光を化学エネルギーに変える高分子

金子 正夫・山田 瑛

Masao Kaneko, Akira Yamada, 理化学研究所

1. はじめに

近い将来における化石燃料の枯渇が明白となった現在、新エネルギー開発は主要な世界的研究課題の一つである^{1),2)}。地表の太陽エネルギー総照射量は人類のエネルギー総使用量の1万倍以上に及び、効率高い変換を行えば十分需要を満たせる量を持つ。ここでは太陽光スペクトルの主成分である可視光の化学エネルギーへの変換について展望する。

緑色植物は化学的方法で太陽エネルギーを変換、貯蔵しており、しかも全生物はこれに依存している。光合成システムを模倣した人工的な簡単な合成系でも太陽エネルギーの変換ができるはずである。物理的変換に対して化学的変換の場合は、物質(化学エネルギー)の形で貯蔵できる有利性がある。

光エネルギーの化学的変換設計の要点は、光による電荷分離、電子伝達、および触媒サイトにおける化学反応にあるが、短寿命励起種の反応、逆反応によるエネルギー損失などの難問も控えている。一方、光合成系は特異的な不均一反応場の利用によりこれらを解決している。したがって人工系で変換を行なう場合、高能率なエネルギー損失の少ない反応場を設計することが最大の課題となろう。ここに反応試料として、あるいは特異な反応場を形成する matrix としての高分子の重要な役割がある³⁾。

光を効率よく化学エネルギーに変える高分子が実用化レベルで現存するわけではないが、光エネルギーの化学的変換と高分子化学の接点という観点から、化学的変換における問題点と、高分子系の特性、役割を中心に述べることにする。

2. 植物における光化学的変換とそのモデル

植物の光合成反応は電子の流れという観点から把握

でき、それは古典的なZスキーム³⁾(第1図)(このスキームは必ずしも正確ではないが)で表わすとわかりやすい。水から奪われた電子(酸素の発生を伴う)は、クロロフィル(Chl)を中心とする光合成色素を含む2種の光反応中心[光化学系(PS)IIおよびI]により高いエネルギー状態に押し上げられ、後に通常の還元電位序列に従って多数の電子伝達鎖上を移動し、NADPを還元し、生成するNADPHはCO₂の還元に作用する。

PS II と I は光により駆動される一種の電子ポンプで、電子はそれぞれ約 0.8 V の電位差に逆らって伝達され、合計 1.6 V 分のエネルギーが獲得される。酸素発生と NADP 還元両サイト間の電位差は約 1.2 V で、これは水の分解電圧にほぼ等しい。1.6~1.2 V の差の一部は ATP 生産に利用される。このように光合成系は電子の供給源を豊かに存在する水に求めている。

Chl の光励起および励起種の動的過程の大略は第2図のようになる⁴⁾。反応中心 Chl 1 分子に対して約 200 分子存在するアンテナ Chl が主に光励起され、

第1図 光合成系の概念図(Zスキーム)

Chemical Conversion of Photoenergy by Polymers.

励起エネルギーは Chl 分子間を移動し、反応中心 Chl にトラップされて電荷分離を引き起こす。被分離電荷は電子伝達サイクルを速かに移動して逆反応を防ぐ。

光合成の各過程で要する時間 (sec) の逆数の常用対数を Pt_s とすると、光量子の吸収, Chl の励起・エネルギー移動, および電荷分離は Pt_s : $15 \sim 9$ ($10^{-15} \sim 10^{-9}$ sec) の範囲で起こり、これに続く安定な反応生成物の形成は Pt_s : $9 \sim 4$, さらに電子伝達や酵素反応が進行するのは Pt_s : $4 \sim 1$ の範囲である。光化学上注目すべきことは、電荷分離と安定生成物の形成までが非常に速いことである。多数の反応連鎖の秩序だった配列がこれを可能にしているわけであるが、それには異相系の matrix が決定的な役割を果たしていることは疑いない。

