

フロー合成によるプルシアンブルーナノ粒子の物性

日大生産工(院) ○針生 北斗

産総研 川本 徹・高橋 顕・南 公隆

日大生産工 山田 和典

【緒論】

エレクトロクロミックデバイス(Electrochromic device, ECD)とはエレクトロクロミズムを示す素子の総称である。エレクトロクロミズム(Electrochromism)とは化学物質の電気化学的酸化還元反応により、その光物性に可逆的な変化が見られる現象のことである。

ECDは、調光ガラスや表示素子への応用が期待され、一部はすでに商用化されている。近年は特に電子ペーパーへの応用が期待され、台数ベースで主要技術になるとの予測もある。電子ペーパーに应用されるECDは製造コストの安価さから、低価格かつ大量生産への応用が期待される。エレクトロクロミック材料の一つとして知られるプルシアンブルー(PB, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)は、代表的な遷移金属錯体であると同時に、約300年の歴史を持つ古い合成顔料のひとつで、シアノ基(CN)で架橋された面心立方格子NaCl型の結晶構造を持つ安定な物質である。また、Feが占める金属サイトは、コバルト、ニッケル、銅、クロムなど、多様な遷移金属で置換できる。さらに、内部に存在する空隙にはアルカリ金属やアンモニア等を包含することができるなど、多様な類似体が存在し、それらの類似体は多様な色調を示すものが存在する。これらPB型錯体は、可逆的なエレクトロクロミズムを示すことが知られ、エレクトロクロミック材料としての応用性が高い。さらに、このPB型錯体のナノ粒子表面をフェロやフェリシアン化基で保護分子として覆うことで水に安定して分散させることができる。この水分散型インクを利用すると、塗布や印刷による成膜が可能である¹⁾。また、PB型錯体のEC特性は低電圧で繰り返し駆動することが可能で、また色調を変化させた際の色を保持するため、調光ガラスや電子ペーパー等のECDに関して注目されている。一方、フロー型ナノ粒子合成装置の一種である、マイクロミキサーを用いることで合成プロセスの簡易化、大量合成及び粒径の制御ができると報告されている²⁾。コアPBと水分散PBの合成工程を図1にまとめる。

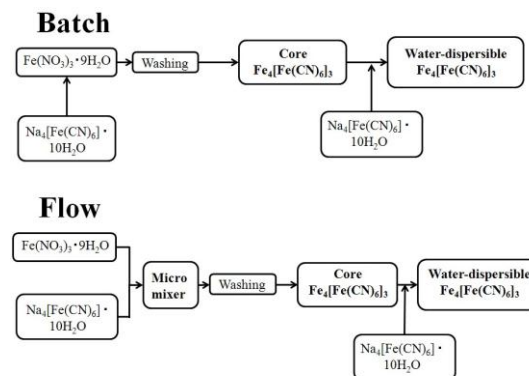


Figure 1 Batch and flow-type synthesis process of core PB and water-dispersible PB

我々は、PB型錯体の合成にマイクロミキサーを利用することで、合成プロセスを簡易化するとともに、粒径を制御することにより電気化学的特性の向上及び他のPB型類似錯体への応用を目指している。特に本研究ではマイクロミキサーを用いてPBナノ粒子の合成を行うと共に、物性を評価した。

【実験】

<試薬調製>

本研究では超純水を用いて、硝酸鉄(III) 溶液 0.53mol/L とフェロシアン化ナトリウム溶液 0.4mol/L を調製した。さらに、コアPBを水分散性PBにするためにフェロシアン化ナトリウム溶液 0.1mol/L を調製した。

<コアPBの合成>

・バッチ式でのコアPB合成

コニカルチューブに硝酸鉄溶液0.53mol/Lにフェロシアン化ナトリウム溶液0.4mol/Lを加え、遠心分離機で洗浄し、さらに洗浄を6回繰り返した。

・フロー式でのコアPB合成

硝酸鉄溶液0.53mol/Lとフェロシアン化ナトリウム溶液0.4mol/Lの流速を各20ml/minにし、マイクロミキサーにより合成を行った。その後、遠心分離機で洗浄し、さらに洗浄を6回繰り返した。

<コアPBのインク化 (Water-dispersible PB)>

フェロシアン化ナトリウム溶液0.1mol/Lを上記で合成した各コアPBに加えることで、表面処理をした。フェロシアン化物イオンをコアPBに

Physical properties and synthesis of the Prussian blue nano particles using flow-type.

