

エックス線吸収微細構造を用いた溶液中における
窒化銅ナノ粒子の生成過程の追跡と生成物の原子構造解析
Study on Fine Structure of Copper Nitride under Pyrolysis Process
by Using *in-situ* QXAFS

中村考志^{1,*}, 山口有朋¹, 渡邊稔樹² 中井真理奈², 片山真祥², 稲田康宏²

¹産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門,

〒983-8551 宮城県仙台市宮城野区苦竹 4-2-1

²立命館大学 大学院生命科学研究科 応用化学コース,

〒525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1

Takashi Nakamura^{1,*}, Aritomo Yamaguchi¹, Toshiki Watanabe²,
Marina Nakai², Misaki Katayama², and Yasuhiro Inada²

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
4-2-1 Nigatake, Miyagino-ku, Sendai, Miyagi 983-8551, Japan

²Ritsumeikan University, 1-1-1 Nojihigashi, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan

これまで我々は、合成に高温の加熱が必要であるとされてきた窒化銅微粒子が、200°C以下の加熱で合成可能であることを示し、窒化のための窒素源としてアンモニアまたは尿素を利用できることを示した。さらに研究では紫外-可視分光法を用いて窒化反応のメカニズムを提案した。この紫外-可視分光法による解析は、試料の分取・分析による間接的な方法であったが、今回、直接的な窒化反応の追跡とメカニズムの解明を目指し溶液 *in-situ* XAFS 法の適用を試みた。結果、窒化銅の生成過程の直接観測に成功したことに加え、出発化合物がアンミン銅錯体（アンモニア法）か酢酸銅（尿素法）かで窒化反応のメカニズムが異なることをはじめて示すことができた。

窒化銅は、記録材料、燃料電池用電極及び触媒などへの利用を目的に研究開発が進められている。

窒化銅は、高温 (>280 °C) または高圧 (>3 MPa) 条件下で合成されてきたが、この10年の間に合成温度の低温化および簡便化が進んでいる[1]。

我々は、以前、窒化銅微粒子の合成について、長鎖アルコールを溶媒に、酢酸銅(II)とアンモニアを接触させることで合成できることを示した [2]。その後、毒性ガスであるアンモニアを利用することなく、安全な尿素を利用することでも窒化銅微粒子を簡便に合成できることを示した [3]。両反応の大きな違いは、出発原料は酢酸銅(II)であるが、加熱前にアンミン銅錯体が形成される（アンモニア法）か否かである（尿素法）。

窒化銅微粒子が生成するメカニズムとして、これまで、長鎖アルコールが還元剤と働き、二価の銅イオンが一価に還元される際、アンモニアが銅イオンと接触することで窒化銅が生成することを紫外-可視分光法等により示した[2]。この分析方法は、反応溶液を分取・分析するものであり、窒化反応中を直接計測したものではなかった。

そこで、今回、窒化銅微粒子の湿式合成系に対して *in-situ* XAFS 法により昇温過程を測定することで、窒化銅微粒子の生成過程を直接観察することを試みた。測定対象は、アンモニア法と尿素法であり、窒

化銅微粒子が得られる類似の反応であっても、そのメカニズムは全く異なることを本研究では明らかにすることができたので報告する。

2 実験

【アンモニア法の溶液】

1-ノナノールに酢酸銅(II)・一水和物を加え、アンモニアを通気することでアンミン銅(II)錯体を形成させた溶液を調製した。これに、アンモニア源としての尿素を加えたものを測定溶液とした。

【尿素法の溶液】

1-ノナノールに酢酸銅(II)・一水和物、尿素およびポリビニルピロリドン (PVP) を加えた溶液を測定対象とした。尚、PVP は生成微粒子をコロイド化させ、沈殿を抑制するために加えた。PVP の添加が測定結果に影響を与えないことは事前検討により確認済みである。

