太陽光エネルギー変換の化学

—高分子金属錯体化学の立場から—

無限のエネルギー源ともいえる太陽光を化学エネルギーに変換し、利用するシステムの開発は、石油危機以降のわが国のエネルギー問題を解決する上で重要な役割を荷うことはまちがいあるまい。これらのシステムの開発の過程で、この分野における錯体、高分子、分子集合体などの有用性が明らかになってきたが、ここでは光合成の主要な反応と高分子錯体の機能を対比させるという手法によって、光エネルギー変換の化学を概観してみた。

戸 嶋 直 樹* Naoki TOSHIMA

金 子 正 夫** Masao KANEKO

*東京大学工学部, **理化学研究所

わが国の高い生活水準を維持し、工業生産を続けるために、資源・エネルギーの問題が重要であることは国民共通の認識となりつつある。特に、わが国がエネルギー源を石油輸入に大きく依存していることは、国際的な安全保障の面からも問題であるとの認識に立ち、政府は1990年までにエネルギー源の石油依存度を50%にまで下げる方針を決定した。この代替エネルギー源としては、主に石炭と原子力発電が考えられている。しかし、これらも、原料輸入の問題や、狭いわが国における環境問題の重要性などを考え、もう少し長い眼で見ると、究極的には太陽エネルギーの利用が理想的であろう。

太陽エネルギーは、大きく熱と光の2成分に分かれ、それぞれほぼ等しいエネルギー量を持つ。太陽熱の利用は最も手軽で、ソーラーハウスに代表される応用が活発であるが、この最大の問題点は熱の貯蔵が容易でないことにある。

太陽の光エネルギーは、物理的エネルギー、または化学的エネルギーに変換される。前者の代表例は、電気エネルギーへの変換であり、電気化学光電池、固体太陽電池などである。太陽電池はすでに実用化され、宇宙でのエネルギー源、遠隔地での電源、身近なところでは、時計や電卓の電源にも使われはじめている。これらの場合の問題点は、電気の不貯蔵性と変換素子の価格であり、安価な素子としてアモルファスシリコンの研究開発が目集めている。

太陽光エネルギーの化学エネルギーへの変換は、言い

換えれば、太陽光エネルギーを利用して高エネルギー化学物質を合成することである⁽¹⁻⁸⁾。これは、植物において、二酸化炭素と水からのデンプンの光合成という形ですでに実現されている。この植物が作ってくれた高エネルギー物質をそのまま利用するのが、いわゆるバイオマス利用である。

本解説でとり扱おうとしているのは、この植物の光合成を人間のものにしようとする化学、すなわち太陽光エネルギーを利用して高エネルギー化合物を人工的に合成しようとするものである。この高エネルギー物質の合成にもいろいろあるが、植物の光合成と同様光酸化還元反応を利用するものの他に、光異性化反応を利用するものなどがある。光酸化還元反応を利用する高エネルギー物質の合成は、光合成のシミュレーションとして多くの化学者の取り組むところとなっており、成果をあげつつある。その結果、各々の素過程、素反応については、相当解明されてきた。したがって、次の段階としては、これらを一つのシステムとして組み立て、機能するようにしなければならない。

たとえば、可視光による水の光分解で水素と酸素を別々に分離して得るという課題は、実用を考えると最も興味あるものである。1972年、本多らがTiO₂半導体電極を用いて水の光分解に成功し、以来多くの研究者の注目を集めた。現在、最も良いとされる電極材料はSrTiO₃で、外部電源を用いずに低効率ながら連続的に水を酸素と水素に分解できる。この効率改善のために、さらに高

図 1 典型的な水の光分解スキームとそのポテンシャル図
図中の*印は、励起した分子状態を示す。

分子金属錯体などによる電極表面の修飾の研究もさかんになりつつある。

一方、いわゆる均一系光触媒反応を用いる水分解の研究も活発に行なわれており、たとえば図1に示すような系が考えられている⁽⁹⁾。錯体を

用いる水の光分解系は、1)生成物が水素と酸素という簡単なもので、そのまま直ちに燃料として利用することが容易である、2)しかも、生成物を燃料として使った後は、また原料の水に戻るわけで、何ら環境をよごさないクリーンな系である、3)太陽光のすべてを有効に利用できるような光吸収錯体を選ぶことにより、エネルギー変換効率を高めることができる、4)植物の光合成をお手本にすることができる、5)逆に、この系における知見が、植物光合成の機作の解明に役立つ、6)暗反応の組み合わせを変えることによって、水素の生成だけでなく、たとえば NADH 合成、CO₂ 還元などにも応用できる、などの理由により、多くの化学者の注目を集めている。しかし、完全な水素と酸素の分離生成には、まだ多くの問題点が残っている。現在の研究対象としては、還元・酸化両サイドを別々にモデルとして作り上げ、各々の効率の向上がはかられている。たとえば、還元サイトとして図2に示すように、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) やトリエタノールアミン (TEOA) などを還元剤とし、ト

