

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02008/081923

発行日 平成22年4月30日 (2010. 4. 30)

(43) 国際公開日 平成20年7月10日 (2008. 7. 10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C01C 3/11 (2006.01)	C01C 3/11	4H006
B82B 3/00 (2006.01)	B82B 3/00	
B82B 1/00 (2006.01)	B82B 1/00	
C07C 211/07 (2006.01)	C07C 211/07	

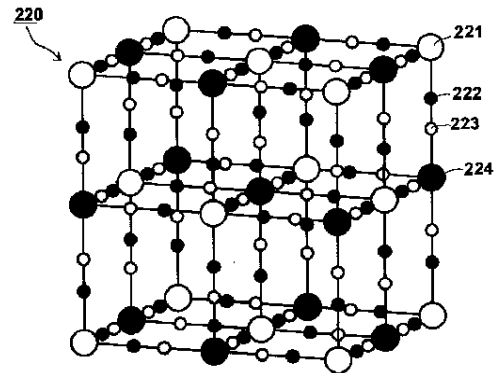
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 37 頁)

出願番号 特願2008-552178 (P2008-552178)	(71) 出願人 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
(21) 国際出願番号 PCT/JP2007/075265	
(22) 国際出願日 平成19年12月28日 (2007.12.28)	
(31) 優先権主張番号 特願2006-355513 (P2006-355513)	(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
(32) 優先日 平成18年12月28日 (2006.12.28)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	
(31) 優先権主張番号 特願2007-241576 (P2007-241576)	(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
(32) 優先日 平成19年9月18日 (2007.9.18)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	
	(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
	(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 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ナノ粒子の製造方法、並びにそれにより得られるプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子、その分散液、その発色制御方法、それを用いた電極及び透過光制御装置

(57) 【要約】

プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子、その分散液、その発色制御方法、それを用いた電極及び透過光制御装置を提供するものであって、所定の金属原子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、所定の金属原子M_Bの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及び金属原子M_B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、該プルシアンブルー型金属錯体と、所定の金属原子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/または所定の金属原子M_Dの陽イオンを含有する水溶液とを混合してプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記金属原子 M_A 及び下記金属 M_B の間をシアノ基 CN が架橋してなるプルシアンブルー型金属錯体の結晶に、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とを混合することを特徴とするプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の製造方法。

[金属原子 M_A 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る。金属原子 M_B 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る。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る。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る。]

10

【請求項 2】

前記 M_A 及び前記 M_B の間をシアノ基 CN が架橋してなる前記プルシアンブルー型錯体の結晶として、下記金属原子 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、下記金属原子 M_B の陽イオンを含有する水溶液とを混合し析出させた、前記金属原子 M_A 及び金属原子 M_B を有するプルシアンブルー型金属錯体の結晶を用いることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のプルシアンブルー型錯体ナノ粒子の製造方法。

20

【請求項 3】

前記 M_A 及び前記 M_B の間をシアノ基 CN が架橋してなる前記プルシアンブルー型錯体の結晶の製造法として、下記金属原子 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、下記金属原子 M_B の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 及び金属原子 M_B 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にあたり、粒径調整剤または/および光学応答調整剤を添加することを特徴とする請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載のプルシアンブルー型錯体ナノ粒子の製造方法。

30

【請求項 4】

前記混合液中の溶媒を除去して粉末として得ることを特徴とする請求の範囲第 1 項 1 ~ 第 3 項のいずれか 1 項に記載のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の製造方法。

【請求項 5】

請求の範囲第 1 項 ~ 第 4 項のいずれか 1 項に記載の製造方法で得られた平均粒子径 500 nm 以下のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子。

【請求項 6】

請求の範囲第 1 項 ~ 第 3 項のいずれか 1 項に記載の製造方法で製造したナノ粒子を含有する、あるいは請求の範囲尾第 4 項に記載の製造方法で製造したナノ粒子粉末を溶媒に再分散させたプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の分散液。

40

【請求項 7】

プルシアンブルー型金属錯体結晶の表面に、金属シアノ錯体陰イオンおよび/または金属陽イオンを吸着させたプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子。

【請求項 8】

前記錯体結晶が実質的に水に不溶であり、前記陰イオンおよび/または陽イオンの吸着により、微粒子表面を負もしくは正に帯電させ、水に可溶もしくは可分散にしたことを特徴とする請求の範囲第 7 項に記載のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子。

【請求項 9】

前記錯体結晶をコア部とし、該コア部に吸着させた前記陰イオンと陽イオンとの組み合わせ

50

せにより、前記コア部の金属組成とは異なる金属組成を有し、プルシアンプルー型金属錯体構造を有するシェル部を形成したことを特徴とする請求の範囲第7項又は第8項に記載のプルシアンプルー型金属錯体ナノ粒子。

【請求項10】

互いに同一もしくは異なる金属組成を有する複数層の前記シェル部を設けたことを特徴とする請求の範囲第9項に記載のプルシアンプルー型金属錯体ナノ粒子。

【請求項11】

請求の範囲第7項～第10項のいずれか1項に記載のナノ粒子の外表面に配位子を吸着させたことを特徴とするプルシアンプルー型金属錯体ナノ粒子。

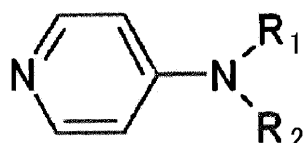
【請求項12】

前記配位子の炭素原子数が4以上100以下であることを特徴とする請求の範囲第11項に記載のプルシアンプルー型金属錯体ナノ粒子。

【請求項13】

前記配位子が下記一般式(1)～(3)のいずれかで表されることを特徴とする請求の範囲第11項又は第12項に記載のプルシアンプルー型金属錯体ナノ粒子。

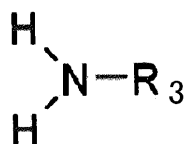
【化1】



一般式(1)

(式中、R₁及びR₂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、アルケニル基、もしくはアルキニル基を表す。)

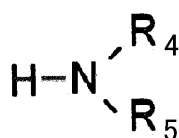
【化2】



一般式(2)

(式中、R₃は炭素原子数8以上のアルキル基、アルケニル基、もしくはアルキニル基を表す。)

【化3】



一般式(3)

(式中、R₄は炭素原子数6以上のアルキル基、アルケニル基、もしくはアルキニル基を表し、R₅はアルキル基、アルケニル基、もしくはアルキニル基を表す。)

【請求項14】

前記置換基R₁～R₄がアルケニル基であることを特徴とする請求の範囲第13項に記載のプルシアンプルー型金属錯体ナノ粒子。

【請求項15】

請求の範囲第9項～第14項のいずれか1項に記載のコア-シェル構造を有するナノ粒子において、前記シェル部の被覆量を調節することを特徴とするプルシアンプルー型金属錯体ナノ粒子の発色制御方法。

【請求項16】

請求の範囲第15項に記載の方法で発色制御したことを特徴とするプルシアンプルー型金属錯体ナノ粒子。

【請求項17】

請求の範囲第5項、第7項～第14項、及び第16項のいずれか1項に記載のプルシアンプルー型金属錯体ナノ粒子を基板上に設けた電極。

10

20

30

40

50

【請求項 18】

請求の範囲第5項、第7項～第14項、及び第16項のいずれか1項に記載のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子を備えた透過光制御装置。

【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ナノ粒子の製造方法に関する。さらに詳しくは、微粒子の分散特性を制御して得るプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の製造方法、並びにそれにより得られるプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子、その分散液、その発色制御方法、それを用いた電極及び透過光制御装置に関する。

10

【背景技術】

【0002】

金属及び分子からなる錯体化合物は、金属種及び架橋分子種の組合せにより、広範な物性を持つ。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。また、微粒子はバルク固体を単に微細にしたということに加え、微粒子でしか観測されない特異な物性を示す場合があり、広範に利用、研究されている。例えば、半導体や金属微粒子は粒径に依存して多様な特性を示す。ステンドグラスの多彩な色は金属超微粒子によるものである。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

【0003】

金属錯体の中でも、プルシアンブルー及びその類似物（プルシアンブルー型金属錯体）は多くの研究及び実用の検討がなされてきた。プルシアンブルー自体は古くから青色の顔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の応用検討も進んでいる。プルシアンブルー型金属錯体の結晶構造を図35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（図35中、金属原子221（ M_A ）、金属原子224（ M_B ））の間をシアノ基（炭素原子222、窒素原子223）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。金属種を変えることにより、磁性、電気化学や光応答性などの物性を変えることもでき研究されている（特許文献1、特許文献2参照）。

30

【0004】

プルシアンブルー型金属錯体の実用化を考える際に微粒子化は重要である。それにより溶媒中の分散性を向上させることができる。分散性が上がればスピンコートなどの安価な製膜法が利用できるようになり、バイオセンサなどの安価な製造が可能となる。また、様々な印刷法を利用して加工が行えるため、表示素子などへの利用も期待出来る。磁性材料としても、室温で磁性を発現する材料や、光照射や圧力印可などの外部刺激により磁性を制御出来る材料などが報告されており、ナノ粒子化することによって多様な用途が想定される。酸化物の磁性ナノ粒子は記憶素子やバイオ材料として応用が検討されており、プルシアンブルー型金属錯体についても同様の用途が想定される。

40

【0005】

プルシアンブルー型金属錯体の製造方法はここ数年いくつかの提案がなされている。微粒子が安定に存在するためには、微粒子を分子で取り巻くことが有効である。これまで実際に利用されている安定化分子としては、AOT（di-2-ethylhexylsulfosuccinate sodium salt）などの界面活性剤（逆ミセル法で使用）、poly(vinylpyrrolidone）（PVP）などの高分子、フェリチンなどのタンパク質（非特許文献1参照）、オレイルアミンなどの比較的分子量の分子などであった（特許文献3）。しかしながら、これらの大半は溶媒としてトルエンなどの有機溶媒を利用するものである。これに対し実際の用途では、しばしば溶媒として水

50

が好適である。なぜならば、有機溶媒は人体への影響や取扱いに注意を有するものがあり、特別な装置を必要とする場合があるからである。溶媒として水を用いることができれば、そのような課題を解決し、例えば家庭内のような環境でも取り扱うことができる。水に分散させるために、保護分子として水溶性のアミノエタノールを利用した例があるが（特許文献3）、その塩基性のため取り扱いにくい場合があり、またプルシアンブルー型金属錯体が加水分解して、収率が低下することがある。

【0006】

また、合成前駆体の一部を過剰に添加してプルシアンブルーを作製した例があるが（非特許文献2）、収率が低く、またその精製過程に手間がかかりすぎるため、大量合成には向かない。そして、粒子の内部構造として全体が一様なものしかできない。そのため応用範囲は狭くなる。また、デバイス応用のための薄膜化においてもレイヤーバイレイヤー法という製造法が採用され、工程が煩雑になっている。さらに、この手法の場合、プルシアンブルー粒子と別の材料とを交互に積層させる手法のため単一膜は作製出来ない。

10

【0007】

【特許文献1】特開2005-3679号公報

【特許文献2】特開平7-270831号公報

【特許文献3】特開2006-256954号公報

【非特許文献1】山田真実ら、「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ（J. Am. Chem. Soc.）」, Vol. 126, 2004年, p9482

【非特許文献2】D. M. DeLongchampら、「ケミストリー・オブ・マテリアルズ（Chem. Mater.）」, Vol. 16, 2004年, p4799

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は煩雑な工程や過剰量の原料を要さず、所望の微粒子特性としたナノメートルサイズの微粒子を得るプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の製造方法、並びにそれにより得られるプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子、その分散液、その発色制御方法、それを用いた電極及び透過光制御装置の提供を目的とする。また、本発明は各種溶媒に分散し、特に水あるいは親水性溶媒に分散するプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の製造方法の提供を目的とする。また、微粒子自体の発色特性を制御し、所望の電気化学応答性を発現させるプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の製造方法の提供を目的とする。

30

さらにまた、必要に応じてコア-シェル構造とし微粒子特性を精細に制御しうるプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の製造方法、並びにそれにより得られるプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子、その分散液、その発色制御方法、それを用いた電極及び透過光制御装置の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の課題は以下の手段により達成された。

(1) 下記金属原子 M_A 及び下記金属 M_B の間をシアノ基CNが架橋してなるプルシアンブルー型金属錯体の結晶に、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とを混合することを特徴とするプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の製造方法。

