

人工光合成について

東京大学大学院総合文化研究科教授 村田 滋

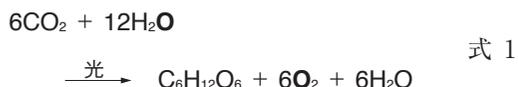
はじめに

新設された高等学校の「化学」では、化学反応と光エネルギーのかかわりが扱われるようになった。私たちにとって最も身近な光化学反応である光合成も、今後、化学の視点からますます関心をもたれていくことと思う。一方で、昨今のエネルギー問題や環境問題との関連から、“人工光合成”ということばを耳にする機会も多くなった。しかし、自然界に見られる光合成が多様であるがゆえに、現在では、“人工光合成”ということばも多様に用いられている。本稿では、緑色植物が営む光合成のしくみと化学的な意義を述べ、それに基づいて、人工光合成とは何なのか、研究はどこまで進んでいるのかについて、私なりに解説を加えたいと思う。

人工光合成とは何か

1) 化学の視点から見た光合成

光合成と聞くと誰しもが、緑色植物が行っている二酸化炭素 CO_2 と水 H_2O から炭水化物を合成する反応を思い浮かべるだろう。この反応に伴って、酸素 O_2 が発生する。生成物をグルコース $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ で代表させると、光合成全体の化学反応式は、式1のようにきわめて簡単なものとなる。



なお、式1は両辺に H_2O が現れている点で化学反応式としては正しくないが、後に光合成の本質を説明する際の都合から、あえてこのように書いてある。すなわち、生成物のひとつである O_2

の酸素原子は、すべて反応物の H_2O に由来していることが、同位体を用いた実験から証明されている。式1の逆反応はグルコースの燃焼反応であるから、式1は吸熱反応であり、この反応を推し進めるエネルギーが光によって供給されている。

自然界では緑色植物のほかにも、藻類や光合成細菌とよばれる様々な生物が光合成を行っている。これらの生物が行う光合成のなかには、反応物として H_2O を用いないものや、全体として化学反応を伴わないものもある。しかし、すべての光合成に共通していることは、“光エネルギーを、生物が用いることのできる形態のエネルギーに変換する”ということである。後述するように、光合成は多段階のきわめて複雑な過程を経て進行する反応であるが、その化学的意義はこのことに尽きる。

式1に示した緑色植物の光合成では、光のエネルギーは、グルコースがもつ化学エネルギーに変換されている。そしてその化学エネルギーは、植物自身が、また食物を通じて動物が生命を維持するためのエネルギーとして利用し、さらに化石燃料として私たちの社会を支えている。なお、細かいことであるが、ここで議論する“グルコースに蓄積された化学エネルギー”，すなわち“光合成によって得た生物が利用できるエネルギー”は、グルコース（固）の燃焼熱（ 10^5 Pa 、 25°C で 2807 kJmol^{-1} ）とは異なる。熱力学では、定温定圧下で進行する反応から取り出すことができるエネルギーは、“反応のギブズ自由エネルギー変化”とよばれ、反応熱に、反応に伴うエントロピー変化の項を加えたものである。グルコースの場合、 10^5 Pa 、 25°C で 2880 kJmol^{-1} 程度の値となる。

2) 人工光合成の定義

人工光合成を、式1に示した反応を植物の助けを借りずに人工的に行わせることと定義するのであれば、人工光合成の実現は、夢のまた夢と言わざるを得ない。しかし、前項で述べたように、光合成を“光エネルギーを、生物が用いることのできる形態のエネルギーに変換する”ことと見れば、人工光合成の見方もかなり変わってくる。たとえば、太陽電池は、光エネルギーを私たちが利用できる電気エネルギーに変換する装置であるから、これも人工光合成のひとつということができるだろう。実際に、現在進んでいる色素増感太陽電池や有機薄膜太陽電池の開発も、人工光合成研究に含める立場もある。しかし、本稿では、光合成をもう少し限定的に解釈して、人工光合成を定義しようと思う。

