

半 導 体 光 触 媒

柳 田 祥 三*

最近進歩の著しい無機半導体粉末を用いる水の光分解の研究経過を述べ、われわれが最近見出したコロイド状硫化亜鉛 (ZnS) の光触媒反応を紹介する。

1. 半導体光触媒とは

無機半導体物質が光反応を促進することは、酸化亜鉛 (ZnO) の光酸素還元による過酸化水素生成の発見 (1932年) 以来、研究の対象となっていたが、硫化カドミウム (CdS) で入墨した身体の一部が太陽光によって皮膚障害を起すことや、ZnS と硫酸バリウムとの混合物からなる白色顔料が、直射日光によって黒化しやすくまた白亜化しやすいことなど、古くから生活現象としても知られていた。1972年、本多と藤嶋は、n型半導体である酸化チタン (TiO₂) を陽極、白金を陰極として両極を塩化カリウム水溶液中に浸漬し、TiO₂ 極にそのバンドキャップに相当する紫外線 (390 nm) を照射すると両極間に光電流が流れ、TiO₂ 極表面から酸素が、白金電極表面から水素が1 : 2の割合で発生することを発見した (図1)。この水を常温常圧で水素と酸素に分解するという発見は、その後の世界のエネルギー危機という背景もあって、太陽光エネルギーの化学変換貯蔵という観点から非常に注目された。この本多・藤嶋効果は、半導体が溶液に接触するとその界面に自然に空間電荷層が形成され、Solid State の太陽電池と同じ p-n 接合と同じ働きをする活性点ができることに基づくものである。図1に、n型半導体の場合のバンドの曲りを示したが、表面の電位が内部に比べ下降し、価電帯 (充満帯) に生じた正孔は表面近くに集り、伝導体に

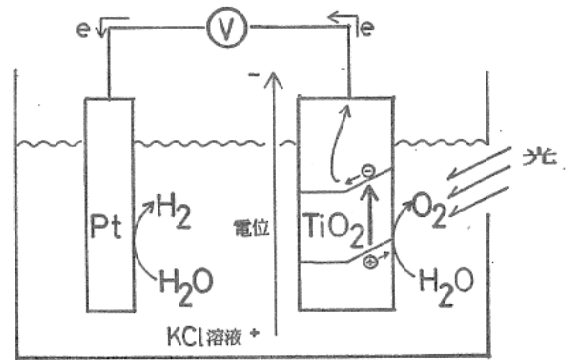


図 1

励起された電子は半導体のバルク中に集まり、電子と正孔の分離 (電荷分離) が達成される。正孔は TiO₂ 表面で水を酸化して酸素の発生に用いられ、電子は白金極上で水を還元して水素の発生に消費される。現在この半導体界面の電荷分離効果に着目した半導体粉末の光触媒反応が、活発に研究されている。

TiO₂ を粉末状にした触媒を水に分散し、紫外光を照射すると、微量の水素と酸素が発生することを、本学の田村・米山が最初に発見した。しかし、粉末 TiO₂ 半導体自身は半導体の光励起で生じた電子と正孔をおおの集積させ、後続の反応に導く補助機能を持ちえないため効率は悪い。一方、TiO₂ に Pt をドーピングすると、本多・藤嶋効果の短絡光電気化学セルが

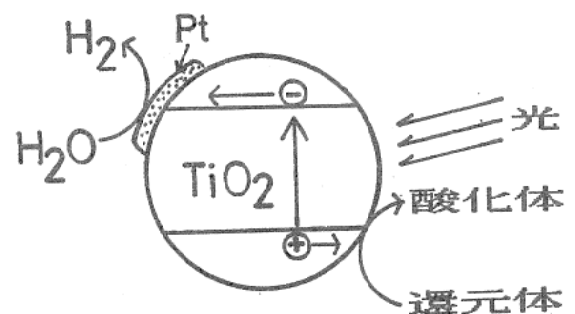


図 2

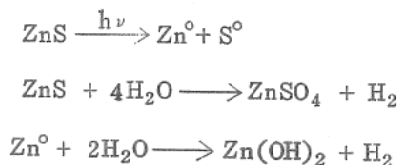
* 柳田祥三 (Shozo YANAGIDA), 大阪大学, 工学部, プロセス工学専攻, プロセスシステム講座, 助教授, 工学博士, 有機工業化学