40

[金属原子 M_A 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る。金属原子 M_B 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る。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る。金属原子 M

50

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る。]

(2) 前記 M_A 及び前記 M_B の間をシアノ基 CN が架橋してなる前記プルシアンブルー型錯体の結晶として、下記金属原子 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、下記金属原子 M_B の陽イオンを含有する水溶液とを混合し析出させた、前記金属原子 M_A 及び金属原子 M_B を有するプルシアンブルー型金属錯体の結晶を用いることを特徴とする(1)項に記載のプルシアンブルー型錯体ナノ粒子の製造方法。

(3) 前記 M_A 及び前記 M_B の間をシアノ基 CN が架橋してなる前記プルシアンブルー型錯体の結晶の製造法として、下記金属原子 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、下記金属原子 M_B の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 及び金属原子 M_B 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にあたり、粒径調整剤または/および光学応答調整剤を添加することを特徴とする(1)項又は(2)項に記載のプルシアンブルー型錯体ナノ粒子の製造方法。

(4) 前記混合液中の溶媒を除去して粉末として得ることを特徴とする(1)~(3)項のいずれか1項に記載のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の製造方法。

(5) (1)~(4)項のいずれか1項に記載の製造方法で得られた平均粒子径500nm以下のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子。

(6) (1)~(3)のいずれか1項に記載の製造方法で製造したナノ粒子を含有する、あるいは(4)項に記載の製造方法で製造したナノ粒子粉末を溶媒に再分散させたプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の分散液。

(7) プルシアンブルー型金属錯体結晶の表面に、金属シアノ錯体陰イオンおよび/または金属陽イオンを吸着させたプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子。

(8) 前記錯体結晶が実質的に水に不溶であり、前記陰イオンおよび/または陽イオンの吸着により、微粒子表面を負もしくは正に帯電させ、水に可溶もしくは可分散にしたことを特徴とする(7)項に記載のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子。

(9) 前記錯体結晶をコア部とし、該コア部に吸着させた前記陰イオンと陽イオンとの組み合わせにより、前記コア部の金属組成とは異なる金属組成を有し、プルシアンブルー型金属錯体構造を有するシェル部を形成したことを特徴とする(7)項又は(8)項に記載のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子。

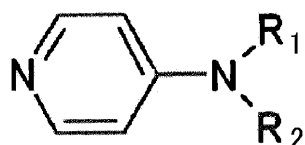
(10) 互いに同一もしくは異なる金属組成を有する複数層の前記シェル部を設けたことを特徴とする(9)項に記載のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子。

(11) (7)~(10)項のいずれか1項に記載のナノ粒子の外表面に配位子を吸着させたことを特徴とするプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子。

(12) 前記配位子の炭素原子数が4以上100以下であることを特徴とする(11)項に記載のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子。

(13) 前記配位子が下記一般式(1)~(3)のいずれかで表されることを特徴とする(11)項又は(12)項に記載のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子。

【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、アルケニル基、もしくはアルキニル基を表す。)

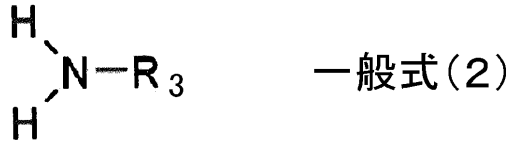
10

20

30

40

【化 2】



(式中、 R_3 は炭素原子数 8 以上のアルキル基、アルケニル基、もしくはアルキニル基を表す。)

【化 3】



10

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

(14) 前記置換基 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ がアルケニル基であることを特徴とする(13)項に記載のプルシアブルー型金属錯体ナノ粒子。

(15) (9) ~ (14) 項のいずれか 1 項に記載のコア - シェル構造を有するナノ粒子において、前記シェル部の被覆量を調節することを特徴とするプルシアブルー型金属錯体ナノ粒子の発色制御方法。

(16) (15) 項に記載の方法で発色制御したことを特徴とするプルシアブルー型金属錯体ナノ粒子。

20

(17) (5) 項、(7) ~ (14) 項、及び(16)項のいずれか 1 項に記載のプルシアブルー型金属錯体ナノ粒子を基板上に設けた電極。

(18) (5) 項、(7) ~ (14) 項、及び(16)項のいずれか 1 項に記載のプルシアブルー型金属錯体ナノ粒子を備えた透過光制御装置。

【発明の効果】

【0010】

本発明の製造方法によれば、煩雑な工程や過剰量の原料を要さず、精密な構造で所望の分散特性としたナノメートルサイズのプルシアブルー型金属錯体ナノ粒子を得ることができる。また、色素の添加、化学的処理を行わずに微粒子自体の発色特性を制御し、所望の電気化学応答性としたプルシアブルー型金属錯体ナノ粒子を効率的に得ることができ、大量生産にも適する。

30

さらにまた、上記のプルシアブルー型金属錯体ナノ粒子を水分散型微粒子とし、水溶液もしくは水分散液としたときには、とくに安全性及び取扱い性に優れる。

また本発明の製造方法によれば個々の原子もしくは分子を積み上げたボトムアップ型のナノ粒子を形成することができ、必要に応じてコア - シェル構造の微粒子とするなど、微粒子構造の設計により発色特性や電気化学応答性といった物性の精細な制御ができるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

40

【図 1】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。

【図 2】本発明の透過光制御装置の好ましい実施態様を模式的に示す断面図である。

【図 3】本発明の透過光制御装置の別の好ましい実施態様を模式的に示す断面図である。

【図 4】プルシアブルー型金属錯体の X 線回折チャートであり、図 4 (a) はプルシアブルー錯体の結果を示し、図 4 (b) は $\text{Ni}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = 14 \sim 15$) の結果を示す。

【図 5】プルシアブルー型金属錯体の水分散液の FT - IR スペクトルであり、図 5 (a) はプルシアブルー錯体、図 5 (b) ~ (f) は本発明のコア - シェル構造のプルシアブルー型金属錯体ナノ粒子、図 5 (g) は $\text{Ni}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = 14 \sim 15$) の結果を示す。

50

【図6】本発明のプルシアンブルーのナノ粒子の透過型電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

【図7】本発明のプルシアンブルーのナノ粒子の粒径分布を示すグラフである。

【図8】本発明のプルシアンブルーのナノ粒子を水に再分散したときの透過型電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

【図9】本発明のプルシアンブルーのナノ粒子のX線回折チャートである。

【図10】本発明のプルシアンブルーのナノ粒子の水分散液の吸収スペクトルである。

【図11】本発明のプルシアンブルーのナノ粒子(Rh^{3+} を吸着させた微粒子)の分散液の各測定結果を示すグラフであり、図11(a)は吸収スペクトルを示し、図11(b)は Rh^{3+} の添加量に対するゼータ電位の変化を示すグラフである。

10

【図12】本発明のプルシアンブルーのナノ粒子(Ru^{3+} を吸着させた微粒子)の分散液の各測定結果を示すグラフであり、図12(a)は吸収スペクトルを示し、図12(b)は Ru^{3+} の添加量に対するゼータ電位の変化を示すグラフである。

【図13】Cu-プルシアンブルー型金属錯体(Cu-PBA)ナノ粒子のX線構造解析結果である。

【図14】Cu-プルシアンブルー型金属錯体(Cu-PBA)ナノ粒子水溶液の光学吸収スペクトルである。

【図15】動的光錯乱法によって測定されたCu-プルシアンブルー型金属錯体(Cu-PBA)ナノ粒子の粒度分布である。

【図16】アンモニア添加Co-プルシアンブルー型金属錯体(Co-PBA)ナノ粒子のX線構造解析結果である。

20

【図17】アンモニア不添加のCo-プルシアンブルー型金属錯体(Co-PBA)ナノ粒子のX線構造解析結果である。

【図18】本発明のNi-プルシアンブルー錯体類似体のナノ粒子のX線回折チャートである。

【図19】本発明のNi-プルシアンブルー錯体類似体のナノ粒子の粒径分布を示すグラフである。

【図20】 M_A をCoとNiの混合としたナノ粒子のX線構造解析結果である。

【図21】 M_A をCoとNiの混合としたナノ粒子の光学吸収スペクトルである。

【図22】本発明のコア-シェル構造を有するプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子のトルエン分散液における吸収スペクトルである。

30

【図23】本発明のプルシアンブルーのナノ粒子を含む水分散液を用いて製膜した膜の、触針式膜厚測定装置による膜厚測定の結果を示すグラフである。

【図24】本発明のプルシアンブルー錯体のナノ粒子の分散液を用いて、フォトリソグラフィ技術により印刷したパターン写真である。

【図25】インクジェットノズルより吐出されたNiPBAナノ粒子分散液の飛翔状況を示す写真である。

【図26】本発明のプルシアンブルーのナノ粒子を含む電極のサイクリックボルタンメトリ測定の結果を示すグラフである。

【図27】本発明のプルシアンブルーのナノ粒子を含む電極に関してサイクリックボルタンメトリ測定を行った際の還元側のUV-vis測定の結果(光学スペクトルの変化)を示すグラフである。

40

【図28】本発明のプルシアンブルーのナノ粒子を含む電極に関してサイクリックボルタンメトリ測定を行った際の酸化側のUV-vis測定の結果(光学スペクトルの変化)を示すグラフである。

【図29】本発明のニッケルプルシアンブルー錯体類似体のナノ粒子を含む電極のサイクリックボルタンメトリ測定の結果を示すグラフである。

【図30】本発明のニッケルプルシアンブルー錯体類似体のナノ粒子を含む電極に関してサイクリックボルタンメトリ測定を行った際の酸化側のUV-vis測定の結果(光学スペクトルの変化)を示すグラフである。

50

【図31】PET基板に塗布したプルシアンブルーナノ粒子のサイクリックボルタノグラムを示す図である。

【図32】PET基板に塗布したNi-PBAナノ粒子のサイクリックボルタノグラムを示す図である。

【図33】透過光制御装置の電圧印加前後の色変化を示す写真である。

【図34】透過光制御装置に正・逆の電圧を周期的に印加した場合の電圧変化を示すグラフである。

【図35】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】

【0012】

10

- 1 プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子を含有する層
- 2 導電性基板
- 10 透過光制御装置
- 10A 透明電極側部材
- 10B 対極電極側部材
- 11 透明絶縁体
- 12 透明電極体
- 13 超微粒子薄膜層
- 14 電解質層
- 16 対極電極層
- 17 対極電極側絶縁体
- 220 プルシアンブルー型金属錯体
- 221 金属原子M₁
- 222 炭素原子
- 223 窒素原子
- 224 金属原子M₂

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の製造方法に置いては、金属原子M_A及び金属原子M_Bの間をシアノ基CNが架橋してなるプルシアンブルー型金属錯体の結晶を製造する。具体的な製造方法としては、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、金属原子M_Bの陽イオンを含有する水溶液とを混合し、金属原子M_A及び金属原子M_B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。ここで金属原子M_Aと金属原子M_Bとは同じであっても異なってもよい。

30

【0014】

金属原子M_A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る。中でも金属原子M_Aとしては鉄、クロム、もしくはコバルトが好ましく、鉄が特に好ましい。金属原子M_A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_Aを中心金属とする金属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。

40

【0015】

金属原子M_B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である。金属原子M_Bとしては鉄、コバルト、ニッケル、バナジウム、銅、マンガン、もしくは亜鉛が好ましく、鉄、コバルト、もしくはニッケルがより

50

好ましい。金属原子 M_B 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。金属原子 M_B の対イオンは特に限定されないが、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等が挙げられる。

【0016】

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「 $M_A : M_B$ 」が1 : 1 ~ 1 : 1.5となるように混合することが好ましい。

本発明の製造方法においては、ここで得られたプルシアンブルー型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型金属錯体の大きさを制御するための粒径制御剤を製造時に混合することによって、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。粒径制御剤としては例えばアンモニアが好ましい。

10

【0017】

本発明の製造方法においては、上記のとおりにして得たプルシアンブルー型金属錯体と、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プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子を得る。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る。

【0018】

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%以上の状態が一日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。

20

これに対し、本発明の製造方法によれば、プルシアンブルー型金属錯体を例えば10 ~ 200 nm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事が出来る。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%の状態を一日以上維持出来ることが好ましく、10 ~ 100質量%の状態を一日以上維持出来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。

