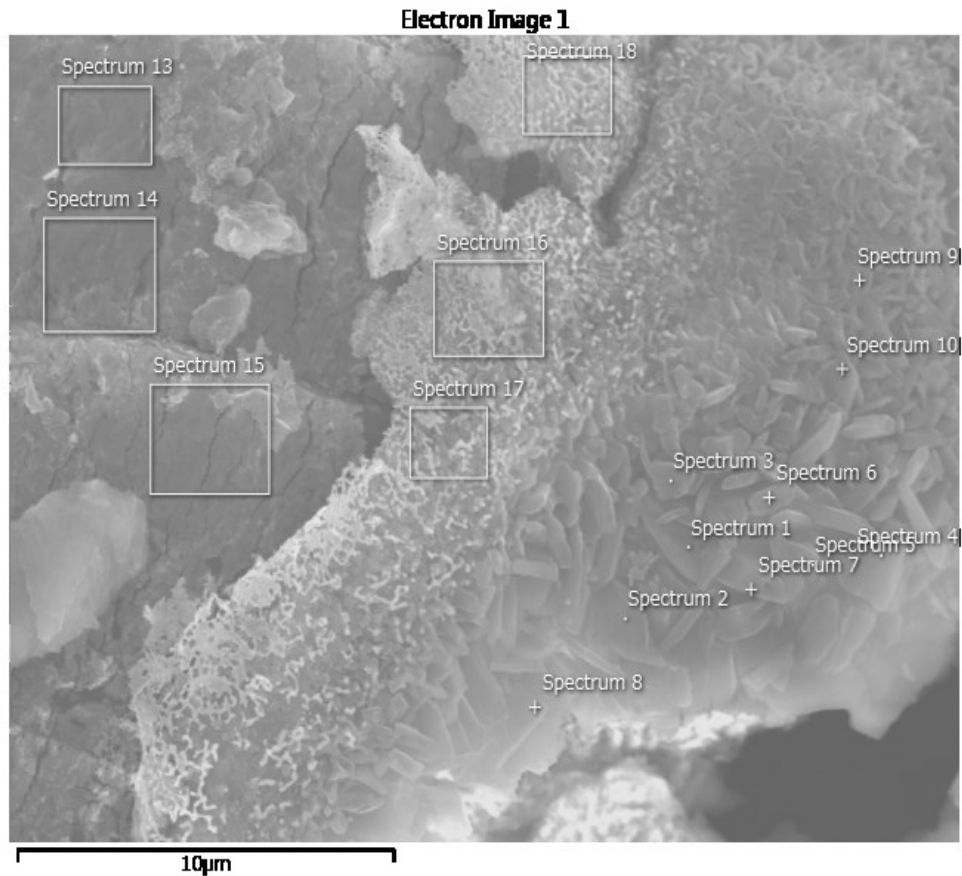


図 3.7 結晶相-アモルファス境界. Spectrum 番号は EDS 測定的位置. 表 3.4 の Label 番号と対応している.

表 3.4 結晶相-アモルファス境界の組成変化 (at%). Label1-10 は斜方晶窒化炭素, 13-15 はアモルファス窒化炭素, 16-18 は相の境界位置である. 結晶相は O, Au が減少し, 窒素リッチであるが, アモルファス相は O が多く, [N]/[C]比が小さい.

Label	[N]/[C]	C	N	O	Au		Label	C	N	O	Au
1	0.73	56.48	41.11	1.36	1.04	1.31	9	42.25	55.31	1.68	0.76
2	1.35	41.44	55.82	2.55	0.18	1.17	10	44.75	52.40	1.96	0.88
3	1.41	37.95	53.40	8.35	0.30	0.64	13	53.94	34.35	8.73	2.98
4	1.35	41.27	55.67	2.68	0.38	0.88	14	46.85	41.26	9.85	2.05
5	1.17	44.68	52.22	2.46	0.64	0.67	15	53.76	35.79	7.40	3.05
6	1.56	38.19	59.55	2.01	0.24	0.87	16	48.52	42.00	6.06	3.41
7	0.93	50.44	46.71	2.19	0.65	1.14	17	42.81	48.96	6.30	1.93
8	1.55	37.99	58.84	3.03	0.13	1.04	18	45.73	47.35	4.63	2.29

3-6. レーザー加熱方法 3

3-6-1. 加熱条件

金スパッタ膜を使用したレーザー加熱は普及している加熱方法であるが、3.5 節で説明したように、目標とする試料サイズを合成する事が困難であることが分かる。そこで空洞体の原理を利用した、新規な加熱方法により試料の均質加熱を試みた。図3.8に示す構成では、穴を開けた Au カプセルに試料を入れて、Au カプセルを DAC 試料室に封入している。穴から入射したレーザー光がカプセル内壁で反射を繰り返す。レーザー光をカプセル内に閉じ込める事で均質にレーザー光エネルギーが分布し、加熱均質性の向上が期待できる。カプセル内で反射されるレーザー光は幾度も試料を通過するため、使用するレーザーに対して吸収率の低い試料であれば反射回数が増加し加熱分布の均質性が向上する。

本研究では断熱材に NaCl を使用し、カプセルに金を用いている。レーザーは拡大せずに絞られた状態で使用している。

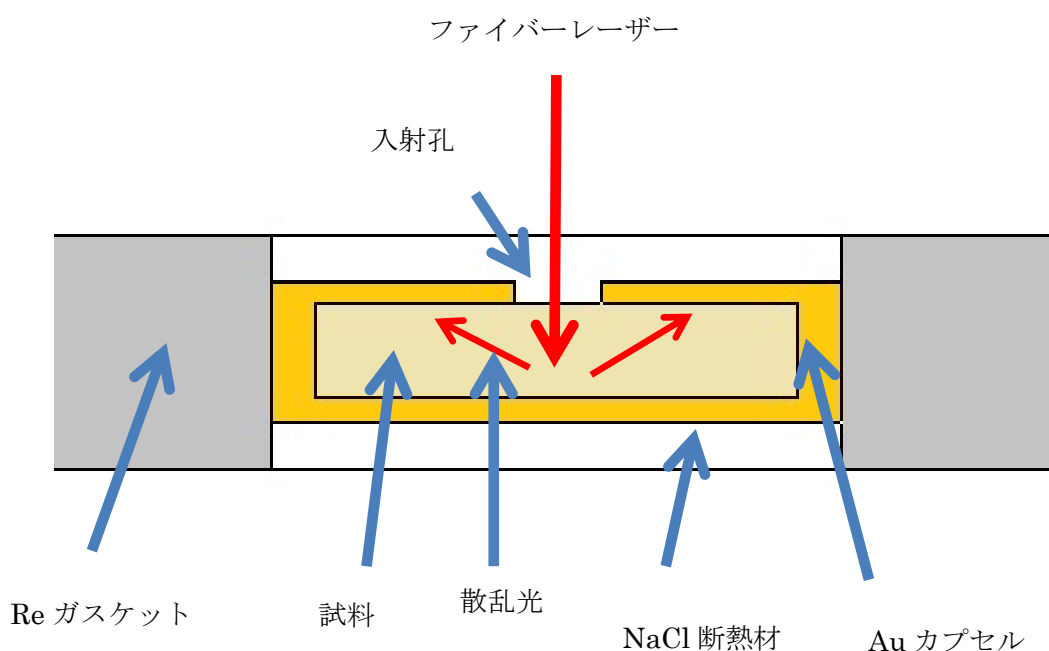


図3.8 レーザーによる加熱方法3. 空洞体を利用した加熱方法である。入射したレーザーは金カプセル内で散乱して閉じ込められる。入射レーザーによる加熱部はホットスポットとなり温度勾配が生じる。一方で散乱光は空洞体内で均質となるため、散乱光により加熱される試料は均質加熱されると予想される。

3-6-2. SEM-EDS による形状と組成分析

図 3.9 に加熱後に回収した試料の SEM 二次電子像を示す。試料室 $130\text{ }\mu\text{m}\phi$ に対してカプセルの穴は $25\text{ }\mu\text{m}\phi$ であり、面積比 1/25 で加熱が可能であった。また、試料形状については $20\text{ }\mu\text{m}\phi$ のクレーターが出来ており、窪んでいる事が分かる。金スパッタ膜を利用して加熱した場合の結晶粒は確認されず、バルク体が生成していると思われる。

図 3.10 に EDS マッピング測定結果を示す。試料部の左上はスペクトル強度が無いが、これは検出器との位置関係の問題であり、試料が金箔の影となっているため測定されていない。C が広範囲に分布しているが、N, O の強度が弱く、試料分解による窒素抜けが見られる。Na と Cl は断熱材で使用した NaCl 由来である。水による除去を行ったが、水による完全除去は困難であると予想される。金スパッタ膜で Au は溶融して移動していたが、今回の実験では金の溶融と移動は確認されず、高温高压下で金カプセルの変形はしない。そのため長時間の安定的な加熱が可能であると期待できる。

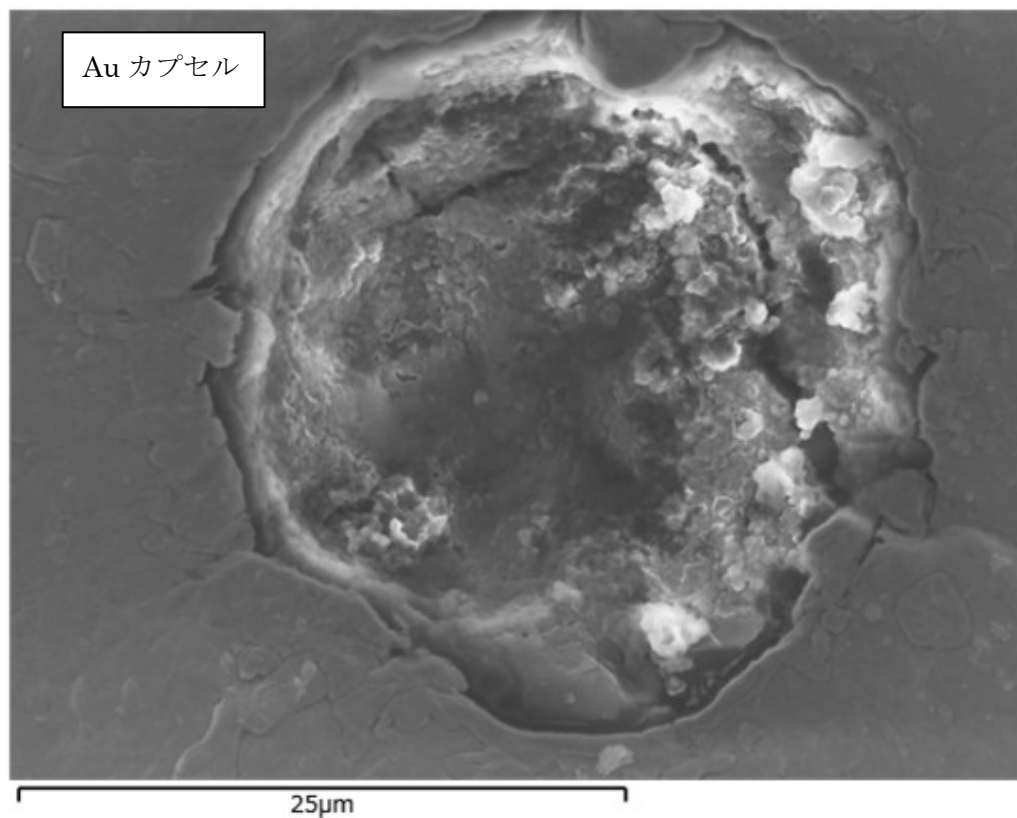


図 3.9 SEM 二次電子像による形状観察。微小結晶粒は見られず、バルク体が生成している。入射レーザーによる加熱で試料が分解しクレーター状となった。

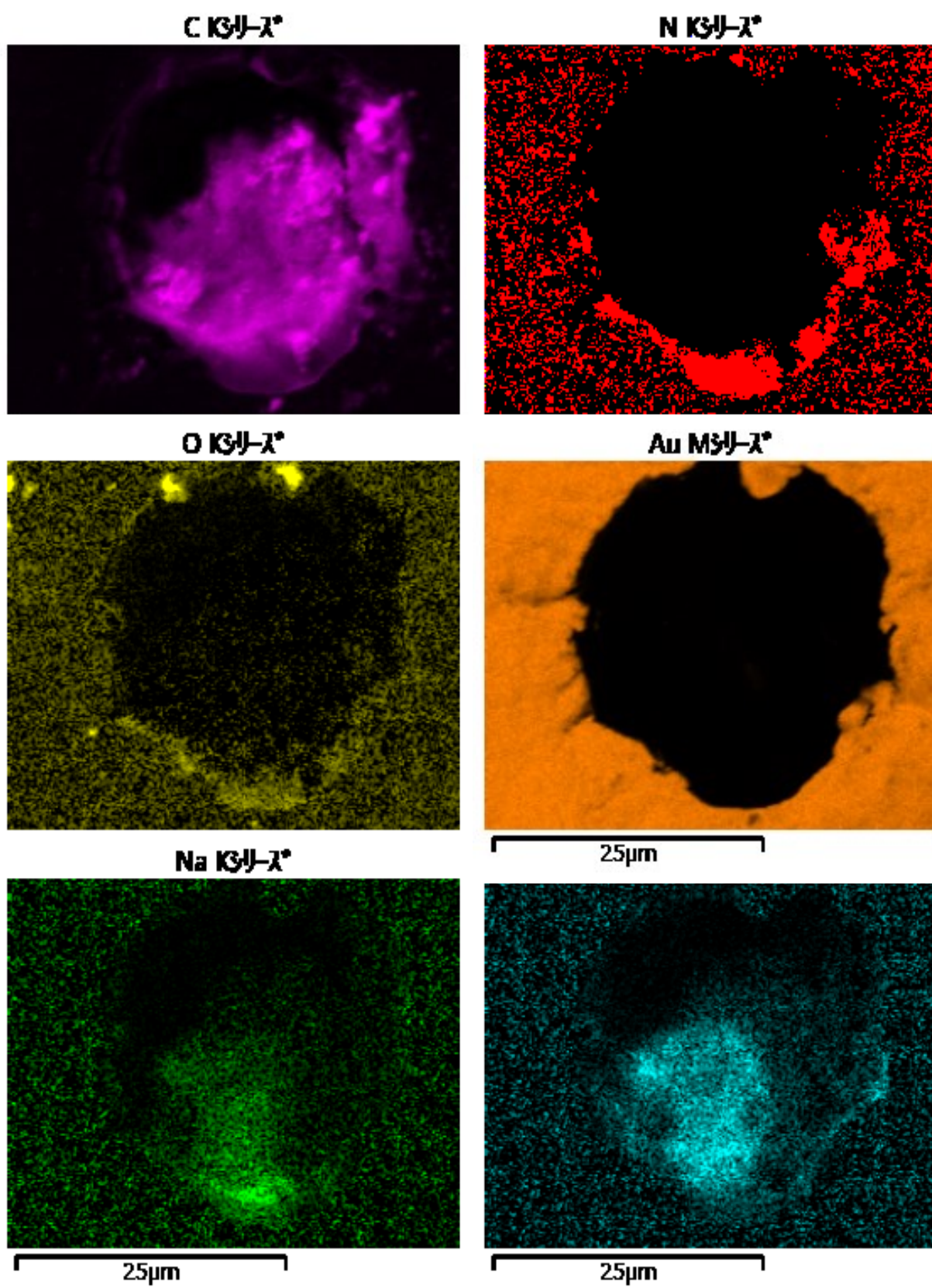


図 3.10 EDS による組成マッピング結果. 図の左上の暗部は試料部分が検出器に対して影の位置になるため信号が得られていない.

図 3.11 に各測定点の組成の定量分析結果, 表 3.5 にスペクトル 61-68 の組成平均を示す. クレーター中央が加熱中心であると考えられる. クレーター中心と橋を除くと, 組成が均一で, 加熱は均等であったと考えられる. N が 10 at% 程度であるので, 加熱温度が高かったと予想される. O は少量である事から出発試料は残っていないと推定される.

