

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5035767号
(P5035767)

(45) 発行日 平成24年9月26日(2012.9.26)

(24) 登録日 平成24年7月13日(2012.7.13)

(51) Int.Cl.		F I		
CO1G 49/00	(2006.01)	CO1G 49/00		H
CO1G 51/00	(2006.01)	CO1G 49/00		Z
CO1G 53/00	(2006.01)	CO1G 51/00		C
		CO1G 53/00		A

請求項の数 8 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2006-30481 (P2006-30481)	(73) 特許権者	301021533
(22) 出願日	平成18年2月8日(2006.2.8)		独立行政法人産業技術総合研究所
(65) 公開番号	特開2006-256954 (P2006-256954A)		東京都千代田区霞が関1-3-1
(43) 公開日	平成18年9月28日(2006.9.28)	(74) 代理人	100076439
審査請求日	平成20年3月27日(2008.3.27)		弁理士 飯田 敏三
(31) 優先権主張番号	特願2005-40823 (P2005-40823)	(74) 代理人	100118131
(32) 優先日	平成17年2月17日(2005.2.17)		弁理士 佐々木 渉
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(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	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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プルシアンブルー型金属錯体超微粒子、その分散液、及びそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 金属原子M₁を中心金属とする陰イオン性金属シアノ錯体を含有する水溶液と、金属原子M₂の金属陽イオンを含有する水溶液とを混合し、金属原子M₁及び金属原子M₂を有するプルシアンブルー型金属錯体の結晶を析出させ、次いで、(B) 配位子Lを溶媒に溶解させた溶液と、前記プルシアンブルー型金属錯体の結晶とを混合して、プルシアンブルー型金属錯体超微粒子の分散液とし、(C) 該分散液から分離してプルシアンブルー型金属錯体をナノメートルサイズの超微粒子として形成することを特徴とするプルシアンブルー型金属錯体超微粒子の製造方法。

【請求項2】

(A) 金属原子M₁を中心金属とする陰イオン性金属シアノ錯体を含有する水溶液と、金属原子M₂の金属陽イオンの水溶液とを混合し、金属原子M₁及び金属原子M₂を有するプルシアンブルー型金属錯体の結晶を析出させ、次いで、(B1) 配位子Lの有機溶媒溶液と、前記プルシアンブルー型金属錯体結晶とを混合して、プルシアンブルー型金属錯体超微粒子の分散液とし、(C) 該分散液から前記溶媒を除去することにより、平均粒子径50nm以下の固体粉末状のプルシアンブルー型金属錯体超微粒子をその集合体として得ることを特徴とする請求項1記載のプルシアンブルー型金属錯体超微粒子の製造方法。

【請求項3】

前記配位子Lを溶解した有機溶媒溶液に水を含有させることを特徴とする請求項2に記載のプルシアンブルー型金属錯体超微粒子の製造方法。

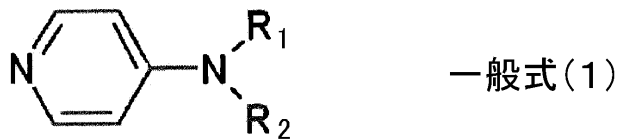
【請求項 4】

(A) 金属原子 M_1 を中心金属とする陰イオン性金属シアノ錯体を含む水溶液と、金属原子 M_2 の金属陽イオンを含む水溶液とを混合し、金属原子 M_1 及び金属原子 M_2 を有するプルシアブルー型金属錯体の結晶を析出させ、次いで、(B2) 前記プルシアブルー型金属錯体結晶と、水溶性の配位子 L をアルコールもしくは水からなる溶媒に溶解させた溶液とを混合して、プルシアブルー型金属錯体超微粒子の分散液とし、(C) 該分散液から前記溶媒を除去することにより、平均粒子径 50 nm 以下の固体粉末状のプルシアブルー型金属錯体超微粒子をその集合体として得ることを特徴とする請求項 1 記載のプルシアブルー型金属錯体超微粒子の製造方法。

【請求項 5】

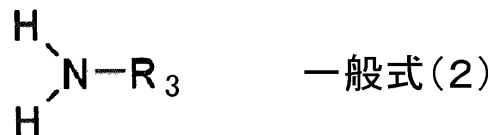
金属原子 M_1 が、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、および銅から選ばれる少なくとも 1 つであり、金属原子 M_2 がバナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、およびカルシウムから選ばれる少なくとも 1 つであり、配位子 L が下記一般式 (1) ~ (3) のいずれかで表される化合物の 1 種若しくは 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のプルシアブルー型金属錯体超微粒子の製造方法。

【化 1】



(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素原子数 8 以上のアルキル基を表す。ただし、これらの基には不飽和結合が導入されていてもよい。)

【化 2】



(式中、 R_3 は炭素原子数 8 以上のアルキル基を表す。ただし、この基には不飽和結合が導入されていてもよい。)

【化 3】



(式中、 R_4 炭素原子数 6 以上のアルキル基を表し、 R_5 はアルキル基を表す。ただし、これらの基には不飽和結合が導入されていてもよい。)

【請求項 6】

金属原子 M_1 もしくは M_2 が 2 種類以上の金属原子であり、その 2 種類以上の金属イオンの混合量を調節して、目的の金属組成を有するプルシアブルー型金属錯体超微粒子を得ることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のプルシアブルー型金属錯体超微粒子の製造方法。

【請求項 7】

(A) プルシアブルー型金属錯体の結晶を析出させ、(B) その超微粒子の分散液を調製するに当り、光学特性調整剤を添加することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のプルシアブルー型金属錯体超微粒子の製造方法。

【請求項 8】

(A) 金属原子 M_1 を中心金属とする陰イオン性金属シアノ錯体を含む水溶液と、

10

20

30

40

50

金属原子 M_2 の金属陽イオンを含有する水溶液とを混合し、金属原子 M_1 及び金属原子 M_2 を有するプルシアンブルー型金属錯体の結晶を析出させ、次いで、(B)配位子Lを溶媒に溶解させた溶液と、前記プルシアンブルー型金属錯体の結晶とを混合して、ナノメートルサイズのプルシアンブルー型金属錯体超微粒子の分散液とすることを特徴とするプルシアンブルー型金属錯体超微粒子分散液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プルシアンブルー型金属錯体超微粒子、その分散液、及びそれらの製造方法に関し、詳しくはナノメートルサイズのプルシアンブルー型金属錯体超微粒子、その分散液、及びそれらの製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

特定の金属及び特定の分子から成る錯体化合物は、その金属種及び配位分子種の組み合わせにより多様な物性を持たせることができる。そしてその応用範囲は広く、医薬品、発光材料、塗料など、多方面で利用されている。

【0003】

一方、固体の微粒子化は、バルク固体を単に微細化するということだけではなく、微粒子でしか発現しない特異な物性を示す場合があり、その特異物性の発現に着目し広範に利用、研究されている。例えば、半導体や金属微粒子では粒径に依存してその色が多様に変化する。ステンドグラスの多彩な色は金属超微粒子のそうした性質を利用したものである。また、フェライトなどの磁性酸化物微粒子もDNA分析などで既に実用化されている。しかし、金属錯体の微粒子化については、ここ数年いくつかの研究が発表されてきた段階であり、まだ黎明期である。

