

PS2-43

# CoC<sub>2</sub> ナノ磁性体結晶の気体吸収効果と そのサイズコントロール

分子科学研究所

西條 純一, 大石 修, 西 信之

# 発表概要

- ・初の遷移金属-C<sub>2</sub>系磁性体である **CoC<sub>2</sub>** の合成・ナノサイズの単結晶化に成功した。
- ・**CoC<sub>2</sub>** は水やアンモニアを吸収し結晶構造を変え、それと共に磁性が反強磁性 フェリ磁性へと変化する事が明らかとなった。
- ・ナノ結晶のサイズは合成条件によってコントロールする事が可能で、より小さな結晶サイズを持つサンプルでは素早い構造-磁性変化が実現できた。

# Introduction

・2原子分子アニオン  $\text{CN}^-$  を用いた遷移金属錯体の開発が数多くの新奇な現象を示す物質群(プルシアンブルー系物質)をもたらしたのに対し,炭素のみからなる2原子分子アニオン  $\text{C}_2^{2-}$  を用いた磁性錯体は得られていなかった.

これは以下の2種類の不安定性に由来すると考えられる.

## 1. 水や酸素に対する $\text{C}_2^{2-}$ の不安定性

$\text{C}_2^{2-}$  は水の存在により容易に分解しアセチレンになる  
また酸素の存在下,酸化重合により **polyyne** を生じる

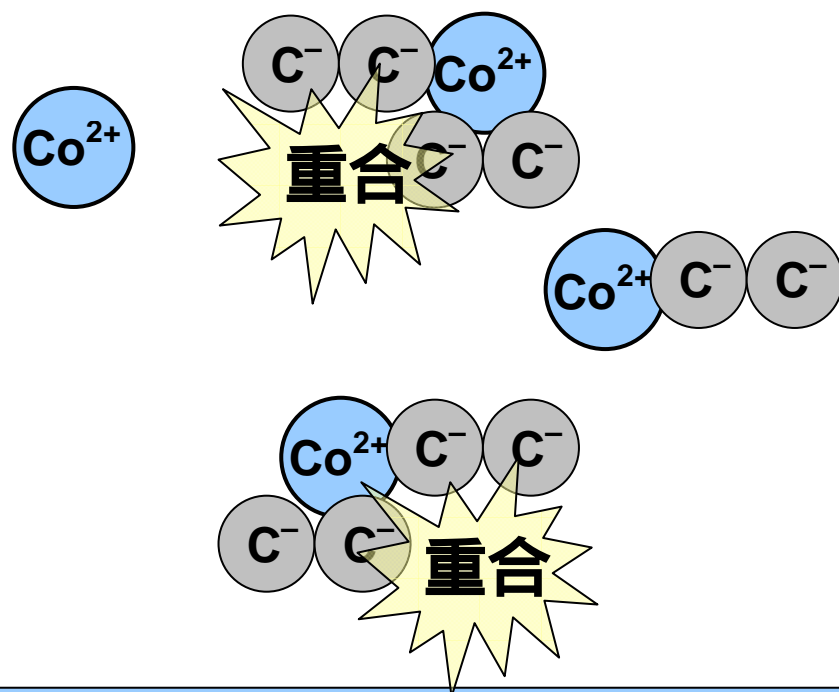
## 2. 遷移金属イオン上での $\text{C}_2^{2-}$ の不安定性

$\text{C}_2^{2-}$  は遷移金属イオンを還元し自らは重合する

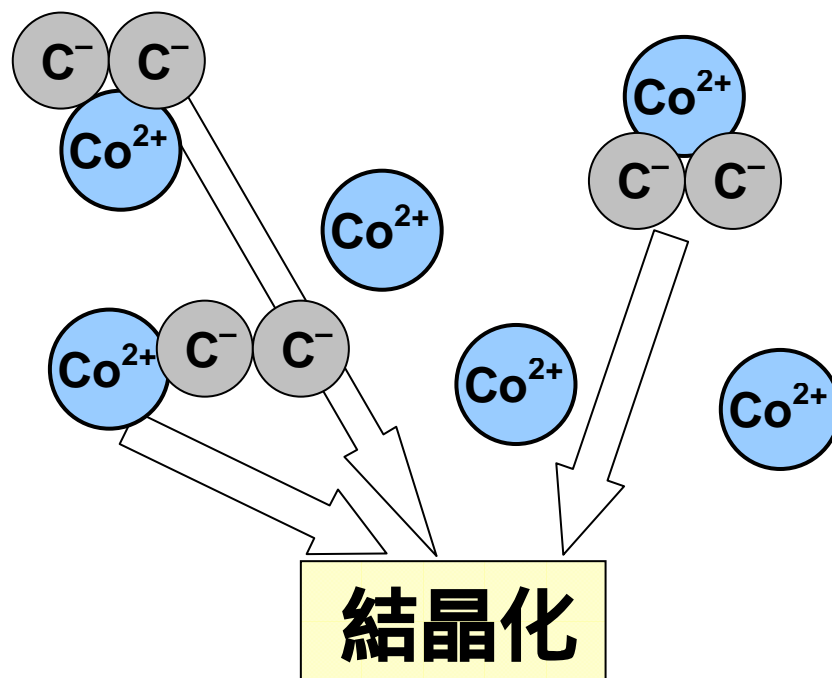
・水や酸素による不安定性は，無酸素・無水条件下で反応させることにより解決可能．

・重合しやすいという問題は，溶液中で一つの  $\text{Co}^{2+}$  イオンあたり 2 つ以上の  $\text{C}_2^{2-}$  が配位しない，つまり  $[\text{Co}^{2+}] / [\text{C}_2^{2-}]$  を大きくすれば回避できるのではないか？

### 《低 $[\text{Co}^{2+}] / [\text{C}_2^{2-}]$ 溶液》



### 《高 $[\text{Co}^{2+}] / [\text{C}_2^{2-}]$ 溶液》



# Experimental

・グローブボックス中,  $\text{CH}_3\text{CN}$  400 ml に  $\text{CoCl}_2$  を 5, 10, 20 mmol の 3 通りの濃度で溶かし, 砕いた  $\text{CaC}_2$  5 mmol を懸濁させ 65 に加熱しながら 100 h の間よく攪拌. サンプルを得る.

生成物の素性を明らかにするために

- ・ SEM および TEM による観察および EDX による元素分析
- ・ IR, および酸/Hexane での抽出物の UV-VIS 測定により,  $\text{poly-C}_2$  の生成の有無を確認
- ・ Raman による  $\text{C}_2$  の確認

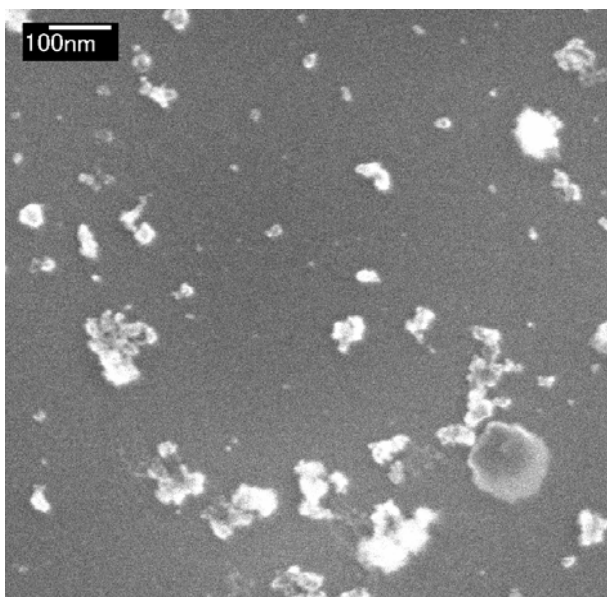
また, 物性面より, 各サンプルの気体吸着による

- ・ XRD での構造
  - ・ 磁性
- の変化を測定した.

