

論文内容要旨 (和文)

平成 18 年度入学 大学院博士後期課程
生体センシング機能工学専攻 生体内分子計測講座

学生番号 06522401

氏 名 後藤 昭人



論文題目 プルシアンブルーおよびその類似体ナノ結晶の表面配位不飽和場を利用した機能化

プルシアンブルー (PB) は300年以上前に発見され、非常に安価であることから、青色の人口顔料として広く利用されている物質である。20年程前、このPBの電解析出膜を用いた研究により、酸化還元反応に伴う青色⇄無色のエレクトロクロミック(EC) 特性を示すことが見出された。また、PBのほかにも、類似体(PBA)が数多く知られている。これらPBおよびPBAの酸化還元反応を利用した、ECデバイス、酸化還元触媒、二次電池などの材料への応用が近年盛んに研究されている。しかし、PBやPBAが多くの溶媒に不溶であるため、薄膜の作製法は、ほとんどが電解析出法に限られている。しかしながら、電解析出法では、大面積化、微細加工、大量生産が困難である。そこで、本研究ではPB、PBAの結晶表面配位不飽和場に着目し、表面の反応性を利用した高濃度分散液 (インク) 化およびEC薄膜材料への応用、新規材料を目指したコア-シェル型PBAの作製について検討した。

M^{n+} 水溶液 ($M=Fe, Co, Ni, n=2, 3$) と $[Fe(CN)_6]^{m-}$ ($m=3, 4$) 水溶液を混合して得られるPB、PBA ($M=Co$ のときCo-PBA、 $M=Ni$ のときNi-PBA)が、10~20nmのナノ微粒子の凝集体であることをTEM観察、XRD測定により初めて明らかにした。PB、PBAが著しく大きな表面積を有するナノ微粒子であることに着目した。このナノ微粒子表面には、Fe(III)-OH₂、Fe(II or III)-CN基が存在しており、他の配位子、金属イオン、錯体などが配位可能である。このような考えに基づいて、PB表面のFe(III)-OH₂のH₂Oをアルキルアミンや $[Fe(CN)_6]^{4-}$ で置換した結果、有機溶媒や水に高濃度 (≥0.1g/ml) で分散するPBナノ微粒子インクの調製に成功した。動的光散乱測定により、このナノ微粒子インクの粒度分布について調べたところ、10-20 nmに分布していることがわかった。これらのインクを減圧乾燥することで、青色の粉末を得た。有機溶媒に分散したナノ微粒子インクの粉末の粉末X線回折 (XRD) 測定を行った。その結果、沈殿物として得られたPBと同じパターンが観測され、その半値幅から見積もられる粒径も同じであった。また、赤外線 (IR) 吸収スペクトルを測定した結果、2900cm⁻¹付近に、アルキル鎖に由来するピークが確認された。また、炭素数が同じでアルキル鎖の形状の異なるオレイルアミンとオクタデシルアミンのインクを用いて、温度による分散性の変化を調べた。シス型のオレイルアミンを用いた場合は、-10℃でも安定にインクとして存在していた。一方、直鎖型のオクタデシルアミンでは、室温で安定に分散しているが、一度冷却すると、沈殿が生じ、30℃以上で再分散した。XRDパターン、IR吸収スペクトルの結果から、PB自体の結晶構造に変化がなく、アルキル鎖に由来するピークも確認できた。このことから、結晶表面がアルキル鎖によって保護されていることが存在していることが示された。また、直鎖型のオクタデシルアミンを用いたインクでは、一度冷却すると、沈殿が生じ、温度を上げると分散した。これは直鎖型のオクタデシルアミンが規則的に配列することにより、結晶表面のアルキル鎖同士の分子間相互作用で

二次凝集を引き起こしたと考えられる。このような規則的な配列は、PB結晶表面の $\text{Fe(III)-OH}_2\text{のH}_2\text{O}$ とオクタデシルアミンが置換したことで生じると考えられる。以上のことから、結晶表面をアルキルアミンで表面修飾することで、PBナノ微粒子が有機溶媒に分散したと考えられる。