緑色植物の光合成全体の反応を示す式1を見ると、この反応が酸化還元反応であることがわかる。二酸化炭素 CO_2 はグルコース $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ に還元され、水 H_2O は酸素 O_2 に酸化されている。この酸化還元反応は、自発的には進行しない、すなわち H_2O の還元力では CO_2 を還元することができないので、この反応を駆動するために必要なエネルギーが光によって補われているのである。私たちは、式1の逆反応であるグルコースの酸化によって開放されるエネルギーを利用していることを考えると、前述した“グルコースがもつ化学エネルギー”とはグルコースの還元力と言い換えることができる。このような立場に立つと、光合成は、“自発的には進行しない酸化還元反応を光エネルギーによって駆動させるシステム”と捉えることができる。本稿では、人工的に構築されたそのような反応系を、“人工光合成”と定義する。

3) 人工光合成研究の重要性

前項で述べた人工光合成の定義に基づいて CO_2 の還元反応を考えると、その生成物は必ずしもグルコースに限らないことになる。光エネルギーを用いて CO_2 を、より単純な他の還元生成物、たとえば一酸化炭素 CO 、メタノール CH_3OH 、あるいはメタン CH_4 といった物質に変換する反応

系も、もちろん人工光合成系である。

さらに、還元される物質も CO_2 に限定されない。たとえば、光エネルギーによって H_2O を還元する人工光合成系をつくれば、 H_2O から水素 H_2 が得られる。その際の還元剤として H_2O を用いれば、 H_2O が酸化されて O_2 が発生することになる。この人工光合成系は、水の光分解反応系に他ならない(式2)。



これらの還元生成物は、グルコースとは違って私たちの食料にはならないが、燃料や化学製品の原料として利用することができる。現在、私たちは、生活を維持するためのエネルギー源や、合成樹脂や繊維を合成するための炭素源として、石油や石炭、あるいは天然ガスといった、いわゆる化石燃料を用いている。人工光合成系は、無尽蔵といえる太陽光エネルギーを用いて、 CO_2 や H_2O を、私たちの生活に必要な物質に変換するシステムである。化石燃料は有限であることを考えれば、このようなシステムを人工的につくる研究の重要性は明らかであろう。

緑色植物の光合成のしくみとその模倣

人工光合成を実現するには、どうしたらよいだろうか。それには、手本となる自然界の光合成のしくみを化学的に解析し、その本質を理解しなければならない。光合成は酸化還元反応であるから、電子が移動する反応である。図1(次ページ)に緑色植物の光合成が起こる反応場の模式図を示した。電子は多数の物質を介して移動し、最終的に CO_2 が炭水化物に還元され、 H_2O が O_2 に酸化される。この過程を化学的に見たとき、反応の本質は次の三つに要約される。

①反応は、色素が光を吸収することによって電子供与性が増大し、近接する電子受容性分子に電子を渡すことから開始される。この過程によって、光エネルギーは電荷分離状態のもつエネルギーに変換される。