# 生成物の確認

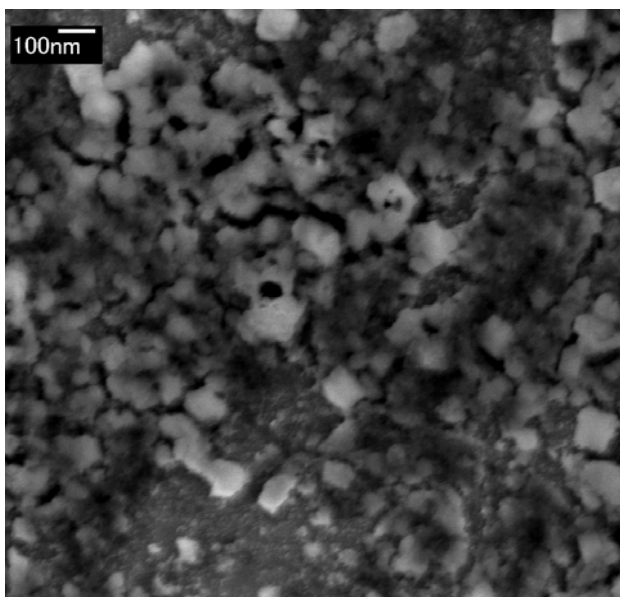
## SEM による観察

CoCl<sub>2</sub> 5 mmol



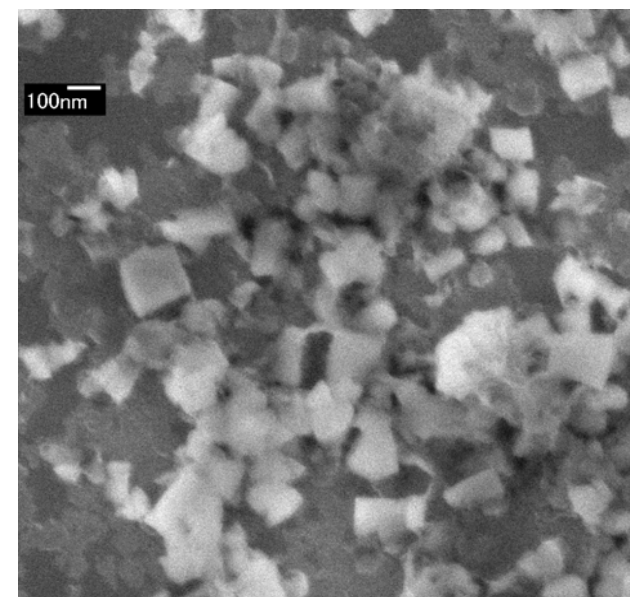
数十 nm 程度の  
不定形の塊

CoCl<sub>2</sub> 10 mmol



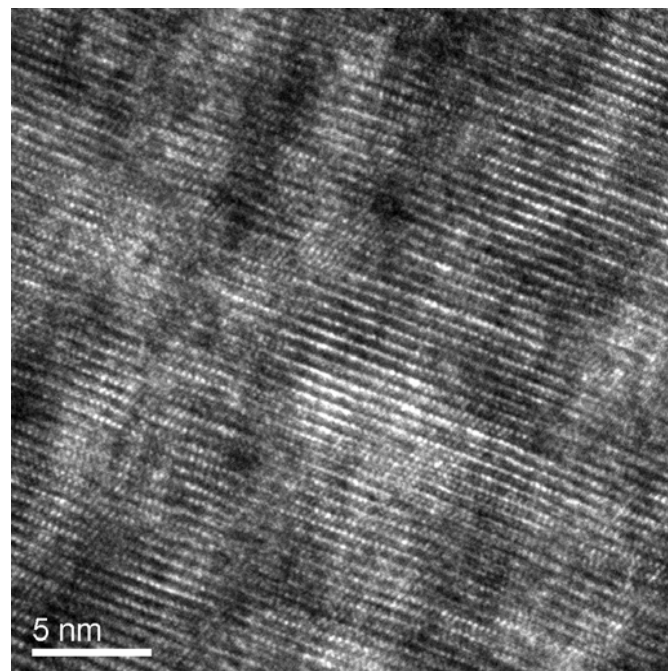
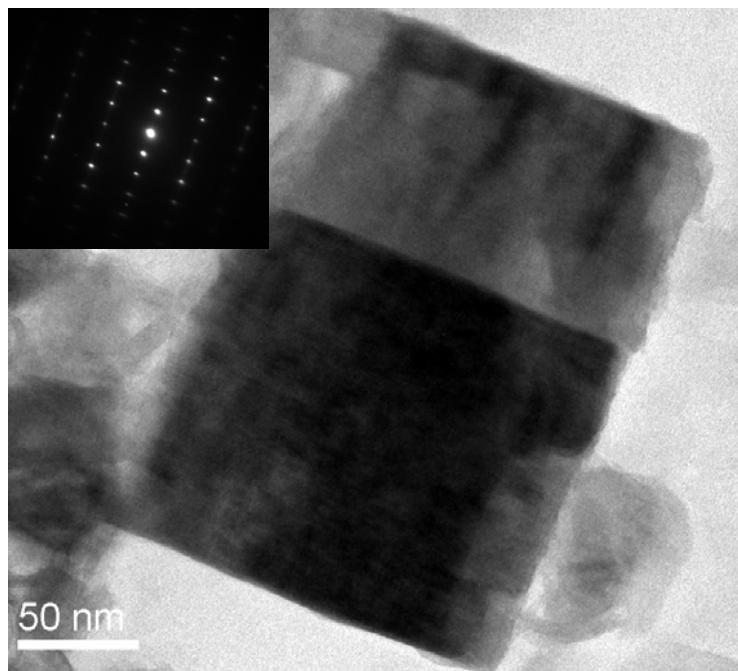
100 nm 弱のブロック  
状結晶．ただし輪郭は  
若干不定形で，いくつ  
もの結晶が融合

CoCl<sub>2</sub> 20 mmol



100-200 nm 程度の  
ブロック状結晶

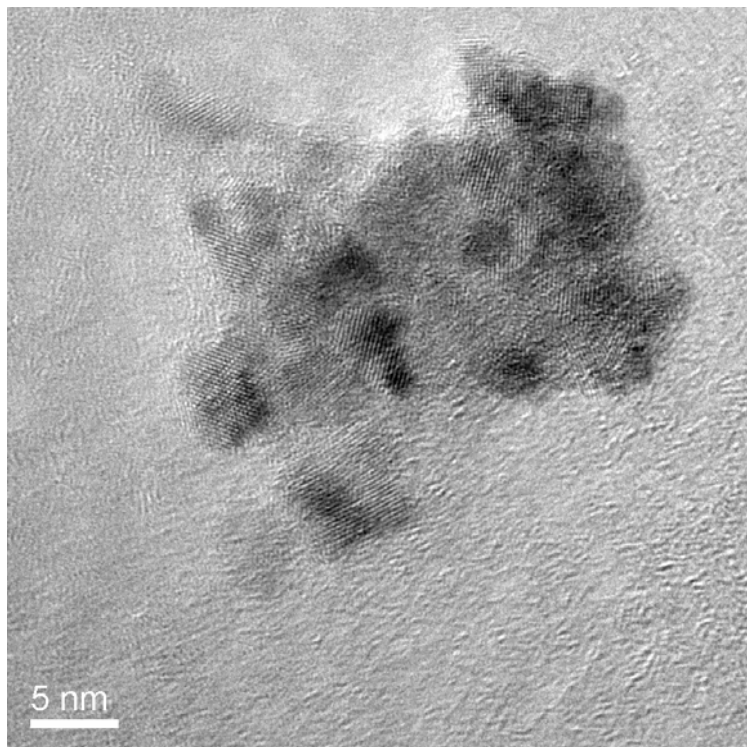
## TEM による観察 2 ( $\text{CoCl}_2$ 20 mmol)



- およそ  $5.8 \text{ \AA}$  の間隔を持つ層状（もしくは鎖状）構造
- ブロック状の部分は単結晶
- EDX による分析では，単結晶は Co および C のみからできており，Ca や Cl は含んでいない．また Co の絶対量はおよそ  $\text{CoC}_2$  の組成で説明できる

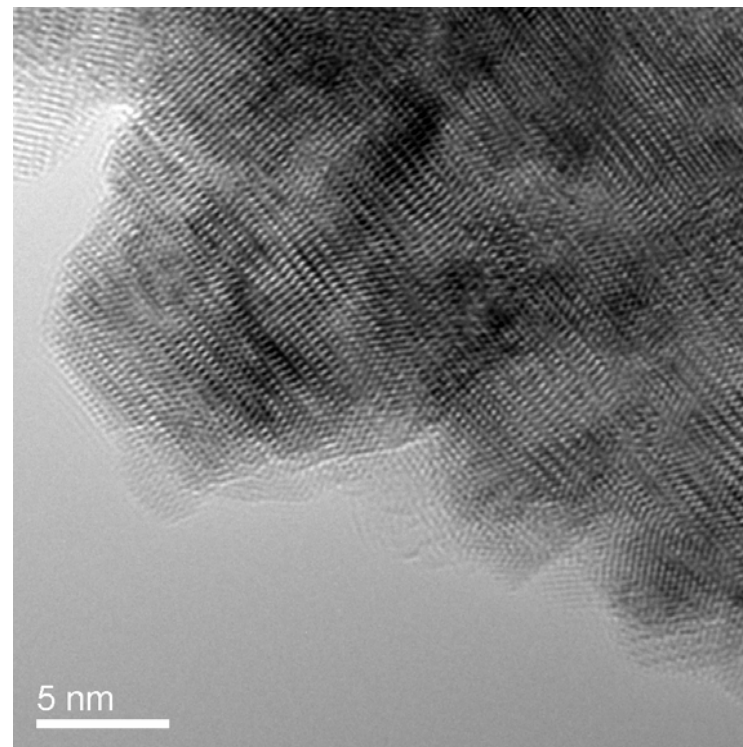
# TEM による観察 1 (CoCl<sub>2</sub> 5 および 10 mmol)

