

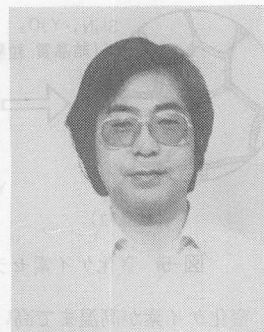
## ■ 解 説 ■

# 半導体電極・光触媒を用いる 太陽エネルギーの化学的変換

Chemical Conversion of Solar Energy by using  
Semiconductor Electrode or Photocatalyst

坂 田 忠 良\*

Tadayoshi Sakata



## 1. はじめに

エネルギーは人間が社会活動を営む基盤であり、文明の高さと経済的繁栄はその安定供給によっていってよい。モヘンジョダロ遺跡で知られる西北インド、巨大なピラミッドで有名なエジプト、「肥沃な三日月」といわれたメソポタミア、夏殷からの長い歴史をもつ黄河流域は人類の文明の発生地であるとともに、少くとも三千年以上その高度な文明と経済的繁栄を誇っていた。しかし古くから続いたその繁栄も、エジプト、メソポタミア、西北インドでは12世紀を境として、突如として衰亡してしまった。この原因は歴史学では大きな謎であったが、今日では、それが森林資源の枯渇によるエネルギー危機であったことがわかってきている。そのように中東・西北インドが衰退に向かったのに対し、黄河流域を中心とする中国（北宋）の文化と経済はかつてない発展をとげている。この理由は、山西省で大量の石炭が発見され、石炭利用というエネルギー革命が起きたことによる<sup>1)</sup>。それは陶磁器（宋磁）、火薬、活版印刷等の世界的発明を生み、宋代の商工業を発達させたのである。その時期の経済成長がいかに凄しいものであったかを示す証拠の1つに人口の急増があげられる。即ち1世紀の間に人口が2倍になったことである。そして当時の宋銭は東は日本から西は東アフリカまでの全域で通用する国際通貨となっている。類似の現象は16世紀のヨーロッパにも起っている。即ちイギリスでは製鉄原料としての木材の不足というエネルギー危機に直面している。これが契機になり、石炭コークスを利用した製鉄法が開発され（1709、アブラハム・ダービー）化石燃料の時代に入る。石炭の大量利用技術の開発によって産業革命が起り、ヨーロッパの科学文明を発達させ、その世界制覇を可

能にしたことはよく知られた事実である。このように歴史的にみてもエネルギーは文明の基礎になっているのである。

## 2. 太陽エネルギー変換と人工光合成

人類の文明は薪炭エネルギーに実に一万年以上は依存した。それに対し、現代を含めた石炭・石油に依存する時代は数百年の寿命しかみつもられない。化石燃料が数億年にわたる植物の光合成産物の蓄積に由来することを考えると、現代のエネルギー消費のすさまじさがわかる。そして、古代から現代にいたる人類の主たるエネルギー源は、太陽→植物（光合成）経由であることがわかる。生物が地球上に生息できる快適な環境を保証してくれているのは太陽であるし、衣、食、住すべてにわたってその恩恵に浴しており、我々が、いまさら太陽エネルギー利用を叫ぶまでもないといえる。しかし、現在われわれが目ざしているのは今までと違ったもっと積極的利用——文明の基礎であるエネルギーの獲得——であるといえよう。それは、太陽エネルギー変換者としての植物の働きを解明し、それと同等あるいはそれ以上の能力を獲得することを目指している。

太陽エネルギーの利用としては、①熱、②電気、③化学エネルギーの三形態が考えられている。このうち、熱利用は汲み置き型温水器でも知られるように、古典的利用法であるが、実用化という点では最も進んでいる。電気的変換についていえば、水力発電は、水力が太陽熱に由来するという観点から、一種の太陽エネルギー変換といえるが現在最も関心を持たれているのはSiを中心とする太陽電池であろう。これは、光のエネルギーを電子-正孔のポテンシャルエネルギーに直接変換する方法である。タービン等をまわす必要もない静的発電法で、まさに革命的な発電技術といえる。化学エネルギー変換は、やさしくいえば、水素等の

\* 分子科学研究所電子構造研究系 助教授

〒444 岡崎市民大寺町字西郷中38

“燃料”を作る問題である。この特徴はエネルギーを具体的な物質として（正確には化学結合のポテンシャルエネルギーとして）安定に貯蔵できるということにあるが、同時に物質合成の原料としても使えるという利点がある。このような利点をもっているが、太陽エネルギー変換法の中では最も新しい分野であるため、他の二者に比べ研究が遅れているのも事実である。しかし、化学エネルギー変換はなにも人間がはじめたことではない。植物が10億年前から行っていることである。植物が行っているのは光エネルギーを利用した水の酸化（ $O_2$ 発生）と炭酸ガスの還元（炭水化物の合成）であるが、これは太陽電池のなかで起る過程と類似していることがわかって来ている。即ち太陽電池は、電子と正孔を分離し、反対方向へ流す半導体素子であるが、植物の光合成系では、電子-正孔を分離した後に電子を $CO_2$ の還元につかい、正孔は水の酸化に使う。即ち、太陽電池と化学反応系の結合がマイクロ次元で実現された分子素子（molecular device）といえる。この植物の光合成によって年間2,000億トンの有機物（そのエネルギー含量は石油換算で実に600億トン、世界の総エネルギー需要（1980年）の約10倍）が水と炭酸ガスから合成されているのである。このような光化学反応を人工的に行おうとするのが人工光合成の目的である。

