

### 3. 解 説

#### 光エネルギーによる水素製造

分子科学研究所 坂田 忠 良

##### 1. はじめに

光電極・光触媒の研究はこの10数年の間に大きな進歩をとげて来た。<sup>1)</sup>これはエネルギー、とくに太陽エネルギーの利用の問題と深くつながっている。太陽エネルギー利用のうち、熱利用と電気変換は実用にむかって着実な進歩をとげている。たとえば熱利用は、家庭の屋上に設置された熱水器にみられるようにすでに一般に普及している。また電気への変換は、アモルファス太陽電池をはじめ太陽電池の低コスト、高効率化が進み、電卓など民生品への応用が行われている。<sup>2)</sup>次の段階として考えられる太陽光発電は夢ではなくなりつつあるといつてよい。

これに対し化学変換はやゝたちおけているが、化学エネルギー（やさしくいえば燃料）のもつ優れた貯蔵性、輸送性と同時に物質合成の原料としての多彩な用途——たとえば肥料、医薬、繊維、高分子材料など——を考えると、この分野は大きな発展性を秘めている。

##### 2. 植物の光合成と人工光合成

化学変換は、人間がこれからはじめて行うことではない。植物という偉大な先達がいる。光合成はまさに太陽光エネルギーの化学変換であり、これによって年間2000億トンもの有機物が合成されている。これは、人類の総エネルギー消費量の6~10倍にあたと推定され、地上最大の化学反応となっている。我々の生命活動のエネルギー源をこれにあおいていることは重要な周知の事実である。図1に光合成と物質循環の世界の模式図を示す。

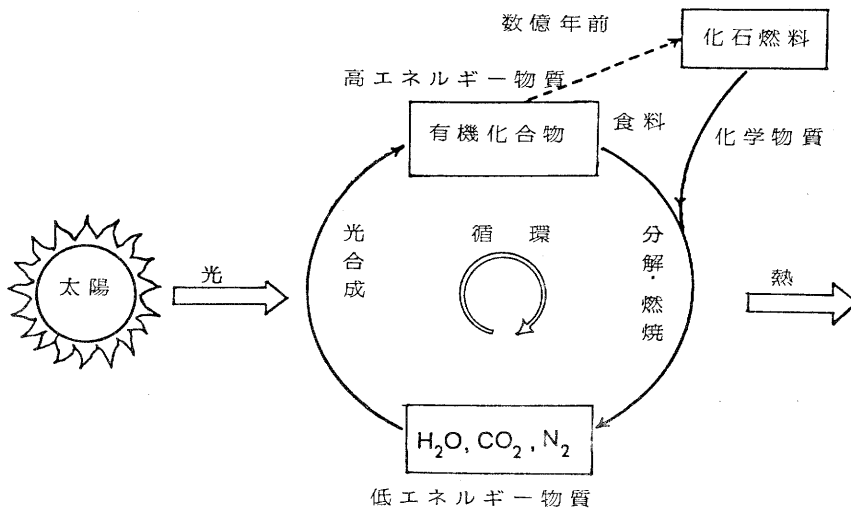


図1. 地上におけるエネルギーと物質の循環

植物は水、炭酸ガス、窒素のような非常に安定な素材を活性化して有機物を合成している。このような素材はイ) 地上に多量に存在する、ロ) それから有機物を合成できる、ハ) 無毒、無害である、ニ) 分解してもとにもどる、即ち循環系を形づくる等の優れた特徴をもっている。我々が光化学変換を考えると、植物の光合成にならって、このような素材を用いるのは理にかなっている。表1には現在考えられているエネルギー蓄積型の反応例と光合成反応を示す。(2)~(6)の化学式に示されるように、これらの反応はすべて“水を還元剤”としており、(1)の水の分解反応が基本になっていることがわかる。これらの反応は、植物の行っている光合成との類似から人工光合成と呼んでもよいであろう。いろんな、エネルギー蓄積型反応が考えられるか、なかでも水分解、炭酸ガス還元、窒素固定は人工光合成の三本の柱というべき重要な反応である。とくに水の分解によって製造される水素は、未来の水素エネルギーシステムを支えるものと期待される<sup>3)</sup>。表2にはエネルギーとしての水素のもつ優れた性質とともに、原料としての水素の用途を示す。

表1. 光触媒反応による人工光合成反応(1)~(5)と光合成(6)

反 応		$\Delta G^\circ$ / 移動電子あたり
(1) $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$	水 分 解	1.23 eV
(2) $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 3/2 \text{O}_2$	炭酸ガス固定	1.21
(3) $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{O}_2$		1.06
(4) $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{NH}_3 + 3/2 \text{O}_2$		窒 素 固 定
(5) $\text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$	1.10	
(6) $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/6 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2$	光 合 成	1.25

エネルギーとしての水素		原料としての水素
3E	Ecological 水から水への 自然サイクル	○ アンモニア製造→肥料 $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$
	Energetic 反応が早く 大きな仕事率	○ メタノール, 過酸化水素の製造 ○ 石油精製・脱硫 ○ 有機化合物の水素添加 (マーガリン, サラダオイル・洗剤)
	Economical 新しい経済システム (太田時男氏) <sup>3a, b)</sup>	○ 金属の製錬 金属酸化物 + $H_2$ → 金属 + $H_2O$

表2. エネルギーおよび原料としての水素のもつ性質と特徴

### 3. 光触媒の原理

水, 炭酸ガス, 窒素等多くの反応物はそれ自身, 太陽光(可視部を中心とする波長領域の光)を吸収しないので光 → 化学反応の仲介者 — 光触媒 — を用いる必要がある。

