

# 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

# ● Introduction

遷移金属アセチリド化合物 $MC_2$

- $CaC_2$ と $MCl_2$ を $CH_3CN$ 中で加熱することで得られる

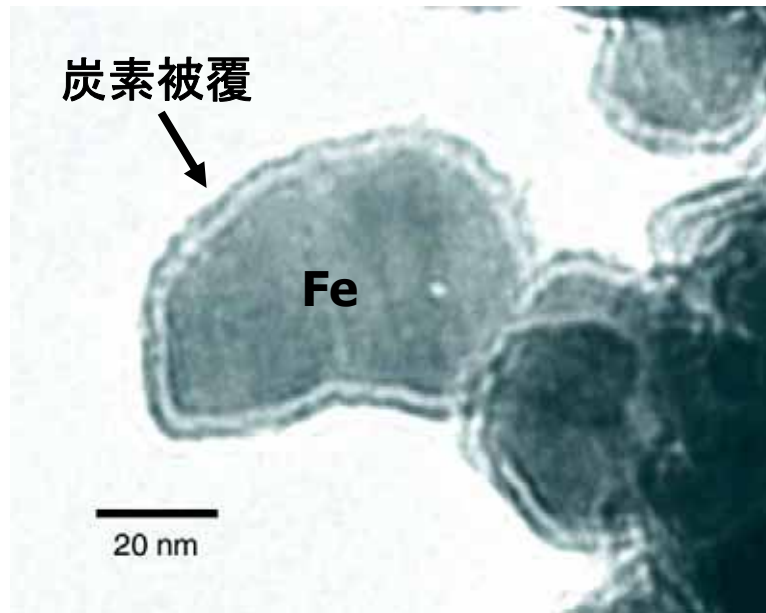


- $Cu_2C_2$ ,  $Ag_2C_2$ と異なり安定
- 室温においても強磁性を示す

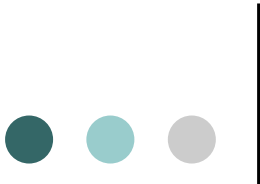
# ●注目した点：加熱による金属の析出

- ・ $C_2^{2-}$ ：強い還元力を持つ

加熱により炭素被覆金属ナノ粒子を生成



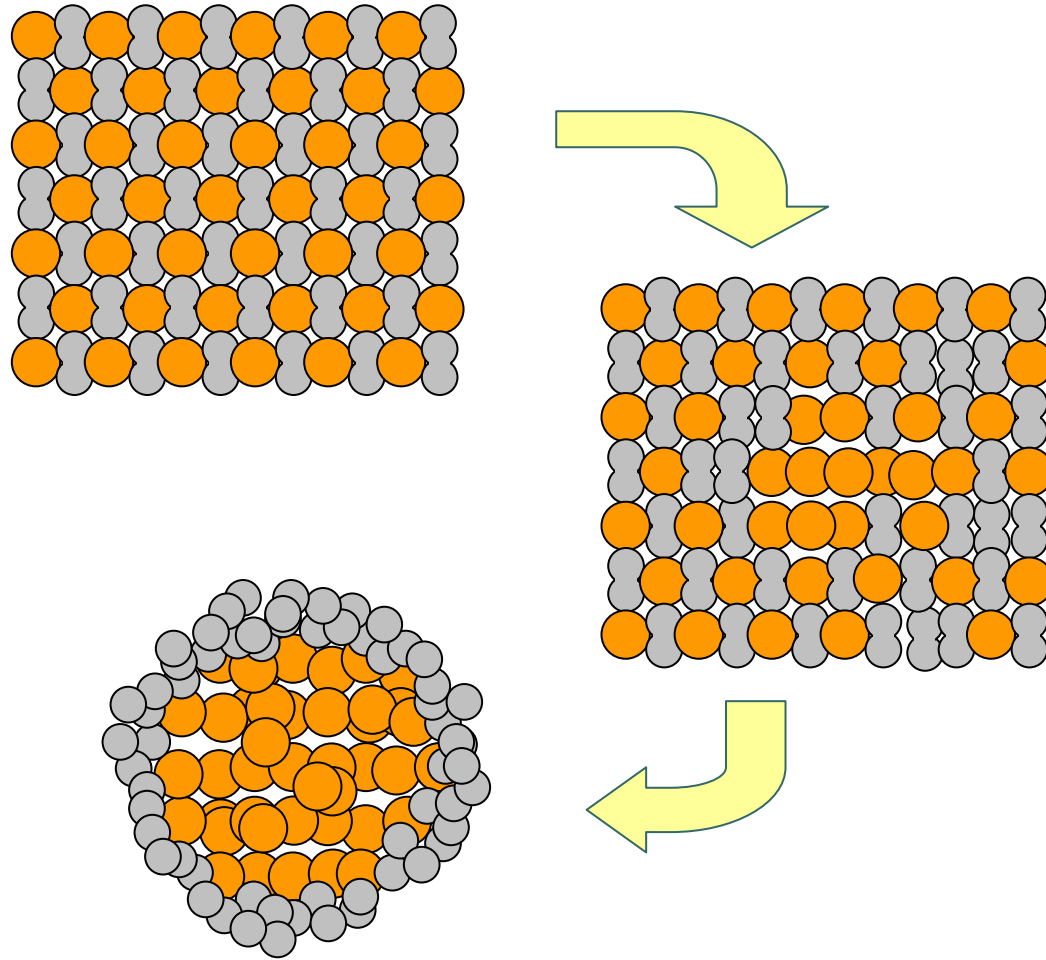
ex. Fe@C



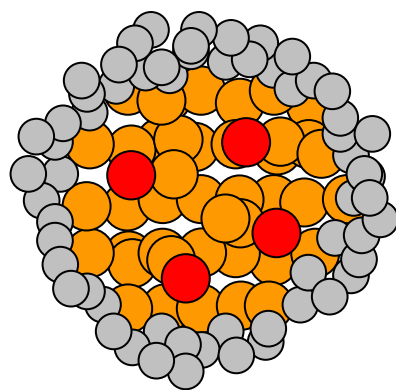
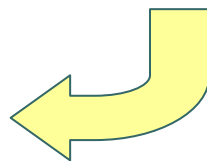
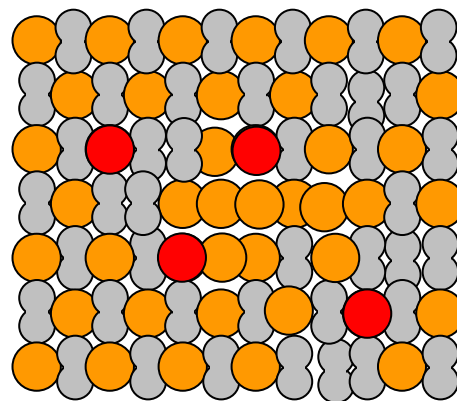
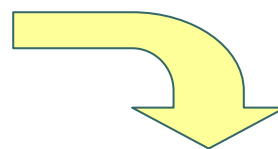
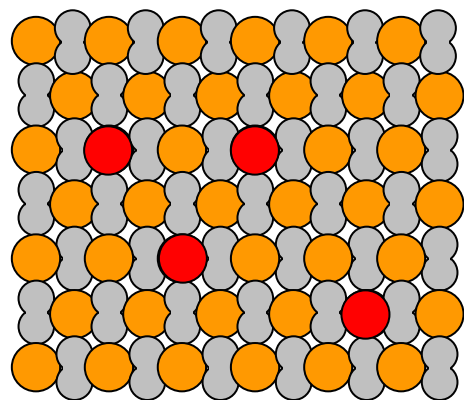
原料に2種類の塩を用いることで  
「ナノサイズの合金」  
が得られるのではないか？

ナノ合金：磁性材料, 触媒として有望  
合金化の難しい材料もあり単一金属  
ナノ粒子に比べ作り難い

- ● 通常の場合( $MC_2$ から出発)



