

PS1-20

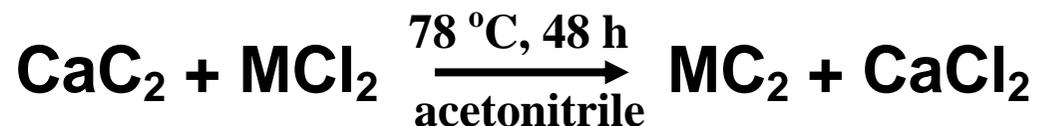
金属アセチリドを用いた金属ナノ粒子生成における 粒径制御, 構造と磁性

分子研

西條 純一, 岡部 智絵, 西 信之

Introduction -nanoparticle from acetylide-

金属アセチリド化合物：イオン交換反応により容易に合成可能



C_2^{2-} ：強い還元力を持つ

➡ 加熱により，容易に中性金属と炭素に分離する

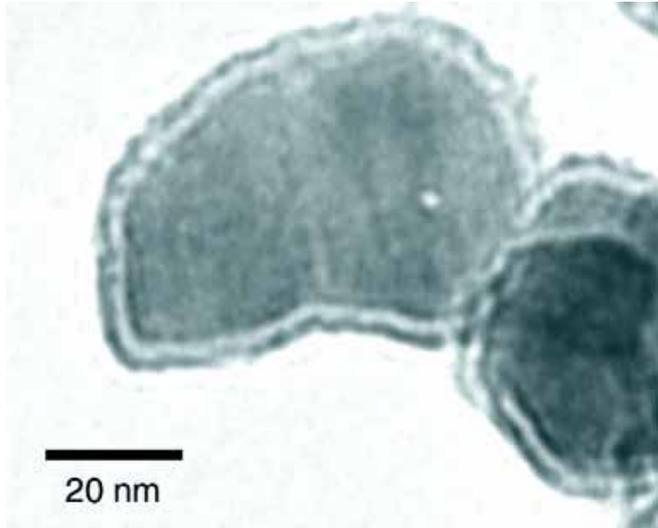
この，金属-炭素に分離しやすいという特徴のため

合成温度を上げることで，炭素被覆金属ナノ粒子を生成可能

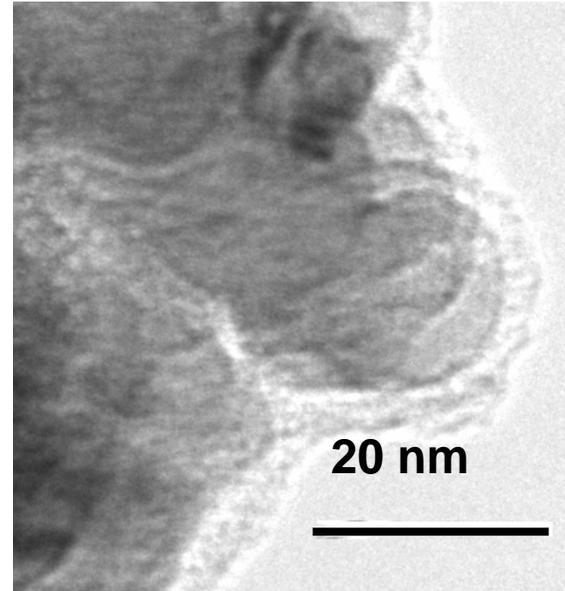
利点：炭素被覆のため酸化に強い

原料に数種の金属塩化物を使えば合金化

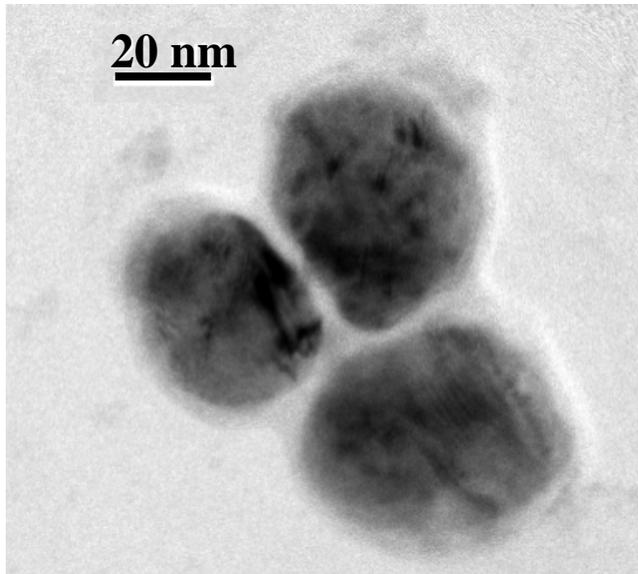
長時間加熱（12 時間以上）によるナノ粒子の生成例



cf. Fe@C



cf. Co@C



cf. Eu₁Co₄@C

・炭素層がある程度以上の厚みになると金属原子が移動できなくなるため、粒子は金属によって決まるある大きさで成長を停止

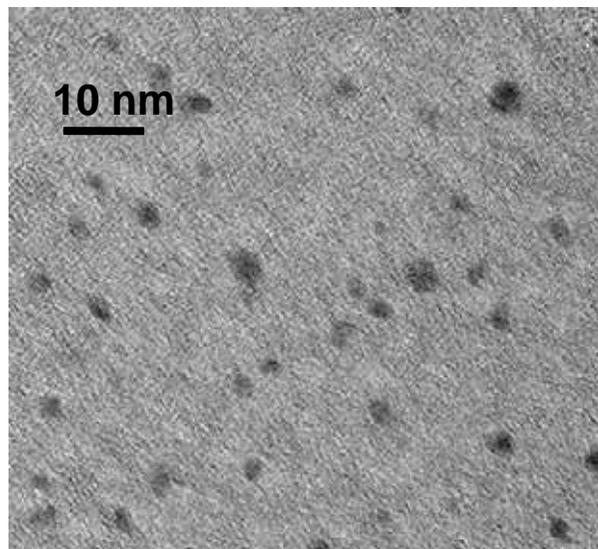
よりサイズの小さい粒子は作れないか？その性質は？

