

# 太陽光エネルギーの資源化

## Chemical Conversion of Solar Energy

松尾 拓\*

Taku Matsuo

### 1. 光合成に学ぶもの

光合成は地球規模で進行する光エネルギー変換プロセスであり、生体エネルギーと化石燃料の源泉となって来た。地球進化の過程で誕生した藻類及び高等植物の葉緑体は超ミクロの光エネルギー変換器として機能し、水からの電子供給により二酸化炭素をグルコースに変換すると共に酸素発生を可能にして現在のバイオスフェアを構築した。光合成はまさに生命にやさしいエネルギー変換プロセスであり、太陽光を化学エネルギーに変換貯蔵する理想的エネルギーサイクルなのである。

現代文明をささえて来たエネルギー資源は産業革命以来一貫して熱エネルギーであった。化石燃料は勿論、核エネルギーにしても熱の使用形態を取るかぎりは熱力学上の制約から相当量の廃熱が副生し、地球温暖化の原因ともなる。これに対して、光エネルギーは量子化されたエネルギーであり、常温の温和な条件下で必要とする仕事を遂行すると共に、場合によっては容易に熱に換えても使用できる優れたエネルギー形態である。自然界の光合成はまさに量子変換のエネルギー体系であり、人類がまだ実現していないハイテクノロジーの模範と言う事ができる。

太陽光のスペクトルは図-1に示す通り、6000Kの黒体輻射に対応して、紫外から可視領域にわたる広い波長範囲にわたっている。広大な宇宙空間を横切って地球に到達し、葉緑体に直接エネルギー注入がなされる事自体、伝送のエネルギー損失に悩まされている人類にとっては驚異であると共に学ぶべきものが多い。大気圏を通過する際に種々の物質による吸収を受けるので、地表では可視から近赤外までの波長成分が主体となるが、それでも電子の励起、化学結合の切断などに十分なエネルギーを持っている。葉緑体が使用す

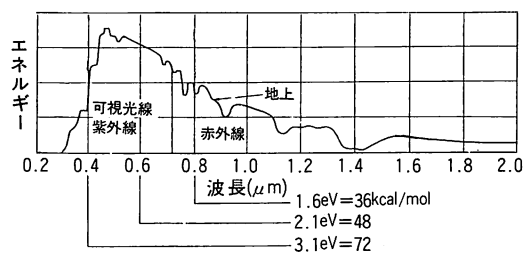


図-1太陽光の波長分布と光子エネルギー

る光は700nm付近の波長であり、約200kJ/molの化学反応が可能な高品質のエネルギーである。この光エネルギーを化学的に利用する場合、二通りの方法がある。一つは高い歪みを有する共有結合の生成と開裂を利用する可逆的エネルギー貯蔵サイクルで原子価異性化反応と呼ばれる。他方、光エネルギーを電子の放出に始まる酸化還元プロセスに用いるのが光合成型の反応であり、広い意味では太陽電池もこの中に含める事が出来よう。

### 2. 高歪化合物への光原子価異性とエネルギー貯蔵

光化学反応としてはかなり古くから知られていたが、光エネルギー貯蔵の立場から実用化を目指して本格的に取り組んだのは京都大学工学部の吉田善一教授の研究室が初めてであった。反応の概要は図-2に示すとおりであり、炭素-炭素二重結合が向きあって並んだ構造を特徴とするノルボルナジエン誘導体に光を吸収させ、分子内に三角形の炭素-炭素骨格を形成する。炭素の通常の四面体型結合角からすれば非常におおきな歪みを生ずる事となり、分子内に約80kJ/molに達するエネルギーを蓄積する事となる。生成した高歪化合物(クワドリシクラン)は触媒と接触する事により熱を放出して元に戻るので可逆的エネルギー貯蔵サイクルが形成される。ただし、ノルボルナジエン本体で

