

化学物質による光エネルギー貯蔵

Photochemical Storage of Light Energy by Chemical Substances

吉 田 善 一 *

Zen-ichi Yoshida

1. はじめに

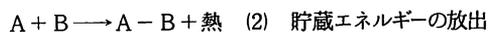
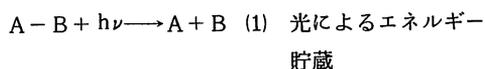
石油、天然ガス、石炭といった化石資源はもともと自然界における光合成により育成した植物が1億年以上もかかって生じたものであり、現在地球上に相当量の“ストック”(埋蔵量)があるにしろ、世界のエネルギー需要量から判断して、また将来、各分野における省エネルギー技術が確立されても、世界のエネルギー需要が化石資源による限り、将来枯渇することは自明である。しかも、化石資源はエネルギー源としてのみならず、合成化学原料として必要不可欠なことを知る必要がある。このような観点から、非枯渇、巨大、かつクリーンな新エネルギー源が検討され、最終的には太陽エネルギーと核融合エネルギーがこの資格を有するものと考えられている。しかし、後者については、近い将来、実用的に可能となるかどうか問題が多い上、かりに可能となったとしても、地球上に核融合炉を数多くつくることに対して各種の問題が指摘されている。従って、現在、自然の核融合炉であり、しかも地球から1.5億kmも離れているものの、エネルギー源として極めて巨大な太陽エネルギーの活用に最も期待がもてる。このような観点から、現在太陽熱利用による発電が試みられ、また太陽光利用による発電(太陽電池)も検討されているが、これらの物理的方式の泣き所は太陽エネルギーの貯蔵(とくに長期貯蔵)ができないことにある。太陽エネルギーは上述のように、非枯渇、巨大かつクリーンという特長があるが、その反面、(1)ある範囲の波長の光しか地表に到達しない、(2)地表でのエネルギー密度が低い、(3)日照に間歇性があるといった問題点をもつ。これらの問題点は化学的方式、つまり太陽光を吸収して高エネルギー物質に変換する機能をもつ化学物質を用いることにより長期貯蔵を含め

て解決しうる。エネルギーの濃縮も可能となり、また雨天でも、夜でも利用可能となる。

そこで、本稿では化学物質を用い光エネルギーを化学的に変換貯蔵し、必要に応じてこのエネルギーを他のエネルギー(現在は熱の形の研究が多いが、原理的には必ずしも熱に限定されるものではない)として利用しうる方式について考えてみたい。光エネルギーを化学的に貯蔵する方式として、広義には人工光合成や、光電気化学プロセスおよび光触媒反応による水から水素の生成等も含まれるが、ここでは化学物質が光により直接的に高エネルギー物質を与える場合を取扱うことにしたい。このような限定をすると対象となる高エネルギー物質の生成は、(1)光解離によるものと、(2)光異性化によるものの2つに大別しうる。

2. 光解離によるエネルギー貯蔵

この方式は一般式として次のように示しうる。



まず、化学物質(あるいは物質系)A-Bが光により解離して高エネルギー物質A、Bまたはその何れかが二量化したもの(例B₂)となり、A、BあるいはAとB₂が反応するとき発生する熱を利用しようとするものである。この方式の貯蔵エネルギー量は(2)の反応の反応熱に対応する。最も簡単な例はA-Bとして金属水素化物(金属としてはLi、Mg、CeのほかFeTiのような合金も考えられている)を用いる場合である¹⁾。例えば、水素化リチウム(LiH)を光により分解し、Li+H₂(A+B₂)としてエネルギー貯蔵を行う。熱を必要とするときはLi+H₂→LiHの反応を行い、このさい発生する熱を利用する。金属が典型元素の場合には金属水素化物は紫外部の光しか吸収しないが、遷移金属の水素化物では可視部の光も利用しうるようになる。

* 京都大学工学部合成化学教室教授

〒606 京都市左京区吉田本町

しかし、一般に金属水素化物(や金属)は水と反応しやすく、安定性の上で問題が多い。

このタイプに属する化学物質の内、太陽光利用の面で興味がもたれるのは塩化ニトロシル(NOCl)である。その吸収スペクトルは図-1に示すように紫外から可視

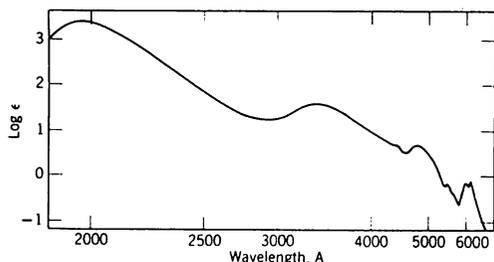
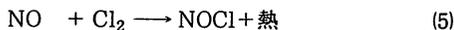
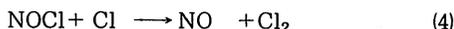
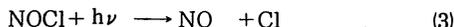