● 混合物の場合 ( $M_xM'_{1-x}C_2$  から出発)



# ● ナノ合金の生成：ボトムアップとトップダウン

## ボトムアップ方式

- ・液相法

  - 各金属が分離してナノ粒子化しやすい

  - 保護剤(R-OH, R-SH)が加熱に弱いことがある

- ・気相法

  - 大量のナノ粒子を生成するのにはあまり適さない

# ● ナノ合金の生成：ボトムアップとトップダウン

## トップダウン方式

- ・複数金属のミリングによる合金化  
金属の混合物になりやすく、合金化しないことがある
- ・合金化したもののミリングによる微細化  
あらかじめ合金化するもののみ扱える

加工時間も長く、ミルの微細な破片が混入する



# ● ● ● | アセチリド化合物を用いる利点

- ・簡便な手法で炭素被覆ナノ合金が生成

酸素等に対する安定性の向上

- ・原料のアセチリド化合物の状態ですべての金属原子が混合

容易に合金を作ることが出来る

- ・合成時の副生成物が少なく、分離が容易

主な副生成物: アモルファス炭素, ポリアセチレン

$\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MCl}_2$ などの無機塩

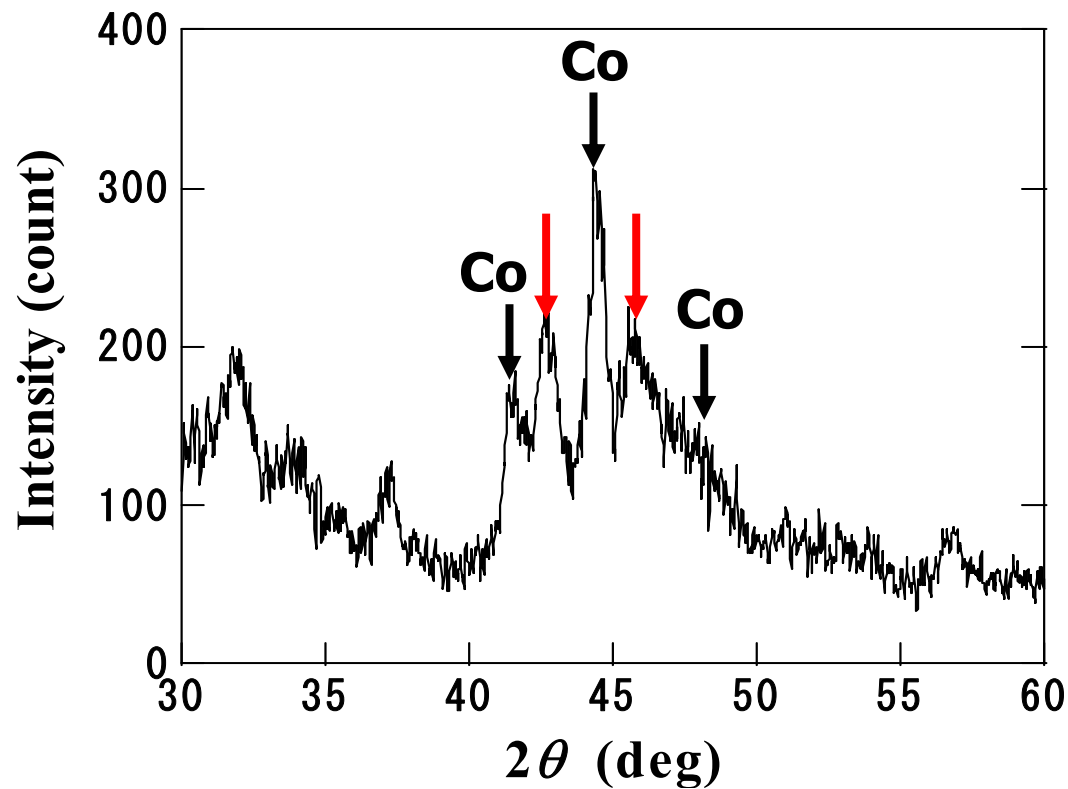
# Experimental

- ● ● 2種の金属の塩化物を用い合金化を目指す
  - 1)  $MC_2$ を作る金属と作らない金属の合金化  
 $CoCl_2 + SmCl_3, FeCl_2 + NdCl_3$
  - 2)  $MC_2$ を作る遷移金属とランタノイド元素との合金化  
 $CoCl_2 + EuCl_2$
  - 3)  $MC_2$ 化合物を作る遷移金属間での合金化  
 $FeCl_2 + CoCl_2, NiCl_2 + PdCl_2$
- 耐圧容器中  $MCl_2, M'Cl_2$  各 2.5 mmol,  $CaC_2$  5mmol を  $CH_3CN$  300 ml に溶かし, 240 °C で24時間反応
- XRD, SEM, TEM, EDS, EELSにより組成と構造の確認
- 磁気特性の変化をSQUIDにより測定

# Co-Sm 系

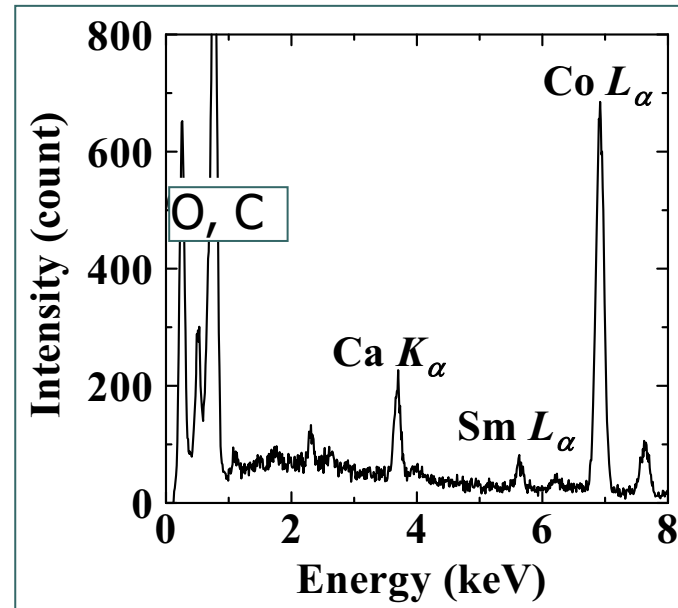
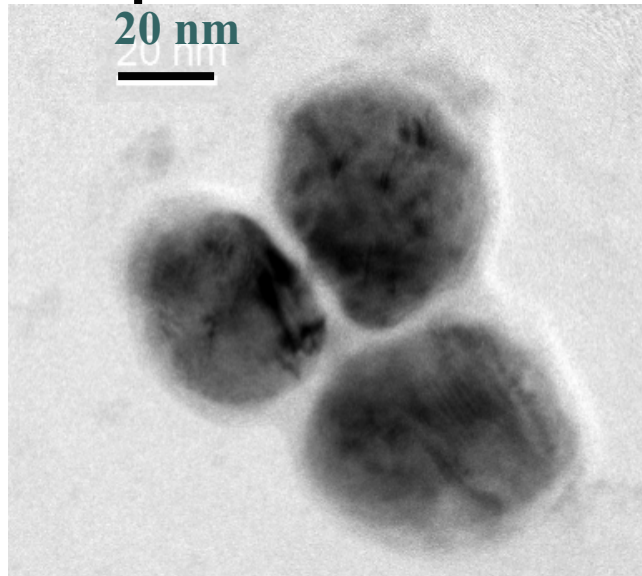


