光触媒によるエネルギーの創造：光と水でクリーンエネルギーである 水素燃料をつくる技術(水の完全分解反応)

荒川 裕則

通産省工業技術院ニューサンシャイン計画推進本部 (〒100 東京都千代田区霞ヶ関 1-3-1)

Creation of New Energy by Photocatalyst: Technology of Clean Hydrogen Fuel Production from Solar Light and Water

Hironori ARAKAWA

New Sunshine Promotion HQ, Agency of Industrial Science and Technology, Ministry of International Trade and Industry
1-3-1 Kasumigaseki, Chiyoda Tokyo 100

(Received March 21, 1997)

Recent progress in photocatalytic decomposition of water to H_2 and O_2 using semiconductor catalyst has been reviewed. It was found that Na_2CO_3 addition to Pt- TiO_2 suspension in water promoted the stoichiometric decomposition of water extremely. This Na_2CO_3 addition method has proved to be very useful to accelerate water splitting over various kinds of oxide semiconductor catalysts. Finally, it was demonstrated for the first time all over the world that water was decomposed efficiently as well as stoichiometrically to H_2 and O_2 by NiO- TiO_2 catalyst and real solar UV light irradiation.

Key Words: Photocatalysis, Water splitting, H_2 production, Oxide semiconductor, Na_2CO_3 addition

1. はじめに

さんさんと降り注ぐ太陽光を浴びて、この無尽蔵の太陽光のエネルギーを何とかうまく利用して水から直接クリーンな燃料である水素を製造できないかと思うのは筆者だけではないかも知れない。1年間で地上に届く太陽エネルギーは人類の年間エネルギー消費量の1万倍に相当するほど莫大である。石油、天然ガス、石炭等の化石エネルギーの大量消費により大気中に放出される炭酸ガスが原因とされている地球温暖化問題や将来のクリーンエネルギーの供給等、現在我々が遭遇している人類生存の為の根本的な問題の解決には太陽エネルギーの効率的な利用方法の確立が不可欠であろう。このような観点からすれば、太陽光で水を直接分解し、水素と酸素を効率的に製造する技術は、まさに人類が達成すべき夢の技術かも知れない。光触媒反応による水の完全分解反応プロセスは、それを可能にする技術の一つであり、非常に簡単なシステムで無尽蔵にある水と太陽光から直接水素を生成できる点で魅力的である。水の完全分解反応とは、水を化学量論的に分解し、水素と酸素が継続的に2:1の割合で発生する反応を意味している。成功すれば全世界のエネルギー問題を克服できるほどそのインパクトは大きい。光エネルギーを直接化学エネルギーに変換できるため、人工光合成技術の一

つとみなされ学術的な面からも興味深い技術である。本稿では酸化半導体光触媒を用いる水の完全分解反応の研究のこれまでの経過と、最近の我々の研究成果を中心に紹介したい。

2. 半導体光触媒による水の分解反応の原理と これまでの研究経過

半導体光触媒による水からの水素、酸素の直接的な製造技術が注目されるきっかけを造ったのは日本の研究グループである。東京大学の本多・藤嶋らは1972年に紫外光応答性の TiO_2 電極と白金電極の簡単な組み合わせにより水の光分解の可能性を世界に初めて示した¹⁾。折しも第一次(1973年)、第二次(1978年)オイルショックと重なったため、半導体光電極や光触媒による光エネルギー変換の研究が世界的に精力的に行われるようになった。

半導体光触媒による水の分解の原理を簡単に説明しよう。半導体光触媒は半導体に金属(または金属酸化物)を担持した構造を持つ。Figure 1に光触媒の原理を示す。半導体には伝導帯、価電子帯、禁制帯がある。半導体にバンドギャップ(ΔE_g)以上のエネルギーの光が照射されると伝導帯に電子(e^-)が、価電子帯に正孔(h^+)が生成する。電子と正孔は半導体内に電荷分離するための環境がなければ 10^{-6}

Fig.1 General working concept of metal supported semiconductor photocatalyst for water splitting.