図-1 塩化ニトロシル(NOCl)の吸収スペクトル

部の広範囲にわたっており、その光分解(3式)の量子収率は3,650Åから6,300Åの範囲で2.0と報告されている²⁾。



(3), (4)の反応の結果NOとCl₂の混合ガスを生じることになるが、これを適当な溶媒(例えばCCl₄)で処理するとCl₂だけが溶け、NOと分離する。反応(5)で発生する熱(反応熱)は18.4kcal/molである。

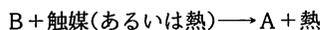
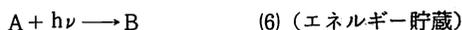
金属水素化物や塩化ニトロシルは太陽光エネルギーの貯蔵方式として有用ではあるが、出発物質はもちろん、光により生じた物質も反応性にとみ取扱上問題が多い。このような理由から単位重量あたりの太陽エネルギー貯蔵量は小さいが、安全で取扱い易いものとして、水和水(結晶水)をもつ無機塩(あるいは錯塩)を光により無水物(高エネルギー状態)となし、無水物が水分をとってその水和水とするとき発生する熱を利用する方式が考えられる。しかし、現在よく知られているものは無色の塩、例えば結晶水をもつ芒硝(Na₂SO₄・10H₂O)/無水芒硝(Na₂SO₄)系で、この系の脱水は光化学的ではなく、太陽の熱エネルギーによる熱転移(32.4℃になると無水物に変換)によるものである。

3. 光異性化を利用するエネルギー貯蔵

3.1 本方式の一般的要件

異性化とは両物質A, Bの分子式は同じであるが、構造が変化する反応である。光化学反応によりAをより高エネルギーのBに変換して、光エネルギーを貯蔵し、逆反応により熱(あるいは他のエネルギー)を得る

方法である。



(7) (エネルギー放出)

このようなA/B系の分子設計には次の7つの条件が満足されることが必要である。

- 1) Aが太陽光の紫外部から可視部に至り、巾広く吸収すること。
- 2) 太陽エネルギーを貯蔵した物質Bが太陽光によりAにバックしたり、他の物質に変換しないこと。
- 3) 太陽光によるA→B光化学反応の量子収率が酸素存在下でも理論最大値1か1に近いこと。
- 4) Bの単位重量(または容量)あたりの貯蔵エネルギーが大きいこと(100kcal/kg以上)。
- 5) A, Bとも熱的に安定で長期貯蔵に耐えうること。
- 6) B→A+熱の反応が触媒その他により制御しうること。
- 7) A→B, B→Aの両反応が空気中で定量的に進行し、副生物を生じぬこと。

これら7条件の1つでも満足させることは従来知られた物質では困難であるが、太陽エネルギーの“閉じ込め”に成功するためには7条件すべてを同時に満足するAおよびBを見出す必要がある。なお、7条件の内、本稿の題目と直接的に関係深い分子あたりのエネルギー貯蔵量ES(kcal/mol)は(8)式で示しうる。

$$\text{ES} = -\left(\sum^{\text{B}} \Delta h_i - \sum^{\text{A}} \Delta h_i\right) + \left(\text{SE}^{\text{B}} - \text{SE}^{\text{A}}\right) - \left(\text{RE}^{\text{B}} - \text{RE}^{\text{A}}\right) - \left(\text{LE}^{\text{B}} - \text{LE}^{\text{A}}\right) \quad (8)$$

