

九州大学中央分析センター

66

センター
ニュース

平成11年 9 月

目 次

分析機器解説シリーズ (64)	1
太陽光量と量子効率の測定	
お知らせ	8

太陽光量と量子効率の測定

総合理工学研究科 物質理工学専攻
通商産業省 九州工業技術研究所

吉田 章

1. はじめに

近年、光触媒による水の分解が種々の半導体系光触媒について報告されている¹⁻⁴⁾。それらの研究の多くは、膨大な化石燃料の消費に因をなす地球規模での環境破壊、“二酸化炭素の気相圏への蓄積による温暖化”を根本的に解決すべく、化石燃料に頼らない新規なエネルギーシステムの構築を目指して、太陽光による人工光合成の実現を最終の目的にしている。しかしながら、実際に太陽光による水の分解を研究している研究機関はあまり多くない。その理由は、太陽光量が天候、季節、時間による照射角度の変化等によって影響を受けるために、定量的な実験が出来にくい点にあるように思われる。我々が知り得ている限りでは、筑波の物質工学工業技術研究所の佐山和弘氏、荒川裕則氏のグループ^{5,6)}と、九州大学総合理工学研究科に籍を置く九州工業技術研究所の吉田のグループのみであるように思われる。そこで本解説では、太陽光量を如何に評価するのか、ということと、反応の場で光量子がどれくらいの割合で励起電子を放出させて水素ガスを生成するのか、その比率(量子効率、quantum efficiency)はどのように計測するのかを装置の解説を交えて概説することにする。

2. 太陽光量の測定

太陽光は大略200nmの紫外線から、3.2 μ mの遠赤外線までを含んでいる(図1⁷⁾)。図1でAMとは、エアマスの意で、AM0は大気圏外の人工衛星で計測した地球近傍での太陽光量で、AM1とは赤道直下の地表で計測した値である。ちなみにAMとは、大気による太陽光の吸収を意味し

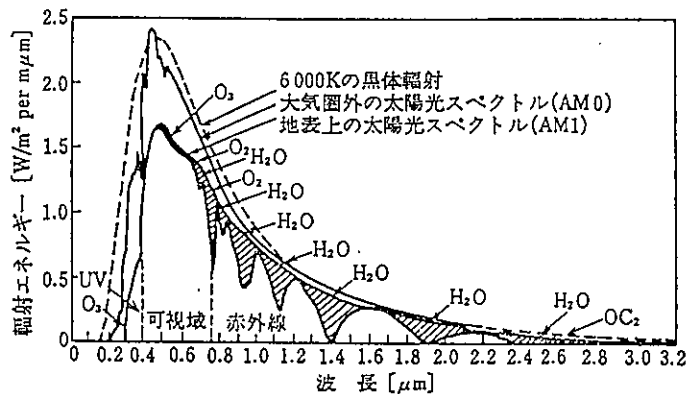


図1 大気圏外 (AM 0) ならびに地表上 (AM 1) の太陽エネルギースペクトル⁷⁾

ており、日本では大体この値がAM1.5位になる。地表では気相圏の水分、酸素および二酸化炭素の吸収を受けて、部分的にへこんだスペクトルになる。この太陽光量を紫外部から遠赤外部までまとめて

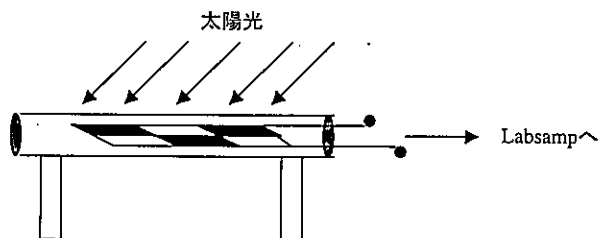


図2 日射量計概略図

計測できる装置は日射量計 (pyranometer) で、図2に示すように簡単な構造をしている。日射量計の受光面には、白色の硫酸バリウムを塗った面と、黒色のパーソンズブラックを塗った面が交互に組み合わせてあり、太陽光の照射によって異なる触媒面間に発生した電位差を計測する仕組みになっている。九工研で使用している日射量計は、石川産業(株)のライナー日射量計 (型式S-195) で、検知波長範囲は350~2500nmで、1kwの太陽光量の時に7mVの出力になるように設計されている。それで日射量 (太陽光量) Aは次式で計算できる。

