



太陽エネルギーの化学的変換

坪 村 宏*

1. 太陽エネルギーについて

戦後30年の日本の経済的発展は大量かつ低廉に供給されたアラブの石油を最大限に利用することによってなしとげられた。そしてその石油の供給の上に暗雲がきざしはじめた現在としては、これにかわる新エネルギーの開発は日本の科学者・技術者にとって最大の課題であることは言をまたない。

これからとりあげるべき方向としては、とりあえずは石炭利用と核分裂の技術の開発が急務となろう。しかし長期的視野に立った場合、ほとんど永遠に減衰せずクリーンな太陽エネルギーの利用が本命となるだろう。

地球に到達する太陽エネルギーの総量は、現在人類の消費する全エネルギーの約2万倍であるから、この有効利用により我々の必要なエネルギーをすべて賄うことは充分可能と考えられる。ただ太陽エネルギーは広大な受光面積にうすく分布するので、その変換利用は単位面積あたりの単価（設備のために要するエネルギーを耐用年数でわったもの）が低いことを必要条件とする¹⁾。

太陽エネルギーの利用だけについても、多種多様な方法が考えられている。これを概念的にまとめたのが図1である。大きくいって、熱の形として利用する方法と光量子の示す効果を利用する方法とにわかれる。前者のうち、冷暖房、温水器などは既に企業開発の域にあり、熱発電も米国や日本で大規模な試験研究が進行中であって、近い将来に実用化の一步をふみ出すものと考えられる。

光として利用する方法のうち、農林水産業と

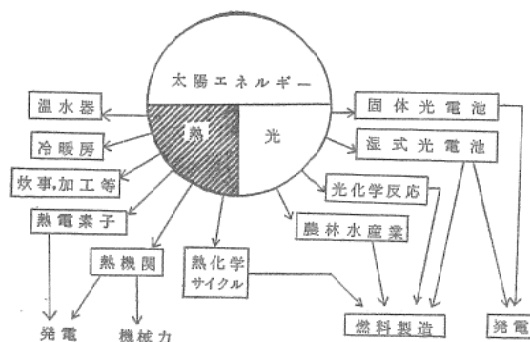


図1 太陽エネルギーの変換法のチャート

かいたものは、単に従来からの食糧や木材の生産のみを意味するのでなく、生物の光合成産物（バイオマス）を燃料生成という観点からとらえ、その目的のための品質改良、産物の化学処理等をも含めた技術を確認することを意味する。ブラジルにおいてはすでに甘藷から生成したアルコールを内燃機関などの燃料として大規模に利用することを実施しており、この分野も将来大きく発展する可能性がある。

固体光電池としてはシリコンの太陽電池がよく知られており、利用度の高いエネルギーである電気を直接生じること、装置がシンプルで安定性、耐久性にとむ点などすぐれた特長をもつ。多結晶薄膜やアモルファス化によって飛躍的に低コスト化することも希望がもたれるようになってきた²⁾。

本稿の目的である化学的変換はこれらの諸技術に伍してどのような位置を占めるか、これについては末尾でふれることにし、まずその概要について説明する。

2. 化学的変換の原理³⁾⁻¹⁰⁾

物質が光量子 (photon) を吸収して高いエネルギー準位 (励起準位) に上がると、もとの状態 (基底状態) より活性となり、化学反応を

* 坪村 宏 (Hiroshi TSUBOMURA), 大阪大学, 基礎工学部, 合成化学科, 教授, 理学博士, 物理化学

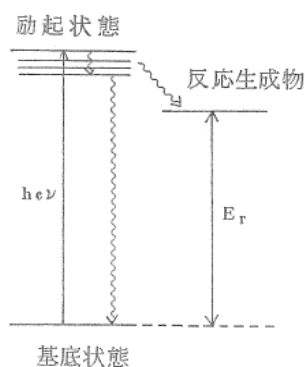


図2

おこしたり、電子を放出したりする。これらのいわゆる光化学反応 (photochemical reactions) をおこすためにはまず励起されることが前提となるが、励起された物質は必ず反応すると限らず、一部はケイ光を出すか、発熱してもとの状態にもどる。 n_p 個の photon を吸収して n_r 個の分子が反応したとき、反応の量子収率 η^o を次のように定義する。

