

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

(千葉大院融合) ○山本明日美・大川祐輔・柴史之

1. 諸言 プルシアンブルー類似体(以下, M-HCF, Mは金属イオン)は, 青色顔料であるプルシアンブルー($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, Fe-HCF)の鉄イオンを, 他の金属イオンで置換した一群の化合物であり, 類似した構造・性質を有している。これらは, 金属塩とヘキサシアノ鉄酸塩の水溶液を混合することで速やかに生成するが, 一般に多分散粒子となる。これに対し, 本研究室では, 酸の添加によりクエン酸錯体から放出された Co^{2+} イオンを $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ イオンと反応させる手法で, 単分散Co-HCFナノ粒子を得ている¹⁾。生成機構解析より, 酸解離定数安定度定数で支配される, 酸添加によるクエン酸錯体からの Co^{2+} イオン放出による核生成過程と, 沈殿平衡の成立による自発的な物質移動による成長過程が単分散粒子の生成の要であることが示唆されている。本研究では, これらの知見を基に, この手法を Co^{2+} 以外のプルシアンブルー類似体ナノ粒子合成系へ適用することを検討した。

2. 実験 ねじロビンにクエン酸三ナトリウム 0.01 mol, ゼラチン 0.1 g, 蒸留水 40 mL を加え, ゼラチンが膨潤した後に, 50°C でこれらを溶解した。25°C の恒温槽に移し, スターラー攪拌しながら, 0.075 mol/L 金属塩水溶液 5 mL, 0.050 mol/L フェリシアン化カリウム水溶液 5 mL を, この順に添加した。2 mol/L 硝酸 10 mL 加えて反応を開始し, 色変化が止まるまで保持した。この条件を基準に, 金属塩毎の生成条件を調べた。金属塩には AgNO_3 , ZnSO_4 , CuSO_4 , MnCl_2 , $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ を用いた。

3. 結果と考察 Cu-HCF と Zn-HCF では, Co-HCF 同様, 酸添加による粒子生成が起こった。Zn-HCF では立方体に近い形の粒子も生成していたが, 全体的には多分散で, 板状や丸い粒子の凝集体などの様々な粒子も生成した。Cu-HCF では立方体粒子と丸い粒子の凝集体が観察された。クエン酸ナトリウム, 硝酸の添加量を変えて, 銅イオン放出量の制御を試みたところ, 立方体粒子のサイズが大きくなり, 核生成過程への効果が見られたが, 小さい粒子の凝集体は残ったままだった。

一方 Mn-HCF では, 標準条件で沈殿物を生成しなかった。クエン酸三ナトリウムを減らしたところ, フェリシアン化カリウム水溶液添加後, 一瞬の誘導期の後, (硝酸を添加せずに)沈殿が生成した。この粒子は Mn^{2+} と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を直接反応させた粒子 (Fig. 1(a))と比べて単分散性が向上しており (Fig. 1(b)), クエン酸による錯体形成が効果的に作用したと考えられる。なお, Ag-HCF の場合はフェリシアン化カリウム水溶液を添加した時点で瞬時に凝集した沈殿が生成した。金属塩に YCl_3 を用いた場合は, 沈殿を生成しなかった。

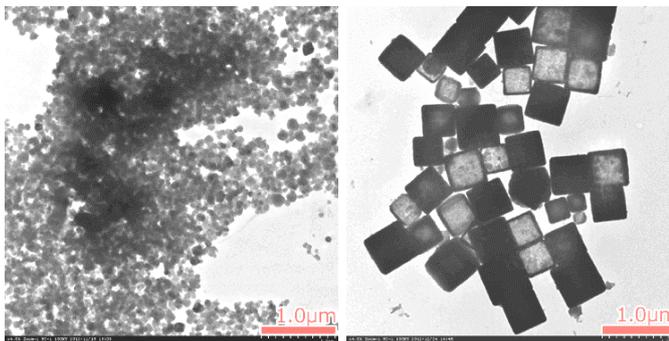


Fig. 1 TEM images of Mn-HCF particles formed by mixing MnCl_2 and $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ solutions (a) without and (b) with trisodium citrate.

参考文献 1) F. Shiba, R. Fujishiro, T. Kojima, Y. Okawa, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 3394 (2012).

Preparation of Prussian Blue Analogue Nanoparticles Using Metal Ion Released from Its Citrate Complex

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

Preparation of various kinds of Prussian blue analogs nanoparticles was examined by using the respective metal ion released from its citrate complex to react with $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ion. On Zn-HCF and Cu-HCF, HNO_3 addition successfully generates the precipitate but the particles were polydisperse ones. On the other hand, uniform cubic Mn-HCF nanoparticles were obtained by mixing Mn^{2+} + citrate and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ solutions without adding HNO_3 .