3. 半導体電極と光触媒

光→化学エネルギー変換を人工的に行うため半導体や色素を用いる。即ち、それらを光励起し、分離した電子と正孔を利用して、それぞれ、還元反応、酸化反応を行わせる。これによって光のエネルギーを化学系に変換貯蔵することができる。半導体は光電気化学

セルの光電極としてよく用いられる<sup>2-5)</sup>。また粉末・コロイド半導体は表面に金属等の触媒を担持して光触媒として用いられる<sup>6-9)</sup>。図-1に微粒子半導体/金属の光触媒と光電気化学セルを比較してある。光電気化学セルでは酸化側（anode）と還元側（cathode）が分離してあるが、光触媒では一体化している。光電気化学セルでは電解質を用いる必要があるが、光触媒系ではその必要もなく、気相中でも反応が進行するなどの違いがあるが、その働きは本質的に同じであることがこの図から理解できる。また光触媒としては、半導体のほかにクロロフィルやポルフィリン等の色素が用いられる<sup>10-12)</sup>。表1に光触媒の種類と使用形態をまとめる。半導体は、①電子・正孔のプールとして働く、②異相界面においてSchottkyバリアーのような電場勾配ができ、効率のよい電荷分離が実現できる、③表面が触媒作用の場となる、あるいは機能表面をつくることのできる等の固体固有の有利な特徴をもっており、現在、

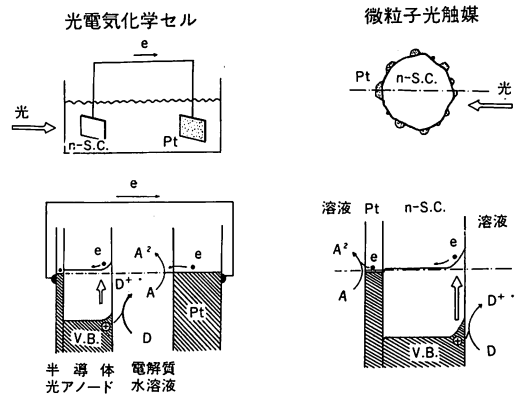


図-1 光触媒（Ptを担持したn型半導体微粒子）と光電気化学セル——模式図とエネルギーダイアグラム

表1 光触媒の種類と使用形態

光触媒	種類	使用形態	触媒	その他の特徴
半導体	TiO <sub>2</sub> , SrTiO <sub>3</sub> , ZnO, WO <sub>3</sub> , GaP, CdS, Si, CdSe, MoS <sub>2</sub> , WSe <sub>2</sub> ……	電極	Pt, Pd, RuO <sub>2</sub> 等を半導体表面につけて	pn接合を作るのが容易。精密な表面修飾が可能。電極電位のコントロールと電流を観測できる。
		微粒子（粉末・コロイド）		表面積が大きい。電解質不用。気相でも可。電極電位のコントロールと電流観測不可。微粒子効果。
色素	Ru錯体、アクリジンイエロー、ポルフィリン誘導体（Zn TPP, Zn TPPS, Zn TMPyP…）、クロロフィル、フルオレッセイン誘導体	均一溶液、あるいは半導体上に吸着させ色素増感効果を利用	Ptコロイド（H <sub>2</sub> 発生用）RuO <sub>2</sub> （O <sub>2</sub> 発生、H <sub>2</sub> 発生用）	通常チルビオロゲン（MV <sup>2+</sup> ）のような電子キャリアーやPtコロイドのような触媒と組み合わせて用いる。

色素より優位にあるといつてよい。本稿では主として半導体について述べる。

#### 4. どのような化学反応を用いるか

このように半導体等の光触媒を用いて太陽光のもつ量子エネルギーを酸化還元反応を通し、化学結合のポテンシャルエネルギーに貯えるわけであるが、反応物とその反応に対しては次のような条件が満たされることが望ましい。

- 貯えられるエネルギーが大きいこと（移動した電子あたりの自由エネルギー変化 ( $\Delta G^\circ$ ) が大きいこと。
- エネルギー媒体としての反応物が地上に得やすい形で多量に存在すること。またそれが無毒・無害でもあること。
- 逆反応によってもとに容易にもどること。即ち、循環系を形づくること。
- 得られる反応生成物がエネルギー物質ばかりではなく、化学合成材料の観点から見ても興味があること。