20

【0004】

金属錯体の中でも、プルシアンブルー及びその類似化合物(プルシアンブルー型金属錯体)については、過去多くの研究及び実用化の検討がなされてきた。例えば、プルシアンブルー自体は古くから青色の塗料として利用されてきた。さらに、ディスプレイやバイオセンサなどへの応用検討も進んでおり、一部では既に製品化されているものもある。プルシアンブルー型金属錯体の結晶構造を図10に示す(本発明において、プルシアンブルー型金属錯体結晶とは、プルシアンブルーの結晶構造を基本とし、遷移金属の置換や欠陥の存在、空隙への各種イオン、水の侵入したものの含むものである。)。その構造について詳しくいうと、NaCl型格子を組んだ二種類の金属原子 M_1 、金属原子 M_2 (金属原子101、金属原子104)の間が、炭素原子102及び窒素原子103からなるシアノ基により三次元的に架橋された構造をとっている。金属原子 M_1 または M_2 としてはバナジウム、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、銅など非常に広範な金属を利用することができる。この金属種を変えることにより、磁性や光応答性などの物性を変えられることも知られており、様々な物質が研究されている(特許文献1、特許文献2参照)。

30

40

【0005】

プルシアンブルー型金属錯体を安定な状態で超微粒子化するためには、溶媒中での分散性を高めることが必要である。そして、各種の溶媒で、高い分散安定性が得られれば、スピンコートなどの安価で簡便な製膜方法が採用でき、バイオセンサなど多様な製品分野への応用が可能となる。

すなわち、プルシアンブルー型金属錯体の実用化を考える際に、いかに微粒子化するかが問題となる。プルシアンブルー型金属錯体の微粒子製法はここ数年いくつかの提案がなされている。しかし、微粒子を安定化するために、例えば安定化分子として、AOT(ジ-2-エチルヘキシルスルホサクシネートナトリウム塩)などの界面活性剤(逆ミセル法で使用)、PVP(ポリビニルピロリドン)などの高分子、フェリチンなどのタンパク

50

質を用いたものもあるが（非特許文献1等参照）、超微粒子の合成過程が複雑である上、いずれも高価な材料や大量の有機溶媒を必要としており、低コストで簡便な大量製造には向かない。

（非特許文献1参照）。

【特許文献1】特開2005-3679号公報

【特許文献2】特公平7-270831号公報

【非特許文献1】M. Yamada等、「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ（J. Am. Chem. Soc）」、126（2004）pp. 9482-9483

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

この点、逆ミセル法などの微粒子合成法では、微粒子の表面を保護する分子が限られてしまう。ここで逆ミセル法として、例えば、（i）金属シアノ錯体（陰イオン）を含む第一逆ミセル溶液と、金属陽イオンを含む第二逆ミセル溶液とをそれぞれ調製する第一工程、（ii）第一逆ミセル溶液と第二逆ミセル溶液とを混合する第二工程、及び（iii）第二工程で得られた混合液に表面を保護する分子（表面保護分子）を添加することで微粒子を合成する方法である。逆ミセル法の場合は、表面保護分子以外に逆ミセルを構成する界面活性剤を大量に別途用意しなければならない上、大量の有機溶媒が必要となり、コストが大となる。更に、逆ミセルを安定に形成できる溶媒・界面活性剤・表面保護分子の種類（組み合わせ）が限定されるため、この方法は汎用性も乏しい。

そこで、本発明は、簡便にかつ大量に、しかも効率的にプルシアンブルー型金属錯体超微粒子を製造できる方法の提供を目的とし、さらには、各種の溶媒中での分散安定性に優れ、工業利用および実用化に適したプルシアンブルー型金属錯体超微粒子、その分散液、およびそれらの製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の課題は下記的手段により達成された。

（1）（A）金属原子 M_1 を中心金属とする陰イオン性金属シアノ錯体を含有する水溶液と、金属原子 M_2 の金属陽イオンを含有する水溶液とを混合し、金属原子 M_1 及び金属原子 M_2 を有するプルシアンブルー型金属錯体の結晶を析出させ、次いで、（B）配位子Lを溶媒に溶解させた溶液と、前記プルシアンブルー型金属錯体の結晶とを混合して、プルシアンブルー型金属錯体超微粒子の分散液とし、（C）該分散液から分離してプルシアンブルー型金属錯体をナノメートルサイズの超微粒子として形成することを特徴とするプルシアンブルー型金属錯体超微粒子の製造方法。

（2）（A）金属原子 M_1 を中心金属とする陰イオン性金属シアノ錯体を含有する水溶液と、金属原子 M_2 の金属陽イオンの水溶液とを混合し、金属原子 M_1 及び金属原子 M_2 を有するプルシアンブルー型金属錯体の結晶を析出させ、次いで、（B1）配位子Lを有機溶媒に溶解させた有機溶液と、前記プルシアンブルー型金属錯体結晶とを混合して、プルシアンブルー型金属錯体超微粒子の分散液とし、（C）該分散液から前記溶媒を除去することにより、平均粒子径50nm以下の固体粉末状のプルシアンブルー型金属錯体超微粒子をその集合体として得ることを特徴とする（1）記載のプルシアンブルー型金属錯体超微粒子の製造方法。

（3）前記配位子Lを溶解した有機溶媒溶液に水を含有させることを特徴とする（2）に記載のプルシアンブルー型金属錯体超微粒子の製造方法。

（4）（A）金属原子 M_1 を中心金属とする陰イオン性金属シアノ錯体を含有する水溶液と、金属原子 M_2 の金属陽イオンを含有する水溶液とを混合し、金属原子 M_1 及び金属原子 M_2 を有するプルシアンブルー型金属錯体の結晶を析出させ、次いで、（B2）前記プルシアンブルー型金属錯体結晶と、水溶性の配位子Lをアルコールもしくは水からなる溶媒に溶解させた溶液とを混合してプルシアンブルー型金属錯体超微粒子の分散液とし、

10

20

30

40

50

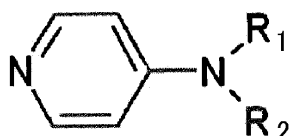
(C) 該分散液から前記溶媒を除去することにより、平均粒子径50nm以下の固体粉末状のプルシアブルー型金属錯体超微粒子をその集合体として得ることを特徴とする(1)記載のプルシアブルー型金属錯体超微粒子の製造方法。

(5) 金属原子 M_1 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、および銅から選ばれる少なくとも1つであり、金属原子 M_2 がバナジウム、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、およびカルシウムから選ばれる少なくとも1つであり、配位子Lが下記一般式(1)~(3)のいずれかで表される化合物の1種若しくは2種以上であることを特徴とする(1)~(4)のいずれか1項に記載のプルシアブルー型金属錯体超微粒子の製造方法。

10

【0008】

【化1】

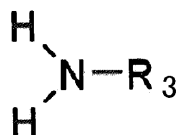


一般式(1)

(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素原子数8以上のアルキル基を表す。ただし、これらの基には不飽和結合が導入されていてもよい。)

【0009】

【化2】

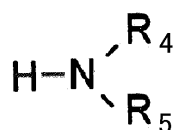


一般式(2)

(式中、 R_3 は炭素原子数8以上のアルキル基を表す。ただし、この基には不飽和結合が導入されていてもよい。)

【0010】

【化3】



一般式(3)

(式中、 R_4 は炭素原子数6以上のアルキル基を表し、 R_5 はアルキル基を表す。ただし、これらの基には不飽和結合が導入されていてもよい。)

(6) 金属原子 M_1 もしくは M_2 が2種類以上の金属原子であり、その2種類以上の金属イオンの混合量を調節して、目的の組成を有するプルシアブルー型金属錯体超微粒子を得ることを特徴とする(1)~(5)のいずれか1項に記載のプルシアブルー型金属錯体超微粒子の製造方法。

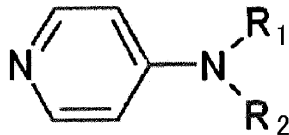
(7) (A)プルシアブルー型金属錯体の結晶を析出させ、(B)その超微粒子の分散液を調製するに当り、光学特性調整剤を添加することを特徴とする(1)~(6)のいずれか1項に記載のプルシアブルー型金属錯体超微粒子の製造方法。

