— 論 文 —

(日本化学会誌, 1986, (1), p.1~7)
© 1986 The Chemical Society of Japanアルカリ性水溶液中における酸化亜鉛光アノード上での
D-グルコースの酸化

(1985 年 6 月 28 日 受理)

加藤 民彦*・藤嶋 昭**・前川 悦朗・本多 健一***

多結晶 ZnO 焼結体電極を用いて D-グルコースの光アノード酸化反応を調べた。アルカリ性水溶液にグルコースを添加した電解液中における光励起された ZnO 電極上でのグルコースの光アノード反応で電流二倍効果が観測された。このとき, ZnO 電極は光アノード分解せず安定化されていた。グルコースは鎖状構造の末端基の逐次反応により二酸化炭素を生成するまで酸化された。

1 緒 言

太陽エネルギーは自然界で植物により取り込まれてバイオマスとして蓄積されている。植物の光合成による年間の太陽エネルギー捕獲量は, 世界中の年間エネルギー消費量の 10 倍といわれている¹⁾。石炭, 石油, 天然ガスの埋蔵が枯渇する未来のために, このバイオマスを原料とするエネルギー変換や有機合成の方法を多種多様確立しておくことは意義が大きい。また, 太陽光エネルギーの変換利用はあらゆる分野の重要課題であり, たとえば省エネルギー対策の面からも各種方法の実用化が期待されている。だから光励起された半導体の界面機能を利用してバイオマスの反応を起こし, 光電池の構成や有機合成の実現を目指す光エネルギー変換法は興味深いテーマである。

坂田ら²⁾³⁾は TiO₂ 粉末光触媒反応による水からの水素発生が炭水化物添加により向上し, 同時に二酸化炭素が生成することを報告した。Sammells ら⁴⁾も TiO₂ 粉末光触媒上の D-グルコースの反応による水素発生反応を検討した。また, Nozik ら⁵⁾はセルロースの加水分解廃液中のレブリン酸を使う TiO₂ 粉末光触媒上の有機化合物の生成を報告した。これらは, バイオマスの TiO₂ 粉末光触媒反応を利用する水素の発生, あるいは有用な有機化合物の合成を目的としたものである。

植物の乾燥重量の 80% をしめる炭水化物中 D-グルコース (ブドウ糖) は最少量の有機構成単位であり, セルロースやデンプンとして多量に存在する。金属電極を用いるグルコースの酸化は,

グルコースの鎖状構造の末端基の逐次酸化により進むものである^{6)~11)}。通常の有機酸化法でもグルコースからのグルコン酸, グルカル酸が生成する。また, 古くからグルコースの酸化によるシュウ酸の製造法が知られている。

半導体電極としての ZnO 電極^{12)~20)}は詳しくその特性が研究さ

名古屋工業大学応用化学科, 466 名古屋市昭和区御器所町

** 東京大学工学部合成化学科, 113 東京都文京区本郷

*** 京都大学工学部分子工学専攻, 606 京都市左京区吉田本町

1) D. O. Hall, *Nature*, **278**, 114(1979).

2) T. Kawai, T. Sakata, *Nature*, **286**, 474(1980).

3) 坂田忠良, 川合知二, 有合化, **39**, 589(1981).

4) M. R. St. John, A. J. Furgala, A. F. Sammells, *J. Phys. Chem.*, **87**, 801(1983).

5) H. L. Chun, M. Ratcliff, F. L. Posey, J. A. Turner, A. J. Nozik, *ibid.*, **87**, 3089(1983).

6) J. O'M. Bockris, B. J. Piersma, E. Gileadi, *Electrochim. Acta*, **9**, 1329(1964).

7) M. L. B. Rao, R. F. Drake, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 334(1969).

8) S. J. Yao, A. J. Appleby, A. Geisel, H. R. Cash, S. K. Wolfson, *Nature*, **224**, 921(1969).

9) A. J. Appleby, C. Drunen, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 95(1971).

10) E. Skou, *Electrochim. Acta*, **22**, 313(1977).

11) M. R. St. John, A. J. Furgala, A. F. Sammells, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1174(1981).

12) H. Gerischer, *ibid.*, **113**, 1174(1966).

