

プルシアンブルー;新しい応用とそのナノ粒子

Prussian blue; New applications and its nanoparticles

関東化学株式会社 技術・開発本部 中央研究所 第三研究室 室長 吉野 和典

KAZUNORI YOSHINO

Group manager, Central Research Laboratory, Technology & Development Division, Kanto Chemical Co., Inc.

1. はじめに

プルシアンブルーは約300年前に合成された古い化合物であるが、近年、機能材料として活発な研究が行われている新しい化合物でもある。

プルシアンブルーは青色顔料や青写真などに用いられてきた¹⁾。特に、青色顔料としては200年以上にわたり主役を務め、北斎やゴッホも絵具として用いている。また、絵具以外に新聞用インキや赤青鉛筆、プリンターのインクリボンなどにも用いられる日常生活に欠かせない化合物である。

機能材料としての研究は約40年前に始まった。結晶構造が詳細に解析されたほか薄膜(電析膜)の製法が開発された^{2,3)}。これらを基礎にしてエレクトロクロミック素子、二次電池、バイオセンサーなど幅広い分野での研究が行われてきた。そして、ナノ粒子分散液を用いた塗布成膜技術の進展⁴⁾により、さまざまな研究が一気に実用化されつつある。

本稿では、プルシアンブルーのさまざまな機能やその発現機構、ナノ粒子を用いた機能の実用化などを紹介する。

2. プルシアンブルーの特徴と機能

プルシアンブルーはさまざまな機能を示す優れた材料である。多彩な機能の原理は、混合原子価化合物であることとフレームワーク構造を持つことである。さらに、同様の構造を持つ「類似体」を形成できることから、材料設計の自由度が高いことも特徴である。

2.1 プルシアンブルーとは

プルシアンブルーは濃青色の錯体である。ヘキサシアニ

ド鉄(II)酸鉄(III)、フェロシアン化鉄(III)、フェロシアン化第二鉄、紺青などはプルシアンブルーの別名である。一般的に化学式は $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ で示されるが、実際には次の二種類の化合物の総称である。一つは、「不溶性」タイプと呼ばれ $\text{Fe}^{3+}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=14\sim 16$)で示される。このタイプは凝集した粒子であり水や溶媒中で沈降する。もう一つは「可溶性」タイプで $\text{M}^+\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^+:\text{K}^+, \text{NH}_4^+$ など、 $y=1\sim 5$)で示される。水に加えると微細粒子が分散して青色の液体となる。これは、ろ過してもろ紙に何も残らないほか、長時間静置しても何も沈降しない。つまり、溶液と同様の挙動を示すため「可溶性」と呼ばれている。 M^+ の種類により、カリ紺青、アンモニウム紺青などと区別されることもある。

なお、プルシアンブルーは CN^- を含むため土壤汚染対策法の特定有害物質であり、水質汚濁防止法の総シアンとして検出される。このため、廃棄には適切な対応が必要である。しかし、プルシアンブルー自体に毒性はなく、毒物及び劇物取締法でも「有毒な無機シアン化合物」から除外されている。

2.2 機能材料としてのプルシアンブルー

プルシアンブルーの機能材料としての特徴は、混合原子価化合物(mixed valence compound)であることとフレームワーク構造を持つことである。これらの特徴を利用してさまざまな応用が研究されている(表1)。例えば、混合原子価化合物であることを利用して顔料、青写真、センサーなどが、フレームワーク構造からは有害物質の吸着剤、水素吸蔵材料および磁性材料が開発されている。電子カーテン、電子ペーパー(エレクトロクロミック素子)、二次電池などは両方の機能をもとにしている。さらに、光

