

談話室

太陽光エネルギー変換と化学反応

魚崎 浩平*

1. はじめに

太陽エネルギーは無尽蔵でクリーンなエネルギーとして大きな注目を集めてきた。太陽は核融合プロセスによって、毎秒 4×10^{26} J のエネルギーを作りだし放出している。地球にはそのほんの一部が到達するだけであるが、それでもその量は年間 3.0×10^{21} kJ にもなり、世界の年間エネルギー総消費量 3.0×10^{17} kJ の 1 万倍にもあたる。つまり、地球表面の 1% の面積を太陽エネルギーの収集に用い、平均の変換効率 1% が実現できると、太陽エネルギーだけで世界の全エネルギー必要量を供給できることになる。しかし、実際には太陽エネルギーの供給は間欠的であり、エネルギーの消費パターンとは一致しない。また、太陽エネルギーの豊富な地域（主として赤道周辺）とエネルギーの大量消費地域（アメリカ、ヨーロッパ、日本など）とは数千 km も離れている。したがって、太陽エネルギーを大規模に利用するためには、効率的な変換方法の開発の他に、貯蔵および輸送方法についても考慮する必要がある。太陽スペクトルは図 1 に示すとおりであり、地表面に到達する太陽エネルギーは、散乱と大気中の水や二酸化炭素 (CO_2) 分子による特定波長での吸収の結果、大気圏外での値より約 30% ほど低くなる。この図より、地上で受ける太陽エネルギーは紫外線 5%、可視光線 45%、赤外線 50% と見積もられる。このような太陽エネルギー（光エネルギー）は熱、電気、あるいは化学エネルギーの形に変換されて初めて

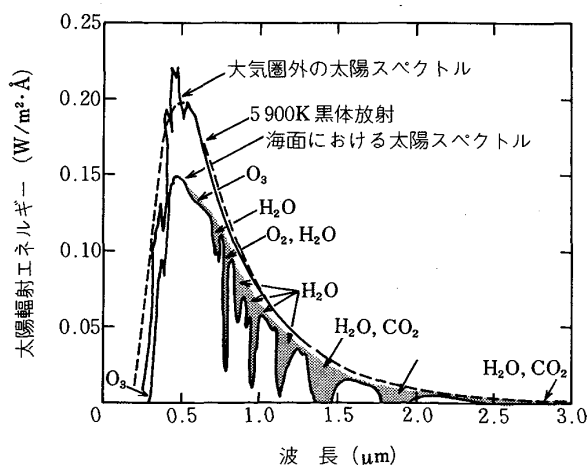


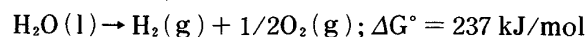
図1 大気圏外および海面での太陽スペクトル

* 北海道大学理学部 助教授 Ph. D.

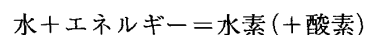
利用可能となる。太陽エネルギーを熱源とすることは最も古くから行われており、現在でも家庭用太陽熱温水器として最も身近に見られる太陽エネルギー利用形態である。また、太陽エネルギーの電気への変換については太陽電池を用いる直接変換と、太陽エネルギーをいったん熱エネルギーに変換し、その熱を用いてボイラーを運転し発電する方法（熱発電法）とが検討されてきたが、後者はコスト的に前者に比べて劣ることがほぼ明らかになってきた。近年はアモルファスシリコンを用いる太陽電池に関する研究が急速に進展し、低コストでかつかなり高い変換効率を示す太陽電池が限られた分野について実用化されている。しかし、熱を長期的に貯蔵することは困難であり、電気をそのまま貯蔵することはできない。また輸送面からもこれらのエネルギー形態には大きな問題が存在する。一方、太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換（太陽エネルギーを用いる化合物の高エネルギー化合物への変換、例えば水からの水素の製造）は、化学エネルギー（化合物）の貯蔵や輸送の容易さから近年活発に研究が行われるようになってきた。