\*九州大学工学部応用物質化学科教授

〒812 福岡市東区箱崎6-10-1

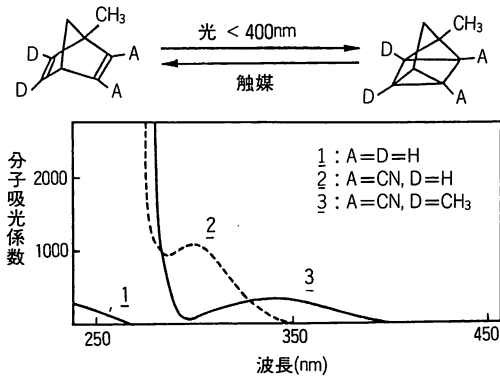


図-2 高歪化合物の光化学的合成と有効波長

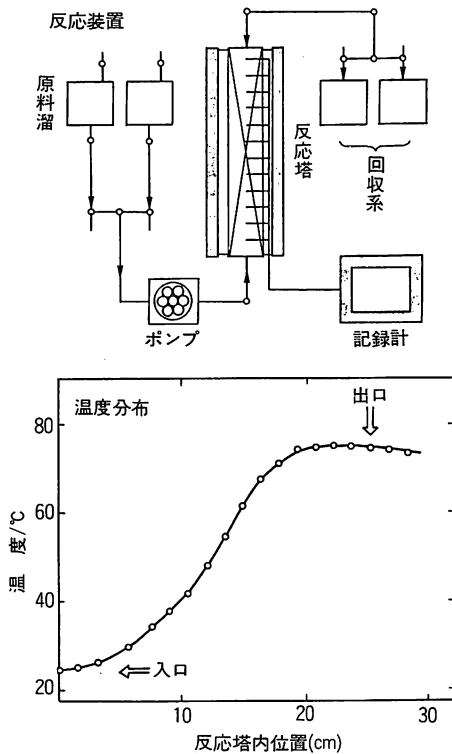


図-3 高歪化合物からのエネルギー回収

は紫外領域の光しか利用出来ないで、可視光を主成分とする太陽光の資源化には適さない。この問題に対して吉田教授らは置換基AとDを適切に選択する事により、可視領域まで有効波長を拡大するのに成功した(図-2, 化合物 3)。光反応の量子収率が100%に近く、酸素存在下でも反応が進行する優秀な系である。

生成したクワドリシクラン類を触媒と接触させ熱エ

ネルギーを回収する研究もベンチスケールで研究され(図-3)、反応塔の入口と出口の温度差が60℃程度迄には容易に到達できることが分かった。現在では、さらに進んで100℃の温度上昇も可能な物質が開発されている。

このエネルギー貯蔵サイクルは化石燃料と異なり、放熱時に二酸化炭素の発生を伴わない点が大きな特徴である。一種のヒートポンプ的役割を果たすと考えてもよいが、触媒に接して初めて放熱が起こるので季節をこえたエネルギー貯蔵が可能となり、太陽光の資源化には最適である。当面する課題としては資材の低コスト化のほか、エネルギー貯蔵密度の向上、反応溶媒の改善などが重要である。

### 3. 光合成のフローチャート

太陽光をエネルギー源とし、葉緑体中で二酸化炭素と水からグルコースが合成されると共に酸素が発生する光合成は原始の地球大気に化学的大変革をもたらし、生命の繁栄に適した緑の楽園を作り上げた。この巨大なエネルギーシステムの舞台がオングストローム単位でデザインされた超マイクロの化学工場である葉緑体であったのは非常に象徴的である。

葉緑体に注入された光エネルギーはチラコイド膜中の光化学系Iと光化学系IIの協力により酸化還元の化学エネルギーに変換される。これがZスキームと呼ばれる光合成の基本プロセスであり、図-4に示すように二種の光励起過程がタンデミックに結合されて高い酸化還元エネルギーを生み出す。この反応系の中心的役割を果たすのが反応中心P700とP680であり特殊な状態のクロロフィルで構成されている。光合成の最初の段階ではアンテナ系と呼ばれる色素に捕捉された光エネルギーがクロロフィルをも含む色素間のエネルギー伝