磁性材料や強誘電強磁性材料などの複合機能材料も研究されている。

また、プルシアンブルーは新規機能材料の基礎となる化合物でもある。プルシアンブルーの Fe^{3+} を他の金属で置換すると、同様の結晶構造を持つプルシアンブルー類似体(Prussian Blue analogue(s))が得られる。一方、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の Fe^{2+} や CN^- の配位数を変更した化合物はポリシアノ錯体と呼ばれる錯体群となる。さらに、 CN 以外の配位子を導入すると、MOF(金属有機構造体, Metal Organic Framework(s))もしくはPCP(多孔性配位高分子, Porous Coordination Polymer(s))と呼ばれ、あらたな研究領域として高い注目を集める材料となる⁵⁾。このような材料設計の自由度の高さもプルシアンブルーの特徴の一つである。なお、本稿では一部で「プルシアンブルー」の中にプルシアンブルー類似体も含めて記している。

表1 プルシアンブルーの機能と応用例

機能	応用例
顔料	絵具、樹脂着色剤、インキ
エレクトロクロミック	電子カーテン、防眩ミラー、電子ペーパー、表示デバイス
酸化還元	過酸化水素センサー、グルコースセンサー、バイオセンサー
カチオン交換	リチウムイオン二次電池用電極、ナトリウムイオン二次電池用電極、放射性セシウム吸着剤、タリウム吸着剤、医薬品
水素吸脱着	燃料電池用水素吸蔵材料
分子磁性材料	磁性材料、光磁気材料

2.3 混合原子価化合物

混合原子価化合物は、異なる原子価を持つ同種の元素を含む化合物である。わかりやすい例が四酸化三鉄($\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}^{2+}\text{O} \cdot \text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3$)であり、プルシアンブルーも2種類の原子価の鉄(Fe^{2+} と Fe^{3+})を含んでいる。プルシアンブルーの濃青色は Fe^{2+} から Fe^{3+} への原子価間電荷移動に起因し⁶⁾、酸化や還元により混合原子価状態を解消すると色が変化する(表2)。これは、青写真の原理として長年利用されてきたほか、エレクトロクロミック現象の原理でもある。また、複数の酸化還元状態を取ることは、過酸化水素やグルコースなどのセンサーへの応用が研究されている。

表2 鉄の原子価と生成物の色(カッコ内は化合物名)

組成	$[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$
Fe^{2+}	無色(白色) (ベルリンホワイト)	不安定 (プルシアンブルーに変化)
Fe^{3+}	濃青色 (プルシアンブルー)	黄色~褐色(溶液) (プルシアンイエロー)

プルシアンブルー類似体を用いることで、青色以外にも発色できる。たとえば、ニッケル置換体($\text{M}^+_2\text{Ni}^{2+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6] \cdot y\text{H}_2\text{O}$)は黄色であり、部分置換体では緑色(青と黄色の混色)である⁷⁾。ニッケルや銅の置換体はプルシアンブルーと同様にエレクトロクロミック現象を示す。また、アルカリ溶解度などの化学的性質が変化する。このため、類似体は顔料の耐久性向上や青写真の色変換に用いられてきたほか、電子ペーパーのフルカラー化に有用である。

2.4 フレームワーク構造

もう一つの特徴がフレームワーク構造である。プルシアンブルーの結晶は立方晶である(図1)¹⁾。面心立方(頂点と面の中心)に Fe^{2+} が位置し、立方体各辺の中心に Fe^{3+} が位置している。 Fe^{2+} と Fe^{3+} は CN により $\text{Fe}^{2+}-\text{C}-\text{N}-\text{Fe}^{3+}$ と架橋されている。 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ の距離は0.5nmと大きいので、ジャングリズムのように大きな空隙を持っている。

大きな空隙はさまざまなカチオンや分子を脱挿入できる。カチオンの脱挿入はイオン交換体として機能する。なかでも、 Li^+ や Na^+ の脱挿入は二次電池への応用が研究されている。放射性セシウム(Cs^+)や毒性が高いタリウム(Tl^+)の吸着は、有害物質除去剤や医薬品として利用されている。また、水素分子の吸脱着が、燃料電池用の水素貯蔵材料として研究されている⁸⁾。フレームワーク構造は強固で安定であり、吸脱着による構造変化はわずかである。このため、吸脱着を繰り返しても性能が劣化しにくい。また、脱挿入できるカチオンや分子は空隙の大きさに依存するため、選択性が高いことも特徴である。