～ 10^{-10} 秒以内に再結合して吸収されたエネルギーは熱エネルギーとして放出される。例えば、*n*型半導体に金属(または溶液)との接触があると格子欠陥によるドナー準位の電子の一部が担持金属に移動し、空間電荷層と呼ばれる電位勾配が1000～数nm(ナノメートル)の長い距離に渡って形成される。その結果、伝導帯の電子は速やかに電荷分離し担持金属にプルされる。電子は担持金属上でプロトン(H^+)または水分子を還元しそれがカップリングして水素分子が発生する。一方、半導体表面上では正孔と水酸イオン(OH^-)または水分子が反応して酸素を発生する。Figure 2はいろいろな半導体のフラットバンド電位(伝導帯の下端)と価電子帯の上端の位置を示している。*n*型半導体の場合、伝導帯の下端とフラットバンド電位の位置は非常に近いところにある。バンドギャップより大きなエネルギーの光の照射によって伝導帯中に生成した電子は 10^{-13} 秒という非常に短い時間で伝導帯の下端に落ち反応に供されることになる。半導体光触媒が水素を発生するためには伝導帯の下端が H^+ の還元準位よりもマイナスでなければいけない。一方、酸素発生のためには価電子帯の上端は水の酸素への酸化電位よりプラスでなければいけない。この制約のために、理論的に水を完全分解できる半導体の種類は限られてしまう。水の分解はアップヒル型(エネルギー蓄積型、 ΔG が正)反応の典型であり、光合成におけるエネルギー蓄積の素反応過程もこの水の分解による酸素発生反応に他ならない。

Pt-TiO₂半導体光触媒については世界中で最も盛んに研究されてきたが、水の定常的な分解による水素と酸素の製造が、そう簡単でないことがわかってきた。例えばPt-TiO₂の微粉末触媒を水中に懸濁させ紫外光照射しても、水素が反応初期に発生するだけで、酸素は全く発生せず反応は停止してしまう。1980年になって、佐藤らはPt-TiO₂表面をNaOHで被覆することにより気相反応で水蒸気を完全分解できると報告した^{2,3)}。このことから、Pt-TiO₂自身は確かに水を完全分解できる能力を持つことがわかったが、水が触媒を覆うほど多くなると活性は急激に低下した。また、Pt-TiO₂にRuO₂を同時に担持すると懸濁水溶液でも水が完全分解できると報告があったが^{4,5)}、再現性が難しいとされている^{6,9)}。このように代表的な光触媒であるPt-TiO₂が懸濁水溶液系で水の完全分解を進行させないことが研究の進展の大きな障害になっていた。

Fig.2 Relationship between the redox potential of H_2O and flat band potential, bandgap of various kinds of semiconductor catalysts.

近年になって堂免らが層状の酸化物半導体 $K_4Nb_6O_{17}$ を用いて水を定量的に完全分解できることを見いだした。電荷分離と水素、酸素発生反応を触媒中の2種の異なる層間を用いて制御した革新的な光触媒である。その後同様の概念で、井上らによりトンネル構造半導体 $Na_2Ti_6O_{13}$ でも水の分解が可能であることが示された。これらについては文献を参照されたい⁹⁾。しかし、これらは特殊な構造をもつ紫外光応答性の半導体光触媒であり、その数は限られていた。TiO₂等の単純な構造を持つ酸化物半導体光触媒での水の分解は依然として実現されていなかった。

3. 炭酸塩添加法による半導体光触媒を用いた効率的な水の完全分解法

最近筆者らは炭酸ガスの水による光触媒還元固定化の研究の過程で偶然、Pt-TiO₂光触媒の懸濁水溶液に高濃度の炭酸塩を添加することにより、水の完全分解が進行し、その分解速度も著しく向上することを見いだした。Pt-TiO₂光触媒の懸濁反応液で水の完全分解を行ったのは1992年の著者らの炭酸塩添加法を用いた報告がはじめてである¹⁰⁾。しかも、この炭酸塩を添加する方法は、その後Pt-TiO₂のみならず、種々の紫外光応答性の半導体触媒にも効果があり、非常に汎用性が高い便利な方法であることが明らかになった¹⁰⁻¹⁶⁾。