30

【0019】

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させず、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、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。

40

【0020】

ここで金属原子 M_C は、バナジウム、クロム、モリブデン、タンゲステン、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、前記金属原子 M_A について説明したものと同様である。

【0021】

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、前記金属

50

原子 M_B について説明したものと同様である。

【0022】

金属原子 M_A もしくは M_C のシアノ錯体陰イオンとしては、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4～8個までの増減があってもよい。

【0023】

プルシアンブルー型金属錯体は金属 M_B の陽イオンと中心金属 M_A からなるヘキサシアノ金属錯体陰イオンとが交互に組み合わさった構造を取っている。以下、この金属錯体を構成する金属陽イオンを B^+ 、ヘキサシアノ金属錯体陰イオンを A^- として説明する。なお、プルシアンブルー型金属錯体結晶は、空孔を伴ってもよく、完全結晶である必要はない。また、金属陽イオン B^+ 、ヘキサシアノ金属錯体陰イオン A^- として複数の異なるものを組み合わせた複合結晶であってもよい。この表面修飾を行う前のプルシアンブルー型金属錯体結晶をコア部と呼ぶ。

10

【0024】

本発明の製造方法の一実施態様として、コア部を構成する金属 M_A 、 M_B と、追加添加する金属 M_C 、 M_D とを、それぞれ同じ金属原子とする態様が挙げられる。

この態様を上記の前記陽イオン B^+ と陰イオン A^- とからなるプルシアンブルー型金属錯体（コア部）を例に説明する。そのコア部に金属イオン B^+ をさらに添加すると、金属イオン B^+ はコア部のヘキサシアノ金属錯体陰イオン A^- に表面吸着する。すると、コア部の A^- は B^+ に覆われ、ナノ粒子の表面において金属陽イオン B^+ の比率が増し、結果的に表面が「正」に帯電する。一方、ヘキサシアノ金属錯体陰イオン A^- を添加した場合は、コア部の金属陽イオン B^+ に吸着し、陽イオン B^+ が A^- に覆われ、表面が「負」に帯電する。いずれの場合も結果として各種溶媒に可溶ないし可分散となる。

20

【0025】

本発明の製造方法の別の実施態様として、コア部を構成する金属 M_A 、 M_B とは異なる金属を、追加添加する金属 M_C 、 M_D としてそれぞれ選定して用いる態様が挙げられる。

具体的には、前記陽イオン B^+ と陰イオン A^- とからなるプルシアンブルー型金属錯体（コア部）に、例えば金属陽イオン D^+ を追加添加する。すると、コア部表面の A^- は D^+ に覆われ、表面に露出するのは B^+ もしくは D^+ となり、微粒子表面は「正」に帯電する。そして微粒子全体の金属組成は一様ではなくなり、表面側に異なった金属の層が形成されたナノ粒子とすることが出来る。さらに、コア部と異なったヘキサシアノ金属錯体陰イオン C^- をその後添加した場合、上記の B^+ 及び D^+ を C^- が覆うように積み重なる。すなわち、コア部と異なった、 D^+ と C^- とからなる外層部が形成される。これにより、プルシアンブルー型金属錯体においてコア部（ A^- 、 B^+ ）とシェル部（ C^- 、 D^+ ）とを有する構造のナノ粒子を製造出来る。

30

このように、本発明の製造方法によれば、シェル部を構成する所定の金属陽イオン及びヘキサシアノ金属錯体陰イオンを、所定の順序で、所定の回数添加して、原子もしくは分子を積み上げて所望の層構造に形成したナノ粒子を作製することが出来る。シェル部を複数層設けて多層構造の微粒子とするとき、各シェル部の金属組成は互いに同一であっても異なってもよい。

40

添加する金属陽イオン D^+ またはヘキサシアノ金属陰イオン C^- の種類や分量によっては製造したナノ粒子が溶媒に十分に分散しない場合もあるが、このような態様を本発明は除外するものではない。すなわち、本発明においては、ナノ粒子生成時に所定の溶媒に十分に溶解ないし分散しなくても、所定の順序で所定の回数、所定の金属陽イオン及びヘキサシアノ金属錯体陰イオンを添加して、所望の溶解性ないし分散性を付与することができる。

【0026】

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 M_B の総モル数」：「金属原子 M_C または M_D のモル数」を1：

50

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。それにより得られるナノ粒子の発色特性や、電気化学応答性、分散特性等を制御することができる。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。

コア部とするプルシアンブルー型金属錯体とシェル部とするプルシアンブルー型金属錯体との組み合わせは両者の金属組成が異なれば特に限定されないが、 $M_A - M_B$ 型錯体（コア部）と $M_C - M_D$ 型錯体（シェル部）との組み合わせとしていえば、例えば、Fe - Fe 型錯体（コア部）と Fe - Ni 型錯体（シェル部）との組み合わせ、Fe - Ni 型錯体（コア部）と Fe - Fe 型錯体（シェル部）との組み合わせ、Fe - Co 型錯体（コア部）と Fe - Fe 型錯体（シェル部）との組み合わせが好ましい。

10

【0027】

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な粒子をいう（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 200 nm 以下であることが好ましく、50 nm 以下であることがより好ましい。

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。

20

【0028】

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 200 nm 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。

30

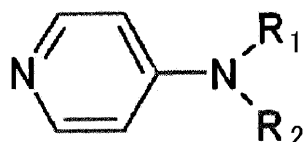
【0029】

本発明の製造方法のさらに別の実施態様として、上記のように表面を帯電修飾したプルシアンブルー型金属錯体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、有機溶媒に溶解ないし分散しうるナノ粒子とすることが出来る。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 4 以上 100 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

【0030】

【化 4】



一般式(1)

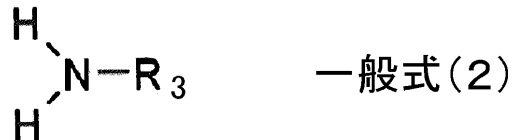
一般式（1）中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に水素原子または炭素原子数 8 以上（

50

好ましくは炭素原子数 12 ~ 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。R₁、R₂ 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。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。

【0031】

【化5】



一般式 (2) 中、R₃ は炭素原子数 8 以上 (好ましくは炭素原子数 12 ~ 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。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。

【0032】

【化6】



一般式 (3) 中、R₄ は炭素原子数 6 以上 (好ましくは炭素原子数 12 ~ 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。

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。

【0033】

配位子 L のプルシアンプルー型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 M_A、M_B、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、プルシアンプルー型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 (金属原子 M_A、M_B、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。

【0034】

この配位子 L をプルシアンプルー型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、プルシアンプルー型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プルー型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。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

本発明の製造方法においては、プルシアンブルー型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。

【 0 0 3 6 】

また、プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子を製造するに際し、適宜添加剤を加えてもよく、ナノ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。なお、プルシアンブルー型金属錯体の析出方法や保護配位子Lについては、特開2006-256954号公報、特願2006-190958号明細書に記載の内容を参考にすることができる。

10

【 0 0 3 7 】

ナノ粒子の分散液は、各種製膜技術、印刷技術を使用し、加工することが出来る。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出来る。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出来る。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出来る。

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。

20

【 0 0 3 8 】

本発明のプルシアンブルー型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だけのものであってもよい。

本発明の電極の形状は角形、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、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。

30

【 0 0 3 9 】

本発明の電極は電気化学的にその色を制御することが出来る。導電体2として透明のものを利用すると、ナノ粒子の色によって光学的透過率を制御することができ、透過光制御装置とすることが出来る。この本発明の透過光制御装置は、透過光だけでなく、吸収光、反射光を制御することで利用することも出来る。また、導電体2として白色等反射率の高いものを利用すると、透過光制御装置の効果により電極自体の反射率を制御することが出来る。

【 0 0 4 0 】

図2は本発明の透過光制御装置の好ましい実施態様を模式的に示す断面図である。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。ここで色可逆変化表示装置用電極体10Aは、透明絶縁層11及び透明導電性層12に、本発明のナノ粒子を含有させた分散液により形成した色可逆変化薄膜層13を設けたものである。そして、前記色可逆変化薄膜層13の開放面側に電解質層14を設け、その外側に対極導電性構造層10B（対極導電性層16、対極側絶縁層17）を設けたものである。そして電圧を印加することにより前記色可逆変化薄膜層13の色を可逆的に制御して変化させうるものである。

なお、本発明において導電性構造層とは、基板等の絶縁層の片側に導電性層を設けたもののみならず、絶縁層を含まず導電性材料からなる導電性層のみのもを含む意味に用いる。

40

50

また、図3のように、電解質層14中に光反射調整層15を設けてもよい。光反射調整層は装置の光学特性を調整するために設置する。たとえば、反射率の高い、白色を呈する層を設置すれば、上部から入射した光は反射され、反射型表示装置を形成する場合には都合がよい。光反射調整層としては、酸化チタンの微粒子層などが望ましい。

【0041】

透明絶縁層11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。

【0042】

透明導電性層12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。

10

【0043】

色可逆変化薄膜層13は本発明のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子を含有させた分散液により形成した薄膜層である。ただし、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。

【0044】

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出来る。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、図3に示すように光学特性、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い。

20

【0045】

対極導電性層16には、金、銀、銅、アルミニウム、ITO、酸化スズ、酸化亜鉛、導電性ポリマーなどを用いることができる。

30

【0046】

対極側絶縁層17は導電性でない固体材料であれば材料を問わない。例えば、ガラス、石英、ポリエチレンテレフタレートに代表される絶縁性ポリマー、セラミック、酸化物、ゴム等を用いることができる。

【0047】

さらに、対極修飾層を必要に応じて電解質層14と導電性構造層10Bとの間に設けることができ、電気化学特性制御剤や発色特性制御剤（フェロセン等）からなる層とすることが好ましい。対極修飾層は素子特性向上のための層として、各種材料からなる層として設けることができる。また、この対極修飾層に含有させる物質としてプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子などのエレクトロクロミック特性をもつ材料を用いることもできる。

40

【0048】

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。

【0049】

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、 $1 \sim 3 m^2$ 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、 $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-$

50

1 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。

【0050】

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13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13自体は広範に作製しその下の導電性構造層10B（あるいは導電性層12、16）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。なお本発明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10B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出来る。

【0051】

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。

【0052】

また、本発明によって得られるプルシアンブルー型錯体ナノ粒子は電気化学的手法以外の方法によってもその色の制御が可能である。それらの方法により透過光制御装置を作成する場合は、電極は必要なく、形状に制限はない。

【0053】

本発明の製造方法により、水に分散するプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の効率的な製造が可能となる。これにより、多様な印刷法、製膜法によるデバイスが簡便かつ低コストで製造できる。そして、有機溶媒では、溶媒の種類によって大量製造に用いるために特別な資格が必要であったり、安全性確保のために特殊な装置が必要であったりすることもある。本発明の製造方法によれば、このような制約から解放される。しかも水を溶媒として用いることでより多様な生産態様を採用しうる。例えば一般的な商業施設や家庭内においてオンデマンドでのデバイス製造などに利用しうる。家庭で利用されているインクジェットプリンタのほとんどが水を溶媒とするインクを利用しており、そこでも利用できる。

【0054】

印刷によって可能となるデバイスとしては、表示素子に利用する際の画素（マトリクス）の製造が挙げられる。実際、高分子エレクトロルミネッセンスを利用した表示素子ではインクジェット印刷によりマトリクス構造の製造が行われており、本発明の分散液も同様の使用が可能である。特に、本発明の製造方法によれば、多様な発色のナノ粒子を製造することが出来るため、フルカラーの表示素子などの実現が可能となる。

【0055】

また、本発明の製造方法によればコア・シェル構造を持つナノ粒子を製造出来る。そのため、多様に変化させた特性を微粒子に付与することができ、例えば微妙な光学スペクトルの形状の相違であっても、そのニーズに合わせて調節することが出来る。このような自由度の高い色材設計を可能とすることは、今日の最先端画像技術分野の高い技術ニーズに応えるものである。

【0056】

また、本発明のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子はその電気化学的特性から様々な

10

20

30

40

50

用途に用いる。例えば電気化学的に色制御が可能であることから表示装置や調光装置などの色変化装置に好適に利用しうる。また、特定分子の添加によって電気化学特性が変化することから、その性質を利用したデバイスとすることもできる。その他、記憶材料などの磁性材料としての利用や、薬剤への添加剤としての利用も期待しうる。これらの場合においても、本発明の製造方法によれば所望の溶媒に対する分散特性（水分散型、有機溶媒分散型といった分散特性）を自在に付与したナノ粒子を製造しうるため、用途が広がり、また広範な分野において工業生産化しうる。

