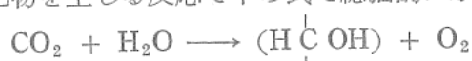


太陽エネルギーの
電気化学的変換と光合成

坪 村 宏*

地球上のありとあらゆる植物の、かぼそい一枚一枚の葉が太陽の光を受けて行う光合成がわれわれの生命の基盤である。光合成はいうまでもなく水と空気中の二酸化炭素とから酸素と炭水化物を生じる反応で下の式で総括的に示され



反応1モルに対し約120 kcal/mol のエネルギー増加をもたらす。

何十億年かの進化の過程をへてこの光合成の機構が完成され、それがすべての生物の糧をまかない、地球の環境を形づくってきた。人間は少なくとも約1万年前に狩猟から農耕に移ったと言う。狩猟とは植物が貯えた栄養を動物がとりこみ、これをさらに人間が摂取することに他ならない。(漁業も同じ)。すなわち狩猟は人間のもつとも原始的な太陽エネルギー摂取の形態とみなすことができ、その単位地表面積あたりの摂取効率も極めて低い。

農耕が組織的に行われるようになってその効率は飛躍的に増大した。その結果として人口がふえ高い文化が発生した。わが国においても農耕技術の進歩と人口の増加および文明の発達との間に強い相関が存在すると言われている。さらに18世紀以来、人は地下に長い年月を経て貯えられた石炭・石油を掘り出して大きい工業用エネルギーを得るようになった。近代文明の発展はこの大きいエネルギーの使用の上に立っている。しかし長くみてもあと数百年のうちにこれらの化石燃料は消費されつくすだろう。長い人類の歴史(約100万年)からみれば数百年はほんの閃光のような短い時間にすぎず、現代のような化石燃料の大量消費の上に成立つ文明は極めて特殊なものと言わざるを得ない。

* 坪村宏 (HIROSHI TSUBOMURA), 大阪大学基礎工学部, 化学教室, 教授, 理博, 物理化学

新しいエネルギー源として原子炉があり、さらに核融合も考えられているが、私は化学者の1人として、自然が行ってきた光合成を手本とし、人工的にもっと効率よく太陽エネルギーをとりこむ方法を開拓することを夢みている。

一般に化合物はそれぞれ、特定の波長域の光を吸収して高い電子エネルギーの状態(励起状態)へ上る。多くの分子ではこのあとまたもとの状態へもどり、電子エネルギーは熱エネルギーへ移行する。しかし一部の分子ではある確率(光化学反応の量子収率という)で反応して他の化合物へ変化する。太陽エネルギーを蓄積するためにはまず、(1)この量子収率が高い必要があり、(2)生成物は適当な方法で反応系から分離でき、またそのフリーエネルギーが元の状態より高く、かつ、貯蔵できる程度に安定でなければならない。上の第一の条件を満す反応はたくさんあるが、第二の条件を満すものは一般に少ない。かりに光により化学結合が切れたり電子が飛びだしたりしてエネルギーの高いフリーラジカルやイオンを生じた場合でも、それらは次々と短時間の間に反応して安定な、あるいは準安定な物質へ変化する(図1)。こうして生じた最終生成物は原料物質よりエネルギーが高い(図1の ΔG が正の値)とは必ずず、むしろ低

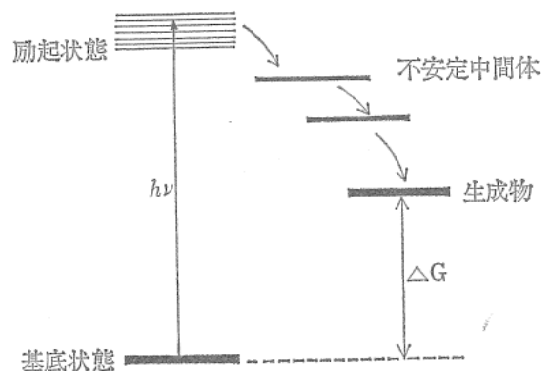


図1

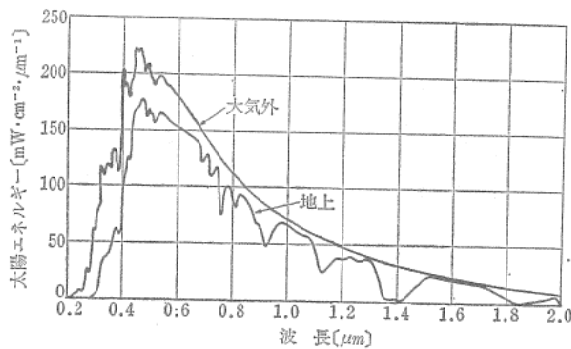


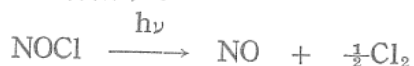
図2 太陽エネルギースペクトル

い場合もある。一般に ΔG はどんなに条件が良くても励起に要した光エネルギー $h\nu$ よりずっと小さい場合が多いのである。元来、フリーエネルギーが元の状態より高いと言うことは、ほっておけば元へもどる可能性が高いと言うことである。したがってこの第二の条件は言わば虫の良すぎる話であり、これを実現するためには何か特別の工夫がなければならない。