$$A = E / 7 \text{ (kw/m}^2\text{)} \text{ 但し、Eは測定した電位差 (mV)}$$

太陽光のエネルギー変換では、太陽電池による発電が最も進んでおり、特に我が国では通商産業省が次世代の電力供給の一つの柱として家庭や事業所における太陽光発電をあげており、現在の民間における太陽電池による発電装置の設置に要する費用の1/2を国費で負担する政策を取っている。また、春から秋にかけて家庭用発電装置による電力供給がその家の消費電力を上回った場合に、これを余剰電力として電力会社が買い上げる買電措置を法律で決めている。このため、民間の篤志家達によって太陽光発電装置の設置件数は平成4年度から平成8年度にかけて急速に増大し、5倍強の伸びを示した。電力事業連合会技術開発部長有井良和氏⁹⁾によれば、実は買電によって各電力会社が得ている電力は現状では使い道が無く、これ以上家庭等の個人による発電の比率が増して、電力会社が買電しなければならない電力が増えた場合にはそれなりの対応が必要になってくるようである。しかしながら、そのような問題点があるにも関わらず、電力業界では太陽電池による発電が、従来の重油や石炭、あるいは原子力等によって発電される電力とコスト面で競合出来るようになるのは21世紀の中層と見ているようである。現在、個人の住宅の屋根に取り付けて発電に利用されている太陽電池は、長さ1m、幅が90cmのパネル状に組まれたものである。この発電パネルを1軒で30枚くらいを設置して、年間の発電量がその家の消費電力と見合うように設計されている。九工研では、三洋ソーラーインダストリーズ(株)より発電パネル (Model CCP-A836-FR、単結晶型、最適時出力 = 36.5V × 2.995A、108W) を1枚購入し、屋上に設置して出力をJ.J.Joker (日本フィルコン(株)、J-1型) を介して日射量計の出力とともにノートパソコンに記録した。発電パネル及び日射量計の受光面の水平に対す

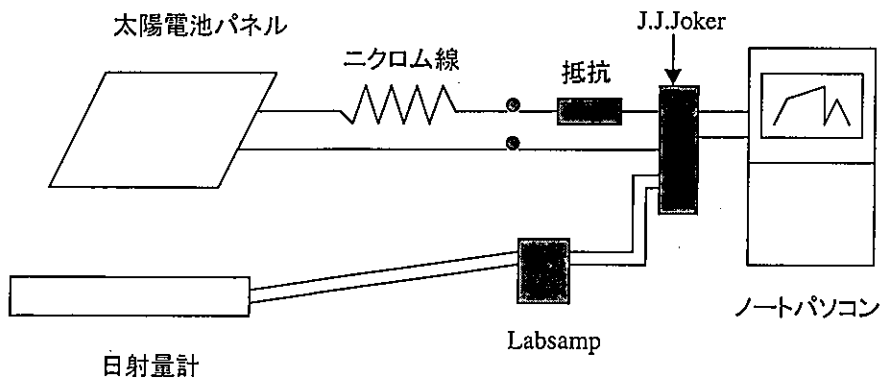


図3 太陽光測定装置

る角度は20度とした。日射量計の出力は最大で7mV程度なので、その出力は絶縁型直流伝送変換器（日本フィルコン、Labamp）でmVをVに増幅して取り込んだ。太陽光発電パネルの出力は晴天時で11.8Ωのニクロム線を直列につないだ状態で36~37Vである。ニクロム線を直列につないだ状態で発電させ、その電位差はさらに抵抗を直列につないで1~10Vの出力になるようにしてノートパソコンに取り込んだ。簡単な回路図を図3に示しておく。データ取り込み用のソフトはTurbo Pascalで作成した。実測した日射量と発電パネルの電位差を図4及び5に示す。両者は非常に良く似ているが、日射量の場合はその曲線がそのままエネルギー値として考えれば良いが、発電パネルの方はこの電位差を示す時の電流値を乗じてエネルギー値にする必要がある。1年間を通じてこの日射量と発電量を比較したのが図6である。天候が悪くなれば日射量計と発電パネルの出力が低下するが、その低下の仕方は発電パネルの方が著しく、日射量計に有る程度 of 出力が有る場合でも、発電量はゼロに近い値を示す。このために両者の関係を直線で表示すると、その直線は原点を通らない。厳密には緩やかなS字を示すとも見える両者の関係を、ある程度のバラツキを見て直線で近似した場合には、その直線の勾配は夏の方が冬よりも若干大きくなった。

