

バイオ光化学電池によるバイオマスの太陽光完全分解と直接発電

金子 正 夫

Solar Decomposition of Biomass by a BioPhotoChemical Cell with Simultaneous Electrical Power Generation

Masao KANEKO

Problems of sustainable energy resource and environmental cleaning were introduced, and a concept given to solve these issues. BioPhotoChemical Cell (BPCC) was proposed comprising a mesoporous n-semiconductor (SC, here TiO_2) film photoanode coated on a conducting glass and an O_2 -reducing cathode capable of completely and efficiently photodecomposing biomass and its wastes in an aqueous solution involving also solid suspensions under solar UV-light irradiation with simultaneous electrical power generation. The principle and the mechanism were interpreted by a Schottky junction of a nanostructured n-SC thin film soaked in a biomass aqueous solution. The electrical power was presented by open circuit photovoltage, short circuit photocurrent, and Fill Factor (FF). Remarkably high quantum efficiencies (QEs) for the photocomposition were obtained. External QE based on total incident UV-light exceeding 2 (=200%) and internal QE based on activating UV photons exceeding 20 (=2000%) were interpreted by an autooxidation mechanism of the photoactivated biomass.

Key words: biophotochemical cell (BPCC), biomass and wastes, photodecomposition, Schottky junction, quantum efficiency

おもに化石燃料をエネルギー資源として用いてきた人類社会は、化学分野で最も重要な基本法則である、熱力学第1法則（閉鎖系でのエネルギー資源は有限である）と第2法則（地球の閉鎖系で自然な過程が起こると、乱雑度が必ず増大する）から考えると、きわめて大きな問題をはらんでいた。地球の閉鎖系で化石燃料を大量に消費し続けられれば、化石燃料はいずれなくなるし、地球上の乱雑度（エントロピー）は増え続ける。この基本法則からみれば、われわれの文明がいずれ大きな問題に直面するのは自明の理であった^{1,2)}。筆者は1975年以来、燃料やエネルギーを太陽光から生産するために、植物が行っている光合成に学んだ反応により、水の酸化触媒—電子伝達体—光励起中心—電子伝達体—プロトン還元触媒の5成分の電荷リレー系を作って燃料を生産する方法（人工光合成）を提案し^{2,3)}、研究してきた。

本解説では、筆者が約8年前から提唱している、太陽光エネルギーを利用して将来物質（バイオマスや工業産品）循環を行いながらエネルギー循環を行えるポテンシャルをもつシステムについてまとめる。農業・食品系廃棄物、森林系廃棄物、畜産排せつ物などのいわゆるバイオマス廃棄物、廃棄物や廃液（工場廃液も含む）は、依然として環境汚染の主要原因になっている⁴⁾。このようなバイオマス系廃棄物は、世界の年間エネルギー需要（480 EJ/世界（w）の年間（y）、ただし $E=10^{18}$ ）の3分の1に近いエネルギー（130 EJ/y,w）をもっており、しかも環境汚染の深刻な原因でもある。これらの廃棄物は多量のエネルギーをもつので、太陽光で分解浄化するばかりでなく、そのエネルギーの直接電力変換を目指している。一種の光化学電池構造なので、バイオ光化学電池（biophotochemical cell; BPCC）、または PhotoFuelCell (PFC) と名付けている。現在は紫外

光しか利用できないので、発生できる電力はまだ小規模に過ぎないが、いろいろな廃棄物の太陽紫外光による分解浄化自身は、活性化に寄与したフォトンの10倍～20倍以上というきわめて高い効率で可能になったので、その概要を述べる。

第1章ではまず環境・エネルギー分野の問題点、第2章ではバイオ光化学電池の原理と特性、第3章では廃棄物の高量子効率光分解浄化の具体例について解説する。

1. 環境エネルギー分野の問題点

熱力学の第1法則（エネルギー保存則）において、ある系における内部エネルギー U の増加 ΔU は、その系に加えられた仕事 w と熱量 q の和に等しい（式（1））。別の表現でいえば、永久運動機関は存在しない。問題が大きいのは第2法則で、地球の閉鎖系で自然に起こる過程では、エントロピー（乱雑度の度合いを表す熱力学的指標で、 S で表す）が増加する。これは式（2）で表される。