光触媒として色素や半導体が用いられる。即ち色素や半導体の光励起で生じた電子と正孔を用いて, それぞれ還元, 酸化反応を行わせる。図2に分子軌道の描像で光触媒の原理を示す。この図に示すように光触媒の励起によって電子を移動させることができる。この原理を使って, 光エネルギーを化学系に変換貯蔵できる。植物の光合成系では, 光触媒に対応するのはクロロフィル分子である。光合成系では, マンガン酵素や電子伝達系で構成される光化学系I, IIが有機的な一つの光触媒系を形づくっている。それは光 → 化学エネルギー変換のための分子素子(molecular device)ともいえるものである。光触媒としての半導体は図3に示したように電極として用いる場合と, 微粒子として用いる場合がある。このうち半導体微粒子にはイ) 電解質が不用である, ロ) 表面積が大きく表面反応に有利である, ハ) 酸化・還元サイトが近接している, ニ) 電位浮遊効果<sup>4)</sup>が期待できる, ホ) 量子サイズ効果<sup>5, 6)</sup>がある, ヘ) 粒径がキャリアの拡散長より小さくなると高い効率が期待できる<sup>7)</sup>などの電極系にないユニークな特徴がある。狭義には, このような半導体微粒子(しばしば金属触媒を表面に担持している)を光触媒と呼び慣わしている。通常の触媒(熱反応のための)は微粒子を用いることから来ていると思われる。しかし図3に示すように, 電線をとって両極を一体化したものは“光化学ダイオード”<sup>8)</sup>と呼ばれ, 微粒子光触媒の働きと本質的に同じである<sup>7)</sup>。従って広義には, 半導体電極系も光触媒に含めて考えることができる。また微粒子の極限である色素も, 光合成系のクロロフィルにみられるように光触媒作用を有し, 分子光触媒といってよい。

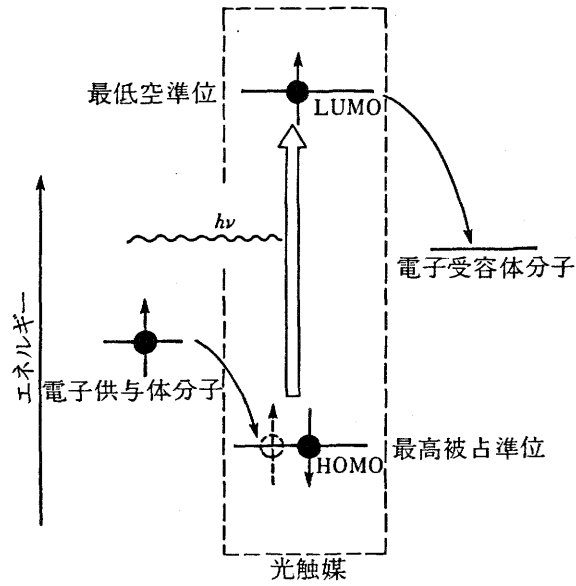


図2. 光触媒の働き, 光触媒分子の光励起を仲介して電子が電子供与体から電子受容体に移動する。

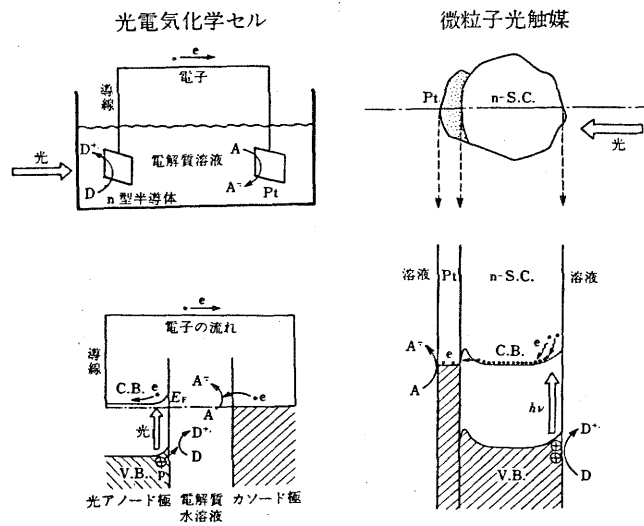


図3. 半導体微粒子光触媒 (ptを担持したn型半導体微粒子) と半導体電極を使った光電気化学セルの比較

#### 4. 水の光分解

水素は現在、石油・天然ガスの熱分解によっているが、未来の水素エネルギーシステムでは、水素源としては水以外のものは考えられない。<sup>3, 9)</sup> 水分解による水素製造法として1)直接熱分解法、2)熱化学法、3)電気分解法、4)光電気化学・光触媒法などがある。ここで解説するのは4)の方法である。これは(太陽)光を使うこと、温和な条件で反応をおこせる等の特徴をもっている。この場合、用いる光触媒の種類によって1)色素、2)半導体、3)半導体+色素(色素増感法)の3つに分類できる。

##### 4-1 色素—分子光触媒—を用いる系

色素を用いる系は、光合成に用いられているクロロフィルとの関連で多くの人によって研究されて来た。1977年 Koryakinらはアクリジンイエローを光触媒にして水素発生に成功した<sup>10)</sup>が、これはEDTAやシステインなどの酸化されやすいもの、いわゆる“犠牲試薬”(sacrificial agent)を用いたものであり、水の完全分解ではない。水素発生に注目したこのような反応は、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ や金属ポルフィリン等を光触媒に、メチルビオロゲン( $\text{MV}^{2+}$ )を電子担体とし、Ptコロイドを触媒とした光触媒系で最初に研究された。この典型例として、高い水素発生効率(量子効率60%)を示すのは水溶性亜鉛ポルフィリンを用いた系<sup>11)</sup>であろう。また最近、電子移動とエネルギー移動をくみあわせた系で高い水素発生効率(量子効率70%,  $\lambda = 515 \text{ nm}$ )が報告された。<sup>12)</sup> この系の反応メカニズムは従来のものと少しちがう。即ち吸収波長のちがう三種の色素(フルオレッセイン, エオシンY, ローズベンガル)を用いて、広い領域の可視光を吸収させる。次に色素は分子内で励起一重項から最低三重項に緩和する。色素のこの三重項エネルギーをアントラセン誘導体(anthracene-9-carboxylate)に移動させる。さらに励起アントラセン誘導体(三重項)からメチルビオロゲンに電子移動が起る。後は従来と同じくメチルビオロゲン還元体からPtコロイドへ電子が移り、Pt触媒上で水素発生がおこる。従来の方法では、励起色素から $\text{MV}^{2+}$ へ直接電子移動を起こさせていたが、この系では、間にアントラセン誘導体をつかませ、三重項のエネルギー移動を起こさせている。アントラセン誘導体をつけ加えた効果はいちじるしく、約10倍の効率向上が達成され、量子効率は最高90%までになる。この場合、電子供与体としてEDTAを用い、酸化されたアントラセン誘導体をもとにもどしている。このように色素を用いた系で水素発生効率が著しく高いものがみだされているが、それらは水を電子供給源としていず、EDTA、トリエタノールアミン等酸化されやすいものを用いていることである。水の完全分解(酸素・水素の同時発生)についてはまだ効率のよい光触媒系はみだされていないといってよい。過去、G-rätzelのグループが $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ,  $\text{RuO}_2$ , Pt,  $\text{MV}^{2+}$ を用いて、かなりの効率で水の完全分解に成功したと主張し、大きな話題となったが、<sup>12)</sup>再現性がえられず、現在では疑問視されている。その点、効率は悪いが、金子らの $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ とブルッシュンブルーの系<sup>13)</sup>は、同位