XRD



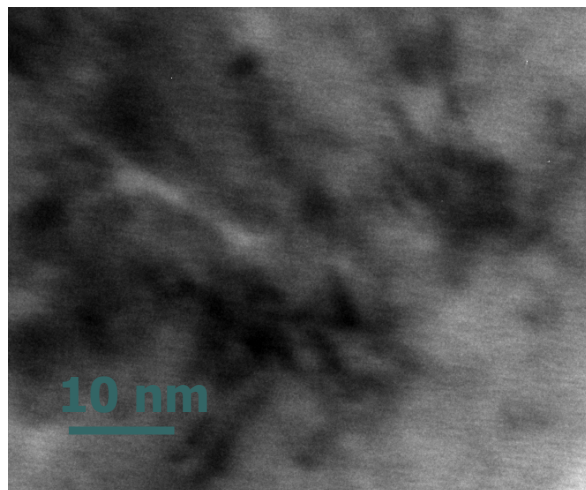
- ・大部分はコバルト
- ・一部に帰属できないブロードなピーク  
合金化によるものか？(ただし少量)

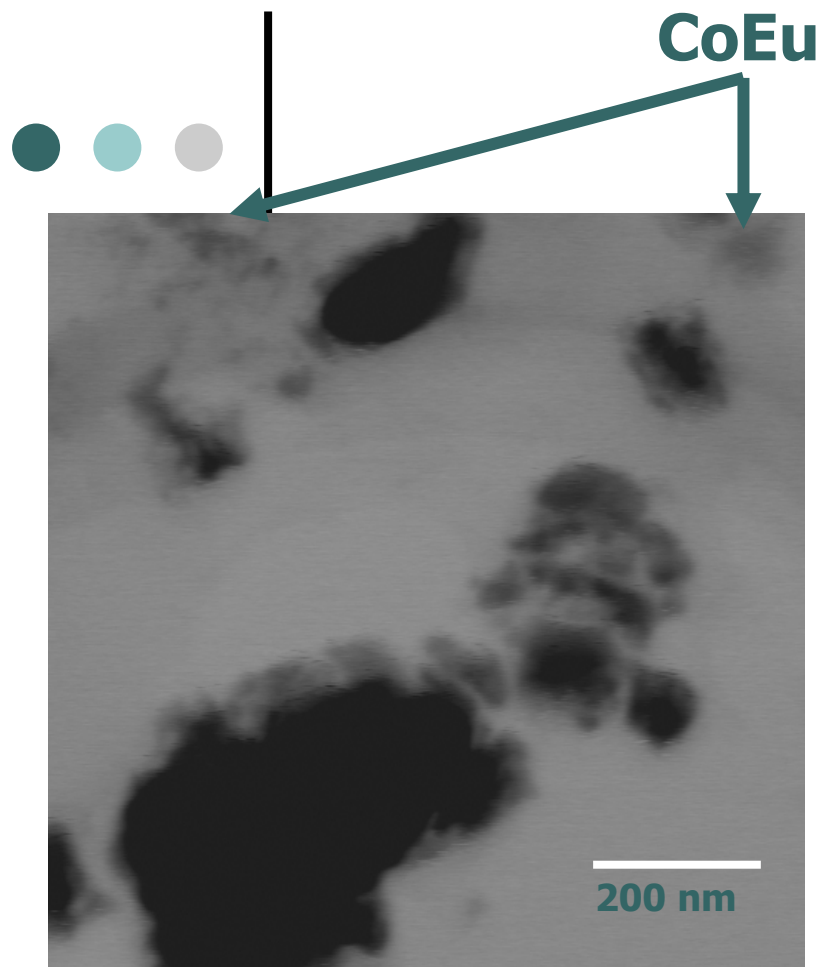
# TEMによる観察とEDSによる組成分析



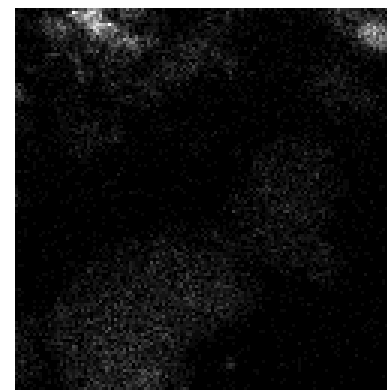
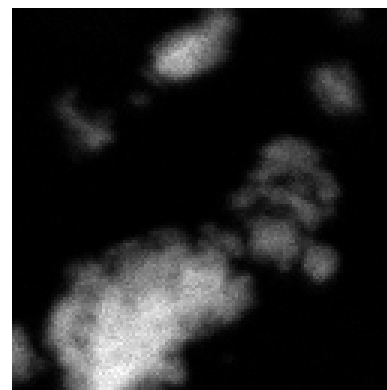
**Co:Sm ~ 20:1**

- ・大部分は球形の粒子 (Co単体と同様)
- ・一部にアモルファス状の部分あり





EELSによる元素マッピング

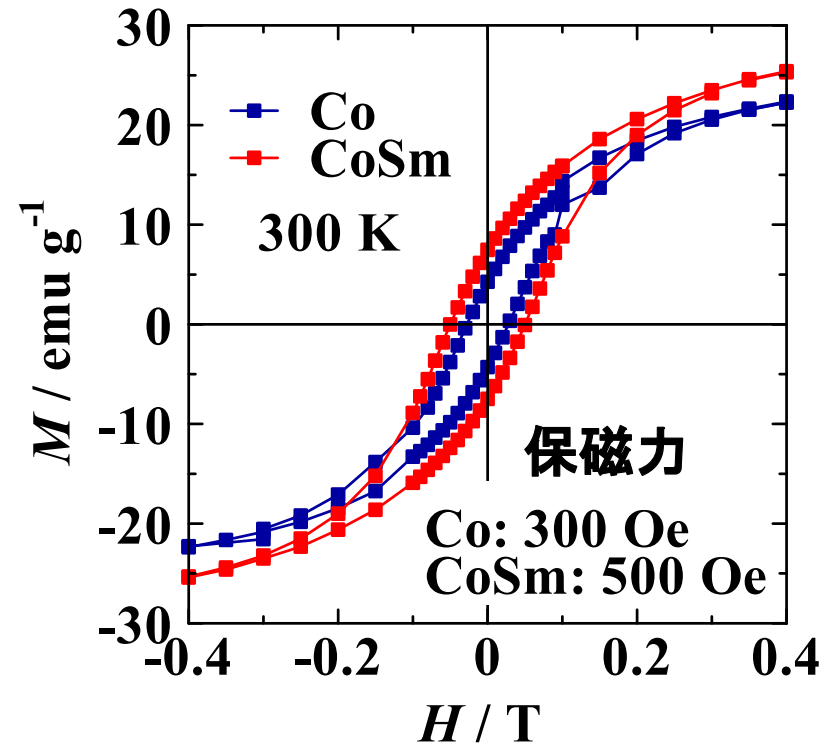
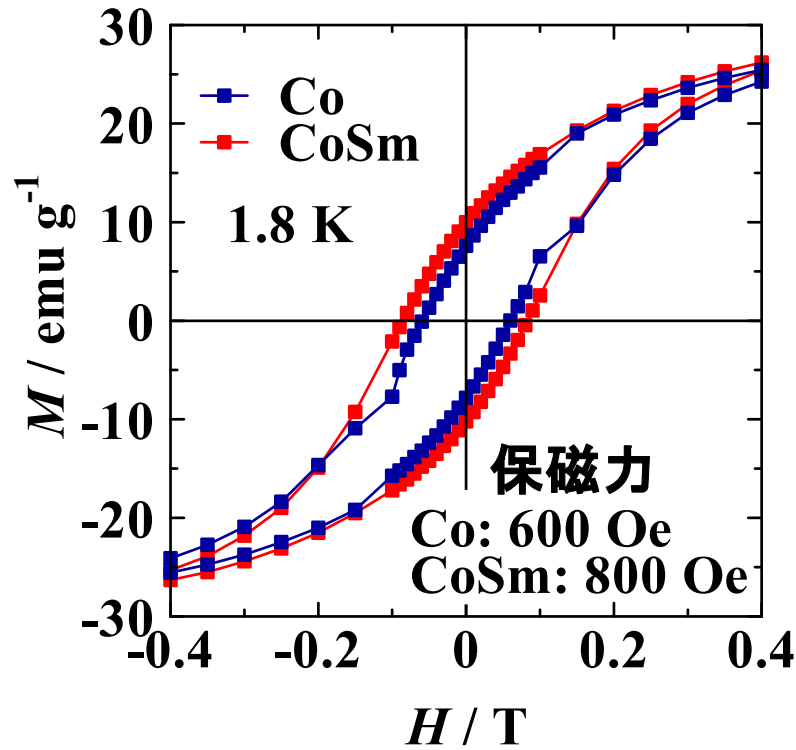


