

ゲル中の Co-Fe 型プルシアンブルー類似体による、ランダム性の高い周期的沈殿帯の XANES 分析

A XANES Study of Stochastic, Periodic Precipitation in Co-Fe-Based Prussian Blue Analogues in Gels

林 久史^{1,*}, 佐藤由衣¹, 青木 彩¹, 高石麻央¹, 阿部 仁²

¹ 日本女子大学 理学部 物質生物科学科, 〒112-8681 文京区目白台 2-8-1

² 物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Hisashi Hayashi^{1,*}, Yui Sato¹, Saya Aoki¹, Mao Takaishi¹, and Hitoshi Abe²

¹Department of Chemical and Biological Sciences, Faculty of Science, Japan Women's University, 2-8-1 Mejirodai, Bunkyo, Tokyo, 112-8681, Japan

²Institute of Materials Structure Science, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

ゲル中でのイオンの拡散と、拡散したイオン同士の沈殿反応によって、特徴的な「沈殿の縞模様」ができることがある[1,2]。リーゼガングバンド (LB) [1,3]は、よく知られた例である。反応(Reaction)と拡散(Diffusion)—RD—によるゲル中での周期的な沈殿帯形成は、100 年以上にわたり、化学者や物理学者だけでなく、生物学者や地質学者の関心も惹いてきた。「特徴的な縞模様」はゲル中だけでなく、生物や鉱物など、自然界のいたるところに見られるし、豊かなバリエーションがあるからである[2]。

最近、Grzybowski 等[2]によってゲル中でのイオンの RD 過程を微細加工に応用する手法が開発され、ゲル中の RD 過程や LB は、マイクロテクノロジーの面からも注目されはじめている。しかし、RD 過程の産業的な利用はまだ本格化にはほど遠い。その大きな理由のひとつとして、 $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ や PbI_2 など、LB を形成する大多数の難溶性塩は、産業上は、あまり有用でないことが挙げられる。

最近我々は、機能性材料のひとつである Co-Fe 型プルシアンブルー類似体 (Co-Fe PBA) が、水ガラスゲル中で LB を形成することを新たに見いだした[4]。ただし、Co-Fe PBA の LB は、かなり限定された調製条件下でないと生成せず、ランダム性が高く、通常の LB が満たすいくつかのスケーリング則を満たさない。本研究では、この新奇な、自発的に形成された周期的沈殿帯の化学状態について、X 線吸収端構造 (XANES) 分光法を用いて調べてみた。

2 実験

0.30 M の CoCl_2 水溶液を混合した水ガラスゲルと、0.05 M の $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液を混合した水ガラスゲルを、直径 4.0 mm の石英ガラスキャピラリー (マークチューブ) 中で接触させた。

ゲル同士の接触から約 4860 時間経過した試料を BL-9C に持ち込み、ライトル検出器をビーム方向に

対して 90° に配置して、7600 eV から 7900 eV にわたって Co K 端 XANES を蛍光法で測定した。比較のため、標準試料として $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の測定も行った。スペクトル解析のため、FEFF 8.02 による理論計算も行った。

3 結果および考察

はじめに、水ガラスゲル中に生成した、Co-Fe PBA による周期的沈殿帯の時間変化を図 1 に示す[4]。調製時には、図 1 の上側のゲルに Co^{2+} イオンを、下側のゲルに $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ イオンを、それぞれ充填した。上側のゲルでは Co^{2+} イオンによるピンク色が時間とともに薄まるだけだったのに対し、下側のゲルでは、濃紫色の離散的沈殿帯が生成し、顕著な時間変化を示した。

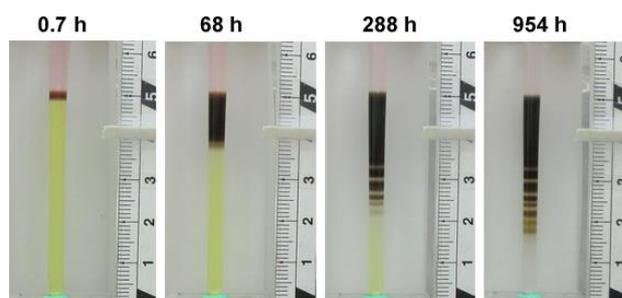


図 1 : 水ガラスゲル中の Co-Fe PBA による周期的沈殿帯の時間変化[4]。それぞれの写真は、上に示した「ゲル接触後の経過時間」に撮影した。

ふたつのゲルを接触させてから 68 時間が経過すると、連続的な沈殿帯の下側に、薄いながらも、離散的沈殿帯が分裂しはじめた。288 時間が経過するまでに、連続的な沈殿帯の下側に、周期的な沈殿帯が続々と形成されていった。さらに時間が経ち、約 400 時間経過すると、新しい沈殿帯はあらわれなく

なった。以降、図1に示した954時間後も含めて、沈殿帯のパターンはほぼ変化しなくなった。

通常のLBとは違い、図1に見られるCo-Fe PBAの沈殿帯パターンは、間隔則など、いくつかの経験的なスケージング則[5]を満たさなかった。また、同一の調整条件で、試料を再調製、再々調製してみると、現れる沈殿帯パターンに基本的な類似性はあるものの、沈殿帯の位置や幅にはばらつきがあった[4]。これらのことから、沈殿帯形成にはかなりのランダム性が関与していること、そして通常のLBよりも、オストワルト熟成の寄与が大きいことが示唆された[4]。

