

論 文

Pt/TiO₂によるトリチウム水の光分解

市 村 憲 司・井 上 直 哉*・渡 辺 国 昭

松 浦 郁 也**

富山大学トリチウム科学センター

**富山大学理学部

〒930 富山市五福3190

*現在, アロカ株式会社

〒181 東京都三鷹市牟礼 6-22-11

Photoassisted Decomposition of Tritiated Water over Pt/TiO₂ Catalyst

Kenji ICHIMURA, Naoya INOUE*, Kuniaki WATANABE

and Ikuya MATSUURA**

Tritium Research Center, Toyama University,

**Faculty of Science, Toyama University,

Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

*Present address : Aloka Co. Ltd.,

Mure 6-22-1, Mitaka, Tokyo 181

(Received December 25, 1985)

Abstract

The recovery of tritium from tritiated water is important for the safe handling of a large amount of tritium required in thermonuclear fusion devices and heavy water moderated fission reactors. Among a variety of techniques, photocatalytic decomposition of water is attractive because tritium in tritiated water is enriched here by use of the solar energy. From this viewpoint, the kinetics and separation factors for hydrogen evolution from H₂O-HTO and H₂O-D₂O systems over Pt/TiO₂ catalyst were investigated.

The separation factors defined with the initial reaction rate were $\alpha_{R_0}(\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}) = 5.1 \pm 0.05$ and $\beta_{R_0}(\text{H}_2\text{O}-\text{HTO}) = 15.4 \pm 0.2$. They were independent of the mixing ratio of the isotope waters but gradually decreased to steady values when a closed experimental

system was used. The separation factors defined with the steady state were $\alpha_e(\text{H}_2\text{O-HDO}) = 3.6 \pm 0.05$, $\alpha_e(\text{D}_2\text{O-HDO}) = 3.0 \pm 0.05$, and $\beta_e(\text{H}_2\text{O-HTO}) = 6.2 \pm 0.05$. In addition, hydrogen evolution was found to be considerably enhanced by the synergistic effect of β -rays and photons.

The separation factors, α_{R_0} and β_{R_0} , agreed with those predicted by theoretical calculation for catalytic model in electrolysis indicating that the rate determining step is the association reaction of hydrogen atoms absorbed on Pt surface. The separation factors, α_e and β_e , agreed with those for the gas-liquid equilibration reaction indicating that the equilibration reaction plays a role.

1 緒 言

$10^6 \sim 10^8 \text{ Ci}$ にも及ぶトリチウムを取り扱う D-T 核融合反応実験装置¹⁾では、大量トリチウムの貯蔵—供給—回収（トリチウムプロセッシング）技術の確立が不可欠である。トリチウム回収では、未反応気体あるいは増殖トリチウムガス中に混入している不純物気体（ ^4He , ^3He , N_2 , O_2 , CO 等）からの分離—精製、および水素同位体間の分離—濃縮技術が重要課題である。回収（分離・精製・濃縮）技術として、これまでに Table. 1. のような様々な方法が提案されている。

Table 1. Methods reported for tritium recovery (separation, purification, enrichment) techniques.

Physical properties	: Water evaporation Low temperature distillation Thermal diffusion
Chemical reactions	: Exchange between H_2 — H_2O , H_2S — H_2O , and NH_3 — H_2 Metal hydride Graphite intercalation Chromatography Metal and/or organic membrane Raney alloy development
Photochemical reaction	: Raser dissociation
Electrochemical reaction	: Electrolysis

一方、光触媒による水分解反応は太陽エネルギー利用あるいは水素エネルギー転換の立場から広く研究されている^{2~6)}。光触媒の水分解作用は、本多—藤島効果⁶⁾として知られている。今日までに提出されている機構によれば、まず半導体表面での光吸収—価電子の伝導体への励起による電荷分離が生じ、次いで金属電極表面上で電子と水素イオンの会合反応、すなわち還元反応により水素が生成する。代表的な光触媒である Pt/TiO₂ では、Pt 表面で水素が生成し、その際、水素同位体は各々の水素同位体イオンの標準電極電位に応じた速度で生成されるとされている。したがって、電気分解と同程度の高い分離係数が期待できる。しかし、光触媒による水分解反応の動力学、その同位体効果、および分離係数の濃度依存性などの詳細は知られていない。

これらの観点から、本研究では、Pt/TiO₂ 触媒による H₂O—HTO 系および H₂O—D₂O

系での水分解反応速度を測定し、反応機構、同位体効果および分離係数の濃度依存性、ならびにトリチウム β 線の影響を検討した。

2 実 験

2-1 0.6wt% Pt/TiO₂触媒の調製

黒崎ら⁷⁾の調製法に基づき、二酸化チタン(アナターゼ)を次の方法で調製した。四塩化チタン容液(99.99%) 30mlに冷水800mlを加え(約0.33M), 3Nアンモニア水を氷冷下0℃で加えて加水分解した。生成した沈殿(酸化チタン-水酸化チタン)ゲルをろ過-洗浄し, 120℃で24時間乾燥した。この乾燥粉末試料を空气中600℃で4時間焼成し, 二酸化チタン(アナターゼ)を得た。

上記二酸化チタン16.25gに塩化白金酸水溶液(1.7×10^{-2} M) 30mlを攪拌しながら加え, 蒸発乾固した。空气中, 550℃で2時間, 塩化白金酸を加熱分解し, 550℃で30分間真空加熱したのち, 0.6wt%Pt/TiO₂粉末触媒を得た。本法は, Courbonら⁸⁾のPt/TiO₂調製法に準じたものである。

2-2 触媒のキャラクタリゼーション

調製した触媒の結晶構造は, X線回折法により調べた。触媒の表面積および粒子形態については, 各々BET法および走査型電子顕微鏡(堀場製作所, EMAX-8700)により測定, 観察した。電子顕微鏡観察では, EPMA(特性X線分析)を併用して, 不純物分析および白金の分散状態の検討も合わせて行った。また, XPS-SIMS表面分析装置⁹⁾を使用して, 調製したTiO₂およびPt/TiO₂の表面状態分析を行なった。