40

(8) (A)金属原子 M_1 を中心金属とする陰イオン性金属シアノ錯体を含有する水溶液と、金属原子 M_2 の金属陽イオンを含有する水溶液とを混合し、金属原子 M_1 及び金属原子 M_2 を有するプルシアブルー型金属錯体の結晶を析出させ、次いで、(B)配位子Lを溶媒に溶解させた溶液と、前記プルシアブルー型金属錯体の結晶とを混合して、ナノメートルサイズのプルシアブルー型金属錯体超微粒子の分散液とすることを特徴とするプルシアブルー型金属錯体超微粒子分散液の製造方法。

【0011】

【化4】

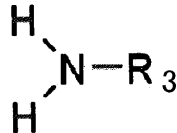


一般式(1)

(式中、 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 8 以上のアルケニル基を表わす。)

【0012】

【化5】



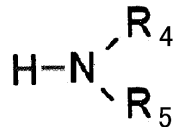
一般式(2)

10

(式中、 R_3 は炭素原子数 8 以上のアルケニル基を表わす。)

【0013】

【化6】



一般式(3)

20

(式中、 R_4 は炭素原子数 6 以上のアルケニル基を表し、 R_5 はアルキル基もしくはアルケニル基を表す。)

【発明の効果】

【0014】

本発明のプルシアブルー型金属錯体超微粒子およびその分散液の製造方法によれば、簡便にかつ大量に分散安定性に優れたプルシアブルー型金属錯体超微粒子を製造することができ、さらには、大量の溶媒、高価な溶媒を必要とせずにプルシアブルー型金属錯体超微粒子を収率よく、しかも高い純度で製造することができる。また、本発明のプルシアブルー型金属錯体超微粒子およびその分散液は各種の溶媒において分散安定性が高く、広い分野において実用化要求に応えることができるという優れた効果を奏する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明のプルシアブルー型金属錯体超微粒子およびその製造方法について詳細に説明する。

本発明のプルシアブルー型金属錯体超微粒子の製造方法においては、金属原子 M_1 を中心金属とする陰イオン性金属シアノ錯体を含有する水溶液及び金属原子 M_2 の金属陽イオンを含有する水溶液が用いられる。金属原子 M_1 としては、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) 等が挙げられる。金属原子 M_2 としてはバナジウム (V)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、ルテニウム (Ru)、コバルト (Co)、ロジウム (Rh)、ニッケル (Ni)、パラジウム (Pd)、白金 (Pt)、銅 (Cu)、銀 (Ag)、亜鉛 (Zn)、ランタン (La)、ユーロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd)、ルテチウム (Lu)、バリウム (Ba)、ストロチウム (Sr)、カルシウム (Ca) 等を挙げることができる。中でも金属原子 M_1 としては鉄、クロム、コバルトが好ましく、鉄が特に好ましく、金属原子 M_2 としては鉄、コバルト、ニッケル、バナジウム、銅、マンガン、亜鉛が好ましく、鉄、コバルト、ニッケルがより好ましい。

40

【0016】

金属原子 M_1 を中心金属とする陰イオン性金属シアノ錯体の水溶液中で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

50

れる。金属原子 M_2 の金属陽イオンの水溶液中での対イオンは特に限定されないが、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等が挙げられる。

【0017】

金属原子 M_1 もしくは M_2 として2種以上の金属を組み合わせてもよい。2種類の金属の組み合わせについていうと、金属原子 M_1 については、鉄とクロムとの組み合わせ、鉄とコバルトとの組み合わせ、クロムとコバルトとの組み合わせが好ましく、鉄とクロムとの組み合わせがより好ましい。金属原子 M_2 については、鉄とニッケルとの組み合わせ、鉄とコバルトとの組み合わせ、ニッケルとコバルトとの組み合わせが好ましく、鉄とニッケルとの組み合わせがより好ましい。

このとき、組み合わせた金属の組成を調節して、得られるプルシアンブルー型金属錯体超微粒子の物性を制御することができる（好ましくは、光学特性を制御することができる。）。

【0018】

本発明のプルシアンブルー型金属錯体超微粒子の製造方法においては、配位子Lを溶媒に溶解させた溶液を用いる。この溶媒については、配位子Lとの組合せで決めることが好ましい。つまり、配位子Lを溶媒に十分に溶かすものを選ぶことが好ましい。溶媒として有機溶媒を用いるとき、トルエン、ジクロロメタン、クロロホルム、ヘキサン、エーテル等が好ましい。

2-アミノエタノール等の水に溶解する配位子を用いるときには、溶媒として水を使用することもでき、水分散性のプルシアンブルー型金属錯体超微粒子を得ることもできる。また、このとき溶媒としてアルコールを用いることも好ましい。

【0019】

本発明において、プルシアンブルー型金属錯体超微粒子分散液は下記(A)及び(B)を含む工程で製造され、その微粒子は下記(A)～(C)を含む工程で得られる。さらに、その好ましい態様として、有機溶媒分散型超微粒子を製造する際には工程(B)を工程(B1)とし、水分散型超微粒子を製造する際には工程(B)を工程(B2)とする。以下、それぞれの工程について詳しく説明する。

【0020】

工程(A)は、金属原子 M_1 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、金属原子 M_2 の金属陽イオンを含有する水溶液とを混合し、金属原子 M_1 及び金属原子 M_2 を有するプルシアンブルー型金属錯体の結晶を析出させる工程である。このとき、金属シアノ錯体と金属陽イオンとの混合比は特に限定されないが、モル比で「 $M_1 : M_2$ 」が1 : 1 ~ 1 : 1.5となるように混合することが好ましい。

【0021】

工程(B)は、配位子Lを溶媒に溶解させた溶液と、工程(A)で調製したプルシアンブルー型金属錯体結晶とを混合する工程である。このとき用いる溶媒の量は特に限定されないが、例えば、質量比で「配位子L : 溶媒」を1 : 5 ~ 1 : 50とすることが好ましい。また混合する際に攪拌することが好ましく、それによりプルシアンブルー型金属錯体の超微粒子が有機溶媒中に十分に分散した分散液が得られる。

配位子Lの添加量は、工程(A)で作製したプルシアンブルー型金属錯体の微結晶に含まれる金属イオン(金属原子 M_1 及び M_2 の総量)に対して、モル比で「 $(M_1 + M_2) : L$ 」が1 : 0.2 ~ 1 : 2程度であることが好ましい。

【0022】

工程(B1)は、配位子Lを有機溶媒に溶解させた有機溶液と、工程(A)で調製したプルシアンブルー型金属錯体結晶とを混合する工程である。なお、プルシアンブルー型金属錯体超微粒子の生成速度を高めることができる点で、この工程において水を加えることが好ましく、その添加量は質量比で「溶媒 : 水」が1 : 0.01 ~ 1 : 0.1であることが好ましい。

【0023】

工程(B2)は、水溶性の配位子Lをアルコール(アルコールとしては、メタノール、

10

20

30

40

50

エタノール、プロパノール等の低級アルコールが挙げられ、メタノールが好ましい。) もしくは水からなる溶媒に溶解させた溶液と、工程(A)で調製したプルシアンブルー型金属錯体結晶とを混合する工程である。

ここでアルコール分離後に得られる固体物に水を加えると、プルシアンブルー型金属錯体の超微粒子を水中に分散した水分散液とすることができる。また、配位子Lの水溶液に直接、工程(A)で調製したプルシアンブルー型金属錯体結晶を加え、攪拌することによっても、プルシアンブルー型金属錯体の超微粒子が水中に分散した分散液を得ることができる。ただし、得られるプルシアンブルー型金属錯体超微粒子の安定性及び収率の点からアルコール溶媒を用いることが好ましい。