このような条件からみて興味あるエネルギー蓄積型反応の例を表2に示す。いくつもの反応のなかで現在一番興味をもたれているのは(1)の水の光分解である。これは原料である水が地球上に無尽蔵にあることと、えられる水素がクリーンエネルギーであること、水素はさらに合成原料（アンモニア合成、金属製錬、半導体合成、石油脱硫、メタノール合成等）としての用途がある。また一電子移動あたりに蓄積される自由エネルギー  $\Delta G^\circ$  も 1.23 eV と太陽の強い波長領域のエネルギー（1.4～2.5 eV）より少し小さいくらいである。これらは a)～d) のすべての条件をみたしており、水は理

表2 エネルギー蓄積型反応の例と移動した電子あたりの自由エネルギー増加 ( $\Delta G^\circ$ )

反 応	$\Delta G^\circ$ (移動した電子あたり, eV)
(1) $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$ 水分解	1.23
(2) $\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ 過酸化水素合成	0.69
(3) $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2$	1.21
(4) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCOOH} + 1/2\text{O}_2$ } 炭酸ガス固定	
(5) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NH}_3 + 3/2\text{O}_2$ }	1.17
(6) $\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$ }	
(7) $\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{NO}$ } 窒素固定	
(8) $2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ ヨウ化水素分解	0.54
(9) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/6\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2$ 光合成	1.25

想的なエネルギー媒体といえる。表の(2)は水分解の変形としての過酸化水素の合成, (3), (4)は炭酸ガス固定, (5)～(7)は窒素固定である。現在までのところ、これらの反応の効率が悪く、しかし、(8)のような、より容易な反応においては Si 電極を使ってエネルギー変換効率～10%という高い効率がえられている（坪村、中戸ら<sup>13)</sup>）。(2)から(7)までの反応をみるとわかるように(1)の水分解が基本になっている。CO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>の反応においては水のHやOがCO<sub>2</sub>のCやN<sub>2</sub>のNに捕えられた形をしている。(9)は植物の光合成反応である。これも(1)の水分解の変形であることがわかる。

#### 5. 半導体を使った水の光分解

##### 5.1 電 極 系

半導体を光電極として水の分解に成功した典型は、1971年に発表された本多・藤嶋効果である<sup>14)</sup>。すなわち、TiO<sub>2</sub>半導体電極を413nm以下の波長の光で照射したとき、その表面からO<sub>2</sub>が発生し、対極であるPt電極からH<sub>2</sub>が発生することが見いだされた。これは水分解の新方法として注目をあびた。しかし、TiO<sub>2</sub>のバンドギャップ (E<sub>g</sub>) が3.0 eVと大きく、紫外光しか吸収できない、また外部電圧（あるいは酸、アルカリの中和エネルギーの利用）なしの分解効率は悪く、10<sup>-3</sup>～10<sup>-4</sup>の量子効率である。これは、TiO<sub>2</sub>の伝導帯のエネルギーレベルがH<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>の酸化還元電位とあまりちがわないためと考えられている<sup>15)</sup>。伝導帯の位置がTiO<sub>2</sub>より高いSrTiO<sub>3</sub>では効率がよくなるが、E<sub>g</sub>が3.2 eVと大きくなる。一方、太陽光利用の観点から有利なE<sub>g</sub>の小さな半導体、たとえばSi, CdS, GaP, GaAsなどは光照射下では不安定である。このような問題を解決するため多くの研究が行われている<sup>16, 17)</sup>。水分解はH<sub>2</sub>発生にわけられるがとくにO<sub>2</sub>発生用光電極に大きな問題があるといつてよい。O<sub>2</sub>発生用光電極の安定化・高効率化に対し、種々の試みがあるが、大別すると次のように分類できる。1) 可視光に感じる安定な半導体の探索。たとえばFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (E<sub>g</sub>=2.2 eV), WO<sub>3</sub> (E<sub>g</sub>=2.8 eV), RuS<sub>2</sub> (E<sub>g</sub>=1.2～1.8 eV) のようなn-型半導体が安定に水を酸化し、O<sub>2</sub>を発生しうることが見いだされた。2) 表面修飾による安定化の試み。Si (E<sub>g</sub>=1.1 eV), GaP (E<sub>g</sub>=2.4 eV), CdS (E<sub>g</sub>=2.4 eV) などのような水中光照射下で不安定な半導体の表面に金属薄膜<sup>18)</sup>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のような安定な半導体薄膜<sup>19)</sup>, あるいはRuO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>発生用触媒) を含む有機導電性膜<sup>20)</sup> で被覆する。とくに半導体