$$\eta^o = n_r / n_p$$

光量子のエネルギー E_p はいうまでもなくその波数 ν に対し次の関係であらわされる。

$$E_p = hc\nu \quad (c \text{ は光の速度})$$

励起された分子は前述のように一部はもとへもどり一部は若干のエネルギーを失って最終生成物になるが、そのときもとの状態に対し、系全体のギブズフリーエネルギーが E_r だけ高くなったとすると

$$Q = E_r / hc\nu$$

をエネルギー変換率と呼ぶ。入射された光量子のうち、分子が吸収して励起される割合を a とすると、最終的なエネルギーの変換効率 ϕ は

$$\phi = a\eta^o Q$$

となる。

これらの諸数値 a , η^o , Q はすべて光量子のエネルギー、いいかえればその光の波数ないし波長の関数であり、実験的には一定の波数 (波長) をもつ光すなわち単色光に対して規定される。

太陽のスペクトルは図3に示すような波長分布をもっており、あらくいえば約6000Kの黒体放射の式に従うが、大気層内物質の吸収により所々おちこみがある。紫外線領域 (波長400nm以下) の部分は4%でいどにすぎない。近赤外

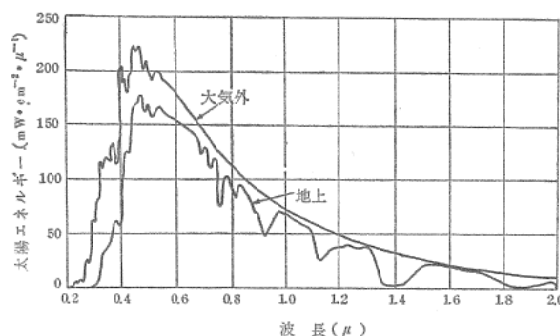


図3 太陽スペクトル

部にはかなり大きい分布をもつ。

この太陽エネルギーの分布はもちろん地球上の各場所の緯度、時間、および気象条件によってかわる。大気層に対し直入射した場合の分布を Air Mass 1 に対する分布という。太陽光全体として E_s のエネルギーが変換器に入射し、そのうち E_r のエネルギーが変換されたとすると、この比を太陽工学効率 ϕ^s と称し、これがもっとも最終的に目標とされる効率となる。

$$\phi^s = E_r / E_s$$

いま、ある変換器の吸収スペクトルの長波長端の波数が ν_t であるとする。この変換器はこれより長波長 (すなわち低波数) の光は吸収できないから、むだとなるが、波数が ν_t 以上の部分に対してはその光量子 $hc\nu_t$ をまるまるそのままに (すなわち $a\eta^o = 1$ で) 変換するものとするとき、この ν_t に対する ϕ^s を太陽光の

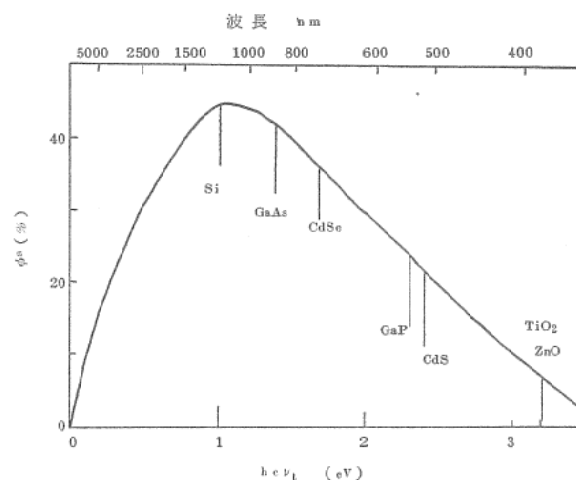


図4 太陽光の理想的変換効率 ϕ^s と限界光子エネルギー $hc\nu_t$ との関係 (Air Mass 1)。半導体のバンドギャップの位置も示してある。

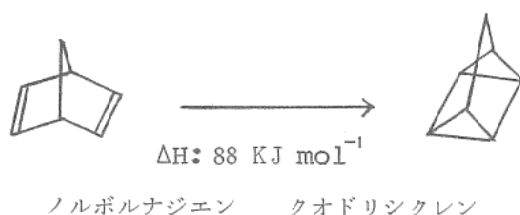
エネルギー分布に対し積分して求めると図4 (横軸は光量子エネルギー eV で与えてある) のようになる。短波長側で ϕ^s がおちるのは、利用できる光の波長域がせまくなることによる。長波長側で ϕ^s がおちるのは、 μ $\rightarrow$ 小となるにつれ、短波長光に対する Q が減少するためである。光量子のエネルギー 1 eV 附近で極大であり約40%となるが、500nm で20%, 400 nm になると数%におちる。このように短波長で値が小さいことも一つの困難な点となる。