ほぼCoの部分と, Co-Sm合金の部分

↑  
ほぼCo

Sm添加されたCo粒子の生成

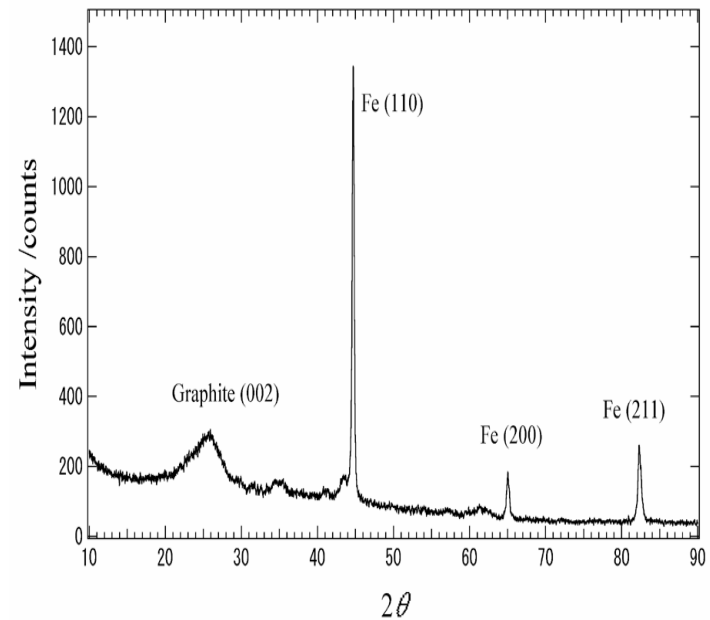
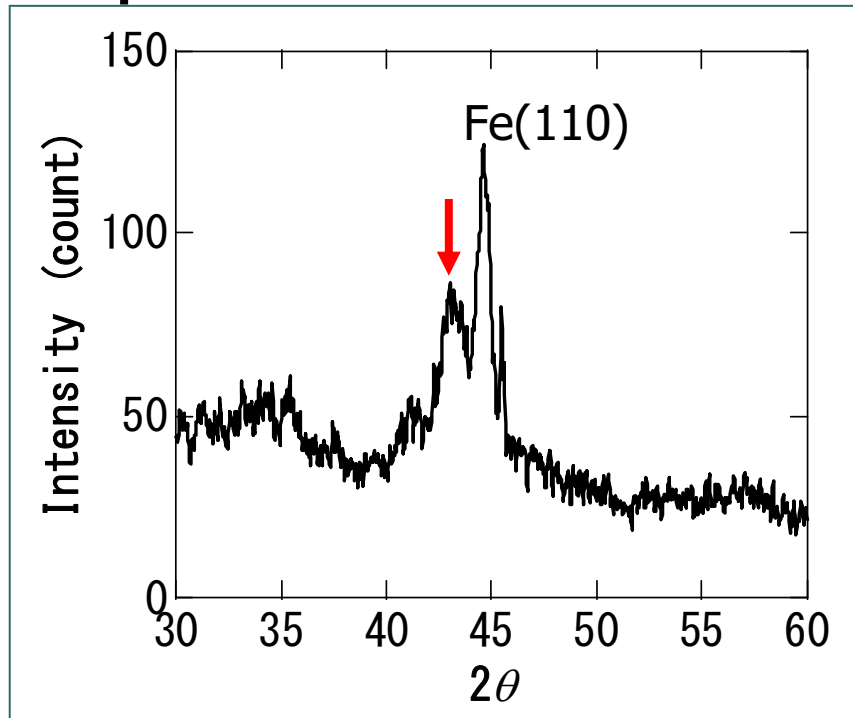
# SQUIDによる磁性の評価



保持力, 残留磁化ともにわずかに増加

微量ながらも添加されたSmによる磁性の強化

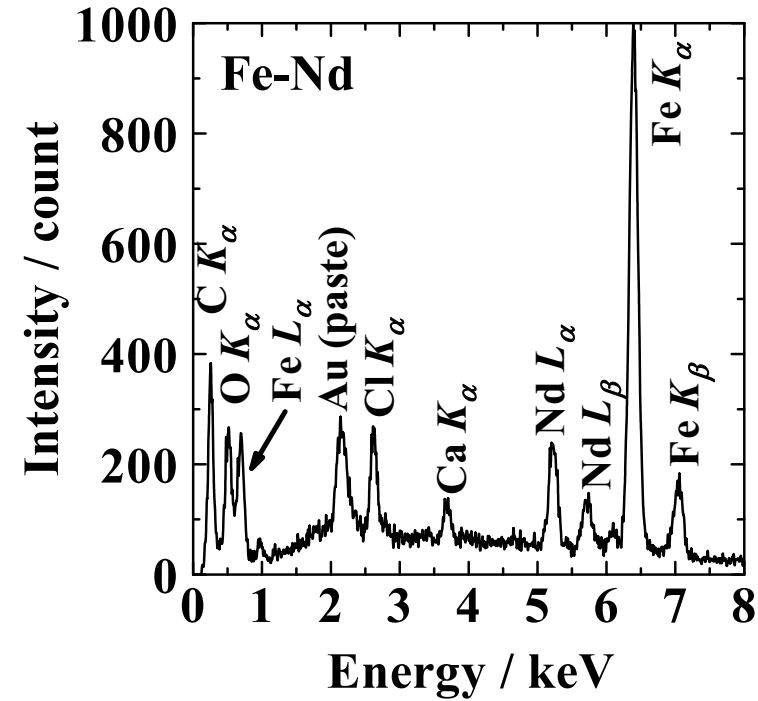
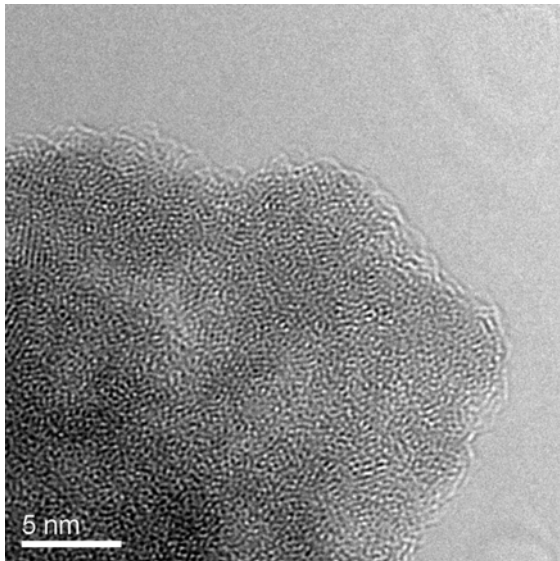
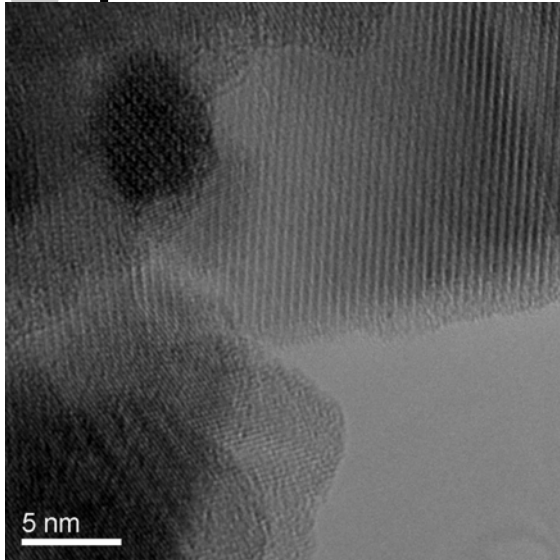
# Fe-Nd 系



