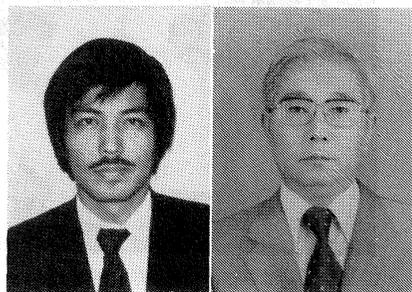


■ 論 説 ■

第5回太陽エネルギー化学変換貯蔵 国際会議 (IPS-5) を終って

The Fifth International Conference on Photochemical
Conversion and Storage of Solar Energy

川 合 知 二* • 坪 村 宏**
Tomoji Kawai Hiroshi Tsubomura



1. はじめに

太陽エネルギーの化学的変換とその貯蔵を目指した第5回の標記国際会議が、8月26日から8月31日まで大阪の科学技術センターで開かれた。この会議は2年毎に開かれ、カナダ、英国、米国、イスラエルにつぐ日本での開催で、国外より約100人、国内より約230人、計約330人の出席者を得た。この出席者数は、過去4回に較べて最高であり、欧米諸国から日本への出席が時間的、費用的に大変な事からみてこれらの国からの出席が予期以上に多かったといえる。国内の出席者も200をこえたことは、この会議への関心のたかさを示している。

この国際会議の目的は、地球にふりそそぐ太陽エネルギーを化学的に変換して、燃料や有用な物質を生産し貯蔵する研究の成果を発表し、討論することにある。1973年のオイルショックを契機としてこの分野の研究は世界的に活発になり広げられ、そして1976年にこの国際会議がスタートした訳であるが、今回の会議は約10年を経て一つの節目にあたり現状をかえり見るよい機会であった。テーマは大きく分けて、1) 半導体光電極過程、2) 微粒子光触媒反応、3) 光ボルトアイックセル、4) 高エネルギー歪化合物、5) 均一系の光酸化還元反応、6) 光合成反応の人工化、7) 生体利用光エネルギー変換系などに分けられる。このうち、一般報告論文で半導体光電極を用いた研究が39件を占めた。不均一光触媒反応が29件、光ボルトアイックセルが9件、機能化した系での酸化還元反応とエネルギートランスファー23件、均一系の光酸化還元反応41件、

* 大阪大学産業科学研究所助教授

〒567 茨木市美穂丘

** 大阪大学基礎工学部教授・IPS-5 組織委員長

〒560 豊中市待兼山町



写1 バンケットでの坪村委員長のあいさつ

光合成のメカニズムと人工光合成が8件、高歪化合物が11件であった。

以下主な項目ごとに、その意義と特に興味ある研究を簡単に紹介していこう。

2. 半導体光電気化学セル

半導体光電極過程は、半導体に光照射した時生ずる電子及び正孔の強い還元力、酸化力を利用して、水の分解をはじめ、種々の有用な反応を行なおうとするものである。この会議の中ではプレナリー講演6件のうち3件、招待講演12件のうち5件と約半数を占め、また、一般発表(ポスター)の数も多かった。新しい電極材料や反応系の開発、エネルギー変換効率の向上、電極表面の改質の新しい方法、及び光電極表面での電子移動過程などが討議された。R. Morrison (カナダ)は、電極界面の電荷担体の挙動が固体のMIS接合素子と同様に説明可能なことを示した。太陽エネルギー利用法としてSiなどの固体乾式太陽電池によって生じた電力で電解を行う方法と、半導体光電極を用いた光電気化学セルによる直接的化学変換法との比較評価について論じ、後者においては半導体光電極は、表面欠陥の影響を受けにくい事などの利点をあげ、さらに、乾式太陽電池と金属電極の組み