- 実用上はサイズコントロールが必要
- 粒子の生成過程はどうなっているのか，その構造は？
- 金属による違いはあるのか？

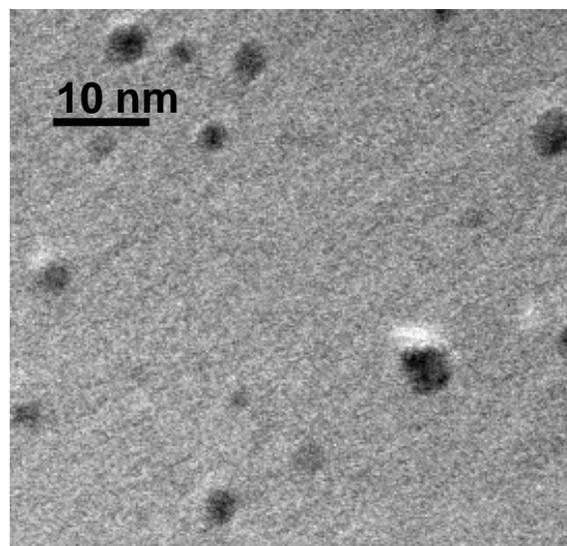
Experimental

- MCl_2 5 mmol ($M = Ni, Co+Eu$)と CaC_2 5mmol をアセトニトリル中 240 で 1 ~ 4 時間加熱 .
- TEM , 粉末 X 線回折による構造の確認

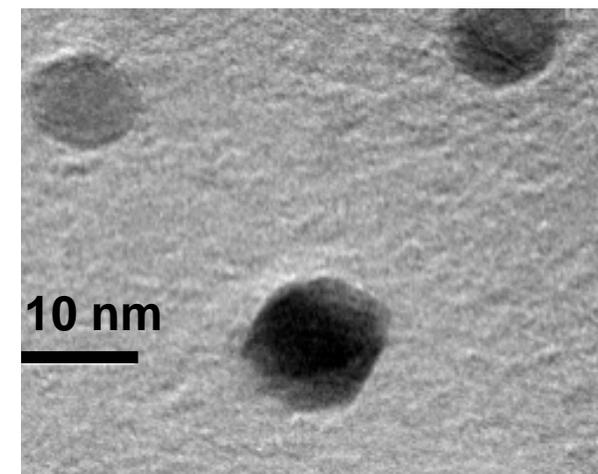
加熱時間による Ni ナノ粒子の粒径変化



240 °C, 1h
(crystal+amorphous)



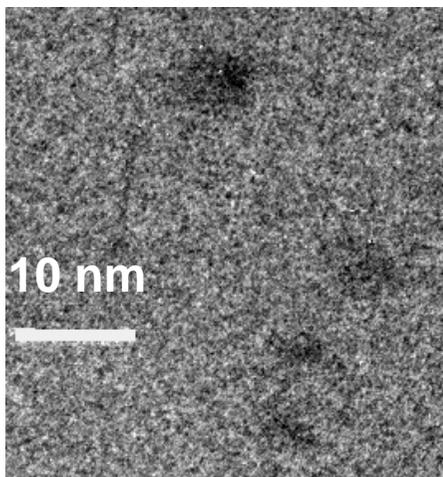
240 °C, 2h
(crystal)



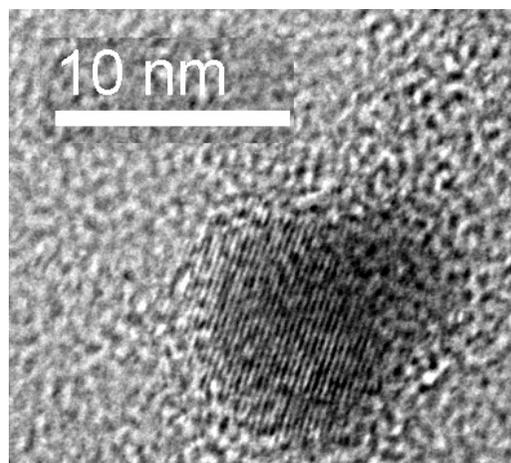
240 °C, 4h
(crystal)

- ・加熱とともに, **5 nm** から **10 nm** へと粒径は単調に増加
- ・加熱初期から結晶性の粒子が混じっている
- ・炭素層が厚くなるため, **10 nm** 程度で成長は止まる

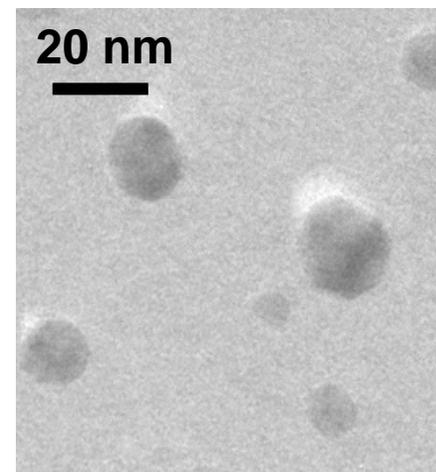
加熱時間による CoEu ナノ粒子の粒径変



240 °C, 1h
(amorphous)