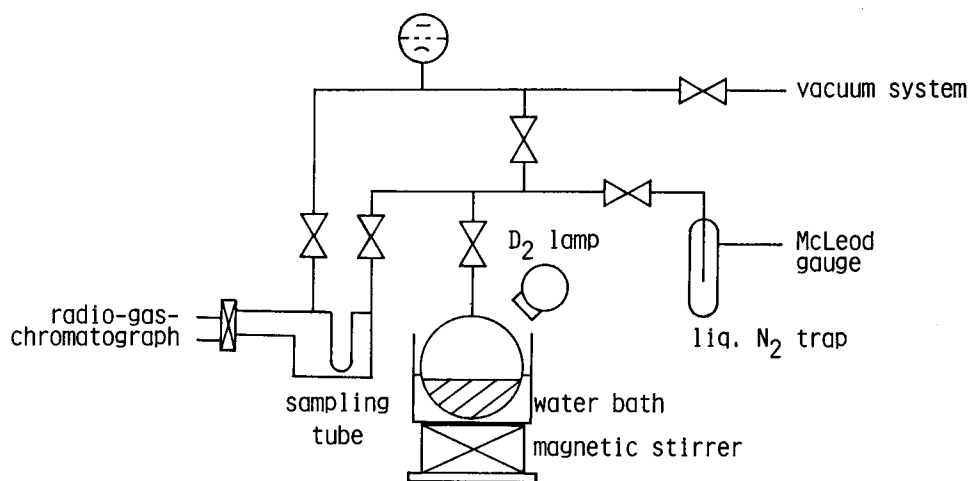


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

2-3 水分解反応

Fig. 1 に使用した装置を示す。本装置は、1 Ci/ml オーダーの濃度のトリチウム水を取り扱うために、カリフォルニア型フード内に設置されている。H₂O—HTO および H₂O—D₂O 系とともに、0.6wt%Pt/TiO₂ (アナターゼ) 触媒0.3g に対し試料水を 5 ml 用いた。試料水として、蒸留水、重水 (Merck社, NMR試薬, 99.95%), トリチウム水 (New England Nuclear社, 1Ci/1ml), およびそれらの混合水を用いた。混合水のモル比は、1/50~50/1 (H₂O—D₂O) および $1.8 \times 10^4/1 \sim 3.6 \times 10^4/1$ (H₂O—HTO) の範囲とした。

所定のモル混合比をもつ試料水を試料水調製系で作製し、凍結—真空排気—融解により脱気した。この試料水を、触媒の入っている石英製反応容器に真空下での蒸散—凝固により移した。重水素ランプ (浜松ホトニクス社, L544, 30W) を反応容器から 2 cm の距離で点灯し、定容閉鎖系で反応を開始した。反応速度の測定に際して、所定の時間ごとに生成気体をサンプリングし、全圧をマクレオード真空計で、また分圧をラジオガスクロマトグラフ (YANACO, G2800—TDC/RD—4 C) により測定した。ラジオガスクロマトグラフの分離用カラムは FeCl₃/Active Al₂O₃ (60~80 mesh, 1φ × 1000mm) で、液体窒素温度で使用した。このラジオガスクロマトグラフは、あらかじめ水素同位体 (HT, H₂, D₂, HD) について検量してある。なお、サンプリング気体中の水蒸気は、液体窒素温度のコールドラップを用いて取り除いた。

3 結果と考察

3-1 触媒のキャラクタリゼーション

調製した TiO₂ および Pt/TiO₂ のX線回折図を、Fig. 2 に示す。図中のミラー指数は、アナターゼのものである。両試料ともにアナターゼ構造にもとづく回折ピークのみが検出された。このことは、Pt 担時処理において二酸化チタンの結晶構造に変化のないことを示している。また、Pt の分散度が小さい、すなわち Pt 集合粒子が大きい場合に特有の 40° (=2θ) 付近のブロードなピークは、本研究で調製した Pt/TiO₂ では検出されなかった。

液体窒素温度での N₂ 吸着量測定から、Pt/TiO₂ の比表面積は 32m²/g であることが知られた。球形近似 (比重 = 3.84g/cm³) から平均粒径は 260Å となる。上記 X 線回折および走査型電子顕微鏡観察の結果を考慮すると、Pt/TiO₂ 触媒の平均粒径は約 300Å と評価される。

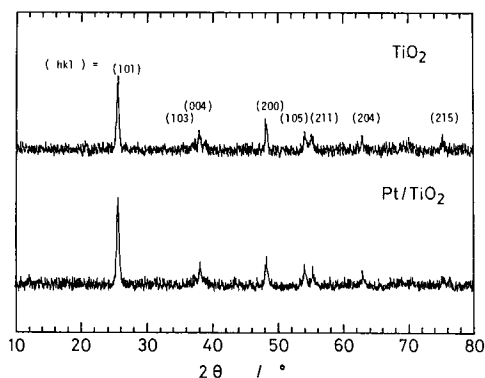


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of TiO₂ and Pt/TiO₂

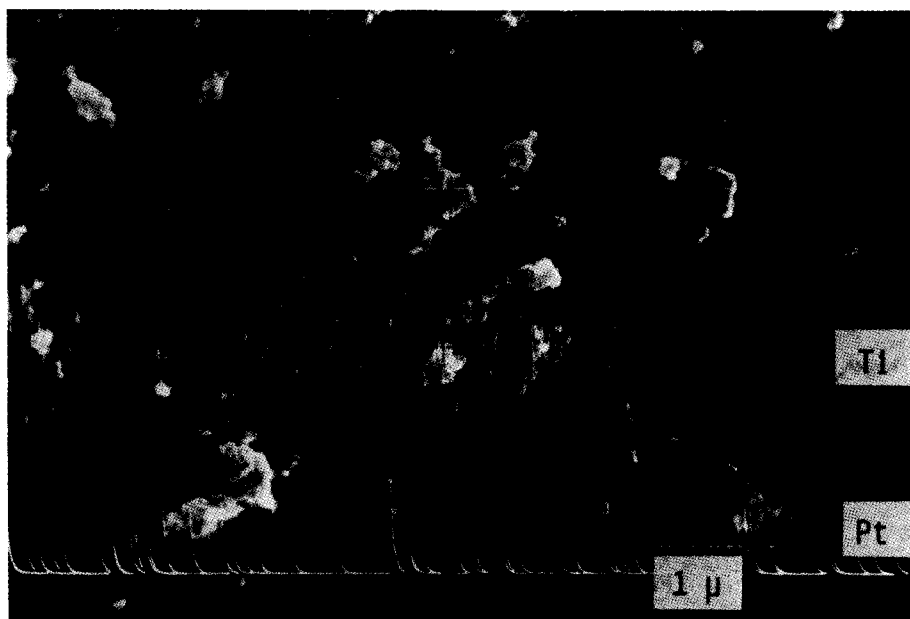


Fig. 3. SEM observation and EPMA of Pt and Ti for Pt/TiO₂.