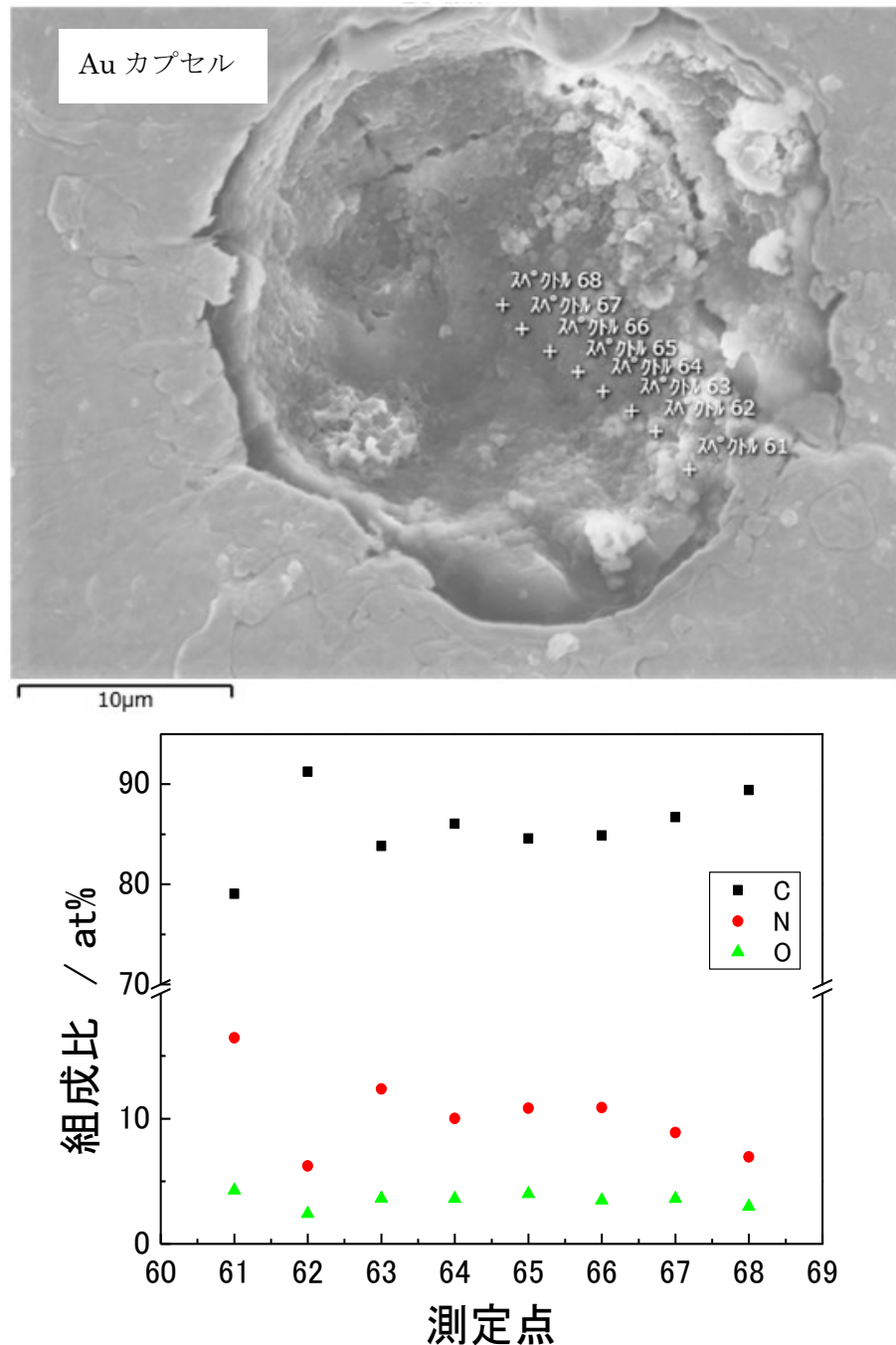


図 3.11 加熱中心からの組成変化. 加熱の不均質性による場所依存性は見られず, 試料部の組成は均質と言える. N は 10 at% 程度であることから加熱温度が高く, 出発試料が分解したと考えられる.

表 3.5 各測定点の平均組成 (at%). スペクトル 61-68 の組成平均を示す. N が著しく減少している. Na, Cl は除去しきれなかった断熱材である.

C	N	O	Na	Cl
86.67±2.72	9.44±2.23	3.38±0.53	0.16±0.09	0.34±0.19

3-6-3. ラマン散乱測定

ラマン散乱測定により試料中心部の結合状態を調べた. 測定条件は励起波長 532.15 nm, レーザー強度 0.1 mW, 露光時間 10 秒, 積算回数 30 回, 中心波数 680 cm^{-1} とした. 図 3.11 に結果を示す. 参照データとしてダイヤモンドの測定を行った. CN_x のラマン散乱はアモルファスカーボンの D バンド及び G バンドにそれぞれピークが見られる.

大気圧窒素プラズマ法により合成した出発試料の窒化炭素は, 加熱方法 1 と加熱方法 2 の LHDAC 合成試料から発光が強くラマンスペクトルが得られていない.

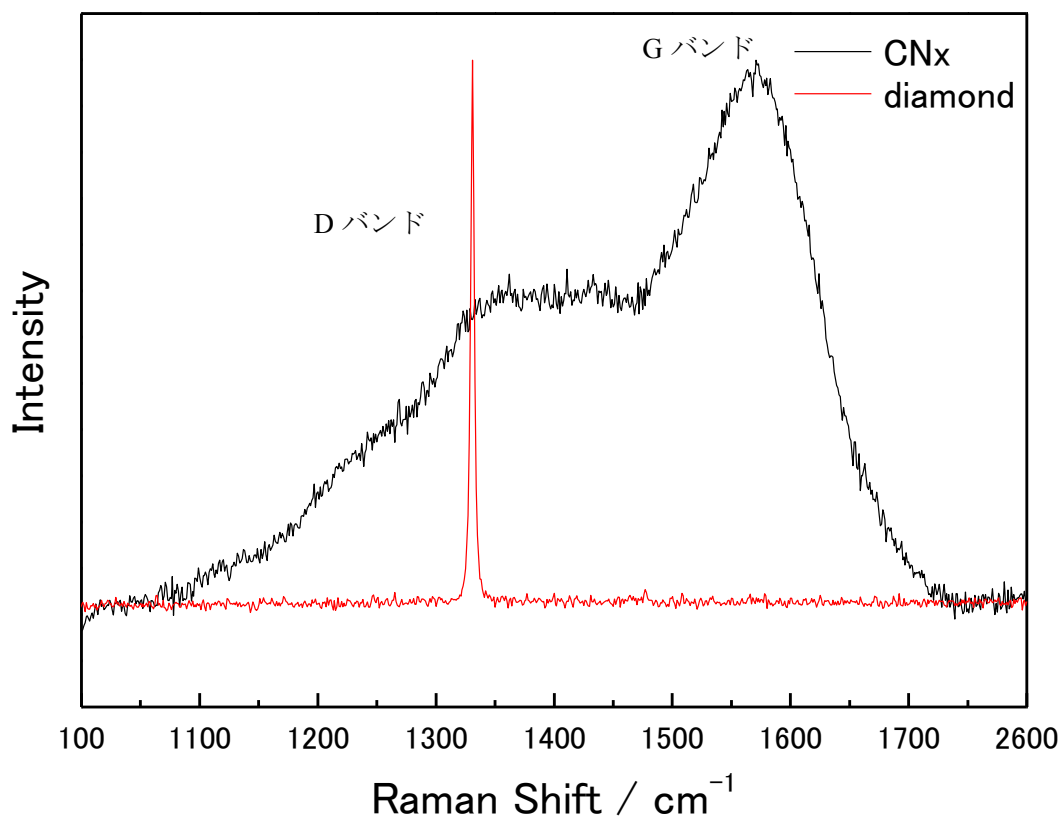


図 3.12 ラマン散乱測定結果. G バンド, D バンドに対応するピークが得られた.

3-6-4. 加熱時間による試料の変化

出発試料のアモルファス層状窒化炭素を高圧下で高温に加熱すると出発試料は分解してダイヤモンドと窒素ガスとなる。加熱時間の長短により出発試料が分解するか確認した。

図 3.13 に、40 GPa で加熱時間 10 分の SEM 像を示す。本加熱試料の表面は平滑である。表 3.6 に出発試料と本 LHDAC 試料の組成を示す。

図 3.14 に加熱時間 35 分の SEM 像を示す。試料表面の平滑さは失われており、クレーターが出来ている。クレーターの直径は狭く、3-6-2 節の実験の時よりレーザーが強く絞られている事が分かる。反射電子像を見ると、クレーターの奥が白く映っている。反射電子像では重元素ほどコントラストが明るくなり、軽元素は暗くなる。クレーター奥の明るい部分は金箔でありレーザー加熱中心のため窒化炭素の多くが分解してしまっている。レーザー径の大きさにより試料の形状が変化する事が判明し、特にレーザー中心における試料の温度分布は本加熱方法でも急峻である。

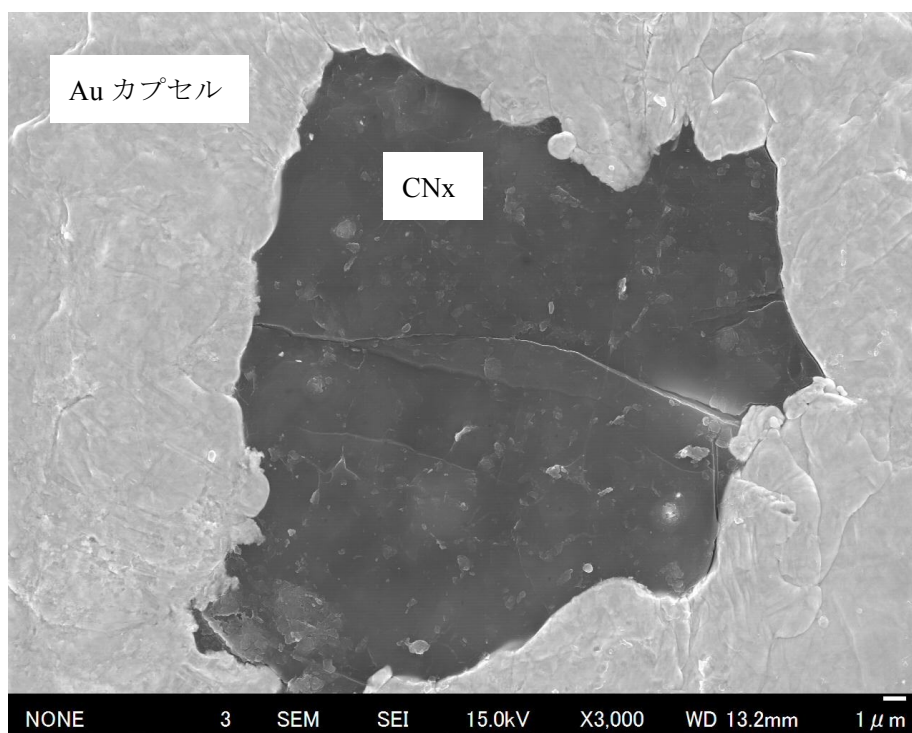


図 3.13 短時間(10 分)加熱時の試料形状。試料表面は平滑であり、試料の分解は見られない。

表 3.6 LHDAC 試料と出発試料の組成(at%). 出発試料と比較して[N]/[C]比は減少しているが, 不十分な加熱により生成されたアモルファス窒化炭素より[N]/[C]比は大きい. O が減少していることから, 斜方晶窒化炭素と出発試料の 2 相が存在すると予想される.

	N/C	C	N	O	Au
LHDAC 試料	1.22	41.55	50.54	7.88	0.03
出発試料	1.50	36.02	53.95	10.03	

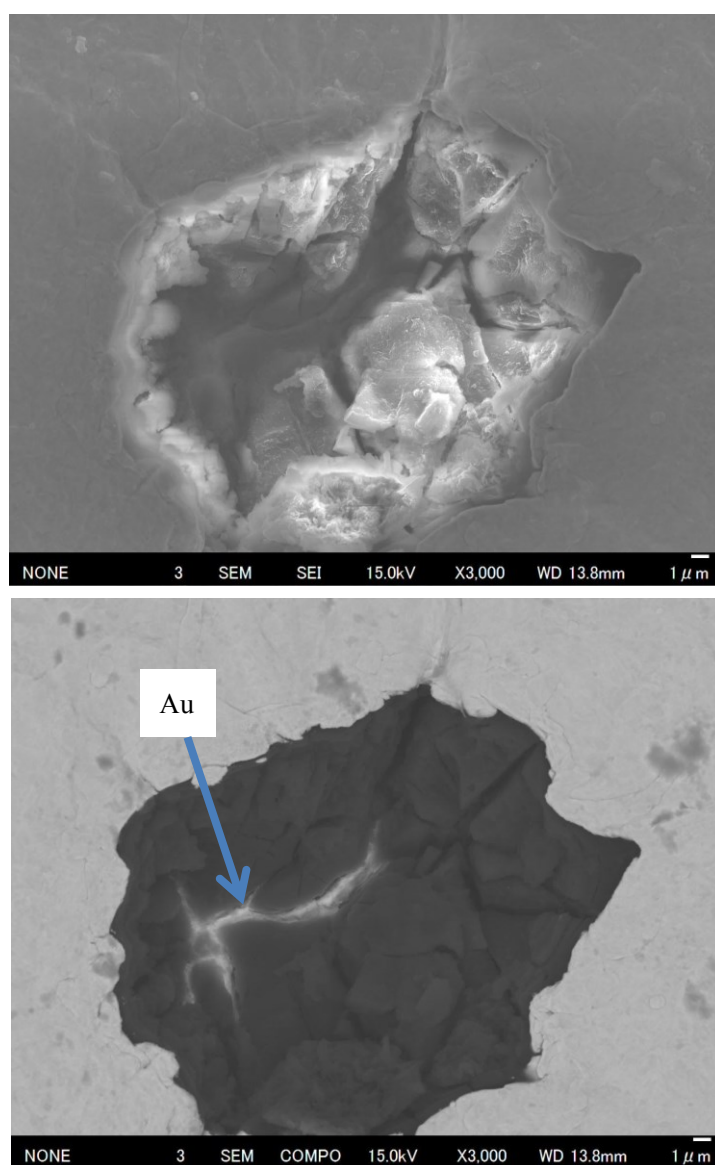


図 3.14 長時間(35 分)加熱時の試料形状. 上図は 2 次電子像, 下図は反射電子像である. 試料の分解が進み, クレーターが形成された. 反射電子像で明るい部分は金であり, 試料分解によりカプセルの内壁の露出が確認できる.

図 3.15 に図 3.14 の拡大図と表 3.7 に各測定点における組成を示す。組成にバラつきが見られるが多くの測定点で N/C 比は 1 を下回っている。金スパッタ膜を使用した場合の加熱後試料と比較して O の量が多い。加熱方法の違いにより組成が変化するが、この原因は分かっておらず更なる研究が必要となる。

今回の実験でレーザー加熱が長時間の場合、窒化炭素の分解が見られた。今後の研究では加熱時間をより慎重に決定する必要があることが判明した。また、レーザー径が細い場合は少なくとも試料露出部の温度勾配が急峻であるため、レーザー入射孔とレーザー径の大きさは同程度であるとより高均質な加熱が得られると言える。

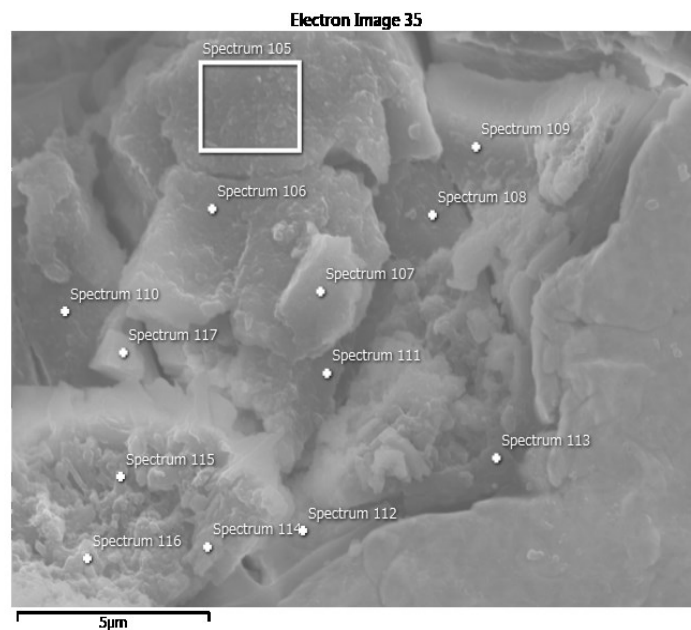


図 3.15 長時間加熱の組成の分布. Spectrum の位置が表 3.7 の Label 番号と対応している。

表 3.7 各測定点の組成 (at%). 試料位置と組成比に相関は見られないが、入射レーザーではなく、散乱光による加熱と試料分解が確認できる。

Label	[N]/[C]	C	N	O	Label	[N]/[C]	C	N	O
105	0.37	62.17	23.21	14.62	112	0.95	46.35	44.1	9.55
106	0.68	50.80	34.34	14.85	113	0.57	54.76	31.05	14.20
107	0.42	61.25	25.79	12.96	114	0.93	45.60	42.24	12.16
108	1.22	39.14	47.68	13.18	115	1.48	37.66	55.87	6.47
109	1.44	36.34	52.34	11.32	116	1.03	44.46	45.89	9.65
110	1.11	41.08	45.70	13.22	117	1.45	35.86	52.13	12.01
111	0.62	54.69	33.91	11.39					

3-7. 小括

大気圧窒素プラズマ法により合成された窒化炭素は LHDAC による高温高压合成により斜方晶窒化炭素($C_2N_2(CH_2)$)に結晶化する事が報告されている. TEM による形状観察で長さ 150 nm, 幅 10 nm 程の平板結晶と見積もられている. LHDAC は 100 μm ϕ 程のサンプルセル内に出発試料を充填し, レーザーを試料に照射して加熱する方法である. そのため加熱の範囲, 均質性, 安定性はレーザーの強度分布と試料の吸収率に依存する. 試料, 金属ガスケットと接するダイヤモンドの高い熱伝導率のために, 試料に強い温度勾配が生じる. そのため, 本 LHDAC により合成された試料の均質性は他の高温高压合成法と比較して非常に悪い. 試料のサイズが nm オーダーとなることが多く, 物性評価は TEM や XRD に限られる. これらの問題を解決するため, LHDAC の加熱方法の改良と 100 μm ϕ 程の大きさの多結晶バルク体合成を試みた.