著者らの考えている化学的変換モデルを第3図に示した⁹⁾。P₁, P₂ のいずれかが光励起を受けた後、相互間で電荷分離を起こす。その一例は後述する光レドックス系である。T₁, T₂ は分離電荷を取り出すための Transfer cycle, C₁, C₂ は触媒サイトである。単一化合物ですべての機能を果たせればそれにこしたことはないが、光合成系をモデル化し機能分担という観点から描かれている。このモデルが円滑に反応するための必要条件は、各構成要素のレドックス対の還元電位が (1) および (2) 式の関係にあることである。

$$(\text{暗時}) \quad P_1 < T_1 < C_1 < C_2 < T_2 < P_2 \quad \cdots \cdots (1)$$

$$(\text{光照射下}) \quad P_1 > P_2 \quad \cdots \cdots (2)$$

水を分解して C₁ で水素を、C₂ で酸素を発生させるには少なくとも光照射下の $P_1 - P_2 = 1.23$ V 以上の電位差を生ずる系の設定が必要になる。複数以上の光反

応系を直列に組み合わせてそのエネルギー差をかせぐことも一つの方法である。

3. 光を電気エネルギーに変える高分子

3-1. 光レドックス反応

前述の P₁, P₂ のモデルとして光レドックス反応系を考えているが、古くから知られ、かつ可逆性の高いのはチオニオン (TH⁺)-Fe²⁺ 系⁶⁾ であり、その反応は (3)~(5) 式で表わされる。

TH⁺ の光励起種の Fe²⁺ による還元で Semi 型 (TH₂⁺) が生成する。Leuco 型 (TH₃⁺) 生成は主に不均化 [(5) 式] による。光の ON・OFF により誘起される平衡の移動は電極を介して電位変化として現われる (第4図)⁷⁾。照射時・暗時それぞれの平衡電位の差は光起電力として定義され、TH⁺-Fe²⁺ 系では約 150 mV の光起電力を示す。

報告されている光起電力値⁹⁾ は高くても 480 mV (プロフラビン-EDTA 系⁹⁾) 程度で、PS II・I の電位差 (800~900 mV) には及ばない。著者らはトルサフラン-EDTA 系で条件検索により 844 mV という高い光起電力を得ることができた¹⁰⁾。本系は EDTA の部分的分解を伴い低可逆性の欠点を持つが、簡単な光レドックス系でも光合成系に匹敵する光起電力を示しうることが明らかとなった。

光レドックス系からエネルギーを取り出す最も簡単な方法は、電極を介して光電流を得ることで、それには明・暗セル型光電池 (第5図¹⁰⁾) を用いるのがよい。トルサフラン-EDTA 系による定常光電流の量子効率は吸収光当たり約 0.2% であった。

3-2. 高分子光レドックス反応系による変換

フェノチアジンおよびフェナジン系色素とアミンの光レドックス系⁹⁾ で、ポリアミンを用いると光起電力は 1.8~8.5 倍高くなることを見いだした¹¹⁾。

第2図 Chl 分子の光励起と励起種の動的過程

第3図 光エネルギーの化学的変換モデル

TH: 10^{-5} (mol/l),
Fe²⁺: 5×10^{-8} (mol/l),
pH 2 (HCl-KCl, buffer soln.)

第4図 光の照射・シャ断に伴う電位変化パターン

第5図 明・暗セル型光電池

TH⁺: 10^{-5} (mol/l)
N-基: 5×10^{-3} (mol/l), pH 8

第6図 TH⁺-ポリアミン系により誘起される光起電力

また第6図に示したように、TH⁺-ポリアミン系で分子中のアミノまたはイミノ基(N-基)数に応じて特徴的な光起電力挙動を示した¹¹⁾。光起電力およびポリアミンのイオン種それぞれの pH 依存性、可視スペクトル、および NMR から N-基の半分がプロトン化したポリアミンは TH⁺ と (6) 式に示したような bifunctional 相互作用をしており、光励起後の電子移動が容易になっていると結論された。この機構で第6図のジグザグパターンを説明できる。