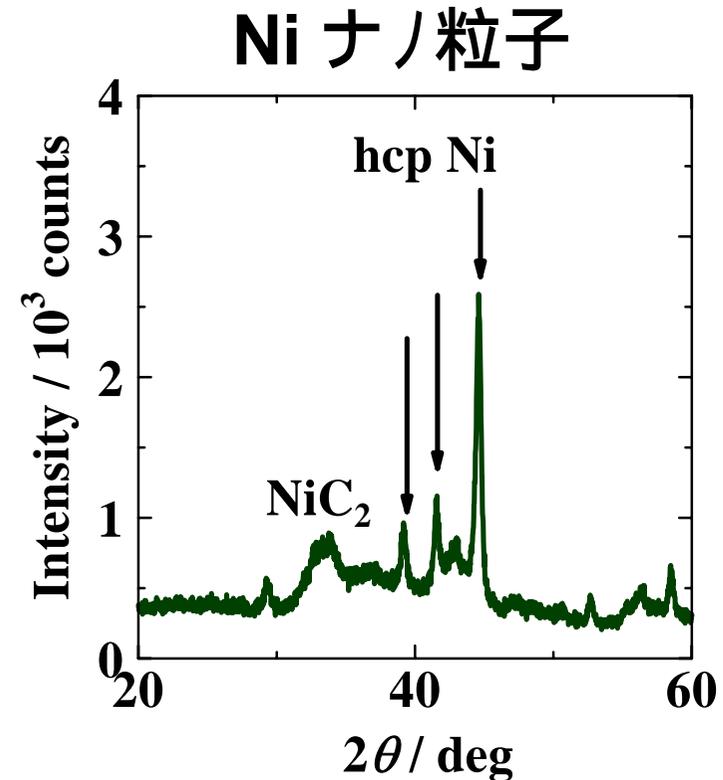
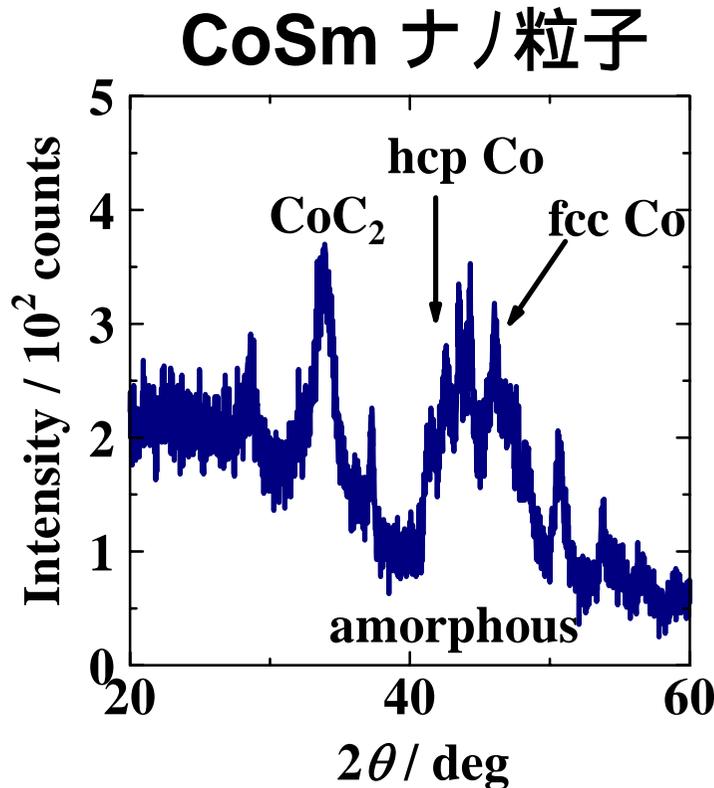
240 °C, 2h
(crystal+amorphous)



240 °C, 4h
(crystal)

- ・Ni 同様 , 加熱とともに 5 nm から 20 nm へと粒径は単調に増加
- ・結晶性の粒子を生じるには Ni よりも長時間の加熱が必要
- ・Ni 同様 , 炭素層が厚くなるため 20 nm 程度で成長は止まる

加熱初期における XRD パターン (240 , 1h)



- ・CoEu: アモルファスな粒子が多く, また fcc と hcp が混在
- ・Ni: 選択的に hcp のナノ粒子が生成
Ni-C 固溶体からの Ni 析出に類似

粒径制御のまとめ

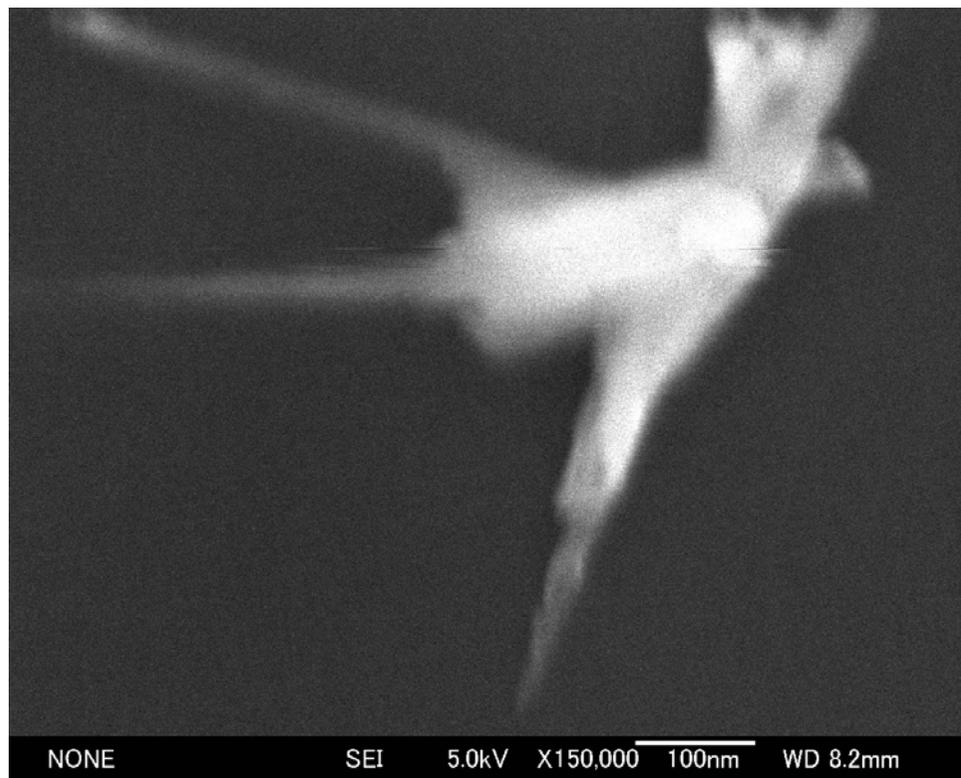
- Ni, CoEu のいずれでも加熱時間により粒径を制御することに成功
1 時間程度の加熱で 5 nm, 4 時間で 10-20 nm へと単調に成長
- CoEu では, 2 時間以上の加熱で結晶性の粒子が増えてくるが,
その増え方は緩やかであり, また hcp と fcc の粒子が混在している.
この際, 粒子表面が CoC_2 に覆われることにより磁気異方性は増加.
- Ni の場合かなり早い段階から結晶となり, また hcp の粒子のみが
選択的に生成している.
選択的に hcp-Ni ナノ粒子を生成する手段は非常に珍しく, 今後
hcp 構造に特有の物性, 反応性などについても検討したい.