この構造は分子磁性体としても機能する⁹⁾。分子磁性体は分子構造により形成される電子軌道における電子スピンを利用した磁性体である。一般的な磁石と異なり、分子構造の制御により磁性体としての特性を調整できる。プルシアンブルーでは光による電子状態の変化により磁気特性が変化する材料などが研究されている。

プルシアンブルー類似体はプルシアンブルーと同様のフレームワーク構造を持つ。しかし、格子定数が異なるため

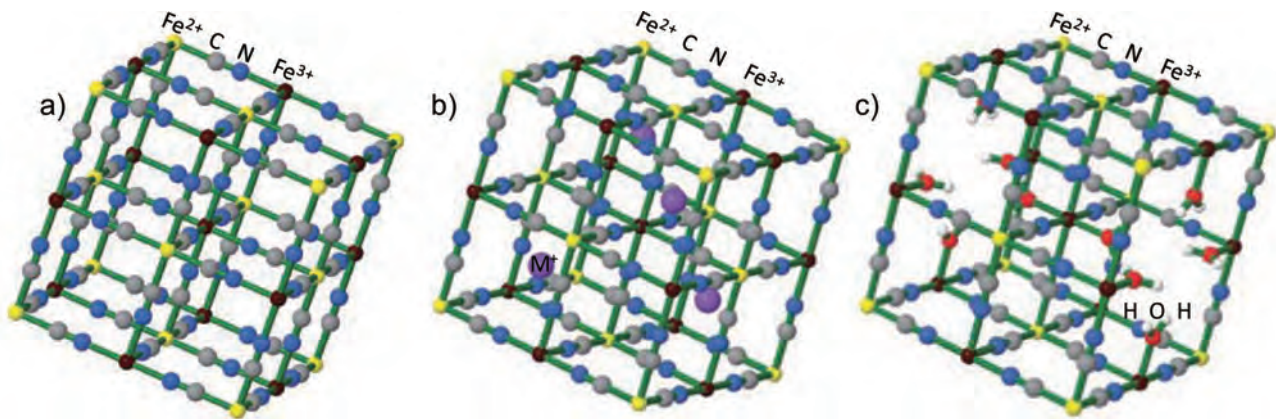


図1 プルシアンブルーの結晶構造¹⁾

a): 一般的な構造、b): 可溶性タイプ: M^+ が空隙を占拠している。c): 不溶性タイプ: Fe^{2+} サイトの1/4が欠陥で、そこに水分子が配位している。

空隙の大きさや電子状態が異なる。つまり、化学組成を調整することで、脱挿入物質に応じた空隙の大きさや、磁気特性に応じた電子状態を設計することができる。

3. ナノ粒子を用いた塗布成膜技術の開発とプルシアンブルー機能材料の実用化

薄膜原料として使用できるナノ粒子分散液の開発により、機能材料としてのプルシアンブルーは急速に実用化へと進展している。電子カーテンや電子ペーパーが実用化段階にあるほか、二次電池やセンサーなども開発が進められている。

3.1 ナノ粒子を用いた塗布成膜技術の開発

薄膜はパターンングや異種材料との積層が可能で、光学デバイスや電気化学デバイスに適した形態である。しかし、プルシアンブルーの電析膜は量産性が低く実用化の課題となっていた。前述の様に、プルシアンブルーは水や有機溶媒に溶解しないため、溶液を塗布して成膜することができない。また、可溶性タイプは分散液を塗布成膜できるが、その粒径は50~100nmで、膜厚や密度などを制御した機能材料としての薄膜は作成できなかった。

そこで、より粒径が小さいナノ粒子の安価な製造技術とそれを用いた成膜技術が開発された¹⁰⁾。この技術は、不溶性タイプを表面修飾して分散させるもので、薄膜を安価に量産できる。従来からある不溶性タイプは約10nmのナノ粒子の凝集体であった。これを、フェロシアン化物イオンやオレイルアミンで表面修飾すると、水やトルエン、アルコール¹¹⁾などに分散できた。この分散液を塗布成膜することで良質な薄膜が作成できた。すでに、薄膜がエレクトロクロミック素子として作動することが確認されている¹²⁾。また、ナノ粒子の量産製法が開発されている¹³⁾ほか、いくつかの類似体にも適用できることが明らかとなっている。

