

論文内容要旨 (和文)

平成20年度入学 大学院博士後期課程

地球共生圏科学専攻 物質生命化学分野

氏名 石崎 学



論文題目 プルシアンブルー及びその類似体ナノ結晶の構造・機能制御
～配位高分子結晶のナノアーキテクチャー～

【序論】プルシアンブルー(Prussian Blue, PB, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)は、300年ほど前に発見された青色の人工顔料である。PBはFe(II)とFe(III)がシアノ基で架橋された配位高分子結晶であり、強靱な三次元ネットワーク構造を持つ。また、鉄を他の金属に置換した類似体(Prussian Blue Analogue, PBA, M-PBA (M=Co, Ni, Cu, etc))もPB同様の三次元ネットワーク構造を有している。PB及びPBAは、電解析出膜の作製とその電気化学応答性から、複合機能性材料として大きな注目を集め、電子ペーパー、触媒やセンサーなどへの応用が期待されてもいる。加えて、PB及びPBAは安価・簡便・大量合成が可能であり、実用化に適した物質である。しかし、これらは一般に溶媒に不溶性のため精密な分光化学的評価および実用化研究の障害になっていた。これまでに、PBおよびPBAがナノ結晶の凝集体として存在していることを明らかにし、豊富に存在する表面配位不飽和サイト (Figure 1)へ保護材を被覆させることによって水やトルエンへの分散に成功した。

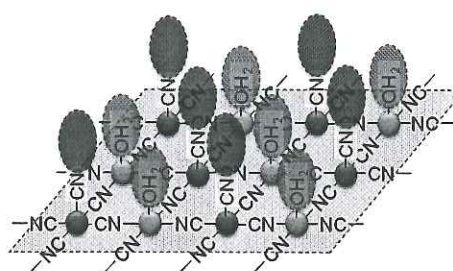


Figure 1. PB結晶表面の配位不飽和サイト。

本博士論文では、表面配位不飽和サイトを二種の保護材で修飾し物性制御を行ったPBナノ結晶ブタノール分散液の調製法と、Cu-PBAナノ結晶とPB結晶のFeの一部を他金属で置換した混合型PBAナノ結晶の分散化及び機能評価した。

PBナノ結晶の親水-疎水中間溶媒(ブタノール)分散を目的とした表面配位不飽和サイトの精密制御

水分散液は基板との濡れ性の点で、トルエン分散液は環境負荷の点で一長一短であり、それを解決するためにアルコール、特にブタノール分散液の調製が求められる。しかし、親水-疎水中間領域にあるブタノールへの分散は非常に困難である。そこで、水やトルエン分散液のように単一の保護分子で結晶表面を被覆するのではなく、異種の保護材を用いることによって、より精密な物性制御を行った。単一保護で、ブタノール高濃度分散液の調製はできなかったが、フェロシアン酸イオンと短鎖アルキルアミンを複合して用いることでその高濃度分散液の調製に成功した。また、この分散液を用いてITOガラス基板へ薄膜作製後、低温(100℃)加熱することで、PBナノ結晶を水やブタノールなどの溶媒へ不溶にさせるこ

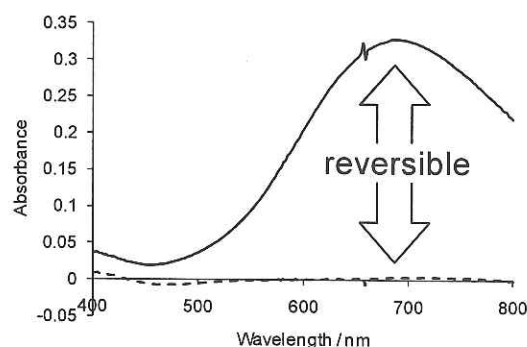


Figure 2. PB薄膜の酸化還元によるUV-vis吸収スペクトル変化。

とに成功した。作製した薄膜は、電解質中で青色⇄無色という可逆的な色変化を示した(Figure 2)。このように、トレードオフな関係にある高濃度分散化と薄膜作製後の溶媒可溶化防止を両立する優れた分散液の調製とその塗布膜の機能評価に成功した。