DMSO を用いた特異な構造のナノ物質の合成

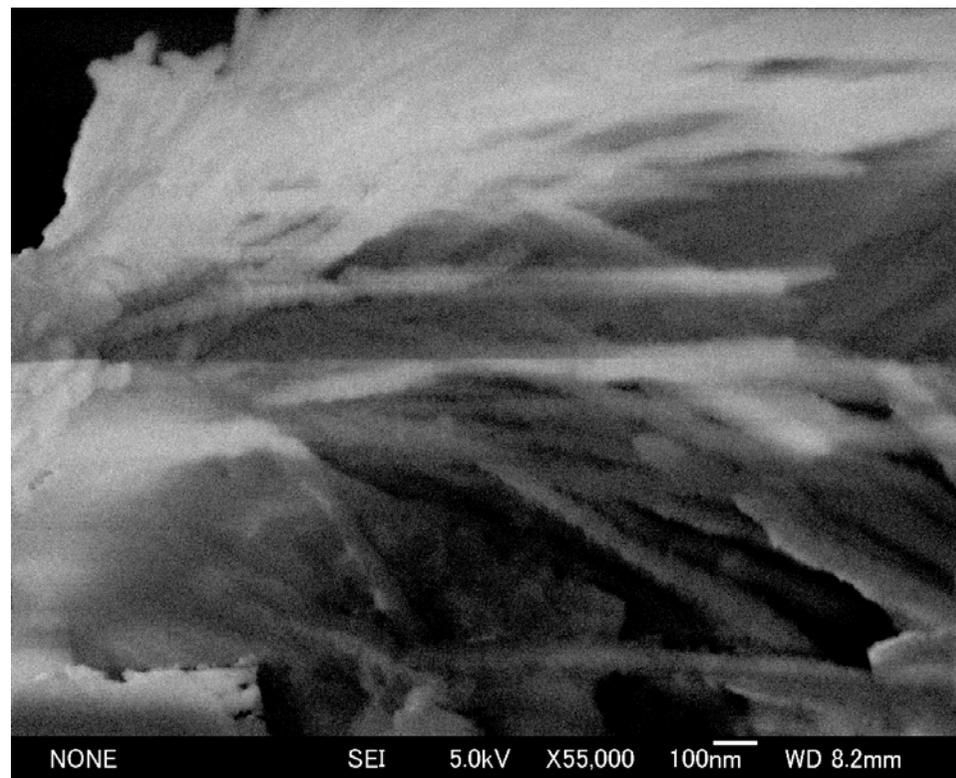
より小さい粒子を多量に作ることは出来ないか？

小さい粒子の集合 局所加熱により粒子の融合・ドットの生成

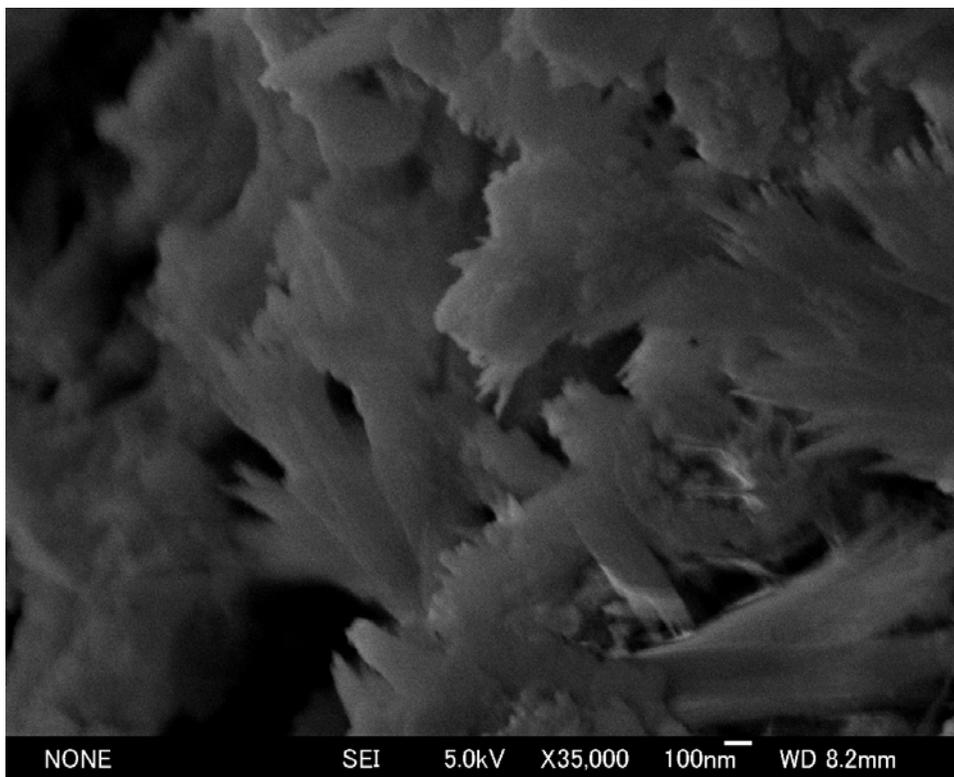
・溶媒を変えて反応させてみる： **DMSO** 中 95 48 時間加熱



リボン状



ワイヤー状

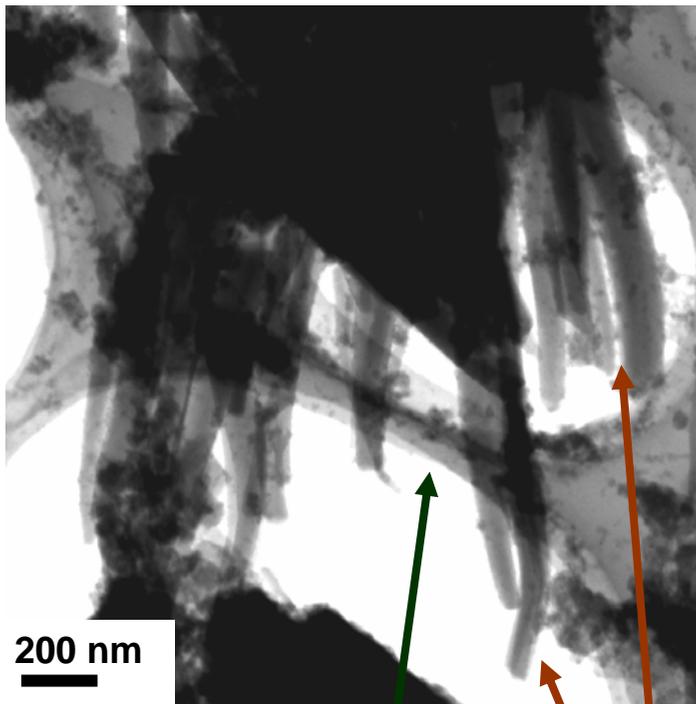


これら 3 種の構造は、いずれも薄いリボン状の物体が集合して出来ている。

板状

- ・通常の高濃度アセトニトリル中(ナノ粒子)とはまったく異なる生成物
- ・100 程度のアセトニトリル中で出来るロッド状 CoC_2 に似た外見
しかし内部構造は全く異なる (TEM 像を参照)

