

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5665026号
(P5665026)

(45) 発行日 平成27年2月4日(2015.2.4)

(24) 登録日 平成26年12月19日(2014.12.19)

(51) Int. Cl. F I
CO1C 3/08 (2006.01) CO1C 3/08
B82B 1/00 (2006.01) B82B 1/00
B82B 3/00 (2006.01) B82B 3/00

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2010-217848 (P2010-217848)
 (22) 出願日 平成22年9月28日 (2010.9.28)
 (65) 公開番号 特開2012-72015 (P2012-72015A)
 (43) 公開日 平成24年4月12日 (2012.4.12)
 審査請求日 平成25年3月5日 (2013.3.5)

特許法第30条第1項適用 社団法人 電気化学会 発行「電気化学会第77回大会 講演要旨集」(平成22年3月29日 配布開始)等

(73) 特許権者 301021533
 独立行政法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (74) 代理人 100076439
 弁理士 飯田 敏三
 (74) 代理人 100131288
 弁理士 宮前 尚祐
 (72) 発明者 川本 徹
 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
 (72) 発明者 栗原 正人
 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属錯体ナノ粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属原子M_Aを中心金属とする金属シアノ錯体陰イオンを含有する水溶液と、亜鉛陽イオンを含有する水溶液とを混合し、前記金属原子M_A及び亜鉛で構成された金属錯体ナノ粒子を生成させる方法であって、前記亜鉛陽イオンを含有する水溶液のpHを酸性化合物の添加によって調節して、生成する前記金属錯体ナノ粒子の物性を制御することを特徴とする金属錯体ナノ粒子の製造方法。

【請求項2】

前記亜鉛陽イオンを含有する水溶液のpHを1~4の範囲にすることにより、生成する金属錯体ナノ粒子の粒径を極小化することを特徴とする請求項1に記載の金属錯体ナノ粒子の製造方法。

【請求項3】

前記亜鉛陽イオンを含有する水溶液のpHを1~6の範囲で調節することを特徴とする請求項1又は2に記載の金属錯体ナノ粒子の製造方法。

【請求項4】

前記金属原子M_Aが、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる一種または二種以上の金属原子であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の金属錯体ナノ粒子の製造方法。

【請求項5】

前記金属錯体ナノ粒子を生成させた後に、該金属錯体ナノ粒子を、下記金属原子 M_C を中心金属とする金属シアノ錯体陰イオンを含有する水溶液および/または下記金属原子 M_D の陽イオンを含有する水溶液で処理することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の金属錯体ナノ粒子の製造方法。

【金属原子 M_C : バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる一種または二種以上の金属原子】

【金属原子 M_D : バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、及びカルシウムからなる群より選ばれる一種または二種以上の金属原子】

10

【請求項 6】

前記金属錯体ナノ粒子の平均粒子径が 200 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の金属錯体ナノ粒子の製造方法。

【請求項 7】

前記酸性化合物が、塩酸、硫酸、硝酸、および酢酸から選ばれる請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の金属錯体ナノ粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、電気化学素子等の材料として好適に用いることができる金属錯体ナノ粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属イオン及びシアノ基を主たる組成とする金属シアノ錯体は、従来様々な研究がなされている。特に、プルシアンブルー及びプルシアンブルーの結晶構造を持つ類似物（以下、「プルシアンブルー型金属錯体」という。）は多くの研究及び実用の検討がなされてきた。プルシアンブルー型金属錯体の結晶構造を図 6 に示す。その構造は比較的簡単で、NaCl 型格子を組んだ二種類の金属原子 (M_A 、 M_B) の間をシアノ基が三次元的に架橋した構造をとる。金属原子はバナジウム (V)、クロム (Cr)、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、ルテニウム (Ru)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、白金 (Pt)、銅 (Cu) など非常に広範な金属を利用することができる。例えば、特許文献 1 には、エレクトロクロミック素子の材料として適用した例が開示されており、その構成金属原子として鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co) を用いたものが例示されている。なお、プルシアンブルー型錯体の組成式は一般的に $A_x M^A [M^B (CN)_6]_y \cdot z H_2 O$ と書ける。ここで、A は陽イオンであり、 M^A 及び M^B は金属イオンである。

30

【0003】

40

ところで、構成金属原子として亜鉛 (Zn) と鉄 (Fe) とを利用した亜鉛 - 鉄シアノ錯体については、プルシアンブルー型錯体とは異なる結晶構造をとる場合があることが明らかとなった（非特許文献 1 参照）（図 7）。この亜鉛 - 鉄シアノ錯体がとる特有の構造物をプルシアンブルー様錯体ないしその結晶といい、プルシアンブルー型錯体ないしその結晶とは区別して説明する。亜鉛 - 鉄シアノ錯体は、上述のように特有の結晶構造をとることから特有の性質を発現することが期待される。非特許文献 2 は亜鉛 - 鉄シアノ錯体をエレクトロクロミック性のあるインクに応用することを開示している。ここで採用されている製造方法は、酸性の鉄シアノ錯体溶液と、酢酸亜鉛の溶液とを混合するものである。しかしながら、この手法で得られる粒子は長辺が 300 nm 以上という比較的大きなものである。また、このナノ粒子はそれのみでは安定的な電気化学特性を示さず、導電性高分

50

子である PEDOT : PSS を添加することにより安定的な電気化学反応を示すとされている。

【特許文献 1】国際公開 2007/020946 号パンフレット

【非特許文献 1】Lithium Chloride Sorption by Zinc Hexacyanoferrate(II) from a Nonaqueous Medium, T.A.Denisova, L.G.Maksimova, O.N.Leonidova, M.A.Melkozerova, N.A.Zhuravlev, and E.V.Polyakov, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2009, Vol. 54, No. 5, pp. 649 - 657

【非特許文献 2】A red - to - gray poly(3 - methylthiophene) electrochromic device using a zinc hexacyanoferrate/PEDOT : PSS composite counter electrode, Siang - Fu Honga and Lin - Chi Chen, Electrochimica Acta, Volume 55, Issue 12, 30 April 2010, Pages 3966-3973

