

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 13 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550223

研究課題名(和文)ヘキサシアノ鉄酸金属塩ナノ粒子の精密合成：混合原子価機能性材料の創成と展開

研究課題名(英文)Precise Synthesis of Metal-Hexacyanoferrate Nanoparticles: An Approach to Development of Mixed-Valence Functional Materials

研究代表者

柴 史之 (SHIBA, Fumiyuki)

千葉大学・融合科学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10312969

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：ヘキサシアノ鉄酸金属塩(いわゆるプルシアンブルーおよびその類似体)ナノ粒子の精密合成法確立を念頭に、これらの単分散ナノ粒子合成方法の検討を行った。プルシアンブルーは、2価と3価の鉄を同時に含む混合原子価化合物であり、これに起因した機能性材料として期待されている。単分散ナノ粒子生成に必要な、核生成期と成長期の分離を達成するために、「還元反応による反応化学種生成」、「クエン酸錯体として貯蔵した金属イオンの放出」、および「外部からの反応物連続添加」に基づいた粒子生成反応系の構築を行った。これらにより、粒子のサイズ、形態、内部構造の制御を行った。

研究成果の概要(英文)：Synthesis procedures for monodisperse particles of metal-hexacyanoferrates, which are also called as Prussian blue and its analogues, have been investigated to achieve precise syntheses of them. Prussian blue is a mixed-valence compound that consists of both Fe(II) and Fe(III) and is thus expected as a kind of functional materials. In this study, separation of the growth step from the nucleation period, which is an essential requirement for monodisperse particle formation, is achieved through constructing reaction systems that are based on three sorts of strategy including generation of the reaction species by reduction reaction, release of the metal ion from its citrate complex, and continuous addition of the reaction solutions from outside of the reaction vessel. Size, shape, and internal structure of monodisperse Prussian blue and its analogues nanoparticles are fairly controlled by the reaction procedures.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・無機工業材料

キーワード：単分散ナノ粒子 プルシアンブルー 無機材料合成 液相反応 還元反応 錯体貯蔵 連続添加

1. 研究開始当初の背景

プルシアンブルーとして知られるヘキサシアノ鉄(II)酸鉄(III) ($\text{Fe}^{\text{II}}_4[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) は、鮮やかな青色を特徴とする合成顔料であり、葛飾北斎が「富嶽三十六景」で用いたことでも知られている。また、たとば $\text{Co}^{\text{II}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ のように、Fe を他の遷移金属で置換した、いわゆるプルシアンブルー類似体 (Metal-HexaCyanoFerrate, 以下 M-HCF と略記, M は金属) と呼ばれる一群の化合物は、基本的にプルシアンブルーと同じ結晶構造をとり、共通した性質も有する一方で、金属種により様々な特性を示す。

プルシアンブルー (Fe-HCF) は人類最初の合成顔料として知られているが、近年は、単なる顔料としての存在を超えた、高機能性材料として注目されている。Fe-HCF の歴史は1706年にまで遡るが、1978年に Neff によるエレクトロクロミズムの報告 (Neff, *J. Electrochem. Soc.* **125**, 887(1978)) をきっかけに、表示素子 (Itaya *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4767(1982)) やセンサー材料 (Fiorito *et al.*, *Chem. Comm.*, 366 (2005)), 二次電池材料 (Neff, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 1382(1985)) などへの応用研究が行われるようになった。また Co-HCF や Ni-HCF についても磁性材料やセンサー材料としての基礎研究も数多く報告されている (Vaucher *et al.*, *Nano Lett.* **2**, 225(2002))。これらの研究は、従来、電析析出法などによる薄膜系が中心であったが、近年は、ナノ粒子の適用研究が活発である (Hara *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L945(2007))。

プルシアンブルーの特徴は、Fe(II) と Fe(III) が共存する「混合原子価化合物」という点にある。Fe-HCF の青色自体が、Fe(II) と Fe(III) の間の原子価間遷移吸収に起因している。また結晶構造を維持したまま、Fe の酸化還元が可能である。これらのことがプルシアンブルーおよび同類似体の機能性の源泉となっている。本研究代表者は、この混合原子価状態に由来する機能性とその応用に関心を持ち、研究開始時点において、プルシアンブルーおよび類似体の単分散ナノ粒子の新規合成法構築に取り組み、クエン酸を用いた還元法で Fe-HCF の単分散ナノ粒子合成に成功していた (Shiba, *Colloids Surf. A* **366**, 178(2010))。一方で、より広範囲な単分散ナノ粒子は、粒子の精密制御の前提条件であるが、サイズや形態、組成制御、あるいは粒子の生成機構解明等への研究展開が課題であった。