CoCl<sub>2</sub> 5 mmol



- ・ 結晶質のものが不定形の部分に埋まっている
- ・ 結晶子のサイズは数 nm

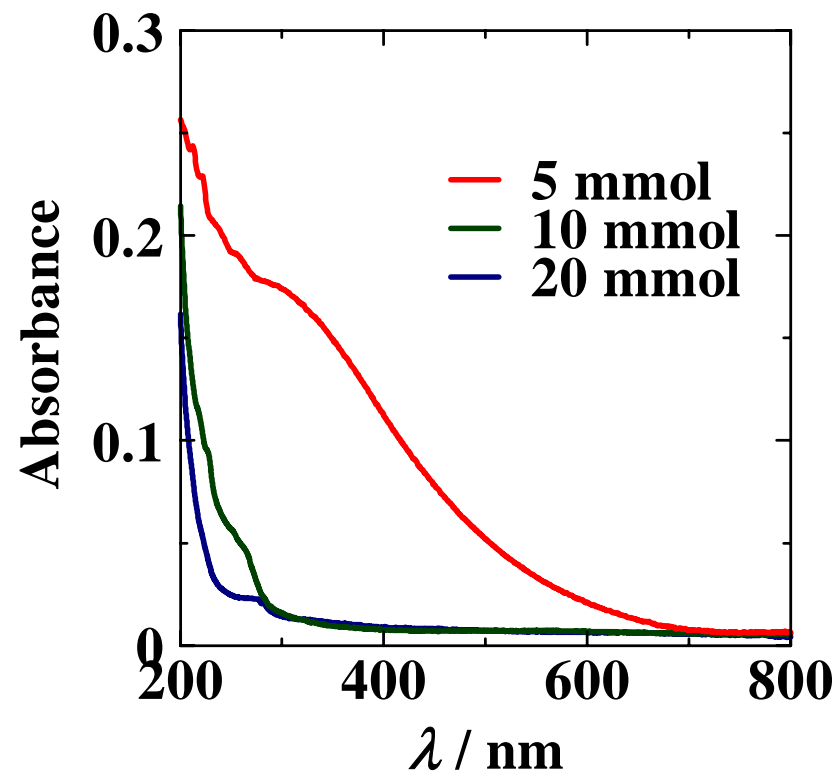
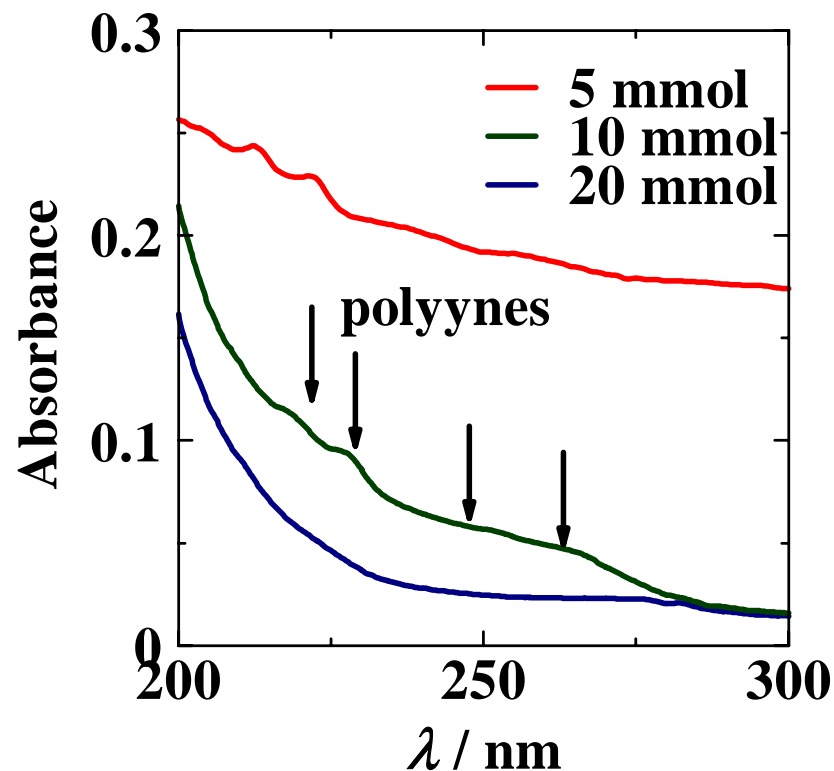
CoCl<sub>2</sub> 10 mmol



- ・ CoCl<sub>2</sub> 20 mmol のものと同様、およそ 5.7 Å の間隔を持つ格子が見える
- ・ 各所に格子の崩れが存在

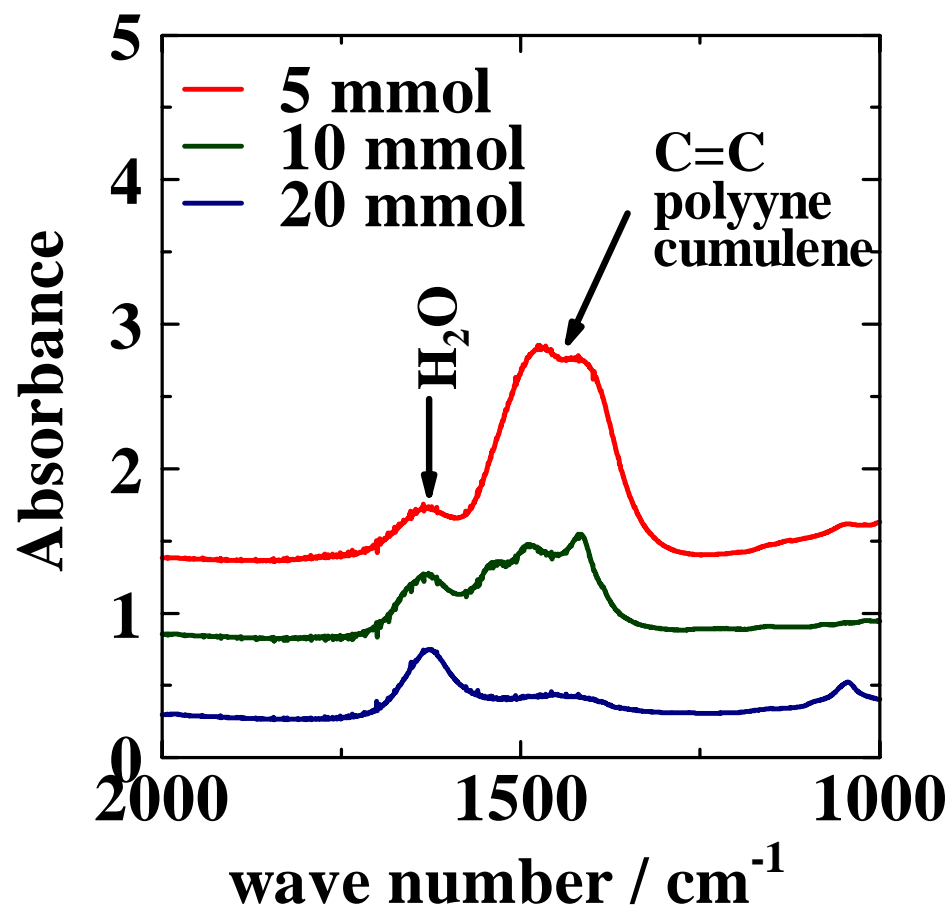


## 酸 / Hexane 抽出による UV-VIS 測定



- $\text{CoCl}_2$  20 mmol のものではアセチレン由来の吸収の立ち上がりを観測 .
- $\text{CoCl}_2$  10 mmol のものは polyynes 由来と思われる 200-300 nm にかけてのいくつかのピークが確認された .
- $\text{CoCl}_2$  5 mmol のものに関しては , 非常に幅広い領域に吸収を持ち ,  $\text{C}_2$  ユニットの重合がかなり進んでいる事が分かった .

# IR 測定

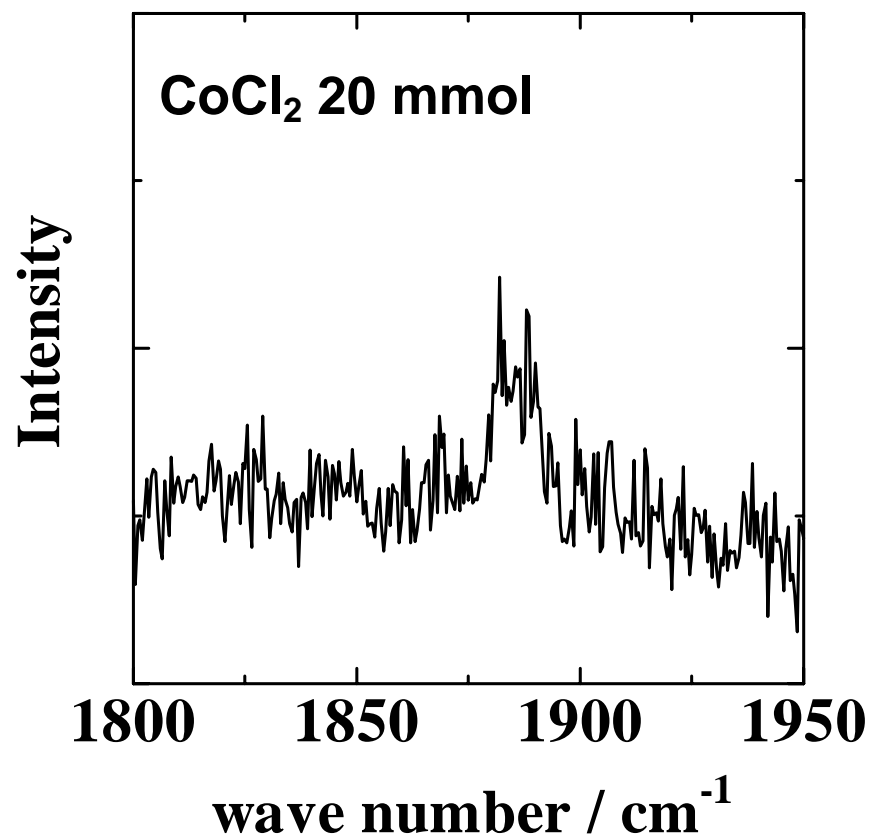


・  $\text{CoCl}_2$  の量が減るにしたがい， $\text{C}=\text{C}$  二重結合，polyynes もしくは Cumulene の  $\text{C}-\text{C}$  に由来すると思われる  $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  付近のピークが強く現れる．

