

本資料は 2001. 6. 6 日付けで登録区分、  
変更する。

[技術情報室]

# 半導体触媒を利用した放射線による 水素生成基礎試験（1）

—研究背景、原理及び大線量照射実験結果—

1994年7月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

は複  
管理  
。

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001



## 半導体触媒を利用した放射線による水素生成基礎試験（1）

### —研究背景、原理及び大線量照射実験結果—

明珍宗孝\*、川口浩一\*、和田幸男\*

### 要旨

近年、クリーンな燃料として水素を用いるシステムの検討が盛んに行われている。水素エネルギー・システムを構築するためには安価に大量の水素を得ることが必須条件であり、従来法に替わる革新的な水素製造法の開発が期待されている。中でも半導体触媒を可視光によって励起したときに生成する電子を水分解反応に利用し水素発生させる方法については、多くの研究が行われている。

一方、動燃事業団においては使用済燃料に含まれる白金族元素等の有用金属を回収し利用する技術の研究を実施しており、この中で回収有用金属の利用技術研究のひとつとして半導体微粒子と放射性白金族元素とを組み合わせた触媒（半導体-放射線触媒）による水素製造に関する検討を行っている。

半導体触媒を用いて放射線により水分解を行い水素を生成させる方法について基礎的な試験を実施し、水素生成の効率等について調べた。酸化チタンにルテニウムを担持した触媒及び酸化ジルコニウム触媒を水に懸濁しCo-60 $\gamma$ 線源により照射実験を行った結果、メタノールを添加した系において水素生成のG値は水の場合の1000倍以上の高い値が得られ、みかけの反応効率は100～250%となった。実験により得られた水素発生速度より、1GWの軽水炉の使用済燃料中Cs-137の $\gamma$ 線により製造できる水素量を試算すると1時間当たり460リットル程度となる。

\* 核燃料技術開発部先端技術開発室

## 目 次

1. 緒言 .....	1
2. 研究の背景 .....	2
3. 放射線触媒法の原理 .....	4
4. 実験方法 .....	6
4.1 供試触媒の調製 .....	6
4.2 触媒の電子顕微鏡観察 .....	6
4.3 照射施設 .....	6
4.4 線源 .....	7
4.5 発生気体捕集器具 .....	7
4.6 照射実験手順及び条件 .....	7
4.7 捕集気体の分析方法 .....	8
5. 結果及び考察 .....	9
5.1 照射実験結果及び考察 .....	9
5.2 Cs-137利用の検討 .....	11
参考文献 .....	13

## 1. 緒 言

近年、クリーンな燃料として水素を用いるシステムの検討が盛んに行われている。水素の製造法としては現状では水の電気分解による方法が主たるものであり、また一部では熱分解による方法も検討されている。しかしながら水素エネルギー・システムを構築するためにはさらに安価に大量の水素を得ることが必須条件であり、従来法に替わる革新的な水素製造法の開発が期待されている。中でも可視光を利用した水分解による水素の発生については、多くの研究が行われている。

従来法の代替技術たりうる可能性のあるひとつ的方法として放射線のエネルギーを利用する方法があると考えられる。そこで半導体触媒を用いて放射線により水分解を行い水素を生成させる方法について、Co-60 $\gamma$ 線源を用いた基礎的な試験を実施し水素生成の効率等について評価、検討を行った。

