光 電 気 化 学

藤 嶋 昭

1 はじめに

光電気化学が直接関係する国際学会の一つ、IPS-2000 が 2000 年 7 月 31 日から 8 月 5 日まで、アメリカ、コロラド州 アスペン地方の Snowmass で開かれた。半導体電極を長年 研究してきている National Renewable Energy Laboratory の Dr. Arthur Nozik を世話人として開催された太陽光の化学的変換および貯蔵の国際会議である。世界各地から 350 人ほどが集まり、活発な討論が繰り広げられた。今回の目玉は光触媒と Grätzel セルであったように思う。日本からは企業の方々の参加も多く、60 人以上であり、日本での光電気化学に対する関心の多さがうかがえた。

さて、ここでは光電気化学のはじめから現状、それにこれから期待される事項までをまとめてみよう。

2 伝統ある光電気化学

光電気化学の歴史は相当古い。本多¹⁾による光電気化学のまとめを参照すると以下になるよう。

Becquerel が銀電極に太陽光を当てると起電力が生じることを観測したのが 1839 年であるというから²⁾、もう 160 年以上の歴史を有することになる。1940 年代には色素の光酸化還元反応と電気化学反応とをカップルさせたガルバニ光電池系が Rabinowitch ら³⁾によって研究されたり、水銀などの金属電極に紫外線を当てたときに観測される光電流を考察する光ポラログラフィの研究⁴⁾も知られていたが、Gerischer らが半導体を電極とする反応系の実験と理論を精力的に研究したことが今の流れを作った一番の発端とみることができる。この中でも ZnO 単結晶電極の光電極反応系の研究⁵⁾や Tributsch との色素増感⁶⁾の研究は特筆に値する。

Table 1 には最近の動きまでを含めて、光電気化学の研究の流れをまとめておこう。

3 水の光分解が一つのエポック

筆者は、半導体電極の研究の流れが始まったちょうどその時にこの分野と関与することができた。1966 年にはルチル型酸化チタン単結晶を用いて光電気化学反応を調べはじめた。この酸化チタン電極は、電流-電位曲線の挙動からだけでは、Gerischer が ZnO 単結晶で発表していたものと類似してお

り、n 型半導体としての特徴を示して、光励起下で酸化電流が流れた。しかしこの反応が ZnO で起こっている半導体自身の溶解反応ではなく、水の酸化反応であることが分かり、しかもその水からの酸素発生反応がマイナス（卑な）電位から起こることを観測できた⁷⁾。光増感電解酸化という新しい反応であることが分かったわけである。この現象と植物の光合成反応機構との類似性について考察したり⁸⁾、水の光分解系としてもまとめることができたのは幸いであった。この水の光分解系の論文は Nature 誌に採用されることになり⁹⁾、この分野の一つのエポックとして認めていただいている。

4 酸化チタンの不思議

酸化チタンとは不思議な物質である。白い粉末として塗料などに主に使われる一般材料であり、日本では 1 年間国民 1 人当たり 2 kg も使っている。しかしこの材料が水の光分解に使え、光触媒や色素増感型光電池の主役として脚光を浴びるようになってきている。

この酸化チタンは不思議な特性を持っている。酸化チタンを懸濁した光触媒系では有機物分解による効率的水素発生系として注目されたこともあった¹⁰⁾。酸化チタンは紫外光を吸収するが化学的に安定であり、光触媒系ではこれに代わるものは現在も見あたらないし、Grätzel セル¹¹⁾でもなぜか微粒子状酸化チタンがベストであるという。

5 光触媒の拡がり

酸化チタンを透明にコーティングしたタイルが病院の手術室に使われて自動的に部屋の殺菌が行われているし、また最近では大きなビルの外装タイルもセルフクリーニング効果を持つ酸化チタンがコーティングされたものが多い。酸化チタン光触媒系は太陽光や身の回りの蛍光灯の光などを有効に利用して、殺菌、消臭、防汚効果を顕著に示すことから、最近では上記タイル以外にも、ガラス上やポリマー材料上にコーティングされ、また繊維中やフィルター類上に固定されて活躍を始めている^{12,13)}。