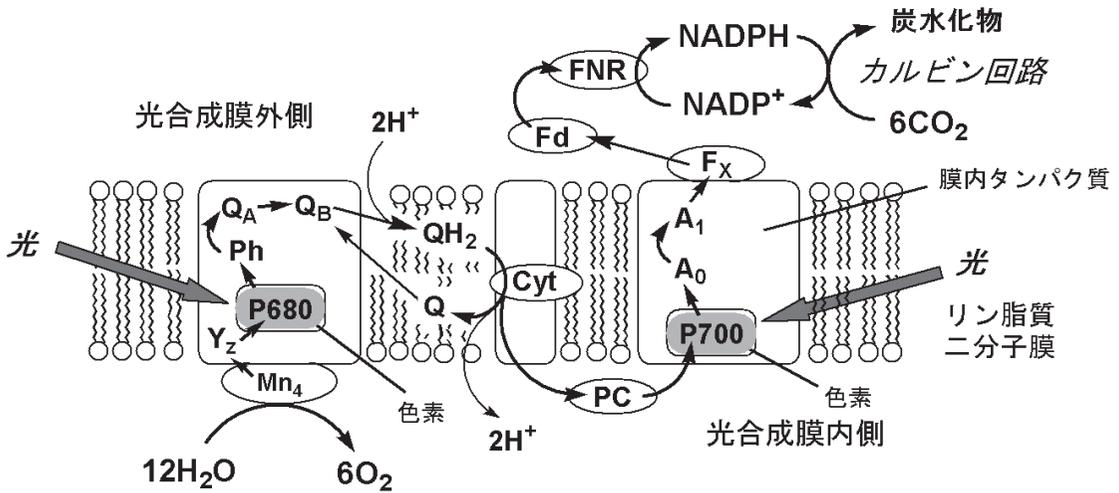


図1 緑色植物における光合成膜の模式図：図中の曲がった矢印は電子が移動する経路を示し、最終的に膜内側のH₂Oから膜外側にあるCO₂に電子が移動する。P680とP700は光を吸収する色素を、またPh、Q_Aなどは電子伝達にかかわる物質を示している。これらは、膜に保持されたタンパク質中に整然と配置されており、これによって効率のよい電子移動過程が実現している。

②色素から電子受容性分子に移動した電子は、けっして色素に戻ることなく、次の電子受容性分子に移動する。電子を失った色素には、近接する電子供与性分子から電子が供給され、色素は再生される。こうして、電子と正電荷は分離されて、それぞれ電子伝達経路を構成する分子を移動していく。

③移動した電子はNADP⁺とよばれる物質の還元に使われて還元剤NADPHが生成し、これがCO₂の還元に使われる。一方、運ばれた正電荷によって、最終的にH₂OがO₂に酸化される。これらの物質変換過程は、複数の電子が関与する酸化還元反応であり、植物がもつ酵素を触媒として効率よく進行する。

このように、緑色植物の光合成は、きわめて複雑な多段階の反応であるが、その本質は、光によって誘起される電子移動反応と、それによって生じた正電荷と電子を用いる酸化還元反応の複合系であることがわかる。したがって、光合成を人工的に模倣するためには、“光を吸収する色素Sと、色素から電子を受け取る電子受容性分子A、および電子を失った色素に電子を供給する電子供与性分子Dからなる光電変換反応系”，および“光電変換反応系で生じた正電荷と電子を用いて酸化

還元反応を行う酸化触媒系と還元触媒系”を用意し、それらが連動してはたらくようにシステム化すればよいことになる。図2には、光エネルギーを用いて、H₂Oを最終的な電子供与体としてCO₂を還元する人工光合成システムの模式図を示した。還元触媒系に水の還元反応に触媒作用をもつ物質を用いれば、水の光分解反応系を構築することができる。

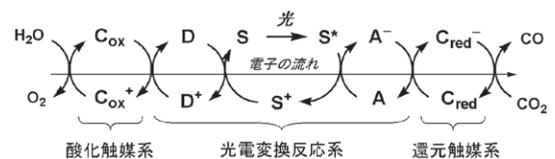


図2 緑色植物の光合成を模倣したH₂OによりCO₂を還元する人工光合成系の模式図：Sは光を吸収する色素、Aは光エネルギーを得た色素S*から電子を受け取る電子受容性分子、Dは電子を失った色素S⁺に電子を供給する電子供与性分子を表す。また、C_{ox}はH₂OからO₂への4電子酸化過程を触媒する物質、C_{red}はCO₂からCOへの2電子還元過程を触媒する物質を表す。

