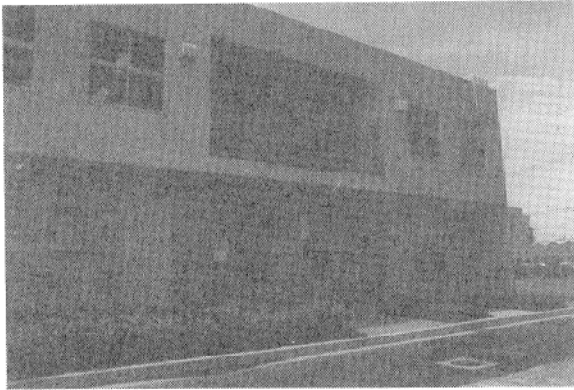




研究室紹介

## 太陽光エネルギー化学変換実験施設

坪村 宏\*



太陽光エネルギー化学変換実験施設の前景

かに研究を積み重ねて数年後に人を驚かせてやろうと、多少の茶目気ももってスタートした次第であったが、約1年後に、はからずも第一次石油ショックが起こり、太陽エネルギーも俄かに脚光を浴び研究者も急増した。いずれは来ると思っていた石油危機であったがこれほど早くドラマティックに来るとは予想しなかった。しかし当実験施設(写真)が1981年に設立されたのもこのおかげといえよう。

### 太陽光変換の問題点

全地上に到達する太陽エネルギーは世界のエネルギー需要の1万倍におよぶ膨大なものであるが、(1)単位面積あたりの密度が薄いことと、(2)波長が紫外から可視・赤外領域へ広く分布していることの2点に、その高効率利用の問題点がある。結晶シリコンおよびいわゆるアモルファスシリコン薄膜を用いる太陽電池は既に工業生産に達しており、太陽光を電力に変換するすぐれたデバイスであるが、(1)の理由から1平米あたりの単価をさらに一段と低くすることが要求される。またその効率が10%程度と低いことは主として前述の(2)の理由にもとづいており、その大きな向上は(可能性はあるが)あまり容易ではない。

またいうまでもなく太陽光は夜間はゼロであり、昼間も気候により左右されるので、太陽電池より生じる電力を何らかの方法で貯蔵する方策が不可欠である。これには二次電池を用いるとか、水を分解して水素を蓄える等の方法が考えられるが、これらはいずれも電気エネルギーを化学エネルギーに変換・貯蔵することに他ならない。もし太陽光から直接化学エネルギーへの変換を行うことができればさらに有利となる

### 沿 革

当研究室はもともと光化学の基礎となる光励起分子の物性と反応性を研究課題としてきたが、1972年から太陽エネルギー利用をテーマの中心に据えることとした。当時は石油は潤沢でありエネルギー問題はあまり話題にならない時期であったが、私は近い将来必ず化石資源の枯渇が問題になることを感じ、これまでの研究知見を活用して太陽エネルギーの化学変換(平たく言えば光エネルギーを燃料に変えること)の研究を行なうことに情熱を燃やし、研究室のスタッフの協力を得て研究を始めたのである。

まず光化学反応による化学変換法を検討したが、半導体電極を用いる方法が、技術的に見込が大きく、また学問的にも面白いと思われたので当面この分野に集中することとし、今日に至っている。

前述のように研究を開始したころはこの分野に関心を持つ人は僅少で、私としては当分ひそ

\*坪村 宏 (Hiroshi Tsubomura), 大阪大学基礎工学部, 合成化学科, 教授, 附属太陽光エネルギー化学変換実験施設長

ことはいうまでもない。

## 私たちの研究

### 1. 湿式光電池の研究

1970年ごろ、*n*型半導体である酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を電極として水の中で光をあてると水が分解して水素・酸素を生じることが見出されており、我々もまずこれを太陽エネルギー変換に使えないか考えることとした。太陽光は前述のように幅ひろいスペクトラムをもっており、単一のバンドギャップ ( $E_g$ ) を有する半導体素子を用いる場合は適当な  $E_g$  値をもつものを選ぶことが大切である。この点で上述の  $\text{TiO}_2$  は論外であり、 $\text{CdS}$ 、 $\text{GaP}$  などを用いたり、色素による増感法なども研究したが、結局シリコンを最終的に最適なものと結論した。

これらの半導体を水の中で電極として用いる時は大なり小なり腐食が起こる。実用上からは最低1年の耐久性が要求されるから、腐食をいかに防ぐかが最重要な課題である。我々はシリコンの表面を白金(Pt)、タングステン(W)などの超薄膜でコートすることによりこの難問が解決されることを見出した。この方法をもとにp-n

接合シリコンを用いて図1に示すような光電池を組み、人工太陽光の照射下で次の反応がおこって

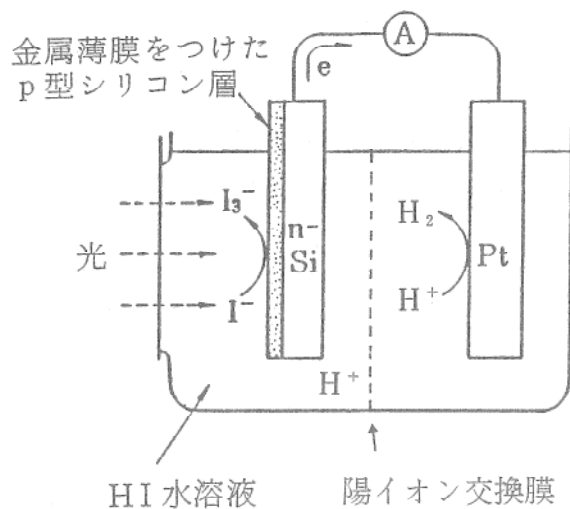


図1 金属薄膜をつけたpn接合シリコン電極とヨウ化水素液を用いた湿式光電池(ヨウ素 $\text{I}_2$ は水中では $\text{I}_3^-$ イオンとなっている)。