【0024】

工程(C)はプルシアンブルーを溶媒から分離する工程であり、例えば、プルシアンブルー型金属錯体の超微粒子がその溶媒に分散している場合は溶媒を減圧留去して分離することができ、分散していない状態として濾過や遠心分離により溶媒を除去してもよい。このとき、工程(B1)を経て混合液を得た場合には、有機溶媒を除去することにより超微粒子集合体の固体粉末が得られる。工程(B2)を経て混合液を得た場合は、アルコールまたは水からなる溶媒を除去分離して水分散性の超微粒子集合体を固体粉末として得ることができる。

【0025】

また、本発明のプルシアンブルー型金属錯体超微粒子の製造方法においては、その他に添加剤を加えてもよく、添加剤的作用によりプルシアンブルー型金属錯体超微粒子に異なる物性を付与することもできる。例えば、アンモニア、ピリジン、それらを組み合わせたものなどを光学特性調整剤としてプルシアンブルー型金属錯体超微粒子の製造時に添加して、その添加の有無や量により生成物の光学特性を制御することが好ましい。このとき、工程(A)において光学特性調整剤を添加することが好ましい。光学特性調整剤の添加量は特に限定されないが、金属原子 M_2 に対して、モル比で10~200%となるよう添加することが好ましい。

【0026】

さらにまた、先にも述べたとおり、金属原子 M_1 もしくは M_2 として複数の種類の金属を組み合わせる用いることができるが、その金属の組成を調節することでプルシアンブルー型金属錯体超微粒子の物性を制御することができる。具体的には、例えば $(Fe_{1-x}Ni_x)_3[Fe(CN)_6]_2$ として金属原子 M_2 に鉄とニッケルを組み合わせる用い、その組成(式中の「x」)を調節して制御することが好ましい。

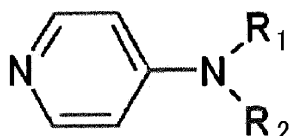
このとき工程(A)において目的の金属を含有する原料化合物を、混合比を変えて加えることで、目的の金属組成を有するプルシアンブルー型金属錯体超微粒子を得ることができる。

【0027】

本発明の製造方法においては、配位子Lを溶媒に溶解して用いる。トルエン等の有機溶媒を用いる場合、長鎖アルキル基を含むものが好ましい。また配位子Lとしては、下記一般式(1)~(3)のいずれかで表されるピリジル基やアミノ基を微粒子との結合部位として持つものの1種もしくは2種以上を用いることが好ましい。

【0028】

【化7】



一般式(1)

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8以上のアルキル基を表し、アルキル基については、特に限定されるものではないが炭素原子数12~18であることが好ましい。 R_1 、 R_2 がアルキル基であるとき炭素-炭素不飽和結合が導入されていてもよく、少なくとも1つの不飽和結合が含まれることが好ましく、上

10

20

30

40

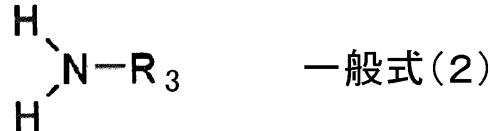
50

限はとくにないが含まれる不飽和結合が2以下であることが好ましい。炭素 炭素不飽和結合を含むアルケニル基を有する配位子Lを用いることで、例えばそれを含まない配位子の超微粒子では極性溶媒（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、不飽和結合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。

【0029】

【化8】



一般式(2)中、R₃は炭素原子数8以上のアルキル基を表わし、特に限定されるものではないが炭素原子数12~18であることが好ましい。R₃には、炭素-炭素不飽和結合が導入されていてもよく、少なくとも1つの不飽和結合が含まれることが好ましく、上限は特にないが含まれる不飽和結合が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も、オレイルアミン、ステアリルアミン等が好ましい。

【0030】

【化9】



一般式(3)中、R₄は炭素原子数6以上のアルキル基であり、炭素原子数12~18であることが好ましい。R₅はアルキル基であり、炭素原子数1~60であることが好ましい。ただし、R₄、R₅には炭素 炭素不飽和結合が導入されていてもよい。R₄、R₅には、少なくとも1つの不飽和結合が含まれることが好ましく、上限はとくにないが含まれる不飽和結合が2以下であることが好ましい。

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。

【0031】

本発明のプルシアンブルー型金属錯体超微粒子は、各種の溶媒（有機溶媒、水など）に再分散することが可能であり、目的の濃度の超微粒子分散液を調製することができる。また、微粒子調製に用いた溶媒と異なる溶媒を、再分散させる溶媒として用いることもでき、用途に応じて目的の種類溶媒に目的の濃度で含有させることができる。

【0032】

本発明の製造方法により、ナノメートルサイズのプルシアンブルー型金属錯体超微粒子が得られる。図1は、そのプルシアンブルー型金属錯体超微粒子の構造を模式的に示す説明図である。この超微粒子においては、プルシアンブルー型金属錯体微粒子結晶1が図10に示したような結晶構造を有しており、その結晶粒子表面に配位子L(2)が配位した構造を有している。このとき配位子Lの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、プルシアンブルー型金属錯体の結晶の中の金属原子（金属原子M₁及びM₂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。

ただしプルシアンブルー型金属錯体1はその結晶格子中に欠陥・空孔を有していてもよく、例えば鉄原子の位置に空孔が入りその周りのシアノ基が水に置換されていてもよい。このような空孔の量や配置を調節して光学特性を制御することも好ましい。

【0033】

10

20

30

40

50

プルシアンブルー型金属錯体超微粒子の粒子径は特に限定されないが、ナノサイズ効果
 が得られる点でナノメートルオーダーまで微細化されていることが好ましく、平均粒子径
 50 nm以下であることがより好ましく、特に溶媒への分散性の向上を考えれば平均粒子
 径20 nmであることが特に好ましい(本発明において粒子径とは、特に断わらない限り、
 円相当直径をいい、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ものをいう。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て、その平均を求め
 た。あるいは超微粒子の粉末の粉末X線回折(XRD)測定から、そのシグナルの半値幅
 より、粒子の平均粒径を見積もることもできる。)

【0034】

本発明の製造方法で得られるプルシアンブルー型金属錯体は、各種の溶媒に(本発明に
 おいて「溶媒」とは「分散媒」を含む意味に用いる。)、優れた分散安定性を示し(例え
 ば、数ヶ月以上経っても安定な分散状態を保つことができる。)、薄膜化することによ
 って電気化学特性を用いたディスプレイ、フォトクロミック素子、バイオセンサ、エレクト
 ロクロミック素子などの広い分野で応用が可能である(この点、非特許文献1に記載のも
 のは逆ミセル法によるものであり、使用しうる溶媒が限られ、光学特性などの物性まで特
 定されたものではない。)

本発明の製造方法によれば、さらにプルシアンブルー型金属錯体超微粒子の光学特性を
 制御して得ることもでき、多彩な色の材料を微妙な色みを調節して得ることができる。非
 発光型カラーディスプレイに用いる場合には、シアン、イエロー、マゼンタに対応する色
 材とすることもできるし、発光型カラーディスプレイに用いる場合には、R、G、Bに対
 応する色材とすることもできる。

本発明のプルシアンブルー型金属錯体超微粒子はその分散液を用いるとスピンコートな
 どの安価な製膜法が利用できるため、デバイス製造コストの改善が見込める。また、本発
 明のプルシアンブルー型金属錯体超微粒子を用いた薄膜は、微粒子間に大きな空隙が存在
 するため、イオン伝導性の向上や、センシングにおけるターゲット分子の薄膜内への進入
 性がよく、電気化学的な感度や応答速度の向上が見込まれる。また、本発明のプルシアン
 ブルー型金属錯体超微粒子の製造方法によれば、従来困難であった大量合成を、簡便なプ
 ロセスで、かつ低コストに行うことができる。