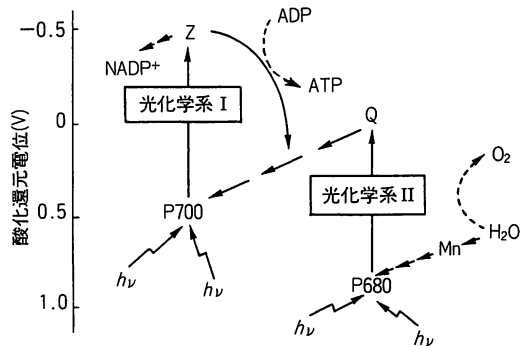


図-4 葉緑体の二段階光励起型電子輸送と水の酸化的分解 (Zスキーム)

達を経てほぼ100%の効率で反応中心に集められる。この励起エネルギーは光化学系 I ではP700からの電子放出を誘起し、その電子はNADP<sup>+</sup>に渡されて二酸化炭素の還元的固定に使用される。Calvin回路で有名な二酸化炭素の固定はチラコイド膜の外にあるストロマ中で進行する暗反応であり、その駆動エネルギーと還元剤がチラコイド膜の光化学系から供給されている。電子を失った光化学系 I に電子を補給するのが光化学系 II であり、反応中心P680は電子放出後の高い酸化力を活用して水の酸化分解つまり酸素発生を行なう。この高効率の光エネルギー捕集、二段階光励起による加成的酸化還元エネルギーの蓄積が10nmの厚みも持たないチラコイド膜中で秩序正しく進行し、最後に高い酸化還元能力を持った活性種が膜界面から放出されて二酸化炭素の還元的固定と酸素の発生に到る過程は、まさしく機能性分子の適性配置に基づく分子レベルの分業と協力のシステム制御をもたらした成果である。複雑かつ困難ではあるが、化学的に分割して理解できるプロセスの組合せであり、人工系による再構築の可能性を十分に期待する事ができる。

4. 人工光合成の第一歩は光誘起電荷分離から

光エネルギーの捕捉はいわば電気を送電線でポンプに送る事に相当する。このエネルギーで電子を励起準位に汲み上げるのが反応中心の役割であり、光で駆動する電子励起ポンプと定義する事ができよう。励起された電子が外へ運び出されると後に正孔が残る。電子は還元剤であり正孔は酸化剤に対応するので、両者を有効に利用するためにはまず電荷分離を実現する事が必要である。電荷分離は太陽電池のp-n接合におけるプロセスと基本的に同じであるが、電子供与体と電子受容体を分子で構成した光合成系では逆電子移動による正孔-電子対の消滅がより容易に起こり易く種々の工夫が必要となって来る。電荷分離した正孔と電子

を電気として取り出せば太陽電池であり、化学物質として資源化するのが人工光合成である(図-5)。

電荷分離は電子供与体(D)と電子受容体(A)の分子運動が可能な溶液系と拡散困難な固体系では分離の手段が大幅に異なって来る。両方の系を通じてDとしてよく用いられるのは図-6に示すポルフィリンやルテニウム錯体であり、クロロフィルに対応する光酸化還元能力を発揮させる事ができる。一方、Aとしては、キノンやビオローゲンがよく用いられ、とくにビオローゲンは一電子還元体が特徴ある発色を示す上に水素発生などの中間体としても有用であるためにひろく活

