

光触媒の科学史と近未来

(長岡技術科学大学) 野坂芳雄

1. 緒言

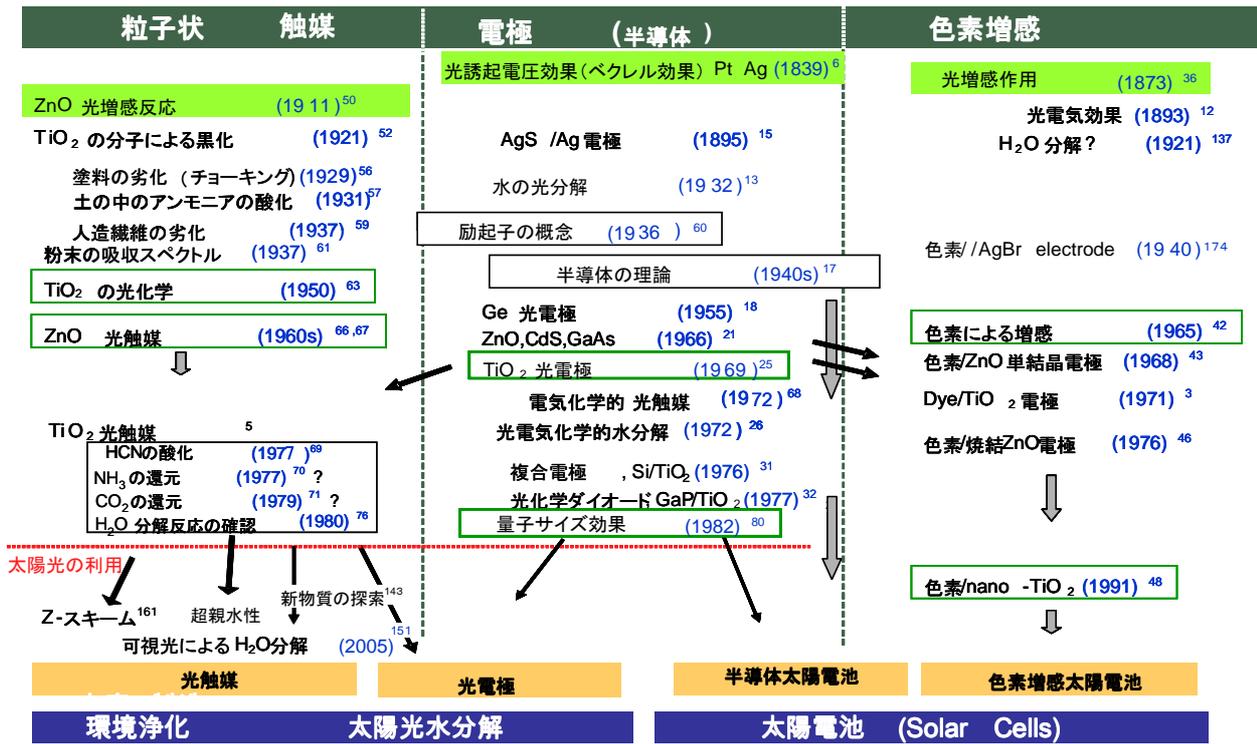
固体や固体表面あるいは組織化された環境における光化学を取り扱う、固体・表面光化学討論会も30回を迎え、第一回の発表から研究内容の進歩は大きいと考えられる。また、『光触媒』という語句が文献[2]に現れて、今年がちょうど100年目になり、光触媒の歴史を振り返ることで、今後どのような発展が期待できるか推し量ることもできるであろう。そこで、この講演では、光触媒とその関連分野の歴史の流れをたどり現在の我々の位置を確かめることを試みる。光触媒あるいは光電気化学の歴史については、既に本多[3]、徳丸[4]、藤嶋ら[5]による総説があるが、最近、演者も独自に調べた[1]ので、その結果に基づいて述べる。そして、その科学史を踏まえて、光触媒の近未来について考えてみた。

2. 電極表面での光誘起反応 (光触媒前史)