cf. Feのみの場合

- ・かなりの部分が鉄
- ・一部にCoSmと同様ブロードなピーク

# TEMによる観察とEDSによる組成分析



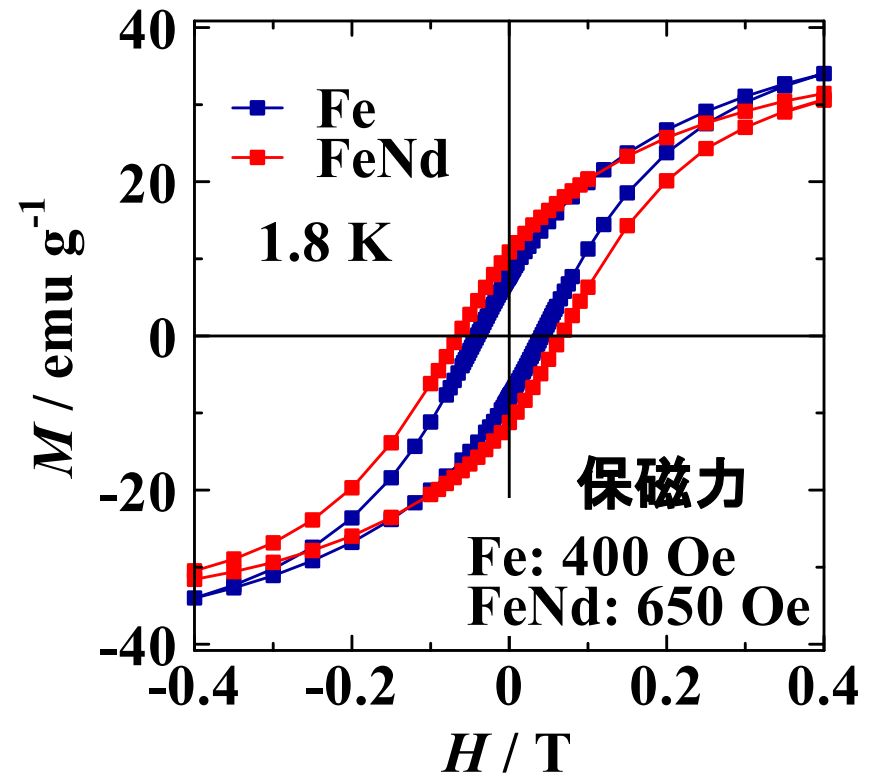
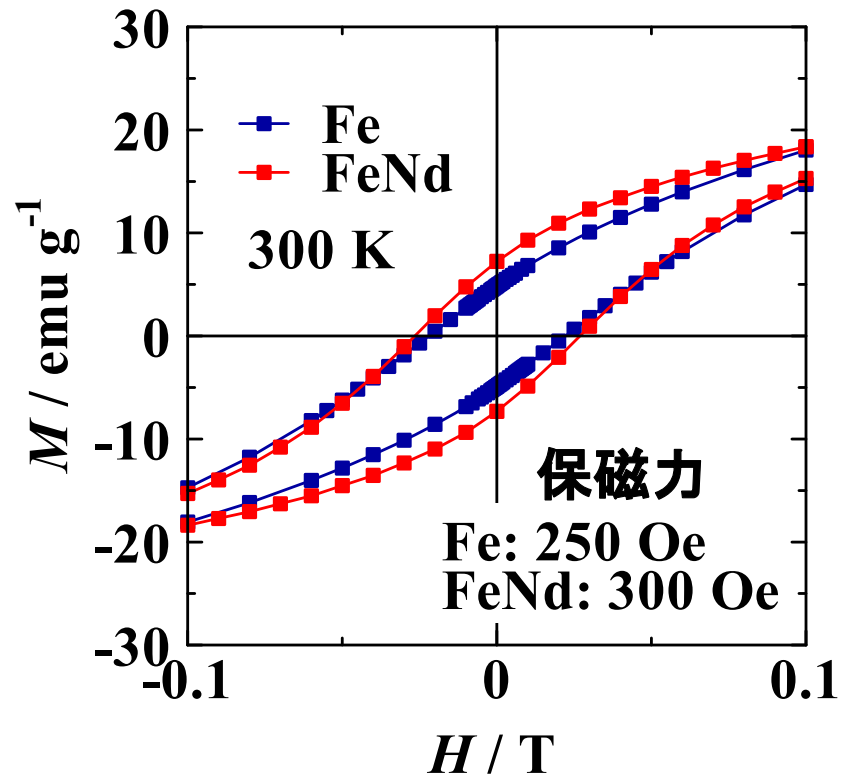
**Fe : Nd ~ 10 : 1**