2. 太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換

原子や分子はある特定の波長の光を吸収して励起状態になるが、この励起状態の寿命は一般に非常に短く、 $10^{-8} \sim 10^{-4}$ s くらいのうちに元の状態に戻ってしまう（失活）のでこれらの励起分子（原子）そのものを太陽エネルギーの貯蔵体とすることはできない。しかし励起状態で化学反応を起こすことにより励起分子を他の高エネルギーでかつ安定な分子やイオンに変換することができれば、吸収した太陽エネルギーを化学エネルギーの形で貯えておけることになる。もちろん、この反応によって作られた物質を必要ときに電気や熱に効率良く再変換できなければならないことは言うまでもない。また、貯蔵や輸送を考えると毒性や腐食性の無い物質でなければならない。この目的に対して水素が最も理想的な物質として考えられている。水素は水を原料として次式にしたがつて得られ、



また上式の逆反応によつて水素を酸化することにより熱エネルギー（燃焼）や電気エネルギー（燃料電池）を得ることができる。つまり

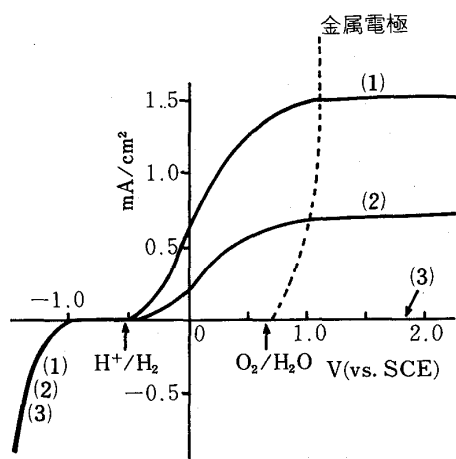


と書くことができ、太陽エネルギーを用いて水を分解することにより生じた水素を貯蔵することにより太陽エネルギーを貯えられることになる。原料となる水は地球上に大量に存在しており、また水素の酸化反応に際して副生するのは水だけであり、環境汚染の問題はない。太陽エネルギーを利用する水の分解には大きく分けて熱分解と光分解があるが、前者は光子のもつ高いエネルギー（図1参照）を熱エネルギーにいったん変換するものであり、あまり有利な方法とは言えない。本稿では主として半導

体電極, 半導体粉体 (コロイド) 触媒あるいは錯体触媒を用いた太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換について水の光分解を中心に概説する。

3. 半導体電極を用いる水の光電気化学的分解

水を水素と酸素に分解する反応の標準自由エネルギー変化は先に述べたように 1 モル当たり 237 kJ であり, この反応を電気化学的に進行させる, つまり水の電気分解を行わせるためには熱力学的に 1.23 V, 実際には 2 V 以上の電圧を外部から印加する必要がある。しかし, 半導体を電極とし光照射下で電気分解を行うとこの電圧を大幅に低減することができ, 場合によっては外部から電圧をかけることなく水を分解する, つまり光エネルギーを化学エネルギーに変換することが可能となる。例えば, TiO_2 (n 型半導体) を電極として用いると, 図 2

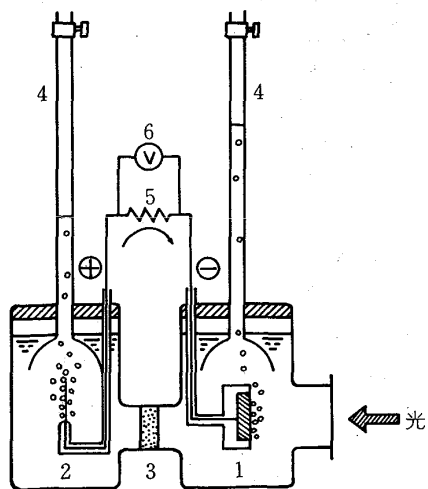


電解液: 0.5 mol/l KCl, pH 4.7 (酢酸・酢酸ナトリウム), 20°C

(1) 光照射 (2) (1) に対し 48% の光照射 (3) 暗時

H^+/H_2 : 水素発生平衡電位 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: 酸素発生平衡電位