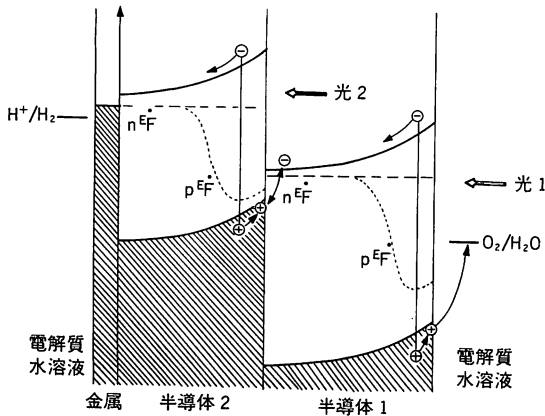


図-2 2種類の半導体を重ね合わせたn-n接合による水分解。2段階励起を使う。

を重ね合わせる方向は2つの半導体の光起電力を利用するとともに、波長分割によって太陽光を有効に利用できる。図-2に、このような考えによる水分解用n-n接合電極のアイデアを示す<sup>2)</sup>。3)ドーピング。これはTiO<sub>2</sub>、SrTiO<sub>3</sub>のような、安定ではあるが可視光を吸収しない半導体にCr、Ru等の酸化物をドーピングして可視部に感度をもたせる<sup>21,22)</sup>。この場合、ドーパントが再結合中心になって効率が上がらない場合が多いようである。このようにO<sub>2</sub>発生用光電極に対し、種々の試みがあるが、まだ所期の成果をあげるにいたっていない。

一方、水分解の半反応であるH<sub>2</sub>発生を半導体光電極で行う研究も盛んである。Ruを少量付着したp-InP (E<sub>g</sub>=1.35eV)<sup>23)</sup>、PdやPtで表面を被覆したSi<sup>13)</sup>で比較的安定なH<sub>2</sub>発生用光カソードが得られている。また層状化合物であるp-WSe<sub>2</sub> (E<sub>g</sub>≅1.6eV)は単独でも安定に水素を発生するようである<sup>24)</sup>。

このようにO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>を半導体光電極で発生させようとする試みは盛んである。しかし、可視光を利用する場合、単一半導体で効率よく水を完全分解(O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>共に発生させること)することは困難であり、光アノードと光カソードを同時に用い、両極を照射したり<sup>25)</sup>、E<sub>g</sub>の異なる2つの半導体を重ねたりすることが必要であろう<sup>2)</sup>。後者に類似した試みとしてn-TiO<sub>2</sub>とn-CdSとをレドックス溶液で電気的に接合した複合電極の例がある<sup>26)</sup>。

## 5.2 微粒子系

半導体粉末を使った水分解は、1960年代のなかば、ソ連のKrasnovskiiとBrinによって行われた。彼らはWO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZnO粉末を水に懸濁させFe<sup>3+</sup>等を電

子受容体として加え、光照射下でO<sub>2</sub>の発生を観測した<sup>27)</sup>。これは半導体粉末系による水分解の最初の例であったといえる。その後TiO<sub>2</sub>、SrTiO<sub>3</sub>粉末による例がある<sup>28,29)</sup>。このような半導体粉末にPt、Rh、NiO、RuO<sub>2</sub>などを担持すると、光触媒活性が飛躍的に向上するとともに、長時間のH<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>の同時発生が可能であることがわかってきた<sup>30~33)</sup>。とくに最近、Grätzelらは、RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ptコロイドによる水の完全分解は量子効率30% (波長: 320nm)を報告している<sup>34)</sup>。

またCdSもPtとRuO<sub>2</sub>を担持するとH<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>が化学量論的に発生するといっている<sup>35)</sup>。これらの結果は、まさに驚きに値するものであるが、まだ他のグループでは追試に成功していないようである。また佐藤らは強アルカリ条件下、気相法によって、TiO<sub>2</sub>(アナターゼ型)粉末で効率よく水が分解されることを見いだしている。これらは電極系とちがった特徴をもつ水分解のシステムであり、今後の発展が期待される。

## 6. 有機物と水の反応による光触媒的水素発生

水の完全分解では水素・酸素が同時発生し、粉末光触媒を使う閉鎖系では爆鳴気となるため危険である。しかも閉鎖系では酸化生成物と還元生成物が分離できない。このため、水の分解系では容易に逆反応がおこる。これが微粒子光触媒での水分解の効率の悪さの主な原因になっている。ところが同じ系に種々の有機物を加えることによって、水素発生効率を10~10<sup>3</sup>倍も向上させることがわかった。従来、Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>などの分子光触媒などを使って、EDTA、アスコルビン酸、システインなどの酸化されやすい、限られた種類の有機物が電子供与体として用いられて来た。これらは、不可逆的に酸化分解されやすく、よく"sacrificial agent"と呼ばれる。水素発生に興味の重点が置かれているからである。また、Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>などの分子光触媒の場合、酸化力が弱く、限られた有機物しか分解できない。これに対し、TiO<sub>2</sub>、CdS、MoS<sub>2</sub>の半導体光触媒を使うとき、非常に多くの有機物を酸化できると共に、水を還元し水素を発生できる<sup>36~38)</sup>。そして、有機物が水によって酸化されるという全く新しいタイプの反応が浮び上がってくる。RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ptのような粉末光触媒を使うと、活性炭や有機物は最終的にはCO<sub>2</sub>にまで酸化される<sup>36~49)</sup>。メタノール<sup>42)</sup>、エタノール<sup>43)</sup>、エチレングリコール、グリセリン<sup>47)</sup>などと水の反応では、水素発生量子率は40~60%にまでのぼり、激しい水素発生がみられる<sup>42,43)</sup>。表3に代表的な反応例を示

