

手で粉砕するだけで相転移する超セラミックスを開発

～新規圧力・応力センサーの開発に期待～

ポイント

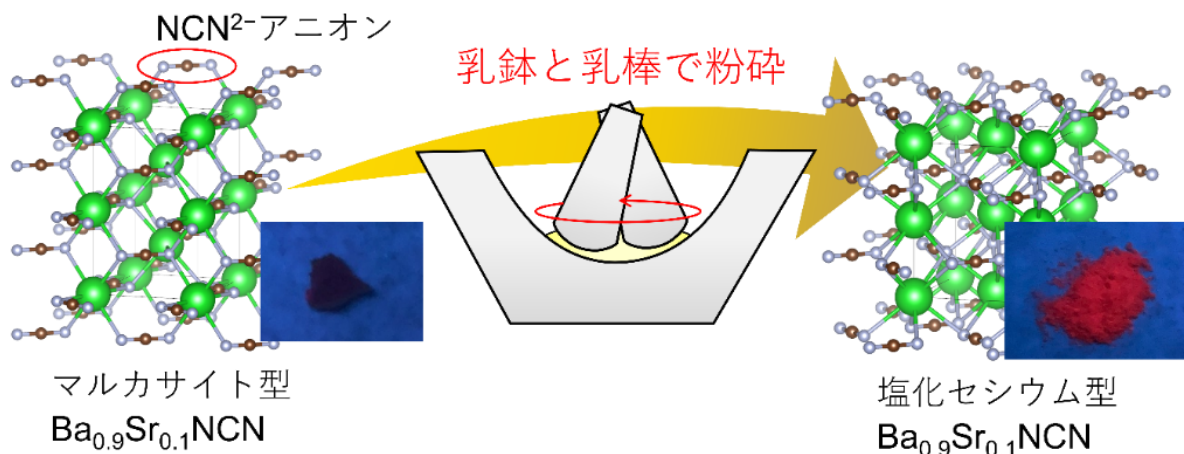
- ・カルボジイミド化合物の高圧相転移を初めて観察。
- ・乳鉢と乳棒を用いた粉砕でも相転移が進行することを実証。
- ・新規圧力・応力センサーの開発に期待。

概要

北海道大学大学院工学研究院の鰐淵友治准教授、樋口幹雄准教授（研究当時）、同大学大学院総合化学院修士課程の山本侑瑞樹氏、久米和樹氏、宮崎涼花氏（研究当時）、同大学大学院理学研究院の篠崎彩子助教、北陸先端科学技術大学院大学サスティナブルイノベーション研究領域の宋 鵬氏（現東北大学助教）、本郷研太准教授、前園 涼教授、同大学先端科学技術研究科博士前期課程のサイド・サリア・ハサン氏、京都大学の生方宏樹氏、陰山 洋教授らの研究グループは、カルボジイミドイオン^{*1}で構成される超セラミックス^{*2}について、乳鉢と乳棒を用いた手粉砕で相転移^{*3}が起きることを世界で初めて実証しました。

本研究では、鰐淵准教授らが発見した $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NCN}$ カルボジイミド化合物が、0.3GPa 程度の圧力で相転移することをダイヤモンドアンビルを用いた静水圧実験によって見出しました。さらに同じ相転移が乳鉢と乳棒を用いた手粉砕でも生じること、 Eu^{2+} （ユウロピウム（II）イオン）を添加した試料は相転移で赤色蛍光体に変化することを実証しました。また、VCNEB 法^{*4}を用いた計算科学手法によって、構造相転移によって原子が互いにすべるように変位することを明らかにし、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NCN}$ カルボジイミド化合物のせん断応力によって“ずれやすい”特徴が、手粉砕による構造相転移に関係することを報告しました。本成果は、せん断応力による構造変化が粉砕過程でも生じること明らかにし、圧力や応力によって光学特性や電磁気特性が変化する新しいセンサー材料の開発が期待されます。

なお、本研究成果は、日本時間 2025 年 3 月 24 日（月）公開の Journal of the American Chemical Society 誌に掲載されました。