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

一般に電気化学素子においては、任意の材料を添加することにより、その用途等によってはしばしば耐久性などに悪影響を与えることがある。上記非特許文献 2 のような導電性高分子の添加は避け、できれば金属錯体ナノ粒子のみであっても電気化学応答を示す材料としたい。また、非特許文献 2 に採用された滴下を利用した金属錯体粒子の調製法では、使用する原料の水溶液濃度が 10mM と著しく低くなってしまふ。工業利用に適した高濃度分散液を調製するにはいったん乾燥させてから再分散させなければならず、結果として大量の水を必要とする問題もあり、量産性などにも課題がある。

20

【0005】

本発明は、亜鉛を含む特定の結晶構造をもつ金属錯体のナノ粒子に関して、その生産性が高く、他の材料を添加することなく所望の物性（粒子径、安定な電気化学応答性など）を示すナノ粒子として得ることがきる金属錯体ナノ粒子の製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の課題は以下の手段により達成された。

30

(1) 金属原子 M_A を中心金属とする金属シアノ錯体陰イオンを含有する水溶液と、亜鉛陽イオンを含有する水溶液とを混合し、前記金属原子 M_A 及び亜鉛で構成された金属錯体ナノ粒子を生成させる方法であって、前記亜鉛陽イオンを含有する水溶液の pH を酸性化合物の添加によって調節して、生成する前記金属錯体ナノ粒子の物性を制御することを特徴とする金属錯体ナノ粒子の製造方法。

(2) 前記亜鉛陽イオンを含有する水溶液の pH を 1 ~ 4 の範囲にすることにより、生成する金属錯体ナノ粒子の粒径を極小化することを特徴とする (1) に記載の金属錯体ナノ粒子の製造方法。

(3) 前記亜鉛陽イオンを含有する水溶液の pH を 1 ~ 6 の範囲で調節することを特徴とする (1) 又は (2) に記載の金属錯体ナノ粒子の製造方法。

40

(4) 前記金属原子 M_A が、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる一種または二種以上の金属原子であることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれか 1 項に記載の金属錯体ナノ粒子の製造方法。

(5) 前記金属錯体ナノ粒子を生成させた後に、該金属錯体ナノ粒子を、下記金属原子 M_C を中心金属とする金属シアノ錯体陰イオンを含有する水溶液および/または下記金属原子 M_D の陽イオンを含有する水溶液で処理することを特徴とする (1) ~ (4) のいずれか 1 項に記載の金属錯体ナノ粒子の製造方法。

[金属原子 M_C : バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる一種または二種以上

50

の金属原子]

[金属原子 M_D : パナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、及びカルシウムからなる群より選ばれる一種または二種以上の金属原子]

(6) 前記金属錯体ナノ粒子の平均粒子径が200nm以下であることを特徴とする(1)~(5)のいずれか1項に記載の金属錯体ナノ粒子の製造方法。

(7) 前記酸性化合物が、塩酸、硫酸、硝酸、および酢酸から選ばれる(1)~(6)のいずれか1項に記載の金属錯体ナノ粒子の製造方法。

10

【発明の効果】

【0007】

本発明の製造方法によれば、亜鉛を含む特定の構造をもつ金属錯体のナノ粒子に関して、その生産性が高く、他の材料を添加することなく所望の物性を示すナノ粒子として得ることがきる。上記製造方法により得られた所望の物性が付与された金属錯体ナノ粒子は、電気化学応答性材料として好適な性能を発揮し、この種の材料のパリエーションを豊富化するとともにアプリケーションの態様や機能の拡大に資するものである。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の好ましい実施形態としての亜鉛-鉄シアノ錯体を利用した電極を模式的に示した断面図である。

20

【図2】本発明の好ましい実施形態としての亜鉛-鉄シアノ錯体を利用した透過光制御装置を模式的に示した断面図である。

【図3】実施例で調製した亜鉛-鉄シアノ錯体の試料を走査型電子顕微鏡により撮像した図面代用写真である。

【図4】実施例で調製した亜鉛-鉄シアノ錯体の試料のサイクリックボルタンメトリー法による測定結果を示したグラフである。

【図5】実施例で調製した亜鉛-鉄シアノ錯体ナノ粒子薄膜の着色効率スペクトルを示すグラフである。

【図6】プルシアンブルー型金属錯体の結晶構造を模式的に示した説明図である。

30

【図7】亜鉛-鉄シアノ錯体(プルシアンブルー様金属錯体)の結晶構造を模式的に示した説明図である(前記非特許文献1より引用した)。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の製造方法は、金属原子 M_A を中心金属とする金属シアノ錯体陰イオンを含有する水溶液と、亜鉛陽イオンを含有する水溶液とを混合し、前記金属原子 M_A 及び亜鉛で構成された金属錯体のナノ粒子を生成させる方法である。そして前記亜鉛陽イオンを含有する水溶液のpHを調節することを特徴とする。これにより、生成する前記金属錯体ナノ粒子の電気化学応答性や粒子径といった物性を制御することを可能にした(本明細書では粒径に関する情報を含めてその粒子の物性という)。このような効果が得られる理由については未解明の点を含むが、亜鉛イオンは弱塩基性水溶液中では水酸化亜鉛として沈殿することが知られており、中性・弱酸性にくらべ、酸性状態の方がより亜鉛イオンが水溶液中に偏り無く分散する傾向がある。このような挙動を利用し原料液のpHを調節して上記亜鉛イオンの分散状態に変化をつけることにより、生成する錯体粒子の物性に制御性が付与されたものと考えられる。以下、本発明についてその好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

40

【0010】

本実施形態の製造方法において得られる亜鉛-鉄シアノ錯体は、その主たる組成式を下記式(A)で表すことができ、プルシアンブルー型構造を持たない上述したプルシアンブルー様結晶構造を有するものである。

50



Aに由来する原子である。xは0～2の数である。yは1～0.3の数である。zは0～20の数である。

【0011】

[結晶析出]