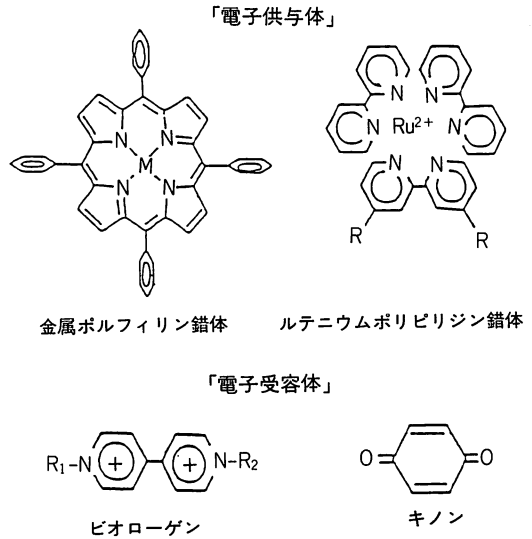


図-6 人工光合成用の電子供与体と電子受容体

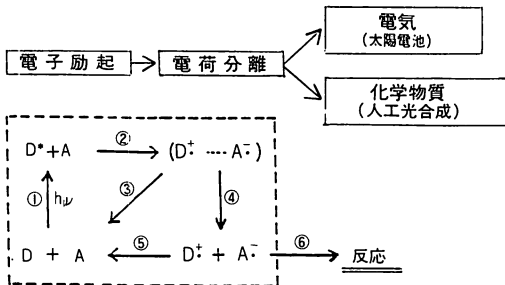
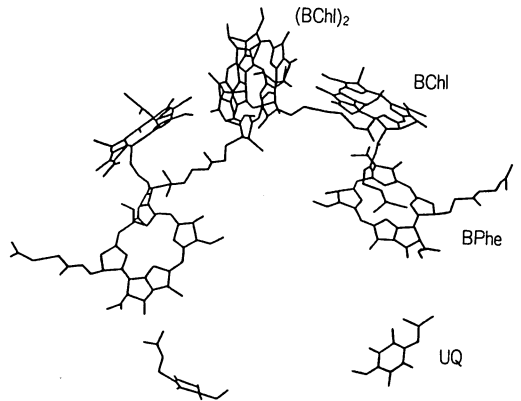


図-5 光励起を用いる電荷分離と利用形態



(BChl)<sub>2</sub>: バクテリアクロロフィル二量体  
 BChl: バクテリアクロロフィル  
 BPhe: バクテリアフェオフィチン  
 UQ: ユビキノン

図-7 光合成細菌の反応中心での分子配置

用されている。

DとAの間の電子移動速度を支配するのはDとAの距離及び反応熱である。また、光励起種が関与する場合は、電子状態のスピン多重度が重要な役割を担う。例えば、Dの光励起種が電子スピンを逆平行にした一重項状態の $^1D^*$ であれば、同じく一重項である基底状態への失活も早く、ナノ秒よりも短い寿命の事が多い。この失活に打ち勝つ速度で電子移動を起こすには、反応が0.5eV以上の発熱であると共に、DとAが1 nm以内に接近している事が必要である。このように近接して生成した一重項ラジカル対は、エネルギー及びスピン多重度の両方から見て逆電子移動により消失する確率が非常に高く電荷分離はかなり困難である。一方、電子スピスが平行になっている三重項励起種 $^3D^*$ の場合は、寿命も長い上に、生成したラジカル対からの逆電子移動がスピン禁制となるので、ラジカル対の拡散による電荷分離は一重項経由の場合と比べて著しく向上する。とくにラジカル対成分の間に静電的反発が作用するような系では電荷分離効率を100%に到達させる事もかなり容易である。また、界面活性剤ミセルなどの微視的異相界面を用いたラジカル成分の空間的閉じこめ効果も電荷分離に有用である。

葉緑体のチラコイド膜のような固体系に閉じこめられた光反応中心では光誘起電子移動で生成したラジカル対が拡散できないので電荷分離は別の形態を取る事になる。図-7に示した光合成細菌の反応中心のX線構造解析結果はバクテリアクロロフィル二量体から放出された電子が整然と配置された一連の電子受容体間を飛び石伝いに離れて行く事を示している。クロロフィル二量体に残された正孔から電子が2 nmも離れれば逆電子移動に要する時間は1秒近くまで延びる事となり、電荷分離の目的は空間的にも時間的にも十分達成されている。この事実を参考にして $D_2-D_1-A$ あるいは $D-A_1-A_2$ などの三元系反応中心についての光誘起電子移動が世界各国で研究され、マイクロ秒程度の電荷分離状態は容易に実現できるようになっている。