13) S. R. Morrison, T. Freund, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1543(1967).

14) W. P. Gomes, T. Freund, S. R. Morrison, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 818(1968).

15) S. R. Morrison, T. Freund, *Electrochim. Acta*, **13**, 1343(1968).

16) W. P. Gomes, T. Freund, S. R. Morrison, *Surf. Sci.*, **13**, 201(1968).

17) F. Cardon, W. P. Gomes, *ibid.*, **27**, 286(1971).

18) T. Freund, *ibid.*, **33**, 295(1972).

19) A. Fujishima, K. Honda, *Denki Kagaku*, **40**, 33(1972).

20) K. Nicka, H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.*, **38**, 397(1972).

21) H. Gerischer, *ibid.*, **82**, 133(1977).

22) A. J. Bard, M. S. Wrighton, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1706(1977).

23) T. Inoue, A. Fujishima, K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 3217(1979).

24) A. Fujishima, T. Kato, E. Maekawa, K. Honda, *ibid.*, **54**, 1671(1981).

25) 加藤民彦, 荒井伸夫, 箕浦 淳, 前川悦朗, 藤嶋 昭, 本多健一, 日本化学会第47春季大会講演予稿集, 3Q29(1983).

Fig. 1 Current doubling mechanism for methanol on a ZnO photoanode in an alkaline solution

れており、光励起された ZnO 電極の支持塩水溶液中でのアノード反応は ZnO 電極自身の分解である¹²⁾²¹⁾²²⁾と報告されている。しかし Morrison ら^{13)~16)}は ZnO 電極を用いて光アノード上に生じた価電子帯の正孔でギ酸やアルコールが酸化されるとき、発生した化学種からさらに伝導帯に電子を注入する反応が起こって、正孔反応電流の最大 2 倍の電流が流れる電流二倍効果を発見した。光エネルギー変換の観点からの電流二倍効果は光電流量子効率が 2 倍になるという興味深い現象である。

バイオマス利用の方法に関連して著者らは ZnO 電極を用いてギ酸塩²⁴⁾²⁶⁾、ホルムアルデヒド²⁶⁾²⁸⁾、アルコール類²⁶⁾²⁷⁾、シュウ酸塩²⁹⁾などの光アノード反応による電流二倍効果の機構を調べ報告してきた。それらのアルカリ性水溶液中の反応では、ZnO 電極は光アノード分解を起こさず安定化された状態で有機酸化が進行した。図 1 は、メタノールを例としてアルコールを添加したときの電流二倍効果を説明するための機構を示したものである。この図で明らかのように三つの反応ステップが含まれているものと考えている。生成したホルムアルデヒドはメタノールと同様にして酸化されていくのであろう。

これらの結果から、バイオマスを原料とする半導体電極光アノード反応への応用が考えられる。すなわち ZnO 電極をアルカリ性水溶液中で使用すれば、安定化された ZnO 電極上で電流二倍効果が観測され、バイオマスの有用利用のための基礎データを得ることが期待できる。そこでアルカリ性水溶液中における ZnO 光アノード上でのグルコースの酸化による電流二倍効果の機構を

検討した。

2 実 験

2.1 グルコースおよびその関連化合物電解液

市販品特級 D-グルコース (半井化学) を用いて、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸カリウムと $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 水酸化カリウムを含む水溶液をつくり、電解液とした。なお、特級グルコン酸カリウム (半井化学) と一級 D-グルカル酸水素カリウム (半井化学) も用いた。

2.2 多結晶酸化亜鉛焼結体電極^{23)~30)}

市販品特級 ZnO 粉末 3 g を圧力 $4 \text{ t} \cdot \text{cm}^{-2}$ で成型し、空気中 1300°C で 3 時間加熱して直径 17 mm 厚さ約 2 mm の焼結体を得た。両面を平滑に研磨し、塩酸でエッチングして清浄にしたのち、一方の面にインジウムとガリウム 1:1 合金を塗って ohm 接触をとり、電導線を銀ペーストで接続し、電極面を残してエポキシ樹脂で絶縁する方法で ZnO 電極を作成した。