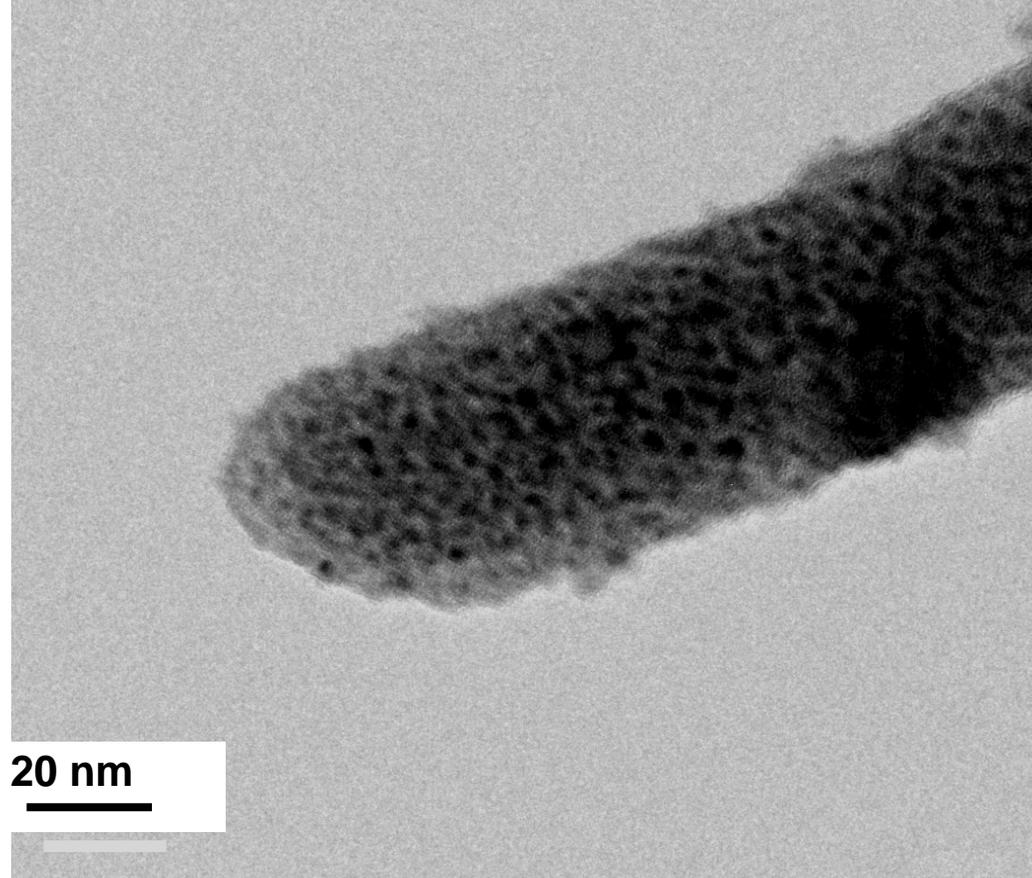
ワイヤー状粒子の TEM による観察 (1)