2. 研究の目的

本研究では、単分散 M-HCF ナノ粒子の精密合成の基礎となる反応系を検討し、確立することを主目的とした。具体的には、M-HCF の反応物である金属塩水溶液およびヘキサシアノ鉄酸カリウム水溶液の特性・特徴を基に、下記に示す「還元法」「錯体貯蔵法」および

「連続添加法」について、単分散ナノ粒子生成条件の検討を行った。

(1)還元法: Fe-HCF のサイズ・形態制御法の検討を行った。本法は、単分散性に優れた Fe-HCF ナノ粒子生成に有効であることがわかっていたが、反応条件の変更ではサイズを大きく変化させることが難しく、また粒子内に粒界が含まれる多結晶性の粒子であった。これらを改善する手法の検討を行った。

(2)錯体貯蔵法: 酸化還元反応を用いない単分散ナノ粒子の合成方法として、まず Co-HCF に対して反応系の構築を行い、その他のプルシアンブルー類似体全般への適用範囲を検討した。

(3)連続添加法: 反応容器の外部に貯蔵した反応物を、ポンプを用いて連続的に添加する反応系であり、流速による過飽和度制御や、反応物供給総量による粒子サイズ制御が期待出来るものである。Co-HCF 系により検討を行った。

3. 研究の方法

(1)還元法

①基本処方: 本項目はサイズ形態制御の基準条件として、既報 (Shiba, *Colloids Surf. A* **366**, 178 (2010)) に基づき実施した。7 mL の蒸留水に HNO_3 (1 mol/L), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液 (0.13 mol/L), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液 (0.1 mol/L) 各 2 mL を添加し、35°C に恒温した。保護コロイドとしてゼラチン水溶液 (2 wt%) 2 mL を添加した後、還元剤としてクエン酸水溶液 (0.1 mol/L) を 5 mL 添加し、240 min 反応させた。

②強制核生成法: クエン酸水溶液に少量 (0 ~ 1 mmol/L) のアスコルビン酸を加えた還元剤を用いた。他の条件は基本処方と同じである。アスコルビン酸で瞬時に核生成を行い、その後、クエン酸還元で成長させることで、基本処方よりも小さい粒子の合成を行った。またアスコルビン酸濃度変化によりサイズ制御を行った。

③追加成長法: 基本処方で生成した粒子分散液を、同条件の反応溶液に所定量添加し、追加成長させて、基本処方よりも大きな粒子の合成を試みた。2段階目に加える分散液体積を変えることで、サイズ制御を行った。

④形態制御: クエン酸以外の還元剤を利用することで、単結晶の立方体ナノ粒子の合成を行った。

(2)錯体貯蔵法

①Co-HCF 系: 20 °C の恒温攪拌条件下で、0.2 %のゼラチンを含むクエン酸ナトリウム水溶液 (0.25 mol/L) 40 mL に、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 (0.15 mol/L) と $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液 (0.1 mol/L) 各 5 mL を、この順に添加した。ここに HNO_3 (2 mol/L) 10 mL をホールピペットで

添加し、30 分間反応させた。この条件を基に、反応物濃度や酸の種類の影響を検討した。

②M-HCF 系：Co 以外の金属塩に対しても同様に合成を行い、本法の適用範囲を検討した。

(3) 連続添加法：0.33%のゼラチンを含む 0.017 mol/L の $K_3[Fe(CN)_6]$ 水溶液 (40°C) に、 $Co(NO_3)_2$ (0.15 mol/L) とクエン酸ナトリウム (0.50 mol/L) の混合溶液と硝酸 (1.0 mol/L) 各 10 mL を、シリンジポンプで、同時かつ等速度で連続添加した。添加速度を変化させることで粒子サイズ制御を試みた。