【実施例】

【0057】

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。

【0058】

（実施例1：被覆剤にフェロシアン化イオンを利用したプルシアンブルーナノ粒子の合成）

（A1）フェロシアン化ナトリウム・10水和物14.5gを水60mLに溶解した水溶液に硝酸鉄・9水和物16.2gを水に溶解した水溶液30mLを混合し、5分間攪拌した。析出した青色のプルシアンブルー沈殿物を遠心分離し、これを水で3回、続いてメタノールで1回洗浄し、減圧下で乾燥した。このときの収量は11.0gであり、収率は $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 15H_2O$ として97.4%であった。

作製したプルシアンブルー錯体（沈殿物）を粉末X線回折装置で解析した結果を図4（a）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、 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ のものと一致した。また、FT-IR測定においても、 2080 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5（a））、この固形物がプルシアンブルーであることを示した。透過型電子顕微鏡で測定したところ、図6に示したように、このプルシアンブルーは10~20nmのナノ粒子の凝集体であった。

【0059】

（B1）上記（A1）で製造したプルシアンブルー錯体（凝集体）0.40gを水8mLに懸濁させた。この懸濁液に、フェロシアン化ナトリウム・10水和物を180または80mgを加え、攪拌したところ青色透明溶液へと変化した。このようにして本発明のプルシアンブルーのナノ粒子（試料1-1, 1-4）を得た。

その青色透明水溶液に安定に分散しているプルシアンブルーのナノ粒子の粒径を動的光散乱法によって測定した。図7に示したように、数平均粒度分布の結果（180g添加による試料1-2）より、プルシアンブルーのナノ粒子は水中に概ね $21 \pm 6\text{ nm}$ の範囲で分布していることが分かった。また、図8に示した透過型電子顕微鏡観測の結果（80mg添加による試料1-4）でも同様の粒径の粒子が確かめられた（図中、中央の粒状のものがナノ粒子であり、中央及び右上の帯状のものは透過型電子顕微鏡用マイクログリッド基板の像である。）。

【0060】

（C1）上記（B1）で添加したフェロシアン化ナトリウムの添加量を60mgとしてナノ粒子を作製し、その水分散液（青色透明水溶液）において溶媒である水を減圧留去することで、プルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子の粉末（試料1-1）を凝集固体としてほぼ定量的に得た。得られた粉末は、水、メタノールもしくはエチレングリコールに再分散し、濃青色の透明な溶液となった。

得られた微粒子固体粉末を、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9参照）。これにより、プルシアンブルーの構造が維持されていることがわかる。

上記のプルシアンブルーのナノ粒子（試料1-1）が安定に分散している青色透明水溶液の吸収スペクトル（図10）では、700nm付近に吸収極大を持つプルシアンブルー特有のFe(II)からFe(III)への電荷移動吸収帯が観測された。

【0061】

(D1) 上記(B1)で添加したフェロシアン化ナトリウムの添加量を、60mg(試料1-1)から、80mg(試料1-2)、120mg(試料1-3)、180mg(試料1-4)、240mg(試料1-5)、360mg(試料1-6)、480mg(試料1-7)にそれぞれ代えて、合計7種類のプルシアンブルーのナノ粒子を調製した。各試料の粉末X線回折測定結果を図9に示す。このフェロシアン化イオンの添加量は、試料1-1で添加した鉄イオンの数でいうと、上記(A1)で作製したプルシアンブルーナノ粒子凝集体の総金属(鉄イオン)数に対し5%に相当する。そして試料1-2が6.7%、試料1-3が10%、試料1-4が15%、試料1-5が20%、試料1-6が30%、試料1-7が40%にそれぞれ相当する。

【0062】

添加量20%以上の試料1-5、1-6、1-7ではプルシアンブルー以外に新しいシグナルが検出された(図9中、矢印91~93で示したピーク参照。)。添加量を30%(試料1-6)から40%(試料1-7)に増加したとき、とりわけその強度が増大している。このシグナルは未反応のフェロシアン化ナトリウム結晶によるものである。

【0063】

この結果から、フェロシアン化ナトリウムの添加量は15%程度が最も過不足ない量であることが分かる。これにより、フェロシアン化イオンが結合可能である結晶表面に露出した鉄イオンサイト(シアノ基が切断された水分子が配位子した鉄イオンサイト)の数は、総鉄イオン数の15%程度であると見積もられる。この表面に露出した鉄イオンの数から見積もったプルシアンブルーナノ粒子個々の粒径(正方結晶モデル)は10nm程度であり、その結晶表面の荒さを考慮すれば、その粒径はTEM像(図8)や動的光散乱による粒度測定(図7)の結果をよく反映している。

【0064】

また、上記で作製したプルシアンブルーのナノ粒子の固体粉末(試料1-1~1-7)は、水、メタノールなどに分散した。なかでも、プルシアンブルーナノ粒子凝集体の総金属(鉄イオン)数に対してフェロシアン化イオンが5%以上のものが、水に対する分散安定性が高かった。これに対し、メタノールでは、フェロシアン化イオンについて7~15%の添加量で作製したプルシアンブルーナノ粒子固体粉末が高い分散安定性を示した。このように、フェロシアン化イオンの添加量を適切な範囲とすることで、各溶媒に適合した分散安定性を実現することができた。この結果から、分散安定領域は溶媒によって異なり、特定の溶媒にのみ分散する、分散選択性を有するナノ粒子の製造も可能であることが分かる。

【0065】

次に、水またはメタノールに安定に分散したプルシアンブルーのナノ粒子(試料1-1~1-7)のゼータ電位を測定した。いずれも負の値を示した(例えば、フェロシアン化イオンを15%添加したプルシアンブルーのナノ粒子固体粉末(試料1-4)のメタノール分散液のゼータ電位は-23mVであった)。すなわち、ナノ粒子は、その個々の結晶表面にフェロシアン化イオンが結合しており、負の表面電荷を有することで、その電荷反発の働きで、そのナノ粒子どうしの凝集が阻害され安定に分散していることが分かる。

【0066】

(実施例2:被覆剤に金属イオンを利用したプルシアンブルーナノ粒子の作成)

上記(A1)で作製したプルシアンブルー錯体(50mg)を水1.0mlに懸濁させ、 $1.5 \times 10^{-2} \text{ M} \sim 0.12 \text{ M}$ の $\text{Rh}(\text{NO})_3$ 水溶液を1.0ml加えた後、1日攪拌した。すると、本発明のプルシアンブルーのナノ粒子が安定に分散した青色透明水溶液(試料2-1)が得られた。これとは別に、上記の $\text{Rh}(\text{NO})_3$ 水溶液に代えて、 RuCl_3 水溶液を加えた以外同様にして、本発明のプルシアンブルーのナノ粒子の青色透明分散液(試料2-2)を調製した。いずれの水溶液においても、700nm付近に吸収極大を持つプルシアンブルー特有の $\text{Fe}(\text{II})$ から $\text{Fe}(\text{III})$ への電荷移動吸収帯が観測された(図11(a)は試料2-1の吸収スペクトルを示し、図12(a)は試料2-2の吸収スペクトルを示す。)

10

20

30

40

50

【0067】

また、 Rh^{3+} 試料（試料 2 - 1）及び Ru^{3+} 試料（試料 2 - 2）のそれぞれについて、プルシアンブルー錯体（コア部）の総金属（鉄イオン）数に対する Rh^{3+} もしくは Ru^{3+} の数の比率が 5、10、15、20、25、30、35、40% となるよう、 $Rh(NO_3)_3$ 水溶液もしくは $RuCl_3$ 水溶液を添加して、合計 16 個（2 種類 × 8）の試料を作製した。このときゼータ電位は、いずれも正の値を示した。そして、 Rh^{3+} を添加したとき及び Ru^{3+} を添加したときのいずれにおいても上記添加量 10 ~ 20% でそのゼータ電位の値は最大値を示して飽和し、それより添加量を増やしても値は変わらなかった。（図 11（b）は Rh^{3+} の添加量によるゼータ電位の変化を示すグラフであり、図 12（b）は Ru^{3+} の添加量によるゼータ電位の変化を示すグラフである。）。

10

【0068】

上記の結果より Rh^{3+} ないし Ru^{3+} イオンが結合可能である結晶表面に露出したシアノサイトの数は、総鉄イオン数の 10 ~ 20% 程度であることが分かる。表面に露出した鉄イオンの数から見積もったプルシアンブルーのナノ粒子個々の粒径（正方結晶モデル）は 7.5 ~ 10 nm 程度であった。

【0069】

この結果より、 Rh^{3+} ないし Ru^{3+} イオンがプルシアンブルー錯体結晶表面のシアノサイトに結合しており、正の表面電荷を有することで、その電荷反発の働きによりナノ粒子の凝集が阻害され、安定に分散していることが分かる。また、このナノ粒子はメタノールにも良好に分散した。

20

【0070】

本発明は、プルシアンブルーのみならず、プルシアンブルー中の鉄原子を別の金属原子 M に置換した材料（以下 M - PBA と呼ぶ）の合成にも利用することができる。以下に例を挙げる。

（実施例 3：Cu - PBA ナノ粒子の作成）

フェリシアン化ナトリウム 0.4232 g を蒸留水 4.0 mL に溶解した水溶液と、酢酸銅・1水和物 0.3993 g を蒸留水 7.0 mL に溶解した水溶液を混合し、3 分間攪拌した。析出した沈殿物を遠心分離し、これを水で洗浄し、減圧下で乾燥すると、黒色の粉末試料 3 - 1 が得られた。この粉末に対して X 線構造解析を行った結果を図 13 に示す。

30

これより、得られた粉末試料 3 - 1 はプルシアンブルー型結晶構造をとっており、プルシアンブルーの窒素に囲まれた鉄原子が銅に置換された Cu - プルシアンブルー型金属錯体（Cu - PBA）が得られたことがわかる。

【0071】

この粉末試料 3 - 1 を、フェロシアン化鉄 0.3800 g を蒸留水に 10.0 mL 中に溶解させた水溶液に滴下し、一週間攪拌すると赤色の溶液 3 - 2 が得られた。この赤色溶液試料 3 - 2 の光学吸収を図 14 に示す。またこの赤色溶液 3 - 2 に含まれる粒子の粒径を動的光散乱法で測定した結果を図 15 に示す。これより、粒径が約 45 nm の Cu - PBA ナノ粒子が製造できたことがわかる。

【0072】

（実施例 4：調整剤を用いた Co - PBA ナノ粒子の合成）

ナノ粒子の合成中に調整剤を添加することによって光学応答や粒径を制御することができる例として、Co - PBA ナノ粒子の合成例を挙げる。

フェリシアン化ナトリウム 0.6582 g を蒸留水 6.3 mL に溶解した水溶液に酢酸コバルト・4水和物 0.7476 g を水に溶解した水溶液 11.9 mL を混合した。さらに、この混合液にアンモニア水溶液 328 μ l (5.0×10^{-3}) モルを添加し、3 分間攪拌した。析出した沈殿物を遠心分離し、これを水およびメタノールで洗浄し、減圧下で乾燥すると、赤色の粉末試料 4 - 1 が得られた。この粉末試料 4 - 1 を X 線回折装置で測定したところ、図 16 の結果が得られた。これよりプルシアンブルー型結晶構造をとっていることがわかる。

40

50

また、シェラーの関係式より粒径を計算したところ、試料4-1に含まれるナノ粒子の粒径は約17nmであることがわかった。

【0073】

また、この工程でアンモニアの添加をせず、それ以外は全く同様の工程で製造することにより粉末試料4-2が得られた。粉末試料4-2のX線回折測定の結果を図17に示す。これより、アンモニアの添加なしでもプルシアブルー型の結晶構造をとっていることがわかる。しかしながら、シェラーの関係式より粒径を計算すると、約30nmであることがわかった。これより、調整剤として添加したアンモニアにより合成するナノ粒子の粒径が大きく変化することがわかる。