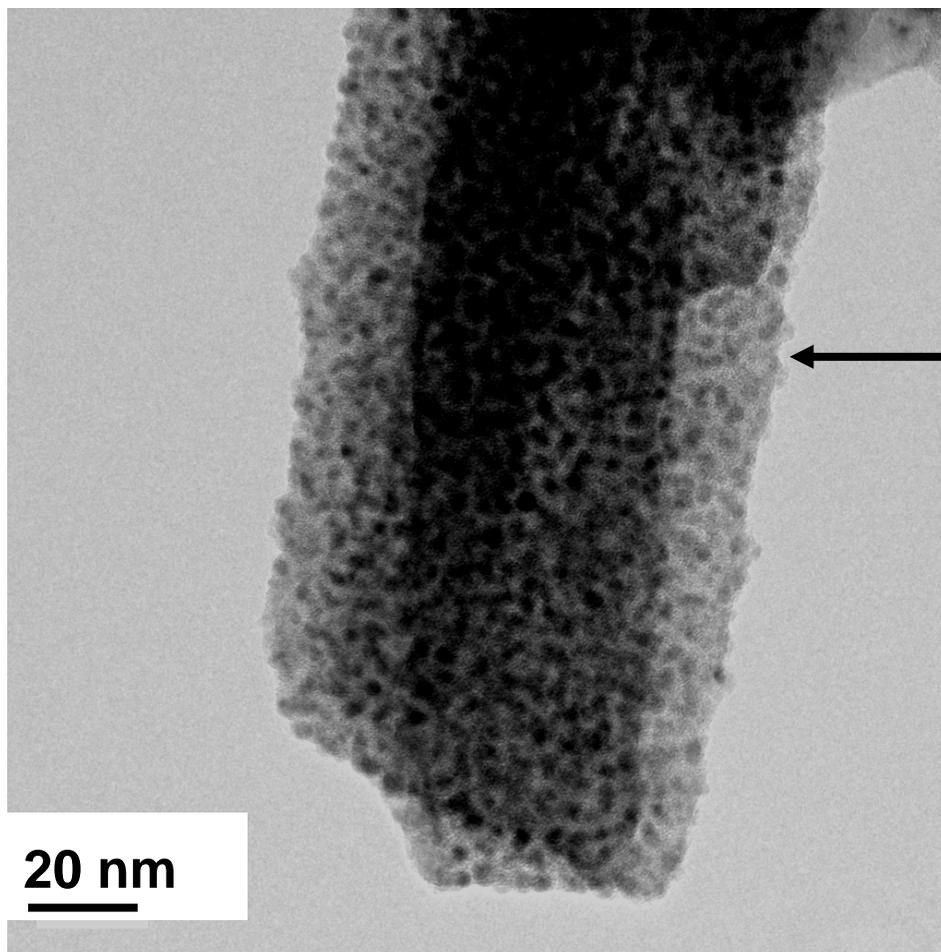


TEM グリッドカーボン膜

平板状ナノ構造体

平板状物体拡大図

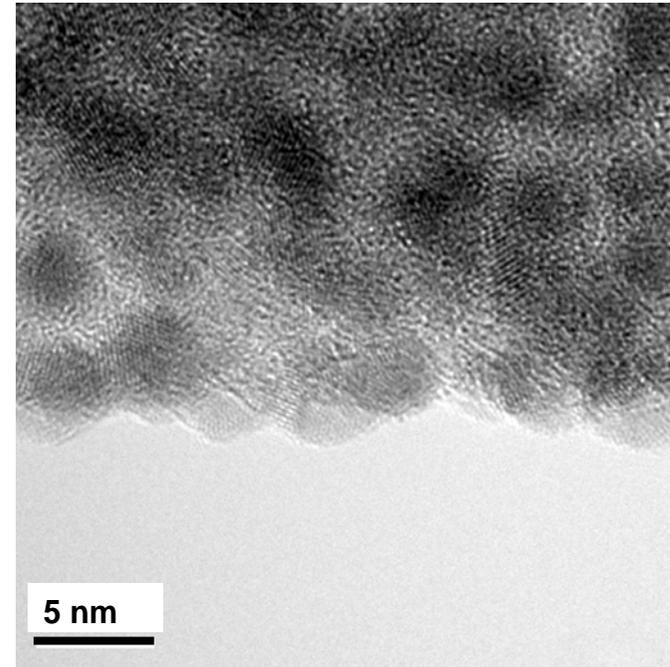
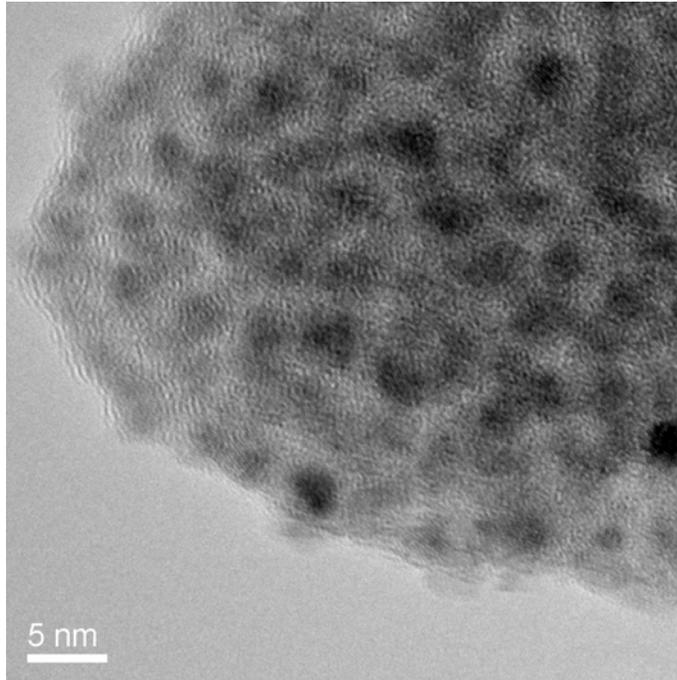




小さな重原子の粒が、
軽原子のマトリクス中に
埋まっている。

- ・太さ数十 nm ~ 100 nm , 長さ数百 nm ~ 数 μ m 程度の薄板状
- ・個々の薄板は非常に細かいナノ粒子と, それを囲むマトリクスからなる。

ワイヤー状粒子のTEMによる観察 (2)

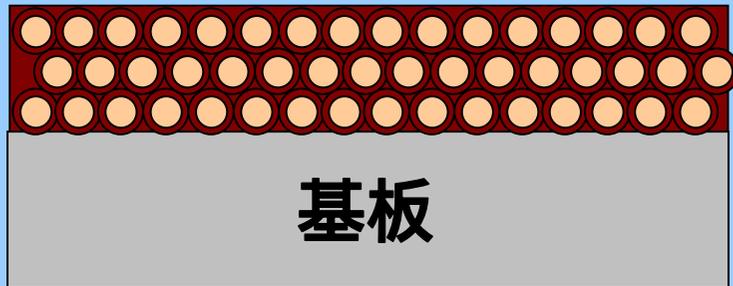


- ・EDX による分析 薄板は Co と C から成る .
- ・コバルト粒子は結晶格子がはっきり確認できる

3 nm 程度の非常に粒径の揃ったコバルトナノ粒子が炭素 (もしくは CoC_2) のマトリクス中に分散した複合材料

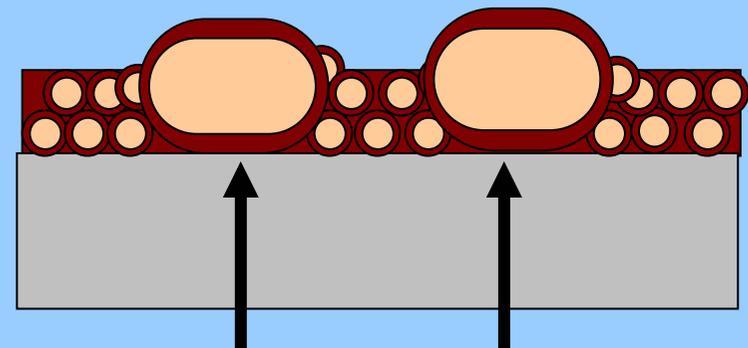
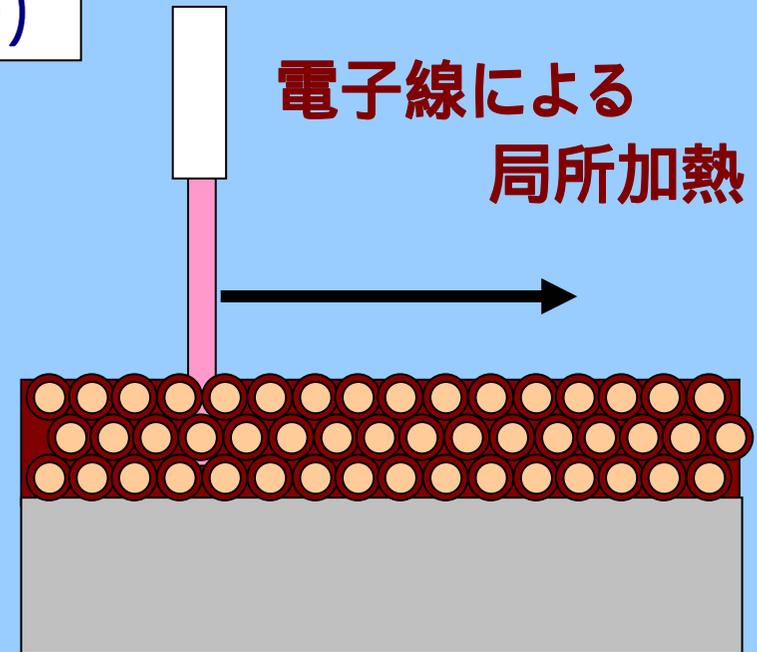
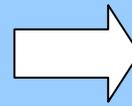
電子線照射によるドットの形成 (概要)