これは  $\text{Co}^{2+}$  の濃度が下がることで  $\text{C}_2^{2-}$  の重合が起こりやすくなったためである．

また， $\text{C}=\text{N}$  や  $\text{C}-\text{N}$ ， $\text{C}-\text{H}$  に由来する吸収も確認できなかったことから，本物質は  $\text{Co}$  と  $\text{C}$  のみからなっている事が結論できる．

# Raman 測定

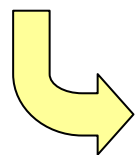


- C C 結合によると思われる Raman 散乱が 1875-1890 にかけて存在・

- CoCl<sub>2</sub> 5 , 10 mmol , では励起光によりサンプルが即座に熱分解したため測定できず・

# 生成物に関するのまとめ

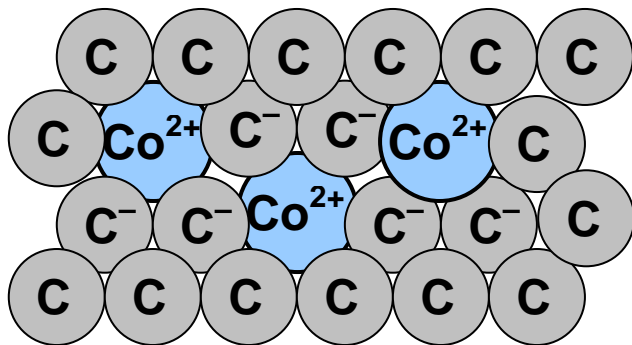
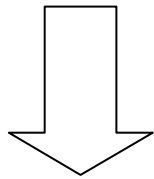
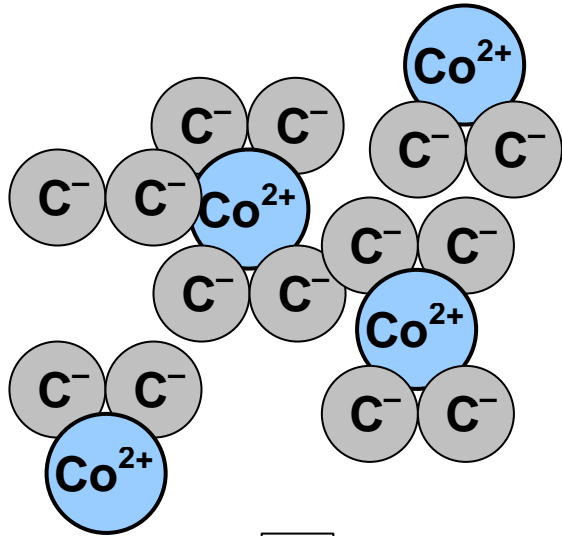
- EDX より：サンプルは軽元素と Co のみを含み，Co の量は  $\text{CoC}_2$  に一致
- UV-VIS より：サンプルには  $\text{C}_2$  ユニットが存在
- IR より：サンプルには C-N や C-H は存在しない
- Raman より：サンプルは C-C 構造を含む



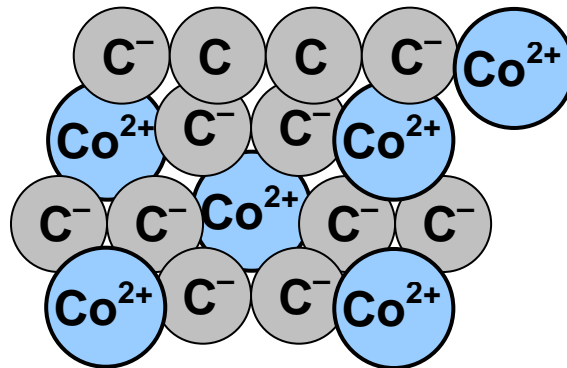
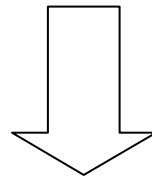
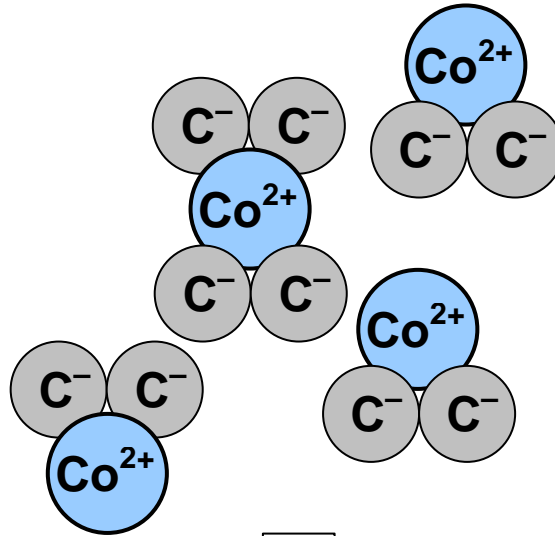
**$\text{C}_2^{2-}$  からなる初の磁性錯体  $\text{CoC}_2$  の合成に成功**

- $\text{CoCl}_2$  5 mmol  
重合した炭素のマトリクス中に数 nm の微粒子
- $\text{CoCl}_2$  10 mmol  
重合した炭素を取り込みつつ結晶が成長．欠陥の多い結晶
- $\text{CoCl}_2$  20 mmol  
ほぼ完全な  $\text{CoC}_2$  の単結晶

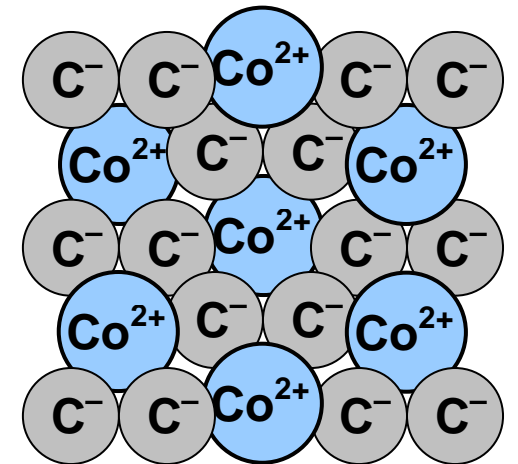
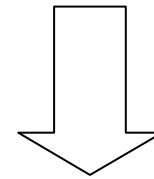
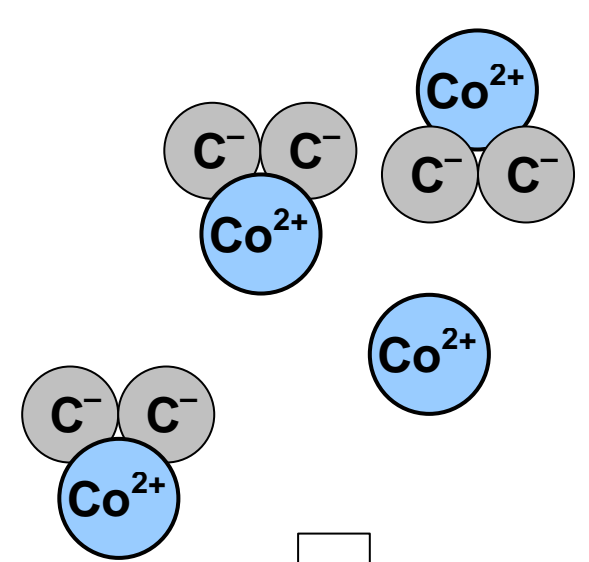
CoCl<sub>2</sub> 5 mmol  
(微細ナノ粒子)



CoCl<sub>2</sub> 10 mmol  
(欠陥のある結晶)

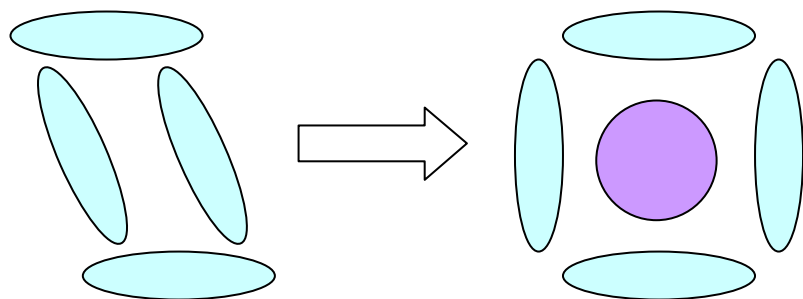


CoCl<sub>2</sub> 20 mmol  
(結晶)