また一般に化学結合をたち切るための光の波長は通常 3000\AA 以下でなくてはならぬ場合が多いが、太陽の光のスペクトルは図2に示すように 5000\AA あたりにピークがあり、赤外部へは裾が伸びているが短波長側は急速に落ち込んでおり、 4000\AA 以下(すなわち紫外線領域)では約4%に過ぎない。これは一面ではありがたいことで、地球の厚い気圏が紫外線をさえぎってくれなければ、人や動物の生活に害があり、また、ものがすぐボロボロに傷んでしまう。しかし太陽エネルギーの光化学的利用という観点では頭の痛い問題となる。

今、振動数 ν_x の可視光により、ある系に光反応が起きるとしよう。すると太陽光のうち ν_x より小さな振動数の光は素通りしてムダに熱になってしまう。 ν_x より高い振動数(ν とする)の光は一般に有効であるが、吸収された光エネルギーのうち $h(\nu - \nu_x)$ の分だけはやはりムダに熱へ変ってしまうことになる。

話をわかりやすくするために、一例としてしばしば引用される塩化ニトロシル (NOCl) の光分解について述べる。この化合物は赤黄色気体で可視光の大部分を吸収し、非常に高い収率で次のように分解する。



たとえば四塩化炭素中でこの反応を行えば生じた Cl_2 は溶けているが、NO は不溶なので気体となって分離することができ都合がよい。この反応で約 18kcal/mol の熱が、また約 10kcal/mol のフリーエネルギーが蓄積される。一方、この反応は光子エネルギーとしては約 50kcal/mol で可能であるから、エネルギー蓄積率はそれぞれ約35%ないし20%となって、これは比較的良い方である。にもかかわらずまだこの反応が太陽エネルギーの変換に使われたとも聞かないし、その研究が大規模に進められる気配もない。化学結合が切れたり、生じたりする過程を伴うようなその他の光化学反応をいろいろ考えてみた場合、このNOClよりも条件はもっと悪いのが大部分であり、その実用化が有望と思われるものは今のところない。

次に光によって分子やイオンの間に電子の授受が起こる場合がたくさん知られているのでこれを用いることができないか考えてみる。2つの分子またはイオンAとBの間に下のような電子の授受が起こったとき、



Aは酸化されたといい、Bは還元されたと言う。一般にすべての物質は(たとえば水に溶けた状態で)電子を出したり、あるいは受取ったりする傾向を大なり小なりもっている。ある物質Aとその酸化型 A^+ が水の中で混在しているとき、これに白金のような電極をつっ込んでやるとAは電極に電子を与えようとし、 A^+ はとろうとする。こうして平衡になった時、極にはある一定電位が作りだされる。これを一定の他の単極に対して組合せ、その電位差を測定したものが酸化還元電位で、Aが電子を出す力の目安となる。

さて光によって上の2)のような反応が起こったとすると、当然この液内につっ込んだ極の電位は、新しく生じた物質によって変化する。同種金属からなる2つの極板を立て、その一方のまわりの液のみに光をあてると、一種の濃淡電池となり電流が流れる(図3)。

このような方法で太陽エネルギーを電気にかえる一種の光電池の研究が各国で盛んに行われ始めている。しかしこの本質をじっくりと探

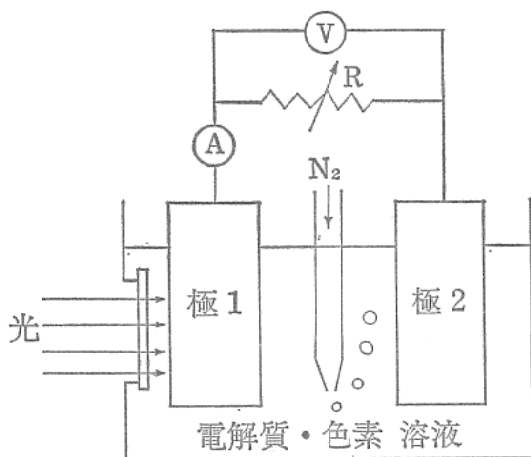


図3 光酸化還元電池の模式図と原理

求せずには容器の形や溶かす物質の種類、濃度などの最適化をガムシャラに調べているようなものが多い。Exxon で行われた最近の報告によると、二価鉄イオン (Fe^{2+}) とチオニン (赤い色素) との水溶液で、太陽光照射により生じた電気出力は $10^{-3}\%$ と極めて低い値が報告されている。このように効率の低い理由にはいろいろなものが考えられるが、もっとも本質的なことは、光によって生じた生成物がまた再結合し、電子をもとへもどす過程が速やかに起こることである。この種の電池の出力を上げることはこのような過程をいかに小さく抑えるかにかかっている。