このナノ粒子は、塗布成膜原料以外の用途にも展開されている。ナノ粒子は比表面積が大きいため、イオン交換体、吸着剤としての性能向上が期待できる。福島第一原発事故により、放射性セシウム吸着剤としてプルシアンブルーが活発に研究されている。この中で、高い吸着能を示す吸着剤¹⁴⁾が開発されている。

3.2 電子カーテン・電子ペーパー(エレクトロクロミック素子)

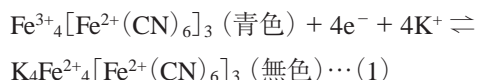
プルシアンブルーナノ粒子の機能性材料としての利用に関しては、エレクトロクロミック素子への応用が最も先行して



図2 GESIMAT社の電子カーテン¹⁶⁾

いる。電子カーテンとしてさまざまな製品が開発されているほか、電子ペーパーへの展開も期待されている。

プルシアンブルーの電気クロミック現象は1978年に電析膜で報告された³⁾。(1)式に従い、わずか0.8Vの印加で電子とK⁺が脱挿入して色が変わる。



電子の授受は変色時のみであり、状態の保持には電気を消費しない。このため、大面積化しても消費電力が少ないほか、簡易な電源でデバイスを構築できる。

これを応用したのが、電子カーテンや電子ペーパーである。電子カーテンは開いた状態と閉じた状態を透明⇌青色の変色で実現している。プルシアンブルーを用いた電子カーテンは、自動車のサンルーフ、ミラー、住宅の窓、人工衛星などに用いられている^{15,16)}。スイッチ一つで開閉を制御できる(図2)。このため、自動車では車体重量の軽減、建物では集中管理による施設管理コストの低減や空調効率の向上などが期待できる。

電子カーテンに白色層を設けると電子ペーパーになる¹⁷⁾。文字や図柄の部分のみを青色にすることで様々な情報を表示できる。電子ペーパーは電子ブック市場の活発化により需要が拡大している。軽量・フレキシブルで低価格なデバイスが目標であり、低消費電力と高い視認性が求められる。携帯端末よりも、値札、POP、カード、広告、ポスターなどへの応用が期待されている¹⁸⁾。

これまでの製品はほとんどが電析膜によるものであったが、ナノ粒子を塗布成膜したデバイスもすでに実用段階に達しつつある⁴⁾。プルシアンブルーを用いた電子ペーパーは高反射率(60%以上)かつ高寿命(100万回以上書換可能)である。デバイスのフレキシブル化や全固体化¹⁹⁾なども研究が進展しており、あらたな用途の開拓が期待されている。

3.3 二次電池

プルシアンブルーは二次電池の電極材料にも適用でき、電池コストの低減や電池特性の向上が研究されている。開発は研究レベルのものが多いが、現行材料を上回る結果が得られつつある。

プルシアンブルーの電極反応は、前章に示した電気クロミック反応とはほぼ同じである。つまり、フレームワーク構造へのLi⁺などのイオンの脱挿入と、金属の価数変化である。イオンの脱挿入による構造変化がわずかであることから、繰

り返し充放電特性(サイクル特性)の向上が期待できる。また、Coを用いないことやナトリウムイオン電池への適用などから、コスト低減も期待されている。

プルシアンブルーは主に正極への適用が研究されている。欠陥がないプルシアンブルーの理論容量は174mAh/gと計算²⁰⁾されており、現行材料と比較して遜色ない値である。水溶液中のLi⁺やNa⁺は水和してイオン半径が大きくなっているため、プルシアンブルーに脱挿入できない。しかし、二次電池の電解液は炭酸プロピレンなどの非極性溶媒であり、脱挿入できることが確認されている²¹⁾。プルシアンブルーを導電助剤(アセチレンブラック)、結着剤(PTFE)と混合・成形してリチウムイオン二次電池の正極とした場合、電池容量(110mAh/g)やサイクル特性が劣っていた。しかし、類似体の適用や水和数の調整などの検討により、A_xMn_y[Fe(CN)₆]·nH₂O(A:K, Rb)で良好なサイクル特性が見出されている²²⁾。