第一に, 絞られたレーザーをビームエキスパンダーにより拡大し, π シェーパーによりレーザーの強度分布を平ら(ガウシアン分布 \rightarrow フラットトップ)にした. LHDAC に用いられるレーザー波長は 1 μm が多いが, 窒化炭素はその波長に対する吸収率が低い. そのためレーザー径の拡大に伴うエネルギー密度の低下のために窒化炭素の加熱は不十分である. 良好な加熱を行うため窒化炭素表面に金をスパッタする方法がある. 金スパッタ法により窒化炭素の表面に微細な金粒子が付着する. 微細な金粒子にレーザーを入射すると, レーザーは金粒子に反射されるが, 反射された一部のレーザーは近傍の金粒子に再度入射する. これらを繰り返すことで金スパッタ膜に対する最終的な吸収率は大きく増加する. レーザーにより加熱された金スパッタ膜からの熱伝導により試料は加熱される. 金スパッタ窒化炭素と拡大されたレーザーを用いることで 5 μm ϕ 程の結晶粒径を持つ斜方晶窒化炭素が合成された. しかしラマン散乱測定の結果, 斜方晶窒化炭素の格子振動由来のラマンスペクトルは観測されず, 出発試料由来の発光のみが見られた. このことは, 5 μm ϕ 程の斜方晶窒化炭素が合成されるものの, 出発試料の残存があることを示している.

第二の方法は空洞体の原理を利用する方法である. サンプルセルの構成を改良し, レーザーを空洞体に閉じ込め加熱均一性を高めた. 空洞体は穴を開けた金カプセルとし, その中に窒化炭素を詰めた. 空洞体(金カプセル)の中にレーザーを入射すると空洞体内でレーザーが拡散反射する. その結果空洞体内のレーザーはあらゆる方向に何度も試料を通過し, 試料の均一加熱が実現できる. 予備的な結果としては, 本方法により加熱した試料のラマン散乱と SEM-EDS による形状観察, 組成分布を測定した. 測定箇所はレーザーの入射孔を通して観察できる 25 μm ϕ の領域である. ラマン散乱測定では出発試料由来の発光は測定されず, 加熱温度が高かったためと考えられるが, 窒素成分が減少しており, アモルファスグラファイト由来の G バンドと D バンドに位置するラマンピークが得られた. SEM 像から 20 μm ϕ 程のバルク体が見られ, EDS 結果は, 窒素量は減少しているものの均質な空間組成分布が得られた. 合成試料の確たる評価を行うためには, 今後の課題として空洞体(金カプセル)からの合成試料の取り出しと TEM-EDS による結晶分布と組成分布の確定が必要となる. 本法により加熱方法を調整することにより, 斜方晶窒化炭素結晶バルク体の合成が可能となると思われる.

第4章 マルチアンビル(MA)高圧装置によるアモルファス層状窒化炭素とレニウムを用いた超硬質炭化レニウムの合成

4-1. 目的

超硬物質は研磨や切削工具に使用されている。超硬物質のデザイン方法として 4d, 5d 遷移金属とホウ素、炭素、窒素のような軽元素の合成が知られている。Re の体積弾性率が 352 GPa[52]に対して、 Re_2C ($\text{P6}_3/\text{mmc}$, 405 GPa)[53-55], Re_3N (P-6m2 , 395 GPa), Re_2N ($\text{P6}_3/\text{mmc}$, 401 GPa)[56]が既に合成され、体積弾性率が実験的に求められている。単体の Re と比較して約 50 GPa の体積弾性率の向上が見られる。 Re_3N と同型構造の Re_3C の合成報告は今日までされておらず、理論計算があるのみである[57]。Re とカーボンを用い合成実験で、 Re_2C は広範囲の高圧高温条件(0~70 GPa, 0~4000 K)の反応生成図が報告されている[54, 55]。図 1 に示すように反応の低温境界で Re と Re_2C の 2 相が、高温で Re_2C が合成されている。 Re_2N と Re_3N は Re と液体窒素を DAC に封入し、LHDAC 高温高圧により合成している。以上の報告では、Re とカーボン、Re と窒素の 2 元素を出発試料とする合成である。Re, C, N の 3 元素を出発試料とする合成は行われていない。吾々は大気圧窒素プラズマ合成法で窒化炭素を合成している。本試料はナノ粒子、アモルファスであり準安定的である。反応性に富むナノアモルファス層状窒化炭素と Re の高温高圧合成を行うことで Re と C, N がどのような反応を示し、新規物が得られるかマルチアンビル合成により探索を行った。

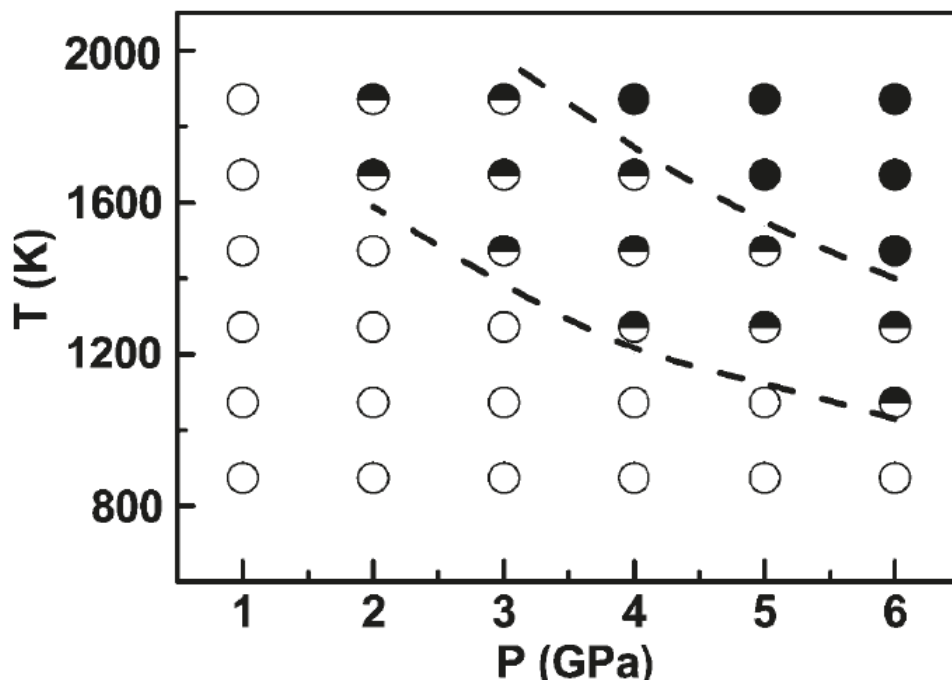


図4.1 Re, カーボン, 炭化レニウムの反応生成図[56]. 白丸はRe, 黒丸は Re_2C である。低压では Re とカーボンは反応しないが、高温高圧で反応して Re_2C が生成する。

4-2. 高圧発生装置

本研究では高圧発生装置として川井型マルチアンビル装置を用いた[58]. 図 4.2 に装置の写真を示す. アンビルとはサンプルに圧力を加える部材である. 本装置は油圧プレスによる上下からの荷重を 1 段目のアンビルにより 6 方向の荷重に変換し, 更に 2 段目のアンビルにより 8 方向からの均等な荷重に変更する. 均等な 8 方向からの荷重は圧媒体を介することで試料に均質な圧力を加える. 2 段階のアンビルの使用から 2 段式マルチアンビル, 6 方向と 8 方向の荷重変換から 6-8 式マルチアンビルシステムとも呼ばれる. 装置は岡山大学惑星物質研究所(IPM)の USSA-1000 を使用した.

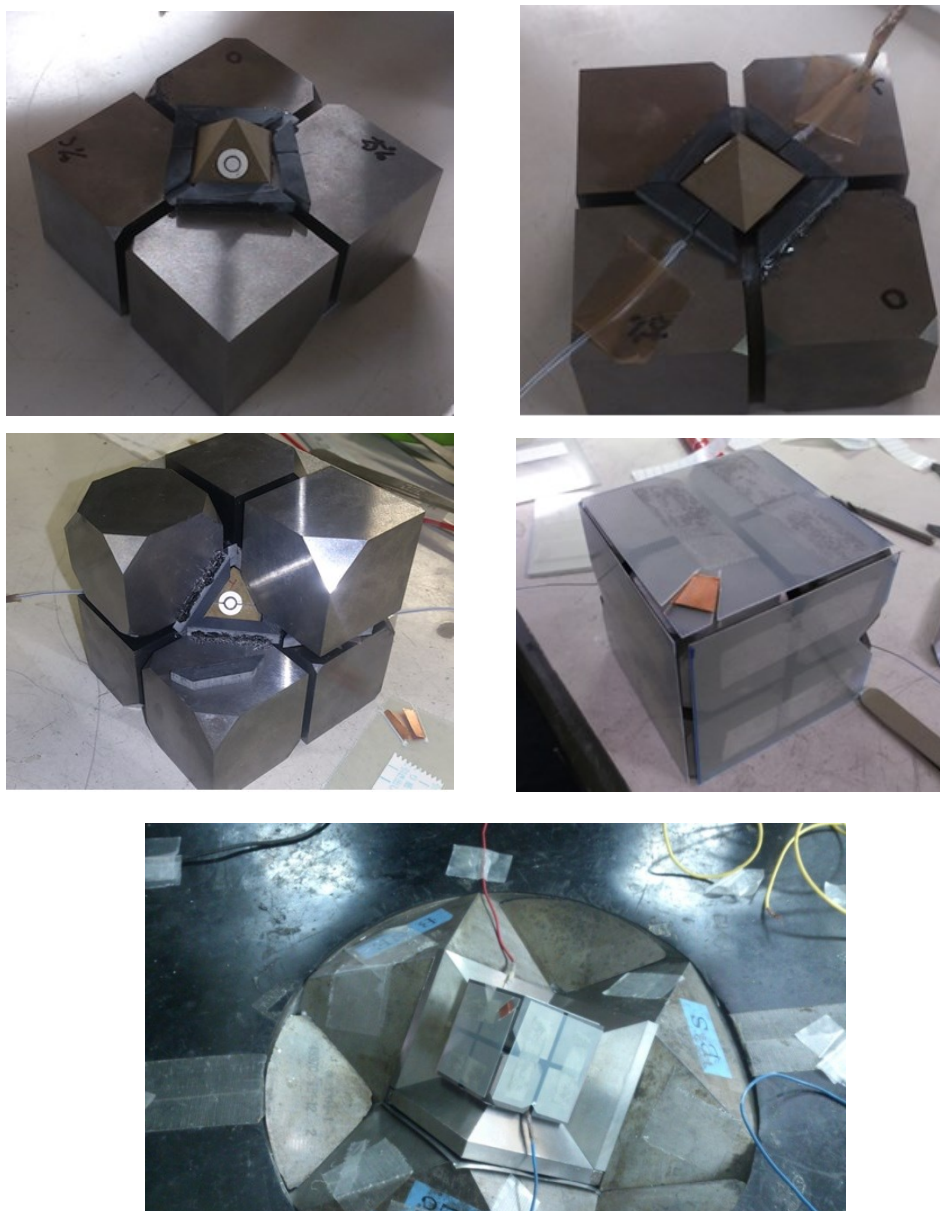


図 4.2 川井型マルチアンビル装置の 2 段目アンビルとサンプルセル八面体の圧媒体を WC アンビルで圧して高圧を発生させる.

4-3. 合成条件

図4.3にサンプルセルの構成を示す。表4.1に合成条件を示す。マグネシア圧媒体が上記で説明した2段目のアンビルから荷重を与えられ、サンプルに圧力を加える。本実験では2段目のアンビルにタングステンカーバイド(WC)を使用している。ヒーターは上下のWCアンビルに接触し、1段目アンビルとプレス本体により回路が形成され、電力を加えることでヒーターは加熱される。測温方法には熱電対を使用している。25%Re/Wと3%Re/W線で接点を作りサンプル中央に挿入している。加圧に2時間、温度保持に4時間、脱圧3時間で合成を行い、脱圧後はサンプルを取り出しペトロポキシに包埋後、研磨により試料断面を取り出した。

表 4.1 マルチアンビル合成条件.

圧力	10 GPa
温度	1500 K
ヒーター	Carbon
加熱時間	4 hrs
出発試料	Re+C ₃ N ₄ H _x O _y

na-g-C₃N₄H_xO_y + Re in capsules

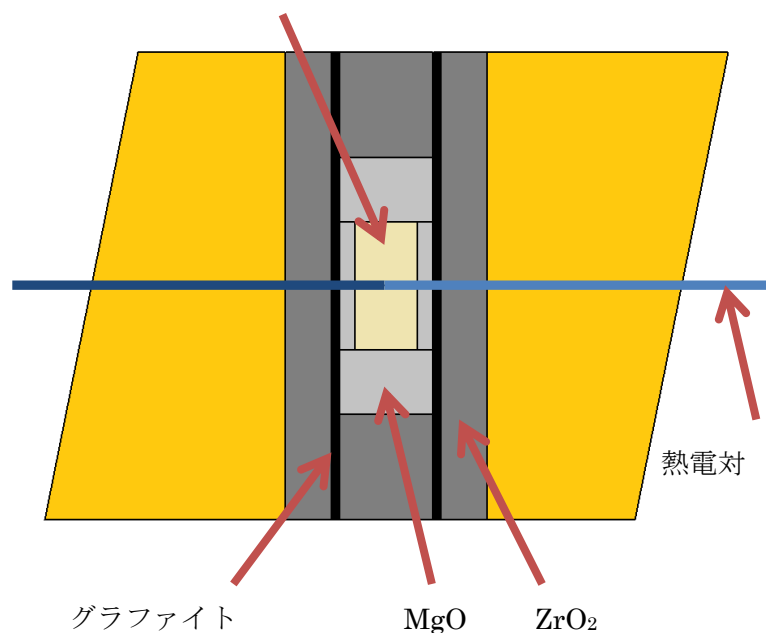


図 4.3 サンプルセル構成. 八面体圧媒体内にヒーター, 断熱材, 試料を配置した.

4-4. 合成試料の評価

マルチアンビル合成により回収した試料の評価を行った。形態観察と組成分析に走査型電子顕微鏡—エネルギー分散型 X 線分光器(SEM-EDS)を用いた。結晶構造解析と体積弾性率決定のため X 線回折測定(XRD)を行い、ラマン散乱測定により振動モードを測定した。EDS と XRD 結果より、合成試料を Re_2C , Re_3C と同定した。

4-4-1. SEM-EDS による形態観察と組成分析

形状観察と組成分析のため、SEM-EDS をおこなった。装置は愛媛大学 GRC の JSM-7000F を使用した。導電性を確保するために Os を厚さ 5 nm で合成試料表面にコーティングしている。

図 4.5 に合成試料の包埋研磨後の反射電子像を示す。白色部が回収試料である。合成試料の鏡面研磨を行うため、カプセルを含みながら合成した試料を樹脂に包埋した。その後、サンドペーパーで研磨しカプセル内の試料を露出させた後、樹脂をカプセル内に注入した。 Re_2C の断面像は樹脂と Re_2C が積層しているが、 Re_3C はカプセル内に均一に存在している。出発試料は共に Re 粉末 (ニラコ, 99.99%, 100-200mesh)とアモルファス層状窒化炭素の混合物であるが、 Re_2C の出発試料は鉢による一様混合を行っていない。そのため、カプセルに出発試料を封入する際に Re 粉末とアモルファス層状窒化炭素の混合が悪く積層状態で回収されている。一方で Re_3C の出発試料は一様混合を行っているため、 Re_2C に見られるような積層となっていない。また、積層とは別に、回収試料中に細かい隙間が存在する。高温高压下で Re と C は反応し、残りの N は液体窒素となり、減圧後に窒素ガスとして大気に放出されたために出来た跡と考えられる。

図 4.6 に Re_2C , Re_3C の EDS 組成分析結果を示す。 Re_2C , Re_3C 共に Re と C が主元素であり、N, O が微量に含まれている。図 4.7, 図 4.8 それぞれに Re_2C , Re_3C の組成マッピング結果を示す。試料断面の二次電子像と C, N, O, Re の各元素の分布が示されている。二次電子像において白色部は Re_2C , Re_3C であり、黒色部は樹脂や空洞部分である。Re と C の分布と 2 次電子像を比較すると試料形状と元素分布のコントラストに正の相関がみられる。N の分布は試料形状を示さず、一様に分布して見える。N が微量なために試料形状によるコントラストが見られない。O の分布は試料部分で少量、樹脂部分で多量となり、負の相関を示している。マッピング測定結果により回収試料に Re_2N , Re_3N は含まれておらず、 Re_2C , Re_3C が均質に合成されていると判断できる。また、微量窒素が一様分布していることを考慮すると純粋な Re_2C , Re_3C ではなく、N が含まれる固溶体であると言える。

