

2004年（20周年記念）日本国際賞受賞者 2004 (20th Anniversary) Japan Prize Laureate



本多 健一博士（日本）

東京大学名誉教授
1925年生まれ

Dr. Honda, Kenichi (Japan)

Professor Emeritus, The University of Tokyo
Born on 1925

光電気化学から光触媒反応へ

電気化学は長い発展の歴史を有する化学の源流の一つである。その電気化学に光という視点を加えたのは歴史のこまを遡り、今を去る165年前、1839年 E. Becquerel の研究である。彼は硫酸溶液中に2本の金属電極を浸漬した電池に太陽の光をあててその影響を調べた。

物が見えるということはその物に光があたっているからである。誰も特に意識しないような光照射下ということについて逆に意識的に影響を調べたことが Becquerel の研究の優れたところであり光電気化学の祖といわれるゆえんである。

この分野の研究はその後次々と受け継がれ少しずつ知識の集積がなされてきたとはいえ化学のなかで特に活発な分野とはいえなかった。19世紀末感光色素の発見により、20世紀前半にかけて色素増感電極の研究がかなりおこなわれるようになり、1931年 R. Audubert はその研究モノグラフのなかで水の電気化学的光分解が将来実現されるであろうと予言している。70年余前の学術水準から言えば卓見である。

20世紀半ばデバイスとしての半導体が登場し、1955年 W. H. Brattain, C. G. B. Garrett による Ge 電極への光照射効果の研究がおこなわれ、これを契機として光化学の発展との相乗効

果により光電気化学の研究は世界的に活発な領域となってきた。

私は1949年より東京大学において恩師菊池眞一教授の指導により写真現像薬の特性をその酸化還元電位を測定することにより調べる研究を始めた。

ハロゲン化銀方式の写真では現像とは感光した銀原子を触媒としてハロゲン化銀中の銀正イオンを銀原子に還元する反応であり、その還元力は酸化還元電位を尺度として評価される。始め銀電極を使って酸化還元電位を測っていたが、銀電極よりハロゲン化銀を電極として用いる方が実際の写真現像に遙かに近いと考え塩化銀電極を作って貫い測定をおこなった。その時現像は感光したハロゲン化銀粒子に対しおこなわれる反応であるから光を照射しながら電極電位を測定すべきだと思いついた。このことが私が光電気化学の研究に入った第1歩で、1960年頃のことである。

手始めに Becquerel の実験を追試してみた。硫酸溶液中の2枚の白金電極という、どちらも光には全く無関係の筈の電池に高圧水銀燈の光を照射したところ驚いたことに約50mVの起電力がえられた。全く信じられない思いであり、どうして学会の人々がこのような事実に関心

でいるのか不思議であった。

塩化銀電極では経時変化が速く再現性をうるのに苦労をした。一方感光色素の増感機能を滴水銀電極ポーラログラフィーを用いて研究し、光励起下でのダイナミックスを追究したが励起分子の挙動の捕捉が如何に困難であるかを実感する悪戦苦闘の時代であった。

この頃同じ研究室で谷忠昭博士と机を並べることとなった。同氏は励起分子と半導体との電子移動相互作用の研究をしておられ、後年この分野の世界的権威となられた方である。当時電気化学は応用化学の重要な柱の一つであったが学術的には総て基底状態に関わるもので、光励起状態に関わる意識は全てと行ってよい程乏しかった。そこで谷博士と共同で1965年頃より“励起状態の電気化学”のコンセプトを確立するのに努力をし、次第に光電気化学の学術的体系化と位置づけができてきた。そこで

光電気化学	{	(1)励起状態の電極反応	}{ 電極励起 溶液励起
		(2)電極反応による励起分子の生成	

このような態勢で体系的な研究を始めることとなったが次第に半導体電極の光電気化学および色素増感光電極反応に集中することとなった。

1966年今回の共同受賞者である藤嶋昭博士と巡りあうことができ、以後20年にわたり共同研究者として辛苦を共にすることとなった。

半導体光電極については Ge 以後1960年代より Si, ZnO, CdS 等代表的半導体について内外で競って研究が進められていたが、藤嶋博士は隣の研究室で酸化チタン電子写真の研究をおこなっていた飯田武揚博士の示唆により酸化チタン (TiO₂) を試みることにし、ルチル型 n-TiO₂ 単結晶をアノード、白金黒をカソードとする電池を構成し、アノードに光照射をおこなったところ、アノードの溶解が全くなく、酸素が発生した。すなわち水の光分解に成功した。