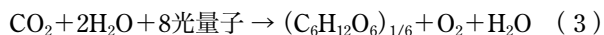
$$\text{第1法則： } \Delta U = w + q \quad (1)$$

$$\text{第2法則： エントロピー(乱雑度)増加 } \Delta S > 0 \quad (2)$$

燃料の大量消費や文明の営みによりいろいろなゴミや廃棄物が排出され、環境汚染をもたらす。環境汚染を解決するために、地球の閉鎖系でいろいろな努力をしても、その場所では浄化されたようでも、実際には必ずどこかでエントロピーが増えてしまい、地球全体でみると実は環境汚染が進行してしまう結果になる。結局、地球の閉鎖系内部に存在するエネルギーを大量に消費して文明を営むと、エネルギー資源枯渇ばかりでなく、どこかでエントロピー増加と環境汚染が進行し、長い年月の間には破綻してしまう。

地球を閉鎖系として化石資源に頼って営む文明社会は、埋蔵エネルギー資源の限界上も環境維持上も問題があるので、いわゆる持続可能エネルギー（sustainable energy）資源を開発するのが急務である。太陽エネルギー（太陽電池や太陽熱温水器など）、風力、水力、バイオマスなどがその代表例である。これらは結局、太陽エネルギーに由来する。

生命現象はそのエネルギー（食糧など）を光合成にほとんど頼っている。つまり、生命現象は太陽に向かって開いた地球で初めて可能になっている。地球が閉鎖系なら、すなわち太陽がなければ、生命現象は存続しえない。光合成は、地球に到達する太陽光の約45%を占める可視光エネルギーを用いた、二酸化炭素（ CO_2 ）と水（ H_2O ）からおもな生成物として炭水化物（ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ）を合成する化学反応で、このとき酸素も発生する（式（3））⁵⁾。



この光化学反応で正のエネルギー（ ΔG^0 ）が獲得される（式（4））。また、負のエントロピー（negative entropy; ネグエントロピー = negentropy）が生産される（式（5））。

$$\Delta G^0 = 114 \text{ kcal}/\text{CO}_2 \text{ mol} = 480 \text{ kJ}/\text{CO}_2 \text{ mol} \quad (4)$$

$$\Delta S^0 = -43.6 \text{ JK}^{-1}/\text{CO}_2 \text{ mol} \quad (5)$$

このように、光合成が獲得する正の自由エネルギーとネグエントロピーを、動物は食料として摂取し、植物が捨てた酸素を呼吸で取り入れ、誕生、成長と生命維持を行い、排泄物は地球上のバクテリアなどにより最後に光合成の原料（二酸化炭素と水）にまで分解されて、地球上の物質とエネルギーの循環が完成する。エネルギー多消費型の文明を維持するには、生命現象と同様に、地球は太陽光に向かって開いているという立脚点が重要である。すなわち、太陽光をエネルギー資源として利用することにより、初めて今後の文明を維持することが可能となろう⁶⁻⁸⁾。

ここで注意すべきことは、持続可能エネルギー資源はそのコストがもちろん重要であるが、さらに重要な問題は、生み出されるエネルギーからそのエネルギーを獲得するのに必要なエネルギーを差し引いた、正味獲得エネルギー（NE: net energy）がプラスであるべきことである。

正味獲得エネルギー(NE) =

$$(\text{出力エネルギー}) - (\text{入力エネルギー}) \quad (6)$$

例えば太陽電池を例にとると、原料資源の採掘・精錬・原材料化・運搬等に始まり、太陽電池製作、運搬、現場設置、架台や周辺機器も必要なので、大量のエネルギーが必要である。正味に獲得できるエネルギーの評価は、いわゆるライフサイクルアセスメント（life cycle assessment; LCA）により行われる。LCAは環境管理、環境監査に関するISO（国際標準化機構）14000シリーズ中、14040番台に取り入れられている。しかし、製品・装置・運搬手段等のリサイクルも含めた評価は、まだ始まったばかりである。“エコ”と称する商品等も、LCAデータが公表されて“環境に優しい”とされているわけではなく、政府や企業が取り組むべき深刻な課題である。仮に持続可能エネルギーとされていても、正味獲得エネルギーがマイナスなら、用いれば用いほどエネルギー持ち出しとなり、環境汚染の元凶となってしまうが、現実にそのような例がきわめて多い。