表 4.2 Re_2C , Re_3C の EDS 組成(at%)分析結果。Re, C が主元素で、N, O が微量に含まれる。

	Re	C	N	O
Re_2C	56.0	27.6	8.3	8.1
Re_3C	68.97	21.39	6.85	2.79

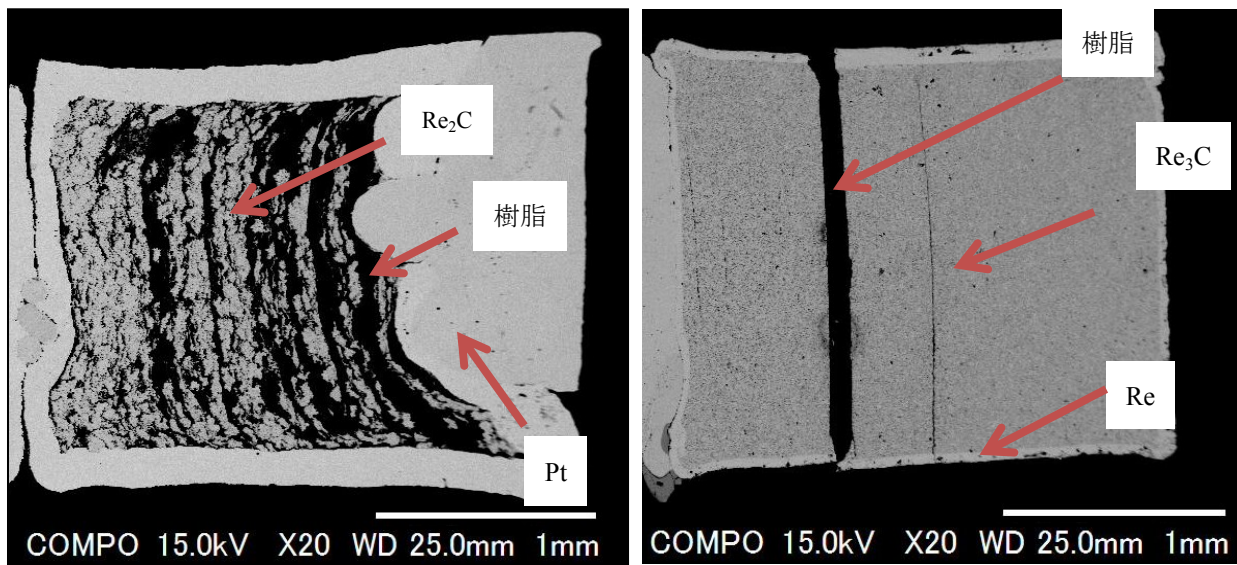


図 4.5 Re_2C (左), Re_3C (右)の断面像. 高圧下で発生した N_2 が大気圧下で解放されたため, 試料内に隙間が存在する.

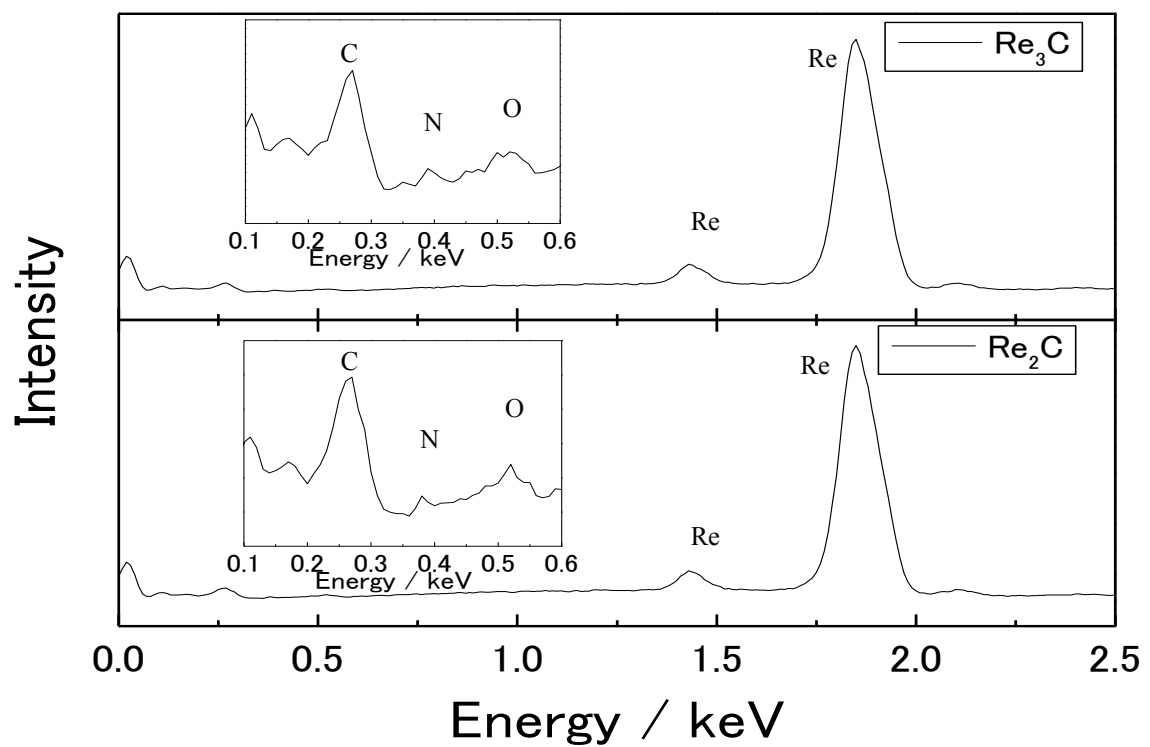


図 4.6 Re_2C , Re_3C の EDS 組成スペクトル. Re, C が主元素, N, O が微量に含まれる.

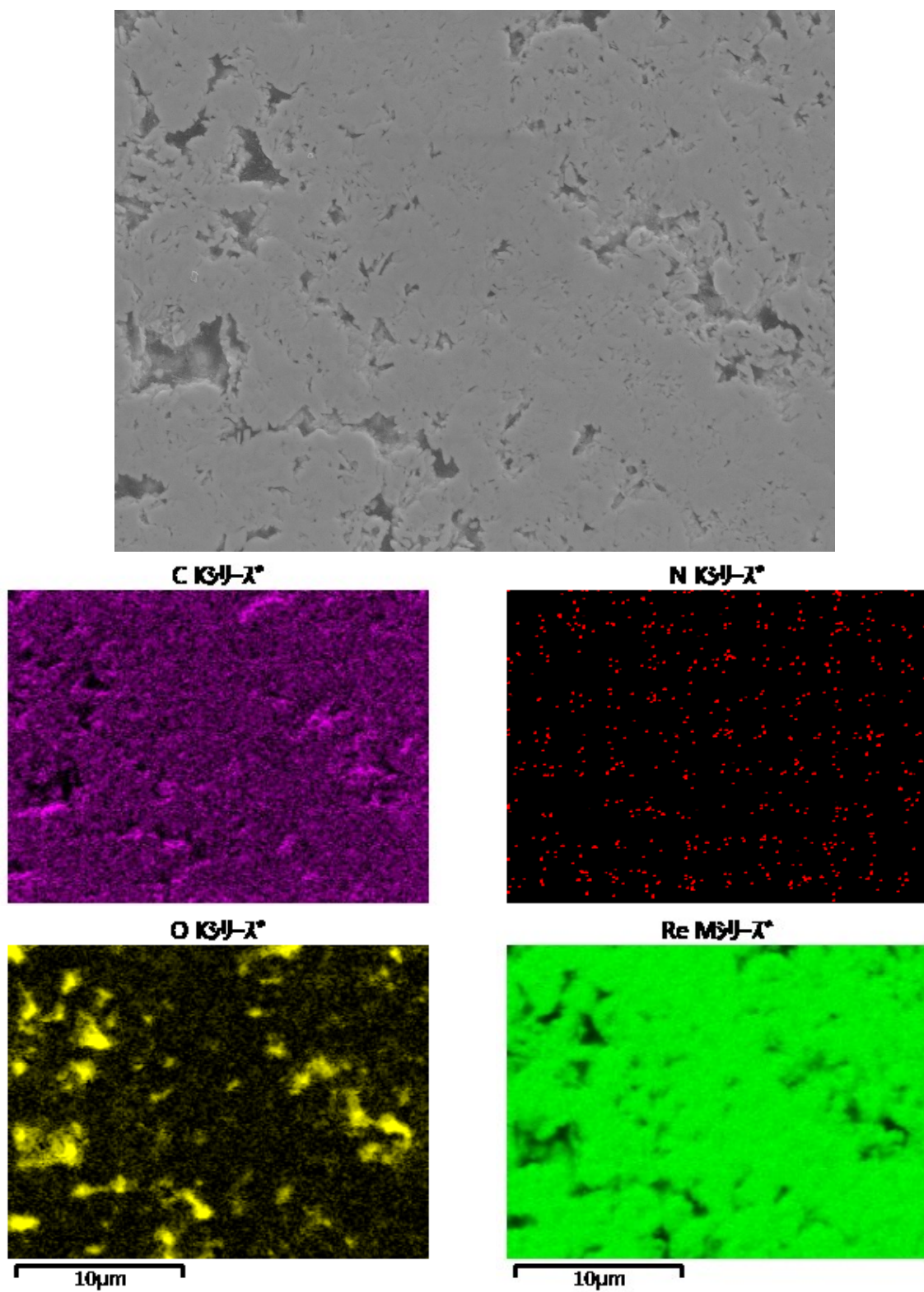


図4.7 Re_2C のEDSマッピング結果. 主元素なRe, Cは試料形状を反映して分布している. は樹脂または高温高圧反応後の窒化炭素(アモルファスカーボン)由来と考えられる. Nは均質に分布している.

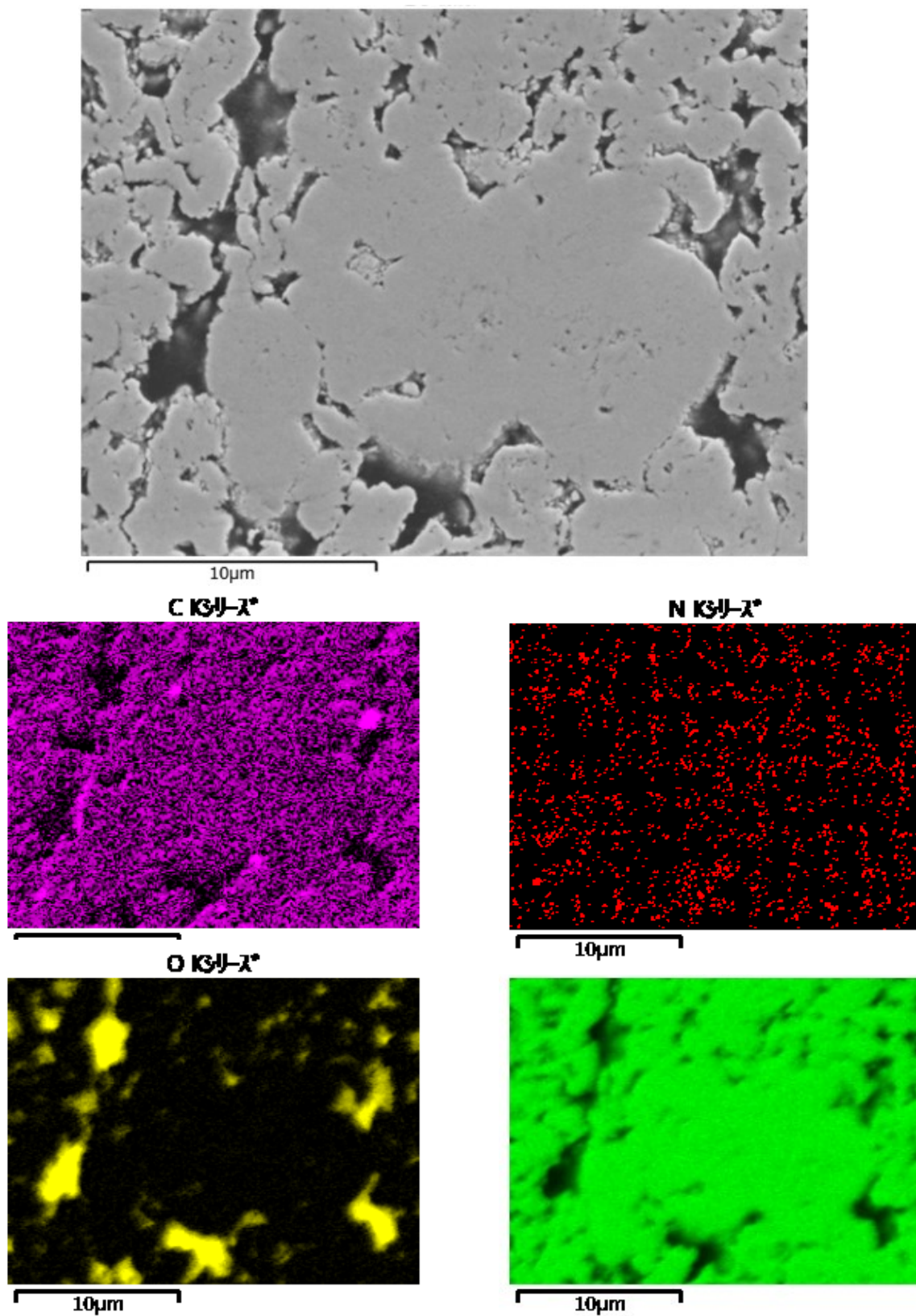


図 4.8 Re_3C の EDS マッピング結果. 主元素な Re, C は試料形状を反映して分布している. O は樹脂または高温高压反応後の窒化炭素(アモルファスカーボン)由来と考えられる. N は均質に分布している.

4-4-2. XRD による結晶構造解析

結晶構造解析のため XRD 測定を行った。常圧下の XRD は岡山大学 IPM の RINT-RAPID を用い、X 線源として $\text{CuK}\alpha$ を使用した。コリメーターは $100\text{ }\mu\text{m}$ ϕ を使用し、回折線の検出にはイメージングプレート(IP)を使用した。RIETAN-FP を用いて Rietveld 法により格子定数等を決定した[59]。

図 4.9 に Re_2C , Re_3C のリートベルト精密化結果を示す。表 4.3 に合成試料の空間群と格子定数を示す。 Re_2C の他に微量に Pt とグラファイトが示されている。Pt はカプセル由来である。グラファイトは Re_2C 合成後の余剰の C がグラファイトとなったためである。 Re_3C 中に微量に Re があるが、未反応の Re と考えられる。合成試料の空間群はそれぞれ $\text{P6}_3/\text{mmc}$ と P-6m2 であり、 Re_2N と Re_3N と同型構造となっている。EDS 組成分析結果と合わせて回収試料はそれぞれ Re_2C と Re_3C と同定された。

図 4.10 に Re, Re_2C , Re_3C の結晶構造、表 4.4 に元素間の結合距離を示す。結晶構造はいずれも六方晶であり、ABAB スタッキングである。 Re_2C , Re_3C の結晶構造は Re のレイヤー間に C が挿入された形と考えられる。Re レイヤー2 層に対し C が 1 層なら Re_2C , Re レイヤー3 層に対し C が 1 層なら Re_3C である。

Re サイト間の結合距離をそれぞれ Re1, Re2, Re3 とし、Re-C 間の結合距離を C1 とした。Re1, Re2 の結合距離は Re_2C , Re_3C でほぼ同じである。 Re_2C , Re_3C において、C のレイヤーを挟んだ結合距離を Re3 と置くと同様の結合距離となっている。Re-C 間の結合距離(C1)は Re_2C , Re_3C 共に近い値となっている。Re-Re 結合および Re-C 結合の距離はほぼ同じなため、後述する体積弾性率と近い値であった事と整合が取れている。

表 4.3 Re_2C , Re_3C の空間群と格子定数.

