

XAFS 法による非水溶媒中金属イオンの配位子置換反応解析 Structural analysis of ligand-exchange reaction of metallic cations in non-aqueous solutions

檜山 尚徳^a, 兒玉 大輔^a, 粕谷 亮^a, 松本 高利^b
篠田 弘造^b, 佐藤 王高^c, バラチャンドラン・ジャヤデワン^a
Hisanori Hiyama^a, Daisuke Kodama^a, Ryo Kasuya^a, Takatoshi Matsumoto^b,
Kozo Shinoda^b, Kimitaka Sato^c, Balachandran Jeyadevan^a

^a 東北大学環境科学研究科, ^b 東北大学多元物質科学研究所, ^c DOWA ホールディングス株式会社

^a Graduate School of Environmental Study, Tohoku University,

^b Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,

^c DOWA Holdings Co. Ltd.

ポリオールプロセスにおける金属 Co ナノ粒子の生成機構を解明する目的で、塩化 Co(II) または酢酸 Co(II) をエチレングリコールに溶解させた溶液試料における Co 原子の局所構造を XAFS 測定により調べた。いずれの試料でも、Co 原子に酸素が 6 配位した局所構造を反映するプロファイルが得られた。一方、NaOH を添加すると、Co 原料の種類によらず酸素の配位数は 4 へと減少した。

キーワード： ポリオール、コバルト、磁性ナノ粒子

【背景と研究目的】

磁性材料の開発・応用研究の発展において、真空技術をベースとしたドライプロセスが大きく貢献した。しかし最近ではその限界が顕在化し、改めて液相プロセスが注目されるようになってきている。沸点が比較的高い多価アルコール(ポリオール)を溶媒、マイルドな還元剤、そして分散剤として用いるポリオールプロセスは、金属や合金微粒子の合成手法として魅力的な特徴を有する。本プロセスでは金属塩の溶解、前駆体の生成と溶解、ポリオールによる金属イオンの還元、そして核生成と粒子成長という一連の過程により生成物が得られる。ここで、粒子径、粒子形態、組成、結晶構造などをより高度に制御するには、反応機構を理論的・実験的に解明することが不可欠である。とくに、反応中に生成する前駆体の溶解度や分子構造に関する知見は、最終生成物の特性を制御する上できわめて重要と考えられる。本研究では、このような反応条件と錯体構造との対応関係に焦点を当てている。

金属コバルトナノ粒子の合成プロセスにおいて、出発原料として塩化 Co(II) (CoCl₂) とエチレングリコール(EG)を用いた場合では、EG の沸点に相当する 195 °C で反応を行っても粒子は生成しない。こ

れに対して、酢酸 Co(II) ($\text{Co}(\text{OAc})_2$) の EG 溶液を 195 °C に加熱すると、Co 中間体の析出と溶解を経て金属 Co 粒子が生成する。CoCl₂ を用いた場合でも、反応温度に達したところで酢酸を添加すると金属 Co 粒子が析出する。これとは別に、 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ の EG 溶液に還元剤として水酸化ナトリウム(NaOH)を添加することで、粒子生成に必要な反応時間が大幅に短縮される。一方、CoCl₂ の EG 溶液に NaOH を添加すると、195 °C で金属 Co 粒子が得られる。これは、Co²⁺に結合している Cl⁻と NaOH 由来の OH⁻とが配位子置換することで、金属 Co 粒子が容易に析出するようになったものと推察される。そこで本研究では、ポリオールプロセスにおける Co 原料の違い、そして NaOH が反応プロセスにおよぼす影響を検討するため、反応溶液の XAFS 解析によって Co 原子周辺の局所構造を検討した。これにより、これまで詳細が知られていないポリオールプロセスの反応メカニズムについて考察するための知見を得ることを目的とした。

