

学位論文

プルシアンブルーおよびその類似体ナノ結晶の
分子/イオン吸脱着特性

2019年3月

山形大学大学院 理工学研究科

浅井 幸

目次

1.	序論	4
1.1	プルシアンブルーの歴史	4
1.2	構造とその特徴	5
1.3	略語の定義	7
1.4	空孔とその定義	7
1.5	吸着サイト	8
1.6	吸着様式	9
1.7	吸着・脱離に関する応用研究例	11
1.7.1	先行応用研究まとめ	11
1.7.2	先行応用研究の具体例	12
1.8	本研究の目的	18
2.	プルシアンブルー型錯体の格子定数制御	21
2.1	序論	21
2.2	実験および解析法	24
2.2.1	使用試薬	24
2.2.2	使用装置	24
2.2.3	合成法	25
2.2.4	化学組成式の決定	26
2.2.5	XRD の測定	26
2.2.6	結晶構造の解析（結晶子サイズ）	26
2.2.7	結晶構造の解析（格子定数）	27
2.2.8	画像	28
2.3	結果	28
2.4	考察	31
3.	プルシアンブルー型錯体の分子吸着挙動	35
3.1	序論	35
3.2	実験および解析法	38
3.2.1	使用装置	38
3.2.2	吸着等温線について	38
3.2.3	吸着等温線の測定	40
3.2.4	吸着等温線の解析（Langmuir モデル）	41
3.2.5	吸着等温線の解析（比表面積 BET 式）	42
3.2.6	吸着等温線の測定	42
3.2.7	エンタルピー計算	43

3.2.8	In-situ XRD の測定	44
3.2.9	In-situ FT-IR の測定	45
3.3	結果	46
3.4	考察	53
3.4.1	吸着量	53
3.4.2	吸着等温線のフィッティング	57
3.4.3	吸着サイト	62
3.4.4	空孔サイズと吸着量	67
3.5	まとめ	69
4.	プルシアンブルー型錯体のイオン吸着挙動	70
4.1	序論	70
4.2	実験および解析法	75
4.2.1	試薬	75
4.2.2	使用装置	76
4.2.3	インク調整	76
4.2.4	基板への塗布	77
4.2.5	電気化学測定法	77
4.2.6	サイクリックボルタンメトリー (CV)測定	78
4.2.7	クロノアンペロメトリー(CA)測定	78
4.2.8	電気化学的処理前後の IR スペクトル(ATR)	79
4.3	結果	79
4.4	考察	82
4.4.1	CdHCF と CuHCF の電気化学的特性	82
4.4.2	Cs ⁺ と K ⁺ の吸着様式	85
4.4.3	酸化還元反応前後の FT-IR スペクトル	86
4.5	まとめ	92
5.	まとめ	93
	参考文献	95
	謝辞 105	
	Appendix	106

1. 序論

プルシアンブルーは長い歴史を持つ化合物であるが、多孔性物質として近年非常に活発な研究が行われている。この第1章では本論文の目的の背景を知るためにプルシアンブルーの歴史から概観し、構造やその特徴、先行研究について述べる。

1.1 プルシアンブルーの歴史

プルシアンブルー (PB)は 1706 年頃にベルリンで Diesbach と Dippel によって初めて純粋な青色の合成顔料として発見された¹。1710 年、無毒な顔料として発表され販売されたが、その発見者と製法は商業的価値のため秘密にされた。

当時は青色顔料としてラピスラズリを用いたウルトラマリンブルー、アズライトなどを粉末にしたものなどが用いられてきたが、いずれも産地が限られ純金と同程度の価格で取引されるほど極めて高価であった。PB はこれらの顔料に比べて非常に安価であったため発表後急速に広まり、Figure 1(a)のような葛飾北斎の富嶽三十六景やゴッホの星月夜など多くの名画を生み出し、現在でも使用されている。

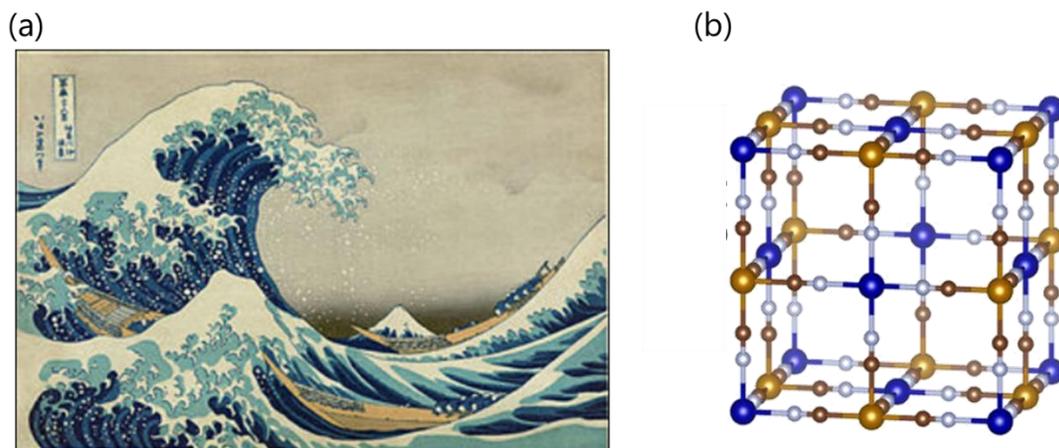


Figure 1. (a) PB を顔料として用いた絵画. 葛飾北斎, 富嶽三十六景 (b) PBA の構造.

その製法が明らかにされたのは 1724 年に Woodward らがラテン語で Phil. Trans. 誌上で発表したときである²。その後すぐにヨーロッパの国々で PB の合成や研究が始められ、発見からほぼ一世紀を経た 1806 年、プルーストによって Figure 1(b)に示すような鉄イオンとシアン化物イオン (CN⁻) から成ることが提案された。その後 18 世紀後半から 20 世紀の初頭にかけてプルシアンブルーの製法, 物理・化学的性質, その組成と構造などが詳しく研究された。そして 20 世紀に入ってから完全にその構造が確定した。

1.2 構造と特徴

PB の結晶は Figure 2 に示したようなナノ結晶として得られる。NaCl 型をとる立方晶であり化学組成式は $A_yFe[Fe(CN)_6]_x \cdot zH_2O$ で表される。2 種類の Fe 元素を持ち、この Fe 元素を他の金属に置換すると同様の結晶構造を持つプルシアンブルー類縁体(PBA; Prussian Blue Analogues)が得られる。PBA の組成式は $A_yM[M'(CN)_6]_x \cdot zH_2O$ で示され、A は 1 価の陽イオン、M, M' は Fe, Co, Zn, Ni, などの遷移金属イオンを表す。この金属置換した PBA は合成時の試薬を変えることにより容易に合成することができる。

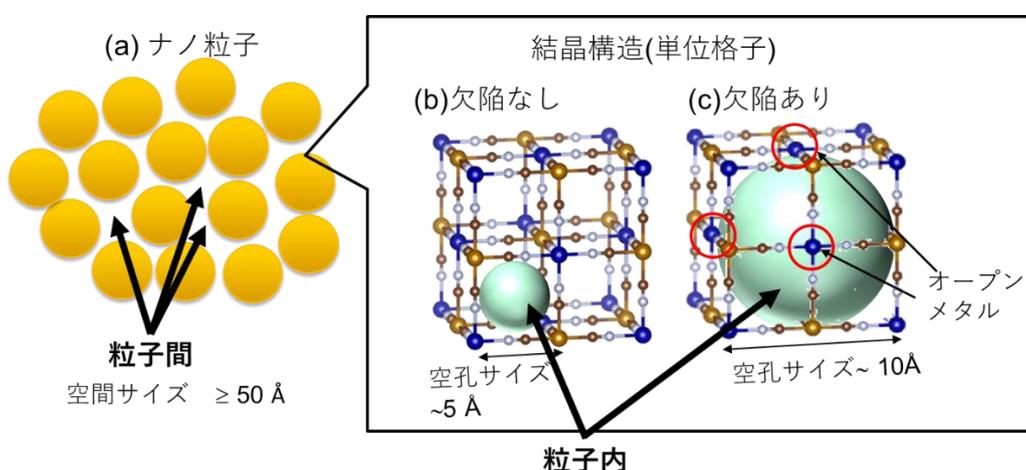


Figure 2. プルシアンブルー類縁体(PBA, 組成式 $A_yM[M'(CN)_6]_x$)の構造. (a) PBA のナノ結晶, (b) PBA の結晶構造. 金色の大球は金属 M', 青色の大球は金属 M, 金色の小球は C, 灰色の小球は N 原子をそれぞれ表す. 緑の球は存在する空孔を示している.

PBA の構造の大きな特徴の一つとして組成制御により構造の欠陥数を比較的自由に設計できることが挙げられる。PBA は Eq.1 の反応式に従って水溶液中で容易に合成でき、2 種類の試薬のモル比により $[M'(CN)_6]^{b-}$ の欠陥が導入される。



欠陥のない構造を Figure 2(b)に、欠陥のある構造を Figure 2(c)に示した。この欠陥により生じるサイトを欠陥サイトと呼び、 $1-x$ はその欠陥率を示す。Figure 3(a)–(c)に欠陥率 $1-x$ を変化させた場合に得られる理想的な結晶構造の変化を示した³。ここでは例として A が 1 価、M, M' が 2 価の陽イオンの場合を示す。 $x=1$ 、すなわち 2 つの金属イオ

ンのモル比を同じにした場合、Figure 3(a)のような完全結晶が得られることが期待される。1-x = 0.25 の場合を Figure 3(b)に、1-x = 0.50 の場合を(c)に示す。

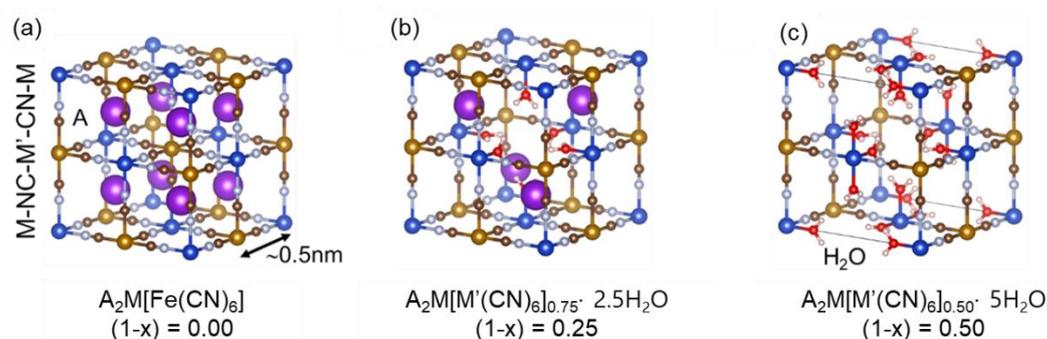


Figure 3. PBA($A_yM[M'(CN)_6]_x \cdot zH_2O$)の欠陥率 (1-x)の違いに伴う結晶構造の変化の模式図。(a) 欠陥率 0, (b) 欠陥率 0.25, (c) 欠陥率 0.5³ (Reproduced with the permission from The Royal Society of Chemistry).

この欠陥のとなりに位置する金属は、配位可能な位置に配位子が存在していない、いわゆるオープンメタルサイトとなる。大気中では通常 H_2O 分子が配位しているが、この欠陥率が変わると電荷的中性を保つために陽イオン(A^+)の数が変化する。つまり欠陥の導入量が増加するにつれて A^+ の含有量は減少する。陽イオンの存在は機能発現に大きな影響を与えるので、その意味でも欠陥サイトは極めて重要になってくる。

その他の特徴としてはフレームワーク構造をもつことが挙げられる。PBのフレームワーク構造が機能に多様性を持たせている。Fe間の距離は約0.5 nm程度であり、ナノスケールの空孔がある。この空孔を利用して陽イオンやガス分子を吸着し、それらの吸着材⁴⁻¹⁰としての応用研究が進められてきている。吸脱着する陽イオンや分子は空孔の大きさに依存するため、選択性が高いことも特徴である。代表的なものはセシウムイオンの吸着能である¹¹⁻¹⁸。

1.3 略語の定義

プルシアンブルーおよびその類縁体に関する略語を以下のように定義する(Table 1)。

Table 1. プルシアンブルーおよびその類縁体に関する略語

略語	名称	組成式
PB	プルシアンブルー	$A_yFe[Fe(CN)_6]_x \cdot zH_2O$
PBA	プルシアンブルー類似体	$A_yM[M'(CN)_6]_x \cdot zH_2O$
MHCF	ヘキサシアノ鉄酸金属	$A_yM[Fe(CN)_6]_x \cdot zH_2O$
MHCCo	ヘキサシアノコバルト酸金属	$A_yM[Co(CN)_6]_x \cdot zH_2O$
CdHCF	ヘキサシアノ鉄酸カドミウム	$A_yCd[Fe(CN)_6]_x \cdot zH_2O$
CuHCF	ヘキサシアノ鉄酸銅	$A_yCu[Fe(CN)_6]_x \cdot zH_2O$
MnHCCo	ヘキサシアノコバルト酸マンガン	$A_yMn[Co(CN)_6]_x \cdot zH_2O$
CuHCCo	ヘキサシアノコバルト酸銅	$A_yCu[Co(CN)_6]_x \cdot zH_2O$
CoHCCo	ヘキサシアノコバルト酸コバルト	$A_yCo[Co(CN)_6]_x \cdot zH_2O$

1.4 空孔とその定義

多孔性高分子の吸着性能はそれらが持つ空孔のサイズに大きな影響を受ける。IUPACは次のように空孔サイズ名を定義している。マイクロ孔 (Microporous)は直径 2 nm より小さい空孔、メソ孔 (Mesoporous)は直径 2–50 nm、マクロ孔 (Macroporous)は 50 nm より大きな空孔である¹⁹。

PBA は結晶と結晶の間に 50 Å (5 nm)以上のメソ孔~マクロ孔、結晶構造内に 10 Å (1 nm)以下のマイクロ孔を持っている。結晶構造内の空孔は欠陥がない時は 5 Å (0.5 nm)程度だが、欠陥がある場合は 10 Å (1 nm)程度の大きさの空孔となる(Figure 2)。

この論文内では PBA のもつ 50 Å (5 nm)以上のメソ/マクロ空孔を粒子間、結晶構造内の 10 Å (1 nm)以下の空孔を粒子内と記述する。

Lee らは PB の中にアルギン酸などをバインダーとして加えることにより、ここにさらに大きなマクロ孔を生成させ、新たな機能を追加している²⁰。Figure 5 にそれぞれの空孔の走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; SEM)および透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope; TEM)画像を示した。

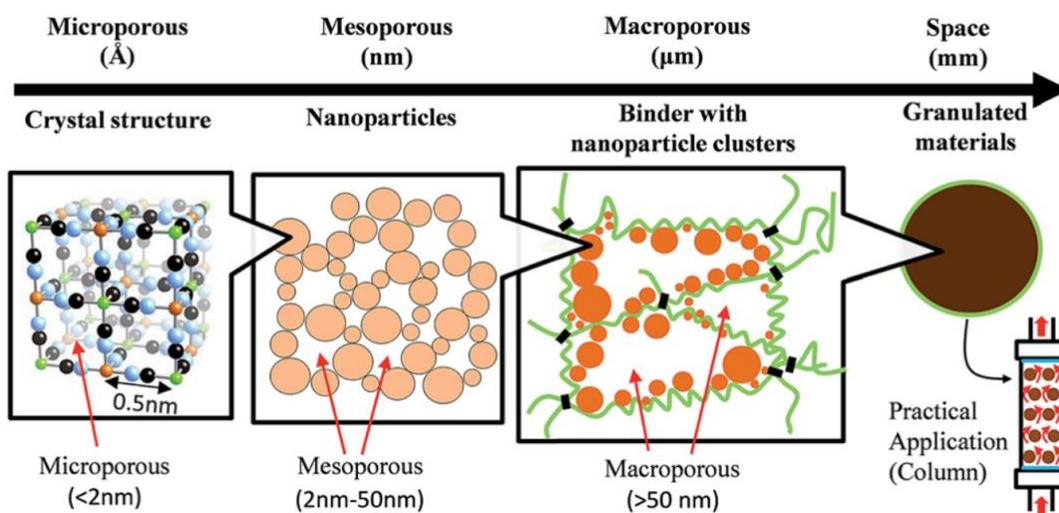


Figure 4. 吸着カラムに関するマルチスケール構造設計の模式図²⁰ (Reproduced with the permission from The Royal Society of Chemistry).

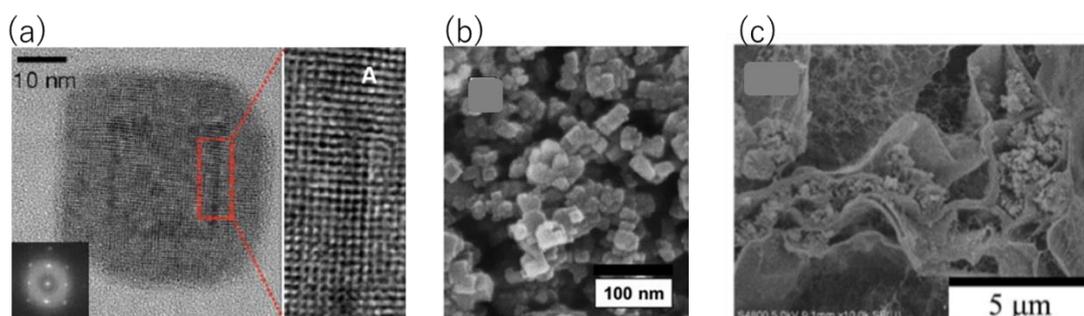


Figure 5. PBA の細孔画像. (a) マイクロ孔(microporous)の TEM 画像²¹ (Reprinted from *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 346, 32–61, with permission from Elsevier), (b) メソ孔(mesoporous)の SEM 画像²², (c) マクロ孔(macroporous)の SEM 画像²⁰ (Reproduced with the permission from The Royal Society of Chemistry).

1.5 吸着サイト

プルシアブルー型錯体の吸着サイトは空隙サイト (interstitial site)、欠陥サイト (vacancy site)の2種類がある(Figure 6)⁷。

単位格子の $1/8$ の立方体の8つの金属サイトを頂点と、12個のCN基で架橋され形成される立方体状のサイトが空隙サイト(interstitial site)である。それに対して Figure 6 に示したように結晶構造内に欠陥がある場合、単位格子の面心の位置にある6つの金属がオープンとなる。この6つの金属に生じるオープンメタルサイトが欠陥サイト(vacancy

site)である。そのオープンメタルサイトは吸着質と配位結合をつくることができる。PBAは高密度の欠陥を持つことができ、その拡張した空孔は吸着に必須である。

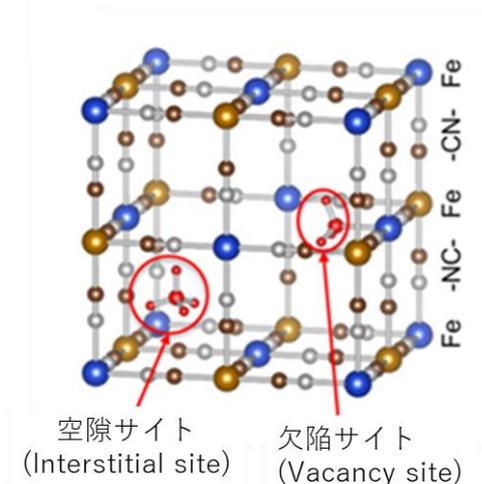


Figure 6. 欠陥を持つPBの2種類の吸着サイト。

1.6 吸着様式

多孔性物質による小さな分子、イオンの吸着は粒子径や欠陥、格子定数といった構造に強く依存する²³⁻²⁵。

粒子径はPBAの吸着性能と関連があり、その粒子径は合成方法で制御することができる²⁶。例えば第2章2.2に詳述するフロー合成法を用いて合成すると、合成時の試薬の流速により得られるPBAの粒子径を制御することができ、より均一な粒子径で合成することができる(Figure 7(a))。またそれらは粒子径が小さいほど優れたCs⁺吸着性能を示し(Figure 7(b))、最も小さな一次粒子を持つCuHCFはバッチ合成したものに比べてCs⁺吸着において飽和吸着容量で1.4倍、疑似二次吸着理論で速度定数は7.7倍にもなった。また、使用する試薬やその濃度を同じにしても流速(R_F)を変えるとその組成は変わってくる。Figure 7(c)に流速とその時の組成から推測されるCs⁺の最大吸着容量の関係を示した。合成時の流速を早くすればするほど、K⁺導入量から推測される吸着量と実測値があってくることが分かる。つまり、結晶が小さいほど実験値と理論値の整合性がとれてくることを意味しており、ナノ粒子を使う意義となる。大きな粒子では吸着様式が予測しにくいためである。

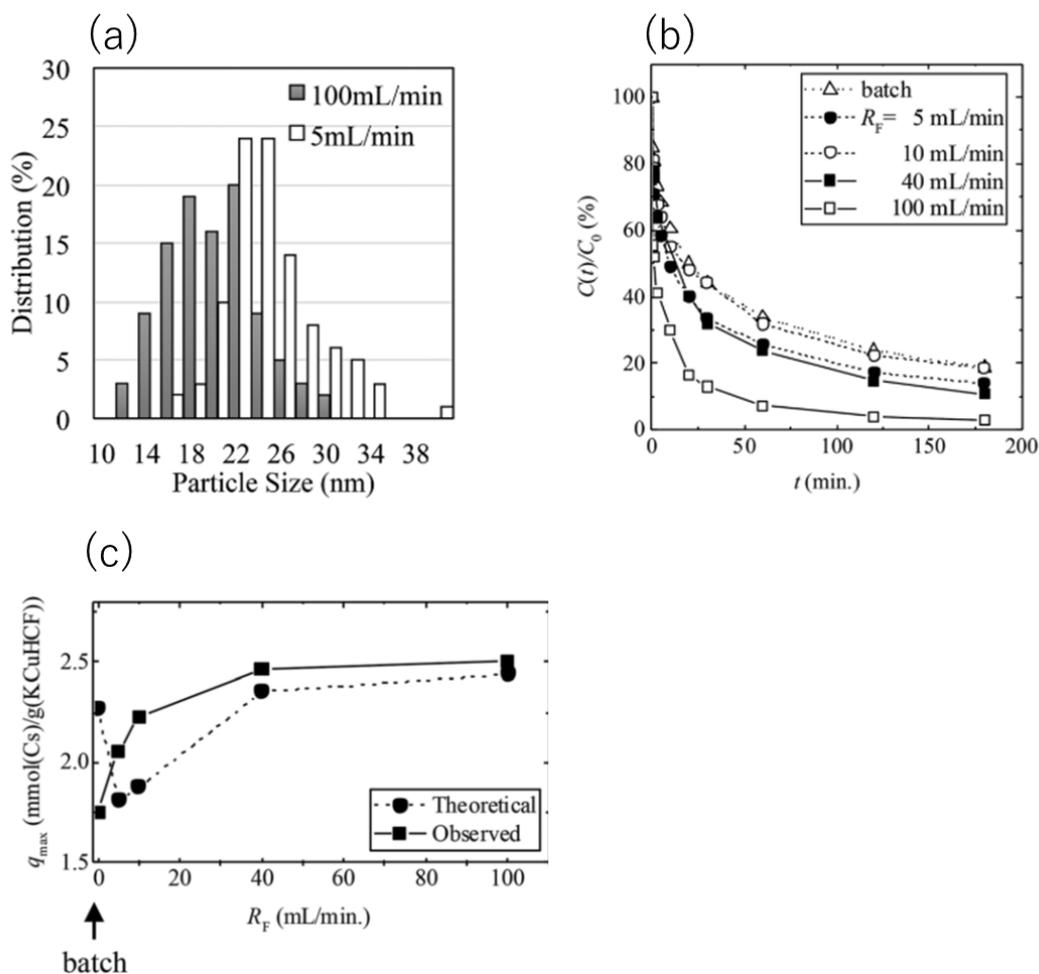


Figure 7. (a) 流速 5 mL/min と 100 mL/min 時の PBA ($K_{0.67}Cu[Fe(CN)_6]_{0.67}$) ナノ粒子サイズ分布図, (b) 振とう時間 t に対する溶液中の Cs 濃度 ($C(t)/C_0$) の変化, (c) PBA($K_{0.67}Cu[Fe(CN)_6]_{0.67}$) の合成時流速と飽和吸着容量の変化. $R_F = 0$ はバッチ試験時のものを示す²⁶ (Adapted with permission from The Royal Society of Chemistry.).

PBA 結晶内に存在する $[M'(CN)_6]^{\beta-}$ の欠陥数も PBA の吸着性能と深い関わりがある。含有アルカリイオン数は電荷的中性条件のため欠陥数により決まる。PBA の組成式を $A_yM[M'(CN)_6]_x$ とすると、含有アルカリイオン (A^+) 数は y 、欠陥数は $1-x$ で表すことができる。吸着量は含有アルカリイオン数、欠陥数のどちらにも依存する。

例えば、 Cs^+ イオンなど荷電をもった吸着質は空隙サイトに存在する含有アルカリイオンとのイオン交換で吸着されると考えられている。 Na^+ や K^+ の含有量を向上させることで吸着容量の向上が図れる。実際、PBA ナノ粒子 ($K_{0.67}Cu[Fe(CN)_6]_{0.67}$) で 2.4 mmol/g という高容量が実現されている²⁶。この値は以下のように計算した Cs^+ 吸着の理論量とほぼ一致する。Figure 2 に示す格子を単位格子とするとこのときの PBA ナノ粒子の組成式

は $K_{0.72}Cu[Fe(CN)_6]_{0.68} \cdot 3.2H_2O$ と実験的に求められており、単位格子式は $K_{2.72}Cu_4[Fe(CN)_6]_{2.88} \cdot 12.8H_2O$ と表すことができる。この組成式量は 1206 であり、アボガドロ定数で割ることにより単位格子の重量 $2.00 \times 10^{-21} \text{ g}$ が得られる。ここに 2.72 個の K^+ が含有されているのでこのモル数はアボガドロ定数および単位格子あたりの重量で割ると 2.4 mmol/g の K^+ となり、これと等量の Cs^+ が吸着されることになる。

また、欠陥数による吸着性能の違いとしては NH_3 吸着の例があげられる。PB 型錯体のうち異なる欠陥サイト数を持つ、PB ($K_{0.23}Fe[Fe(CN)_6]_{0.74}$) と $CoHCCo (Co[Co(CN)_6]_{0.60})$ の NH_3 吸着等温線の結果、1 気圧での NH_3 吸着量はそれぞれ 12.5 と 21.9 mmol/g と報告されている²⁷。アンモニア分子は含有アルカリイオンに占有されていない空隙サイトと欠陥サイトに存在するオープンメタルとの両方のサイトに吸着されると考えられる。これを以下のように計算すると理論上の吸着量は PB と $CoHCCo$ はそれぞれ 15.0 と 23.4 mmol/g となり、実際の吸着量とはほぼ一致する。

Figure 2 に示す格子を単位格子とすると PBA の単位格子組成式は $A_{4y}M[M'(CN)_6]_{4x}$ と表すことができる。理論上、これらの空隙サイトに吸着される NH_3 数は $8-4y$ 、欠陥サイトに吸着される NH_3 数は $(1-4x) \times 6$ である。 $[M'(CN)_6]^{b-}$ は 6 個の金属原子と配位するので 1 つの欠陥につき 6 個のオープンメタルサイトが出現するためである。これらの和をとることで理論上の NH_3 総吸着量を計算することができる。

1.7 吸着・脱離に関する応用研究例

1.7.1 先行応用研究まとめ

プルシアンブルーの近年の応用研究例としてはレアメタルフリー二次電池の電極、放射性セシウム吸着材、調光ガラス用部材²⁸⁻³⁰、ガス吸着・吸蔵材料^{27,31}、触媒³²、水素伝導体³³、センサ電極³⁴、光磁性体³⁵などが挙げられる。Table 2 に最近の研究例の大きなまとめを記載した。

Table 2. 先行研究例まとめ

	FeHCF	CuHCF	FeHCCo
二次電池	36,37,46–48,38–45	49–54	55
放射性セシウム吸着材	17,56,65–74,57,75–78,58– 64	13,15,86– 94,58,79–85	
エレクトロクロミック素子	15,22,102–111,47,112– 121,95,122–131,96,132– 141,97,142–151,98,152– 161	15,158,167,17 2	
ガス吸着・吸蔵材料	7,8,179–184,10,79,173– 178	7,185	7,185
触媒	95,96,186–192	193,194	186,188,195
水素伝導体	196		
光磁性体	197		198,199

数字は参考文献番号を表す.

1.7.2 先行応用研究の具体例

PBA のフレームワークに対する陽イオンや分子の吸着特性は、有害物質の除去などの実用的な応用例とともに注目をあびてきている^{7,9,10,36}。前述した通り PBA の空孔は 0.5 nm 程度であるため、吸脱着にはアルカリ金属イオンや H₂O, NH₃ などの小さな分子が対象となる。この項ではガス吸着、水中でのイオン吸着、電気化学吸着に関する具体的な先行研究を挙げる。

ガス吸着の例としては 2005 年に Kaye らは Figure 8 に示したように M₃[Co(CN)₆]₂ の金属 M を各種置換した PBA が水素に高い吸着性能を示すことを報告した¹⁰。これは PBA が気体を吸着した最初の報告である。

また、2018 年には高橋ら⁷が PBA の 1 つである CoHCCo(A_yCo[Co(CN)₆]_x)が多孔性アンモニア吸着材の既存の報告の中で最高の吸着容量を示すことを報告した (Figure 9)。これは欠陥サイト数が増大し NH₃ 雰囲気下で安定性が増したことにより高い吸着容量が実現した。H₂O が配位した状態では、吸着した NH₃ が別サイトの配位水からプロトンを受け取り、NH₄⁺の形で内部へと取り込まれる (PB·H₂O + NH₃ → PB·OH·NH₄)。この反応により、PB は 15 ppbv と非常に低い NH₃ 濃度下でも 0.3 mmol/g と高い吸着容量を示した (Figure 9(b))²⁷。これは大気中の非常に微量な NH₃ も吸着できることを意味しており、かつ再生可能であることも明らかになった。

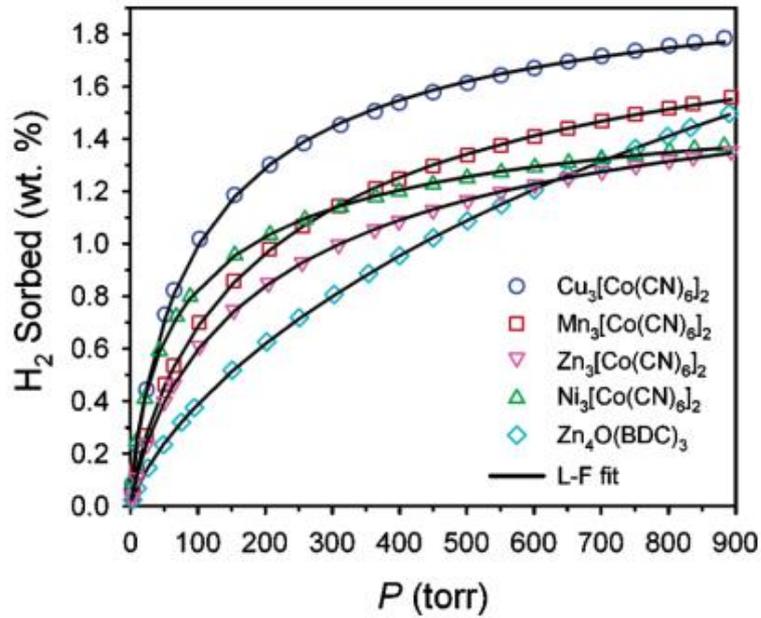


Figure 8. $M_3[Co(CN)_6]_2$ ($M = Mn, Ni, Cu, Zn$) と $Zn_4O(BDC)_3$ の水素吸着等温線¹⁰(Reproduced with the permission from Copyright 2018 American Chemical Society).

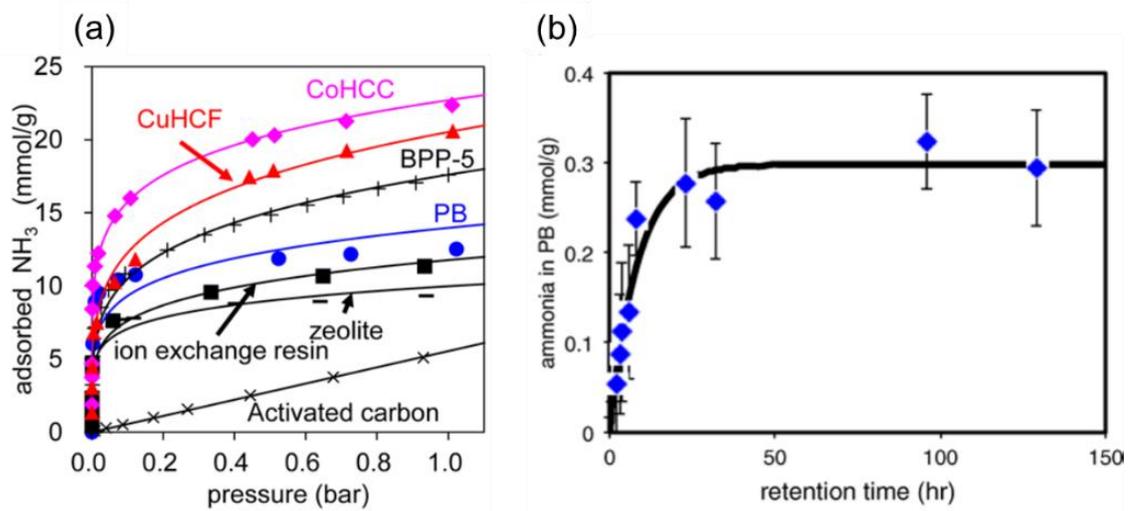


Figure 9. (a) PB 型錯体と既存のアンモニア吸着に対する 25°C 吸着等温線, (b) $1410\text{--}2060\text{ cm}^{-1}$ の FT-IR ピーク比率の時間依存²⁷ (Reproduced with the permission from Copyright 2018 American Chemical Society).

$M_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ ($M = Co, Zn$)を用いた $CO_2, N_2, SO_2, NO, H_2S$ の純ガス吸着も報告されている⁸。30 bar 下で $CoHCCo$ と $ZnHCCo$ はそれぞれ 22 wt% (5 mmol/g), 35 wt% (7 mmol/g)の二酸化炭素を吸着する。また 1 bar 付近の平衡圧力下では $CoHCCo$ は SO_2, H_2S, NO をそれぞれ 2.5, 2.7, 1.2 mmol/g 吸着する(Figure12)。

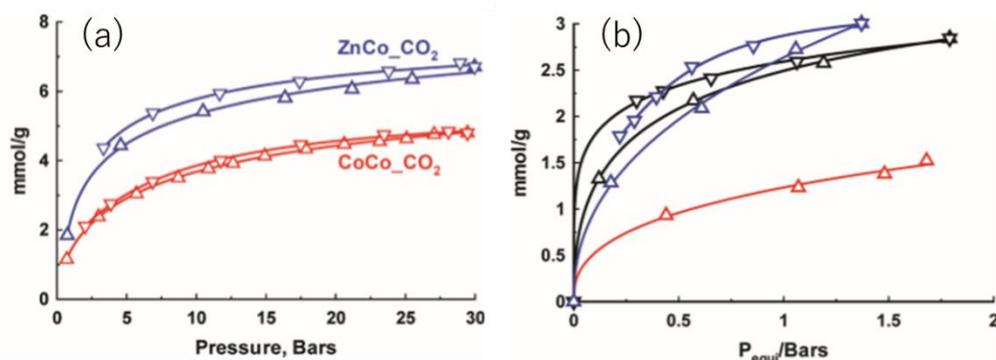


Figure 10. (a) $CoHCCo$ ($CoCo$)と $ZnHCCo$ ($ZnCo$)の室温における二酸化炭素吸着 (Δ)と脱離 (∇), (b) $CoHCCo$ の吸着 (Δ) と脱離 (∇). SO_2 (黒), H_2S (青), NO (赤), 室温, 2 bar 平衡圧力⁸ (Reproduced with the permission from Copyright 2018 American Chemical Society).

PBA のガスの吸着例として他には炭化水素を吸着させた報告がある⁹ (Figure 11(a))。 $CoHCCo$ ($Co[Co^{III}(CN)_6]_{0.66} \cdot 5.2H_2O$) を用いてクロマトグラフィーによりヘキサンとペンタンを分離することも試みられている(Figure 11(b))。

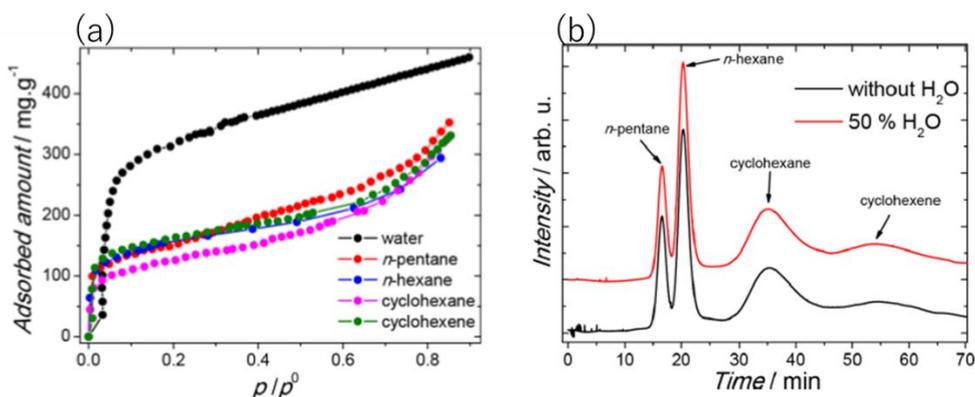


Figure 11. (a) $CoHCCo$ による炭化水素の蒸気吸着(303 K), (b) $CoHCCo$ による炭化水素のクロマトグラフ分離(523 K)⁹ (Reproduced with the permission from Copyright 2018 American Chemical Society).