太陽光による物質・エネルギー循環を近い将来に人工的に行って、廃棄物等の物質循環を行いながら、一種の燃料電池反応によりエネルギー獲得・循環を行うことを目的とするシステムが、筆者が提案したバイオ光化学電池^{9,10)}である。なお、単結晶二酸化チタン（n型半導体）を光アノードに、白金をカソードに用いて水の紫外光分解を行ういわゆる本多・藤嶋効果¹¹⁾は、光電気化学を利用したエ

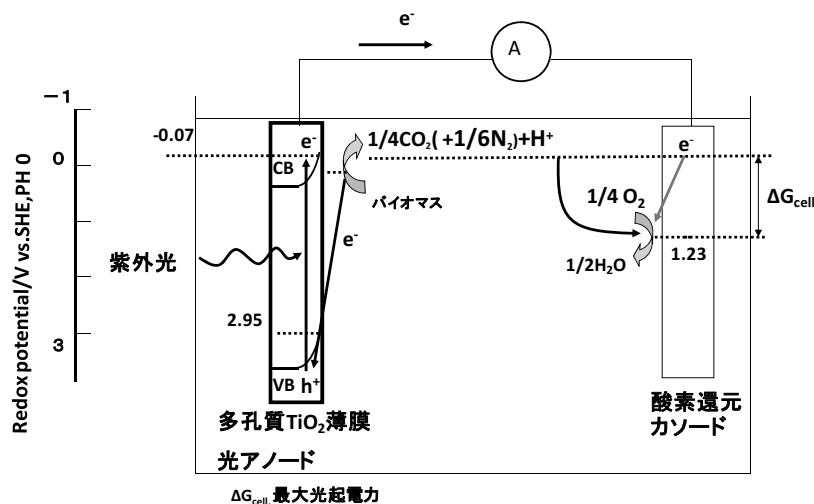


図1 バイオ光化学電池によるバイオマスの太陽光分解と同時発電機構. 光アノードのCB, VBの曲線部はショットキー障壁を表す. (1電子過程で表現, 数字はpH=0のレドックス電位)

エネルギー変換分野の活発な研究を引き起こす契機となった。アルコールなどのバイオマス系化合物を用いた光電流の発生も研究されるようになった¹²⁾。ただ、これまでは二酸化チタン (TiO₂) の光アノード活性はあまり高くないため印加電圧をかけざるを得ず、外部電気エネルギーをかけない独立型の光電池としては作動しないので、実用化は難しかった。筆者は次の第2章に示したように、多孔質半導体光アノードと酸素還元カソードを用いることにより、印加電圧なしで効率高い光分解と電力への変換を可能にした^{9,10)}。これは後に Lianos のグループにより紹介され¹³⁾、多くの研究が行われるようになった。

2. バイオ光化学電池の原理と特性

電導性ガラス (FT; フッ素ドープネサガラス) に被覆した、多孔質度がきわめて高い n 型半導体 (例えば TiO₂) 薄膜 (10 μm 膜厚で見かけ面積の 1000 倍の実効表面積) を光アノードとし、酸素還元触媒で修飾した対極 (カソード) とを、いろいろな廃棄物などの水溶液や懸濁液中に浸漬し、酸素 (空気) 共存下で紫外光照射すると、基質は完全分解して二酸化炭素 (CO₂) と窒素 (N₂) が生成して、光電流および光起電力、すなわち電力を発生した (図1)^{9,10)}。

n 型半導体は液界面でショットキー型の接合 (障壁) を形成しており、価電子帯 (VB) と伝導帯 (CB) のバンド構造が水相界面から内部に向かって下がる (正の電位の方向にシフトする) ような勾配をもつ。FTO 裏側からの紫外光照射 (二酸化チタンのバンドギャップは 3.2 eV で、有効波長が 390 nm 以下の紫外光領域) により、VB から CB に電子遷移が起こり、VB には正孔 (h⁺) が残る。励起状態の電子と正孔は寿命が短いエキシトン (exciton) 状態にあ