構築され(図2), 電子の授受をより円滑に起すことができる. この白金修飾 TiO₂ 粉末は, アルコールなどの有機化合物や石炭粉末を還元体とする水の還元水素発生反応に有効な光触媒であることが相ついで発表された(図2). 白金が水の電解における水素過電圧の低い電極材料であることを考えると, 以上の成功は, 分離した電子の後続反応を促進する触媒を併用した結果との解釈もできる. 同じ考えに基づき, 白金と共に酸素過電圧の低い電極材料として知られている酸化ルテニウム(RuO₂)で TiO₂ 粉末を修飾し, 水を高い量子収量で水素と酸素に分解することに成功したとの報告がなされた. しかし, 別のグループによる追試の結果, 再現できないことが確認された. 酸素の発生は, 系中に Fe³⁺のような電子受容体が存在する場合のみ認められる. 発生した酸素は還元されやすく, 触媒上の電子とすみやかに分離しない限り O₂⁻として消費されることになる.

現在, 粉末光触媒—水溶液系での水の完全光分解は困難視されているが, 水より酸化されやすい有機物質を電子供与体とする光触媒システムは, 水素の発生効率が高く, 有機物質からの酸化生成物に興味を持たれている. 酸化生成物が水素より経済的価値を生む可能性があるからである.

2. コロイド状硫化亜鉛の光触媒反応

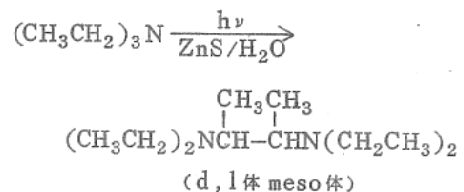
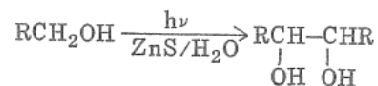
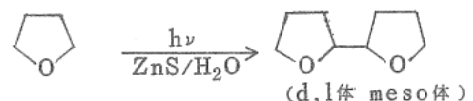
ZnS の粉末を水に懸濁して紫外光を照射すると, 下式で示されるように半導体 ZnS 自身が分解し, 亜鉛が析出したり, 水素, 硫酸亜鉛, 水酸化亜鉛の生成することが知られていた.



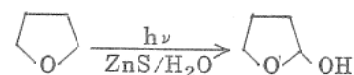
われわれは半導体光触媒による水素発生と共に有機物質の酸化反応に注目し, 新しい光触媒の探索を試みてきたが, 最近になってコロイド状 ZnS が単独で優れた光触媒であることを見出した.

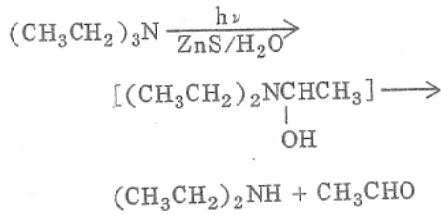
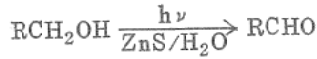
コロイド状 ZnS は, 硫化ナトリウムと硫酸亜鉛の水溶液を当量混合することによって容易に調製できる. 具体的な反応条件を述べると, 調製した ZnS 5 mmol を含む溶液に, テトラヒドロフラン, メタノール, エタノール, または, トリエチルアミンを加え50%以上の水溶液 400 ml とする. この溶液を脱酸素後, 300 W の高圧水銀燈を用い, 290 nm 以上の紫外光を照射すると, 1時間40 ml 前後の割合で水素の発生が起こり, 水上で採集できる. 水素の発生が触媒の分解によるものでなく, 水の還元によって生成するものであることは, 反応過程で亜鉛イオンが生成しないこと, 水が極端に少ない系では水素の発生が著しく低下すること, 重水を用いた場合, 重水素ガスが主として生成することから明らかである. TiO₂/Pt 系の光触媒反応では, 例えば, メタノールを用いるとホルムアルデヒド, ギ酸を経由して炭酸ガスにまで酸化されるとの報告があるが, ZnS 光触媒では炭酸ガスの発生は微量認められたにすぎない. 2光子で1分子の水素が生成するものとして, 313 nm 光による水素発生のみかけの量子収量を求めたところ, THF 0.14, メタノール0.15, トリエチルアミン0.27であった.