1839年にベクレル[6]はPt, Ag, Pbなどの電極に種々の色の光を照射する実験で、電極は正に帯電し、生じる電流は短波長の光で強く、またそれは熱の効果でないことを記している。それはベクレル効果と呼ばれ永いあいだ研究されてきた[7]。今日では、この効果は表面酸化被膜によるバリア層型光電セルの特殊な場合と解釈されている[14]。その後、 Ag_2S [8]や酸化銅[9]電極への光照射効果が調べられたが、1927年より以前の文献はTuckerにより[12]、また1942年以前の文献はCopelandら[15]により纏められている。これらの固体電極への光照射効果は、現在では半導体電気化学の学問分野であるが、半導体の基本的な理論はNaClなどの単結晶の光伝導性の理論に関する固体物理分野の研究から始まる[16]。Bardeenの総説[17]にあるように、表面状態や金属-半導体界面における整流の理論は1940年代に確立された。当時、半導体として盛んに用いられたのはGe単結晶であり、電解質との界面の光誘起現象はそのころ研究が始められた[18]。電気化学の教科書[19]にも、電気化学的な観点からの半導体の理論は掲載され、あるいは、Gerischer[20]は実験と理論の観点から総説を書いている。SiやSeの単結晶も用いられ、そのような、光誘起された電極反応の理論的な考察は1960年代末にGerischer[21]やPleskovら[22]により精力的に研究された。それらの研究にもかかわらず重大な未解決の問題は電極材料が多かれ少なかれ光照射により溶出することであった。

入手が簡単でない材料のひとつであった TiO_2 単結晶を用い、1968年にBoddy[24]は300Vの電圧を加えると酸素が発生することを報告した。しかし、水に酸化しやすい物質を加えても電流が増加しないことから、結晶表面における電子のトンネルが律速で、その後に電気化学的な過程が生じる、と解析した。それとほぼ同時期に、藤嶋ら[25]も独自に入手した TiO_2 単結晶を用いた光電気化学セルの実験結果を報告している。ここでは、他の半導体電極と異なり、暗状態でのアノード電流がまったく無く、また、光によるTiイオンの溶出も無く、光の強度に比例して光電流が増加し酸素の発生が確認された。これらの結果をもとに、 TiO_2 単結晶を用いた水の電気化学的光分解セルを提案した[26]。彼らは、その論文で、p型半導体と組み合わせることで水分解の効率が上がることを示唆しているが、Nozik [27]はp-GaPと組み合わせることで、バイアス電圧を架けない条件で水の酸素と酸素への分解を報告している。また、1977年には、光化学ダイオードと名づけたGaPと TiO_2 をオーミック接合した素子を作成し、水の酸素と酸素への光分解を報告している [32]。1985年までの TiO_2 を用いた水の光電気化学分解についての仕事は、Rajeshwarにより纏められている[33]。

光触媒と光電気化学分野の進歩



1

固体表面の光増感作用が初めて研究されたのは、よく知られているように、Vogelの写真乾板に化合物を混ぜることで感度が向上したとの報告に始まる[36]。固体に接触している色素に吸収したエネルギーが固体に移動し光電気効果を与える現象とその解釈については1965年にMeiser [42] が纏めている。紫外光に応答する半導体電極の研究が進むとともに、可視光への応答拡大が研究の注目を集めるようになった。ZnO単結晶電極についてGerischerとTribusch[43]が色素増感の研究を1965年に初めて発表し、その後、坪村ら[46]はZnO焼成電極を用いることで飛躍的に効率を向上させ、さらに、松村ら[47]はTiO₂などに色素を配位結合させることで効率が向上することを報告している。それから15年の後になってから、Graetzelら[48]が良く知られている色素増感太陽電池の報告を出した。

3. 光触媒の歴史

19世紀の中ごろにウラニル塩は光応答性物質として知られており、有機酸の光酸化が報告されている。19世紀末にFay[39]は、それらの研究の中で信頼される報告について総説にまとめている。光触媒という言葉は、20世紀初頭にシュウ酸のウラニル塩による電子受容型増感作用の現象に使われていたとされている。私の調べたところでは、1911年の報告[2]がPhotocatalysisという単語が使われた初めではないかと思われる。いずれにしても、このころ、現在の光触媒の概念と異なる現象に対して光触媒という言葉が使われはじめた。しかし、光触媒という言葉は出てこないが、同じ1911年に、色素にZnOを加えると光照射による色素の退色が速められる、という現在で言う半導体光触媒に対応する現象がEibner[50]により報告されている。したがって、今年(2011年)は記念すべき100周年ということになる。その後、ZnCO₃, ZnSiO₃, ZnSについて同様の報告がある。そのころ、Renzは、TiO₂, CeO₂, Nb₂O₅などの金属酸化物がグリセリンを光照射で黒くする反応があることを報告し[51]、1921年には、TiO₂は還元されて青灰色になりグリセリンはジヒドロキシアセトンにさらにCO₂