Figure 3に反応装置を示す。閉鎖循環系に内部照射型反応容器を接続したものである。蒸留水(350ml)と光触媒(例えばPt(0.3wt%)-TiO₂を0.3～1.0g程度)さらに所定濃度の炭酸塩を反応容器に入れる。反応系の空気を十分に脱気した後、系内にアルゴンガスを水の蒸気圧程度(35torr)導入する。触媒はマグネチックスターラーにより分散させた。光源は石英製水フィルターを備えた400Wの高圧水銀灯(理工科学産業UVL-400HA)を用いた。発生する水素と酸素は圧力センサーおよびオンラインガスクロマトグラフィー(Arキャリアー、TCD、MS5A)により定性定量を行う。

3.1 Pt-TiO₂光触媒における炭酸塩添加の効果

Table IはPt-TiO₂光触媒を用いた場合の水の分解に対する各種電解質の添加効果を示している。純水の場合や炭酸塩以外を加えた系では水素はわずかに発生するものの酸素は全く発生しなかった。反応初期に発生する水素もし

Table I Effect of additive on photocatalytic activity of Pt-TiO₂.

Additive	Additive amount (mol)	Evolution rate* (μmol/h)		
		H ₂	O ₂	pH
none	—	1	0	7.9
Na ₂ CO ₃	0.10	3	1	10.9
	0.38	316	158	11.0
	0.76	568	287	11.0
	1.14	39	13	11.0
K ₂ CO ₃	0.38	5	1	11.5
	1.45	20	10	11.8
NaHCO ₃	0.10	4	2	8.4
Li ₂ CO ₃	0.06	13	3	10.8
NaOH	0.76	5	0	13.3
NaCl	0.76		0	6.8
Na ₂ SO ₄	0.38	5	0	5.5
Na ₃ PO ₄	0.25	4	0	12.0
Na ₂ HPO ₄	0.38	5	0	8.6
Na ₃ PO ₄ (0.003mol)		2	0	11.0
+NaHPO ₄ (0.15mol)		3		

Pt (0.3wt%)-TiO₂: 0.3g, water: 350ml, an inner irradiation quartz reactor, high pressure Hg lamp (400W)

*Rate at the steady state

Fig.3 A glass-made closed gas-circulating system with an inner irradiation quartz reactor.

ばらくすると発生しなくなる。一方、炭酸塩を添加した場合には水素の発生と共に酸素も発生し、炭酸塩添加量を増やすと水素と酸素が2対1の割合で発生するようになり、水の完全分解が進行していることがわかった。炭酸塩の中では炭酸ナトリウムが最も効果的で、高濃度の炭酸ナトリウム添加系で水素発生速度は無添加系に比べて500倍以上に向上した。このときの炭酸ナトリウム溶液pHは11であったが、磷酸塩等でpHを11に合わせて反応してもやはり水の完全分解は進行しなかった。以上の結果より、炭酸塩の添加によって水の完全分解が進行するようになるのは、溶液のpHの変化やカチオンのNa⁺の効果ではなく、炭酸イオン(CO₃²⁻)や炭酸水素イオン(HCO₃⁻)そのものの存在が必要不可欠であることがわかった。反応は100時間以上定常的に継続し、発生水素の総モル量は触媒のモル量をはるかに上回っていることからこの反応が触媒的に進行していることがわかった。

3.2 炭酸塩添加法を用いた光触媒の探索

Fig.4 Reaction time course of water splitting using RuO₂ (1wt%)-TiO₂ photocatalyst.