有機物の反応生成物を分析すると, 下式に示すような酸化炭素—炭素結合生成反応が主反応であることが明らかとなった. 有機基質の

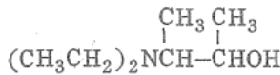


濃度を極めて低くした場合とアルコールの場合下式で示される二電子酸化反応も顕著となる.



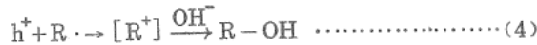
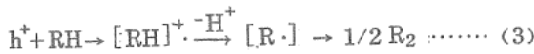
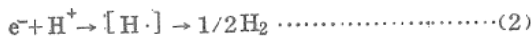
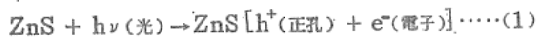


トリエチルアミンの場合、下式の化合物も生成する。



メタノールの場合の還元生成物である水素と酸化生成物のエチレングルコール、ホルムアルデヒドの生成量を追跡したところ、図3に示すように、電子収支の一致が確認された。

以上の反応を一般的に表現すると次のようになる。



(2)と(3)の両反応が効率よく起こることは、全反応の標準エンタルピーが結合エネルギーから計算して約14 Kcal/molとなり、暗反応では起こりえない $\Delta G > 0$ の反応が実現した可能性がある。言い換えると吸収光エネルギーが化学エネルギーに変換されたことになる。

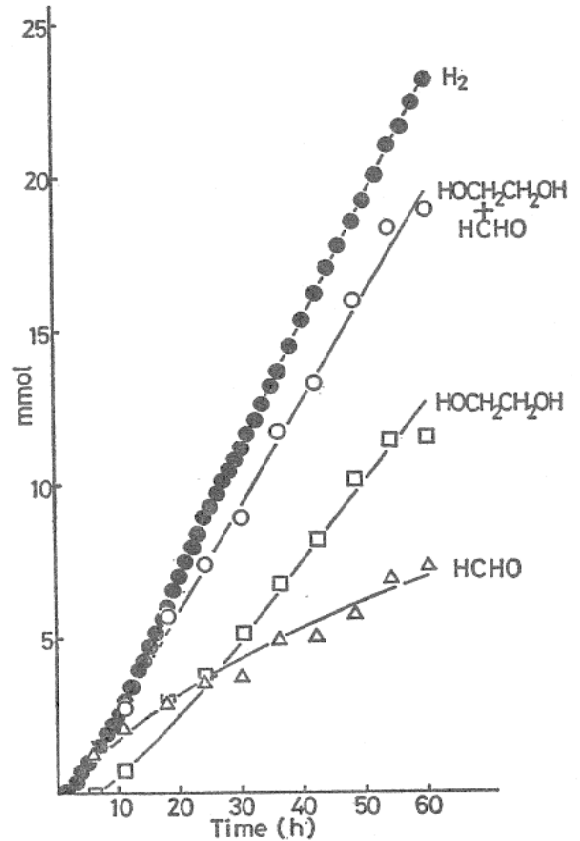


図3 メタノール (300ml), 水 (100ml), ZnS (2 mmol) 溶液の光触媒反応生成物

3. 今後の課題

TiO₂系光触媒では白金等の貴金属をドーピングすることによってその効率が向上したが、コロイド状 ZnS は金属をドーピングすることなく高い触媒活性を示すことが明らかとなった。市販の ZnS が全く活性を示さない事実を考え合えると、半導体界面組成と構造を厳密に制御するこ