【実施例】

【0035】

以下に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが本発明はこれらにより限定され
 るものではない。

【0036】

(実施例1)

$(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ 1.0 gを水に溶解した水溶液と $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1.4 gを水に溶解した水溶液を混合し、プルシアンブルー($\text{Fe}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$)の微結晶を析出させた(アンモニウムイオンを
 含有した組成のものも含む)。遠心分離により、水に不溶性のプルシアンブルー微結晶を分
 離し、これを水で3回、続いてメタノールで2回洗浄し、減圧下で乾燥した。

作製したプルシアンブルー結晶のバルク体を粉末X線回折装置で解析した結果を図2(II)の曲線21に示す。これは標準試料データベースから検索されるプルシアンブルー($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)のもの(図2(I))と一致した。また、FT-IR測定においても、 2070 cm^{-1} 付近にFe-CN伸縮振動に起因するピークが現れており(図3の曲線31参照)、この固形物がプルシアンブルーであることを示している。

【0037】

配位子Lとして、長鎖アルキル基を含むオレイルアミン0.17 gを溶解させたトルエン溶液5 mlに水0.5 mlを加えた。先に合成したプルシアンブルー結晶($\text{Fe}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$)のバルク体0.2 gをさらに加えた。一日攪拌し、 $\text{Fe}^{\text{II}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ の微結晶をすべてトルエン層に分散させ、本発明のプル

10

20

30

40

50

シアンプルー超微粒子を濃青色の分散液中に得た。このときのFT-IR測定の結果を図3の曲線33に示す。

【0038】

さらに水とトルエン層を分離し、濃青色のトルエン溶液を濾過し分散液を得た。

この分散液の紫外可視吸収スペクトル測定結果を図4の曲線41に示す。680nm付近のピークはプルシアンブルーのFe-Fe間電荷移動吸収として知られており、この微粒子分散液がプルシアンブルーを含んでいることがわかる。また、この分散液を透過型電子顕微鏡で観察した結果を図5に示す。これより、粒子径10~15nm程度の超微粒子が合成されていることを確認した。

こうして得られた $Fe^{III}_4 [Fe^{II}(CN)_6]_3$ のバルク体は、水には残らず、ほぼすべてトルエン層に超微粒子として抽出できる。

10

【0039】

上記で得たプルシアンブルー超微粒子の分散液からトルエンを減圧留去することで超微粒子を溶媒から分離した。このときプルシアンブルー超微粒子は、その集合体の固体粉末としてほぼ定量的に得られていた。

また得られたプルシアンブルー超微粒子は、ジクロロメタン、クロロホルム、トルエンといった有機溶媒に簡単に再分散し、濃青色の透明な溶液となる。

得られたプルシアンブルー超微粒子固体粉末を粉末X線回折装置で解析した結果、標準試料データベースに含まれるプルシアンブルーのピーク位置と一致した(図2(II)の曲線23参照)。低角側のピークは過剰に含まれたオレイルアミンによるブロードなバックグラウンドである。

20

【0040】

(実施例2)

実施例1に記載の手順でプルシアンブルー微結晶を得た。

配位子Lとして、2-aminoethanol 0.040gを溶解させたメタノール溶液5mlに、上記の微結晶($Fe^{III}_4 [Fe^{II}(CN)_6]_3$)のバルク体0.2gを加え、3時間程度攪拌して、本発明のプルシアンブルー超微粒子を得た。攪拌後も、このプルシアンブルー超微粒子はメタノールに溶解することなく固体物として存在していた。このときのFT-IR測定の結果を図3の曲線32に示す。

【0041】

30

そこからメタノールを除去しプルシアンブルー超微粒子($Fe^{III}_4 [Fe^{II}(CN)_6]_3$)を分離して得た(固体粉末試料)。その固体粉末試料に水を加えるとすべて分散し濃青色透明な水分散液となった(分散液試料)。

得られた分散液試料を透過型電子顕微鏡で観察した結果を図6に示す。これより、粒子径10~15nm程度の超微粒子が合成されていることを確認した。また、この分散液の紫外可視吸収スペクトル測定においても、有機溶媒超微粒子分散液の場合のスペクトル(図4の曲線41)と同様680nmにプルシアンブルーを示すピークが観測された(図4の曲線42参照)。これらの測定より、安定なプルシアンブルー超微粒子の水分散液が得られたことがわかる。

固体粉末試料を、粉末X線回折装置で解析した結果(図2(II)の曲線22参照)からプルシアンブルーのシグナルが確認された。各シグナルの半値幅から解析の結果、結晶の平均粒子径は約10nm~20nmであることがわかった。このことより、固体粉末試料はプルシアンブルー超微粒子の集合体であることがわかった。なお、固体粉末試料は、上記の分散液試料を減圧乾固して水を除去することによっても得られる。

40

【0042】

(実施例3)

フェリシアン酸カリウム、 $K_3 [Fe(CN)_6]$ 0.3289g(0.9990mmol)の水溶液1.5mlにアンモニア水 NH_3 (28.00%、14.76N)0.1mlを加え、そこに硝酸コバルト $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.4369g(1.501mmol)の水溶液1.0mlを加え、3分程度攪拌した。その後、遠心分離によ

50

って赤色の沈殿物としてプルシアンブルー型金属錯体結晶を得、水で3回、メタノールで1回との洗浄を行った。収量は0.6308gであり、収率は105.1%であった(100%を超えているのは、乾燥が不十分で、水を含んでいるための誤差だと考えられる)。

オレイルアミン0.4433g(1.657mmol、総金属量の100%(モル比))のトルエン溶液3.0mlを、先の合成で得られたプルシアンブルー型金属錯体結晶(コバルト鉄シアノ錯体結晶)の凝集体0.2040g(0.3396mmol)の水溶液0.5mlに加え、1日程度攪拌した。こうして本発明のプルシアンブルー型金属錯体超微粒子を分散液中に得た。このアンモニアを添加した条件で得たものを分散液試料とした。

10

【0043】

次いで分散液試料中のトルエンを減圧乾固して除去することにより、プルシアンブルー型金属錯体超微粒子を凝集固体として分離して得た。

上記の分散液試料に対して、遠心分離を行い、上澄みを一部取り出し、トルエンで希釈してUV-vis光学測定を行った。この試料の可視域における吸収極大値は480nmに存在し(図8参照)、これはアンモニアを添加しないで得たものの極大位置520nmと異なる。この変化は目視により区別しうる程の変化であり、アンモニアを添加しないものは紫がかったが、アンモニアを添加して得たものは赤の色みが増していた。

この結果より、アンモニアの添加によって、得られるプルシアンブルー型金属錯体超微粒子の光学スペクトルが変化させ、光学特性を制御しうる事が分かる。

20

【0044】

(実施例4)

(Fe_{0.2}Ni_{0.8})₃[Fe(CN)₆]₂の合成)

K₃[Fe(CN)₆](0.658g(2.00×10⁻³mol))の水溶液(2ml)を、FeSO₄·7H₂O(0.167g(6.00×10⁻⁴mol))の水溶液(0.4ml)とNi(NO₃)₂·6H₂O(0.698g(2.40×10⁻³mol))の水溶液(1.6ml)の混合溶液に攪拌しながら加えた。沈殿物を蒸留水で3回遠心洗浄し、メタノールで1回遠心洗浄後、風乾させて目的の金属組成を有するプルシアンブルー型金属錯体結晶を得た。

【0045】

(Fe_{0.4}Ni_{0.6})₃[Fe(CN)₆]₂の合成)