一方、電析膜を用いた正極で高い容量が得られている(128mAh/g)²³⁾。薄膜正極は100C以上の高速充放電が可能であること、充放電により変色することなど興味深い特性を示している²⁴⁾。ナノ粒子を塗布成膜した正極もすでに報告されており²⁵⁾、今後はプルシアンブルーに適した電池の構造や部材の開発が進むものと予想される。

3.4 過酸化水素水センサー・グルコースセンサー

プルシアンブルーは過酸化水素やグルコースなどのセンサーとしても利用できる。過酸化水素は食品の漂白剤や食品・設備の殺菌剤として用いられており、食品の残留濃度分析が実施されている。一方、グルコースは血糖や尿糖検査として健康診断などで分析が行われている。

プルシアンブルーを用いた過酸化水素センサーの特徴は高い感度であり、イオン移動スペクトロメトリやヨウ素電量滴定と比較してその検出感度は300倍以上である²⁶⁾。食品中に多く存在するアスコルビン酸の妨害に強いことも特徴である。さらに、グルコースを酵素酸化して生じる過酸化水素を分析することで、高感度なグルコースセンサーとしても利用できる。過酸化水素やグルコース(血糖・尿糖)の分析装置は、安全意識の向上や高齢化、健康意識の向上により有望な市場となっている。近年では、グルコース以外のセンサーとしても数多く報告されており²⁷⁾、プルシアンブルーを用いたセンサーは幅広い応用が期待されている。

センサーについても塗布成膜技術の適用が有効である²⁸⁾。すでに、ナノ粒子を塗布成膜した薄膜が過酸化

水素センサーに適用できることが確認されている。食品や生体の分析では夾雑物によるセンサーの汚染・劣化が避けられない。この対策にはセンサーの使い捨てが有効であり、センサーが安価であることが重要である。また、微量分析への対応として、微細化も重要な課題である。塗布成膜技術はこれらの解決に大きく貢献する技術である。

4. まとめ

ブルシアンブルーの応用分野はエネルギー、エレクトロニクスからバイオまで幅広いものである。この中には、青写真のように時代の変化で衰退したものもある。しかし、それらを上回る数の新たな応用分野が生まれてきている。ブルシアンブルーの機能はまだ奥が深いようである。

ナノ粒子分散液を用いた塗布成膜技術は、ブルシアンブルーのさまざまな機能を実用化できる優れた技術である。弊社はブルシアンブルーナノ粒子の量産製法を開発し、供給体制の構築に取り組んでいる。研究から試作・量産などのすべての開発ステージにナノ粒子を供給することで、ブルシアンブルー研究の発展に貢献していきたい。