次に水中からの陽イオン吸着の例を挙げる。水中からの陽イオンの自然吸着として最も代表的なものとして核生成物回収としての放射性Csイオンの吸着があげられる。

プルシアンブルーを水中で合成するときに溶解しているセシウムイオンを取り込むことが発見されたのは1946年ごろのことである¹²。その後、その機能を利用し放射性セシウム処理に活用されてきた。例えば、チェルノブイリ原子力発電所事故の時は牛の餌に混ぜて食べさせることで牛乳中の放射性セシウムイオン濃度の低減に利用され³⁷、福島第一原子力発電所の放射性物質漏洩事故の際は汚染水処理に利用された³⁸。

また1958年にはCs⁺溶液中でZnやNiなどの金属とフェロシアン化カリウムを混合することによりCs⁺を回収する方法が報告されている⁴。

Cs吸着の選択性については2018年に高橋らによって明らかにされた³。1.6項に記載したようにPBは2種類の吸着サイトがあり、大気下ではそれぞれに水を吸着している。K_yCu[Fe(CN)₆]_{1-x}·zH₂Oの組成としたときのCuHCFでは0.25 < x < 0.5の範囲においてy = 2-x, z = 10xの関係式が成り立っている(Figure 12)。z = 10xという式はK⁺のない空隙サイトと、欠陥サイトのCuに全て水が配位しているとした時の理論値の和に等しい。つまり、CuHCF内の水は全て格子内に単独で存在するものであり、K⁺は完全な脱水状態にあることを意味している。Cs⁺の高選択性はK⁺が完全に脱水状態にあるために起こる。水和エネルギーの差がそのまま吸着エネルギーに影響するようになるためである。

またDurgaらはCuHCF(K_{0.76}Cu[Fe(CN)₆]_{0.69}·3.6H₂O)を用いて水に溶解したアンモニアを回収できることを報告している⁵。K⁺やNa⁺が高濃度で共存していても高回収率でアンモニアを回収でき、かつ幅広い範囲のpHでも働くので、いろいろな環境水からのアンモニア回収が期待される。その機構はアンモニアイオンとカリウムイオンとのイオン交換である。

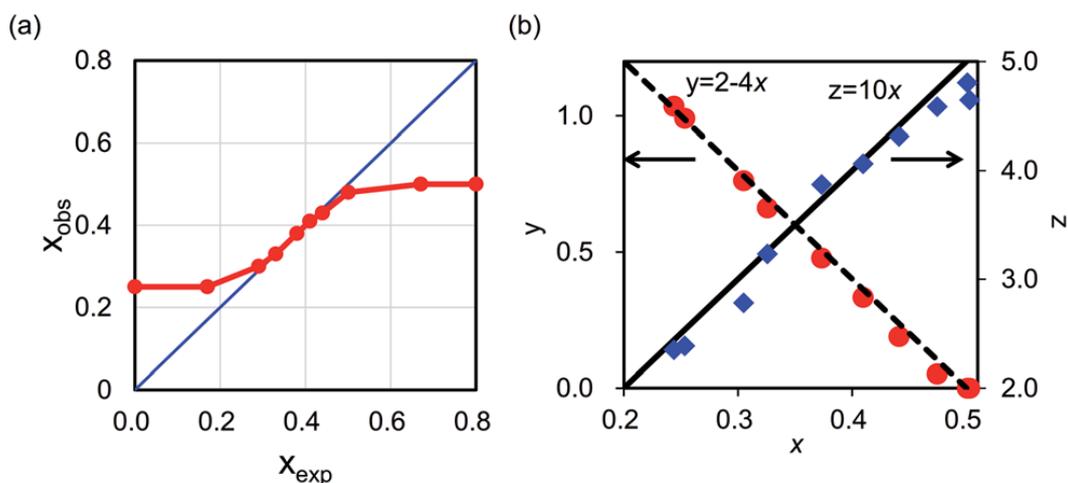


Figure 12. $KCuHCF$ の化学組成式を $K_yCu[Fe(CN)_6]_{1-x} \cdot zH_2O$ とした時の(a) 欠陥率(x)の予想値(x_{exp})と観測値(x_{obs})の関係, (b) x, y, z の関係³ (Reproduced with the permission from The Royal Society of Chemistry).

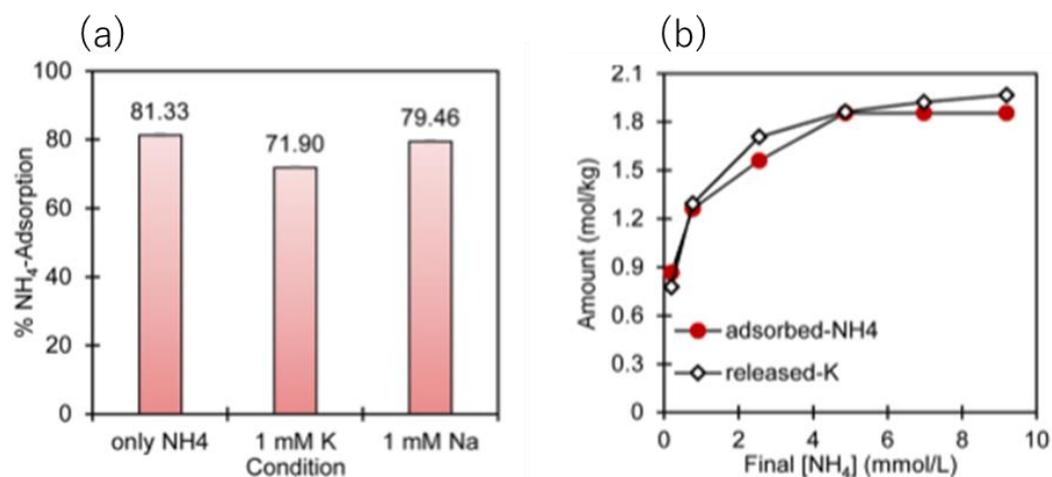


Figure 13. (a) $CuHCF$ の Na^+ や K^+ に対する NH_4^+ 吸着の優位性. $NH_4Cl, KCl, NaCl$ の 1 mmol/L 水溶液. 溶液 pH = 6.5, (b) $CuHCF$ のアンモニア吸着の Langmuir 吸着等温線モデル⁵ (Reproduced with the permission from Copyright 2018 American Chemical Society).

電気化学吸着も多くの先行研究がある。PBA($A_yM[M'(CN)_6]_x$)のMやM'の価数はそれらが酸化還元活性ならば電気化学的に容易に変えることができる。電気化学反応は金属の価数変化とそれに伴うLi⁺やNa⁺などのPBA空孔内へのイオンの吸脱着によるものである。

また、PBAの電気化学反応は陽イオンの吸脱着を伴うため、それを目的とした電気化学特性もまた数多く調べられている^{22,39,48-56,40-47}。代表的なものに電気化学的セシウム回収⁵⁷⁻⁵⁹が挙げられる。

CuHCFを塗布して電極として用いたときの電気化学特性はアルカリイオン種により酸化還元ピーク位置が変化することが報告されている⁵⁸。この報告ではFigure 14に示したようにCs⁺の場合、最も高電位側において酸化還元反応、すなわちCs⁺の吸脱着反応が発生する。この反応電位の違いを利用すると様々なイオンの混合溶液からCs⁺だけを選択的に吸着し、他の溶液に脱離して再生・繰り返し利用が可能となる⁶⁰。この反応はCuHCF特有の反応であり、金属置換によって実現できた。

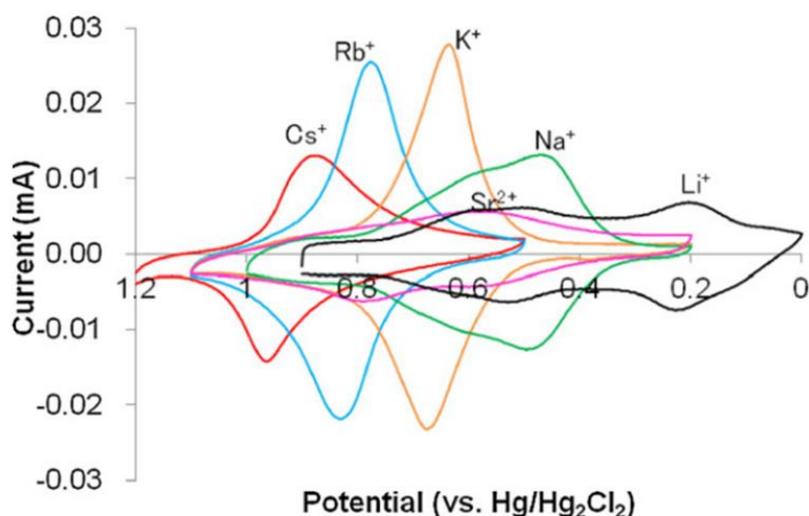


Figure 14. CuHCF 薄膜の電気化学応答の支持電解質中イオン依存性⁶⁰ (Reprinted with permission from Elsevier).

また二次電池の場合、酸化還元電位は電気駆動力に大きく影響する。現在既に実用化されて市場に出回っているのはリチウムイオン電池である。リチウムイオン電池は、電解質中のリチウムイオンが電気伝導を担う二次電池である。しかし、リチウムはレアメタル（希少金属）であり、製品の高価格化という問題点を抱えている。

ナトリウムやカルシウムの二次電池はリチウム電池に比べて安全で環境にやさしく低コストであるため、次世代の有望な電池候補である。

PBA のイオンの吸脱着を利用して電池の正極材料への使用が期待されている⁶¹。ここでは PB を優れた K⁺キャプチャーとして正電極に用い、電流 1 A/g (7.5 mA/cm²相当) で最大エネルギー密度 28 Wh/kg を示し、98%の容量を保持して 1200 サイクルを達成している。

ナトリウムイオン電池に関しては Na⁺を含んだ CoHCF を用いて、薄膜電極の容量(135 mAh/g)が 2 電子反応の理想値(125 mAh/g)に非常に近く、100 サイクル後においてもクーロン効率が 98%程度を保ったままであることが明らかにされている⁴⁵。

また、カルシウムイオン電池に関する研究も進められている。カルシウムは 2 価のイオンであるため、理論上はリチウムイオン電池の 2 倍の容量が実現できる。実際、理論容量の半分程度に相当する 40–50 mAh の容量で、3 サイクル目以降のクーロン効率が約 90%で一定と報告されている⁶²。サイクル性能が優れた理由としては、X 線回析(XRD)、X 線光電子分光法による調査の結果、「プルシアンブルー類似体の壊れにくい構造と良好な電荷バランスに由来していることが判明した」としている。

1.8 本研究の目的

以上のように PBA は小さな分子やイオンを吸着するのに最適な大きさの空孔を持ち、それらを利用した先行研究も多い。Table 3 に構造を系統的に調べている先行研究をまとめた。Kaye らの研究では MHCCo の金属を置換しての水素の貯蔵量の違いを調べている¹⁰ (Figure 8)。これは吸着質を固定して吸着材を系統的に調べた例である。Chen らは CuHCF に関して 1 価の陽イオンの電気化学的吸脱着性能を報告している⁵⁸ (Figure 14)。これは吸着材を固定して吸着質を系統的に変化させて調べた例といえる。

しかしながら、吸着材(PBA)の構造と吸着質の関係性は多孔性物質の吸着性能を考える上で非常に重要であるにも関わらず、彼らもその吸着性能と吸着質/吸着材の構造的要因の関係にまでは言及していない。そこで系統的に構造制御された PBA を吸着材とし、系統的にサイズの異なる吸着質を用いることによりこれらの関係性を明らかにし、機能がどこに影響されているかを調べることを目的とした。Figure 15 に概略図を示した。

Table 3. PBA の吸着において構造の系統的变化に関する先行研究のまとめ

	吸着材：固定 吸着質：変化	吸着材：変化 吸着質：固定
分子	-	Kaye et al. MHCCoによる吸着 <ul style="list-style-type: none"> 吸着材：MHCCo <系統的变化> 吸着質：H₂ <固定>
イオン	Chen et al. 電気化学によるCs+吸着 <ul style="list-style-type: none"> 吸着材：CuHCF<固定> 吸着質：アルカリイオン <系統的变化> 	-

系統的に PBA の構造を制御する方法として金属置換が考えられる。PBA はその構造よりイオン半径の大きな金属を用いることにより格子定数ならびに空孔サイズを広げることができると推測される(Figure 15)。そこでまずは金属を置換することにより理論通りに空孔サイズを制御できるか調べることを目的とした。

吸着材の組成はアルカリ陽イオンを持たない $M[M'(CN)_6]_{0.67}$ に固定した。Figure 3 に記載したように PBA のアルカリ陽イオンは空隙サイトに存在するため、分子などを吸着する際には阻害要因となるためである。ガス吸着には $M' = Co$ の MnHCCo と CuHCCo、イオン吸着には $M' = Fe$ の CdHCF と CuHCF を用いた。これらは合成した中で最大の格子定数と最小の格子定数を持つものである。

系統的にサイズの異なる吸着質として、ガス吸着には直鎖アルキルアルコール、イオン吸着には 1 価の陽イオンを用いて吸着実験を行った。

これらの構造制御された PBA を用いて系統的に異なる吸着質を吸着させることにより、PBA の構造に依存する吸着特性を調べた。

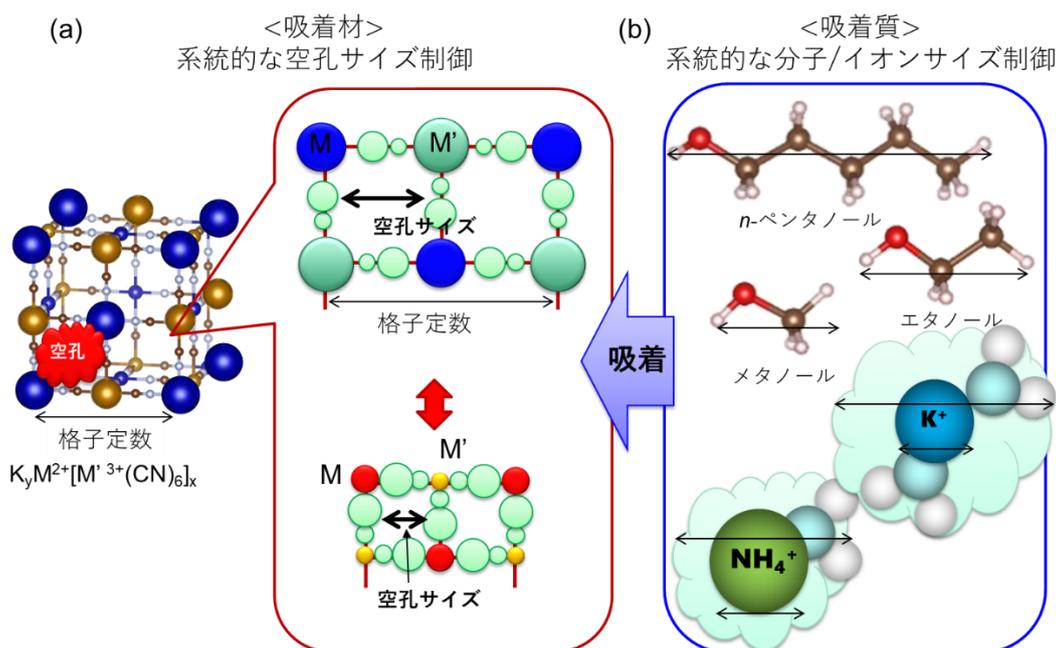


Figure 15. PBA の吸着挙動に影響を与える可能性のあるパラメータの概要図. (a) 金属置換で制御される PBA の空孔サイズ, (b) 吸着質のサイズ.

本研究の目的はプルシアンブルー類似体(PBA 型錯体)を吸着材として、吸着質との系統的な構造制御を行い、吸着機構を調べることである。吸着材、吸着質ともに系統的に構造変化の制御できるものを用いた。吸着機構には、吸着材の空孔サイズと、吸着質のサイズや立体構造の効果が大きいと考え、実験・考察を行った。第 1 章では PBA の歴史から近年の研究、研究の目的や背景とその詳細について述べた。第 2 章において吸着材の PBA 型錯体はその構造より金属種を変えることにより空孔サイズを系統的に制御できるという考えに基づき、様々な金属置換類似体を合成した。次章以降で分子吸着とイオン吸着を検討するのに用いた。第 3 章では分子吸着について述べた。吸着質としてアルキル鎖長の異なる直鎖アルキルアルコールを用い、その吸着等温線から吸着機構と構造との関連性について報告した。第 4 章では、イオン吸着について述べた。 NH_4^+ 及びイオン半径の異なる 1 価のアルカリ金属イオンを用いることにより、系統的にその吸着挙動を調べた。第 5 章で総括を行った。

2. プルシアンブルー型錯体の格子定数制御

2.1 序論

本研究の「吸着材と吸着質の関係性を調べる」という目的のためにはそれぞれの構造の系統的制御が必須である。そこでまず PBA の系統的な構造制御の検討を行った。Figure 16 に示したように PBA はその構造から金属 M および M' の直径が大きくなるほど格子定数や空孔サイズも大きくなることが予測できる。M および M' 金属置換を行うことにより、その金属イオン半径に応じて格子定数および空孔サイズを制御できるか試みた。金属のイオン半径などの値は Table 8 の中に示した。

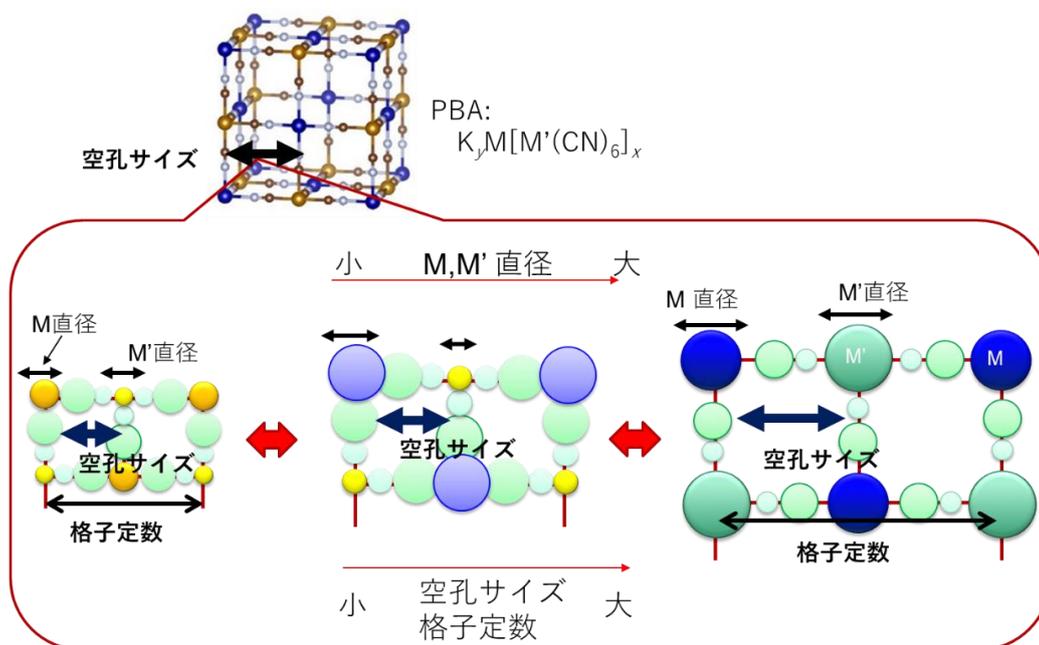


Figure 16. 金属イオンと格子定数/空孔サイズとの関係模式図. 金属イオン半径が大きくなるほど格子定数/空孔サイズも大きくなると予想できる.

より定量的な議論のために Figure 17 に X 線回折法から最大エントロピー法によって算出した PBA の電子密度分布⁶³を示した。

Figure 17(a)から格子定数は Eq.2, Eq.3 のように M と M' イオンの直径と CN 基の大きさに相当する定数(α)を足した数値になると予測できる。ここで a_{exp} , r_M , $r_{M'}$, α はそれぞれ格子定数の予想値、M, M' イオンのイオン半径、CN 基の大きさに相当する定数とする。

$$a_{\text{exp}} = 2(r_{\text{M}} + r_{\text{M}'}) + \alpha \quad (2)$$

$$= D_{\text{sum}} + \alpha \quad (3)$$

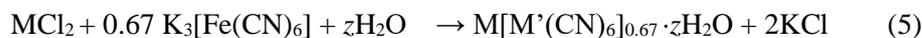
続いて Figure 17(b)から空孔サイズは Eq.4 のように格子定数の半値から C と N 原子のファンデルワールス半径をひいたものと予測できる。ここで d_{pore} , d^{VW}_{N} , d^{VW}_{C} はそれぞれ空孔サイズ、N 原子、C 原子のファンデルワールス半径を表す。

$$d_{\text{pore}} = a_{\text{exp}}/2 - (d^{\text{VW}}_{\text{N}} + d^{\text{VW}}_{\text{C}}) \quad (4)$$

吸着前に吸着サイトを占有するイオン／分子の存在は PB 型錯体の吸着性能の最適化を考える際に非常に重要である(Figure 3)。吸着前に PBA がアルカリイオンを持つ場合、これは吸着サイトである空隙サイトを占有する。また吸着前の大気雰囲気下での PBA は欠陥サイトに水分子をもつ。吸着質はその種類によって両方のサイトに吸着されると考えられるため、吸着実験にはあらかじめアルカリイオンを持たない組成の PBA や脱水処理が求められる。

本研究ではアルカリイオンを持たない $\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6]_{0.67}$ に PBA の組成を固定した。アルコールのガス吸着は吸着前に加熱脱水処理が必要であるため、熱耐性の高い $\text{M}' = \text{Co}$ を用いた。イオン吸着は電気化学反応を利用するため加熱脱水処理は不必要であると同時に電気化学的に活性である必要があるため $\text{M}' = \text{Fe}$ を用いた。

まず M にイオン半径の異なる金属、 M' イオンに Co, Fe を持ち、かつ組成が $\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6]_{0.67}$ であるような各種 PBA を合成した。構造決定を行った後、金属イオン半径と実際の格子定数との関係性を調べた。



合成にはバッチ合成法とフロー合成法の 2 種類の合成法を用いた。バッチ合成法は試薬を溶解した水溶液を一気に混ぜ合わせる方法である。フロー合成法とは $\phi = 1 \text{ mm}$ 以下の管内で原料となる溶液を混合して目的とする化合物を得るフロー合成法である。微小な空間で原料を均一な条件で連続的に原材料を混合することが出来るため、粒子径や形状が均一な粒子発生が期待でき、これまで金属酸化物や配位高分子のナノ粒子合成に用いられてきた^{64,65}。

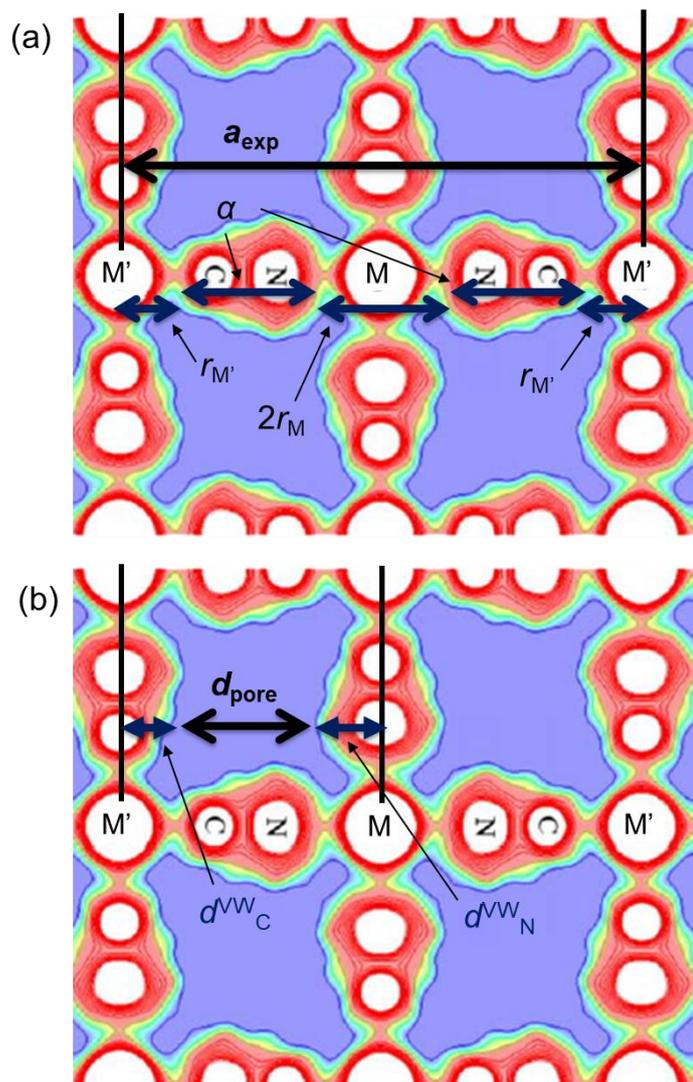


Figure 17. X線回折法から最大エントロピー法によって算出したPBAの電子密度分布⁶³. (a) 金属イオン半径からの格子定数見積りの模式図. a_{exp} , r_M , $r_{M'}$, D_{SUM} はそれぞれ格子定数の予想値, M, M'イオンのイオン半径, 金属MとM'の直径の和を表す. (b) C, Nイオン半径からの空孔サイズ見積りの模式図. d_{pore} , d^{vw}_{N} と d^{vw}_{C} はそれぞれ空孔定数の予想値, NとC原子のファンデルワールス半径を表す. (Reproduced with the permission from Copyright 2018 American Chemical Society)

2.2 実験および解析法

2.2.1 使用試薬

以下の試薬を精製せずに使用した(Table 4)。

Table 4. 使用試薬

製品名	組成式	製造元/販売元	純度(%)
塩化カドミウム2.5水和物 Cadmium Chloride 2.5-Hydrate	$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	富士フィルム 和光純薬(株)	>99.9
塩化鉄(II)四水和物 Iron(II) Chloride Tetrahydrate	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	富士フィルム 和光純薬(株)	>99.9
塩化マンガン(II)四水和物 Manganese(II) Chloride Tetrahydrate	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	富士フィルム 和光純薬(株)	>99.0
塩化コバルト(II)六水和物 Cobalt(II) Chloride Hexahydrate	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	富士フィルム 和光純薬(株)	>99.5
塩化亜鉛 Zinc Chloride	ZnCl_2	富士フィルム 和光純薬(株)	>98
塩化銅(I) Copper(I) Chloride	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	富士フィルム 和光純薬(株)	>95
塩化ニッケル(II)六水和物 Nickel(II) Chloride Hexahydrate	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	富士フィルム 和光純薬(株)	>99.9
ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム Potassium Hexacyanoferrate(III)	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	富士フィルム 和光純薬(株)	>98

2.2.2 使用装置

以下の装置を使用した(Table 5)。

Table 5. 使用装置

使用機器	型番	製造元・販売元
熱重量・示差熱測定装置 (TG-DTA)	TG8120 Thermo plus Evo II	Rigaku
X線回折解析装置 (XRD)	D2 phaser	Bruker
フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR, ATR)	NICOLET iS5	ThermoSCIENTIFIC
マイクロ波プラズマ原子発光分析装置 (MP-AES)	4100MP-AES	Agilent
マイクロウェーブ分解装置 (MW分解)	Multiwave-3000	Anton Paar
元素分析装置 (elemental analyzer)	2400 II	Perkin Elmer
電界放射型走査電子顕微鏡 (SEM)	S-4800	Hitachi High Technologies Corp.
遠心機	3-30K	SIGMA
振とう機	SI-300C	ASONE

2.2.3 合成法

MHCF には M^{II} のサイトに Cd, Fe, Mn, Co, Zn, Cu, Ni を用いてバッチ合成法により合成した。すべてのサンプルは同じように合成した。

H_2O 中の MCl_2 (0.46 mol/L, 5 mL) と $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0.30 mol/L, 5 mL) を室温で混合し、振とう機を用いて室温で 24 時間、1000 rpm にて振とうした。MHCCo と同様に遠心分離にて 3 回水洗浄し、室温にて真空乾燥することによって粉体を得た。

MHCCo には M^{II} のサイトに Fe, Mn, Co, Zn, Cu, Ni を用いてバッチ合成により合成した。すべてのサンプルは同じように合成した。この論文内で使用した MHCCo は産業技術総合研究所高橋頭博士がバッチ合成法にて合成したものである。

MCl_2 (0.6 mol/L, 20 mL, $M = \text{Fe, Mn, Zn, Cu, Ni}$) と $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (0.4 mol/L, 20 mL) の水溶液を室温で混合してすぐ激しくふり、その後振とう機を用いて室温で 24 時間、1000 rpm にて振とうした。遠心分離にて 3 回水洗浄して不要な塩を除去した。これを室温にて真空乾燥することによって目的とする粉体を得た。

CoHCCo にはフロー合成を用いた。この論文内で使用した CoHCCo は産業技術総合研究所高橋頭博士がマイクロミキサーでフロー合成法にて合成したものである。CoCl₂ と $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ の水溶液を直径 250 μm のマイクロミキサー内で混合した。流速は 20 mL/min、それぞれの溶液濃度は $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ 200 mmol/L と CoCl₂ 600 mmol/L とした。

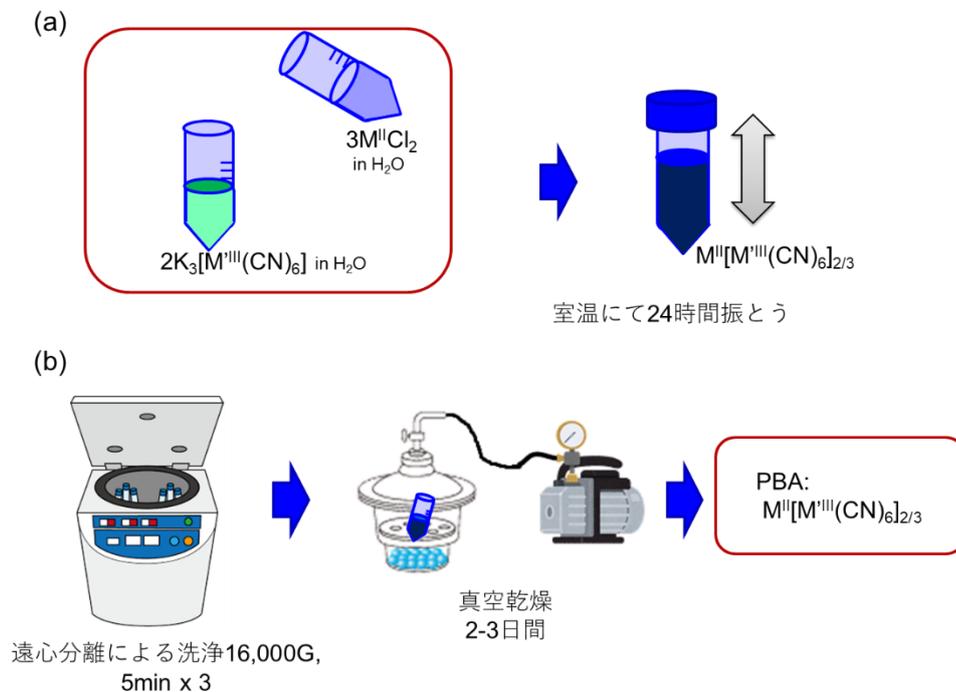


Figure 18. PBA のバッチ合成手順. (a) 合成手順, (b) 精製手順.

2.2.4 化学組成式の決定

MHCCo ($M^{II}[Co^{III}(CN)_6]_{0.67}$, M = Mn, Cu)と MHCF ($M^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_{0.67}$, M = Cd, Fe, Mn, Co, Zn, Cu, Ni)の化学組成は実験的に次のように求めた。

サンプルを 50 mg 程度サンプル管にとり濃塩酸 4 ml、濃硫酸 2 ml に溶解し、マイクロ波サンプル分解装置にて 800 W-10 分、1200 W-30 分照射後 30 分静置して分解した。この分解溶液を適宜希釈してマイクロ波プラズマ原子発光分析装置 (MP-AES)を用いてそれぞれの元素濃度を求めた。水和数は熱重量・示差熱測定装置(TG-DTA)を用いて決定した。加熱条件は窒素雰囲気下、5 °C/min とした。化学組成計算は鉄とシアノの比率を 6 と仮定、すなわち CN 基は $[Fe(CN)_6]$ の形でのみ存在すると仮定した。

FeHCF に関しては 2 種類の Fe 元素を含み MP-AES では区別できないため元素分析装置を用いて C と N の濃度を求めた。この CN 濃度から $[Fe(CN)_6]^{3-}$ の Fe 元素濃度を 6 倍して求め、これを MP-AES で求めた分解液の Fe 濃度から差し引くことによりもう 1 種類の Fe 濃度を決定した。

2.2.5 XRD の測定

結晶構造は X 線回折解析(XRD)により決定した。X 線には 40 kV、40 mA で発生させた Cu-K α 線($\lambda = 0.154$ nm) を用いた。角度補正としてシリコン粉末 NIST 640e を内部標準として用いた。

2.2.6 結晶構造の解析 (結晶子サイズ)

XRD スペクトルから結晶子サイズを求める計算法は主に 2 種類ある⁶⁶。1 つは半値幅から求める方法でもう 1 つは積分幅から求める方法である。概略図を Figure 19 に示した。

半値幅(β_{FWHM_s})とは Figure 19(a)に示したようなベースラインとピークトップの半分の位置のピーク幅のことである。この半値幅から Eq.6 を用いて結晶子サイズが計算される。 L_{vol} , θ , λ はそれぞれ結晶子サイズ、回折角、波長をそれぞれ表している。 K はシェラー定数である。この方法は最も一般的な方法ではあるが、シェラー定数は最適値が結晶の形状によって異なる。例えば円形の結晶子のときは $K = 0.89$ 、立方体の結晶子のときは $K = 0.94$ が推奨されている⁶⁷。しかし通常は非対称な形状が多く、一般的な多結晶に適用しにくいという欠点を持つ。

$$L_{vol} = \frac{K\lambda}{\beta_{FWHM_s} \cdot \cos \theta} \quad (6)$$

一方、積分幅(β_{IB_s})とは Figure 19(b)に示したようにピーク面積をピークトップの強度で割った値、つまりピークと同じ面積と高さの長方形の幅のことである。積分幅からは

Eq.7 を用いて結晶子サイズが計算される。 L_{vol} , θ , λ はそれぞれ結晶子サイズ、回折角、波長を表している。この式はシェラー定数 K を含んでおらず、結晶子形に影響されずに結晶子サイズを求めることができる。本論文ではこの積分幅を用いた方法で結晶子サイズを求めた。

$$L_{vol} = \frac{\lambda}{\beta_{IBS} \cdot \cos\theta} \quad (7)$$

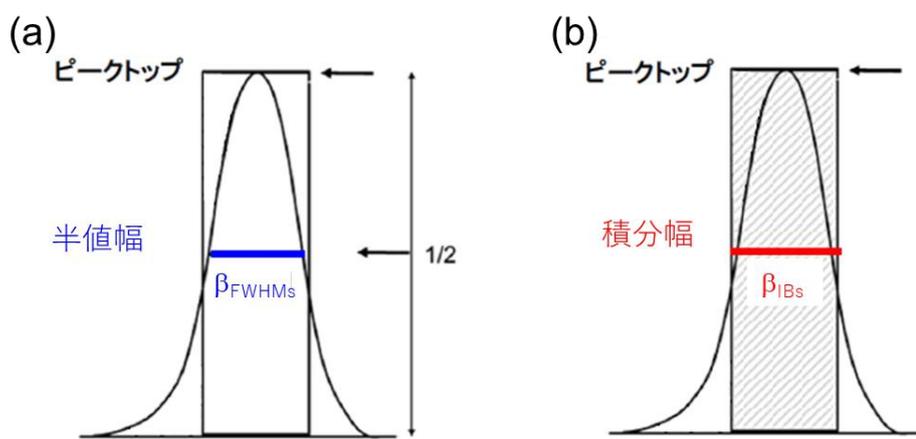


Figure 19. (a) 半値幅(β_{FWHM_s}), (b) 積分幅(β_{IBS})の概略図.

2.2.7 結晶構造の解析 (格子定数)

プロファイルフィッティング法とは計算から求められる回折パターンと測定で得られたパターンが一致するように行われるフィッティング法である。

リートベルト解析では、構造因子を含めた構造モデルから計算で得られる回折パターンを実測の回折パターンに当てはめる。そのため原子位置などの詳細な構造情報を得ることができる。

一方、Pawley 法とは構造因子をパラメータとしてフィッティングを行うため、ピークの高さは最適化されず、構造情報を得ることはできない。主な用途として、格子定数の最適化に用いられる。この格子定数の最適化を目的とするときは、大きな粒子や選択配向により積分強度が変化してしまうことを気をつけなくてよいという点で Pawley 法はリートベルト解析より優れている。

Table 6. 3 種のパターン分解法とリートベルト法の比較⁶⁸

	局所的プロファイル フィッティング法	Pawley法	Le Bail法	リートベルト法
解析の目的	パターン分解	パターン分解 格子定数の精密化	パターン分解 格子定数の精密化	構造パラメーターと 格子定数の精密化
解析の対象範囲	パターンの一部	パターン全体	パターン全体	パターン全体
プロファイル	2θ依存性なし	2θ依存性あり	2θ依存性	2θ依存性あり
ピーク位置	独立パラメーター	格子定数の関数	格子定数の関数	格子定数の関数
積分強度	独立パラメーター	独立パラメーター	精密化中に計算	構造パラメーターの関数

2.2.8 画像

電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いた。

2.3 結果

MHCF と MHCCo の化学組成式を Table 7 に示した。すべての合成物はほぼカリウムを含まない、期待通りの類似した組成式であった。

Figure 20 に X 線構造回折 (XRD) パターンを示した。すべての化合物は立方構造($Fm\bar{3}m$)で解析することができた。Pawley 法より求めた格子定数と用いた金属のイオン半径を Table 8 に示した。

Table 7. PBA($A_yM[M'(CN)_6]_x \cdot zH_2O$)の組成式

M	M'	組成式
Cd		$K_{0.12}Cd[Fe(CN)_6]_{0.69} \cdot 3.6H_2O$
Mn		$K_{0.07}Mn[Fe(CN)_6]_{0.69} \cdot 3.5H_2O$
Fe		$K_{0.08}Fe[Fe(CN)_6]_{0.58} \cdot 2.5H_2O$
Co	Fe	$K_{0.06}Co[Fe(CN)_6]_{0.65} \cdot 3.9H_2O$
Zn		$K_{0.07}Zn[Fe(CN)_6]_{0.58} \cdot 3.2H_2O$
Cu		$K_{0.04}Cu[Fe(CN)_6]_{0.68} \cdot 3.1H_2O$
Ni		$K_{0.15}Ni[Fe(CN)_6]_{0.63} \cdot 4.2H_2O$
Mn	Co	$K_{0.038}Ni[Co(CN)_6]_{0.70} \cdot 4.0H_2O$
Cu		$K_{0.013}Ni[Co(CN)_6]_{0.64} \cdot 3.2H_2O$

Table 8. 合成した PBA ($A_yM[Fe(CN)_6]_x \cdot zH_2O$) に用いた金属およびそのイオン半径.

