

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月28日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550055

研究課題名（和文）配位高分子ナノ結晶の表面配位不飽和サイトを活用した
界面イオン伝導の探索研究課題名（英文）Investigation of ion conductivity via interfaces among coordination
polymer nanocrystals using their surface unsaturated coordination sites

研究代表者

栗原 正人 (KURIHARA MASATO)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：50292826

研究成果の概要（和文）：本研究では、結晶格子内に Cs⁺を修飾した PB ナノ結晶と結晶表面の配位不飽和サイトへ K⁺、Na⁺、NH₄⁺を修飾した PB ナノ結晶の作製に成功した。いずれの場合も、未修飾 PB ナノ結晶に比べて、10～100 倍の高イオン伝導度が観測された。相対湿度が高いほどイオン伝導度が上昇することから、プロトン伝導が大きく寄与している。「結晶界面と内部の水和構造」の両方が PB ナノ結晶固体膜におけるイオン伝導機構として機能していると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we succeeded in preparation of Cs⁺-embedded (inner-modified) PB nanocrystals in their crystal lattice spaces and surface-modified PB nanocrystals by K⁺, Na⁺, and NH₄⁺ using their unsaturated coordination sites. Ion conductivities of the inner- and surface-modified PB nanocrystals were 10 or 100 times increased in the solid state (pellet), compared to that of the original PB. In higher relative humidity conditions, the ion conductivities were elevated, suggesting significant contribution of the proton transportation. Both hydration structures of interface among the PB nanocrystals and their inner lattice spaces play an important role in the solid-state ion conductivity mechanism.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| 2009 年度 | 2,100,000 | 630,000 | 2,730,000 |
| 2010 年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 2011 年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,800,000 | 1,140,000 | 4,940,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：配位高分子・ナノ結晶

1. 研究開始当初の背景

固体イオン伝導は、ゼオライトなどの結晶空孔、ナフィオンなどの高分子柔軟空間、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)などの格子欠陥を介した3つの伝導経路を中心に研究が展開されている(本研究では固体でありながらその大きな結晶表面を特徴とするナノ結

晶に着目する)。

2000年以降、配位高分子ナノ結晶に関する研究は、ブルシアンブルー(PB)、及びその誘導体である金属置換体(PBA)がこれを先導し、既に報告例は数十件を超えている。PB、PBA ナノ結晶は、金属ナノ結晶のように量子サイズ効果は望めないが、そのサイズ依存磁気特

性、酸化還元・触媒特性には大きな関心が注がれている。栗原らは、配位高分子ナノ結晶の3つの可能性に基づいたプリントドエレクトロニクス用材料開発を展開してきた：(1) 表面配位不飽和サイト（表面サイト）を用いた結晶表面修飾が容易、(2) ナノ結晶分散液→湿式塗布で簡単にその固体薄膜が作製できる、(3) 樹脂基板に塗布されたナノ結晶薄膜は折り曲げに強く高分子薄膜に類似したフレキシブル性を発揮する。フェロシアン酸イオンによる表面修飾では、結晶表面にイオンを保持した（負ゼータ電位を示す）PB、PBA ナノ結晶の作製とその水への安定分散化を可能にした。

シアノイオンと遷移金属イオンで囲まれたPB、PBAの結晶空孔は、配位水や結晶水で満たされている。その空孔をイオン伝導空間と捉え、その固体膜が高いイオン伝導性を示すことも分かってきた。一方で、無数の結晶が集合した固体膜のイオン伝導経路を考えると、結晶界面の空孔の不連続性とそのイオン伝導性に及ぼす影響は考慮すべきであり、同時に、PB、PBAで観測される高イオン伝導性の起源として、特にナノ結晶集合膜では重要と考えられる「ナノ界面イオン伝導」の探索は、新しい研究課題であると考えられる。栗原は、平成17～19年度、特定領域研究「配位空間の化学」に公募研究で参画、本研究課題に重要なPB、PBAナノ結晶界面への伝導イオンの導入法を開発した。また、20年8月より、固体物性研究でこの分野を牽引している京都大学・北川宏教授、山田鉄兵助教との連携研究で、本研究課題に関連した研究を既に開始した。