乳鉢と乳棒で粉砕するだけで結晶構造が変化するカルボジイミド化合物を開発
粉砕すると赤色蛍光体に変化する

【背景】

温度や圧力の変化によって化学組成を保ちつつ、結晶構造が変化する現象を構造相転移と呼びます。例えばグラファイト型の炭素は 10 万気圧以上の圧力でダイヤモンドに相転移して、硬度が劇的に向上することが知られています。有機化合物では、このような相転移が試料を粉碎したり、こすったりする機械的刺激で誘起されることが報告されており、刺激応答性の発光材料などへの展開が期待されています。一方で、金属酸化物などのセラミックスは有機化合物に比べて硬く、化学的に安定であることから、機械的刺激による構造相転移は知られていません。酸化物イオンや塩化物イオンなどの単原子アニオンで構成される従来のセラミックスに対して、複数の原子によって形成される分子アニオンを含むセラミックスを超セラミックスと呼び、分子アニオンの寄与による特徴的な構造相転移が期待されていました。

【研究手法】

炭素と窒素からなる分子アニオン (NCN^{2-}) はカルボジイミドイオンと呼ばれ、研究グループはマルカサイト型構造の新しいカルボジイミド化合物 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NCN}$ を合成しました。この化合物は岩塩型構造に類似の原子配置を取ることから塩化セシウム型類似構造へ相転移すると考えました。ダイヤモンドアンビルセルを用いて静水圧を印加した際の高圧相転移を確認し、さらに乳鉢と乳棒を用いた粉碎によっても同じ構造相転移が生じることを明らかにしました。また、粉碎による構造相転移のメカニズムを調べるために、VCNEB 法を用いて構造相転移中の原子の動きを可視化しました。

【研究成果】

マルカサイト型 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NCN}$ は、ダイヤモンドアンビルセルを用いた静水圧下で 0.3 GPa の圧力で塩化セシウム型構造に相転移しました。この圧力は類似の単原子アニオン化合物と比べて約 1 桁小さく、カルボジイミドイオンの圧縮でなく、直線状分子の方向の変化が関係しています。乳鉢乳棒で粉碎した試料の X 線回折パターンやラマン分光スペクトルが静水圧下で得られる高圧相と同じように変化したことから、粉碎によっても構造相転移することを確認しました。試料に Eu^{2+} を添加すると粉碎による相転移によって非発光性から赤色蛍光体へと変化することも明らかにしました (p1 図)。VCNEB 法で構造相転移中の原子の動きを調べると、各原子が互いにずれるように変位することが分かり (図 1)、粉碎工程で粉末にかかる横方向の応力によって原子のずれが誘起され、高圧相への相転移が起きたと結論付けました。

【今後への期待】

酸化物やハロゲン化物などの単原子アニオンからなるセラミックスは一般的に非常に硬く安定なので、低い圧力や粉碎による応力では構造が変わることがありません。本研究では、窒素と炭素の 3 原子からなる直線状 NCN^{2-} アニオンを含むカルボジイミド化合物は、アニオンのサイズだけでなく向きも変わることで結晶構造が変化しやすく、非常に低い圧力や粉碎工程でも構造相転移が起きることを明らかにしました。この特徴は、セラミックスの幅広い光学特性や電磁気特性が圧力や応力で変化する新しい圧力センサーや応力センサーなどへの応用が期待されます。

【謝辞】

本研究は日本学術振興会科学研究費助成事業新学術領域研究「複合アニオン」(JP16H06439)、学術変革領域研究「超セラミックス」(JP23H04611、JP23H04623、JP22H05142、JP22H05143、

JP22H05146)、科学技術振興機構先端国際共同研究推進事業 (JPMJAP2408)、旭硝子財団の補助を受けて行われました。また、本研究の計算は北陸先端科学技術大学院大学 (JAIST) 情報社会基盤研究センター (RCACI) の超並列計算機システム KAGAYAKI を利用して実施されました。