K₃[Fe(CN)₆](0.658g(2.00×10⁻³mol))の水溶液(2ml)を、FeSO₄·7H₂O(0.334g(1.20×10⁻³mol))の水溶液(0.8ml)とNi(NO₃)₂·6H₂O(0.523g(1.80×10⁻³mol))の水溶液(1.2ml)の混合溶液に攪拌しながら加えた。沈殿物を蒸留水で3回遠心洗浄し、メタノールで1回遠心洗浄後、風乾させて、目的の金属組成を有するプルシアンブルー型金属錯体結晶を得た。

30

【0046】

(Fe_{0.6}Ni_{0.4})₃[Fe(CN)₆]₂の合成)

K₃[Fe(CN)₆](0.658g(2.00×10⁻³mol))の水溶液(2ml)を、FeSO₄·7H₂O(0.500g(1.80×10⁻³mol))の水溶液(1.2ml)とNi(NO₃)₂·6H₂O(0.349g(1.20×10⁻³mol))の水溶液(0.8ml)の混合溶液に攪拌しながら加えた。沈殿物を蒸留水で3回遠心洗浄し、メタノールで1回遠心洗浄後、風乾させて、目的の金属組成を有するプルシアンブルー型金属錯体結晶を得た。

40

【0047】

(Fe_{0.8}Ni_{0.2})₃[Fe(CN)₆]₂の合成)

K₃[Fe(CN)₆](0.658g(2.00×10⁻³mol))の水溶液(2ml)を、FeSO₄·7H₂O(0.667g(2.40×10⁻³mol))の水溶液(1.6ml)とNi(NO₃)₂·6H₂O(0.174g(5.98×10⁻⁴m

50

01)) の水溶液 (0 . 4 m l) の混合溶液に攪拌しながら加えた。沈殿物を蒸留水で 3 回遠心洗浄し、メタノールで 1 回遠心洗浄後、風乾させて、目的の金属組成を有するプルシアブルー型金属錯体結晶を得た。

【 0 0 4 8 】

合成した 4 種の $(Fe_{1-x}Ni_x)_3[Fe(CN)_6]_2$ 0 . 1 0 g に水 0 . 2 m l を加え、オレイルアミン 0 . 0 9 0 g ($3 . 4 \times 10^{-4}$ m o l) のトルエン溶液 2 m l と混ぜ、一日攪拌して本発明のプルシアブルー型金属錯体超微粒子を分散液中に得た。

遠心分離を行い、トルエン層を分離して、目的の金属組成を有する超微粒子を分離して得た。得られたプルシアブルー型金属錯体超微粒子についてそれぞれ、その吸収スペクトルを測定した。

10

図 9 にその結果を示す。図 9 中、曲線 9 1 は上記化学構造式において $x = 0 . 8$ のプルシアブルー型金属錯体超微粒子の結果を示し、曲線 9 2 は $x = 0 . 6$ のものの結果を示し、曲線 9 3 は $x = 0 . 4$ のものの結果を示し、曲線 9 4 は $x = 0 . 2$ のものの結果を示す。

この紫外可視吸収スペクトルから、Ni の含有量に依存して Fe - Fe 間電荷移動吸収帯の波長が系統的に長波長側にシフトしていることが分かる。また、400 nm 付近に Fe - CN - Ni に由来する吸収帯の強度が系統的に増大している。この結果から、一つのナノ結晶 (超微粒子) 中に、Ni と Fe が均一に分布していることを示している。もし、得られた超微粒子 (の粉体) に対して、Ni と Fe が不均一に一つの結晶内に分布している場合や、あるいは、それが、 $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ と $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ の超微粒子のそれぞれの単なる混合物である場合では、上記の Fe - Fe 間電荷移動吸収帯の波長が系統的なシフトは観測されない。

20

【 0 0 4 9 】

(実施例 5)

次に金属原子 M_1 、 M_2 、配位子 L、溶媒を下表のとおりに代えた以外、試料 1 ~ 1 6 については実施例 1 と同様にして、試料 1 7 ~ 1 9 については実施例 2 と同様にしてプルシアブルー型金属錯体超微粒子を得た。なお、試料 2 0 は実施例 3 で得たもの、試料 2 1 は実施例 4 で得たものを示す。この結果が示すとおり、本発明のプルシアブルー型金属錯体超微粒子の製造方法によれば、多様なプルシアブルー型金属錯体超微粒子を製造することができる。

30

【 0 0 5 0 】

【表 1】

試料	M ₁	M ₂	L	溶媒	添加剤
1	Fe	Fe	oleylamine	トルエン	なし
2	Fe	Fe	oleylamine	ジクロロメタン	なし
3	Fe	Fe	oleylamine	クロロホルム	なし
4	Fe	Fe	oleylamine	ヘキサン	なし
5	Fe	Fe	oleylamine	ジエチルエーテル	なし
6	Fe	Fe	stearylamine	トルエン	なし
7	Fe	Fe	stearylamine	ジクロロメタン	なし
8	Fe	Fe	stearylamine	クロロホルム	なし
9	Fe	Fe	4-di-octadecylaminopyridine	トルエン	なし
10	Fe	Fe	4-di-octadecylaminopyridine	ジクロロメタン	なし
11	Fe	Fe	4-di-octadecylaminopyridine	クロロホルム	なし
12	Fe	Fe	4-octadecylaminopyridine	トルエン	なし
13	Fe	Co	oleylamine	トルエン	なし
14	Fe	Co	stearylamine	トルエン	なし
15	Fe	Co	4-di-octadecylaminopyridine	トルエン	なし
16	Fe	Ni	oleylamine	トルエン	なし
17	Fe	Fe	2-aminoethanol	水	なし
18	Fe	Co	2-aminoethanol	水	なし
19	Fe	Fe	2-(2-aminoethoxy)ethanol	水	なし
20	Fe	Co	oleylamine	トルエン	アンモニア
21	Fe	Fe, Ni	oleylamine	トルエン	なし

【0051】

表中のすべての製造例において、工程(A)で合成した錯体結晶は、ほぼすべて錯体微粒子に転換された。すなわち、錯体結晶を合成するための材料を過不足ないように仕込み比を調整すれば超微粒子の収率をほぼ100%とすることができる。

【0052】

工程(A)のプルシアブルー型金属錯体結晶を製造する工程においては、上記のものに限らず、別の原料化合物を用いることができる。例えばプルシアブルーの場合、 $(NH_4)_4[Fe^{II}(CN)_6]$ と $Fe^{III}(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ との混合に限らず、 $K_3[Fe^{III}(CN)_6] \cdot 1.0g$ を水に溶解した水溶液と $Fe^{II}SO_4 \cdot 7H_2O \cdot 0.84g$ を水に溶解した水溶液との混合や、 $Na_4[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 10H_2O \cdot 1.0g$ を水に溶解した水溶液と $Fe^{III}(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \cdot 0.83g$ を水に溶解した水溶液とを混合することによっても同様に目的とするプルシアブ

10

20

30

40

50

ルー型金属錯体超微粒子が得られる。また、これまで示したとおり金属原子 M_1 及び M_2 はFeに限定されず、図7には $[Fe(CN)_6]^{3-}$ と Co^{2+} とから製造したコバルト鉄シアノ錯体超微粒子の透過型電子顕微鏡画像を示した。

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】本発明のプルシアンブルー型金属錯体超微粒子の構造を模式的に示す説明図である。