	M	r_M (Å)	M'	$r_{M'}$ (Å)	D_{sum} (Å)	a_{obs} (Å)	
	Cd	2+			1.78	10.67	
	Mn	2+hs			1.66	10.52	
	Fe	2+hs			1.61	10.16	
	Co	2+hs	Fe	3+	0.69	1.58	10.28
	Zn	2+			1.57	10.33	
	Cu	2+			1.56	10.12	
	Ni	2+			1.52	10.21	
	Fe	3+hs	Fe	2+ls	0.75	1.54	10.16
	Mn	2+hs			3.31	10.51	
	Fe	2+hs			3.21	10.41	
	Zn	2+	Co	3+	0.685	3.13	10.33
	Cu	2+			3.11	10.31	
	Ni	2+			3.03	10.23	
	Co	2+hs			3.14	10.34	

r_M , $r_{M'}$, D_{SUM} , a_{obs} はそれぞれ M, M' のイオン半径, M と M' の直径の合計 ($2r_M + 2r_{M'}$), 格子定数の実験値をそれぞれ表している.

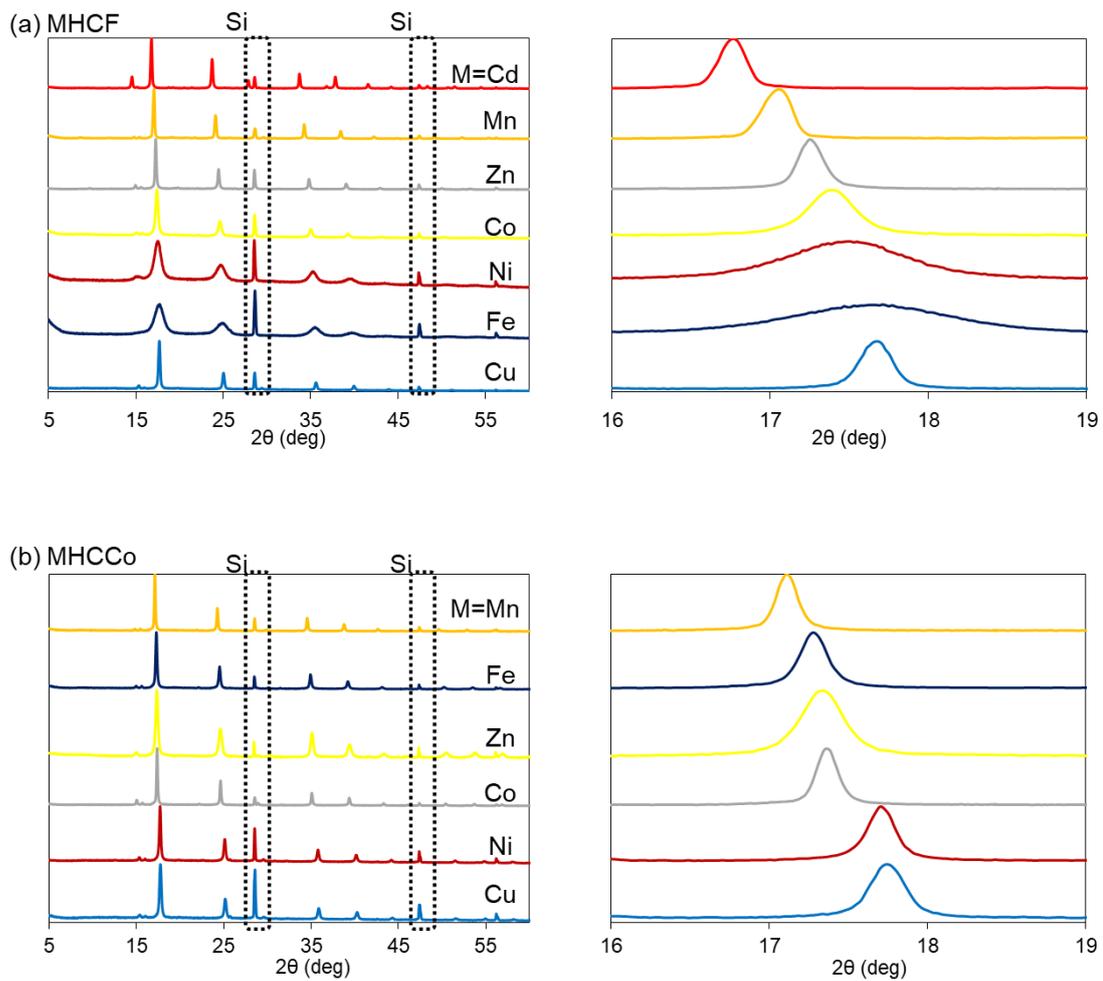


Figure 20. (a) MHCF および (b) MHCCo の XRD パターン. Si はピーク位置補正のための標準物質であるシリコン由来のピークを示す.

2.4 考察

実験的に求められた格子定数 a_{obs} は、MHCF は $M = \text{Cu, Fe}$ を除いて、MHCCo は $M = \text{Cu}$ を除いて金属原子の直径の合計 D_{sum} にほぼ比例した。MHCF に関しては Figure 21(a) に、MHCCo に関しては Figure 21(b) に示した。また、これらのデータを合わせたグラフを Figure 22 に示した。 $M = \text{Cu}$ を例外として MHCF、MHCCo ともに a_{obs} と D_{sum} の関係は比例関係を満たし、MHCF は関数 $a_{\text{obs}} = 0.98D_{\text{sum}} + 7.21$ 、MHCCo は $a_{\text{obs}} = 1.17D_{\text{sum}} + 6.56$ によくフィットする。Figure 22 に示したこれらを合わせたデータにおいても $a_{\text{obs}} = 1.05D_{\text{sum}} + 6.95$ となる。これらの傾きはほぼ 1 であり、 a_{obs} は D_{sum} が増加する範囲において大きくなることが分かった。

$\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.67}$ がこの比例関係から外れる原因として電荷の変化が挙げられる。当初 $\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.67}$ を合成したが、これは Turnbull's blue と呼ばれ不安定な化合物である。電子が Fe 原子間を移動することによりプルシアンブルーである $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0.67}$ に変化する。Fe の間を電荷が移動したとすると $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0.67}$ はその比例関係を満たす。

CuHCF、CuHCCo が比例関係を満たさないのは格子定数の縮みが見られるためである。今回、 $\text{K}_{0.04}\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.66}$ という高密度で $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の欠陥をもつ組成で材料を合成している。そのため Cu^{2+} イオンはオープンメタルとなり、それを囲む配位リガンド (CN 基) の数は様々となり⁶⁹、配位している水分子の数に依存してくる。そこで Cu^{2+} が 6 配位ではなく疑似 5 配位または 4 配位となり格子定数が縮んでいる可能性がある。

このように、PBA の格子定数は金属元素のイオン半径によって制御できることが分かった。最大の格子定数 CdHCF と最小の格子定数 CuHCF の差は 0.55 Å である。Eq.4 から期待される空孔サイズは CdHCF で 4.29 Å、CuHCF で 3.91 Å である。その差から金属置換によって 32 % 空孔容積を拡大させることができた。

次に得られた MHCF の粒子サイズについて調べた。Figure 23 に SEM 画像を示した。すべてのサンプルは 1 μm より小さいナノ粒子として得られた。この粒子径は XRD から結晶子サイズとして計算した。これらの結晶子サイズと格子定数の値は Table 9 に示した。その結晶子サイズと格子定数の値を詳細に見てみると、その結晶子サイズは格子定数が増加するにつれ増加することが分かった (Figure 24)。この関係の理由の可能性として M^{2+} イオンと $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ イオンのクーロン相互作用の違いが考えられる。一般的に粒子サイズは核生成と粒子成長のスピードが速くなると小さくなる。陽イオンと陰イオンの間の距離が短いとそれらの間のクーロン力が増強され、結晶成長のための集合が加速される可能性が考えられる。

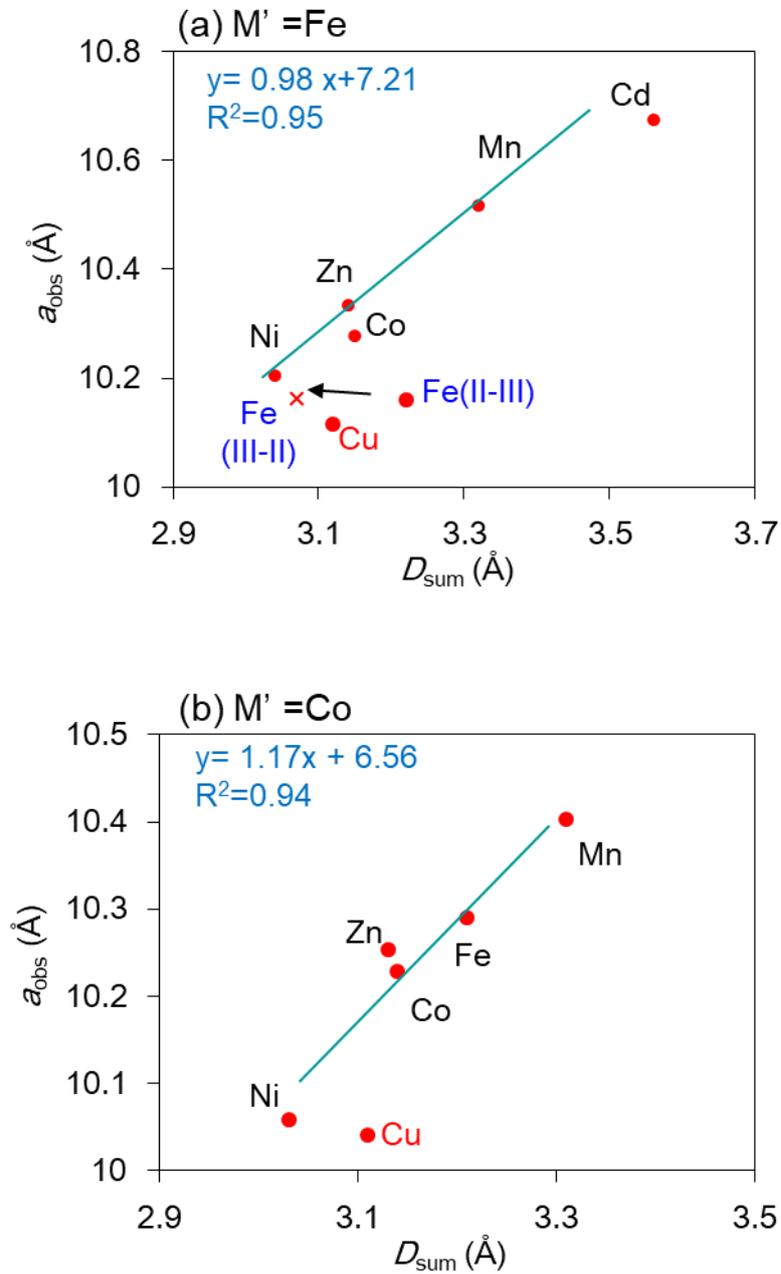


Figure 21. (a) MHCF, (b) MHCCo の格子定数の実験値 (a_{obs}) と金属イオン半径の合計 (D_{sum}) の関係. Fe(III-II) と Fe(II-III) はそれぞれ $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_x$ と $\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_x$ を表す。緑線は CuHCF を除き Fe(II-III) (= $\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_x$) の代わりに Fe(III-II) (= $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_x$) を入れたフィッティングの線。

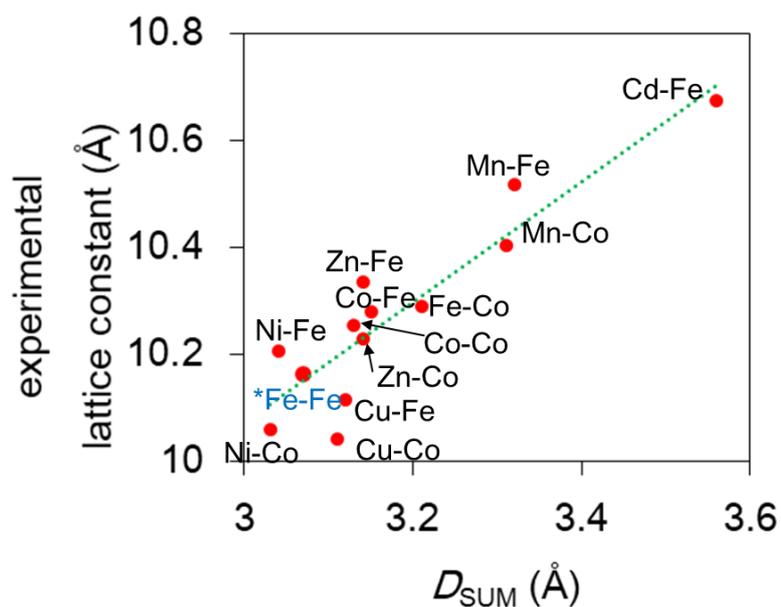


Figure 22. MHCF, MHCCo の格子定数の実験値 (a_{obs}) と金属イオン半径の合計 (D_{sum}) の関係. 金属表記は前者が $M^{II}[M^{III}(CN)_6]_x$ の金属 M, 後者が金属 M' を示す. Fe-Fe は $Fe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_x$ から電子移動した $Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_x$ を表す.

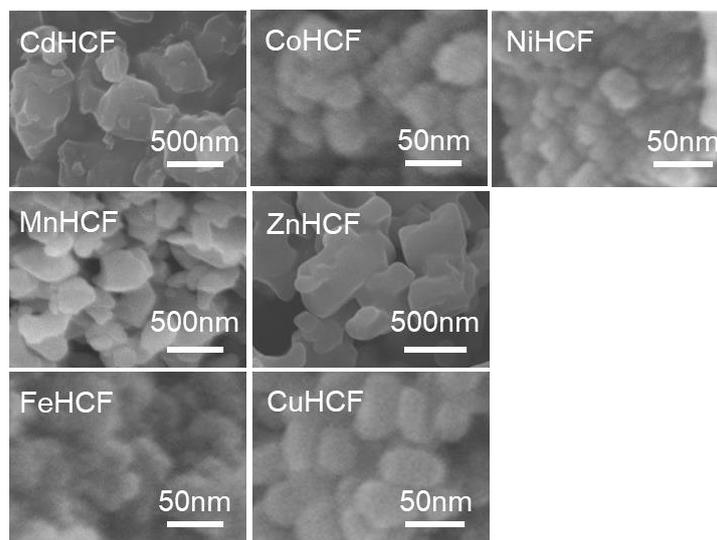


Figure 23. MHCF の SEM 画像(Reproduced with the permission from The Royal Society of Chemistry).

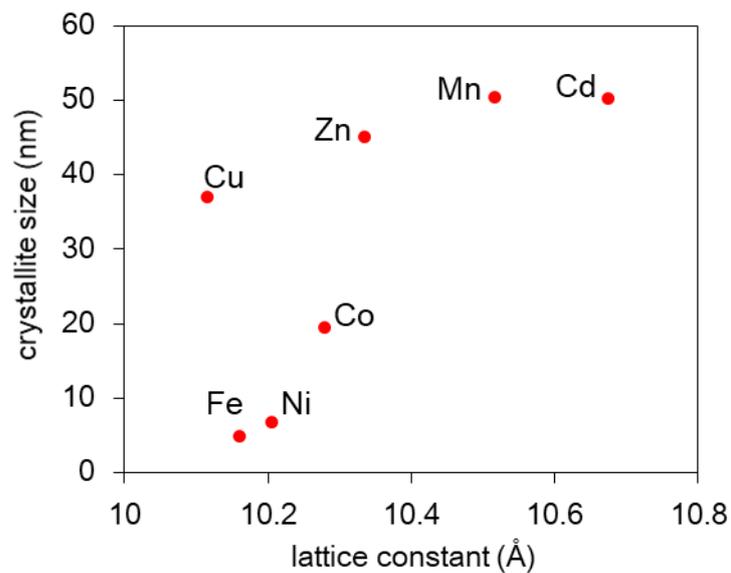


Figure 24. MHCF の結晶子サイズと格子定数の関係⁷⁰. グラフ中の金属表記は M を表す (Reproduced with the permission from The Royal Society of Chemistry) .

Table 9. MHCF の格子定数と結晶子サイズ⁷⁰

M	格子定数 (Å)	結晶サイズ(nm)
Cd	10.67	50.32
Mn	10.52	50.48
Fe	10.16	4.83
Co	10.28	19.56
Zn	10.33	45.05
Cu	10.12	37.08
Ni	10.21	6.74

3. プルシアンブルー型錯体の分子吸着挙動

3.1 序論

多孔性物質の吸着特性を明らかにしていくためには吸着質と吸着材を系統的に調べることが非常に重要となってくる。前章において M に様々な金属をもつ MHCCo ($M[Co(CN)_6]_x$) を合成して格子定数を調べ、金属 M のイオン半径で格子定数を制御できることを見出した。

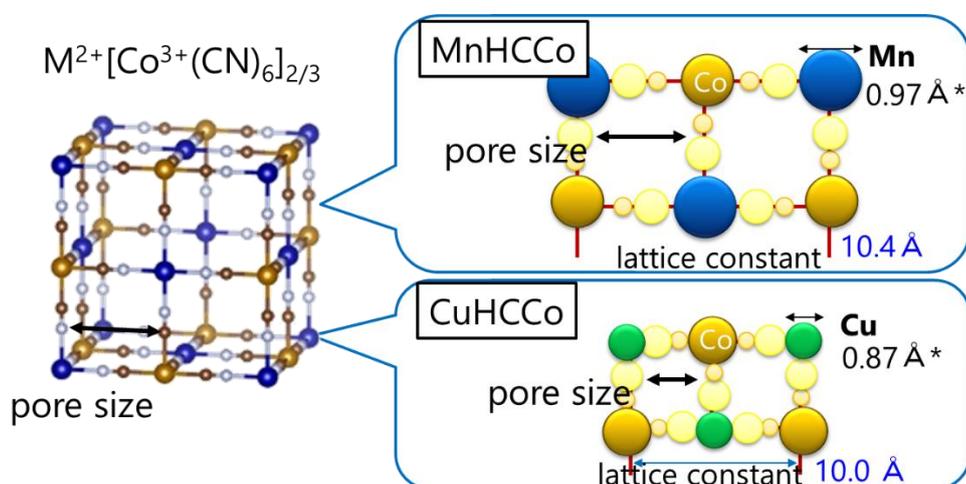


Figure 25. MHCCo の金属による格子定数の制御. *は Shanon らの金属イオン半径を示す⁷¹.

吸着質として直鎖アルキルアルコールを用いることとした。直鎖アルキルアルコールは PBA の空孔と同じスケールを持ち、1 炭素スケールで動的分子径や分子長などの構造的なパラメータを系統的に制御できる。また、水酸基が PBA の金属サイトと弱い配位結合を形成することが期待できる。試薬も入手しやすく、低炭素アルコールは常温常圧下で液体であるため実験結果の比較も容易である。同じように系統的な構造制御の可能であるアルカンハ炭素鎖が 3 までは気体であるがそれ以上の炭素鎖では液体となり、扱いも比較も困難となる。それぞれの直鎖アルキルアルコールの動的分子径、量子化学計算を用いて計算された直径と長さを Table 10 に示した。これらの直径と長さの定義は Figure 27 に示した。一般的に動的分子径は吸着質が吸着材に入るかどうか考える際に使用される。分子の直径はどれもほぼ一定なのに対して分子長は炭素数が増えるにつれて大きくなる。動的分子径も *n*-ペンタノールを除いて炭素鎖が長くなるにつれて大きくなる。これらの構造制御性が吸着特性を明らかにするためには直鎖アルキルアルコールが最適であると考えた。

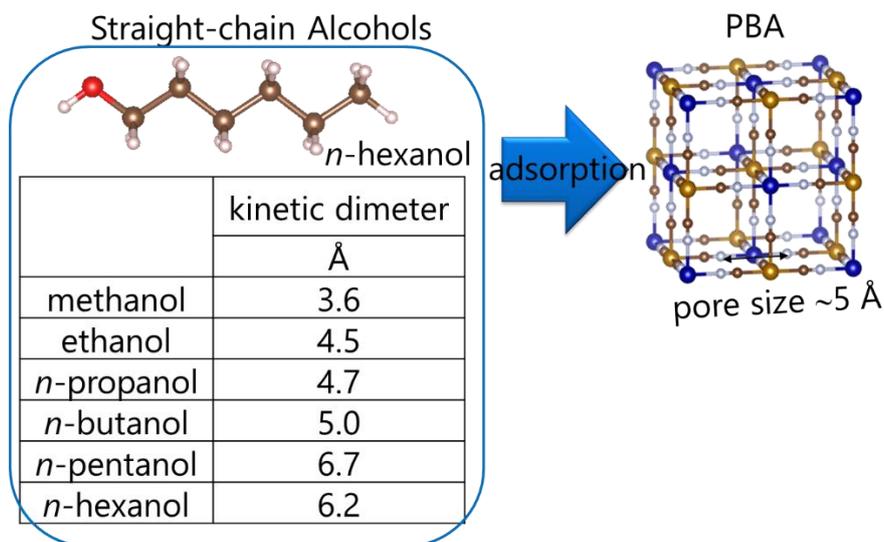


Figure 26. 直鎖アルキルアルコールの動的分子系⁷²およびPBAへの吸着模式図.

前章で合成した MHCCo の中で吸着特性を調べるための詳細な実験をまずは格子定数最大と最小の化合物についてのみ行うこととした。これにより吸着材の空孔サイズと吸着質の機能に影響を与える構造的パラメータを調べ、それが吸着特性を明らかにする考えた。合成した中ではマンガンヘキサシアノコバルト酸(MnHCCo)と銅ヘキサシアノコバルト酸(CuHCCo)がそれぞれ最大と最小の格子定数を持っていたため、これらを用いて実験をおこなった。MHCCoを用いた理由は熱安定性が高く、水分子を加熱前処理する際に結晶が壊れないためである。

この章では PBA と吸着質ガスの吸着特性と構造との関係を系統的に調べた結果について述べる。

Table 10. 直鎖アルキルアルコール分子の長さ, 直径, 動的分子径 ⁷², 飽和蒸気圧 ⁷³

	長さ (Å)	直径 (Å)	動的分子径 (Å)	飽和蒸気圧 (kPa)
methanol	4.1	2.8	3.6	16.9
ethanol	5.1	3.6	4.5	7.90
<i>n</i> -propanol	6.3	3.6	4.7	2.80
<i>n</i> -butanol	7.6	3.6	5.0	0.89
<i>n</i> -pentanol	8.8	3.6	6.7	0.29
<i>n</i> -hexanol	10.1	3.6	6.2	0.12

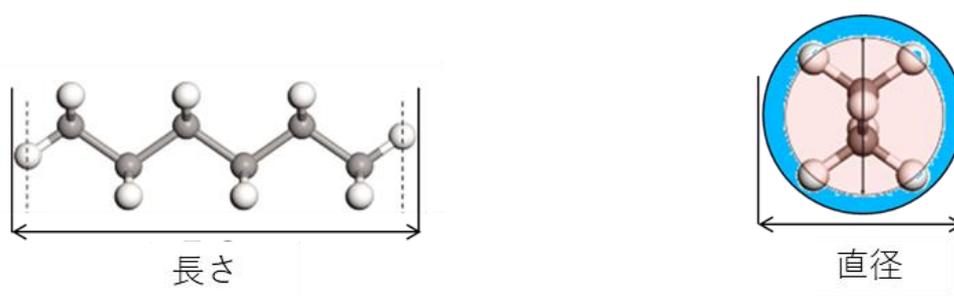


Figure 27. アルコール分子の長さ と 直径 の定義 ⁷² (Reproduced with the permission from Copyright 2019 American Chemical Society).

3.2 実験および解析法

3.2.1 使用装置

以下の装置を使用した (Table 11)。

Table 11. 使用装置

使用機器	型番	製造元・販売元
電界放射型走査電子顕微鏡 (SEM)	S-4800	Hitachi High Technologies Corp.
自動比表面積測定装置 (BELSORP)	BELSORP -max, max II, mini	Microtrac BEL
自動比表面積前処理用装置 (BELSORP-prep)	BELPREP-vacII	MicrotracBEL

3.2.2 吸着等温線について

吸着とは固体に気体が接する時、気体の一部が固体の表面に引きつけられる現象である。吸着の種類には大きく化学吸着と物理吸着が存在する。化学吸着は化学反応を伴い、吸着材表面に新たな化学結合が生じるのに対し、物理吸着はファンデルワールス力によって結合が生じる。一般的に化学吸着の方が結合力は強い。

吸着等温線とは、吸着が起こる際の気体の圧力変化に対する平衡吸着量をグラフにしたものである。吸着等温線は、吸着材や吸着質の種類によっていろいろな形状の曲線を取り、その形状は細孔の大きさや吸着エネルギーの大きさなど吸着質と吸着材の物理化学的な相互作用をよく表している。

吸着等温線の分類には IUPAC の定めたものがある (Figure 28) ⁷⁴。

I型には化学吸着 (Langmuir 型) やマイクロポア (2 nm 以下の細孔) が存在する可能性がある。II型は非多孔性表面に対する多分子層吸着である。BET型とも呼ばれる。III型もII型と同様に非多孔性表面に対する多分子層吸着である。II型とは異なる点は、吸着質が吸着しにくい場合にこのような形になることである。II型とIII型を示す材料は細孔が存在しないか、マクロポア (50 nm 以上の細孔) を持つ可能性がある。VI型は細孔を持たない滑らかな表面への段階的に多分子層で吸着していることを示している。V型も同様にメソ孔をもつ表面への吸着であるが、吸着質が吸着しにくいときにこの型を示す。

一般的なII型の吸着等温線とその圧力下でのガスの吸着状況の概略を Figure 29 に示した。この図に示すように、吸着等温線は高圧領域にメソポア、マクロポアの情報を含んでおり、低圧領域にマイクロポアや比表面積の情報を含んでいる。PBの空孔は0.5 nm程度でマイクロポアであるため、Langmuir や Brunauer-Emmett-Teller(BET)モデルを用い

て低圧領域の解析を行った。ナノ粒子間には大きな空孔であり、多分子層吸着も含まれているため、DS-Langmuir にて高圧領域の解析を行った。

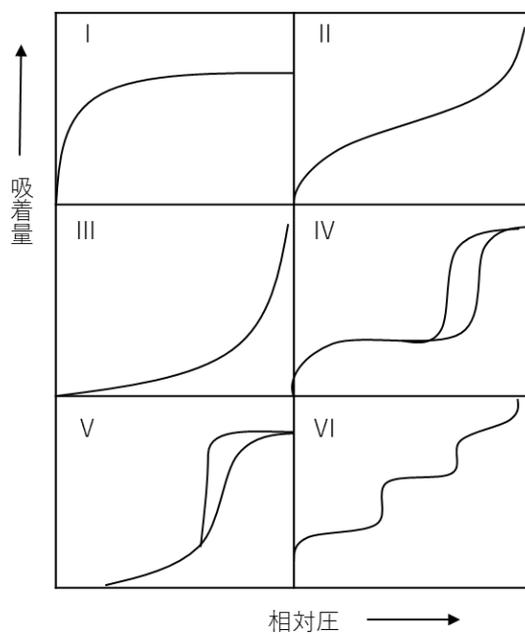


Figure 28. IUPAC の吸着等温線の分類. 吸着と脱着の等温線を示す. タイプ IV と V にはヒステリシスが見られる⁷⁴.

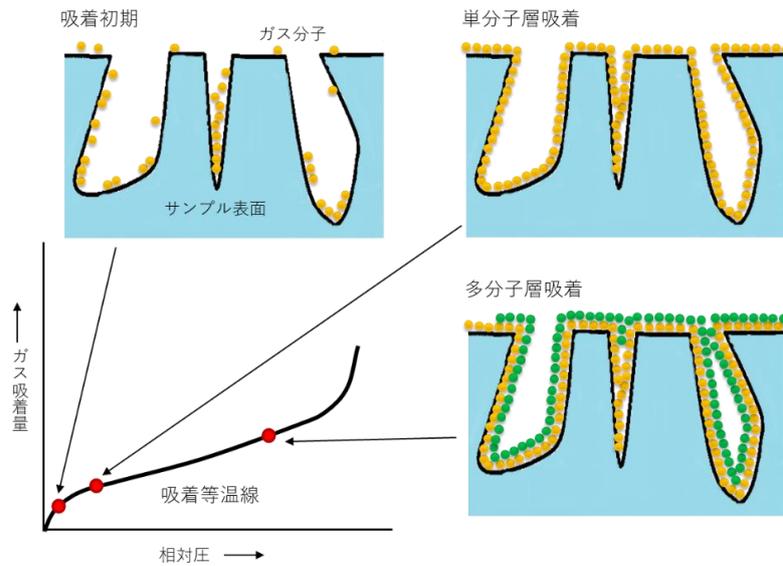


Figure 29. II 型の吸着等温線とその圧力下でのガスの吸着状況の概略⁷⁵. 黄および緑の小球はガス分子を表す.

3.2.3 吸着等温線の測定

吸着等温線の測定には Figure 30 に示したような装置や圧力設定法を用いた。

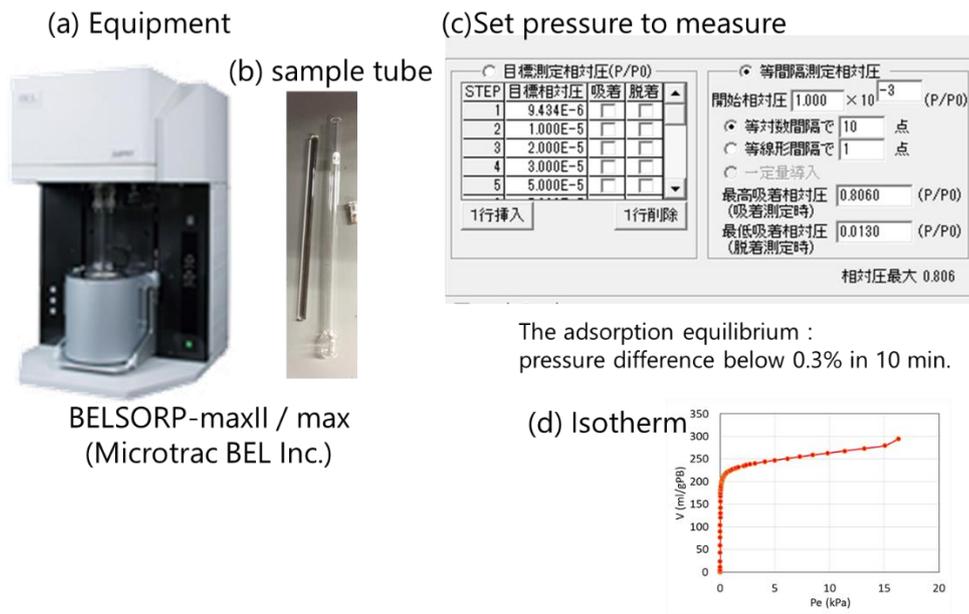


Figure 30. 吸着等温線を測定するための(a) 装置, (b) 試料管, (c) 圧力設定画面, (d) 吸着等温線の例.

3.2.4 吸着等温線の解析 (Langmuir モデル)

Langmuir の吸着等温式とは、1918 年に導き出された理論的な吸着等温式であり、化学吸着による吸着を表している。水素結合や化学吸着のような強い相互作用によって吸着されるような場合に用いられる式である。これには次のような仮定が前提となっている。つまり、吸着材が有限な N 個の吸着サイトを持ち、そのサイトのみで吸着質分子と結合すること、すべての吸着サイトが等価であること、吸着サイト 1 つにつき吸着質分子 1 つとしか結合しないこと、空の吸着サイトを A 、気相中の吸着質を B としたとき、吸着サイトに結合した吸着質 AB の間には、 $A + B \leftrightarrow AB$ の化学平衡が成り立つこと、である。

これらを基にして上記式の化学平衡の平衡定数を K とおくと、以下のように記述される

$$K = \frac{N\theta}{N(1-\theta)p} \quad (8)$$

θ は吸着されている吸着サイトの割合を示している。 $\theta=1$ の時の吸着量、つまり飽和吸着量を q_1^m とすると、

$$Q_e = \frac{q_1^m p K_1}{1 + p K_1} \quad (9)$$

となり、これがラングミュアの吸着等温式である。 q_1^m 、 K_1 はそれぞれ吸着サイトの最大吸着容量と平衡定数を表す。

$P \rightarrow \infty$ の時 $Q_e \rightarrow q_1^m$ となりこれが最大吸着量 (飽和吸着量) に対応する。 K 項は吸着平衡定数あり、その最大吸着量に近づく目安となる。吸着質が同じ圧力の場合、同じ最大吸着量であれば、 K 項が大きいほうが吸着量は大きくなる。つまり、 K 項が大きいということはより低濃度から最大吸着量に近づくということになる。

また、吸着サイトが 2 種類ある場合、上記ラングミュア式は使用できず、項の和をとった dual-site(DS-) ラングミュアのモデルを用いることになる。

$$Q_e = \frac{q_1^m p K_1}{1 + p K_1} + \frac{q_2^m p K_2}{1 + p K_2} \quad (10)$$

ここで q_α^m 、 K_α はそれぞれ α 番目の吸着サイトの最大吸着容量と平衡定数を表す。

3.2.5 吸着等温線の解析（比表面積 BET 式）

比表面積は自動比表面積測定装置にて測定し、Brunauer-Emmett-Teller (BET 式)を用いて解析した⁷⁶。

BET 式とは、1938 年に Brunauer、Emmett、Teller の 3 人が、単分子層吸着説である Langmuir 理論を多分子層に拡大した理論である。3 人の名前の頭文字をとって BET 式と呼ばれている。彼らは以下のような仮定のもと、吸着が起こるものとしている。表面エネルギーは均一であると考え、吸着分子間の相互作用はないものとする、2 層目以上の吸着エネルギーは、すべて凝縮エネルギーに等しいこと、である。

この仮定から以下の BET 式と呼ばれる式が導き出され、吸着等温線を表す式となっている。

$$V_a = \frac{V_m C p}{(p_0 - p)(1 + (C - 1)(p/p_0))} \quad (11)$$

ここで V_m は単分子層吸着量、 V は平衡圧 P での吸着量、 C は $e^{(q_1 - q_r)/RT}$ の定数を表す。これは以下のように式変形することができる。 $p/V_a(p_0 - p)$ を等温線から計算し、相対圧 p/p_0 に対してプロット (BET プロット) したとき、プロットが直線になれば BET 理論が成立することになり、傾き $(C - 1)/V_m C$ 、切片 $1/V_m C$ となる。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C - 1}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (12)$$

解析ではまず BET プロットを作成し、2 点 (始点と終点) を選択する。この 2 点間のプロットから最小二乗法により直線の傾きと切片を計算し、単分子吸着量 V_m および C を求める。表面積の計算は単分子吸着量から行っている。

C パラメータは第一層目の吸着熱を反映している。吸着により気体中の分子は吸着材表面に整列することになり、系全体のエントロピーは減少する。吸着現象が進行するためにはエントロピーの減少分を超えるエンタルピーの増加が必要であり、つまり吸着現象は発熱を伴うことになり、 C 値は正の値をとらなければならない。

この理論は II・IV 型等温線の場合、相対圧 0.05~0.35 の間でよく成り立つとされている。

3.2.6 吸着等温線の測定

25°C での MnHCCo と CuHCCo の気体の平衡吸着等温線の測定にはガス吸着装置を用いた。水和水を除くため、吸着を行う前にロータリーポンプでの真空下、24 時間 150°C

加熱した。アルコールは脱泡のため液体窒素にて凍らせた後真空ポンプにて 5 分間真空、温水にて溶解した。この操作を 5-6 回繰り返して、アルコールに溶解している気体を除去した。窒素やメタンなどの気体はポンペを直接装置に接続した。窒素吸着は液体窒素温度、その他の吸着質に関しては室温にて行った。吸着等温線の平衡基準は 10 分間で 0.3% 以下の圧力差異とした。

3.2.7 エンタルピー計算

吸着質が吸着材に吸着された際に発生する熱量を吸着等温線から見積もることとした。吸着時のエンタルピーは Clausius-Clapeyron の式⁷⁷を用いて 25°C と 40°C の吸着等温線から計算した。

$$\Delta H_{\text{abs}} = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} (\ln P_2 - \ln P_1) \quad (13)$$

ここでは ΔH_{abs} , R , T , P はそれぞれ吸着エンタルピー、気体定数、温度、圧力を表す。下付き文字は同じ量のアルコールを吸着したときの 2 つの吸着等温線のそれぞれの温度と圧力を示している。

Eq.13 は以下のようにして導出される⁷⁸。

温度一定の条件下で dn_a の気体が吸着すると、 dQ の熱量が発生する。この時、次式で表される q_{diff} を微分吸着熱と呼ぶ。

$$q_{\text{diff}} = \frac{dQ}{dn_a} \quad (14)$$

吸着平衡では $G_a = G_g$ の関係が成り立つ。 G は Gibbs の自由エネルギーで、添え字 a は吸着状態にある吸着質を、 g は気相中にある吸着質を表すものとする。吸着量 n_a を変化させず、吸着温度のみを変えるとすると、自由エネルギー変化は以下ようになる。

$$dG_g = -S_g dT + V_g dP \quad (15)$$

$$dG_a = -S_a dT + V_a dP \quad (16)$$

n_a が一定であるから、 $dG_a = dG_g$ となり、これらの関係から以下の式が得られる。

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{n_a} = \frac{S_g - S_a}{V_g - V_a} \quad (17)$$

$V_g \gg V_a$ で、理想気体の状態方程式より $V_g = RT/P$ を代入すると

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{n_a} = (S_g - S_a)/RT = -\Delta S_{\text{ads}}/RT \quad (18)$$

となる。 $S_g - S_a = \Delta S_{\text{ads}}$ とする。平衡状態では、 $\Delta G = \Delta H_{\text{abs}} - T\Delta S_{\text{abs}} = 0$ であるから、 $\Delta H_{\text{abs}} = T\Delta S_{\text{abs}}$ である。

よって、

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{n_a} = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2} = \frac{q_{\text{st}}}{RT^2} \quad (19)$$

$-\Delta H_{\text{abs}}$ を等量微分吸着熱と呼ぶ。 q_{st} と q_{diff} は、 $q_{\text{st}} = q_{\text{diff}} + RT$ の関係にある。

状態1(P_1, T_1)、状態2(P_2, T_2)としたとき、それぞれの範囲でこの式を積分すると Eq.13 が得られる。

3.2.8 In-situ XRD の測定

吸着により MHCCo の結晶が崩壊していないことを確認するため、アルコール雰囲気下で X 線回折装置(XRD)を用いて in-situ XRD を測定した。測定手順を Figure 31 に示した。X 線には 40 kV、40 mA で発生させた Cu-K α 線($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)を用いた。吸着前後の結晶構造の違いについても調べた。吸着後の評価のために、MHCCo とシリコン粉末(回折パターンの線位置と線形状の標準物質)の混合物をサンプル管内で 150°C 2 時間乾燥させた。サンプルは窒素に置換した後の小さな瓶にアルコールと一緒に 20 時間以上静置した。アルコールの脱離を防ぐため、密閉されたセルの中にサンプルとモレキュラーシーブにて脱水したアルコール滴を別の場所に置き測定した。

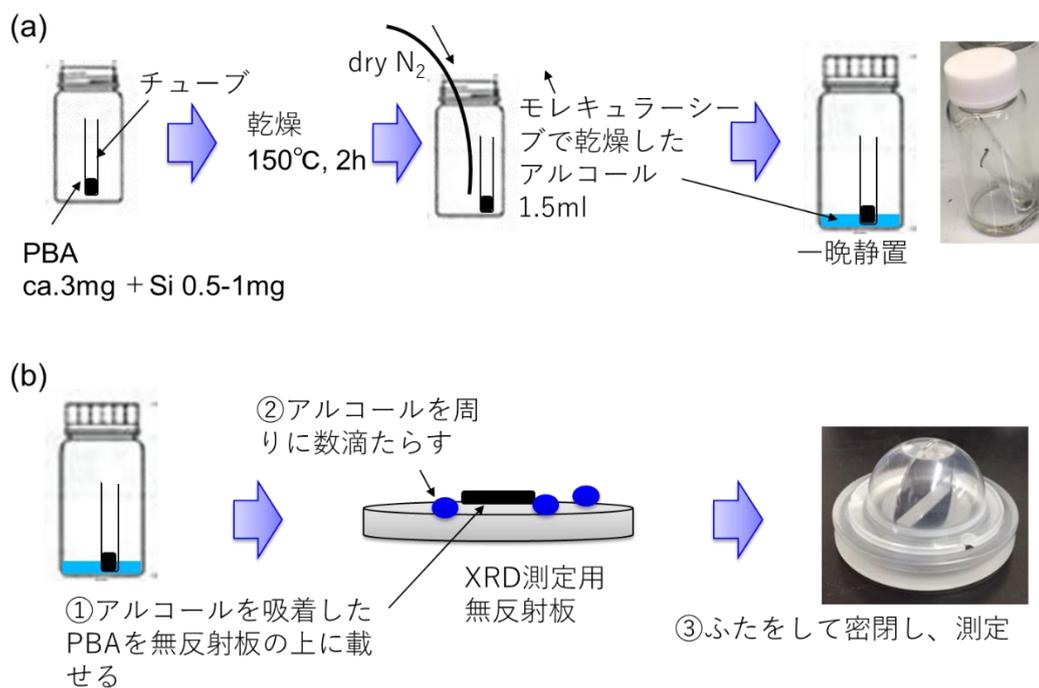


Figure 31. in-situ XRD の測定手順. (a) 蒸気アルコール吸着手順, (b) XRD 測定手順.