次に、水に分散したインクおよびその粉末について測定を行った。 $\text{Na}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ をPB中に含まれるFeに対して5-40%添加したインクの粉末をXRD測定すると、 $\text{Na}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ の添加量が15%まではPBと同じパターンであり、20%以上では、PBのパターンのほかに $\text{Na}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ のシグナルが確認された。また、このインクのゼータ電位を測定すると、水中に分散しているPBナノ微粒子が-10-30mVの負の電位を有していることがわかった。XRD測定の結果より、結晶表面に配位したと考えられる $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ は15-20%の間で飽和しており、この割合は、PBをcubicと仮定した場合、7.5-10 nmの結晶の表面に存在する Fe(III)-OH_2 の割合と一致することがわかった。ここで求められた粒径は、不溶性PBの粒径とよく一致していた。また、負の表面電荷をもっていることから、表面 $\text{Fe(III)-OH}_2\text{のH}_2\text{O}$ 分子の代わりに $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ が配位し、静電反発によりPBナノ微粒子が水中に分散したといえる。同様の手法で、Ni-PBA、Co-PBAの有機溶媒や水への分散にも成功した。Ni-PBAは黄色、Co-PBAは赤色を呈すことから、色の3原色であるRYBナノ微粒子インクによる、フルカラーECデバイスの実現が期待される。このように、PBおよびPBAナノ結晶表面の配位不飽和場を利用することで、高濃度分散液を大量に生産する方法を確立することができた。さらに、この配位不飽和場を用いることで、コア-シェル型PB、PBAナノ微粒子の作製も可能であった。

PB、PBAナノ微粒子インクを用いることで、スピコート法やインクジェット法による様々な用途に対応し得る薄膜の作製が可能であり、そのEC特性や薄膜の耐久性も確認できた。これらの薄膜を用いてEC表示素子、調光ガラス、電子ペーパーなどのECデバイスモデルを作製することができた。以上のことから、PB、PBAナノ微粒子の結晶表面の反応性を利用して作製したナノ微粒子インク及びその薄膜は、機能性材料として実用化が十分に期待できる。

論文内容要旨 (英文)

平成 18 年度入学 大学院博士後期課程 生体センシング機能工学専攻 生体内分子計測科学講座

学生番号 06522401

氏 名 後藤 昭人



論文題目 プルシアンブルーおよびその類似体ナノ結晶の表面配位不飽和場を利用した機能化

Prussian blue (PB = iron hexacyanoferrate) pigment, with its three-century history, is recognized as the first synthetic coordination compound, which presents a remarkable blue colour. Multi-functionalities of PB and its analogues (PBAs) have recently renewed scientific as well as industrial interests, such as electrochromic displays, electrocatalysts, secondary batteries, ion- and bio-sensors, photo-magnets, and hydrogen storage. However, insolubility in common solvents is such a salient demerit that direct manipulation of the pigment for practical functional electronic devices has been discontinued. Consequently, the functional applications of PB (and PBAs) have remained limited to electrodeposited films in many cases. A method is needed to disperse PB into a solvent as nanoparticles, creating a nanoparticle ink, for the development of new PB based devices that can be designed with fine patterns or films using advanced printing techniques, *e.g.*, ink-jet printing.

Historic PB pigment is easily obtained as an insoluble precipitate in quantitative yield from an aqueous mixture of Fe^{3+} and $[\text{FeII}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Fe^{2+} and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$). It has been found that the PB pigment is inherently an agglomerate of 10–20 nm nanoparticles, based on powder X-ray diffraction (XRD) line broadenings and transmission electron microscopy (TEM) images. The PB pigment has been revived as both organic solvent- and water-soluble nanoparticle inks. Through crystal surface modification with aliphatic amines, the nanoparticles are stably dispersed from the insoluble agglomerate into usual organic solvents to afford a transparent blue solution. Identical modification with $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ yields water-soluble PB nanoparticle. A similar ink preparation is applicable to Ni-PBA and Co-PBA (nickel and cobalt hexacyanoferrates). The PB (blue), Ni-PBA (yellow), and Co-PBA (red) nanoparticles function as three primary colour RYB (Red/Yellow/Blue) inks. The surface modified nanoparticle ink is suitable for fabrication of the PB-based electronic devices using the fine printing techniques.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