電顕観察および EPMA 測定の一例を、Fig. 3 に示す。数百 Å オーダーの粒子が観察されたが、Pt の特性 X 線は点分析法によっても検出されなかった。したがって、前述の X 線回折の結果と考え合わせると、Pt は比較的高分散状態で担持されているものと結論される。また、EPMA 測定においては、出発物質中に含まれている塩素は検出されなかった。

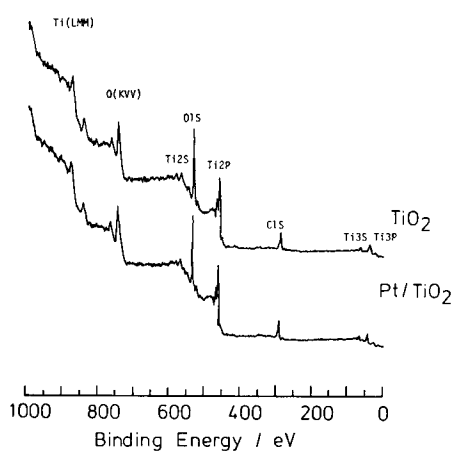


Fig. 4. XPS spectra of TiO₂ and Pt/TiO₂.

Fig. 4 に、調製した TiO₂ および Pt/TiO₂ の XPS スペクトルを示す。検出された元素は Ti, O および C のみであり、上記の EPMA による結果とよく対応している。Ti, O および C の化学的存在状態を調べるために、各元素の XPS スペクトルを測定した (Fig. 5)。Ti2P_{3/2} ピークの束縛エネルギーは、TiO₂, Pt/TiO₂ とともに 458.7eV、Ti2P_{1/2} - 2P_{3/2} ピーク間のスピン軌道スプリット巾はともに 5.7eV であった、これらの値は、TiO₂ の報告値¹⁰⁾ と一致しており、Ti⁴⁺ 状態であることが知られた。

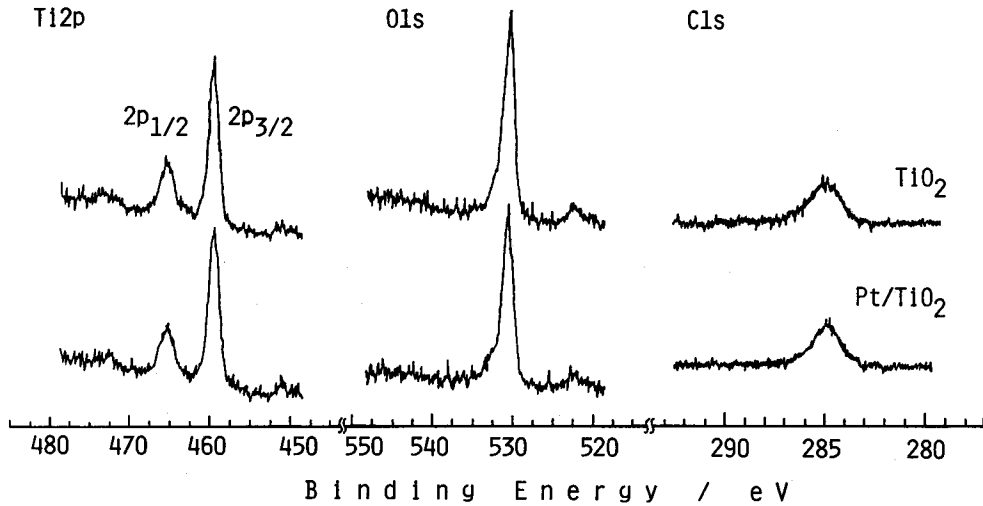


Fig. 5. XPS spectra of Ti2p, O1s, and C1s.

O1s スペクトルの束縛エネルギーは、TiO₂ および Pt/TiO₂ ともに 530.1 eV であった。また、ともに高束縛エネルギー側にショルダーが認められた。主ピークは TiO₂ の格子酸素であり¹⁰⁾、ショルダーは吸着酸素種と同定される。一方、C1s は単一のスペクトルを示し、Pt/TiO₂、TiO₂ ともに 284.7 eV にピークが出現した。これは、コンタミネントタイプ炭素に帰属される¹⁰⁾。

以上の XPS 測定の結果は、調製した TiO₂ および Pt/TiO₂ の表面状態が同一であり、チタンの存在状態は Pt 担持処理で変化せず、TiO₂ であることを示している。したがって、金属担持酸化触媒で見出されている SMSI (Strong Metal Supported Interaction)¹¹⁾ あるいは TiO₂ の還元は起っていないと結論される。

3-2 Pt/TiO₂ の光触媒作用

調製した Pt/TiO₂ 触媒による軽水の光分解における波長依存性を、ハロゲンランプ (OSRAM社, 64635, 150W) および重水素ランプを用いて調べた。結果を Fig. 6 に示す。ハロゲンランプ照射時に比較して、重水素ランプ照射下での水素生成速度は約 6 倍大きい。なお、照射を行わない場合には、水素生成は全く認められなかった。重水素ランプ光 (50W, 強度最大波長 240nm (5.2 eV)) とハロゲンランプ光 (150W, 強度最大波長 900nm (1.4 eV)) のスペクトルの比較から、この反応はより短波長 (高エネルギー) の光を利用する光触媒作用⁶⁾ により進行すると結論できる。この結果は、TiO₂ のバンドギャップが 3.1 eV¹²⁾ であり、少なくとも 400nm より短波長の光が有効であることに対応している。