Material	Space group	a, b (Å)	c (Å)
Re_2C	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	2.85	9.79
Re_3C	P-6m2	2.82	7.12

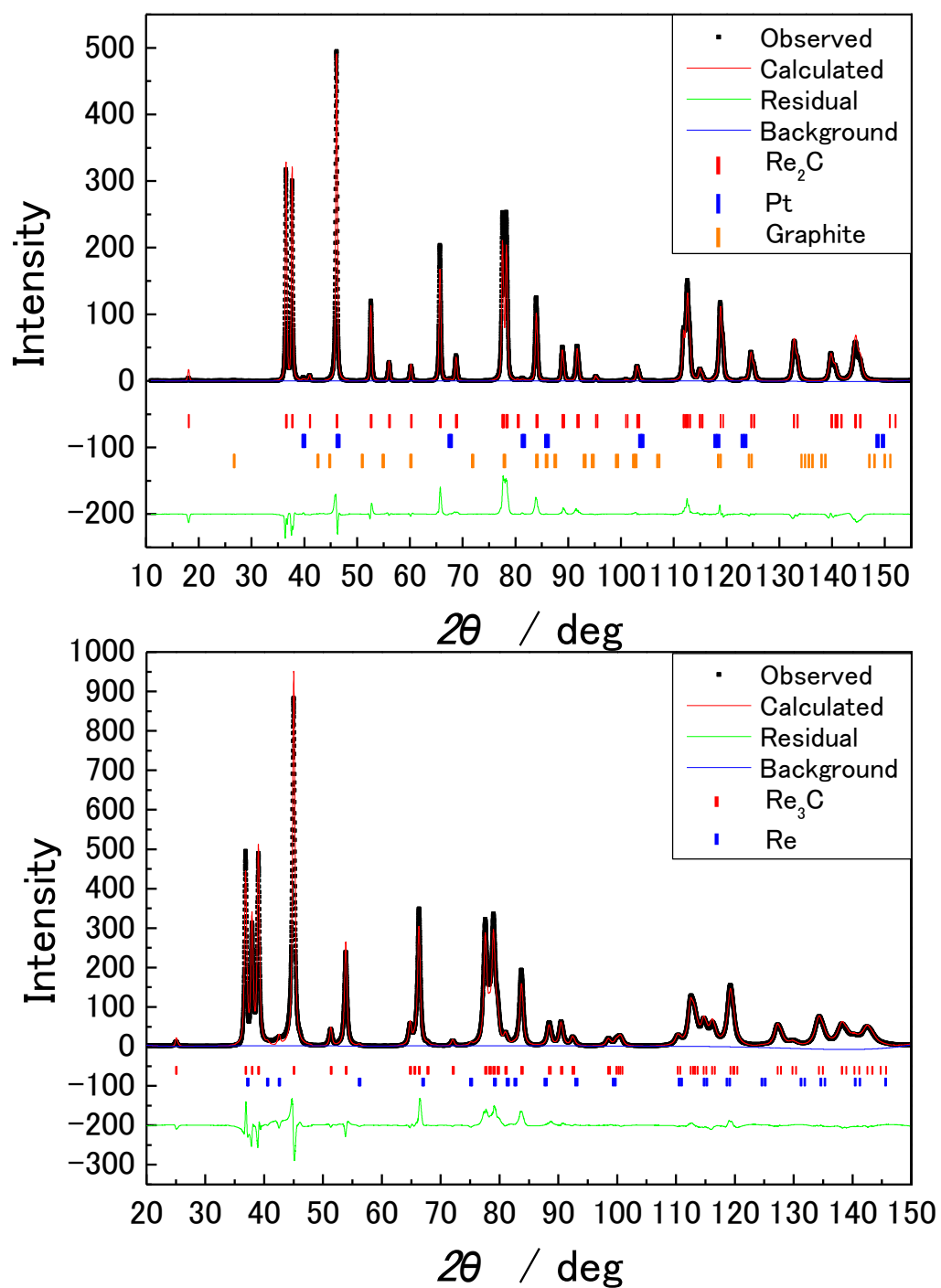


図 4.9 Re_2C , Re_3C の常圧下 XRD 結果と Rietveld 解析. X 線は $\text{CuK}\alpha$ を使用した.

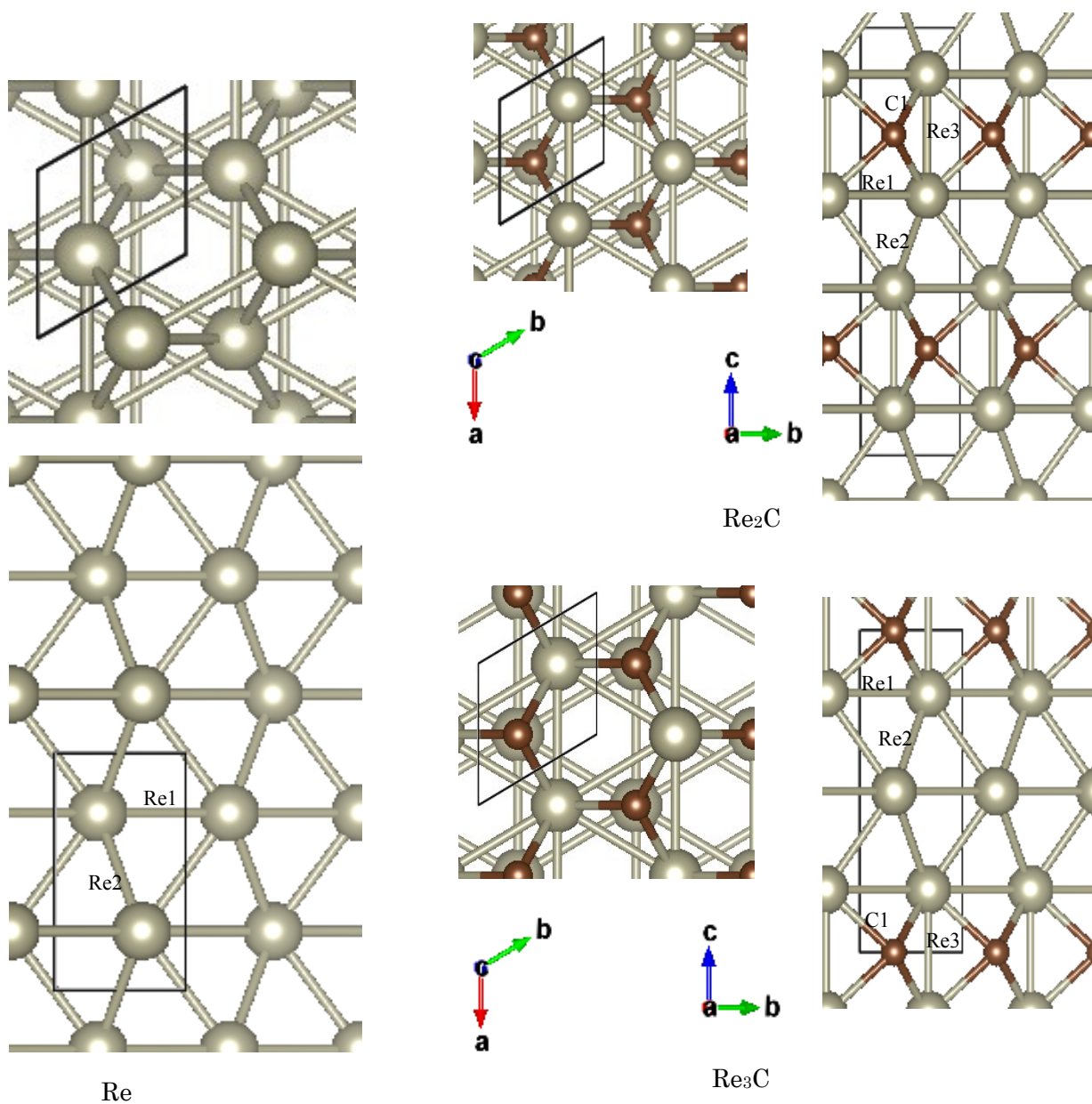


図 4.10 Re, Re_2C , Re_3C の結晶構造. Re サイト間の結合距離をそれぞれ Re1, Re2, Re3 とし, Re-C 間の結合距離を C1 とした.

表 4.4 Re_2C , Re_3C の元素間の結合距離.

Re_2C	Å	Re_3C	Å	Re	Å
Re1	2.841	Re1	2.815	Re1	2.790
Re2	2.694	Re2	2.709	Re2	2.747
Re3	2.787	Re3	2.781		
C1	2.153	C1	2.139		

4-4-3. Re_2C と Re_3C の合成条件

図 4.11 はカプセルに封入する出発試料として扱うレニウム粉末と窒化炭素混合物の混合比を変えて合成を行った回収試料の XRD 結果である。本試料中には Re_2C と Re_3C の 2 相がサンプル中に存在していることが示されている。図 4.11 の結果より、出発試料中のレニウム、窒化炭素の比 $[\text{Re}]/[\text{CN}]$ 比により合成物に変化することが示された。 $[\text{Re}]/[\text{CN}]$ 比が大きければ Re_2C が合成され、余剰の炭素はグラファイトになる。 $[\text{Re}]/[\text{CN}]$ 比が小さければ Re_3C が得られる。レニウムと炭素のみで合成を行った場合は Re_2C が合成され、 Re_3C は得られない。窒素が炭化レニウムの合成プロセスに影響を与えていると見られる。本結果と Re_2C , Re_3C 合成結果から、 $[\text{Re}]/[\text{C}] > 3$ のとき未反応 Re と Re_3C , $3 > [\text{Re}]/[\text{C}] > 2$ のとき Re_2C と Re_3C , $[\text{Re}]/[\text{C}] < 2$ のとき Re_2C とグラファイトが合成されることが考えられる。

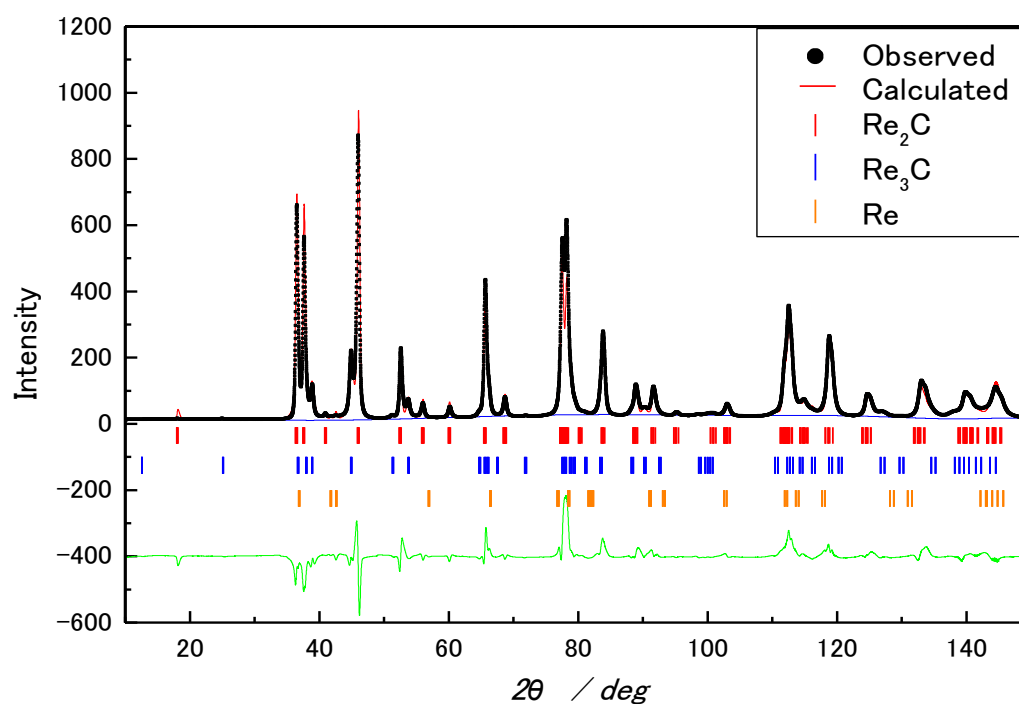


図 4.11 Re_2C , Re_3C の 2 相の XRD 結果と Rietveld 解析。アモルファス層状窒化炭素と Re の混合比を調整して 2 相物を合成した。

4-4-4. 高圧 XRD による結晶格子の圧力依存性と体積弾性率の決定

体積弾性率決定のため高圧下 XRD 測定に放射光を用いた。放射光は高エネルギー加速器機構のフオトンファクトリーのビームライン AR-NE1 を使用した。コリメーターは 50 μm ϕ , 検出器はイメージングプレート(IP)を使用している。

高圧発生装置はダイヤモンドアンビルセルを用い、圧媒体として、MeOH/EtOH (4:1)及び He の 2 種類を使用した。圧力の決定にはルビー蛍光法を使用し、体積弾性率は 2 次の Birch-Murnaghan EOS より決定した。

図 4.12, 図 4.13 に Re_2C と Re_3C の面間隔の圧力依存性を示す。MeOH/EtOH 圧媒体を使用した場合は He 圧媒体使用時と比較して 10 GPa 以上の圧力領域で面間隔の圧縮が小さい。

図 4.14 に(100)と(013)回折線を用いて計算した a , c 軸と体積 V の圧縮曲線, 表 4.5 に圧縮曲線から得られた体積弾性率を示す。He 圧媒体の結果から, Re_2C と Re_3C の体積弾性率はそれぞれ 396(3) GPa, 388(4) GPa となった。また, MeOH/EtOH の 0~10 GPa の範囲ではそれぞれ 394(6) GPa, 385(16) GPa となり He 圧媒体の結果と一致した。MeOH/EtOH 圧媒体使用時は 10 GPa 以上の圧力では圧縮異常性が見られ, He 圧媒体使用時と比べ, 体積弾性率の増加がみられる。MeOH/EtOH は 10 GPa 以上で固化し, 非静水圧性が増加する。そのため一軸圧縮の影響が現れる。一軸圧縮により, 圧力方向に垂直な方向は結晶が広がる。透過配置では圧力方向に対して垂直の面指数が回折として得られるために見かけの圧縮曲線が硬くなる[60, 61]。

図 4.15 に, Re_2C と Re_3C の軸率 c/a と V/V_0 を示す。軸率ではどちらの圧媒体を使用しても圧縮挙動が同じであることが示されている。Re では軸率 c/a は加圧すると減少するが[52], Re_2C , Re_3C は共に増加している。 Re_2C の体積弾性率が Re_3C よりやや大きいのは軸率 c/a から c 軸の強化によるものが多いとみられる。

表 4.5 Re_2C , Re_3C の体積弾性率(GPa). 静水圧性環境では, He 圧媒体と MeOH/EtOH 圧媒体により決定した体積弾性率は良い一致を示した。非静水圧領域を使用すると, 見た目の体積弾性率が増加する。

P (GPa)	圧媒体	Re_2C (GPa)	Re_3C (GPa)
0~10	MeOH/EtOH	394(6)	385(16)
0~40	He	396(3)	388(4)
0~30	MeOH/EtOH	495(12)	508(16)

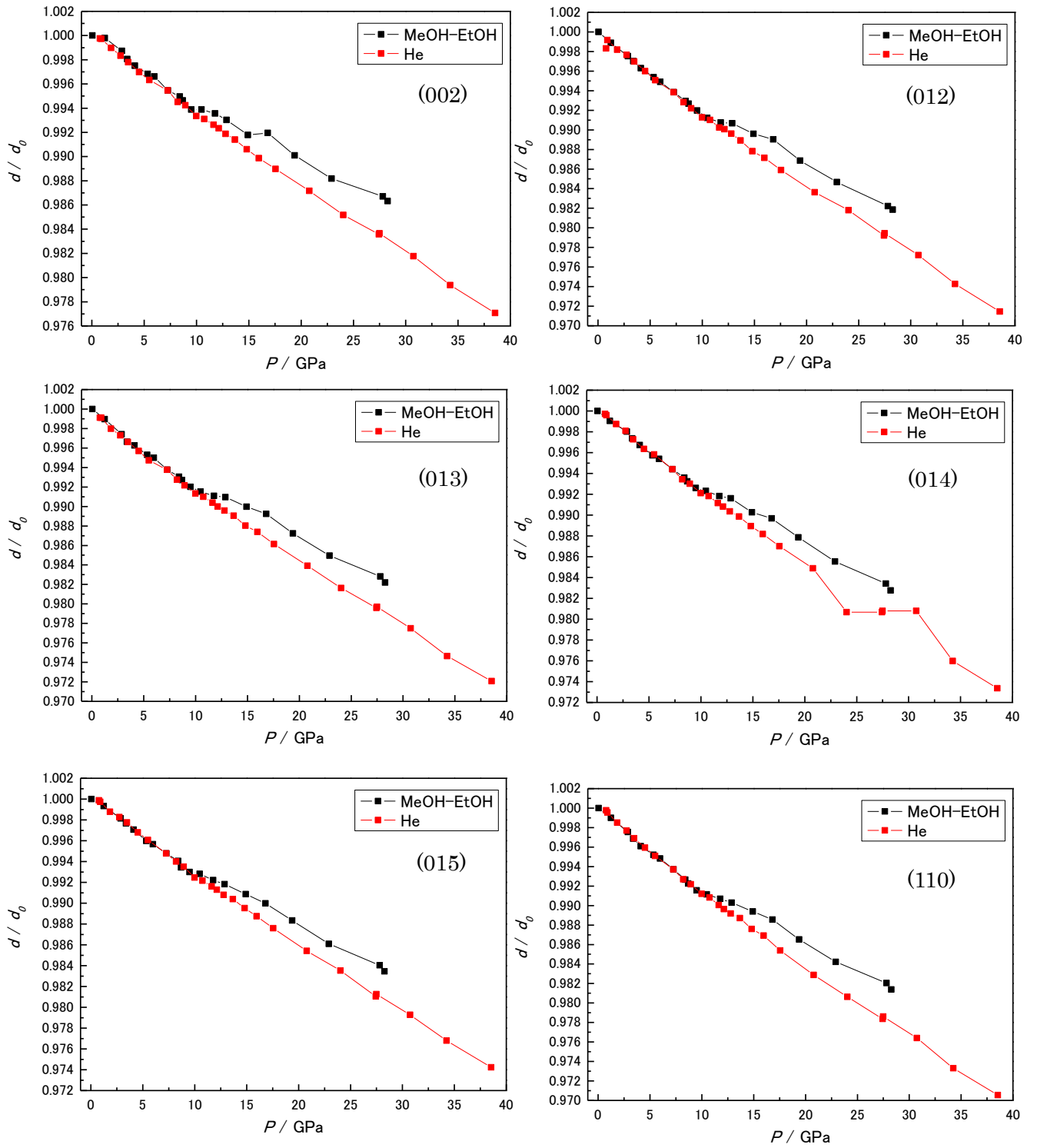


図4.12 Re_2C の面間隔の圧力依存性. MeOH/EtOH 圧媒体が固化する 10 GPa 以上で全ての面間隔で”見た目の硬さ”が増加した.