体を使った検証等もあり、信頼できる系であると思われる。

一般に色素を用いた場合、ターンオーバー数（触媒として何回反応に関与できるかの数）は  $10 \sim 10^3$  くらいが普通であり、劣化をどのように克服するかも大きな問題である。このように色素の場合、水の完全分解に対してよい系はまだないといってもよいが、犠牲試薬を使った反応では高い効率を示すことがわかって来た。このような系は、むしろ反応の高い選択性が要求されるような有機合成等への展開も興味があるところである。実際ポルフィリン誘導体をはじめとする色素が、有機酸とアンモニアからアミノ酸の光合成に対して効率が高いこともわかっている。<sup>14-16)</sup>

#### 4-2 半導体による水の光分解

##### A) 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>17)</sup> すなわち、 $\text{TiO}_2$  半導体電極を  $410 \text{ nm}$  以下の波長の光で照射したとき、その表面から  $\text{O}_2$  が発生し、対極から  $\text{H}_2$  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  $\text{TiO}_2$  のバンドギャップ ( $E_g$ ) が  $3.0 \text{ eV}$  と大きく、近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）なしには分解効率は悪く、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$  の量子効率である。これは、 $\text{TiO}_2$  の伝導帯のエネルギーレベルが  $\text{H}^+/\text{H}_2$  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>18)</sup> 伝導帯の位置が  $\text{TiO}_2$  より高い  $\text{SrTiO}_3$  では効率がよくなるが、 $E_g$  が  $3.2 \text{ eV}$  と大きくなる。一方、太陽光利用の観点から有利な  $E_g$  の小さな半導帯、たとえば  $\text{Si}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{GaAs}$  などは光照下では不安定であり、腐食がおこる（光腐食：photo-corrosion）。この問題を解決し、可視光で水を分解するため、多くの研究が行われている。水の分解は  $\text{O}_2$  発生と  $\text{H}_2$  発生にわけられるがとくに  $\text{O}_2$  発生用光電極に大きな問題があるといつてもよい。なぜなら  $\text{O}_2$  発生に至る反応中間体として酸化力の強い  $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2\text{H}$  等のラジカル種の生成が考えられ、これが半導体表面を腐食するからである。 $\text{O}_2$  発生のための、光電極の安定化・効率化に対して、種々の試みがあるが、大別すると次のように分類できる。

##### a) 可視光に感じる安定な半導体の探索

たとえば  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $E_g = 2.2 \text{ eV}$ )、 $\text{WO}_3$  ( $E_g = 2.8 \text{ eV}$ )、 $\text{PtS}_2$  ( $E_g = 0.95 \text{ eV}$ )、 $\text{RuS}_2$  ( $E_g = 1.2 \sim 1.8 \text{ eV}$ ) のような  $n$ -型半導体が安定に水を酸化し、 $\text{O}_2$  を発生しうることが見いだされた。このうち、 $\text{RuS}_2$  は近赤外光から光感度があり、可視光で  $60\%$  の量子効率で  $\text{O}_2$  を発生し、腐食はおこらない。<sup>19)</sup> しかし、可視光による起電力の利得は  $0.4 \text{ V}$  にしか相当しないので、外部電圧の助けが必要である。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  については、 $n$  型 ( $\text{Si}$  ドープ) と  $p$  型 ( $\text{Mg}$  ドープ) 多結晶をはり合わせた  $p-n$  光化学ダイオードを用いると

水の完全分解ができるとの報告もあるが、エネルギー変換効率は0.05%と非常に低い。

#### b) 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方法である。<sup>22, 23)</sup>たとえばSrTiO<sub>3</sub>焼結体にRuO<sub>2</sub>をドーピングしたものは可視光にตอบสนองし、O<sub>2</sub>が発生した。しかし可視光での量子効率率は2% (波長: 450 nm) と小さい。<sup>23)</sup>一般的にドーパントが再結合中心となって効率が上がらない場合が多いようである。

#### c) 表面修飾による安定化

Si (E<sub>g</sub> = 1.1 eV)、GaP (E<sub>g</sub> = 2.4 eV)、CdS (E<sub>g</sub> = 2.4 eV) などのような水中で光照射すると光腐食を示す不安定な半導体の表面に金属薄膜<sup>24)</sup>、TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>のような安定な半導体薄膜<sup>25, 26)</sup>、金属微粒子を絶縁膜に分散させた粒状金属膜<sup>27)</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で<sup>28)</sup>被覆する方法である。この表面修飾法は、三つの方法の中で最もすゝみかなりの成功をおさめている。

この方向で筆者らは、最近、光リソグラフィーを使った表面加工によって不安定な半導体表面を安定化する一般的な方法を提案している。<sup>29)</sup>これは図4aに示すように半導体工業でよく使われている光エッチングの方法で、表面を酸化物と金属でモザイク状に被覆するものである。Si表面に応用した一例を図4bに示す。これは、光を吸収する部分(SiO<sub>2</sub>のような酸化物表面)と反応を起す部分(Niのような金属)を分離し、モザイク状にならべたもの(図4bにその一例を示す)で、O<sub>2</sub>発生に対しても安定かつ高い効率を示す。たとえば、p+n-Si表面にNiをモザイク状にならべた電極では、可視部全領域でO<sub>2</sub>発生の量子効率率が約50%であり、150時間以上の安定性を濃アルカリ水溶液中で示した。<sup>29)</sup>このタイプの電極では、半導体表面は、水溶液から隔離してある。従って、光起電力の発生部位は電解質との界面ではなく、内部に位置する。いわば固体太陽電池を水につけたような構造になっている。しかし単に太陽電池を水につけただけではなく独特の構造をしている。即ち、図4bをみるとわかるように、電子の授受は島状金属部を通して行われるが、それらが、それぞれ独立しているという特徴をもつ。固体太陽電池の場合、くし型電極や透明導電膜で電気を一ヶ所に集めるため、粒界やエッチピットにひっかかった場合、そこからの電流のリークが全体に影響を与え、起電力や電流が小さくなる。しかし独立構造の場合それがなく、効率の向上が期待される。<sup>29)</sup>このようにO<sub>2</sub>発生に対しても最近いくつかの進歩がみられている。

