論文特集「光化学反応とその応用」

(日本化学会誌, 1984, (2), p.258~263)

© 1984 The Chemical Society of Japan

Pt/TiO₂ 粉末触媒による水の光分解

(1983 年 8 月 1 日 受理)

山口 経一*・佐藤 真理

10 wt% の NaOH で被覆した Pt/TiO₂ 粉末触媒による水蒸気の光分解において、触媒の調製法などを改良することにより量子収率をどれほど向上させ得るかを検討した。Pt (1 wt%) の担持法として光電着法, NaBH₄ 還元法, HCO₂Na 還元法, 含浸-水素還元法を比較したが、活性に大きな差はみられなかった。いずれの方法による触媒も湿った状態と乾いた状態での反応をくり返すことによって活性が向上した。触媒活性はもっとも活性化されたときの値で比較した。アナタースはルチルより活性が高く、同じ結晶形でも製造元の違いによっていちじるしく活性が異なった。アナタースの活性を支配する要因は複雑であり、不純物、結晶成長度、粒径が関係していると考えられる。一方、ルチルの活性には粒径の影響が大きいと考えられる。最高の量子収率は MCB のアナタースを用いたときに得られ、17% に達した。白金上で起こる逆反応について調べ、その速度が水素圧に比例することを見いだした。逆反応分がないときの真の水分解速度は水素圧が 16 Torr まで上昇してもほとんど変わらないことがわかった。

1 緒 言

本多・藤嶋効果¹⁾の発見により、半導体光電極を用いて光エネルギーを直接的に水の分解に利用できることが示されて以来、この原理を不均一触媒系に応用する試みが行なわれた。まず 1976 年, Bulatov と Khidekel²⁾ は, Pt/TiO₂ (ルチル粉末) 触媒を 1 mol/l H₂SO₄ 水溶液に懸濁して脱気したのち、光照射 (365 nm) すると 3% の量子収率で水素と酸素が発生したと報告した。しかしながら、彼らの論文は 1 ページにも満たない短いものであり、詳しい記述がなかったこともあってまったく注目されなかった。つづいて 1977 年, Schrauzer と Guth³⁾ は, TiO₂ (アナタースおよびルチル) に吸着した水をアルゴン雰囲気中で光照射すると水素と酸素が発生し、さらに窒素雰囲気中では NH₃ や N₂H₄ と酸素が生成したと発表して注目された。しかしながら、彼らの結果はその後のいくつかの追試験で再現せず⁴⁾、現在では TiO₂ 単独では水の光分解はできないというのが定説になっている。

Pt/TiO₂ 触媒はその後 Bard らによって光 Kolbe 反応⁵⁾や CN⁻の光酸化⁶⁾などに用いられ、その光触媒としての有用性が認められていたが、1980 年、著者の一人、佐藤と White⁷⁾ は Pt/

TiO₂ (アナタース) を湿らせ、減圧下で光照射すると水の光分解ができることを示した。同じ頃、川合と坂田⁸⁾は RuO₂/TiO₂ (アナタース) による、堂免ら⁹⁾は NiO/SrTiO₃ による水蒸気の光分解を見いだしている。

これら粉末触媒による水の分解に共通していることは、反応を減圧下で行なっていることと、半導体粉末に金属あるいは金属酸化物を混合していることである。これらの理由を現象の発見者自身が当時、必ずしもよく理解していたわけではなかったと思われるが、少なくとも後者の理由についてはすでに光電気化学の分野で明らかになっていた。1977 年, Wrighton ら¹⁰⁾は, SrTiO₃ を光電極に用いると外部印加電圧なしに水の光分解ができることから、SrTiO₃ 電極に白金を付着させた素子によって水の分解が可能であることを示した。この場合, SrTiO₃ 電極のみでは水の光分解ができないことから、白金が陰極として機能していること、すなわち、水素発生触媒となっていることを明らかにした。一方, Nozik¹¹⁾ は半導体光電極系を一体化した Schottky 型および p-n 型光化学ダイオードを考案し、n-TiO₂/P-GaP ダイオードによって水の光分解に成功した。金属担持半導体粉末は Nozik の Schottky 型光化学ダイオードに相当することになる。