図 2 水の光分解の還元側反応モデル
ox は酸化型の、* は励起状態の分子を示す。

リス(2,2'-ビピリジン)ルテニウム(II)錯体(Ru(bpy)₃²⁺, 1)を光触媒とした水素の生成が取り上げられている⁽¹⁰⁾。このとき還元剤は分解してゆくので、この系は単なるモデルに過ぎないが、EDTA の還元で水素 1 分子が生成する場合(2 光子過程)、約 65 kcal/mol の自由エネルギーが獲得されていることになる。

水光分解の成功には、いろいろな分野の科学者、技術者の協力が必要である。化学の分野でも、錯体の化学、分子集合体の化学の他に高分子の化学や膜の化学も重要な役割を果たすだろう。筆者らは、このような予感のもとに、特に高分子錯体への期待をこめてこの分野の現状を解説し、将来を考えたい。

光合成の化学と光エネルギー変換モデル

光エネルギー変換の化学は光合成のシミュレーションであるという立場から、まず光合成の素過程を考えよう。光合成は、水に由来する電子を太陽可視光エネルギーによって2段階で高いポテンシャル状態に汲み上げ、この

図3 光合成系における電子の流れ

図4 光エネルギーの化学的変換モデルスキーム

電子を利用して炭酸ガスを還元し、炭水化物を合成する反応である。この反応は図3に示したように電子の流れとして理解できるが、そのエッセンスは次のようになる。

- 1) 光励起とエネルギー移動(集光)
- 2) 電荷分離
- 3) 電子伝達
- 4) 触媒反応
 - a) 酸化反応 (H_2O の酸化)
 - b) 還元反応 (CO_2 の還元)

光合成は数百種にも及ぶ化学反応の組み合わせから成り立っているが、その主要部分は、たとえばよく知られている部分だけでも、光励起と電荷分離に関与するマグネシウム-ポルフィリン錯体(クロロフィル)、水の酸化サイトであるマンガン-多核錯体など、金属錯体が重要な役割を果たしている。このような反応系で大事なことは、各反応サイクルが入り乱れることなく、異方性を持った電子の流れが実現されることであるが、反応成分が自由に衝突しあう均一溶液系ではこれは実現できない。実際、光合成系では、反応成分はチラコイド膜上で整然とした分子配列をとることにより、異方性電子流を可能にしている。

光エネルギー変換システムの一例として、図4に示すようなスキームが考えられた^(6,11)。このシステムでは、光照射で電子を高いエネルギー状態に押し上げ、両端で酸化(C_2)および還元(C_1)反応を行なって自由エネルギーの高い生成物を蓄積し、これらを原系に戻すときにエネルギーを放出させる。この変換スキームは、最少限の成分で機能を分担するという観点から考えられている。

ところで、光励起に続いて分離する電荷を利用してレ

ドックス反応を行なわせようとする場合、最も不都合なことは被分離電荷が再結合して元に戻る反応(逆電子移動)が通常迅速なことである。したがって、設計上のキーポイントの1つは、被分離電荷を速やかに取り出してやることである。図4の変換システムにおける伝達サイクル(T_1 , T_2)は一見むだにみえるが、以上の理由で実は重要な役割を果たしている。実際、最近提出されている水の光分解モデルスキームでは、 T_1 に相当する electron mediator が必須となっており、これについては後述する。光反応中心(P_2 - P_1)は2種の化合物(たとえば、 Fe^{2+} -チオニンの光レドックス系)でも単一化合物でもよい。水の光分解のように多電子移行過程に関与する系では、触媒(C_1 , C_2)として多電子反応型を用いるべきである。

いま、水の分解エネルギーは 113 kcal/mol (4.9 eV) であるから、水の光分解を1光量子で行なう場合は 252 nm の光が必要である。しかし、4個の光量子をためて仕事をさせるなら、 1.23 eV の光、すなわち約 $1,000 \text{ nm}$ でも可能となる。植物の光合成系においては、水の酸化サイトと二酸化炭素の還元サイトのエネルギー差はこの 1.23 V に近いが、ポテンシャル差が $0.8 \sim 0.9 \text{ V}$ の光化学系 I, II を2つ直列につなげて2光量子により $1.6 \sim 1.8 \text{ V}$ のエネルギー差をかせいでいる。二酸化炭素1分子の同化に4電子(2分子の水に相当)を必要とし、また1電子を輸送するのに光量子2個を使っているので、結局8個の光量子が要ることになる。