別紙

専攻名	生体センシング機能工学専攻	氏名	後藤 昭人
学位論文の審査結果の要旨			
<p>プルシアンブルー ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$、以後、PB と略記) は、発見以来約 300 年の歴史があるにもかかわらず、水や有機溶媒にほとんど溶けないため、用途が青色顔料に限られている。また、プルシアンブルーの類似体 (PBA) である $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (以後、Ni-PBA と略記) および $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (以後、Co-PBA と略記) も水や有機溶媒にほとんど溶けない。しかしながら、これら PB および PBA は、構成金属イオンの酸化還元によって鮮やかな色調変化を示すことがわかっているため、水や有機溶媒に安定に分散したもの (インク) を調製することができれば、用途は大幅に広がる。このような観点から、本研究では、簡単に合成できる PB、Ni-PBA および Co-PBA の溶解度が何故低いのかを調べた。その結果に基づいて、PB、Ni-PBA、Co-PBA の大量インク化を成功させ、これまで困難であった機能性材料への展開を試みてかなりの成果を挙げることができた。本論文は、以下のような内容で構成されている。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 合成した PB の粉末 XRD 測定と TEM 観察を行った結果、十数 nm サイズのナノ微粒子が凝集していることを明らかにした。また、Ni-PBA および Co-PBA についても 10~20 nm サイズのナノ微粒子の凝集体であることも明らかにした。 2. 上の結果に基づいて、粒子同士の凝集を解けば、ナノ微粒子の分散液 (インク) が調製できると考えた。その方法として、錯体化学的手法により、ナノ微粒子表面に露出している金属イオンサイトを修飾することを検討した。その結果、PB、Ni-PBA および Co-PBA のいずれも、表面の金属イオンサイトにオレイルアミンを配位させることによって、10~20 nm サイズの粒径でトルエンなどの有機溶媒に非常に高濃度で分散できることがわかった。PB は青色、Ni-PBA は黄色、Co-PBA は赤色であり、三色の RYB ナノ微粒子インクを初めて調製できた。これらのインクを混合することで、黒色インクや中間色インクの作製にも成功した。また、表面の金属イオンサイトに $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンを CN 架橋で配位させることによって、水にも 10~20 nm サイズの粒径で高濃度分散できることがわかった。 3. PB および Ni-PBA ナノ微粒子のトルエン分散液を用いて、スピコート法により ITO 基板上に薄膜を形成させ、エレクトロクロミック特性を調べた。その結果、電位走査により、PB 薄膜では青色↔無色、Ni-PBA では黄色↔無色の可逆の色調変化が見られた。PB 薄膜は、一万回の電位走査に対しても充分安定であった。Ni-PBA 薄膜では、100 回程度の電位走査でも充分安定であることが確認できた。 4. PB ナノ微粒子インクを用い、フォトレジストによるパターンニングによって、青色↔無色を鮮やかに繰り返す表示装置のプロトタイプを試作することができた。これによって、調光ガラス、表示切り替え素子、電子ペーパーなどへの応用が多いに期待できることを示した。 <p>これらの研究成果は、国際学会にて 7 件、国内学会にて 22 件発表され、5 報の査読付き学術論文として掲載済みあるいは印刷中である。</p> <p>以上より、本論文は学位論文として十分な内容を有していると認め、合格と判定した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験は、学位論文公聴会において、申請者による口頭発表と、それに対する質疑応答によって行われた。発表の内容、質疑に対する応答のいずれも適切であり、学位に充分値する学力、見識があるものと認められ、合格と判定した。</p>			