光触媒が減圧下で水の光分解に有効であるのは、半導体のフラ

北海道大学触媒研究所, 060 札幌市北区北 11 条西 10 丁目

- 1) A. Fujishima, K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1148(1971); *Nature*, **238**, 37(1972).
- 2) A. V. Bulatov, M. L. Khidekel, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, **1976**, 1902.
- 3) G. N. Schrauzer, T. D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7189(1977).
- 4) H. Van Damme, W. K. Hall, *ibid.*, **101**, 4373(1979); S. Sato, J. M. White, *J. Phys. Chem.*, **85**, 592(1981).
- 5) B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2239, 5985(1978).

- 6) S. N. Frank, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1484(1977).
- 7) S. Sato, J. M. White, *Chem. Phys. Lett.*, **72**, 83(1980).
- 8) T. Kawai, T. Sakata, *ibid.*, **72**, 87(1980).
- 9) K. Domen, S. Naito, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 543.
- 10) M. S. Wrighton, P. T. Wolczanski, A. B. Ellis, *J. Solid State Chem.*, **22**, 17(1977).
- 11) A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 567(1977).

ットバンド電位に関係していると考えられる。TiO₂ (ルチル) 光電極による水分解に外部印加電圧が必要なのは、ルチルのフラットバンド電位が水からの水素発生電位のごく近傍に位置しているためである。アナタースはルチルよりフラットバンド電位が負側に位置していると考えられているが、過電圧が必要なために大気圧下での水素発生は困難であるらしい。減圧下においては、水素発生電位が小さくなる (正側に移動する) ため十分な過電圧がかかって水素が発生するものと考えられる。

さて光触媒のひとつの特徴は、川合と坂田⁸⁾や堂免⁹⁾によって示されたように、水蒸気の光分解が可能なことである。同様のことが、NaOH などの潮解性の電解質で被覆した Pt/SrTiO₃ 単結晶についても行なわれた¹²⁾。この方法は佐藤と White¹³⁾によって Pt/TiO₂ に適用され、被覆する NaOH 量に最適値があること、水の分解速度は液相より気相反応の方が大きいことが見いだされた。最高の量子収率は7%以上に達していると言われた。この反応における NaOH の役割は、(1) 支持電解質として働らく、(2) 潮解性であるため触媒上に水を保持する、(3) 逆反応を抑制する、などであると考えられる。

光触媒による水の分解の効率については、最近 Grätzel ら¹⁴⁾によって飛躍的に高い量子収率が報告され注目されている。彼らはコロイド状の Pt/RuO₂/TiO₂ 触媒を用い、液相系で量子収率 30±10%¹⁵⁾を達成したと報告しているが、酸素が反応初期には生成せず、後期に発生しても化学量論比よりはるかに少ないという問題がある。著者らが追試してみたかぎりでは、彼らと同じ方法で Ti(*i*-PrO)₄ から調製した TiO₂ は多量の有機物を含んでおり、これを光触媒として水の分解に用いると、水と残留有機物との反応が起こることが見いだされた。

一方、Mills¹⁶⁾は Pt/TiO₂ の光触媒活性が白金の担持法や TiO₂ のメーカーの違いによっていちじるしく異なることを報告している。そこで本報では Pt/TiO₂ の調製法や TiO₂ の結晶系および製造元の違いによって水の光分解の量子収率をどれほど向上させられるかを検討した。反応は 10 wt% の NaOH で被覆した触媒上で行ない、水素と酸素が化学量論比で生成する条件下でその生成速度を測定した。

