



風を吹かせば桶屋が儲かる

京都大学(卒業) 松岡輝

「プルシアンブルー」と聞いて、何を思い浮かべますか？「中学校の授業で、塩化鉄(II or III)とフェロシアン化鉄(III or II)酸塩から青色沈殿を生成させた体験」や「葛飾北斎の『富嶽三十六景』に使われた青色顔料」等でしょうか。京都大学の阿部竜研究室に配属され、光触媒水分解の研究に携わるまでは、私もそのような認識でした。

プルシアンブルーとは、 Fe^{II} と Fe^{III} がシアノ配位子で架橋された配位高分子の一種です。このプルシアンブルーが、光触媒水分解とどう関係するのか—その答えは、私の先輩が行った研究にあります。 CdS 光触媒を $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Z スキーム水分解系の電子伝達体)の水溶液に加えて照射すると、 CdS から溶出した Cd^{2+} が $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ と反応することで、プルシアンブルーの Fe^{II} が Cd^{II} で置換されたプルシアンブルー類縁体(CdHCF)が生成し、 CdS 表面に被覆されます。この CdHCF が、自身の $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ の酸化還元サイクルを通じて $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ を効率的に酸化し、結果として、安定かつ効率的に水素が生成するということが発見されました^[1]。すなわち、 CdHCF が $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の酸化を促進する「助触媒」として機能したのです。

この研究をもとに、私は、 Cd^{II} 以外の金属カチオンで置換されたプルシアンブルー類縁体でも同様の結果が得られないかと考え、検証を行いました。その結果、 Cd^{II} 体でなくとも、安定な $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ の酸化還元サイクルを示すプルシアンブルー類縁体であれば、水素生成促進に寄与することを実証しました^[2]。また同時に、 Cd^{II} 体よりも優れた特性をもつプルシアンブルー類縁体を見出しました。

しかし、この論文を投稿して以降、次なる研究の一手がなかなか見つかりませんでした。「光触媒水分解の研究」であるということに固執し、視野が狭まっていたのだと思います。

そのような折、研究室内の研究報告会に参加した際、プルシアンブルーやその類縁体について、私は全く持って知識が浅いということに気がついたのです。そこで色々と調べてみると、「二次電池の電極材料」や「吸着剤」、「電極触媒」等の多種多様な分野での機能性材料としての応用や、欠陥(配位不飽和サイト)等の構造因子に応じて性能が大きく異なる知見、プルシアンブルー類縁体の分析評価方法等、多くの知見を吸収しました。

これにより、研究方針の発想が広がり、プルシアンブルー類縁体が、水の酸化を酸性条件下でも促進できること^[3]や、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 対を用いた Z スキーム水分解に適用可能な光触媒の選択肢を拡げられること^[4]、助触媒だけでなく、固体間電子移動型 Z スキーム水分解における固体電子メディエータとしても活用できること^[4]を実証しました。

上記の経験を通じ、一つの対象に対して、分野を超えて多方面からよく調査し、最大限深く理解することが、次の研究成果の近道となることを、身を持って理解しました。

学位取得後は、民間企業にて、Li イオン二次電池(LIB)の研究開発に従事しております。LIB も光触媒と同様、ブレイクスルーのためには、非常に多くの分野の知見を結集させなければなりません。そのため、大学ではあまり勉強してこなかった有機化学(高分子化学)の知識や商業的な知見も習得中です。

プルシアンブルー類縁体の酸化還元サイクルは、間接的に水素生成促進に寄与し、一見役に立たなさそうな他分野の知識が、私の研究を後押ししました。今後も、多方面の知識や技術を吸収し続ければ、新たな成果に繋がると信じています。つまり、風を「吹かせ」ば、桶屋が儲かるということなのです・・・。

[1] Shirakawa, T.; Abe, R. *et al. Sustain. Energy Fuels* **2017**, *1*, 1065

[2] Matsuoka, H.; Abe, R. *et al. Chem. Lett.* **2018**, *47*, 941

[3] Matsuoka, H.; Abe, R. *et al. J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2022**, *426*, 113753

[4] Matsuoka, H.; Abe, R. *et al. Sol. RRL* **2023**, *7*, 2300431