まず上記実施形態の亜鉛-鉄シアノ錯体についてその結晶を析出させる工程について説明する。具体的な製造方法としては、鉄を中心金属とする金属シアノ錯体陰イオンを含有する水溶液と、亜鉛の陽イオンを含有する水溶液とを混合し、亜鉛及び鉄を有するシアノ錯体の結晶を析出させる。

【0012】

(鉄シアノ錯体)

鉄シアノ錯体陰イオンの対イオンは特に限定されないが、カリウムイオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン等が挙げられる。前記式(A)において、鉄原子部分はその他の金属に置換したものとすることができ、したがって、その原料として用いられる金属シアノ錯体陰イオンの構成中心金属も、鉄(Fe)以外のものとしてもよい。例えば、その金属原子M_A(鉄を含む)が、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガ、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる一種または二種以上の金属原子であることが挙げられる。なかでも、鉄またはクロムが好ましい。鉄シアノ錯体ないし金属原子M_Aを有する錯体の水溶液中での濃度は特に限定されないが、1～30質量%であることが好ましく、2～10質量%であることがより好ましい。このような範囲の濃度とすることにより、工業利用に適した濃度の金属錯体ナノ粒子を系内に生成させることができる。

【0013】

(亜鉛イオン)

本実施形態において用いられる亜鉛イオンの原料化合物としては亜鉛化合物(亜鉛イオンの塩)であることが好ましい。亜鉛イオンの対イオンは特に限定されないが、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻等が挙げられる。亜鉛化合物の水溶液中での濃度は特に限定されないが、1～20質量%であることが好ましく、2～10質量%であることがより好ましい。このような範囲の濃度とすることにより、工業利用に適した濃度の金属錯体ナノ粒子を系内に生成させることができる。

亜鉛イオンと鉄シアノ錯体陰イオンの混合比は特に限定されないが、モル比で「Zn:Fe」が3:1～1:1となるように混合することが好ましい。

【0014】

前記式(A)の陽イオンAは必ずしも含有する必要はなく、含有している場合は、カリウム、ナトリウム、セシウム、ルビジウム、水素、アンモニアなどが挙げられるが、それに制限されるものではない。陰イオンなど他の材料を含有していてもかまわない。水(H₂O)も必ずしも含有する必要はない。

【0015】

(pHの調節)

本実施形態の製造方法においては、ここで得られた亜鉛-鉄シアノ金属錯体の結晶の大きさが、最終的に得られるナノ粒子の粒径に大きく影響する。よって、このプルシアンブルー様金属錯体の大きさを制御するために、亜鉛イオン溶液のpHを調節することによって、最終的に得られるナノ粒子の粒径を制御することができる。具体的には、亜鉛イオン水溶液のpHを酸性とすることが望ましく、pH 1～6の範囲で調節することが好ましい。具体的に、pHを酸性側の1～4の領域で(好ましくはpH2の周辺で)生成ナノ粒子のサイズを極小化するように制御する態様が挙げられる。生成ナノ粒子の制御範囲は特に限定されないが10nm～500nmの範囲で制御して、要求に応じたサイズの粒子を合成し供給することができる。さらに、本実施形態において重要な利点は、粒径の制御にとどまらず、それに伴う分散性の制御はもとより、電気化学応答性の制御も可能した点である。その制御性については一様ではないが、例えば、上記亜鉛イオン溶液のpHを1～

10

20

30

40

50

3にして、より鋭敏に応答する電気化学応答性材料（活物質）とすることができる。

【0016】

本発明においては、亜鉛イオン溶液が亜鉛化合物を溶解しただけでは通常中性付近にそのpHがあるため、酸性化合物の添加によって酸性側に調節する。酸性化合物としてはどのようなものを用いてもよく、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸等の有機酸等が挙げられる。

【0017】

本実施形態において得られる金属錯体ナノ粒子を利用する場合、半分以上が上記組成式（A）で表される構造を保っていれば、別の錯体などと混合していてもよい。例えば、光学応答性、触媒活性、分散性、金属層への吸着性などの向上のために金属イオン、有機分子、金属錯体などを吸着させる場合もあるが、このような場合でも、主たる構造が上記組成式であればよい。また、電気化学素子とする際に、前記金属錯体ナノ粒子のみでその電気化学応答層（活物質層）を構成しても、他の機能性材料と組み合わせて構成してもよい。組み合わせて電気化学応答層に適用することができる材料としては、例えば、アセチレンブラックなどのカーボン材料、ITOや金・白金などの各種ナノ粒子、導電性高分子などが挙げられ、PEDOTやPSS等の導電性ポリマーを組み合わせて用いることが妨げられるものではない。なお、上述した金属錯体ナノ粒子の合成手順については、プルシアンブルー型金属錯体に関するものではあるが、国際公開2006/087950号パンフレットに記載された攪拌抽出法を参照することができる。

【0018】

[表面修飾(1)]

本実施形態においては、上記のとおりにして得た亜鉛-鉄シアノ錯体結晶と、金属原子M_Cを中心金属とする金属シアノ錯体陰イオンを含有する水溶液および/または金属原子M_Dの陽イオンを含有する水溶液とを混合して、表面修飾された亜鉛-鉄シアノ錯体ナノ粒子を得ることが好ましい。これにより微粒子表面を所望の状態に帯電させることができ、例えば水性媒体に対する分散性を付与することができる。かかる可溶化ないし可分散化の原理的な内容については、国際公開2008/081923号パンフレットの段落[0023]～[0025]を参照することができる。

【0019】

ここで一般的な粒子の性質についていうと、一次粒子がナノメートルサイズの粒子であっても、それらが溶媒中で物理凝集して大きくなりすぎると、結局バルク粒子と同じようになり、その溶媒に不溶（難溶）ないし分散不可能（困難）となってしまう（本発明においては、このような状態を「実質的に不溶」といい、具体的には、室温（25℃）で溶解ないし分散した粒子の濃度1質量%以上の状態が30分以上維持されない状態をいう）。そのため、一般的な製法で得られるバルクのプルシアンブルー型金属錯体は、水などの溶媒に実質的に不溶である。