2 実 験

2.1 触媒調製

TiO₂ 粉末は市販のものを用いた。アナタース型は、MCB, Merck および関東化学のものを、ルチル型は、片山化学、キンダ化学およびフルウチ化学のものを使用し、それぞれが公称通りの結晶形であることをX線回折によって確かめた。電気伝導性

を高めるため、700°C で6時間水素還元した。TiO₂ 上への白金の担持は以下に述べる4種類の方法によった。

(1) 光電着: この方法は Kraeutler と Bard¹⁷⁾によって始められたものであるが、著者らの方法は彼らと少し異なっている。著者らの場合、1% のエタノール水溶液 100 ml に TiO₂ を 1g 懸濁し、計算量の塩化白金酸を加えて光照射する。光照射中はアルゴンを流しながらマグネチックスターラーでかきまぜた。黒化は光照射後 2~3 分で始まり、TiO₂ の種類によって異なるが、15分程度で完了する。しかし、念のため光照射は30分間行なった。こうしてつくった触媒は汙過したのち、蒸留水でよく洗った。

(2) NaBH₄ 還元: 0.1 mol/l NaOH 水溶液 50 ml に TiO₂ 1g と塩化白金酸を加えてかきまぜながら 0.1 mol·dm⁻³ NaBH₄ (0.1 mol/l NaOH 溶液) 5ml を滴下し、黒化完了後塩酸水溶液を加えて余分の NaBH₄ を分解した。

(3) HCOONa 還元: 水 30 ml に TiO₂ 1g, 塩化白金酸、濃 HCOONa 溶液 5ml を加え、アルゴンを流しながら 40°C に加熱した。約 15 分で黒化は完了した。

(4) 含浸-水素還元: 塩化白金酸水溶液に TiO₂ を入れて約 120°C で乾燥後、水素気流中 200°C で還元した。

いずれの触媒も室温で乾燥させ、空气中に保存した。白金の担持量はいずれも 1 wt% である。

2.2 装置

用いた装置を図1に示す。石英製の反応器の底に触媒 0.3g を均一に広げ、0.1 mol/l NaOH 水溶液を計算量加えたのち、アルゴン気流中で蒸発乾固させて 10 wt% の NaOH を触媒表面に被覆した。反応は真空排気できる閉鎖循環系 (容積 207 ml) で行なった。光源には 500W 超高圧水銀灯 (ウシオ UVI-570) を用い、平面鏡によって触媒上方から光照射した。熱線を除去するため東芝 UV-D 33 S フィルター (240~400 nm 透過) および水フィルターを併用し、さらに反応器を水浴に浸して一定温度にたもった。生成気体は低温トラップを通して水を除去したのち、質量分析計により分析した。

Fig.1 Schematic diagram of the reaction apparatus

R.C.: Reaction cell, C.P.: Circulation pump, F: Filter, M: Mirror, W.B.: Water bath, T: Trap, M.S.: Mass spectrometer

12) F. T. Wagner, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5494(1980).

13) S. Sato, J. M. White, *J. Catal.*, **69**, 128(1981).

14) D. Duonghong, E. Borgarello, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4685(1981); E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, *ibid.*, **103**, 6324(1981).

15) この値は彼らの計算間違いで、実際はこの2倍、60±20%となる。

16) A. Mills, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 367; A. Mills, G. Porter, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**, 3659(1982).

17) B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4317(1978).

3 結果および考察

3.1 触媒の活性化および水分解の化学量論

触媒は活性が一定になるまで以下に述べる処理を行なった。一例として、光電着によって調製した Pt/TiO₂ (アナタース, Merck) 触媒の活性化の過程を図2に示す。10 wt% の NaOH で被覆した触媒を室温で真空排気したのち、水蒸気を導入し、触媒が乾いた状態で反応を行なった (図2, a)。反応は遅く、また水素と酸素の生成比は化学量論を満足しない。この状態で反応をくり返しても活性はほとんど上昇せず、また H₂/O₂ 比は2にならない。つぎに反応器を冷して水蒸気を凝縮させることによって水を大量に導入し、触媒が湿った状態で反応を行なうと反応は遅くなる (図2, b)。これは触媒上の水の層が生成物の脱離を妨げるためであろう。そこで水の一部を排気し、ふたたび触媒を乾いた状態にして光照射すると、反応は触媒を湿らせる前より速くなる (図2, c)。この状態で短時間 (20~30分) の反応を数回くり返すと最高活性が得られる (図2, d)。また、触媒の活性化とともに H₂/O₂ 比はほとんど2になる。