一方、水分解のもう一つの半反応であるH<sub>2</sub>発生の方はかなりの成功をおさめているとあってよい。この場合も金属被覆が有効である。Ruを少量付着したp-InP (E<sub>g</sub> = 1.35 eV)<sup>30)</sup>、2.0 ~ 3.0 ÅのPdやPt被覆したSi電極、<sup>31 - 33)</sup>多孔質Rhで島状(1000

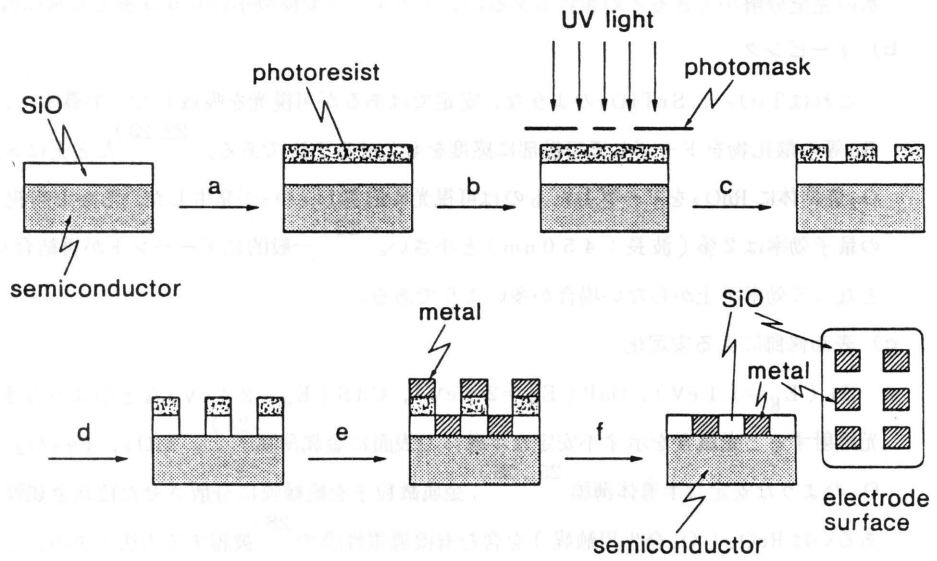


図 4 a 光エッチングによる半導体の表面加工，この方法により透明な酸化膜に金属をうめこみ安定な光電極を作ることができる。

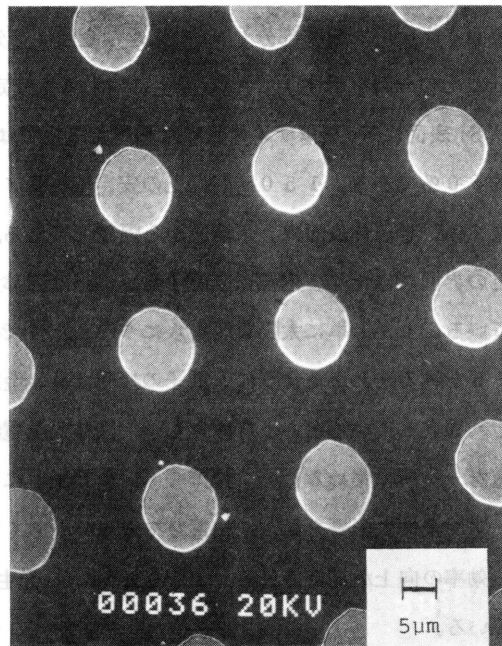


図 4 b フェトエッチングで微細加工した Si 電極の電子顕微鏡 (SEM) 写真



。A 以下の粒径)で被覆された p-InP<sup>34)</sup> 等でかなり安定な H<sub>2</sub> 発生用光カソードが得られている。たとえば、多孔質 Rh は、その特異な多孔質構造のため透明度のよい金属膜としても働く。そのような金属膜で被覆された p-InP は水素生成にすぐれ、1M HClO<sub>4</sub> 水溶液中で H<sub>2</sub> を効率よく発生する。この場合、外部電圧を加える必要があるが、13.3% のエネルギー変換効率がえられている。<sup>34)</sup> また坪村らは、n<sup>+</sup>P-Si<sup>o</sup>、や P<sup>+</sup>n-Si<sup>o</sup> 表面を Pt や Pd でごくうすくおもう(20~30 Å の厚さ)ことによって、ヨウ化水素(HI)の効率よい分解に成功している。<sup>31-33)</sup> 500時間以上の安定度<sup>32)</sup> はえられるとともに、エネルギー変換効率も 8~10% と高く注目されている。中戸・坪村は、微小な島状金属でおもわれた半導体は、通常の金属/半導体接合の理論では説明できない特異な光起電力効果を示すことを見いだした。<sup>35)</sup> その効果を利用すれば、固体太陽電池より効率よい湿式太陽電池も可能であることをいっている。

以上のように半導体光電極による O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 発生の研究はかなりの前進を示している。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するには、光起電力が不足であり、光アノードと光カソードを同時に用い、両極を光照射したり、<sup>36)</sup> E<sub>g</sub> の異なる 2 つ以上の半導体を重ね、タンデム型にした電極を用いることが必要であろう。この点、最近進歩が著しい、固体太陽電池の成果をこの分野に応用することが大切だと思われる。

## B) 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>37)</sup> これは半導体微粒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>38, 39)</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た。<sup>40-43)</sup> Grätzel らは RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt コロイドで約 30% の量子効率(波長 320 nm)を報告したが、<sup>44)</sup> 追試での再現性がないこと、とくに O<sub>2</sub> 発生がないことに疑問がもたれて来た。この問題は、TiO<sub>2</sub> 表面でのパーオキシ化合物の生成に原因があると考えられているが、現在も未解決であるといつてよい。この点に関し、佐藤らの系、即ち NaOH で Pt/TiO<sub>2</sub> (アナターゼ)粉末光触媒による水蒸気の光分解が、量子効率 10~20% と効率がよく信頼性が高いと思われる。また最近、K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> に NiO を担持した粉末光触媒が、化学量論的に H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> を発生しうることが示された。<sup>46)</sup> 波長は 370 nm 以下の近紫外光であるが、中性の水がかなり高い効率で分解されており、注目に値する。

しかし、微粒子半導体では、可視光による水の完全分解に対してはまだ問題が残っている。数年前、RuO<sub>2</sub>/CdS/Pt コロイドによって、水が H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> に化学量論的に分解さ