3. 光化学的変換の例

光化学的変換に用いられる物質系としてはいくつかに分類することができる。それぞれのカテゴリーとその代表的な例についてのべる。

1) 分子変換

光による異性化反応で光のエネルギーにより歪のかかったエネルギーの高いものをつくり貯蔵する。一例として次の反応がある。

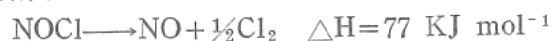


この化合物自体は無色なので ϕ^s は問題にならないほど小さいが、置換基をつけるか、増感剤

を用いることによって可視部の光に感じるようにすることは可能性がある。このような、異性化反応は他にもいくつか指摘されているが、いずれの場合も、出来たものがどのように利用されるかについても考える必要がある。単に低温熱源として利用するのであればあまり魅力はないと思われる。

2) 光分解反応

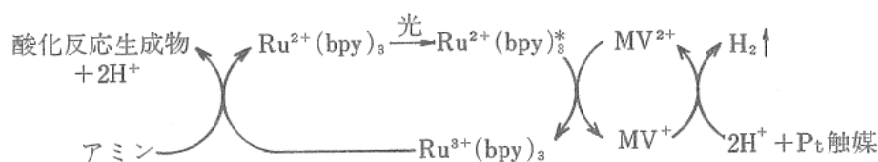
塩化ニトロシル (NOCl) は光で次のように分解する。



生成物は安定で化学的分離も可能であり、また燃料電池を駆動することも原理的に可能である。この種の反応はまだ探せばでてくるように思われる。

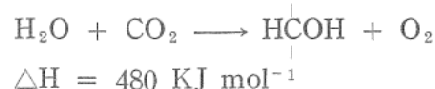
3) 光酸化還元反応

可逆的な酸化還元反応をおこなう着色物質を一種の触媒とし、生体物質中の光合成反応におけるクロロフィルのような役割をもたせ、光エネルギーによって高エネルギー物質を生じるような酸化還元反応をおこさせようという考えのもとに研究がおこなわれている。これは上記の色素が光で励起されると、基底状態にくらべて非常に酸化力、ないし還元力が增大することにもとづいている。一例として次のような系が実験されている。



ここで $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3$ はトリス (ビピリジン) ルテニウム (II), MV^{2+} はメチルビオローゲン をさす。アミンとしては EDTA, トリエタノールアミンなどが用いられるがこれらは Ru^{3+} によって電子をとられたあとと不可逆反応をして反応系とは無関係な物質になる。この系で水溶液から光により持続的に水素が発生することがたしかめられたが、その代りにアミンが消費されるので実用的な意味はない。水そのものが $2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2$ になるような反応系を発見する

ことが次の目標として期待される。光合成反応ではクロロフィルの光励起により上と同様な電子移動反応がおこって、最終的に $\text{CO}_2 + \text{H}^+$ から炭水化物が生じ、一方水から電子が失われて $2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2$ を生じていて結局全体として



となり大きなエネルギーが貯えられている。

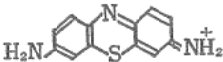
この反応の一つの要点は電子を失ったクロロ

フィルが水から電子を奪ってこれを酸素にする過程にあり、これはマンガンを含む物質が中間に介在するといわれる以外まだ機構が明らかにされていない。また人工的にこれに似た過程を高い効率で進める反応は見出されていない。

均一溶液では系内で光によってひきおこされた酸化還元反応（すなわち分子から分子への電子の移動）の逆反応が常におこりうる。これが全体の反応をストップさせ、または収率を低下させる。脂質膜、ミセル、ベシクルなどを用いてこの逆反応を防ぐことが考えられている¹¹⁾。

