

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

(千葉大院融合) ○藤井良平・大川祐輔・柴史之

【緒言】 ヘキサシアノ鉄(III)酸コバルト(II) (CoHCF , $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$) は、プルシアンブルー類似体の一種であり、光磁気材料やエレクトロクロミック材料として注目されている。本研究室では、これまでに、酸添加によりクエン酸錯体から放出された Co^{2+} イオンと $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ イオンとの反応による単分散 CoHCF ナノ粒子合成法を報告しているが¹⁾、酸添加および固体生成にともなう平衡移動に基づく粒子形成過程であるため、反応条件の設定に制約があり、収量を維持したままサイズを変化させることが難しかった。そこで本研究では、反応資源を外部から連続的に供給することで、単分散 CoHCF ナノ粒子の合成およびサイズ制御を行うことを目論んだ。

【実験】 ゼラチン 0.1 g に蒸留水 20 mL を加えて膨潤・溶解した後、 5.0×10^{-2} mol/L の $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 10 mL を添加した。ここに、 40°C の恒温槽中で攪拌しながら、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (7.5×10^{-2} mol/L) とクエン酸三ナトリウム (0.50 mol/L) の混合水溶液、および HNO_3 (1.0 mol/L) それぞれ 10 mL を、シリンジポンプを用いて同時に等添加速度で連続添加した。得られた粒子は遠心洗浄を行った後、透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。

【結果】 Fig. 1 は添加速度 8.3×10^{-2} mL/s で得られた CoHCF ナノ粒子の TEM 写真である。平均サイズ 185 nm の単分散立方体 CoHCF ナノ粒子が得られた。Fig. 2 に、添加速度と生成した粒子の平均サイズの関係を示した。添加速度が遅いほど、粒子サイズが大きくなった。反応資源の添加量は同じであるので、サイズの違いは生成粒子数の違いを反映している。反応資源の供給速度が速いほど、生成粒子数は増加しているが、核生成理論²⁾から期待される粒子数(粒子サイズ)の変化とは乖離が見られる。これは本合成系が、添加された反応溶液中の錯体から Co^{2+} イオンが放出されるというプロセスを含んでいるために、溶液の添加速度が実際の反応物供給速度を直接は反映していないことによると思われるが、更に検討が必要である。

【参考文献】 1) F. Shiba, R. Fujishiro, T. Kojima, Y. Okawa, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 3394 (2012). 2) T. Sugimoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **150**, 208 (1992).

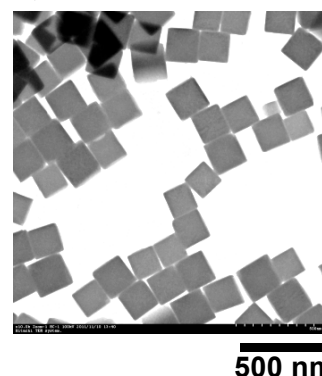


Fig. 1 TEM image of CoHCF nanoparticles prepared by the continuous addition method. Feed rate 0.0083

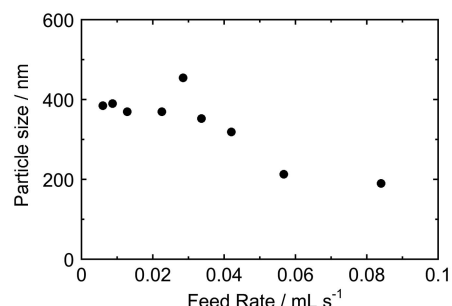


Fig. 2 Effect of feed rate of reactant solutions on size of CoHCF nanoparticles.

Preparation of Monodisperse Cobalt Hexacyanoferrate Nanoparticles by a Continuous Addition Method

R. FUJII, Y. OKAWA, F. SHIBA (Chiba Univ., shiba@faculty.chiba-u.jp)

Monodisperse cobalt hexacyanoferrate nanoparticles were prepared by a continuous addition procedure in which reactant solutions were constantly introduced from outside of the reaction vessel at a certain feed rate. At 0.083 mL/s of the feed rate, cubic particles of 185 nm were obtained in the present condition. By decreasing the feed rate, particle size was increased to 385 nm at 0.006 mL/s. In other words, the number of formed particles was altered without changing total amount of the precipitate.