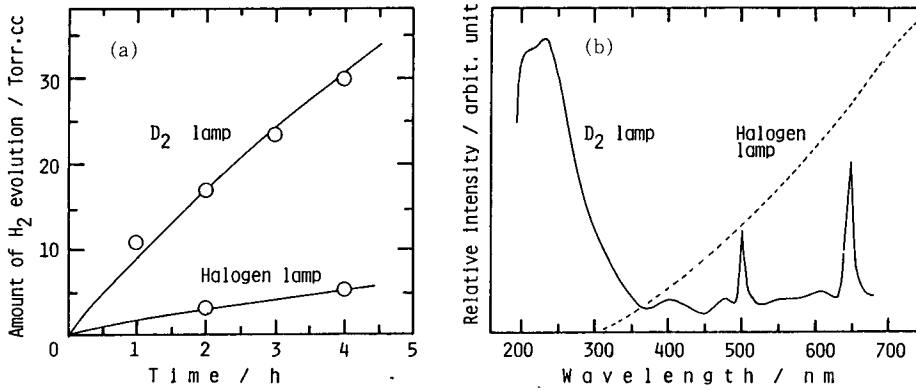


Fig. 6. Wave-length dependence of photoassisted water decomposition by Pt/TiO₂.

(a) H₂ evolution curves under irradiation with D₂ lamp and halogen lamp.

(b) Spectra for D₂ and halogen lamps.

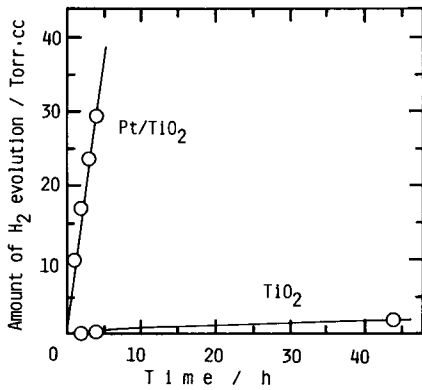


Fig. 7. Effect of Pt-deposition on TiO₂ on H₂ evolution under irradiation with D₂ lamp.

軽水および後述する混合水の光分解反応では、酸素生成は認められなかった。この原因として、大きな表面積をもつ TiO₂ 表面への生成酸素の吸着¹⁶⁾、H₂O₂ 生成—溶解^{3,4)}、吸着 CO 等の酸化、あるいは微量有機不純物の酸化などが考えられる。

3-3 光水分解反応

水分解反応の経時変化の一例を Fig. 8 に示す。いずれの場合においても、水素同位体の生成量は時間経過に伴ない一定値に近づく傾向を示した。これらの経時変化は、以下の式で表わされることが知られた。

$$\ln\left(\frac{[X]_e}{[X]_e - [X]_t}\right) = k_{ap}(X) \cdot t \quad \dots\dots\dots(1)$$

X = HT, H₂, D₂, HD

なお、添字の e および t は、各々定常状態および時刻 t における生成量を表わしている。また、k_{ap} は見掛けの速度定数である。図中の実線は、[X]_e と k_{ap} をパラメータとして最

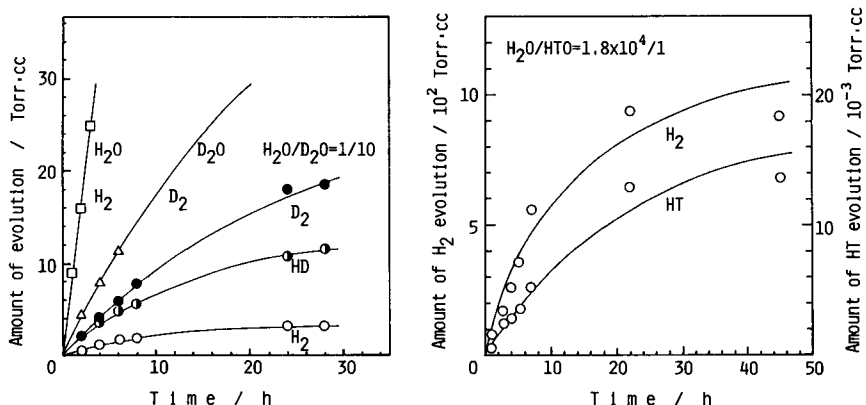


Fig. 8. Time-course of hydrogen evolution from H₂O-HTO and H₂O-D₂O systems.

小自乗法的に最適化した経時変化を示している。H₂O-HTOおよびH₂O-D₂O系ともにk_{ap}の濃度依存性は見出されず、k_{ap}の値として、0.10 (H₂), 0.07 (HD), 0.04 (D₂), および0.04 (HT) [1/h]が得られた。

実験式を微分することにより、初期速度 (R₀) は

$$R_0 = k_{ap} \cdot [X]e \quad \dots\dots\dots(1)$$

で表わされる。この初期速度および定常状態における水素同位体生成量 ([X]e) の濃度依存性を検討した。一例として、H₂O-D₂O系について調べた結果を Fig. 9 に示す。H₂の生成速度, R₀(H₂), および生成量, [H₂]e, は, D₂Oの混合比の増加に伴ない減少した。その際, R₀ (H₂) および[H₂]eは, D₂O モル分率が0.2 以下ではD₂O モル分率に対して