(1) ~ (3) の各実験系において生成した粒子は、以下によりキャラクタリゼーションを行った。まず遠心分離操作により可溶性塩を除去・洗浄した後、走査型電子顕微鏡 (SEM, JEOL JSM-6700F), 透過型電子顕微鏡 (TEM, 日立 H-7650) による形態観察・サイズ測定を行った。また必要に応じて、粉末 X 線回折 (XRD, Bruker D8 Advance, $CuK\alpha$ 線 $\lambda = 0.15418$ nm) による結晶構造解析, TEM-EDX (日立 H-7650/EDAX MX2T) による組成分析を行った。

4. 研究成果

(1) 還元法：図 1 に、基本手順で得られた粒子の SEM 画像を示す。既報と同様に、平均サイズ ± 1 標準偏差が $70 \text{ nm} \pm 6 \text{ nm}$ の単分散ナノ粒子が生成した。

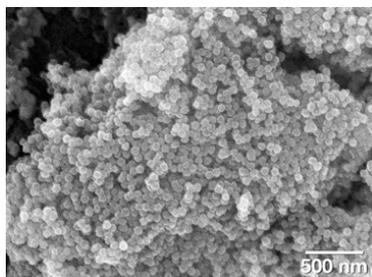


図 1 基本処方で生成した単分散プルシアンブルーナノ粒子の SEM 画像

この基本処方に対して、本研究で実施した強制核生成法では、還元剤溶液に加えたアスコルビン酸の濃度が高くなるに従って、サイズ分布幅を維持したまま、粒子サイズが 22 nm まで減少した。このとき、アスコルビン酸濃度と生成粒子数には直線関係が見られ、核のサイズが、核生成剤であるアスコルビン酸濃度の影響を受けず、一定であることが示唆された。

一方、追加成長法においては、追加成長過程の反応資源量に対する種粒子量を減じることにより、最大 120 nm まで、粒子サイズは上昇した。種粒子と追加成長粒子の体積比は、添加種粒子中と追加成長粒中のプルシアンブルー分子数の比に等しく、種粒子が追加反応資源の反応場として有効に作用することが明らかとなった。

基本処方に対して、還元剤をグルコースに変えた場合に生成したプルシアンブルーナ

ノ粒子の TEM 画像を図 2 に示した。クエン酸還元の場合と異なり、エッジのしっかりした立方体粒子が得られたことがわかる。このことは、クエン酸還元では、クエン酸 (またはその酸化生成物) の表面吸着により、粒界が形成されやすいことを示唆している。一方で、グルコース還元では、反応の進行が遅く、図 2 の粒子を得るのに 24 h を要した。またこの状態においても、反応液の色は緑色であり、反応も完全には完了していないと思われる (クエン酸還元の場合は 4 h で青色となる)。今後、反応速度を維持したまま、単結晶性の粒子が得られる還元剤の探索が必要である。

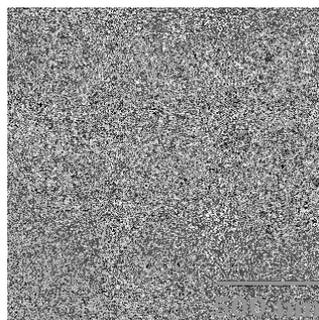


図 2 還元剤にグルコースを用いて生成した単分散プルシアンブルーナノ粒子の TEM 画像

(2) 錯体貯蔵法：図 3 は、錯体貯蔵法で得られた Co-HCF ナノ粒子の SEM 画像である。平均サイズ ± 1 標準偏差が $160 \text{ nm} \pm 16 \text{ nm}$ の単分散ナノ粒子が生成した。反応物濃度を下げると粒子サイズは大きくなり、また同じ反応物濃度でも酸に H_2SO_4 を用いた方が、粒子サイズは大きくなった (図 4)。