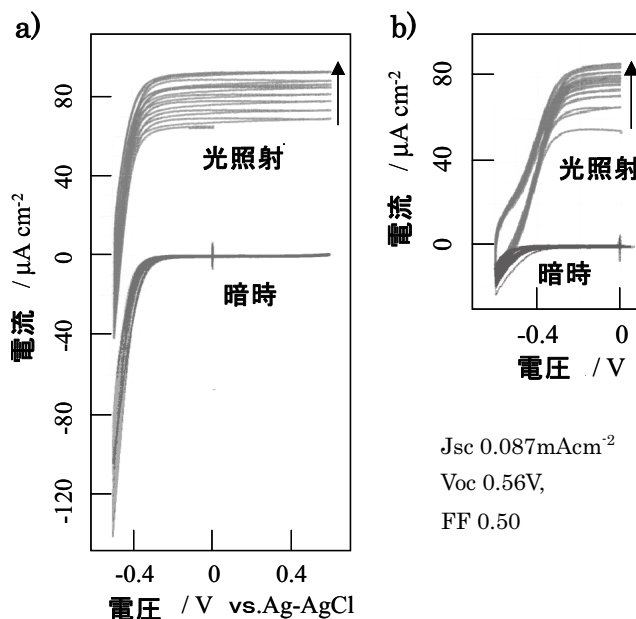


図2 人尿の a) サイクリックボルタモグラム (CV) と、b) 光電池の J-V 特性. 1気圧酸素下, キセノン白色光 100 mWcm⁻² (UV 光は約 8 mWcm⁻²), 掃引速度 20 mVs⁻¹, 暗時 (dark) および光照射下 (light) の特性. 矢印は変化の方向を表す. 特性が時間とともに向上している。

り、そのままでは速やかに再結合してしまうが、ショットキー障壁の存在により電子と正孔は分離し、正孔は半導体/水界面に移行して、その強い酸化力により大抵のバイオマス関連化合物 (電子供与体) 水溶液または懸濁水を速やかに酸化し、最後には二酸化炭素 (CO₂) と窒素 (N₂) にまで完全分解する。電子は外部回路からカソードにわたって酸素を還元し、水にする。この反応全体は一種の燃料電池反応で、それを紫外光で駆動することになる。

人尿のサイクリックボルタモグラム (CV, 参照電極あ

表1 バイオマスと関連化合物の発電特性 (0.1 M Na₂SO₄ 添加) : 円筒型セル, 光アノード, カソード各 1 cm², O₂ 1 気圧下, 白色光強度 503 mWcm⁻² (UV=18 mWcm⁻²).

Fuel (conc./M)	Solvent (pH ^{*b})	V _{oc} /V	J _{sc} /mA cm ⁻²	FF
Methanol ^{*a}	None	0.54	0.80	0.23
Methanol (50 vol%)	Water (not controlled)	0.44	0.76	0.28
Ethanol ^{*a}	None	0.49	0.52	0.25
Glucose (0.5)	Water (5)	0.64	0.50	0.32
Urea (5)	Water (5)	0.60	0.30	0.26
Ammonia (10)	Water (12)	0.84	0.53	0.63
Acetic acid (2 wt%)	Water (not controlled)	0.94	0.47	0.37
Glycine (0.5)	Water (5)	0.76	0.45	0.45
Glutamic acid (0.5)	Water (1)	0.90	0.64	0.42
Tyrosine (0.5)	Water (13)	0.86	0.43	0.36
Phenylalanine (0.5)	Water (13)	0.90	0.61	0.53
Agarose (0.2 wt%)	Water (5)	0.60	0.12	0.26
Gelatin (2 wt%)	Water (1)	0.64	0.23	0.32
Collagen (3 mg/ml)	Water (1)	0.62	0.16	0.34
Cellulose sulfate (2 wt%)	Water (not controlled)	0.56	0.29	0.34
Lignosulfonic acid (0.5 wt%)	Water (not controlled)	0.57	0.02	0.51
Polyethylene glycol (2 wt%)	Water (5)	0.60	0.28	0.27
Poly(acrylamide) (2 wt%)	Water (5)	0.60	0.23	0.24

^{*a}0.1 M 過塩素酸テトラブチルアンモニウム添加.

