

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潮流の一つである。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づつ知識の集積がなされてきたとはいえたが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。

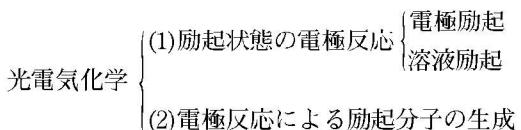
ハロゲン化銀方式の写真では現像とは感光した銀原子を触媒としてハロゲン化銀中の銀正イオンを銀原子に還元する反応であり、その還元力は酸化還元電位を尺度として評価される。始め銀電極を使って酸化還元電位を測っていたが、銀電極よりハロゲン化銀を電極として用いる方が実際の写真現像に遙かに近いと考え塩化銀電極を作って貰い測定をおこなった。その時現像は感光したハロゲン化銀粒子に対しおこなわれる反応であるから光を照射しながら電極電位を測定すべきだと思いついた。このことが私が光電気化学の研究に入った第1歩で、1960年頃のことである。

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無関心

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下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い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



このような態勢で体系的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(TiO_2)を試みることにし、ルチル型n- TiO_2 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、これより遙か

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、 TiO_2 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 TiO_2 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、 TiO_2 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。