総　説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., **87**〔11〕，398–402（2014）

プルシアンブルー顔料のナノ粒子化と新たな用途

川本　徹*,†

*産業技術総合研究所ナノシステム研究部門　茨城県つくば市東1-1-1（〒305-8565）
† Corresponding Author, E-mail: tohru.kawamoto@aist.go.jp

（2014年3月20日受付，2014年7月23日受理）

要　　旨

プルシアンブルーは長年使用されてきた青色顔料の一つである。プルシアンブルーと，その一部金属原子を置換したものなどを含むプルシアンブルー型錯体が，顔料としてだけではなく，放射性セシウム吸着剤，色変化素子，二次電池正極，バイオセンサ等，非常に多様な用途での応用が検討され始めており，一部は実用化されている。また，プルシアンブルー型錯体をナノ粒子化することで，さらなる機能向上を目指す試みもある。本解説では，プルシアンブルー型錯体の構造制御に焦点を当て，現状検討されている用途展開に加え，ナノ粒子化の展開について紹介する。

キーワード：プルシアンブルー，ナノ粒子化，吸着剤，エレクトロクロミズム

1. はじめに

古くから知られている顔料にプルシアンブルーがある。プルシアンブルーは，18世紀前半にドイツで初めて合成された青色の人工顔料である[1,2]。その後，日本にも輸入され，葛飾北斎の浮世絵版画である，富嶽三十六景にも多く見ることができる。たとえば，「赤富士」の通称で有名な「凱風快晴」（**図-1**）では，輪郭線のみに藍を使用し，それ以外はプルシアンブルーが使用されていることが明らかになっている[3]。

図-1　葛飾北斎が描いた　冨嶽三十六景　凱風快晴（Wikipedia Red Fuji southern wind clear morning.jpgより転載）

〔氏名〕かわもと　とおる
〔現職〕独立行政法人産業技術総合研究所ナノシステム研究部門グリーンテクノロジー研究 グループ長
〔趣味〕旅行
〔経歴〕1997年3月大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了，博士（理学）取得。同年4月工業技術院電子技術総合研究所入所，研究員。2001年4月改組にともない，産業技術総合研究所研究員。2010年4月産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門電子ナノ物性グループ長。2010年10月から現職。

一方，最近の日本でプルシアンブルーが最も話題に上がるのは放射性セシウム吸着剤としてであろう。2011年の東日本大震災にともなう東京電力福島第一原子力発電所（福島第一原発）からの放射能漏えい事故では，環境中に飛散した放射性セシウムの除染が国家的課題となった。プルシアンブルーおよびその類似体は放射性セシウムを選択的に吸着する性質があり，その能力を活かそうとさまざまな検討が行われた[4-18]。実際，福島第一原発内の汚染水処理では，AREVAの除染装置[19]においてプルシアンブルー錯体が使用されている。

また，それ以外にも電圧印加で色が変わるエレクトロクロミック色可変素子[20-22]，二次電池[23-27]，バイオセンサ[28-30]等の開発が進んでいる。

本原稿では，とくにプルシアンブルーの材料としての特性に注目し，組成制御とナノ粒子化の手法と効用について述べる。さらに，用途展開の例として，筆者らが開発を進めている放射性セシウム吸着剤と色変化素子を紹介する。

2. プルシアンブルー型錯体（MHCF）の構造

プルシアンブルーの組成式は一般的に$A_xFe[Fe(CN)_6]_{1-y}\cdot zH_2O$と書ける。ここで，Aはリチウム，ナトリウム，カリウム，アンモニウムなどの陽イオンを示す。また，x，y，zといった，構成単位の含有率を比較的自由に変えることができる。プルシアンブルーは，その組成を変えることにより，分散性をある程度制御できることが知られている。たとえば$y=0.25$のものはinsoluble，$y=0$のものはsolubleと呼ばれる[31]。Solubleと言っても溶解するわけではなく，insolubleに比べ，コロイド状に沈殿しづらいものになることが知られている。

プルシアンブルーはこのような陽イオン置換，組成制御に加え，金属イオンの置換も容易である。これらを総称して，プルシアンブルー型錯体と呼ばれる。ここでは，以下の組成式で書

© 2014 Journal of the Japan Society of Colour Material