

## フロー合成によるプルシアンブルーナノ粒子の物性評価

日大生産工(院) ○針生 北斗

産総研 川本 徹・高橋 顕・南 公隆・陶 究  
日大生産工 山田 和典

## 【緒論】

プルシアンブルー型類似錯体(PBA)は $A_xM_y[Fe(CN)_6] \cdot zH_2O$  (A:アルカリ金属, M:遷移金属)の組成<sup>1)</sup>を持ち, 特にM=Feのときをプルシアンブルー(PB)と呼ばれる. プルシアンブルー(PB,  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ )は, 代表的な遷移金属錯体であると同時に, 約300年の歴史を持つ古い合成顔料のひとつで, 多くの場合シアノ基(CN)で架橋された面心立方格子NaCl型の結晶構造を持つ. 内部に存在する空隙には1価のカチオンを包含できるため, エレクトロクロミック素子として実用化されていると共に, セシウム吸着材, 二次電池電極, バイオセンサ電極, 水素吸蔵材料等についても多様な開発が進んでいる. 一方, フロー型ナノ粒子合成装置の一種である, マイクロミキサーを用いることで, M=CuのCuPBA ( $A_xCu_y[Fe(CN)_6] \cdot zH_2O$ )については結晶子のサイズを小さくできることが確認されている.

我々は, PBAの合成にマイクロミキサーを利用することで, 合成プロセスを簡易化するとともに, 多量合成プロセスの確立へと繋げていく.

本研究では, 特にPBの合成において混合濃度比を変えた場合のナノ粒子の組成や物性の変化について検討した. マイクロミキサーを用いたPBのフロー合成の工程を図1にまとめる.

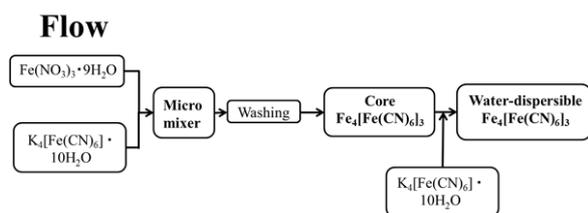


Figure 1 Flow-type synthesis process of PB

## 【実験】

## &lt;フェロシアン化カリウム水溶液の調整&gt;

フェロシアン化カリウム・三水和物に超純水を加えて溶解させた. さらに純水を加え, メスフラスコで定容することで0.4[mol/L]のフェロシアン化カリウム水溶液を調整した.

## &lt;硝酸鉄水溶液の調整&gt;

硝酸鉄(III)・九水和物に超純水加え, 溶解さ

1.90[mol/L], 0.60[mol/L], 0.53[mol/L], 0.40[mol/L]の4種の濃度の硝酸鉄(III)水溶液を調整した.

## &lt;マイクロミキサーによるPBの合成&gt;

フェロシアン化カリウム水溶液を各溶液の流量約50[ml/min]にセットしたマイクロミキサーを用いて混合させた. マイクロミキサーにより混合した溶液はPBの懸濁体となって合成された. 合成されたPB懸濁体は流量約100[ml/min]で合成されるため, 5分間合成し, PBの懸濁体約500[cm<sup>3</sup>]を広口瓶で回収した. 回収したPBの懸濁体をコニカルチューブ採り, 遠心分離機で遠心分離し, 上澄み液を捨てた. 遠心分離による洗浄後, ロータリーエバポレーターで乾燥させた. ロータリーエバポレーター乾燥させたPBの粉体をさらに乾燥するため, シリカゲルの入った真空乾燥機で一晩乾燥させた. 真空乾燥機で乾燥したPB-の粉体を回収した. 本研究でマイクロミキサーを用いて合成したPBは4種類である. 表1フェロシアン化カリウム水溶液を基準とした, 硝酸鉄水溶液との濃度比と合成に用いた溶液の濃度, 本文中での生成物の呼称を示す.

Table.1 The synthesis conditions samples

sample	Ratio of concentration	$\rho$ $Fe(NO_3)_3$ [mol/L]	$\rho$ $K_4[Fe(CN)_6]$ [mol/L]
PB-Max	飽和:1	1.9	0.4
PB-1.5	3:2	0.6	0.4
PB-1.33	4:3	0.53	0.4
PB-1.0	1:1	0.4	0.4

## &lt;結晶構造解析&gt;

マイクロミキサーで合成したPBが面心立方格子NaCl型(Fm-3m)の結晶構造<sup>3)</sup>をとっているかを検討するため粉末X線回析(XRD)を行い, 結晶構造に違いがあるのかを検討し, シェラーの式により結晶子の大きさを求めた.

## &lt;組成分析&gt;

PB( $K_xFe_y[Fe(CN)_6] \cdot zH_2O$ )を構成するKとFeの量を同定するため, 36%の濃塩酸と69%の濃硝酸に溶かしたPBをマイクロウェーブ(MW)により全分

Physical properties and synthesis of the Prussian blue nano particles using flow-type.

