

透明電極材料開発を目的としたニッケル被覆銅ナノワイヤ合成における 非水溶媒中金属イオンの酸化数および錯体構造変化の解析 Oxidation States and Structural Changes of Metal Complexes in Non- aqueous Solution During the Formation of Nickel-coated Copper Nanowires

石島 政直^a, 打越 雅仁^b, 篠田 弘造^b, 金子 尚志^a,
佐藤 王高^c, バラチャンドラン ジャヤデワン^a

Masanao Ishijima^a, Masahito Uchikoshi^b, Kozo Shinoda^b, Hisashi Kaneko^a,
Kimitaka Sato^c, Balachandran Jeyadevan^a

^a滋賀県立大学工学研究科, ^b東北大学多元物質科学研究所, ^cDOWA ホールディングス株式会社
^aGraduate School of Engineering, The University of Shiga Prefecture,
^bInstitute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,
^cDOWA Holdings Co. Ltd.

アルコール還元法による Ni 被覆 Cu ナノワイヤ (Cu@Ni NWs) の生成機構を解明する目的で、1-ヘプタノールに金属塩およびオレイルアミンを溶解させた溶液試料の室温から反応温度までの昇温過程における Cu および Ni 原子の化学状態および局所構造を *in situ* XAFS 測定により調べた。温度変化に伴い錯体構造に変化が見受けられた。

キーワード： アルコール還元法、ナノワイヤ、*in situ* XAFS 測定

背景と研究目的：

液相法の一つであるポリオール/アルコール還元プロセスにおいては、溶媒であるアルコールが還元剤としてもはたらき、簡便・穏和な条件下で金属ナノ構造材料を得ることができる。透明電極用材料として金属ナノワイヤ (NWs) を用いる場合、資源量やコストなど総合的に考えれば銀よりも銅が適するが、酸化雰囲気中における化学的安定性が問題となっていた。そこで著者らは銅により高い抗酸化性を付与するためにニッケルによる被覆などについて研究を行い、Ni 被覆 Cu NWs のワンポット合成に成功した。そこで得られた NWs は直径約 50 nm 長さ 10 μ m であるが、透明導電膜材料に使用するためには、直径 30 nm 以下長さ 20 μ m 以上の NWs が要求される。また導電性を考慮すると Ni による耐酸化被覆膜厚は現状以上に薄いことが必要である。これらを達成するためには CuNi NWs の生成機構解明が不可欠となっている。

本プロセスでは金属塩の溶解、反応中間体の生成、アルコールによる金属イオン還元、そして、核生成・粒子成長という一連の過程により生成物を得るが、反応機構の実験的・理論的解明が不十分であった。特に、反応中間体から金属イオン還元、核生成の段階が、得られる NWs の特性を左右し、極めて重要と考えられる。また、Cu の還元および NWs の異方成長には、反応系内における Ni の共存がなければならないことがわかっている。さらに、Ni 塩の添加量が一定以下では沈殿物そのものがまったく得られないなど、Ni イオンやその対イオンが NWs 生成に重要な役割を果たすと考えられるものの、これも明らかになっていない。そこで 2016B2 期、Fig. 1 に示す反応セルを用いたセットアップで UV-vis および X 線吸収分光によるその場測定を行ったが、ラボ実験では同条件で

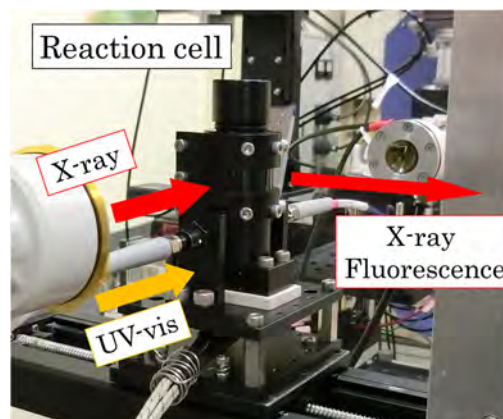


Fig. 1 Setup of the reaction cell for *in-situ* XAFS and UV-vis measurements.

得られるはずの Ni 被覆 Cu NWs が生成しなかった。それは、昇温速度や温度履歴など実験条件の最適条件からのずれや、O リングなどセルに用いた材料からの不純物混入などが原因と考えられる。それらの問題を解決するようにセルの改良や実験条件の再検討を行い、本実験に臨んだ。特に、反応温度(170°C)に達するまでの昇温段階における温度変化と到達後の経時変化を追跡して、反応機構解明に資する構造情報を得ることを目的とした。