写 2 ポスターの前での熱心な討論風景

合わせではできないことを湿式光電気化学セルで行える可能性があると指摘した。その例として、 CO_2 の還元を金属電極で行うと、おもにギ酸を生じるのに対して、GaAs光電極のAs面で CO_2 の還元を直接行くと、有用な燃料であるメタノールが選択的に生成できることを示し、このような方向の重要性を指摘した。このように、選択性を持たせた反応の効率を上げるため、電極表面への金属の担持法やその影響などが、何人かによって議論された。M. S. Wrighton (アメリカ) は p 型の WS_2 光電極に白金を担持することにより水素発生効率が大きく向上すること、又、一般に、光電極の表面をビオロゲン誘導体ポリマーの様なレドックスポリマーで覆いその上に貴金属微粒子触媒を担持すると水素発生などの気体発生に有効であること、またポリマーの中に金属触媒を埋め込むと CO_2 のギ酸への還元反応の様にガス発生を伴わない反応に有効である事を示した。この様な電極の修飾は今回の発表に多く見られた。H. Tributsch (西独) は光電極となる新しい物質の探索に意欲を示し、 RuS_2 電極の性能及びそれへの FeS_2 の添加により水からの酸素発生の効率が上がる事、また RuP_3 、 ReS_2 などの新しい電極材料の紹介をした。

光電極表面での電子移動過程や電極表面の電子状態についての議論も活発に行われた。藤嶋は電極に生じた電子正孔が溶液中の分子を酸化還元する時、Marcus, Gerischer らの理論によるドナー、アクセプターの基底状態の分布関係では説明できず、Jortner らによって指摘されたように高い振動状態での分布関数を用いて始めて実験結果を説明できることを提案した。中戸、坪村らは電極表面につけた金属薄膜が電極界面でのバリアー形成に大きな影響を持つことを指摘し、表面の金属膜質が均一か多孔質かによって表面付近のバリアの電位依存性が異なる事を示した。表面の電子状態や電子移動過程の機構はパネルディスカッションでも

議論された。

半導体電極関係のポスター発表で興味を引いた点としては、 CO 、 N_2 、 CO_2 の還元によくの進歩が見られた事である。米山らは p 型 GaP の表面を鉄テトラフェニルボルフィンで被覆して CO を光還元し光電流に対する効率 10% でメタノールを得た。M. Halmann ら (イスラエル) は TiO_2 光電極と鉄対極との組合わせで電流効率 9.8% で N_2 を NH_3 に変換した。 CO_2 と N_2 との共存下では、電流効率 1.4, 0.3, 0.4% でそれぞれアンモニア、ホルムアルデヒド、メタノールを生成した。伊藤らも p 型 GaP 光電極での CO_2 の還元を行い CO と HCOOH を得たが他のカルボン酸、アルコール、アルデヒドの生成は全くなかったことを報告している。前述の Morrison の GaAs によるメタノール生成の紹介とも合わせて CO_2 の還元反応に選択性を持たせられることが確立してきた印象を受けた。

光電極材料の複合化も大きな流れであった。野上らは、 $\text{n-SnO}_2/\text{p-Si}$ を、J. A. Switzer (アメリカ) は $\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{n-Si}$ 、K. Rajeshwar (アメリカ) らはペンダント $\text{Ru}(\text{bpy})_3/\text{n-CdS}$ などの複合光電極を発表した。Si をベースとした電極設計はこのように多かったが、坪村らはアモルファス Si を用いて pin 接合を 2 段重ねたタンデム型の光電極を作りこれによる水素発生が白金極に比し 1.6 V という高い正電位で起こることを見いだした。これは太陽光による高効率の水の分解の可能性を示すものである。

A. Heller (アメリカ) は電極表面に白金などの貴金属触媒を附着させる場合、白金を超微粒子化することによって光の損失を少なくすることができることを示した。

3. 微粒子光触媒反応

微粒子光触媒反応の発展も著しく数多くの成果が発表された。光触媒反応の特徴を生かすためには乾式太陽電池と金属電極の組み合わせではできない反応が重要であるとの認識が出席者の間で生じつつある。この様な観点から鍵谷、柳田、Kisch (西独) らによって発表された種々の有機化学反応は今後も発展し新しい有機合成法としてその地位を占めて行くだろう。また川合ら、坂田らによって発表された様に、グルコースや種々の有機酸とアンモニアから光触媒的にアミノ酸を生成したり更にアミノ酸からペプチドを光触媒によって生成する反応は今後の新しい方向であろう。 TiO_2 の様な酸化物光触媒によるペプチド生成は太陽エネルギー