二種類の粒子が存在

- ・エッジの出ているFe粒子
- ・アモルファス的な粒子

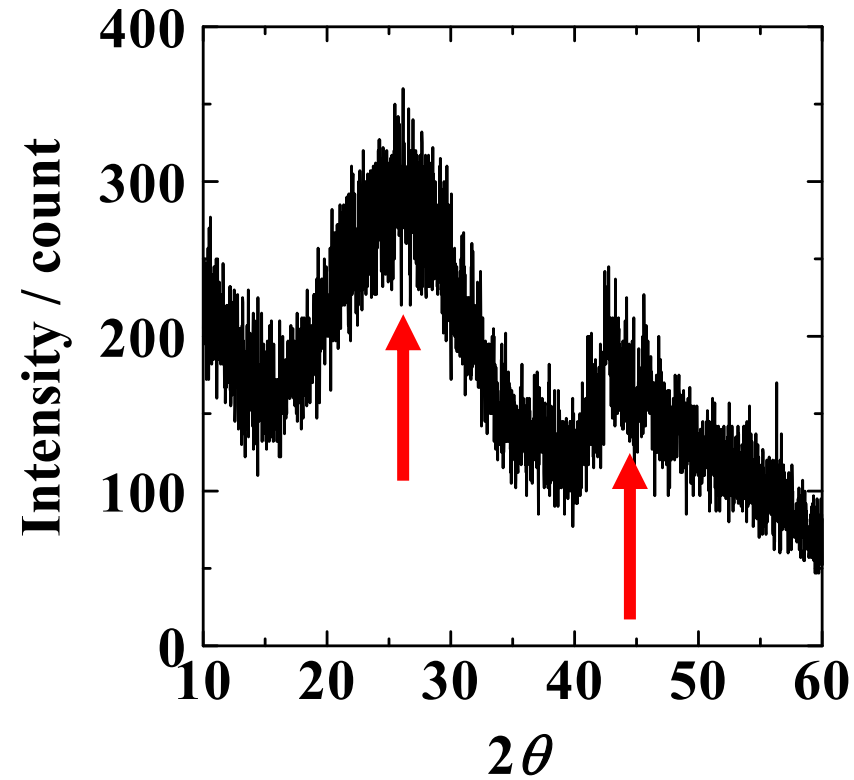


# SQUIDによる磁性の評価



Co-Sm系と同様, 保持力・残留磁化が増加

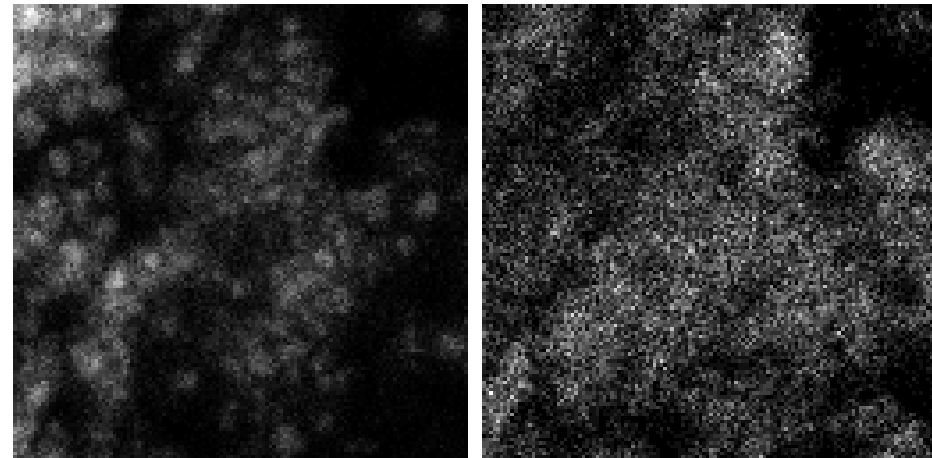
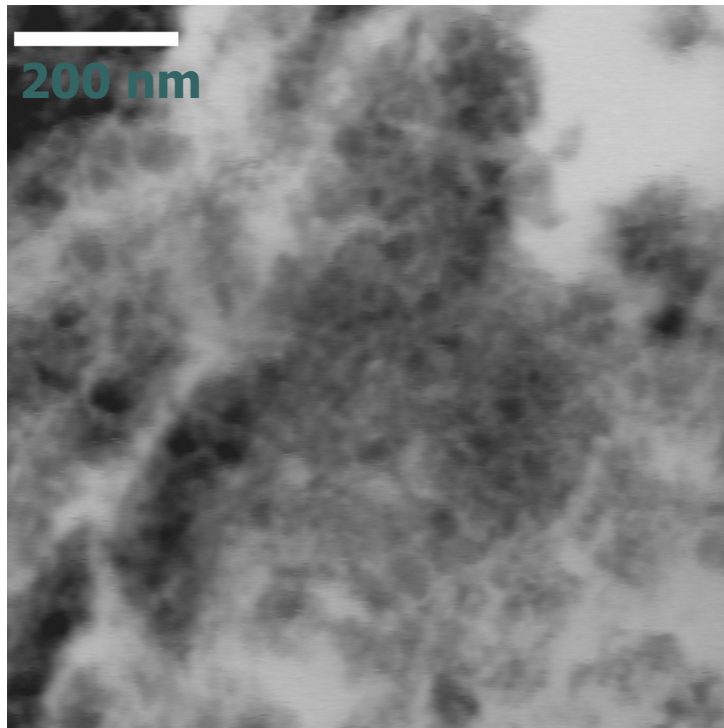
# Co-Eu系



- ・ 非常にブロードなピークのみ
- ・ アモルファス合金の生成か？

# TEMによる観察と組成分析

## EELSによる元素マッピング



Co

Eu

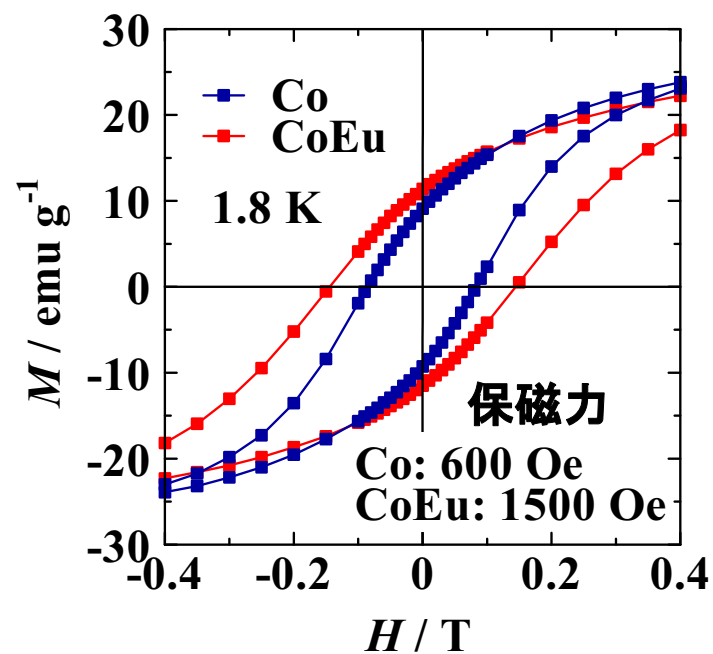
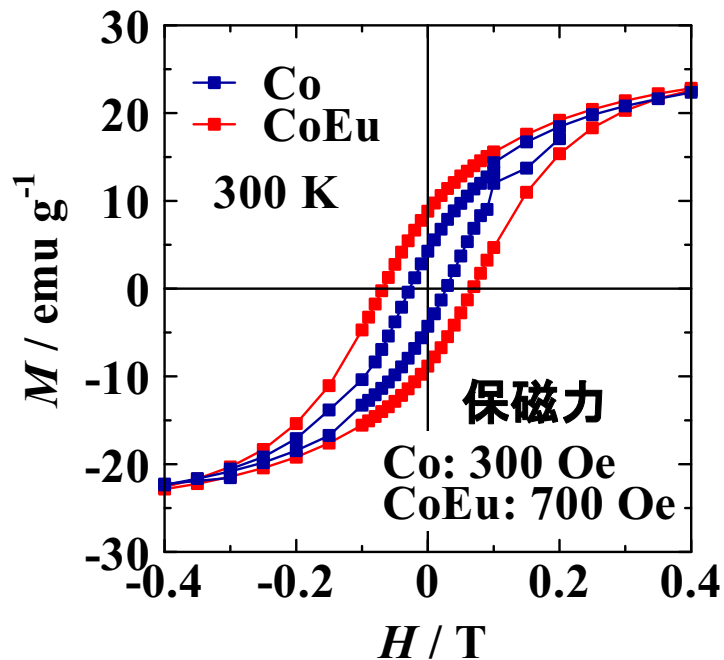
Co : 比較的粒子状