【実験】

CoCl₂、または $\text{Co}(\text{OAc})_2$ を EG に 0.01 mol/L の濃度で溶解させた試料をガラスキャピラリーに充填し、ビームライン BL14B2 において 19 素子 SSD を用いた蛍光収量法で XAFS 測定を行った。サンプル名はそれぞれ CoCl₂-EG, $\text{Co}(\text{OAc})_2$ -EG とした。これとは別に、Co 原料の EG 溶液に NaOH を濃度 0.10 mol/L となるよう添加した試料(サンプル CoCl₂-NaOH-EG, $\text{Co}(\text{OAc})_2$ -NaOH-EG)についても、同様の実験を行った。

【結果および考察】

Co-K XAFS スペクトルの形状は Co 原料の種類によらず類似していた。XAFS スペクトルをカーブフィッティングにより解析したところ、いずれも酸素 6 配位と考えられる局所構造を反映するプロファイルが得られた(Fig. 1)。原料に用いた CoCl₂ は 6 水和物であり、Co²⁺に塩化物イオン(Cl⁻)が 2 個(Co-Cl: 2.4 Å)、水分子に由来する酸素原子が 4 個(Co-O: 2.1 Å)結合した構造をとる[1]。これに対して、 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ では 1 個の Co 原子に 4 個の水分子(Co-O: 2.2 Å)と 2 個の酢酸基(Co-O: 2.0 Å)がいずれも酸素原子を介して結合している[2]。このことから、サンプル CoCl₂-EG では Cl⁻は EG に溶解させた時点で Co 原子から脱離し、そのかわりに EG 分子の末端に存在する水酸基(OH⁻)か、または OH⁻からプロトンが外れた酸化物イオン(O²⁻)の形で配位していると考えられる。また、サンプル $\text{Co}(\text{OAc})_2$ -EG についても同様のプロファイルが得られたことから、酢酸基についても Co²⁺の近傍には存在しないと考えられる。

次にサンプル CoCl₂-EG を 195 °C に加熱したところ、溶液の色が桃色から青紫色へと変化した。この試料を室温まで冷却したところ、溶液の色は再び桃色へと戻った。冷却後の試料の XAFS スペクトルは、室温で測定した試料と同様の形状だった。このことは、Co 原子に結合している配位子の種類、あるいは配位数が温度に対して可逆的に変化することを示唆している。冷却後の試料を紫外-可視分光法(UV-vis)により評価した結果、波長 520 nm にピークが観測された。これは Co²⁺の配位数が 6 であることを示唆している[3]。一方、4 配位状態の Co²⁺は波長 575 nm 付近に吸収を示し、肉眼では補色に相当する青色として見える[4]。以上のことから、温度によって EG、または水分子に由来する酸素

原子が Co 原子に対して可逆的に結合、または解離するものと考えられる。このような配位子の脱離、あるいは交換の挙動がその後の粒子析出過程を大きく支配するものと推察される。

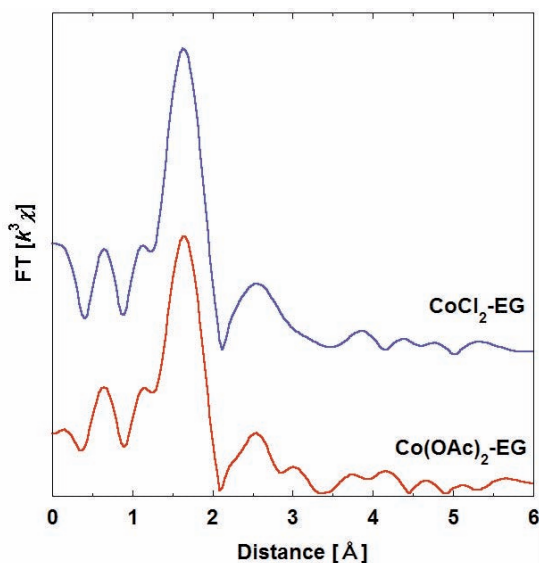


Fig. 1 NaOH 無添加試料の動径分布関数.