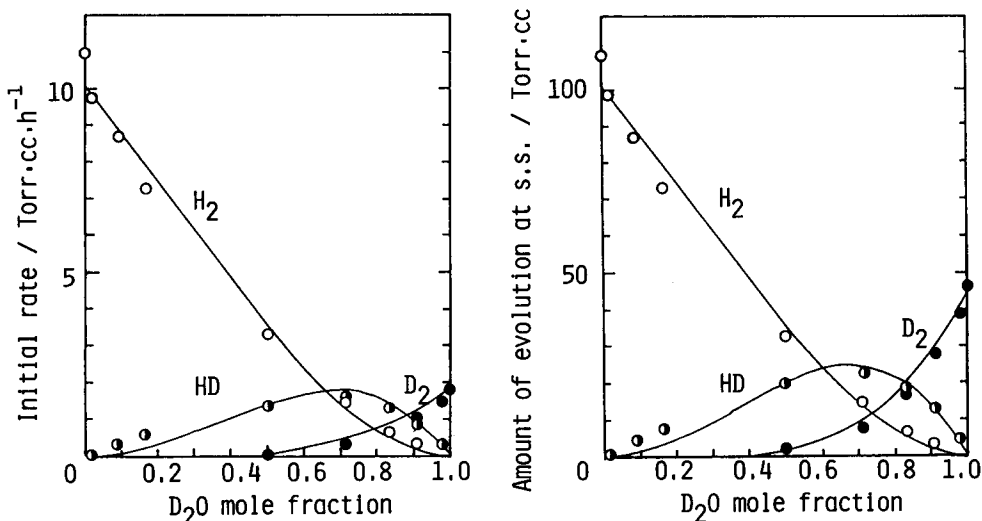
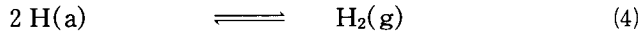


Fig. 9. Changes in the initial evolution rates, R₀, and the amount of evolution at steady state, [X]_e, with D₂O concentration in sample water.

トリチウム水の光分解

二次の依存性を示した。他方、 $R_0(D_2)$ および $[D_2]_e$ は、 D_2O のモル分率が 0.8 以上の領域では、 D_2O のモル分率に対して約四次の依存性を示した。また、 HD はともにモル分率 0.7 付近で極大を示した。

水の光分解による水素生成反応は、トリチウム水 (H_2O-HTO 系) について例示すれば、次の素過程を経て進行するものと考えられる¹⁷⁻²¹⁾。



ここで、(a) および (g) は各々吸着状態および気相を表わしている。式(2)および(3)は、“Chemical reaction over-potential model” の一つである slow electrochemical discharge モデルとして知られている。また、式(4)~(6)は、触媒モデルあるいは slow association desorption モデルであり、Pt 触媒における H_2-D_2 平衡化反応における律速過程とされている²²⁾。

上述の初期速度の濃度依存性からも、少なくとも式(2)あるいは(3)の過程は律速段階ではなく、式(4)~(6)が水素同位体生成反応の律速過程であると考えられることができる。すなわち、正反応の速度定数を k_f 、逆反応の速度定数を k_r とすると、トリチウム水分解における水素同位体の生成速度は、

$$\frac{d[H_2]}{dt} = k_f(H_2)[H(a)]^2 - k_r(H_2)[H_2] \quad (7)$$

$$\frac{d[HT]}{dt} = k_f(HT)[H(a)][T(a)] - k_r(HT)[HT] \quad (8)$$

$$\frac{d[T_2]}{dt} = k_f(T_2)[T(a)]^2 - k_r(T_2)[T_2] \quad (9)$$

で表わされる、式(2)および(3)の平衡定数を各々 K_H および K_T とすると、本実験条件下では水素同位体イオン濃度を定数と見做せることから、

$$\ln\left(\frac{[H_2]_e}{[H_2]_e - [H_2]_t}\right) = \left(\frac{k_f(H_2) \cdot K_H^2 \cdot [H^+]^2}{[H_2]_e}\right) \cdot t = k_r(H_2) \cdot t \quad (10)$$

$$\ln\left(\frac{[HT]_e}{[HT]_e - [HT]_t}\right) = \left(\frac{k_f(HT) \cdot K_H \cdot K_T \cdot [H^+] \cdot [T^+]}{[HT]_e}\right) \cdot t = k_r(HT) \cdot t \quad (11)$$

$$\ln\left(\frac{[T_2]_e}{[T_2]_e - [T_2]_t}\right) = \left(\frac{k_f(T_2) \cdot K_T^2 \cdot [T^+]^2}{[T_2]_e}\right) \cdot t = k_r(T_2) \cdot t \quad (12)$$

の式が得られ実験式(1)を説明できる。

この機構によれば、水素同位体の生成速度および量は、 $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ 系について例示すれば、次式のようになる。

$$R_0(\text{H}_2) = \left(\frac{d[\text{H}_2]}{dt} \right)_{t=0} = k_f(\text{H}_2) \cdot K_H^2 \cdot [\text{H}^+]^2 \quad (13)$$

$$R_0(\text{HD}) = \left(\frac{d[\text{HD}]}{dt} \right)_{t=0} = k_f(\text{HD}) \cdot K_H \cdot K_D \cdot [\text{H}^+] [\text{D}^+] \quad (14)$$

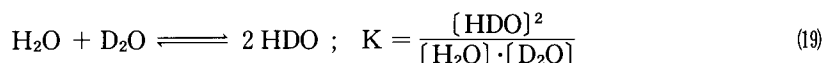
$$R_0(\text{D}_2) = \left(\frac{d[\text{D}_2]}{dt} \right)_{t=0} = k_f(\text{D}_2) \cdot K_D^2 \cdot [\text{D}^+]^2 \quad (15)$$

$$[\text{H}_2]_e = \left(\frac{k_f(\text{H}_2) \cdot K_H^2}{k_r(\text{H}_2)} \right) \cdot [\text{H}^+]^2 \quad (16)$$

$$[\text{HD}]_e = \left(\frac{k_f(\text{HD}) \cdot K_H \cdot K_D}{k_r(\text{HD})} \right) \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{D}^+] \quad (17)$$

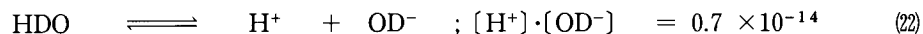
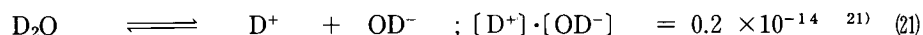
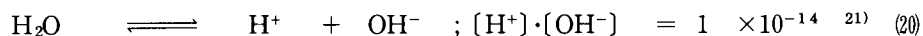
$$[\text{D}_2]_e = \left(\frac{k_f(\text{D}_2) \cdot K_D^2}{k_r(\text{D}_2)} \right) \cdot [\text{D}^+]^2 \quad (18)$$