^{*b}pH は必要に応じて H₂SO₄ または NaOH で調整.

り)と, 光電流密度 (J) - 光起電力 (V) 曲線 (参照電極なし) を電圧掃引法で測り, 図 2 に示した. 光照射下で光電流が立ち上がり, 良好な CV と J-V 特性を示した.

いろいろなバイオマスとその関連化合物水溶液の J-V 特性を求め, 表 1 に示した⁹⁾. ここで V_{oc}/V は開放光起電力 (曲線の V 軸切片), $J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$ は短絡光電流密度 (曲線の J 軸切片), FF (fill factor, 曲線因子) は光電池でよく用いられるパラメーターで, 曲線・V 軸・J 軸が囲む最大面積 (最大出力/ W cm^{-2}) の, 理論的最大出力 ($V_{oc} \times J_{sc}$) に対する割合である. ここでは紫外光強度は 18 mWcm^{-2} で, 平均的太陽紫外光強度 (3.5 mWcm^{-2}) の約 5 倍と大きくとっている.

TiO₂ のバンドが水平になる電位 (フラットバンド電位, E_{fb}) は H⁺/H₂ のレドックス電位より少し負側で, 理論的 V_{oc} (1.3 V) は水の分解電圧 (1.23 V) に近い. 実際には表 1 で V_{oc} は 0.94~0.44 V と理論値には届かず, また化合物によって大きく異なる. おもに O₂ の還元反応によると考えているが, 本解説の範囲を超えるのでここでは詳述しない. J_{sc} は TiO₂ 中に光生成した正孔に対する燃料 (基質) のドナー性の指標と考えてよいが, これに対しても単一の因子ではなく, いくつかの因子が利いていると考えている.

生じた正孔の酸化力は高いので, 蛋白やセルロースなどの高分子も光酸化分解と同時発電が可能である.

代表的なモデル化合物については, 分解生成物は CO₂ と N₂ であることを定量, 確認している. この光電池は一種の燃料電池で, バイオマスから電力への理論変換効率

($\Delta G^0/\Delta H^0$) は水素燃料電池 (83%) より大きい (アンモニア 89%, メタノール 97%, グラファイト 100% など). これは分解のエントロピー変化が正に大きいことによる. まだ最初の試験データだが, アミノ酸のグリシンで約 50% のバイオマスから電力への変換効率を得ている. これは石油や木材の燃焼による発電効率 (それぞれ 40%, 25% 程度) よりずっと高い.

このようなバイオマスの光分解と同時発電が可能になったのは, 次の 3 要因による^{9,10)}.

1) 多孔質半導体薄膜を光アノードとしてバイオマス水溶液中で用いたこと: 平均粒径 13 nm の半導体微粒子を焼結して多孔質構造の薄膜とすると, 10 μm 膜厚で実効表面積が見かけ表面積の約 1000 倍にもなる. このナノ多孔質半導体がバイオマス水溶液中でショットキー接合を作り, いわばナノ多孔質ダイオード型光触媒素子として機能することを明らかにした. 詳細は省くが, 10% メタノール水溶液中で -0.1 V vs. Ag-AgCl 条件での欠乏層厚さは 3.10 nm ときわめて薄かった. 紫外光照射下でバイオマスから多数の電子が注入され, バイオマスが効率よく完全に酸化分解することを見出した.