水分子の結合を切断して酸素と水素に分解するには大きなエネルギーを必要とするが溶液の水はイオンに電離しているので、これより遥かに

少ない約 $\frac{1}{4}$ のエネルギーですむことになる。この研究を Nature 誌に発表した1972年はたまたまオイルショックの時にあたり、本研究は太陽エネルギーの利用とクリーンな燃料である水素の製造につながるものとして、エネルギー、環境の両面より話題となったことは望外の喜びであった。論文題目を Electrochemical photolysis とするか Photochemical electrolysis とするか大いに迷い結局前者をとったこと等懐かしい思い出である。

振り返って見ると、かつては工業電解において水素は嫌われ者であった。目的とする生成物が電解で合成される前に水素の方が先に発生する。これは電力の無駄になるので如何に水素が生成しにくい条件を見出すかが技術的課題であった。すなわち水素過電圧の高い電極材料が探索されてきた。時代の変遷により今や逆に水素過電圧の低い材料が必要となった。

半導体光触媒は電池のアノードとカソードを一体化した系で局部電池機構で説明される。

アノード反応とカソード反応が光照射により同時に同一当量で進行する。従って半導体光触媒反応と半導体光電極反応の本質的機構は同一であり、両者の基礎的研究は並行して進展してきた。

半導体光触媒反応の研究は1971年より渡辺正博士の協力を加え、TiO₂ 以外に CdS, ZnO 等各種半導体微粒子分散系について研究をおこなったが藤嶋博士はその後 TiO₂ 微粒子の平面固定、低エネルギー光照射下の持続型反応へと発想の転換をおこない、TiO₂ の強い酸化力に基づく環境汚染物質の分解除去という半導体光触媒の画期的応用を達成した。

光触媒の用語は1915年提案され、当初は均一系反応について光そのものを触媒と見做す思想であった。しかし1970年代頃迄は光エネルギーを取り込む反応系に触媒という言葉を用いることは適切でないという異論もあった。現在は多くの国際学会のタイトルともなり学術的に定着している。これも環境触媒として大きな実績を挙げてきたからと考える。

2004年（20周年記念）日本国際賞受賞者 2004 (20th Anniversary) Japan Prize Laureate



藤嶋 昭博士（日本）

財団法人 神奈川科学技術アカデミー理事長
1942年生まれ

Dr. Fujishima, Akira (Japan)

Chairman, Kanagawa Academy of Science and Technology
Born on 1942

環境改善に寄与する光触媒

私たち科学者はなんのために研究するのであるか。快適な空間をつくり、全ての人が天寿を全うできるようなことに寄与したい、それが科学者として私達のやるべき目標の一つではないかと私は常々思っている。

最近、テレビや新聞の報道で光触媒という言葉が耳にする機会が増えてきた。実際に身近なところで応用も始まっている。例えば、街中の電器店に行ってみると、あちこちで「光触媒方式」の製品が大手メーカー各社から出ている。空気清浄機のフィルターに光触媒を組み込み、そこに室内の空気を通すことで、タバコの煙やペット臭、空気中に浮遊する風邪のウイルスなどを取り除き室内の空気をきれいにできることがわかってきて製品化が実現し、ユーザーからもたいへん好評を得ているという。

“光触媒”とは、いったいどのようなものであるか？この光触媒が私の研究テーマの中心である。触媒というのは、そのもの自身は反応の前後で変化しないが、化学反応を速く進める効果のある物質のことである。したがって、“光”が当たったときに“触媒”として働くのが“光触媒”ということになる。

例えば、植物の光合成を考えてみよう。光合成は、太陽光によって二酸化炭素と水が反応し

て、デンプンと酸素ができる反応であるが、単に二酸化炭素と水を混ぜたものに光を当てても、この反応は進まない。植物のもつ葉緑素が太陽光を吸収することによって、初めてデンプンと酸素が生まれる。しかも、反応の前後で葉緑素はまったく変化しない。葉緑素が吸収した光エネルギーを利用して反応が進むことから、この場合、葉緑素はまさに“光触媒”とすることができる。

酸化チタン光触媒においては、光合成反応の葉緑素に相当するものが酸化チタン（ TiO_2 ）という物質である。酸化チタンは特別めずらしい物質ではない。白色のペンキや顔料は、主として酸化チタンからできている。ただ、顔料用としては、できるだけ光に反応しない酸化チタンが利用されてきているが、光触媒用としては、逆に光反応をできるだけ高めた酸化チタンが使われている。