以上のような処理によって触媒が活性化される理由として、つぎのことが考えられる。本報で用いた触媒はすべて、調製後空気に触れているので、白金は空気中でいくらか酸化されている。白金が水素発生触媒としての機能を最大限に発揮するためには、還元状態になければならない。他の実験で、高温で酸化した Pt/TiO₂ (灰白色) を水で湿らせて光照射すると、白金が還元されて黒色になることが認められた。同様に本実験でも、酸化された白金が光照射で還元され、活性化されたと考えられる。しかしながら、触媒の水素還元 (200°C) によって最高活性が得られなかったため、白金の還元だけが触媒の活性化の要因ではない可能性もある。

Pt/TiO₂ 上の水の光分解ではつねに白金上で逆反応 (H₂+1/2 O₂→H₂O) が起こっている。触媒による H₂ と O₂ の反応は

Fig.2 Activation process of Pt/TiO₂ (anatase, Merck) coated with 10 wt% NaOH in the water photolysis

- (a): On a dry, fresh catalyst
 (b): On a wet catalyst
 (c): After evacuation of water from (b)
 (d): At the maximum activity attained

Table 1 H₂ production rates on Pt/TiO₂ (anatase, Kanto) catalysts prepared by different methods of Pt loading (The catalysts were coated with 10 wt% NaOH)

Method of Pt loading	H ₂ production rates ^{a)} (μmol/h)	
	Before activation ^{b)}	Maximum
Photochemical deposition	15	56
NaBH ₄ reduction	15	76
HCOONa reduction	14	76
Impregnation-H ₂ reduction	6	50

a) Initial rate.

b) H₂/O₂ ratio was larger than 2 for any case.

典型的なレドックス反応であり、触媒は酸化と還元をくり返して受けている状態にある。金属触媒を活性化する方法として、酸化したのち還元することはよく行なわれるが、水の分解中に同様にして白金が活性化されることも十分考えられよう。

3.2 白金担持法による活性の違い

関東化学製アナタースについて、白金の担持法による活性の違いを調べた結果を表1に示す。活性化前の水素生成速度はいずれの方法による触媒でも小さく、また H₂/O₂ 比は2より大きい。とくに含浸、水素還元によるものは活性が低い。これは、水溶液中で還元する他の方法にくらべて、水素還元した白金が空気に触れたさいに強く酸化されるためであろう。活性化後はいずれの触媒もほぼ同じ活性を示すが、光電着法と含浸法によるものは他より少し低い。担持法による触媒活性の違いは、担持金属の分散度や、金属と半導体との接触の状態に依存すると考えられるが、著者らの用いた触媒にはそれらの差があまりないようである。

光電着により調製した触媒の活性は他に比較して必ずしも高くないが、活性化処理中に生成物がすみやかに化学量論比 (H₂/O₂=2) になるので、以後この方法による触媒を用いた。ちなみに、光電着によって金属を半導体に担持する場合、金属は半導体の陰極部分に付着すると考えられている¹⁸⁾。水の分解では、TiO₂ 上の白金は陰極として機能するので、光電着法による触媒の高活性が期待されたが、ある程度以上担持量が多くなると担持法にあまり依存しなくなるようである。

