

MERIT インターンシップ（国内）報告書

MERIT 三期生
理学系研究科化学専攻博士課程 3 年
35-157118 小野塚 智也

実施期間

2017 年 6 月 13 日～2017 年 8 月 31 日

受け入れ先

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 先端材料プロセスユニット
超高压グループ

活動内容

本インターンシップでは、受け入れ先期間である NIMS 超高压グループの所有するベルト型高压装置を用い、複合アニオン化合物のバルク合成を行うことを目的とし、試料合成・結晶構造評価を行った。ベルト型合成装置とは、油圧式の高圧プレスの中に、超合金で作られた上下一対のアンビルと、シリンダー（ベルト）を組み合わせたものであり、アンビルとして円錐台形のものを利用することによってかかる応力を分散し、10 GPa（10 万気圧）もの高い圧力を実現することができる。さらに上下のアンビル間に電流を流すことによってセル内部のヒーターを加熱し、最大 2000 °C 程度の高温・高压環境が実現可能である。

今回、この手法を用いて、私が大学で従事しているテーマである複合アニオン化合物の合成を試みた。複合アニオン化合物は単一アニオンのみをもつ化合物（例：酸化物）と比べて常圧での安定性に乏しいことが多い。そのため、高温・高压下での合成のような特殊な手法が取られる。実際、Ni(III)を含む酸ハロゲン化物 $\text{Sr}_2\text{NiO}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$) は受入先機関のベルト型合成装置を用いて初めて合成された(Tsujimoto, Y. *et al.*, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 10211–6.)。本プロジェクトでは、私が薄膜として初めて得た RNiO_2F ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}$) を目的とし、実験を行った。

まず出発物質として RF_3 , R_2O_3 , NiO を用い、圧力 2–4 GPa, 温度 800–1600 °C の範囲で合成実験を行ったが、結果として ROF と NiO の混合物のみが得られた。これらの物質は目的とするペロブスカイト型 RNiO_2F よりも密度が小さいことから、より圧力を高め 5–10 GPa の条件で実験を行ったところ、 ROF が高压相

である斜方晶に相転移し、依然 NiO との反応は見られなかった。

ROF の高圧相は密度がペロブスカイト相より大きいことからこの出発原料から $RNiO_2F$ を得ることは難しいと考えた。特に NiO が原料のまま変化しなかったことから NiO の反応性が乏しいことが原因と考え、予め Ni と R が化合物となっている R_2NiO_4 を原料に加え、更に実験を行ったが、この場合も R_2NiO_4 は分解しており、ROF と NiO の混合物が得られた。その他フッ素樹脂（ポリフッ化ビニリデン、 $[CH_2CF_2]_n$ ）を原料に加え、熱分解させることでフッ素過剰の条件下での合成実験も行ったが、残念ながらペロブスカイト型 $RNiO_2F$ を得るには至らなかった。これらの結果から、ROF の熱力学的安定性が極めて高いため $RNiO_2F$ が安定に存在に出来る温度・圧力条件が存在しなかったことが予想される。従って、この化合物をバルクとして得るためには更なる合成ルートの工夫が必要であると考えられる。

私は普段大学ではパルスレーザー堆積法を用いた薄膜試料作製を行っており、バルク試料の取り扱いの経験はほとんどなかった。本インターンシップでは普段の研究では触れることのできない技術に触れたり、違った発想で研究をされている方々とディスカッションしたりする貴重な機会を得ることができ、必ずしも期待した結果を得ることはできなかったものの今後の人生において大きな財産となった。

謝辞

本インターンシップを快く受け入れてくださった物質・材料研究機構の谷口尚先生、また右も左も分からない学生に手厚く指導頂いた宮川 仁先生に深く感謝申し上げます。また、その他超高压グループのスタッフの皆様にもご議論等大変お世話になりました。また、今回受入先を紹介していただいた指導教員の長谷川哲也先生をはじめ、副指導教員の石坂香子先生、並びにこのような貴重な機会を提供いただいた MERIT の先生方、事務局の方々に心から感謝申し上げます。