【0074】

アンモニアを添加して製造したCo-PBAナノ粒子0.1gに蒸留水2.0mlを加え、懸濁させた。この懸濁液に、フェロシアン化ナトリウム15mgを加え、攪拌したところ赤色透明な液体へと変化した。このようにして本発明の $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ のナノ粒子を得た。先行研究においてバルク資料で得られている光学特性から判断すると、スピン状態はCoが $S=3/2$ 、Feが $S=1/2$ の高スピン状態になっていると考えられる。

【0075】

(実施例5: Ni-PBAナノ粒子の合成)

(A5) フェリシアン化カリウム25.3gを水80mlに溶解した溶液と、硝酸ニッケル・6水和物33.6gを水20mlに溶解した溶液を一気に混合し、5分間攪拌した。析出した黄褐色のニッケルプルシアブルー錯体類似体の沈殿物を遠心分離で取り出し、これを水で3回、続いてメタノールで1回洗浄し、減圧下で乾燥した。このときの収量は30.0gであり、収率は $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ としてほぼ100%であった。

作製したニッケルプルシアブルー錯体類似体(沈殿物)を粉末X線回折装置で解析した結果を図18に示す。これは標準試料データベースから検索されるニッケルプルシアブルー類似体、 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ のものと一致した。またその粒子の大きさを、粉末X線回折パターンのピーク幅から見積もったところ、20nmのナノ粒子の凝集体であった。

【0076】

(B5) フェロシアン化ナトリウム・10水和物3.1gを水200mlを溶かし、ここに上記(A5)で製造したニッケルプルシアブルー錯体類似体(凝集体)10.0gを加えた。この懸濁液を一昼夜攪拌したところ、黄褐色溶液へと変化した。このようにして本発明のニッケルプルシアブルー類似体のナノ粒子分散液を得た。その黄褐色水溶液に安定に分散しているニッケルプルシアブルー錯体類似体のナノ粒子の粒径を動的光散乱法によって測定した。図19に示したように、プルシアブルーのナノ粒子は水中において最大分布径を約80nmとして分布していることが分かった。

【0077】

(C5) 上記(B5)で調製した水分散液(黄褐色溶液)において溶媒である水を減圧留去することで、ニッケルプルシアブルー錯体類似体ナノ粒子の粉末(試料5-1)を凝集固体としてほぼ定量的に得た。得られた粉末は、水に再分散し、濃黄褐色の透明な溶液となった。

溶液への再分散において、分散溶液の濃度としては水10mlに対し上記試料5-1を1.5g以上分散させることが可能である。濃厚な分散液はしばしば揺変性(チキソトロピー)を示し、高い粘性を持つため製膜時において膜厚のコントロールに有効である。一方、エレクトロクロミック特性には影響しない。

【0078】

(実施例6: Fe-Niコアシェル型ナノ粒子の合成)

(C6) 実施例5で得られた $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ナノ粒子分散水溶液に $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.6mgを加え2日間攪拌した後、水を減圧留去した。すると

10

20

30

40

50

本発明のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子として、プルシアンブルー（シェル）/Ni₃[Fe(CN)₆]₂・xH₂O（コア）構造のナノ粒子（多層構造体）の固体粉体が得られた（試料6-1）。

【0079】

(D6) 上記(C6)で添加したFeSO₄・7H₂Oの量を、1.6mg（試料6-1）から、3.2mg（試料6-1）、4.8mg（試料13）、6.4mg（試料6-4）、及び8.0mg（試料6-5）にそれぞれ代えた以外同様にして合計5種類のコア-シェル構造のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子を作製した。ここで添加したFe²⁺イオンの数は、試料6-1~6-5において、用いたNi₃[Fe(CN)₆]₂・xH₂Oの総金属数に対して2~10%に相当する。そして、そのFe²⁺イオンの添加量の増大に伴って、得られた固体粉体の色は黄緑から青緑へと徐々に変化した。これは、Ni₃[Fe(CN)₆]₂・xH₂O（黄色）の結晶表面にプルシアンブルーの構造（青色）がFe²⁺イオンの添加量に依存して形成されたことを示し、プルシアンブルー（シェル）/Ni₃[Fe(CN)₆]₂・xH₂O（コア）構造ナノ粒子が生成したことを裏付けている。

10

【0080】

試料6-1~6-5の固体粉体のIRスペクトルを図4(b)~(f)に示した。なお、図5(a)は実施例1で得たプルシアンブルー錯体のIR測定結果であり、図5(g)は、上記実施例5(A5)で得たNi₃[Fe(CN)₆]₂・xH₂O(x=14~15)固体の測定結果である。この結果のように、試料6-1~6-5では、Ni₃[Fe(CN)₆]₂・xH₂O（コア）構造に由来する2100と2170cm⁻¹のシアノ基の伸縮振動吸収に加えて、2070cm⁻¹に新たにプルシアンブルー（シェル）のシアノ基の伸縮振動吸収が現れ、その相対強度はFe²⁺イオンの添加量に伴って漸次増大した。そしてプルシアンブルーのコア構造のシアノ伸縮振動の吸収極大のエネルギーは、実施例1(A1)で作製したプルシアンブルー錯体のそれとは10cm⁻¹異なった。コアとシェルとのプルシアンブルー構造は環境が異なっていることを示している。

20

【0081】

（実施例7：Co-Ni合金型ナノ粒子の合成）

前述の通り、M_A,M_Bなどは二種類以上の金属の混合であってもよい。例として、M_AとしてCoとNiを利用した場合を示す。

30

フェリシアン化ナトリウム0.1660gを蒸留水1.6mLに溶解させ、アンモニア84.5μl(1.25×10⁻³モル)を滴下した水溶液と、酢酸コバルト・4水和物0.1506g及び酢酸ニッケル・4水和物を蒸留水3.0mLに溶解した水溶液を混合し、3分間攪拌した。析出した沈殿物を遠心分離し、これを水で洗浄し、減圧下で乾燥すると、紫色の粉末が得られた。この粉末に対してX線構造解析を行った結果を図20に示す。これより、プルシアンブルー型の結晶構造をとっていることがわかる。また、シェラーの関係式より粒径を見積もると約14.5nmであることがわかった。

ここで得られた粉末にフェロシアン化アンモニウム0.1578gと蒸留水5.0mLを加え、攪拌したところ、赤色透明水溶液が得られた。この水溶液の光学吸収スペクトルを図21に示す。

40

【0082】

（実施例8：有機溶媒用Fe-Ni型ナノ粒子の合成）

オレイルアミン(6.1×10⁻³g, 2.3×10⁻⁵mol)をトルエン0.5mLに溶解させ、実施例6で得られたコア-シェル構造のナノ粒子（プルシアンブルー（シェル）/Ni₃[Fe(CN)₆]₂・xH₂O（コア）構造ナノ粒子）の試料6-1~6-5をそれぞれ20mg加え2日間攪拌した。すると、オレイルアミンが吸着したコア-シェル構造のナノ粒子（試料8-1~8-5）がトルエンに分散した黄緑から青緑の溶液が得られた。

【0083】

このコア-シェル構造のナノ粒子（試料8-1~8-5）について、トルエン分散溶液

50

の吸収スペクトルは、図22に示したように、 $Ni_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ (コア)構造に由来する400nmの吸収帯に加えて、新たにプルシアンブルー(シェル)構造に由来する700nm付近の吸収帯が現れた。その相対強度は Fe^{2+} イオンの添加量に伴って漸次増大した。

【0084】

このとき、700nm付近の吸収帯ピークの位置は $FeSO_4$ 添加量に依存しない。これは、ナノ粒子が多層構造をしているためである。すなわち、材料の混合によって吸収帯のピーク位置がずれるものとは異なる。必要な色を調整する場合には、吸収帯のピーク位置がずれない方がよい場合があり、本発明のコア-シェル構造を有するプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子によれば、そのような要求に応えることができる。

10

【0085】

(実施例9：プルシアンブルーナノ粒子の製膜1)

実施例1で調製したプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子(試料1-1)を用いて、ITO被膜ガラス基板上にスピコート法によりナノ粒子薄膜を設置して、本発明の電極を作製した。このときナノ粒子(試料1)の水分散液 L_A (濃度0.05g/ml)8mlを、メタノール16mlと混合し、分散液 L_B を調製した。次いで、スピコーターにITO基板を設置し、分散液 L_B を滴下し、1400rpmでの回転を10秒、2000rpmでの回転を10秒で行った。

【0086】

(実施例10：プルシアンブルーナノ粒子の製膜2)

上記とは別に、溶媒が水のみである水分散液 L_A を用いて下記のようにして製膜を行った。スピコーターにITO基板を設置し、水分散液 L_A を滴下し、1400rpmでの回転を10秒、2000rpmでの回転を10秒で行った結果、青色を呈する薄膜が得られた(試料10-1)。この薄膜の膜厚を触針式膜厚測定器で測定した結果を図23に示す。一部低い値を示している部分は金属針でナノ粒子薄膜を除去した部分である。この逆ピークの底部と、それ以外の部分(0nm)の差が膜厚を示しており、膜厚は約330nmであり、表面が平滑な薄膜であることがわかる。なお、図中横軸は走査時の触針の移動距離を表している。

20

【0087】

(実施例11：プルシアンブルーナノ粒子の製膜3：パターン化された薄膜)

ウェットプロセスによるパターン印刷の一例として、プルシアンブルー金属錯体のナノ粒子分散水溶液を用いて、ITO基板上にフォトリソグラフィ技術を用いたパターン印刷を行った。用いたナノ粒子分散液は0.1gの水分散性プルシアンブルーナノ粒子(試料1-1)を1mlの水に分散させたものである。ITO基板上に感光性レジストを塗布し、紫外線によるパターン転写、現像を行った後、残ったレジストパターン上にプルシアンブルー金属錯体のナノ粒子分散水溶液を用いてスピコート製膜を行った。一晩静置して膜を十分に乾燥させ、アセトンでレジスト膜を剥離することによりITOに密着した部分の膜がパターンとして残る。図24に示したようにITO基板上にプルシアンブルー金属錯体ナノ粒子のパターンが作成できた。この手法により、0.1mm以下の細かいパターンの作成が可能である。

30

40

【0088】

(実施例12：Ni-PBAナノ粒子の製膜)

各種印刷法による製膜は、プルシアンブルーナノ粒子だけではなく、プルシアンブルー型錯体ナノ粒子に広く一般的に適用出来る。その例として、Ni-PBAナノ微粒子の合成ナノ粒子の製膜について以下に示す。

実施例5で調製したニッケルプルシアンブルー型錯体類似体のナノ粒子(試料5-1)を用いて、ITO被膜ガラス基板上にスピコート法によりナノ粒子薄膜を製膜した。このとき用いたナノ粒子分散液は実施例5で得られた試料5-1 0.1gを1mlの水に分散させたものである。次いで、スピコーターにITO基板を設置し、分散液を滴下後2000rpmで10秒のスピコートを行ったところ膜厚320nmの均一な膜が得ら

50

れた(試料12-1)。スピンコート回転数を1400, 3000, 4000回転、またインクの濃度を変えることにより膜厚80-420nm程度の膜厚のコントロールが可能である。

【0089】

(実施例13: Ni-PBAナノ粒子のインクジェット吐出)

本発明により得られたナノ粒子の分散液をインクジェット吐出することにより、微細パターンを作成することができる。

実施例5で得られた試料5-1 0.1gを3.4mlの水に分散させ、インクジェット吐出装置より電圧6.5Vにより吐出した。吐出後、空中を飛翔している液滴の写真を図25に示す。この図中の液滴は半径16 μ m程度であった。

また、該液滴をガラス基板上の同一位置に100滴吐出し、乾燥させたところ、Ni-PBAナノ微粒子の合成ナノ粒子は直径約300 μ mの円形の薄膜となった。

これより、インクジェット吐出によって1mm以下の精度での微細加工が可能であることがわかる。また、同一位置に滴下する液滴数を減らすことにより、50 μ m以下の微細加工も可能となる。また、基板の親水性を操作することによって、薄膜の形状や、膜厚などを操作することが可能である。

【0090】

(実施例14: プルシアンブルーナノ粒子薄膜のエレクトロクロミック特性)

実施例9で作製した電極を作用電極とし、対極をプラチナ、参照電極をSCE、溶媒をアセトニトリル、支持電解質をKPF₆としてサイクリックボルタンメトリー測定を行った。結果を図26に示す。プルシアンブルーのナノ粒子薄膜は、電圧=-0.4Vで還元状態になり、透明になった。また、電圧=0.6Vでは酸化され青色に戻った。それぞれの状態の光学スペクトルをそれぞれ図27(還元側)、図28(酸化側)に示した。また、溶媒として炭酸プロピレンを使用しても同様の結果が得られた。