が発生すると報告している[52]。このあたりの研究が、現在で言う光触媒のはじめの報告になるかと思われる。1920年にTammann[53]はZnO, PbO, Fe₂O₃, Bi₂O₃などの金属酸化物をAgNO₃水溶液に懸濁させ光を照射することで、黒くなり、酸化銀が生じていると報告している。そして、反応の物質の電氣的電位に依存して固体粒子表面で反応が生じていることが明確化され、Baur[54]はZnOの光照射による酸化反応で1分子のO₂が生じるのに対応して、4原子のAgが還元反応で生じることを実験的に示している。したがって、この時代には光触媒反応が電気化学の現象としてすでに理解されていたと言える。

TiO₂が光触媒として報告されたのは、1929年のKeidel[55]の報告がおそらく最初であり、それは、TiO₂粉末を白色顔料として発色を良くするためカラーペイントに加えると太陽光ですばやく退色するという報告である。同年にWagner[56]も同じ報告をしているが、彼の場合、TiO₂をZnOと比較して、ZnOではその効果が著しく小さいので、TiO₂に不純物として含まれる硫酸の影響だとしている。現在では、これは、ZnOに比べTiO₂の光触媒活性が高いことを示す実験と解釈できる。

異なる科学技術分野でも、光触媒作用が報告されている。当時、化学工業が発達し、人工的に作られたアンモニウム塩が化学肥料として広く使われだした。しかし、太陽光の強い土地でその化学肥料を長期間用いると土地の中に亜硝酸が生じ、それは、土の中に含まれる、TiO₂とZnOの光反応によるという報告が1931年にインドの科学者から報告があった[57]。しかし、アンモニア自身が光分解することが当時知られていたもので、それは、強い太陽光が原因の光分解とされ余り注目されていなかった。1936年の大杉と青木[58]による報告が、そうでないことを明確にした。その報告では、炭酸アンモニウム水溶液にTiO₂粉末を懸濁した光触媒系において太陽光照射により生成した亜硝酸と硝酸イオンを定量的に分析し、その反応が、TiO₂が光を吸収して、アンモニウムイオンを酸化させていることを示している。さらに、酸化チタンを焼成すると生成量が大きく変化することが示されている。化学産業の他の分野で、人造絹糸（レーヨン）に繊維を白くするために混合されているTiO₂粉末が、繊維の耐光劣化性を著しく損なうことが知られていたが、それが、TiO₂の光増感作用であり酸素の効果で光酸化されることが、堀尾[59]により、同じ時代に報告されている。

物理の分野では1930年代に励起子の概念[60]が知られるようになり、色素のTiO₂顔料による分解、いわゆる、チョーキングも、TiO₂内部に光照射で発生した励起子が表面に移動し、酸化と還元反応を生じさせるという機構が、すでに1937年には報告されている[61]。このころ、固体の吸収スペクトルの測定が可能となり、TiO₂の吸収の立ち上がり波長より短波長で分解の量子効率が急激に増加することが示された[62]。TiO₂の光誘起反応については、1950年に『ルチルの光化学』として総説が書かれている[63]。それ以来、TiO₂の光触媒反応はそれほど注目されなくなり、ZnOについて多くの報告がなされるようになった[66, 67]。TiO₂光触媒の数少ない例として、1961年のMnO₄⁻水溶液からのO₂発生[65]や、1964年の加藤と増尾[64]のテトラリンの溶液中の光触媒分解がある。1970年前後には、FreundとGomes[66]により、半導体触媒の電気化学的方法による研究に関する総説が示され、また、Steinbach[67]により、気相触媒の観点から不均一系光触媒が調査されている。そこでの光触媒としては、ZnOがほとんどであり、TiO₂はNiOとならび、報告例はごくわずかである。