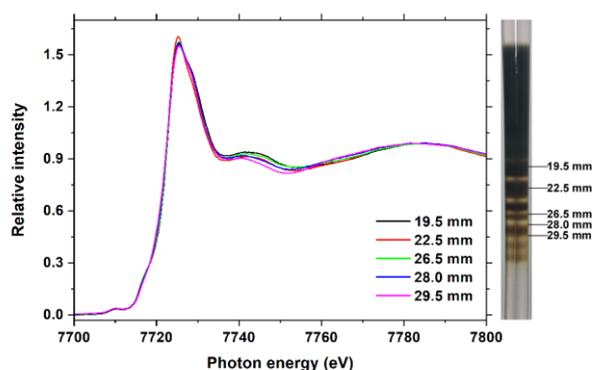


図2：試料ゲルのいくつかの位置（右の写真に図示）におけるCo K端XANESスペクトル[4]。

図2に、試料ゲルのいくつかの位置におけるCo K端XANESスペクトルを示す。この図から、ゲル中の沈殿帯で生成しているCo-Fe PBAのCoまわりの局所構造は場所によらず、ほぼ均一であることがわかる。

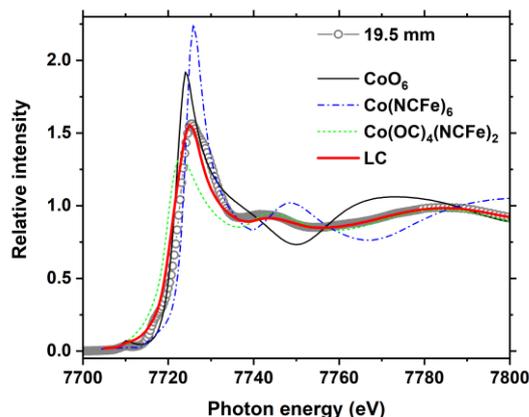


図3：FEFFで計算した理論プロファイル（ CoO_6 、 $\text{Co}(\text{NCFe})_6$ 、 $\text{Co}(\text{OC})_4(\text{NCFe})_2$ ）と実験スペクトル（19.5 mmの位置で測定）の比較[4]。LCは、実験スペクトルを再現するように、 CoO_6 、 $\text{Co}(\text{NCFe})_6$ 、 $\text{Co}(\text{OC})_4(\text{NCFe})_2$ を27：20：53の比率でたしあわせたもの。

ゲル中で生成しているCo-Fe PBAの化学種を推定するため、FEFF 8.02を用いたクラスター計算の結果[6]と比較してみた。計算は、CoまわりにO（水分子を想定）かN-C-Fe（ヘキサシアノ鉄酸イオンを想定）、O-C（酢酸分子を想定）を配位させた八面体クラスターについて行った：(1) 6つのOがCoに配位しているのが CoO_6 ；(2) 6つのN-C-Feが配位しているのが $\text{Co}(\text{NCFe})_6$ ；(3) 4つのOCと2つのN-C-Feが配置しているのが $\text{Co}(\text{OC})_4(\text{NCFe})_2$ である。 $\text{Co}(\text{OC})_4(\text{NCFe})_2$ においては、2種の異なる配置がありうるが、ここでは両者を平均したものをを用いた。

図3より、実験スペクトルは、どの計算プロファイルとも一致していない一方、3つの計算結果の枠内におさまっていることがわかる。このことは、(1) 上のFEFF計算で仮定した化学種はどれも、沈殿帯中で支配的でないことを示すものではあるが、同時にまた、(2) 沈殿帯中のCo化学種はこれら3種の混合物として捉えうることを示唆している。実際、これら3種類の計算の線形結合（LC： CoO_6 、 $\text{Co}(\text{NCFe})_6$ 、 $\text{Co}(\text{OC})_4(\text{NCFe})_2$ を27：20：53の比率でたしあわせたもの）は、ホワイトラインの強度や実験スペクトル全体の概形をよく再現した。こうした一致から、周期的沈殿帯を形成しているCo-Fe PBAにおいては、7割近くが酢酸分子を部分置換していることが示唆された。

4 まとめ

CoCl_2 を含む水ガラスゲルを、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を含む水ガラスゲルに接触させると、限定された調製条件下で、LBが形成される。このLBは、ランダム性が高く、通常のLBが満たすスケージング則を見たさないなど、変わった点が多い。周期的な沈殿帯中にあるCo-Fe PBAの局所構造はほぼ均一であり、7割近くが酢酸分子を部分置換していると推測される。こうした知見は、XRDやUV-Visなど、通常のLB分析法では得られないものであり、RD過程によるCo-Fe PBAの自発的秩序形成を理解する上で、XANES分析が有用なことを立証している。

謝辞

本実験に協力していただいた、日本女子大学の今井理紗子さん、坪谷祐奈さん、平野理紗子さんに感謝します。本研究は、科研費・若手研究(B) 24710102の支援を得て遂行されました。

参考文献

- [1] H. Henisch, "Crystals in Gels and Liesegang Rings"; Cambridge University Press: Cambridge (1988).
- [2] B. A. Grzybowski, "Chemistry in Motion: Reaction-Diffusion Systems for Micro- and Nanotechnology"; John Wiley & Sons: Chichester (2009).

- [3] R. E. Liesegang, *Naturwiss. Wochenschr.* **11**, 353 (1896).
- [4] H. Hayashi, Y. Sato, and H. Abe, *J. Anal. At. Spectrom.* **33**, 957 (2018). (当該号の表紙に採用)
- [5] 林 久史, *X線分析の進歩* **49**, 25 (2018).
- [6] H. Hayashi and H. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**, 1510 (2016).

* hayashih@fc.jwu.ac.jp