3.2.9 In-situ FT-IR の測定

吸着機構を確かめるためにエタノール蒸気中の MnHCCo の in-situ IR スペクトルを測定した。MnHCCo を BaF₂ 板上にのせて 150 °C で 1 時間乾燥させ、ただちにガスフローセル⁷⁹にセットした(Figure 32(a))。最初に十分に窒素で置換した後 IR スペクトルを測定した。その後液体エタノールを N₂ でバブリングすることにより調整したエタノールと窒素の混合ガスを導入して IR スペクトルを測定した。比較として同じ混合ガス雰囲気下 MnHCCo のない IR スペクトルも測定した。Figure 32(b)に測定の概略図を示した。

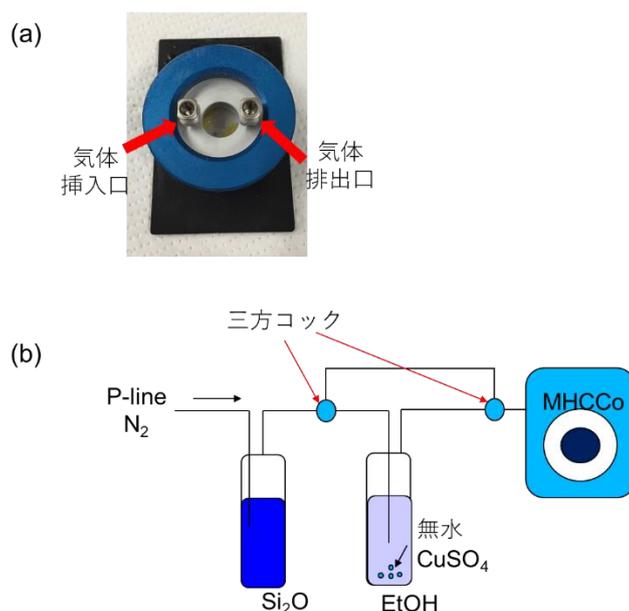


Figure 32. (a) ガスフローセル⁷⁹, (b) in-situ FT-IR 測定概略図.

3.3 結果

MHCCo 粉体の XRD パターンは、すべて同じ結晶構造で空間群 $Fm\bar{3}m$ であるが (Figure 20)、 M^{II} のイオン半径の差異のため MHCCo の格子定数はそれぞれのサンプル間で異なった (Table 8)。

MnHCCo と CuHCCo の化学組成は $K_{0.04}Mn[Co(CN)_6]_{0.70} \cdot 4.0H_2O$ と $K_{0.01}Cu[Co(CN)_6]_{0.64} \cdot 3.18H_2O$ であった。これは期待通り K^+ をほぼ含んでおらずアルカリカチオンによって空隙サイトが占められていないことを示しており、結晶内で吸着質のアルコール分子がスムーズに移動することが期待できる。MnHCCo と CuHCCo 粉体はナノ粒子として得ることができ、それらのサイズは SEM 画像でおおよそ 50–150 nm (500–1500 Å) であった (Figure 33)。ナノ粒子間にある空間はマイクロポアである。この系は結晶内の sub-nm スケールのマイクロポア (粒子内) と粒子間の 500 Å⁸⁰ 以上のマクロポア (粒子間) の両方の空間を持っている。

BET 解析から MnHCCo の比表面積は 914 m²/g であった。77 K での窒素吸着等温線は Figure 35 に示した。これは文献値¹⁰の 870 m²/g と非常に近い値であり、文献を調べる限り PBA の中で最も高い値である。この大きな比表面積は①格子定数が大きいこと、②空隙サイトがアルカリイオンによって占有されていない、③欠陥が多い、という三つの理由によるものと推測される。

MnHCCo と CuHCCo のアルコール吸着等温線は Figure 34 に示した。これらの吸着挙動は類似しており、吸着プロセスは格子定数に依存しなかった。しかし粒子内空孔サイズが異なるため、MnHCCo の吸着量は CuHCCo より少し多かった。

in-situ IR 測定にてエタノール雰囲気下で MnHCCo の IR スペクトルを観察したところ、Figure 36 に示したようにエタノールに相当する強く新しい吸着ピークを観察した。このピーク高さは MnHCCo のない時よりはるかに大きく、MnHCCo の吸着によってエタノールが凝集していることを示している。加えて、そのピーク位置は CeO₂ 表面上にエタノールが Ce-O 結合で吸着した文献とほぼ同じである⁸¹。これはオープンメタルサイトとアルコール間で結合しているという説明を支持する。オープンメタルサイトとアルコール間で結合していることを立証するためには分子シミュレーションが助けになると思われる^{82,83}。

吸着後も結晶構造は保たれたままであることは in-situ XRD 解析によって確認した。MnHCCo と CuHCCo の結晶構造は吸着後も同じであり、アルコール吸着によって骨格は変化していない(Figure 37、Table 12)。格子定数は吸着後わずかに大きくなった。17° と 25° のピークの高さの比率に関しての整合性はなかった (Appendix, Figure 72)。150°C 焼成後も壊れないこと、アルコールは MHCCo 内に結晶構造を壊すことなく吸着されることが分かった。CuHCCo も傾向はほぼ MnHCCo と同じであり、MHCCo は一般的に頑強であると言える。

吸着特性をさらに詳しく調べるために水酸基を持たないメタンの吸着等温線を測定したところ、Figure 38 に示したようにいずれもメタンは吸着しなかった。

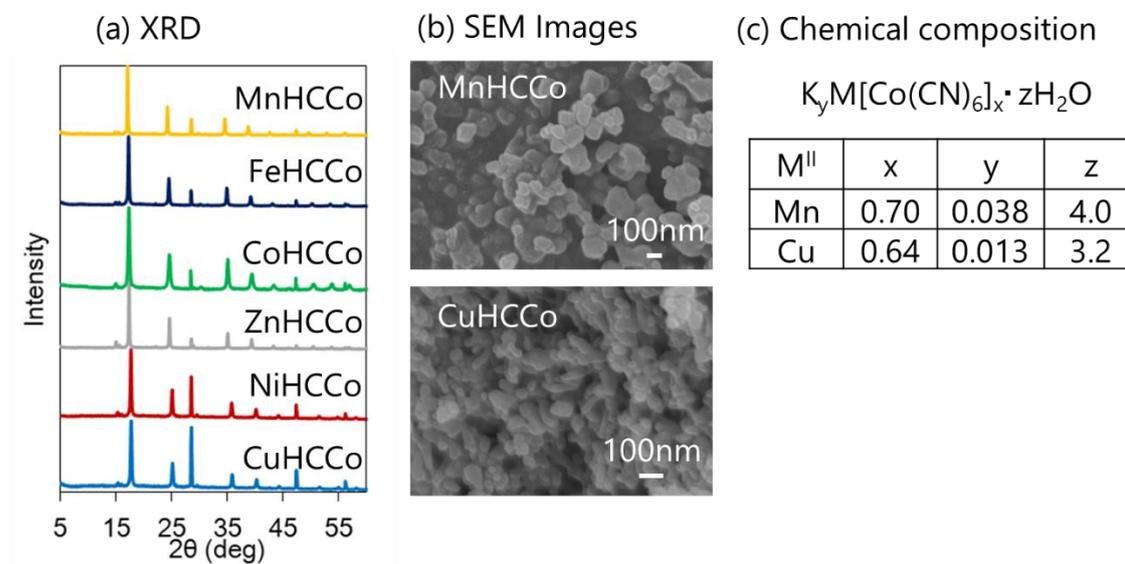


Figure 33. (a) MHCCo の XRD データ, MnHCCo と CuHCCo の (b) SEM 画像および (c) 化学組成式.

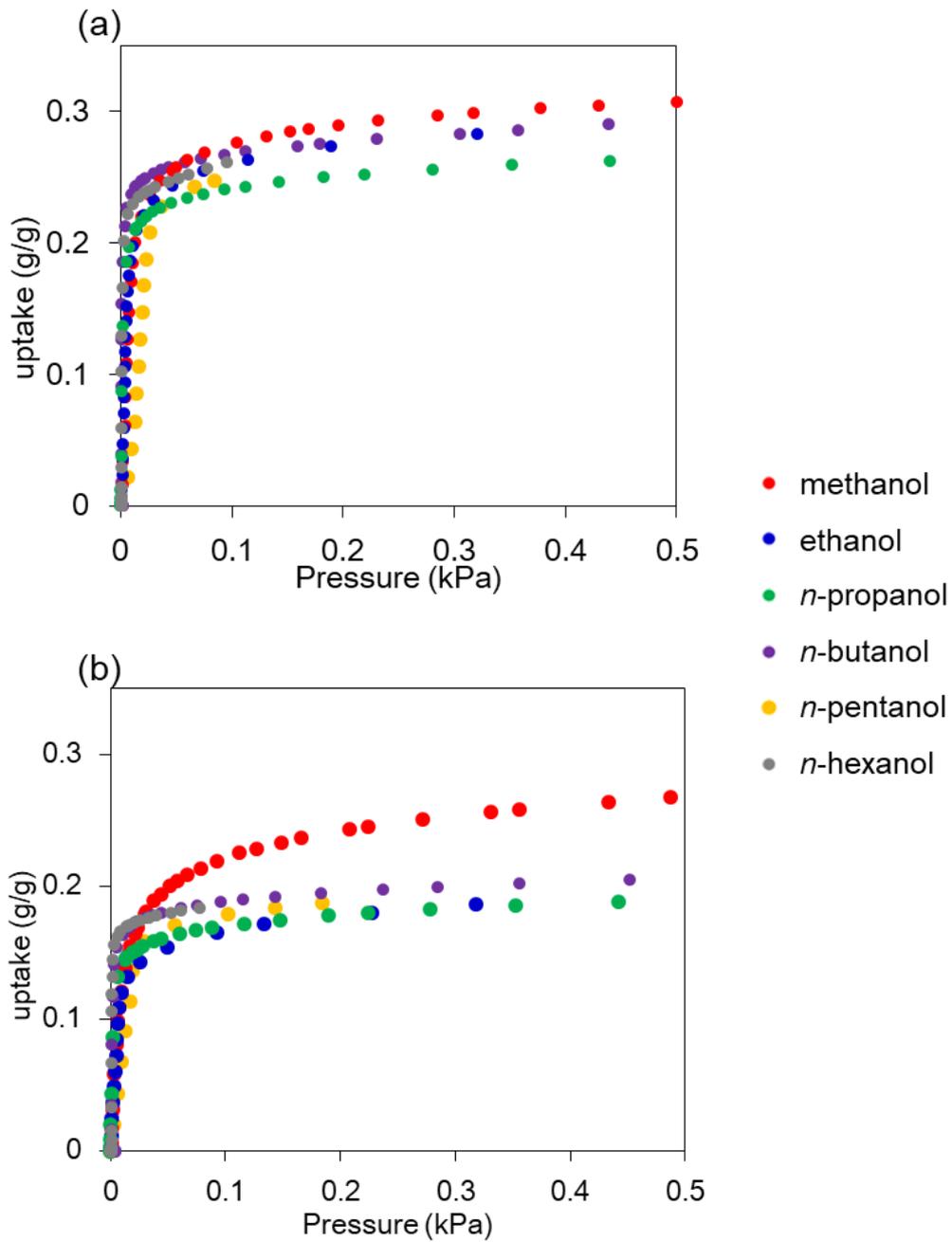


Figure 34. (a) MnHCCo, (b) CuHCCo の各アルコールの吸着等温線. 赤はメタノール, 紺はエタノール, 緑は *n*-プロパノール, 紫は *n*-ブタノール, 黄は *n*-ペンタノール, 灰は *n*-ヘキサノールを表す.

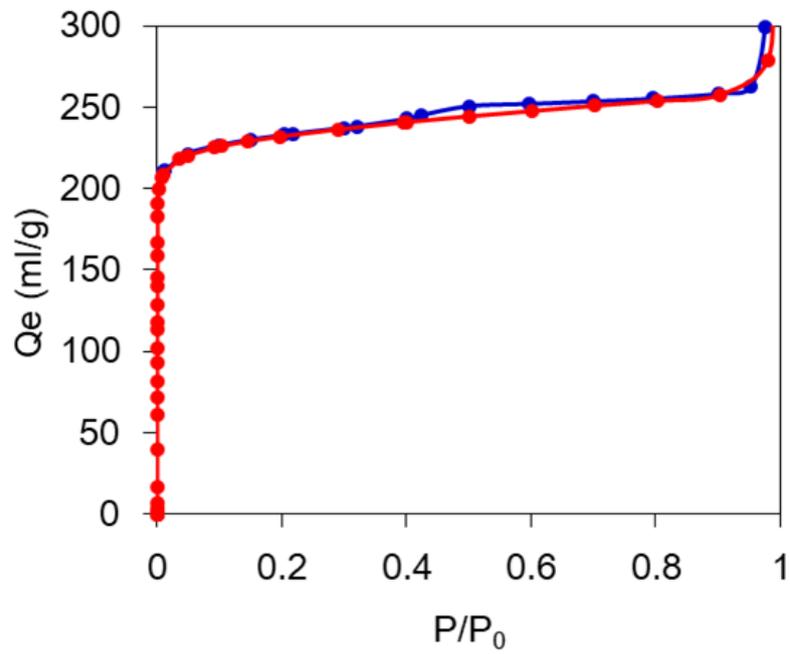


Figure 35. 77K における MnHCCo の N₂ 吸脱着等温線. 赤は吸着、青は脱離を表す.

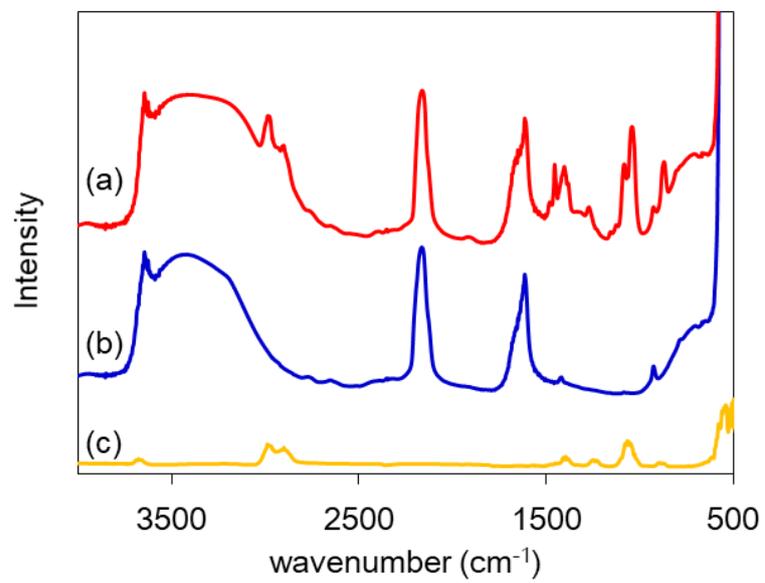


Figure 36. エタノール雰囲気下での in-situ IR スペクトル. (a) エタノールと窒素下での MnHCCo, (b) 窒素下での MnHCCo, (c) MnHCCo のないエタノールと窒素下.

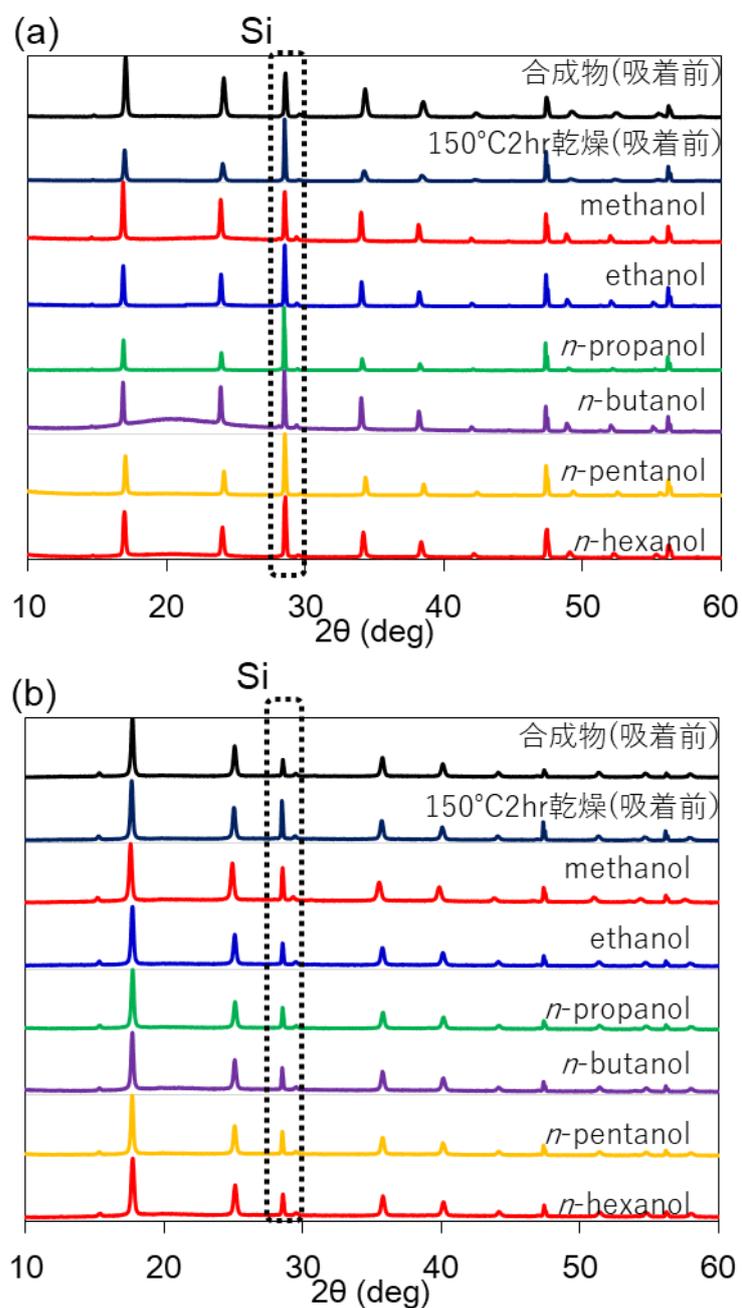


Figure 37. (a) MnHCCo, (b) CuHCCo のアルコール吸着 in-situ XRD パターン. 黒は合成 PBA, 紺は 150 °C, 2 時間乾燥させた吸着前の PBA, 赤はメタノール, 青はエタノール, 緑は *n*-プロパノール, 紫は *n*-ブタノール, 黄は *n*-ペンタノール, 朱は *n*-ヘキサノールを表す.

Table 12. (a) MnHCCo, (b) CuHCCo のアルコール吸着前後の格子定数

(a)

アルコール		格子定数 (Å)
合成物	吸着前	10.48
150 °C 2hr 乾燥		10.49
methanol	吸着後	10.55
ethanol		10.54
<i>n</i> -butanol		10.54
<i>n</i> -pentanol		10.46
<i>n</i> -hexanol		10.51

(b)

アルコール		格子定数 (Å)
合成物	吸着前	10.08
150 °C 2hr 乾燥		10.07
methanol	吸着後	10.14
ethanol		10.07
<i>n</i> -propanol		10.06
<i>n</i> -butanol		10.06
<i>n</i> -pentanol		10.06
<i>n</i> -hexanol		10.07

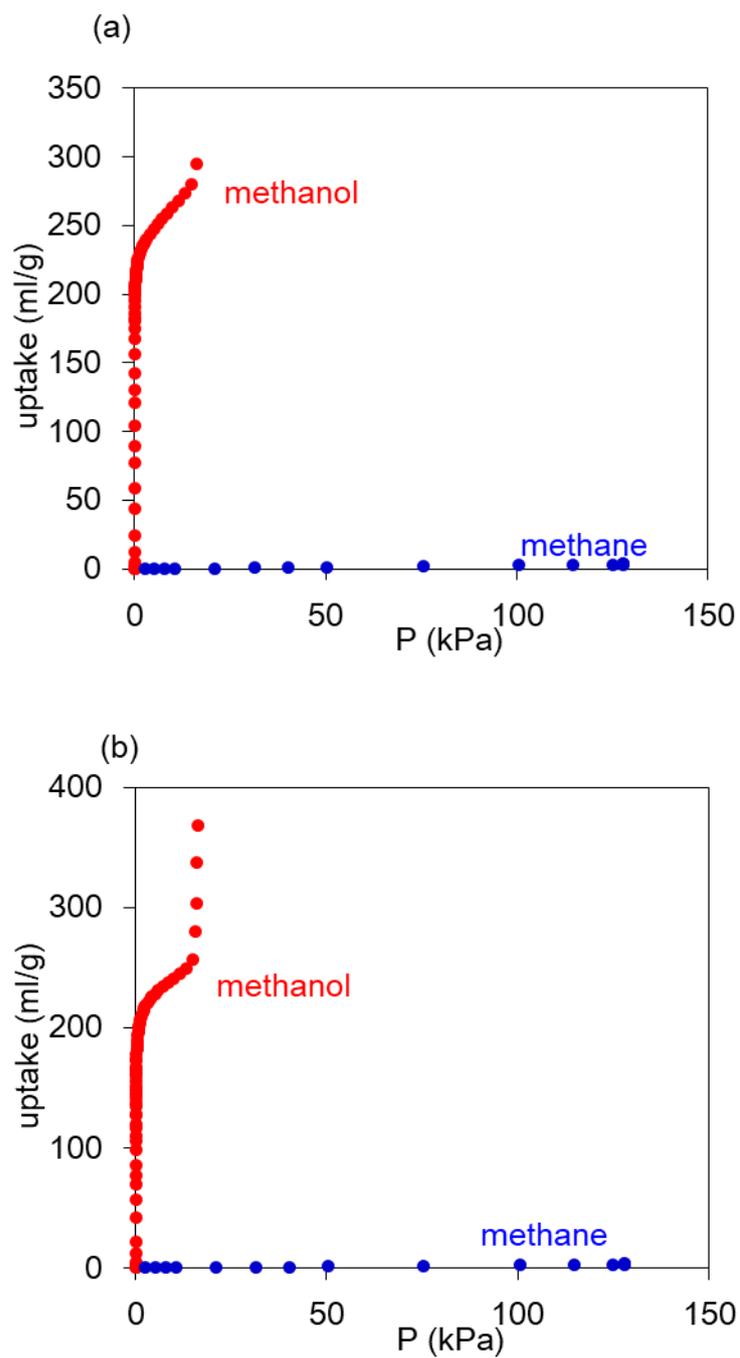


Figure 38. (a) MnHCCo, (b) CuHCCo のメタンとメタノールの吸着等温線の比較. 青はメタン、赤はメタノールを表す.

3.4 考察

3.4.1 吸着量

吸着等温線のグラフの横軸を対数表示で表すと非常に低圧でアルコール吸着が始まっていることが分かる(Figure 39)。メタノールは毒性も持ち、PBA が優れたメタノール除去剤になり得ることから先行研究との比較を行った。

直鎖アルキルアルコールの吸着挙動は金属有機構造体(MOF)^{84,85,94-101,86-93}、活性炭,¹⁰²⁻¹⁰⁴ やゼオライト¹⁰⁵⁻¹⁰⁹ といった様々な吸着質で調べられている。応用化に重要な吸着質の性能を測る指標は2つある。一つは吸着質高濃度下での最大吸着容量 Q_m で、もう一つは低濃度下での平衡吸着容量 Q_e である。前者は貯蔵などの評価の際に用いられ、後者は大気中から微量な有害物質を除去する際の評価に用いられる。文献に記されている様々な吸着質のメタノール吸着特性は Table 13 にまとめた。

それぞれの文献中で評価法が異なるので、独自に定義した統一した指標を適用することにした。最大吸着容量を比較するために指標 $Q_e(0.8p_0)$ 、低圧下での平衡吸着容量のために p_5 を用いた。 $Q_e(0.8p_0)$ は p_0 を飽和蒸気圧としたときの $0.8p_0$ における平衡吸着量を示している。 p_5 は平衡吸着量が 5 mmol/g に到達したときの圧力で定義した。

これらの指標の意味は Figure 40 に概略的に示してあり、吸着等温線から求めることができる。最大吸着容量の観点でいうと $Q_e(0.8p_0)$ の増加は好ましく、低圧下での吸着という観点からみると p_5 の減少が好ましい。

Table 13 に様々な吸着質に対する $Q_e(0.8p_0)$ および p_5 を示した。 $Q_e(0.8p_0)$ と p_5 の値は MHCCo を除いて文献に記載された等温線から見積もった。100 Pa 以下の p_5 を示す吸着質は報告されておらず、既知の吸着質は低い濃度下では低い吸着量であった。

Figure 39 に示すように MnHCCo、CuHCCo とともに 100 Pa 以下の圧力でアルコールを吸着し始めることが分かる。MnHCCo の場合、すべてのアルコールで平衡吸着量が 1-10Pa 付近で急激に増加した。

MnHCCo では $p_5 = 8.9$ Pa である。これはメタノールが 8.9 Pa で 5 mmol/g に到達することを示している。CuHCCo でさえ、メタノールの p_5 は 19.3 Pa であった。報告されているすべての吸着質の p_5 は 150 から 13,000 Pa と、MnHCCo より高かった(Table 13)。これは MnHCCo が非常に優れたメタノール吸着材であるということを示している。例えば、これは空気中の 10-100 ppmv のアルコール濃度でさえ吸着することができる数値である。

次に最大吸着容量を調べるために $Q_e(0.8p_0)$ を調べた。高い最大吸着容量を示す吸着質はいくつかあるが、特に金属有機構造体(MOF)の一種である MIL-101 (Cr) は $Q_e \approx 36$ mmol/g を示す⁸⁸。Table 10 に示したように MnHCCo のメタノール吸着は $Q_e(0.8p_0) = 12.1$ mmol/g、CuHCCo は 11.0 mmol/g であった。これらの値は以前報告された吸着質と同等

であったが、最も高い MIL-101(Cr)は $Q_c(0.8p_0) = 36 \text{ mmol/g}$ であり、MnHCCo より大きな空孔を持っていたため最大吸着容量が大きかったと思われる。

アルコール吸着に必要とされる圧力への依存性は特徴的である。Figure 39 に示したように吸着等温線は CHA(all-silica chabazite)や ZIF-8 (zeolitic imidazole framework-8)と同じように S 字型を示した。しかし、吸着が増加する際の圧力に着目すると、MnHCCo の鎖長に対する p_5 の依存性は CHA^{86,105} や ZIF-8^{87,101} とは異なる。これらの吸着材では、ペンタノールはメタノールよりも p_5 が約 10^3 – 10^4 倍小さいが、MnHCCo における違いは数十倍である。これは MnHCCo のオープンメタルサイトとアルコールの水酸基の配位結合の強さによるものであると推測される。一般的に遷移金属の配位結合で Mn や Cu は ZIF-8 の Zn や CHA の Si より強い。吸着質と吸着材の骨格との強い相互作用のためにすべてのアルコールにおいて p_5 は小さくなる。オープンな Cu のサイトを持つ CuBTC (BTC = benzene-1,3,5-tricarboxylate)が Table 13 に示したように先行研究の中では低めの濃度で最も高いメタノール吸着量を示すという事実もその推測を支持している。加えて、アルコールの大きさと空孔サイズが同等であるということが吸着材と吸着質の分子内相互作用を強めている。

異なる鎖長をもったアルコール間で p_5 が異なるということは吸着質の応用に際して選択性を議論するために重要である。 p_5 が大きく異なると、適当な圧力下での小さなアルコールの選択的除去を可能にする。一方、 p_5 の違いが小さい場合は揮発性有機化合物 (VOC) に対する活性炭のようにすべてのアルコールを除去するという価値がある。MnHCCo のアルコール吸着に必要とされる圧力は活性炭より小さいので、MnHCCo は新たな微量のアルコール除去剤としての可能性がある。CuHCCo もまた同じような傾向を持ち、PBA 類には様々なアルコールを除去できる可能性がある。

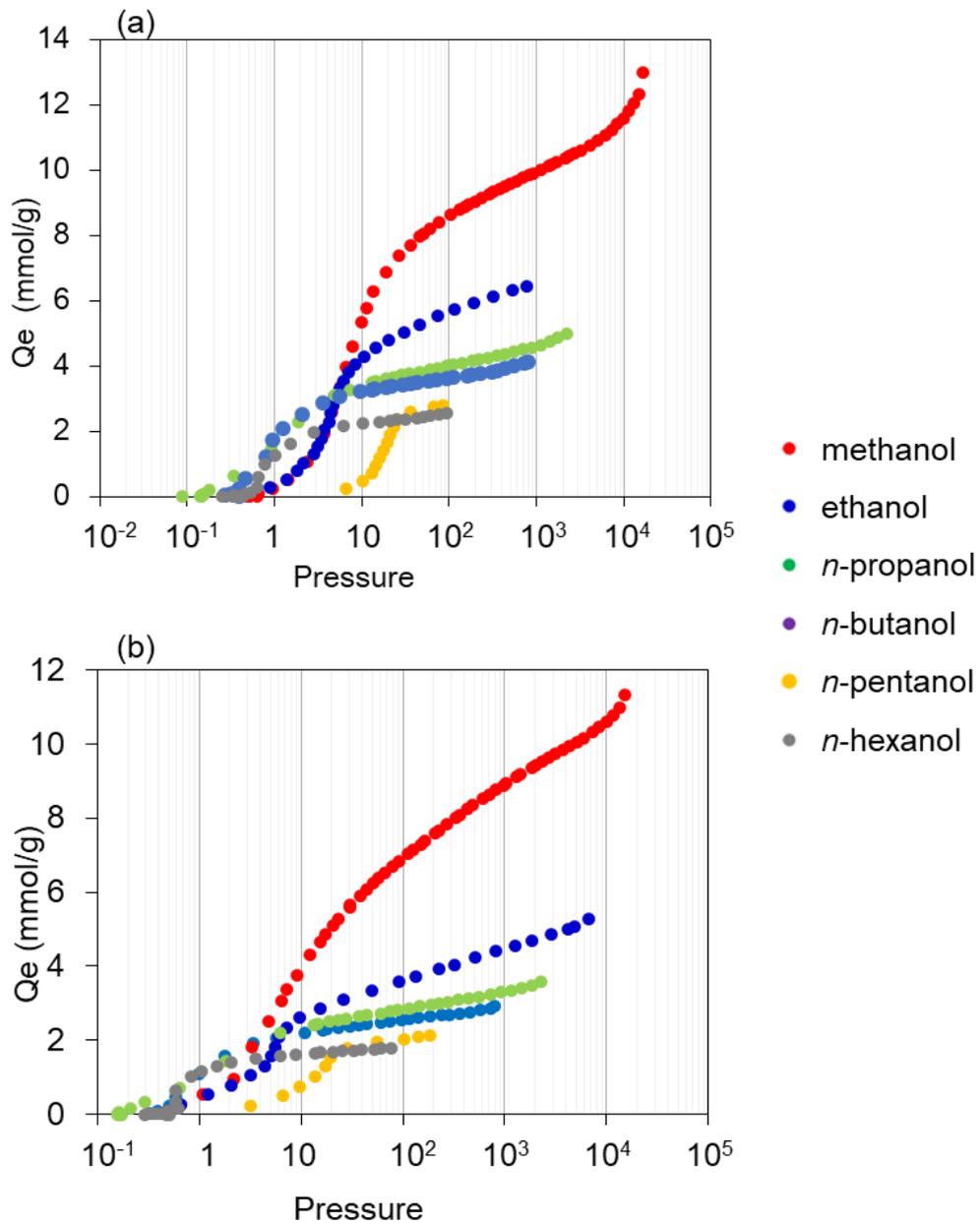


Figure 39. (a) MnHCCo, (b) CuHCCo の 25 °C におけるアルコール吸着等温線. 赤はメタノール, 紺はエタノール, 緑は *n*-プロパノール, 紫は *n*-ブタノール, 黄は *n*-ペンタノール, 灰は *n*-ヘキサノールを表す.

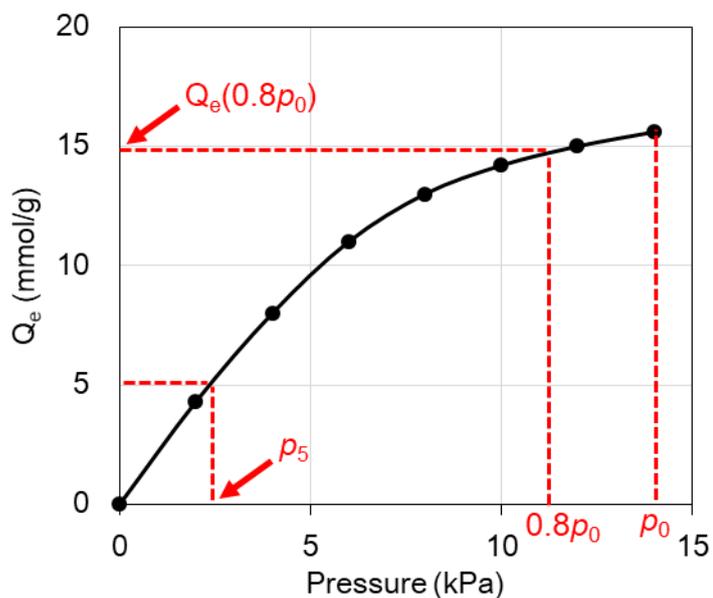


Figure 40. 典型的な吸着等温線における統一指標 $Q_e(0.8p_0)$ と p_5 の定義の概略図. $Q_e(0.8p_0)$ は p_0 を飽和蒸気圧としたときの $0.8p_0$ における平衡吸着量, p_5 は平衡吸着量が 5 mmol/g に到達したときの圧力を示す.