水を光分解するための合成系のシステムを考える場合、光励起で 1.23 V 以上のポテンシャル差がかせげる光反応中心があり、かつ末端の触媒サイトで多電子過程が可

能となれば、この反応中心1つだけ利用すれば充分である。ルテニウム(II)錯体1の光励起($\lambda_{\max}=452\text{ nm}$)を利用すると、(1)および(2)式に示した反応により2.1Vの電位差が獲得でき、水の光分解が可能と考えら

(*印は励起状態の分子を示す)

れた⁽¹²⁾。しかしながら、この錯体水溶液に光照射しても水は分解されない。最近の研究では図4に示したelectron mediator (電子媒体)(T_1 , T_2)を利用する考え方が支配的で、 T_1 としてメチルビオロゲン(MV^{2+}), C_1 として白金(Pt), C_2 として酸化ルテニウム(RuO_2)を用いた系が有望と考えられている(図1参照)。

分子集合体による光電荷分離と電子移動

図1, 2あるいは4に示したような光エネルギー変換系を構築する場合、被分離電荷の再結合を防ぎ、あるいは副反応を防止するために反応成分を分離することが重要である。この問題を解決するために、ミセル、リポソーム、2分子膜などの一種の分子集合体を利用する研究がきわめてさかんである。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 錯体に長鎖アルキル基を導入して活面活性剤型化合物(2)とし、この単

分子膜をガラス板上に形成させて光照射すると水が分解して水素と酸素が発生すると報告されたが⁽¹³⁾、この実験

アニオンミセル

図5 アニオンミセル場での光電荷分離

はその後再現されていない。ただ、これを契機として、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 錯体ならびにミセルを利用した光エネルギー変換に対する関心が高まったことは事実である。

これよりすでに数年前に、ミセルのもたらすイオン場が光電荷分離の効率を増すことが報告されている。たとえば、ラウリル硫酸ナトリウム(SDS)などのアニオンミセル中に可溶化したドナー分子(D ; ビレン, ペリレンなど)にレーザー光照射するとイオン化が起り、放出された電子は水相で水和電子(e^-_{aq})となるが、アニオンミセル場では D^+ と e^-_{aq} の再結合はクーロン障壁のため抑制され、 e^-_{aq} は非ミセル系よりかなり長い寿命を持つようになる(図5)⁽¹⁴⁾。アクセプター(A)が水相中共存すると(3)式の反応により、やはり電荷分離の状態が

非ミセル系より安定化される。テトラフェニルポルフィリン(TPP)の Zn 錯体をミセルに可溶化して増感剤とし、水相中のアスコルビン酸(Asc)と9,10-アントラキノ-2,6-ジスルホン酸ジナトリウム(AQDS)の光レドックス反応を行なわせると、生成物である AQDSH_2 と $\text{Asc}(-\text{H}_2)$ とはそれぞれ水相とミセル相に分かれるため、再結合することなく長時間安定化された(4式)⁽¹⁵⁾。

リポソーム(ベシクル)の内液と外液との間に光電子移動を行なわせることができれば、生成物を内・外液に

図6 リポソームにおける光電荷分離

図 7 リボソームを利用した光エネルギー変換
a) 水光分解のモデルスキーム
b) 異種の光反応中心 (M_1X , M_2X) の組み合わせによる 2 段階励起

分離したことになる。界面活性型のルテニウム錯体 **2** ($\text{RuC}_{12}\text{B}^{2+}$) をリン脂質ベシクル中に固定し、さらに電子キャリアーとしてキノン、アロキサジン類を共存させ、内液に EDTA、外液に MV^{2+} 水溶液を用いて光照射すると、内液の EDTA から外液の MV^{2+} に光電子移動が起こり、図 6 のように MV^+ が蓄積する^(14a)。もし内側で水から電子を奪うことができれば、酸素と水素が内・外液相に分離して得られる (図 7-a)。ちなみに、均一溶液中でこのような反応を行なうと、 MV^+ と酸素との速やかな反応、生成する水素と酸素の触媒 (Pt , RuO_2) 上での反応による水の生成などが起こり、きわめて低い効率しか得られないと予想される。リボソーム壁の内側と外側で異種の反応中心をうまく組み合わせられれば (図 7-b)、2 光子量に近いエネルギー差をかせぐことも可能であろう。このほか、2 分子膜系でも膜を介した光電子移動が報告されている^(15b)。