# 気体吸収と構造・磁性変化

分子性磁性体では，そのフレキシブルな分子配列のため気体等の吸着・吸収により，構造と磁性が大きく変化する事がある．



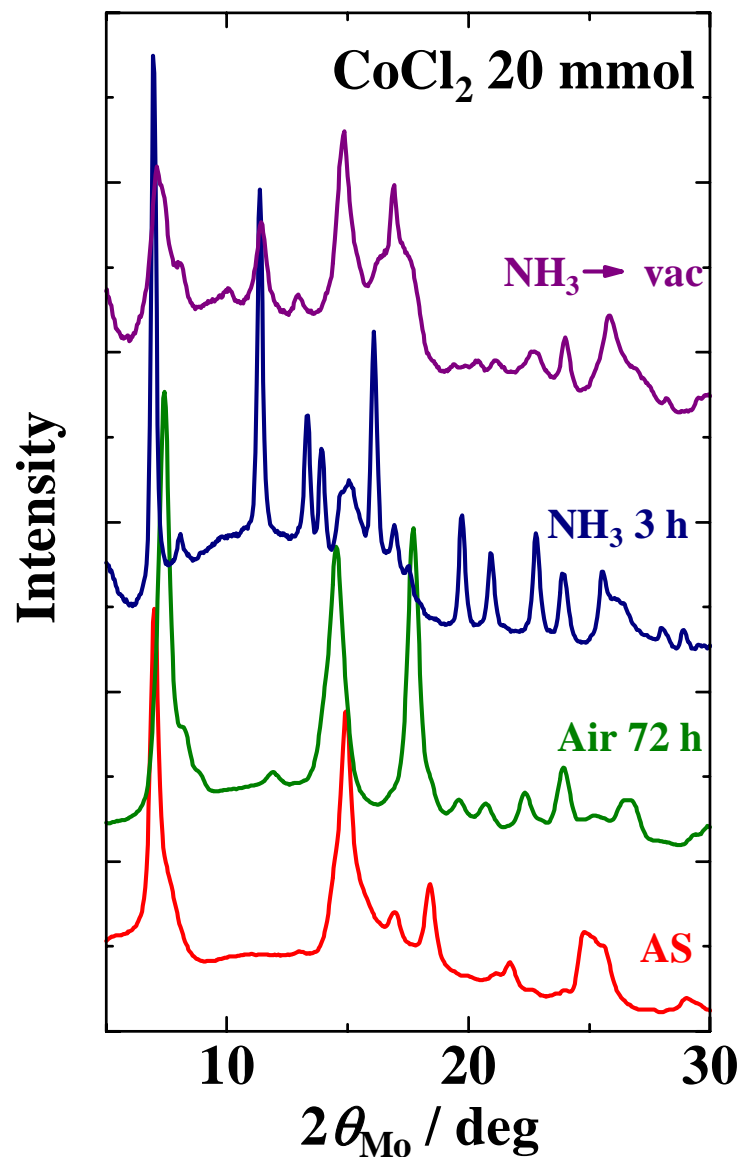
分子間への気体分子の挿入，それに伴う分子の配向変化，積層の変化など．

特にナノ粒子では構造変化に要するエネルギーが低く，また比表面積も非常に大きいことから，このような吸着・吸収の効果は大きくなる事が予想される．

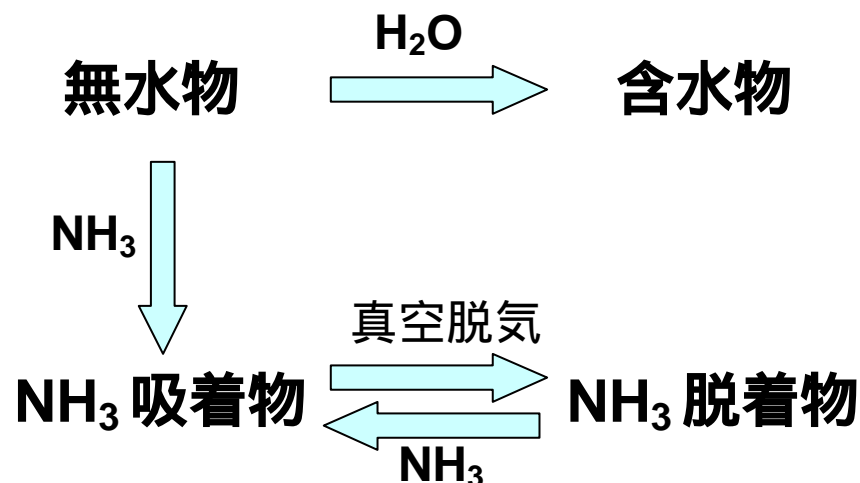
そこで得られたナノ結晶に対し，各種ガスを吸着させ構造および磁性に与える効果を調べた．

用いたガスは  $N_2$ ， $H_2$ ， $O_2$ ， $H_2O$ （大気中）， $NH_3$  であるが，このうち  $H_2O$  と  $NH_3$  の吸収において顕著な変化が観察された．

# XRD 測定



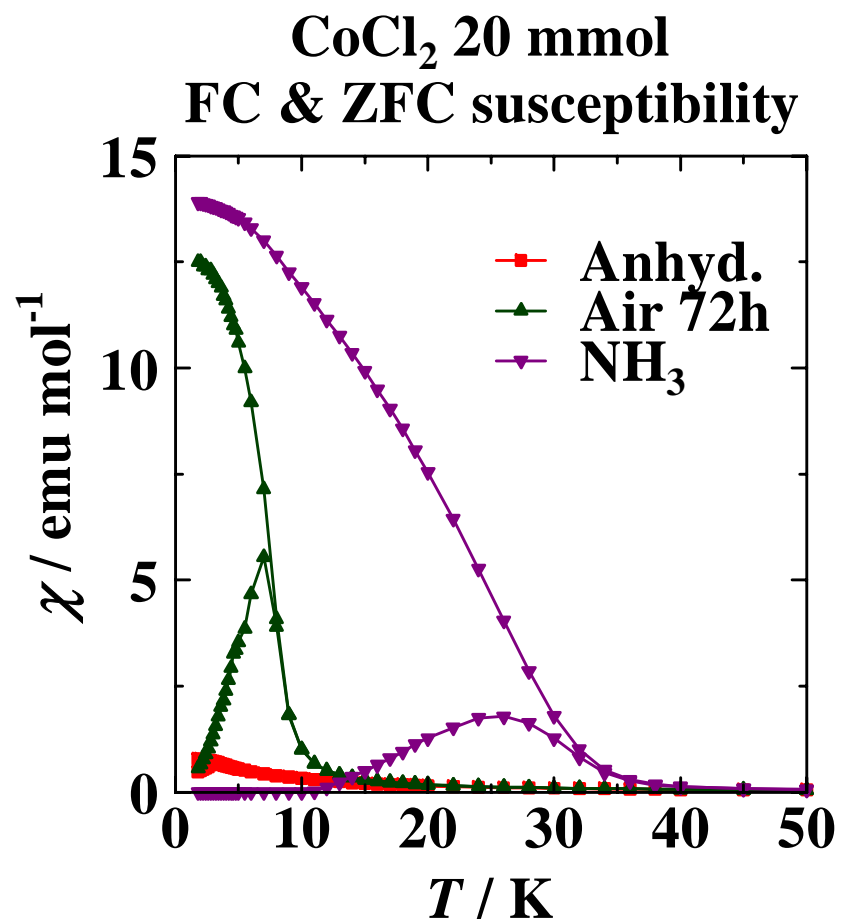
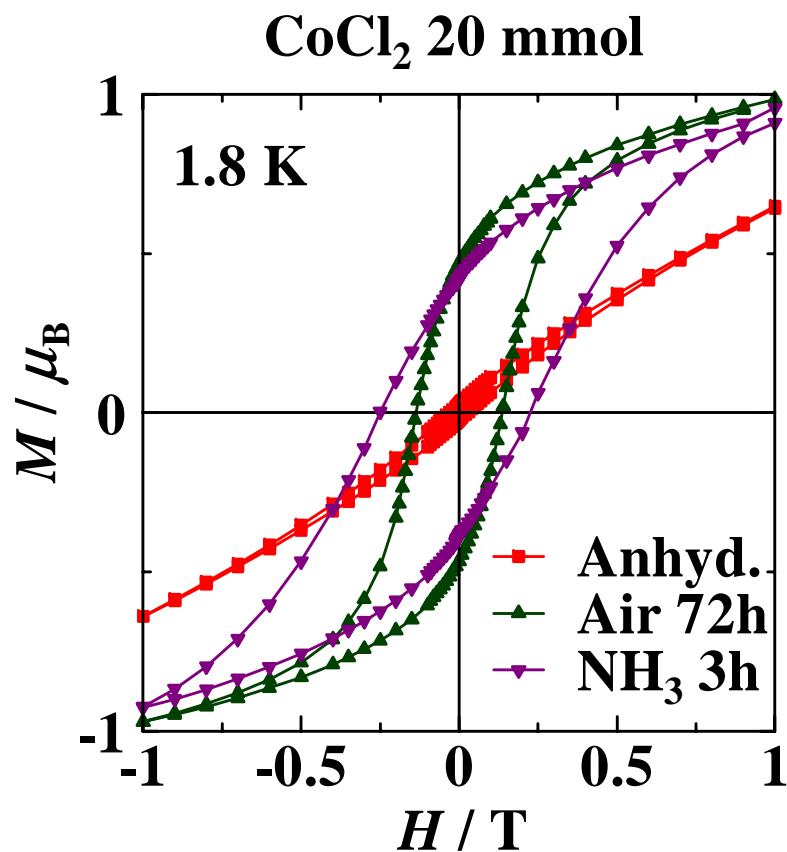
水吸着やアンモニアの吸脱着により，顕著な構造変化を示す．



