

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配位子置換反応解析

Structural Analysis of Ligand-exchange Reaction of Metallic Cations 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, 杉山 慎太郎^a,
佐藤 王高^c, バラチャンドラン ジャヤデワン^a

Ishijima Masanao^a, Masahito Uchikoshi^b, Kozo Shinoda^b, Hisashi Kaneko^a, Shintaro Sugiyama^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 Study, 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 被覆銅ナノワイヤ(Cu@Ni NWs)の生成機構を解明する目的で、1-へ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 Ni 原子の局所構造を 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：

現在、透明導電膜材料として金属ナノワイヤの研究・開発が盛んに行われている。金属ナノワイヤ(NWs)は、一般的に液相法の一つであるポリオール/アルコール還元法を用いて合成される。アルコールが溶媒及び還元剤の役割を担い、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、Cu NWs の開発や Cu の抗酸化性を付与するために Ni による被覆などについて研究を行っており、Ni 被覆 Cu NWs のワンポット合成に成功した。しかし、合成した NWs は直径約 50 nm 長さ 10 μ m であり、透明導電膜材料への使用のためには、直径 30 nm 以下長さ 20 μ m 以上の NWs が要求されている。また導電性を考慮すると Ni による被覆膜厚を薄くする必要がある。これらを達成するためには NWs の生成機構解明が必要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、反応機構の実験的及び理論的な解明が不十分である。特に、得られる NWs の特性を左右するのは反応中間体から金属イオン還元、核生成の段階における反応機構であると考えられ、解明が不可欠である。また、本系において Cu の還元および NWs の異方成長が確認されたのは、反応系内に Ni が共存する条件下のみであった。加えて Ni 塩の仕込み比率を小さくすると還元が起こらず沈殿物が得られないなど Ni イオンやその対イオンの役割が重要と考えられるものの、これも明らかになっていない。そこで本実験では UV-vis および X 線によるその場観察を行い、NWs 生成にいたる反応過程の各段階における金属錯イオンの構造を通じて、溶液中の反応を解明するための基礎的知見を得ることを目的とした。

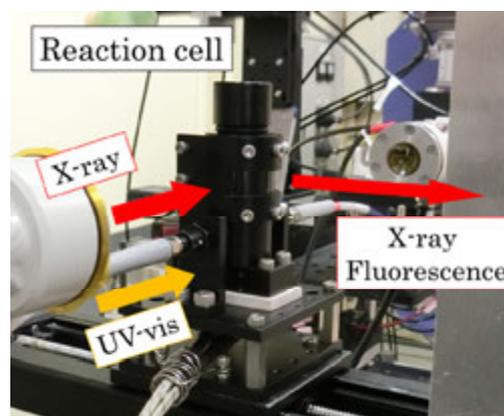


Fig.1. Setup of the reaction cell for in-situ XAFS and UV-vis measurements.

実験：

反応溶液は、1-ヘプタノール 25 ml、オレイルアミン 10 ml の混合溶媒に塩化銅(II)無水物(CuCl₂) および酢酸ニッケル(II)四水和物(Ni(OAc)₂)それぞれ 1.25 mmol を溶解して作製した。本実験のために開発した XAFS および UV-vis のその場観察が可能なセル(Fig. 1)に反応溶液を充填し、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加熱を行いながら Cu および Ni K 吸収端における *in situ* XAFS 測定を行った。

結果および考察：

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(Fig. 2)。また EXAFS 領域においても XANES と対応した変化を観測している。この結果は、溶液中での金属イオンの化学状態および錯体構造に関する知見を得る上での XAFS の *in situ* 測定の有用性を示している。詳細については現在解析を進めているところであるが、EXAFS 領域についていくつかの知見が得られた。Fig. 3 に室温における動径分布関数、Table 1 にフィッティングに用いた条件を示す。

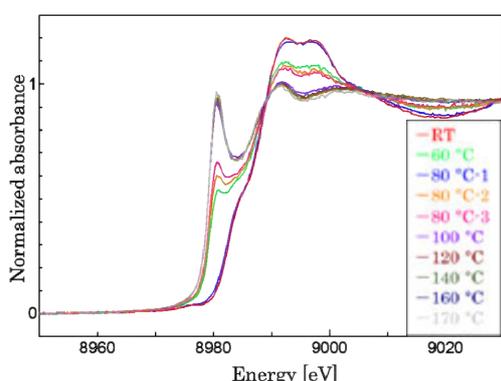


Fig. 2. XANES spectra of Cu K-edge of samples evolved at various reaction temperatures.

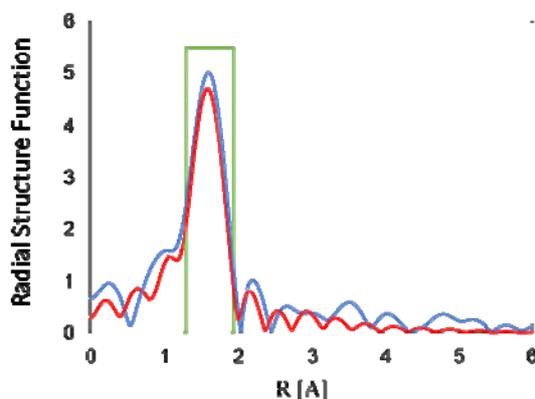


Fig. 3. Radial distribution function of Cu at room temperature.