2.3 酸化亜鉛光電極反応装置

通常使用されている半導体光電極反応装置を使って、光 ZnO 電極上におけるグルコースおよびその関連化合物の酸化反応を行ない、電流二倍効果を調べた。ポテンショスタット (日厚計測 NPGS 301) を用いて ZnO 電極の電位を飽和カロメル電極に対して設定した。対極には平滑白金電極を用いた。ZnO 電極セルと白金電極セルの電解液を陽イオン交換膜 (旭硝子 CMV) で分離した。光源には 500 W 超高圧水銀灯 (ウシオ電機 USH 500 D) を用い、透過波長 $360 \pm 30 \text{ nm}$ のフィルター (東芝硝子 UVD 2) とセルのバイレックスガラス窓を通して ZnO 電極を光照射することにより、光励起 ZnO 電極反応を行なった。反応中電解液をかきまぜた。

電位走査装置 (日厚計測 NPS 2) を併用し ZnO 電極の電位を設定走査しながら光電極反応を行ない、ZnO 電極電位に対する

26) 加藤民彦, 藤嶋 昭, 前川悦朗, 本多健一, 電気学会資料, EDD-83-60, ESC-83-14, 29(1983).

27) J. Lee, T. Kato, A. Fujishima, K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1179(1984).

28) 加藤民彦, 藤嶋 昭, 前川悦朗, 本多健一, 日化, 1984, 1862.

29) 加藤民彦, 藤嶋 昭, 前川悦朗, 本多健一, 日化, 1985, 1187.

30) A. Fujishima, Y. Maeda, K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2735(1980).

電流を XY 記録計 (横河電機 3077) に記録して電流-電位曲線を得た。ZnO 電極の飽和光電流領域にある比較的卑の電位として 1 V vs. SCE を定電位反応の電位に選んだ。

ZnO 電極定電位における光電極反応の電流の測定から電流二倍効果を示す電流倍率 i/i_0 を得た。ここで i_0 は支持塩のみの電解液中の光電極反応による電流密度であり、 i はグルコースおよびその関連化合物を添加した電解液中の電流密度である。

また、ZnO 電極定電位の光電極反応による生成物の分析を行なって電流効率を求めた。

2.4 酸化亜鉛光電極反応生成物の分析

2.4.1 酸素の測定: ZnO 光アノード反応で生成する酸素は、回転リングディスク電極法により測定する方法¹⁹⁾があるが、本報告では水溶液の溶存酸素の増加として酸素電極 (石川製作所 DG 5) を使って測定する方法²⁴⁾²⁵⁾を採用した。

2.4.2 酸化亜鉛電極自身の光アノード分解の測定: ZnO 電極自身の光アノード分解により電解液に溶解する亜鉛イオン種は、 Zn^{2+} イオンとしてキシレノールオレンジ法またはジコン法による吸光度測定で求める方法^{24)~29)}がある。本報告ではエチレンジアミン四酢酸を用いるキレート滴定法で行なった。なお、本法は前に述べたジコン法などによる結果と差のないことを確めた。

2.4.3 二酸化炭素の測定: グルコースおよびその関連化合物の光 ZnO アノード酸化により生成し炭酸塩として溶解した二酸化炭素は、電解液を酸性にして生じる二酸化炭素を、窒素をキャリアとして水酸化バリウム水溶液に吸収させ、残存する水酸化バリウムを 0.1 mol·dm⁻³ 塩酸で滴定する方法³¹⁾により求めた。