この式で、 $\sum^{\text{A}} \Delta h_i$ は光異性化反応により消失する結合のエネルギー、 $\sum^{\text{B}} \Delta h_i$ は生成する結合のエネルギー、SE^B, SE^AはそれぞれBおよびAの歪エネルギー、RE^BおよびRE^AはそれぞれBおよびAの共鳴エネルギー、またLE^BおよびLE^Aは反応(6), (7)が溶液中である場合に適用されるもので、それぞれBおよびAの溶媒和エネルギーである。この式で、Aのπ結合が光化学的にBのσ結合に変る反応ではこの項は必ず負となりESを小さくさせる。例えば、右辺第1項はAの1個のπ結合が光によりBの1個のσ結合になる場合には22kcal/mol、2個のπ結合が2個のσ結合に重複する場合は44kcal/mol ESを小さくさせる。ESはまた、(1) Bの歪エネルギーがAのそれより大きい程、(2) Bの共鳴(あるいは安定化)エネルギーよりAのそれが大きいほど、(3) Bの溶媒和エネルギーよりAのそれが大きいほど大きくなる。なお実用的な意

味でのES値は分子あたりでなく、(8)式のES値を分子量で割って得られるES値(kcal/kg)が有用である。

他の条件についても理論的考察が必要であるが、ここでは都合により省略し、光エネルギーの化学エネルギーへの変換効率を示すのに従来用いられてきたCalvertのQ値が太陽光に対しては意味がないことを指摘しておこう。Q値(%)は(9)式で示される。

$$Q = 100 \Delta H \cdot \phi / E_{h\nu} \quad (9)$$

この式で ΔH は(7)式の反応熱、 ϕ は光異性化の量子収率、 $E_{h\nu}$ はそのとき用いた光 $h\nu$ のエネルギーである。光異性化に与かるAあるいは用いる増感剤(S)の吸収が単色光の場合はこの式は成立するが、このような系は紫外部から可視部に至り巾広い吸収をもつ太陽光の利用効率が極めて悪いことを意味する。筆者らは太陽光の貯蔵効率(C)は(10)式で見積るのが正しいと考えている。

$$C = \Delta H \int_0^{AE} \phi(\lambda) \cdot \text{Ein}(\lambda) d\lambda \quad (10)$$

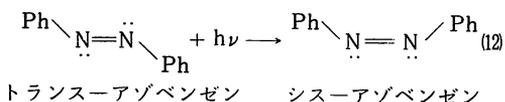
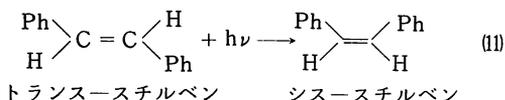
この式で $\phi(\lambda)$ は波長 λ における光反応の量子収率、 $\text{Ein}(\lambda)$ は太陽光の波長 λ における光子数(単位 $\text{Ein}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)、AEはAの長波長吸収端。

AEに対する各地の日照強度($\text{Ein}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)を用いることによりCを出すことができる。例えばジカルボメトキシノルボルナジエンでは313nmの光を用いた場合のQ値が9.5%となるが、実際にこの化合物を太陽に直接あてても殆ど(6)式の反応は進行しない($C \sim 0$)。

また、後述のノルボルナジエン(A)は太陽光を全く吸収しないので直接(7)式の反応を起さないが、増感剤アミノベンゾフェノンを用いると対応するクワドリシラン(B)に変換するが、このときのQ値は8~9、C値は約87であるのに反し、筆者らの開発したドナー、アクセプター型ノルボルナジエンでは、増感剤を必要とせず、例えば300~485nmの光により直接対応するクワドリシランを与えるが、このときのQ値は波長により22から35と変化するのに対し、C値は290となる。

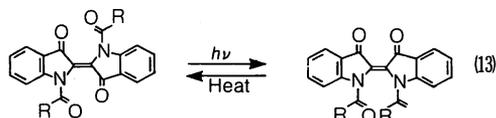
3.2 トランス-シス異性化による光エネルギー貯蔵

エネルギー的に安定なトランス型を光によりシス型に変え((6)式)エネルギー貯蔵を行うものである。最も一般的なものを(11)式および(12)式に示す。



この両反応とも単純な反応を利用するので実用上便利のように考えられがちであるが、上述の7条件のうち、1)のAについては太陽光利用の面で(11)、(12)の直接的光異性化には問題があり、2)のBについては、シス型も太陽光を吸収するので光定常状態となり、AのBへの完全変換に問題があり、3)の量子収率は0.5以下であり、4)の貯蔵エネルギー-ES(kcal/mol)は10kcal/mol以下(スチルベンではES, 4 kcal/molでこれはkgあたり22kcal, アゾベンゼンではES, 11kcal/molで、これはkgあたり60kcalに対応)であり、5)の安定性についてはBの安定性に問題が残る、6)のB→A反応の制御は酸等で可能であるが、7)の両反応の内A→Bを100%起し得ない等、7条件のおおのが満足されない。