このように光エネルギーの化学的変換において、分子集合体に寄せられる期待は大きい、その不安定さ、ならびに生成物取り出しの難しさなどは克服すべき大きな課題であろう。

高分子系による光エネルギー変換

図 1 で一例を示したような変換系を組み立てるにあたり、異方性電子流と反応成分の分離を実現するためには、不均一反応系の利用が重要である。このために、高分子化合物を取り入れた分子設計が注目されている。この研究はまだ緒についたばかりであるが、幾つかを紹介しよう。ここでは、還元側の half reaction モデル (図 2) について議論を進める。

光エネルギーの変換系における高分子の重要な役割は固相担体としてであろう。セルロースなどの炭水化物上に還元剤 (EDTA など)、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ および MV^{2+} を吸着させ光照射すると、固相上で $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の励起を介して還元剤から MV^{2+} に電子移動が起こり、効率よく MV^+ が生成することがわかった⁽¹⁶⁾。固相系でも図 2 に示した機構で進んでいることは、作用スペクトル、消光実験、EDTA の酸化分解生成物である二酸化炭素の分析などから確かめられた。470 nm 単色光照射下での MV^+ 生成の量子収率は 5% であり、セルロースなどの固相を一種のマトリックスとして、固体間光電子移動が効率よく起こっていることになる。このような固相の光反応を利用すると、反応生成物が固定化されているため生成物どうしが反応する確率は少なく、別々のサイトに蓄積できる。しかも、固相に固定化された MV^+ は空気酸化に対して安定で、空気下の光反応でも MV^+ が蓄積される。

一方、不均一反応系設計の立場から、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ などの増感剤を化学結合により担持させた高分子錯体を利用することが考えられる。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 基を導入したポリスチレン ($\text{PSt}-(\text{bpy})_3\text{Ru}$; **3**) が合成され、まず基礎的な光触媒特性が調べられた⁽¹⁷⁾。励起状態の寿命は、低分子錯体とは異なって複数以上の成分から成り、短い成分は数ナノ秒であったが、長い成分は低分子錯体の寿命より長かった。消光定数から求めた $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ から MV^{2+} への電子移動速度定数 (k_q) は、低分子錯体よりやや小さい程度でほとんど変わらなかった。この光触媒活性を示す高分子ルテニウム錯体 **3** の溶解性は低分子とまったく異なり、水、メタノールなどには不溶、ベンゼン、クロロホルムなどには可溶であるので、低分子錯体では不可能な不均一反応系の設計が可能となる。たとえば、錯体 **3** と EDTA を充分粉碎混合した固体を MV^{2+} のメタノール溶液に沈めて固・液界面を光照射すると、固相の EDTA から溶液相の MV^{2+} に光電子移動が起こって、溶液相に MV^+ が生成した。固・液界面で光電荷分

3

4

離が起こったことになる。このように、異相界面での反応にもかかわらず、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ から MV^{2+} への電子移動は均一溶液中の反応と同様に速いことが消光実験から確かめられた。

一般に、高分子錯体は鎖上の官能基やイオン性基により基質を取り込み、反応を著しく促進する場合があることは従来報告されてきたが、光反応においても同様な効果が見いだされた。水溶性の高分子錯体 ($\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{-(Pbpy-COOH)}^{2+}$; 4) が合成され、光励起状態から Cu^{2+} への電子移動反応が調べられた⁽¹⁷⁾。高分子錯体の k_q は低分子の 20 倍近く大きく、これは高分子の Ru 錯体近傍に存在する配位金属をもたない bpy 基による Cu^{2+} の引きつけ効果によると考えてよい。この光反応系に、ポリアニオンであるポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSSNa) を添加すると、高分子錯体と PSSNa が疎水の相互作用によりからみ合っ、Ru 錯体近傍にアニオン場を形成して Cu^{2+} が引きつけられるため、加速効果は 200 倍くらいになる。

高分子鎖中に光反応成分を 2 種以上共有結合で固定して 1 分子内で一連の光反応を行なわせる試みの一環とし

5

て、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ と MV^{2+} がポリスチレン担体に導入され(5), その光反応性が検討された結果、高い消光効率が報告されている⁽¹⁸⁾。