Hokuto HARIU, Kazunori YAMADA,
Tohru KAWAMOTO, Akira TAKAHASHI, Kimitaka MINAMI

加えることで、PB粒子は一電荷に帯電するため粒子同士が反発し、溶液中に分散し水溶性PBとなる。

<XRDによる結晶構造及び粒径の確認>

バッチ式とフロー式で合成したコアPBをX線解析で比較することでコアPBの結晶構造を確認し、シェラーの式により粒径を計算した。

<動的光散乱(DLS)測定法による粒径測定>

バッチ式とフロー式で得られたコアPBと、水溶性PBの溶液中の分散性をみるため、動的光散乱(DLS)測定法により粒径測定を行った。

【結果および考察】

バッチ式とフロー式により合成したコアPBのXRDパターンを図2に示す。

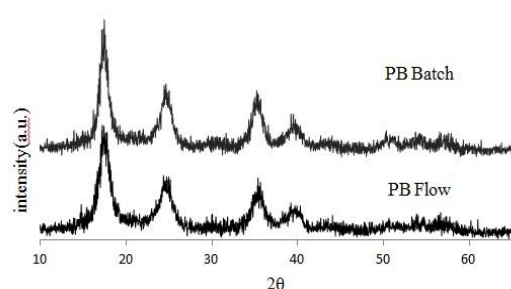


Figure 2 XRD patterns of core PB

図2により、バッチ式とフロー式の合成によるPBはいずれも立方格子NaCl型(*Fm-3m*)の $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ の結晶構造をとっていることが確認できた。よって、各合成法でコアPBが作製できていることがわかった。

また、シェラーの方程式(1)により、各コアPBの主なピークのDを計算した。

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \dots\dots(1)$$

ここで、Kはシェラー定数、 λ はX線の波長、 β は回折線幅、Dは結晶サイズを表す。その結晶サイズを表1にまとめる。

Table 1 Particle size calculated by Scherrer formula A and B.

sample	17°	25°	35°
Batch	7nm	5.9nm	6.1nm
Flow	5.6nm	4.7nm	5.2nm

表1からフロー式での合成の方が粒径を小さくできることがわかった。さらに、動的光散乱(DLS)法を用いた測定により、平均粒径を測定した。その結果を表2にまとめた。表2から、コアPB、水溶性PBいずれもバッチ式で合成したPBに比べ、フロー式で合成したPBの方が平均粒径は小さくなった。

今のところフロー式で合成したPBの粒径が小さくなった理由は明らかではないが、一つの可能性として、フロー式の場合、バッチ式にくらべ、迅速かつ均一に反応が進みやすいため、粒径のばらつきが少なくなり、大きなサイズのPB粒子は減ったと考えられる。

Table 2 The average particle size and zeta potential of core and water-dispersible PB.

sample	Average particle size (nm)	
Core	Batch	2985.2
	Flow	2251.0
Water-dispersible	Batch	82.9
	Flow	44.3

また、フロー式で作製したコアPBでも表面処理をすることで、溶液中に分散する粒径が明らかに小さくなることがわかった。

【結論・展望】

マイクロミキサーを用いてフロー式でのコアPBと水分散PBを作製した。フロー式でのコアPBはXRDパターンとDLS測定の結果から、従来のバッチ式で合成したPBの粒径より微小かつ安定に合成することができることがわかった。また、フロー式での水溶性PBもバッチ式での水溶性PBと同様に、表面処理により微小で溶液中によく分散することがわかった。さらに、バッチ式での水溶性PBよりもフロー式での水溶性PBのほうが微小な水溶性PBであることがわかった。そのため、マイクロミキサーを用いたフロー式でのPB合成法はPBの合成には有効であると考えられる。また、他のPB型類似錯体の合成にも応用が利き、微小かつ安定した粒子の作製ができると予想される。今後はさらにマイクロミキサーを用いたフロー式でのPB合成で、濃度や反応温度を変えることでさらに微小なPBの合成法を探求する。

【参考文献】

- 1) A. Gotoh, H. Uchida, M. Ishizaki, T. Satoh, S. Kaga, S. Okamoto, M. Ohta, M. Sakamoto, T. Kawamoto, H. Tanaka, M. Tokumoto, S.Hara, H. Shiozaki, M. Yamada, M. Miyake M. Kurihara., *Nanotechnology* **18**, 6 (2007).
- 2) G. S. Alvarez, M. Muhammed, A. A. Zagorodni., *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 4625 (2006).