前に述べた、1969年のTiO₂を用いた光電極による、藤嶋と本多[25]の水の光分解に関する報告で、TiO₂が光に対し安定であることが知られるようになってから、TiO₂光触媒が再び脚光を浴びるようになった。1972年、米山ら[68]は有機物の光触媒反応速度が、TiO₂局部電池の電気化学的な解析で説明できることを示している。1970年代の末になると、TiO₂光触媒反応の数々の応用が続けさまに報告されている。それらの代表的なものは、HCNの光無毒化[69]、N₂と水からのアンモニア合成[70]、CO₂の還元[71]、炭水化物と水からのH₂生成[72]などがある。その中で、FeイオンをドーブしたTiO₂

を用いた N_2 の光固定化によるアンモニア合成[70]が特に注目を集めた。というのも、工業的に生産された H_2 は主に N_2 の固定化に用いられるので、太陽光を用いて水から H_2 を作製する過程が省略できるからである。しかし、 TiO_2 表面は N_2 を光触媒的に固定化できるという特徴ある性質を持たないのではないかという疑念が生じてきた。 N_2 の還元によるアンモニア合成には、6電子が N_2 に移る必要がある。そのため、吸着された N_2 は固定化の反応の途中にさらに安定な酸化物、亜硝酸になるのに違いないと思われるようになった[73]。光触媒による N_2 固定化に関する多くの報告があるにもかかわらず、それらの中に、明確に正しいという報告は見いだされなかった[74]。このころ報告されている、 CO_2 の還元反応も、 O_2 生成が明確に評価されていないことから、正しくないと考えられる。最近、工藤ら[75]はかなり複雑な光触媒、 $Ag/BaLa_4Ti_4O_{15}$ を用いて H_2 と O_2 の発生とともに、 CO_2 からCOの形成を報告しているが、これが CO_2 還元の最初の信頼できる報告ではないかと思われる。

太陽光による水の分解は光化学研究の初期(1921年)から光感受性物質の応用として考えられてきた[138]。また、最近40年にわたる半導体光電気化学の研究と密接に関連して、半導体光触媒における重要な目標の1つが水の太陽光分解である。水の分解で H_2 と O_2 を生成する反応もかなり高い吸熱反応のため生じにくく、 H_2 の発生に伴う O_2 の発生が報告されていない場合が多い。すなわち、水の還元で H_2 は発生するが不純物が酸化され水の酸化に伴う O_2 発生が観測されない場合が多い。不純物の酸化を伴わない、水の完全分解が確認されたのは、Pt担持 TiO_2 を用いた1980年の佐藤ら[76]の気相反応の研究が初めである。この光触媒は、Bardら[77]らにより、粒子状のPt- TiO_2 電極として開発されたもので、ショットキータイプの光化学ダイオード[27]と同様の機構に基づく考えられる。 H_2 発生にPtを O_2 発生に RuO_2 を助触媒として担持したCdSに可視光照射で水の完全分解が報告されたこともある[176]が、再現されなかったようである。工藤ら[143]は可視光水分解のために役立つ物質を精力的に調査している。その結果、270nmの紫外線では56%の量子収率で水が分解できている[145]が、可視光では、犠牲試薬を用いる水の酸化あるいは還元の片方の反応の研究が多い。そして、これらを組み合わせた、Zスキーム[143, 161]での水の完全分解にとどまっている。堂免ら[151, 152]はGaN:ZnO固溶体を開発し、可視光(420-440nm)で量子収率2.0%の水完全分解を達成している。この触媒には、Rh表面に2nmの Cr_2O_3 膜を付けた助触媒を担持し、再結合を防ぐ必要があるとのことである[153]。

光触媒のもう1つの応用は環境浄化であり、汚れの付着を防ぐ建材や空気浄化フィルターなどに応用が試みられた。この応用の視点は、1990年代中ごろから始まったもので、紫外光の強い屋外や紫外線ランプを用いる分野で、現在すでに実用化されている。