高分子-金属コロイド触媒による変換反応

人工光合成の最後の段階は触媒反応である。固体高分子系や分子集合体系を用いて、位置的に電荷分離に成功しても、高エネルギー物質の生

成には、最後の暗反応である触媒反応が、速くしかも一方向にのみ進む必要がある。逆に、高エネルギー物質の合成の暗反応がおそければ、せっかく苦心して分離した電荷も再結合し、逆反応が起こってしまう。最終生成物となる高エネルギー物質を得るには、電荷分離効率が低くても、その逆反応より速く高エネルギー物質生成反応が起き、その生成物を直ちに系から分離できればよい。

水の光分解による酸素と水素の生成のためには、酸化反応と還元反応の 2 つの反応が必要であり、この触媒反応にも高分子錯体は重要な役割を担いそうである。

まず、還元反応について考える。均一系光触媒反応系において、electron mediator となるメチルビオロゲンラジカルカチオン (MV^+) から電子を受けとって、プロトンに電子をわたし、水素分子を生成する反応(式 5)で、貴金属または貴金属の塩、たとえば酸化白金粉末や

塩化白金酸などが触媒となることがわかった^(10,19)。当初は均一系触媒についての研究もあったが、最近是不均一系触媒が優勢である。この触媒反応の効率を上げるために、不均一触媒の白金をコロイド化することがさかんになった。ポリビニルアルコール存在下、水素ガスを用いて塩化白金酸のアルカリ性水溶液を還元して調製される白金コロイドは $\text{EDTA}/\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{MV}^{2+}/\text{Pt}$ 系での水素生成の触媒として用いられる。この触媒はコロイドの粒径が小さいほど活性が高く、遠心分離したコロイドで高分子を含むコロイドの半径が $100\text{\AA}$ のものの活性が最大であると報告された⁽²⁰⁾。一方、水素ガスの代りに種々のアルコールを還元剤とする温和な条件下で微少な貴金属のコロイドが調製される⁽²¹⁾。塩化白金酸をこの方法で還元して得られる白金コロイド触媒を同様の系に用いる

と、金属粒子の直径が約 30 Å で水素生成の触媒活性が最も大きく、これより小さくなるとかえって活性のおちることが見いだされた⁽²²⁾。これは (5) 式の反応が進むためには、2 分子の MV⁺ がほとんど同時に白金粒子を攻撃する必要があるからだと説明されている。このコロイド調製の際の水溶性高分子の効果も調べられ、ポリエチレングリコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミドなどはポリビニルアルコールよりも劣り、ポリビニルピロリドンはやや優れているとの結果が得られている。また、Asc/ZnTSO₃NaPP (テトラ-(4-ヒドロキシスルホニル) ポルフィリン亜鉛錯体)/C₆Py⁺Py(N-n-ヘキシル-4,4'-ビピリジン)/Pt 系では、予備的な実験で、ポリビニルアルコール中で水素還元により調製した白金コロイドが最もよいが、EDTA/Ru(bpy)₃²⁺/C₃V²⁺(n-ブロピルピオロゲン)/Pt 系では、スチレン-マレイン酸コポリマー中で調製した触媒が最も優れているとの報告もある⁽²³⁾。高分子のちがいが、どのような因子となって表われているかの分析が不足で、正確なことはわからないが、高分子の役割の重要さを示すデータといえそうである。

Electron mediator となる MV²⁺ 基をもつ高分子 (5) を、直接保護コロイドとして使用して白金コロイドが調製された。この系では期待された水素生成効率の向上は実現されなかったが、白金触媒と MV²⁺ が近接して存在するため MV⁺ から白金への電子移動はより速やかに起こっている⁽²⁴⁾。

次に酸化反応系について述べよう。酸化反応の触媒としては酸化ルテニウム (RuO₂) が良いとされている。たとえば、5 × 10⁻³ mol/l の RuO₂ を用いて Ce⁴⁺ を酸化剤として (6) 式に従い、水から酸素を生成することができる。

このとき、RuO₂ 粉末の代りに、ルテニウムコロイドを用いると、1.3 × 10⁻⁴ mol/l Ru という薄い濃度で RuO₂ 粉末の約 100 倍の速度で酸素を生成する⁽²⁵⁾。さらに、Ru(bpy)₃²⁺/MV²⁺ 系による水素生成と連動して働かせるために、図 8 に示したスキームによる酸化還元反応での酸素生成が検討された⁽⁹⁾。A の電子受容体としては、TiCl₃, [Co(NH₃)₅Br]²⁺ などを用いると、RuO₂ に比べて RuO₂ コロイドは約百分の一の濃度ではほぼ同じ量の酸素を生成する。この RuO₂ コロイドの安定化には、特にスチレン-無水マレイン酸の共重合体が良いとされてい