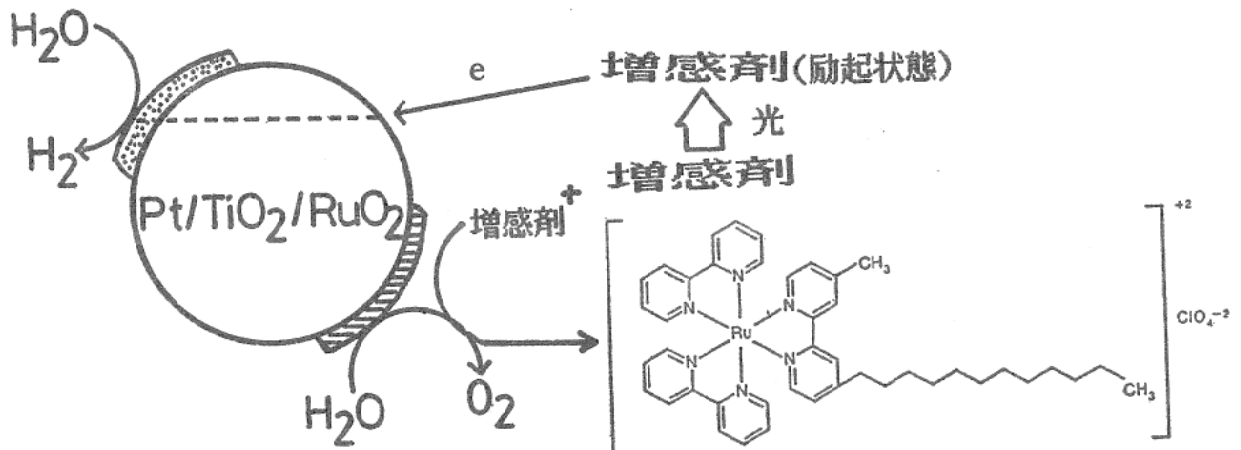


図 4

とによってより高性能の種々の半導体光触媒の開発が可能であることを示唆している。半導体表面の基質濃縮効果、生成物の触媒表面とバルク相間の分配も選択性向上の重要因子であろう。半導体光触媒反応では、植物の光同化作用とは異なり酸化過程を利用することによって炭素-炭素結合生成が可能である。最近図4に示すように、可視光吸収増感剤を半導体光触媒と組合せて、太陽光による電荷分離の効率を向上させることが示された。半導体界面を電荷分離後の後続反応の場として利用する試みである。有機物質を栄養源とする生物系水素発生シ

ステムの開発も一方で行われているが、光触媒による水素発生システムは酸化生成物を利用しうる点が優れている。永続的でクリーンな太陽光を利用する光触媒反応は、人工的な光合成システムとして興味を持たれている。TiO₂/Pt触媒が、水中の青酸イオンや亜硫酸イオンの酸素存在下の光酸化に有効であることも報告されている。また、半導体光触媒が関与する反応は、地球に生命現象が現れる以前の物質進化の観点からも興味深い。

半導体の光触媒としての研究は、化学者にいくつかのロマンを与えてくれるようである。

第12回 水処理研究会盛會裡に終る

当協会ならびに大阪大学生産技術研究会共催の水処理研究会が12月6日(火)午前9時45分より、大阪科学技術センターにて催されました。

池田理事長の挨拶に始まり、水処理技術各分野から選ばれた七講師の熱弁は、100名を超える参加者の好評を博し、質疑応答も活発で予定時間を30分以上も超過する熱心さで実り多い研究会となりました。

毎年盛況裡に終らせていただけますのも会員諸氏ならびに、協賛各位、講師の先生方の御協力の賜物と痛感し感謝に堪えません。厚く御礼申し上げます。

当日の講師及び題目

藻類の大量培養からみた水処理技術への提言

帝塚山短期大学学園長 教授 高田 英夫
大阪市立大学 名誉教授

高磷酸蓄積菌の分離とその水処理への応用

名古屋大学農学部食品工業化学科 教授 鶴 高 重 三

廃水処理生成物を利用した遊生物の大量培養

東京大学農学部水産学科 助教授 日 野 明 徳

制限ばっ気式回分活性汚泥法によるバルキング防止と窒素、リンの処理

工業技術院微生物工業技術研究所 応用技術部長 太 宰 吉 朗

微小動物・藻類の培養と新しい水処理技術の模索

国立公害研究所陸水環境研究室長 須 藤 隆 一

活性汚泥法による脱窒素・脱磷と磷の資源回収

建設省土木研究所下水道部 三次処理研究室長 野 池 達 也

脱窒、脱磷活性汚泥法と水性生物による水の高度処理

大阪大学工学部環境工学科 教授 橋 本 奨