【図2】プルシアンブルー結晶及びその超微粒子の粉末X線回折の結果を示す図である。

【図3】プルシアンブルー結晶及びその超微粒子のFT-IR測定結果を示す図である。

【図4】プルシアンブルー超微粒子のトルエン分散液（実施例1）及びその水分散液（実施例2）の紫外可視吸収スペクトルである。

10

【図5】実施例1で得られた再分散液（溶媒：トルエン）中のプルシアンブルー超微粒子の透過型電子顕微鏡像の写真代用図面である。

【図6】実施例2で得られた水分散液中のプルシアンブルー超微粒子の透過型電子顕微鏡像の写真代用図面である。

【図7】実施例6で得られた有機溶媒分散液中のコバルト鉄シアノ錯体超微粒子の透過型電子顕微鏡像の写真代用図面である。

【図8】実施例3で得られたコバルト鉄シアノ錯体超微粒子（溶媒：トルエン）のUV-visスペクトルである。

【図9】金属原子 M_2 の組成（鉄 ニッケル組成）を変化させたときの吸収スペクトルである。

20

【図10】プルシアンブルー型金属錯体の結晶構造を模式的に示す説明図である。

【符号の説明】

【0054】

1 プルシアンブルー型金属錯体（微結晶）

2 配位子L

21 プルシアンブルー結晶のX線回折測定結果

22 水分散性のプルシアンブルー超微粒子のX線回折測定結果

23 有機溶媒分散性のプルシアンブルー超微粒子のX線回折測定結果

31 プルシアンブルー結晶の赤外線吸収スペクトル

30

32 水分散性のプルシアンブルー超微粒子の赤外線吸収スペクトル

33 有機溶媒分散性のプルシアンブルー超微粒子の赤外線吸収スペクトル

41 プルシアンブルー超微粒子（トルエン分散液）の紫外可視吸収スペクトル

42 プルシアンブルー超微粒子（水分散液）の紫外可視吸収スペクトル

91 $(Fe_{0.8}Ni_{0.8})_3[Fe(CN)_6]_2$ の吸収スペクトル

92 $(Fe_{0.6}Ni_{0.6})_3[Fe(CN)_6]_2$ の吸収スペクトル

93 $(Fe_{0.4}Ni_{0.4})_3[Fe(CN)_6]_2$ の吸収スペクトル

94 $(Fe_{0.2}Ni_{0.2})_3[Fe(CN)_6]_2$ の吸収スペクトル

101 金属原子 M_1

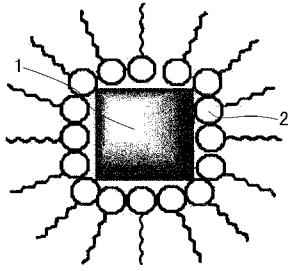
102 炭素原子

40

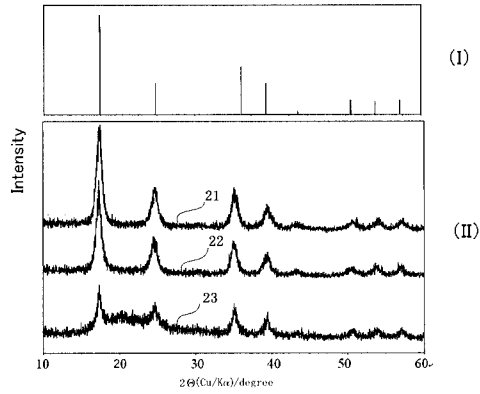
103 窒素原子

104 金属原子 M_2

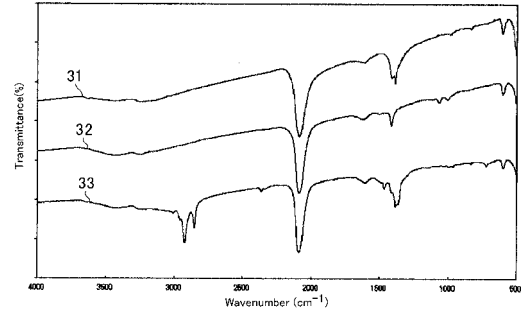