図 8 水の光分解の酸化側反応モデル

A は電子受容体，* は励起状態の分子を示す。

る。

また、Zeolite 上に担持した RuO_x+IrO_x を触媒に用いると、同様の系で酸素発生効率向上する⁽²⁶⁾。

還元反応と酸化反応を組み合わせ、酸素と水素の生成を同時に行なわせたとの報告も現われた。図 2 のスキームに従って 150 ml 溶液 (10⁻⁴ M Ru(bpy)₃²⁺, 2 × 10⁻³ M MV²⁺, pH 4.7) から、250 W 光源、3 時間の照射で、0.3 ml の酸素と 0.6 ml の水素が発生したというものである⁽⁹⁾。ただこの報告は、その後の追試では成功しなかったとも、Pt/RuO₂/TiO₂ 触媒系では、両成分の発生に成功したともいわれており、白金触媒、酸化ルテニウム触媒とも高分子素材の特性や触媒調製法などによって微妙に活性が変化するなど、系全体の組み立てに不確実性があるようである。

高分子で保護された金属コロイドを触媒とする水の光分解のほかにも、種々の金属錯体を用いた光化学的水素 (および酸素) 生成反応が報告されている。たとえば、MV⁺ による水の還元を仲介する酵素として知られているヒドロゲナーゼを白金コロイドの代りに用いて、メルカプトエタノール/[Ru(TPP)CO] (テトラフェニルポルフィリンカルボニルルテニウム錯体)/MV²⁺ の Triton X 100 ミセル化系で、pH 7 の緩衝溶液中水素が発生する⁽²⁷⁾。ただ無機触媒と異なり、酵素活性を維持するため反応系を中性に保つなどの条件が必要である。また、たとえば、テトラ (N-メチルピリジル) ポルフィリン亜鉛錯体を用いて触媒を用いない直接水素生成の報告がある⁽²⁸⁾。このとき、アコーディオン型ポルフィリン会合体を生成したり、ポリイオンコンプレックスと相互作用することにより水の解離状態を変えるならば、水の光分解に有利になると示唆された。これらの系は、植物の光合成に学ぼうとしたものであるが、いずれの系でも金属と高分子の関係が重要な意味を持つと考えられる。

一方、無機半導体を使用した研究も大きな注目を集めている。TiO₂/RuO₂/Pt 触媒は、光照射下、種々の有機

物を酸化し、水を還元して二酸化炭素と水素を発生する⁽²⁹⁾。メタノールと水を使用した最も良い場合、380nmの光に対して水素生成の量子収率 $\phi_{H_2}=0.44$ の好収率を達成した。その他にも NiO を SrTiO₃ 上に担持すると、酸素と水素の生成触媒となる⁽³⁰⁾。これらの固体半導体を光触媒とする系は、可視光の有効利用などにまだ問題が残っており、これと Ru 錯体などの金属錯体を組み合わせた系の研究が今後の課題となろう。

その他の変換系における高分子の利用

今まで述べてきた以外の光エネルギー変換系においても、高分子や高分子錯体の利用が注目されつつある。ノルボルナジエン (NBD) は CuCl-NBD 錯体、ジアリールケトン型ポリマーなどの増感剤共存下での光照射により異性化し、クワドリシクレン (Q) となるが、後者は Co (II) ポルフィリンポリマーなどの触媒添加により元に戻り、このとき熱を放出する⁽³¹⁾ ($\Delta H=-21$ kcal/mol, 図9)。増感剤や触媒として低分子化合物を用いると、反応成分が汚染され効率低下が著しいが、ポリスチレンなどの高分子に担持固定化して用いることにより汚染が防止され、効率向上がはかれる⁽³⁾。この系でプロトタイプの試作運転が行なわれ、45% の効率を得られた。

光レドックス反応を利用する湿式光電池において、ポリアミン-フェノチアジン色素系、あるいは光レドックスポリマー系により誘起される光起電力は、対応する低分子系よりもずっと高く、高分子構造に基づくアミノ基と色素の錯体形成ないし近傍での相互作用がその原因と考えられた。ポリビニルアルコールなどの高分子ゲルを利用した Fe²⁺-チオニン系の半湿式薄型光電池が作られ、良好な特性を示した。この系では、高分子連鎖の水素結合を介する電子交換反応が電子循環に有利に利いている。