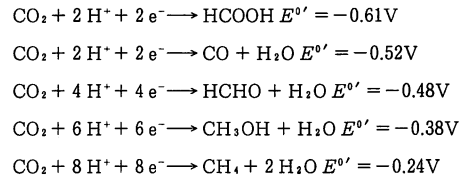
## 5. 人工光合成と物質生産

均一溶液で実現した電荷分離状態を利用して水素を発生させることは容易である。例えば光励起されたポルフィリン亜鉛錯体から放出された電子でビオローゲンを還元した場合、白金コロイドを触媒に用いてビオローゲン還元体とプロトンから水素を作り出すことができる。ただし、電子を放出したポルフィリン(正孔)

が同一溶液内に存在する条件ではビオローゲンの一電子還元体が再酸化されるので、トリエタノールアミンなどの分解性電子供与体(犠牲試薬と呼ぶ)を用いてポルフィリンを元の状態に還元してやる事が必要である。

ビオローゲン還元体はさらにFMN(フラビンモノヌクレオチド)やNADP(ニコチンアミドアデニンヌクレオチドリソ酸イオン)などの生化学的に有用な物質の還元にも用いる事ができる。しかし、これらの場合も光増感剤に生成した正孔を犠牲試薬との非可逆的反応で修復除去する事が必要である。そこで、犠牲試薬の分解生成物自体も有用物質であるようにし、反応サイクル全体の変換効率を高める工夫がきわめて重要となる。

表1 二酸化炭素の多電子還元反応



地球温暖化と関連して、二酸化炭素問題が人工光合成の対象の一つとして浮上した。天然の光合成ではグルコースまで還元されるが、人工プロセスではより簡単な系として表1にまとめた反応のいずれかを選ぶ事が多い。電位のみから言えば光酸化還元の対象として過大な要求ではなく、メタンの生成などはむしろ水素発生などより簡単ようにも見受けられる。問題は反応に要する電子の数である。光反応で動かせるのは光子一個につき電子一個である。ホルムアルデヒド、メタノール、メタンと生成物の還元の度合いが上がるにつれ、必要とする電子の数は増えるので反応中間体の種類も当然増加する。本質的には一電子過程である光誘起電子移動をこれらの反応に結びつけるには当然ながら多電子酸化還元触媒の介在が必要となる。つまり酸化還元電位の発生は光化学で行なって多電子還元プロセスは暗反応触媒に任せるという分業をやればよいわけで、これは天然の光合成系と基本的に同じ考え方である。

二酸化炭素の還元に関しては金属の種類によって多様な触媒反応の制御が可能になっている。例えば、名古屋工業大学の伊藤教授の研究室では光電気化学的検討の結果、インジウム、錫、鉛などはギ酸の生成に

適し、銀あるいは金電極は一酸化炭素の発生に有用である事が見だされている。さらに、銅を電極に用いるとメタン、さらにはエタンも生成するという画期的発見が千葉大学の堀教授から報告されている。

金属触媒の代わりに酵素を用いれば生体関連物質への二酸化炭素の固定も可能である。例えばイソクエン酸脱水素酵素を用いれば、ピオローゲン還元体により80%の電流効率で二酸化炭素の還元的固定が進行し、ピルビン酸がイソクエン酸に変わる事が大阪大学の米山教授らにより見だされている。生化学的エネルギー蓄積系の反応として注目される。

また、東京大学の井上教授はアルミニウムポルフィリン錯体を用いて、二酸化炭素によるケトンのカルボキシル化反応を可視光で駆動する事に成功し、完全人工系での光化学的二酸化炭素の固定を可能にした。

有用物質生産という立場からは食料が重要である。東京工業大学の坂田教授らはあとで述べる半導体の光触媒作用をこの問題に活用した。硫化カドミウムの表面に光を照射すると、原料のオキシ酸にアンモニアが作用してアミノ酸が生成すると言う反応である。オキシ酸にフェニル基が導入されていればフェニルアラニンが生成する。半導体への光照射により表面に生成した電子と正孔の対が空間電荷層で電荷分離され、その正孔がまずオキシ酸を酸化してケトカルボン酸とする。そこへアンモニアが作用すると共に、電荷分離で生じた電子が加わって還元を行い、アミノ酸になるという訳である。

