

(様式D-2)
(別 紙)

令和 4 年度 海外派遣研究員研究報告書

令和 5 年 3 月 25 日

日本大学理事長 殿
日本大学学長 殿

所 属 医学部 (研究所)
資格・氏名 准教授 糸井 充穂

令和 4 年度海外派遣研究員 (短期 A) の研究実績を、下記のとおり報告いたします。

記

1 区 分 短期 A
2 研究課題

電荷移動スピン転移を利用した光制御可能なコア・シェル型 PBA ナノ粒子の研究

3 派遣期間 西暦 2023 年 1 月 12 日 ~ 2023 年 3 月 16 日
4 派遣先 アメリカ・フロリダ

5 研究目的

光誘起電荷移動スピン転移を示す CoFe プルシアンブルー類似体(PBA)を使用した光に応答するコア・シェル型 PBA ナノ粒子(PBA-NPs)を作成し、新規複合機能素材としての可能性を追求する。

6 研究概要

プルシアンブルー類似体(Prussian Blue Analog: PBA, $A[M^{II}M^{III}(CN)_6]$ A: alkali ion, M-M': transition metal ion)は遷移金属イオン M^{II} , M^{III} とシアノ基が交互に架橋した多孔性物質である。PBA は A および M^{II} , M^{III} の組み合わせにより様々な物性を示す。最近、PBA を用いたコア・シェル型ナノ粒が開発され、多機能性材料としての期待が高まっている[1]。CoFe-PBA は光誘起電荷移動スピン転移 (CTCST; Charge transfer coupled spin transition) を起こす代表的な物質であり[2]、CTCST での体積変化は大きい。本研究では CoFe-PBA をコアに、MnFe-PBA[3]をシェルにもつコアシェル型 PBA ナノ粒子の作成を目標とした。

PBA は多孔性を有し、その空隙に分子・原子の挿入が可能である。空隙を有する物質や層状物質に、ゲスト分子を挿入した際の構造の時間変化を観測ができれば、その物質の機能性の発現過程を掴むことができる。そこで、本研究では、ターゲットとな

(様式D-2)

る物質の骨格にゲスト分子を挿入した場合の構造の時間変化を *in situ* 測定できる粉末 X 線用流体セルの設計と開発も並行して行った。

7 研究結果・成果

フロリダ大学では、具体的に以下の研究を行った。

1. コアシェル型 PBA ナノ粒子の母物質の作成
2. 溶液流下で時間依存粉末 X 線回折測定可能な X 線回折用流体セル(fluidics cell)の開発

1. コアシェル型 PBA ナノ粒子の母物質の作成

100 nm 粒径サイズを持つ RbCoFe-PBA の作成と、RbMnFe-PBA の作成を行った。RbCoFe-PBA の合成では、粒径 100 nm の CoFe-PBA が安定して得られた。エネルギー分散型分光法(EDS)を用いて元素分析を行った結果、Co:Fe の比は 1.0:0.7 で、CTCST を起こす領域のサンプルを得ることができた。一方 RbMnFe-PBA の合成は反応がはやく、直方体の結晶が得られた。得られるサンプルの粒径は大小様々で、大きな RbMnFe-PBA 結晶では安定した組成比が得られるが、小さな結晶では組成比がばらばらであった。RbMnFe-PBA を shell に用いるためには更なる合成法の見直しが必要である。

2. 溶液流下で時間依存粉末 X 線回折測定可能な X 線回折用流体セルの開発

合成中の結晶成長や分子・原子の吸着・挿入過程における物質の時間依存構造変化は未知な部分が多い。これらを理解するためには、溶液中での時間依存構造解析法の確立が必要である。そこで、フロリダ大学化学科 Center for X-ray Crystallography にある X 線回折装置 (Bruker APEX II DUO) を用いて一定の溶液流下で測定可能な粉末 X 線構造回折用流体セル (fluidics cell) を設計・開発した。測定対象となる粉末サンプルを設計したセル内に設置し、送液ポンプを用いて、一定の流量の溶液を流し、1 分おきに粉末 X 線回折像を取得する。流体セルの材料には、溶液に強く軽量な材料を用いた。

流体セルの性能を調べる試行実験には二次元層状物質を用いた。用いた物質の二次元シート間は主に van der Waals 力で積層している。有機溶媒にゲスト分子を溶かした溶液をセル中に流すと、二次元シート内にゲスト分子が挿入され試料は変色する。この過程で 1 分ごとに得られた粉末 X 線回折像を解析すると、0~25 分間の溶液流下で時間と共に構造が徐々に変化し、新しい反射ピークが生成されて行く様子が得られた。今回作成した X 線回折用流体セルを用いることによって、今後様々な物質における分子挿入過程の構造変化が明らかになることが期待される。

参考文献

- [1](a) X. Song et al. *Small Methods*. 2021, **5**, 2001000. (b) M. B. Zakaria and T. Chikyow. *Coord. Chem. Rev.* 2017, **352**, 328. (c) D. M. Pajerowski et al. *Chem. Mater.* 2014, **26**, 2586. (d) L.

(様式D-2)

Catala et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, **48**, 183. (e) A. C. Felts, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, **140**, 5814.

[2](a) O. Sato, et al, *Science* 1996, **272**, 704. (b) I. Maurin et al. *Phys. Rev. B.* 2009, **79**, 064420.

(c) M. Itoi et al. *J. Appl. Phys.* 2022, **131**, 085110. (d) D. Agulià et al. *Chem. Soc. Rev.* 2016, **45**, 203

[3] (a) S. Ohkoshi et al. *J. Phys. Chem. B.* 2002, **106**, 2423 (b) H. Tokoro et al. *J. Appl. Phys.* 2005, **97**, 10M508. (c) G. Azzolina et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, **60**, 23267.

以 上