4) 光ガルバニ電池(photogalvanic cells)¹²⁾

溶液の中に二つの電極をたて、その中の一つのそばで 3) で述べたような光酸化還元反応を行わせたとき、両極の間に電位差が発生することがある。現象としては古くから知られているが機構がはっきりしてきたのは最近である。ただ 3) の場合と同様、このときも逆反応による収率の低下が大きい障害となる。一例としてチ

オニン  と Fe^{2+} イオンを含む液で白金を電極とした場合すなわち



の系では500Wクセノンランプ照射により、電位差140 mV、閉路光電流 $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ といどであって、光の電気的エネルギーへの変換効率は非常にひくい。

5) 半導体電極による湿式光電池

図5に示すように電解質溶液中に半導体電極をおきこれに光をあてて生じる起電力によって、液中の物質に酸化還元反応をおこさせるもので、電気出力を発生する場合と、化学変換を主な目的とする場合と二つがある。これについ

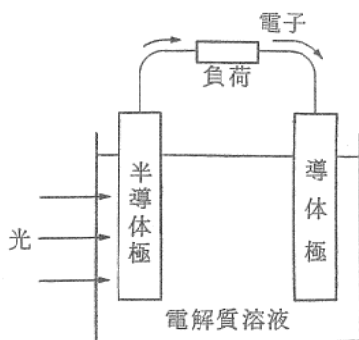


図5 光電気化学系の原理図

て、項を改めてくわしく説明する。

4. 半導体電極を用いる湿式光電池^{3)5)7)18)~16)}

光起電力発生 の原理は固体太陽電池と本質的には同じで、半導体が電解質溶液と接したとき表面から内部にかけていわゆる空間電荷層を生じ、その層内に電位勾配が生じる。n型半導体の場合は図6のようになり電子のつまった下の

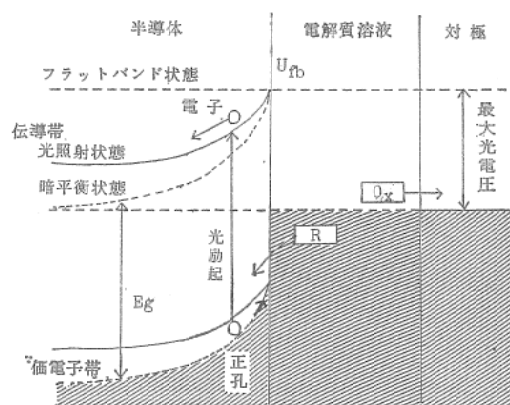
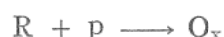


図6 n型半導体を用いる湿式光電池のエネルギー図

電子帯(価電子帯)の電子が光によって上の電子帯(伝導帯)へ上げられたとき電子は電位勾配にそって半導体内部へ流れ、さらに外部回路を通して対極へ流れる。正孔は表面へでてきて溶液中の電子をとりやすい物質(アノード活物質, R)と結びついてこれを酸化し酸化体 O_x とする。



O_x は液中を対極へ流れてゆき、電子をもらってまたRになる。

Rと O_x はいわゆる酸化還元系(redox couple)であって、この二つが共存するとき、液と極の電位差は一定値に規制される。これを O_x/R 系の酸化還元電位という。

このように O_x とRがともに安定であって互に可逆的にうつりかわるとき、最大光起電力は、原理的にはこの酸化還元電位と、フラットバンド電位 U_{fb} (半導体の空間電荷層が消滅して内部電位がフラットになった電位)との差として与えられる(図6)。p型半導体のときは同様の議論により、上とは逆むきの電子の流れを生じることになるが説明は略する。

上に述べた話は半導体自身が液中の活物質

と電子のやりとりをするだけで化学的には全く不活性（安定）であると考えた場合のことである。実際は極自体が生じた正孔のため分解して劣化する時が多い。一例としてゲルマニウム Ge を電極としたときは下のように酸化がおこる。



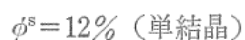
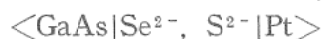
酸化亜鉛では溶解と酸素発生がおこる。