2. 研究の目的

配位高分子であるPBナノ結晶が集合（圧着）した膜を固体材料として取り扱い、そのナノ結晶間（界面）で構築される通路を目的イオンが次々と伝搬していく、新しいタイプのイオン伝導、「ナノ界面イオン伝導」の探索・構築をその主たる研究目的とする。PBはシアノイオンと遷移金属イオンで構成された構造を有しており、具体的には、(1) PBナノ結晶が結晶内空孔にサイズ選択的にアルカリ金属イオン（セシウムイオン）を取り込む性質を利用したナノ結晶内部への伝導イオン源の導入、(2) PBナノ結晶表面に露出した配位不飽和サイト（＝内部の連続した配位結合が切断されているサイト）へのイオン源の導入、を研究戦略に掲げ、PBナノ結晶圧着膜（固体膜）のイオン伝導の測定手法の開発と評価を実施し、そのイオン伝導の発現機構の解明に迫まった。

3. 研究の方法

次の(1)～(5)に従って研究を進めた。

(1) PBナノ結晶粉体の合成を行った。硝酸第二鉄($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)とフェロシアン酸ナトリウム($\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)の高濃度水溶液を混合後、得られたPBナノ結晶の青色沈殿物を遠心分離した。

(2) PBナノ結晶内空孔（図1）へのサイズ選択的セシウムイオン(Cs^+)の導入：塩化セシウムを用い、PBナノ結晶に Cs^+ を導入した。具体的には、(1)で得たPBナノ結晶粉体と所定量の Cs^+ 水溶液を混合・チューブローテーターで攪拌→ Cs^+ の導入後、遠心分離によりPBナノ結晶内部に Cs^+ を導入した内部修飾型PBナノ結晶粉体を得た。 Cs^+ の吸着量については、内部修飾型PBナノ結晶粉体を硝酸中、マイクロ波照射（マイルストーンSTRAT D）で加圧加熱分解し、原子吸光光度法（アナリティックイエナContra AA 700）にて決定した。

(3) PBナノ結晶表面に露出した配位不飽和サイトへのイオン源の導入：フェロシアン酸イオン、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ を配位不飽和サイト（ $\text{Fe}(\text{III})-\text{OH}_2$ サイト（図1））に結合させることで、その対カチオン（ K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ ）をPBナノ結晶表面に導入した。具体的には、(1)で得たPBナノ結晶粉体と所定量のフェロシアン酸イオン水溶液を混合・反応させ、水を減圧留去することで、PBナノ結晶表面に K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ を導入した表面修飾型PBナノ結晶粉体を得た。

(4)イオン伝導の測定のため、(1)～(3)で得たPBナノ結晶粉体の圧着膜（固体膜）作製と電極形成を行った。

(5) 交流インピーダンス法（測定装置、ソーラートロンSI 1260）により、PBナノ結晶圧着膜（固体膜）の湿度温度依存イオン伝導測定（湿度温度制御：エスペックSH221環境試験器）とその評価を行った。

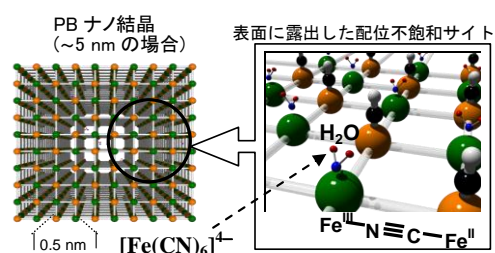


図1. PBナノ結晶の表面配位不飽和サイト、 $\text{Fe}(\text{III})-\text{OH}_2$ サイトに $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ を結合（表面修飾）.