2) 光照射下で良電導体として機能: ナノ微粒子半導体に分散剤等を加えてペーストを作り, FTO 上に膜にして 450°C 程度の高温で焼結することにより, 電導の粒界抵抗がきわめて小さい多孔質材料を用いたこと. 二酸化チタンは n 型半導体とされているが, 実際は電導性が $1 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ 以下で, むしろ絶縁体である. しかしながら, 上記

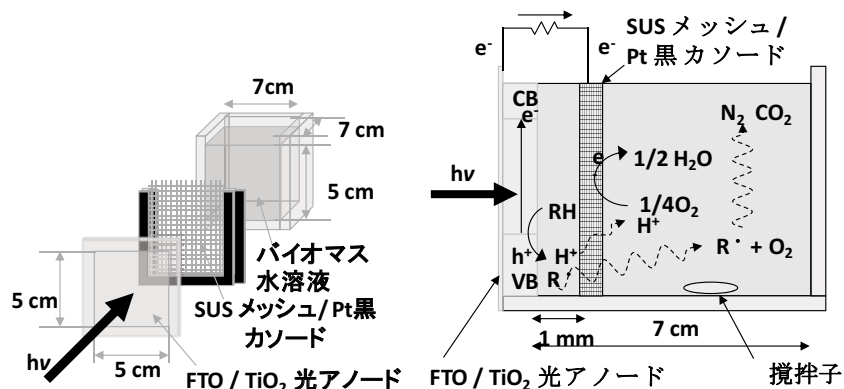


図3 電極活性化部 (1 mm 厚) とバルク反応槽 (250 mL) 複合型ラボセル (左に分解図) による基質 RH の高量子効率 UV 光分解機構 (右図)。

1) に示したように光照射下で多数の電子が注入されるので、それらが電荷キャリアとなり、グラファイトに匹敵する良電導体として機能する。10%メタノール水溶液中で求めたキャリア電子密度は $6.96 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で、通常のグラファイト電子密度 (10^{18} cm^{-3} オーダー) よりむしろ高い¹⁴⁾。

3) カソードから、酸素 (O_2)/水 (H_2O) または酸素 (O_2)/過酸化水素 (H_2O_2) レドックス対の自然バイアスが約 1.2~0.68 V かかるので、アノードが高活性化: カソードでの酸素還元により、上記酸化還元対の酸化還元電位である約 1.2 V または 0.68 V (vs. SHE: standard hydrogen electrode, とともに pH がゼロの場合) がアノードに印加された条件となり、バンド構造の曲がり (band bending) が深く、いわばカソードにより活性化された光化学過程が起こる。

3. バイオマス廃棄物と関連化合物の高量子効率光分解

本バイオ光化学電池では、いろいろなモデル化合物はもちろん、人尿や豚の尿汚水、コーラなどの液体以外に、アオコは採取したそのまま、雑草、枯葉、野菜屑、生ゴミなどの固体でも、すり潰して水に懸濁すれば光分解と同時に発電する。現状では全太陽光照射量において光子数の少ない紫外光なので (4%程度)、発電出力はまだあまり高くないが、光分解は光による活性化に続いて一種の連鎖的酸素酸化分解反応が起こるので、きわめて量子効率の高い分解が可能となった¹⁵⁻¹⁸⁾。太陽光中のいわば平均紫外光強度である 3.5 mWcm^{-2} でもいろいろなデータを取得している。

光分解生成物の定性と定量は、密閉系セル中、酸素雰囲気下での反応により行った。光分解効率を上げるためのラボ用セルとして、図3に一例を示した。TiO₂ 薄膜/FTO 光アノードと、酸素還元用の Pt 黒修飾 SUS メッシュカソー

ドは 3 mm 程度の近接位置に設置し、光で活性化した基質の連鎖的酸化のための主反応槽 (図3では 250 mL) を設けてある。FTO ガラスを通して直接 TiO₂ 膜に光照射するので、液の着色や懸濁物はほとんど阻害要因にならない。従来の光触媒粉末では、担体に担持したり、光触媒粉末を試料液中に懸濁したりして用いられたので、活性はあまり高くなく、大抵は 100 ppm 程度の濃度で光分解が行われてきた。本方法では固体懸濁物を含む数千 ppm の化合物の光分解が可能である。