しかしこれらの反応は液中加入の酸化還元系を適当なものにえらぶと抑えられることがある。たとえば硫化カドミウムでは



となり表面に硫黄が析出する（pH によってはとけるときのがある）が S^{2-} 、あるいは Se^{2-} を加えるとこの分解は抑えられ、安定な光電池となる。このような湿式光電池の一例として次のものが高い太陽工学効率を示すことが報告されている²⁸⁾。



酸化チタンやチタン酸ストロンチウムなどの n 型半導体を電極とし、白金を対極とし、溶液には支持電解質のみを有し上記のような酸化還元系を含まないものを用いるときは、光により水が分解して水素と酸素を発生する。これは湿式光電池が化学的変換を行う例である。酸化チタンでは、外部回路に直流電源をつなぎ 0.3 V でいどのバイアスをかけることが必要で、単に短絡したときはほとんどこの反応はおこらない。チタン酸ストロンチウムその他のチタン酸塩ではバイアスを必要としないでこの反応がおこる。（これは各半導体の伝導バンドの位置による）²⁹⁾。いずれの場合においても、光としては 400nm 以下の紫外光を必要とし、したがって太陽光の利用としては低効率である。

n 型半導体であるモリブデンのカルコゲニド (MoS_2 , MoSe_2 など) は、安定な湿式光電池の電極として持続的にかなり高い効率で起電力を発生すると報告されている¹⁷⁾。

以上のべてきたように、湿式太陽電池に用い

る半導体電極としては、バンドギャップ E_g が小さいほど効率が高くなるが、一面、バンドギャップの小さい半導体としてよく知られているもの (Si, Ge, GaAs, GaP など) はほとんどすべて水の中での光アノード過程にともない溶解、劣化を生じる。今後、安定で E_g の小さい半導体の探索が期待されるが、一方、上記のような既知の半導体を適当な方法により改質して安定化する研究も興味がある。たとえば Wrighton らはシリコンの表面をフェロセン系物質で化学修飾し、安定化することを試みている¹⁸⁾。われわれの研究室でも中戸らは GaP の表面に金、白金などを蒸着して安定化することを見出し、ひきつづいて研究を行っている¹⁹⁾。

湿式太陽電池のもう一つの改良の方向としては無色の半導体電極の表面に色素をつけて、その感光波長域を広く可視全域にひろげる試みがある。これは色素増感効果とよばれる。色素は光で励起され、その電子を半導体の伝導帯に注入する。入った電子は電位勾配にそって内部へ運ばれる。

われわれはこの効果についてくわしく研究を行ってきたがその一つの結論として増感光電流の強さは主として、電極表面に単分子吸着した色素によって生じることを明らかにした²⁰⁾。この結果、電極表面の多孔性が、増感光電流をつよくするための必要条件となる。そこで酸化亜鉛焼結体の電極において半導体特性を特に損うことなく、表面を多孔質にすることに成功し、強い増感光電流をうることができた²⁰⁾。現在でもこの種の電池の出力は、なお半導体電極そのものを励起するものにくらべて小さいが、もっとすぐれた半導体電極材料がえられたとき、これをさらに改良するためにも増感効果の機構を明らかにすることは重要と考えられる。

5. 半導体“光触媒”による化学変換

金属酸化物、カルコゲニドなどの無機半導体が光を吸収して他の物質に対し触媒作用をおよぼすことはかなり古くから知られていた。最近これらの現象は上述の電気化学的な効果と結びつけて論じられ、また太陽エネルギー利用の観点からも注目されるようになってきた。