4. 研究成果

(1) PBナノ結晶粉体の合成

得られたPBナノ結晶粉体の粉末x線回折(XRD)シグナルは広幅化しており（図2a）、そのシグナル半値幅からScherrerの式より単結晶子サイズ（粒子径）を見積もったところ、8.5 nmであることが分かった。熱重量・示差

熱同時測定(TG-DTA)から、PB ナノ結晶 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の水和数は $x = 14.8$ であった。

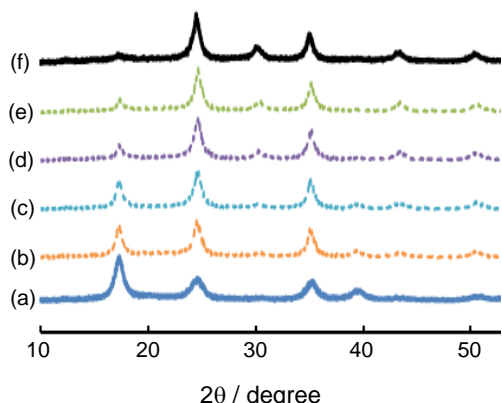


図2. PB ナノ結晶(a)とPB ナノ結晶内空孔に Cs^+ (塩化セシウム) を吸着させた後の XRD 変化((b)→(f)で Cs^+ の吸着量が增大).

(2) PB ナノ結晶内空孔へのサイズ選択的セシウムイオン(Cs^+)の導入

異なる濃度の Cs^+ 水溶液 (0.05~5 M) に PB ナノ結晶を混合し、 Cs^+ の吸着量の違いを調べた。混合時間 30 分で十分に Cs^+ が吸着することが分かった。PB の組成式から求められる $\text{Fe}(\text{mole})$ を基準にすると、 Cs^+ の最大吸着量 ($\text{Cs}/\text{Fe} (\text{mole}/\text{mole})$) は ~0.5 に達した。 Cs^+ 水溶液濃度が增大するに従って、混合時間 30 分での PB 結晶内空孔への Cs^+ (飽和) 吸着量も増大した。 Cs^+ 吸着量に依存し(図 2(b)→(f))、PB ナノ結晶粉末の XRD のパターン(シグナル強度比)が変化した。例えば、最大吸着量 $\text{Cs}/\text{Fe} (\text{mole}/\text{mole}) = \sim 0.5$ に達する図 2(f)では、 Cs^+ 未吸着の(a)にみられる 17° のシグナルが殆ど消失し、 25° のシグナル強度が増大している。これは、PB ナノ結晶の Cs^+ 吸着に伴うモルフォロジー変化によるものと考えられたが、電子顕微鏡では明確にそのような変化が観察できないことから、鉄とシアノイオンに囲まれた結晶格子空間(図 1)に Cs^+ が取り込まれたことによる外見的な結晶格子長の縮小によるものと考えられる。PB において、 Cs^+ が吸着されたことによる XRD パターンの変化はこれまで報告例がない。XRD シグナルの半値幅は Cs^+ 吸着前後で、変化が見られないことから、PB の単結晶子サイズ(粒子径)は維持されていることが分かった。

(3) PB ナノ結晶表面に露出した配位不飽和サイトへのイオン源の導入

PB が一辺 10 nm 以下の立方体ナノ結晶であると仮定した場合、結晶表面に露出した配

位不飽和サイト数($\text{Fe}(\text{III})\text{-OH}_2$ サイト(図 1))は、PB の鉄イオン総数に対して 15%以上に及ぶ。その表面配位不飽和サイトを介して $\text{X}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ ($\text{X} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$) を 5、10、15%の割合で導入した。

得られた表面修飾型 PB ナノ結晶粉末の XRD シグナルでは、その半値幅には大きな変化は見られなかったことから、表面修飾によってもナノ結晶の粒子径が維持されていることが分かった。TG-DTA 測定から、 $\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ いずれの場合も、修飾割合が $5 < 10 < 15\%$ に増大するに従って、水和水の減少が見られた。

(4) PB ナノ結晶圧着膜(固体膜)作製と電極形成

錠剤成形器を用い、ロータリーポンプで減圧しながら油圧プレスにより、PB ナノ結晶圧着膜(直径 3.2 mm、膜厚 0.3~0.5 mm)を作製した。圧着膜の上下に金ペーストを塗布、金線を張ることで、交流インピーダンス用疑似 4 端子イオン伝導測定用試料を作製した(図 3)。