れたとの報告がされた。<sup>47)</sup> CdSが光腐食を起こしやすいことを考えるとき、この報告は興味あることであった。しかし、その後、Memmingらは、ポリウレタン膜にCdS粒子をうめこみ、片側および両側にPt, RuO<sub>2</sub>をつけ、このメカニズムを研究した。その結果、O<sub>2</sub>発生はみられないことやRuO<sub>2</sub>が水素発生触媒として働いているらしいこと等がわかった。また他の人々による追試も成功せずCdS粒子による水分解の結果は疑問視されている。半導体微粒子による水の可視光分解はまだこれからの問題として残っているといてよい。

#### 4-3 半導体と色素の組み合わせ — 色素増感系

SrTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>のような半導体は安定であるが、ワイドギャップのため近紫外光しか利用できない。そのため写真の増感に用いられるのと同じ原理で、半導体表面に吸着した色素を光励起し、電子(あるいは正孔)を半導体の伝導帯(あるいは価電子帯)に注入する。この原理を使った水素発生の原理を図5に示す。橋本らはRu(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>

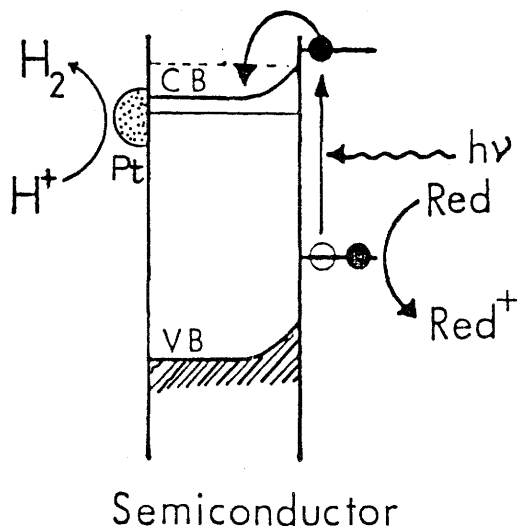


図5. 色素増感による水素発生。励起色素から半導体の伝導帯に注入された電子を触媒(Pt)上で水素イオンの還元を使う。

光触媒を使い、色素増感による水素発生の存在を示し、その有効性を論じた。<sup>48)</sup> また、また、GrätzelらはRu錯体をTiO<sub>2</sub>上に化学的に結合した系で、トリエタノールアミンを還元剤に、かなり高い効率で水素発生に成功した(図6参照)。<sup>49)</sup> 彼らは100℃で(沸とう水)、O<sub>2</sub>の発生を観測し、水の完全分解も可能であると報告している。半導体微粒子は表面積が大きいので、色素増感法に適した系であるといえる。しかし、一般的に色素は劣化しやすいので、安定な色素の開発が必要である。その観点から、安定な無機顔料による増感作用の研究が望まれる。

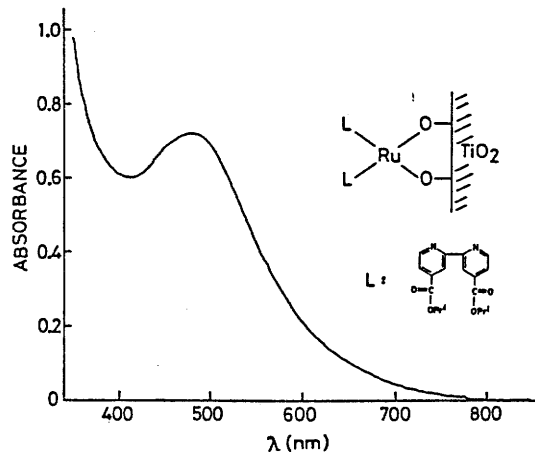


図6. 0.5%のPtとRuO<sub>2</sub>を担持したTiO<sub>2</sub>微粒子表面に化学吸着したRuL<sub>2</sub><sup>2+</sup>の拡散反射スペクトル。<sup>49)</sup>

### 5. 水と有機物の光触媒反応—水素発生と有機合成

半導体微粒子による水の完全分解では、酸化・還元サイトが近接しているため逆反応が起こり、分解効率の向上をさまたげている。ところが同じ系に種々の有機物を加えることによって、水素発生が10<sup>-1</sup>~10<sup>3</sup>倍も向上する。Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>などの色素では、EDTA、トリエタノールアミン、アスコルビン酸など限られた種類の有機物しか酸化できないが、TiO<sub>2</sub>, CdS, MoS<sub>2</sub>などの半導体微粒子光触媒を使うとき、非常に多くの有機物を酸化できるとともに、水を還元し水素を発生できる。<sup>50-52)</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。Pt/TiO<sub>2</sub>のような微粒子光触媒を使うと、活性炭、<sup>53, 54)</sup>アルコール類<sup>55, 56)</sup>、グルコースなどの糖類<sup>57)</sup>、有機酸、<sup>51, 58)</sup>炭化水素、<sup>51, 59)</sup>高分子<sup>51, 60)</sup>、バイオマス<sup>60, 61)</sup>が水と反応し水素が発生する。表3に代表的な反応例を示す。<sup>14)</sup>これらの反

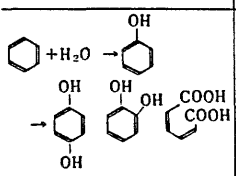
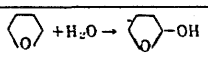
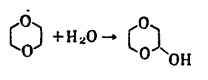
表3. 水と有機物の光触媒反応によるH<sub>2</sub>発生<sup>14)</sup>

Reactant	Photocatalytic reaction	ΔG° (kJ/mol)	ΔE° free energy change per elect. transferred
Carbon	1) C+2H <sub>2</sub> O→2H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	63	+0.16 eV
	2) C+H <sub>2</sub> O→H <sub>2</sub> +CO	92	+0.48
Alcohols	3) CH <sub>3</sub> OH+H <sub>2</sub> O→3H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	9.0	+0.02
	4) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH+H <sub>2</sub> O→2H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub>	-34	-0.07
	5) C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH+3H <sub>2</sub> O→2CO <sub>2</sub> +6H <sub>2</sub>	97	+0.08
Carbohydrate (glucose)	6) C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> +6H <sub>2</sub> O→6CO <sub>2</sub> +12H <sub>2</sub>	-32	-0.01
Hydrocarbon	7) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +12H <sub>2</sub> O→6CO <sub>2</sub> +15H <sub>2</sub>	716	+0.12
	8) C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> +32H <sub>2</sub> O→16CO <sub>2</sub> +49H <sub>2</sub>	216	+0.14
Amino acid	9) H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOH+2H <sub>2</sub> O→2H <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> +2CO <sub>2</sub>	47	+0.06
Polymer	10) (CH <sub>2</sub> CHCl) <sub>n</sub> +4H <sub>2</sub> O→5H <sub>2</sub> +2CO <sub>2</sub> +HCl		
	11) (CH <sub>2</sub> NHCONH) <sub>n</sub> +3H <sub>2</sub> O→H <sub>2</sub> +2NH <sub>3</sub> +2CO <sub>2</sub>		