表3 水と炭素・有機化合物の光触媒反応による H<sub>2</sub> 発生 の例

(1) $C + H_2O \longrightarrow H_2 + CO$	} 光水性ガス反応
(2) $C + 2H_2O \longrightarrow 2H_2 + CO_2$	
(3) $CH_3OH + H_2O \longrightarrow 3H_2 + CO_2$	} アルコール類の反応
(4) $C_2H_5OH + 3H_2O \longrightarrow 2CO_2 + 6H_2$	
(5) $CH_3COOH + 2H_2O \longrightarrow 2CO_2 + 4H_2$	有機酸の反応
(6) $C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \longrightarrow 6CO_2 + 12H_2$	炭水化物 (グルコース) の反応
(7) $C_{16}H_{34} + 32H_2O \longrightarrow 16CO_2 + 49H_2$	長鎖炭化水素の反応
(8) $NH_2CH_2COOH + 2H_2O \longrightarrow 3H_2 + NH_3 + 2CO_2$	アミノ酸 (グリシン) の反応
(9) $(-CH_2-CHCl)_n + 4H_2O \longrightarrow 5H_2 + 2CO_2 + HCl$	ポリ塩化ビニルの反応
(10) $\left[ CH_2NHCONH \right] + 3H_2O \longrightarrow H_2 + 2NH_3 + 2CO_2$	尿素樹脂の反応

す。これらの反応式をみてわかるのは「水が酸化剤」として作用していることである。例えばセルロース (脱脂綿) を重水 (D<sub>2</sub>O) に入れ、TiO<sub>2</sub>/Pt で分解するとき、発生する水素のうち D<sub>2</sub> が 92% 以上もある<sup>48)</sup>。また用いる半導体の伝導帯のエネルギー準位と水素発生の間には相関がある。これらの事実、伝導帯に励起された電子が、水を還元していることを示している。実際表 3 の式(3)に示すメタノールの反応では H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> の生成比が 3 : 1、式(6)のグルコースの反応では 2 : 1、長鎖炭化水素であるノルマルヘキサデカンの分解 (式(7))では 3 : 1 が実測値もこの値になる。それとともに、既知量の砂糖や、ノルマルヘキサデカン、メタノールを入れた場合、最終的にこの式で予想される量の H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> が生成することが示された<sup>41)</sup>。このことは、水が酸化剤として反応に関与していることを示している。このような方法は、種々のバイオマス<sup>48, 49)</sup>、人工高分子<sup>49)</sup>、化石燃料<sup>37)</sup> と水の反応による水素発生に適用できる。現在のところ、水素発生効率はアルコール類にくらべ悪いが改善の余地がある。よく知られているように、植物の光合成では水が酸化され、酸素が発生する。同時に炭酸ガスは、炭水化物にまで還元される。そして、油脂、タンパク質などの有機物が合成される。このような自然界における太陽エネルギー変換と有機資源と水から水素をとり出す光触媒反応を組み合わせると水を完全分解することができる<sup>48, 49)</sup>。この方式を図-3に示す。光触媒反応では、半導体中に光励起でできた電子と正孔の強い還元力と酸化力を利用しているので、藻類や菌類を作った水素発生、発酵とちがいで、pH や温度等の微妙な制御なしに簡単に水素を発生できるところにある。しかし、この方法もまだ実用から遠いといってよい。一つは可視光で高活性な光触媒はまだ完成されていない。数十にのぼる半導体のうち、

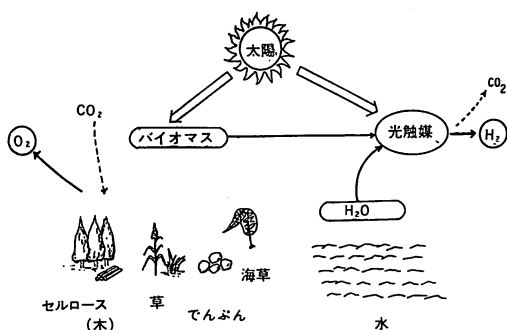


図-3 光触媒反応と光合成との組み合わせ。太陽エネルギーは光合成産物に貯蔵され、それを光触媒反応で水素発生に利用する。全システムは半人工的である。全反応は、水の完全分解になる。