3 結果と考察

3.1 アルカリ性水溶液中における ZnO 光アノード上でのグルコースの酸化による電流二倍効果

0.2 mol·dm⁻³ 硫酸カリウム・0.1 mol·dm⁻³ 水酸化カリウム水溶液にグルコースを添加した電解液中における、1 V vs. SCE に電位を設定して光励起した ZnO 電極上での、グルコースの酸化反応によって観測される電流二倍効果を調べた。ZnO 電極を光励起する照射光の強度は、グルコース無添加の電解液中で ZnO 電極を光励起して、ZnO の価電子帯に生じた正孔の反応による電流 i_0 で表わす。まず最初に電流二倍効果がもっとも顕著に観測される条件を調べた。電解液のグルコースの濃度を 0.5 mol·dm⁻³ 一定にしたとき、ZnO 電極を照射する光強度と電流二倍効果の関係を図 2 に示した。 i_0 が 1.11 mA·cm⁻² となる照射光強度のとき、グルコースの酸化反応による光電流は 2.06 mA·cm⁻² であり、電流二倍効果を示す電流倍率は 1.86 で極大値であった。また、 i_0 が 1.11 mA·cm⁻² 一定のとき、グルコースの濃度と電流二倍効果の関係を図 3 に示した。そこでも、グルコース濃度 0.5 mol·dm⁻³ の電流倍率 1.86 が極大値であった。ゆえに、0.5 mol·dm⁻³ グルコースのアルカリ性水溶液中における、ZnO 光アノード上でのグルコースの酸化により 2.06 mA·cm⁻² の電流が流れたとき、光励起生成 ZnO 価電子帯正孔の反応により生じた化学種が 86% の効率で ZnO の伝導帯へ電子を注入して、電流二倍効果を示すことがわかった。なぜこのような条件のときに電流二

Fig. 2 Light intensity dependence of current-doubling on a ZnO photoanode in the presence of glucose

Electrolyte: 0.2 mol·dm⁻³ K₂SO₄+0.1 mol·dm⁻³ KOH+0.5 mol·dm⁻³ glucose aqueous solution

Applied potential: 1 V vs. SCE

Irradiation wavelength: 360±30 nm

i_0 : Photocurrent in the absence of glucose

i : Photocurrent in the presence of glucose

Fig. 3 Glucose concentration dependence of current-doubling on a ZnO photoanode

Electrolyte: 0.2 mol·dm⁻³ K₂SO₄+0.1 mol·dm⁻³ KOH+0.1 mol·dm⁻³ glucose aqueous solution

Applied potential: 1 V vs. SCE

Irradiation wavelength: 360±30 nm

i_0 : Photocurrent in the absence of glucose

i : Photocurrent in the presence of glucose

倍効果が最大になったかについての詳しい考察は今後の研究に待たなければならない。とくに反応中間体や逐次酸化物の反応性についてののほっきりとした解明などを今後明らかにしていく必要がある。

光エネルギー変換において当然変換率が高いほどよいわけであるが、実用上、変換量が大であることも必要である。そこで、本実験中 i_0 が最大の 5.73 mA·cm⁻² のときの、電解液のグルコース濃度と電流二倍効果の関係を図 4 に示した。グルコースの濃度

31) 日本分析化学会編, “分析化学便覧”, 改訂 3 版, 丸善(1981) p. 145.

Fig. 4 Glucose concentration dependence of current-doubling on a ZnO photoanode under irradiation of high intensity of light

Electrolyte : $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ K}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KOH}$
 $+ 0 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ glucose aqueous solution

Applied potential : 1 V vs. SCE

Irradiation wavelength : $360 \pm 30 \text{ nm}$

i_0 : Photocurrent in the absence of glucose

i : Photocurrent in the presence of glucose

が $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のとき, $9.38 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の光電流が流れ, 電流倍率 1.64 が極大値であった。照射光強度が大になることで電流二倍効果の電流倍率は本実験の最大値 1.86 より低下したが, 光電流は本実験中最大であった。照射光強度を大にしたら電流二倍効果の電流倍率が低下したことはつぎのように考えられる。照射光強度が大になることにより ZnO の価電子帯の正孔生成速度が大になり, 正孔による反応で生成する $\cdot\text{OH}$ ラジカルが増加する。だから, $\cdot\text{OH}$ ラジカルとの反応により生成したラジカル性

化学種もその濃度を増加させるこの中間体物質は ZnO の伝導帯への電子注入反応を行ない電流二倍効果を示すが, それ以外に副反応である生成化学種間の反応や生成化学種と原料との反応が増加して, 電流二倍効果の効率の低下をうながす可能性も大きい。光強度を大としたとき, グルコースの濃度が $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ よりも $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の方が高効率になったことは, これらラジカル性化学種と原料の反応が増加したことを示すものであろう。このグルコースの酸化による ZnO 光アノード電流が最大値を示す反応条件下において, 電流-電位曲線, ZnO 電極の安定化, 二酸化炭素の生成効率を調べてみた。