図3. 交流インピーダンス用疑似 4 端子イオン伝導測定用試料の写真

(5) PB ナノ結晶圧着膜(固体膜)の湿度温度依存イオン伝導挙動

① Cs^+ 内部修飾型 PB ナノ結晶固体膜のイオン伝導挙動

最大吸着量 $\text{Cs}/\text{Fe} (\text{mole}/\text{mole}) = \sim 0.5$ で塩化セシウムを内部修飾した PB ナノ結晶固体膜のイオン伝導度の湿度温度依存性の測定結果を図 4 に示した。比較のために測定した未修飾の PB ナノ結晶固体膜のイオン伝導度に比べて、内部修飾した PB ナノ結晶固体膜では 10~100 倍程度高いイオン伝導度を示した。相対湿度が高いほどイオン伝導度が上昇していることから、プロトン伝導が大きく寄与していると考えられる。相対湿度 90% の環境では、内部修飾した PB ナノ結晶固体膜では、温度 60°C を超えた温度領域において、イオン伝導度 ($\log \sigma$) が 10^{-3} から 10^{-1} まで急激に上昇し、無機固体膜としては極めて高いイオン伝導性を示した。

PB は水和半径を認識し、結晶格子サイズに最も適合する Cs⁺を選択的に取り込むことが知られている。PB の結晶水が多く含まれる欠陥構造サイトに Cs⁺が取り込まれると考えられる。TG-DTA 測定から、Cs⁺取り込み量の増加に伴い、PB 自身の水和水の数が減少することが分かった。このことから、PB 結晶格子内（格子空間）を満たしていた余分な結晶水を排除して Cs⁺がその空間に取り込まれる機構が推定される。水と Cs⁺を取り込んだ PB はその結晶格子内の水と構造が変化するため、これが図 4 で示したイオン伝導度の上昇に起因していると考えられる。また、相対湿度 90% の高温・高湿度では、Cs⁺周りの結晶水とプロトンの運動の増大するため、高いイオン伝導を示したと考えられる。

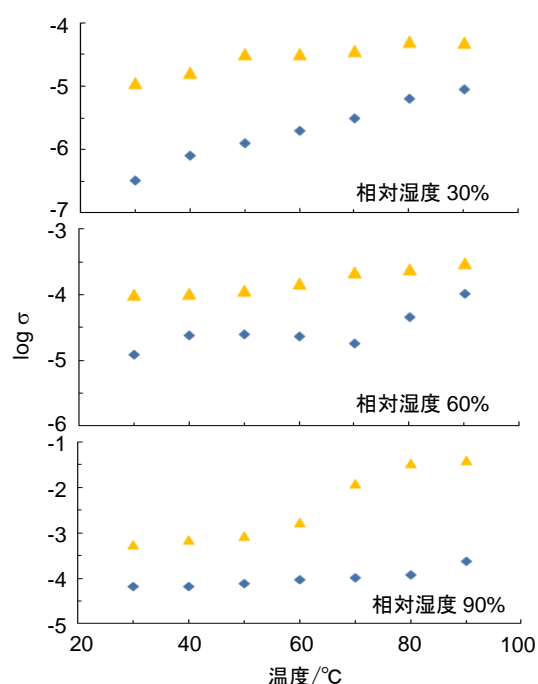


図 4. CsCl 内部修飾型 PB ナノ結晶固体膜のイオン伝導度($\sigma / S cm^{-1}$)の温度湿度依存性 (黄色▲). 青色◆ は未修飾 PB ナノ結晶固体膜.