実験：

X 線吸収分光測定実験は、産業利用ビームライン BL14B2 において行った。測定試料として、塩化銅(II)無水物および酢酸ニッケル(II)四水和物それぞれ 2.5 mmol を溶解した 1-ヘプタノール 25 ml、オレイルアミン 10 ml の混合溶液を用いた。また比較のために、Ni を含まない Cu 単独の 1-ヘプタノール、オレイルアミン溶液試料も用意した。本実験のために設計した XAFS-UV-vis 同時測定セルに、これら調製した試料溶液を入れ、室温から昇温速度 0.4°C/min で 170°C まで加熱し、到達後その温度で約 3 時間保持した。その間に、Cu K および Ni K 吸収端における XAFS 測定実験を、19 素子 SSD を用いた蛍光収量モードで行った。

結果および考察：

Fig. 2 に示すように、Cu K XANES スペクトル形状に明瞭な温度依存変化が観測され、溶液中の銅の化学状態に関する重要な知見が得られた。すなわち、室温における溶液中では Cu は 2 価で存在し、室温から一定の rate で昇温したときにはしばらくその化学状態および局所環境構造(錯体構造)が保持されるが、溶液の温度が 60°C に達する手前で XANES スペクトル形状に変化が生じ始め、およそ 120°C に達したときには 1 価かつ非対称配位(asymmetric coordination)をとるときに特徴的なシャープで強いプレッジ吸収ピークが明瞭に観察される。そして少なくとも 140°C に達

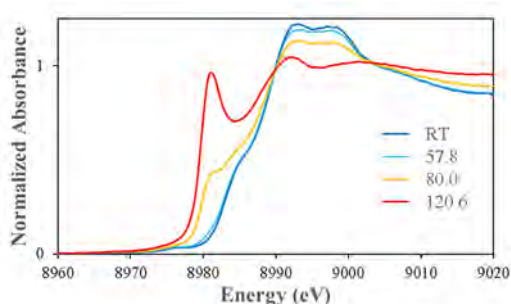


Fig. 2 Changes in profiles of Cu K-edge XANES spectra for CuNi 1-heptanol solution at different temperatures during heating.

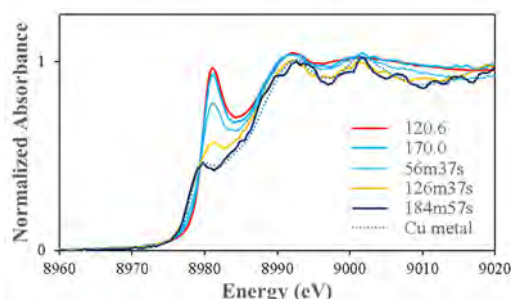


Fig. 3 Changes in profiles of Cu K-edge XANES spectra for CuNi 1-heptanol solution at 170°C for different durations.

するまでは、この構造を維持することが確認された。一方、Ni K XANES スペクトルの形状は室温から 170°C に到達してしばらくの間、ほとんど変化が見られないことを確認している。この結果は、昇温中に Cu が 2 価から 1 価へ還元され、それが約 120°C に到達するころに完了すること、そしてその還元には Ni はほとんど関与しないことを示していると考えられる。一方、170°C に到達してからの経時変化を示す Fig. 3 をみると、170°C に到達したときすでに Cu はごく一部が金属へ還元されている。その後、時間経過とともに金属銅の存在比が増加する。Fig. 4 に、170°C に達してからの時間経過に対する全量中金属 Cu 比の変化を示す。Ni は昇温時および 170°C 到達後も終始 2 価で、錯体構造もほとんど変化しないが、Cu が最終的にすべて金属まで還元されると、その直後から急激に金属へと還元されることが明らかとなった。

Ni と Cu を含む溶液の室温および Cu の 2 価から 1 価への還元が完了したと考えられる 120°C における Cu K EXAFS スペクトルとそのフーリエ変換を Fig. 5 に示す。室温時の EXAFS スペクトルと比べて、120°C 時のものは形状が大きく異なっている。特に、差異がわずかな EXAFS 振動周期に対して、位相のずれが大きい。これは配位元素が異なることを示していると考えられる。最近接配位構造パラメータを求めてみたところ、室温試料では配位数 3 から 4 程度で距離約 0.202 nm の O あるいは N が配位した錯体構造で説明できる結果を得た。原子番号の隣り合う O と N では後方散乱振幅および位相シフトの値がほぼ等しく、判別は不可能である。しかし、室温の水溶液系において Cu-N の結合距離は、0.195-0.202 nm 程度であることが報告されており[1]、フィッティング結果は妥当と考え