Hokuto HARIU, Kazunori YAMADA,  
Tohru KAWAMOTO, Akira TAKAHASHI, Kimitaka MINAMI, Kiwamu SUE

解し、分解後に超純水で適当な濃度に分解したPBを希釈してから、マイクロ波プラズマ原子発光分光分析(MP-AES)により組成分析した。CとHとNの量を同定するため、PBの粉末を軽元素分析(CHN)により検討を行った。

【結果】

マイクロミキサーで合成したPBの粉末X線回析で得られたXRDパターンを図に示す。

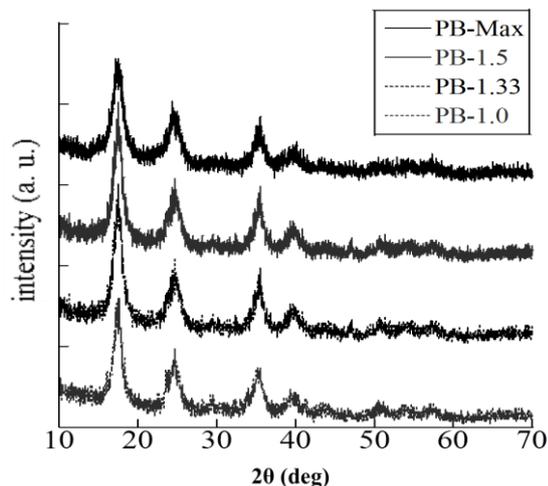


Figure 2 XRD patterns of sample

また、シェラーの方程式(1)により、各コアPBの主なピークのDを計算した。

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \dots\dots(1)$$

$D$ =結晶子の大きさ  
 $K$ =シェラー定数(0.94)  
 $\lambda$ =X線の波長  
 $B$ =半値幅  
 $\theta$ =角度

ここで、 $K$ はシェラー定数、 $\lambda$ はX線の波長、 $\beta$ は回折線幅、 $D$ は結晶サイズを表す。その結晶子のサイズを表2にまとめる。

Table.2 Particle size calculated by Scherrer formula.

sample	Particle size (nm)
PB-Max powder	5.2±0.3
PB-1.5 powder	5.9±0.5
PB-1.33 powder	5.8±0.8
PB-1.0 powder	6.2±0.5

次に、MP-AESと軽元素分析により得られたデータから各生成物の組成比を求めた。Cのモル数を基準とし、フェロシアン化物イオンのC

のモル数とNのモル数は同じと仮定し、CNのモル数を算出した。算出したCNのモル数とフェロシアン化物イオンのFeのモル数は同じモル数と仮定することでフェロシアン化物イオンのモル数を算出した。算出したフェロシアン化物イオンのモル数から遷移金属のFe、アルカリ金属のKのモル比を求め、各生成物の組成比を求めた。求めた各生成物の組成比を表3にまとめる。

Table 3 composition ratio of Product

sample	composition ratio
PB-Max	$K_{0.21}Fe_{1.64}[Fe(CN)_6]_1$
PB-1.5	$K_{0.36}Fe_{1.28}[Fe(CN)_6]_1$
PB-1.33	$K_{0.80}Fe_{1.25}[Fe(CN)_6]_1$
PB-1.0	$K_{2.08}Fe_{1.15}[Fe(CN)_6]_1$

【結論・展望】

XRDの結果から各生成物はどれも面心立方格子NaCl型(Fm-3m)の結晶構造<sup>3)</sup>で、同じ結晶構造であることがわかった。シェラーの方程式による結晶子の大きさも約5~6(nm)のPBを合成できることがわかった。また、組成分析の結果からは予想していた組成比に比べ、Kの比率が多くなってしまった結果となった。さらに、軽元素分析によるNの量はCよりも多い結果となっていた。これは遠心分離による、雑イオンの除去がしきれず、副生成物の硝酸イオンが残っているためだと考えられる。

よって、現状ではマイクロミキサーを用いたPBのフロー合成は、合成時の混合濃度比を変化させても、結晶構造を変化させず、結晶子の大きさを制御できることがわかった。また、混合濃度比を変えることで組成比を変化させた生成物を合成できることがわかった。

展望として生成物の組成比の再検討を行い、水和量などを調べていく。また、構造や各生成物の物性について、今後は検討していく予定である。

【参考文献】

- 1) A. Gotoh, H. Uchida, M. Ishizaki, T. Satoh, S. Kaga, S. Okamoto, M. Ohta, M. Sakamoto, T. Kawamoto, H. Tanaka, M. Tokumoto, S.Hara, H. Shiozaki, M. Yamada, M. Miyake M. Kurihara., *Nanotechnology* **18**, 6 (2007).
- 2) Akira TAKAHASHI, Nobutsugu MINAMI, Hisashi TANAKA, Kiwamu SUE, Kimitaka MINAMI and Tohru KAWAMOTO *E-MRS of poster* (2013)