光レドックス系を一つの高分子鎖上に組み込むと、低分子系とは挙動が著しく違ってくる。ポリアクリル酸に TH⁺ とエチレンジアミン(en)を反応させて得られた光レドックス反応性高分子〔(7)式〕の水溶液は光起電力を誘起し、その値の(en)/(TH⁺)モル比依存性は低分子系(TH⁺-en)とは著しく異なって効果が高い(第7図)¹²⁾。

高分子系では低い(en)/(TH⁺)比でも、反応対が近傍に存在するため光反応しやすく、一方、(en)/(TH⁺)比が大きい場合、TH⁺基は分散しているため活性なセミ型(S)の不均化が抑えられ、電極不活性のロイコ型(L)が生成し難く、図の結果となつたと

●: 高分子 TH⁺-en 系
○: 低分子 TH⁺-en 系
TH⁺ 単位濃度 10^{-5} (mol/l), pH 8

第7図 光レドックス高分子により誘起される光起電力

考えられる〔(8)式〕。

カチオン型高分子鎖に TH⁺ を結合させると、カチオン反発により連鎖が延びるため、高分子鎖による電

極反応の障害はなくなり、またSの不均化も抑制されて光起電力は増す[(9)式]。

(10) 式のカチオン型高分子 $\text{TH}^+-\text{Fe}^{2+}$ 系は低分子系の約 60 倍の出力を示した¹³⁾。

透明電極（例えばネサガラス）を、これとは選択性の異なる対極と組み合わせて用いると、全照射薄層型電池¹⁴⁾ができる。このとき内部溶液の代わりに高分子膜やゲルを用いると、取り扱いが容易で安定性に優れた半乾式光電池になる¹⁵⁾。ゲルとしてはポリ(エピクロロヒドリン)と TH^+ およびトリメチルアミンから誘導された橋かけ高分子[(11)式]を用い、これに Fe^{2+} および少量の Fe^{3+} を浸透させた。イオン種の拡散が困難なゲル系にもかかわらず溶液型電池より高い効率が得られたのは、水素移動型電子移動機構によると考えられた。

陽イオン、陰イオン交換樹脂膜に TH^+ 、アスコルビン酸をそれぞれ吸着させてはり合わせた乾式光電池も試作されている¹⁶⁾。

3-3. 高分子半導体太陽電池

高い電導性の高分子半導体で p - n 接合型フィルムが得られ、かつ安定性の問題が解決されれば、低価格で成形性に優れ、かつ軽い太陽電池の実現も夢ではなくなる。最近、話題を集めたのは高い電導性 ($10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) のポリアセチレンフィルム^{17), 18)} で、これにハロゲン、 AsF_5 などのアクセプターをドーピングすると p -型に、 Na などのドナーにより n -型にできる。両フィルムから p - n 接合を行ない、整流作用が確認された。バンドギャップは 1.6 eV (約 770 nm の光に相当) で、太陽光スペクトルの半分以上はカバーでき、太陽電池としての発展が期待されている。

4. 高分子やミセルなどの反応場における光エネルギー変換

光エネルギーを効率よく変換、蓄積するためには反応場の設計が重要で、光合成系と同様に異相界面の利用が要点となる。高分子、ミセル、膜などが提供するマイクロ環境における光反応が注目され、基礎的な検討が始まっている。

4-1. 高分子の反応場における光反応特性

2-ヒドロキシエチルメタクリレートと N -ビニルピロリドン共重合体水溶液にアニオン性アゾ色素を吸着させると、光照射による *trans-cis* 異性化により溶液粘度は低下し、暗時で復元する¹⁹⁾。これは photo-mechanical 系²⁰⁾の一つのモデルである。高分子に色素を化学結合させると固相光反応が可能となるほか、光特性も大きく影響される。フェノチアジン色素高分子膜は可逆的光レドックス反応性を示す^{21), 22)}。