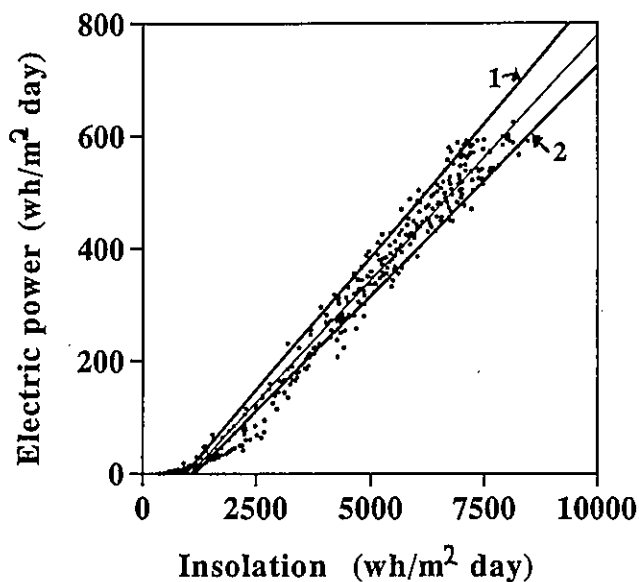


図6 日射量と発電量の相関
1 = Autumn/'96, 2 = February/'97

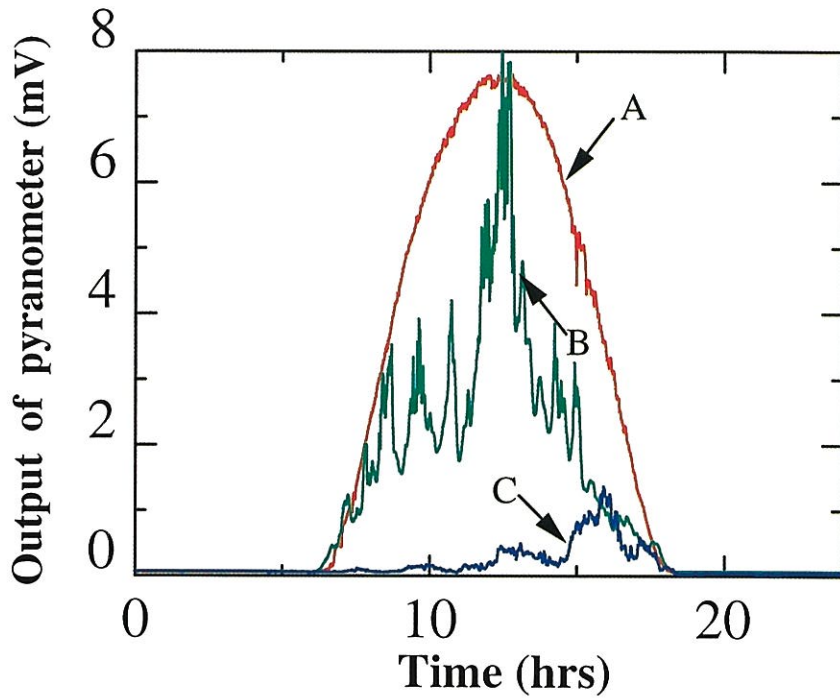


図4 晴天、曇天及び雨天における日射量の変化
 A = '96年9月21日、B = '96年9月8日、C = '96年8月14日

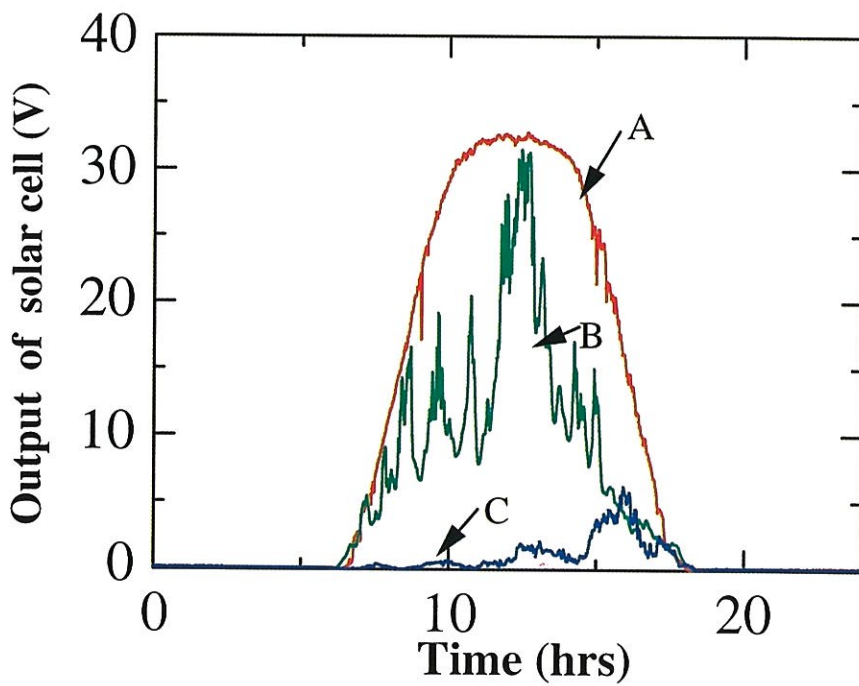


図5 晴天、曇天及び雨天における発電量の変化
 A、B、Cは図4に同じ

3. 量子効率の測定

光触媒反応で問題になるのは、光量子のどれだけの部分が有効にその反応に寄与しているか、ということである。光は波長を λ とすると

$$E = hc/\lambda \quad E = \text{光のエネルギー、} h = \text{プランク定数、} c = \text{光速}$$

今、光のエネルギーをeV（エレクトロンボルト）で表し、 λ をnmで表せば、

$$E = (1239.8/\lambda) \text{ eV} \quad (1)$$

の関係になる。良く知られているように、この光のエネルギーが基底状態の電子を励起状態に活性化するエネルギーとして使われる。半導体の場合には価電子帯の電子が伝導帯に励起されるし、もっと一般的にはその分子の最高被占軌道（Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO）にある電子が、光のエネルギーを受け取って最低空軌道（Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO）に励起される。電子が励起された後にはプラスの電荷を有する正孔が生じる。励起電子が適当な被還元物質と出会ってその物質へ移動すれば還元反応が生じ、正孔が被酸化物質と出会って正の電荷を受け渡せば酸化反応が生じる。