

1B15 アセチリド化合物を用いた機能性ナノ合金の開発と評価

(分子研) 西條純一, 岡部智絵, 十代健, 西信之

【序】我々はこれまで, CaC_2 とハロゲン化遷移金属 MX_2 とのイオン交換反応により生じる遷移金属アセチリド化合物 MC_2 が強磁性体であり, 加熱により金属と炭素が分離し炭素被覆金属ナノ粒子が得られることを報告してきた. アセチリド化合物から金属が析出するという事は, アセチリド化合物を構築し得る二種の金属イオン M , M' の混合物を原料とすることで容易にナノ合金が生じる可能性を示唆している. そこで混合物を原料としてナノ合金を構築すべく, CaC_2 5mmol と乾燥させた FeCl_2 4mmol と NdCl_3 1mmol の混合物, または CoCl_2 4mmol と SmI_2 1mmol の混合物を 300ml の無水アセトニトリルに溶解し, 無酸素・無水条件下 240 で 24 時間反応させた. 得られた黒色粉末は粉末 X 線回折 (XRD), 走査電子顕微鏡 (SEM) および透過電子顕微鏡 (TEM) でその組成・構造に関し調べると共に, SQUID を用いて磁気物性を測定した.

【XRD による評価】

Fig.1 に Fe-Nd 系および Co-Sm 系の XRD パターンを示す. Fe-Nd 系においては, Fe 粒子に由来する 44.7° のピーク以外に, やや低角側である 43.2° 付近にブロードなピークが現れている. これは Fe の格子中に原子半径の大きな Nd が数%程度混ざったことにより格子長が伸び, 低角側にピークがシフトしているものだと考えられる. 積分強度を考えると, こちらの合金型のほうがメインのプロダクトであると考えられる.

一方 Co-Sm 系でも Co のピークとは異なる場所に強いピークが現れている. これらのピークの帰属は未だ出来てはいないが, Co, Sm 単体やその酸化物・炭化物とはピークの位置が異なっており, Co-Sm 合金の生成を示唆しているものと考えられる.

【SEM・TEM による構造・組成評価】

SEM による観察では, いずれの試料も数十 nm 程度の粒子が集合しており, イオン交換・金属の析出によりナノサイズの粒子が形成されていることがわかる. EDS による元素分析によると, Fe-Nd 系では Fe と Nd の比がおよそ 10:1, Co-Sm 系では Co と Sm の比がおよそ 20:1 程度となっており, 原料として混合した両金属元素を含んだ合金系が得られていることが確認された. TEM による観察でも 20-30nm 程度の粒子が観測されている. 我々は以前に同様の手法で合成した Fe ナノ粒子がグラファイト状炭素

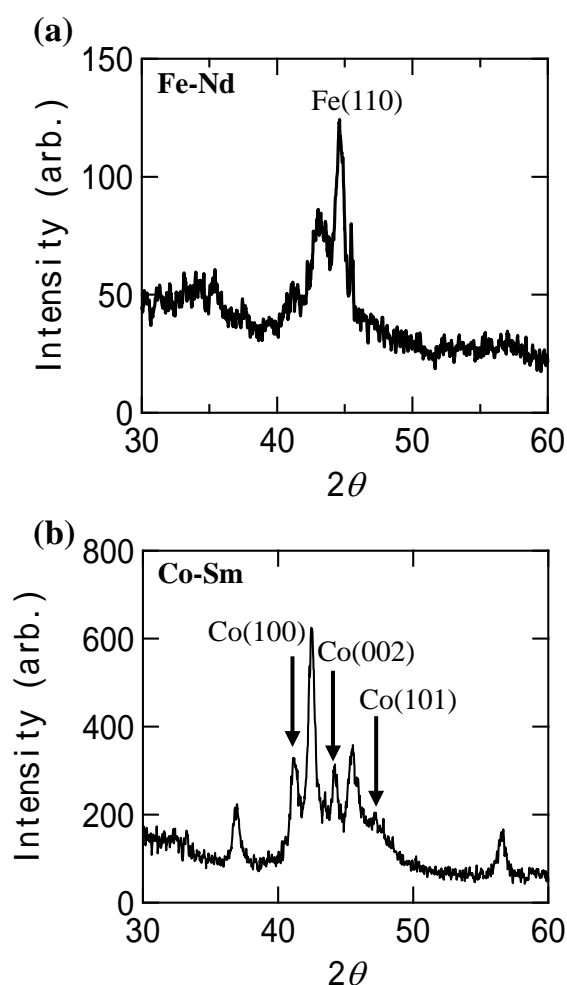


Fig. 1 合金系の XRD パターン

で皮膜されていることを報告しているが、Fe-Nd 系粒子では炭素層をもつ粒子はごくわずかであり、大部分は炭素皮膜を持たない若干格子定数の大きな粒子であった。この事は XRD で鉄の弱いピークと合金的な強いピークの二つが観測されたことと一致している。一方 Co の場合、Sm が存在しないとこの温度ではあまり金属の析出を起こさないが、Sm 原子の存在下では容易に金属が析出し、炭素に覆われた球状のナノ粒子となっていることが分かった。