なお、Pt/TiO₂ に RuO₂ を加えても活性は変わらなかった。RuO₂ は酸素発生触媒として働くので、これを加えることによって水の分解が速くなることが Grätzel ら¹⁴⁾ によって報告されている。しかしながら、TiO₂ の価電子帯は酸素発生電位より 1.7V 以上正側に位置しており、光で生成した正孔は触媒がなくとも十分な速度で水を酸化できるはずである。RuO₂ は酸化触媒としてのみでなく、還元触媒としても働く¹⁹⁾ので、白金が少ない場合には、むしろ白金を補助して水素発生触媒として働く可能性がある。

3.3 TiO₂ の種類による活性の違い

種々の TiO₂ から調製した Pt/TiO₂ について、10 wt% の

- 18) H. Yoneyama, H. Shiotani, N. Nishimura, H. Tamura, *Chem. Lett.*, 157; H. Yoneyama, N. Nishimura, H. Tamura, *J. Phys. Chem.*, 85, 268(1981).
 19) P. Keller, A. Moradpour, E. Amouyal, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 78, 3331(1982).

Table 2 H₂ production rates on Pt/TiO₂ catalysts prepared from different TiO₂ powders

TiO ₂	Purity (%)	pH of TiO ₂ powder suspension ^{a)}	Surface area ^{b)} (m ² /g)	H ₂ production rate ^{c)} (μmol/h)	
Anatase	MCB	99	7.0	8	284
	Merck	99	7.1	12	198
	Kanto	99.5	6.4	12	56
Rutile	Katayama	99.98		6	53
	Kishida	99.5		3	20
	Furuuchi	99.99		2	15 ^{d)}

a) 0.1 g of TiO₂ powder was suspended in 10 ml distilled water.b) By BET method. c) Initial rate. d) H₂/O₂≒3.

NaOH で被覆したときに得られた最高の水素生成初速度を表2に示す。TiO₂ にはアナタースとルチルの2種類の結晶形があり、前者の活性は後者のそれに比較して高い。これはアナタースのフラットバンド電位がルチルのそれより負であるために、水素生成反応に有利になるためと説明されている。

TiO₂ の結晶形が同じでも、メーカーによって活性は大きく異なる。これは、TiO₂ 粉末の不純物、結晶成長度および粒径などの違いによると思われる。表2にみられるように、アナタースの公称純度はメーカーによってあまり大きな違いがない。しかしながら、TiO₂ 粉末 0.1 g を 10 ml の純水に懸濁した溶液の pH を測定したところ、関東化学のものは他より少し酸性が強かった。おそらく硫酸イオンの濃度が高いのであろう。TiO₂ に SO₄²⁻ を添加し、500°C で焼成すると固体超強酸が得られると報告されている²⁰⁾。また、関東化学と Merck のものについて、硫黄化合物と同定される ESR シグナルが室温で観測されたが、高い活性を示した MCB のものにはみられなかった。TiO₂ に硫黄化合物が含まれていると、電気伝導性を与えるための水素還元のため、H₂S が生成する（実際、H₂S 臭が認められた）。H₂S は典型的な触媒毒であり、担持した白金を被毒して触媒活性を下げることになる。

粉体の粒径の尺度として、便宜上、その表面積を用いた。BET 法により TiO₂ の表面積を測定した（表2参照）ところ、アナタースについては光触媒活性との関連はみられなかった。したがって、アナタースの製造元による活性の違いは粒径によるものではなさそうである。

MCB のものについては、図3に示した TiO₂ の紫外反射スペクトルからわかるように、吸収波長範囲が他のアナタースより約 20 nm ほど長波長側にずれ、ルチルとほとんど同じになっていることが見いだされた。一般にアナタースの禁制帯幅（約 3.2 eV）はルチルのそれ（約 3.0 eV）より大きく、その分だけ利用できる光の波長範囲が狭くなりルチルより不利である²¹⁾。しかしながら、図3の結果は、MCB のアナタースがルチルとほぼ同じ禁制帯幅であり、利用できる波長範囲が広いことを示している。一方、フラットバンド電位がアナタースのままであるとすれば、吸収波長範囲が広がった分だけ活性が高くなったと考えられる。TiO₂ に鉄やクロムなどの不純物を加える（ドーピング）ことによって