可視光で活性が高いのは CdS である。しかし、CdS は光溶解の不安定性と Cd の毒性に問題がある。この意味で、水分解の項でのべたのと同じ理想的な半導体材料の開発の問題が残っている。可視光で感度を高める方法の一つとして色素増感も、微粒子系では表面積が大きいので、生きる余地がある。橋本らは、TiO<sub>2</sub>/Pt 微粒子光触媒を、Ru (bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> によって色素増感すると、可視光によって 4.6 μmol/h (λ > 440nm) の水素をえている。一見これは活性が悪いように見えるが、吸着、あるいは拡散層内にある Ru (bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> によって吸収された光の量から見積った、真の量子効率率は 30% を越える と推定している<sup>50)</sup>。また Pellizzetti はある種の白金錯体は TiO<sub>2</sub> 表面にうまく吸着し、色素増感による水素発生は、Ru (bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> を用いた均一系での水素発生速度に匹敵するといっている。これらの結果は色素増感の将来性を示唆するものとして興味深い。金属触媒を表面に担持した微粒子半導体は Noziki らのいう「photochemical diode」<sup>51)</sup> として理解できる

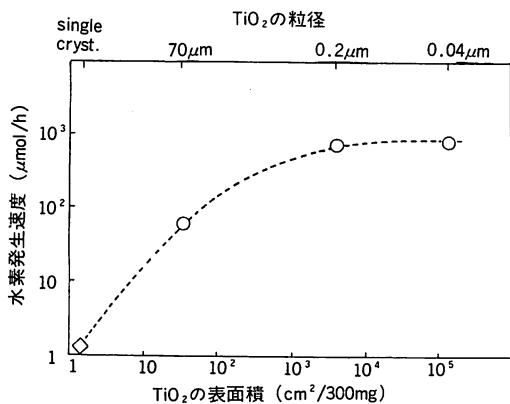


図-4 光触媒の微粒子効果

が、電極系とちがう特徴をもっている。その1つは微粒子効果である<sup>47)</sup>。図-4はエタノール：水(1:1)混合系での水素発生速度のTiO<sub>2</sub>粒子径(あるいは表面積)依存性を示している<sup>47)</sup>。この図中、左端に◇で示してあるのはTiO<sub>2</sub>単結晶(10mm×10mm×1.5mm)とオーミック接触したPt板(10mm×10mm×1.5mm)からなるいわゆる photochemical diode の活性であり、2 μmol/h と小さい。これに対し、TiO<sub>2</sub>の粒径が小さくなると800 μmol/h と400倍以上の活性の増大がみられる。この効果は通常の触媒効果、即ちカソード反応(水素発生、暗反応)における表面増大が1つの原因であるが、それだけでは説明できない。いくつかの原因が考えられるが、一番重要なことは、半導体の粒径が正孔(あるいは電子)の拡散距離よりも小さくなったことであろう。このとき光で生成した正孔は再結

合をまぬがれて容易に半導体表面に到達し、反応に有効に関与できる。これは、微粒子系に特有の新しい様相である<sup>47,52)</sup>。

### 7. 光触媒反応の有機合成への応用

半導体光触媒反応は酸化還元反応であるので、水素発生、CO<sub>2</sub>還元、N<sub>2</sub>固定などの反応だけでなく、種々の合成反応への応用が考えられる。前項では、種々の有機化合物を酸化しながら、水を還元することを考えた。この反応は、水に注目すると水素製造ということになるが、有機物に注目すると有機反応になる。たとえば、エタノールと水の反応ではCO<sub>2</sub>にまで酸化される途中の段階でアセトアルデヒド、酢酸などが生成する<sup>43)</sup>。このような反応は、有機合成法として活用できる。実際、ベンゼンからフェノール、トルエンからクレゾールへの一段階での合成は、この観点から注目されている<sup>53~56)</sup>。また、このような反応に対し、適当な半導体を選ぶことによって反応を制御できる可能性がある<sup>9)</sup>。エタノールと水の反応の場合、TiO<sub>2</sub>/Ptではアセトアルデヒド、酢酸、そして酢酸の分解まで進行するが、CdS/Ptでは酢酸どまりである<sup>37)</sup>。これは、CdSの正孔の酸化力がTiO<sub>2</sub>のそれより弱いためと考えられる。このように半導体のエネルギー単位を考慮すれば、適当な酸化力、還元力を得ることができよう。また、表面に担持する触媒を選ぶことによって、反応に選択性を持たせることも可能になると思われる。これらのことは、種々の合成反応への応用の可能性を示

表 4 有機合成の観点から興味ある光触媒反応の例

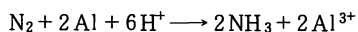
反 応	文 献	反 応	文 献
(1) CH <sub>3</sub> COOH → CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub>	57)	(9)	
(2) CH <sub>3</sub> OH → HCHO + H <sub>2</sub>	42)		
(3) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH → CH <sub>3</sub> CHO + H <sub>2</sub> $\xrightarrow{H_2O}$ CH <sub>3</sub> COOH + 2H <sub>2</sub>	43)		
(4) (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH → (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub>	58)		
(5)	59)	(10)	
(6)	53)		
(7)	54~56)	(10)	
(8)	54~56)		
	54~56)		60)
	54~56)		61)