Eu : 全体に広がっている

ナノレベルで両者の混合物となっている

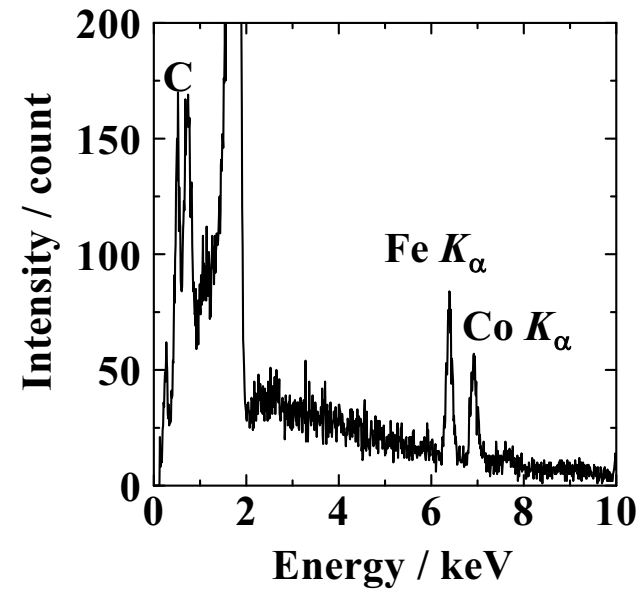
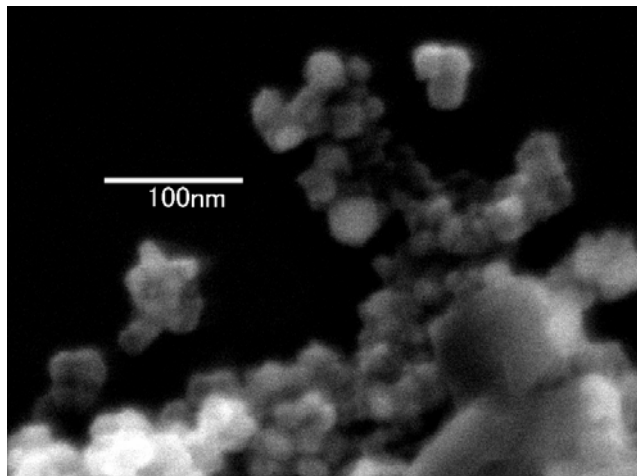
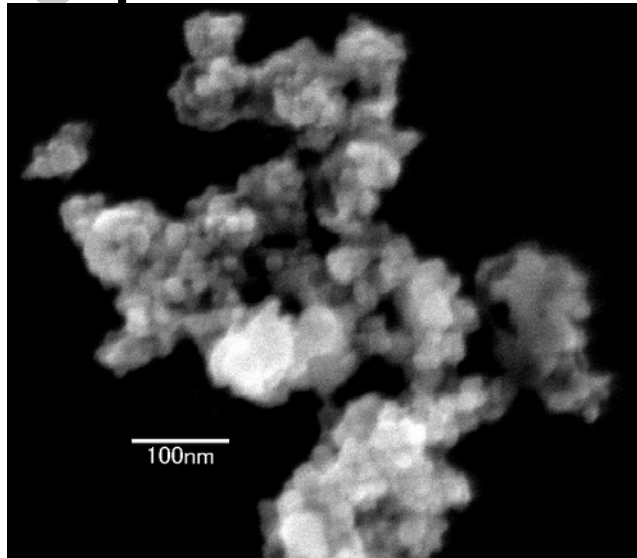
EDSより,  $\text{Co} : \text{Eu} = 1 : 0.5 - 2$

# SQUIDによる磁性の評価



- ・低温での非常に大きな変化
- ・Coとよく混ざったEuによる効果と思われる

# Fe-Co系 SEMによる観察とEDSによる組成分析

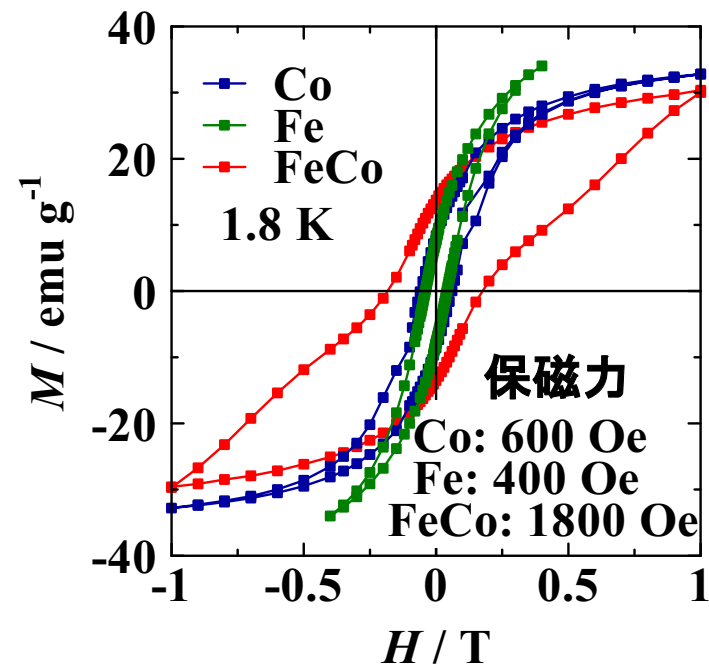
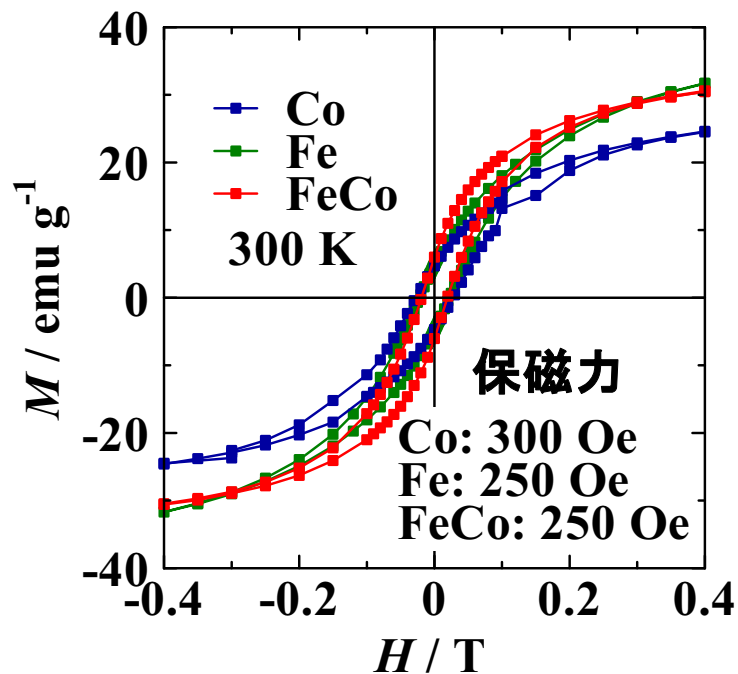


**Fe : Co ~ 1 : 0.4 - 2.4**

またCの割合も多い

- ・20 nm 前後の球状粒子
  - ・FeとCoが非常に良く混ざっている
- 炭素被覆ナノ合金の生成を示唆**

# SQUIDによる磁性の評価

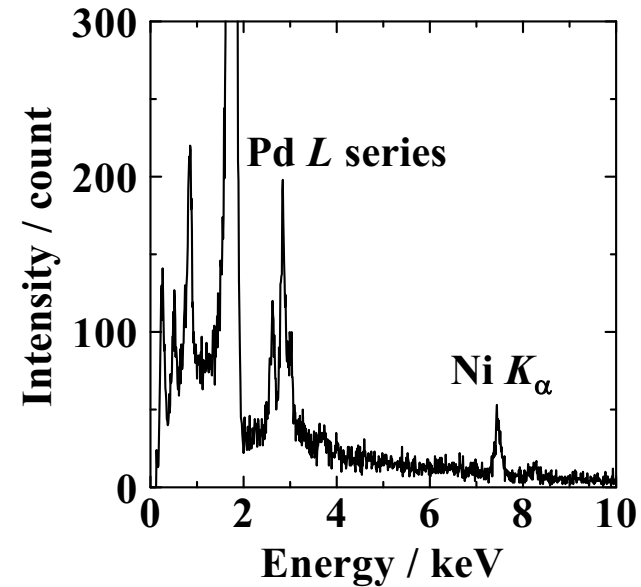
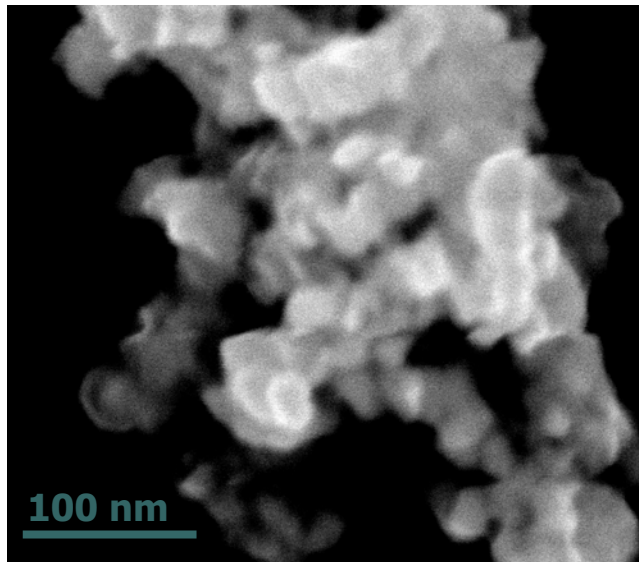
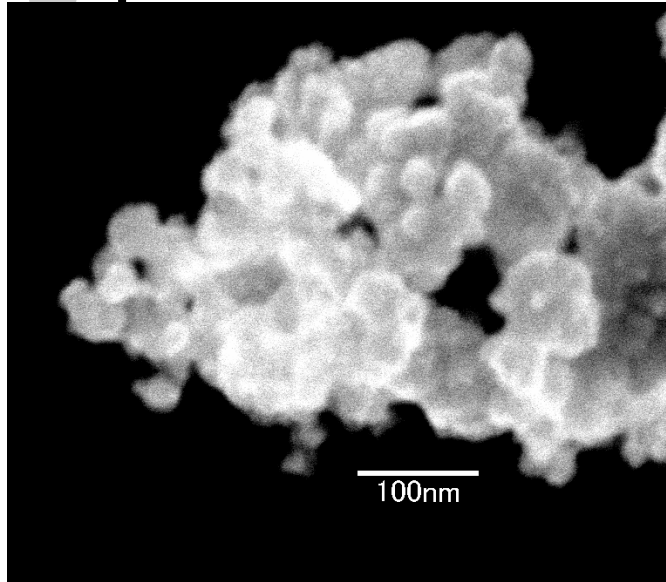