太陽光エネルギーの欠点の一つは密度が稀薄なため、出力を得るのに広い照射面積を要することである。その

ための材料としては成形性に優れて軽く、かつ価格も安い高分子素材が最も適している。安定性の高い高分子材料で効率も従来のシリコン電池に近い太陽電池が可能となれば、太陽光エネルギーの大規模利用もあながち夢ではなくなる。近年話題を呼んだのは、電導性の高い ($\sim 10^3 \Omega^{-1}cm^{-1}$) ポリアセチレンフィルムの合成が可能になったことである⁽³²⁾。ハロゲン、AsF₅ などのアクセプターを塗布した p-型と、Na などのドナーを塗布した n-型とから p-n 接合が実現され、高分子フィルム太陽電池の開発研究が始まっている⁽³³⁾。

高分子錯体に対する期待

現在高分子錯体は、新しい高機能性材料の開発という立場から、多くの人々が興味をもってその新しい機能に注目している⁽³⁴⁾。これまでで、太陽光エネルギー変換、特に可視光による水の分解という課題に、高分子と金属がどのようにかかわってきているかを見てきた。最後に、高分子を使用することの意義、利点をまとめてみよう。

高分子を使うことの意義は、大きく2つに分けて考えられる。一つは、システム設計の上での重要性であり、もう一つは実用化を考える上での利点である。

水の光分解には、集光、電荷分離、電子伝達および触媒反応の各素過程が、この順に起こり、異方性を持って反応が進む(電子が流れていく)ことが重要であることはすでに述べた。この異方性を持った場の設計に高分子は重要な役割を果たそう。実際、光電荷分離には、2分子膜系、光触媒反応にはコロイド系などの多相系が用いられており、完全な均一系での達成は困難である。高分子を用い、その中の望ましい位置に光増感剤あるいは触媒としての金属錯体を固定させると、多相の不均一系の構成が可能となろう。

必ずしも共有結合で各素子となる分子を結合することが最良とは思えない。しかし、必要な素子となる分子または分子群を単一相に配列するか、あるいは異相間に並べることにより、異方性をもった系を組み立てることが可能となる。これらの各素子が協同的に作用すれば、異方的な反応システムが機能することとなろう。異相系の一例として、膜は光電荷分離に重要な役割を果たしそうであるが、実用的な膜としては2分子膜は弱すぎるし、たとえ液膜を用いる場合にでも、それを支える高分子膜が必要となろう。また最後の触媒反応でも、正反応が

図9 ノルボルナジエンの光異性化を利用する光エネルギーの化学エネルギーへの変換

逆反応（たとえば分離された電荷の再結合）よりも速く進むという動的な要請の他に，生成物（酸素と水素）の分離も重要である。酸素と水素は気体であるため，原料（水）との分離は容易であるが，生成物である酸素と水素を別々に分けて発生させることも重要である。この目的のためにも高分子を用いた膜ないし多相系が重要であろう。たとえば，電荷分離とも関連するが，酸化反応と還元反応の反応部位を分けることも高分子を用いて可能となろう。その他，系の設計上の利点として，協同作用による多電子反応場の設計，分子運動制御による光反応特性の増大，マイクロ疎水場あるいは静電場による反応性の制御，マイクロ疎水場の構成による反応部位の安定化等々の可能性が考えられる。

実用上の利点は，今さらここに挙げるまでもないと思うが，加工性に優れ，安価で軽く，実際に屋根の上や海洋上，砂漠の中で使用すると考えると，やはり材料として高分子以外に考えられず，これに反応の主要成分である金属錯体を加え，多相系に仕上げることでなければ，水光分解の実用化は難しいであろう。

高分子錯体をいじっている者として，高分子錯体の化学への期待をこめて筆をとった。独断も含んだ解説となったが，これを機に，さらにこの方面の議論が深まることを期待して筆をおく。

文 献

- 1) 田伏岩夫，松尾 拓（編）：“明日のエネルギーと化学——人工光合成”，化学増刊 83，化学同人，1979。
- 2) 坪村 宏：“光電気化学とエネルギー変換”，東京化学同人，1979。
- 3) 柴田和雄，今村 昌，池上 明（編）：“太陽エネルギーの生物・化学的利用 I，II”，学会出版センター，1978，1979。
- 4) M. S. Wrighton : *Chem. Eng. News*, Sept. 3, 29(1979); *Acc. Chem. Res.*, 12, 303 (1979)。
- 5) R. A. Hann : *Chem. Br.*, 16, 474 (1980)。
- 6) 金子正夫，山田 英：高分子，28, 85 (1979)。
- 7) 田伏岩夫，古賀 登：現代化学，No. 96, 52 (1979)。
- 8) 松尾 拓：化学，35, 747 (1980)；渡辺 正，本多健一：化学，35, 898 (1980)。
- 9) K. Kalyanasundaram & M. Grätzel : *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18, 701 (1979)。
- 10) J.-M. Lehn & J.P. Sauvage : *Nouv. J. Chim.*, 1, 449 (1977)；K. Kalyanasundaram, J. Kiwi & M. Grätzel : *Helv. Chim. Acta*, 61, 2720 (1978)。
- 11) 金子正夫：高分子化学の未解決問題シンポジウム予稿，高分子学会，1976, p. 21。
- 12) C. Creutz & N. Sutin : *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 72, 2858 (1975)。
- 13) G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, P. P. Kirsch & D. G. Whitten : *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 2337 (1976)。
- 14) S. C. Wallace, M. Grätzel & J. K. Thomas : *Chem.*