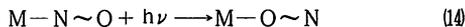
従って、実用的に有用な光エネルギー貯蔵体とはなり得ない。スチルベンの二重結合の両側に環状パイ系をもつアシルインジゴ(トランス型の吸収極大: 565~580nm, シス型の吸収極大: 424~477nm)では可視部に吸収をもつので、太陽光の巾広い波長の利用上有利で条件1)に適合するようになるが、他の条件が本質的に改善されぬ上、分子量増大にもとづく単位重量



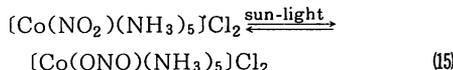
あたりの貯蔵エネルギーの減少が起こる。(13)式のRが CH_3 のときES 8.1kcal/molで、これはkgあたり23kcalに対応する。シス体の熱安定性も十分ではないので、この系は従来の太陽熱利用システムとヒブリド型で利用すると有用と思われる。

3.3 配位原子の光交換異性化によるエネルギー貯蔵

このタイプの反応は金属、とくに遷移金属(M)に配位した配位原子(N)が光により置き変り、高エネルギー型に変換する異性化である。



このタイプの異性化の光エネルギー貯蔵の観点からの研究は殆どなく、僅かにCo(III)に配位したニトロ基の太陽光によるニトリト基への異性化(15式)が知られている程度である。



この反応の特長は固体の可視光照射によっても起る点であるが、光エネルギー貯蔵が数kcal/molと低いのが欠点である($X: \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$, $X_2: \text{ZnCl}_4^{2-}$)。

3.4 原子価異性化による光エネルギー貯蔵

分子あたりのエネルギー貯蔵を大きくするためには、ここに述べる原子価異性化方式を選び、このシステムでA/B系に対する7条件を満足するようA、Bの分子設計を行うのが最も妥当といえる。原子価異性化にもA→Bの骨核転位の形式から、シグマトロピック転位、電子環状反応および分子内付加による高歪系の生

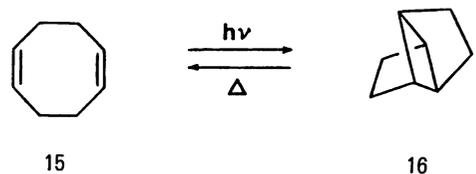
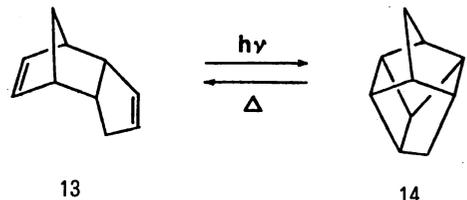
成と3つに分けられるが、ここでは反応機構的取扱は省くことにする。このカテゴリに属するA/B系に関する研究は内外とも多く、現在光エネルギー貯蔵の本命とされているが、本稿では紙面の関係上太陽光を用いる直接あるいは増感光原子価異性系(A/B)の主なものについて述べることにしたい。

表1にA/B系のいくつかを示す。これらの系条件

表1 光原子価異性系(A/B)の量子収率(ϕ_r)とエネルギー貯蔵($-\Delta H, \Delta S$)

A	System	B	ϕ_r	$-\Delta H$ (kcal/mol)	ES (kcal/kg)
			0.05 <300nm	22	260
			0.01 (340nm)	30	100
			0.26 (360nm)	14.6	40
			(0.30) <300nm	13.6	53
			0.013 (320-385nm)	10.4	63
			0.38 (350nm)	16	109

を適用して検討してみよう。まず、A/Bが1/2系の出発物質ノルボルナジエンや7/8系の出発物質ナフタリンは次に示す。13/14系および15/16系の出発物質ジシクロペンタジエンやシクロオクター-1,5-ジエン同様、現在安価に、多量入手しうるものであるが、光の化学的変換貯蔵のための第1条件を満足しないつまり1, 7, 13, 15は無色であって太陽光(地表では300~800nm, 最も強度が大きいのは500nm付近)を吸収しない。従って、水銀灯から発せられる紫外光を貯蔵するような場合ならいざ知らず、このままの形では太陽光貯蔵はできない。このような場合には光化学反応の常識からすれば増感剤(S)を用い、これにより太陽光を吸収させ、そ