高分子系では孤立 chromophor に比べてエネルギー移動が起こりやすいが、一方、局所濃度の高さが励起錯体生成を容易にし、エネルギーはトラップされる^{23), 24)}。これらはアンテナ Chl から反応中心 Chl に至るエネルギー移動を想起させる。

アントラキノン核を有する共重合体はアスコルビン酸と Fast Red A の反応の光増感剤として低分子系より効果が高く、これは cage effect により説明される²⁵⁾。消光剤を同一分子内に有する共重合体²⁶⁾や、濃度消光が起こる条件²⁶⁾では分子内消光により効率は低下する。

4-2. ミセルおよび膜系での光エネルギー変換

ミセル系では、界面の著しく高い電場 (10^8 V/cm) のために光電荷分離の効率が上がることが最近明らかになった^{27), 28)}。ラウリル硫酸ナトリウム (SDS)、ミセルに可溶化したピレン、ペリレンなどの光イオン化効率は高く²⁹⁾、また水和電子の収率はミセル分子鎖長に依存する。

ミセル化テトラフェニルポルフィン-Zn 錯体 (Zn TPP) を触媒として、9,10-アントラキノン-2,6-ジスルホン酸ジナトリウム (AQDS) をアスコルビン酸 (Asc) により光還元すると、還元体 (AQDSH₂) が生成して化学エネルギーが蓄積されたことになり、光シャ断してもその状態を保つ³⁰⁾ (第8図)。ミセル表面の電荷が ZnTPP^+ と AQDS^- の逆反応を防ぎ、また生成する $\text{Asc}(-\text{H}_2)$ がミセルにとりこまれるため、電荷分離・蓄積が可能となったと考えられる。

光エネルギー変換で効率低下の原因となる逆反応を防ぐには、反応カップルを膜で分離し、膜を介して電子や H^+ の輸送をはかる方法がある³¹⁾。内部に Asc

第8図 ミセル系での光エネルギー
変換・蓄積

を、膜中に Chl a を保持したレシチン・ベシクル (リポソーム) を照射すると, Asc から外側の Cu^{2+} へ電子移動が起こり, 共役して H^+ が内部から外側に輸送される³²⁾. ヘマトポルフィリンジメチルエステル- Mn^{II} 錯体を含んだレシチン二分子膜で隔てられた NaOCl と Asc 間での電子移動が観測されており³³⁾, 二分子膜も光エネルギー変換に利用できると思われる.

紫膜 (purple membrane) は好塩菌の一種である *Halobacterium halobium* の細胞膜で, その主成分であるバクテリオロドプシンは視細胞の光感受性物質と同じレチナールを結合している³⁴⁾. 光により膜内外の電気的ポテンシャルに逆らって H^+ を体外に輸送するので, 利用が期待される³⁵⁾.

4-3. 金属錯体を利用した水の光分解による水素の生産

水を光分解して水素と酸素を生産できれば, 光エネルギーの変換・貯蔵の両問題が解決できる. 実際に光合成細菌のヒドロゲナーゼは水素を発生している. このような水の光分解は金属錯体を触媒としてはじめて可能になるであろう.

トリス (2, 2'-ビピリジン) ルテニウム (II) 錯体 ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) は光励起 ^3CT 状態で還元力が強く, 水を還元しうる電位を持つこと [(12) 式], 一方, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 錯体は酸化力が強く水を酸化しうる電位を持つこと [(13) 式] が指摘され³⁶⁾ て以来, 脚光を浴びるようになった.

実際には $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 錯体水溶液 ($\lambda_{\text{max}} = 452\text{nm}$)

に光照射しても水素は発生せず, 発光して S_0 にもどってしまう. この理由として, 錯体から水への電子移動の障壁, 逆電子移動が速い, などが考えられている. あるいは水素発生に必要な 2 電子移動が step-wise に起こって最初の段階が律速となる³⁷⁾ と (註: $\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}$ の E^0 は -2.106 V), この錯体では還元電位が足りないことになる.