TiO₂半導体に対してPt以外の種々の金属や金属酸化物を担持して活性を検討した。Figure 4はRuO₂ (1wt%)-TiO₂触媒における水素と酸素の経時変化を示す。炭酸塩を添加しないで純水では反応は進行しない。炭酸塩の添加によって、初めて活性は著しく増加し水素と酸素が2対1で60時間以上安定に発生した。NiO_xやRh, Cuなどの担持も効果的であった。

TiO₂以外の半導体にPt, RuO₂, NiO_xを担持した光触媒でも検討したところ、Table IIに示すように、Ta₂O₅およびZrO₂が水を完全分解できることをはじめて見いだした。RuO₂やNiO_xを担持したこれらの光触媒は純水中でも水を完全分解することができる。また複合酸化物半導体も検討した。結果をTable IIIに示す。Pt-Na₂Ti₆O₁₃やPt-K₂Ti₆O₁₃は炭酸塩を添加することにより活性が発現する新しい光触媒である。Pt-K₄Nb₆O₁₇は今まで王水処理をして外表面の白金を除去しなければ活性は発現しなかったが¹⁷⁾、炭酸塩法を用いれば王水処理も不要になった。炭酸塩添加法を用いて光触媒を探索し、その結果新しく見いだした光触媒をTable IVに整理してある。我々の研究により水を完全分解できる光触媒の種類は3倍以上になった。

3.3 炭酸イオンの役割と反応メカニズム

Pt-TiO₂光触媒が理論的には紫外光照射により水を分解

できる潜在的な能力があるにも関わらず、水を分解できない理由については、これまでに行われた世界的な広範かつ

Table II Photocatalytic decomposition of water over simple semiconductor catalysts in Na₂CO₃ aqueous solution or pure water.

Semiconductor	Loaded material	Rate of gas evolution/ $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$			
		in Na ₂ CO ₃ sol.		in pure water	
		H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
TiO ₂	Pt (0.3 wt%)	78	38	2	0
	RuO ₂ (1wt%)	34	17	tr	0
	NiO _x (1wt%)	64	32	1	0
Ta ₂ O ₅	Pt (0.1 wt%)	1	0	1	0
	RuO ₂ (1wt%)	68	34	32	17
	NiO _x (1wt%)	153	79	190	99
ZrO ₂	Pt (0.1wt%)	53	23	tr	0
	RuO ₂ (1wt%)	12	6	11	5
	NiO _x (1wt%)	43	22	129	70
Nb ₂ O ₅	Pt (0.1wt%)	5	0	1	0
	RuO ₂ (1wt%)	tr	0	tr	0
	NiO _x (1wt%)	tr	0	tr	0
ZnO	Pt (0.1wt%)	tr	0		
	RuO ₂ (1wt%)	1	0		
WO ₃	Pt (0.1 wt%)	tr	0		
	RuO ₂ (1wt%)	tr	0		
SnO ₂	Pt (0.1wt%)	tr	0		
	RuO ₂ (1wt%)	1	0		
Fe ₂ O ₃	Pt (0.1wt%)	tr	0		
In ₂ O ₃	Pt (0.1wt%)	tr	0		
Bi ₂ O ₃	Pt (0.1wt%)	tr	0		
HfO ₂	Pt (0.1 wt%)	tr	0		
	RuO ₂ (1wt%)	2	0		
CeO ₂	Pt (0.1wt%)	tr	0		
La ₂ O ₃	Pt (0.1wt%)	tr	0		
Y ₂ O ₃	Pt (0.1wt%)	tr	0		
CdS	Pt (0.1wt%)	tr	0		
SiC	Pt (0.1wt%)	tr	0		

Catalyst: 1g (TiO₂: 0.3g), Water: 350ml,
An inner irradiation type quartz cell, high pressure Hg lamp (450W).