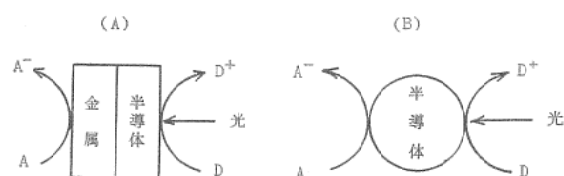


図7

図7(A)に示すように、半導体微粒を金属と接合させ、電解質溶液中に分散させたものを考えるとこれは図5に示したような光電池の半導体極と対極を直接むすびつけたものと解することができる。もし金属と半導体がいわゆるオーミックな接合をすると仮定すれば、光照射により半導体には伝導電子と正孔を生じ、正孔は液中の物質と反応してこれを酸化し、伝導電子は金属をへて液中の物質を還元し、酸化と還元を同時におこすと考えられる。さらにまた、金属が存在しない場合(図7(B))でも同様な酸化還元反応をひきおこすことが考えられる。最近このような反応がいくつか見出されている(表1)。いずれの場合も、まだ定量的な研究はあまりないが、収率はかなり低いと考えられる。しかし反応装置としては半導体粉末ないしこれを部分的にメッキしたものを溶液中に分散させるだけで、極めて単純かつ低コストとなることが魅力的である。今後、比較的高い収率で水から水素、二酸化炭素から炭化水素などがえられることとなれば、太陽エネルギー利用の一つの試みとして興味深いものとなろう。また、かりに効率の改善があまり望めないとしても水中の CN^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ などの有害物質を太陽光によ

て除去するといった応用にも利用しうる可能性がある。

Schrauzer は砂漠の砂が日光により空中窒素固定を行っている可能性をのべている。また Bard らは水、アンモニア、メタンなどの気体が光照射した酸化チタン上でアミノ酸を生じることを報告し、これが太古の化学進化、ないし生命発生の過程と関係がある可能性を指摘している。

6. ま と め

太陽エネルギーの化学的変換の研究の現状は以上述べたとおりであるが、この分野は現在のエネルギー技術の中でどのような位置を占め、また将来どのように発展する可能性があるかについて触れてこの稿を終りたい。

まず化学的変換のもっとも大きい特長は太陽エネルギーを化学的な物質のエネルギーに直接変換する点にある。太陽光はいうまでもなくその時刻や気象条件によりいちじるしく変動するので、直接的な光電変換の場合は出力の変動が避けられない(人工衛星等で地球外で操作するときは別として)。したがって安定な出力をうるためには一旦発生した電気エネルギーで水を電解して水素にかえる等の操作が必要となり、装置が複雑化するのみならず効率の低下が生じる。安定な化学物質への変換が魅力をもつゆえである。

しかし純光化学的な変換はまだ変換効率が極めて低く、かつ駆動すべき物質系が不安定です

表1 半導体粉末の光触媒反応の例

Bard ²¹⁾²²⁾	TiO_2 $\text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
	TiO_2 $\text{CN}^- \longrightarrow \text{OCN}^-$
Schrauzer ²³⁾	TiO_2 $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$
	TiO_2 $\text{H}_2\text{O}, \text{N}_2 \longrightarrow \text{NH}_3, \text{O}_2$
Somorjai ²⁵⁾	$\text{SrTiO}_3, \text{Pt} \text{H}_2, \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CH}_4$
Tamura ²⁴⁾	TiO_2 $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$
Hada ³¹⁾	$\text{Ag}^+ \text{ZnO} \longrightarrow \text{Ag}$
Fujishima, Honda ³²⁾	TiO_2 $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CH}_4, \text{HCHO}, \text{CH}_3\text{OH}$
Kawai, Sakata ³⁰⁾	$\text{TiO}_2, \text{RuO}_2 \text{C}, \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$
Amino acids prepared	
Baly (1922) ²⁷⁾	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{NO}_2^-$
Reiche, Bard ²⁶⁾	$\text{TiO}_2 + \text{NH}_3\text{aq}, \text{CH}_4$

ぐ劣化するなどの問題もあり、その実現はまだ将来のことに属する。

半導体電極による湿式光電池は既述のように電気エネルギーを生じるものと化学物質を生じるものと二つに分けることができる。前者については、適当な電極と溶質をえらべば、太陽工学的変換効率として固体太陽電池に匹敵する12%程度のものもえられている。固体の電池にくらべ装置の複雑化、劣化の問題がある反面、電極材料は比較的自由にえらぶことができ、低コスト化の希望がもてるように思われ、今後の研究に期待がかけられる。湿式光電池により水を分解して水素を生じる系は現在のところ収率と安定性に問題がありまだ実用的な装置は将来の問題である。上の分野の研究はごく最近スタートしたばかりであり、現在、世界各国とくに米、独、日などの国々では非常に活発な研究がおこなわれているので、その未来性について今結論を下すべきではない。学問的にも極めて興味ある分野であり、また演算素子、機能素子としての半導体の化学処理の問題とも密接に関係があるので、今後、必ず大きく発展する領域と思われる。