この結果より、本発明のプルシアンブルー型金属錯体ナノ粒子は良好な電気化学応答性を示すことがわかる。

【0091】

(実施例15: Ni-PBAナノ粒子薄膜のエレクトロクロミック特性)

実施例12で作成した試料12-1を作用電極とし、対極をプラチナ、参照電極をSCE、溶媒をアセトニトリル、支持電解質をKPF₆としてサイクリックボルタンメトリー測定を行った。結果を図29に示す。ニッケルプルシアンブルー錯体類似体のナノ粒子薄膜は、電圧=+0.2Vで還元状態になり、透明になった。また、電圧=+1.0Vでは酸化され黄色に戻った。それぞれの状態の光学スペクトルをそれぞれ図30に示した。黄色に相当する450nm以下の吸収が酸化・還元により大きく変化することが分かった。

この結果より、本発明のニッケルプルシアンブルー錯体類似体ナノ粒子は良好な電気化学応答性を示すことがわかる。

【0092】

(実施例16: Cu-PBAの化学的色変化)

本発明で得られたナノ粒子の色変化は、電気化学的手法だけではなく、他の手法によっても色変化を起こすことができる。例として実施例3で得られたCu-PBAの化学的手法による色変化の例を示す。

実施例3で得られたCu-PBAナノ粒子水溶液試料3-2をガラス基板の上に塗布し、ヒドラジン溶液中に静置すると赤色から白色への色変化がみられた。これはヒドラジンによってナノ粒子が還元し、色が変わることを示している。

【0093】

(実施例17: プルシアンブルーナノ粒子薄膜のフレキシブル薄膜上製膜とエレクトロクロミック特性)

本発明で得られるナノ粒子分散液を利用することにより、ポリエチレンテレフタレート(PET)などのフレキシブル基板にも高精度製膜を実施することが可能である。試料1-1のプルシアンブルーナノ粒子0.1gを1mlに分散させた分散液を利用し、IT

10

20

30

40

50

O被膜したPET基板の上にスピコートを行った。得られたナノ粒子薄膜を、溶媒アセトニトリル、指示電解質をKPF6としてサイクリックボルタンメトリー測定を実施した結果を図31に示す。ここにしめすとおり、ITO被膜したPET基板の上に製膜した場合に於いても、良好な電気化学特性をしめす。また、膜厚を触針段差計で測定したところ、約200nmであった。

【0094】

また、プルシアブルーのみならず、他の類似体もフレキシブル基板の上に塗布し、エレクトロクロミック特性を発現させることができる。Ni-PBAナノ粒子(試料5-1)0.1gを1mlに分散させた分散液を利用し、ITO被膜したPET基板の上にスピコートを行った。得られたナノ粒子薄膜を、溶媒アセトニトリル、指示電解質をKPF6としてサイクリックボルタンメトリー測定を実施した結果を図32に示す。ここにしめすとおり、ITO被膜したPET基板の上に製膜した場合に於いても、良好な電気化学特性をしめす。

10

【0095】

(実施例18：プルシアブルーとNi-PBAを用いた透過光制御装置)

ここまでで述べたプルシアブルー型金属錯体ナノ粒子薄膜を金属基板の上に設けたものを利用することで、図2に示した透過光制御装置を製造することができる。一例を以下に述べる。

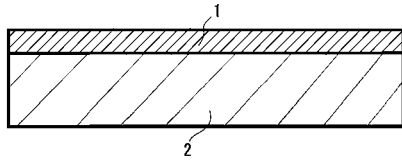
実施例10で得られたITO基板の上にプルシアブルーナノ粒子薄膜を設けたものを図2中10Aとし、実施例12で示したNi-PBAナノ粒子薄膜試料12-1をITO基板にもうけたものを図2中10Bとして、その二つを対向させた間に電解液14として0.1MKPF₆のアセトニトリル溶液を注入し、50ミクロン厚の熱硬化フィルムで封止し、図2に示す透過光制御装置を作製した。

20

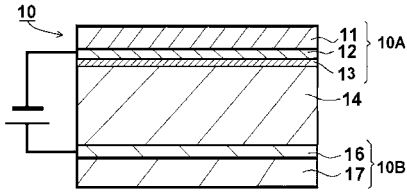
電極12と電極16中に正・逆の電圧を周期的に印可した。電圧印可前と、印可後で、図33に示すとおり、プルシアブルーナノ粒子薄膜の色が青・透明で変化していることがわかる。

また、この場合の電流変化を図34に示す。これより、正・逆の電圧印可により、電流が周期的に流れていることがわかる。

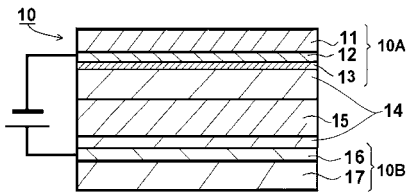
【 図 1 】



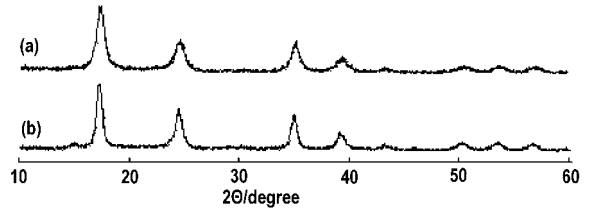
【 図 2 】



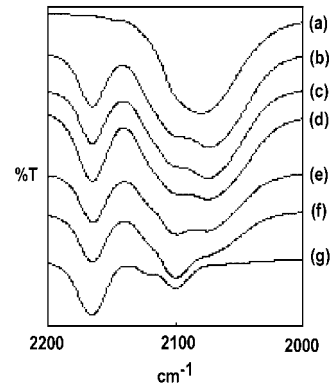
【 図 3 】



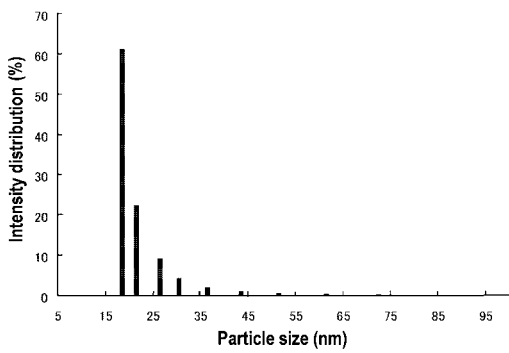
【 図 4 】



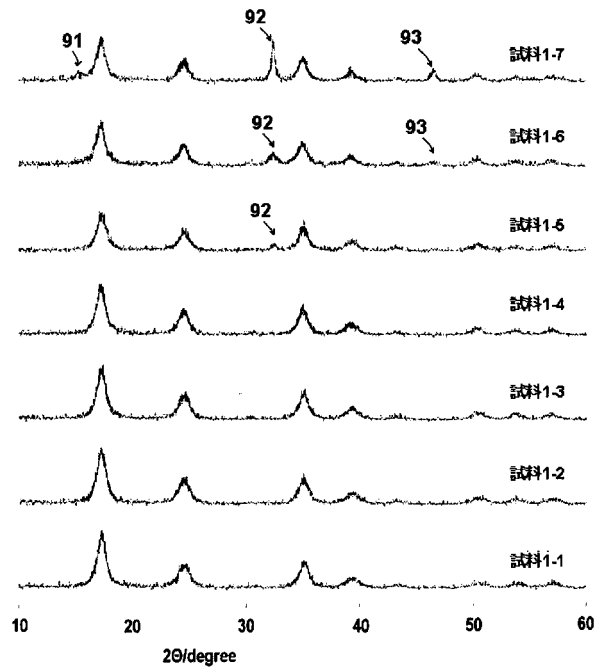
【 図 5 】



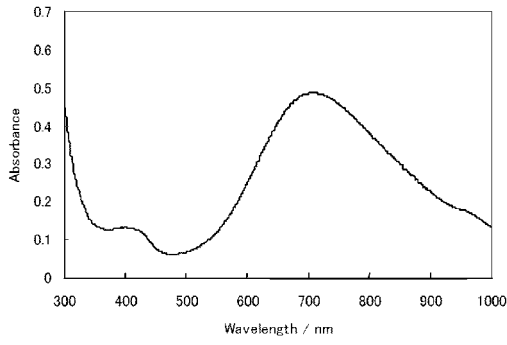
【 図 7 】



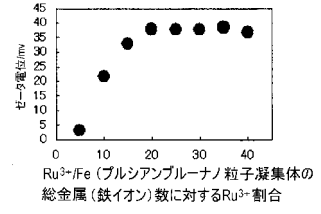
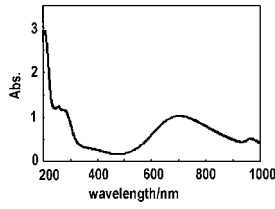
【 図 9 】



【 図 1 0 】



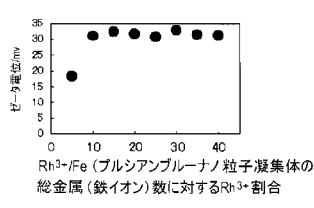
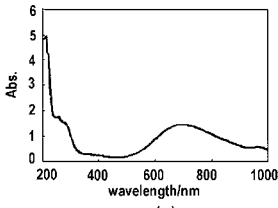
【 図 1 2 】



(a)

(b)

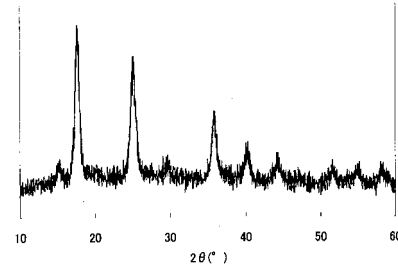
【 図 1 1 】



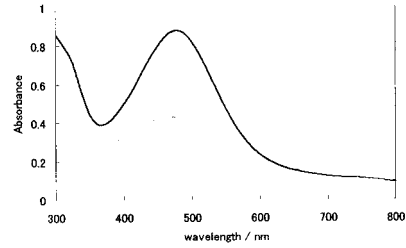
(a)

(b)