応式をみてわかるのは“水が酸化剤”として反応に関与していることである。この反応においてH<sub>2</sub>は水の還元によることはD<sub>2</sub>OをH<sub>2</sub>Oの代りに用いたとき発生するのは、ほとんどD<sub>2</sub>であることからわかるし、<sup>61)</sup> その反応がTiO<sub>2</sub>上についたPt上で起っていることは、同位体分離率による研究結果や<sup>62)</sup>、単結晶TiO<sub>2</sub>上Ptの示す電気化学特性から<sup>63)</sup> 結論される。

有機物と水の反応による水素発生は別の観点からみれば有機合成への応用への道をひらくものである。表4には有機合成の観点から興味ある反応の例をあげる。この他にも不飽和炭

表4. 水と有機物の反応例

反 応	光触媒	文 献
$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	Pt/TiO <sub>2</sub> Pt/CdS	51 56
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	TiO <sub>2</sub>	58
	TiO <sub>2</sub> Pt/TiO <sub>2</sub>	59 64-67
	RuO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	68
		

化水素の還元<sup>69)</sup>、炭素-炭素結合生成反応<sup>70)</sup>、その他の有機反応<sup>71, 72)</sup>への応用が行われている。とくに還元反応は水素の利用と深く結びついている。水素を明らかな形で利用しなくても、化学的には電子は水素と同等であるからである( $e + \text{H}^+ = \text{H}\cdot$ )。実際に不飽和結合の還元にはPtやNi触媒に水素を導入する方法(接触還元)がよく用いられる。還元過程を利用したアミノ酸合成も水素還元と深い関係をもつ。図7にはケト酸とアンモニアを出発物質に

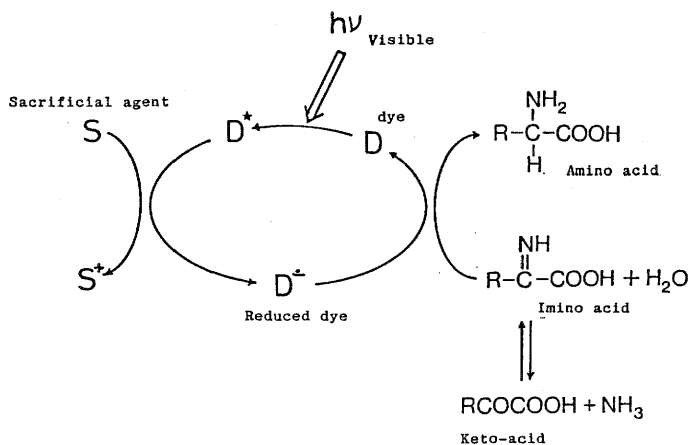


図7. 色素を光触媒にしたケト酸とアンモニアからのアミノ酸の光合成の反応原理<sup>16)</sup>

したアミノ酸合成の反応原理を示す。同図では、色素の還元体 ( $D^{\cdot-}$ ) の還元力を利用して、イミノ酸の  $C=N$  二重結合を還元する方法が例として示されているが、半導体微粒子によっても同様な反応を行わせることができる<sup>14-16)</sup>。表5にはいくつかの反応の量子効率を示してある。この表に示されたようにこれらの反応は可視光でも効率が高いことであり、合成法としても将来性のある方法だと思われる。

表5 光触媒 (色素・半導体) によるアミノ酸合成の量子収率

反 応 物	光 触 媒	生 成 物	量子収率 (%)
ケト酸	2-ketoglutaric acid	ZnTPPS CdS	Glu 35
	pyruvic acid	Br <sub>2</sub> Fluo	Ala 16
	phenylpyruvic acid	ZnTPPS	Phe 12
	p-hydroxyphenyl pyruvic acid	ZnTPPS	Tyr 16
	3-methyl-2-oxo-butyric acid	Acridine Yellow	Val 6
オキソ酸	lactic acid	CdS	Ala 20
	2-hydroxy-3-methyl butyric acid	CdS	Val 19
	phenyllactic acid	CdS	Phe 6
	2-hydroxy-iso-caproic acid	CdS	Leu 23

$\lambda=440\text{nm}$

## 6. 炭酸ガスの還元

炭酸ガスは、生物の呼吸、腐敗分解のほかに化石燃料の燃焼によっても生じる。とくに後者の場合、80億トン/年となり、地球の環境、天候、生態系に深刻な影響を与えることが心配されている。このような炭酸ガスを還元し種々の有機物を合成することは、光エネルギーの化学変換だけでなく材料合成の観点からも重要な課題である。最近、この炭酸ガスの還元が種々の金属や半導体をつかって盛んに研究され興味ある結果がえられつゝある。金属電極を用いる電気化学的還元においては、溶媒と金属の種類によって反応が著しく異なる。水ではギ酸の生成がよく見られることであるが、非水溶媒の場合COとシュウ酸の生成がみられる。そして、それが金属の種類によってCO生成効率が低い場合と、シュウ酸の生成効率が低い場合に別れる。伊藤らは、金属を3つのグループに別けて論じている<sup>73)</sup>。またCu<sup>74)</sup>、Ru<sup>75)</sup>の場合メタンがそれぞれ40%、30%の電流効率で生じるという興味ある報告もある。これらの金属の触媒作用は殆んどわかっておらず今後の問題である。n型半導体であるGaAs (111, As) を用いると小さな電流密度の領域ではメタノールが100%の効率で選択的に生成するとの報告もある<sup>76)</sup>。しかし、別の研究グループは、この反応は、触媒的ではなく半導体の溶解にともなうものであるとしている<sup>77)</sup>。また谷口らはp型のCdTe, Si, InPを光電極として用い、非水溶媒中でCO発生に成功している。とくにp-CdTeでは量子効率が0.8と極めて高い<sup>78)</sup>。一方、伊藤らは、水溶媒でのCO<sub>2</sub>の還元生成物はギ酸であることをp-GaPを用いて示した<sup>79)</sup>。また電極系と均一触媒を組み合わせた系も報告されている<sup>80)</sup>。図8はp-InPとギ酸脱水素酵素(FDH)を組み合わせCO<sub>2</sub>の還元を行う反応系である。光励起でp-InPの電導帯に生じた電子は、メチルビオロゲン(MV<sup>2+</sup>)に渡り、さらに、ギ酸脱水素酵素を経てCO<sub>2</sub>の還