酸化チタン光触媒に関して申請されている日本特許の数をまとめてみると、1 年間に 800 件以上の驚くべき数の特許が最近多くの企業から出ていることが分かる。今、光触媒を研究し、なんらかの製品化を考えている企業数は 2000 社にもなろうとしているとのことである¹⁴⁾。

Table 2 に光触媒の応用分野をまとめておく。建材から、繊維、水処理等まで、多岐に渡る企業が参加している。

見かけ上、この光触媒のシステムは簡単であり、しかも快適空間の創製という大きな目標に向かって最も近道の、しかも効果のある方法として注目を集めてきている。もちろん光触媒酸化チタンの強い反応力以外に、数年前に我々が見つけた超親水性¹²⁻¹⁵⁾という効果があることも光触媒がこのように急速に世の中に受け入れられてきていることと関係がある。今、酸化チタン光触媒のことは韓国、中国、台湾以外にも、アメリカ、ヨーロッパでも急速に認知されようとしている。

Table 1 光電気化学に関連する主な事項

事 項	主な研究者	発表年	文献
光起電力効果	Becquerel	1839	2
光ガルバニ電池	Rabinowitch	1940	3
光ポラログラフィ	Heyrovsky	1963	4
ZnO 光電極反応	Gerischer	1966	5
色素増感	Gerischer, Tributsch	1969	6
TiO ₂ 光電極反応	Fujishima, Honda	1969	7
水の光分解	Fujishima, Honda	1971, 1972	8,9
光触媒反応	Kawai, Sakata	1980	10
色素増感光電池	Grätzel	1991	11
超親水性効果	Hashimoto, Watanabe	1997	15

Table 2 光触媒が応用されている分野

分野	応用例
土木・道路	・土壌中のテトラクロロエチレンの分解 ・NOxの除去用コンクリート、ブロックなど
建築・建材	・殺菌、防汚タイル ・防汚アルミ建材 ・ブラインド
水処理	・殺菌 ・ダイオキシン分解 ・環境ホルモン分解
自動車・交通	・防曇ミラー ・防汚コーティング ・空気清浄機 ・防音壁 ・交通信号機材
空気処理	・空気清浄機 ・エアコン ・電気掃除機 ・ダイオキシン分解
フィルム・繊維・紙	・高分子フィルム、フィルター ・消臭繊維 ・カーテン
照明	・カバーガラス ・蛍光灯
医療	・がん治療 ・カテーテル ・白衣 ・カーテン
その他	・パラボラアンテナ ・造花

6 Grätzel セルのこれから

1991 年, Grätzel ら¹¹⁾は酸化チタン微粒子をガラス上に焼結し, Ru 系色素を増感剤として吸着させ, 可視光照射下での色素増感型太陽電池を作り, 10% に近い太陽エネルギー変換効率を示すものとして発表した. 酸化チタンの光触媒作用でも明らかに, 光励起された酸化チタンは非常に強い酸化力を生じることや, 湿式型であるので, 電解液の蒸発やリークなどを問題視する向きは今もあるが, 作るのが容易で, しかも実質的に安価であり, 効率もかなり高いので多くの関心を集め, 研究が続けられてきている.

冒頭に紹介した IPS-2000 においても Grätzel セルに関する注目すべき 2 つの発表があった. 一つが Tennakone らの Cu₂I などの固体電解質を使い, 完全に固体化した光電池系の研究と¹⁶⁾, 東芝の早瀬らの電解液をゲル化し, しかも高温でも固体を維持できる電解質系の作製方法¹⁷⁾の発表である. 今までこの光電池で問題となっていたことが解決できそうであり, しかも東芝の場合では基板としてポリマー材料を使うことができるとすれば, フレキシブルなフィルム状太陽電池として窓などを有効に利用できることから太陽エネルギー変換系として活躍できる可能性が大きい. 多くの人の努力があると, 思わぬブレークスルーが出てきて, 技術が世の中に役立つようになってゆくことが多い. Grätzel セルも同じ様な道のりをたどっているのだろうか.