(HIはヨウ化水素、 $\text{I}_2$ 、 $\text{H}_2$ はヨウ素、水素) 光のエネルギーが化学エネルギーに約8%の変換効率で変換・貯蔵されることを見出した。



さらに図中の陽イオン交換膜を取り去ると、この湿式光電池は固体太陽電池とほぼ同性能の効率で光エネルギーを電力に変換することもわかった。

さらに、最近に至ってシリコン表面に金属膜を全面につけるのではなく、超微粒状につけることにより、光起電力が予想外に向上することが発見された。この場合、先に述べたようなp-n接合シリコンは必要でなくなり、単にn型ないしp型のシリコンウエハーを用いることができるが、その表面にPtなどの金属超微粒(幅50Å程度)をコートする必要がある。このような微細な構造をつくること自体が新手法の開拓を必要とするが、これまでの結果として一応、その要求を満す構造を試作することに成功し、臭素/臭化水素の溶液で開放光起電力( $V_{oc}$ ) 0.68V、短絡光電流 $30\text{mA cm}^{-2}$ 、太陽光エネルギー変換効率14% (いずれも最高値をとった) を得ている。この $V_{oc}$ は従来から存在するシリコン太陽電池のそれ(約0.59V)とくらべて著しく大きく、またこの方式はエネルギー消費の高いp-n接合形成プロセスを必要としない利点を持っている。

### 2. 固体太陽電池の研究

前項で述べた湿式光電池がなぜ大きな $V_{oc}$ を有するかについて考察した結果、この構造の利点が固体太陽電池にも適用できることに着目し、新しい型のシリコン太陽電池の試作研究を開始した。この研究はまだ始めたばかりだが一例としてn-シリコンの表面をうすく酸化し、これに上述の手法によりPtの超微粒をコートしたものに金の電極をつけ、背面にオーミック接触を施したダイオードにより $V_{oc}$ 、0.60Vをえている。

このほかアモルファスシリコン薄膜太陽電池やMIS型太陽電池の基礎物性的研究も行っている。

### 3. 半導体粉末の光触媒の研究

$n\text{-TiO}_2$ ,  $n\text{-CdS}$ ,  $n\text{-ZnS}$  のような半導体の粉末を溶液の中に分散し、これに光をあてると図2のように半導体の中に電子 $e$ と正孔 $p$ が分離し表面へ出て液中の物質をそれぞれ還元あるいは酸化する。こうして半導体粉末の粒子1個がミクロな光電池の作用を液中の物質に及ぼす場合があることが知られている。

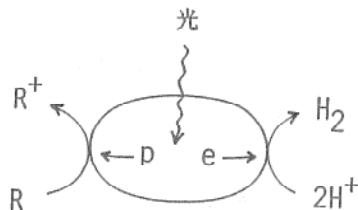


図2 半導体光触媒反応機構の一例。

(水中の水素イオンは還元され水素を発生し、水中の物質 $R$ は正孔により電子を奪われ $R^+$ となり更に反応する。)

この方法はもちろん半導体電極の湿式光電池にくらべると効率は低く、また反応も限られるが、極めて低廉な太陽光・化学変換装置となる可能性がある。我々の研究室でも研究しており、一例として亜硫酸塩水溶液からの水素発生反応についてくわしく調べ、量子収率を30%以上に高めることに成功した。これは公害性廃ガスとして知られる $\text{SO}_2$ の処理につながる。またパルプ廃液の処理についても成果をえている。

### 4. 電極新材料の研究

以上の研究と関連して光の関与しない電極反応の研究も行っている。これは学問的に上述の研究と切り離せないものであり、また既に述べたように太陽電池から得られる電力の化学変換・貯蔵の観点からも重要な課題となるものであ

る。一例として水の電解による水素の製造およびその逆過程としての水素・酸素燃料電池も注目されているが、これに関連して我々はスパッター法により数種の金属の窒化物薄膜を合成し、その一部が酸素の電極還元反応にユニークな特性を示すことを見出した。また二酸化炭素を電極還元してメタンやエチレンなどの有機化合物をつくる方法が最近発見されたが、我々も銅合金電極を用いてこれらの反応の高収率化とその機構の研究を行っている。近年、大気中の二酸化炭素濃度の上昇が憂慮されているが、この研究は自然界のバランスをとりもどし、あわせて新エネルギー開拓を行う点で重要と考えられる。

## 結 語

以上概説した我々の研究のうち、新型太陽電池(湿式および固体)に関する研究は我々の見出した全く新しい現象および理論にもとづくものである。これを工業的な規模にまで発展させることを目指してさらに努力している状況である。

また最後にのべた電極の材料および反応機構の研究は、太陽エネルギーによる自然界のリサイクルともかかわる課題であり、今後ますます重要性がますますであろう。

我々の究極的な目標は、過去から現在に至り自然のバランスを保持し、かつ人類のエネルギーを供給してくれた植物の光合成の機能を人工化し、さらに高い効率で行うことにあるといえる。この技術によって将来の人口増も可能となり、人類の安定した永遠の繁栄が保証されるであろう。