水の光分解を可能にするには, 疎水的反応環境の設定, 分離電荷を引き離す工夫, Ru 核の集合状態を作り多電子の一段階移動を可能にする, などの方法が考えられ, 高分子反応場やミセルの利用は一つの試みであろう. この例として, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 錯体に長鎖アルキル基を導入し [(14) 式], ガラス板上に単分子膜を形成させて光照射すると, 水の分解により水素と酸素が発生すると報告され³⁸⁾, 話題を呼んだが, この反応は再現されなかった. 同様な単分子膜やフィルムで水の光分解が試みられたがまだ成功していない.

このほか, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を *n*-ヘプタン中の Aero-sol OT 逆ミセル中の水プールに溶解すると, 水プールの大きさにより発光挙動が変化することも最近わかりつつある³⁹⁾.

以上のように, ミクロ環境の設計による励起種の動的過程の制御により, 反応性を変えることも可能なので, 基礎的知見の集積により, 高分子の反応場やミセルの設計により目的とする光反応が将来可能となるであろう.

5. 高分子を利用した光エネルギーの蓄積

植物は炭酸ガスの固定還元により 114 kcal/mol のエネルギーを蓄積している. 炭酸ガスの共重合固定⁴⁰⁾ を水と光により還元的に行なえば光エネルギーの変換・蓄積になる.

窒素の固定⁴¹⁾・還元には多くの報告がある⁴²⁾. 高分子トリフェニルホスフィン-Co 錯体の窒素固定能は低分子系より優れている⁴³⁾. やはり水と光により還元できれば光エネルギー蓄積になる.

ノルボルナジエン (NBD) は増感剤 (CuCl など) 共存下の光照射によりクワドリシクレン (Q) に異性化し, $\text{Pd}(\text{NBD})\text{Cl}_2$ などの触媒添加により NBD に

もどる際に発熱 ($\Delta H = -21$ kcal/mol) する⁴⁴⁾。増感剤と触媒をそれぞれ高分子化して相互の分離を行なうシステム化が検討されている。

水素を生産する光合成細菌のヒドロゲナーゼを葉緑体と結合すると、光照射により水素を発生するが、同時に生ずる酸素により失活しやすい。分離した PS I と PS II を別々に高分子マイクロカプセル化し、水素発生に成功している⁴⁵⁾。

6. おわりに

光エネルギーの化学的変換の要点は、可視光による電荷分離、電子伝達、および合成サイトの分子設計にある。緑色植物の光合成系をながめればながめるほど、その機構は巧妙にして複雑怪奇である。また自然と人工との隔たりの距離を痛感する。特に高分子科学の寄与はこの分野でも大変重要になってくるであろうが、高分子鎖上の秩序配列、高分子ドメイン中の反応制御、異方性反応環境の設計、ヘテロ界面や光励起系の直結設計など、まだ基礎研究の欠除している向きが感じられる。