これに対し、本実施形態の製造方法によれば、プルシアンブルー様金属錯体を例えば10～500nm程度の非常に小さいサイズで得ることができる。そして、その結晶表面を所定の帯電状態として個々のナノ粒子の分離状態を維持し、各種溶媒に可溶ないし可分散なものとすることができる。本発明において「可溶ないし可分散」とは、上記の「実質的に不溶」な状態ではないことをいう。具体的には、室温（25℃）で溶解ないし分散した粒子の濃度5～100質量%の状態を30分以上維持できることが好ましく、10～100質量%の状態を一日以上維持できることがより好ましい。なお、上述した微粒子表面の帯電は「正」であっても「負」であってもよい。

【0020】

さらに詳しくいえば、ナノ粒子間に静電的斥力相互作用を働かせ、溶媒中での凝集を起こさず、結果として溶媒に分散させることができる。特に溶媒として水を利用する場合、水分子が極性を持っているため好ましい。このように水に溶解ないし分散可能な微粒子（水分散型微粒子）とすることで、例えば、水性媒体（水、水とアルコールとの混合液、

10

20

30

40

50

塩酸や水酸化ナトリウム水溶液などの無機塩の水溶液)、アルコールなどの極性溶媒に溶解・分散させることができる。

【0021】

(金属原子 M_C)

ここで金属原子 M_C は、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる一種または二種以上の金属原子であり、その好ましい範囲及び対イオンとしては、前記鉄シアノ錯体陰イオンについて説明したものと同様である。

【0022】

M_C を含むシアノ錯体陰イオン(上記鉄シアノ錯体陰イオンも同様)としては、ヘキサシアノ金属錯体陰イオンが好ましく、通常金属原子を6個のシアノ基が取りかこんだ形状をしているが、シアノ基の一部が別の分子に置き換わっていてもよいし、シアノ基の数については2~8個までの増減があってもよい。

10

【0023】

(金属原子 M_D)

金属原子 M_D は、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、及びカルシウムからなる群より選ばれる一種または二種以上の金属原子であり、その好ましい範囲及び対イオンとしては、前記亜鉛イオンについて説明したものと同様である。

20

できる

【0024】

一度に添加する金属原子 M_C 及び M_D の添加量は特に限定されないが、例えば、モル比で、「金属原子 M_A 及び亜鉛の総モル数」:「金属原子 M_C または M_D のモル数」を1:0.01~1:0.5とすることが好ましく、1:0.05~1:0.2とすることがより好ましい。この添加量を変化させシェル部がコア部を被覆する量を調節することができる。またナノ粒子に分散選択性を付与することもできる。このときシェル部がコア部の全外表面を覆いつくす必要はなく、コア部の外表面の一部に偏在するものであってもよい。このようなシェル部の偏在状態や量を調節することにより、コア部の発色とシェル部の発色とを組み合わせることで発色特性を精細に制御したナノ粒子とすることもできる。

30

【0025】

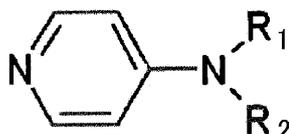
[表面修飾(2)]

本発明の製造方法のさらに別の実施態様として、上記の亜鉛-鉄金属シアノ錯体のナノ粒子に有機配位子 L を添加する態様が挙げられる。これにより、有機溶媒に対する溶解性ないし分散性の良好なナノ粒子とすることができる。有機配位子としては、ピリジル基もしくはアミノ基を微粒子との結合部位としてもつ化合物(好ましくは炭素原子数3以上100以下の化合物、より好ましくは炭素原子数3以上16以下の化合物の1種もしくは2種以上を用いることが好ましく、下記一般式(1)~(3)のいずれかで表される化合物の1種もしくは2種以上を用いることがより好ましい。

40

【0026】

【化1】



一般式(1)

【0027】

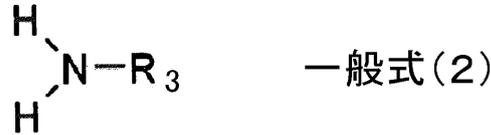
一般式(1)中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に水素原子または炭素原子数3以上(好ましくは炭素原子数3~18)のアルキル基、アルケニル基、もしくはアルキニル基を表す。 R_1 、 R_2 はアルケニル基であることが好ましく、その炭素-炭素二重結合の数に

50

上限は特にないが、2以下であることが好ましい。アルケニル基を有する配位子Lを用いると、極性溶媒（配位子が脱離する場合があるメタノール、アセトンを除く、例えばクロロホルム）以外の溶媒に分散しにくい場合でも、その分散性を向上させることができる。具体的には、アルケニル基を有する配位子を用いることで、配位子が脱離しなければ無極性溶媒（例えば、ヘキサン）にも良好に分散しうる。このことはR₃及びR₄においても同様である。一般式(1)で表される化合物の中でも、4-ジ-オクタデシルアミノピリジン、4-オクタデシルアミノピリジン等が好ましい。

【0028】

【化2】



10

【0029】

一般式(2)中、R₃は炭素原子数3以上（好ましくは炭素原子数3～18）のアルキル基、アルケニル基、もしくはアルキニル基を表わす。R₃はアルケニル基であることが好ましく、その炭素-炭素二重結合の数に上限は特にないが2以下であることが好ましい。一般式(2)で表される化合物の中で、アルケニル基を有する配位子としてはオレイルアミンが好ましく、アルキル基を有する配位子としてはステアリルアミンが好ましい。

【0030】

【化3】



20

【0031】

一般式(3)中、R₄は炭素原子数3以上（好ましくは炭素原子数3～18）のアルキル基、アルケニル基、もしくはアルキニル基であり、R₅は（好ましくは炭素原子数1～60の）アルキル基、アルケニル基、もしくはアルキニル基である。R₄はアルケニル基であることが好ましく、その炭素-炭素二重結合の数に上限は特にないが、2以下であることが好ましい。

