

工学博士本多健一君の「光電極反応に関する研究」に対する

授賞審査要旨

本多健一君の光電極反応に関する研究は、太陽光の利用によるエネルギー問題の工学的解決と太陽光を用いて水を分解して水素と酸素をつくる工業的方法への道を開いたものである。

化学物質は究極において電子的な系であり、したがって電気化学は長い発展の歴史を有する化学の源流である。特に物理化学においては、その基礎をなす重要な分野を占める。しかしこれまでの電気化学は主として基底電子状態に関するもので、励起状態の視点に立つ研究は殆ど見られなかった。電極反応とは、固体電極—溶液界面の電子移動を扱うものであるから、固体電極、溶液の両相の何れもが光照射により電子励起状態をとりうるわけで、励起状態の電極反応は基底状態のそれとはエネルギー的に全く異なる特異な挙動を示すことが期待される。

一方、光化学においては近年の顕著な発展にも拘らず、固液界面の電子移行、すなわち電極反応を対象とするものは殆ど見られなかった。

電気化学、光化学両分野に跨がる研究は Bequerel の光起電力に関する研究（一八三九）以来散発的に行われてきたが、本多君の研究は「光励起状態の電気化学」という新しい発想の下に一九六〇年頃より、電気化学系に光を照

射することにより電子励起状態にある溶液中の分子や電極が関与する電極反応について、先導的研究を行ったものである。本研究における代表的成果は、半導体電極を用いて可視光領域の光による水の光分解を世界で初めて達成し、光エネルギーの化学的変換の道を開いたことである。これらの成果は化学の分野に大きな影響を与え、現在光電気化学また光触媒と呼ばれる新しい境界領域が形成されるに至った。

その後、光電気化学の研究は世界的に急速な隆盛を見、現在では、国際電気化学会、米国電気化学会、わが国の電気化学会等において独立のセッションを構成するまでに活発化し、またこのテーマのもとに数多くの国際シンポジウムが開かれて光電解重合、光電気化学エッチング等新しい応用が次々と紹介され、また成書が刊行されるようになった。以下三つの項目に分けて本多君の研究を説明する。

一 半導体の光電極反応の研究

本研究は光励起された半導体電極を使うことにより、光エネルギーを化学エネルギーおよび電気エネルギーに変換することが原理的に可能であることを見いだし、初めて光エネルギー変換機能をもつ電気化学系、すなわち電気化学光電池を構成したものである。

まず始めに、 n 型半導体の酸化チタン (TiO_2) 電極に光を照射したとき、外部から特に電位を加えなくても、水の酸化により酸素の発生が進むことを見いだし、さらにこの現象を利用して、白金電極と組み合わせて電池を構成することにより、光照射下で酸化チタン電極上で酸素が、白金電極上で水素が発生するという水の電気化学的光分解を

実現することに成功した。^(1,2)

またこの現象の機構を次のように説明した。半導体電極は基底状態では多数キャリアのみが電極反応に関与する。すなわち n 型半導体においては伝導帯中の電子が、p 型半導体においては価電子帯中の正孔が溶液との間で電荷移行を行う。これに対し光励起されるとバンド間遷移により新たに生成したキャリア、すなわち n 型半導体においては価電子帯中の光正孔、p 型半導体の場合は伝導帯中の光電子が溶液と相互作用して電極反応を行うようになる。基底状態の多数キャリアと励起により生成した光キャリアとはバンド幅に相当するエネルギー差があるのでこの光照射電極は外部から電位を加えたのと同じ効果を受けることになる。

水の熱力学的分解電圧は 1.23V であり、一方 n 型酸化チタンのバンド幅は約 3.0eV であるので水銀ランプの青色光を吸収して生じた光正孔は H_2O 分子、あるいは OH^- より電子を引き抜き酸素を発生させるのに十分なエネルギーを有することとなる。

この研究は全く新しい水分解の方式として世界的に注目され、本研究の原理を用いる光エネルギー変換の研究が、国内外の多数の研究機関において活発に推進される端緒を開くこととなった。さらに ZnO , CdS , GaAs , MoS_2 , SrTiO_3 を始め、 CdS-CdSe 混晶半導体などの光電極を取り上げ、効率が高く、安定に作動する光電池を設計するための指針を確立した。