精力的な研究の成果として、以下のような原因が推定されている。第1はPt上での、生成した水素と酸素の速やかな逆反応の進行である。Ptが逆反応進行サイトとしても働いていると考えるものである。いったん反応が進行しても、逆反応が進行し、あたかも反応が進行しないように見える現象である。しかし、これはPt担持光触媒の場合は当てはまるがPt以外のNiO等の金属酸化物を担持した光触媒では成立しない。なぜなら金属酸化物上では逆反応は進行しにくいので反応は進行するはずであるが、やはり進行しない。第2は生成した酸素が半導体表面に光吸着され、後続反応が停止すると考えるものである。第3はこれらの光吸着された酸素が半導体表面で過酸化物として安定化され後続反応が停止すると考えるものである。反応の初期にわずかながら水素は発生するが、酸素は発生せず反応後しばらくして水素発生も停止する現象はこの様な理由で説明されている。では炭酸イオンはどのようにして水の光触媒分解反応を著しく促進するのだろうか。Pt-TiO₂光触媒系では活性のある状態ではPt上にTi化合物が薄く蓄積していることが光電子分光法(ESCA)で明らかになった。逆反応の抑制効果が推定される。必須であった高濃度の炭酸塩の添加はTiO₂の一部溶解さらに、その後のPt上への沈積を想像させる。一方、赤外分光法により触媒の表面を観察したところ、TiO₂の表面は種々のカーボネート種で覆われていることがわかった。この表面カーボネートが酸素の光吸着の抑制や効率的な酸素脱離過程に影響を及ぼしていると考えられる。例えば、マイナスの電荷を持ったカーボネートイオンが正孔と反応することにより電荷分離が促進され、カーボネートラジカルが生成する。これがカップリングしたりOH[•]ラジカルと反応するとパーオキシカーボネートが生成する。これが正孔や光により分解されて酸素が発生する新しい反応メカニズムが考えられる(Fig.5参照)。この場合、酸素はCO₂分子を伴って発生するので表面から脱離しやすく、さらに不可逆的な反応なので光吸着の影響を受けづらくなる。これらの効果のため、活性は著

Table III Photocatalytic decomposition of water over mixed oxide catalysts suspended in both Na₂CO₃ aqueous solution and pure water.

No.	Semiconductor	Loaded metal (or metal oxide)	Rate of gas evolution/ $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$			
			in Na ₂ CO ₃ sol.		in pure water	
			H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
1	SrTiO ₃	none	tr	0	tr	0
2		Pt (1wt%)	10	4	9	2
3		Rh (0.1wt%)	48	14	20	4
4		NiO _x (1wt%)	41	20	9	4
5	K ₄ Nb ₆ O ₁₇	Pt (0.3wt%) ^a	451	217	tr	0
6		NiO _x (1wt%)	60	28	403	197
7		RuO ₂ (1wt%)	41	20	211	100
8	Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	Pt (0.1wt%)	15	5	tr	0
9		RuO ₂ (1wt%)	55	25	5	2
10	K ₂ Ti ₆ O ₁₃	Pt (0.1wt%)	63	17	tr	0
11		RuO ₂ (1wt%)	49	24	11	1
12	BaTi ₄ O ₉	Pt (0.1wt%)	2	tr	tr	0
13		RuO ₂ (1wt%)	36	18	30	13

Catalyst: 1g, Water: 350ml, an inner irradiation type quartz cell, high pressure Hg lamp (400W),
Na₂CO₃: 80g

a: precursor of Pt: [Pt(NH₃)₄]Cl₂, without aqua regia treatment.

Table IV Combination of semiconductor and supported metal or oxide for photocatalyst which can split the water to H_2 and O_2 in suspension system.

Semiconductor	Supported metal or oxide			
	Pt	NiO _x	RuO ₂	Others
TiO ₂	◎	○	◎	◎ (Cu etc)
SrTiO ₃	○	○	×	○ (RhOx etc)
A ₄ Nb ₆ O ₁₇ (A=K,Rb)	○	○	◎	
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	◎	—	○	
BaTi ₄ O ₉	×	—	○	
Ta ₂ O ₅	×	◎	◎	◎ (No supported, Cu etc)
ZrO ₂	◎	◎	◎	
KSr ₂ Nb ₃ O ₁₀	×	◎	◎	
K ₂ Ti ₆ O ₁₃	◎	—	◎	
A ₄ Ta _x Nb _{6-x} O ₁₇	—	◎	—	

○ Reported photocatalyst so far .