ここで、 $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ 系において、



の平衡が成り立っており、同位体水の解離平衡におけるイオン積は以下の値であるとする

と、



上記の初期速度および定常状態生成量の濃度依存性がシュミレーションできる。Fig. 9の実線はこの計算結果を表わしており、実測値と良い対応を示している。

式(22)におけるイオン積はこれまでにその値が報告されておらず、その妥当性については今後検討する余地があるが、以上の結果より、Pt/TiO₂光触媒作用に基づく水分解反応はslow electrochemical dischargeモデル、すなわち、水素イオンの還元過程が律速ではなく、水素原子の会合過程を律速段階として進行するものと結論される。

3-4 分離係数

$\text{H}_2\text{O}-\text{HTO}$ 系および $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ 系における分離係数は、各々

$$\beta = \frac{([\text{H}]/[\text{T}])_{\text{gas}}}{([\text{H}]/[\text{T}])_{\text{sol}}} \quad (23)$$

$$\alpha = \frac{([H]/[D])_{\text{gas}}}{([H]/[D])_{\text{sol}}} \quad (24)$$

で定義される。添字の gas および sol は、各々気相および液相を表わしている。

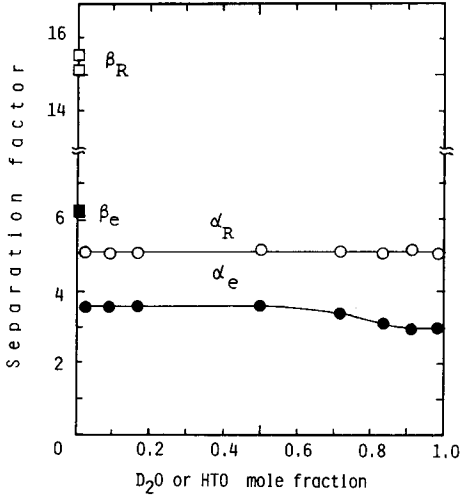


Fig. 10. Concentration dependence of separation factors.

Fig. 8 に示した経時変化において、分離係数は時間とともに減少する傾向を示した。

Fig. 10 は、初期速度および定常状態で定義される二種類の分離係数（式(25)、(26)および式(28)(29)を、試料水中のD₂OあるいはHTO分率に対してプロットしたものである。初期速度で表わされる分離係数は濃度に依存せず、

$$\beta (\text{H}_2\text{O}-\text{HTO系}) = 15.4 \pm 0.2$$

$$\alpha (\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O系}) = 5.1 \pm 0.05$$

の値が得られた。また、定常状態においては、

$$\beta (\text{H}_2\text{O}-\text{HTO系}) = 6.2 \pm 0.05$$

$$\alpha (\text{H}_2\text{O}-\text{HDO系}) = 3.6 \pm 0.05$$

$$\alpha (\text{D}_2\text{O}-\text{HDO系}) = 3.0 \pm 0.05$$

であった。

先の反応機構に基づき、初期速度で記述した分離係数は、各々

$$\beta (R_0) = \frac{(2R_0(\text{H}_2) + R_0(\text{HT}))_{\text{gas}}}{(2R_0(\text{T}_2) + R_0(\text{HT}))_{\text{sol}}} / ([H]/[T])_{\text{sol}} \quad (25)$$

$$\alpha (R_0) = \frac{(2R_0(\text{H}_2) + R_0(\text{HD}))_{\text{gas}}}{(2R_0(\text{D}_2) + R_0(\text{HD}))_{\text{sol}}} / ([H]/[D])_{\text{sol}} \quad (26)$$

$$= \frac{ar+b}{br+c} \quad (27)$$

$$a = 2k_f(\text{H}_2) \cdot K_H^2$$

$$b = k_f(\text{HD}) \cdot K_H \cdot K_D$$

$$c = 2k_f(\text{D}_2) \cdot K_D^2$$

$$r = [H]/[D]$$

と書ける。Fig. 10 で明らかなように、 $\alpha(R_0)$ は濃度に関係なく一定値を示した。このことは式(27)において濃度項 r の寄与が非常に小さいか、あるいは

$$4 k_f(\text{H}_2) \cdot k_f(\text{D}_2) = k_f(\text{HD})$$

の関係が成立し、全く濃度依存性がないかのいずれかによると考えられる。他方、定常状態における分離係数は、

$$\beta_e = \frac{2[\text{H}_2]_e + [\text{HT}]_e}{2[\text{T}_2]_e + [\text{HT}]_e} \text{gas} / ([\text{H}]/[\text{T}])_{\text{sol}} \quad (28)$$

$$\alpha_e = \frac{2[\text{H}_2]_e + [\text{HD}]_e}{2[\text{D}_2]_e + [\text{HD}]_e} \text{gas} / ([\text{H}]/[\text{D}])_{\text{sol}} \quad (29)$$

$$= \frac{h r + k}{k r + l} \quad (30)$$

$$h = a / k_r(\text{H}_2)$$

$$k = b / k_r(\text{HD})$$

$$l = c / k_r(\text{D}_2)$$

と書ける。これらの分離係数は、試料水中の同位体分率が比較的大きいか、または小さい場合に応じて、

$$\text{H}_2\text{O}-\text{HTO系} : \beta_e = \frac{[\text{H}_2]_e [\text{HTO}]}{[\text{HT}]_e [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{k_r(\text{H}_2) K_H k_r(\text{HT})}{k_r(\text{H}_2) K_T k_r(\text{HT})} \quad (31)$$

$$\text{H}_2\text{O}-\text{HDO系} : \alpha_e = \frac{[\text{H}_2]_e [\text{HDO}]}{[\text{HD}]_e [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{k_r(\text{H}_2) K_H k_r(\text{HD})}{k_r(\text{H}_2) K_D k_r(\text{HD})} \quad (32)$$

$$\text{D}_2\text{O}-\text{HDO系} : \alpha_e = \frac{[\text{D}_2]_e [\text{HDO}]}{[\text{HD}]_e [\text{D}_2\text{O}]} = \frac{k_r(\text{D}_2) K_D k_r(\text{HD})}{k_r(\text{D}_2) K_H k_r(\text{HD})} \quad (33)$$