る。Ni 塩を含まない 1-heptanol 単独溶液と 1-heptanol およびオレイルアミン混合溶液中についても測定を実施して比較してみると、前者では Fig. 5 のスペクトルとは形状が明瞭に異なる一方、混合溶液ではまったく一致していた。これより、室温溶液中においては 2 価 Cu にオレイルアミンが配位した錯体構造を形成していると考えられ、アミノ基が配位している可能性が高いと推測される。一方 120°C 試料においては、EXAFS の位相シフトパラメータを考慮すると、距離約 0.208 nm に塩素 Cl が配位した構造で説明できることを示唆する結果を得た。これは、昇温中に Cu が還元されるとともに配位子がアミンから Cl に置き換わったことを示唆するものである。また、このときの Cu 還元 Ni が関わっていないことは、Ni 塩を加えない Cu 単独の 1-heptanol とオレイルアミンの混合溶液でも加熱による 1 価 Cu への還元と同じ構造の錯体形成が観測された結果により確認されている。XAFS と同時に実施した UV-vis 測定の結果においても、室温溶液試料の UV-vis スペクトルの吸収ピーク位置は、Cu-オレイルアミン錯体を形成していると考えられる溶液から得られたスペクトルの吸収ピーク位置とほぼ一致していた。この結果も Cu へのアミン配位を支持している。

本測定の結果より、Ni を加えない Cu 単独溶液でも昇温により Cu が 2 価から 1 価までは還元されるこ

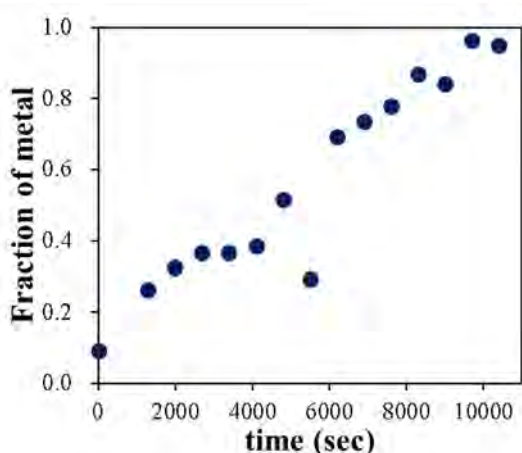


Fig. 4 Conversion rate of Cu^+ to Cu^0 as a function of heating time

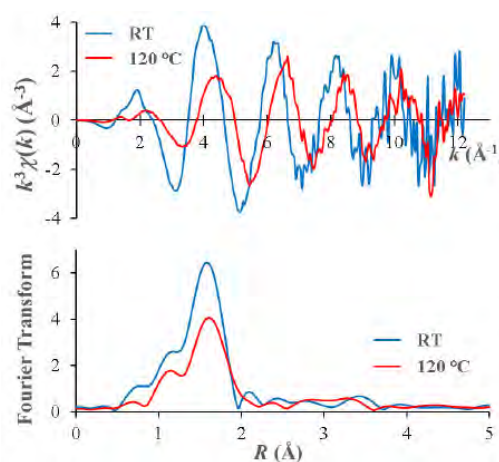


Fig. 5 Radial distribution function of Cu at room temperature and 120°C

とが確認された。しかしラゴ実験結果より、Ni が存在しない溶液からは最終的に金属 Cu は析出しないことが分かっている。したがって、溶液中の Ni は昇温中 Cu の 2 価から 1 価への還元ではなく、反応温度である 170°C に達した後 1 価から 0 価(金属状態)への還元に関与していることになる。これは本実験で初めて明らかとなった重要な知見である。本実験では、XAFS・UV-vis 同時測定用に製作した溶液セルを用いたが、実際に測定終了後 Fig. 6 に示すような Ni 被覆 Cu NW が得られた。

今後の課題：

今回の実験において、Cu の 2 価から 1 価への還元に伴い Cl 配位が観測された。それにより Cu の 1 価から金属 Cu への還元速度が影響を受け、結果として Cu NW の生成に成功できたと思われる。また、実験的には Ni の存在も CuNW の生成に影響及ぼしていると考えられるが、本実験においては Ni の役割を示す明確な結果が得られなかった。それについては、今後関連実験を実施し、構造解析により確認したいと考えている。

参考文献：

- [1] F. Carrera, E. S. Marcos, P. J. Merklings, J. Chaboy, and A. Muñoz-Páez, *Inorganic Chemistry*, **43**, 6674-6683, (2004).

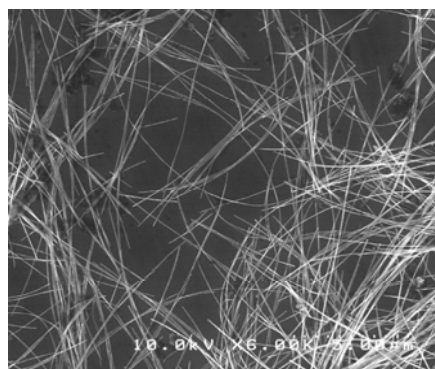


Fig. 6 Scanning electron micrograph of the Ni-coated Cu NW obtained during the experiment