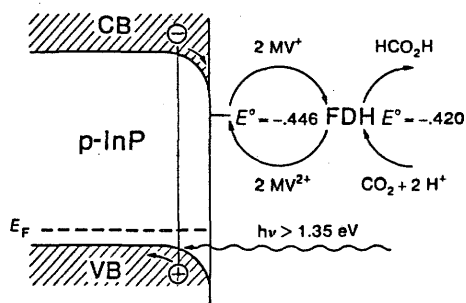


図8. p-InPを光電極によるギ酸脱水素酵素とメチルビオロゲンを  
使ったCO<sub>2</sub>の還元<sup>80)</sup>

元に使われる。この反応のターンオーバー数は21,000を超える。また小倉らは、一級アルコール溶媒中、ペンタシアノ鉄(II)等を均一触媒に、エベリット塩( $K_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$ )を固体電極触媒にしてCO<sub>2</sub>を還元しメタノールを得ている。<sup>81)</sup>これは本質的には暗反応であるが、CdSを用いた光電気化学セルを用いて、光でこの反応を駆動することもできることを示した。

#### 7. おわりに

光電極・光触媒反応は、この15年間に著しい進歩をとげた。水分解の問題についていえば、半導体表面の安定化があと一歩進めば、効率のよい可視光分解も夢ではなくなりつつある。一方、兄弟関係にある固体太陽電池の進歩も著しい。効率のよい光化学変換は、固体太陽電池の進歩をとりいれることから大きな実りがあると思われる。化学変換は、図9に示すように水

#### 人工光合成 —— 水を還元剤とする化学

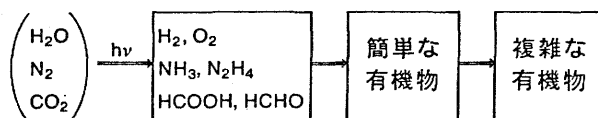


図9. 人工光合成は水を還元剤とする化学であり、水・窒素・炭酸ガス等の分子を光エネルギーで活性化して、複雑・有用な有機物を合成することを目ざしている。

素のような簡単なものから、さらに複雑かつ有用な有機物を作り出すことであり、多様性に富んでいる。最終的なゴールは人工光合成であり、図1に示された円環の左半分を人知でまわすことである。それは夢のようなことではなく、現実には地球で起っている諸々の問題——CO<sub>2</sub>増加、森林破壊、砂漠化、人口爆発と飢餓(食料問題)、エネルギー——と深く関係している課題であり、多くの人々の支持と多数の研究者の参加が望まれている。

## 文 献

1. 光触媒・電極の一般的参考文献としては
  - a) 坪村宏, “光電気化学とエネルギー変換,” 東京化学同人 (1980)
  - b) 渡辺正, 滝沢卓朗, 本多健一, 触媒, 20, 370 (1978)
  - c) 藤嶋昭, 化学総説, Ⅱ39, “無機光化学” p. 97 日本化学会編 (1983), および, 坂田忠良, 同総説 p. 118.
  - d) 安保重一, 窪川裕, 表面科学, 4, 200 (1983)
  - e) 藤平正道, 触媒, 27, 283 (1985)
  - f) 米山宏, 化学と工業, 37, 675 (1984)
  - g) 藤井政俊, 川合知二, 河合七雄, 応用物理, 53, 916 (1984)
2. 例えば, 桑野幸徳, 「太陽電池とその応用」パワー社 (1985)
3. a) 太田時男, 「新・エネルギー論」NHKブックス (1979)
- b) 水素エネルギーシステム研究会編「水素エネルギー読本」オーム社 (1982)
4. 会川義寛, 高橋章, 鋤柄光則, 日本化学会誌, 1984, Ⅱ2, p. 292
5. R. Rossetti, S. Nakamura and L. E. Brus, J. Chem. Phys., 79, 1086 (1983).
6. A. J. Nozik, F. Williams, M. T. Nenadovic, T. Rajh and O. I. Micic, J. Phys. Chem., 89, 397 (1985).
7. T. Sakata, T. Kawai and K. Hashimoto, Chem. Phys. Lett., 88, 50 (1982).
8. A. J. Nozik, Appl. Phys. Lett., 30, 567 (1977).
9. J. O. M. Bockris 著, 笛木, 田川監訳: 新エネルギーシステム, 技報堂 (1977)
10. B. V. Koryakin, T. S. Dzhabiev and A. E. Shilov, Dokl. Phys. Chem., 233, 359 (1977).
11. O. Johansen, A. W. -H. Mau and W. H. F. Sasse, The fifth international conference on photochemical conversion and storage of solar energy, 1984, Osaka, Book of abstracts, p. 292.
12. J. Kiwi, E. Borgarello, E. Pelizzetti, M. Visca and M. Grätzel, Angew. Chem. int. Engl., 19, 646 (1980).
13. a) M. Kaneko and A. Yamada, The fifth international conference on photochemical conversion and storage of solar energy, 1984, Osaka, Book of abstracts, p. 328.
- b) M. Kaneko, N. Takabayashi, Y. Yamauchi and A. Yamada, Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 156 (1984).
14. T. Sakata, J. Photochem., 29, 205 (1985).
15. 坂田忠良, 電気化学, 53, 15 (1985).