30

なお、一般式(1)～(3)のいずれかで表される化合物は、本発明の効果を妨げなければ置換基を有していてもよい。

【0032】

配位子Lのプルシアンブルー様金属錯体ナノ粒子における配位量は特に限定されず、超微粒子の粒子径や粒子形状にもよるが、例えば、ナノ粒子中の金属原子（金属原子亜鉛、鉄、M_C、及びM_Dの総量）に対して、モル比で5～30%程度であることが好ましい。このようにすることで、プルシアンブルー様金属錯体のナノ粒子を含有する安定な分散液（インク）とすることができ、液体製膜による精度の高い超微粒子薄膜層を作製することができる。調製時の配位子Lの添加量は、ナノ粒子に含まれる金属イオン（亜鉛、鉄、M_C、及びM_Dの総量）に対して、モル比で1：0.2～1：2程度であることが好ましい。

40

【0033】

この配位子Lをプルシアンブルー様金属錯体ナノ粒子に吸着させることにより、有機溶媒に溶解ないし分散する微粒子とすることができる。有機溶媒としては、例えば、トルエン、ジクロロメタン、クロロホルム、ヘキサン、エーテル、酢酸ブチル等が挙げられる。すなわち、配位子Lを用いて、プルシアンブルー様金属錯体ナノ粒子の分散特性を切り替えることができる。有機溶媒分散型としたときのプルシアンブルー様金属錯体ナノ粒子の溶解ないし分散量は特に限定されないが、5～100質量%であることが好ましく、10～100質量%であることがより好ましい。

50

【0034】

[ナノ粒子]

本発明において、ナノ粒子とはナノメートルオーダーに微細化された粒子であり、かつ、多種の溶媒にナノ粒子状態で分散、単離・再分散しうる粒子、すなわちディスクリートの粒子をいう（分散体もしくは分散液から単離できないものや、単離・再分散できないものは含まない）。その平均粒子径は500nm以下であることが好ましく、200nm以下であることがより好ましく、100nm以下であることがさらに好ましく、50nm以下であることが特に好ましい。下限値は特にないが10nm以上であることが実際的である。

本発明において、粒子径とは、特に断らない限り、後述するような保護配位子を含まない一次粒子の直径をいい、その円相当直径（電子顕微鏡観察により得た超微粒子の画像より、各粒子の投影面積に相当する円の直径として算出した値）をいう。平均粒子径については、特に断らない限り、少なくとも30個の超微粒子の粒子径を上記のようにして測定した、その平均値をいう。あるいは、超微粒子の粉体の粉末X線回折（XRD）測定から、そのシグナルの半値幅より算出した平均径より見積もってもよいし、動的光散乱計測から見積もってもよい。ただし、動的光散乱計測から測定する場合は、得られる粒子径は保護配位子を含む場合もあることに注意を要する。また、直方体状の粒子の場合には、三方向の粒子径の平均によって平均粒子径とする。

10

【0035】

ただし、溶媒に分散させた状態では、複数のナノ粒子が集団で二次粒子として運動し、測定法やその環境によってはより大きな平均粒子径が観測される場合もあるが、分散状態で超微粒子が二次粒子となっているとき、その平均粒径は500nm以下であることが好ましい。なお、超微粒子膜として製膜した後の処理などにより、保護配位子が外れるなどしてさらに大きな凝集体となってもよく、それにより本発明が限定して解釈されるものではない。

20

【0036】

[分散液]

本発明の製造方法においては、プルシアンブルー様金属錯体ナノ粒子が混合液中に溶解しないし分散した状態で得られるが、例えばその溶媒を減圧留去、濾過、遠心分離などにより分離して微粒子粉末とすることができる。

30

【0037】

ナノ粒子の分散液は、各種製膜技術、印刷技術を使用し、加工することができる。印刷技術としては、インクジェット法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、凸版印刷法などが利用できる。製膜技術としては、スピンコート法、バーコート法、スキージ法、ラングミュアプロジェクト法、キャスト法、スプレー法、ディップコート法などが利用できる。また、基板とナノ粒子間の化学結合を用いる方法でもよい。これらの方法により、様々な素子等の加工に利用することができる。

このとき、ナノ粒子分散液を用いることが好ましく、その溶媒としては、水、メタノール、エチレングリコールなどでもよいし、あるいはそれらの混合液でもよい。また、粘度や表面張力など各種特性を調製するために樹脂等別の物質を混合してもよい。

40

【0038】

[各種の素子及び装置]

本発明のプルシアンブルー様金属錯体ナノ粒子を用いて電極とすることができる。例えば、電気化学素子の電極として利用する場合は、導電体上に上記塗布技術を利用してナノ粒子を吸着させることが好ましい。図1は本発明の電極の好ましい実施態様を模式的に示す断面図である。例えば平板状導電体2上に本発明のナノ粒子の層1を設けると平板の電極となる。平板状導電体2は一層であっても複数の層からなるものであってよく、絶縁体と導電体とを組み合わせたものであってもよい。

電極10の形状は角形、円形、棒状などが好ましいが、それに限定されない。平板状導電体2とナノ粒子層1の膜厚、形状などは同一である必要はない。また、ナノ粒子層1は

50

、電気伝導度の向上や、電気化学的な応答性を改良することなどを目的として、他の材料や、複数種類のナノ粒子の混合膜としてもよく、多層膜としてもよい。

上記の電極は電気化学反応に伴う色の変化が小さく、酸化状態にかかわらず透明に近いことにその特徴を有する。この特徴は、透過光制御装置において、他の電気化学反応による色可変な材料と組み合わせることによってその効果を発揮する。

【0039】

図2は、代表的な透過光制御装置20の構造である。両端より、透明絶縁性層11、透明導電性層12、電気化学応答層13、電解質層14となっており、この電気化学応答層の一方に本発明で得られる亜鉛-鉄シアノ錯体ナノ粒子を利用すると、もう一方の電気化学応答層の色変化がそのまま素子としての色に直結するため、素子設計が容易となる。特に、同様の素子を重ね合わせて使用する際には、本発明の材料を使用することにより透明度の向上が期待できる。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、電解質層は無くてもよい。また、透過光ではなく、反射光の制御を行う場合には、透明導電層及び透明絶縁性層の一方は透明である必要はない。

10

【0040】

透明絶縁層は、透明かつ絶縁性であれば材料は特に限定されないが、例えば、ガラス、石英、透明絶縁体ポリマー（ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート）などが利用できる。