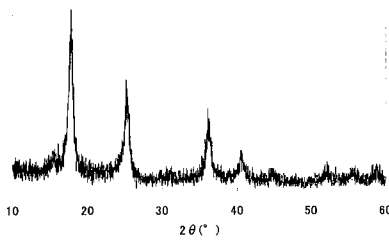
【 図 1 3 】



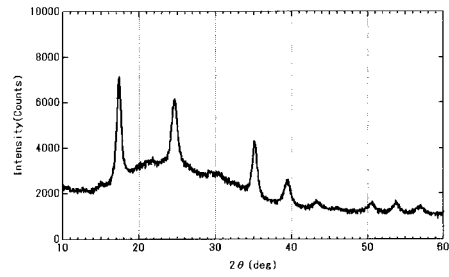
【 図 1 4 】



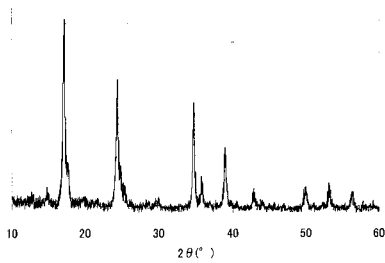
【 図 1 6 】



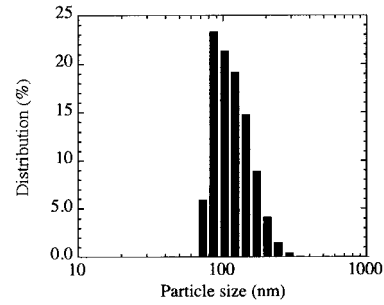
【 図 1 8 】



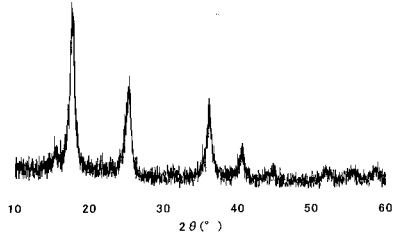
【 図 1 7 】



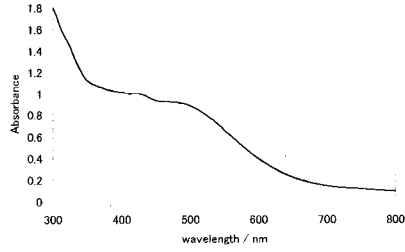
【 図 1 9 】



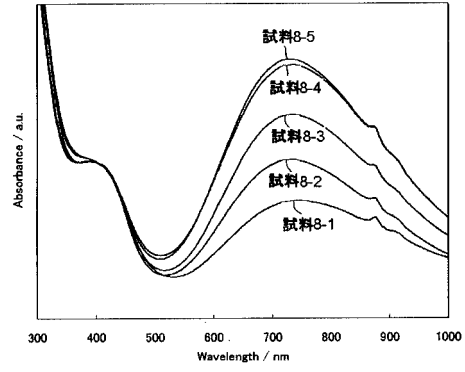
【 図 2 0 】



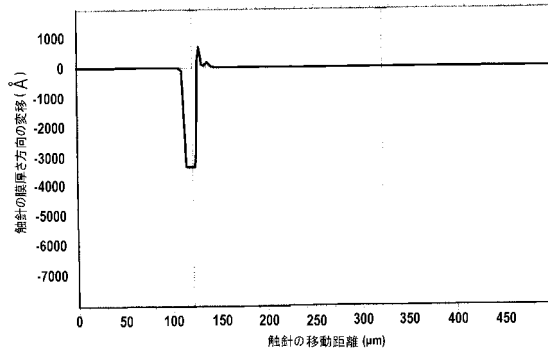
【 図 2 1 】



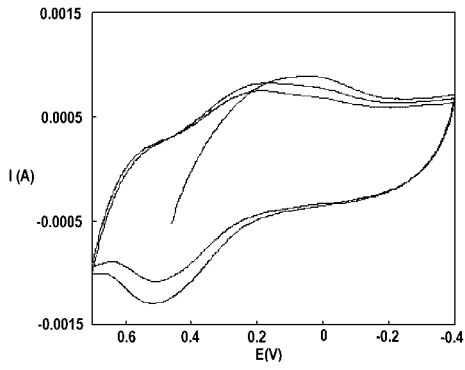
【 図 2 2 】



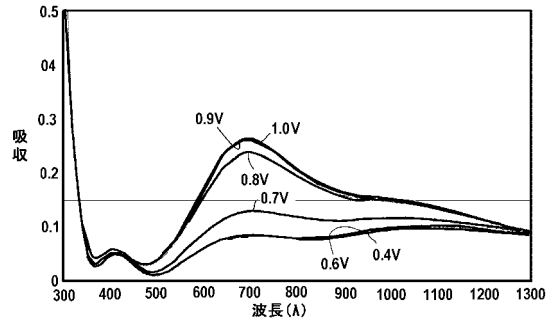
【 図 2 3 】



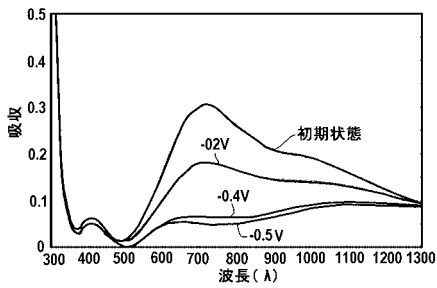
【 図 2 6 】



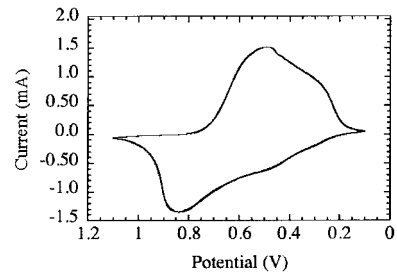
【 図 2 8 】



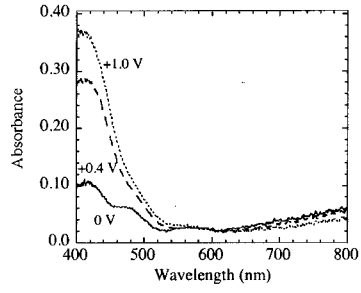
【 図 2 7 】



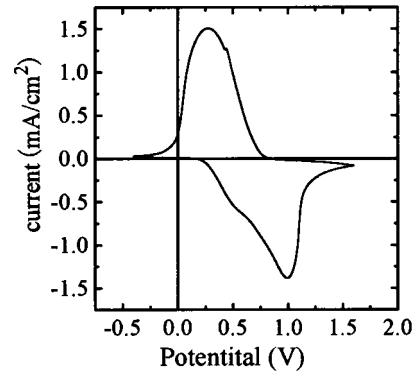
【 図 2 9 】



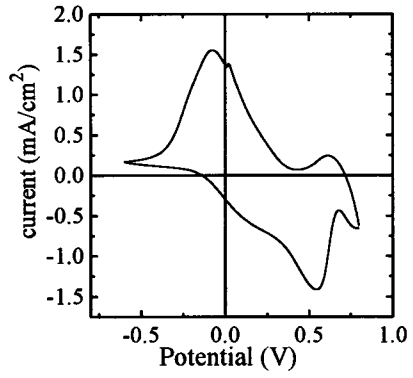
【 3 0 】



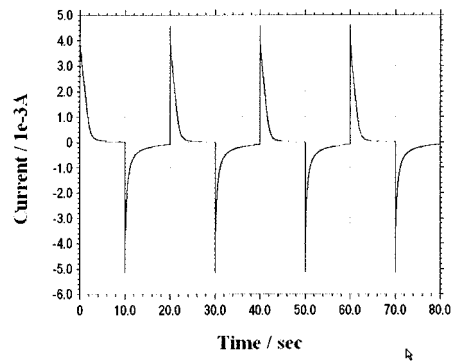
【 3 2 】



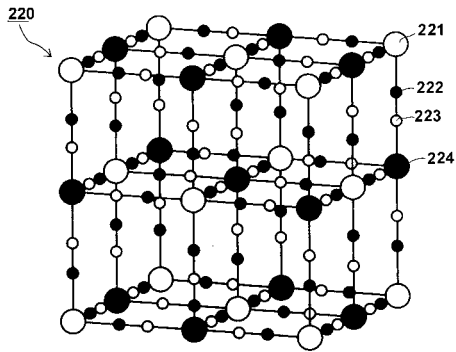
【 3 1 】



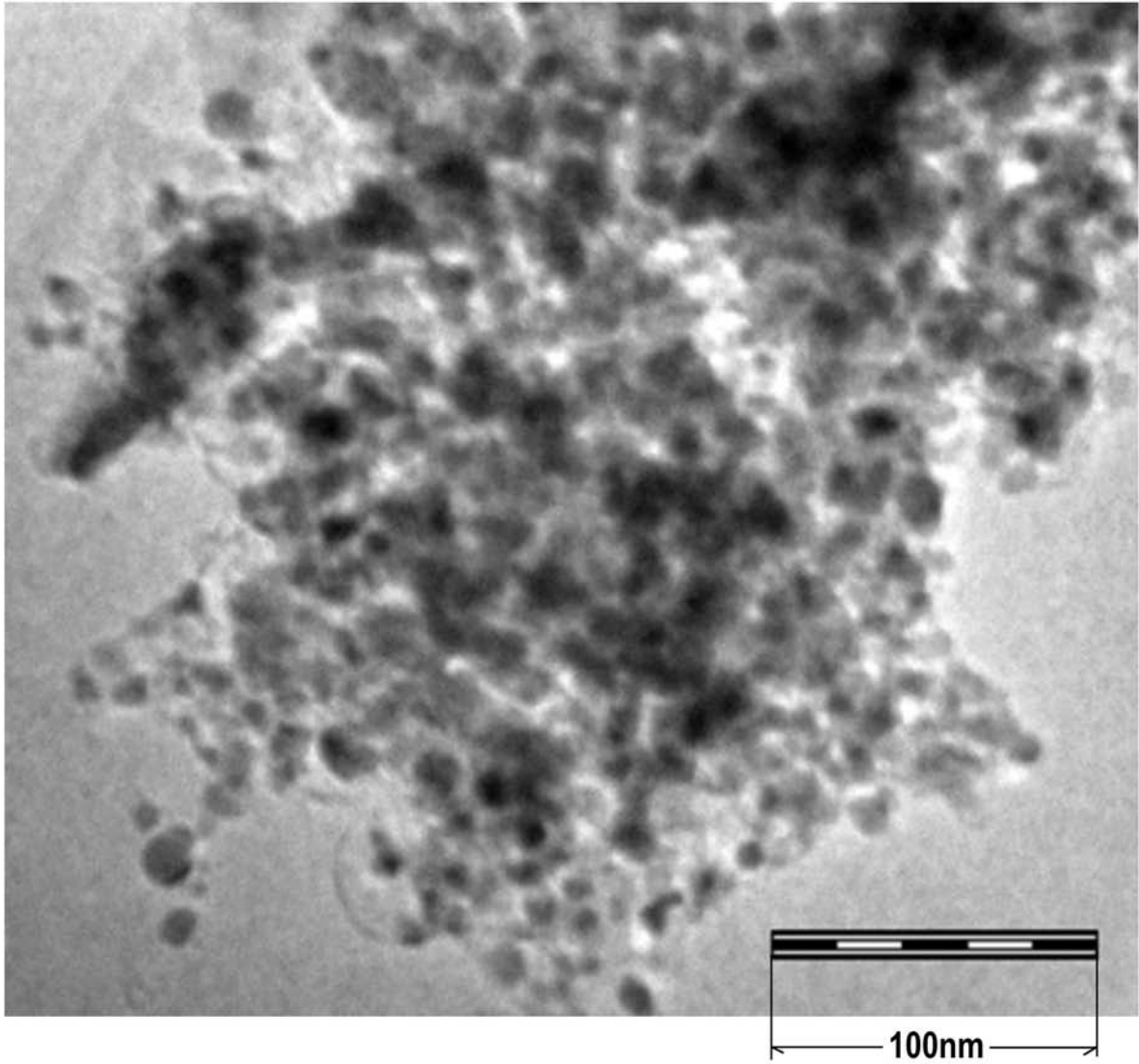
【 3 4 】



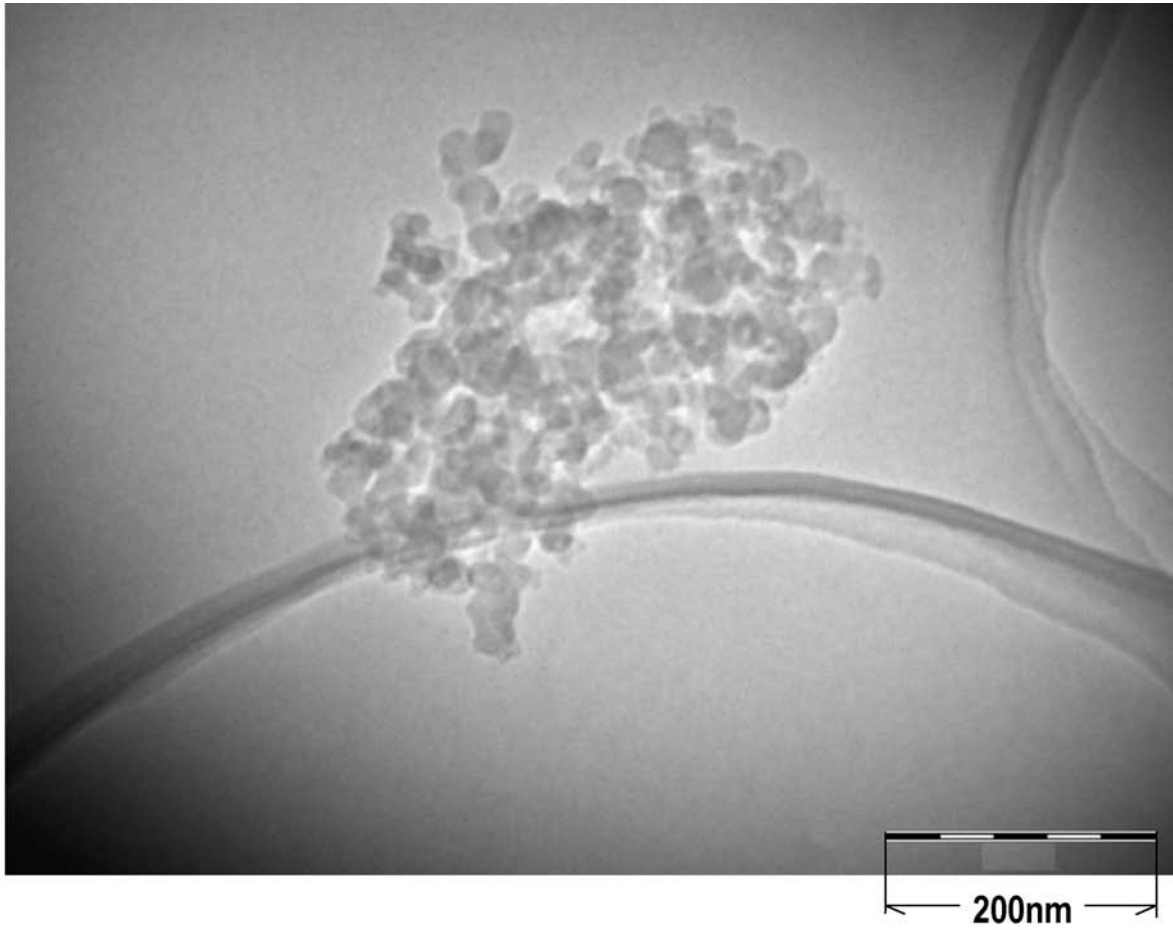
【 3 5 】



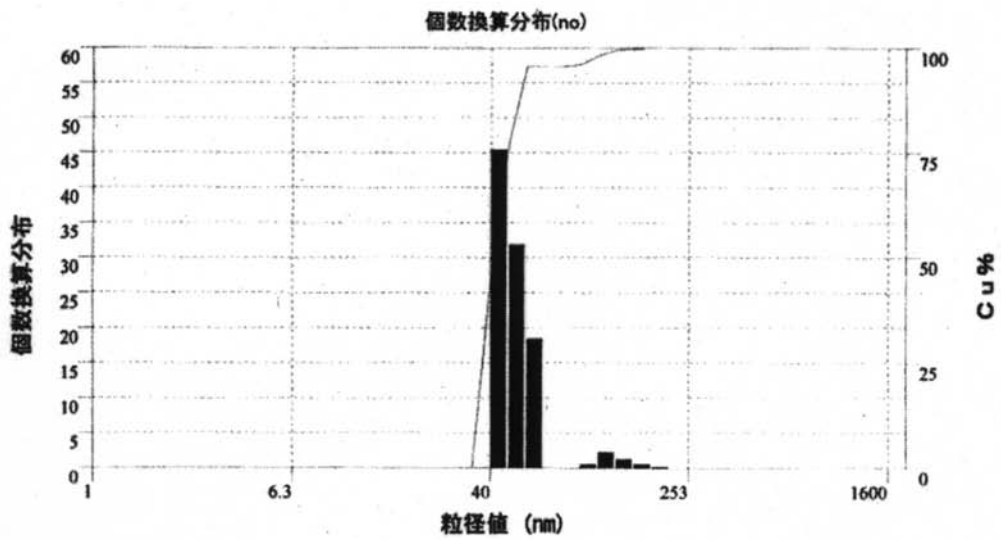
【 図 6 】



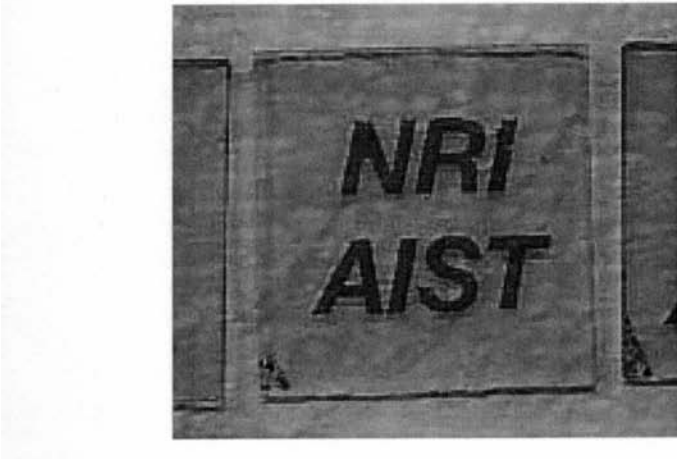
【 図 8 】



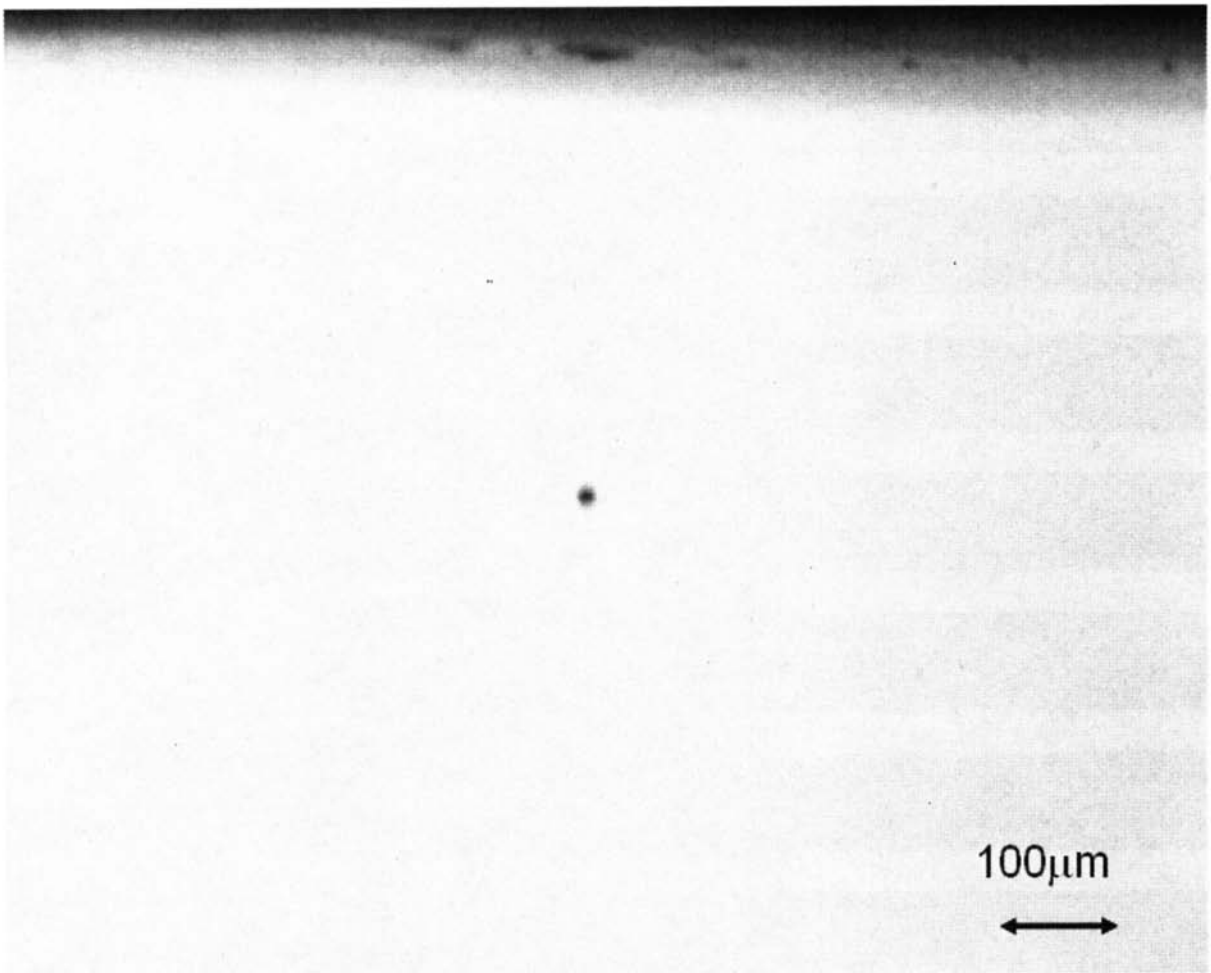
【 図 1 5 】



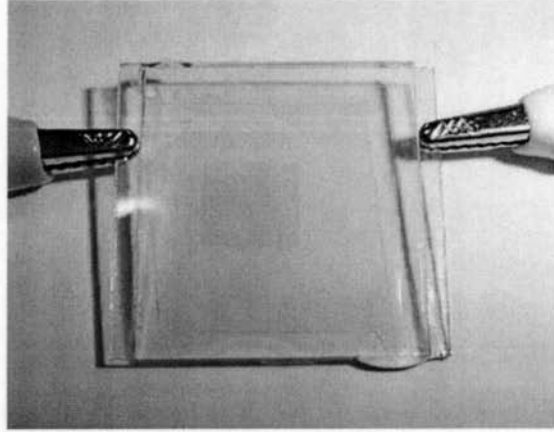
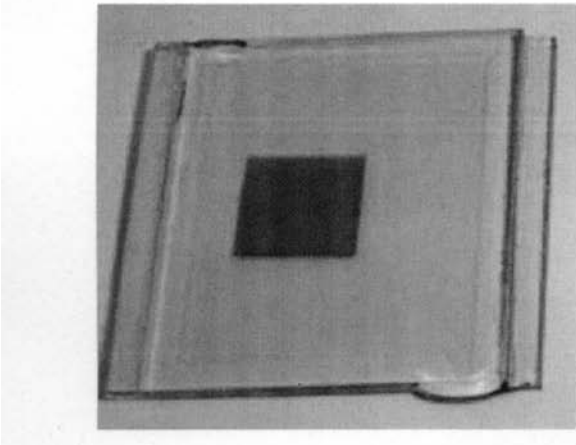
【 図 2 4 】



【 図 2 5 】



【 図 3 3 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2007/075265
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01C3/11(2006.01)i, B82B3/00(2006.01)i, C01C3/12(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01C3/11, B82B3/00, C01C3/12 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JST7580 (JDream2), JSTPlus (JDream2)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A X Y A	JP 2006-083054 A (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 30 March, 2006 (30.03.06), Par. Nos. [0029] to [0042]; example 1 (Family: none) Akihito GOTO, "Pd Hihuku Fukugo Kinzoku Sankabutsu Nano Biryushi no Sakuseiho no Kaihatsu", Heisei 15 Nendo Department of Material and Biological Chemistry, Faculty of Science, Yamagata University Sotsugyo Kenkyu Happyokai Koen Yoshishu, 16 February, 2004 (16.02.04)	1-2, 5-8, 17 3-4, 11-14, 17-18 9-10, 15-16 7-8, 11-13 14, 17 1-6, 9-10, 15-16, 18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 January, 2008 (23.01.08)		Date of mailing of the international search report 05 February, 2008 (05.02.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/075265