唆するものである。表4に今まで研究された光触媒反応のいくつかの例をあげる。

## 8. 炭酸ガスの還元と窒素固定

表2に示したように、炭酸ガスと窒素の固定は水の分解の次にくる大きな目標であろう。炭酸ガスは、生物の呼吸、腐敗、分解、あるいは化石燃料の燃焼などの過程で生じる炭素化合物の最終酸化生成物であり、 $C_1$ 化合物中最も安定かつ反応性の低いものである。しかし、植物はいとも簡単に $CO_2$ を還元し、炭水化物をつくっている。しかし、我々の光触媒の炭酸ガス還元はまだ幼稚な段階である。1978年 Hemminger らは、 $SrTiO_3$  単結晶と、 $pt$  からなる光化学ダイオードを用いて、気相の水と $CO_2$ から $CH_4$ を生成することを見いだしているが、現在では疑問視されているようである。Halmannはp-Gapを光電極として、 $HCOOH$ 、 $HCHO$ 、 $CH_3OH$ の生成を報告している<sup>62)</sup>。 $n-TiO_2$ とp-GaPの2つの電極を同時に光照射したとき $CH_3OH$ の生成の電流効率は60%にも達している。また、種々の半導体粉末でも、 $HCOOH$ 、 $HCHO$ 、 $CH_3OH$ 、 $CH_4$ の生成が報告されている<sup>63)</sup>。

$N_2$  固定に半導体光触媒反応を応用したのは1977年 Schrauzer と Guth である。彼らは $TiO_2$ にFe, Co, Mo, Niをドーピングすることにより、 $N_2$ 固定の活性を上げた。反応は表2の(5)、(6)に相当し、 $H_2O$ を酸化し $N_2$ から $NH_3$ 、 $N_2H_4$ を生成するのに成功した<sup>29)</sup>。光電極反応ではDicksonとNozikがp-GaPを光カソードに、Alをアノードにチタンイソプロポキシドと $AlCl_3$ のL2-ジメトキシエタン溶液を用い $NH_3$ の生成に成功した<sup>64)</sup>。この反応の1つの特徴は、アノードであるAlの溶解反応に伴う還元力を利用している点にある。このため全反応の自由エネルギー変化は次式で示すように負になる。



$$\Delta G^\circ (\text{一電子移行あたり}) = -1.72\text{eV}$$

$\Delta G^\circ$ は大きな負の値を示すにもかかわらず、この反応は光照射が不可欠である。 $N_2$ 還元の高活性化エネルギーが非常に高いことを示唆している。この例のほかにもいくつかの例があるが詳しくは他の文献(たとえば文献9))を参考にされたい。いずれにせよ、ハーバーボッシュを乗り越えた。常温常圧の $N_2$ 固定反応にはほど遠く、大きな問題が残っている。

## 9. 終りに

光電極・光触媒反応の研究はこの10年、著しい進歩を遂げたといつてもよいが、太陽光による水分解を中心とする人工光合成の実用化という夢からはほど遠い。

現在、世界的不況、省エネ・脱石油への努力のため石油が安くなり、一時ほど「エネルギー」という言葉をあまり聞かなくなった。しかし、安いといつても現在の石油の値段は4、5年前と同じであり、長い目で見れば、一時的小康であろう。一般にどのように優れた技術でもそれに先行して10~30年の基礎研究の期間が必要といわれる。人工光合成は、化石文明に基づいた現代文明を超越する大道であり、それを実現するため、基礎研究の着実な積み重ねが今求められている。

## 参考文献

- 1) 堺屋太一 ; 日本人への警告(1982), プレジデント社.
- 2) H. Gerischer, "Solar Energy Conversion", Topics in Applied Physics, vol. 31, ed. B. O. Seraphin, Springer (1979)
- 3) 坪村宏; 光電気化学とエネルギー変換(1979), 東京化学同人.
- 4) 本多健一, 藤嶋昭; 応用物理, 50, 401(1981)
- 5) 藤嶋昭; 化学総説 No 39, "無機光化学", 日本化学会編, 学会出版センター(1983) p. 97
- 6) 渡辺正, 滝沢卓朗, 本多健一; 触媒, 20, 370(1978)
- 7) K. I. Zamaraev, V. N. Parmon, Catal. Rev.-Su. Eng., 22 261(1980)
- 8) 窪川裕, 安保正一; 触媒, 23, 189(1981)
- 9) 坂田忠良; 化学総説 No 39, "無機光化学", 日本化学会編, 学会出版センター, (1983) p. 118
- 10) 田伏岩夫, 松尾拓編; "明日のエネルギーと化学——人工光合成", 化学同人(1979)
- 11) 田附重夫, 喜多村昇; 化学, 36, 88(1981).
- 12) 坂田忠良; 科学, 51, 744(1981)
- 13) Y. Nakato, A. Tsumura, and H. Tsubomura, Chem. Lett., 1071(1982)
- 14) A. Fujishima and K. Honda, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1148(1971); Nature, 238, 37(1972)
- 15) T. Ohnishi, Y. Nakato and H. Tsubomura, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 79, 523(1975)
- 16) H. P. Maruska and A. K. Ghosh, Solar Energy, 20, 443(1978)
- 17) 中戸義禮, 坪村宏; 化学, 36, 409(1981)
- 18) Y. Nakato, K. Abe, and H. Tsubomura, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 80, 1002(1976)
- 19) H. Morisaki, M. Ono, H. Dohkoshi and K. Yazawa Jpn. J. Appl. Phys., 19, L 148(1980)