【0041】

透明導電性層は、透明かつ導電性があればその材料は特に限定されないが、酸化インジウム錫（ITO）、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化スズカドミウム、その他透明かつ金属的な導電性を示す物質などを利用することができる。また、反射光制御装置の場合は透明であるひつようは無いため、素子内で腐食しなければ利用することができる。例えば、ステンレス、金、白金などが利用できる。

20

【0042】

電気化学応答性層は、プルシアンブルー-金属錯体ナノ粒子を含有させた分散液により形成した層や、PEDOT:PSSなどの導電性高分子層、酸化チタンにピオロゲンなどの分子を導入したものや、酸化タングステンなど、電気化学応答性を有していればよい。

【0043】

電解質層14は、電解質を含む固体あるいは液体からなり、色可逆変化薄膜層（電気化学応答層）13が電解質層中に溶出しないものであればよい。電解質の具体的な例としては、フタル酸水素カリウム、塩化カリウム、 KPF_6 、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸リチウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウムなどが好ましく、フタル酸水素カリウム、 KPF_6 、過塩素酸カリウムが特に好ましい。電解質を溶媒に溶解させた電解質溶液を電解質層として使用する場合は、溶媒として水、アセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレングリコールなどが好ましい。また、各種高分子固体電解質や超イオン伝導体などを用いることもできる。電解質層4には、後述する電気化学特性制御剤や発色特性制御剤等を含有させてもよい。また、光学特性、電気化学特性などを制御するために固形物を含んでもよく、電解質層が無くとも十分に電気化学応答性を有するならば、省略することもできる。

30

40

【0044】

また、封止材を必要に応じて設けることができ、電解質の流出を防止できる絶縁材料を用いることが好ましく、例えば、各種の絶縁性プラスチック、ガラス、セラミック、酸化物、ゴム等を用いることができる。

【0045】

本発明の透過光制御装置は目的に応じた形状に成形して作製することができる。また各層は同じ形状を取らなくてもよい。その大きさは特に限定されず、大画面表示用の素子とするときには、面積でいえば例えば、 $1 \sim 3 \text{ m}^2$ とすることができる。一方、カラー表示用の超微細画素として作製するときには、例えば、 $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ m}^2$ とすることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ 程度とすることが好ましい。

50

【 0 0 4 6 】

さらに例えば、所望の形状の図柄や文字パターン等の表示をするときに、色可逆変化薄膜層 1 3 を所望の形状として色表示領域をデザインしてもよく、色可逆変化薄膜層 1 3 自体は広範に作製しその下の導電性構造層を所望の形状として色表示領域をデザインするようにしてもよい。なお本実施形態の透過光制御装置においては、図柄や文字パターンの色可逆変化表示のみならず、装置全体の彩色を変化させて、居住室内や店舗の壁面色や家具の表面色などを自在に変化させることもでき、またその壁面及び/または家具の色模様を調節し制御するものであってもよい。また、対極導電性構造層を透明の材料とすれば（具体的には、上記透明導電性膜及び透明絶縁層の材料を用いることができる。）色可逆変化調光装置とすることもできる。この装置を用いると、窓ガラスなどを着色状態と透明状態の間で制御することなどができる。

10

【 0 0 4 7 】

そのほかさらに具体的な応用例としては、スーパーの商品価格表示など、セグメント式のディスプレイを製造する場合には、例えば透過光制御装置を多数組み合わせたものとして製造することができる。電子ペーパー用途など、多数のピクセルを含む素子を形成する際には、この透過光制御装置からなる素子を格子状に配列させたものを形成することが好ましい。その際の表示制御には、パッシブマトリクス方式、アクティブマトリクス方式などの通常の制御法を用いることができる。また、様々な柄を印刷技術を用いて加工し、家具、建物、車体等の人工物の表面に設置すれば、その表示 非表示の制御を行うことにより、設置したものの見た目を変更することができる。

20

特に、本発明の好ましい実施形態にかかる亜鉛 - 鉄シアノ錯体は画像記録性、つまり電圧の印加により色を切り替え、その後電圧の印加を止めても、その発色状態が維持されるという性質を付与したものとしうる。そのため、所望の表示をさせながら電力消費を必要とせず、例えば液晶表示装置などと比し、極めて大きな省エネルギーに資する表示デバイスとして利用することができる。

【 0 0 4 8 】

また、本発明による亜鉛 - 鉄シアノ錯体は、安定な電気化学特性を示すため、バッテリー、キャパシタなどの電極材料として使用することも可能である。この場合は、そのままナノ粒子を電極上に塗布することで使用することもできるが、バインダー、導電助剤などと混合して使用することもできる。

30

【 0 0 4 9 】

本発明の好ましい実施形態にかかる亜鉛 - 鉄シアノ錯体は、煩雑な工程などを要さず、使用する原料の溶液を低濃度とする必要もなく、さらに得られたナノ粒子は水に分散する。そのため、塗布・印刷などによる製膜・微細加工が可能であり、さらには得られた膜は、他の材料を添加することなく安定な電気化学応答性を示す。

【実施例】

【 0 0 5 0 】

以下に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより限定して解釈されるものではない。

【 0 0 5 1 】

(実施例 1)

亜鉛 - 鉄シアノ錯体ナノ粒子を以下の通りに調製した。塩化亜鉛 1.09 g を水 2 0 m L に溶解した溶液に塩酸を少量加え pH を 1 . 9 に調節した水溶液と、フェロシアン化ナトリウム 1.94 g を水 2 0 m L に溶解した溶液を一気に混合し、3 分間攪拌した。析出した亜鉛 - 鉄プルシアンブルー錯体様錯体の沈殿物を遠心分離で取り出し、これを水で 5 回洗浄した。得られた沈殿物に対し、フェロシアン化ナトリウム 1 0 水和物 0.581g (総金属の 10%) を水 1 0 m L に溶解した溶液を加えた。濃度が 0.05g/ml になるように調製し、この懸濁液を 7 日間攪拌したところ、白色の分散液へと変化した。このようにして水分散性の亜鉛 - 鉄プルシアンブルー様錯体のナノ粒子分散液 L 2 を得た (平均粒径は約 1 0 0 n m)。