Table 13. さまざまな吸着材におけるメタノール吸着特性のまとめ

		$Q_e(0.8p_0)$ (mmol/g)	p_5 (Pa)	Ref
metal	MIL-101(Cr)	36	800	240
	MIL-100(Cr)	18	1,200	240
organic framework	CuBTC	20	150	241
	ZIF-8	13	4,500	242
Activated carbon		13	1,800	258
zeolite	NaZSM5	4.1	–	262
	chabazite	9.2	1,050	261
	SAPO-34	5	13,000	264
MHCCo	MnHCCo	12.1	8.9	
(this work)	CuHCCo	11.0	19.3	

3.4.2 吸着等温線のフィッティング

吸着機構を明らかにするために、吸着等温線のカーブフィッティングを行った。低圧下での平衡吸着容量の素早い増加と高圧下での緩やかな増加を同時に再現することが出来なかったため、典型的なラングミュアモデルでは等温線をフィットすることは難しかった(Figure 41)。

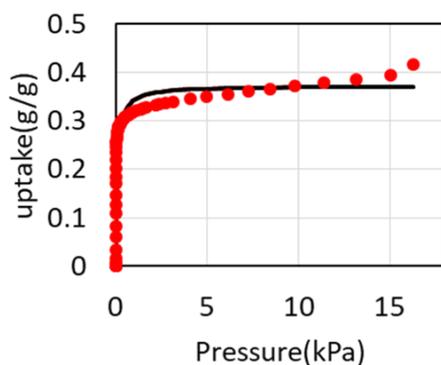


Figure 41. MnHCCo のメタノール吸着等温線へのラングミュアフィッティング. 赤点は実測値, 黒線はラングミュアモデルでのフィッティングカーブを表す.

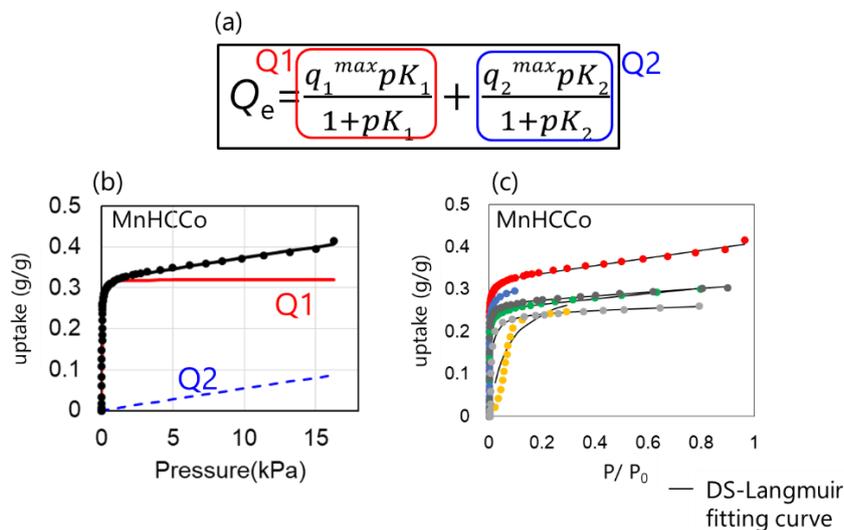


Figure 42. (a) DS-ラングミュア式, (b) DS-ラングミュア式によるフィッティングの例. 黒点は実験値, 赤実線は Q_1 , 青点線は Q_2 の各項を表すグラフ, 黒実線はフィッティングカーブを表す. (c) 各アルコールの MnHCCo に対する吸着とそのフィッティング. 赤はメタノール, 紺はエタノール, 緑は n -プロパノール, 紫は n -ブタノール, 黄は n -ペンタノール, 灰は n -ヘキサノールを表す.

そこで Eq.10 に示した DS-ラングミュアの式を用いることとした。

DS-ラングミュアの式は Figure 42(a)に示したように Q_1 と Q_2 の2つのラングミュア式 (Eq.9) の和の形になっている。Figure 42(b)にフィッティングの例を示した。DS-ラングミュアのフィッティングカーブはきれいに吸着等温線を再現することができた。MnHCCo において n -ヘキサノールまでのアルコール吸着等温線はこの DS-ラングミュア式で再現することができた(Figure 42(c))。

これは吸着材内に2種類の吸着サイトが存在していることを意味している。このカーブを分割してみると、1番目のサイト(Q_1)では低い圧力で早い吸着を示し、2番目のサイト(Q_2)では緩やかな吸着を示した。Figure 43 と Figure 44 に MnHCCo、CuHCCo の DS-ラングミュアのフィッティングカーブ、およびそれらを Q_1 、 Q_2 に分割したカーブをそれぞれ示した。

フィッティングに使用したパラメータは、MnHCCo は Table 14 に、CuHCCo は Table 15 に示した。 K_1 は K_2 より大きいので1番目のサイトは2番目のサイトより早い吸着を示す(Figure 43, Figure 44)。

ここで n -ペンタノールは他とは異なる挙動を示す。低圧での平衡吸着容量が少なく、1つのラングミュアモデルで十分再現できた。この傾向は MnHCCo でも CuHCCo でも同じであった。 n -ペンタノールが他のアルコールと異なる理由は n -ペンタノールはその動的分子径がアルキル鎖の長さと同程度の分子径の系統的な関係から外れて明らかに長いことと関係がある可能性がある (Table 10)。

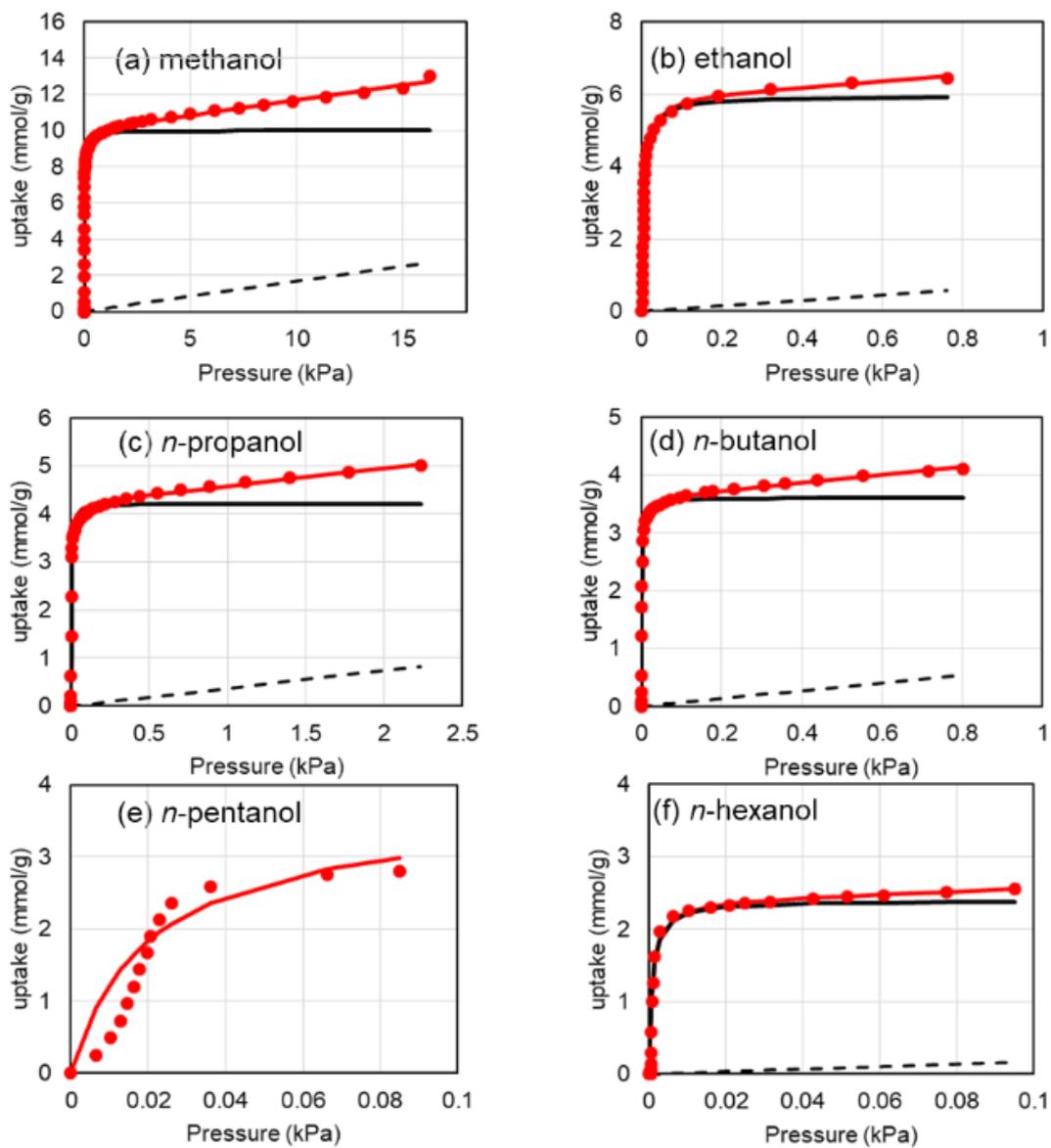


Figure 43. MnHCCo のアルコールに対する吸着等温線. 赤点と線は実験値と DS-ラングミュアモデルでのフィッティングカーブをそれぞれ表している. 黒の実線と破線は DS-ラングミュアモデルにおけるそれぞれの項を示している.

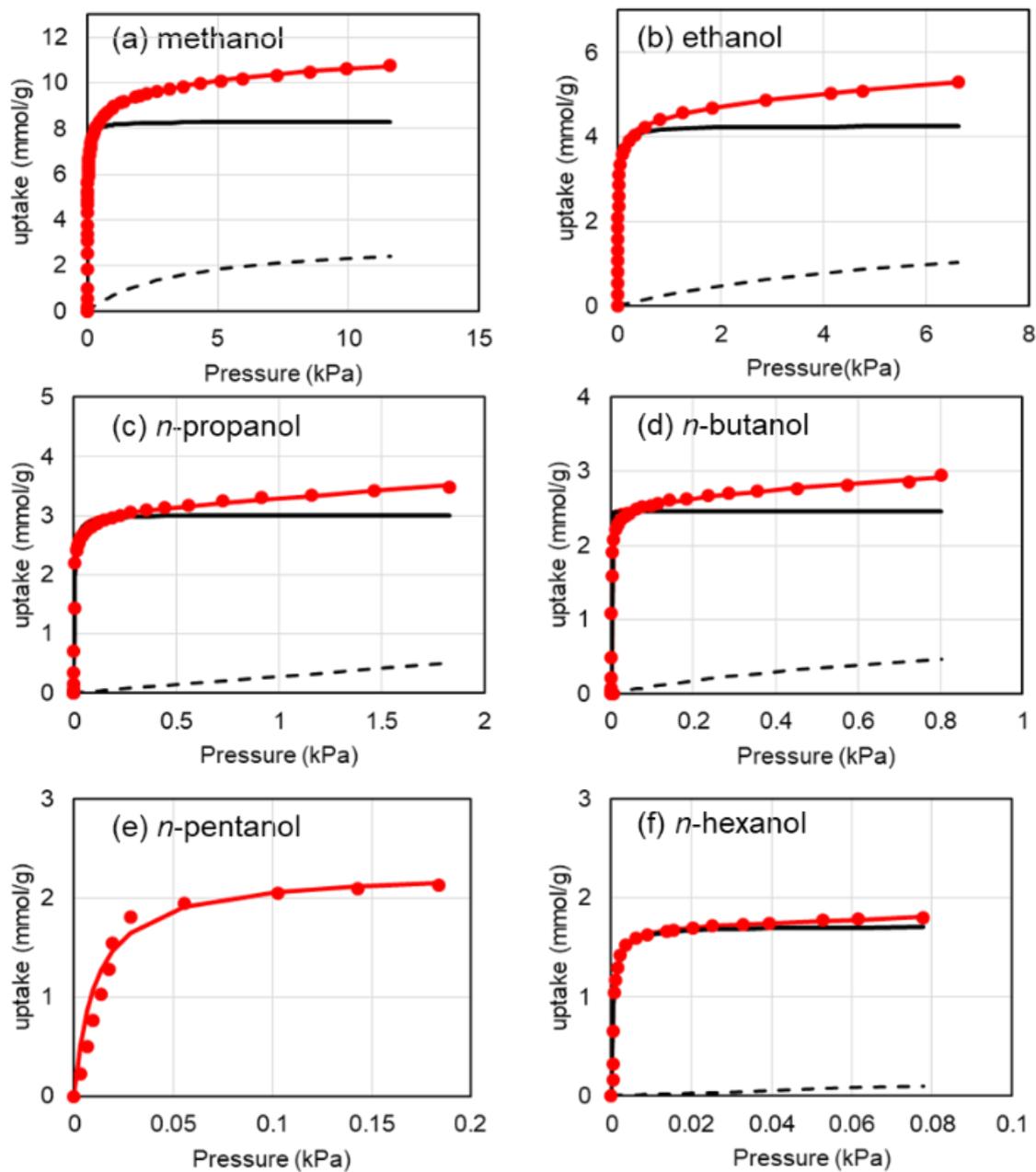


Figure 44. CuHCCo のアルコールに対する吸着等温線. 赤点と線は実験値と DS-ラングミュアモデルでのフィッティングカーブをそれぞれ表している. 黒の実線と破線は DS-ラングミュアモデルにおけるそれぞれの項を示している.

Table 14. MnHCCo の吸着等温線の DS-ラングミュア式におけるフィッティングパラメータ

	q_1^m	K_1	q_2^m	K_2
methanol	10	8.4×10^1	7.5×10^1	2.3×10^{-3}
ethanol	5.9	1.9×10^2	5.5×10^1	1.4×10^{-2}
<i>n</i> -propanol	4.2	3.8×10^2	2.4×10^2	1.6×10^{-3}
<i>n</i> -butanol	3.6	8.7×10^2	3.2×10^1	2.1×10^{-2}
<i>n</i> -pentanol	3.7	4.9×10^1	0.0	-
<i>n</i> -hexanol	2.4	1.2×10^3	2.3×10^1	7.8×10^{-2}

q_α^m, K_α はそれぞれ α 番目の吸着サイトの最大吸着容量と平衡定数を表す。

Table 15. CuHCCo の吸着等温線の DS-ラングミュア式におけるフィッティングパラメータ

	q_1^m	K_1	q_2^m	K_2
methanol	8.3	5.8×10^1	3.2	2.7×10^{-1}
ethanol	4.2	5.8×10^1	2.1	1.5×10^{-1}
<i>n</i> -propanol	3.0	3.0×10^2	1.8×10^2	1.5×10^{-3}
<i>n</i> -butanol	2.5	2.6×10^4	1.0	1.0
<i>n</i> -pentanol	2.3	9.1×10^1	0.0	-
<i>n</i> -hexanol	1.7	2.0×10^3	3.8	3.6×10^{-1}

q_α^m, K_α はそれぞれ α 番目の吸着サイトの最大吸着容量と平衡定数を表す。

3.4.3 吸着サイト

前項で詳述したように、PBA のアルコール吸着はラングミュア式ではフィッティングできず、DS-ラングミュア式でフィッティングできた。これは PBA が 2 種類の吸着サイトを持っているためと推測できる。PBA がナノ粒子であることを考え、Figure 45 に示した粒子内と粒子間の空間がこれらに相当すると仮定した。粒子内は 10 Å 以下のマイクロポア、粒子間は 50 Å 以上のメソポア-マクロポアである。

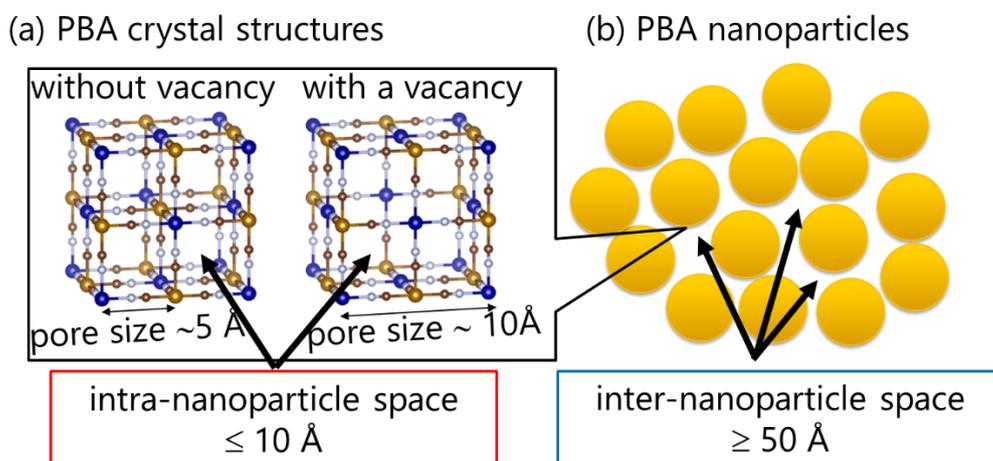


Figure 45. PBA ナノ粒子の 2 種類の吸着サイトの模式図. (a) 粒子内, (b) 粒子間.

この仮定を明らかにするために、MnHCCo と CuHCCo の吸着中のエントロピーロスを調べた。これら 2 つのサイトはその大きさの違いのためにアルコールが吸着されたときに失うエントロピーが異なり、それにより 2 つのサイトを区別することができる考えたためである。アルコールのエントロピーには 2 つの要因が考えられ、一つは分子の並進運動でもう一つは分子内自由度である (Figure 46(c))。分子の並進運動に対するエントロピーロスは大まかに気化エントロピーで見積もることができる¹⁰⁾。粒子間に吸着されたときにアルコール分子は並進運動のエントロピーのみを失う。(Figure 46(a))、粒子内に吸着されるときは 2 つのエントロピーを共に失う。(Figure 46(b))ことが推測される。また、粒子内に吸着される際、吸着量が少ないときはあまりエントロピーを失わないが、吸着量が増えるにつれて多くのエントロピーを失っていく。

よって「PBA は粒子内と粒子間の 2 つの吸着サイトを持つ」という DS-ラングミュア式のフィッティングから得られる仮定が正しければ、エントロピーロスは吸着前半で大きく増えていき、後半は減少が少なくなるはずである。

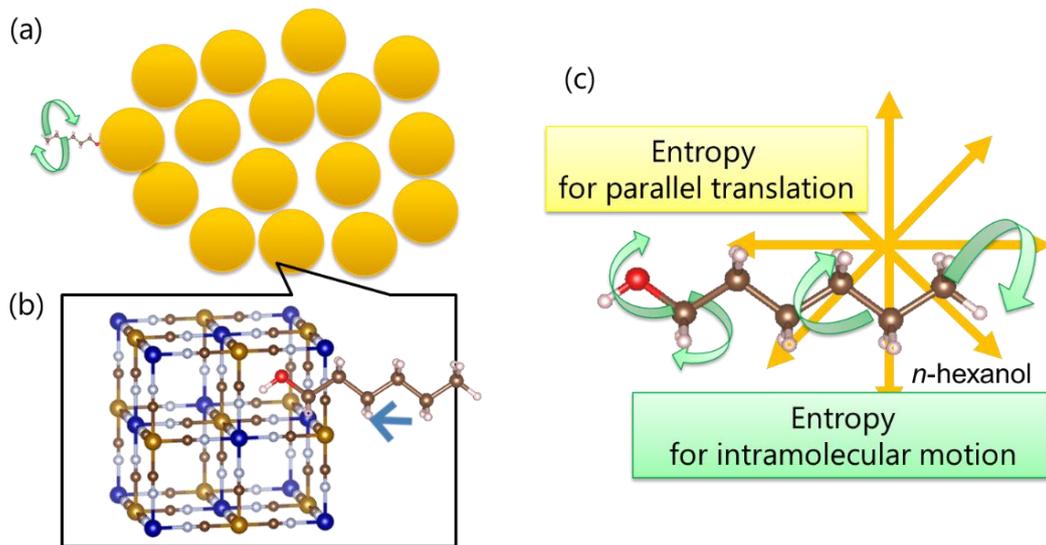


Figure 46. PBA の(a)ナノ粒子間, (b)ナノ粒子内に吸着されるアルコールの模式図. (c) 直鎖アルキルアルコールの持つ2種類のエントロピーの模式図.

この予測のもと、実験的にエントロピーロスを求めた。まず 25°C と 40°C におけるメタノールと *n*-ヘキサノールの吸着等温線の結果を Figure 47 と Figure 49 にそれぞれ示した。これらから Clausius-Clapeyron 式(Eq. 13)を用いてアルコールのエントロピーロスを計算し、その結果を MnHCCo は Figure 48 に、CuHCCo は Figure 50 に示した。これらのグラフは平衡吸着量の関数としてのエントロピーロス(ΔS)にピークを示した。 ΔS は吸着前半に上昇し、吸着後半は減少した。これは吸着前半にエントロピーの損失が徐々に増大し、後半は損失が減少した(Figure 51 (a))ということであり、この結果は前述した予測と一致した。つまり、吸着前半は粒子内吸着、後半は粒子間吸着であると結論付けられる。

これらの結果を Figure 52 にまとめた。DS-ラングミュアの結果 (Figure 51 (b)) では低い圧力で早い吸着を示すサイト(Q1)と緩やかな吸着で後半に吸着を示すサイト(Q2)の2つのサイトが存在した。粒子内が DS-ラングミュアの Q1 項で最初に吸着が起こるサイトであり、粒子間が Q2 項で後半に吸着されていくサイトである。

Figure 48(a)においてエントロピーロスが負の値を示す領域が存在するが、これは吸着等温線の測定誤差のためと考えられる。エントロピーロスは温度の異なる吸着等温線の圧力誤差から計算されるが、この圧力領域では非常に近い吸着量を示し、この差異で再現性のよいデータを得ることは困難であった。

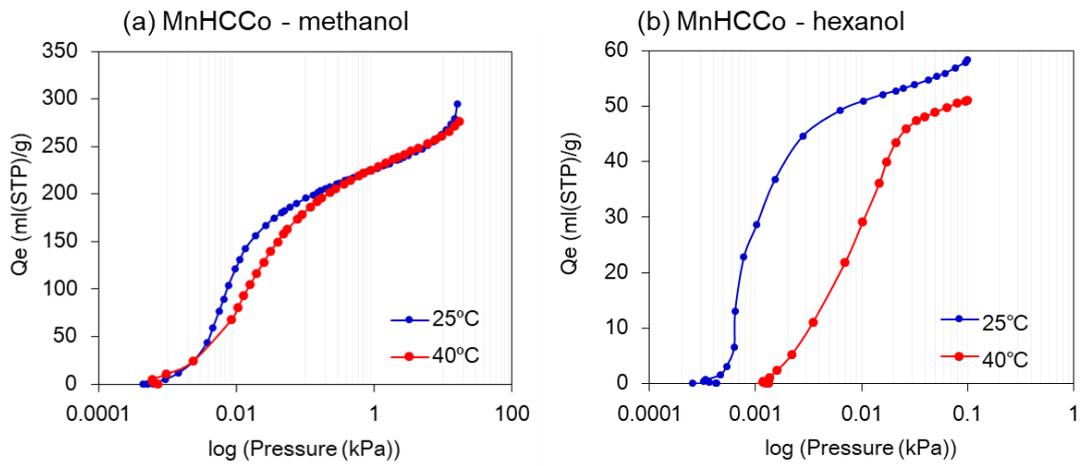


Figure 47. (a) メタノール, (b) *n*-ヘキサノールの MnHCCo への吸着における吸着等温線の温度依存性. 青は 25°C, 赤は 40°C を表す.

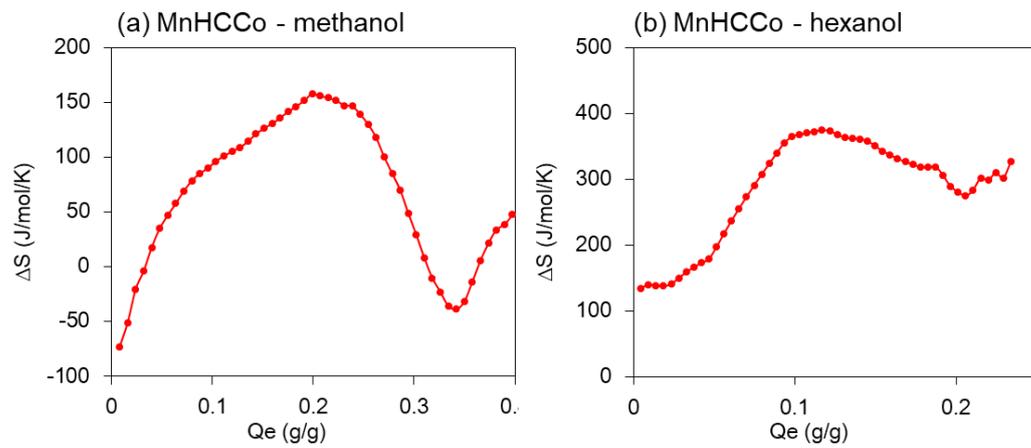


Figure 48 (a) メタノール, (b) *n*-ヘキサノール分子の MnHCCo への吸着時のエントロピーロス.

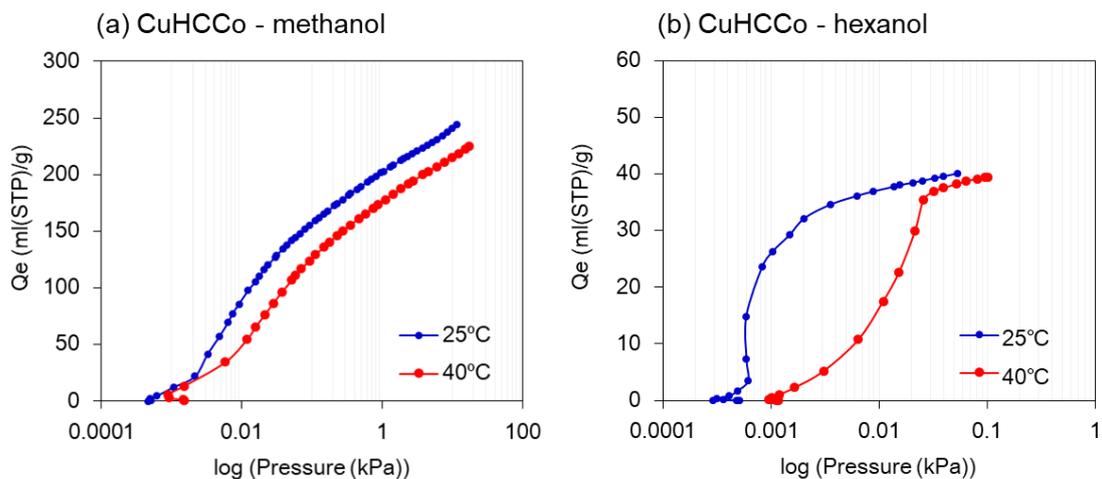


Figure 49. (a) メタノール, (b) *n*-ヘキサノールの CuHCCo への吸着における吸着等温線の温度依存性. 青は 25°C, 赤は 40°C を表す.

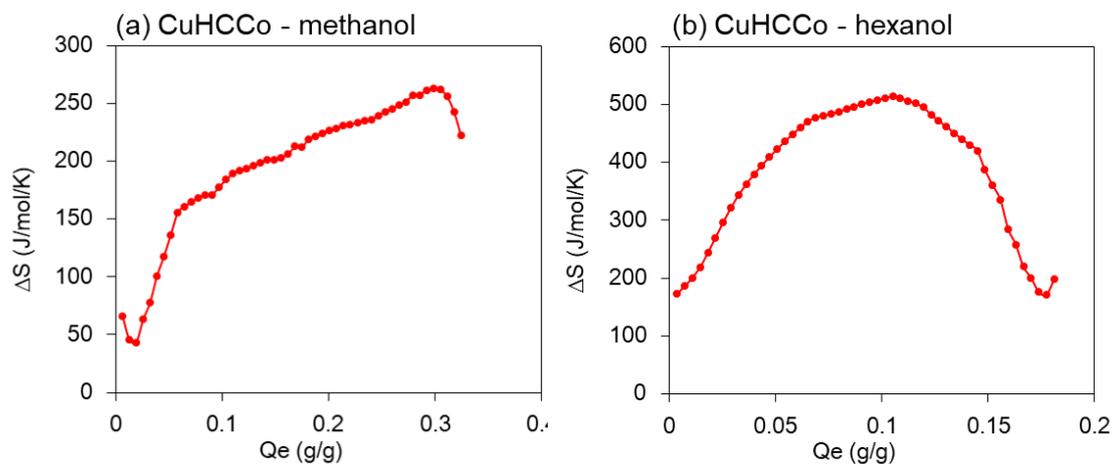


Figure 50. (a) メタノール, (b) *n*-ヘキサノール分子の CuHCCo への吸着時のエントロピーロス.

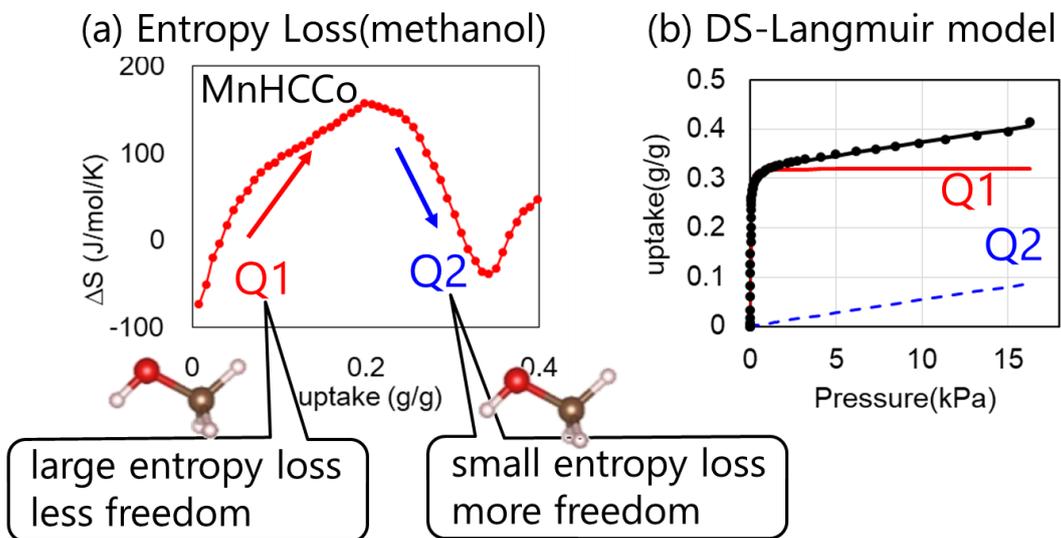


Figure 51. 各吸着サイトと(a)エントロピーロス, (b) DS-ラングミュアフィッティングカーブ.

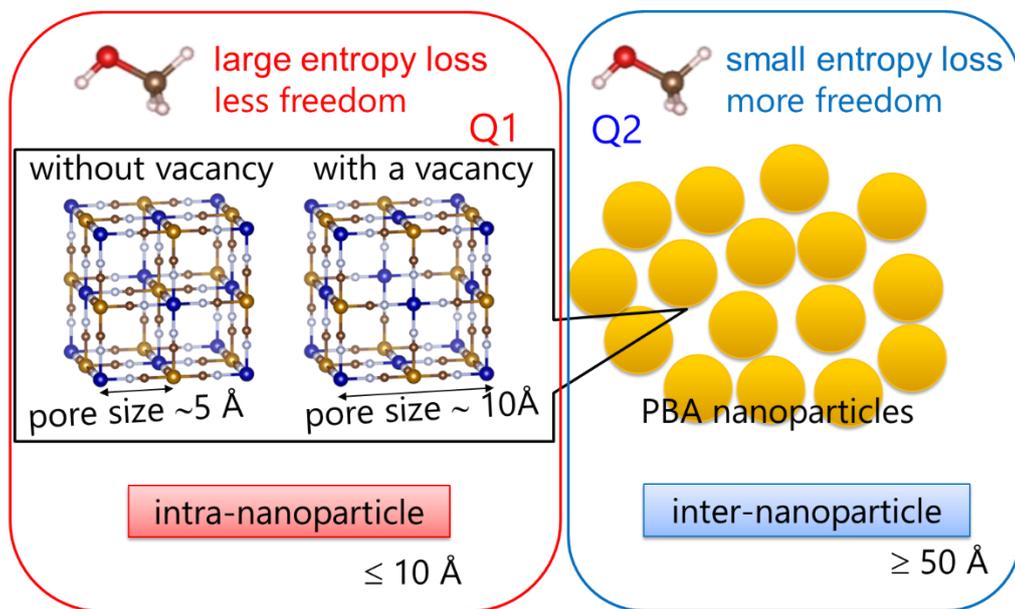


Figure 52. 各吸着サイトへの吸着様式まとめ.

Table 16. メタノールと *n*-ヘキサノール吸着時のエントロピーロス理論量まとめ

エントロピーロス	methanol	<i>n</i> -hexanol
気化エントロピー (J/mol/K)	111	142
分子内自由度 (J/mol/K)	9.2	55
合計 (J/mol/K)	120	197

理論的な観点から見ると、分子内自由度はボルツマンの関係式 $S = k_B \ln 3^n$ で CC 結合の回転自由度から計算することができる。ここで n は吸着質分子の炭素数、 k_B はボルツマン定数を表している。合計のエントロピーロスは Table 16 に示したように気化エントロピーと分子内自由度の効果の和で計算される。

粒子間吸着の場合、アルコール分子はナノ粒子表面のオープンメタルサイトと配位結合して吸着される。粒子内吸着の場合、オープンメタルサイトとの配位結合に加えて、吸着材の格子と吸着質のアルキル鎖の分子間力が相互作用する。これは吸着材と吸着質のサイズが同じような関係にあるためにおこることであり、そのためにそれらの相互作用は強力となる。Table 10 に示したように、アルコール分子の直径と空孔サイズはほぼ同じである。これらのことから粒子間吸着は粒子内吸着より弱い相互作用となる。

これらの結果は低圧での吸着には適当な大きさの吸着質が必要であることを示している。一般的に、MOF を含む多孔性物質の材料開発には吸着容量を増やすために表面積は出来る限り大きくなければならない。しかし、低圧での吸着を増加させるためには空孔サイズを吸着質に近づけるといふ別のアプローチも必要であることが分かる。

3.4.4 空孔サイズと吸着量

Figure 34 が示すように MnHCCo の吸着量は CuHCCo より全般的に多い。これは MnHCCo の格子定数ひいては空孔サイズが CuHCCo より大きいためと考えられたため、空孔容量と吸着量の関係を定量的に比較することにした。

最大吸着容量は DS-ラングミュアのパラメータ q_1^m で議論することができる。ほとんどのアルコールの吸着等温線は Eq.10 の DS-ラングミュアの式でフィッティングできる。また前項のとおり、最初に吸着されるのが粒子内サイトである。 q_1^m がその粒子内吸着サイトの最大吸着容量を示している。MnHCCo、CuHCCo の q_1^m およびその比は Table 17 に示した。メタノールを除いた各アルコールの MnHCCo / CuHCCo の比の平均値は 1.41 であった。ペンタノールは DS-ラングミュアでフィッティングできなかったため記載していない。

また、空孔容量は Eq.4 で格子定数から計算した空孔サイズを 3 乗することで見積もることができる。Table 18 に MnHCCo と CuHCCo の空孔容量とその比を示し、その比は 1.38 と吸着に対する比と非常に近い値になった。このことは吸着量が格子定数に依存し、大きなイオン半径を持つ金属イオンを用いて空孔容量を広げれば吸着容量を増大させることができる可能性を示している。

Table 17. 粒子内吸着サイトの最大吸着容量およびその比

	MnHCCo q_1^m (g/g)	CuHCCo q_1^m (g/g)	MnHCCo /CuHCCo
methanol	0.32	0.27	1.20
ethanol	0.27	0.20	1.40
<i>n</i> -propanol	0.25	0.18	1.40
<i>n</i> -butanol	0.27	0.18	1.47
<i>n</i> -pentanol	-	-	-
<i>n</i> -hexanol	0.24	0.17	1.40
平均*			1.42

*平均値はメタノールの値を除く

Table 18. 格子定数より見積もった空孔容量およびその比.