Fig.3 UV reflection spectra of TiO₂ powders

--- : Merck, Kanto } Anatase
 — : MCB
 - · - : Rutile

吸収波長端を長波長域に広げることができる²²⁾ことはよく知られているが、この MCB のアナタースのように吸収スペクトル全体が大幅に変化した例を著者らは知らない。これが何によるかは現在検討中である。

ルチルはアナタースより高温（1000°C 以上）で焼成して製造されるので、一般にアナタースより不純物は少ないと思われる。アナタースにみられた硫黄化合物の ESR シグナルはルチルについてはみられなかった。また図3にみられるように、紫外反射スペクトルはいずれのルチルについてもまったく同じである。表面積は、表2に示したようにアナタースより小さく、このことはアナタースより粒径が大きいことを示している。また、表面積が大きいほど活性が高いという関係がみられる。水とエタノールとの光触媒反応における Pt/TiO₂（ルチル）の活性は、粒径が小さいほど増大するので、微粒子効果と呼ばれている²³⁾。本報のルチル間の活性の違いも、やはり微粒子効果によるとするのが妥当であらう。

20) M. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 1148.

21) それにもかかわらず、アナタースがルチルより活性が高いのは、さきにも述べたように、フラットバンド電位の違いによる。

22) H. P. Maruska, A. K. Ghosh, *Solar Energy*, 20, 443 (1978).

う。

本実験に用いた水銀灯の光量を、東芝 UV-D 35 フィルター (300~400 nm) を用いたときについて、トリス(オキサラト)鉄(Ⅲ)酸カリウム化学光量計によって測定したところ、約 4.6×10^{17} photons/s であった。最高活性を示した Pt/TiO₂ (MCB) について、同じフィルターを使ったときの水の光分解初速度を測定して量子収率を求めたところ、約 17% であった。この値は Grätzel らの $30 \pm 10\%$ にはおよばないが、H₂ と O₂ が化学量論比で生成している条件下ではこれまでの最高収率である。

3.4 逆反応の影響

Pt/TiO₂ 触媒による水の分解では、白金上での逆反応

が起こるほか、水の還元が起こる白金表面と水の酸化が起こる TiO₂ 表面が距離的に近いので、反応中間体どうしの再結合、たとえば、

も起こると考えられる。本実験では逆反応 (1) についてその反応次数を調べた。

図 4 は、10 wt% の NaOH で被覆した Pt/TiO₂ (Merck) 上で水の分解を行ない、光照射を中断したのちの逆反応における水素圧 (P_{H_2}) の一次反応プロットである。これが直線になることから、逆反応 (1) は水素圧に一次であることがわかる。

さて、逆反応 (1) の速度式がわかったので、光照射時の水素生成速度は次式で表わされる。

$$\frac{dP_{\text{H}_2}}{dt} = v - kP_{\text{H}_2} \quad (3)$$

ここで、 t は光照射開始後の時間、 P_{H_2} は t における水素圧、 v は逆反応 (1) が起こっていないときの水の分解速度²³⁾、 k は逆反応 (1) の速度定数を表わす。(3) 式を積分し、 $t=0$ のとき $P_{\text{H}_2}=0$ であることを考慮すると次式を得る。

$$P_{\text{H}_2} = \frac{v}{k} \{1 - \exp(-kt)\} \quad (4)$$

Fig. 4 First order plots of the back reaction (1) on Pt/TiO₂ (Merck) coated with 10 wt% NaOH

23) T. Sakata, T. Kawai, K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **88**, 50(1982).