上記の調製法において、塩化亜鉛水溶液の pH を 5 . 0 又は 1 規定になるように塩酸の含

50

有量を調節して、それぞれ亜鉛 鉄シアノ錯体ナノ粒子分散液 L 1 及び L 3 を得た。

これらのナノ粒子分散液 L 1 ~ L 3 を I T O ガラス基板上にスピコート法で塗布し、亜鉛 - 鉄錯体ナノ粒子薄膜 F 1、F 2、F 3 を得た。これらの走査型電子顕微鏡像を図 3 に示す。いずれも粒径が 500 nm 以下のナノ粒子であることがわかる。特に pH=1.9 の場合については、粒径が約 100 nm であり、他と比べても小さいことがわかる。

【 0 0 5 2 】

(電気化学応答性の評価)

上記で得られた薄膜 F 1、F 2、F 3 の電気化学特性をサイクリックボルタンメトリー法で評価した。得られたサイクリックボルタモグラムを図 4 に示す。各々の電極を作用電極とし、対極を白金線、参照電極を飽和カロメル電極、電解液に 0.1 M ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドカリウムの炭酸プロピレン溶液を利用した。挿引速度は 5 mV/s とした。

10

結果として、pH=5.0 の F 1 については、電気化学応答性が見られなかった。これは、剥離などによって電気化学特性が失われたためであると考えられる。特に、pH=1.9 の F 2 については、十分に安定な電気化学特性が見られた。これより、ナノ粒子調製時に pH を調節し粒径を小さく制御することにより、電気化学安定性の高いナノ粒子が得られることがわかる。

【 0 0 5 3 】

(着色効率の評価)

この電気化学反応時の透過率から着色効率を計算した。着色効率とは、電気化学応答に伴う吸光度の単位変化を 1クーロンの電荷により起こすことができる面積で定義され、具体的には以下の式で計算される。

20

$$h(\lambda) = (\log_{10} (T_B(\lambda)/T_C(\lambda)) / Q_C) \cdot \dots \cdot (B)$$

ここで、 $h(\lambda)$ は波長毎の着色効率、 $T_B(\lambda)$ 、 $T_C(\lambda)$ は着色時、消色時の透過スペクトル、 Q_C は着色に要する電荷量である。

【 0 0 5 4 】

図 5 に、亜鉛 - 鉄シアノ錯体ナノ粒子薄膜の着色効率スペクトルを示す。比較として、鉄 - 鉄シアノ錯体ナノ粒子薄膜のものも示した。鉄 - 鉄シアノ錯体ナノ粒子の調製法は国際公開第 2006/087950 号パンフレットの段落 [0 0 5 8] ~ [0 0 6 0] に従った。このように、亜鉛 - 鉄シアノ錯体ナノ粒子は非常に着色効率が小さく、前述のとおり色変化素子の対極としての利用が期待できる。

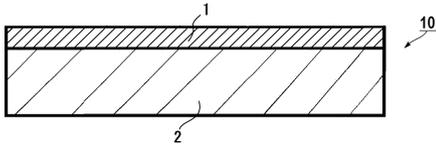
30

【産業上の利用可能性】

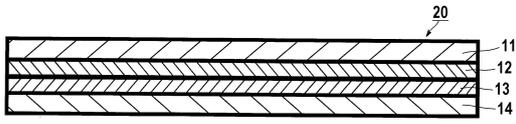
【 0 0 5 5 】

本発明の製造方法により、亜鉛 - 鉄シアノ錯体ナノ粒子を、安定な電気化学特性と、それに伴う色変化が非常に小さい透明材料として得ることができる。この観点から、調光ガラス、電子ペーパーなどの色可変装置、二次電池、キャパシタなどの蓄電装置、イオン等の分離・回収、さらにはイオンセンサ、バイオセンサなどの用途への応用が期待できる。