【SQUID による磁気特性評価】

Nd, Sm とともに異方性の強い f 電子が磁性を担っているため、これらランタノイド元素を含む合金では一般に保磁力が増すことが知られている。そこで今回得られたナノ合金系と、同程度の粒径を持つ単金属ナノ粒子系との磁化過程を比較した。これに際し、Fe ナノ粒子は今回用いた手法と同様な方法で、また CoC_2 は金属の析出温度が高いため溶液中に光照射を行うことで金属を析出させたものを比較対象としている。

Fig. 2a に Fe-Nd 系の 300 および 1.8 K での磁化過程を示す。本物質は 300 K での保磁力が約 300 Oe、1.8 K では約 700 Oe であった。この値は Fe のみの系で観測された 300 K で 200 Oe、1.8 K で 400 Oe という値のおよそ 1.5 倍という大きな値となっている。一方残留磁化は Fe 系が 300 K で $4 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 、1.8 K で $9 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ なのに対し Fe-Nd 系が同 $7 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $10 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ となっている。低温では大きな差が無いものの室温における値は二倍弱にまで大きくなっており、磁気特性は大きく改善されているといえる。

一方 Fig. 2b に示した Co-Sm 系では、保磁力が 300 K で 500 Oe、1.8 K で 850 Oe であった。この値は Co 粒子における値である 300 K で約 350 Oe、1.8 K で約 400 Oe に比べかなり増大している。また残留磁化の値も 300 K で $7.5 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 、1.8 K で $10 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ と Co 粒子での $4 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $4.5 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ に比べこちらもかなりの増加が見られた。

これらの結果は Fe や Co 中に含まれているランタノイド元素の異方性による磁気特性の向上と考えられ、アセチリド化合物を経由することによりナノ合金が生成している事が確認された。

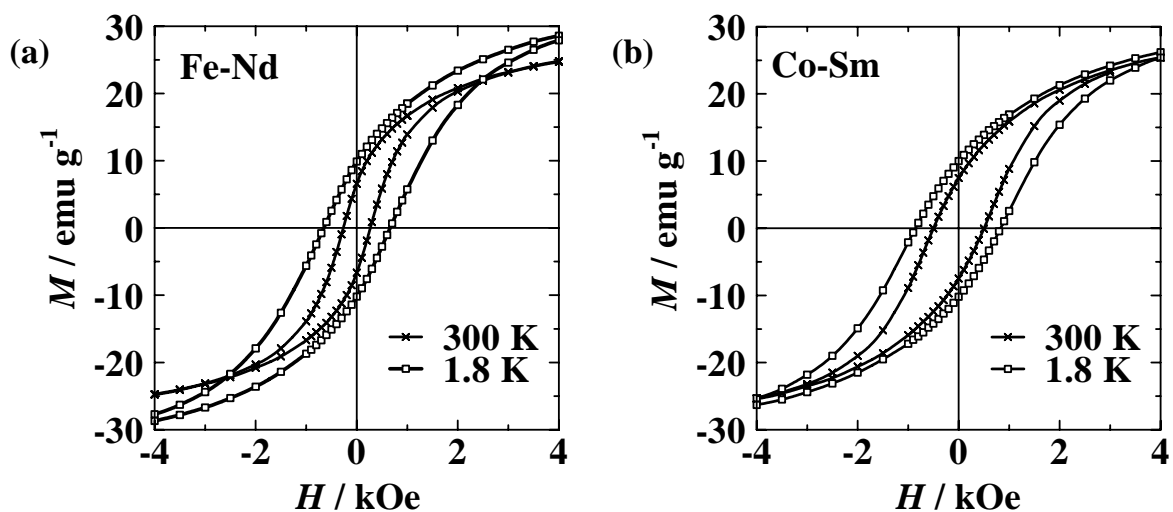


Fig. 2 300 K および 1.8 K における Fe-Nd, Co-Sm ナノ合金の磁化過程