- ・薄板内の微小な Co 粒子
(粒子が小さいため超常磁性)



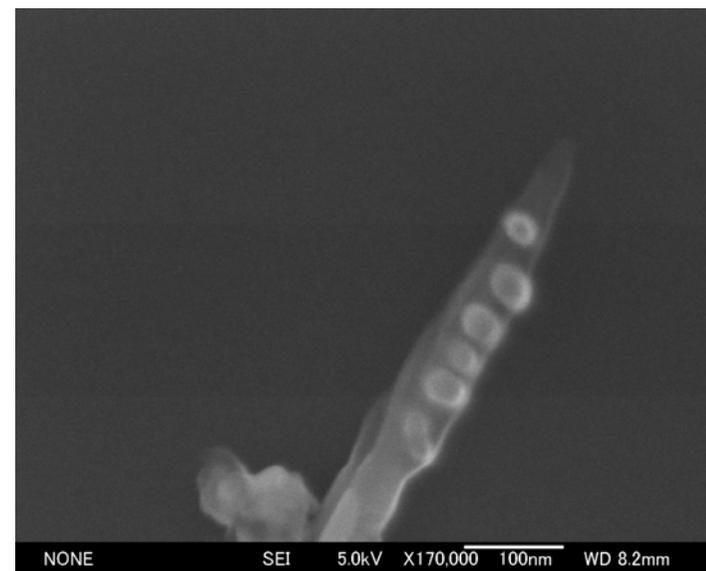
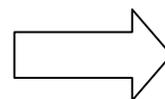
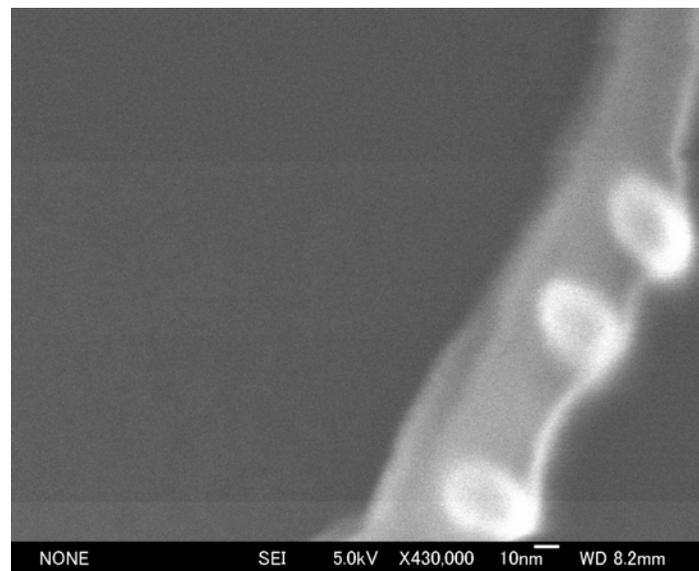
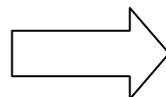
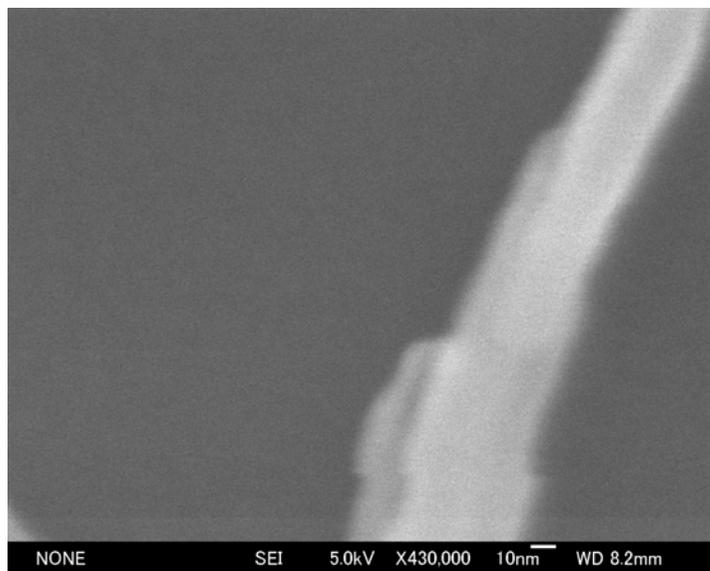
*炭素部分は半導体