② 表面修飾型 PB ナノ結晶固体膜のイオン伝導挙動

K₄[Fe^{II}(CN)₆]を最大 15%で表面修飾量した表面修飾型 PB ナノ結晶固体膜のイオン伝導度の温度湿度依存性の測定結果を図 5 に示した。比較のために示した未修飾の PB ナノ結晶固体膜のイオン伝導度に比べて、表面修飾した PB ナノ結晶固体膜では 10~100 倍程度高いイオン伝導度を示した。Cs⁺で内部修飾した PB ナノ結晶固体膜と類似したイオン伝導度を示し、また、相対湿度が高いほどイオン伝導度が上昇していることから、プロトン伝導が大きく寄与していると考えられる。

Na⁺及び NH₄⁺で表面修飾した PB ナノ結晶固体膜のイオン伝導度の温度湿度依存性も

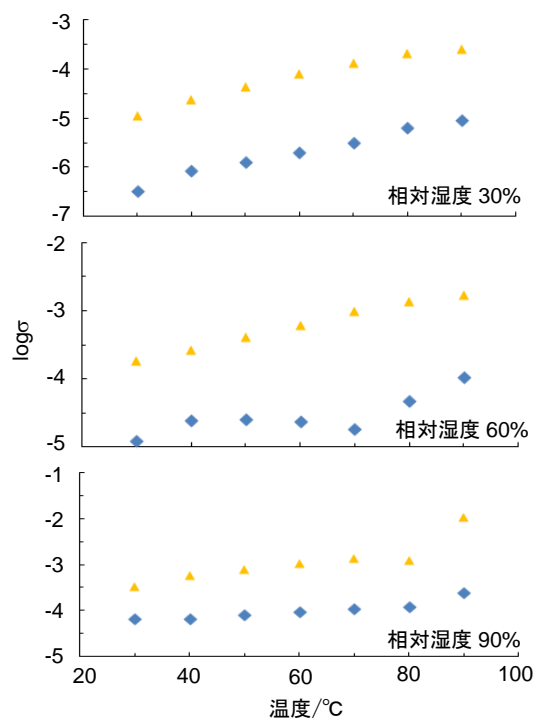


図 5. K⁺表面修飾型 PB ナノ結晶固体膜のイオン伝導度($\sigma / S cm^{-1}$)の温度湿度依存性 (黄色▲). 青色◆ は未修飾 PB ナノ結晶固体膜.

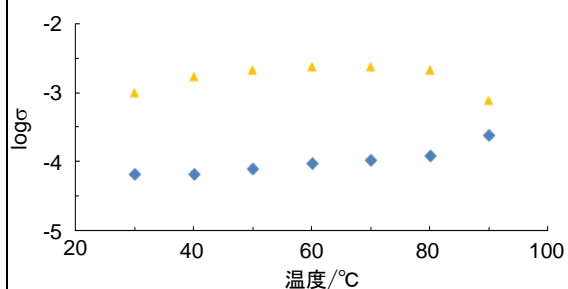


図 6. NH₄⁺表面修飾型 PB ナノ結晶固体膜のイオン伝導度($\sigma / S cm^{-1}$)の温度依存性 (黄色▲). 青色◆ は未修飾 PB ナノ結晶固体膜. 相対湿度 90%.

K⁺の場合と類似していた。相対湿度 90%において、NH₄⁺表面修飾 PB ナノ結晶固体膜が測定温度領域全体に渡って、10⁻³ S cm⁻¹を超える最も高いイオン伝導度を示した (図 6)。また、そのイオン伝導における温度依存性が殆ど見られないことから、プロトン伝導の関わるその活性化エネルギーが小さいことも分かった。

(6) まとめ

本研究では、(1) PB 結晶格子空孔にサイズ選択的に Cs⁺を取り込んだ Cs⁺内部修飾型 PB ナノ結晶の作製、(2) PB の結晶表面に露出した配位不飽和サイトへ X₄[Fe^{II}(CN)₆] (X = K⁺, Na⁺, NH₄⁺)を導入した表面修飾型 PB ナノ結晶の作製に成功し、ナノ結晶圧着膜 (固体膜) のイオン伝導の測定手法の開発と評価を実施した。内部修飾及び表面修飾型のいずれの場合も、未修飾の PB ナノ結晶に比べて、10