	MnHCCo	CuHCCo	MnHCCo /CuHCCo
空孔容量 (\AA^3)	7.41	5.36	1.38

以上のように、メタノール以外は空孔容量と吸着量が一致しており、空孔内に吸着されているアルコール量は体積で議論することができる。しかし、メタノールに関してはそれらの関係から外れており、別の吸着機構が存在すると考えられる。つまり、メタノールの水酸基とオープンメタルサイトの配位で結合したメタノールでは空孔全てを占有できない可能性が考えられる。この可能性を検証するために、オープンメタルサイトと吸着されたアルコール分子の個数を計算した。

1つの欠陥に対して6個のオープンメタルサイトが存在するので、MnHCCoの組成式が $\text{Mn}[\text{Co}(\text{CN})_6]_{0.67} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ （ユニットセル組成式： $\text{Mn}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]_{2.68} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ ）とすると、このユニットセル内に存在するオープンメタルサイトは理論上 $1/3 \times 4 \times 6 = 8$ 個になる。

MnHCCoのメタノール最大吸着量(q_1^m)は $0.32 \text{ g/g} = 13.8 \text{ mol/mol}$ 、エタノールは 8.1 mol/mol 、プロパノールは 5.8 mol/mol 、ブタノールは 5.0 mol/mol である。

メタノールのみオープンメタルサイトの数より吸着分子数が多くなっており、オープンメタルサイト全てにメタノールが吸着しても空孔内を全て満たしていない可能性が高い。本来ならば MeOH はもう少し吸着するはずであるが、オープンメタルサイトが足りないために吸着量が少なくなっていると考えられる。

3.5 まとめ

系統的に構造制御されたPBAと吸着質を用いてPBAの吸着挙動を調べることを目的として実験を行った。合成したPBAの中で最も格子定数の大きかったMnHCCoと最も小さかったCuHCCoナノ粒子を、吸着質にはメタノールからn-ヘキサノールまでの直鎖アルキルアルコールを用いた。

その結果、PBAは他のどの先行研究の吸着質より最も低圧でメタノールを吸着することが分かった。例えば、MnHCCoが5 mmol/gのメタノールを吸着した圧力はわずか8.9 Paであった。

吸着挙動を理解するため、得られた吸着等温線をDS-ラングミュア式にて解析、および吸着中のエントロピーロスを計算した。その結果、吸着は2段階プロセスで理解することができ、最初は結晶内（粒子内吸着）、続いてナノ粒子の間（粒子外吸着）で起こることが明らかになった。

低圧で吸着量が最も高くなる要因としては次の2つが考えられる。アルコール分子と吸着質内の高密度のオープンメタルサイトの配位することと、吸着質の骨組みとアルコールのアルキル鎖との分子内相互作用である。

4. プルシアンブルー型錯体のイオン吸着挙動

4.1 序論

PBA が吸着する陽イオンとして、その空孔サイズから 1 価のアルカリ金属や 2 価の土類金属などがある。中でも代表的な吸着質は Cs^+ であり、近年では大気中の微量の NH_4^+ イオンも吸着できることが明らかになっている。電池に使用される際は Na^+ が一般的である。このように先行研究に用いられている PBA の吸着質としてのイオンは 1 価の陽イオンが一般的である。今回の PBA の吸着挙動を調べるという目的のためには、吸着質を系統的に調べることが非常に重要である。そこで吸着挙動を調べる際の吸着質として 1 価の陽イオンを使用することにした。

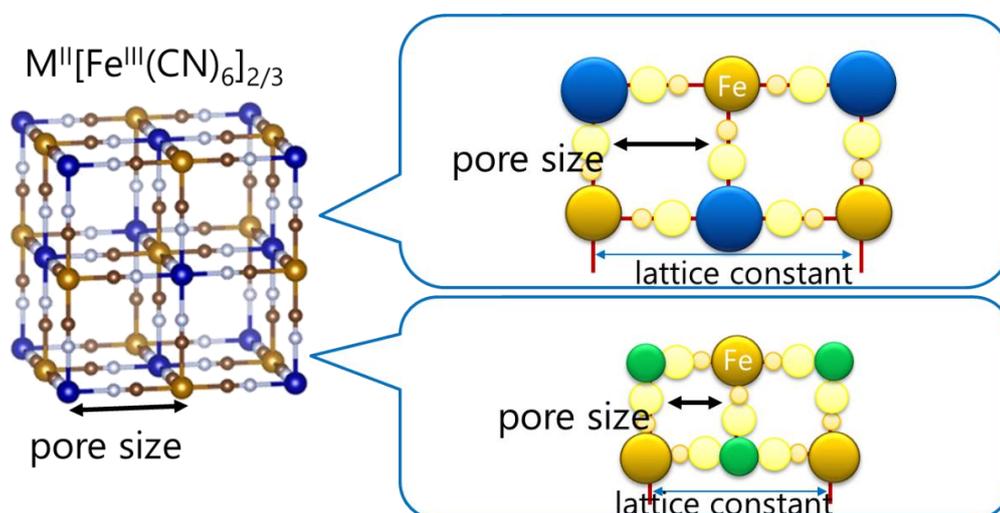
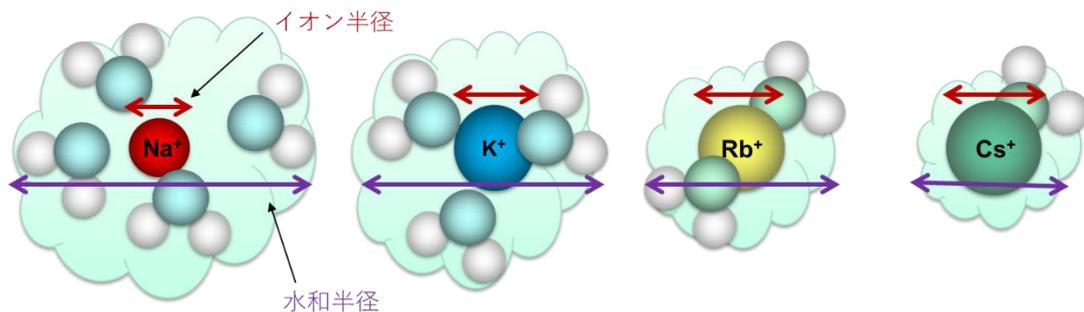


Figure 53. 空孔サイズを制御した MHCF の模式図.

Figure 54 に示したように 1 価の陽イオンは原子番号が大きくなるほどイオン半径は系統的に大きくなるが、水和半径を考えると逆に小さくなっていく¹¹⁾。PBA の吸着機構を明らかにするためにこの 2 つの系統的な大きさの違いを持つ 1 価の陽イオン (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+) を吸着質として用いることとした。



	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
イオン半径 (Å)	0.95	1.33	1.48	1.48	1.69
水和半径 (Å)	3.58	3.31	3.31	3.29	3.29

Figure 54. イオン半径と水和半径¹¹⁾.

PBA が陽イオンを吸着するとき、通常その様式は大きく分けて 2 種類ある。一つはイオン交換による吸着、もう一つは電気化学反応を伴う吸着である(Figure 55)。イオン交換による吸着は PBA に最初から含まれる陽イオンとの交換で吸着される。この時のイオンの吸着挙動は脱離していくイオン種にも影響を受ける。それに対して電気化学反応による吸着では金属種の価数を変えた時にその電気的中性を保つために陽イオンが吸着される。そのため脱離イオンは存在せず、吸着されるイオンのみの挙動を知ることができる。

これらの理由からイオンの吸着挙動を知るために電気化学反応による吸着を調べることにした。そのための吸着材として、PBA (M[M'(CN)₆]_x) の M'イオンとして電気的に活性である Fe を持つ MHCF を用いた。

Fe イオンの酸化還元による電気化学反応は下のように表記される。



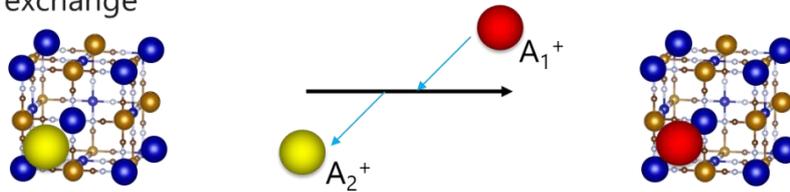
一般的に多孔性物質のイオン吸着機構という観点からいうと、吸着材の空孔サイズと吸着質のイオン半径のサイズが適合することはとても重要である。結晶内の空孔サイズと格子定数は相関しており(Figure 17)、それは電気化学の吸脱着特性に影響を与えていると推測される。そこで電気化学反応の吸着エネルギーの効果に関して MHCF 結晶の格子定数に注目した。MHCF の場合、吸着質の水和半径はしばしば吸着機構を理解する助けになる⁵⁸⁾。吸着質としてカドミウムヘキサシアノ鉄酸 (CdHCF) と銅ヘキサシアノ鉄酸 (CuHCF) を用いた。CdHCF と CuHCF を選んだ理由は合成した中で CdHCF の格子

定数が最大であり、CuHCF が最小であったため、これらを用いることにより構造的な影響を調べた。

また、この反応において、 A^+ は 8 個の金属と 12 個の CN 基からなる立方体構造で規定される空隙サイトに吸着され⁵、還元と酸化の反応は A^+ の吸着と脱離をそれぞれ伴う。よって酸化還元電位は Figure 49 に示したように水和エネルギー、MHCF への吸着エネルギーのどちらにも近い関係があることが予想される。これらの実験の結果、吸着前の電解液中の吸着質の水和エネルギーが重要であった。

そこで最後に電気化学反応前後のサンプルの IR スペクトルを使用して陽イオンの水和状態を調べ、吸着様式を議論した。1 章の先行研究の項でも述べたように、CuHCF 内への Cs^+ , Rb^+ , K^+ の自然吸着は完全に脱水された状態で行われており、その吸着順序は水和エネルギーで説明される。水和エネルギーは Cs^+ -291 kJ/mol、 Rb^+ -329 kJ/mol、 K^+ -345kJ/mol であり、この順序で吸着される。つまり、自然吸着において Cs^+ は K^+ に対してほぼ選択的に吸着されるが、 Rb^+ に対しては Cs^+ 66.4%、 Rb^+ 36.2% の割合で吸着されることが報告されている³。この議論が電気化学吸着においても適用できると考えた。

(a) Ion exchange



(b) Electrochemical reaction

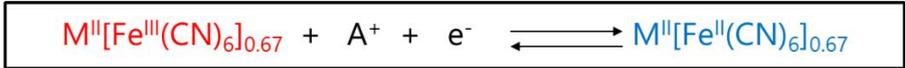
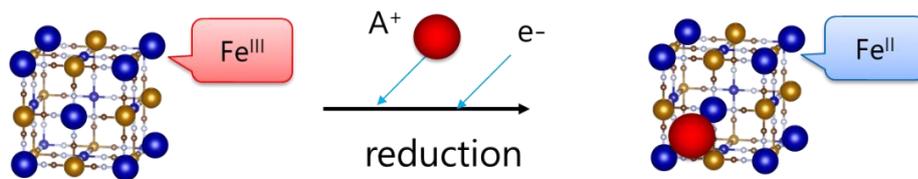
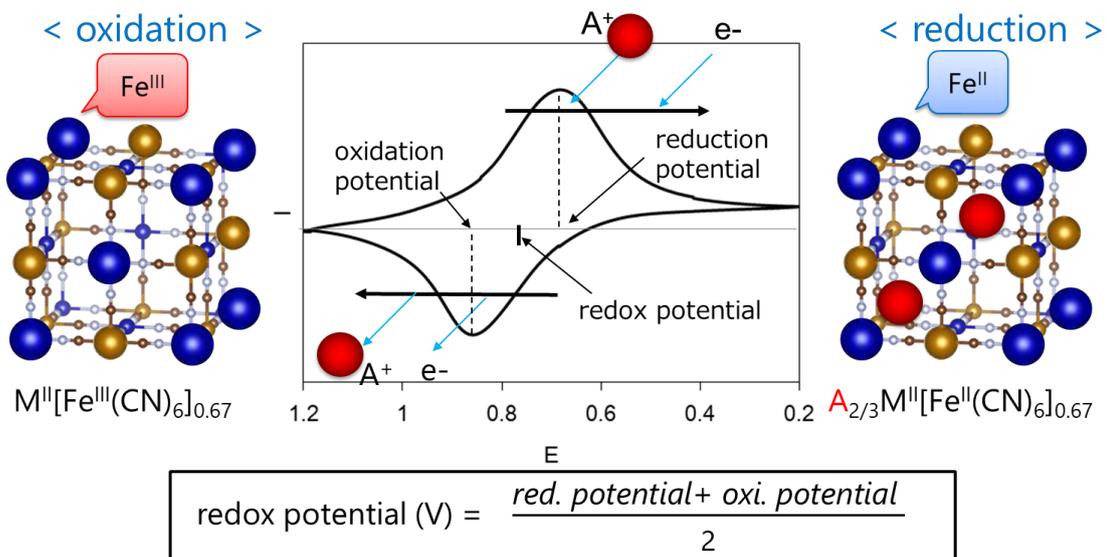


Figure 55. PBA の(a)イオン交換および(b)電気化学交換による吸着の模式図.



$$\text{redox potential (V)} = \frac{\text{red. potential} + \text{oxi. potential}}{2}$$

Figure 56. PBA の酸化状態と還元状態の模式図.

PBA の電気化学吸着様式に関する先行研究として Chen らは electrochemical quartz crystal microbalance(EQCM)を用いて Cs⁺と Na⁺の吸着を調べている (Figure 57) ⁵⁸。これによると Cs⁺と Na⁺の質量比は 5.67 : 1 であり原子量比の 5.78 : 1 (= Cs :Na)に非常に近い値を示している。この EQCM 基板には 3.92 μg の CuHCF (Cu₃[Fe(CN)₆]₂·nH₂O)が使用されており、*n*を理論水和物数である 4 と仮定するとこの中に含まれる Fe イオンは 0.53 μg (9.46 nmol)である。理論的には Fe イオンと同量の Cs⁺と Na⁺が吸着されるはずであり、その理論量はそれぞれ 1258 ng, 218 ng となる。Figure 57(b)のグラフからそのおよそ理論量の 3/4 程度の Cs⁺/Na⁺が吸着されており、吸着が起こっているのが表面だけではないことが分かる。

また Figure 58 に示したように Cs⁺の電気化学的吸着に関しては X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)での Depth profile の報告もされており ¹¹²、表面ほど Cs 量は多いものの、基板の底近くまで Cs⁺が吸着されていることが分かる。

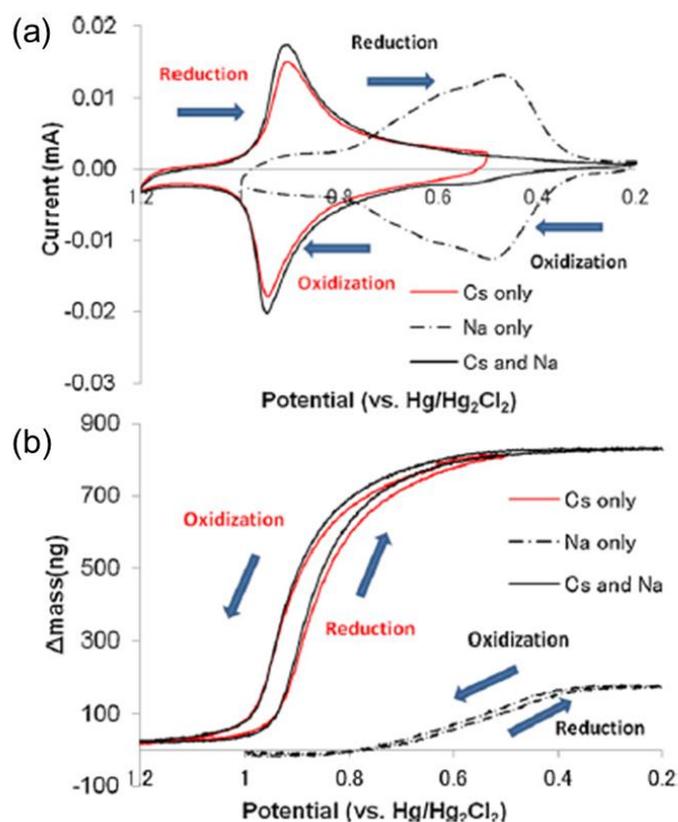


Figure 57. (a) 0.1 M CsNO₃, 0.1 M NaNO₃ および 0.1M CsNO₃ と NaNO₃ の混合水溶液中での CV, (b) (a) の CV に対応する EQCM での質量変化. scan rate : 5 mV/s ⁵⁸(Reprinted with permission from Elsevier).

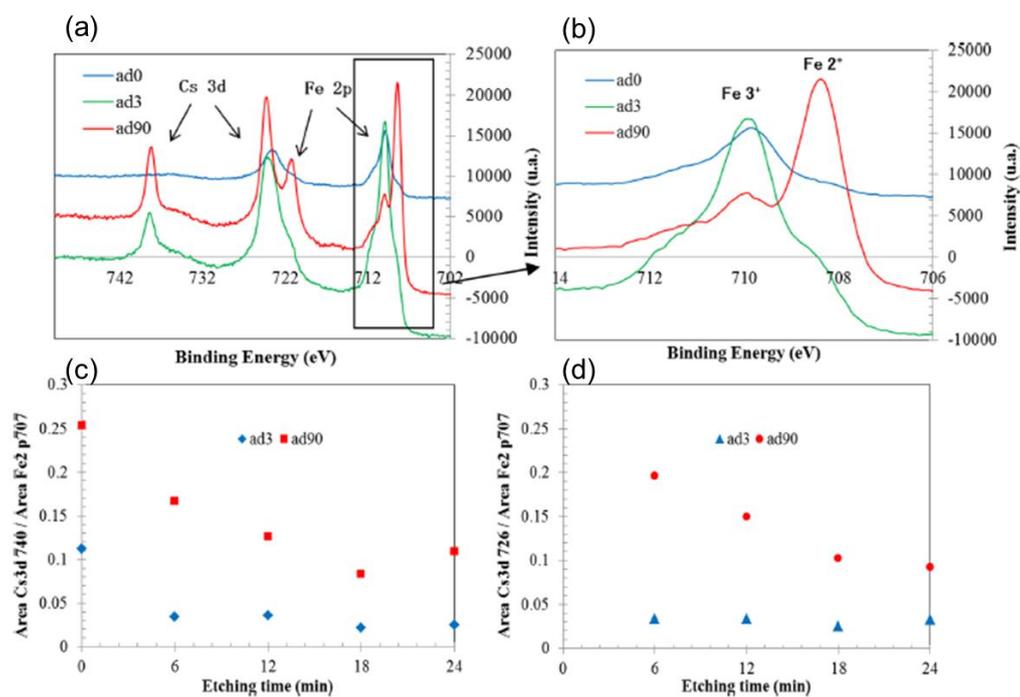


Figure 58. (a) Cs-3d と Fe-2p の XPS, (b) 吸着前, 3 分吸着, 90 分吸着の CuHCF の高精度スペクトル. ad0, ad3, ad90 と表記, (c) Cs-3d (740 eV)/Fe-2p (707 eV) のピーク面積比率, (d) Cs-3d (738 eV) /Fe-2p (707 eV) のピーク面積比率 ¹¹²(Reprinted with permission from Copyright 2018 American Chemical Society).

4.2 実験および解析法

4.2.1 試薬

全ての試薬は精製せずに使用した (Table 19)。

Table 19 使用試薬

製品名	組成式	製造元/販売元	純度(%)
硫酸カリウム Potassium Sulfate	K ₂ SO ₄	富士フィルム 和光純薬(株)	>99.0
硫酸ナトリウム Sodium Sulfate	Na ₂ SO ₄	富士フィルム 和光純薬(株)	>99.0
硫酸アンモニウム Ammonium Sulfate	(NH ₄) ₂ SO ₄	富士フィルム 和光純薬(株)	>99.5
塩化カリウム Potassium Chloride	KCl	富士フィルム 和光純薬(株)	>99.5
塩化ナトリウム Sodium Chloride	NaCl	富士フィルム 和光純薬(株)	>99.5
塩化アンモニウム Ammonium Chloride	NH ₄ Cl	富士フィルム 和光純薬(株)	>99.5
硝酸カリウム Potassium Nitrate	KNO ₃	富士フィルム 和光純薬(株)	>99.0
硝酸ナトリウム Sodium Nitrate	NaNO ₃	富士フィルム 和光純薬(株)	>99.0
硝酸アンモニウム Ammonium Nitrate	NH ₄ NO ₃	富士フィルム 和光純薬(株)	>99.0

4.2.2 使用装置

以下の装置を使用した (Table 20)。

Table 20. 使用装置

使用機器	型番	製造元・販売元
電気化学測定機	ALS6115D	ALS/ BAS
プラズマクリーナー		HARRICK PLASMA/RDEC
スピコーター	ACT-300A	ACTIVE
アプリケーター		Hohsen Corp

4.2.3 インク調整

電気化学解析のための薄膜電極を作成するために CdHCF と CuHCF のインクを調製した。CdHCF (250 mg) と 5 wt% ポリビニルアルコール水溶液 (250 mg) を H₂O (4.5 g) の中に入れ、マグネティックスターラーを用いて室温で一晩攪拌した。MHCF は疎水性であり水分散しないため、ポリビニルアルコールを加えた。CuHCF も同様に調製した。

4.2.4 基板への塗布

異なる厚さの2種類の電極を作製した。インク化した CdHCF と CuHCF を ITO 上に2種類の方法で塗布した写真を Figure 59 に示した。サイクリックボルタンメトリー測定のためにはスピコート法を用い、IR 測定を行うためにはアプリケート法を用いた。アプリケート法の方がスピコート法より厚膜が調製でき、IR 測定には適しているためである。まず、電極のための基板として ITO (2.5 cm × 2.5 cm) をプラズマ処理した。スピコート法として MHCF インク (M = Cd, Cu, 各 300 μL) を ITO 基板に滴下し、スピンコーターを用いて塗布した。スピンコートの回転速度と時間条件は 500 rpm 10 s、1000 rpm 10 s とした。アプリケート法としてはインク (50 μL) を ITO (10 cm × 5 cm) 上に乗せ、アプリケーターで5往復して塗布した。

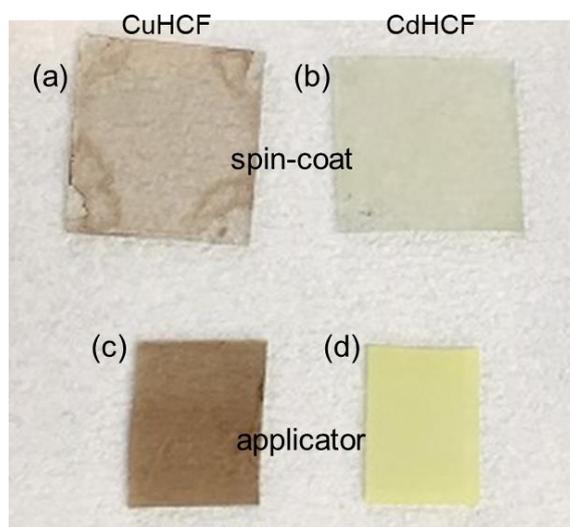


Figure 59. サイクリックボルタメトリー用と IR 測定用の MHCF 薄膜. (a) スピコート法により塗布された CuHCF 膜, (b) スピコート法により塗布された CdHCF, (c) アプリケート法により塗布された CuHCF 膜, (d) アプリケート法により塗布された CdHCF 膜.

4.2.5 電気化学測定法

電気化学測定法にはいくつかの測定原理があるが、電位差を測定する方法と電流を測定する方法の二つに大別され、目的や用途によって使い分けられている。

装置としては、ポテンショスタット(定電位電解装置)により三電極法を用いて電位の走査を行い、得られる電流の情報を解析する方法が一般的である。三電極法とは作用極(WE; Working electrode)、対極(CE; Counter electrode)、参照極(RE; Reference electrode)の3つの電極を用いる測定法であり、参照電極に対する作用極の電位を測定する。ポテンショスタットとは電位の制御を行う装置である。

代表的な測定法としてサイクリックボルタンメトリー(CV; Cyclic Voltammetry)とクロノアンペロメトリー(CA; Chronoamperometry)がある。

CV とは電極電位を直線的に変化させ、流れる電流を繰り返し測定する方法である。そのピークから酸化還元電位を測定することができ、どの程度の電位で反応が起こるのかが容易に知ることができる。概略図を Figure 56 に示した。

CA とは電位を変化させた際の電流の経時変化の測定を行う方法であり、電圧を指定の値に急に変化させ、その時の応答する電流の経時変化を測定する。今回は電流の経時変化の測定ではなく、PBA を可能な限り還元させるために十分な時間をかけてこの手法を用いている。

4.2.6 サイクリックボルタンメトリー (CV)測定

薄膜電極は CV 測定法により評価した。参照電極は飽和 KCl 水溶液中の Ag/AgCl、対極にはプラチナワイヤーを用いて Figure 60 のように設置した。サイクリックボルタンメトリー解析は AX 水溶液(A = Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺, X = SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, 10 mmol/L)中で 5 mV/s の速度で測定した。

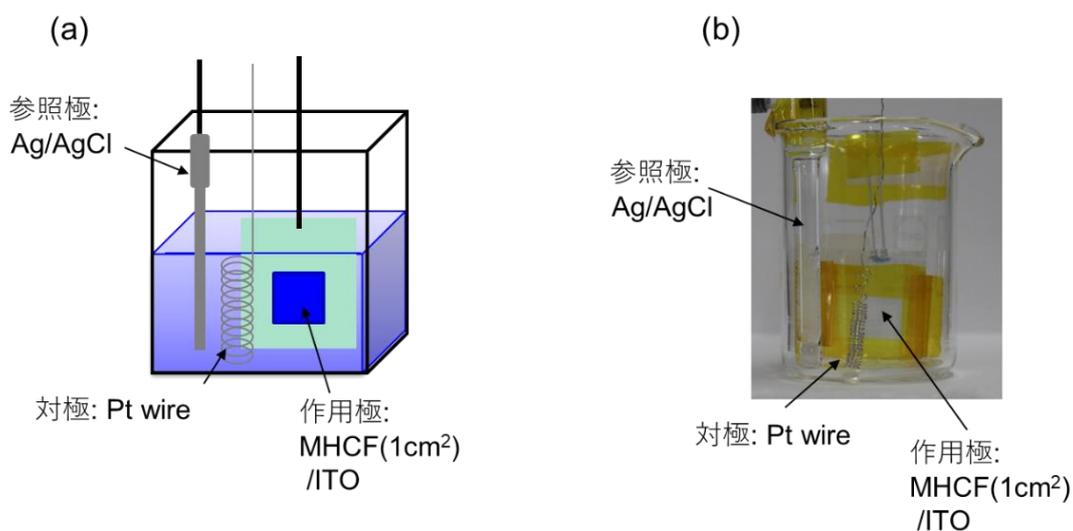


Figure 60. 電気化学測定装置. (a) 模式図, (b) 実験装置.

4.2.7 クロノアンペロメトリー(CA)測定

電気化学処理したときの反応を明らかにするために、電気化学処理を CA 測定法による、IR を測定した。膜は IR スペクトルを高い強度で得るため、厚膜を用いた。電極及び装置は CV 測定法と同一とし(Figure 60)、AX 水溶液 (A = Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺, X = SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, 10 mmol/L) 中 30 秒間 0 V (vs Ag/AgCl)で還元した。

4.2.8 電気化学的処理前後の IR スペクトル(ATR)

CA により還元処理した厚膜をすばやく N₂ で乾燥させ、FT-IR スペクトルを測定した。

4.3 結果

2 章にて合成した MHCF のうち、最も格子定数の大きな CdHCF と最も小さな CuHCF を電気化学吸着に用いることにした。これらはいずれも期待通り K⁺ をほとんど持たない組成であり、XRD 解析ではいずれも Fm $\bar{3}$ m の立方晶を示し、各金属イオン半径に応じた格子定数を示した(Figure 61)。

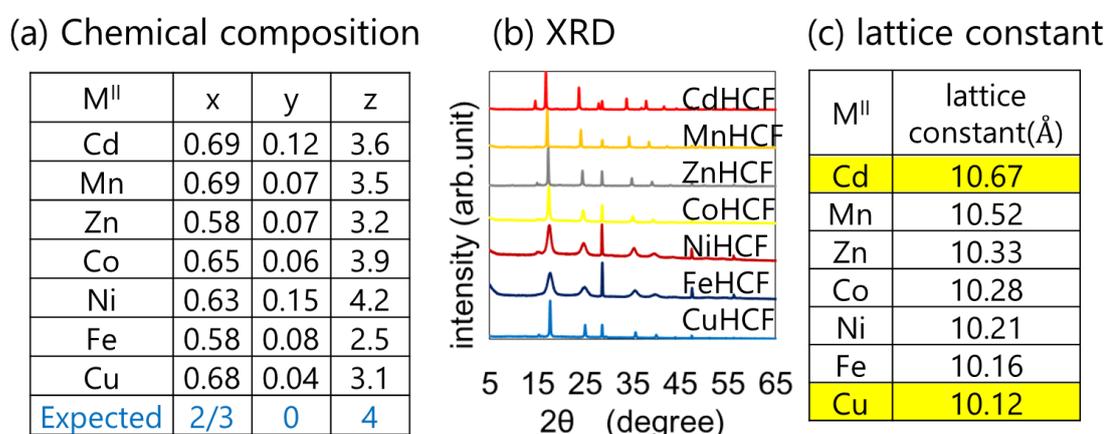


Figure 61. MHCF の(a) 化学組成, (b) XRD データ, (c) 格子定数.

サイクリックボルタンメトリーの結果を Figure 62 に示した。これらのグラフは膜依存性を避けるため電流積分値で規格化してある。規格化していないデータは Appendix の Figure 76 に示した。結果の傾向はほぼ同じであり、酸化と還元のそれぞれの電位走査に対して主なピークが一つあった。ボルタンメトリーから得られた主なピークの酸化還元電位を Table 21 に示した。酸化電位、還元電位はそれぞれ測定値の最小値、最大値をとる時の電位とし、酸化還元電位はそれらの電位の平均として算出した。比較として Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺ のイオン半径と水和半径を Table 21 に示しており、酸化還元電位は Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺ の順に大きくなった。酸化還元電位は陽イオン種に依存し、MHCF 中の M^{II} 種にも電解液の陰イオンにも依存しなかった。酸化還元電位が高いということは還元状態が安定ということであり、この順序で PBA 内に吸着されやすいことを意味している。

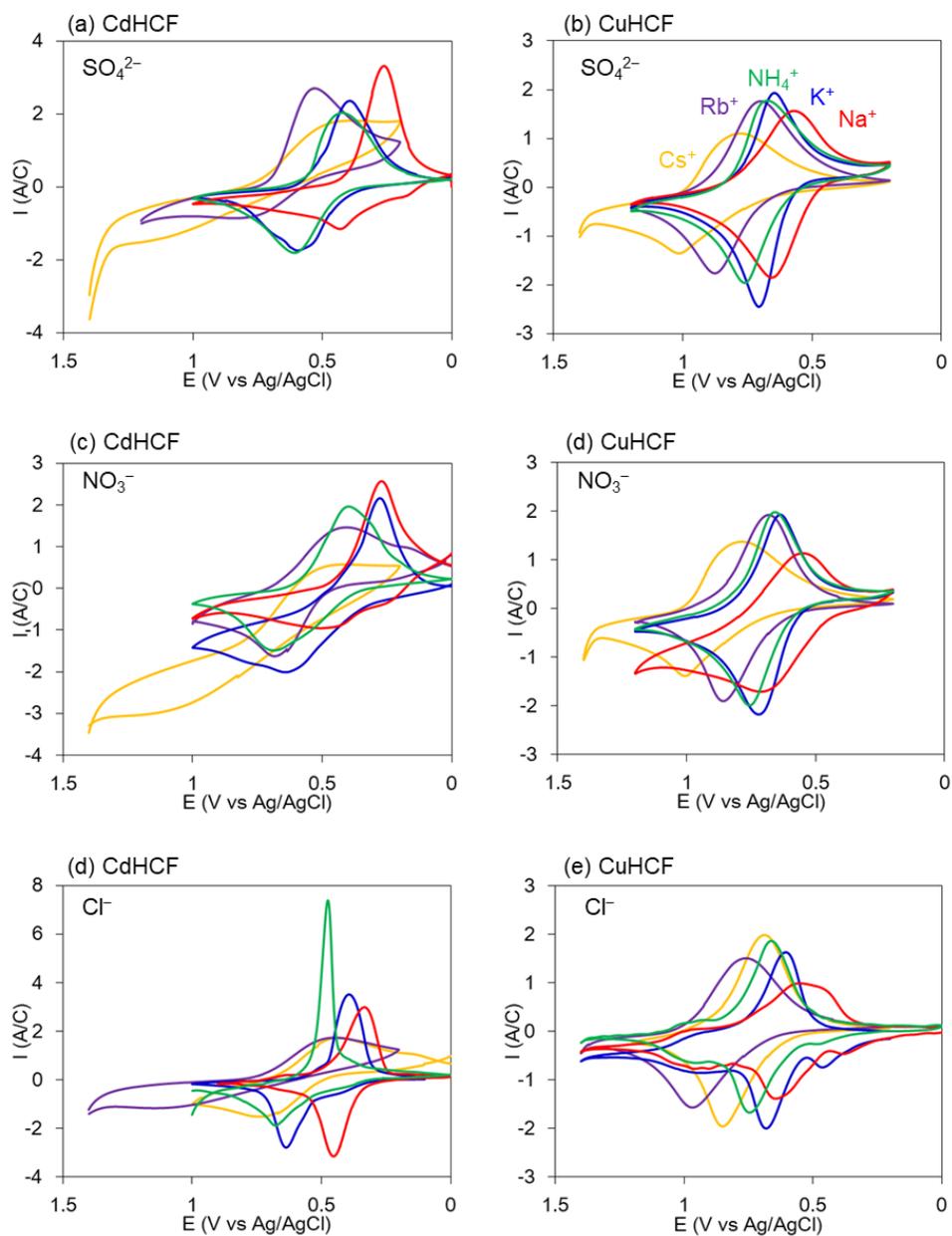


Figure 62. AX (A = K⁺, Na⁺, NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺, 10 mmol/L) 支持電解液中でのサイクリックボルタンメトリー. (a) X = SO₄²⁻ 中での CdHCF 膜, (b) X = SO₄²⁻ 中での CuHCF 膜, (c) X = NO₃⁻ 中での CdHCF 膜, (d) X = NO₃⁻ 中での CuHCF 膜, (e) X = Cl⁻ 中での CdHCF 膜, (f) X = Cl⁻ 中での CuHCF 膜. 掃引速度 5 mV/s. 電荷量で規格化.

Table 21. イオン半径、水和半径、 Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ の水和エネルギーの文献値, およびサイクリックボルタンメトリーから得られた酸化還元電位.

		Na^+	K^+	NH_4^+	Rb^+	Cs^+	平均		
イオン半径 (Å)		0.95	1.33	1.48	1.48	1.69			
水和半径 (Å)		3.58	3.31	3.31	3.29	3.29			
水和エネルギー (kJ/mol)		-419	-345	-343	-323	-291			
酸化還元 電位(V)	CdHCF	SO_4^{2-}	0.39	0.52	0.58	0.59	0.80	0.57	
		Cl^-	0.39	0.45	0.54	0.54	0.81	0.55	0.57
		NO_3^-	0.35	0.50	0.53	0.69	0.80	0.57	
		Avg.	0.38	0.49	0.55	0.61	0.80		
	CuHCF	SO_4^{2-}	0.60	0.64	0.77	0.77	0.86	0.73	
		Cl^-	0.63	0.68	0.71	0.77	0.90	0.74	0.73
		NO_3^-	0.61	0.68	0.72	0.79	0.90	0.74	
		Avg.	0.61	0.67	0.73	0.78	0.89		
	CdHCF と CuHCFの 差	SO_4^{2-}	0.21	0.13	0.20	0.18	0.07		
		Cl^-	0.24	0.23	0.17	0.23	0.09		
NO_3^-		0.26	0.18	0.18	0.10	0.10			

イオン半径、水和半径、水和エネルギーは文献から引用^{111,113}.

4.4 考察

4.4.1 CdHCF と CuHCF の電気化学的特性

より定量的な解析のために吸着材 (= MHCF) と吸着質 (= 1 価の陽イオン) に対する酸化還元電位の依存性を Figure 63 および Figure 64 に示した。Figure 63 は吸着材のイオン半径が増加したとき酸化還元電位が増加することを示している。吸着材(PBA)の格子定数が異なっても酸化還元電位の傾向に違いはなかった。しかし吸着質(アルカリイオン)の違いによる酸化還元電位の違いは CdHCF より CuHCF のほうが、特に Rb-Cs 間において大きかった。つまり CuHCF ではイオン半径が大きな領域で酸化還元電位の傾きが増加した。これは CuHCF の方が Cs 吸着により適していることを示している⁵⁸。CdHCF の酸化還元電位の変化が小さいのは空孔サイズが大きいことが原因であると考えられる。なぜなら MHCF はイオン性の結晶なので、吸着エネルギーへの主な寄与は MHCF と吸着質陽イオンの間のクーロンエネルギーであり、空孔サイズが大きくなると陽イオン種の効果は抑圧されてしまうためである。

Figure 64 は吸着質の 1 価陽イオンに対する酸化還元電位と水和エネルギーへの依存性を表している。定量的な比較をするために、酸化還元電位を kJ/mol の単位に変換した。本来ならば水和エネルギーと酸化還元エネルギーの原子間の差は Figure 65 (a) に示したように等しくなるはずである。しかし、実際は Figure 65 (b) に示したように酸化還元電位の変化量は水和エネルギーの変化量より小さかった。これは酸化還元電位に対する水和エネルギーの効果が何らかの効果によって和らげられていることを示している。

つまり、吸着エネルギーの効果は水和エネルギーの効果より小さい。もし吸着エネルギーが水和エネルギーより効果があるのであれば、吸着質の変化量への酸化還元電位の変化の量が水和エネルギーのそれよりも大きくなると考えられるためである。

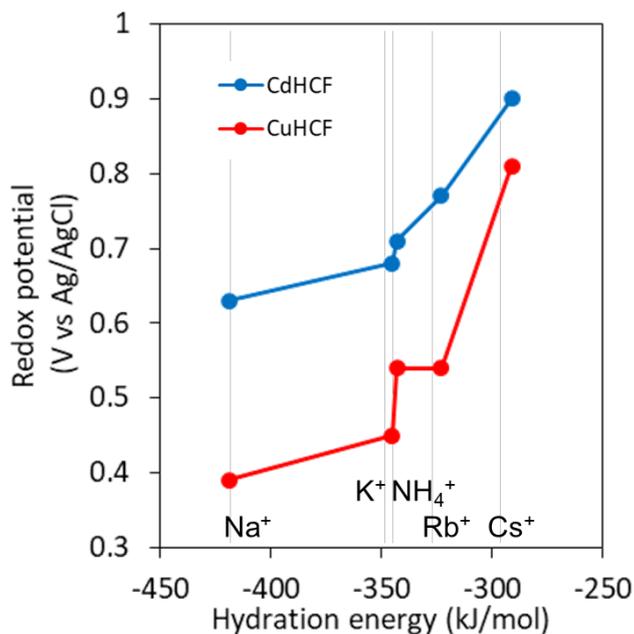


Figure 63. 吸着質陽イオンと吸着材タイプにおける酸化還元電位の依存性. 吸着質と酸化還元電位の関係.横軸は水和エネルギーの間隔でプロット.