の励起三重項(3S)あるいは励起一重項(1S)状態よりのエネルギー移動あるいは電子移動により結果的にA→Bを起こさせる。しかし、実用に供する場合には不均一増感剤を用いる必要があるので、一般には不便である。

次に1/2系および7/8系は第2条件を満足するが第3条件の量子収率が直接反応(紫外部)で低すぎる。酸素存在下ではさらにこの値(ϕ_r)は低下するものと考えられるので、酸素存在下でも1に近づける必要がある。第4条件については7/8系は不合格であるが、1/2系はES(kcal/kg)が100 kcal/kgより大きく優れている。一般に科学的成書や論文では $-H$ あるいはESとして、kcal/mol値が議論の対称となっているが、この値は分子量あたりの値であるから工業的な意味でエネルギー貯蔵を議論するときkcal/kg値に換算する必要がある。1/2系および7/8系とくに前者は第5条件および第6条件も満足する。しかし、第7条件については酸素の存在下1は容易にポリマーを生成し、そのままでは系が汚なくなるので実用上問題が残されている。

次に3/4系はナフタリン環に t -ブチル基を3個導入することにより、A→B反応を100%起こさせ、また太陽の紫外部の光($R=H$ の場合吸収端は350nm)を利用しうる。Rとして CH_3 、Clを導入することにより吸収は長波長にシフトするが、それでも3は有色にはならない。従って可視部の太陽光の直接利用の点から問題が残されている(第1条件)。この系は第2条件は満足するが、第3条件の量子収率が小さいのが欠点である。エネルギー貯蔵を目的とした新しいA/B系の研究が数多く行われているが、量子収率が 10^{-2} ~ 10^{-3} 程度のものが比較的多い。実用的には1に近くないと意味がない。3/4系は残る条件(第4~第7)はほぼ満足する。1や7の π 電子構造では太陽の紫外部の光すら吸収できなかった。そこで共役系を更に大きくして、太陽の紫外部の光を吸収させようとしたのが5である。このような目的の別の試みは共役系への助色団の導入である。その例が9である。このように染料合成に利用された発色団、助色団の考えで吸収を長波長に移し、太陽光の可視部の光を吸収させることは可能である。併し、このようにして可視部に吸収をもつことができても、このような π 系による光の吸収が必ずしも原子価異性化に有効でなく(量子収率の低下)、また分子を大きくすることにより分子量が増大し、その結果ES(kcal/kg)が低下する上、A/B系の光安定性(一重項酸素等の発生による)も悪くなるので、太陽光に対するエネルギー貯蔵方式としては適当ではない。例えば

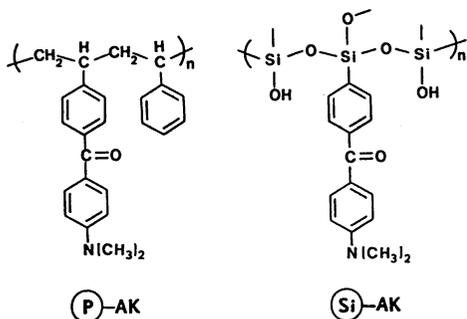
5/6系では分子量の増大のためESは40kcal/kgと小さくなり、また9/10系では量子収率が 10^{-2} と小さくなる上ES(63kcal/kg)も小さい。

第1条件を考えるにあたり重要なことはAの吸収が太陽光の紫外部から可視部にわたり巾広いことの他に、その分子吸光係数が小さいことである。普通の有色化合物(例えば染料)でも吸収が巾広いものはある(ただし色が不鮮明となる)。しかし、その場合分子吸光係数は 10^3 ~ 10^4 (通常 10^4)オーダーであるので、受光体として用いる場合濃度を大きくできない欠点を生じ、エネルギー貯蔵体として不適当となる。これに対し $n \rightarrow \pi^*$ 吸収は通常330~380nm付近に 10^{-1} ~ 10^{-2} オーダーの吸収をもつので、吸収の巾広さの点では問題が残るが、濃度を大きくすることができるので、この点で有用な選択といえる。その例が11で、この化合物は上記光を吸収し量子収率約0.4で12に変化し、エネルギー貯蔵を行う。また、ESは109 kcal/kgであり、金属触媒により12→11に変換できる。全体的に条件1~7をかなり満足することができる。最大の問題点は11/12系に限らず、A、B両者ともカルボニル基をもつ場合にはAおよびBのカルボニル基の $n \rightarrow \pi^*$ 励起に基づく副反応が起こり易く、アントラキノ型誘導体は別として、脂肪族や脂環系では光化学的安定性に問題が起こることである。