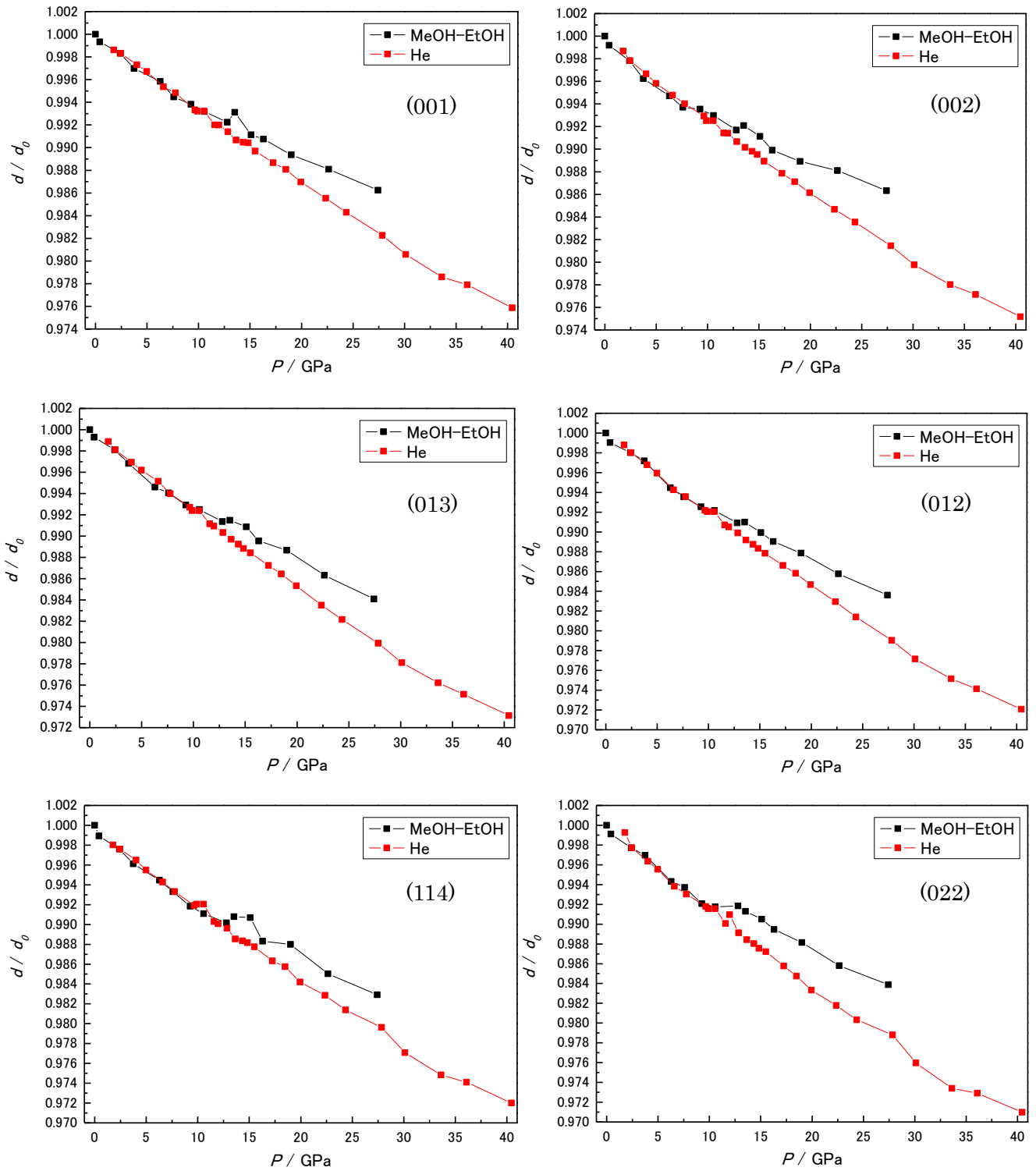


図 4.13 Re_3C の面間隔の圧力依存性. MeOH/EtOH 圧媒体が固化する 10 GPa 以上で全ての面間隔で”見た目の硬さ”が増加した

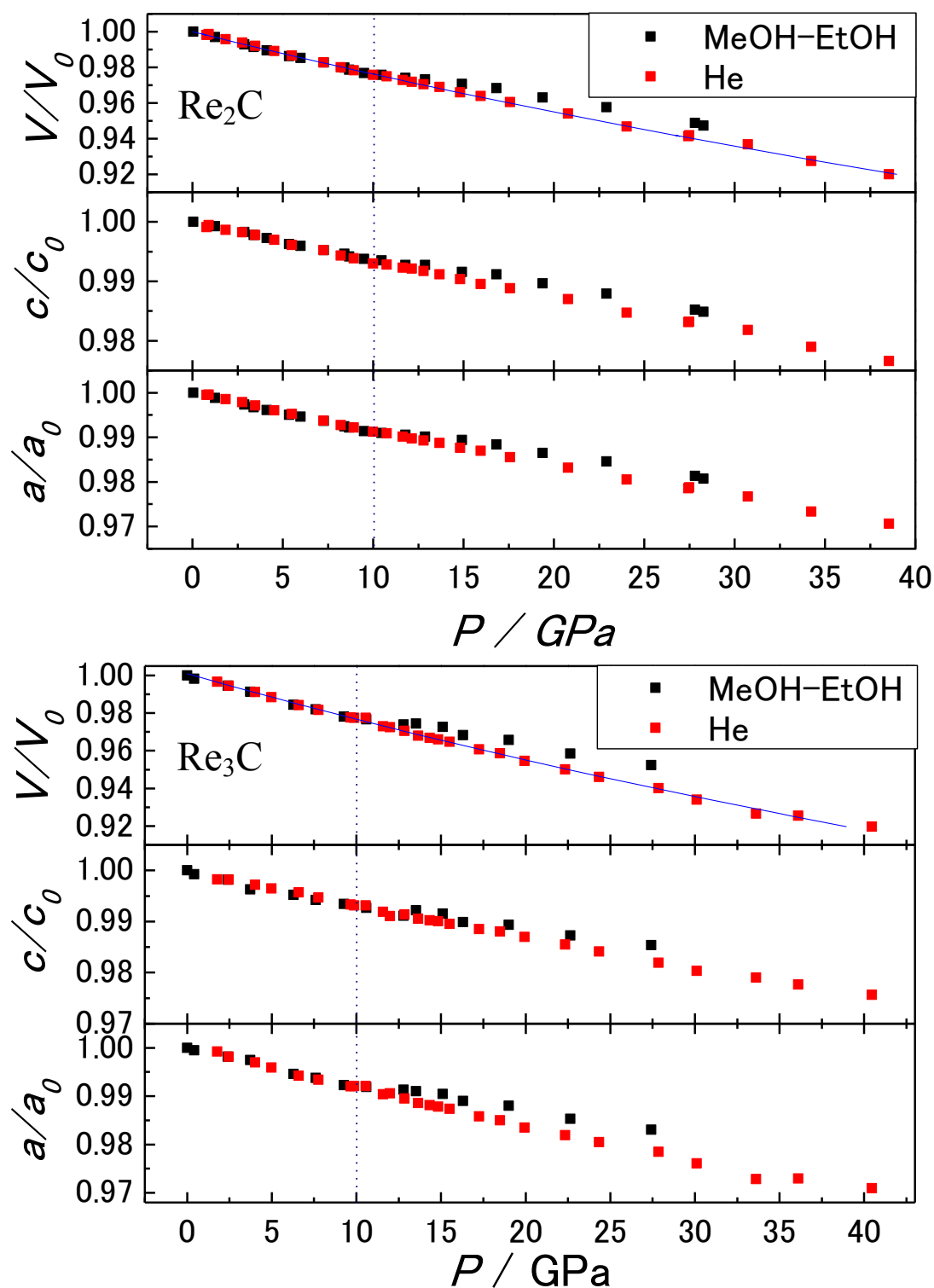


図 4.14 Re_2C , Re_3C の圧縮曲線. (002)と(013)回折線のデータから a, c 軸と体積 V の圧縮効果を評価した. 10 GPa から MeOH/EtOH 圧媒体が固化する. 2 次の Birch-Murnaghan EOS より Re_2C , Re_3C の体積弾性率はそれぞれ 396(3) GPa, 388(4) GPa となった.

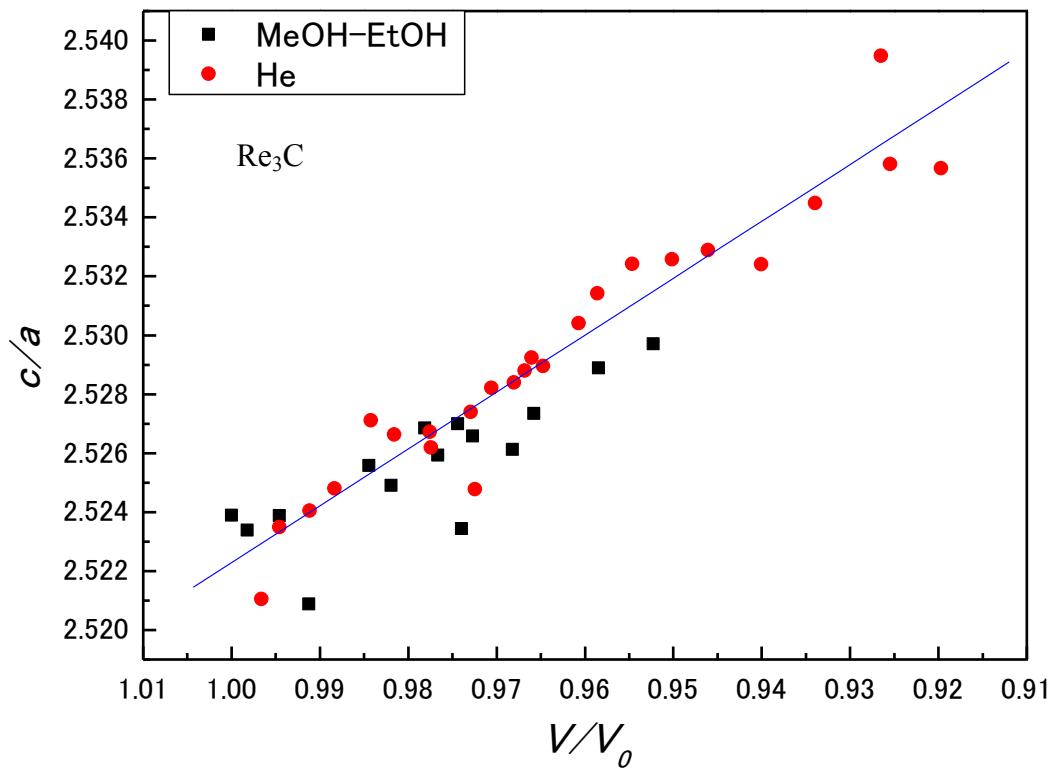
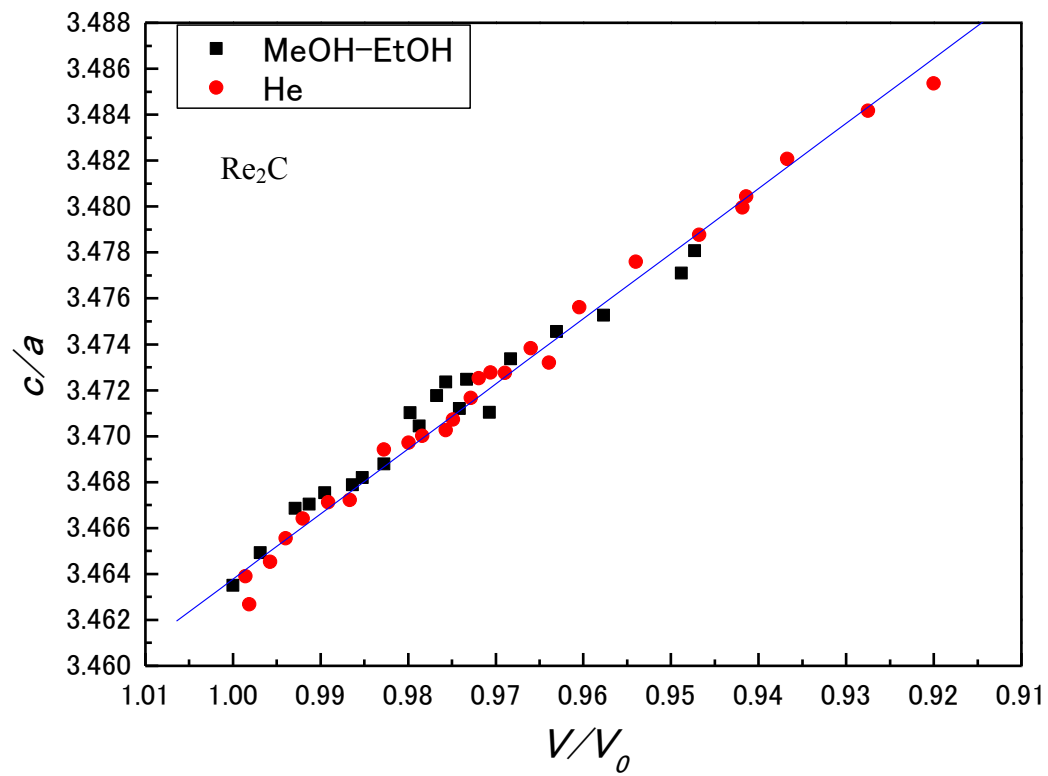


図4.15 Re_2C , Re_3C の軸率. Re_2C と Re_3C の軸率の相対変化は一致した. Re_2C は Re_3C より相間関係が良く、データのバラつきが少ない.

表 4.6 レニウム, 炭化レニウム, 窒化レニウム, ダイヤモンドの体積弾性率 (GPa). Re_2C の本研究結果は既報と良く一致している. Re_3C の結果と理論予測も良い一致を示している. Re に軽元素を加える事により体積弾性率の向上が見られ, 体積弾性率は Re と結合する軽元素の数と相関を示す.

Material	K (GPa)	Ref.
Diamond	446(1)	[62]
ReC	438	[63]
Re_2C	396(3)	(exp.)
Re_2C	405(30)	[54]
Re_2N	401(10)	[56]
Re_3C	388(4)	(exp.)
Re_3C	392 (theory)	[57]
Re_3N	395(7)	[56]
Re	352(8)	[52]

表 4.6 に炭化レニウム, 窒化レニウムの体積弾性率のこれまでの既報と本研究結果をまとめる. 本研究で得られた Re_2C , Re_3C の体積弾性率は既報の実験, 理論予測と良く一致している. 本結果は「遷移金属に軽元素を加える事による体積弾性率の向上」という指針とも一致した.

4-4-5. ラマン散乱測定

図 4.16 に Re_2C , Re_3C のラマン散乱測定結果を示す. 測定は愛媛大 GRC (日本分光, NRS-5100)で行った. 測定条件は励起波長 532.15 nm, 中心波数 680 cm^{-1} とした. 表 4.7 に先行報告されているラマンピークと本研究結果を示す. 本研究で合成した Re_2C は既報の Re_2C の実験値と良く一致している. Re_3C に対しては理論値, 実験値のいずれも無いため, Re_3N と比較している. Re_3C の E'' , E' , A'_1 は Re_3N と一致しているが, 476 cm^{-1} の散乱は得られなかった.