さて、酸化チタン光触媒のオリジンは酸化チタン電極の照射下での反応である。今から40年近く前、私は大学院の修士の学生のときに、酸化チタンのルチル単結晶に出会った。このルチル単結晶を円板状にカットし、電気炉中で真空還元して電気伝導性を付与した。これを電極にして、電解液中にセットし、半導体電極とし

ての光電極反応特性を調べ始めた。酸化チタン電極に光を当てるとすぐ気体が出始め、光を止めるとスーと止まった。500W のキセノン燈を使い、シャッターを on、off しての実験のときである。ポテンショスタットの電流計を見ると、やはり光を当てると大きな酸化電流がパッと流れ、光を止めると電流がびたりとゼロになるのがわかった。水溶液中での酸化電流が流れたことによる結果としてのガスであるので、酸素であることは容易に想像がついた。

酸化チタン電極では、光を当て続け、ガスを十分に発生させた後にその表面を見てみてもほとんど変化しておらず、最初と同じようにピカピカの表面であった。念のため酸化チタン電極の重さを実験の前後で量ってみたが、何も変わっていなかった。

気体は酸素であるが酸化チタンからではないらしい。水の電気分解と同じではないか。しかし設定している電位は教科書に書いてある酸素発生電極電位より相当マイナスの電位にしか設定していない。

このように酸化チタン電極をアノードに用いると水の分解による酸素発生反応が、光照射下では通常の酸化電位よりも負の電位で起こることから、これを光増感電解酸化と名づけた。さらにこの光照射された酸化チタン電極を白金電極と組み合わせると光電池として作動させることが可能となることを確かめ Nature 誌に発表した。酸化チタンに光照射すると、酸化チタン電極では酸素発生反応が起こり、白金電極では水素が発生し、負荷を通して電力が得られる湿式光電池である。

この光電池は太陽エネルギーを利用し、クリーンエネルギーの水素を生成するシステムとしても認めていただいた。そこで太陽光下、チタンの金属板を高温酸化させ、表面に約 1 μm の厚さの多結晶酸化チタン膜を形成させた大きな半導体電極を用い、光電池を作動させて水素をとる実験も実際に行った。夏の晴れた 1 日 1

m² 当たりの酸化チタン電極で約 7 リットルの水素を実際に得ることもできた。このときのエネルギー変換効率は約 0.4% であった。効率は低い、安い材料で実際に太陽光から水素をとることができたという点では意義があると思っている。

酸化チタン電極の持つ光電極反応特性が発展した形として現在利用されているのが、酸化チタン光触媒である。特に光触媒のはたらきで殺菌や消臭のできる空気清浄機や、車の排ガス汚れの付着しにくいトンネル照明機器、窒素酸化物を除去できる舗道用ブロック材など光触媒を利用した製品が次々と登場し、光触媒による環境浄化に注目が集まっている。ここでの基本反応のベースとなっているのが上述の酸化チタンの光電気化学反応である。また、酸化チタンに光が当たるとその表面が超親水性になることも見出され、この光触媒反応の超親水性を利用して雨の日の車のドアミラーを曇りにくくする技術や、自然に汚れが取れるというセルフクリーニングの性質を利用して外装建材としても利用されている。

このように、光触媒反応の特徴は強い酸化力と超親水性であり、酸化チタンと光が、光触媒反応におけるキーワードである。酸化チタンが光を吸収したときに、その表面で起こるこの 2 つの現象が特徴である。

光触媒反応による強い酸化反応力によって、表面にきた物質を分解できる。例えば、有機物は二酸化炭素と水に分解される。この反応は、光が当たるときに、光の量の分だけ起こる。通常の燃焼反応と異なり、温度の上昇もなく室温の状態ですべて反応が進む。

もうひとつの超親水性は、水に非常になじみやすくなる現象である。一般的に多くの材料では、表面に水を落とすと水滴がつくが、酸化チタンをコーティングした材料に光を当てると、水は丸い玉にならずに、ほぼ完全に一様な膜として広がってしまう。このため油汚れなどが付

着しても水をかけるだけで、汚れの下に水がしみ込んで汚れを浮かし、簡単に水で洗い流すことができる。また、水滴ができないことから、曇らないガラスや鏡としての応用もできる。すでに車のサイドミラーに応用され、雨の日でも水滴がつかないことから、良好な視界を確保できる技術として好評を得ている。

酸化チタン光触媒の最近の応用展開は目をみはるものがある。脱臭、抗菌、防汚、防曇から、「環境ホルモン除去」「防錆」などと広がってきている。さらに最近では可視光応答型の光触媒の研究も活発であり、実用化されれば一段と光触媒の汎用性が高められるであろう。