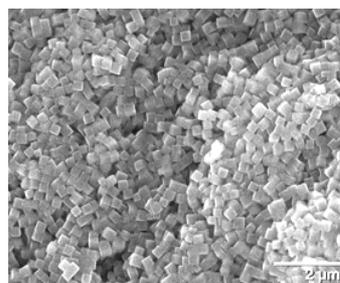


図 3 錯体貯蔵法で生成した単分散 Co-HCF ナノ粒子の SEM 画像

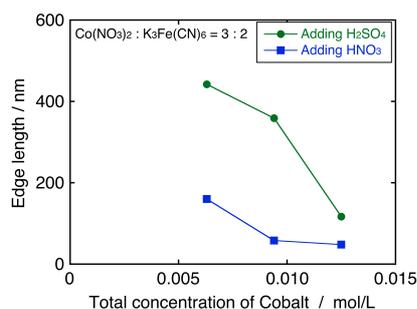


図 4 錯体貯蔵法における Co-HCF ナノ粒子サイズの Co^{2+} 添加量依存性

この方法は、酸添加による pH 低下でクエン酸イオンに H⁺が配位し、これに伴って Co²⁺イオンがクエン酸錯体から放出されることを利用している。これらは、酸塩基平衡および錯体平衡の条件変化によるものであるが、これら変化の速度は一般に速く、本系でも、酸添加終了後、直ちに新しい平衡状態に達し、酸添加に伴う Co²⁺の放出は終了していると考えられる。一方で単分散粒子が得られたということは、核生成期と成長期が有効に分離されていることを示唆しており、両者の関係を考察する必要がある。

クエン酸の酸解離定数、クエン酸イオンの各解離状態に対するクエン酸イオンと Co²⁺イオンの安定度定数、Co²⁺イオンと SO₄²⁻イオンの安定度定数、および Co-HCF の溶解度積を基に、Co²⁺の放出挙動について計算を行った。この結果、酸添加終了時点で、液相中におけるフリーCo²⁺量は、条件にもよるが全体の 3%程度であり、大部分が錯体として貯蔵されたままであることが明らかとなった。ここに沈殿平衡条件を加味すると、95%程度の Co²⁺が粒子中に存在すると見積もられた。

核生成以前に考慮すべき平衡は酸塩基平衡と錯体平衡だけであるのに対し、核生成以降は、沈殿平衡も同時に成立する必要が生じる点が重要である。上記の計算結果から、本法は反応開始剤である酸の添加により放出された Co²⁺により核生成が生じた後、錯体から粒子への自発的な物質移動により成長が起こるといふ、理想的な単分散粒子生成系であると結論される。また、条件変化によるサイズ変化は、酸添加過程により放出される Co²⁺量に依存することが明らかとなった。

Co²⁺以外の金属イオン種 (Ag⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Y³⁺) についても本法の適用を試みた。Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺では、クエン酸によるマスクングと酸添加による金属イオン放出・固体生成反応が確認されたが、現在までのところ、単分散化には至っておらず、更に検討が必要である。一方で Mn²⁺については、マスクング作用が不十分で、酸を添加せずとも粒子が生成した。この粒子は、単分散性は低いものの、立方体の中空粒子であった (図 5)。

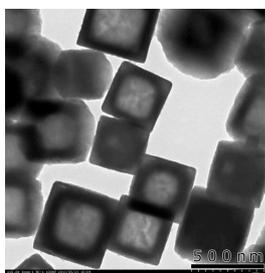


図 5 クエン酸共存条件下で生成した Mn-HCF 中空ナノ粒子の TEM 画像

この生成機構の詳細は検討中であるが、TEM-EDX による組成分析結果から、クエン酸が還元剤として作用し、溶解度の高い Mn^{II}₃[Fe^{III}(CN)₆]₂ 粒子の外側が、溶解度の低

い K₂Mn^{II}[Fe^{III}(CN)₆]へ変換され (または前者の上に後者が還元積層し)、その後の水洗過程で、前者が溶解除去されたものと考えられる。

(3)連続添加法：連続添加法は、反応物を外部から連続的に添加するものであり、生成核数と反応物総量を独立に制御できる利点を有している。一方で、添加部近傍では、常に過飽和度が高い状態が形成されるため、自発核生成が継続し、単分散化が難しい場合が多い。実際、本研究においても、単に Co(NO₃)₂ 水溶液と K₃[Fe(CN)₆]水溶液を連続添加した場合には、多分散粒子となり、連続添加法のメリットは確認できなかった。これを回避する方法の一つは、添加する反応物水溶液の濃度を下げることであるが、添加できる溶液の体積には限界があるので、粒子の収量が激減するという重大なデメリットが存在する。