4. 光触媒の近未来

空気浄化および防汚、防曇、抗菌について、光触媒は現在ある程度実用化されているので、光触媒開発に関して現在の多くの関心は、可視光に応答する材料の開発による光触媒効果の増加にある。数年前に光触媒についてまとめた本[177]において、光触媒の未来として、酸化チタンの可視光応答化、水の完全分解を目指した可視光応答光触媒の開発、そして、環境浄化や医療分野での実用化が応用面で今後発展するであろうと思われる、と書いた。その後の数年間に酸化チタンの可視光応答化においては、Cu 酸化物[178]やFe 酸化物[179]のクラスターを担持することで、界面電荷移動吸収を利用し、空气中酸素の2電子還元を用いる可視光応答型光触媒が開発され、その原理を応用した光触媒の実用化が目指されている。また、水分解用の可視光応答型光触媒でも徐々にではあるがその収率は増加している。しかし、水分解においては生成した H_2 と O_2 の逆反応をいかに抑えるかが問題で、1980年ごろに提案された、酸化部位と還元部位の分離型の光触媒の設計が必要になる。光触媒の効率を上昇させるには、30年前から言われているように、光吸収で半導体内部に生じる電子-正孔対の効果的な分離とすばやい酸化還元反応が基本であり、電荷移動が速く表面触媒能の高

いナノ構造をもつ光触媒をいかに作製するか、すなわち、太陽光による水の分解であれば、高結晶性の半導体微粉末で酸化部位と還元部位を分離して、それぞれの助触媒を電子移動バリア無く接合した構造体を原子レベルで製作する技術を獲得することが光触媒の近未来に期待されている案件であると思われる。

4. 参考文献

(本文の大半が参考文献[1]の部分訳であるので、文献番号は未整理のままである。)

1. Y. Nosaka, "Solar Cells and Photocatalysts", in *Comprehensive Nanoscience and Technology*, Volume 1 - pp. 571-605, D.L. Andrews, et al, Ed., Elsevier (2011)
2. L. Bruner, J. Kozak, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, 1911, **17**, 354-360.
3. K. Honda, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2004, **166**, 63-68.
4. K. Tokumaru, *光化学* 2005, **36**, 153-162.
5. A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.*, 2008, **63**, 515-582.
6. E. Becquerel, *Compt. Rend.*, 1839, **9**, 561-567., 化学の原典「光化学」1986, pp.107-115, 本多健一訳, 解説 (丸善)
7. A. W. Copeland, et al, *Chem. Rev.*, 1942, **31**, 177-226.
8. H. Rigollet, *Compt. Rend.*, 1895, **121**, 164-166, *Chem. Abst.* **0**:89071.
12. C. W. Tucker, *J. Phys. Chem.*, 1927, **31**, 1357-1380.
13. R. Audubert, *Compt. Rend.*, 1932, **194**, 82-84, *Chem. Abst.* **26**:20285
14. R. H. Mueller and A. Spector, *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 371-372.
15. A. W. Copeland, O. D. Black, and A. B. Garrett, *Chem. Rev.*, 1942, **31**, 177-226.
16. A. L. Hughes, *Rev. Mod. Phys.*, 1936, **8**, 294-315.
17. J. Bardeen, *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 717-727.
18. W. H. Brattain and C. G. B. Garrett, *Bell. System. Tech. J.*, 1955, **34**, 129-176.
19. M. Green, *Modern Aspects of Electrochemistry*, J. O'M. Bockris, Ed., Vol.2, 343-407 (1959).
20. H. Gerischer, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, 1961, **1**, 139-232.
21. H. Gerischer, *Physical Chemistry: An advanced Treatise*, 1970, Vol. IXA, H. Eyring, Ed., Academic Press, pp. 463-542.
22. V. A. Myamlin and Y. V. Pleskov, *Electrochemistry of Semiconductors*, 1967, Plenum: New York.
23. S. Licht, G. Hodes, R. Tenne, and J. Manassen, *Nature*, 1987, **326**, 863-864.
24. P. J. Boddy, *J. Electrochem. Soc.*, 1968, **115**, 199-203.
25. A. Fujishima, K. Honda, and S. Kikuchi, *工業化学雑誌*, 1969, **72**, 108-113.
26. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37-38.
27. A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **29**, 150-152.
31. H. Morisaki, T. Wanabe, M. Iwase, and K. Yazawa, *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **29**, 338-340.
32. A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.*, 1977, **30**, 567-569.
33. K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem.*, 2007, **37**, 765-787.
36. H. Vogel, *Ber. Deuts. Chem. Ges.*, 1873, **6**, 1302-1306. 化学の原典「光化学」1986, pp.69-82, 谷忠昭訳, 解説, (丸善)
39. H. Fay, *Am. Chem. J.*, 1896, **18**, 269-289.
42. H. Meier, *J. Phys. Chem.*, 1965, **69**, 719-729.
43. H. Gerischer and H. Tributsch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 437-445.
46. H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, and T. Amamiya, *Nature*, 1976, **261**, 402-403.
47. M. Matsumura, Y. Nomura, and H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1976, **49**, 409-410.