による化学進化、生命の起源の観点からも興味を持たれる。

水の分解、酸素・水素発生は微粒子光触媒系でも重要な課題として多くの研究者によって試みられて来た。白金担持したTiO₂やCdS微粒子光触媒では水と有機物やSO₃²⁻などからの水素発生のように不可逆系の反応では量子効率が30~70%と非常に高い値を示している。水からの水素・酸素発生ではTiO₂、SrTiO₃系で水の分解が確かめられていたがCdS光触媒に於いては報告は少なく特に水からの酸素発生が可能かどうかが問題となっていた。M. Grätzelら(スイス)はCdSにRh₂O₃を担持した微粒子で塩化白金酸を電子受容体として水からの酸素発生が可能である事を報告したのは興味を持たれる。



写3 IPS-5の国際組織委員会メンバー
IPS-5のTシャツを全員が着ている。

基礎的な研究としては光触媒反応のメカニズムに関して反応中の吸着種の赤外吸収スペクトルの測定やパルスレーザーを用いた動的挙動の研究が行われるなど着実に進展している印象をうけた。

より効率の高い光触媒反応の実現のためには新しい光触媒の開発が必要であるが今回の会議には光触媒表面の機能化を図った研究の成果が幾つか出された。

M. GrätzelらはTiO₂表面の酸素をリガンドとして安定にRu錯体を直接表面に固定化する方法を提案した。また神戸らはCdS、CdSe光触媒において表面組成の重要性を指摘し表面の軽い酸化処理や硫化処理などが著しく活性を高めること、更にポリLバリンや酒石酸などの不斉中心を持った分子で表面を修飾することによりピルビン酸やフマル酸などの有機酸とアンモニアからアミノ酸の不斉合成が高収率で起こる事を報告した。

4. 均一系の光酸化還元反応及び人工光合成

ルテニウム錯体やポルフィリンを用いた水素発生反

応などの酸化還元反応はこの国際会議でも数多く報告された。均一系の酸化還元反応でエネルギー蓄積型の反応を行う時の大きな問題点は光によって生じたエネルギーに富んだ電子移動反応生成物の間の電子の逆戻りをどう防ぐかにある。いまでもSiO₂粒子などの表面に帯電した電荷を利用して生成物の分離、逆反応の防止が試みられて来たがJ. Rabani (イスラエル)は生成物の分離を有効に行うためにポリマーにイオンを結合させておくことと反応によって生じた同じ電荷をもつ生成物が効率良く分離され逆反応が防げることの最近の進歩について報告した。田附らも逆電子移行反応を防ぐシステムの設計とその速度論について豊富なデータを紹介した。水素発生反応を行わせるとき光励起された錯体から電子を受け取り、白金などの水素発生触媒に渡す仲介者としてメチルビオロゲンなどが使われて来た。P. de Marchら(スペイン)青野ら、N.A. Mc Askillら(オーストラリア)はメチルビオロゲンなどの新しい誘導体の電子キャリアーとしての性質を調べ今後の可能性を議論した。

この様に光吸収を行う化合物と電子キャリアーと触媒を組み合わせて酸化還元系を構築し水素発生を行なわせる方法が一般的であるが、W. H. F. Sasse (オーストラリア)は次の様な方法を提案した。まず光で色素を励起し、次にエネルギー移動によりアントラセン-9-カルボキシレートアニオン(aa⁻)を励起する。この励起aa⁻がメチルビオロゲン、白金を通してH₂発生を駆動する。初めに光を吸収するアンテナ分子としてはフルオレッセイン、エオシニンY、ローズベンガルまたはそれらの混合物が用いられる。さらにポリビニルピロリドンと共存させると3重項エネルギー移動の効率が上がり、この様な方法で水素発生の量子効率を70%まで上げる事ができた。

Ru錯体と並んで光吸収剤としてよく用いられているポルフィリンはクロロフィルのモデルの化合物としての興味があるが、この会議では招待講演のD. Gust, T. A. Moore (アメリカ)に代表されるようにポルフィリンと電子受容体のキノンを繋いだ系でのエネルギー移動や電荷分離過程の研究結果が数多く出され、この分野での発展を感じさせた。またプレナリー講演の松尾によって紹介されたように光吸収、電荷分離、エネルギーに富んだ生成物の分離、及び安定で有用な化合物の生成の各過程にたいして多くの分子設計と工夫がこらされてきた。