参考文献

- 1) Ware, M. J. Chem. Educ. 2008, 85, 612-621.
- 2) Buser, H.J.; Schwarzenbach, D.; Petter, W.; Ludi, A. Inorg. Chem. 1977, 16, 2704-2710.
- 3) Neff, V.D. J. Electrochem. Soc. 1978, 125, 886-887.
- 4) (独)産業技術総合研究所 プレスリリース. http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20121120/pr20121120.html
- 5) 北川進 監修. 配位空間の化学 -最新技術と応用-. (株)シーエムシー出版, 2009, 345p.
- 6) 入江正浩 監修. 機能性色素の応用. (株)シーエムシー出版, 2002, 312p.
- 7) Ishizaki, M.; Gotoh, A.; Abe, M.; Sakamoto, M.; Tanaka, H.; Kawamoto, T.; Kurihara, M. Chem. Lett. 2010, 39, 762-763.
- 8) Kaye, S.S.; Long, J.R. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 6506-6507.
- 9) Sato, O.; Hayami, S.; Einaga, Y.; Gu, Z. Bull. Chem. Soc. Jpn. 2003, 76, 443-470.
- 10) (独)産業技術総合研究所. 国際公開特許 WO2006/087950. 2006-08-24.; Gotoh, A.; Uchida, H.; Ishizaki, M.; Satoh, T.; Kaga, S.; Okamoto, S.; Ohta, M.; Sakamoto, M.; Kawamoto, T.; Tanaka, H.; Tokumoto, M.; Hara, S.; Shiozaki, H.; Yamada, M.; Miyake, M.; Kurihara, M. Nanotechnology. 2007, 18, 345609.; Kurihara, M. Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem. 2007, 49, 34-46.
- 11) Ishizaki, M.; Abe, M.; Hoshi, Y.; Sakamoto, M.; Tanaka, H.; Kawamoto, T.; Kurihara, M. Chem. Lett. 2010, 39, 138-139.
- 12) Hara, S.; Shiozaki, H.; Omura, A.; Tanaka, H.; Kawamoto, T.; Tokumoto, M.; Yamada, M.; Gotoh, A.; Kurihara, M.; Sakamoto, M. Appl. Phys. Express. 2008, 1, 104002.
- 13) (独)産業技術総合研究所 プレスリリース. http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20120208/pr20120208.html
- 14) Kitajima, A.; Tanaka, H.; Minami, N.; Yoshino, K.; Kawamoto, T. Chem. Lett. 2012, 41, 1473-1474.; 高崎幹大, 岩井良太, 北島明子, 田中寿, 川本徹, 吉野和典. “ブルシアンブルーナノ粒子造粒体の粒径とCs吸着特性の関係”. 第2回環境放射能除染研究発表会要旨集. 2013-6-5/7. 環境放射能除染学会, 2013, p152.
- 15) “SGS Lightuning® electrochromic glass”. SAINT-GOBAIN 社資料. <http://www.saint-gobain.com/en/group/innovation-and-research/new-products/sgs-lightuning>; SAINT-GOBAIN 社ウェブサイト. <http://www.saint-gobain-sekurit.com/en/?nav1=PR&id=372>; ECLIPS Energy systems社ウェブサイト. <http://eclipseinfilms.com/>
- 16) “Elektrochrome Verbundgläser”. GESIMAT 社ウェブサイト. <http://www.gesimat.de/elektrochrom.htm>
- 17) 面谷信 監修. 電子ペーパーの最新技術動向と応用展開. (株)シーエムシー出版, 2011, 201p.
- 18) “電子ペーパー”. 凸版印刷(株)ウェブサイト. http://www.toppan.co.jp/denshi_paper/
- 19) (独)産業技術総合研究所. 国際公開特許 WO2011/030790. 2011-03-17.
- 20) 守友 浩, 栗原 佑太郎. 機能材料. 2011, 31 (12), 35-41.
- 21) Imanishi, N.; Morikawa, T.; Kondo, J.; Takeda, Y.; Yamamoto, O.; Kinugasa, N.; Yamagishi, T. J. Power Source. 1999, 79, 215-219.
- 22) Okubo, M.; Asakura, D.; Mizuno, Y.; Kim, J.-D.; Mizokawa, T.; Kudo, T.; Honma, I. J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1, 2063-2071.
- 23) Matsuda, T.; Moritomo, Y. Appl. Phys. Express. 2011, 4, 047101.
- 24) Moritomo, Y.; Takachi, M.; Kurihara, Y.; Matsuda, T. Appl. Phys. Express. 2012, 5, 041801.
- 25) (独)産業技術総合研究所. 特開 2011-180469. 2011-09-15.
- 26) Karyakin, A.A.; Puganova, E.A.; Budashov, I.A.; Kurochkin, I.N.; Karyakina, E.E.; Levchenko, V.A.; Matveyenko, V.N.; Varfolomeyev, S.D. Anal. Chem. 2004, 76, 474-478.
- 27) Ricci, M.; Amine, A.; Palleschi, G.; Moscone, D. Biosens. Bioelectron. 2003, 18, 165-174.
- 28) (独)産業技術総合研究所. 特許第 4889015 号. 2012-02-29.