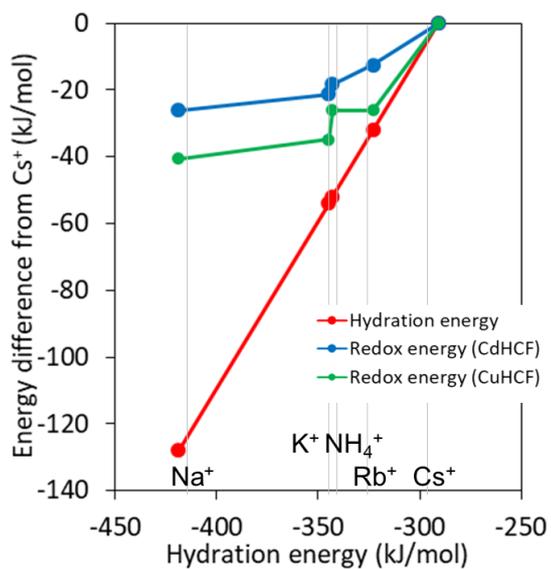


Figure 64. エネルギー(kJ/mol)へ変換した酸化還元電位と水和エネルギーの吸着質依存性. Csのエネルギーをリファレンスとして設定している. 横軸は水和エネルギーの間隔でプロット.

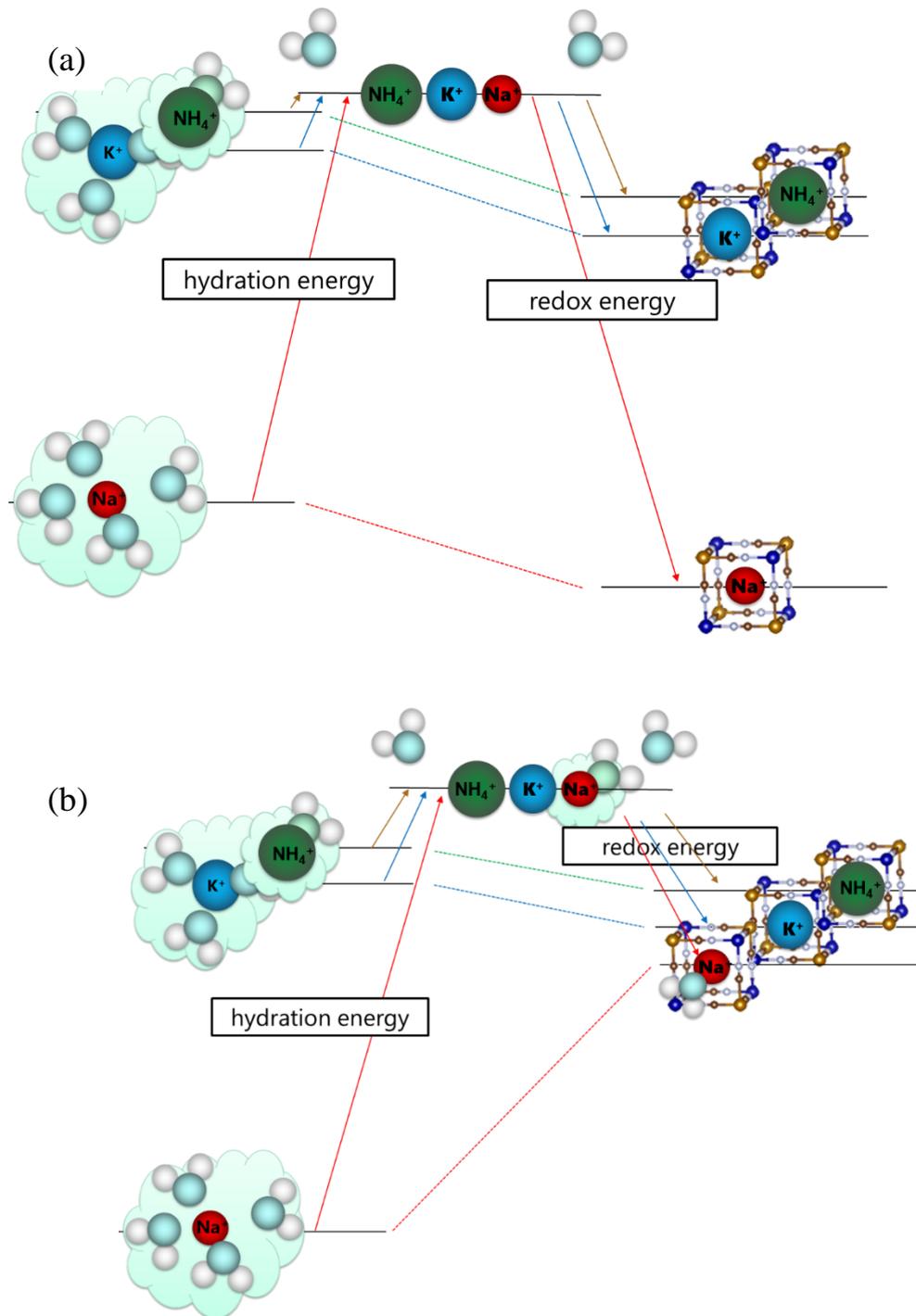


Figure 65. (a) 予想されるエネルギー相関図, (b) 実験値から推定されるエネルギー相関の模式図.

4.4.2 Cs⁺とK⁺の吸着様式

Cs⁺とK⁺は完全な脱水状態で吸着されることが知られている³。Takahashiらは組成式を $K_yCu[Fe(CN)_6]_{1-x} \cdot zH_2O$ として欠陥率を示す x 、K⁺の量を示す y 、水和数を示す z の関係性を実験的に調べており (Figure 66)、 $z = 10x$ 、 $y = 2 - 4x$ の関係があることを明らかにしている。この組成式において欠陥サイトは $6x$ 個、空隙サイトは 2 個である。ここで欠陥サイトに存在する水分子およびK⁺の個数を計算する。水分子は $z = 10x$ のうち $6x$ 個が欠陥サイトに存在するから、空隙サイトに存在する水分子の量は $4x$ 個である。K⁺は $2 - 4x$ 個であるから、空隙サイトに存在する水分子とK⁺を合計すると 2 個となり、空隙サイトの個数と完全に一致する。このことは、空隙サイトは水分子かK⁺のどちらかで全て埋められており、K⁺は水分子と一緒に吸着されていないことを示している。同様のことがCs⁺でも明らかにされている。

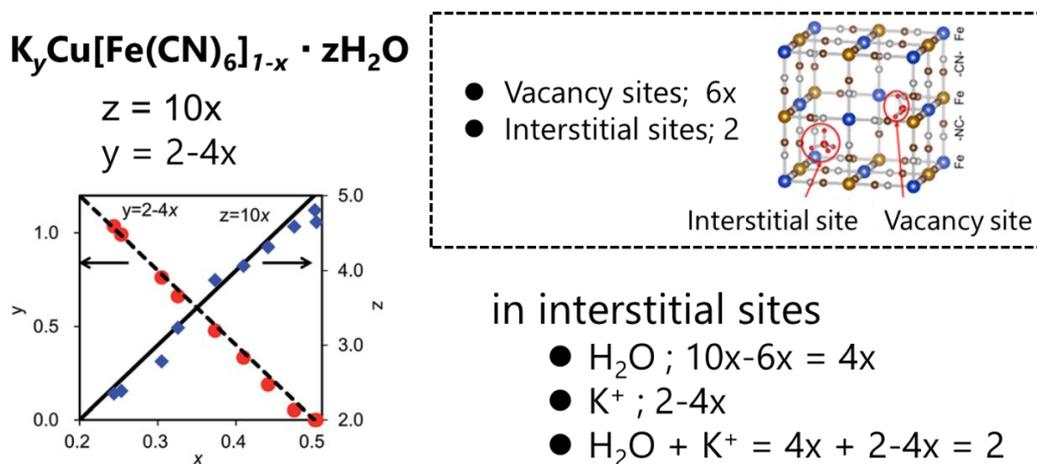


Figure 66. K⁺とCs⁺がPBAに吸着されるとき脱水状況に関する先行研究³.
(Reproduced with the permission from The Royal Society of Chemistry).

4.4.3 酸化還元反応前後の FT-IR スペクトル

このように、 K^+ や Cs^+ は吸着後に完全に水和水はなく、脱水状態で吸着されている。これが、水和水エネルギーと酸化還元エネルギーの間に良い相関がある理由であると考えられる。一方、 Na^+ については、水和水エネルギーの差ほどは、酸化還元エネルギーはほかの 1 価陽イオンとの差がない(Figure 64)。これは、 Na^+ については吸着時の水和水状態が K^+ や Cs^+ と異なることに起因する可能性がある。すなわち、 Na^+ がもし吸着後も完全に脱水されておらず、水和水が残っているのであれば、水和水エネルギーのすべてが吸着時の損分にならないため、吸着時のエネルギー損がそこまで増えないという可能性がある。

そこで Na^+ は水和水と一緒に格子内へ吸着されているという仮説を立て、この仮説を明らかにするため支持電解液に $NaCl$ と KCl を用いて酸化還元反応前後の IR スペクトルで水の様子を調べた (Figure 67)。

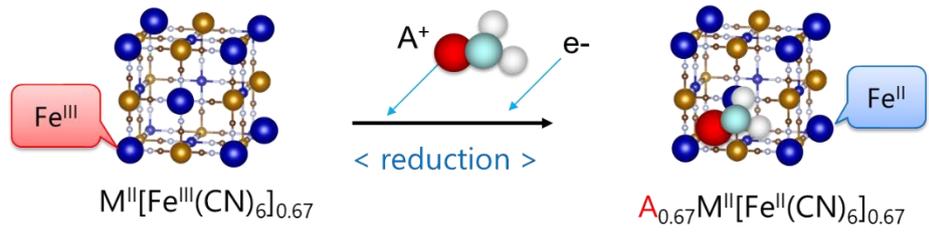
Figure 70 に Na^+ と K^+ を含む電解液中での $CuHCF$ 膜の初期状態、酸化状態、還元状態の FT-IR スペクトルを示した。スペクトルの傾向はほとんど同じであったが、CN 伸縮ピークは酸化状態の 2193 cm^{-1} から還元状態の 2092 cm^{-1} へシフトした。これは $[Fe(CN)_6]^{3-}$ の $[Fe(CN)_6]^{2-}$ への還元を意味している。酸化後のピークはいずれも 2 つのピークが観測され、すべての Fe が酸化されていなかった。

次に Na^+ と K^+ の吸着で還元後の H_2O 変角運動に相当する 1600 cm^{-1} 付近と CN 伸縮運動に相当する 2100 cm^{-1} 付近のピークに注目した。この CN のピーク強度で H_2O のピーク強度を規格化することにより、PBA に吸着されている H_2O の密度を定量化した。どちらのピークも 2 または 3 個のガウシアン関数(Eq.21)およびバックグラウンドとなる線形関数できれいに再現できた(Figure 70)。A はピークの振幅、 α はピークの広がり、 x_0 はピーク位置を表すパラメータを表している。これらのフィッティングパラメータは Table 22 にまとめた。

$$y = A \cdot \exp(-(x-x_0)^2/2\alpha^2) \quad (21)$$

H_2O のピークは幅の広いガウシアンと幅の狭いガウシアンの 2 つの関数でフィッティングできた。一般的に幅の狭い H_2O のピークは、結晶内に強く結合している水など H_2O 周りの環境に変化がないことを示しており、幅の広いピークは水がいろいろな環境下にあることを示している。例えば液体中の水など時々刻々変化する水素結合を持っている場合である。このことから幅の狭い H_2O ピークが格子内でオープンメタルと強い結合している H_2O 、幅の広いピークは結晶表面と弱い結合をしているある程度の自由度を持った H_2O であるといえる。CN のピークは大きな 2 つのピークと小さな 1 つのピークでフィッティングできた。還元後の $CuHCF$ の IR スペクトルおよびフィッティングカーブは Figure 70、還元前の $CuHCF$ の IR スペクトルおよびフィッティングカーブは Figure 69 に示した。

(a) Electrochemical reduction



(b) FT-IR (ATR)

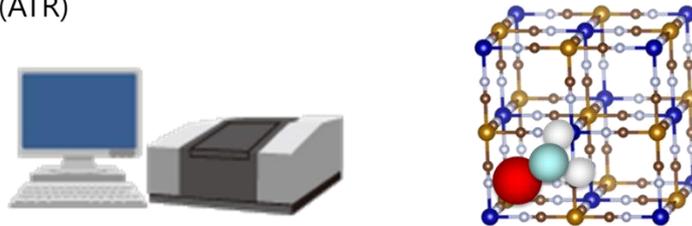


Figure 67. Na^+ が PBA に吸着されるときの水和状態を調べる実験方法.

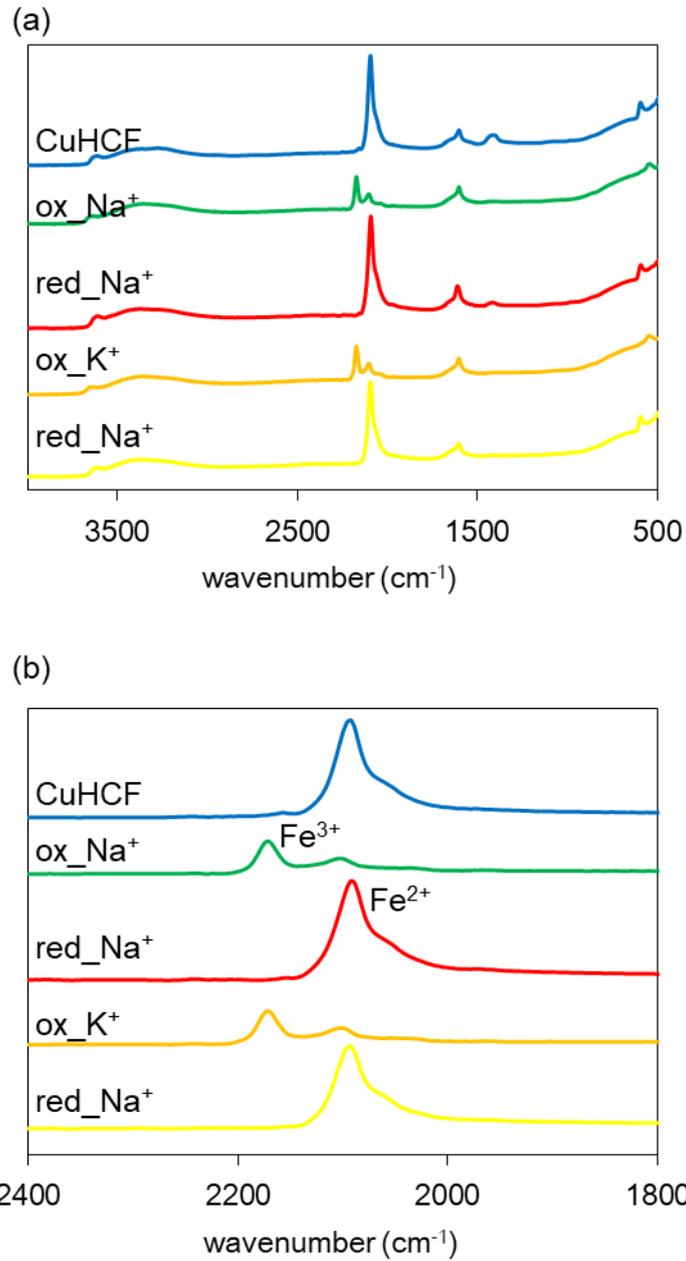


Figure 68. (a) ACl 溶液中での還元前後の CuHCF の IR スペクトル, (b) CN 伸縮ピーク. Fe の酸化状態を示す. 青線は酸化還元前の CuHCF, 緑,赤は Na 溶液内での酸化還元状態, 橙,黄線は K 溶液内での酸化還元状態をそれぞれ表す.

大きな2つのピークがPBAに由来するCNピークであるとして、単位格子内のH₂OとPBAのCNピークの割合を比較することによってCuHCFの単位格子当たり強く結合している水の量を評価した(Table 23)。ガウシアン関数の面積の計算にはEq.22を用いた。

$$S = \sqrt{2\pi}A \quad (22)$$

その結果、Na⁺溶液中での還元状態はK⁺溶液中よりもH₂Oを多く含んでいた(Table 22)。つまり、当初の仮説どおりNa⁺イオンはH₂Oを伴って結晶内に吸着されており、吸着の際の水和物エネルギーの損失は少なくなっており、その結果として水和エネルギーと酸化還元反応エネルギーの差が大きくなっていると考えられる。これはNa⁺の方がK⁺よりもイオン半径が小さいためと示唆される。

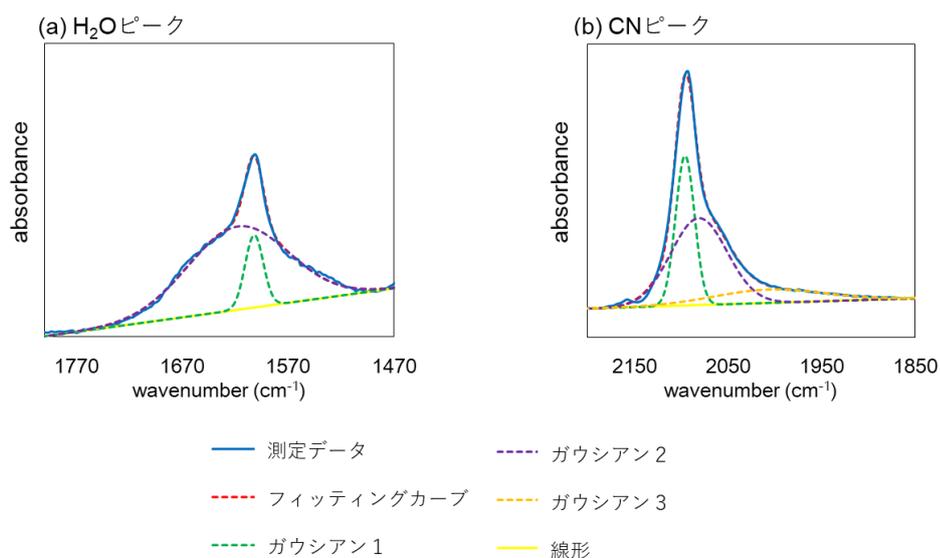


Figure 69. (a) 1600 cm⁻¹, (b) 2100 cm⁻¹ 付近の酸化還元前の CuHCF の IR スペクトル拡大図. それぞれ H₂O の変角振動と CN⁻ の伸縮振動に対応. 青実線は測定データ, 赤点線はフィッティングカーブ, 緑, 紫, 橙点線はフィッティングに用いたガウシアン関数, 黄点線はバックグラウンドを示す.

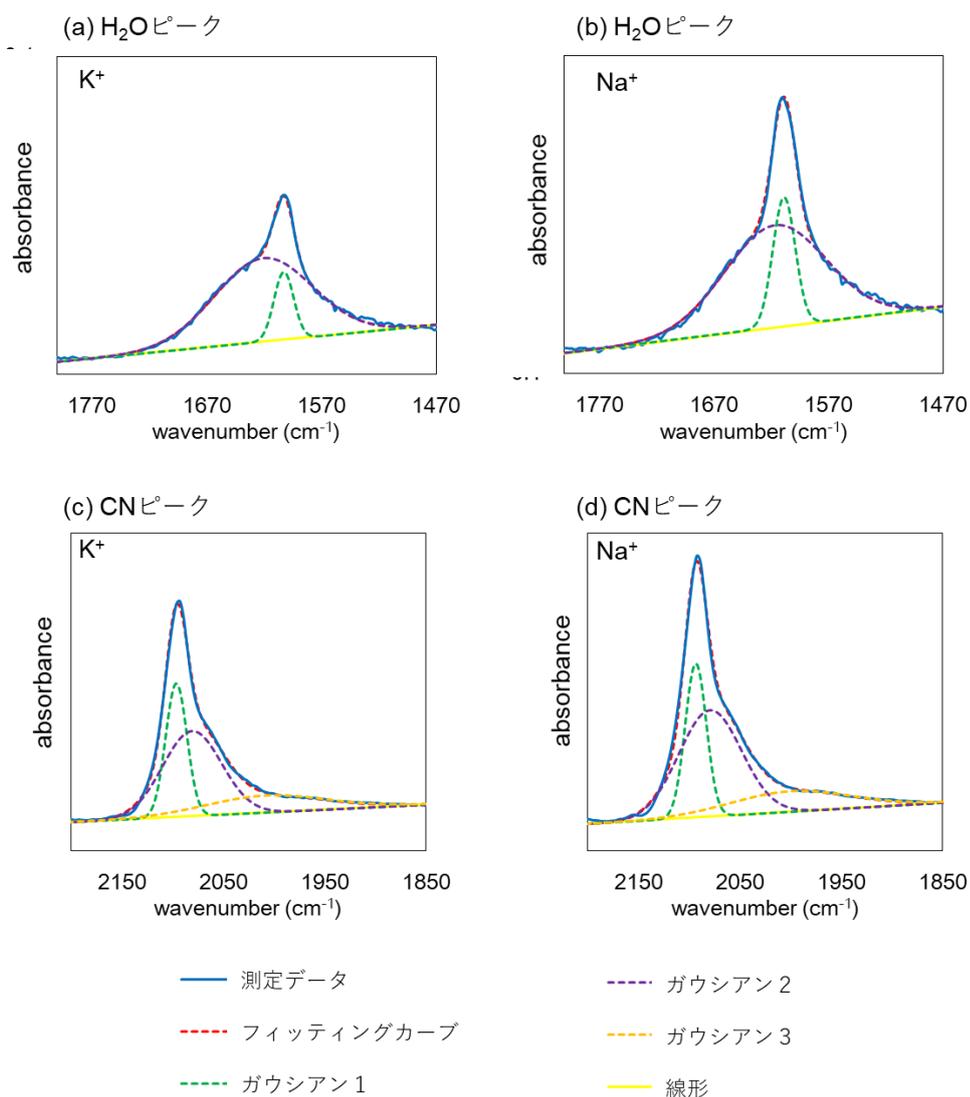


Figure 70. (a) (c)K⁺溶液, (b) (d) Na⁺溶液中での CuHCF の還元状態の IR スペクトル. 1600 cm⁻¹ と 2100 cm⁻¹ 付近の拡大図.それぞれ H₂O の変角振動と CN⁻の伸縮振動に対応. 青実線は測定データ, 赤点線はフィッティングカーブ, 緑, 紫, 橙点線はフィッティングに用いたガウシアン関数, 黄点線はバックグラウンドを示す.

Table 22. IR フィッティングのためのガウシアン関数のパラメータ

			A	α	x_0	S
Cl	H ₂ O-1	Na	0.081	9.8	1608	1.99
		K	0.043	8.6	1602	0.91
	CN-1	Na	0.39	10.4	2094	10.1
		K	0.34	10.5	2096	8.80
	CN-2	Na	0.27	30.9	2080	20.7
		K	0.21	28.9	2080	15.5
NO ₃	H ₂ O-1	Na	0.073	9.1	1610	1.68
		K	0.046	8.1	1602	0.93
	CN-1	Na	0.25	11.0	2093	6.89
		K	0.40	9.6	2096	9.59
	CN-2	Na	0.21	28.1	2081	14.9
		K	0.25	28.5	2081	18.1
SO ₄	H ₂ O-1	Na	0.056	9.6	1606	1.36
		K	0.052	8.6	1603	1.11
	CN-1	Na	0.43	9.8	2095	10.5
		K	0.46	9.6	2096	11.0
	CN-2	Na	0.24	28.9	2081	17.6
		K	0.26	29.8	2081	19.6
CuHCF	H ₂ O-1		0.049	8.6	1602	1.06
	CN-1		0.41	10.1	2095	10.3
	CN-2		0.24	30.0	2081	17.8

A はピークの振幅, α はピークの広がり, x_0 はピーク位置を表すパラメータを表す.

Table 23. 各ピークの面積

	Cl		NO ₃		SO ₄		CuHCF
	Na	K	Na	K	Na	K	
H ₂ O-1	1.99	0.91	1.68	0.93	1.36	1.11	1.06
CN-1+CN-2	30.8	24.3	21.8	27.7	28.1	30.6	28.1
H ₂ O-1/(CN-1+CN-2)	0.064	0.038	0.077	0.033	0.048	0.036	0.038
Na/K	1.72		2.30		1.33		
CuHCFからの差	0.027	0.000	0.039	-0.004	0.011	-0.001	

H₂O-1 は幅の狭いガウシアンピーク面積, CN-1 および CN-2 は大きなガウシアンピーク面積を表す。

4.5 まとめ

系統的に構造制御された PBA と吸着質を用いて PBA の吸着挙動を調べることを目的としている。合成した PBA の中で最も格子定数の大きかったカドミウムヘキサシアノ鉄酸(CdHCF)と、最も小さかった銅ヘキサシアノ鉄酸(CuHCF)ナノ粒子を用いた。吸着質には様々なアルカリ陽イオンを用いた。吸着に際して他のイオンの影響を避けるため、アルカリ陽イオンを持たない組成の PBA で電気化学反応を行った。

MHCF の酸化還元電位は支持電解液中の 1 価の陽イオンの種類に強く依存し、酸化還元電位の順番は支持電解液中の 1 価の陽イオンの水和エネルギーの順番に一致した。

しかし、その酸化還元電位から計算されるエネルギーが Na⁺のみ水和エネルギーと相関しなかった。その理由を調べるために酸化還元反応前後の FT-IR 解析を行い、Na⁺は還元状態で水を伴って吸着されていることが分かった。そのため、吸着エネルギーが他と比べて大きくなったと推測される。

5. まとめ

PBA は顔料として長い歴史を持ちながらも近年はナノ粒子の多孔性物質として活発な応用研究が進められている。PBA は様々な物質に関して多くの先行研究があるが、系統的な構造制御を行っている例は少なく、構造が機能に与える影響はあまり分かっていない。そこで本研究では PBA と吸着質を系統的に構造制御して吸着様式を見ることにより、吸着機構を明らかにすることを目的とした。

まず、PBA の構造制御として、 $M[M'(CN)_6]$ の構造を持つ PBA のうち、 $M'=Co$ および Fe において金属 M^{2+} を置換した PBA を数種類合成した。合成物の XRD より格子定数を算出したところ、目的通りに金属 M^{2+} のイオン半径に応じて格子定数が増加した。つまり PBA の金属イオンに異なるイオン半径を持つものを用いることにより空孔サイズを制御することに成功した。ここでは MHCF では格子定数 a は $a = 0.98D_{sum} + 7.21$ 、MHCCo では $a = 1.17D_{sum} + 6.56$ として見積もることができた。ここで D_{sum} は金属 M と M' のイオン直径の合計を表している。

分子の吸着挙動としてメタノールから n -ヘキサノールまでの直鎖アルキルアルコールのマンガンヘキサシアノコバルト酸 (MnHCCo) と銅ヘキサシアノコバルト酸 (CuHCCo) ナノ粒子への蒸気吸着を調べた。アルコールを用いたのは扱いが容易である上に構造を系統的に変化させることができ、かつ水酸基が金属へ配位することにより吸着へ寄与することが期待されたためである。用いた 2 つの PBA は $M' = Co$ の合成した中で最も大きな格子定数と最も小さな格子定数をもつものである。

吸着実験を行った結果、他の先行研究との比較により他の種類の吸着質、金属有機構造体 (MOF)、活性炭素などを用いたいずれの先行研究の吸着質より最も低圧における平衡吸着容量が大きいことが分かった。例えば、MnHCCo はわずか 8.9 Pa において 5 mmol/g のメタノールを吸着した。これは先行研究に使われた吸着質の圧力の 1/10 より小さい。吸着は 2 段階プロセスで理解することができる。最初は結晶内 (粒子内吸着)、続いてナノ粒子の間 (粒子外吸着) で起こる。これは DS-ラングミュア式を用いた吸着等温線の解析、および吸着中のエントロピーロスの結果によって支持される。

低圧で吸着量が最も高くなる要因としては次の 2 つが考えられる。アルコール分子と吸着質内の高密度のオープンメタルサイトの配位することと、吸着質の骨組みとアルコールのアルキル鎖との分子内相互作用である。

PBA の格子定数と吸着様式に違いはあまり見られなかったが、空孔容量と吸着量の相関には明らかな相関があった。つまり、大きなイオン半径を持つ金属を用いることにより大きな空孔容量をもつ PBA が合成でき、より多くの吸着量が期待できることが分かった。

次にイオン (還元時に吸着される陽イオン) の半径と吸着質 (還元時に陽イオンを貯める多孔質の電極) の空孔サイズの効果を調べるために、カドミウムヘキサシアノ鉄酸

(CdHCF) と銅ヘキサシアノ鉄酸(CuHCF)ナノ粒子を用いて様々なアルカリ陽イオンで電気化学反応を調べた。自然吸着では複数のイオンの吸脱着が関わるため、電気化学反応を用いることにより吸着イオンのみの評価を定量的に単独で行うことが可能になった。

電気化学反応に関して、MHCF の酸化還元電位は支持電解液中の 1 価の陽イオンの種類に強く依存する。水和エネルギーの差は支持電解液中の 1 価の陽イオン吸着質の変化による酸化還元電位の順序と一致する。酸化還元電位は吸着材の水和エネルギーが減少したときに増加する。これは吸着材の水和エネルギーが還元状態の安定性に影響を与えていることを示している。大きな空孔サイズをもつ CdHCF では酸化還元電位の変化は小さな空孔サイズを持つ CuHCF に比べて抑圧されている。

酸化還元反応前後の FT-IR 解析によって Na⁺は K⁺に比べて強く束縛されている水分子量が多いことが分かった。Na⁺は還元状態で水を伴って挿入されていることが予想された。これにより Na⁺は吸着される際の水和エネルギー損失が少なくなり、他の陽イオンの水和エネルギーと吸着エネルギーとの相関から Na⁺のみが外れている理由と推測される。

本研究の目的は、吸着材(PBA)と吸着質の構造を系統的に変え、PBA の吸着様式を明らかにすることであった。

その成果としてはまず、PBA の金属を変えることによりその金属イオン半径に応じて空孔サイズおよび空孔容量が変えられることが明らかになったことが挙げられる。分子吸着の際には吸着材の空孔サイズと吸着質のサイズが同等であることも重要な要素となるので、吸着質のサイズに応じた PBA の空孔サイズの設計ができ、吸着を制御できるようになる可能性を持っている。また同時にアルコールは空孔容量に応じた吸着量を示すことも明らかにすることができたので、空孔サイズをさらに広げてより多くの吸着質を吸着できるようになることも期待する。

分子吸着に関するもう一つの大きな成果として、今までのどの吸着材よりも低圧でアルコールを吸着することができた。これは有害なメタノールを非常に低濃度から吸着できるという可能性を持っていることであり、今後の応用への展開が期待される。

イオン吸着に関しては PBA の金属種によって酸化還元電位が変えられることが挙げられる。電池に応用する際には金属種を変えることにより起電力を制御できる可能性があると考えられる。

参考文献

- (1) Kraft, A. On the Discovery and History of Prussian Blue. *Bull. Hist. Chem.* **2008**, *33*, 61–67.
- (2) Johannem Woodward, M. D. Præparatio Cærulei Prussiaci Ex Germaniâ Missa Ad Johannem Woodward. *Philos. Trans.* **1724**, *33*, 15.
- (3) Takahashi, A.; Tanaka, H.; Minami, K.; Noda, K.; Ishizaki, M.; Kurihara, M.; Ogawa, H.; Kawamoto, T. Unveiling Cs-Adsorption Mechanism of Prussian Blue Analogs: Cs + -Percolation via Vacancies to Complete Dehydrated State. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 34808–34816.
- (4) BARTON, G.; HEPWORTH, J.; MCCLANAHAN, E.; MOORE, R.; VANTUYL, H. Chemical Processing Wastes - Recovering Fission Products. *Ind. Eng. Chem.* **1958**, *50*, 212–216.
- (5) Parajuli, D.; Noguchi, H.; Takahashi, A.; Tanaka, H.; Kawamoto, T. Prospective Application of Copper Hexacyanoferrate for Capturing Dissolved Ammonia. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 6708–6715.
- (6) Kamerbeek, H. H.; Rauws, A. G.; Ham, M.; Heijst, A. N. P. Prussian Blue in Therapy of Thallotoxicosis. *Acta Med. Scand.* **2009**, *189*, 321–324.
- (7) Takahashi, A.; Tanaka, H.; Parajuli, D.; Nakamura, T.; Minami, K.; Sugiyama, Y.; Hakuta, Y.; Ohkoshi, S.; Kawamoto, T. Historical Pigment Exhibiting Ammonia Gas Capture beyond Standard Adsorbents with Adsorption Sites of Two Kinds. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6376–6379.
- (8) Thallapally, P. K.; Motkuri, R. K.; Fernandez, C. A.; McGrail, B. P.; Behrooz, G. S. Prussian Blue Analogues for CO₂ and SO₂ Capture and Separation Applications. **2010**, *12*, 4003.
- (9) Boudjema, L.; Mamontova, E.; Long, J.; Larionova, J.; Guari, Y.; Trens, P. Prussian Blue Analogues for the Separation of Hydrocarbons in Humid Conditions. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7598–7601.
- (10) Kaye, S. S.; Long, J. R. Hydrogen Storage in the Dehydrated Prussian Blue Analogues M₃[Co(CN)₆]₂ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6506–6507.
- (11) Prout, W. E.; Russell, E. R.; Groh, H. J. Ion Exchange Absorption of Cesium by Potassium Hexacyanocobalt (II) Ferrate (II). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 473–479.

- (12) Lowe, C. S.; Bates, R. L.; Bentz, L. L.; Frink, G. W.; McEwen, M.; Moshier, R. W.; Orban, E.; Shoemaker, C. E.; Stewart, G. D.; Styles, S. H.; *et al.* *Decontamination of Process Waste Solutions Containing Fission Products by Adsorption and Co-Precipitation Methods*; 1951.
- (13) Takahashi, A.; Minami, N.; Tanaka, H.; Sue, K.; Minami, K.; Parajuli, D.; Lee, K.-M.; Ohkoshi, S.; Kurihara, M.; Kawamoto, T. Efficient Synthesis of Size-Controlled Open-Framework Nanoparticles Fabricated with a Micro-Mixer: Route to the Improvement of Cs Adsorption Performance. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4228–4233.
- (14) Ding, D.; Lei, Z.; Yang, Y.; Feng, C.; Zhang, Z. Selective Removal of Cesium from Aqueous Solutions with Nickel (II) Hexacyanoferrate (III) Functionalized Agricultural Residue–walnut Shell. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *270*, 187–195.
- (15) Parajuli, D.; Takahashi, A.; Noguchi, H.; Kitajima, A.; Tanaka, H.; Takasaki, M.; Yoshino, K.; Kawamoto, T. Comparative Study of the Factors Associated with the Application of Metal Hexacyanoferrates for Environmental Cs Decontamination. *Chem. Eng. J.* **2016**, *283*, 1322–1328.
- (16) Parajuli, D.; Kitajima, A.; Takahashi, A.; Tanaka, H.; Ogawa, H.; Hakuta, Y.; Yoshino, K.; Funahashi, T.; Yamaguchi, M.; Osada, M.; *et al.* Application of Prussian Blue Nanoparticles for the Radioactive Cs Decontamination in Fukushima Region. *J. Environ. Radioact.* **2016**, *151*, 233–237.
- (17) Jang, S.-C.; Hong, S.-B.; Yang, H.-M.; Lee, K.-W.; Moon, J.-K.; Seo, B.-K.; Huh, Y.; Roh, C. Removal of Radioactive Cesium Using Prussian Blue Magnetic Nanoparticles. *Nanomaterials* **2014**, *4*, 894–901.
- (18) Liu, J.; Li, X.; Rykov, A. I.; Fan, Q.; Xu, W.; Cong, W.; Jin, C.; Tang, H.; Zhu, K.; Ganeshraja, A. S.; *et al.* Zinc-Modulated Fe–Co Prussian Blue Analogues with Well-Controlled Morphologies for the Efficient Sorption of Cesium. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 3284–3292.
- (19) *INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY
PHYSICAL CHEMISTRY DIVISION COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE
CHEMISTRY* Subcommittee on Characterization of Porous Solids
RECOMMENDATIONS FOR THE CHARACTERIZATION OF POROUS SOLIDS
Prepared for Publication.*
- (20) Lee, K.-M.; Kawamoto, T.; Minami, K.; Takahashi, A.; Parajuli, D.; Kido, G.; Yoshino, K.; Tanaka, H. Improved Adsorption Properties of Granulated Copper Hexacyanoferrate with Multi-Scale Porous Networks. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 16234–16238.

- (21) Catala, L.; Mallah, T. Nanoparticles of Prussian Blue Analogs and Related Coordination Polymers: From Information Storage to Biomedical Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 32–61.
- (22) Kholoud, E.; Watanabe, H.; Takahashi, A.; Emara, M. M.; Abd-El-Nabey, B. A.; Kurihara, M.; Tajima, K.; Kawamoto, T. Cobalt Hexacyanoferrate Nanoparticles for Wet-Processed Brown–bleached Electrochromic Devices with Hybridization of High-Spin/Low-Spin Phases. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 8921–8926.
- (23) Banerjee, R.; Furukawa, H.; Britt, D.; Knobler, C.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Control of Pore Size and Functionality in Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and Their Carbon Dioxide Selective Capture Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3875–3877.
- (24) Steven M. Kuznicki, Valerie A. Bell, Sankar Nair, Hugh W. Hillhouse, Richard M. Jacubinas, Carola M. Braunbarth, Brian H. Toby, M. T. A Titanosilicate Molecular Sieve with Adjustable Pores for Size-Selective Adsorption of Molecules. *Nature* **2001**, *412*, 720.
- (25) Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C. Selective Gas Adsorption and Separation in Metal–organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477.
- (26) Takahashi, A.; Minami, N.; Tanaka, H.; Sue, K.; Minami, K.; Parajuli, D.; Lee, K.-M.; Ohkoshi, S.; Kurihara, M.; Kawamoto, T. Efficient Synthesis of Size-Controlled Open-Framework Nanoparticles Fabricated with a Micro-Mixer: Route to the Improvement of Cs Adsorption Performance. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4228–4233.
- (27) Takahashi, A.; Tanaka, H.; Parajuli, D.; Nakamura, T.; Minami, K.; Sugiyama, Y.; Hakuta, Y.; Ohkoshi, S.; Kawamoto, T. Historical Pigment Exhibiting Ammonia Gas Capture beyond Standard Adsorbents with Adsorption Sites of Two Kinds. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6376–6379.
- (28) Neff, V. D. Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 886–887.
- (29) Hara, S.; Shiozaki, H.; Omura, A.; Tanaka, H.; Kawamoto, T.; Tokumoto, M.; Yamada, M.; Gotoh, A.; Kurihara, M.; Sakamoto, M. Color-Switchable Glass and Display Devices Fabricated by Liquid Processes with Electrochromic Nanoparticle “Ink.” *Appl. Phys. Express* **2008**, *1*, 104002.
- (30) Lee, K.-M.; Tanaka, H.; Takahashi, A.; Kim, K. H.; Kawamura, M.; Abe, Y.; Kawamoto, T. Accelerated Coloration of Electrochromic Device with the Counter Electrode of Nanoparticulate Prussian Blue-Type Complexes. *Electrochim. Acta* **2015**, *163*, 288–295.