3.2 アルカリ性水溶液中における ZnO 電極上でのグルコースの酸化による電流-電位曲線

図 5 に, アルカリ性水溶液中でのグルコースの ZnO 光アノード反応で, 最大光電流の流れるときの電流-電位曲線を示した。グルコース無添加時の曲線 A は, 安定化された ZnO 電極上での水の分解による酸素の発生反応である²⁵⁾²⁶⁾。このアルカリ性水溶液に $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ グルコースを添加したとき, ZnO 電極表面からの酸素発生は止まり, 他の気体の発生も観測されなかった。このとき 1 V vs. SCE で i/i_0 が 1.64 を示す曲線 B を得た。光電流の立ち上がり電位は 0.9 V vs. SCE であった。0 V vs. SCE より正の電位で飽和電流が流れた。暗時には, $-1 \sim 3 \text{ V vs. SCE}$ の範囲で電流は観測されなかった (曲線 C)。曲線 B はメタノール²⁶⁾²⁷⁾やホルムアルデヒド²⁶⁾²⁸⁾ について測定した曲線と同様の形状の曲線であった。水溶液中におけるグルコースの平衡で少量ではあるが鎖状構造のグルコースが存在する。この鎖状構造の末端基 (ホルミル基とアルコール性ヒドロキシル基) が酸化される反応が進んだものと考えられる。

3.3 アルカリ性水溶液中における光 ZnO 電極の安定化

支持塩水溶液中に $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 水酸化カリウムを含む電解液中で ZnO 電極は, 自身光アノード分解せず, 水が分解して酸素の発生が起こった²⁵⁾²⁶⁾。ギ酸塩, シュウ酸塩, ホルムアルデヒド,

Fig. 5 Current-potential curves on a polycrystalline ZnO electrode

Sweep rate of potential : $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Irradiation wavelength : $360 \pm 30 \text{ nm}$

A : $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ K}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KOH aq.}$

B : A + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ glucose aqueous solution

C : A and B in the dark

Table 1 Photocurrent efficiencies of ZnO electrode (1)

Electrolyte aq.	pH	Irradiation time (min)	Photocurrent density (mA·cm ⁻²)	Charge (C)	Photoanodic dissolution of ZnO (eff./%)	Photoanodic evolution of O ₂ (eff./%)
0.2 mol·dm ⁻³ K ₂ SO ₄ } 0.1 mol·dm ⁻³ KOH } +0.1 mol·dm ⁻³ Glucose }	13.1	20	6.07	16.5	0	100
	12.6	20	9.87~7.93	24.2	0	0

Applied potential: 1 V vs. SCE.

Irradiation wavelength: 360±30 nm.

Table 2 Photocurrent efficiencies of ZnO electrode (2)

Reactants	pH	Irradiation time (min)	Photo-current density (mA·cm ⁻²)	<i>i</i> / <i>i</i> ₀	Charge of <i>i</i> (C)	Charge of <i>i</i> ₀ (C)	Photoanodic evolution of CO ₂	
							mol	eff./%
0.1 mol·dm ⁻³ Glucose }	12.6	120	9.25~2.73	1.64	86.4	52.7	6.25×10 ⁻⁵	46 (CO ₂ /4p ⁺)
0.5 mol·dm ⁻³ Gluconate }	12.9	120	9.65~4.76	1.56	117.8	75.5	1.98×10 ⁻⁴	76 (CO ₂ /3p ⁺)
0.2 mol·dm ⁻³ Glucarate }	13.1	120	8.63~2.56	1.47	86.7	59.0	3.33×10 ⁻⁴	55 (CO ₂ /p ⁺)

Electrolyte: 0.2 mol·dm⁻³ K₂SO₄+0.1 mol·dm⁻³ KOH aq.

Applied potential: 1 V vs. SCE.

Irradiation wavelength: 360±30 nm.

i: Photocurrent density.*i*₀: Photocurrent density in the absence of glucose, gluconate or glucarate.p⁺: Positive hole of valence band.