私たちはこの種の光電池系の光電流・電圧を支配する因子について多くの基礎的実験を行って、ややその機構が明らかとなってきた。しかしこの種の電池を実用化するのはあまり容易でないと考えている。

私たちの研究室でさらに多くの人を投入して研究を行っているのは半導体を使った湿式光電池である。TiO₂, GaP, CdS, ZnO などの半導体を一方の電極とし、金属をもう一方の電極として溶液にひたした電池系の半導体極に光を

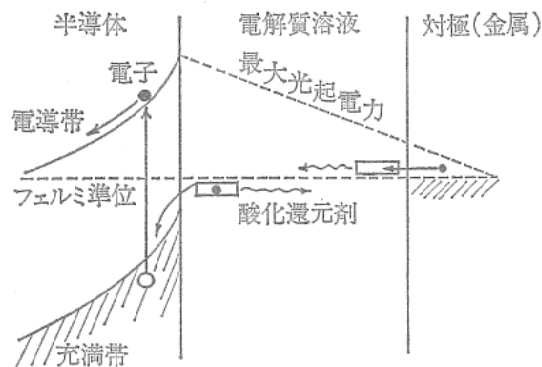


図4 半導体 (n型) を一つの極とする光電池の概念図

あてると、半導体と金属とを接合したいわゆる Schottky 型の光電池と同様の機構で光電流が発生する。この場合は、起電力の生じる原因は、半導体の表面内部に存在するいわゆる空間電荷層での電子エネルギーの傾きにある (図4)。充満帯から光で電導帯へと励起された電子は、この準位の傾きにひっぱられて (石が坂をころげるように) 内部へ動き、表面に正の電荷がたまる。ここへ電解質の液の中に含まれた電子供給剤から電子が与えられ、後者は対極へ動いてゆき対極から電子をもらう。こうして、外部回路に電位差 v と電流 i が生じ、 $i \times v$ が光によって生じた電気的出力となる。一方、液の中の適当な物質が酸化または還元されて他のエネルギーの高い物質になるように仕組むことも原理的に可能である——たとえば水を分解して H_2 と O_2 にする。このような場合には、外部回路における電位差 v は小さくなり、光のエネルギーは主として化学エネルギーに変換されたことになる。

これら半導体電極による水溶液系電池の研究も最近かなり活発に行われているが、まだ全般に効率は極めて低い、また極が化学的に弱く劣化しやすかったり、紫外領域の光にしか感じなかったり、いろいろ問題は多い。

私たちは色素を加えて、光応答できる波長領域を可視部に引き伸ばすこと (色素増感) および、化学的に不安定な化合物半導体を表面処理して安定化し、かつ性能を向上させる方法の2つに関して詳しく研究を行ってきた。細かい点についてふれる紙数はないが、一例として、色

素増感による酸化亜鉛極。光電池においてこれまでのうちもっとも良い結果としてエネルギー収率1.5%という結果を得た。これはシリコンやCdSの固体太陽電池には及ばないが、湿式系としては従来のものより飛躍的に良い結果であり、なお今後も研究を続けてゆきたいと思っている。

上に述べてきた電池系は光合成機構のごく一部を表わすモデルとして見る事ができる。光合成は主として葉緑素の中のクロロフィルに吸収された光によって起こり、1)式の反応を完結するのに8個の光子を必要とすると言われている。これから光合成の太陽エネルギー変換の理論的最大効率は約30%と計算されるが、植物学者の実験によればある種の植物の葉はほとんどこれに近い効率で光合成を行うとのことである。言い換えれば複雑な光合成の各過程がほぼ100%に近い量子収率で行われるということである。これは、これまで私の述べてきた人工的な光化学ないし光電池によるものと比較した場

合、いかに驚くべきことであるかが諒解いただけるであろう。

現在、光合成の分子次元での機作はいぜんとしてブラックボックスの中にある。しかし一般に信じられていることは、数十個のクロロフィル集団が1つのユニットをなし、各々が吸収した光子エネルギーはすべて1つの特殊なセンターへ集り、そこで電子を押し出す。押し出された電子は酵素系やその他の酸化還元物質に次々に受け渡され、そのエネルギーによって複雑にからみ合った炭素同化反応をドライブすると言われている。

このような生体物質の序列は光エネルギーによって生じた初期の電子の移動をもとへ押しもどすことなく、次々に望まれる方向に押し流す作用を行っている。これは半導体の内部の空間電荷層に存在する電子エネルギーの勾配が、光によって注入ないし作り出された可動性電子を一方向へ押し流す作用をもっているのとアナロジーをなしている。