経済的コストを別にすれば、上のように光をエネルギー源とした有用物質生産がすでに可能となっている。有機合成のほとんどが熱をエネルギー源にするのが現状であるが、熱は使いやすい使用形態ではあっても温度差の発生を前提とするためのエネルギー損失も大きい。光は常温プロセスで高エネルギー反応が可能で、熱的損失は極度に抑える事が可能である。また、太陽エネルギーが宇宙を通して直接葉緑体に注入される事からも分かるように、高度の指向性と低損失という優れたエネルギー輸送手段を提供する。光の量子変換による物質生産は将来のエネルギー体系に組み込むべき重要な科学・技術である事は明白である。

6. 水の光分解による水素と酸素の発生

植物の光合成反応生成物の一つは酸素である。これは水から電子を取り出した結果得られる酸化生成物である。電子の方は図-2に示したように、光化学系Iと

IIによる活性化を経てNADP<sup>+</sup>に渡されるが、これは水から水素を発生させるに十分な能力を持っている。つまり、光合成反応は全体として水を酸素と水素に分解する光触媒の機能を有している訳である。現実には水素を副生する光合成細菌も存在する。酸素と水素は反応して元の水に帰るから、光合成型の光触媒反応で水を分解すれば可逆的水素エネルギーサイクルが出来上がる。二酸化炭素の発生もないし、太陽光によって水素生産が可能になれば無公害、非枯渇型のエネルギー体系が樹立され人類への大きな福音となる。

この重要な課題に対して解決の最初の兆しが見えたのは丁度第一次石油危機の時に発表された本多・藤嶋効果で有名な半導体の光電気化学を用いた水の分解反応であった。n型半導体である酸化チタンを水に接触させて照射すると、酸素と水素が発生する事が分かったのである。酸化チタンの表面で水との接触により生じた空間電荷層の電場勾配のために、照射射にともなって電子と正孔の電荷分離が容易に進行する(図-8)。電子の方は酸化チタンから外部に取り出されて水素の発生に導かれ、残った正孔により半導体表面から酸素が発生する。