と書き表わされ、気液平衡状態を示す。これらの気液平衡定数として、 $7 \pm 2(\text{H}_2\text{O}-\text{HTO})^{23)}$ 、 $3.6(\text{H}_2\text{O}-\text{HDO})^{24)}$ 、 $3.06(\text{D}_2\text{O}-\text{HDO})^{25)}$ の値が報告されており、本研究における実測値は対応する各々の報告値と良い一致を示した。

一方、トリチウム水 ($\text{H}_2\text{O}-\text{HTO}$ 系) の分離係数としては、Pt 電極を用いた電気分解での測定値 (約14)²⁶⁾が報告されているのみであるが、この値は本研究で得られた初期速度に基づく分離係数の実測値、 15.4 ± 0.2 に近い。他方、 $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ 系の電気分解においては $\alpha = 5 \sim 7$ (平滑 Pt板)、 $3.5 \sim 4.5$ (Pt黒) の値²⁷⁾が、また、Pt/TiO₂による (1:1) 混合水の光分解反応では $\alpha = 5.3$ の値²⁸⁾が、報告されている。これらの値は、本研究での実測値、 $\alpha (R_0) = 5.1 \pm 0.02$ に近い。さらに、各実測値は、触媒モデルあるいは slow association desorption モデルで計算される値、 $\beta = 16.1^{17)}$ 、 $\alpha = 6.9^{17)}$ 、 $7.2^{17)}$ 、 $5 \sim 6$ ²⁰⁾とも良い対応を示している。

これまでに開発されている触媒では水の光分解反応には紫外線領域の光照射を必要とするが、可視光でも分解反応を促進できる触媒の開発が進められている⁵⁾。したがって、将来は太陽光によりトリチウム水を分解し、軽水素の生成 (太陽エネルギー転換・貯蔵) と同時にトリチウム水の濃縮を行える可能性がある。さらに、核融合反応の際に放出される光を利用するプロセス化も考えられる。

また、上記の測定結果および考察によれば、重水炉の減速剤としての一次冷却水中など

で生成するようなトリチウム水に対しても、

$$D_2O-DTO系: \gamma \cong \beta/\alpha \sim 3$$

の大きな分離係数が得られるものと考えられ、トリチウム製造の立場からも有効な方法になるものと期待される。

3-5 トリチウムの β 線効果

Fig. 8 の経時変化で示されるように、 H_2O-D_2O 系での水素生成速度に比べて、トリチウム水では著しく大きな値が実測された。その結果をFig. 11 に示す。反応開始後1時間での水素生成量は、トリチウム水で $4.9\mu\text{mol}$ (180mCi/ml , $[H_2O]/[HTO]=3.6 \times 10^4$) および $2.7\mu\text{mol}$ (90mCi/ml , $[H_2O]/[HTO]=1.8 \times 10^4$) の値が得られ、 H_2O からの水素の生成量よりも約9および5倍の大きな促進効果が見出された。これに対し、(1)触媒存在、非照射下、(2)無触媒、照射下、(3)無触媒、非照射下のいずれの場合も、1時間当りの水素生成量は $0.02\mu\text{mol}$ 程度であり、重水素ランプ照射下における H_2O 分解反応の場合の $1/30$ の値でしかない。

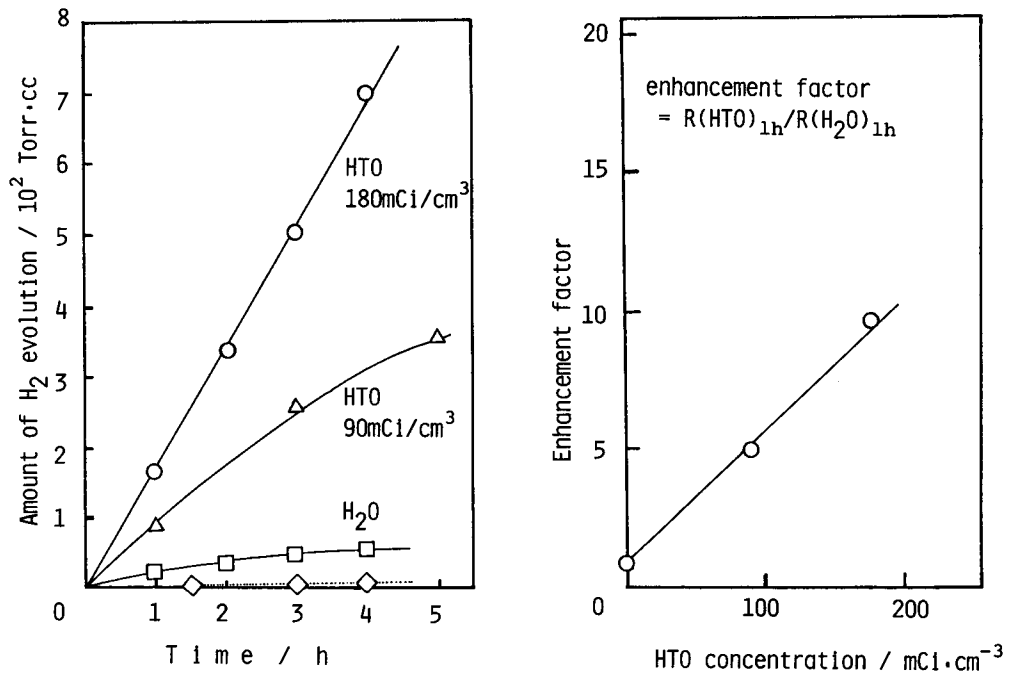
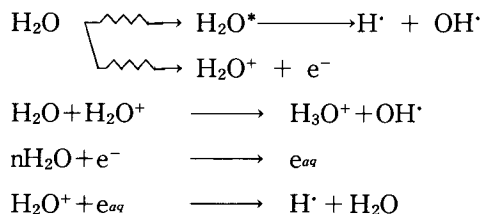


Fig. 11. Effect of β -rays on photoassisted water decomposition.