【XAFS 測定条件】

BL-9C において、He 雰囲気下で *in-situ* XAFS 測定を行った。測定は Cu-K 吸収端において行った。分光結晶は Si(111)、イオンチャンバースは I₀=N₂ 100%、I=N₂ 75%+Ar 25%、測定開始エネルギー 8475.26 eV、測定終了エネルギー 10081.46 eV で行った。

3 結果および考察

【アンモニア法】

XANES スペクトル及びその一次微分曲線を図 1 に示す。始状態であるアンミン銅(II)錯体に対応する XANES スペクトルから始まり、8982 eV にピークが現れた後、目的物質である窒化銅の生成が確認された。XANES スペクトルの一次微分曲線より、この 8982 eV のピークは 160 °C 以上で生成することが分かる。

この特徴的なピークは、アンミン銅(I)錯体で確認されている[4]。従って、アンモニア法における窒化銅の生成過程においては、始状態のアンミン銅(II)錯体がアンミン銅(I)錯体に還元され、その後、窒化銅を形成すると考えられる。

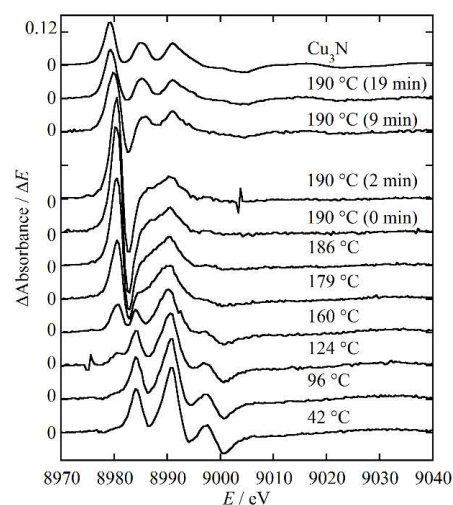
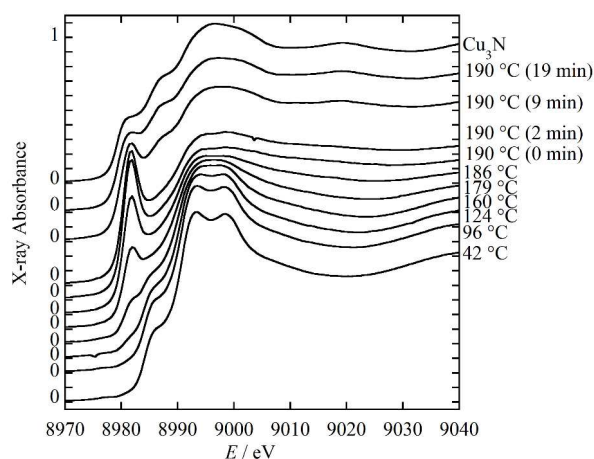


図 1. アンモニア法における粒子合成過程の XANES スペクトル変化 (上) と XANES スペクトルの一次微分曲線 (下)。

アンミン銅(II)錯体、アンミン銅(I)錯体及び Cu_3N を標準試料として、図 1 に示した XANES スペクトルの一次微分曲線に対する LCF 解析を行った。温度を横軸に各成分のモル分率をプロットしたものを図 2 に示す。アンミン銅(II)錯体は 90 °C 前後から一価の銅へ還元され始め、190 °C に達した時点で還元は終了した 190 °C の時点から窒化銅の生成が始まり、