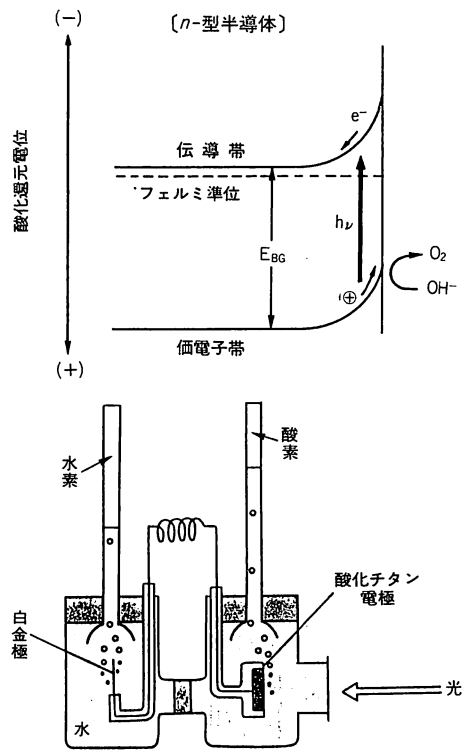


図-8 水に接触した半導体での電荷分離と本多・藤嶋効果による水の光分解

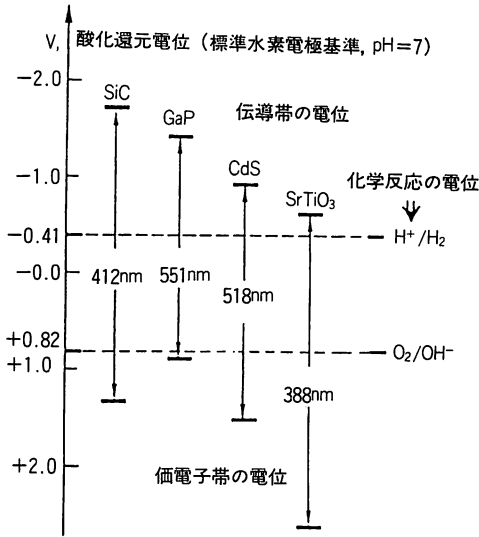


図-9 半導体の電位と水の光分解反応

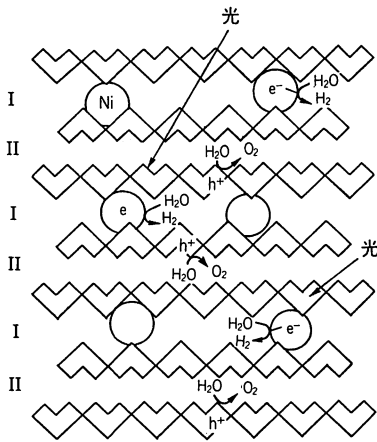


図-10  $K_4Nb_6O_{17}$ の層状構造を用いた水の光分解

電極では面積も小さい反応に不便なので、電荷分離機能を備えた半導体微粒子としてチタン酸ストロンチウム、硫化カドミウムなどが用いられると共に、表面に種々の金属を担持させる事により反応の進行を促進する工夫を凝らした光触媒がぞくぞくと登場した(図-9)。しかし、このように半導体粒子の表面を使うだけでは、電子と正孔の再結合あるいは生成した酸化種と還元種同志の表面反応を十分に防ぐのはなかなか困難であった。半導体による水の完全光分解のための新しいブレークスルーが是非必要となっていた。

ここに登場したのが層状化合物の光化学である。東京工業大学資源化学研究所の大西教授・堂面助教授のグループは、ニオブ酸カリウムの層間に金属ニッケル

超微粒子を担持させた系に紫外線を照射すると、水が完全に分解して酸素と水素が2対1の化学量論比で発生する事を見いだした。反応系は図-10の模式図に示すように、ニオブ酸が二次元に配列したプレートを形成し、二種類の層間の一方にニッケルの超微粒子が担持されている。つまり、ニオブ酸のプレートは表裏非対称の場を形成し、ここに光が注入される事によって膜を介した電荷分離が進行する訳である。電子はニッケル超微粒子に集められて水素を発生する。この層の厚みは1nm以下といわれ、まさに葉緑体のチラコイド膜の機能とそっくりである。

長岡科学技術大学の井上助教授らも酸化チタン系のインターカレーション型層状半導体を用いた水の完全光分解に成功した。層間に酸化ルテニウムを担持させた半導体を水中に分散させ、紫外線に近い330nmの光を照射する事により約8%の量子収率で酸素と水素を得ている。有効な光の波長が紫外領域に限られているとは言え、光触媒による水の完全分解に新しい局面が開けて来た事は明らかである。

### 7. 当面する課題と今後の展望

前項で明らかのように、人工光合成の大きな目標である水の光分解が光誘起電子移動反応で可能になったのはきわめて大きな進歩である。水を電子供給源として用いる事ができれば、犠牲試薬使用に関する制約はほぼ解消される。しかし、この反応が紫外線でしか遂行できないというのでは大きな問題が残っている。天然の光合成は可視光で水の分解を可能にしており、葉緑体のチラコイド膜は可視光の光子を二個使用して紫外光に対応するエネルギーを作り出すのである。つまり、図-2に示した二種類の光化学系を協力させて可視から紫外へのエネルギー変換を実現しているのである。このようなup-conversion型光変換機能を備えた超薄膜の開発が当面する最も大きな課題である。もう一つは酸化生成物と還元生成物を別々の空間に選別濃縮する分子レベルの光反応器の開発である。これらの機能を持った光化学系が実現されれば、光をエネルギー入力的手段とする科学・技術が展開し、将来のエネルギー体系に大きな福音となる事が期待される。