

4Cp01

金属・炭素分子クラスター化合物 $(MC_2)_n$ (M=Fe, Co) から

炭素被覆金属ナノ粒子の生成

(分子研^a・総研大)^b ○西 信之^{a,b}、小杉健太郎^a、M. Junaid Bushiri^a

[はじめに] ナノレベルの金属粒子や金属ワイヤーの最大の問題点は、その表面の占める割合が極めて大きくなるために、酸素や水による酸化を受け易い点である。この問題点を避けるために、我々は室内環境でも安定なイオン結晶とも言うべき遷移金属アセチリド化合物ナノ結晶を合成し、これが強磁性体であり、サイズと構造によっては室温磁石となることを示してきた。しかし、その磁気モーメント値は、本質的に金属には及ばず、磁気素子や電気伝導素子として用いるにはナノ金属をある程度の厚さを持つ炭素（出来ればグラファイト）の殻（シェル）で覆った構造体を電子ビーム加熱などで容易に作り出す必要があるとの認識に至った。そこで、まず、高温加熱による炭素被覆鉄および炭素被覆コバルトのナノ粒子の生成を試みた。

[XANES と IR に見られる CoC_2 から金属と炭素への分離(Segregation)が進行する度合]

CoC_2 や FeC_2 は、基本的には2価の陽イオン Co^{2+} あるいは Fe^{2+} と C_2^{2-} とのイオン性結晶であり、高温では C_2^{2-} の高い還元力のため、中性金属への還元によって金属の析出が期待される。図1にX線吸収端構造の変化として見られる、 CoC_2 から Co 金属への割合の変化を示す。7720 eV で最下段にあるスペクトルは 100%コバルトのフォイルのスペクトルである。その上に位置しているスペクトルは、7テスラの磁場下で 450°C 3時間のアニールによって得られたもので、ほぼ全部の Co が金属化する直前まで還元が進行していることが解る。赤外吸収スペクトルには、炭素同士の結合の様子が現れてくるが、

図1 CoC_2 から Co 金属への XANES の変化

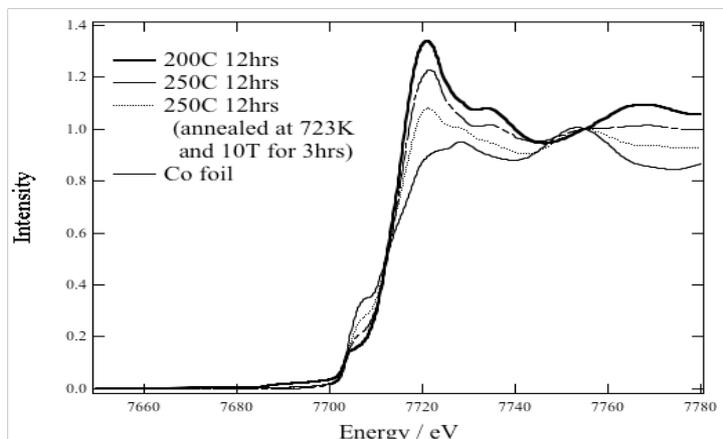
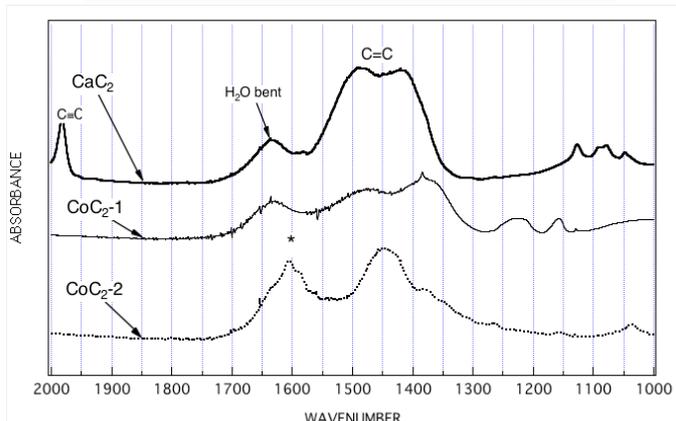


図2のスペクトルには、80°C、48時間かけて $CoCl_2$ と CaC_2 から合成した CoC_2 の吸収 CoC_2 -1 と 200°Cで48時間加熱の結果凝縮したグラファイト状炭素の 1600cm^{-1} の吸収と共役してない二重結合が示す 1450cm^{-1} の吸収が見られる。即ち、 C_2 は2種の炭素系に分離していることが解る。どうして2種に分かれるのであろうか。