48. B. O'Regan and M. Graetzel, *Nature*, 1991, **353**, 737-740.
50. A. Eibner, *Chemiker Zeitung*, 1911, **35**, 753-75, 774-776, 786b, *Chem. Abst.* **5**: 21155, 22909.
51. C. Renz, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1920, **110**, 104-106, *Chem. Abst.* **14**: 18116..
52. C. Renz, *Helv. Chim. Acta*, 1921, **4**, 961-968.
53. G. Tammann, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1920, **114**, 151-152.
54. E. Baur, *Helv. Chim. Acta*, 1924, **7**, 910-915.
55. E. Keidel, *Farben Zeit.*, 1929, **34**, 1242-1243, *Chem. Abst.* **23**: 24034
56. H. Wagner, *Farben Zeit.*, 1929, **34**, 1243-1245, *Chem. Abst.* **23**: 24035
57. G. G. Rao and N. R. Dhar, *Soil Sci.*, 1931, **31**, 379-384.
58. S. Ougi and M. Aoki, *日本土壤肥科学雑誌* 1936, **10**, 11-24.
59. M. Horio, *日本学術協会報告*, 1937, **12**, 204-206.
60. Ya. Frenkel, *Phys. Zeit. Sowjetunion*, 1936, **9**, 158-186.
61. C. F. Goodeve, *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 340-347.
62. C. F. Goodeve and J. K. Kitchener, *Trans. Faraday Soc.*, 1938, **34**, 570-579.
63. W.A. Weyl and T. Foerland, *Ind. Engineer. Chem.*, 1950, **42**, 257-263.
64. S. Kato and F. Masuo, *工業化学雑誌*, 1964, **67**, 1136-144.
65. A. A. Krasnovskii and G. P. Brin, *Dok. Akad. Nauk SSSR*, 1961, **139**, 142-145, *Chem. Abst.* **56**: 49990.
66. T. Freund and W. P. Gomes, *Cat. Rev.*, 1969, **3**, 1-36.
67. F. Steinbach, *Top. Curr. Chem.*, 1972, **25**, 117-154.
68. H. Yoneyama, Y. Toyoguchi, and H. Tamura, *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 3460-3464.
69. S. N. Frank and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 303-304.
70. G. N. Schrauzer and T. D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 7189-7193.
71. T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, and K. Honda, *Nature*, 1979, **277**, 637-638.
72. T. Kawai and T. Sakata, *Nature*, 1980, **286**, 474-476.
73. R. I. Bickley and V. Vishwanathan, *Nature*, 1979, **280**, 306-308.
74. J. A. Davies, D. L. Boucher, and J. G. Edwards, *Adv. Photochem.*, 1995, **19**, 235-310.
75. K. Iizuka, Y. Kojima, and A. Kudo, *Shokubai*, 2009, **51**, 228-233.
76. S. Sato and J. M. White, *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **72**, 83-89.
77. B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 2239-2240.
80. Al. L. Efros and A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.*, 1982, **16**, 772-775.
138. E. Baur and A. Rebmann, *Helv. Chim. Acta*, 1921, **4**, 256-262.
143. A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 253-278
145. H. Kato, K. Asakura, and A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3082-3089.
151. K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, and K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 8286-8287.
152. K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, and K. Domen, *Nature*, 2006, **440**, 295.
153. K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue, and K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7806-7809.
161. K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, **2001**, 2416-2417.
175. S. E. Sheppard, W. Vanselow, and G. P. Happ, *J. Phys. Chem.*, 1940, **44**, 411-421.
176. K. Kalyanasundaram, E. Borgallero, and M. Graetzel, *Helv. Chim. Acta.*, 1981, **64**, 362-366.
- 177 「入門光触媒」 野坂芳雄、野坂篤子 著、東京図書(2004).
- 178 H. Irie, S. Miura, K. Kamiya, and K. Hashimoto. *Chem Phys Lett.* 2008, **457**, 202-205.
- 179 H. Yu, H. Irie, Y. Shimodaira, Y. Hosogi, Y. Kuroda, M. Miyauchi, and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 16481-16487