- 20) A. J. Frank and K. Honda, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1933(1982)
- 21) Y. Matsumoto, J. Kurimoto, T. Shimizu and E. Sato, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1040(1981)
- 22) M. Matsumura, M. Hiramoto and H. Tsubomura, *J. Electrochem. Soc.*, to be published.
- 23) A. Heller and R. G. Vadimsky, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 1153(1981)
- 24) H. Tributsch, "Solar Energy Materials", Springer-Verlag, New York.(1982).
- 25) H. Yoneyama, H. Sakamoto and H. Tamura, *Electrochim. Acta*, **20**, 341(1975)
- 26) Y. Nakato, N. Takamori and H. Tsubomura, *Nature*, **295**, 312(1981)
- 27) A. A. Krasnovskii and G. P. Brin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **147**, 656.(1962), *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **168**, 1100(1966)
- 28) H. Yoneyama, M. Kozumi and H. Tamura, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **52**, 3449(1979)
- 29) G. N. Schrauzer and T. D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7189(1977)
- 30) S. Sato and J. M. White, *Chem. Phys. Lett.*, **72**, 85(1980)
- 31) T. Kawai and T. Sakata, *Chem. Phys. Lett.*, **72**, 87 (1980)
- 32) J. M. Lehn, J. P. Sauvage and R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.*, **4**, 623(1980)
- 33) K. Domen, S. Naito, M. Soma, T. Ohnishi and K. Tamaru, *J. C. S. Chem. Comm.*, 543(1980)
- 34) D. Duonghong, E. Borgarello and M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4685(1981)
- 35) K. Kalyanasundaram, E. Borgarello and M. Gratzel, *Helv. Chim. Acta*, **64**, 362(1981)
- 36) 川合知二, 坂田忠良; 現代化学, 1月号, 52(1981)
- 37) 坂田忠良, 川合知二; 有機合成化学, **39**, 589(1981)
- 38) T. Sakata and T. Kawai, "Energy Resources by Photochemistry and Catalysis", M. Gratzel Ed., Academic Press, (1983)
- 39) T. Kawai and T. Sakata, *Nature*, **282**, 283(1979)
- 40) T. Kawai and T. Sakata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 1047
- 41) T. Kawai and T. Sakata, *Nature*, **286**, 474(1980)
- 42) T. Kawai and T. Sakata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 694.
- 43) T. Sakata and T. Kawai, *Chem. Phys. Lett.*, **80**, 341(1981)
- 44) T. Kawai and T. Sakata., *Chem. Lett.*, **1981**, 81.
- 45) S. Sato and J. M. White, *Chem. Phys. Lett.*, **70**, 131(1980)
- 46) S. Sato, J. M. White, *J. Phys. Chem.*, **85**, 336 (1981)
- 47) T. Sakata, T. Kawai and K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **88**, 50(1982)
- 48) T. Sakata and T. Kawai, *Nouv. J. Chim.*, **5**, 279 (1981)
- 49) T. Kawai and T. Sakata, *Chem. Lett.*, **81**(1981)
- 50) K. Hashimoto, T. Kawai and T. Sakata, *Nouv. J. Chimie*, **7**, 249(1983)
- 51) A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.* **30**, 567(1977)
- 52) 坂田忠良, 化学工業, **33**, 1068(1982)
- 53) I. Izumi, W. W. Dunn, K. O. Wilbourn, Fu-Ren F. Fan and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3207(1980)
- 54) M. Fujihira, Y. Sato and T. Osa, *Nature*, **293**, 206 (1981)
- 55) M. Fujihira, Y. Sato and T. Osa, *J. Electroanal. Chem.*, **126**, 277(1981)
- 56) 藤平正道; 化学工業, **33**, 1086(1982)
- 57) B. Krauetler and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7729(1978); **100**, 2239, 5985(1978)
- 58) 有光聡, 今福司, 塩島勲; 光化学討論会要旨集(1980), p. 292
- 59) 有光聡, 今福司, 塩島勲; 光化学討論会要旨集(1981), p.197
- 60) T. Kanno, T. Oguchi, H. Sakuragi and K. Tokumaru *Tetrahedron Lett.*, **21**, 467(1980)
- 61) J. W. Pavlik and S. Tantaynon, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6755(1981)
- 62) M. Halmann, *Nature*, **275**, 115(1978)
- 63) T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi and K. Honda, *Nature*, **277**, 637(1979)
- 64) C. R. Dickson and A. J. Nozik, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 8007(1978)