・室温での変化は小さいが、低温で非常に大きな変化

保磁力 800 Oe

2000 Oe

# Ni-Pd系 SEMによる観察とEDSによる組成分析



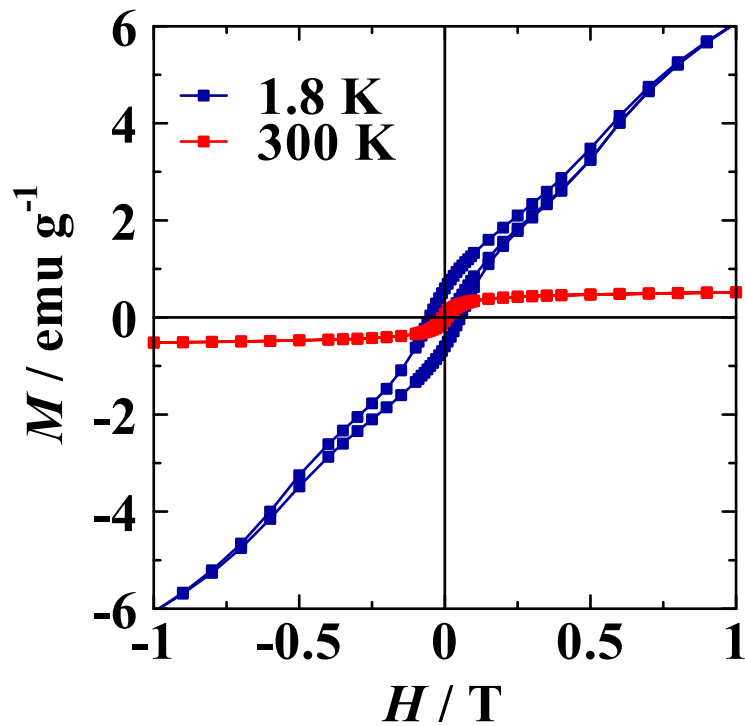
**Ni : Pd ~ 1 : 0.3 - 3**

炭素によって被覆されている

・20-40 nm 程度の球状粒子

・FeCo系と同様NiとPdが良く混ざっている

## ● SQUIDによる磁性の評価



非常に弱い強磁性

Niナノ粒子とは異なる

Ni-Pdの混合粒子が生成



# ● Summary

アセチリド化合物を用いた金属粒子の生成

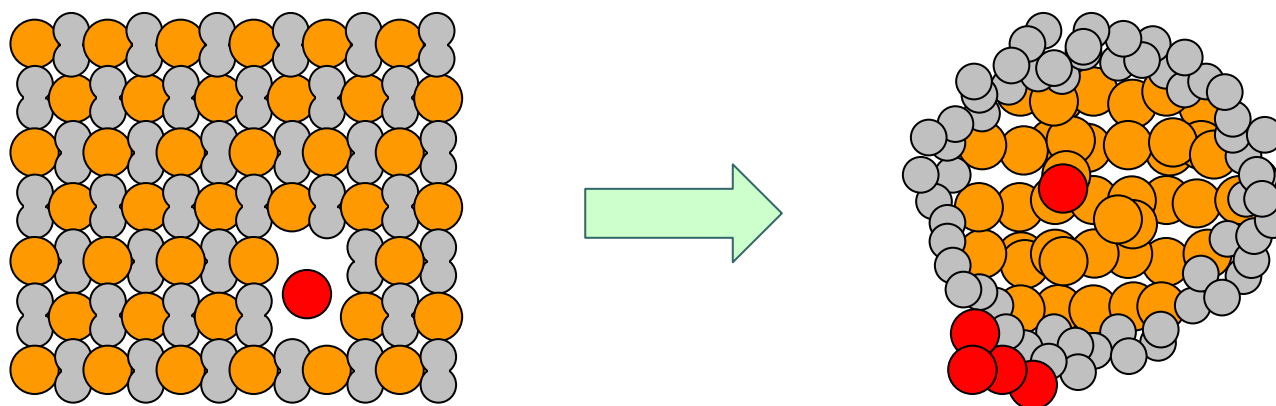
**ナノ合金系を構築する新たな有力手段**

炭素被覆された安定な合金が加熱だけで合成可能

## 容易に合金化するものと分離するものがある

合金化しにくいもの:

3価のランタノイド元素 ( $MC_2$ 化合物を作らない)



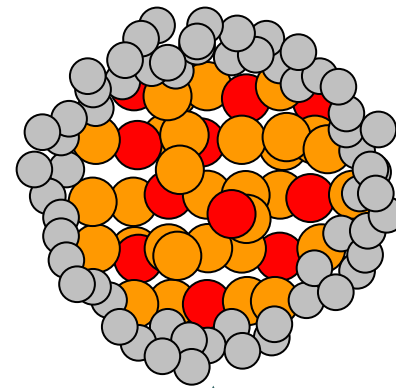
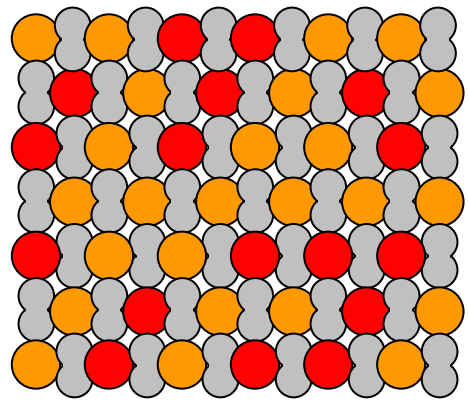
欠陥に取り込まれた  $M^{3+}$

溶液から還元された  $M'$

ただし、添加物程度は混合し、性質に影響する

● ● ● | 合金化しやすいもの:

2価の遷移金属, **Eu**( $\text{MC}_2$ 化合物を作る)



↑  
 $\text{MC}_2$ の段階で原子レベルで混合

↑  
そのまま析出することで合金化

- ● ● **MC<sub>2</sub>化合物を作る金属間では容易に合金化する**  
**(CoEu系, FeCo系, NiPd系)**

**Mn, Fe, Co, Ni, Eu, Pd**からなる合金の生成に有利  
**Pt, Cu, (Ag, ) Zn**を含んだ合金も可能ではないか？

- 3元系, 4元系への展開が容易**  
**MnFeCo, PdNiCoFe, etc.**

- 外殻の炭素の一部を削ることで**  
**触媒としての利用が可能ではないか？**  
**多元系触媒としての応用**