構造変化そのものは（不純物の存在を除けば） $\text{CoCl}_2$  5, 10 mmol と同じだが，その変化速度は大きく異なる．

5 mmol 大気中 < 1 h ,  $\text{NH}_3$  < few minutes  
10 mmol 大気中 24 h ,  $\text{NH}_3$  1 h  
20 mmol 大気中 72 h ,  $\text{NH}_3$  3 h

# 磁性の測定

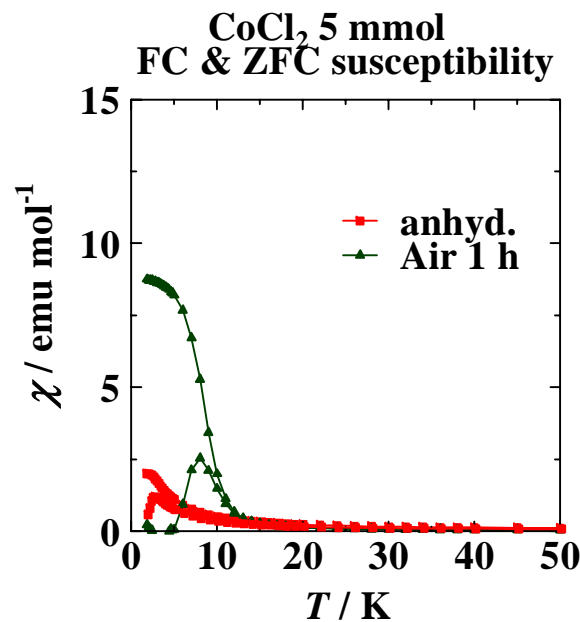
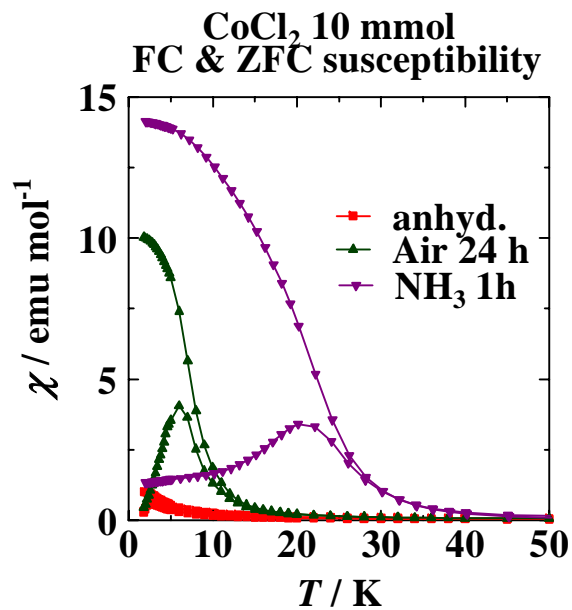
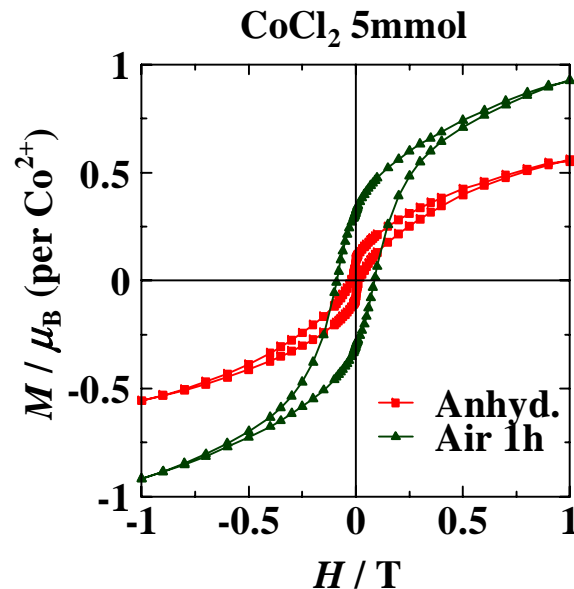
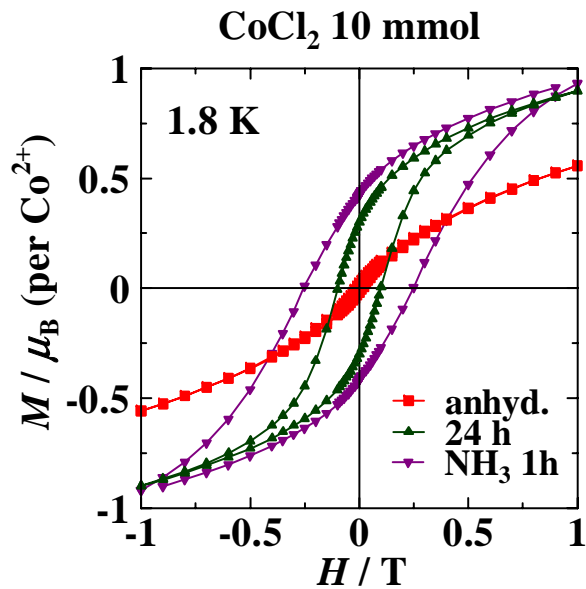


無水物：反強磁性

含水物：強磁性的振る舞い（実際にはフェリ磁性鎖 1次元磁性体）

アンモニア吸着物：強磁性的振る舞い（実際にはフェリ磁性体）

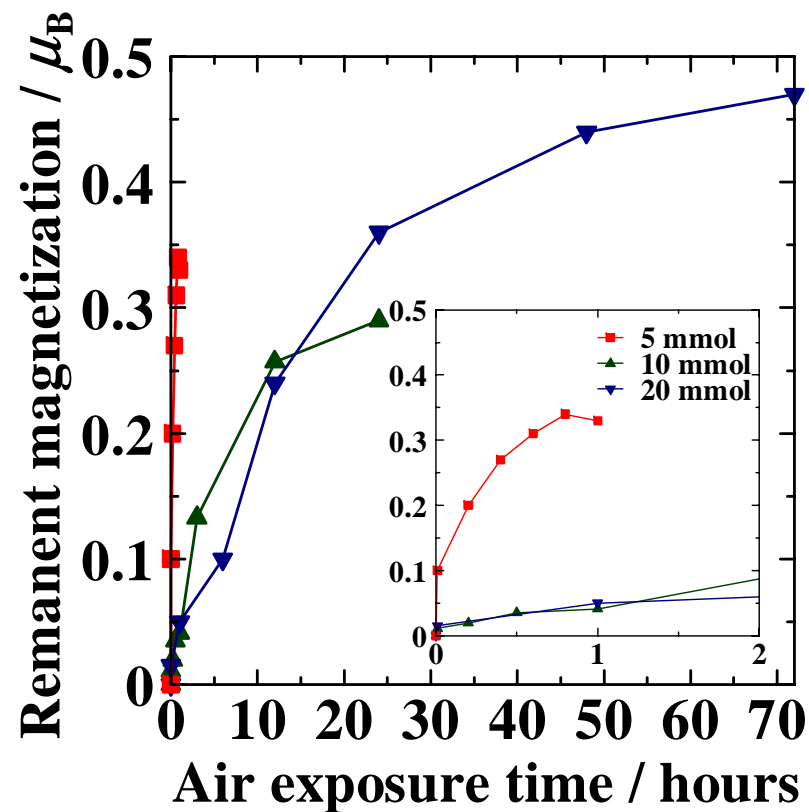
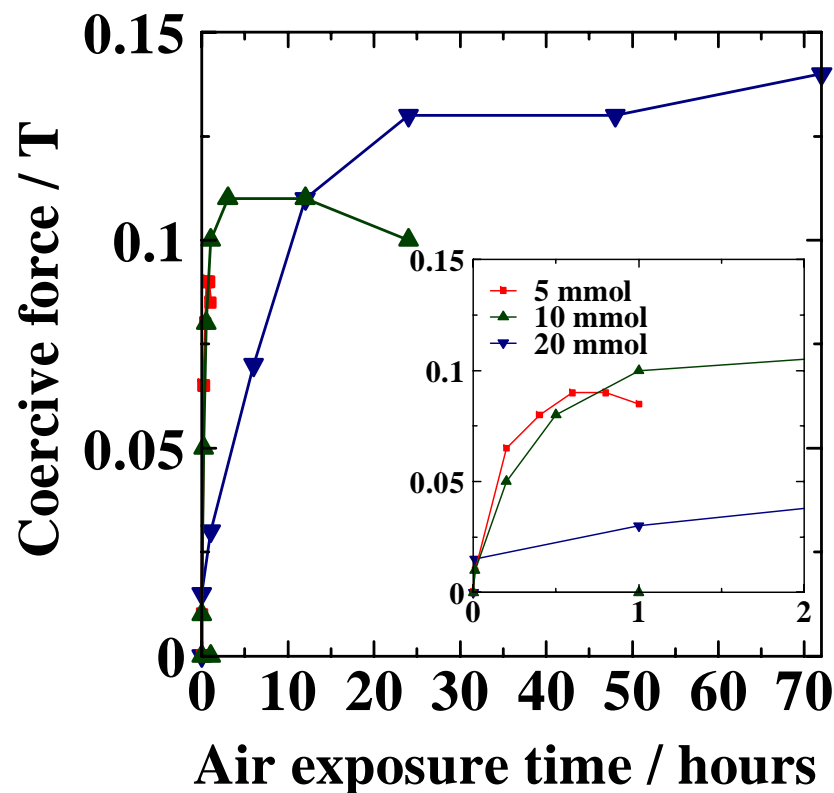