混合型PBAナノ結晶の合成及び分散液の調製と機能評価

新たな物性・機能制御のアプローチとして結晶内部に着目した。PBナノ結晶内部の一部のFeを他金属に置換することで新たな機能発現や、中間的な機能を持つPBAの合成を行い、機能評価を行った。

PB(青色)とNi-PBA(黄色)の中間領域にある緑色のPBAをFeとNiの金属比をコントロールすることで合成した(Figure 4)。得られたFeNi混合型PBAは、金属比に依存した色調変化を示し、Fe(II)→Fe(III)への電子移動に起因する吸収帯の深色効果を観測した。この吸収帯シフトは、PBナノ結晶分散液とNi-PBAナノ結晶の分散液の単純混合液やNi-PBAコア-PBシェルナノ結晶分散液では観測できなかった。

FeNi混合型PBAの機能向上の一つに耐塩基性が挙げられる。PBは中性~塩基性環境下で分解する欠点があった。これはセンサー応用などの際、機能低下につながりデバイス作製の問題点であった。FeNi混合型PBAは、PBの特徴である低電位での過酸化水素還元能と、Ni-PBAの特徴である耐塩基性を持つことが示された。

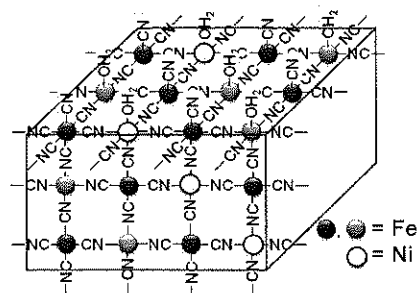


Figure 4. FeNi混合型PBAナノ結晶.

酸化型および還元型Cu-PBAナノ結晶の水分散液の調製と分光化学的評価

Cu-PBAナノ結晶水分散液の調製を行った。Cu-PBAの酸化型・還元型ともにバッチ法で合成し、それぞれのCu-PBAを表面被覆によって分散液の調製を行った。調製したそれぞれの分散液を用いて作製した薄膜は、電気的酸化還元によって同様の可逆的な赤色⇄黄色という色変化(Figure 3)を示した。AFM測定より、粒径は酸化型Cu-PBAが20 nm程度、還元型Cu-PBAが10 nm程度となり、酸化型Cu-PBAの方が大きいことが示された。また、酸化型Cu-PBAに比べて還元型Cu-PBAの方が安定であり、XPS測定により還元型Cu-PBAはCu(I)とCu(II)の混合電子価状態であることが示唆された。

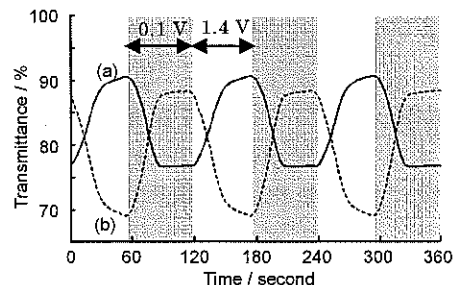


Figure 3. Cu-PBA薄膜の電気化学測定時の透過率((a)480 nm, (b)410 nm)変化.

これまでの表面配位不飽和サイトを用いた物性制御だけでなく、内部を制御することによって機能制御をすることに成功した。

論文内容要旨 (英文)

平成20年度入学 大学院博士後期課程

地球共生圏科学専攻物質生命化学分野

氏名 石崎 学

印

論文題目 Structural and Functional Control of Prussian Blue and Its Analogs
~Nanoarchitecture of Coordination Polymer Nanoparticles~

Over three centuries, the multifunctionalities of Prussian blue (PB) and its analogs (PBAs) have resulted in recently renewed scientific and industrial applications. Systematic control of the metal composition ratios of PBAs has been an essential factor to create a variety of electronic and magnetic interactions via the cyano-bridged d- σ and d- π bonding network. To fabricate thin films and fine patterns of such functional materials, the importance of printed electronics has globally increased because wet techniques, represented by ink-jet printing, will provide simpler, greener, and more versatile processes.

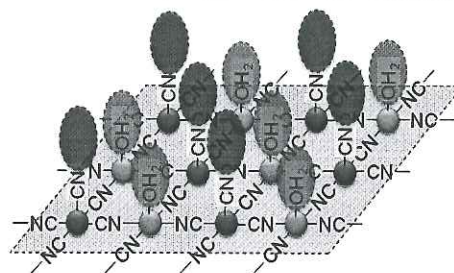


Figure 1. Surface unsaturated coordination sites on PB nanoparticle.