光電流を目的とせず光分解のみが目的の場合には、カソードは必ずしもいらない。というのは、カソードがないときはアノード中に蓄積された電子が TiO₂ の CB 電位を押し上げるので、電子は TiO₂ 薄膜から液中の O₂ に移行してこれを還元できる。したがって、活性は少し減少するが、光分解は問題なく起こる。いわば TiO₂ 薄膜単独で、一種のナノ電池として光アノード、カソード両方の働きをする。

反応の量子効率は次の3種類の定義により、量子効率 1.00 = 100%として整理した。

- 1) 外部量子効率 (η): 分解数/全照射光子数
- 2) 内部量子効率 (η'): 分解数/活性化に寄与した光子数
- 3) 量子効率 (η''): 分解数/TiO₂ が吸収した光子数 (=光化学定義の量子効率)

いま、光電流電荷数/全照射光子数 = IPCE (incident photon-to-current efficiency) を定義する。図1からもわかるように、ショットキー障壁が存在する条件では、照射光子数で分離した正負の電荷のうち、正孔が基質を酸化すると、残った電子はおもにカソードに流れるので、回路に流れた電荷数は基質を酸化した光子数と近似できる。したがって、流れた光電流から流れた電荷数を求めれば、これは活性化に寄与した光子数と近似できる。すなわち、内

部量子効率 η' = 分解数/光電流電荷数 = η /IPCE となる。

アンモニアは化学品では世界で2番目の生産量で、工場廃液の濃度も量も多大であるが、その分解浄化は容易でなかった。世界中で問題になっている畜産排泄物、特に問題の豚尿汚水も、主成分は尿素だが自然界のウレアーゼですぐアンモニアに変わるので、基本的にはアンモニアの分解浄化問題である。アンモニアは本光化学電池で容易に光分解するが、揮発しやすいので揮発と光分解の区別が容易でない。通常の光化学反応ではブランク(参照実験)として光遮断下の反応をみればよいが、アンモニアの場合は光照射による少しの液温上昇がかなりのアンモニア揮発を誘発することがわかった¹⁷⁾。アンモニア揮発分を定量したり、また光アノードは用いずに、光照射下で厳密に揮発ブランクを測定して正味の光分解を測定したところ、外部量子効率(η)は2.5(=250%)、内部量子効率(η')は18(=1800%)が得られた¹⁸⁾。これは紫外光/TiO₂膜で活性化されたアンモニアが、一種の連鎖的酸素酸化反応により分解する過程を含んでいると結論される。炭素系の化合物でも、例えば酢酸で $\eta' = 9.3$ ¹⁶⁾、グルコースで $\eta' = 25$ ¹⁸⁾が得られた。

実際の試料だが、図3のセルによる8 mWcm⁻² UV光照射下で、豚尿汚水では40時間後にNH₄⁺ 1470 ppmが86%減少、BOD(生物化学的酸素要求量) 1360 ppmが96%減少、SS(固体懸濁物) 5000 ppmが85%減少、T-N(総窒素) 1725 ppmが71%減少した¹⁶⁾。本方法では硝酸、亜硝酸も減少し、硝酸が110 ppmから55%減少した。また、生ゴミモデルとして10種類の野菜ゴミをすり潰した混合試料が、2.5 mWcm⁻²の弱いUV光下で、重量定量法により200時間で約半分に減少した¹⁶⁾。

筆者が提案した、実効表面積が1000倍のナノ多孔質半導体(TiO₂)薄膜被覆電極を光アノード、酸素還元触媒電極をカソードとして、紫外光で駆動される燃料電池反応により、バイオマスやその廃棄物、モデル化合物などの光分解と同時に発電するシステムについて、その原理や特性をまとめた。光分解はCO₂とN₂まで完全に進行する。発電量はまだまだ小さいが、光分解の量子効率は外部量子効率、内部量子効率ともにきわめて高く、紫外光で活性化された後に、バルク水溶液中で一種の連鎖的酸素酸化機構で分解が進行する。発電効率を上げるには、増感による太陽可視光の利用等が挙げられる。