16. T.Sakata and K.Hashimoto, *Nouv.J.Chim.*, in press.
17. A.Fugishima and K.Honda,
  - a) *Bull.Chem.Soc.Jpn*, **44**, 1148(1971).
  - b) *Nature*, **238**, 37(1972).
18. T.Ohnishi, Y.Nakato and H.Tsubomura, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*, **79**, 523 (1975).
19. H.Tributsch and O.Gorochov, *Electrochim.Acta*, **27**, 215(1982).
20. H.Tributsch, *J.Photochem.*, **29**, 89(1985).
21. C.H.Leyaraf, M.Hendewerk and G.A.Somorjai, *J.Phys.Chem.*, **86**, 4484(1982).
22. Y.Matsumoto, J.Kurimoto, T.Shimizu and E.Sato, *J.Electrochem.Soc.*, **128**, 1040(1981).
23. M.Matsumura, M.Hiramoto and H.Tsubomura, *J.Electrochem.Soc.*, **130**, 326(1983).
24. Y.Nakato, K.Abe and H.Tsubomura, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*, **80**, 1002(1976).
25. H.Morisaki, M.Ono, H.Dohkoshi and K.Yazawa, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **19**, L 148(1980).
26. F.Decker, M.F.Decker, W.Badaway, K.Dobhofer and H.Gerischer, *J.Electrochem.Soc.*, **130**, 2173(1983).
27. 森崎弘, 菅原尚洋, 小野洋, 矢沢一彦, 電子学会デバイス研究会, 資料CPM 84-77 (1984).
28. A.J.Frank and K.Honda, *J.Phys.Chem.*, **86**, 1933(1982).
29. 平本昌宏, 橋本和仁, 坂田忠良,
  - a) 電気学会秋季大会要旨集, P.175(1985).
  - b) 論文, 投稿中.
30. A.Heller and R.G.Vadimsky, *Phys.Rev.Lett.*, **46**, 1153(1981).
31. Y.Nakato, A.Tsumura and H.Tsubomura, *Chem.Lett.*, 1071(1982).
32. Y.Nakato, M.Yoshimura, M.Hiramoto, A.Tsumura, T.Murahashi and H.Tsubomura, *Bull.Chem.Soc.Jpn*, **57**, 355(1984).
33. Y.Nakato, M.Hiramoto, Y.Iwakabe and H.Tsubomura, *J.Electrochem.Soc.*, **132**, 330(1985).
34. A.Heller, *Science*, **223**, 1141(1984).
35. Y.Nakato and H.Tsubomura, *J.Photochem.*, **29**, 257(1985).



36. H.Yoneyama, H.Sakamoto and H.Tamura, *Electrochim. Acta*, **20**, 341(1975).
37. A.A.Krasnovskii and G.P.Brin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **147**, 656(1962) :  
*Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **168**, 1100(1966).
38. H.Yoneyama, M.Koizumi and H.Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 3449(1979).
39. G.N.Schrauzer and T.D.Guth, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7189(1977).
40. S.Sato and J.M.White, *Chem. Phys. Lett.*, **72**, 85(1980).
41. T.Kawai and T.Sakata, *Chem. Phys. Lett.*, **72**, 87(1980).
42. J.M.Lehn, J.P.Sauvage and R.Ziessel, *Nouv. J. Chim.*, **4**, 623(1980).
43. K.Domen, S.Naito, M.Soma, T.Ohnishi and K.Tamaru, *J. C. S. Chem. Commun.*,  
543(1980).
44. D.Duonghong, E.Borgarello and M.Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4685(1981).
45. 山口経一, 佐藤真理, 日本化学会誌, 1984, Ⅱ, P. 258.
46. 工藤昭彦, 柴田睦, 篠崎厚史, 田中彰, 堂免一成, 丸谷健一, 大西孝治, 電気化学秋季大会, 要旨集 P. 192(1985).
47. K.Kalyanasundaram, E.Borgarello and M.Gratzel, *Helv. Chim. Acta*, **64**, 362(1981).
48. K.Hashimoto, T.Kawai and T.Sakata, *Nouv. J. Chim.*, **7**, 249(1983).
49. D.Duonghong, Nick Serpone and M.Gratzel, *Helv. Chim. Acta*, **67**, 1012(1984).
50. 川合知二, 坂田忠良, 現代化学, 1月号, 52(1981).
51. 坂田忠良, 川合知二, 有機合成化学, **39**, 589(1981).
52. T.Sakata and T.Kawai, "Energy Resources by Photochemistry and Catalysis",  
M.Gratzel Ed., Academic press, (1983), p. 331.
53. T.Kawai and T.Sakata, *Nature*, **282**, 283(1979).
54. T.Kawai and T.Sakata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980), 694.
55. T.Kawai and T.Sakata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980), 694.
56. T.Sakata and T.Kawai, *Chem. Phys. Lett.*, **80**, 341(1981).
58. T.Sakata, T.Kawai and K.Hashimoto, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2344(1984).
59. K.Hashimoto, T.Kawai and T.Sakata, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4083(1984).
60. T.Kawai and T.Sakata, *Chem. Lett.*, (1981), 81.
61. T.Sakata and T.Kawai, *Nouv. J. Chim.*, **5**, 279(1981).
62. S.Nakabayashi, A.Fujishima and K.Honda, *Chem. Phys. Lett.*, **102**, 464(1983).
63. K.Uosaki, R.Yoneda and H.Kita, *39*, 4042(1985).
64. I.Izumi, Fu-Ren F. Fan and A.J.Bard, *J. Phys. Chem.*, **85**, 218(1981).
65. M.Fugihira, Y.Satoh and T.Osa, *Chem. Lett.*, (1981), 1053.

66. M.Fujihira, Y.Satoh and T.Osa, *Nature*, **293**, 206(1981).
67. M.Fujihira, Y.Satoh and T.Osa, *Electroanal.Chem.*, **126**, 277(1981).
68. 有光聡, 今福司, 塩島勲, 光化学討論会要旨集(1980)P.292:(1981)P.197.
69. 安保正一, 窪川裕, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **42**, 99(1983).
70. S.Yanagida, T.Azuma, H.Kawakami, H.Kizumoto and H.Sakurai, *J.Chem.Soc. Chem. Commun.*, (1984), 21.
71. T.Kanno, T.Oguchi, H.Sakuragi and K.Tokumaru, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 4673(1980).
72. M.A.Fox, *Acc.Chem.Res.*, **16**, 314(1983).
73. 伊藤要, 高木岳彦, 池田章一郎, 電気化学協会, 第52回大会要旨集(1985), P
74. 堀善夫, 菊池勝平, 鈴木伸, 電気化学協会第52回大会要旨集(1985)P.257
75. *Chem.Eng.*, July 8, 1985, p.18.
76. K.W.Frese, Jr and D.Canfield, *J.Electrochem. Soc.*, **131**, 2518(1984).
77. W.M.Sears and S.R.Morrison, *J.Phys.Chem.*, **89**, 3295(1985).
78. I.Taniguchi, B.Aurian-Blageni and J.O'M.Bockris, *Electrochim.Acta*, **29**, 923(1984).
79. K.Ito, S.Ikeda, M.Yoshida, S.Ohta and T.Iida, *Bull.Chem.Soc.Jpn*, **57**, 583(1984).
80. B.A.Parkinson and P.F.Weaver, *Nature*, **309**, 148(1984).
81. 小倉興太郎, 高木貢, 高曲賢治, 電気化学協会秋季大会要旨集(1985)P.188.