いずれのサンプルも，  
磁性的には  $\text{CoCl}_2$  20  
mmol とほぼ同様の振  
る舞い

\* $\text{CoCl}_2$  5 mmol においては， $\text{NH}_3$  は抜けやすく測定できず．

# 吸着時間と磁性の変化



CoCl<sub>2</sub> の量が減るにつれ，粒径の減少（＝比表面積の増加）と結晶欠陥の増大により，気体の吸収速度が劇的に増加．  
それに伴い磁性も気体曝露に敏感に応答するようになる．

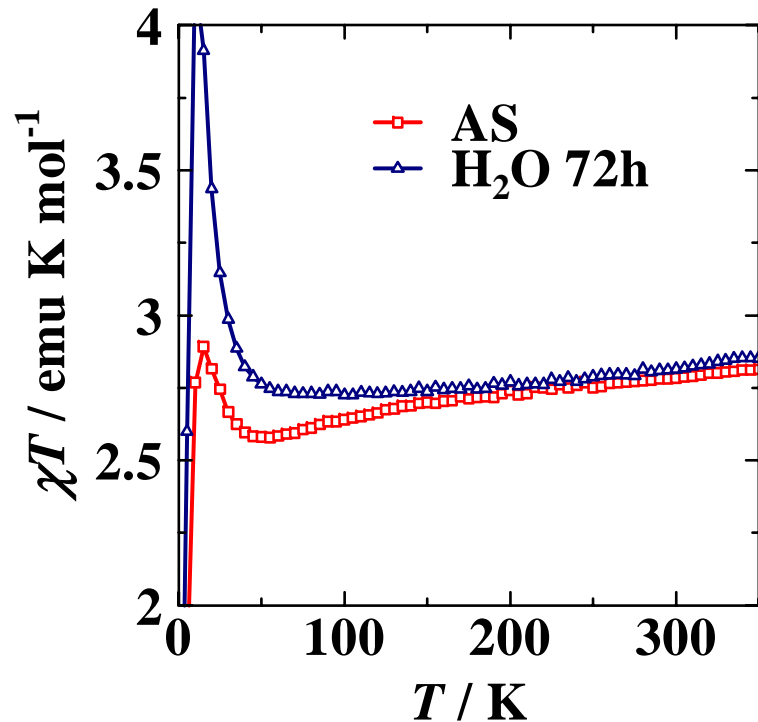
# 気体吸収と構造・磁性変化のまとめ

- 水や  $\text{NH}_3$  への曝露により，構造が柔軟に変化
- 構造変化に伴い，磁性が反強磁性からフェリ磁性へと変化

## 磁性の化学的コントロール

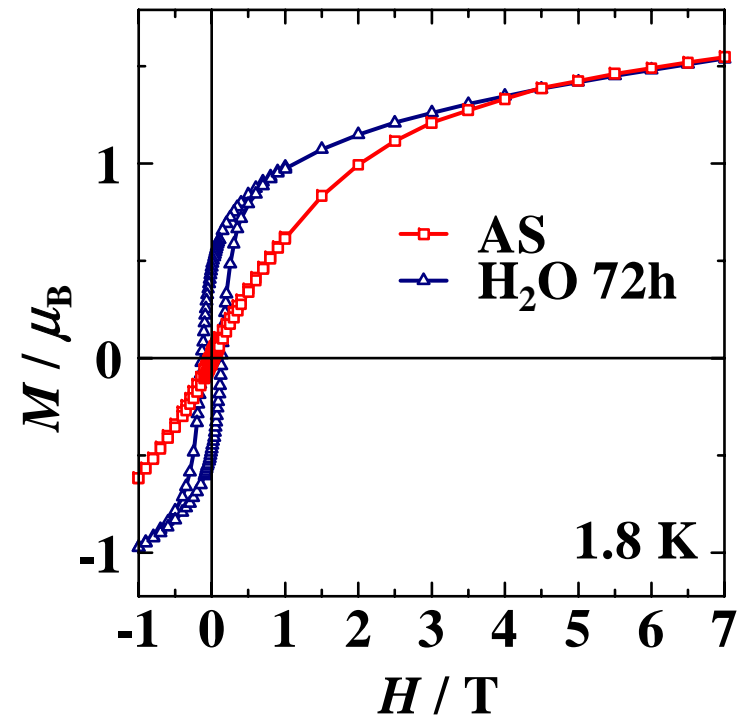
- 構造変化 / 磁性変化の速度（ガスの吸収速度）は結晶のサイズ（および欠陥の量等）に大きく依存するが，それらを合成条件によりコントロールすることで，ガス曝露に対する応答性をコントロールできる．

# Appendix 磁気構造に関する詳細

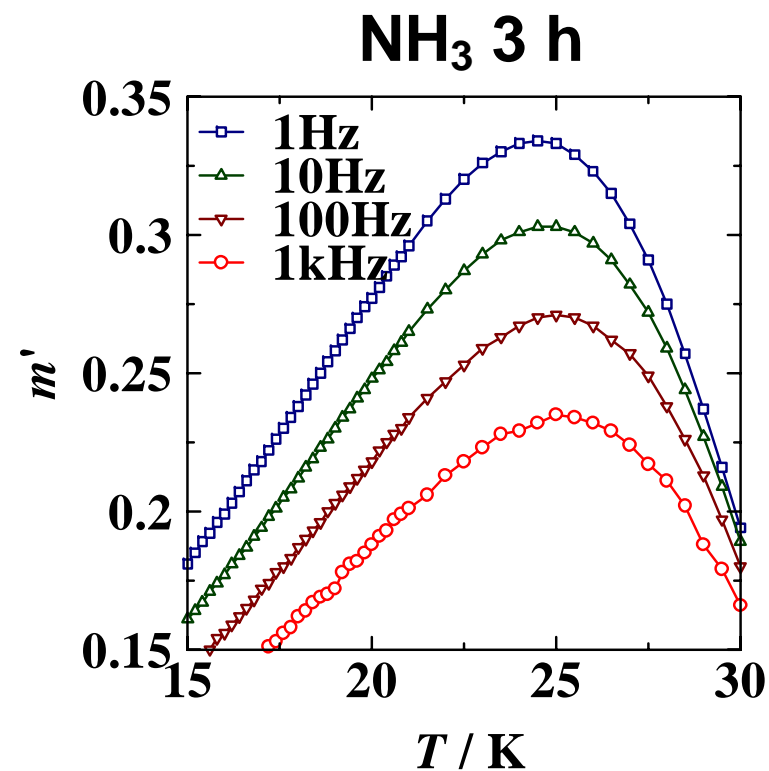
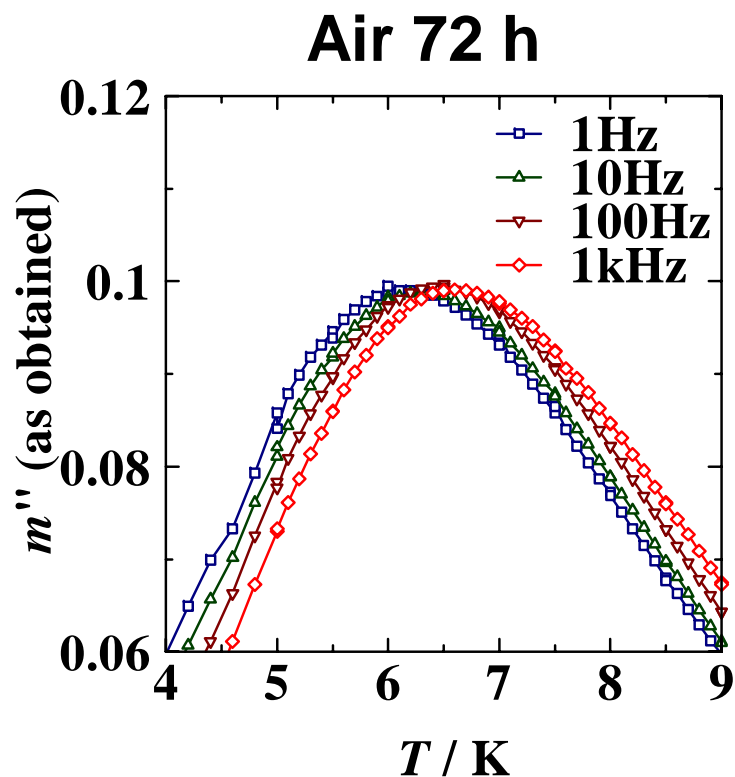


$\chi T \sim 2.8 \text{ emu K mol}^{-1}$   
 $S = 3/2$  の  $\text{Co}^{2+}$  (2.34-3.00程度)

$\chi T$ が高温で緩やかに減少  
反強磁性かフェリ磁性



$M = 1 \sim 1.2 \mu_B$ 程度 (全スピン量の  
1/3程度)で強磁性成分は飽和  
その後ゆっくり直線状に磁化上昇  
恐らくフェリ磁性体



含水物の交流磁化率:

- ・ピークの周波数依存  
(0, 1次元磁性体の特徴)  
1次元磁性体(単鎖磁性体)か?