以上、表1のA/B系について光エネルギー貯蔵の機能材料として具備すべき7条件を検討した。もちろん、表1以外に多数のA/B系が内外で研究されているが残念ながら下記のケースを除き7条件すべてを同時に満足するものは1つもない(7条件以外にも実用的には安全性やコストの問題があるが、これらは原理的には解決可能——ブレイク・スルーを必要とするにせよ——と筆者は考えている)。

この極めて厳しい要求を満足させるためのアプローチとして、(1) 現存のA/B系の改良によるものと、(2) 7条件全部を同時に満足するような新しい画期的A/B系の開発が考えられる。

(1)のアプローチとして、ここでは1/2系をとりあげよう。この場合最も大きい問題は1→2の反応を太陽光で起こさせる不均一系増感剤の開発と、2→1+熱を効率的に起こさせる不均一系触媒の開発であろう。このための増感剤としては、例えば共有結合により増感剤(パラジメチルアミノベンゾフェノン)で機能化したポリスチレン(\textcircled{P} -AK)およびシリカ(\textcircled{S} -AK)をあげることができる³⁾。この増感剤は太陽の340~420nm



の光を利用し、1の濃度の高い所では量子収率はほぼ1で1→2を起こさせる。2→1+熱のプロセスはコバルトポルフィリンで機能化したポリスチレンを不均一触媒として用いることにより起こしうる。筆者らはこの機能化を無機担体上へのイオン結合で行い現在世界で最も活性が強く、しかも繰返し使用しうる不均一触媒の開発に成功、ベンチスチール試験装置を試作し流通実験を行い、満足すべき結果を得ている。表2に筆者らおよびジョージア大学グループの触媒の活性と繰返し使用による活性低下度を示す。筆者らの触媒は極めて優れている上加熱により、触媒活性が完全に回復するのに反し、ジョージアグループのものは加熱により分解する。不均一系増感剤についてもさらに優れた

表2 熱放出過程用不均一系触媒の活性比較

run	触媒の相対活性度	
	筆者らの触媒	ジョージアグループの触媒
1	1	0.40
2	0.93	0.29
3	0.89	0.22
4	0.68	0.20
5	0.72	0.22
6	0.68	0.20

ものが開発され、1の安定化も可能になれば、この系の実用性は大きくなろう。

第2のアプローチのためには条件1～7を満足するための理論的、実験的アプローチに加え全く新しいコンセプトを考え出すことが必要である。例えば分子量

を余り大きくすることなく、非共役パイ系での発色を可能とさせることが必要である。筆者らはドナー基を有するパイ系とアクセプター基を有するパイ系を新しいコンセプトで非共役的に結合させ、紫外部から可視部(約550nm)まで巾広くかつ強すぎない吸収($\epsilon \sim 10^4$)もつAの分子設計と合成に成功し、これにつき7条件を検討したところ、すべての条件を同時に満足することが示された(例えばESとして約120kcal/kgのものが得られている)。このA/B系につき現在合成化学、物理化学、錯体化学を始め多方面からの検討を行っているので、近い将来太陽光のエネルギー貯蔵体として実用的にも極めて優れたものをうることができると考えている。

4. おわりに

光エネルギーの貯蔵を、200～280nm程度の紫外線を対象として行う場合には光原子価異性化を利用すれば、実用的にもかなり満足しうる材料を得ることができる。しかし、太陽光の紫外から可視部にわたる巾広い光に対するエネルギー貯蔵機能をもつ材料を開発するためには、極めて険しい山を7つも越えなければならぬ。現在学術的には最終のゴールに近づいたA/B系が見出されているが、実的にはなおいくつかの問題を克服する必要がある。ゆく道は厳しいが、独創を信条とする研究者にはその前途は明るいと言えよう。

なお、ここで述べた光異性化系は光記録材料開発上にも有用な知見を与えることを付言して本稿を終ることにしたい。

参考文献

- 1) 竹原善一郎; 化学 32, 71 (1977), 太田時雄; 現代化学, No.94 28 (1979).
- 2) Kistiakowsky, G. B., J. Am. Chem. Soc., 52, 102 (1930), Natanson, G. L., Acta Physicochim. U.S.S.R., 11, 521 (1939).
- 3) Hautala, R. R., King, R. B., Kutal, C. Solar Energy (1979) p.333, The Human Press.