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2006-256954 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 28 September, 2006 (28.09.06), Claims; Par. Nos. [0024] to [0025], [0031] to [0034] & WO 2006/087950 A1	3-4, 11-14, 18 1-2, 5-10, 15-17

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 7 / 0 7 5 2 6 5									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01C3/11(2006.01)i, B82B3/00(2006.01)i, C01C3/12(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01C3/11, B82B3/00, C01C3/12											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2008年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2008年	日本国実用新案登録公報	1996-2008年	日本国登録実用新案公報	1994-2008年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2008年										
日本国実用新案登録公報	1996-2008年										
日本国登録実用新案公報	1994-2008年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JST7580 (JDream2), JSTPlus (JDream2)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
X Y A	JP 2006-083054 A (第一稀元素化学工業株式会社) 2006.03.30, 【0029】 - 【0042】, 実施例1 (ファミリーなし)	1-2, 5-8, 17 3-4, 11-14, 17-18 9-10, 15-16									
X Y A	後藤昭人, Pd被覆複合金属酸化物ナノ微粒子の作製法の開発, 平成15年度山形大学理学部物質生命科学科卒業研究発表会講演要旨集, 2004.02.16	7-8, 11-13 14, 17 1-6, 9-10, 15-16, 18									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 23.01.2008		国際調査報告の発送日 05.02.2008									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 繁田 えい子	4G 3637								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2007/075265

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2006-256954 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2006.09.28, 特許請求の範囲, 【0024】 - 【0025】, 【0031】 - 【0034】 & WO 2006/087950 A1	3-4, 11-14, 18 1-2, 5-10, 15-17

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 原 茂生

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

Fターム(参考) 4H006 AA03 AB92

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。