

ナノスケールにおける多重反応機構開拓による Cu-Co 系二元系ナノ材料の設計と創製

Design and synthesis of bimetallic Cu-Co-based nanostructures by exploring multiple reaction mechanisms on the nanoscale

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

Masanao Ishijima^a, Kozo Shinoda^b, Masahito Uchikoshi^b, Jeyadevan Balachandran^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

^a Graduate School of Engineering, The University of Shiga Prefecture

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

アルコール還元法による Cu-Co 二元系ナノ材料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温度変化における Cu および Co 原子の局所構造を in-situ XAFS 測定により調査した。温度変化に伴い、錯体構造の変化が見受けられた。

キーワード： アルコール還元法、Cu-C ナノ材料、in situ XAFS 測定、in situ UV-Vis 測定

背景と研究目的：

溶液中での金属イオンから金属固体への還元反応を用いた金属ナノ構造体の作製プロセスにおいて、還元反応プロセスの精密な制御に繋がる金属イオン錯体の挙動を知ることは、非常に重要である。特に本実験系で扱っている遷移金属は、貴金属の代替材料として注目されており、ナノ構造の形状制御や複数金属元素の合金化による機能の向上が期待できる^[1-2]。反応溶液中における金属イオンの化学状態（酸化数）や形成される錯体の配位構造およびその反応進行に伴う変化を解明するために XAFS によるその場観察を実施し、遷移金属の還元機構についての知見を深めることで、金属ナノ構造体の精密な形態制御が可能になると考える。そこで室温から反応温度までの昇温過程における配位構造の変化や、金属イオンの還元時期の差がナノ構造体の形状に与える影響を検討することを目的とした。

実験：

実験は、産業利用ビームライン BL14B2 において行った。測定試料として酢酸銅(II)無水和物、塩化銅(I)無水和物、塩化銅(II)無水和物、と酢酸コバルト(II)四水和物を組み合わせ 3 種類の混合溶液を用いた。溶液組成は、1-ヘプタノール 25 ml とオレイルアミン 10 ml の混合溶媒に銅およびコバルトの塩それぞれ 0.17 mmol、0.7 mmol (それぞれ 4.8 mmol/L および 20 mmol/L)を溶解したものであった。本実験のために設計した XAS - UV-Vis 同時測定セル(Fig.1)に調製した試料溶液を入れ、N₂ ガスを 10 ml/min で吹き込みながら室温から昇温速度 0.5 °C/min で反応温度である 170 °C まで昇温し、Cu と Co の K 吸収端における XAFS 測定実験をそれぞれ、19 素子 SSD を用いた蛍光収量モードで行った。

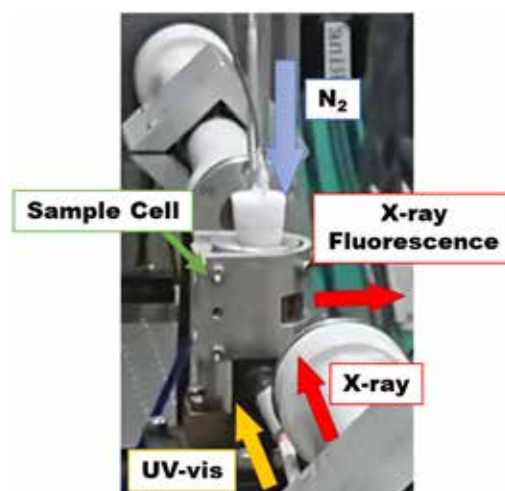


Fig. 1 Schematic illustration of the in-situ XAFS and UV-vis measurement system.