様々な光吸収剤をミセル、二分子膜、リポゾームに

固定したり、ポリマーにペンダントとして固定した研究などが多かった。さらに、電子リレーのピオロゲンなども高分子に固定され、電荷分離の効率が大きく向上した。

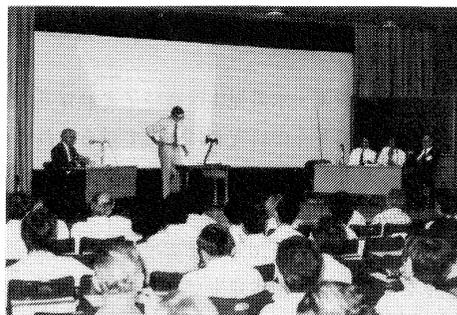
紙面の関係で高歪化合物、生体利用光エネルギー変換系については紹介できなかったがプレナリー講演での吉田による可視光で反応する高歪化合物の合成は巧みな分子設計と有機合成の成果として出席者の関心を集めた。

5. 総括と展望

この国際会議の目標である太陽エネルギーの化学的変換貯蔵は将来のエネルギー確保への最も重要な方法とすることができる。太陽エネルギー利用の一方策として固体光電池の発展も近年めざましいものがあるが生じる電力はそのまま貯蔵することができないので、安定な電気出力を得るためには貯蔵過程が必須となる。従って光エネルギーを直接貯蔵可能な化学物質のエネルギーに変換するプロセスの重要性は明らかである。しかしこの光エネルギーの化学的変換が高い効率と経済性で行われるためにはなお技術的な諸問題を克服する必要がある、この方法が商業的採算ベースにのるにはなお歳月が必要である。以上の概況にもかかわらず今回の会議が予想以上の参加者を集め、また多くのかなり本質的な進歩を示す研究報告が行われたことは意をつよくするものがあつた。最終日にはパネル討論ののちG. Porter (イギリス, ノーベル化学賞受賞) を座長として総括討論が行われ今後の研究の在り方についての意見がいくつか述べられた。これらの討論結果をもととし、また著者らの私見をまじえてこの分野の現況を総括し展望を述べてみたい。

1) 半導体光電気化学セルによる光エネルギーの化学エネルギーへの直接変換は10%近い効率と十分な耐久性を達成しつつあり、近い将来において固体太陽電池による電解と競合し、もしくはこれを凌駕する可能性がある。光電気化学セルはまた、電力変換素子としても固体太陽電池に見られぬ幾つかの利点をもっており効率と経済性に於いてこれと競合する可能性をもっている。

2) 半導体粉末の光触媒による化学変換もそのすぐれた経済性から魅力ある分野である。現在この方法によるエネルギー貯蔵反応は困難であるが将来達成される可能性はある。またエネルギー貯蔵反応でなくても無用ないし有害な物質から有用な物質を生じる反応は



写4 G. Porter教授の司会によるIPS-5の総括討論風景

高収率で起こり得ることが既にいくつかの例で知られており実用化の可能性が大きい。またこの種の光触媒による反応は環境浄化、元素代謝(例えばSO₃, CO₂の除去)などに寄与する可能性を含んでいる。

3) 一方、有機化合物を主体とする光合成類似反応の研究は実用的機能に到達するのはまだかなり遠い将来と思われるが活発な学問的研究が発表されており、着実な進歩のあとを示している。

6. おわりに

会議の準備と運営は多くの人々の献身的な協力により万事遺漏なく行われ好評を博した。著者のひとり(坪村)はここにこの紙上を借りてこれらの方々に謝意を表する次第である。最終討論の座長をつとめたPorter教授は

“I believe the scientific quality of the present conference is probably the highest ever of the series of this meetings”という高い評価をこの会議に与えた。

この会議を終わってみて日本の光エネルギー変換研究の水準が高いと感じた研究者は多かったのではないだろうか。日本で開かれた国際会議であるためその数が多いことは当然として、質的に優れた研究成果が多かった。今後も活発な研究が続けられる事を期待してこの稿を終わる。