【 図 1 】



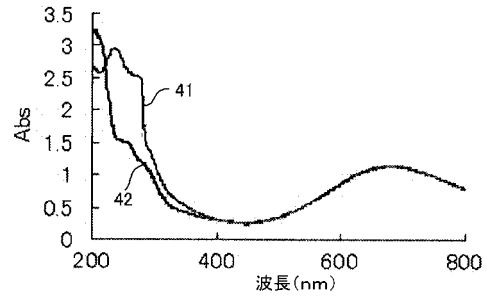
【 図 2 】



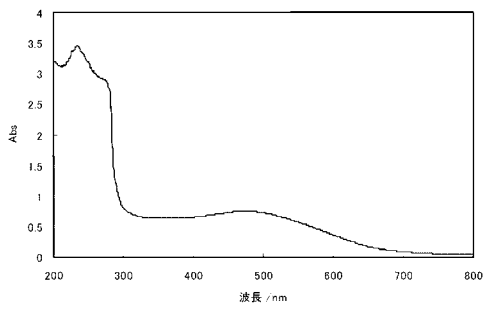
【 図 3 】



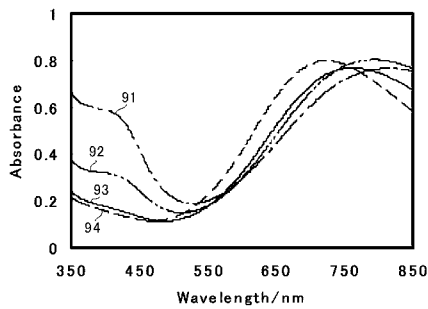
【 図 4 】



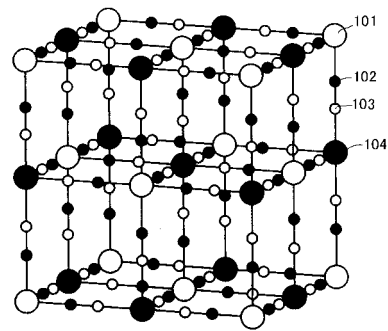
【 図 8 】



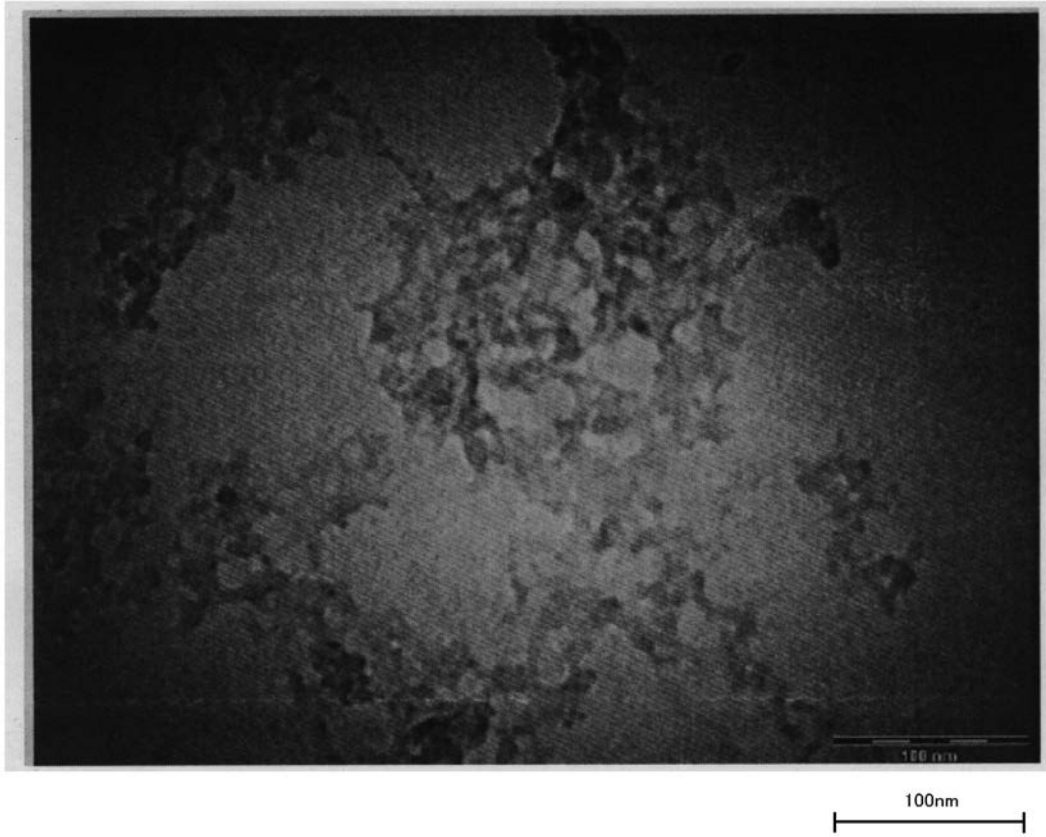
【 図 9 】



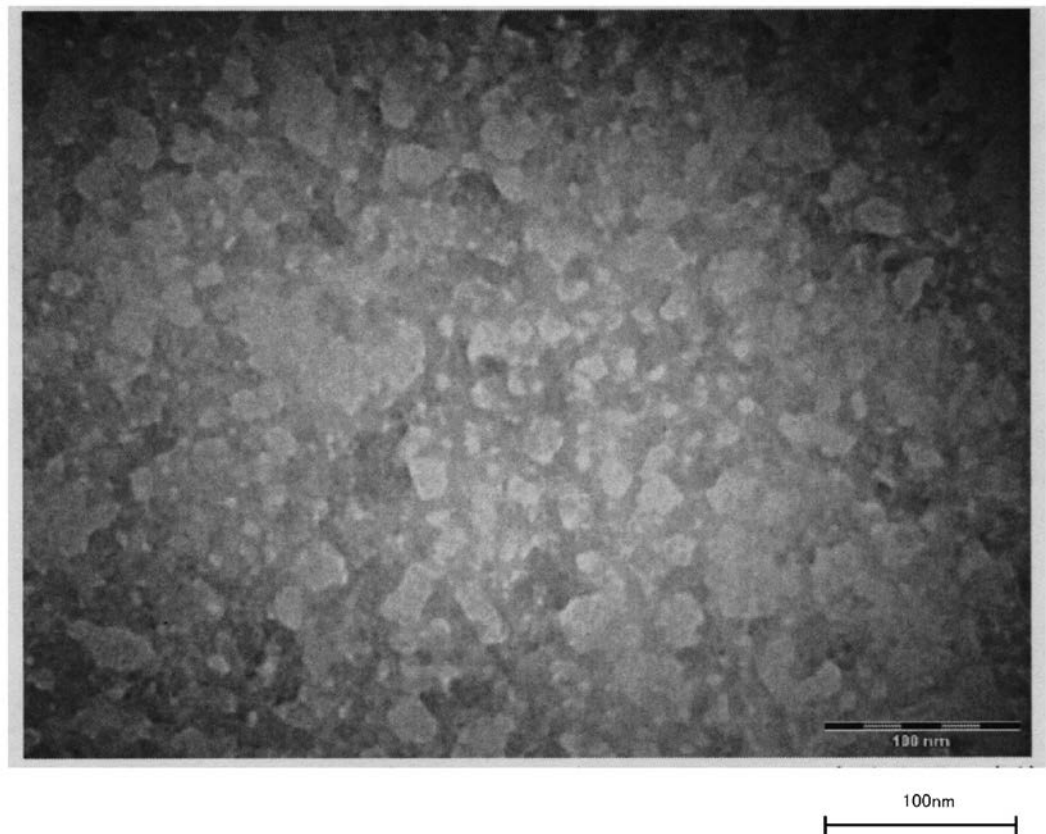
【 図 10 】



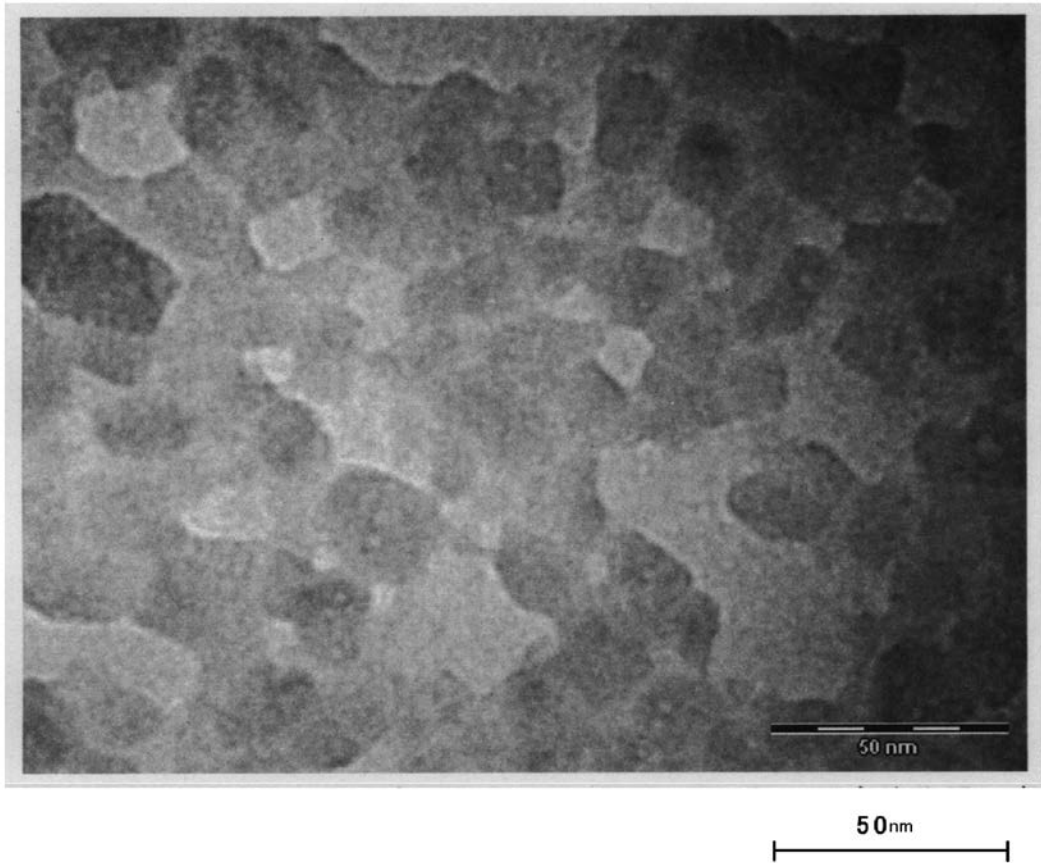
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

- (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
- (72)発明者 坂本 政臣
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 山田 真実
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 大工原 大二

- (56)参考文献 特開平 0 1 - 2 1 9 7 2 3 (J P , A)
特開平 0 1 - 0 9 3 4 1 4 (J P , A)
山田真実, 微粒子化技術と錯体化学の融合を目指して - プルシアンブルー型錯体ナノ結晶の合成と物性 - , Review of Polarography , 2 0 0 4 年 1 1 月 1 5 日 , Vol.50, No.3 , p188
Mami Yamada et al. , Synthesis and Isolation of Cobalt Hexacyanoferrate/Chromate Metal Coordination Nanopolymers Stabilized by Alkylamine Ligand with Metal Elemental Control , J.AM.CHEM.SOC , 2 0 0 4 年 , Vol.126, No.31 , p9482-9483

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 1 G 2 5 / 0 0 - 9 9 / 0 0
C A / R E G I S T R Y (S T N)