以上の結果より、促進効果は触媒、紫外線、ならびにトリチウム β 線が共存するときのみ現われる現象であることが知られる。この現象は、従来報告されている触媒作用に対する放射線効果^{2,29-33)}とは異なっている。すなわち、従来知られている放射線効果は γ 線および中性子線に関してであり、また紫外線を必要としない。さらに、放射線分解での水

素生成では、水は阻害因子として働くこと³⁴⁾が知られている。したがって、本研究で見出された促進効果は、水分解触媒作用における β 線と光の協同効果であると結論される。さらに、この促進効果はトリチウム水濃度にはほぼ比例することも知られた。

この β 線と光の協同効果の原因として、放射線化学的效果より



に基づく活性種の生成、触媒近傍に存在するトリチウムからの β 線による TiO_2 の価電子帯電子の励起あるいは二次電子放出、およびこれらの影響に伴う触媒系のエネルギー準位の変化が挙げられる。この結果、半導体の価電子帯と伝導体の電荷分離が高い効率で生じ、水分解反応が促進するものと考えられる。

4 ま と め

- 水の分解反応での水素生成の律速過程はPtサイトに吸着した水素原子の会合反応である。
- 初期速度で表わされる分離係数は、濃度に関係なく

$$\begin{aligned} \beta(\text{H}_2\text{O}-\text{HTO}) &= 15.4 \pm 0.2 \\ \alpha(\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}) &= 5.1 \pm 0.05 \end{aligned}$$
 の値が得られ、上記律速段階に基づくPt電極における理論値と一致する。
- 閉鎖系では、定常状態における分離係数として

$$\begin{aligned} \beta(\text{H}_2\text{O}-\text{HTO}) &= 6.2 \pm 0.05 \\ \alpha(\text{H}_2\text{O}-\text{HDO}) &= 3.6 \pm 0.05 \\ \alpha(\text{D}_2\text{O}-\text{HDO}) &= 3.0 \pm 0.05 \end{aligned}$$
 が得られ、各々の気液平衡化反応の値と一致する。
- トリチウム水においては、 β 線と光の協同効果により水分解反応が著しく促進される。

文 献

- M. E. Malinowski, J. Nucl. Mater., **93/94** (1980) 96.
- Th. Wolkenstein, Advances in Catalysis, **23** (1973) 157.
- M. Formenti and S. J. Teichner, Catalysis, **2** (1979) 87.
- R. I. Bickley, Catalysis, **5** (1982) 308.
- T. Sakata and T. Kawai, Yūki Gōsei Kagaku, **39** (1981) 589; J. Phys. Chem., **88** (1984) 2344
K. Hashimoto, T. Kawai, and T. Sakata, J. Phys. Chem., **88** (1984) 4083.

トリチウム水の光分解

- 6) A. Fujishima and K. Honda, Bull. Chem. Soc. Jpn., **44**(1971) 148 ; Nature, **238** (1972) 37.
- 7) A. Kurosaki, T. Urano, and S. Okazaki, Nippon Kagaku Kaishi, (1981) 129.
- 8) H. Courbon, J. M. Herrmann, and P. Pichat, J. Catalysis, **72** (1981) 210.
- 9) K. Ashida, K. Ichimura, and K. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol., **A1**(1983) 1465.
- 10) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy" (Perkin-Elmer Co., Phys. Electron. Div., U. S. A.,1979).
- 11) K. Kunimori and T. Uchida, Hyōmen, **19** (1981) 143.
- 12) For example, H. P. Maruska and A. K. Gohsh, Solar Energy, **20** (1978) 443.
- 13) T. Kawai and T. Sakata, Ann. Rev. IMS, (1980) 66.
- 14) S. Sato and J. M. White, J. Amer. Chem. Soc., **102** (1980) 7206.
- 15) B. Krautler and A. J. Bard, J. Amer. Chem. Soc., **100** (1978) 4317.
- 16) E. Bargarello, J. Kiwi, B. Pelizzetti, M. Visca, and M. Gatzel, J. Amer. chem. Soc., **103** (1981) 6324.
- 17) J. Horiuchi and T. Nakamura, J. Phys. Chem., **18** (1950) 395 ; J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **2** (1951) 73.
- 18) T. Kodera and T. Saito, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **7** (1959) 5.
- 19) J. Bigeleisen, Symposium Proceedings (IAEA), **1** (1962) 161.
- 20) J. O. M. Bockris and S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., **111** (1964) 844, 853, 858.
- 21) "Handbook of Electrochemistry" (Electrochem. Soc. Jpn., Maruzen, 1981).
- 22) K. Yamaguchi and S. Sato, Catalysis, **25** (1983) 389.
- 23) J. F. Black and H. S. Tayler, J. Chem. Phys., **11** (1943) 395.
- 24) J. H. Rolston, J. den Hartog, and J. P. Butler, J. Phys. Chem., **80** (1976) 1064.
- 25) "Handbook of Chemistry" (Chem. Soc. Jpn., Maruzen, 1975), p45.
- 26) M. L. Eidinoff, J. Amer. Chem. Soc., **69** (1947) 2507.
- 27) F. Hine, "Operation of Electrochemical Reaction and Electionic Cell Technology" (Kagaku Dōjin, Japan, 1981).
- 28) R. Baba, S. Nakabayashi, A. Fujishima, and K.Honda, J. Phys. Chem., **89** (1985) 1902.
- 29) V. A. Gordeeva, Kinetika i Kataliz, **3** (1962) 610.
- 30) A. J. Teller, F. L. Poska, and H. A. Davis, Intern. J. Appl. Rad. Isotopes, **11** (1961) 123.
- 31) T. I. Barry and K. Kleir, Disc. Faraday Soc., **31** (1961) 219.
- 32) L. H. Lunsford and T. W. Leland, Jr., J. Phys. Chem., **66** (1962) 2529.
- 33) A. A. Balandine, V. Spitsyen, N. Dobrosselskaia, I Mikjailendo, I. Vērechtchinski, and P. Glazounov, Actes intern. Congr. catalyze, 2^e, Paris, 1960, **2** (1961) 1415 ; T. I. Barry, ibid, **2** (1961) 1449.
- 34) Z. Kuri, "Radiation Chemistry" (Kyoritsu Shuppan, Japan, 1981), p.54-56.