



人工光合成研究を振り返って

筑波大学名誉教授 徳丸克己

本稿は、読者の方々に必ずしも知られていない、とくに我が国における人工光合成の研究を振り返り¹⁾、今後の研究の展開に活用されることを願って記すものである。

20世紀初頭に、化石燃料である当時の石炭の代わりに太陽光の利用を提唱したのは、イタリアのBologna大の化学の教授のGiacomo Ciamicianである²⁾。第二次大戦後我が国は、今日では想像できないほどの深刻な食糧不足に陥った。当時稲の生育には、太陽光を効率よく吸収する増感色素が有効かもしれないという観点で、理研の真島利行研究室で有機感光色素や光化学の研究を進めておられた尾形輝太郎氏は、岡山の日本感光色素(株)で、増感色素の研究を始められた³⁾。1949年新制度の大学の発足に伴い、阪大から新設の大阪市大理工学部の教授に就任された小泉正夫教授(のちに東北大教授、光化学討論会の創設者の一人)も、エオシンYなどの色素の光化学の研究を始められた⁴⁾。

その後、戦後の復興により、産業が活発になり、一見豊かになったかという1973年に、中東から世界各国への石油の輸出が制限される、いわゆる第一次石油ショックが起こり、1969年1月の工業化学雑誌に掲載された酸化チタン電極を利用する藤嶋、本多、菊池らの論文⁵⁾、さらに、藤嶋、本多の1972年のNatureの論文⁶⁾にも啓発され、国内外で太陽光の利用に高い関心が寄せられた。

そのような背景のもとに、1979年度の途中で、我が国で人工光合成に関する組織的研究が、当時東大物性研(後に分子研)の長倉三郎教授によって「太陽光エネルギー変換」に関する特定研究として始められた。また、その年度から、日米科学技術協

力事業として、“US-Japan Cooperative Research on Solar Energy Conversion”が、我が国の当時の文部省、科学技術庁と米国のNSFとエネルギー省(DOE)が連携して開始された。(なお、長倉教授のこの分野に対する貢献は、「化学と工業」の2021年1月号の特集では触れられていない。)

1979年度の途中で急遽発足した特定研究は、光エネルギー貯蔵、溶液系の水素発生、半導体光触媒と電気化学の3班から構成され、当時東北大の向井利夫教授、九大の松尾拓教授と阪大の坪村宏教授が班長を務められた。光エネルギー貯蔵は、当時着目されていた、たとえばノルボルナジエン(N)を光照射して、分子内で環化させてクドリシクレン(Q)とし、光エネルギーを歪エネルギーの形でQ分子に蓄え、それを元のNに戻す過程で発生するエネルギーの利用を図るものであった。また、溶液中の水素発生は、ルテニウム錯体などを増感剤として、水からの水素発生を目指すものであった。

この特定研究は、1979年度の途中から1981年度末まで3年度間進められた。続いて、1982年度からは、さらに大型の研究が、新たに緑色植物の光合成を研究する班(班長：九大西村光雄教授)を加えた4班の編成となり、1984年度まで進められた。1985年度からは、予算の関係で、規模を縮小して、植物の光合成を除き、エネルギー貯蔵の継続についても議論されたと記憶しているが、3班の構成で進められ、1987年度末に終了した。発足の1979年度から合計9年間研究が進められたが、その間に、社会的には省エネルギーが進み、石油の価格も安定し、学術的にも、研究がいわゆる飽和状態に達し、人工光合成への関心が薄くなってきたと言える。

日米協力事業については、発足に際し、我が国から当時の米国のこの分野の状況を知るために、1979年12月に米国は広いので数地域に分けて、そのそれぞれに、我が国から3名ずつの研究者を一週間程度派遣

して、状況の把握に努めた。筆者は、Georgia, Texas, Colorado の各州を視察する班の一員として、京大の吉田善一教授、岐阜大の立木正泰教授とともに、大学や研究所を訪問した。

この共同研究は、双方の国がそれぞれ派遣する研究者の旅費と研究費を負担する仕組みであったかと記憶している。これを利用して、我が国からは当時若手の研究者が少なからず米国で研究する機会を得た。他方、米国から来訪の実績は十分把握していないが、筆者の範囲では、この制度の創設直後に、当時 Assistant professor であった Marye Anne Fox 教授 (Univ. Texas Austin) が筆者の研究室を来訪し、併せてその後の共同研究のパートナーとなる研究者を訪問した。また、DOE 所管の Radiation Laboratory (Notre Dame Univ.) からは、Thomas Ebbesen 博士が筆者の研究室に1年間滞在したが、米側からの研究費のサポートはなかった。同氏は、さらに1年間、筑波大のサポートで研究を継続した。また、この事業に伴う日米セミナーが日米の「中間点」のハワイ、あるいは岡崎などで開催された。

さて、1980年代なかばの当時、社会的には、一見豊かそうに見えたが、1985年のプラザ合意で円が国際的に変動することになり、また、発展してきた我が国の電子産業の米国への影響を低下させるための、いわゆる日米半導体協議が行われていた。その結果、それまで我が国の産業が培ってきた産業の基幹といえる半導体技術の進展が滞り、さらにデジタル技術の遅れなどから、我が国の産業の衰退が始まり、しばしば不毛と言われる平成の時代に突入していくことを、当時は予見できていなかったと思われる。しかし、1985年夏に欧州で会った知人の教授は、日本は scapegoat にされているのではないかという警告はその後の状況を予想していたものであった。

1990年代後期、つくばの当時の物質工学工業技術研究所(その後改組により産総研)は、科学技術庁のCOE育成事業として「光エネルギー変換と光機能材料(略称:PCPM)」を1997年度から2006年度まで所内の研究として実施し、水の光分解、色素増感太陽電池を始め、光誘起電子移動など光化学、光機能性材料化学の研究を推進した⁷⁾。

