

1P028 アセチリド化合物より合成した機能性ナノ合金の構造

(分子研) 岡部智絵、西條純一、十代健、西信之

【序】

数千個から数万個の原子からなるナノ集合体は、ミクロン以上のバルクの構造体と異なり、様々な構造異性体を発生したり、複数ドメイン構造をとることにより、バルクの構造からは予想できないような化合物の性質や機能を発生することが予想される。金属アセチリド化合物は、金属イオンと脱水素アセチレン陰イオンがいわば岩塩型に積層した金属と電子を持つ炭素原子とのハイブリッド化合物で、分子軸の配向が温度や原子の種類によって微妙に変化したり、高温になるとアセチレン陰イオンの還元能力が著しく活性化し、金属イオンを中性にしてしまうという性質を有している。また、金属の種類によっては、機能は異なるが触媒作用も活性で、有機物の縮合反応など、様々な反応を誘起する。我々は、アセチリド化合物の一つである FeC_2 から 3.5 nm のグラファイト状皮革をもつ空气中で安定な鉄のナノ結晶の合成に成功したが、複数のアセチリド化合物を有機溶媒中で同時に還元することによって、高温融解法で生成される金属とは異なったナノ合金が出来てくる可能性がある。強制的に析出を起こすため、アモルファスあるいはガラス状といった結晶とは異なった構造が出ることも予想される。今回は、磁性という立場からの興味として、鉄にネオジウムを加えた場合、コバルトにサマリウムを加えた場合、元の系とはどのような違いが見られるかを X 線解析及び透過電子顕微鏡 (TEM) で検証してみた。

【合成】

塩化鉄 (FeCl_2) あるいは塩化コバルト (CoCl_2) を 2~5 mmol の範囲内で 300 mL のアセトニトリル中に溶解させ、これにネオジウム (Nd) やサマリウム (Sm) といった希土類元素の塩化物を融解し、塩化物と等モル量のカルシウムカーバイド (CaC_2) を微粉末状に溶液中に分散させ、高圧反応容器の中で過熱した。100 度までの加熱によりカルシウムと陽イオン交換反応によって金属アセチリドが精製することが分かっているが、これを更に 200 度から 240 度に昇温し、 C_2^{2-} イオンによる還元反応を起こさせた。イオン交換反応によって生成した塩化カルシウムはメタノールやエタノールとの付加化合物を精製させ、アルコールで十分洗浄することによって取り除いた。最後にジクロロメタンで脱水乾燥させた。

【実験】

粉末 X 線回折及び透過電子顕微鏡 (TEM) を用い、生成した合金クラスターの粒系分布及びクラスターの構造について調査した。また、二次電子走査電子顕微鏡 (SEM) に搭載されている EDX 装置を用いて成分分析を行った。

【結果と考察】

Fig.1 (a),(b) は CoCl_2 に SmCl_2 と CaC_2 を混ぜて合成した粒子の TEM 像である。Fig.1 (a) から、Co-Sm 系では約 20~40 nm 程度の粒子を構成しており、粒子は集合し合っていることが分かった。Fig.1 (b) から粒子は約 3~4 nm の厚さの炭素膜に覆われており、重なった粒子の結晶の軸がそろっていることが分かる。Co-Sm 系の EDX スペクトルでは Co と Sm の比がおおよそ 20:1 程度であり、原料として混合した両金属元素を含んだ合金が得られていることが確認された。