そこで本研究では、錯体貯蔵法の知見を活かし、Co²⁺をクエン酸でマスクングして添加することで、添加部近傍の過飽和度を下げつつ、錯体→粒子への物質移動プロセスは確保することを目論んだ。このとき、硝酸を同時添加することで、反応液の pH を制御した。得られた粒子は、図 6 の TEM 画像 (添加速度：(a) 0.083 mL/s, (b) 0.013 mL/s) に示した様に、単分散立方体粒子であった。Co²⁺をクエン酸でマスクングして添加することの有効性が示されると同時に、様々な物質における外部添加法による単分散粒子合成法設計への重要な示唆を与える成果である。

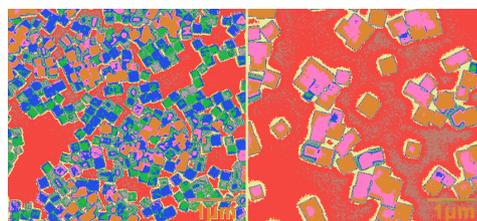


図 6 連続添加法により生成した単分散 Co-HCF ナノ粒子。添加速度：(a) 0.083 mL/s (12.5 mmol/s), (b) 0.013 mL/s (2.0 mmol/s)。

図 6 より、同一の反応物添加量であっても、添加速度が遅い (b) の方が、より大きな粒子が生成していることがわかる。添加速度のみで粒子サイズの制御が可能であることは、主に反応物濃度によりサイズ制御を行う必要のある錯体貯蔵法に対する利点である。外部添加系での、単分散粒子の生成核数 (n) については、Sugimoto により以下の理論式が提案されている (Sugimoto, *J. Colloid Interface Sci.* **150**, 208(1992))。

$$n = 1.567QRT / (8\pi D\gamma V_m C_0)$$

ここで Q は反応物のモル添加速度であり、 R は気体定数、 T は絶対温度、 D は拡散係数、 γ は粒子の表面エネルギー、 V_m は固体のモル体積、 C_0 は溶解度である。この式より、反応物

溶液の添加速度が速いほど、生成する核の数は多くなることが予想される。反応物添加総量と収率が等しい場合、粒子のサイズは、粒子数の1/3乗に反比例するので、添加速度が小さくなることで、粒子サイズが大きくなったという図6の結果は、理論予測に一致しており、妥当な結果であると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① F. Shiba, R. Fujishiro, T. Kojima, Y. Okawa, "Preparation of Monodisperse Cobalt(II) Hexacyanoferrate(III) Nanoparticles Using Cobalt Ions Released from Citrate Complex," *J. Phys. Chem. C* **116**, pp. 3394-3399 (2012). DOI: 10.1021/jp210707y (査読有)

[学会発表] (計6件)

- ① 山本明日美, 大川祐輔, 柴史之, クエン酸錯体からの金属イオン放出を利用したプルシアンブルー類似体ナノ粒子の合成, 第64回コロイドおよび界面化学討論会, 2013年9月20日, 名古屋工業大学(名古屋市)
- ② 藤井良平, 大川祐輔, 柴史之, 連続添加法を用いた単分散ヘキサシアノ鉄酸コバルトナノ粒子の合成, 第64回コロイドおよび界面化学討論会, 2013年9月20日, 名古屋工業大学(名古屋市)
- ③ M. Nito, K. Kawakita, Y. Okawa, F. Shiba, "Preparation of Monodisperse Cubic Prussian Blue Nanoparticles in a Reduction Reaction System," *14th International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference*, 2012年5月15日, 仙台国際センター(仙台市)
- ④ R. Fujii, Y. Okawa, F. Shiba, "Synthesis of Cobalt(II) Hexacyanoferrate(III) Nanoparticles by Continuous Double-Jet Technique," *14th International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference*, 2012年5月15日, 仙台国際センター(仙台市)
- ⑤ 柴史之, 川北幸亮, 大川祐輔, クエン酸還元法における単分散プルシアンブルーナノ粒子のサイズ制御, 第63回コロイドおよび界面化学討論会, 2011年9月7日, 京都大学(京都市)
- ⑥ 二戸仁大, 藤城良輔, 大川祐輔, 柴史之, クエン酸錯体を用いた単分散プルシアンブルー類似体ナノ粒子の新規合成法, 日本写真学会 2011年度年次大会, 2011年5月27日, 千葉大学(千葉市)

[その他]

ホームページ等

<http://photo-m.tp.chiba-u.jp/~shiba/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柴 史之 (SHIBA, Fumiyuki)

千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授

研究者番号：10312969