図 2 TiO_2 電極の電流-電位関係



1. TiO_2 電極 2. 白金電極 3. 隔膜 4. ガスピュレット
5. 外部抵抗 6. 電位差計

図 3 光電気化学的水分解セルの模式図

に示すように暗時には水素発生に伴う還元電流が水素発生平衡電位よりも少し負の電位から流れだすが, 酸化電流は電位をかなり正にしてもほとんど流れない。ところが TiO_2 にそのエネルギーギャップである 3 eV 以上のエネルギーを持った光を照射すると, 酸素発生平衡電位よりも大幅に負の電位から水の酸化 (酸素発生) に伴う電流が観測される。酸化電流の立ち上がり電位が水素発生平衡電位より負であることから白金などの安定な対極と組み合わせることにより外部バイアス (電圧) なしに光照射のみで水を水素と酸素に分解できることになる (図 3)。エネルギーギャップより大きなエネルギーを持つ光だけが吸収されるので, 太陽光利用の観点からはエネルギーギャップが小さいほうが望ましい。しかし一般にエネルギーギャップが小さくなると半導体自身の分解反応が起こりやすくなり, しかも光照射による立ち上がり電位のシフトが小さくなる。現在のところ適当なエネルギーギャップをもち, しかも安定であるという理想的な半導体はみつかつていない。p 型半導体を光照射すると n 型半導体の場合とは逆に水素発生反応を平衡電位よりも正の電位で進行させることができるので, 対極を金属電極のかわりに p 型半導体とし, 両極を照射することも提案されている。これは植物の光合成が 2 段階の光励起プロセスを含むことと類似している。水素発生反応も酸素発生反応も単純な電子移行反応ではなく, 過電圧が大きく表面での正孔と電子の再結合のため変換効率は一般に低い。そのためこれらの反応を加速する触媒による電極表面の修飾が行われ, 効率向上にかなりの成果が得られている。

4. 半導体微粒子を用いる光触媒反応

半導体電極を用いる光電気化学的水分解の応用として半導体微粒子 (コロイド) を用いる光触媒反応に関する研究も活発に行われている。例えば白金を担持した

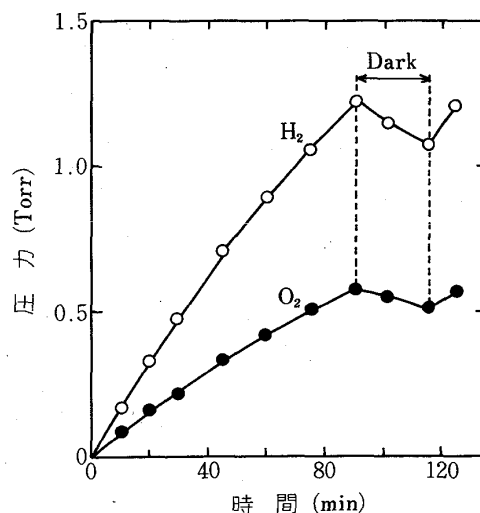
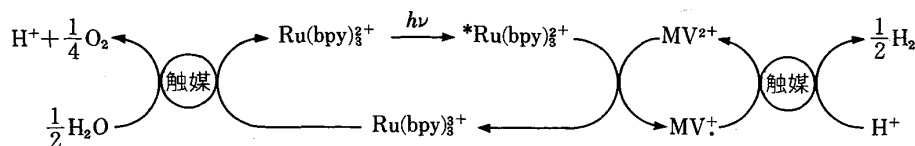
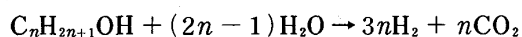