しかし、それらの反応物に出会う前に一度励起された電子が、もとの正孔に捕らえられてお互いの電荷を消失する過程も存在する。この場合には、光のエネルギーは熱エネルギーに変換されて、単に試料を暖めただけのことになる。電子と正孔の再結合（recombination）の割合は、光触媒内部の不純物や結晶構造の不整点（再結合中心）に一方の電荷が引きつけられて動かなくなると増加する傾向にある。従ってバンド構造を改良する目的で第三成分を添加したりすると、そこが再結合中心になって、その触媒が本来持っていた光触媒活性をも失うことになる場合が多い。それはともかく、量子効率を計測する方法を解説しよう。

九州電子技研(株)の光電気化学反応特性装置の概略図を図7に示す。キセノンランプ(図中1)の波長領域は200~1000nmである。この光をコンデンサーレンズで集光し、コリメーターレンズの焦点に置いたピンホール(スリット)を通してコンデンサーレンズにあて、球面収差と色収差を補正した平行光線束とする。更に、水フィルターと減光フィルターを通した光は再度集光されてチョッパーで迷光を除き、交流増幅を可能にし、分光器で各波長に分光する。分光された光は再びコリメーターレンズで平行光線束とし、ハーフミラーで一部を光パワーメーターに送り、残りは反応セルに照射する。光パワーメーターでは、光は全て熱に変換されて熱量として計測されるので、エネルギー量に換算してそのエネルギー値を光量子1個のエネルギー(式(1)のE)で除すれば、光量子数が出る。ハーフミラーでの分光率で除して反応セルに到達した光量子数を算出すれば、反応による生成物量を光量子数で除して量子効率が計算出来る。光パワーメーターは(株)オフィールジャパン社のNOVAが計測器本体で、これに被測定光に応じてサーモパイルヘッド、パイロエレクトリックヘッド及びフォトダイオードヘッドの中から適切なヘッドを