論文情報

論文名	Hand milling induced phase transition for marcasite-type carbodiimide (マルカサイト型カルボジイミドにおける手粉碎誘起の相転移)
著者名	山本侑瑞樹 ¹ 、久米和樹 ¹ 、宮崎涼花 ¹ (研究当時)、篠崎彩子 ² 、Peng Song ^{3, 4} 、Sayed Sahriar Hasan ⁴ 、本郷研太 ⁴ 、前園 涼 ⁴ 、生方宏樹 ⁵ 、陰山 洋 ⁵ 、樋口幹雄 ⁶ 、鱒淵友治 ⁶ (¹ 北海道大学大学院総合化学学院、 ² 北海道大学大学院理学研究院、 ³ 東北大学多元物質科学研究所、 ⁴ 北陸先端科学技術大学院大学情報科学系サスティナブルイノベーション研究領域、 ⁵ 京都大学大学院工学研究科、 ⁶ 北海道大学大学院工学研究院)
雑誌名	Journal of the American Chemical Society (アメリカ化学会が発行する化学の専門誌)
D O I	10.1021/jacs.5c00962
公表日	日本時間 2025 年 3 月 24 日 (月) 午後 9 時 (米国東部標準時夏時間 2025 年 3 月 24 日 (月) 午前 8 時) (オンライン公開)

【参考図】

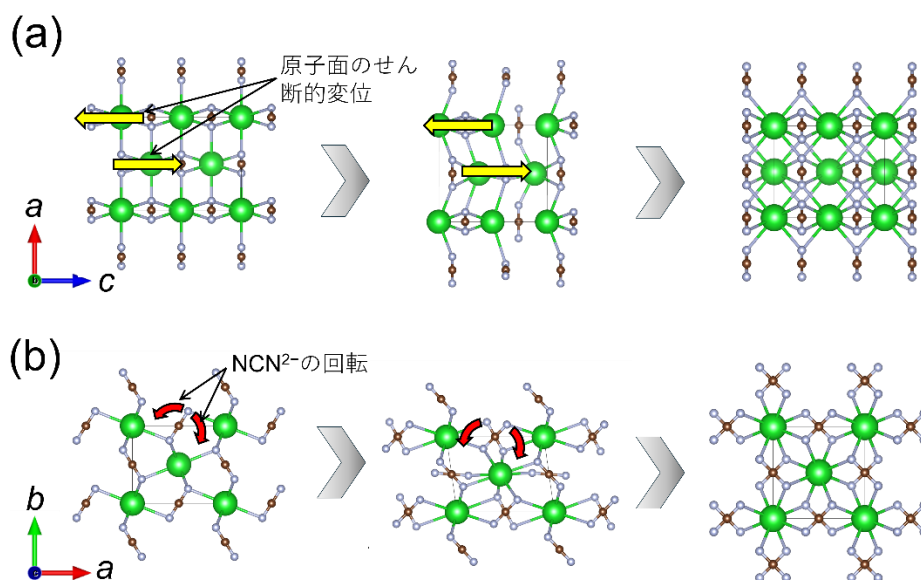


図 1. 相転移中の原子の変位を可視化した図。(a) はマルカサイト型構造の b 軸方向から、(b) は c 軸方向から見た図。相転移中で Ba イオンの層は c 軸方向にずれて変位し、カルボジイミドイオンは回転して互いに直交する。(緑の球は Ba/Sr イオン、茶色は C、灰色は N 原子)

【用語解説】

- *1 カルボジイミドイオン … NCN²⁻組成の陰イオンのこと。一般的なイオンが一つの原子から構成されるのに対して、三つの原子から構成されるので直線状の形状を有する。
- *2 超セラミックス … 従来のセラミックスが酸化物イオンや窒化物イオンなどの単原子アニオンから構成されるのに対して、複数の原子によって形成される分子アニオンを含むセラミックス。
- *3 相転移 … 化学組成を保ったまま原子の配置が変化すること。例えば、炭素はグラファイト型構造から超高压下でダイヤモンド型構造へと変化する現象。
- *4 VCNEB 法 … 物質の構造変化や化学反応がどのように起こるのかを調べるための計算手法。ある状態から別の状態に変化する時のエネルギーの道筋を見つける方法。