図 4 Pt/TiO_2 触媒を用いる 2.5 M NaOH 水溶液の光分解



スキーム I 錯体触媒を用いる水の完全光分解システム

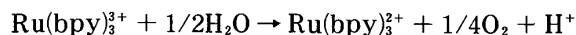
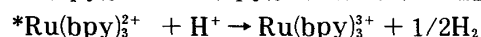
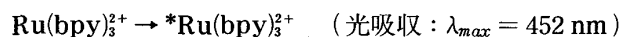
TiO₂ を水に懸濁し、そのエネルギーギャップ以上の光を照射すると図4に示すように水が水素と酸素に分解される。この系は図3の系の両極を微小化し外部結線なしに短絡したものと考えることができ、光電気化学法に比べて1)電解質が不要である、2)外部結線が不要でありシステムが簡単である、3)反応に関与する有効表面積が非常に大きいなどの利点がある。しかしこの場合も光電気化学法の場合と同様、水分解の効率率は低い。そのため、有機物の分解と組み合わせて水素を効率良く得る試みがなされている。例えば、アルコールと水の共存系では次式の反応が効率よく進行する。



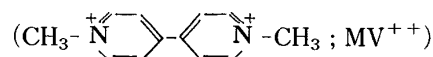
この反応の自由エネルギー変化は負であり、エネルギー貯蔵にはならないが、有機廃棄物を原料とすることにより実質的に太陽エネルギーを化学エネルギーに変換することができる。また半導体微粒子を用いる光触媒反応により、シアンなどの有毒廃棄物を分解できることも明らかにされており、太陽エネルギー利用の一つの方向として注目される。太陽エネルギー利用とは別に、このような光触媒反応の有機合成やアミノ酸合成さらにペプチド合成への応用も試みられている。

5. 錯体触媒を用いる水の光分解

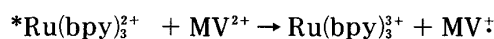
これまでのシステムはすべて半導体による太陽光の吸収により反応が開始されたが、色素や金属錯体を光触媒とする研究も数多く報告されている。この場合太陽エネルギーの吸収によりこれらの化学種が励起される。最もよく研究されている化学種は Ru(bpy)₃³⁺ およびその類似化合物である。Ru(bpy)₃^{2+/3+} の酸化還元電位が +1.27 V と pH=7 で水の酸化の平衡電位により正であり、励起状態 *Ru(bpy)₃^{2+/3+} の酸化還元電位が -0.8 V と水の還元電位より負であることから熱力学的には次式に従って水の光分解が可能である。



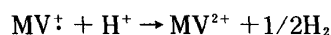
しかし、最初に述べたように一般に励起状態の寿命は非常に短く、反応が起こる前に失活してしまう。半導体を用いる系では、半導体内部に形成されるバンドの傾きにより電荷分離を効率よく行い水分解に導いているが、錯体触媒を用いる系では H⁺ よりはるかに速い速度で *Ru(bpy)₃²⁺ と反応するメチルビオローゲン



などの電子伝達剤を用いて電荷分離の効率化が図られている。



このようにして生成したメチルビオローゲンラジカルは白金などの水素発生触媒の存在下 H⁺ と反応して水素を発生する。



もちろん、酸素発生反応にも触媒が必要であり全体のスキームはスキーム I のようになる。

このようなシステムで酸素発生側の触媒に RuO₂ を用いて水の光分解に成功したとの報告もあるが、その結果にはいろいろな疑問が提出されている。一般に酸素発生側に大きな問題があるようである。

6. おわりに

これまで述べてきたように太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換は近年大きく発展した分野であるが、依然として変換効率は低く実用化にはほど遠い。現在は原油価格の低落から太陽エネルギー利用への関心も薄れつつあるようであるが、長期的な見地に立つてこの分野の研究は続ける必要があると考えられる。半導体を用いるシステムにおいても錯体触媒を用いるシステムにおいても酸素発生側が問題であり、新しい触媒の開発が望まれる。また水の光分解以外にも有用化合物の合成や廃棄物の分解による有効物質の回収を目的とした光電気化学プロセスや光触媒プロセスの探策が必要であろう。