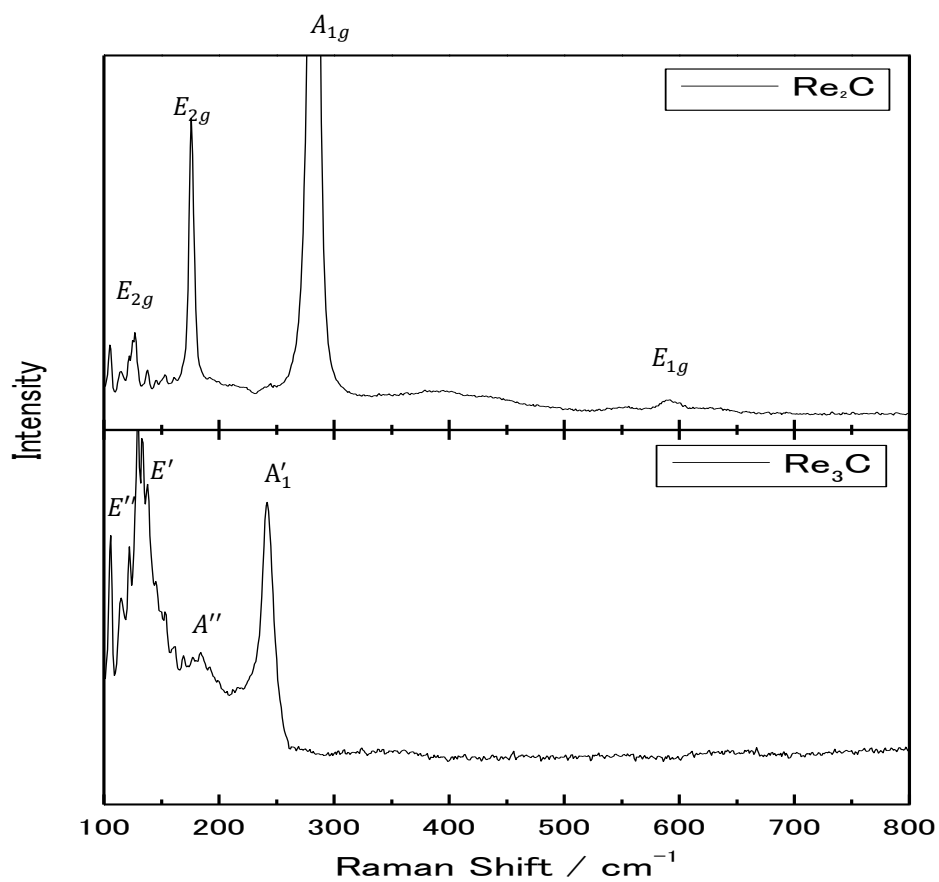


図 4.16 Re_2C , Re_3C のラマン散乱結果

表 4.7 Re_2C , Re_3C のラマンピーク. Re_2C は既報と一致している. Re_3C は先行研究が無いいため Re_3N と比較した.

	Re_2C [64]	Re_2C [64]	Re_2C	Re_2N [64]		Re_3C	Re_3N [65]
	EXP	DFT	this study	DFT		this study	
		PBESOL		PBE			
E_{2g}	124	133	127	131	E''	130	123
E_{2g}	175	182	176	162	E'	130	133
A_{1g}	278	275	282	282	A'_1	242	237
E_{1g}	585	564	592	507	E'		476

4-5. 小括

超硬物質の合成指針として、4d, 5d軌道を持つ元素とC, N, Oのような軽元素との混合合成が考えられる。Reは単体で高い体積弾性率(353 GPa)を有している。これを炭化、窒化した超硬物質が報告されている。Re₂C(405 GPa), Re₂N (401 GPa), Re₃N (395 GPa)は、出発試料であるReと比較して50 GPa程体積弾性率が増加している。しかしRe₃Cの合成報告はこれまでは無い。先行合成報告はReとCまたはReとNの2元素混合による高温高压合成実験の結果である。本研究では窒化炭素とReを出発試料として用い、Re, C, Nの3元素混合による高温高压合成を試みた。

本研究では高压発生装置として川井型マルチアンビル装置を用いた。油圧プレスにより荷重を加えて試料に高圧力を発生させている。加熱は試料を取り囲むようにカーボンヒーターを配置し、電流を流すことで加熱している。DACと異なり大きな試料(数mm)作製と高均質な加熱が可能である。

Re粉末(ニラコ, 99.99%, 100-200mesh)とナノアモルファス層状窒化炭素の混合物を出発試料とした。出発試料をカプセルに封じて合成中に窒化炭素の分解により発生する窒素ガスの漏れを抑制した。10 GPa, 1500 Kを4時間保持して合成した。回収試料の評価は、XRDで結晶構造、SEM-EDSで形状観察と組成分析、またラマン散乱測定を行った。合成試料のXRD結果からRe₂N, Re₃Nと同型な2種の結晶が合成されたことが分かった。EDS結果より合成試料は2種類ともRe, Cが主元素であり、N, O微量に含まれていることが判明した。ラマン散乱測定より既報のRe₂C, Re₂N, Re₃Nと類似したスペクトルと振動数が得られた。以上の結果より、合成した試料はそれぞれRe₂C, Re₃Cと同定した。また、10 GPa, 1500 Kにおける2種類の炭化レニウムの合成条件を決定するためReと窒化炭素の混合比を変えて合成を行った。その結果、同じRe₂CとRe₃Cの2相混合物が回収された。Re₃Cが合成された場合は微量の未反応レニウムが存在した一方で、Re₂Cが合成された場合は未反応レニウムが無く、グラファイトが試料中に存在していた。2相合成結果を考慮すると、 $[Re]/[C]>3$ のとき未反応ReとRe₃C, $3>[Re]/[C]>2$ のときRe₂CとRe₃C, $[Re]/[C]<2$ のときRe₂Cとグラファイトが合成されると考えられる。

炭化レニウムの体積弾性率決定のため、PF-AR NE1AでDACを用いて高压XRDを行い、結晶構造の圧力依存性を測定した。圧力媒体はMeOH/EtOH=4:1の混合液及びHeを用いた。DAC中の圧力はルビー蛍光法で決定した。体積弾性率は体積の圧力依存性を第2次のBirch-Murnaghan状態方程式にフィットすることにより求めた。He圧媒体を用いた結果から求めたRe₂C, Re₃Cの体積弾性率はそれぞれ396(3) GPa, 388(4) GPaとなった。また、MeOH/EtOH=4:1混合液の静水压領域(0~10 GPa)から求めたRe₂C, Re₃Cの体積弾性率394(4), 385(16) GPaはHe圧媒体による結果と近い値が得られた。一方、非静水压領域を含む圧力範囲(0~30 GPa)から体積弾性率を求めるとRe₂C:495(12) GPa, Re₃C:508(16) GPaとなった。この結果は圧媒体の固化により静水压から一軸応力状態に移行したために圧力方向に対して直角方向に結晶が膨張し、結晶構造の圧縮が実際よりも小さく見積もられたためと考えられる。

第5章 総括

第1章は序論として窒化炭素の類縁物と言える炭素材料の応用性を述べた。また、高温高压下で物質が常圧とは異なる振る舞いを示す事を例示した。高温高压反応によりグラファイトが最高の体積弾性率を有すダイヤモンドが相転移する事を説明した。次に超硬質物質は元素間の結合距離が短いほど硬さが向上し、また、高压下で結合距離の短い物質が安定相となり得ることを説明した。これらにより高温高压合成による超硬物質合成の道筋を示した。

本研究は超硬質物質の合成指針に基づいて、MA 合成によりアモルファス層状窒化炭素と Re の混合物を出発試料として新規な超硬質物質の合成を行った。また、LHDAC 実験の改善により分光測定に使用できる試料サイズ(100 $\mu\text{m}\phi$)の合成を目指した。

第2章は大気圧窒素プラズマ法によるアモルファス窒化炭素の合成を述べた。この手法はラジカルな窒素とカーボンを経由してプラズマにより発生させ、触媒などを用いず直接的に反応させる方法である。この方法により C_3N_4 の理論組成比に近く、非晶質、ナノ粒子の窒化炭素の合成法を確立している。本研究ではこのナノアモルファス窒化炭素の合成を行い、SEM-EDS による形状観察、組成分析を行った。その結果、10~20 nm の粒子が複数回に渡って凝集を繰り返し、最終的に 10 μm の塊となって基板上に堆積していることが判明した。N/C の組成比は 1.24 であり、先行の研究結果を支持する値となった。合成した窒化炭素には不純物元素として H と少量の O が含まれている。超硬質窒化炭素の合成のため、出発試料のアモルファス層状窒化炭素中から H, O を除去する必要がある。窒化炭素への H, O の混入は、合成中及び合成後の大気曝露の2種類が考えられる。熱処理により不純物の除去を試みた結果、240°Cの加熱で良く乾燥したが、大気曝露で水を吸着した。340°Cの加熱で末端構造物の $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合が除去され、より高温の 600°Cで窒化炭素は全て分解した。この結果より窒化炭素に結合した不純物 H の熱処理による除去は不可能と判明した。合成中の H の窒化炭素への混入を防ぐため、コールドトラップによる原料 N_2 ガスの純化を試みたが、原料 N_2 ガスからの水分の除去には成功していない。現状合成技術での、H フリー窒化炭素合成には、原料 N_2 ガスからの不純物(H)混入阻止という課題が残った。

不純物 H, O を考慮しないナノアモルファス層状窒化炭素の利用法として触媒が挙げられる。サイクリックボルタンメトリー法による酸素還元開始電位の測定により、高い酸素還元活性が得られた。窒化炭素触媒自体の抵抗が高く、電流値が低いことから今後は触媒の低抵抗化が課題となる。

第3章はレーザー加熱ダイヤモンドアンビル(LHDAC)の改良と結晶性窒化炭素の高温高压合成を述べた。Y. Liu と M. L. Cohen らは理論計算により、ダイヤモンドを凌ぐ体積弾性率を有す六方晶窒化炭素(β - C_3N_4)を提案した。Teter と Hemly らは理論計算により C_3N_4 の多形である α 型, cubic 型, Pseudocubic 型, Graphite 型を提案した。Graphite 型を除く C_3N_4 の多形は β - C_3N_4 と同様にダイヤモンドの体積弾性率を凌いでいる。これらの低圧縮性窒化炭素の N/C 比は 1.33 である。理論予測による超硬質窒化炭素の報告以後、実験的な合成が試みられてきたが大気圧下への減圧回収は報告されておらず、合成方法は確立されていない。

大気圧窒素プラズマ法により合成されたナノアモルファス層状窒化炭素は LHDAC による高温高压合成により斜方晶窒化炭素に結晶化する事が報告されている。斜方晶窒化炭素は理論計算により大きなワイドバンドギャップを持つ。LHDAC により合成された試料の均質性は悪く、試料のサイズが 100 nm オーダーとなることが多いため、物性評価は TEM や XRD に限られる。これらの問題を解決するため、LHDAC の加熱方法の改良による分光測定に使用できる 100 μm ϕ の大きさの多結晶バルク体合成を試みた。

第一に、絞られたレーザーをビームエキスパンダーにより拡大し、 π シェーパーによりレーザーの強度分布を平ら(ガウシアン分布→フラットトップ)にした。LHDAC に用いられるレーザー波長は 1 μm が多いが、窒化炭素はその波長に対する吸収率が低い。そのためレーザー径の拡大に伴うエネルギー密度の低下のために窒化炭素の加熱は不十分である。良好な加熱を行うため窒化炭素表面に金をスパッタする方法がある。金スパッタ法により窒化炭素の表面に微細な金粒子が付着する。微細な金粒子にレーザーを入射すると、レーザーは金粒子に反射されるが、反射された一部のレーザーは近傍の金粒子に再度入射する。これらを繰り返すことで金スパッタ膜に対する最終的な吸収率は大きく増加する。レーザーにより加熱された金スパッタ膜からの熱伝導により試料は加熱される。金スパッタ窒化炭素と拡大されたレーザーを用いることで 5 μm 程の結晶粒径を持つ斜方晶窒化炭素が合成されたが、目標とする 100 μm ϕ の試料サイズに到達していない。レーザー径を広げる方針では目標とする試料サイズを得ることが難しいと判明した。

第二の方法は空洞体の原理を利用する方法である。サンプルセルの構成を改良し、レーザーを空洞体に閉じ込め加熱均質性を高めた。空洞体は穴を開けた金カプセルとし、その中に窒化炭素を詰めた。空洞体(金カプセル)の中にレーザーを入射すると空洞体内でレーザーが拡散反射する。その結果空洞体内のレーザーはあらゆる方向に何度も試料を通過し、試料の均質加熱が実現する。予備的な結果として、本方法により加熱した試料のラマン散乱と SEM-EDS による形状観察、組成分布を測定した。測定箇所はレーザーの入射孔を通して観察できる 25 μm ϕ の領域である。ラマン散乱測定ではアモルファスグラファイト由来の G バンドと D バンドに位置するラマンピークが得られた。SEM 像から 20 μm ϕ 程のバルク体が見られ、EDS 結果は、窒素量は減少しているものの均質な空間組成分布が得られた。合成試料の確たる評価を行うためには、今後の課題として空洞体(金カプセル)からの合成試料の取り出しと TEM-EDS による結晶分布と組成分布の確定が必要となる。本法により加熱方法を調整することにより、斜方晶窒化炭素結晶バルク体の合成が可能となると思われる。

第 4 章はマルチアンビル(MA)高压装置によるアモルファス窒化炭素とレニウムを用いた超硬質炭化レニウムの合成を述べた。Re は単体で高い体積弾性率(353 GPa)を有している。これを炭化、窒化した超硬質物質が報告されている。Re₂C(405 GPa), Re₂N(401 GPa), Re₃N(395 GPa)は、出発試料である Re と比較して 50 GPa 程体積弾性率が増加している。Re₃C の合成報告はこれまでは無い。先行報告は Re と C または Re と N の 2 元素混合による高温高压合成実験の結果である。本研究ではナノアモルファス層状窒化炭素と Re を出発試料として用い、Re, C, N の 3 元素混合による高温高压合成を試みた。

本研究では高压発生装置として川井型マルチアンビル装置を用いた。油圧プレスにより荷重を加えて試料に高圧力を発生させている。加熱は試料を取り囲むようにカーボンヒーターを配置し、電流

を流すことで加熱している。DAC と異なり大きな試料(数 mm)作製と高均質な加熱が可能である。

Re 粉末(ニラコ, 99.99%, 100-200mesh)と窒化炭素の混合物を出発試料とした。出発試料をカプセルに封じ、合成中に窒化炭素の分解により発生する窒素ガスの漏れを抑制した。10 GPa, 1500 K を 4 時間保持して合成した。合成試料の大気圧下の評価は XRD で結晶構造, SEM-EDS で形状観察と組成分析, ラマン散乱測定を行った。合成試料の XRD 結果から Re_2N , Re_3N と同型な 2 種の結晶が合成されたことが分かった。EDS 結果より合成試料は 2 種類とも Re, C が主元素であり, N, O 微量に含まれていることが判明した。ラマン散乱測定より既報の Re_2C , Re_2N , Re_3N と類似したスペクトルと振動数が得られた。以上の結果より, 合成した試料はそれぞれ Re_2C , Re_3C と同定した。また, 10 GPa, 1500 K における 2 種類の炭化レニウムの合成条件を決定するため Re と窒化炭素の混合比を変えて合成を行った。その結果, 同じ Re_2C と Re_3C の 2 相混合物が回収された。 Re_3C が合成された場合は微量の未反応レニウムが存在した一方で, Re_2C が合成された場合は未反応レニウムが無く, グラファイトが試料中に存在していた。2 相合成結果を考慮すると, $[\text{Re}]/[\text{C}] > 3$ のとき未反応 Re と Re_3C , $3 > [\text{Re}]/[\text{C}] > 2$ のとき Re_2C と Re_3C , $[\text{Re}]/[\text{C}] < 2$ のとき Re_2C とグラファイトが合成されると考えられる。

炭化レニウムの体積弾性率決定のため, PF-AR NE1A で DAC を用いて高压 XRD を行い, 結晶構造の圧力依存性を測定した。圧力媒体は $\text{MeOH}/\text{EtOH} = 4:1$ の混合液及び He を用いた。DAC 中の圧力はルビー蛍光法で決定した。体積弾性率は体積の圧力依存性を第 2 次の Birch-Murnaghan 状態方程式にフィットすることにより求めた。 Re_2C , Re_3C の体積弾性率はそれぞれ 396(3) GPa, 388(4) GPa となった。また, $\text{MeOH}/\text{EtOH} = 4:1$ 混合液の静水圧領域(0~10 GPa)から求めた Re_2C , Re_3C の体積弾性率 394(4) GPa, 385(16) GPa は He 圧媒体による結果と近い値が得られた。一方で非静水圧領域を含む圧力範囲(0~30 GPa)から体積弾性率を求めると Re_2C :495(12) GPa, Re_3C :508(16) GPa となった。この結果は圧媒体の固化により静水圧から一軸応力状態に移行したために圧力方向に対して直角方向に結晶が膨張し, 結晶構造の圧縮が実際よりも小さく見積もられたためと考えられる。

参考文献

- [1] 田中一義, 東原秀和, 篠原久典, 炭素学 (化学同人, 2011). p.1.
- [2] 宮田清藏, 白金代替カーボンアロイ触媒 (シーエムシー出版, 2010). p1.
- [3] W. H. Bragg, and W. L. Bragg, *Nature* **91**, 557 (1913).
- [4] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf, *Nature* **176**, 51 (1955).
- [5] T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, and H. Sumiya, *Nature* **421**, 599 (2003).
- [6] H. Sumiya, T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, and T. Inoue, *J. Mater. Sci.* **39**, 445 (2004).
- [7] H. Sumiya and T. Irifune, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy* **55**, 575 (2008).
- [8] V. Brazhkin and R. J. Hemley, *Philosophical Magazine A* **82**, 231 (2002).
- [9] R. B. Kaner and J. J. Gilman, S. H. Tolbert, *Science* **27**, 308, (2005).
- [10] A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Science* **245**, 841 (1989).
- [11] A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **41**, 10727 (1990).
- [12] J. L. Corkill and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **48**, 17622 (1993).
- [13] D. M. Teter and R. J. Hemly, *Science* **271**, 53 (1996).
- [14] A. Y. Liu and P. M. Wentzcovitch, *Phys. Rev. B* **50**, 10362 (1994).
- [15] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Cryst.* **44**, 1272 (2011).
- [16] Y. Ishigami, K. Takada, H. Yano, J. Inukai, M. Ucida, Y. Nagumo, T. Hyakutake, H. Nishide, and M. Watanabe, *J. Power Sources* **196**, 3003 (2011).
- [17] T. Kinumoto, K. Takai, Y. Iriyama, T. Abe, M. Inaba, and Z. Ogumia, *J. Electrochem. Soc.* **153**, A58 (2006).
- [18] M. Lee, M. Uchida, K. Okaya, T. Kamino, H. Uchida, and M. Watanabe, *Electrochemistry* **79**, 399 (2011).
- [19] Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.* **157**, B885 (2010).
- [20] R. Ohnishi, M. Katayama, K. Takanabe, J. Kubota, and K. Domen, *Electrochim. Acta* **55**, 5393 (2010).
- [21] Y. Takasu, N. Yoshinaga, and W. Sugimoto, *Electrochem. Commun.* **10**, 668 (2008).
- [22] N. Yoshinaga, W. Sugimoto, and Y. Takasu, *Electrochim. Acta* **54**, 566 (2008).
- [23] 富永弘之, 永井正敏, 機能材料 **29**, 36 (2009).
- [24] Z. Luo, S. Lim, Z. Tian, J. Shang, L. Lai, B. MacDonald, C. Fu, Z. Shen, T. Yu, and J. Lin, *J. Mater. Chem.* **21**, 8038 (2011).
- [25] J. Ozaki, S. Tanifuji, A. Furuichi, and K. Yabutsuka, *Electrochim. Acta* **55**, 1864 (2010).
- [26] 尾崎純一, 機能材料 **29**, 19 (2009).
- [27] S. M. Lyth, Y. Nabae, S. Moriya, S. Kuroki, M. Kakimoto, J. Ozaki, and S. Miyata, *J. Phys. Chem. C* **113**, 20148 (2009).
- [28] T. Ikeda, M. Boero, and J. Ozaki, *J. Phys. Chem. C* **112**, 14707 (2009).
- [29] E. H. Bordon, R. Riedel, P. F. Mcmillan, P. Kroll, G. Mieche, P. A. Van Aken, A. Zerr, P. Hoppe, O. Shebanova, I. McLaren, S. Lauterbach, E. Kroke, and R. Boehler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1476 (2007).
- [30] A. Salamat, K. Woodhead, P. F. McMillan, R. Q. Cabrera, A. Rahman, D. Adriaens, and F. Cora, *Phys.*

Rev. B **80**, 104106 (2009).