- Phys. Lett.*, 23, 359 (1973)。
- 15) K. Kano, K. Takuma, T. Ikeda, D. Nakajima, Y. Tsutsui & T. Matsuo : *Photochem. Photobiol.*, 27, 695 (1978)。
- 15a) T. Matsuo, K. Itoh, K. Takuma, K. Hashimoto & T. Nagamura : *Chem. Lett.*, 1980, 1009 (1980)。
- 15b) I. Tabushi, N. Koga & K. Iwasaki : *Tetrahedron Lett.*, 373 (1980)。
- 16) M. Kaneko, J. Motoyoshi & A. Yamada : *Nature*, 285, 468 (1980)；M. Kaneko & A. Yamada : *Makromol. Chem.*, 181, in press (1980)。
- 17) M. Kaneko, S. Nemoto, A. Yamada & Y. Kurimura : *Inorg. Chim. Acta*, 44, L 289 (1980)；M. Kaneko, A. Yamada & Y. Kurimura : *Inorg. Chim. Acta*, 45, L 73 (1980)；金子正夫，山田 英，栗村芳實，土田英俊：Polymer Preprints, Japan, 29, 1249 (1980)。
- 18) 松尾 拓，坂本哲雄，西嶋豊喜，大迫達也：Polymer Preprints, Japan, 29, 1261 (1980)。
- 19) B. V. Koryakin, T. S. Dzhabier & A. E. Shilov : *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, 238, 620 (1977)。
- 20) J. Kiwi & M. Grätzel : *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 7214 (1979)。
- 21) H. Hirai, Y. Nakao & N. Tushima : *J. Macromol. Sci. Chem.*, A 12, 1117 (1978)；*ibid.*, A 13, 727 (1979)；平井英史，戸嶋直樹：触媒，22, 190 (1980)。
- 22) 戸嶋直樹，栗山昌樹，金井宏行，平井英史：Polymer Preprints, Japan, 29, 258 (1980)；N. Tushima, M. Kuriyama & H. Hirai : *IUPAC-Symposium on Photochemistry*, VIII, 354 (1980)。
- 23) 田伏岩夫，矢崎 明：Polymer Preprints, Japan, 29, 1265 (1980)。
- 24) T. Matsuo, T. Nagamura, K. Itoh & T. Nishijima : *Memoirs Fac. Eng., Kyushu Univ.*, 40, 25 (1980)。
- 25) J. Kiwi & M. Grätzel : *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17, 860 (1978)；*ibid.*, 18, 624 (1979)。
- 26) J. M. Lehn, J. P. Sauvage & R. Ziessel : *Nouv. J. Chim.*, 4, 355 (1980)。
- 27) I. Okura & N. Kim-Thuan : *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, 84 (1980)；*Chem. Lett.*, 1980, 1511 およびその引用文献。
- 28) 清水剛夫，弥田智一，吉用正和，伊崎寛正，大谷文章，諫田尚哉，村井弘一：Polymer Preprints, Japan, 29, 1269 (1980)。
- 29) T. Kawai & T. Sakata : *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, 694 (1980) およびその引用文献。
- 30) K. Domen, S. Naito, M. Soma, T. Onishi & K. Tamura : *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, 543 (1980)。
- 31) D. P. Schwindiman & C. Kuttal : *Inorg. Chem.*, 16, 719 (1977)。
- 32) H. Shirakawa, T. Ito & S. Ikeda : *Makromol. Chem.*, 179, 1565 (1978)；C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau & A. G. MacDiarmid : *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098 (1977)。
- 33) M. Ozaki, D. Peebles, B. R. Weinberger, A. J. Heeger & A. G. MacDiarmid : *J. Appl. Phys.*, 51, 4252 (1980)。
- 34) 高分子錯体研究会（編）：“高分子錯体アニュアルレビュー”，高分子学会，1980；“高分子錯体——機能と応用シリーズ”，学会出版センター，1981 年より刊行予定。