7 エネルギー・環境・健康に寄与できる

太陽エネルギー変換が安い材料で, 効率よくでき, しかも相当の長期間使えるようになれば, 人類が繁栄を続けてゆくための最も大切な課題の一つが解決できることになる. つい最近の Grätzel 太陽電池の動向を注意深く見てみると, このきざしが見えてきているようにも感じられる. 光電気化学の役割がさらに大きくなりそうである.

酸化チタンを用いる光触媒に関与する製品がどんどん世の中に登場してきている. もちろん効果のほとんど見られない「まがいもの」も中には見られる. 周囲の環境をきれいにできる本物の光触媒の普及を望みたいものである.

もちろんどの人も健康で, 快適な環境のもと天寿を全うし

たいと望んでいる. 光触媒系はダイオキシン類やエストラジオールなどの環境ホルモン関連物質を分解することもできるし, またカテーテルなどの医療材料を常に清潔にすることもできる¹⁸⁾.

これからの光電気化学が関与する光電池や光触媒系の一層の発展を望みたい.

8 これからが大切

電気化学会の中で光電気化学研究懇談会の活動が休むことなく続いている. 年 2, 3 回の研究会には多くの人が集まる. 春・秋の大会の光電気化学シンポジウムも毎回盛会である.

次回の IPS は 2002 年 8 月札幌で開かれる. 世界中から光電気化学に関連する研究者の集まるこの国際会議で, 多くの価値ある研究成果が発表され, 実際の応用製品もさらに充実した状況のもとで開催したいものである. もちろん基礎過程が明らかにされ, 他の領域へ影響を与えることができるような新しい概念が提案されることを望みたい. 夢を持ちながら一步一步前進したいものである. 光電気化学は電気化学の領域ではもちろんのこと, 広い科学や技術の分野からみても 21 世紀における中心テーマの一つであってほしいと望む.

文 献

- 1) 本多健一, 工化, **72**, 63 (1969).
- 2) E. Becquerel, *Compt. Rend.*, **9**, 58 (1839).
- 3) E. Rabinowitch, *J. Chem. Phys.*, **8**, 551 (1940).
- 4) M. Heyrovsky and R. G. W. Norrish, *Nature*, **200**, 880 (1963).
- 5) H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1174 (1966).
- 6) H. Tributsch and H. Gerischer, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, **73**, 251 (1971).
- 7) 藤嶋 昭, 本多健一, 菊池真一, 工化, **72**, 108 (1969).
- 8) A. Fujishima and K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1148 (1971).
- 9) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 10) T. Kawai and T. Sakata, *Nature*, **286**, 474 (1980).
- 11) O' Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- 12) 藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也, 光クリーン革命, シーエムシー (1997).
- 13) A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *TiO₂ Photo-catalyst-Fundamentals and Applications*, Bkc. Press (1999).
- 14) 藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也, 光触媒のしくみ, 日本実業出版 (2000).
- 15) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, M. Shimahigashi, and T. Watanabe, *Nature*, **388**, 431 (1997).
- 16) K. Tennakone, *Abstract of IPS-2000*, V-14 (August 2000).
- 17) S. Mikoshiba, H. Sumino, M. Yonetsu, and S. Hayase, *Abstract of IPS 2000*, W 6-70 (August 2000).
- 18) 藤嶋 昭, 菱沼光代, 窪田吉信, *Mebio*, No.8, p.94 (2000).

●著者プロフィール

氏名: 藤嶋 昭 Akira FUJISHIMA

所属: 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

役職: 教授