- (31) Kaye, S. S.; Long, J. R. Hydrogen Storage in the Dehydrated Prussian Blue Analogues $M_3[Co(CN)_6]_2$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$). *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6506–6507.
- (32) Srivastava, R.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P. Fe–Zn Double-Metal Cyanide Complexes as Novel, Solid Transesterification Catalysts. *J. Catal.* **2006**, *241*, 34–44.
- (33) Ohkoshi, S.-I.; Nakagawa, K.; Tomono, K.; Imoto, K.; Tsunobuchi, Y.; Tokoro, H. High Proton Conductivity in Prussian Blue Analogues and the Interference Effect by Magnetic Ordering. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6620–6621.
- (34) Karyakin, A. A. Prussian Blue and Its Analogues : Electrochemistry and Analytical Applications. *Electroanalysis* **2001**, *13*, 813–819.
- (35) Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. Photoinduced Magnetization of a Cobalt-Iron Cyanide. *Science (80-.)*. **1996**, *272*, 704–705.
- (36) Delchet, C.; Tokarev, A.; Dumail, X.; Toquer, G.; Barré, Y.; Guari, Y.; Guerin, C.; Larionova, J.; Grandjean, A. Extraction of Radioactive Cesium Using Innovative Functionalized Porous Materials. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 5707.
- (37) IAEA. The Use of Prussian Blue to Reduce Radiocaesium Contamination of Milk and Meat Produced on Territories Affected by the Chernobyl Accident, **1997**, No. 926.
- (38) Gay, A.; Gillet, P.; Ytournel, B.; Varet, T.; David, L.; Prevost, T.; Redonnet, C.; Piot, G.; Jouaville, S.; Pagis, G. Multi-Phased, Post-Accident Support of the Fukushima Dai-Ichi Nuclear Power Plant. In *WM2012*; 2012; p. 12246.
- (39) Wang, L.; Song, J.; Qiao, R.; Wray, L. A.; Hossain, M. a.; Chuang, Y.-D.; Yang, W.; Lu, Y.; Evans, D.; Lee, J.-J.; *et al.* Rhombohedral Prussian White as Cathode for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2548–2554.
- (40) Ji, Z.; Han, B.; Liang, H.; Zhou, C.; Gao, Q.; Xia, K.; Wu, J. On the Mechanism of the Improved Operation Voltage of Rhombohedral Nickel Hexacyanoferrate as Cathodes for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 33619–33625.
- (41) Yue, Y.; Zhang, Z.; Binder, A. J.; Chen, J.; Jin, X.; Overbury, S. H.; Dai, S. Hierarchically Superstructured Prussian Blue Analogues: Spontaneous Assembly Synthesis and Applications as Pseudocapacitive Materials. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 177–183.
- (42) Reed, L. D.; Ortiz, S. N.; Xiong, M.; Menke, E. J. A Rechargeable Aluminum-Ion Battery Utilizing a Copper Hexacyanoferrate Cathode in an Organic Electrolyte. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14397–14400.

- (43) Wessells, C. D.; Huggins, R. A.; Cui, Y. Copper Hexacyanoferrate Battery Electrodes with Long Cycle Life and High Power. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 550.
- (44) Pasta, M.; Wang, R. Y.; Ruffo, R.; Qiao, R.; Lee, H.-W.; Shyam, B.; Guo, M.; Wang, Y.; Wray, L. A.; Yang, W.; *et al.* Manganese–cobalt Hexacyanoferrate Cathodes for Sodium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 4211–4223.
- (45) Takachi, M.; Matsuda, T.; Moritomo, Y. Cobalt Hexacyanoferrate as Cathode Material for Na⁺ Secondary Battery. *Appl. Phys. Express* **2013**, *6*, 025802.
- (46) Liu, Z.; Pulletikurthi, G.; Endres, F. A Prussian Blue/Zinc Secondary Battery with a Bio-Ionic Liquid–Water Mixture as Electrolyte. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 12158–12164.
- (47) Nie, P.; Shen, L.; Luo, H.; Ding, B.; Xu, G.; Wang, J.; Zhang, X. Prussian Blue Analogues: A New Class of Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5852–5857.
- (48) Xie, X.; Ye, M.; Liu, C.; Hsu, P.-C.; Criddle, C. S.; Cui, Y. Use of Low Cost and Easily Regenerated Prussian Blue Cathodes for Efficient Electrical Energy Recovery in a Microbial Battery. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 546–551.
- (49) de Tacconi, N. R.; Rajeshwar, K.; Lezna, R. O.; Tacconi, N. R. De; Rajeshwar, K.; Lezna, R. O. Metal Hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in Situ Characterization, and Applications. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3046–3062.
- (50) Hong, S.-F. F.; Chen, L.-C. C. A Red-to-Gray Poly(3-Methylthiophene) Electrochromic Device Using a Zinc Hexacyanoferrate/PEDOT:PSS Composite Counter Electrode. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 3966–3973.
- (51) Jennings, J. R.; Lim, W. Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Wang, Q. A Redox-Flow Electrochromic Window. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 2827–2832.
- (52) Paolella, A.; Faure, C.; Timoshevskii, V.; Marras, S.; Bertoni, G.; Guerfi, A.; Vijh, A.; Armand, M.; Zaghbi, K. A Review on Hexacyanoferrate-Based Materials for Energy Storage and Smart Windows: Challenges and Perspectives. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 18919–18932.
- (53) Itaya, K.; Shibayama, K.; Akahoshi, H.; Toshima, S. Prussian-blue-modified Electrodes: An Application for a Stable Electrochromic Display Device. *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 804–805.
- (54) Chen, L.-C. C.; Huang, Y.-H. H.; Ho, K.-C. C. A Complementary Electrochromic System Based on Prussian Blue and Indium Hexacyanoferrate. *J. Solid State Electrochem.* **2002**, *7*, 6–10.
- (55) Neff, V. D. Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 886–887.

- (56) Lee, K.-M.; Tanaka, H.; Takahashi, A.; Kim, K. H.; Kawamura, M.; Abe, Y.; Kawamoto, T. Accelerated Coloration of Electrochromic Device with the Counter Electrode of Nanoparticulate Prussian Blue-Type Complexes. *Electrochim. Acta* **2015**, *163*, 288–295.
- (57) Chen, R.; Tanaka, H.; Kawamoto, T.; Wang, J.; Zhang, Y. Battery-Type Column for Caesium Ions Separation Using Electroactive Film of Copper Hexacyanoferrate Nanoparticles. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *173*, 44–48.
- (58) Chen, R.; Tanaka, H.; Kawamoto, T.; Asai, M.; Fukushima, C.; Na, H.; Kurihara, M.; Watanabe, M.; Arisaka, M.; Nankawa, T. Selective Removal of Cesium Ions from Wastewater Using Copper Hexacyanoferrate Nanofilms in an Electrochemical System. *Electrochim. Acta* **2013**, *87*, 119–125.
- (59) Tatsuma, T.; Kuroiwa, Y.; Ishii, K.; Kudo, K.; Sakoda, A. Uptake and Electrochemical Ejection of Cesium Ion by a Prussian Blue-Modified Electrode. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1281–1283.
- (60) Chen, R.; Tanaka, H.; Kawamoto, T.; Asai, M.; Fukushima, C.; Na, H.; Kurihara, M.; Watanabe, M.; Arisaka, M.; Nankawa, T. Selective Removal of Cesium Ions from Wastewater Using Copper Hexacyanoferrate Nanofilms in an Electrochemical System. *Electrochim. Acta* **2013**, *87*, 119–125.
- (61) Zhou, L.; Zhang, M.; Wang, Y.; Zhu, Y.; Fu, L.; Liu, X.; Wu, Y.; Huang, W. Cubic Prussian Blue Crystals from a Facile One-Step Synthesis as Positive Electrode Material for Superior Potassium-Ion Capacitors. *Electrochim. Acta* **2017**, *232*, 106–113.
- (62) Tojo, T.; Sugiura, Y.; Inada, R.; Sakurai, Y. Reversible Calcium Ion Batteries Using a Dehydrated Prussian Blue Analogue Cathode. **2016**.
- (63) Kim, J. E.; Kato, K.; Takata, M.; Shibata, T.; Moritomo, Y. Guest-Host Interaction of $K_{0.34}Co[Fe(CN)_6]_{0.75} \cdot 2H_2O$ as Investigated by a Charge-Density Analysis.
- (64) Nguyen, N.-T.; Wu, Z. Micromixers—a Review. *J. Micromechanics Microengineering* **2004**, *15*, R1–R16.
- (65) Yamamoto, D.; Maki, T.; Watanabe, S.; Tanaka, H.; Miyahara, M. T.; Mae, K. Synthesis and Adsorption Properties of ZIF-8 Nanoparticles Using a Micromixer. *Chem. Eng. J.* **2013**, *227*, 145–150.
- (66) Topas, D. *TOPAS User's Mtg. 2018.5 for Beginer*; 2018.
- (67) Langford, J. I.; Wilson, A. J. C. Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. *J. Appl. Crystallogr.* **1978**, *11*, 102–113.
- (68) 粉末X線解析の実際 第2版; 中井 泉、泉 富士夫, Ed.; 朝倉書店, 2002.

- (69) Kawamoto, T.; Asai, Y.; Abe, S. Novel Mechanism of Photoinduced Reversible Phase Transitions in Molecule-Based Magnets. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 348–351.
- (70) Asai, M.; Takahashi, A.; Tajima, K.; Tanaka, H.; Ishizaki, M.; Kurihara, M.; Kawamoto, T.; Tohru, K.; Kawamoto, T. Effects of the Variation of Metal Substitution and Electrolyte on the Electrochemical Reaction of Metal Hexacyanoferrates. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 37356–37364.
- (71) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- (72) Wu, H.; Gong, Q.; Olson, D. H.; Li, J. Commensurate Adsorption of Hydrocarbons and Alcohols in Microporous Metal Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 836–868.
- (73) SRC PhysProp Database.
- (74) ALOthman, Z.; ALOthman, A., Z. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials (Basel)*. **2012**, *5*, 2874–2902.
- (75) 野呂 純二, 加藤淳. ぶんせき. 日本分析化学会. 2009, p. 349.
- (76) MicrotracBEL. BELSORP 高精度比表面積・細孔分布測定装置取扱説明書解析ソフトウェア(1BELMasterTM)Ver.2.3.1.
- (77) Atkins, P. W. *Physical Chemistry*; Freeman, 1998.
- (78) BELSORP 取扱説明書 解析ソフトウェア編 Ver.2.3.1; 2013.
- (79) ST-Japan. 組立て液体セル *Demountable FTIR Liquid Cell*.
- (80) Burwell, R. L.; Burwell, J. R. L.; Burwell, R. L. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units - Appendix II. Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part II: Heterogeneous Catalysis. *Pure Appl. Chem.* **1976**, *46*, 71–90.
- (81) Yee, A.; Morrison, S. .; Idriss, H. The Reactions of Ethanol over M/CeO₂ Catalysts. *Catal. Today* **2000**, *63*, 327–335.
- (82) Qiao, Z.; Torres-Knoop, A.; Dubbeldam, D.; Fairen-Jimenez, D.; Zhou, J.; Snurr, R. Q. Advanced Monte Carlo Simulations of the Adsorption of Chiral Alcohols in a Homochiral Metal-Organic Framework. *AIChE J.* **2014**, *60*, 2324–2334.
- (83) Zhang, H.; Liu, W.; Han, C.; Wei, D. Intensify Dodecylamine Adsorption on Magnesite and Dolomite Surfaces by Monohydric Alcohols. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *444*, 729–738.
- (84) De Lange, M. F.; Gutierrez-Sevillano, J.-J.; Hamad, S.; Vlught, T. J. H.; Calero, S.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Understanding Adsorption of Highly Polar Vapors on

Mesoporous MIL-100(Cr) and MIL-101(Cr): Experiments and Molecular Simulations. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7613–7622.

(85) Gutiérrez-Sevillano, J. J.; Calero, S.; Krishna, R. Separation of Benzene from Mixtures with Water, Methanol, Ethanol, and Acetone: Highlighting Hydrogen Bonding and Molecular Clustering Influences in CuBTC. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 20114–20124.

(86) Krishna, R. Separating Mixtures by Exploiting Molecular Packing Effects in Microporous Materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 39–59.

(87) Saint Remi, J. C.; Rémy, T.; Van Hunskerken, V.; van de Perre, S.; Duerinck, T.; Maes, M.; De Vos, D.; Gobechiya, E.; Kirschhock, C. E. A.; Baron, G. V.; *et al.* Biobutanol Separation with the Metal-Organic Framework ZIF-8. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1074–1077.

(88) Jeremias, F.; Fröhlich, D.; Janiak, C.; Henninger, S. K. Water and Methanol Adsorption on MOFs for Cycling Heat Transformation Processes. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1846–1852.

(89) González-Martínez, G. A.; Zárate, J. A.; Martínez, A.; Sánchez-González, E.; Álvarez, J. R.; Lima, E.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. Confinement of Alcohols to Enhance CO₂ Capture in MIL-53(Al). *RSC Adv.* **2017**, *7*, 24833–24840.

(90) Wang, G.-E.; Yao, M.-S.; Cai, M.-L.; Xiu, J.-W.; Li, Y.-Z.; Xu, G.; Guo, G.-C. Constructing Semiconductive Crystalline Microporous Materials by Coulomb Interactions. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 18409–18413.

(91) Ren, C.-X.; Cai, L.-X.; Chen, C.; Tan, B.; Zhang, Y.-J.; Zhang, J. π -Conjugation-Directed Highly Selective Adsorption of Benzene over Cyclohexane. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 9015.

(92) Sha, Y.; Bai, S.; Lou, J.; Wu, D.; Liu, B.; Ling, Y. Tuning the Adsorption Behaviors of Water, Methanol, and Ethanol in a Porous Material by Varying the Flexibility of Substituted Groups. *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 7235–7239.

(93) Xue, D.-X.; Lin, J.-B.; Zhang, J.-P.; Chen, X.-M. Syntheses, Structures and Sorption Properties of Two Framework-Isomeric Porous Copper-Coordination Polymers. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 183–188.

(94) Kundu, T.; Sahoo, S. C.; Banerjee, R. Relating Pore Hydrophilicity with Vapour Adsorption Capacity in a Series of Amino Acid Based Metal Organic Frameworks. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9634.

(95) Tu, M.; Wiktor, C.; Rösler, C.; Fischer, R. A. Rapid Room Temperature Syntheses of Zeolitic-Imidazolate Framework (ZIF) Nanocrystals. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13258–13260.

- (96) Liu, T.-F.; Lü, J.; Lin, X.; Cao, R. Construction of a Trigonal Bipyramidal Cage-Based Metal–organic Framework with Hydrophilic Pore Surface via Flexible Tetrapodal Ligands. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8439.
- (97) Tao, J.; Wang, X.; Sun, T.; Cai, H.; Wang, Y.; Lin, T.; Fu, D.; Ting, L. L. Y.; Gu, Y.; Zhao, D. Hybrid Photonic Cavity with Metal-Organic Framework Coatings for the Ultra-Sensitive Detection of Volatile Organic Compounds with High Immunity to Humidity. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 41640.
- (98) Wickenheisser, M.; Janiak, C. Hierarchical Embedding of Micro-Mesoporous MIL-101(Cr) in Macroporous Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate) High Internal Phase Emulsions with Monolithic Shape for Vapor Adsorption Applications. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *204*, 242–250.
- (99) Huang, C.-Y.; Song, M.; Gu, Z.-Y.; Wang, H.-F.; Yan, X.-P. Probing the Adsorption Characteristic of Metal–Organic Framework MIL-101 for Volatile Organic Compounds by Quartz Crystal Microbalance. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 4490–4496.
- (100) Kummer, H.; Baumgartner, M.; Hügenell, P.; Fröhlich, D.; Henninger, S. K.; Gläser, R. Thermally Driven Refrigeration by Methanol Adsorption on Coatings of HKUST-1 and MIL-101(Cr). *Appl. Therm. Eng.* **2017**, *117*, 689–697.
- (101) Zhang, K.; Lively, R. P.; Dose, M. E.; Brown, A. J.; Zhang, C.; Chung, J.; Nair, S.; Koros, W. J.; Chance, R. R. Alcohol and Water Adsorption in Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3245.
- (102) Bae, J.-S.; Do, D. D. On the Equilibrium and Dynamic Behavior of Alcohol Vapors in Activated Carbon. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 6468–6477.
- (103) Martínez, A.; Trejos, V. M.; Gil-Villegas, A. Predicting Adsorption Isotherms for Methanol and Water onto Different Surfaces Using the SAFT-VR-2D Approach and Molecular Simulation. *Fluid Phase Equilib.* **2017**, *449*, 207–216.
- (104) Badosz, T. J.; Jagiełło, J.; Schwarz, J. A.; Krzyzanowski, A. Effect of Surface Chemistry on Sorption of Water and Methanol on Activated Carbons. *Langmuir* **1996**, *12*, 6480–6486.
- (105) Krishna, R.; van Baten, J. M. Entropy-Based Separation of Linear Chain Molecules by Exploiting Differences in the Saturation Capacities in Cage-Type Zeolites. *Sep. Purif. Technol.* **2011**, *76*, 325–330.
- (106) Boddenberg, B.; Rakhmatkariev, G. U.; Greth, R. Statistical Thermodynamics of Methanol and Ethanol Adsorption in Zeolite NaZSM5. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1634–1640.

- (107) Nayak, V. S.; Moffat, J. B. Sorption and Diffusion of Alcohols in Heteropoly Oxometalates and ZSM-5 Zeolite. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 7097–7102.
- (108) Kobayashi, Y.; Li, Y.; Wang, Y.; Wang, D. Adsorption Isotherms of Methanol and Dimethyl Ether on SAPO-34 Measured Together with Differential Adsorption Heat Measurement. *Chinese J. Catal.* **2013**, *34*, 2192–2199.
- (109) Halasz, I.; Kim, S.; Marcus, B. Uncommon Adsorption Isotherm of Methanol on a Hydrophobic Y-Zeolite. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10788–10796.
- (110) P.J. Linstrom and W.G. Mallard, E. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69.
- (111) Nightingale, E. R. Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1381–1387.
- (112) Chen, R.; Tanaka, H.; Kawamoto, T.; Asai, M.; Fukushima, C.; Kurihara, M.; Ishizaki, M.; Watanabe, M.; Arisaka, M.; Nankawa, T. Thermodynamics and Mechanism Studies on Electrochemical Removal of Cesium Ions from Aqueous Solution Using a Nanoparticle Film of Copper Hexacyanoferrate. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 12984–12990.
- (113) Klots, C. E. Solubility of Protons in Water. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3585–3588.

謝辞

本研究を行うにあたり、多大なる助言、ご指導賜りました山形大学理学部理学科栗原正人教授、北浦守教授、金井塚勝彦准教授、石崎学助教に心より感謝いたします。

本プロジェクトにおいて、産業技術総合研究所つくばセンターナノ材料研究部門ナノ粒子機能設計グループ長川本徹博士および高橋顕博士、田中寿博士、田嶋一樹博士をはじめとする職員の皆様方には多大なる御助言・御協力を頂きました。特に高橋顕博士には本研究に用いたヘキサシアノコバルト酸金属(MHCCo)のすべての試料をご提供いただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

博士後期課程進学へのきっかけをいただきましたグループ長川本徹博士、内田達也様、化学プロセス研究部門の陶究博士に心から感謝いたします。

長期にわたる研究生生活をさまざまな形で支えていただきました産業技術総合研究所の渡邊浩氏、西野瑞香氏、蔣咏氏、杉山泰氏、桜井孝二氏、川上正美氏、野田恵子氏、高村智恵子氏、塩見亜希子氏をはじめとするグループの皆様方に心から御礼を申し上げます。

最後に、私生活および研究生生活を支え、ずっと応援してくれた夫と子どもたち、4人の両親に深く感謝いたします。

ありがとうございました。

2019年3月

浅井 幸

Appendix

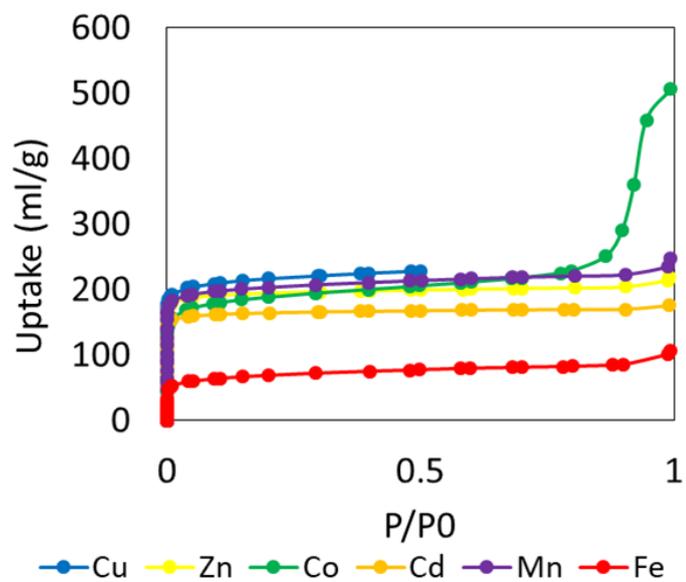


Figure 71. MHCf の N₂ 吸着.

Table 24. MHCf の単分子層吸着量と比表面積.

M	V _m (cm ³ /g)	S _{BET} (cm ² /g)
Cd	148	645
Fe	57	248
Mn	181	786
Co	162	705
Zn	168	731
Cu	194	852
Ni	-	-

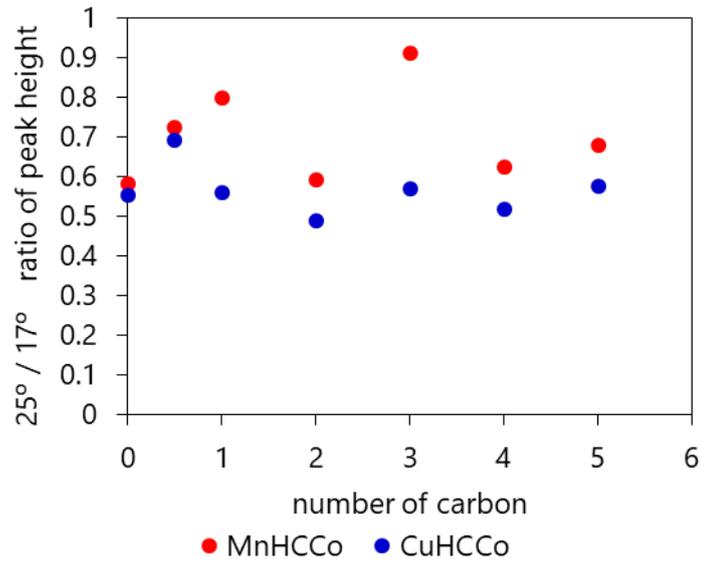


Figure 72. In situ XRD の 25 と 17 ピーク高さ比率. 赤点は MnHCCo, 青は CuHCCo を表す. 横軸の 0 は脱水 MHCCo, 0.5 は合成したままの MHCCo の比率を示した。

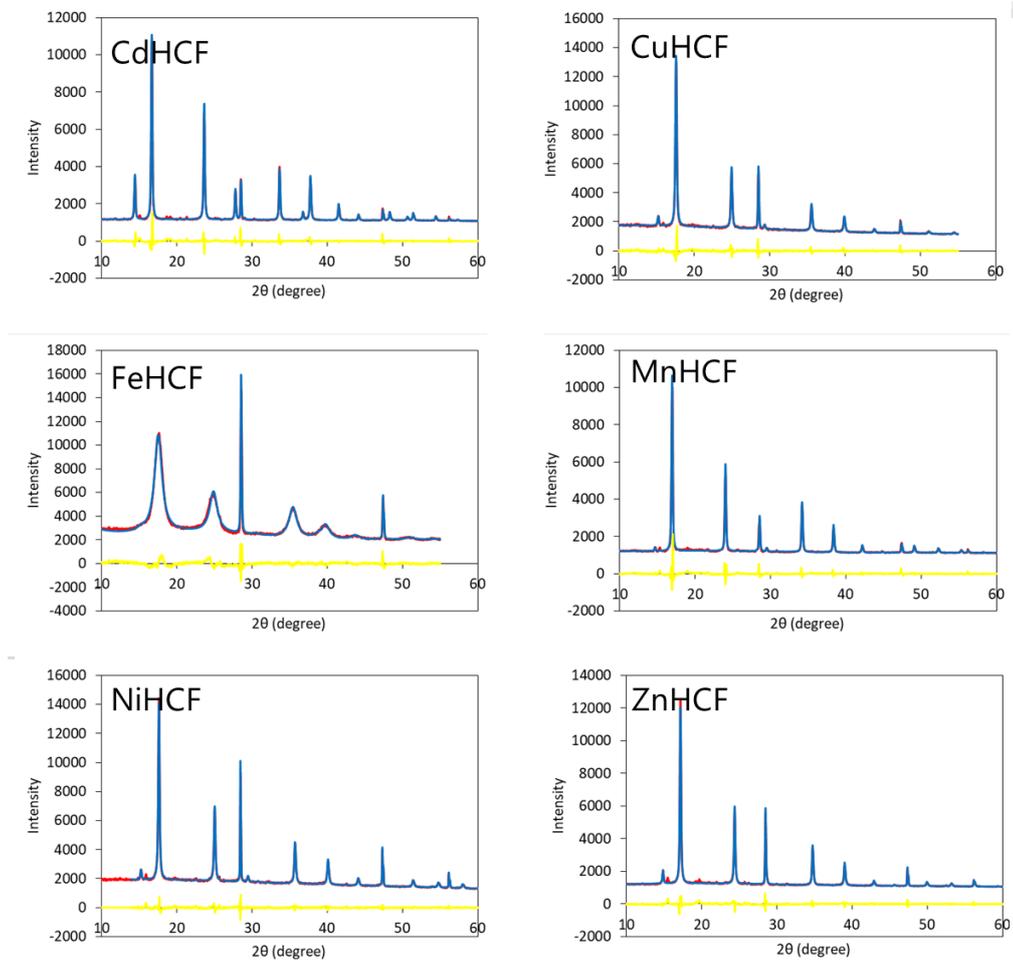


Figure 73. MHCF の Pawley 法によるフィッティング結果. 生データ(赤線), フィッティング結果(青線), 差分(黄線).

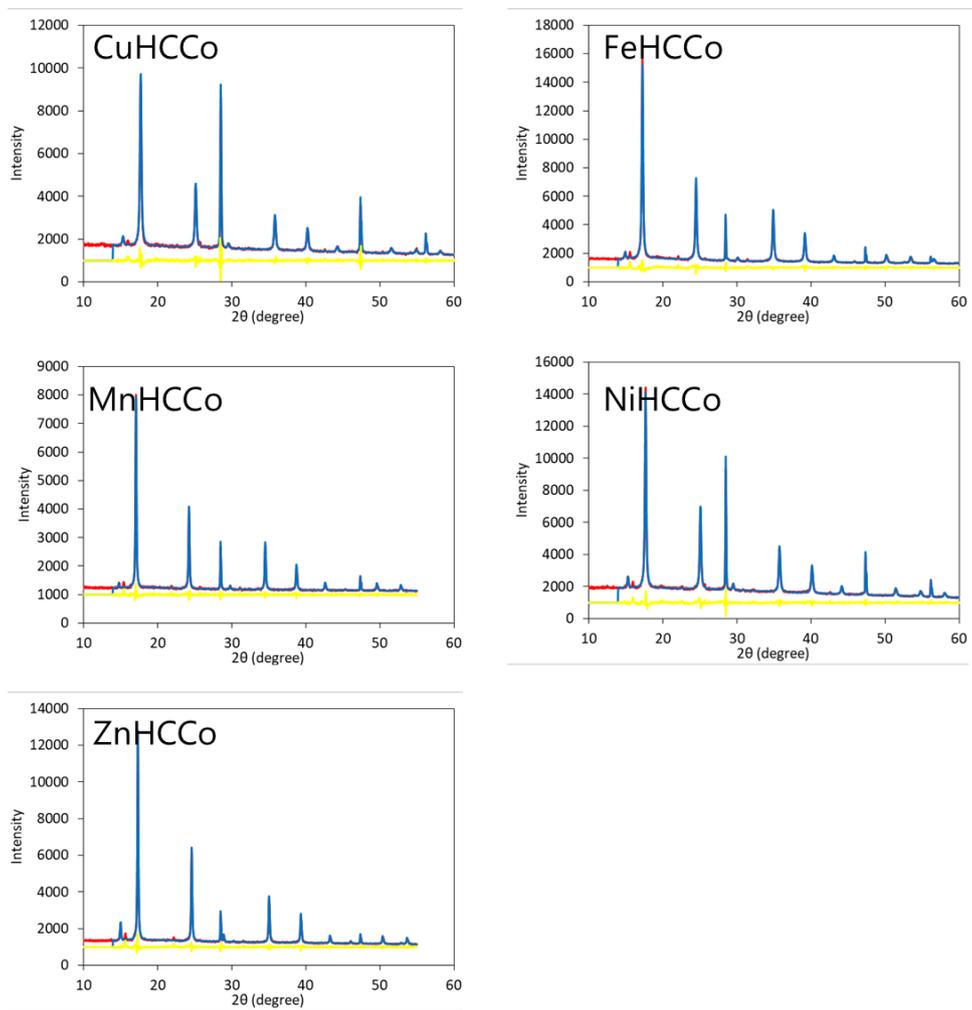


Figure 74. MHCCo の Pawley 法によるフィッティング結果. 生データ(赤線), フィッティング結果(青線), 差分(黄線).

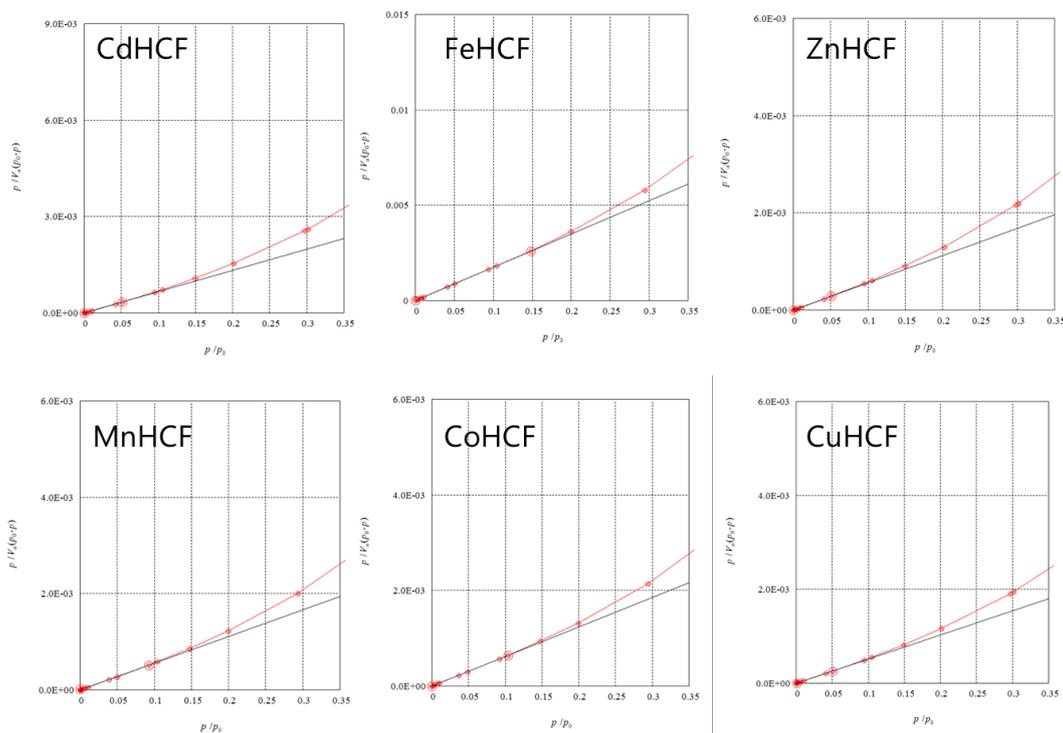


Figure 75. MHCf の BET 比表面積算出のためのフィッティンググラフ.

Table 25. MHCf の BET 吸着に関するパラメータ.

	単位	CdHCF	FeHCF	MnHCF	CoHCF	ZnHCF	CuHCF
吸着質名称		N ₂					
吸着温度	K	77.36	77.36	77.36	77.36	77.36	77.36
試料重量	g	0.02398	0.02256	0.0234	0.02119	0.02116	0.01947
リーク量	Pa/Min	0.01915		0.03899	0.0328		0.06443
測定前真空度	Pa	8.7E-05	2.3E-05	9.4E-05	9.4E-05	9.3E-05	8.7E-05
測定時間		1.61	2.41	1.53	1.53	1.85	1.61
吸着量 ; Vm	cm ³ /g	148	57	181	162	168	196
比表面積 ; S _{BET}	cm ² /g	645	248	786	705	731	852
吸着量	mmol/g	6.53	2.51	7.96	7.14	7.40	8.63
C		14037		4958	12180	191940	6046

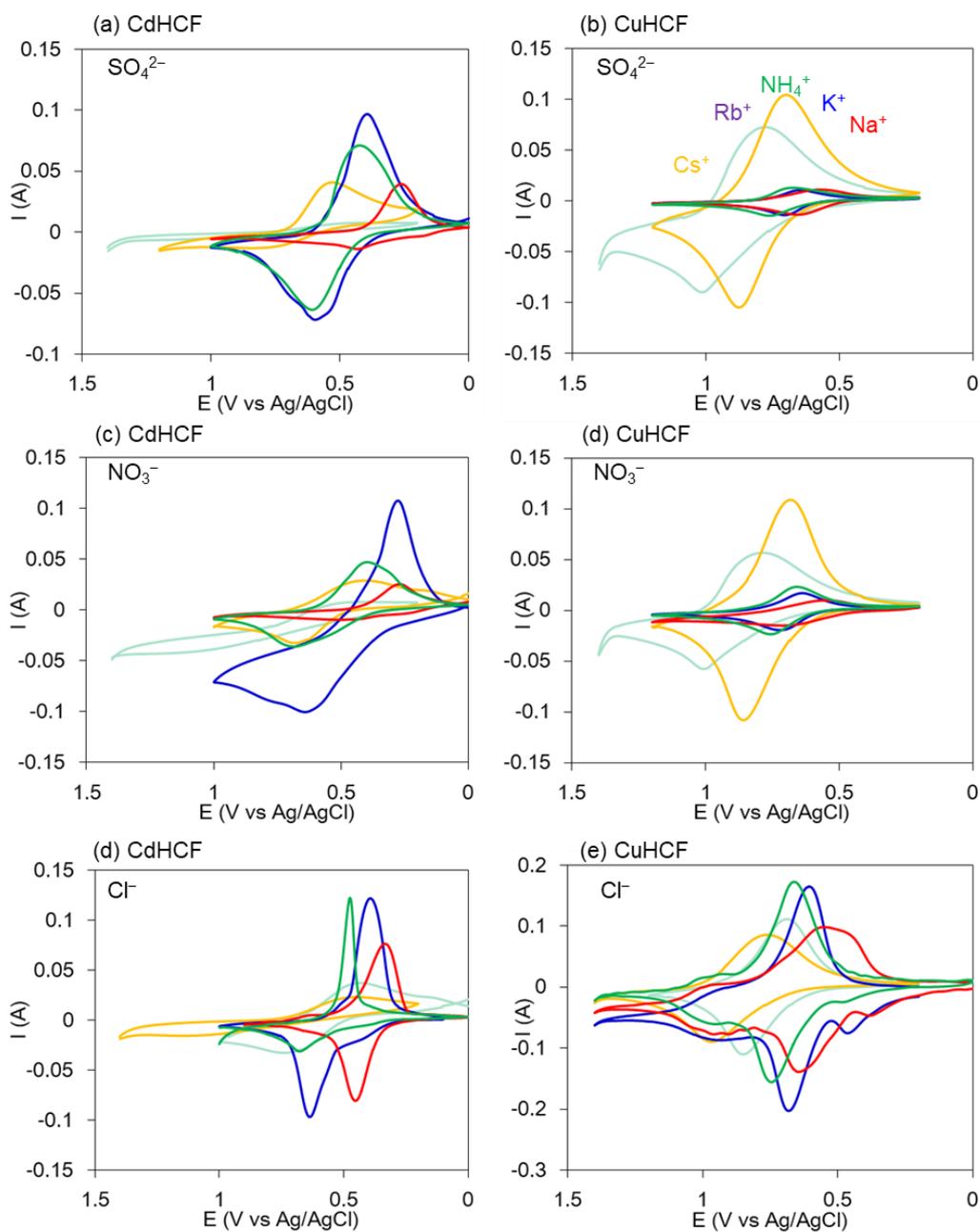


Figure 76. 荷電で規格化していない AX ($A = K^+, Na^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+, 10 \text{ mmol/L}$) 支持電解液中でのサイクリックボルタンメトリー. (a) $X = SO_4^{2-}$ 中での CdHCF 膜, (b) $X = SO_4^{2-}$ 中での CuHCF 膜, (c) $X = NO_3^-$ 中での CdHCF 膜, (d) $X = NO_3^-$ 中での CuHCF 膜, (e) $X = Cl^-$ 中での CdHCF 膜, (b) $X = Cl^-$ 中での CuHCF 膜. 掃引速度 5 mV/s .