図2 加熱による C_2 の IR 吸収の変化



[FeC_2 から炭素シェルと金属コアの生成]

鉄の場合も基本的には、同じであるが、75°Cで合成された FeC_2 は CoC_2 より酸化を受けやすい。しかし、鉄原子の凝縮は起こりやすく、250°Cで24時間かけて合成された粒子の透過電子顕微鏡 (JEM 2010F) で撮影され

た粒子像の例をを図3に示す。写真の縦と横は 100 nm となっており、30 nm 程度の粒子2個が融合した中央の粒子と、2個の粒子が重なって右下に見える。粒子の大小に係わらず 3.5 nm(グラファイト面 10 層分)の厚さのシェル(殻)が常に覆っている。図4に、この試料の粉末X線回折パターンを示す。主要ピークは、 α -Fe であり、 $2\theta=26^\circ$ 付近のグラファイトの回折信号は、低角側にブロードに広がっていることが解る。これは、図3の写真で明らかなように、炭素層は核の鉄の形状に忠実に沿っているため、平面構造からのずれが曲部で起こり、これがグラファイト状の部分に大きな変化を与えているためと考えられる。更に大きな粒子でも、10 nm 程度の小さな粒子でも、炭素殻の厚さは、ほぼ 3.5 nm であった。これは、グラファイト10層の厚さに相当する。何故、10層なのか、鉄核表面でのグラファイト面との結合はどうなっているのかなど。分子科学的な興味はつきない。 FeC_2 や CoC_2 の高温処理によって金属と炭素への分離が起こる機構の模式図を図5に示す。金属原子はイオン状態では反発し合うが、還元されて中性になった途端、金属結合のネットワークを形成するのであろう。 α -Fe は炭素を取り込みにくいとされており、軽くて運動振幅の大きな炭素が分離して表層に集まるが、3.5 nm 以上の厚さになると、余分の炭素は溶媒中に排出されるのであろう。反応中は炭素の層構造は大変柔軟になっており、このために、均一な厚さの外皮が形成されると考えられる。一種の軟質炭素と言えるだろう。

図3 炭素被覆鉄粒子のTEM像



[磁氣的性質]

250°Cで反応させ生成した図3の粒子を含む試料は、平均粒径が 40 nm 程度であるが、300K での保持力は 230 Oe であった。反応温度を 200°Cに下げた試料は 180 Oe と減少した。これは、鉄核が軟鉄と呼ばれる α -Fe であるためと考えられる。

FeC_2 や CoC_2 の熱処理によって酸に強い金属部ができるのは、応用に対しても大きな道を拓くであろう。これらの薄膜形成に成功すれば、電子ビーム加熱によって均一なサイズの炭素被覆ナノドットや炭素被覆ナノワイヤーが合成可能であり、未反応のアセチリドは酸で容易に分解するため除去が可能である。即ち炭素被覆ナノ金属のみを基盤上に配列させることができる。
[謝辞] XANES の測定に協力頂いた、分子研の横山利彦教授に感謝する。

図4 Fe@CarbonShell 粒子の Xrd パターン

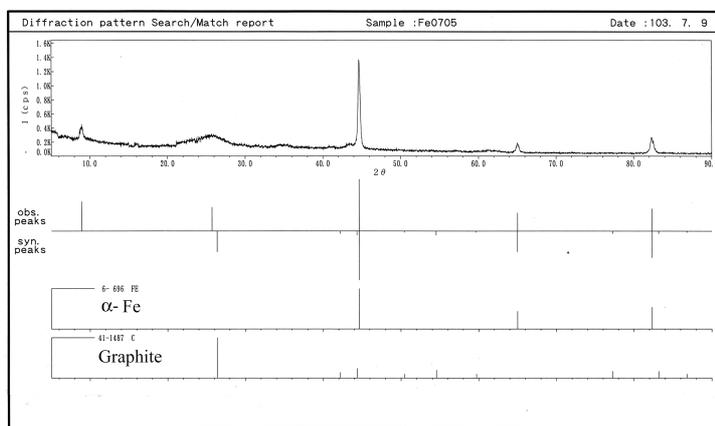


図5 イオン結晶からナノ金属@炭素殻の形成