～100 倍程度高いイオン伝導度が観測された。また、相対湿度が高いほどイオン伝導度が上昇していることから、プロトン伝導が大きく寄与していると考えられる。

PB が一辺 10 nm 以下の理想的な立方体ナノ結晶の場合、表面に露出している配位不飽和サイト数 (Fe(III)-OH₂ サイト) は PB の鉄イオン総数に対して 15% 以上に及ぶ。その表面サイトを介してナノ結晶界面に K⁺、Na⁺、NH₄⁺ などの水和イオンが存在することで、そのイオン伝導度が大きく上昇したことから、ナノ結晶界面で構築される通路をイオンが伝搬していく、新しいタイプのイオン伝導、「ナノ界面イオン伝導」機構の可能性が見出された。また、Cs⁺ 内部修飾型でもイオン伝導度が上昇したことから、「結晶界面と内部の水和構造」の両方が PB ナノ結晶におけるイオン伝導パスとして機能していると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① M. Ishizaki, M. Sakamoto, H. Tanaka, T. Kawamoto, and M. Kurihara, Synthesis of Water-dispersible Copper Hexacyanoferrate Nanoparticles and Electrochromism of Their Thin Films, 査読有, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 539, 2011, 18-22, DOI: 10.1080/15421406.2011.566024
- ② M. Ishizaki, A. Gotoh, M. Abe, M. Sakamoto, T. Kawamoto, H. Tanaka, and M. Kurihara, Systematic Bathochromic Shift of Charge-transfer Bands of Mixed-metal Prussian-blue Nanoparticles Depending on Their Composition Ratios of Fe and Ni, 査読有, *Chem. Lett.* 39, 2010, 762-763, DOI: 10.1246/cl.2010.762
- ③ M. Ishizaki, M. Abe, Y. Hoshi, M. Sakamoto, T. Kawamoto, H. Tanaka, and M. Kurihara, Dispersion Control of Surface-charged Prussian Blue Nanoparticles into Greener Solvents, 査読有, *Chem. Lett.* 39, 2010, 138-139, DOI: 10.1246/cl.2010.138
- ④ M. Ishizaki, Y. Sajima, S. Tsuruta, A. Gotoh, M. Sakamoto, T. Kawamoto, H. Tanaka, and M. Kurihara, Preparation of Yellow Core-Blue Shell Coordination Polymer Nanoparticles Using Active Surface Coordination Sites on a Prussian-blue Analog, 査読有, *Chem. Lett.* 38, 2009, 1058-1059, DOI: 10.1246/cl.2009.1058

[学会発表] (計 9 件)

- ① 星裕二、石崎学、栗原正人、坂本政臣、

川本徹、田中寿、北川宏、山田鉄兵、プルシアンブルーナノ結晶とそのセシウムイオン吸着体のイオン伝導、ナノ学会第 9 回大会、2011 年 6 月 2 日、札幌市北海道大学

- ② 星裕二、石崎学、安部真貴子、栗原正人、坂本政臣、田中寿、川本徹、北川宏、山田鉄兵、表面電荷型プルシアンブルーナノ粒子の多機能性、第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 28 日、大阪市大阪国際交流センター
- ③ 栗原正人、溶剤に安定に独立分散する機能性ナノ粒子の低環境負荷合成、日本化学会第 4 回関東支部大会 (依頼講演)、2010 年 8 月 30 日、茨城県つくば市筑波大学
- ④ 栗原正人、金属錯体を用いた機能性ナノ粒子の環境低負荷型合成法の開発、平成 21 年度化学系学協会東北大会 (依頼講演)、2009 年 9 月 21 日、福島県郡山市日本大学工学部

[その他]

ホームページ等

<http://www-kschem0.kj.yamagata-u.ac.jp/~kurihara/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

栗原 正人 (KURIHARA MASATO)
山形大学・理学部・教授
研究者番号：50292826

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

北川 宏 (KITAGAWA HIROSHI)
京都大学・理学研究科・教授
研究者番号：90234244

山田 鉄兵 (YAMADA TEPPEI)
京都大学・理学研究科・助教
研究者番号：10404071