



# News letter

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究  
 領域略称「人工光合成」領域番号 2406  
 人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：  
 実用化に向けての異分野融合



## 物質循環と共役した エネルギー変換反応

Leading Scientists 田中晃二

蒸気機関の発明（1769年）と、チリ硝石を原料とする窒素肥料の開発（1809年）は、人類にとって最優先事項であるエネルギーと食料確保に関して大変革をもたらせた。19世紀の食料増産はチリ硝石の大量消費で対処されていたが、当然のことながら百年にわたるチリ硝石の大量消費は、その枯渇問題を引き起こし、20世紀初頭には食料生産に赤信号がともり始めた。このように、19世紀の人類にとってはエネルギー問題よりも、食料増産が問題であった。食料危機の問題はハーバー・ボッシュ（1906年）によるチンソ固定の開発により、ほぼ解消され、20世紀は化石燃料の大量使用によりエネルギーと食料の飛躍的な増産が可能となった。その結果、驚くべきことに、世界人口は百年間に4倍に増大し（現在、72億人）、しかも食料中の窒素の47%はハーバー・ボッシュ法による $\text{NH}_3$ を原料とする窒素肥料に由来している。現在、 $\text{NH}_3$ 製造の水素は、ほぼ100%化石燃料由来であり、エネルギーのみならず食料増産までもが、化石燃料の大規模消費で賄われている。資源、エネルギー、環境と人口問題を考慮すると、現状社会が、あと百年継続されるかは、明らかにNO!と思われる。

現代社会を再生可能な社会に変革するには無尽蔵エネルギーとしての太陽光利用が唯一無二の解答である。光エネルギーから電気エネルギーへの変換は既に太陽電池で実用化に至っている。光エネルギーから化学エネルギーへの変換は本多・藤嶋等（1967年）が発見した $\text{TiO}_2$ と白金を用いた水の光分解反応が最初の研究である。最近では光半導体の価電子帯と伝導帯のエネルギーレベルの調整により、水の酸化と還元反応を2種類の光半導体で行わせることで、水素発生が太陽光エネルギー変換効率1%で起こることが報告されており、光半導体が今後の水素製造の中心となる可能性を持っている。

我々を取り巻く自然環境は、太陽光を駆動力として無機小分子と有機小分子の相互変換を含めた“物質循環と共役したエネルギー変換反応”により保たれており、水素発生は含まれていない。“物質循環と共役したエネルギー変換反応”とは無機物の還元による有機物生成（化学エネルギーの蓄積）と、その逆反応（酸化）による化学エネルギー放出反応である。共有結合の生成・開裂を伴う分子変換反応が安定的に継続する

には、分子間で偶数個の電子の移動が必要である。電子移動は1電子過程であり、分子間電子移動は必然的にラジカルカチオンとラジカルアニオン中間体が形成する。1電子還元体へのプロトン化によるLUMOの安定化で、中間体への2電子目の移動のバリエーションを低減させるProton Coupled Electron Transfer (PCET)機構による反応が盛んに論じられているが、光化学、電気化学的反應での選択的物質変換の最大の障害は光増感剤、電極から基質への電子移動で生じる中間体の不安定性が原因となっている。無機物と有機物との分子変換は2個以上の多電子移動（酸化還元反応）を伴っており、その触媒設計には反応サイトでの基質の捕捉、基質への電子移動、生成物の放出を考慮した分子設計が必要である。この点に関しては分子触媒が固体触媒に比して圧倒的に有利であるが、電極あるいは光増感剤と分子触媒との間の不連続的な1電子移動は多電子酸化還元反応には明らかに不都合である。一方、多電子酸化還元反応による分子変換にとって光半導体表面での光誘起電荷分離は非常に魅力的である。光半導体表面上の価電子帯と伝導帯の位置とエネルギー準位の制御法の確立は、分子変換に相応しい分子触媒を正確に半導体表面への固定する方法論を導き、反応基質からorへの連続的かつ急速な電子移動による高効率分子変換が期待出来る。また、太陽電池を電子源として、分子触媒を固定した電極触媒を用い、電気化学的分子変換を低過電圧下で行うことで、光、熱に対する分子触媒の耐久性と、それぞれの電極での逆反応の抑制に対して大幅な改善が期待される。筆者は合目的な光半導体と分子触媒の開発と、その融合こそが“物質変換と共役したエネルギー変換反応”を実現するための最も優れた道筋だと信じております。

さいごに、化学は多種多様な物質を合成し社会に供給することで、その発展に多大な貢献を行ってきた。これまで、物質合成は反応の前後で熱力学的に有利で、かつ原料価格を考慮することで合成経路が決定されている。一方、人工光合成は反応の前後で熱力学的に不利な分子変換反応を開発することであり、物質合成の出発原料の大幅な変更をもたらすと思われる。エネルギー変換反応の触媒開発は、その結果として、これからの社会インフラに計り知れない波及効果を与えると予想される。

新学術領域「人工光合成」ニュースレター  
 第2巻・第7号（通算第19号）平成26年10月1日発行  
 発行責任者：井上晴夫（首都大学東京 都市環境科学研究科）  
 編集責任者：八木政行（新潟大学 自然科学系）  
<http://artificial-photosynthesis.net/>