人工光合成研究の現状と問題点

前項で述べたように、人工光合成が目指す目標は明確に定まっている。しかし、まだ、図2に示したような、人工光合成システムが完成されたという報告はない。これはおもに、人類がまだ緑色植物に及ばない二つの点があることによる。その一つは、光電変換反応系における反応効率の低さである。緑色植物ではタンパク質中に整然と配列した分子間で電子が伝達され、色素が1個の光子を吸収すれば、ほとんど100%の効率で1個の電子と正電荷がそれぞれ末端まで運ばれる。人工的な光電変換反応系では、かなりの割合で電子と正電荷が再結合によって消滅してしまい、光エネルギーを有効に使うことができない。人類が緑色植物に及ばないもう一つの点は、植物がもつ酵素に匹敵するような優れた酸化還元触媒がまだ開発できないことである。このような問題点はあるものの、人工光合成に関する研究は近年、急速に進展している。以下に、おもな二つの研究の流れについて、研究の現状を簡単に紹介する。

1) 半導体を用いた物質変換

この分野の研究は、1972年にわが国の本多と藤嶋が発見した“本多-藤嶋効果”に端を発している。図3のように、酸化チタン(IV) TiO_2 電極と白金 Pt 電極を組み合わせた電池に光を照射すると、 TiO_2 側から酸素が、Pt 側から水素が発生する。この反応では TiO_2 は、図2における光電変換反応系と酸化触媒系を併せた役割を演じており、Pt は水の還元触媒としてはたらいっている。 TiO_2 のような半導体が光を吸収すると、半導体の表面に正電荷と電子が生じ、それらがある程度の寿命をもつため、酸化還元反応を起こすことができるのである。 TiO_2 が光触媒として、抗菌や環境浄化に利用されるのもこのような原理による。

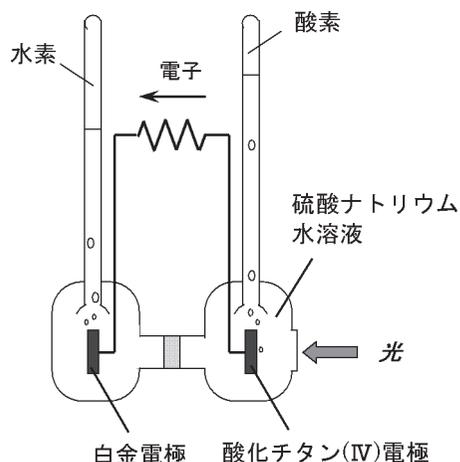


図3 本多-藤嶋効果の模式図

図4は、 TiO_2 による光の吸収と、水の酸化還元反応のエネルギー関係を、それぞれの反応過程の標準電極電位として示したものである。水を O_2 に酸化するためには、 $+0.82\text{V}$ より大きな酸化還元電位をもつ酸化剤が必要であり、水を H_2 に還元するためには、 -0.41V よりも大きな負の酸化還元電位をもつ還元剤が必要である。 TiO_2 が光を吸収すると、価電子帯とよばれるエネルギーレベルにあった電子が、伝導帯とよばれるエネルギーレベルにまで高められる。図4から、伝導帯にはいった電子は水を H_2 に還元するのに十分

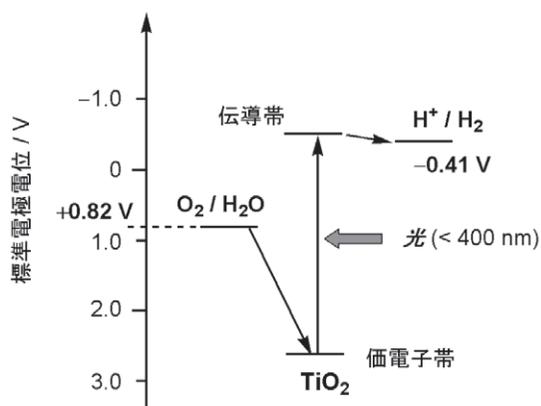


図4 酸化チタン(IV)の光吸収と、水の酸化還元反応のエネルギー関係：縦軸は、標準水素電極 (pH 0の水溶液に1 atmの水素を吹き込んだ電極) を基準とする酸化還元電位である。水の酸化 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、および還元 H^+/H_2 はいずれも、pH 7における値を示してある。