本稿は、高分子科学の光エネルギー変換におけるまだわずかな寄与している部分しか紹介できず、執筆を引き受けたことを痛く後悔しつつ、皆様のご寛容を乞うしだいである。

文 献

- 1) 柴田和雄, 今村 昌, 池上 明編著: 太陽エネルギーの生物・化学的利用, 学会出版センター (1978)
- 2) 山田 瑛: 第 24 回高分子夏季大学要旨集 (1976) p 26; 第 26 回同誌 (1978), p 117
- 3) R. Hill, F. Bendall: *Nature*, **186**, 136 (1960)
- 4) R. Govindjee: *Bioenergetics of Photosynthesis*, Academic Press (1975)
- 5) 金子正夫: 第 11 回 高分子化学の未解決問題 シンポジウム (1976) p 21
- 6) E. Rabinowitch: *J. Chem. Phys.*, **8**, 551, 560 (1940)
- 7) 金子正夫, 山田 瑛: 理研報告, **52**, 210 (1976)
- 8) 神谷信行, 大河原 信: 電気化学, **36**, 506 (1968); **38**, 273 (1970)
- 9) M. Eisenberg, H.P. Silverman: *Electrochim. Acta*, **5**, 1 (1961)
- 10) M. Kaneko, A. Yamada: *J. Phys. Chem.*, **81**, 1213 (1977)
- 11) M. Kaneko, S. Sato, A. Yamada: *Makromol. Chem.*, **179**, 1277 (1978)
- 12) M. Kaneko, M. Sugai, A. Yamada: *ibid.*, **179**, 2431 (1978)
- 13) K. Shigehara, H. Sano, E. Tsuchida: *ibid.*, **179**, 1531 (1978)
- 14) W.D.K. Clark, J.A. Eckert: *Solar Energy*, **17**, 147 (1975)
- 15) K. Shigehara, M. Nishimura, E. Tsuchida: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 3397 (1977)
- 16) 吉田瑞子, 押田勇雄: 応用物理, **33**, 34 (1964)
- 17) H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda: *Makromol. Chem.*, **179**, 1565 (1978)
- 18) 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)
- 19) 根岸直樹, 高橋正行, 岩沢 晃, 松山謙太郎, 篠原 功: 日化, **1977**, 1035
- 20) 長田義仁: 機能性高分子, 共立出版 (1974) p 597
- 21) H. Kamogawa: *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1883 (1969)
- 22) H. Kamogawa, H. Hasegawa: *ibid.*, **17**, 745 (1973)
- 23) 田附重夫: 光感応性高分子, 高分子学会予稿集, **27**, 652 (1978)
- 24) 岡本健一: 高分子, **23**, 514 (1974)
- 25) T. Nakahira, E. Shinomiya, T. Fukumoto, S. Iwabuchi, K. Kojima: *Eur. Polym. J.*, **14**, 317 (1978)
- 26) T. Nakahira, C. Minami, S. Iwabuchi, K. Kojima: *Makromol. Chem.*, **179**, 1593 (1978)
- 27) 松尾 拓: 化学の領域, **32**, 521 (1978)
- 28) 松尾 拓: 日化第 38 回秋季大会, 特 LG 17, 1127 (1978)
- 29) S.C. Wallace, M. Grätzel, J.K. Thomas: *Chem. Phys. Lett.*, **23**, 359 (1973)
- 30) K. Kano, K. Takuma, T. Ikeda, D. Nakajima, Y. Tsutsui, T. Matsuo: *Photochem. Photobiol.*, **27**, 695 (1978)
- 31) M. Calvin: 化学, **33**, 254 (1977)
- 32) 栗原和枝, 豊島喜則, 鋤柄光則: 日化第 37 回春季大会 (1978) p 440
- 33) I. Tabushi, M. Funakura: *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4684 (1976)
- 34) D. Oesterhelt, W. Stoeckenius: *Nature New Biology*, **233**, 149 (1971)
- 35) 池上 明: 太陽エネルギーの生物・化学的利用, 学会出版センター (1978) p 101
- 36) C. Creutz, N. Sutin: *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, **72**, 2858 (1975)
- 37) 金子正夫: 高分子金属錯体, 化学同人 (1978) p 141
- 38) G. Sprintschnik, H.W. Sprintschnik, P.P. Kirsch, D.G. Whitten: *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2337 (1976)
- 39) 栗村芳実: 太陽エネルギーの生物・化学的利用, 学会出版センター (1978) p 186
- 40) S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta: *Polym. Lett.*, **7**, 287 (1969); *Makromol. Chem.*, **130**, 210 (1969)
- 41) 伊藤 卓, 山本明夫: 化学, **32**, 22 (1976)
- 42) G.N. Schrauzer, G.W. Kiefer, K. Tano, P.A. Doemeny: *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 641 (1974)
- 43) 稲沼正雄, 仲野義晴, 栗村芳実, 小出幹夫, 土田英俊: 高分子学会予稿集, **27**, 302 (1978)
- 44) D.P. Schwindiman, C. Kutal: *Inorg. Chem.*, **16**, 719 (1977)
- 45) 北島昌夫: 太陽エネルギーの生物・化学的利用, 学会出版センター (1978) p 63