

R1335

## Cu K 吸収端 XAFS 解析による窒化銅生成メカニズムの解明

## XAFS measurement for a formation of copper (II) acetate ammine complex in a long-chain alcohol

中村 考志<sup>a</sup>, 林 拓道<sup>a</sup>, 蛭名 武雄<sup>a</sup>, 片山 真祥<sup>b</sup>, 稲田 康宏<sup>b</sup>Takashi Nakamura<sup>a</sup>, Hiromichi Hayashi<sup>a</sup>, Takeo Ebina<sup>a</sup>, Misaki Katayama<sup>b</sup>, Yasuhiro Inada<sup>b</sup><sup>a</sup>産業技術総合研究所 コンパクト化学システム研究センター, <sup>b</sup>立命館大学 生命科学部 応用化学科<sup>a</sup>Research Center for Compact Chemical System, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), <sup>b</sup>College of Life Sciences, Department of Applied Chemistry, Ritsumeikan University

我々はこれまで、長鎖アルコール中で酢酸銅 (I I) とアンモニアを反応させることにより窒化銅ナノ粒子を安全かつ簡便に合成できることを見出し、現在その反応メカニズムの解明を進めている。本研究は窒化銅粒子の生成過程を XAFS にてその場観測・解析する事を目標としている。今回は SR センターの放射光施設を利用し、粒子生成の前期に起こる酢酸銅 (I I) アンミン錯体形成を測定し、XANES スペクトルの解釈を試みた。その結果、銅イオンのアンミン錯体形成の前後に於いて、価数の変化は起こらず、1s-4d 電子軌道の遷移確率が增大することを確認した。

We developed a novel synthesis method for copper nitride nanoparticles with easy and safe condition by reacting copper(II) acetate with ammonia in a long-chain alcohol as a solvent. Recently we are promoting to interpret the formation mechanism for the copper nitride nanoparticles. The aim of this work is to observe and analyze the formation process for copper nitride nanoparticles by using XAFS. For this report, we attempted to observe the formation of a copper(II) acetate ammine complex which forms in the solution during an early period of the reaction. For a result, we confirmed increasing electron transition probability between 1s and 4d electron orbital and there is no change for the valence of the copper ion before and after the formation of the ammine complex.

**Keywords:** Copper, Nitride, Nanoparticles, Electronics, Cu K-XANES

**背景と研究目的:** 窒化銅ナノ粒子はこれまで長鎖アミンを溶媒として 250°C以上の温度で硝酸銅を加熱する方法[1]や圧力容器中 THFを溶媒にアジ化ナトリウムと硝酸銅を反応させて合成する方法[2]が報告されてきた。

産総研では大気圧下、長鎖アルコール中、200°C程度で酢酸銅とアンモニアを接触させることで窒化銅ナノ粒子が合成できることを見出した。これは従来の方法よりも簡便かつ安全な合成法である[3]。

これまで紫外可視吸収スペクトルを用いた研究の結果から、本法における窒化銅生成メカニズムは 150°C以上で長鎖アルコールが Cu<sup>2+</sup>を Cu<sup>+</sup>に還元する際、アンモニアと銅イオンが接触することにより起こると考えている。しかし、従来の分光測定は、反応中の溶液を分取し、石英セルに入れて分光測定するといった間接的な手法で行っていた。

窒化銅ナノ粒子が生成する現象を直接観測し、より「生」の状態の測定および解析を行

うため、現在 XAFS を用いたその場観測を行う研究を進めている。

本測定では、上記研究の前段として、窒化銅生成反応の前期における状態、つまり長鎖アルコール中での銅アンミン錯体の形成を XAFS を用いて測定すること、また得られるスペクトルの解析を試みた。

**実験:** 窒化銅ナノ粒子および銅ナノ粒子は以下のようにして準備した。

酢酸銅 (I I) 水和物のノナノール溶液

ナスフラスコを容器として用い、酢酸銅 (200 mg)を 1-ノナノール(50 mL)に懸濁させた後、溶液を80°Cに加熱した。これを室温まで下げたサンプルを測定に用いた。

酢酸銅 (I I) アンミン錯体のノナノール溶液

ナスフラスコを容器として用い、酢酸銅 (200 mg)を 1-ノナノール(50 mL)に懸濁させた。これにアンモニアガスボンベとダイヤフラム真空ポンプにつながった三方コックを取

り付け、フラスコ内をアンモニアで3回置換した。このとき、溶液は青緑色から深青色と変化した。この溶液を測定に用いた。

#### XAFS測定

立命館SRセンターBL-3にてCu K edge吸収端の測定を透過法により行った。上記資料溶液をポリエチレンバックに密閉し測定を行った。また、溶液濃度に応じた透過率を確保する為、テフロンスペーサーを用いた。検出器には $N_2+Ar$ 混合ガスをフローさせたイオンチャンバーを用いた。

**結果および考察：** Fig. 1 に酢酸銅 (I I) を1-ノナノールに溶解させたもの、およびその溶液にアンモニアを通気させたもののXANESスペクトルを示す。アンモニアを通気させた溶液は、あらかじめ紫外可視吸収スペクトルを測定し、アンミン錯体が形成されていることを確認している。

XANES スペクトルを比較するとピークの立ち上がりおよびピークトップの位置に大きな変化が観測されなかったことから、銅イオンの価数の変化は起きていないと考えられる。しかし、8980–9000 eV の範囲ではピークの強度の違いが見え、9000–9025 eV の範囲でスペクトルの形状と強度の違いが観測された。これらの結果は銅イオンにおける1s–4dの電子遷移が変化している事を示唆しており、4d軌道の電子状態がアンモニアの配位前後で変化していることを示している。特に、アンモニアの配位後にピーク強度が増していることから、基底状態からの電子遷移確率が増大しているものと推察される。XANESとは別に紫外可視分光測定によってもアンモニア配位後の吸収強度の増大は確認された。

以上の結果を踏まえてEXAFSの解析を試みた。しかし、SRセンターに於いて計測できたのは9050 eVまでのエネルギー範囲であり、そのXAFSデータを基に得られたR空間の情報約4Åまでの範囲であった。従って今回測定を行ったエネルギー範囲ではアンミン錯体形成前後の状態を解析するのに十分な情報が得られなかった。

今後より高いエネルギー範囲を計測できる大型放射光施設の利用を想定し、研究を進める。

#### 文 献

- [1] H. Wu and W. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 15236.  
 [1] J. Choi and E. G. Gillan, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 7385.

- [3] T. Nakamura, H. Hayashi, T. Hanaoka, and T. Ebina, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 710.

#### 論文・学会等発表 (予定)

- [1] T. Nakamura, H. Hayashi, T. Ebina, M. Katayama, Y. Inada, 第20回Clayteamセミナー(ポスター発表).

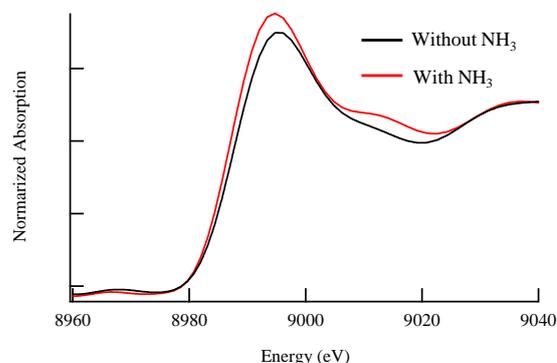


Fig. 1. Observed Cu K-edge XANES spectra.