その後 20 分で反応が完了することが明らかとなった。

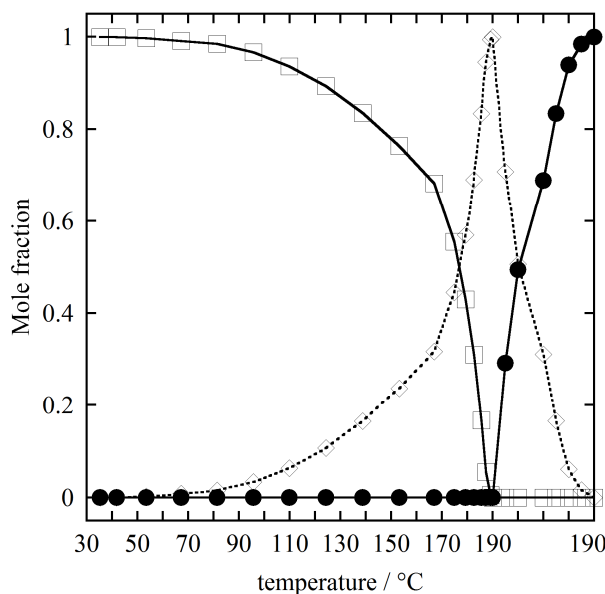


図 2. アンモニア法における各化合物のモル分率の温度変化。アンミン銅(II)錯体 (□)、アンミン銅(I)錯体 (◇)、窒化銅 (●)。

【尿素法】

XANES スペクトルとその一次微分曲線を図 3 に示す。始状態は酢酸銅(II)であり、そこから最終生成物である窒化銅が生成することを示している。XANES スペクトル変化において等吸収点は確認できず、酢酸銅(II)と窒化銅の二成分以外に別の中間体が存在することが示唆された。

これまでの経験をもとに、合成過程に存在する可能性のある成分として、酢酸銅(II)、 CuO 、 Cu_2O 、窒化銅、アンミン銅(II)錯体及びアンミン銅(I)錯体を考慮し LCF による組成解析を行った。

種々の組み合わせで解析を行った結果、酢酸銅(II)、 CuO 及びアンミン銅(I)錯体で LCF 解析を行ったものが最も精度よく XANES スペクトルの一次微分曲線を再現 ($R\text{-factor}=0.007$) することを確認した。

この結果を踏まえ、窒化銅の生成過程の組成解析を酢酸銅(II)、 CuO 、アンミン銅(I)錯体の三成分に窒化銅を加えた、合計四成分で行った (図 4)。

酢酸銅の反応は 90 °C あたりから始まるが、酢酸銅はアンミン錯体にならず、 CuO になることが新たに分かった。これは、酢酸銅(II)の熱分解によるものである (熱分解であることは他の比較実験で確認した)。 CuO の比率は 190 °C まで増加し、その後、190 °C で保持すると減少することが示された。