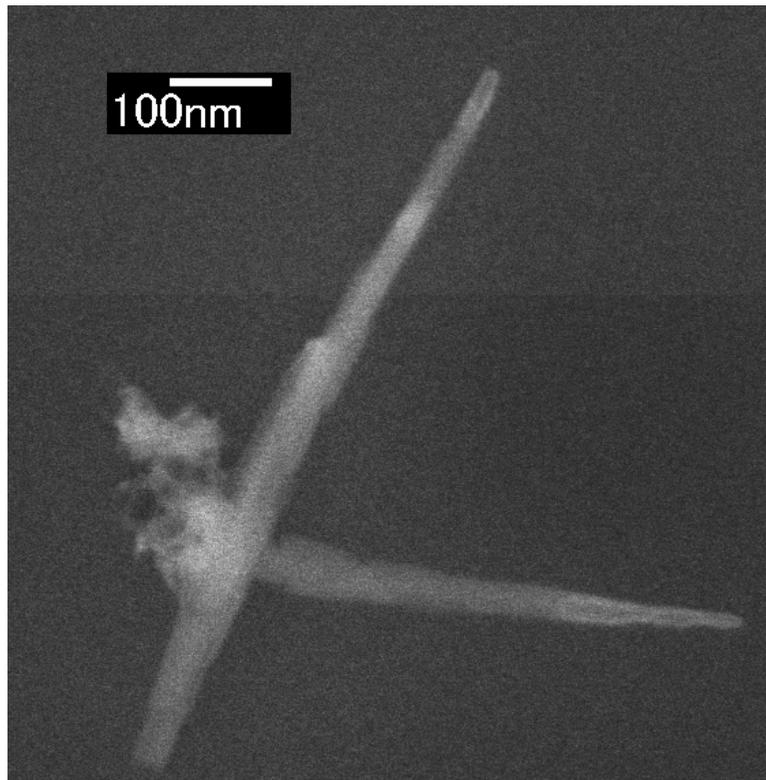
- ・任意の場所に, 任意の
形状に炭素被覆強磁性
ドットを形成可能



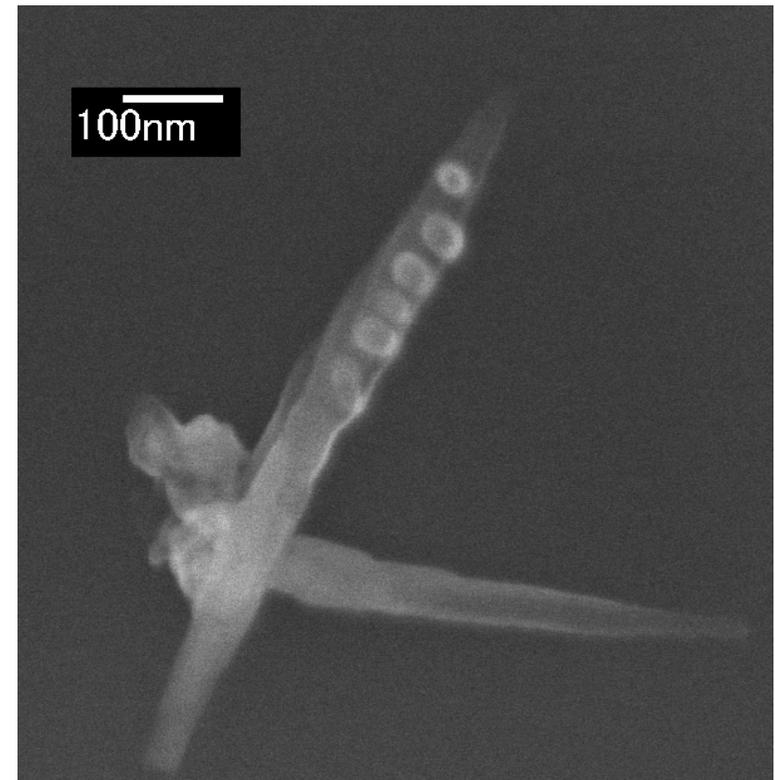
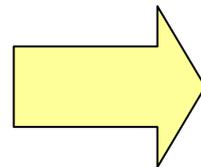
加熱された場所は溶け, 大きな粒子に
(強磁性・金属)

電子線照射によるドットの形成 (実証: SEM 電子線による加熱)





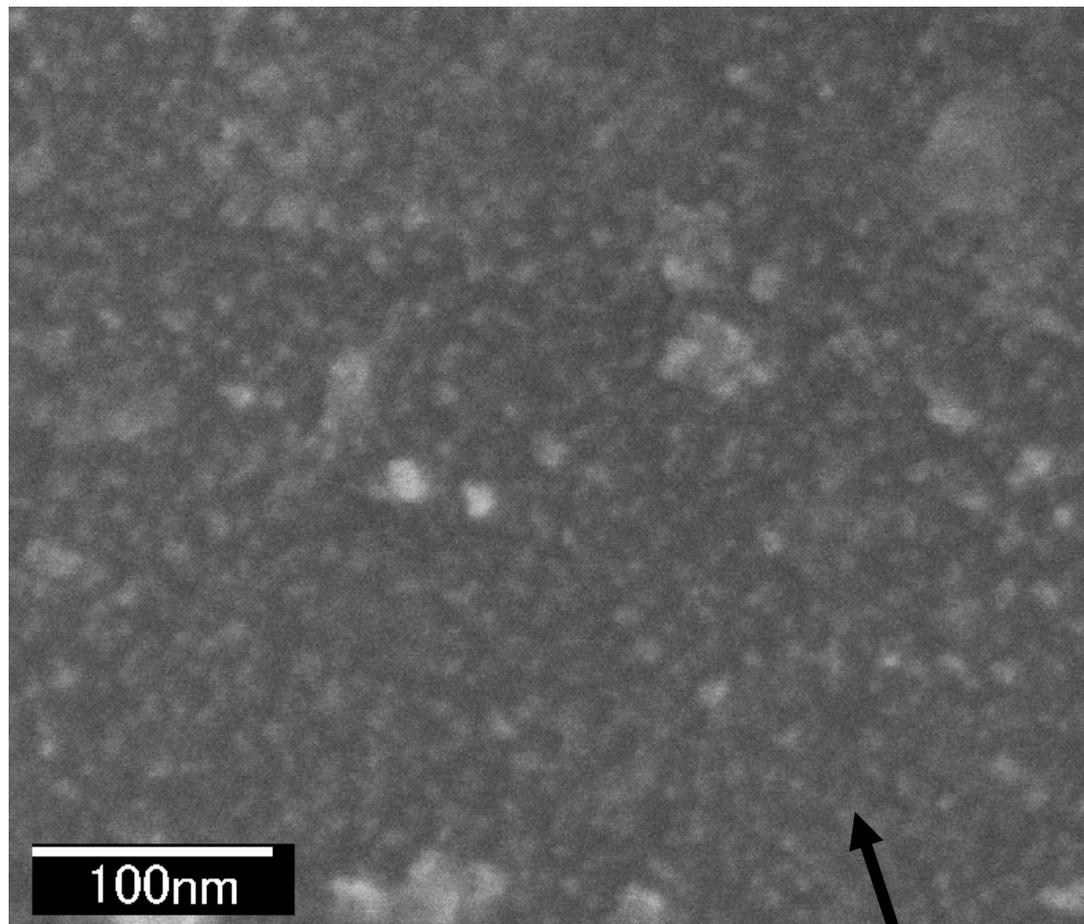
Initial



Final

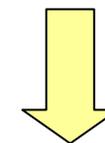
電子線により、任意の場所にドットの形成に成功！

ナノ粒子は超音波等で容易に分散させることが可能



数 nm の Co 粒子

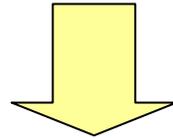
この粒子をスピコート等で
基板上に堆積させることで、
電子線でパターンニングでき
る超常磁性半導体基板を作
れる可能性



基板上的の配線・ドット作成

DMSO 中でのナノ粒子生成のまとめ

- DMSO 中で加熱することで，薄板状の物体が作成された．
- 薄板は直径 3 nm 程度の結晶性金属コバルトと，それを取り囲む炭素（もしくは炭素+ CoC_2 ）マトリクスからなる複合材料であった．
- 電子線により局所的に加熱することで，任意の場所にドットを形成することに成功した．



任意の形状の強磁性金属ナノ構造を作る母材として有望

- 炭素被覆により酸化等に強く変質しにくい
- 粒子間はアモルファス炭素であり導電性が無く，一方加熱により作られたナノ構造は金属コバルトであり導電性がある
- 加熱された場所のみ強磁性ドット化し，他は超常磁性