NH<sub>3</sub>吸着物:

- ・ピーク位置の周波数依存無し  
2次元(3次元)フェリ磁性体?

・基本構造:フェリ磁性

$S = 3/2$ のみでフェリ磁性を出すには,最低3サイト必要  
( $\times 2$  サイト,  $\times 1$  サイト, 差し引き  $\times 1$  つ分)

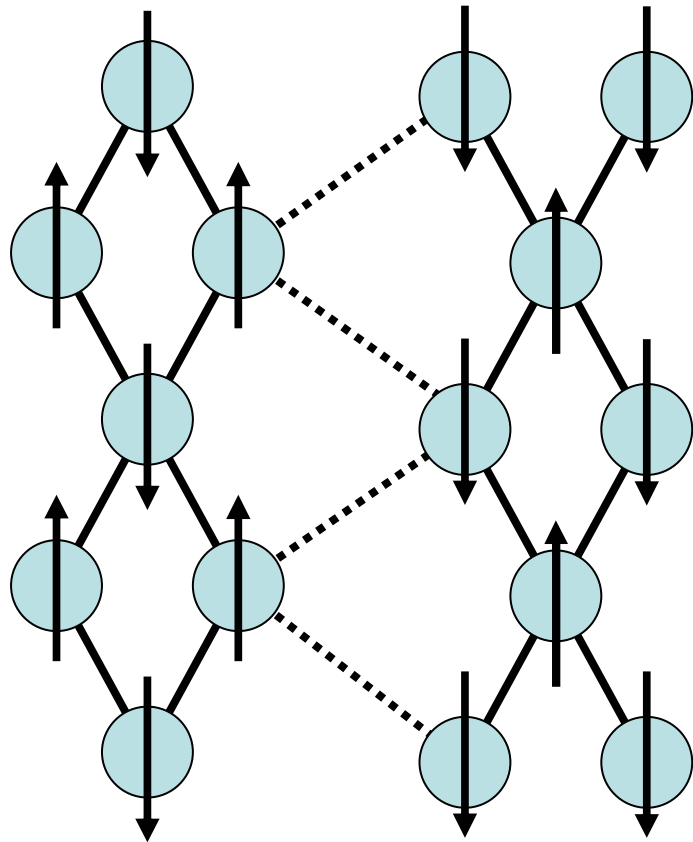
・無水物:低磁場で磁化が $1/3$ で飽和,その後徐々に増加  
1次元フェリ鎖で鎖間反強磁性相互作用 もしくは  
2次元フェリシート,シート間反強磁性

・含水物:交流磁化率のピークに顕著な周波数依存  
0次元(単分子磁石),もしくは1次元磁性体の特徴  
恐らく1次元磁性体

・アンモニア吸着物:周波数異存なし  
2次元以上.

# 推測される磁気構造

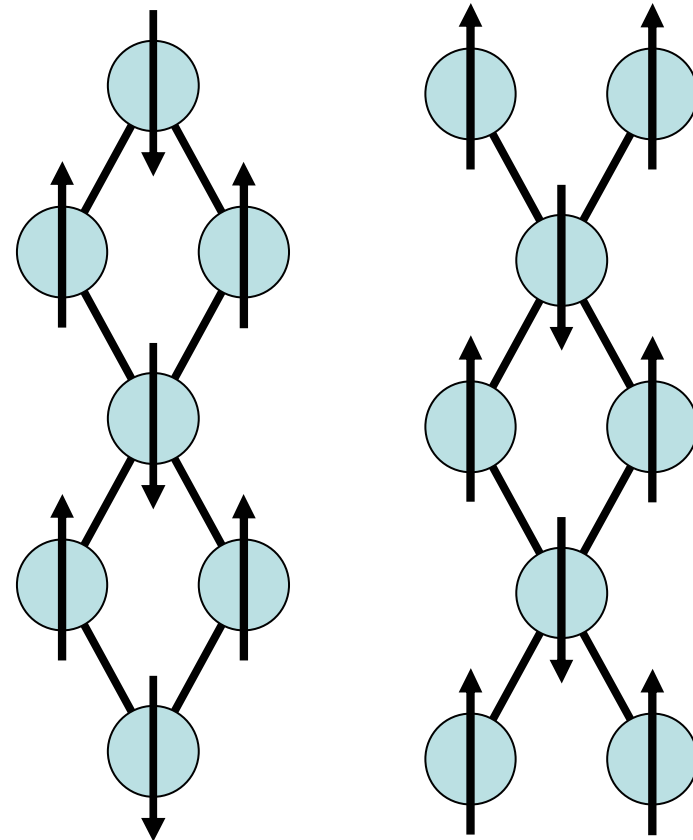
無水



フェリ鎖 ←→ フェリ鎖

反強磁性相互作用

含水

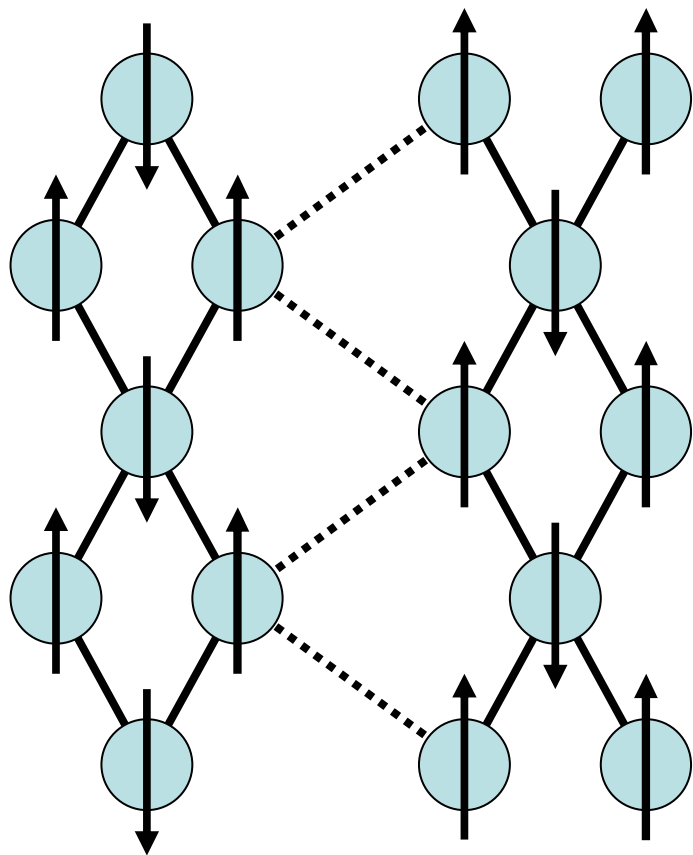


フェリ鎖

フェリ鎖

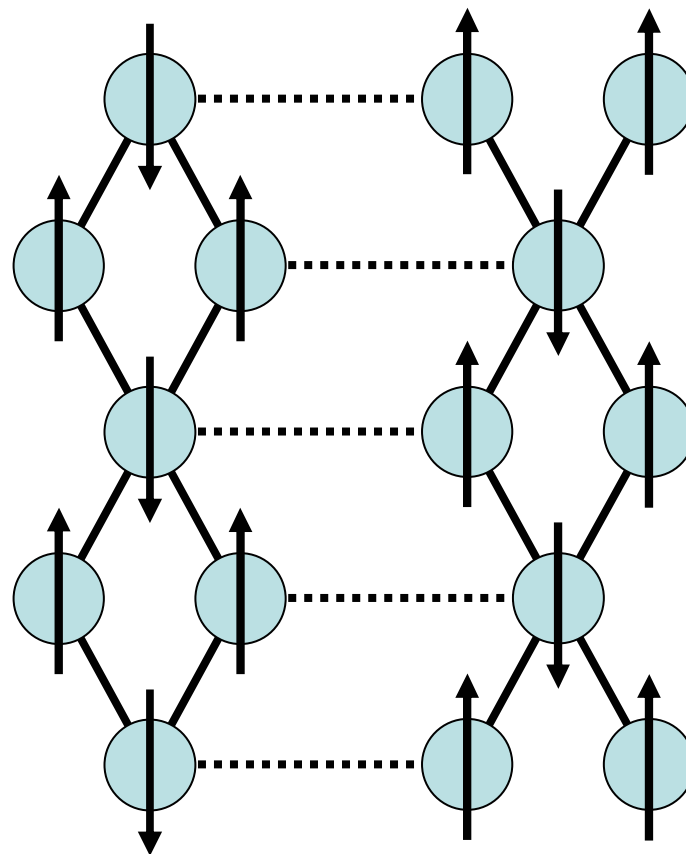
鎖間は独立

# 推測される磁気構造 (NH<sub>3</sub>)



フェリ鎖 ←→ フェリ鎖  
強磁性相互作用

or



フェリ鎖 ←→ フェリ鎖  
ずれた反強磁性相互作用