◎ Newly developed photocatalyst by carbonate addition.

× Difficult to split the water.

— Not measured.

Table V Water splitting to H_2 and O_2 under solar light irradiation.

Experimental date	Concentration of carbonate salt [mol/l]	Gas evolved (ml/m ²)		Note (weather)
		H ₂	O ₂	
Dark reaction	Na ₂ CO ₃ , 2.2	0	0	blank reaction
6/27	Na ₂ CO ₃ , 2.2	137	38	cloudy
7/4	Na ₂ CO ₃ , 2.2	170	68	cloudy
7/13	Na ₂ CO ₃ , 2.2	420	184	fine
9/9	Na ₂ CO ₃ , 2.2	382	153	fine
	NaOH, 4.4	153	0	
	Pure water	38	0	

Catalyst : NiO_x(3wt%)-TiO₂, 0.05g, Reaction Solution: 40ml,
Gas evolved between 9:30~16:00 (6.5h) at outdoor.

Fig.5 Proposed reaction mechanism. (a) in the absence of carbonate salt and (b) in the presence of carbonate salt.

しく向上するものと考えられる。

4. 太陽光による反応

今まで紹介してきた半導体光触媒による水の完全分解反応は、いずれも紫外光でのみ可能なものであり、残念ながら現在のところ世界的にも可視光応答性の半導体光触媒での再現のある水の完全分解は達成されていない。太陽光線にはエネルギーの3%以上の紫外光が含まれてお

り、将来的なエネルギー問題を考慮した場合この紫外領域のエネルギーも無駄なく利用すべきものと考えられる。太陽光は人工光源に比べて光密度が低く不安定という制約があるが、実際の太陽光照射下で水の完全分解反応が進行するかどうかを確かめることは重要である。そこで現在まで見いだした光触媒の中で太陽光による反応に最適な触媒を選び出し、さらに活性の最適条件を探り実際の太陽光線が水が水素と酸素に完全分解できるかどうか検討した。予備検討により太陽光による反応にはPt担持光触媒

よりも NiO_x 担持光触媒の方が適していることがわかったので、 $\text{NiO}_x\text{-TiO}_2$ について調製条件、反応条件の最適化を人工光源でおこなった。そして最も良い条件で太陽光による反応を行った結果をTable Vに示す。 TiO_2 は $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ を加水分解し 500°C で空気焼成したものが最も良かった。反応セルは直径11cm(面積 95cm^2)の石英製窓を持った容器で振とう器に載せて太陽光照射(9:30~16:00)した。その結果、太陽光が強いほど気体発生速度は大きく水素と酸素の比率も2に近くなり、完全分解が進行していることが確認された。5gの3wt% NiO-TiO_2 光触媒を用い6.5時間の太陽光照射で 1m^2 当たり420mlの水素と184mlの酸素が発生したことになる。この結果は、実際の太陽光照射で直接水を化学量論的に分解した世界で初めての例であり、エネルギー蓄積反応を行った意味で人工光合成を達成したと言える。最も気体発生量が多かったときの量子収率をAM-1.5(ほぼ日本における平均太陽光照射)の400nm以下の光子数から計算すると少なく見積もっても1.7%程度になる。この様に変換効率はまだまだ低いが、一つのブレークスルーができたと考えている。

5. おわりに

炭酸塩添加法を用いた酸化物半導体光触媒による水の完全分解反応についての最近の成果を紹介した。太陽光で水を完全分解できるプロセスが可能になったが、まだまだ効率が低く、可視光が利用できない状態である。植物の光合成プロセスのような可視光利用システムの確立については、多くの努力はなされているものの、著しい進展は