- [31] M. Sougawa, T. Sumiya, K. Takarabe, Y. Mori, T. Okada, H. Gotou, T. Yagi, D. Yamazai, N. Tomika, T. Katsura, H. Kariyazaki, K. Sueoka, and S. Kunitsugu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 095503 (2011).
- [32] M. Sougawa, K. Takarabe, Y. Mori, T. Okada, T. Yagi, H. Kariyazaki, and K. Sueoka, *J. Appl. Phys.* **113**, 053510 (2013).
- [33] Y. Kojima and H. Ohfuji, *Diamond & Related Materials* **39**, 1 (2013).
- [34] L. Fang, H. Ohfuji, T. Shinmei, and T. Irifune, *Diamond & Related Materials* **20**, 819 (2011).
- [35] K. Takarabe, M. Sougawa, H. Kariyazaki, and Koji Sueoka, *J. Appl. Phys.* **112**, 013537 (2012).
- [36] T. Hidekazu, M. Sougawa, K. Takarabe, S. Sato, and O. Ariyada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 4A 1596 (2007).
- [37] 田淵秀和, 博士論文, (岡山理科大学 2007).
- [38] 寒川匡哉, 博士論文, (岡山理科大学 2012).
- [39] 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会, 大気圧プラズマ基礎と応用, (オーム社, 2009) p.1.
- [40] 河村幸代, 福地将志, 松井英雄, 梶弘典, 財部健一, 第 39 回炭素材料学会 (2012).
- [41] W. Masahiro and H. Uchida, *Electrochemistry* **68**, 816 (2000).
- [42] 高須芳雄, 吉武優, 石原達己, 燃料電池の解析手法, (化学同人 2005) p.1.
- [43] 藤島昭, 相澤益男, 井上徹, 電気化学測定法(上), (技報堂出版 1984) p.1.
- [44] 春山志朗, 表面技術者のための電気化学, (丸善 2005) p.1.
- [45] 毛利信男, 村田恵三, 上床美也, 高橋博樹, (高压技術ハンドブック 2007) p.1.
- [46] H. K. Mao, P. M. Bell, and J. W. Shaner, D. J. Steinberg, *J. Appl. Phys.* **49**, 6, 3276 (1978).
- [47] H. K. Mao, J. Xu, and P. M. Bell, *J. Geophys. Res.* **91**, 4673 (1986).
- [48] C. S. Zha, H. K. Mao, and R. J. Hemley, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **97**, 13494 (2000).
- [49] Y. Akahama and H. Kawamura, *J. Appl. Phys.* **96**, 3748 (2004).
- [50] Y. Akahama and H. Kawamura, *J. Appl. Phys.* **100**, 043516 (2006).
- [51] H.K. Hieu and N. N. Ha, *AIP Advances* **3**, 112125 (2013).
- [52] S. Anzellini, A. Dewaele, F. Occelli, P. Loubeyre, and M. Mezouar, *J. Appl. Phys.* **115**, 043511 (2014).
- [53] E.A. Juarez-Arellano, B. Winkler, A. Friedrich, D. J. Wilson, M. Koch-Muooerk K. Knorr, S. C. Vogel, J. J. Wall, H. Reiche, W. Crichton, M. Oretaga-Aviles, and M. Avalos-Borja, *Zeitschrift fur Kristallographi* **223**, 492 (2008).
- [54] E.A. Juarez-Arellano, B. Winkler, A. Friedrich, L. Bayarjargal, V. Milman, J. Yan, and S. M. Clark, *Journal of Alloys and compounds* **481**, 577 (2009).
- [55] Z. Zhao, L. Cui, L.M. Wang, B. Xu, Z. Liu, D. Yu, J. He, X. F. Zhou, H. T. Wang, and Y. Tian, *Crystal Growth and Design* **10**, 12 (2010).
- [56] A. Friedrich, B. Winkler, L. Bayarjargal, W. Morgenroth, E.A. Juarez-Arellano, V. Milman, K. Refson, M. Kunz, and K. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 085504 (2010).
- [57] N. Miao, B. Sa, J. Zhou, Z. Sun, and R. Ahuja, *Solid State Communications* **151**, 1842 (2011).
- [58] N. Kawai and S. Endo, *Rev. Sci. Instr.* **41**, 1178 (1970).

- [59] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007).
- [60] K. Takemura, *Phys. Rev. B* **60**, 6171 (1999).
- [61] 竹村謙一, 高圧力の科学と技術 **20**, 3 (2010).
- [62] F. Occelli, P. Loubeyre, and R. Letoullec, *Nature Materials* **2**, 151 (2003).
- [63] M. Kavitha, G. Sudha Priyanga, R. Rajeswarapalanichamy, and K. Iyakutti, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **52**, 219 (2015).
- [64] A. Friedrich, and B. Winkler, *Phys. Rev. B* **86**, 014114 (2014).
- [65] A. Friedrich, and B. Winkler, *Phys. Rev. B* **82**, 224106 (2010).

研究業績一覧

学術論文

1. Nozomu Yasui, Masaya Sougawa, Masaaki Hirai, Kaoru Yamamoto, Taku Okada, Daisuke Yamazaki, Yohei Kojima, Hiroaki Ohfuji, Shinsuke. Kunitsugu and Kenichi Takarabe
High-pressure and high-temperature synthesis of rhenium carbide using rhenium and nanoscale amorphous two-dimensional carbon nitride
Cogent Physics (2015), 2: 1076702 (査読有り)
2. Shigeyuki Nakamura, Yuki Marumoto, Masafumi Mimura, Daiki Sugiyama, Toshiaki Kittaka, Kenta Kametomo, Nozomu Yasui and Kenichi Takarabe
Thermoelectric Properties of Sputtered Iron-Silicide
Physics Procedia (2011), 11, 103 (査読有り)

学会発表

国際会議 (ポスター発表)

1. Nozomu Yasui, Masaaki Hirai, Kaoru Yamamoto, Taku Okada, Daisuke Yamazaki, Yohei Kojima, Hiroaki Ohfuji, Satoshi Nakano, and Kenichi Takarabe
Synthesis of ultra-incompressibility rhenium carbide at high pressure high temperature
The 17th International Conference on High Pressure in Semiconductor Physics (HPSP-17) & Workshop on High-pressure Study on Superconducting (WHS), Tokyo, Japan, 2016.8
2. Nozomu Yasui, Masaaki Hirai, Kaoru Yamamoto, Taku Okada, Daisuke Yamazaki, Yohei Kojima, Hiroaki Ohfuji, and Kenichi Takarabe
High-pressure and high-temperature synthesis of rhenium carbide using nano amorphous carbon nitride
The Joint 25th International Association for the Advancement of High Pressure Science and Technology (AIRAPT-25) & 53rd European High Pressure Research Group Meeting (EHPRAG-25), Madrid, Spain, 2015.8.
3. Shigeyuki Nakamura, Yuki Marumoto, Masafumi Mimura, Daiki Sugiyama, Toshiaki Kittaka, Kenta kametomo, Nozomu Yasui and Kenichi Takarabe
Thermoelectric properties of Sputtered Iron-Silicide
APAC-SILICIDE 2010, Tsukuba, 2010. 7.

4. Hideaki Fujioka, Jyunnichi Hayashi, Ryo Yariya, and Shigeyuki Nakamura, Nozomu Yasui, Kenta Kametomo, and Kenichi Takarabe
Preparation and physical properties of single layer iron-silicide films
APAC-SILICIDE 2010, Tsukuba, 2010. 7.

国内会議

1. 安井望, 財部健一, 岡田卓, 山崎大輔, 小島洋平, 大藤弘明, 中野智志
窒化炭素とレニウムによる炭化レニウムの高温高压合成
第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2017 年 3 月 (口頭発表)
2. 荻野統行, 三浦誠太郎, 平井正明, 安井望, 財部健一
大気圧窒素プラズマ法で合成した窒化炭素の FT-IR スペクトル
第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2017 年 3 月 (口頭発表)
3. 安井 望, 平井正明, 財部 健一, 岡田 卓, 山崎 大輔, 小島 洋平, 大藤 弘明
超硬質レニウムの合成と体積弾性率
第 57 回高压討論会, 筑波, 2016 年 10 月 (ポスター発表)
4. 安井 望, 財部 健一, 岡田 卓, 山崎 大輔, 小島 洋平, 大藤 弘明, 中野 智志
超硬質炭化レニウムの高温高压合成
応用物理学会中国四国支部 2016 年度支部学術講演会, 岡山, 2016 年 7 月 (口頭発表)
5. 安井望, 財部健一, 岡田卓, 山崎大輔, 大藤弘明, 小島洋平, 國次真輔, 中野智志
超硬質レニウム炭窒化物の体積弾性率
第 56 回高压討論会, 広島, 2015 年 11 月 (口頭発表)
6. 安井望, 財部健一, 岡田卓, 山崎大輔, 大藤弘明, 小島洋平
ナノアモルファス窒化炭素を用いた Re 炭窒化物の高温高压合成
第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2015 年 3 月 (口頭発表)
7. 安井望, 財部健一, 寒川匡哉, 平井正明, 岡田卓, 山本薫, 山崎大輔, 大藤弘明, 小島洋平, 國次真輔, 澤島淳二
ナノアモルファス窒化炭素粒子の高压高温処理による新規物質合成
第 76 回応用物理学会秋期学術講演会, 名古屋, 2015 年 9 月 (口頭発表)

8. 安井望, 岡田卓, 財部健一
高温高温処理による超硬質窒化炭素の合成
第3回物構研フェスタ, 茨城, 2015年3月 (ポスター発表)
9. 安井望, 財部健一, 岡田卓, 山崎大輔, 大藤弘明, 小島洋平
高温高压下における $\text{Re}_2\text{X}(\text{X}=\text{C}, \text{N})$ 化合物の合成
第55回高压討論会, 徳島, 2014年11月 (口頭発表)
10. 安井望, 財部健一, 岡田卓
LHDAC 合成におけるサンプル構成の改良
第55回高压討論会, 徳島, 2014年11月 (ポスター発表)
11. 安井望, 亀友健太, 竹崎誠, 財部健一
窒化炭素材料の可能性
OUS フォーラム 2013, 岡山, 2013年11月 (ポスター発表)
12. 安井望, 竹崎誠, 財部健一
窒化炭素の酸素還元能
第39回炭素材料学会, 長野, 2012年11月 (口頭発表)
13. 安井望, 竹崎誠, 財部健一
グリーン元素触媒 – 窒化炭素の触媒能 –
OUS フォーラム 2012, 岡山, 2012年11月 (ポスター発表)
14. 安井望, 竹崎誠, 財部健一
窒化炭素の酸素還元能
第17回岡山リサーチパーク研究・展示発表会, 岡山, 2012年9月 (ポスター発表)
15. 安井望, 竹崎誠, 富永敏弘, 財部健一
窒化炭素ナノ半導体の酸素還元反応
応用物理学会中国四国支部 2011 年度支部学術講演会, 鳥取, 2011年7月 (口頭発表)
16. 亀友健太, 安井望, 財部健一, 林潤一, 中村重之
単膜化した鉄シリサイド薄膜の電気的特性
科学 Try アングル岡山, 最終成果報告会, 岡山, 2010年11月

その他の業績

1. 仁科賞受賞 (仁科顕彰会, 岡山, 2017 年 3 月)

講習会参加

1. 日本原子力研究開発機構 平成 25 年度夏季休暇実習生
炭素材料の吸着特性におけるヘテロ原子ドーピング効果の実験及び理論計算
茨城, 2013 年 9 月

謝辞

本研究は岡山理科大学理学部財部研究室で行われたものである。一部の実験は東京大学物性研究所、岡山大学惑星物質研究所、愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センターの共同利用実験として行われた。

本研究を進めるにあたり、あらゆる面でご指導、ご鞭撻さらに種々の御配慮を頂きました財部健一教授に心からお礼を申し上げます。

本論文に関しまして様々な議論をして頂きました岡山理科大学の森嘉久教授、東村秀之教授、山本薫准教授、岡山大学惑星物質研究所の山崎大輔准教授に厚くお礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり LHDAC 実験、放射光施設の利用、実験結果の解釈に至る全ての面でご指導とご教授を頂きました東京大学物性研究所の岡田卓氏に厚くお礼申し上げます。

MA 合成実験、実験結果の解釈に至る全ての面でご指導とご教授を頂きました岡山大学惑星物質研究所の山崎大輔准教授に厚くお礼申し上げます。

LHDAC, SEM-EDS 等の分析装置を利用させて頂き、様々なご助言とご指導を頂きました愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センターの大藤弘明教授、小島洋平氏に厚くお礼申し上げます。

放射光実験において試料の調整をして頂いた物質・材料研究機構の中野智志氏に厚くお礼申し上げます。

分析装置を利用させて頂き、ならびに本研究に対するご助言を頂いた岡山県工業技術センターの國次真輔氏に厚くお礼申し上げます。

研究を進めるにあたり、貴重なご指導、ご助言を頂いた愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センターの八木健彦客員教授、木村友亮氏、東京大学物性研究所の上床美也教授、後藤弘匡氏、浜根大輔氏、名古屋大学大学院の丹羽健准教授、岡山大学惑星物質研究所の芳野極准教授、物質・材料研究機構の谷口尚氏、川村史郎氏、筑波大学の松石清人教授、岩手大学の中山敦子教授、日本大学の高橋博樹教授、福岡大学の匠正治氏に厚くお礼申し上げます。

岡山理科大学の機器利用させて頂いた総合機器センターの船本利春氏に厚くお礼申し上げます。

炭素材料の物性の理解についてご指導ご鞭撻を頂きました原子力科学研究部門物性科学研究センターの下山巖氏に厚くお礼申し上げます。

電気化学測定についてご指導ご鞭撻を頂きましたバイオ・応用化学科竹崎誠教授、富永敏弘名誉教授に厚くお礼申し上げます。

試料作製に必要な機器をお貸し下さった電気電子システム学科の河村実生教授に厚くお礼申し上げます。

RDE 測定の便宜を与えて頂いた三重県工業研究所の富村哲也氏、源寄晃司氏に厚くお礼申し上げます。

燃料電池触媒についてご指導ご鞭撻を頂きました信州大学高須芳雄名誉教授に厚くお礼申し上げます。

半導体物性についてご指導ご鞭撻を頂きました津山工業高等専門学校の中村重之教授に厚くお礼申し上げます。

有益な討論、啓発を頂いた財部研究室の平井正明氏、河村幸代氏に厚くお礼申し上げます。

筆者の行うことを受け入れて下さり、研究生活の場を与えてくれた家族に厚くお礼申し上げます。

最後に、今後の皆様方の御健闘、御活躍を願い謝辞とさせていただきます。