最近、文部省の特定研究の一部にとりあげられ、また福田一カーター会談に端を発した日米協力研究の一環として具体的計画が55年度から発足する。より多くの化学者、物理学者、電気工学者、生物学者などがこの太陽エネルギーの化学変換に興味をもち、研究が進められることを期待するものである。

参考文献

- 1) 太陽エネルギーについて、押田勇雄，“太陽エネルギー”，生産技術センター（1975）：日本太陽エネルギー学会編“太陽エネルギー読本”，オーム社（1975）。
- 2) 浜川圭弘，エレクトロニクス，**913**，1047（1975）：電子材料，**17**，83（1978）。
- 3) 坪村宏，“光電気化学とエネルギー変換”東京化学同人（1980）。
- 4) 坪村 宏，本誌，**28**，32（1976）。科学（岩波書店）**47**，679（1977）。
- 5) 日本化学会，化学総説，**12**，“エネルギー変換および新しい燃料の化学”（1976）。
- 6) 柴田，今村，池上編“太陽エネルギーの生物化学的利用”，学会誌刊行センター／学術出版センター（1978）。
- 7) 田伏，松尾編，化学増刊 **82**，“明日のエネルギーと化学”化学同人（1979）。
- 8) J. R. Bolton，“Solar Fuels” Science，**202**，705（1978）。
- 9) J. R. Bolton 編，“Solar Power and Fuels” Acad. Press（1976）。
- 10) J. Photochem.，**10**，No. 1（1979）：Special Issue，2nd International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy，1978。
- 11) 例えば松尾，加納，化学 **35**，120（1979）。
- 12) 例えば H. Tsubomura 他，J. Phys. Chem.，**83**，2103（1979）。
- 13) 坪村，松村，表面 **16**，1（1978）。
- 14) 坪村，電気化学，**47**，76（1979）。
- 15) H. Gerischer，Physical Chemistry，Academic Press，**9A**，483（1970）：“Advance in Electrochemistry and Electrochemical Engineering”，**1**，139（1961）。
- 16) 坪村，化学，**34**，989（1979）。
- 17) H. Tributsch，H. Gerischer，C. Clemen，E. Bucher，Ber. Bunsenges. phys. Chem.，**83**，655（1979）。
- 18) M. Wrighton 他，J. Am. Chem. Soc.，**101**，1378（1979）。
- 19) Y. Nakato，他，Ber. Bunsenges. phys. Chem.，**80**，1002，1289（1976）：Chem. Lett.，883（1975）。
- 20) 坪村，松村他，Bull. Chem. Soc. Jpn.，**52**，1559（1979）：**50**，2533（1977）：Nature，**261**，402（1976）：Solar Energy，**21**，93（1978）。
- 21) A. J. Bard 他，J. Am. Chem. Soc.，**100**，2239，4317，4903，5985（1978）。
- 22) S. N. Franck，A. J. Bard，J. Am. Chem. Soc.，**99**，303，4667（1977）：J. Phys. Chem.，**81**，1484（1977）。
- 23) G. N. Schrauzer，T. D. Guth.，J. Am. Chem. Soc.，**99**，7189（1977）：“Solar Energy Chemical Conversion and Storage” The Humana Press，（1979）。P261。
- 24) Miyake，Yoneyama，Tamura，Bull. Chem. Soc. Jpn.，**50**，1492（1979）。
- 25) F. T. Wagner，G. A. Somorjai，U. S. Department of Energy Report，Contract S-7405-ENG-48。
- 26) H. Reiche，A. J. Bard，J. Am. Chem. Soc.，**101**，3127（1979）。
- 27) E. C. C. Baly，I. M. Heilbron，D. P. Hudson，J. Chem. Soc.，**121**，1078（1922）。
- 28) A. Heller 他，J. Electrochem. Soc. **126**，954（1979）：J. Am. Chem. Soc.，**101**，7633（1979）。
- 29) Ohnishi，Nakato，Tsubomura，Ber. Bunsenges. phys. Chem. **79**，523（1975）。
- 30) T. Kawai，T. Sakata，Nature，**282**，283（1979）。
- 31) H. Hada，他，Bull. Chem. Soc. Jpn.，**51**，3154（1978）。
- 32) 藤嶋 昭ほか，電気化学協会大会，A323，（1979，5月）。