24) 初速度に相当する。

Fig. 5 Simulation of the time course of the water photolysis on Pt/TiO₂ (Merck) coated with 10 wt% NaOH

○ : Observed value
— : Simulated curve by eq. (4)

図 5 の実線は、 $v=10$ Torr/h、 $k=0.51/\text{h}$ として水素生成の時間経過を上式によって計算したもので、実測値とほぼ一致する。この一致は水素圧が 16 Torr に達した反応においてもみられた。このことは v が、水素圧 16 Torr にいたるまで一定であることを示している。

著者らの反応系は水蒸気のみを入れているので、その圧は 20 数 Torr 以下である。反応系の圧が低くなれば水素発生電位は小さくなる (より正になる) ので過電圧が大きくなり、水素発生は速くなると考えられる。光触媒による水の分解が真空系で行なわれるのはそのためであるが、本報の結果は、水素発生速度が少なくとも水素圧が 10 数 Torr に達するまで圧の影響を受けないことを示している。なお、 v が圧によらず一定であることはまた、逆反応 (2) がたとえ起こっているとしても、その速度が圧に依存しないことを示している。

4 ま と め

10 wt% の NaOH で被覆した Pt/TiO₂ 触媒による水蒸気の光分解を行なった結果、以下のことが明らかになった。

(1) 光触媒活性は、触媒が湿った状態での光照射と、水を一部排気後の光照射をくり返すことにより向上する。

(2) 白金の担持法による活性の違いは触媒の活性化後では小さい。

(3) アナタースはルチルより活性である。メーカーによるアナタースの活性の違いを支配する要因は複雑であるが、低活性のものは主として不純物としての SO_4^{2-} あるいは他の硫黄化合物によって活性が低下していると考えられる。最高の活性を示した MCB のアナタースはこれらの不純物を含まず、しかも吸収波長端が他のアナタースにくらべ長波長側にある。

(4) ルチルは粒径が小さいほど活性が高い。

(5) Pt/TiO₂ (アナタース, MCB) での量子収率は 17% に達した。反応中の H₂/O₂ 比はほぼ 2 であった。

(6) 逆反応の速度は水素圧に一次に比例することがわかった。逆反応を考慮に入れて、水の分解速度が水素圧によって変

るかどうかを調べたところ、少なくとも水素圧が 16 Torr までは水素圧によって変わらないことがわかった。

最後に、本実験の X 線回折、BET 表面積および紫外反射スペ

クトルの測定をしていただいた本研究所門脇 通技官に感謝します。

Special Articles on Photochemical Reactions and Applications

Photolysis of Water over Pt/TiO₂ Catalysts

Keiiti YAMAGUTI* and Shinri SATO

*Research Institute for Catalysis, Hokkaido University;
Kita-ku, Sapporo-shi 060 Japan*

Quantum efficiency was measured for the photolysis of gaseous water over NaOH-coated Pt/TiO₂ catalysts and it was maximized by improving the method of platinization and selecting the crystal structure and the manufacturer of TiO₂. The preparation methods of Pt/TiO₂ catalysts were photo-electrochemical deposition, NaBH₄ reduction, HCOONa reduction, and impregnation followed by hydrogen reduction. It was found that the catalysts were activated by illuminating them in a wet state and then in a dry state in the presence of gaseous water. The stoichiometry of the products ($H_2/O_2=2$) was well established after the activation of the catalysts.

The results show that the photocatalytic activity is little affected by the preparation method, but strongly depends on the crystal structure and the source of TiO₂. Anatase is more active than rutile irrespective of its source. The activity of anatase seems to be affected by the impurity, the degree of crystal growth, and the grain size, while that of rutile seems to depend on the grain size alone. The maximum quantum efficiency, 17%, was attained when MCB anatase was used. It was also found that the rate of the thermal back reaction ($H_2+1/2 O_2 \rightarrow H_2O$) on Pt/TiO₂ is proportional to the pressure of hydrogen and the net rate of water photolysis is independent of the pressures of the products within the pressure range observed.