結果および考察：

Cu および Co の化学状態変化を示す XANES スペクトルを Fig. 2 に示す。Cu は溶液中において最初 2 価のイオンとして存在するが試料温度が 70 °C 付近に達した時点から徐々に 1 価へと還元され、110 °C 付近でほぼ完了する様子が確認できる。一方 Co は昇温時には終始 2 価のままであるが、70 °C から 110 °C 付近までに錯構造が一部変化していく様子が確認できる。加えて 170 °C に到達後、酸化物の形成が確認された。

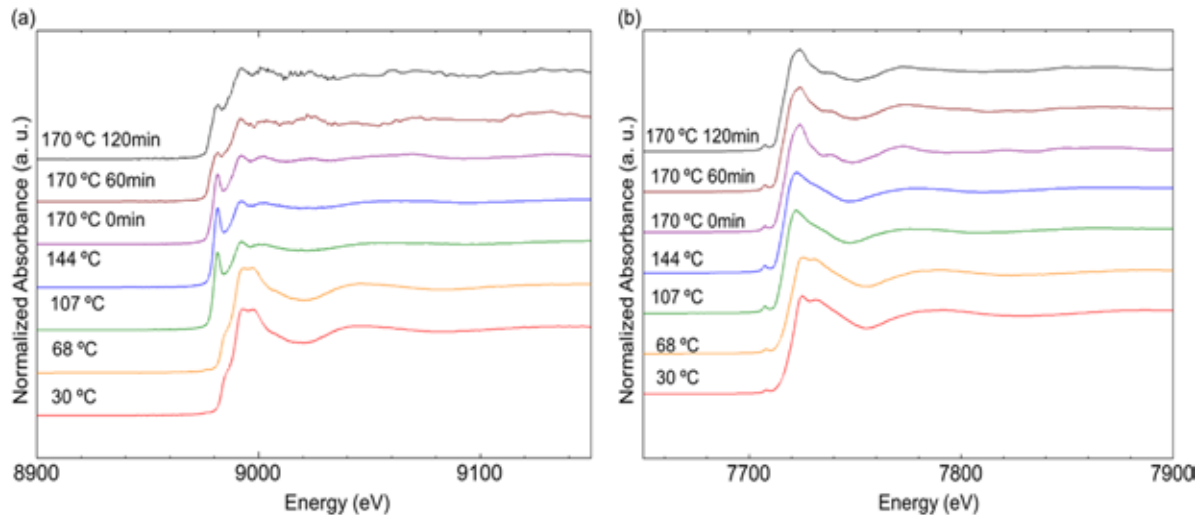


Fig. 2 (a) Cu K and (b) Co K XANES spectra of $\text{CuCl}_2\text{-Co(II)acetate}$ solution at elevated temperatures and reaction times(after reaching 170 °C).

Fig. 3 に示す Co の EXAFS スペクトルをみると、30 °C (室温) の初期状態と XANES に変化が現れる直前の 68 °C 到達時において振動周期に大きな差はないが、110 °C においては周期と振幅に差が生じており、距離が遠くなり、配位数にも変化が生じていることを示している。フーリエ変換後のピークを確認しても配位数と距離に変化が見られている。これは昇温に伴い、配位構造が変化したためであると考えられる。