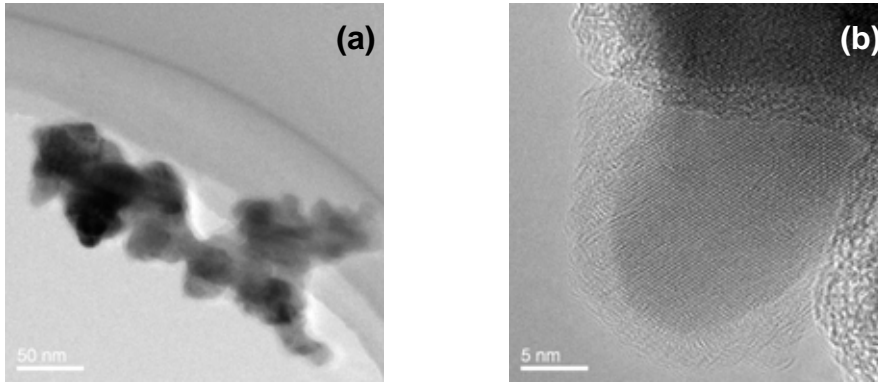


Fig.1 Co-Sm 系ナノ合金粒子の TEM 像

Fig.2 は FeCl_2 に NdCl_2 と CaC_2 を混ぜて合成した粒子の TEM 像である。Fig.2 (a) から Fe-Nd 系では約 10~50 nm 程度の粒子を構成することが明らかとなった。Fig.2 (b) から、観測された TEM 像の格子間隔は原料である Fe と異なるため、合金を形成していると考えられる。Fig.2 (c) は Fe-Nd 系の EDX スペクトルである。EDX による簡易定量分析の結果 (Table.1) から、Fe と Nd の比がおおよそ 10:1 であることが確認された。この結果は粉末 X 線の回折パターンにはシャープな Fe のピークの低角側に、原料とは異なるブロードなバンドが観測されたことと良く対応している。以上の結果から、合成した微粒子中には原料とした 2 種の金属が共存した合金を形成しているものと考えられる。詳細については当日発表する。

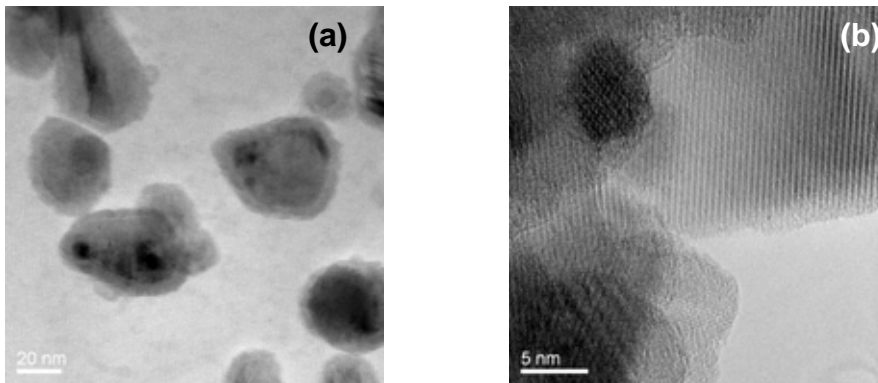
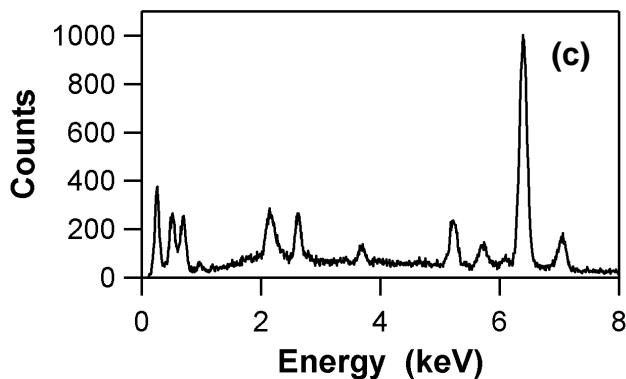


Fig.2 (a),(b) Fe-Nd 系ナノ合金粒子の TEM 像



(c) Fe-Nd 系ナノ合金粒子の EDX スペクトル

Table.1

元素	keV	原子数%
C	0.227	45.61
O	0.525	13.49
Cl	2.621	2.34
Ca	3.690	0.88
Fe	6.398	34.02
Nd	5.277	3.66