バイオマス発電の高効率化は進みつつあるが、紙数の関係もあるのでここでの記述は差し控えていただきたい。いわゆる大学発ベンチャー企業として、将来環境・エ

ネルギー問題の解決を目指しており、今後ともご関心賜れば幸いです。

文 献

- 1) 金子正夫：“人工光合成と二酸化炭素問題”，工業材料，**39** (1991) 33-37.
- 2) M. Kaneko: “Molecular catalysts for electrochemical solar cells and artificial photosynthesis,” *Molecular Catalysts for Energy Conversion*, eds. T. Okada and M. Kaneko (Springer, Berlin, 2009) pp. 199-215.
- 3) 金子正夫：“光レドックスシステムの分子設計”，第11回高分子化学の未解決問題シンポジウム要旨(1976) pp. 21-26.
- 4) 金子正夫：“太陽光による農業ゴミや環境汚染物質の分解浄化”，農業電化，**63** (2010) 2-7.
- 5) 佐藤公行編著：光合成，朝倉植物生理学講座第3巻(朝倉書店，2002)。
- 6) 金子正夫：“エネルギー・環境問題と光合成”，太陽エネルギー，**19** (1993) 6-11.
- 7) 金子正夫：“太陽光エネルギーの生物および化学的変換”，太陽エネルギー，**13** (1987) 12-19.
- 8) 金子正夫編著：“光化学エネルギー変換—基礎と応用—”(アイビーシー，1997)。
- 9) M. Kaneko, J. Nemoto, H. Ueno, N. Gokan, K. Ohnuki, M. Horikawa, R. Saito and T. Shibata: “Photoelectrochemical reaction of biomass and bio-related compounds with nanoporous TiO₂ film photoanode and O₂-reducing cathode,” *Electrochem. Commun.*, **8** (2006) 336-340.
- 10) 金子正夫，根本純一：バイオ光化学電池(工業調査会，2008)。
- 11) A. Fujishima and K. Honda: “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode,” *Nature*, **238** (1972) 37-38.
- 12) 橋本和仁，大谷文章，工藤昭彦編著：光触媒—基礎・材料開発・応用(エヌ・ティー・エス，2005)。
- 13) M. Antoniadou and P. Lianos: “Production of electricity by photoelectrochemical oxidation of ethanol in a photoFuelCell,” *Appl. Catal. B*, **99** (2010) 307-313.
- 14) 金子正夫：“色素増感太陽電池の動作機構と固体化”，応用物理，**73** (2004) 1541-1544.
- 15) M. Kaneko, H. Ueno, K. Ohnuki, M. Horikawa, R. Saito and J. Nemoto: “Direct electrical power generation from urine, wastes and biomass with simultaneous photodecomposition and cleaning,” *Biosens. Bioelectron.*, **23** (2007) 140-143.
- 16) M. Kaneko, H. Ueno, R. Saito, S. Yamaguchi, Y. Fujii and J. Nemoto: “UV-light activated decomposition/cleaning of concentrated biomass wastes involving also solid suspensions with remarkably high quantum efficiency,” *Appl. Catal. B*, **91** (2009) 254-261.
- 17) M. Kaneko, R. Saito, H. Ueno, J. Nemoto, Y. Fujii and A. Izuoka: “Highly efficient photoelectrochemical decomposition of aqueous ammonia by a mesoporous TiO₂ thin film closely correlated with evaporation,” *J. Jpn. Sol. Energy Soc.*, **37** (2011) 41-49.
- 18) M. Kaneko, R. Saito, H. Ueno, J. Nemoto and A. Izuoka: “Efficient photocatalytic decomposition of glucose, starch, and cellulose to CO₂ using a mesoporous semiconductor thin film,” *Catal. Lett.*, **141** (2011) 1199-1206.
- 19) M. Kaneko, S. Suzuki, H. Ueno, J. Nemoto and Y. Fujii: “Photoelectrochemical decomposition of bio-related compounds at a nanoporous semiconductor film photoanode and their photocurrent—photovoltage characteristics,” *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 3068-3074.

(2012年1月5日受理)