選んで接続して計測する。光量に応じて別途のヘッドが21種類用意されており、測定条件に応じたヘッドを選択する。何回か測定を繰り返して、最適なレンジでの計測条件をわりだす必要がある。特に光源がレーザー光である場合には、短時間の照射でもセンサーヘッドを損傷する危険性があり、光のパワーが入射限界を越えないこと、光の密度が耐久パワー（エネルギー）密度の半分以下の値になるようにしておく必要がある。また、センサーヘッドによっては高い反射率を有する機種もあるので、反射光による人体への影響も十分に注意する必要がある。

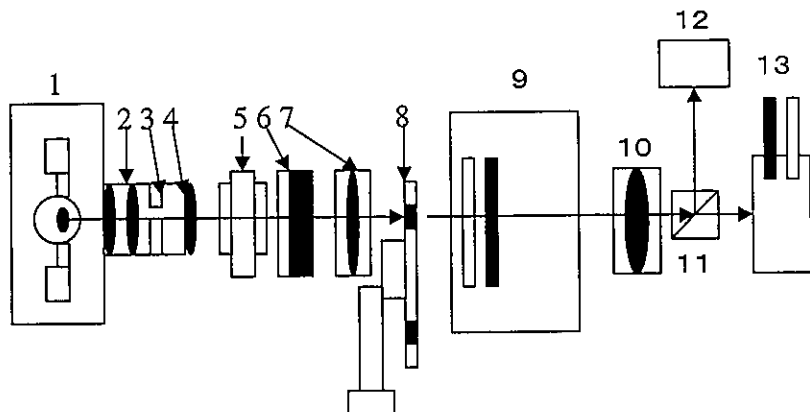


図7 光電気化学反応特性装置概略図

1=キセノンランプ、2=コンデンサーレンズ、3=スリット、4=コリメーターレンズ、5=水フィルター、6=減光フィルター、7=集光レンズ、8=光チョッパー、9=分光器、10=コリメーターレンズ、11=ハーフミラー、12=光パワーメーター、13=反応セル

参考文献

- 1) K.Domen, Y.Ebina, T.Sekine, J.Kondo, T.Hirose, A.Tanaka, Catal. Today, 16, (1993) 479.
- 2) K.Sayama, H.Arakawa, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93, (1997) 1647.
- 3) Y.Inoue, Y.Asai, K.Sato, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 90, (1994) 797.
- 4) K.E.Karakitsou, X.E.Verykios, J. Phys. Chem., 97, (1993) 1184.
- 5) 佐山和弘、荒川裕則、表面、33 (2), (1995) 45.
- 6) 荒川裕則、触媒、40 (1), (1998) 14.
- 7) 野口哲男、”太陽エネルギーシステム”、フジテクノシステム社、1997年、p.38.
- 8) 有井良和、通産新報、平成10年3月25日版

★★★ お 知 ら せ ★★★

(1) 新設装置の紹介 (改良)

本装置は長らく欠陥 (液体窒素吹き付けで昇温実験時には37~40℃で必ず吸熱ピークが出る) を持ったままでしたが、メーカーとの長い交渉の末、1年ぶりにやっと改良することが出来ました。

超高感度示差走査熱量計 (筑紫地区)

型 式 : セイコー電子工業(株) DSC6100

測定温度範囲 : - 150~500℃

熱流計測方式 : 熱流束型

感 度 : 0.2 μ W

昇降温プログラム速度 : 0.01~20℃/min

最大試料量 : 密封容器 70 μ l

試料容器の種類 (密封型)	Ag	15 μ l、	70 μ l
	Al	15 μ l、	70 μ l
	SUS	15 μ l、	70 μ l
(簡易密封型)	Al	15 μ l	

利 用 料 金 : 1件当り 2,000円

○試料容器は各研究室で用意してください。

○この装置は超高感度ですので、普通の物質の測定には向きません。この場合は、従来からの熱分析装置 (DSC20、DTA30) を御使用下さい。