Table 1. Fitting parameters of the reaction solution of Cu K-edge at room temperature

Atom	Coordination number <i>N</i> [-]	Bond distance <i>R</i> [Å]	<i>dE</i> [eV]	Debye-Waller Factor <i>DW</i>	Mean free path <i>MF</i> [Å]	<i>R_c</i> *
N	4.0 (Fix)	2.0170	3.9260	0.0500 (Fix)	3.5000	92.8 %

室温の水溶液系において Cu-N の結合距離は、1.95–2.02 Å 程度であることが報告されており [1]、フィッティングの結果は妥当であると考えられる。また XAFS 測定と同時に実施した UV-vis 測定の結果、CuCl₂-1-ヘプタノールオレイルアミン溶液の UV-vis スペクトルのピーク位置は、CuCl₂-オレイルアミン錯体を形成していると考えられる溶液に対して測定したスペクトルのピーク位置とほぼ一致していることから Cu イオンにアミンが配位していることが確認できフィッティングの結果を支持している。

Ni K XAFS スペクトルについては、XANES 領域および EXAFS 領域のいずれも溶液温度に応じた形状の変化は観測されなかった。したがって、

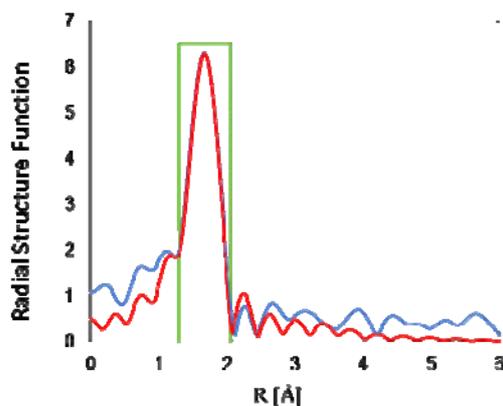


Fig. 4. Radial distribution function of Ni at room temperature.

Ni イオン周囲の局所環境構造に大きな温度依存変化は無いものと考えられるが、その詳細に関しては、Cu イオンに関係する局所構造変化との関連を含めて今後検討する必要がある。

Fig. 4 に室温における動径分布関数、Table 2 にフィッティングに用いた条件を示す。

Table 2. Fitting parameters of the reaction solution of Ni K-edge at room temperature

Atom	coordination number $N [-]$	Bond distance $R [\text{Å}]$	dE [eV]	Debye-Waller Factor DW	Mean free path MF [Å]	R_c^*
N	2.0 (Fix)	2.134	-6.3980	0.1010	3.5(Fix)	0.022%
O	4.0(Fix)	2.099	4.6390	0.0660	3.5(Fix)	

フィッティングの結果より Ni の周囲には O と N が存在する可能性が示された。過去に室温の水溶液系におけるエチレンジアミンもしくはジエチレンジアミンの配位した Ni 錯体に関して、Ni-N の結合距離は 2.08–2.11 Å、Ni-O の結合距離は 2.05-2.08 Å であると報告されている[2]ことから、カーブフィッティングの結果は妥当と考えられる。また、蟻酸 Ni とアミンの錯体が形成したときには、UV-vis スペクトルにおいて 610 nm 付近に吸収を示すことが報告されている[3]。本系においても、同様の位置に吸収を示していることから Ni(OAc)₂ にアミンが配位した錯体を形成していることが考えられる。

今回の実験において、Ni-Cu-オレイルアミン-1-ヘプタノール系溶液中における金属塩錯体の構造に関する知見が得られたが、実験室で同じ反応条件で得られるはずの Ni 被覆 Cu NWs の合成が確認されなかった。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質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、構造解析を適用した研究を継続して、NWs 生成機構の完全解明を目指す予定である。

今後の課題：

今回の実験では、新たに作製したセルを用いて反応溶液のその場観察を行い、溶液中での金属化学状態および局所構造の変化を捉えることができた点は成功であった。しかしながら、実験試料として Cu と Ni の混合溶液を用いたため反応および構造変化が複雑であり、錯体構造を同定するために必要な情報が不足しており、得られたスペクトルの解析が不十分な現状である。今後、より詳細な構造解析を進めるため、Cu, Ni 各金属塩単体の溶液中における錯体構造の情報を収集する必要があり、実際に課題番号 2017A1575 において測定を行う予定である。また、溶液温度上昇に伴う Ni の局所構造変化が観測できなかったため、必要があれば再測定を行いたいと考えている。

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).
- [2] Souhir Boujday, Jean-Francois Lambert, and Michel Che, *ChemPhysChem*, **5**, 1003-1013 (2004).
- [3] T. Yamauchi, Y. Tsukahara, T. Sakamoto, T. Kono, M. Yasuda, A. Baba, and Y. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 1044–1051 (2009).