In my doctoral thesis, I have reported preparation of dispersible PB and PBA nanoparticles (NPs) using surface unsaturated coordination sites (Figure 1) into greener solvents, and its functional control using crystal inside metal composition.

Dispersion Control of Surface-charged PB NPs into Greener Solvents

The insoluble PB was dispersed into greener solvents as surface-charged nanoparticles via their surface modification using $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ and various alkylamines. The butanol-dispersible PB nanoparticles afford homogeneous spin-coated films on various substrates. The chemisorbed *n*-propylamines of the PB NPs are thermally released at 100 °C from their surfaces to present stubborn electrochromic PB films adhering on the substrate via mutual coordination-bonding networks. The PB spin-coated film shows reversible electrochromism between blue and colorless.

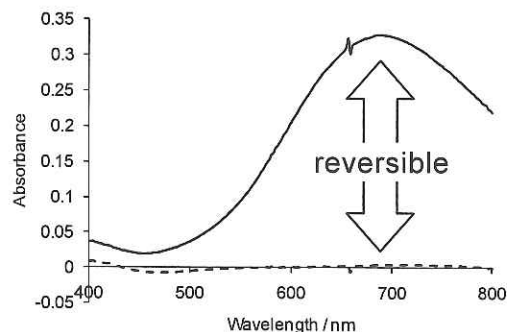


Figure 2. UV-vis absorption spectra of the spin-coated film of the PB nanoparticles via electrochemical redox reaction cycles.

Preparation of Mixed-metal PB NPs

Mixed-metal PB NPs, $\text{Fe}_x\text{Ni}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($x + y = 3$, $z = 8-12$) (Figure 3), were dispersed into water and *n*-butanol. In their transparent dispersion solutions, a systematic bathochromic shift of charge-transfer bands due to the $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$ components was observed depending on the metal composition ratios of Fe and Ni.

PB is generally decomposed under alkali OH^- conditions. It is revealed that FeNi mixed-metal PBA has a resistance property against OH^- and shows a high electrochemical activity for H_2O_2 catalytical decomposition.

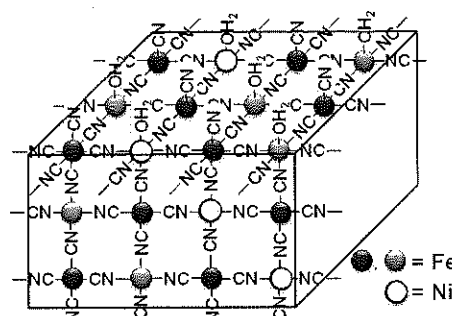


Figure 3. FeNi mixed-metal Prussian blue nanoparticle.

Synthesis of Water-dispersible Copper PBA NPs and Electrochromism of The Thin Films

Cu-PBA has been synthesized as an insoluble aggregated solid of NPs. The Cu-PBA NPs bore negative surface-charge via their surface modification using $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ and were stably dispersed into water from the insoluble solid. Spin-coated thin films consisting of the Cu-PBA NPs on ITO glass substrates showed reversible electrochromism between red (reduced form) and yellow (oxidized form) (Figure 4). The spectroscopic investigation revealed that the reduced form of Cu-PBA was a mixed valence form included Cu(I) and Cu(II).

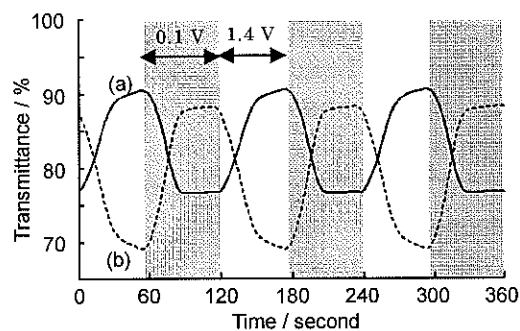


Figure 4. Time course change in transmittance at 480 nm (a) and 410 nm (b) of the spin-coated film of the Cu-PBA nanoparticles under applied two alternate potentials.