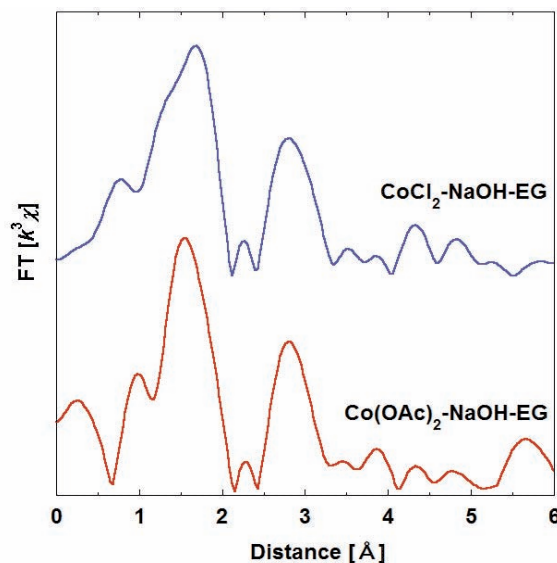


Fig. 2 NaOH 添加試料の動径分布関数.

Fig. 2 に NaOH 添加試料の XAFS 測定結果を示す。最初に最近接原子の種類と配位数を変えてカーブフィッティングの精度を比較したところ、いずれの試料も最近接原子を酸素、配位数を 4 と仮定した場合に最も高い精度が得られた。このことは UV-vis スペクトルの結果とよく対応する[5]。NaOH 無添加試料で得られた結果を考慮すると、Co 原子に結合している酸素原子は EG や水分子、あるいは NaOH に由来するものと考えられる。また、NaOH 添加試料では NaOH 無添加試料と比較して第二近接原子に由来する 3.0 Å 付近のピーク強度が増加した。そこで第二近接原子についても同様の比較を行ったところ、Co 原子を仮定した場合にフィッティング精度が有意に向上した。これに対して、近接する原子の数はフィッティング精度にあまり影響しなかった。そのため、第二近接原子の数を特定するには至らなかった。

筆者らのこれまでの研究から、ポリオールプロセスで生成する固体の Co 中間体は複数の Co 原子と EG 分子からなる層状化合物であることが XRD プロファイル、UV-vis スペクトル、FT-IR スペクトルなどから示唆されている。また、ガスクロマトグラフ質量分析法(GC-MS)から、この中間体は分子量 662 に相当するピークを示した。これは層状化合物を構成するフラグメントの大きさに対応すると考えられる。以上のことから、NaOH を添加すると Co 原子と EG を含む Fig. 3 のようなクラスターが溶液中で形成される可能性がある。

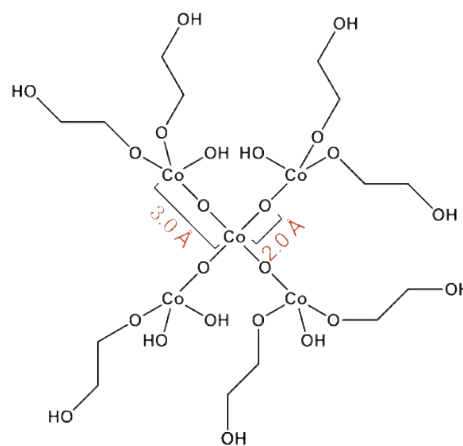


Fig. 3 溶液中における Co クラスターの模式図.

【今後の課題】

Co 原料に由来する配位子は EG に溶解させた時点で Co 原子から脱離しており、近傍には存在しないことが示唆された。その一方、サンプル $\text{CoCl}_2\text{-NaOH-EG}$ では温度に対して可逆的な溶液構造の変化が生じている可能性がある。この構造変化は EG の沸点に相当する 195 °C 付近で起こることから、高温領域での *in situ* XAFS 測定が有効と考えられる。

参考文献

- [1] J. Mizuno, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **16** (1961) 1574.
- [2] B. Nicolai, J. Kearley, M. R. Johnson, F. Fillaux, E. Suard, *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 9062.
- [3] J.-M. Rueff, S. Pillet, G. Bonaventure, M. Souhassou, P. Rabu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2003) 4173.
- [4] L. I. Katzin, E. Gebert, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950) 5464.
- [5] R. J. Joseyphus, T. Matsumoto, H. Takahashi, D. Kodama, K. Tohji, B. Jeyadevan, *J. Solid State Chem.*, **180** (2007) 3008.