な還元力を持ち、電子を失った価電子帯に生じた正電荷は、水をO₂に酸化するのに十分な酸化力をもっていることがわかる。

TiO₂が吸収できる光の波長は、価電子帯と伝導帯のエネルギー差によって決まり、TiO₂は400 nm以下の光しか吸収できない。太陽光を用いた人工光合成を実現するために、可視光(約380 nm～770 nm)領域の光を用いて水の光分解が起こる半導体の探索が開始され、現在も続いている。近年では、420 nm付近の光を吸収できる酸化タングステン(VI)WO₃や酸化 tantalum(V)TaONなどの半導体に、還元触媒作用をもつPtを塗布した微粒子を用いることによって、水の可視光分解が達成されている。安価で入手しやすい半導体を用いた水の可視光分解反応系の開発、および反応効率の向上がこの研究分野の課題となっている。

2) 分子システムと触媒開発

半導体を用いずに、光を吸収する色素と電子伝達系、さらに酸化還元触媒系を連動させた分子システムは、より緑色植物の光合成を忠実に模倣した人工光合成系である。しかし、そのような分子システムの構築に関する研究はほとんどない。

現在では、図2の右半分に対応するCO₂やH₂Oの還元反応系、あるいは図2の左半分に対応するH₂Oの酸化反応系に関する研究が、それぞれ独立に行われている。これらの研究では、たとえば前者の還元反応系では、光を吸収した色素S*に電子を供与する物質Dとして、電子を供与すると不可逆的に分解する物質を用いる。すると、Dの分解により、前述の電子と正電荷の再結合過程が抑制されるため、電子が効率よく還元触媒系C_{red}⁻へと送られる(図5)。このようなDとして、

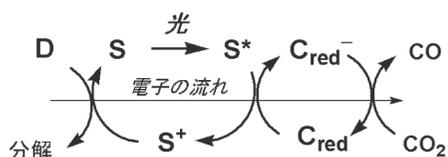


図5 電子供与体Dとして犠牲試剤を用いたCO₂光還元反応系の模式図：S、C_{red}は図2を参照のこと。Dは電子を供与すると不可逆的に分解する。

トリエチルアミン(CH₃CH₂)₃Nなどのアミン類がよく使われる。

このように、電荷の再結合過程を抑制するために用いられる、電子を供与、あるいは受容すると分解する物質を“犠牲試剤”とよぶ。犠牲試剤を用いた系では、その分解過程が発熱反応なので、反応全体として光エネルギーを蓄積したことはないが、この反応系を用いて、H₂OやCO₂の還元触媒、あるいはH₂OをO₂に酸化する反応に触媒作用を示す物質が探索されている。近年では、図6に一例を示したように、高い活性をもつCO₂還元触媒やH₂O酸化触媒が報告されている。今後、これらの還元触媒系と酸化触媒系を連動させることによって、人工光合成系を完成させる研究が競って行われることと思う。

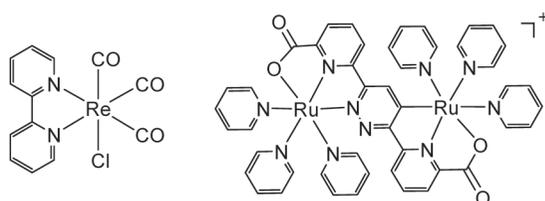


図6 CO₂をCOに還元する反応の触媒となるルテニウム(I)錯体、および水の酸化反応に対する触媒機能をもつルテニウム(II)二核錯体の例

おわりに

人工光合成の研究は、太陽光エネルギーを私たちが利用できる化学エネルギーに変換するための研究である。現在はまだ、私たちは必要なエネルギーのほとんどを化石燃料に依存していることに対して、それほど危機感をもっていないように思われる。しかし、化石燃料はいずれ枯渇することを考えると、太陽光エネルギーを有効に利用するための一つの手段である人工光合成の研究を、将来にわたって継続していくことは、私たち人類の責務であると思う。