アルコール類などを添加した ZnO 光アノード反応で ZnO 電極は分解せず安定化されていた^{20)~29)}ので、グルコースの場合も当然このことが期待できる。そこで、グルコースを添加したアルカリ性水溶液中の ZnO 光アノード反応における ZnO 電極の安定化および酸素の発生を調べその結果を表 1 に示した。グルコースを含むアルカリ性水溶液中で進行する ZnO 光アノード反応において、ZnO 電極は光アノード分解することなく安定化されていた。このとき、酸素の発生も起こらなかったため、ZnO 光アノード上でグルコースの酸化が起こったものと考えられる。つぎに、グルコースが酸化により生成する二酸化炭素の測定を行なった。

3.4 アルカリ性水溶液中における ZnO 光アノード上でのグルコースおよびその関連化合物から二酸化炭素の発生

これまでの結果から、アルカリ性水溶液中における ZnO 光アノード上でのグルコースの酸化反応は、安定化された ZnO 電極上において電流二倍効果を示す反応であることがわかった。反応として二酸化炭素を生成するまで進行したのかどうかを知るために、光電極反応後に電解液中に炭酸塩として溶解している二酸化炭素の測定を行なった。その結果を表 2 に示す。

グルコースの酸化にはグルコン酸からグルカル酸を経る系列がある。それゆえに、グルコン酸塩、グルカル酸塩を出発物質とするアルカリ性水溶液中における ZnO 光アノード反応による二酸化炭素の生成を調べて表 2 に加えた。アルカリ性水溶液中のグルコースから二酸化炭素の生成を観測した。なお、このとき電流二倍効果も観測した。電流倍率はグルコン酸塩 1.56、グルカル酸塩 1.47 であった。ゆえに、ZnO 光アノード上でのグルコースの酸化はグルコン酸、グルカル酸を経て脱二酸化炭素を起こし、なお逐次脱二酸化炭素をくり返して、すべての炭素が二酸化炭素まで

酸化される可能性をもつ。その最終段階はシュウ酸から二酸化炭素の生成であると考えられる。実際の反応では、どの段階まで進んだのか、本実験では明らかにすることはできなかった。しかし、観測により第一段階の二酸化炭素の生成が起こったことは確かである。その反応はつぎのように考えられる。ZnO 電極を照射すると価電子帯の電子が伝導帯に励起され、価電子帯に正孔が生じる。その電荷分離を(1)式¹²⁾で示す。

ZnO 電極とアルカリ性水溶液の界面で、ZnO の光励起により生成する正孔の反応によって・OH ラジカルが(2)式^{25)~27)32)}のように生じる(図 1 参照)。

この・OH ラジカルによりグルコースの酸化が起こり、そこで生じた化学種がさらに伝導帯に電子注入を起こす電流二倍反応が進行して(3)式によりグルコン酸塩が生じる。

グルコン酸塩はさらに・OH ラジカルにより酸化され、そこに生じた化学種の伝導帯への電子注入により(4)式のように電流二倍反応が進行し、さらに(5)式の電流二倍反応が進行してグルカル酸塩が生じる。

Fig. 6 Oxidation of glucose on a ZnO photoanode in an alkaline aqueous solution

R : Glucose, R²⁺ : Gluconate, R⁶⁺ : Glucarate, R²²⁺ : Oxalate

グルコン酸塩からただちに脱二酸化炭素が起こることが形式的に考えられるが、ここでは通常のグルコースの酸化生成物であるグルコン酸からグルカル酸まで酸化されてから脱二酸化炭素が起こると考えられる。グルカル酸塩は・OH ラジカルにより酸化されて二酸化炭素を生じ、伝導帯への電子注入する(6)式の電流二倍反応を起こす。

二酸化炭素の生成は(2)式の正孔反応により生じた・OH ラジカルがグルカル酸塩を酸化して起こると考えられる。正孔反応で流れた電流量は測定した全通電量と光電流倍率から算出できる。生成した二酸化炭素の正孔反応電流効率、グルコースが 4 p⁺ の関与する(3)~(6)式を経る反応で 46%、グルコン酸塩が 3 p⁺ の関与による(4)~(6)式を経る反応で 76%、グルカル酸塩が p⁺ 関与の(6)式の反応で 55% であった。これを表 2 に示した。