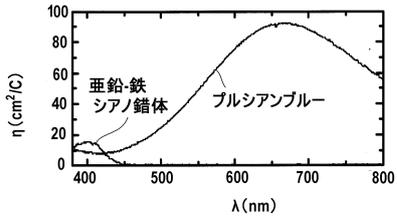
【図1】



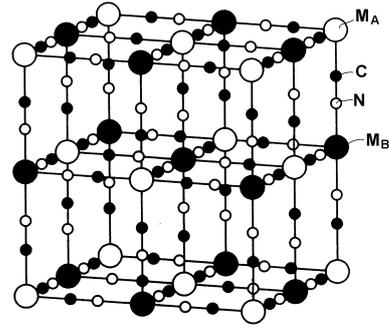
【図2】



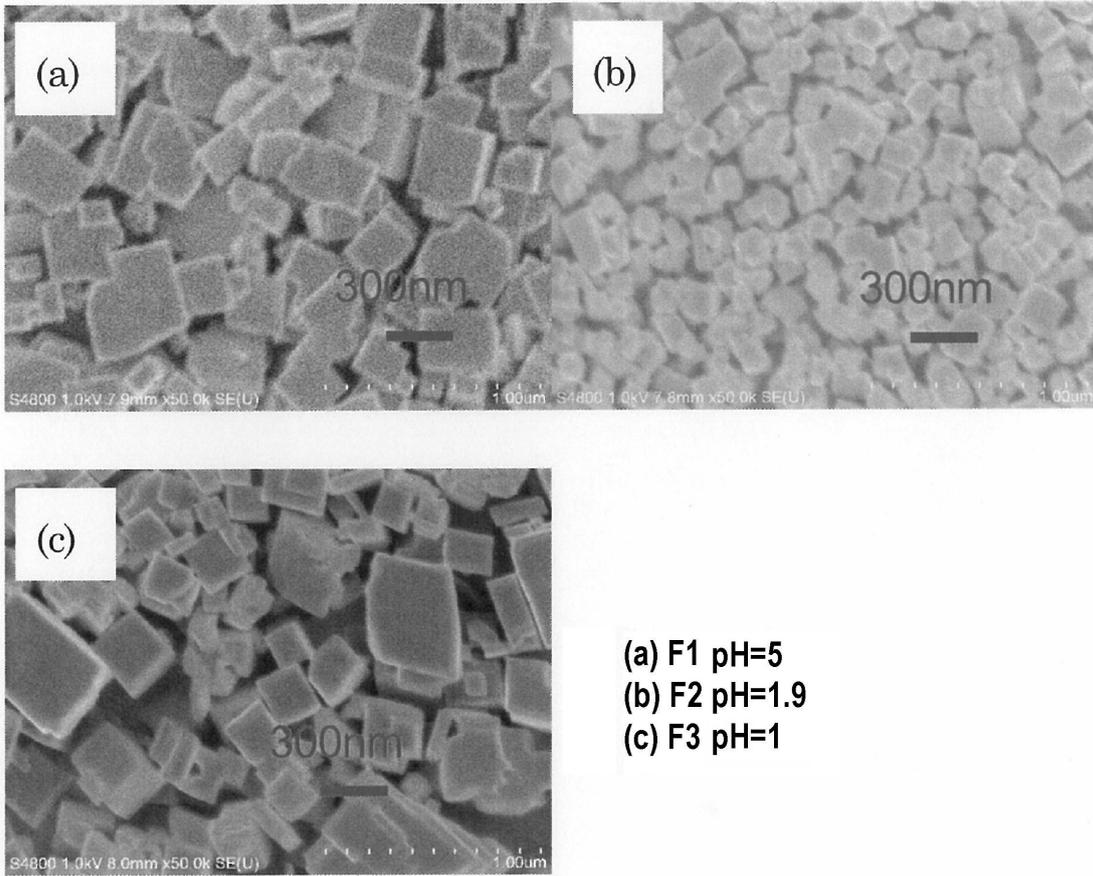
【図5】



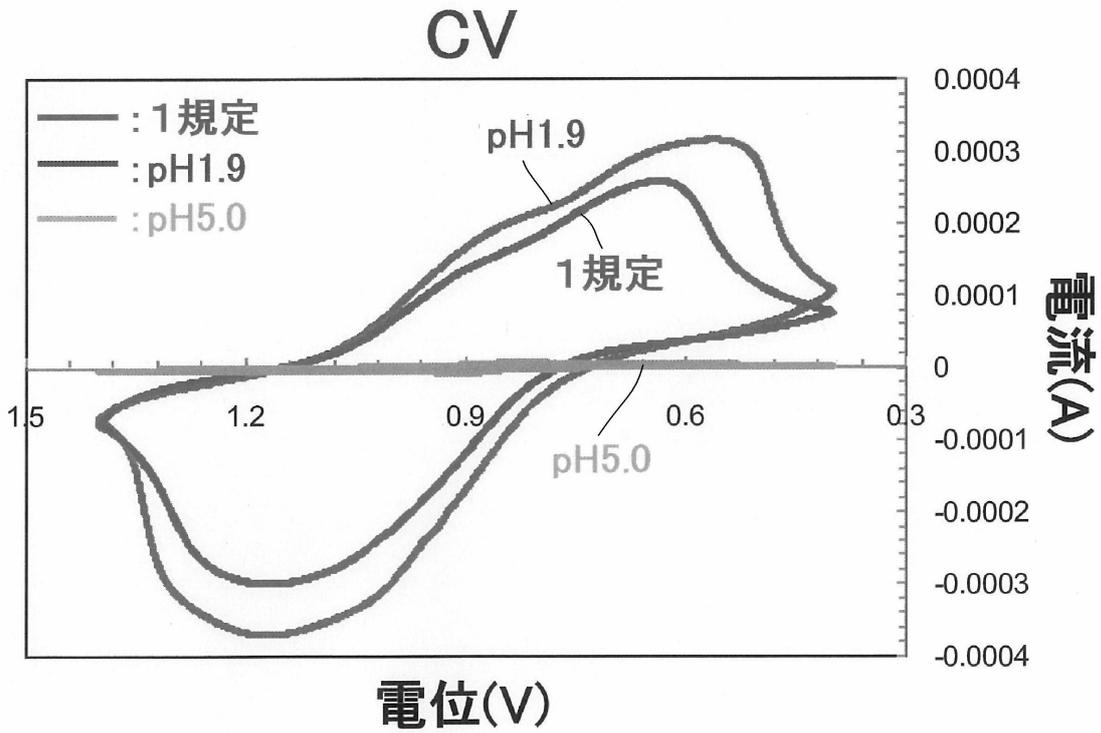
【図6】



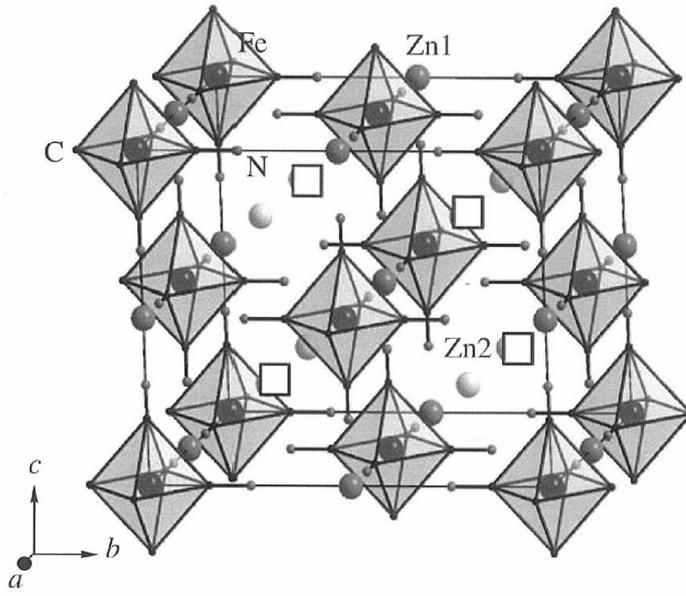
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 寿

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 国際公開第2006/087950(WO, A1)

国際公開第2008/081923(WO, A1)

国際公開第2009/157554(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01C 3/00 - 3/20

B82B 1/00

B82B 3/00