以上の研究において、光エネルギーの変換が可能であるためには、その光の波長が用いる半導体のバンド幅以上のエネルギーに相当するものでなければならず、このため太陽光のような連続スペクトルの光エネルギー変換を目的と

するとき、用いる半導体の種類に制約を生ずる。

CdS, GaAs 等は、黄色領域の光を交換できるが水溶液で腐食を受け不安定である。この問題を解決するため、第一に不安定電極の安定化を行った。⁽³⁾ すなわち電解液中に酸化還元性犠牲試薬を添加することにより、これが電極の酸化溶解反応の身代りとなり腐食を高効率で抑制することができた。

第二に半導体表面に感光性色素を吸着させることにより、光電極反応の長波長側への増感を可能にした。⁽⁴⁾ 例えばローダミンBを用いれば青色光にしか応答できない TiO_2 , ZnO 等の動作波長を緑色の波長領域まで拡大することができた。

二 光電極反応に基づく光触媒反応

半導体光電極反応の注目すべき応用の一つとして光触媒反応がある。これは光活性な半導体微粒子の分散系であり、光吸収によりマクロな光電極反応と全く同じ反応をミクロな粒子上で進行させることができる。すなわち励起半導体粒子においては、多数キャリアと光生成キャリアとは反対電荷を有するので、同時に酸化還元反応が進行するという特徴を有する。

本研究では、酸化チタン、硫化カドミウムなどの半導体粉末を懸濁した水分散系に、光を照射しながら二酸化炭素を導入することにより、二酸化炭素をメタノールなどの有機燃料にまで還元できることを明らかにし、⁽⁵⁾ 半導体光触媒反応の新しい応用として、光による人工的炭素循環系を確立するための第一歩を踏み出した。^(6, 7)

三 光電極反応を用いる光合成初期過程のシミュレーション

光合成の人工化は大きな自然科学的課題である。先に述べた水の電気化学的分解は、光合成初期過程の人工的モデル化に対応する⁽⁸⁾。そこでさらに光合成初期過程の電気化学的シミュレーションを行い、かつこのシステムの光エネルギー変換への応用を目的とした研究を行った。まず、透明電極上にクロロフィル分子の単分子膜を作る方法を開発し、高い量子収率を持つクロロフィル増感電極を得ることに成功した^(9,10)。この成果は光合成初期過程の機構解明の研究に役立つと同時に、光合成類似機能の人工的構築を含めて、今後の電気化学的光エネルギー変換に新しい方法を提供したものである。

本多君のこれらの研究業績は、日本化学会賞をはじめ数々の学会賞および朝日賞、紫綬褒章などによって顕彰され、また日本化学会会長を勤め、国際的にもフランス政府学術功労勲章シュバリエ章を受章し、米国写真科学技術者協会フェローに選ばれている。

主要な論文目録

- (1) 本文記載中に引用した主要論文(括弧内の人名は共著者)
 1. *Nature*, 238, (5358), 37 (1972). (A. Fujishima)
 2. *J. Electrochem. Soc.*, 122, (11), 1487 (1975). (A. Fujishima, K. Kohayakawa)

3. J. Am. Chem. Soc., **101**, 5582 (1979). (A. Fujishima, T. Inoue)
 4. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **84**, 74 (1980). (T. Watanabe, M. Nakaq, A. Fujishima)
 5. Nature, **277**, (5698), 637 (1979). (T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi)
 6. J. Phys Chem., **81**, (19), 1845 (1977). (T. Watanabe, T. Takizawa)
 7. J. Phys. Chem., **82**, (12), 1391 (1978). (T. Takizawa, T. Watanabe)
 8. Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 1148 (1971). (A. Fujishima)
 9. Nature, **277**, (5698), 638 (1979). (T. Miyasaka, T. Watanabe, A. Fujishima)
 10. J. Am. Chem. Soc., **100**, 6657 (1978). (T. Miyasaka, T. Watanabe, A. Fujishima)
- (2) 平成三年一〇月末日現在の発表学術論文総数は約二九〇編に及ぶが、その記載は省略する。