ない。今後の課題として可視光応答性の光触媒プロセスによる水の完全分解反応の開発が挙げられよう。

参考文献

- 1) A. Fujishima and K. Honda: Nature **238** (1972) 37; Bull. Chem. Soc. Jpn. **44** (1971) 1148.
- 2) S. Sato and J. M. White: Chem. Phys. Lett. **70** (1980) 131.
- 3) K. Yamaguchi and S. Sato: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **81** (1985) 1237.; S. Sato and J. M. White: J. Catal. **69** (1981) 128.
- 4) T. Kawai and T. Sakata: Nature **286** (1980) 474.
- 5) D. Duonghong, E. Borgarello, and M. Gratzel: J. Am. Chem. Soc. **103** (1981) 4685; E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, and M. Gratzel: J. Am. Chem. Soc. **103** (1981) 6324.
- 6) M. Gratzel: Acc. Chem. Res. **14** (1981) 376.
- 7) A. Mill and G. Potter: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **78** (1982) 3659.
- 8) J. C. Escudero, S. Cervera-March, J. Gimenez, and R. Simarro: J. Catal. **123** (1990) 319.
- 9) 佐藤 真理: 触媒, **33** (1991) 209; 季刊化学総説: No.23 (1994) 106.
- 10) K. Sayama and H. Arakawa: J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1992) 150.
- 11) K. Sayama and H. Arakawa: Chem. Lett. (1992) 253.
- 12) K. Sayama and H. Arakawa: J. Photochem. and Photobiol. A: Chem. **77** (1994) 243.
- 13) K. Sayama and H. Arakawa: J. Phys. Chem. **97** (1993) 531.
- 14) K. Sayama and H. Arakawa: J. Photochem. and Photobiol. A: Chem. **94** (1996) 67.
- 15) K. Sayama, H. Arakawa, and K. Domen: Catalysis Today **27** (1996) 175.
- 16) K. Sayama and H. Arakawa: J. Chem. Soc., Faraday Trans. (1997) in press.
- 17) K. Sayama, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya, and T. Onishi: J. Phys. Chem. **95** (1991) 1345.

レーザーワード

光触媒 (photocatalysis)

光触媒とは、光照射下で、ある化学反応を加速促進させる物質で、その物質そのものには変化のないものを言う。光触媒には、気相や液相で用いる固体触媒から液相で用いる錯体触媒まで種々のものが存在する。また、光の役割も多様であり、吸収した光を反応推進のためのエネルギーとして用いるものや、光照射により、反応活性のある配位過飽和の触媒を生成する役割のものもある。

X線吸収微細構造 (x-ray absorption fine structure, XAFS)

各元素には特有のイオン化エネルギーがあり、それより高いエネルギーのX線は吸収され内殻電子が光電子として放出される。この吸収過程により各元素のイオン化エネルギーに対応する特性吸収端が観測される。吸収端付近のスペクトルはXANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)と呼ばれ、吸収中心原子の電子構造や周囲の原子との結合対称性などの情報を与える。また、吸収により放出された光電子は、近隣の原子によって散乱され吸収原子へ反射され戻ってくることにより吸収原子の遷移モーメントに変調を与える。その結果、吸収スペクトルには特性

TiO_2 (チタニア)のような酸化物半導体触媒では、半導体が光を吸収し、そのエネルギーで電子遷移を誘起し、伝導帯と価電子帯の間で電荷分解が発生する。生成した電子及び正孔が数億倍(半導体)表面に移動し、各々還元反応と酸化反応を行う。典型的な反応例として、紹介した水の完全分解反応や微少有機汚染物質、 NO_x 等の環境汚染物質の分解除去が報告されている。(荒川 裕則)

吸収端から高エネルギー側数100から1000eVにわたって微細構造(EXAFS, Extended X-ray Absorption Fine Structure)が生じる。この微細構造は近隣の元素の種類、中心元素との距離、配位数、結合性に関する情報を含む。従ってこれらXANESとEXAFSスペクトルを解析することにより、注目する物質中の元素の非常に微細な構造と電子状態に関する情報が得られる。さらにX線は物質に対する透過能に優れるため測定雰囲気を選ばないという特徴を有する。従って、種々の気相中や溶液中などの材料が機能を発現する条件下にて分光測定することが可能となる。(村越 敬)