2001年度に当時神奈川科学技術アカデミー理事長の藤嶋昭東大名誉教授を代表とする特定領域研究「光機能界面の学理と技術」が多くの光化学の研究者を集結して発

足し、酸化チタンなどの半導体の界面で起こる現象の解明と応用を観点に2006年度まで研究が続けられた。

人工光合成を標榜する研究が組織的に見直されたのは、東京都立大の井上晴夫教授が総括としてさきがけ研究「光エネルギーと物質変換」が2009年に発足したときであろう。続いて、同教授を代表とする新学術領域研究「人工光合成」が2012-2016年度に進められた。この分野の進展と重要性を広く社会に紹介する啓蒙書も出版され⁸⁾、また、人工光合成を討議する英国の王立化学会主催の国際会議も京都で開催された⁹⁾。さらに岡山大の沈建仁教授を代表とする「革新的光物質変換」が2017-2021年度に進められた。また、産業界からは、水の太陽光照射による効率的な水素や二酸化炭素の生成など、着目すべき成果が報告されてきた。

さらに、最近、NEDOと人工光合成化学プロセス技術研究組合(ARPCHEM)の堂免一成教授らは、100 m²の面積での水からの水素と酸素の生成を達成している。ただし、可視光に十分対応していない現在の固体触媒では、太陽光エネルギーを水素に変換する変換効率(Solar to Hydrogen: STH)はまだ0.76%に留まる¹⁰⁾

現在の時点で、往年の1970年代末から1980年代にかけてのいわば初期の研究を振り返ってみると、N → Q型の高歪物質にエネルギーを蓄える試みは、当時京大の吉田善一教授らの可視光を用いる系、さらにパイロットプラント的な試みも産業界で進められたが、実用には至らなかった。水からの水素発生は、現在も、いろいろな増感剤を用いて進められているが、溶液系で、例えばルテニウム錯体、メチルビオローゲンあるいはそのミセルとアミン系の犠牲試薬を用いる研究は、1980年代に九大の松尾拓教授らが進められたものと本質的に近い印象を受ける。しかも、最近の我が国からの論文が松尾教授らの先駆的な研究¹¹⁾を全く引用していないことを残念に思っている。今日、水の完全分解による水素生成の研究は、巧みに設計された固体触媒、場合により電極を併用し、犠牲試薬を用いないで、可視光照射下で進められており、さらなる展開を期待している。

1980年代の研究は、水の光還元による水素生成の研究が多く、二酸化炭素や窒素の還元は殆ど行われなかった。しかし、近年は、二酸化炭素の光還元の研究が活発に進み、さらに、人工光合成の重要な目標と言

える水による二酸化炭素の光還元が実験室では実現し、また水と窒素からのアンモニアの光合成も進められ、喜ばしい次第である。また、工業的な観点からは、太陽光による物質製造が模索され、過酸化水素の製造のための研究がいろいろ試みられており、これからのさらなる進展を期待する次第である。

なお、太陽光を用いる光化学的電池による発電では、いろいろの試みがあったが、1941年米国で Rabinowitch は“Solar energy conversion research project”と題する論文で、二枚の白金電極を浸した色素のチオニン/Fe(II)の酸性水溶液を自動車のヘッドライトで照射し、色素の励起状態へのFe(II)からの光誘起電子移動に伴う起電力の発生を報告した¹²⁾。1976年に阪大の坪村宏、松村道雄教授らは、酸化亜鉛電極、エリスロシン、エオシンYなどの有機色素増感剤、メディエーターのI⁻/I₂系の湿式の構成の色素増感太陽電池を創製し、当時としては、画期的な1%の変換効率を達成した¹³⁾。その15年後に、Graetzelらが、電極を酸化チタンとして、10%を越える変換効率を達成し¹⁴⁾、一躍世界的な注目を集めた。21世紀に入り、横浜桐蔭大の宮坂力教授らは、鉛、有機アンモニウムイオン、ハロゲンイオンから成るPerovskite型太陽電池を創製し¹⁵⁾、世界中でこの研究を追跡発展させつつあるのはよく知られている通りである。

終りに、我が国でこの分野で蓄積されてきた成果をさらに活かして、広い視野で太陽光の活用の道を探り、研究を進展していくことを期待している。

1) 徳丸克己、現代化学、2009年4月号、p. 20.

2) G. Ciamician, *Science*, **36**, 385 (1912); 松浦暉男、「化学の原典 II-4 光化学」日本化学会編、p. 47, 学会出版センター (1986).

3) 尾形輝太郎、「感光色素の化学」、日本感光色素研究所 (1966).

4) 小泉正夫、日本化学会誌、**90**, 117 (1969). (総合論文)

5) 藤嶋昭、本多健一、菊池真一、工業化学雑誌、**72**, 108 (1969).

6) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).

7) M. Tachiya, ed., *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **182**, No. 3: Special issue for PCPM.

8) 光化学協会、井上晴夫監修、夢の新エネルギー「人工光合成とは何か」、講談社ブルーバックス (2016).

9) “Artificial Photosynthesis”, *Faraday Discuss.* **198**, (2017).

10) H. Nishiyama et al., *Nature* (2021) : Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100 m²-scale

11) たとえば、T. Matsuo, T. Sakamoto, K. Takuma, K. Sakura, T. Osako, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1277 (1981); T. Matsuo, *Pure Appl. Chem.*, **54**, 1693 (1982).

12) E. Rabinowitch, *J. Chem. Phys.*, **8**, 551, 560 (1940).

13) H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amamiya, *Nature*, **261**, 402 (1976).

14) B. O' Regan, M. Graetzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).

15) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6050 (2009).