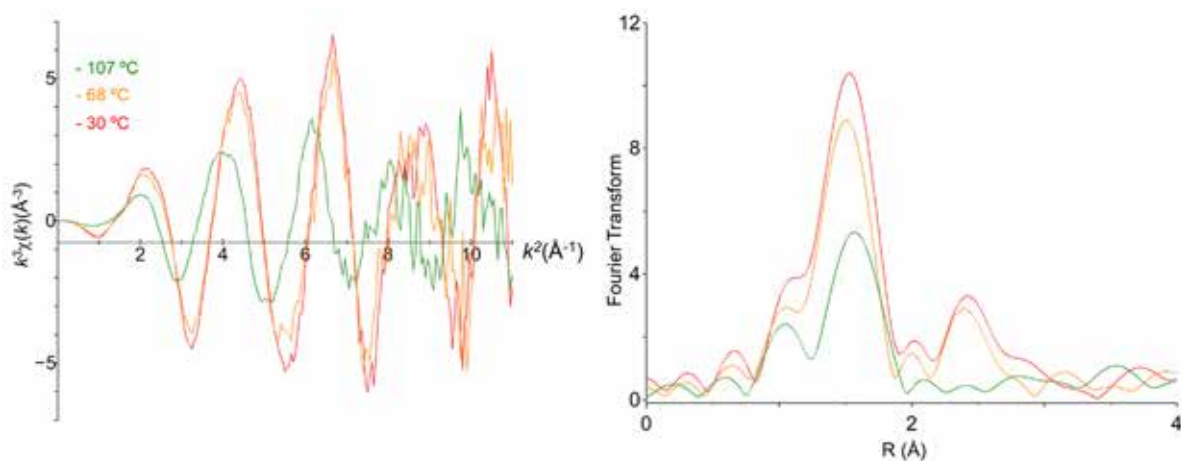


Fig. 3 k^3 -weighted EXAFS spectra measured at Co K absorption edge during heating the $\text{CuCl}_2\text{-Co(II)acetate}$ solution and its Fourier transforms.

Fig. 4に XAFS 測定と同時に行った *in situ* UV-vis 測定の結果を示す。UV-vis スペクトルにおいても室温と 68°C ではほとんど差が見られない。107°C でスペクトルが大きく変化し 450 nm 付近のピークの減少と 600 nm 付近のピークの増加が確認できる。170°C 到達直後の試料では 400 nm 付近に吸光度の増加が見られ、その後は析出物の影響で透過光が遮られたため測定できなかった。昇温過程における UV-vis スペクトルの変化が確認できた温度と XAFS スペクトルにおいて変化が確認できた温度はそれぞれ対応していることが確認できた。これらのスペクトルに関するより詳細な検証を実施することで、反応中間体の構造などに関する知見が得られると考えられる。

今後の課題：

このように昇温過程における溶液状態の測定には成功した。しかし、空気による酸化を防ぐために吹き込んだ不活性ガスの流量不足のため、一部の実験において還元進行が不十分となり、還元時期とナノ構造体の形状との関係についての知見を得ることはできなかった。今後本実験の結果をもとに改めて利用申請し、測定を行いたいと考えている。

参考文献：

- [1] K. Taniguchi, *et al.*, *SN Applied Sciences*, **2019**, 1, 124.
- [2] M. Katagiri, *et al.*, *ACS Applied Nano Materials*, **2020**, 3, 418-427.

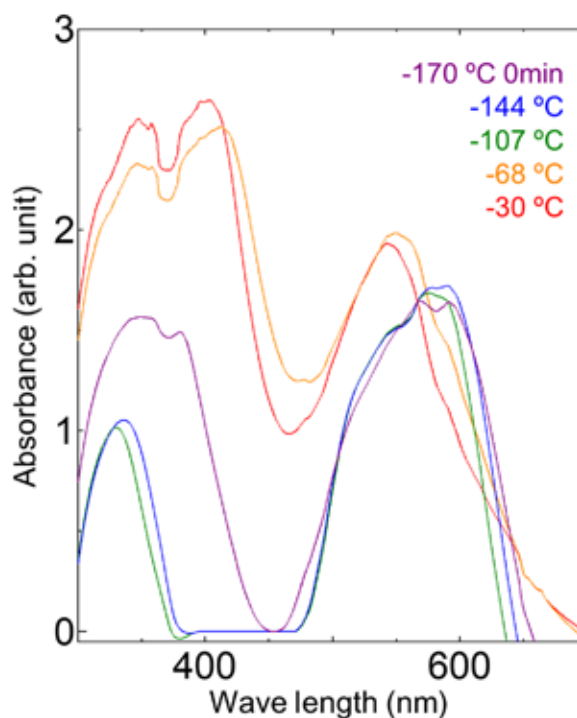


Fig. 4 UV-vis spectra of of CuCl₂-Co(II)acetate solution at elevated temperatures and reaction times (after reaching 170 °C).