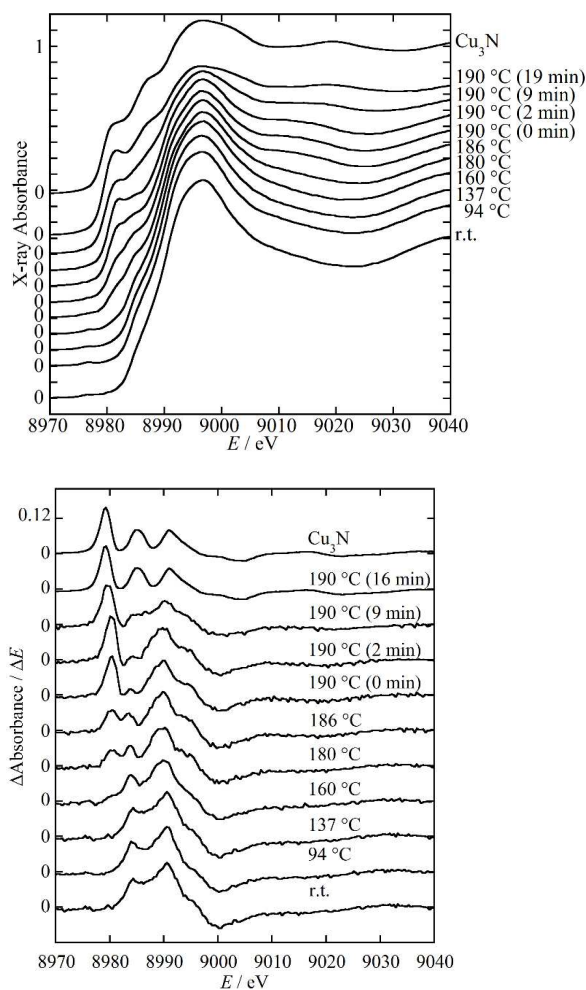


図3. 尿素法における粒子生成過程の XANES スペクトル変化 (上) と XANES スペクトルの一次微分曲線 (下)。

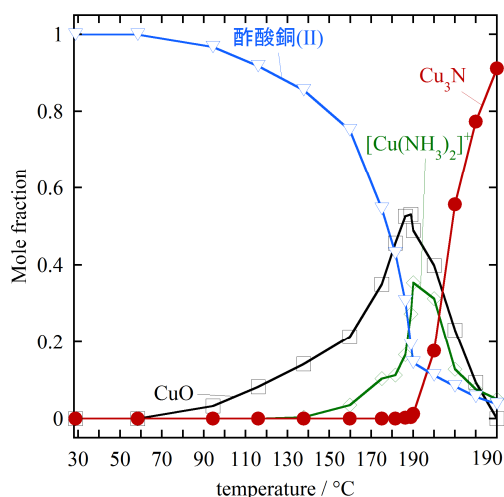


図4. アンモニア法における各化合物のモル分率の温度変化。

アンミン銅(I)錯体は 140 °C 以上の温度で生成が開始した。これは 140 °C において尿素の分解量が多く

なり、十分な濃度のアンモニアが溶液内に存在する結果、錯体が形成されたと考えた。この時、アンミン銅(II)錯体は観察されなかった。アンモニア法の解析結果からも 140 °C 以上の温度でアンミン銅(II)錯体は一価に還元されることが明らかになっている。

CuO から窒化銅の生成について、CuO ナノ粒子を用いた別の検証から、窒化反応の可否には CuO の粒子サイズが影響することがわかっている。具体的には結晶子サイズが 10 nm 程度の CuO ナノ粒子のみが窒化銅を形成し、50 nm を超えると窒化銅は生成しないことがわかっている。つまり、今回の尿素法において、酢酸銅(II)が熱により分解し生成した CuO は結晶子サイズが 10 nm 程度のものであり、この CuO ナノ粒子がアンモニアにより窒化することは起こりうる反応である。

以上、尿素法における窒化銅の生成をまとめると、酢酸銅(II)は昇温過程において、90 °C 程度で分解し CuO の形成が始まる。140 °C 以上になると酢酸銅(II)からアンミン銅(II)錯体の形成も始まると考えられるが、二価のアンミン錯体は速やかに還元されアンミン銅(I)錯体が生成する。140 °C 以上においては、CuO の生成と錯体化の反応は同時に起きており、190 °C になると、CuO 及びアンミン錯体が消費され窒化銅の形成が始まる。190 °C を保持することにより、CuO およびアンミン銅(I)錯体の窒化反応は 20 分程度でほぼ完了することを示した。

4 まとめ

窒化銅微粒子の合成方法であるアンモニア法と尿素法について、溶液 *in-situ* XAFS 法による測定と解析を試みた。結果、窒化銅の生成過程の直接観測に成功したことに加え、出発化合物がアンミン銅錯体 (アンモニア法) か酢酸銅 (尿素法) かで窒化反応のメカニズムが異なることをはじめて示すことができた。

具体的には、アンモニア法においては、アンミン銅(II)錯体が 140 °C 以上でアンミン銅(I)錯体に還元され、190 °C で窒化銅が生成するメカニズムであることが分かった。尿素法においては、酢酸銅(II)が 90 °C で分解し CuO ナノ粒子が生成され始めると共に 140 °C 以上でアンミン銅(I)錯体の生成も始まる。190 °C まで両化合物の生成が進行し、190 °C から両化合物の窒化が進行し窒化銅を生成するというメカニズムであることが分かった。

参考文献

- [1] A. Ścigała *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 436, 213791 (2021).
- [2] T. Nakamura *et al.*, *Inorg. Chem.*, **53**, 710 (2014).
- [3] T. Nakamura *et al.*, *J. Nanopart. Res.*, **16**, 2699 (2014).
- [4] A. Moen, D. G. Nicholson, and M. Ronning, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 3189 (1995).

*nakamura-mw@aist.go.jp