また、実際の反応では反応中間体として生成する化学種が、副反応である相互の反応を起こしたり、原料と反応したりしたとも考えられる。このことがグルコースの濃度や光強度を最適化しても電流二倍効果の倍率が 1.86 以上にならなかったことなどの原因であろう。

二酸化炭素の生成量を測定するために行なった定電位 (1 V vs. SCE) ZnO 光アノード反応が 1 時間経過したとき、電解液の黄着色を認めた。そのフィルター効果により、光電流は 2 時間の反応で 30% に減少した。これらの副反応は見方をかえれば新しい有機合成反応の可能性に関連するものと考えられるが、今後の課題として検討中である。

3.5 アルカリ性水溶液中における ZnO 光アノード上でのグルコースの酸化反応

3.4 で述べたように 0.2 mol·dm⁻³ 硫酸カリウム 0.1 mol·dm⁻³ 水酸化カリウム水溶液中における、光励起された ZnO 電極のア

ノード反応は(1)式と(2)式のように進み、ZnO 電極上に・OH ラジカルを生じる。・OH ラジカルは強アルカリ性水溶液中で(7)式のように O⁻ として存在するといわれている³³⁾³⁴⁾。

しかし、ここでは・OH ラジカルを用いて説明する。電解液中に・OH ラジカルと反応する化学種が存在しないとき、(8)式に示すように酸素の発生が起こる。

電解液中にカルボン酸、アルデヒド、アルコールなどが存在すると・OH ラジカルによる酸化が起こり、生じた酸化体がさらに ZnO の伝導帯に電子を注入することが可能であると、電流二倍効果が観測されることになる。それを式(9)~(11)で示す。

電解液中にグルコースが存在すると、グルコースの鎖状構造の末端基が(9)~(11)式にしたがい逐次酸化されると考えられ、電流二倍効果を示す。最終段階はシュウ酸塩からの二酸化炭素の発生であり、この段階で電流二倍効果は観測されない²⁹⁾。グルコースがこのようにして光電解酸化されるとき反応機構を図 6 に示す。

4 結 言

すでに、バイオマスを利用する TiO₂ 粉末光触媒反応として、グルコースから二酸化炭素を発生する反応²¹⁾³⁾が知られているが、半導体電極系でも ZnO 光アノード上でグルコースから二酸化炭素を生成するまで酸化が進むことを明らかにした。グルコースの鎖状構造の末端基の逐次反応により二酸化炭素が生成すると考えられる。このとき、電流二倍効果が観測された。アルカリ性水溶液中の反応で ZnO 光アノードは安定化されていた。バイオマスを利用し半導体光電極反応を用いる光エネルギー変換系についての基礎的知見を得ることができた。

33) J. Rabani, M. S. Matheson, *J. Phys. Chem.*, **70**, 761 (1966).

34) 松浦輝男, “酸素酸化反応”, 丸善 (1977) p. 72.

Photoanodic Oxidation of D-Glucose on a Polycrystalline Zinc Oxide Electrode in an Alkaline Solution

Tamihiko KATO*, Akira FUJISHIMA**, Eturô MAEKAWA and Kenichi HONDA***

*Department of Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology; Gokiso-cho,
Syowa-ku, Nagoya-shi 466 Japan*

*** Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo;
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan*

**** Division of Molecular Science, Faculty of Engineering, Kyoto University; Yoshida-
honcho, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 Japan*

Anodic photocurrent on a polycrystalline ZnO electrode in an alkaline solution was increased with addition of D-glucose. The increase in photocurrent due to glucose depended on the concentration of glucose and the intensity of light irradiated. No dissolution of the ZnO electrode was observed, but carbon dioxide was analyzed quantitatively as a final product. We suppose that $\cdot\text{OH}$ radicals formed on the ZnO by a hole reaction oxidize glucose to give a intermediated reactive radical, from which an electron is injected to the conduction band of ZnO resulting in formation of an oxidized molecule. Then in the next step the *oxidized* form is further *oxidized* by the $\cdot\text{OH}$ on the ZnO surface. These step-by-step oxidation reactions may continue until the final stage of carbon dioxide formation. In fact when gluconate or glucarate was added to the electrolyte solution, the current-doubling effect was observed. From these results we propose a mechanism of oxidation of D-glucose on the ZnO photoelectrode.

~~~~~