## 2. 研究の背景

太陽の光エネルギーを用いた水分解、水素生成法については、半導体光電極によるいわゆる本多・藤島効果[1]の発表以来、活発に研究が行われてきている。これは酸化チタン( $TiO_2$ )電極と白金(Pt)電極を組み合わせ光電気化学セルを構成し電解質水溶液中で酸化チタン電極に光照射すると、酸化チタン側からは酸素が、白金側からは水素が発生し水が完全分解されるというものであり、光触媒分解の可能性を最初に明確に示したものである。その後、特に貴金属を担持した半導体微粒子の光触媒活性が高いことが示され、この原理を不均一触媒系に応用する試みが数多く実施されている[2~7]。表1にそれらの一部を整理したものを示した。これらはいずれも紫外線ランプを励起源として用いたときの水素生成の量子収率を求めたものであり、高々30%程度の効率であることがわかる。これらの検討で用いられた触媒は可視光領域の光は吸収しないため、太陽光を励起源とした場合の効率はさらに低いものとなる。太陽光のエネルギーにより経済的に水素を製造するためには可視光領域の光を吸収する物質が望まれるが、そのような物質は光応答性が非常に小さく、また励起状態の電子は水を分解するのに必要なポテンシャルを持たない。さらには触媒の耐久性に難があり、励起電子・正孔により触媒自体が分解してしまう場合がある。これらの問題を克服できるような物質はまだ見出されていないのが現状である。

一方、動燃事業団においては使用済燃料に含まれる白金族元素等の有用金属を回収し、利用する技術の研究を行っている。これまでの研究結果より構築した回収工程の概略は図1に示すとおりである[9,10,11]。この工程は主として再処理溶解工程で生じる不溶解残渣を対象にRu、Rh、Pd、Tc等を分離回収しようとするものである。工程の第一段階においては乾式元素分離法の一種である鉛抽出法を適用し、鉛相中に有用元素を抽出する。次にこの鉛相を硝酸溶解し、Ruの大部分をスラッジとして回収する。スラッジを除去した濾過液から溶媒抽出法を主体とする湿式元素分離法によりPd、Rh等を分離回収するものである。元素によってはさらに同位体分離を行い、利用に供することになる。

このようにして分離回収される白金族元素中には比放射能が非常に高いRu-106が含まれる。したがって、その白金族元素としての触媒効果と高い放射能を利用すれば新たな機能を引き出すことが可能となるのではないかと考えられる。そこで光触媒による水素製造技術に着目し、使用済燃料からの回収有用金属の利用技術研究のひとつとして半導体微粒子と放射性白

金族元素を組み合わせた触媒（半導体-放射線触媒）による水素製造を行う可能性について検討を行っている。また、従来の光触媒を用い高レベル廃液等からの放射線を利用するシステムを考えることも当然可能であり、広い意味での放射線利用の一方途としても位置付けることができる。

### 3. 放射線触媒法の原理

図2に示すように適当な電解液に半導体（n型）と金属板を浸漬しこれらを導線により連結し、半導体の表面をそのバンドギャップ ( $E_g$ ) 以上のエネルギーの光により照射すると電流が生じる。半導体がn型の場合、このときのそれぞれの電極内における電子のエネルギーを模式的に示すと図2下図のようになる。すなわち、溶液中に置かれた半導体の溶液との界面近傍では供与体からの電子が界面に移動し、正の空間電荷層が形成される。その結果、半導体内には静電ポテンシャルの曲がり（ショットキー型のバンドの曲がり）を生じる。このように正分極したn型半導体電極に光照射すると、空間電荷層中に生じた電子と正孔の対は、半導体内に形成された電場によって分離され、電子は半導体内部へ、正孔は界面へと移動して光电流が生じる[12]。このようにして半導体電極表面では正孔による酸化反応が、金属対極表面では電子による還元反応が連続的に進行することになる。

光触媒として実用化が検討されているのは半導体を微粒子とし、これに貴金属を担持した形態のものであり、これは微粒子化することによって反応表面積を大きくし、単位質量当たりの水素発生量を増大させることを第一に狙ったものである。貴金属を担持させるのは電荷の分離を促進させるために伝導電子をこの部分に集めて還元側の電極として機能させ、反応をより円滑に進行させるためであるが、また、貴金属の水分解触媒としての機能をも利用しているものと考えられる。しかしながら詳細は明らかではない。微粒子光触媒は上述のような半導体電極を用いた光電気化学セルをミクロ化したものと近似的にはみなすことができるが、子細にみるとその触媒作用のスキームは異なっている。図3に示すように微粒子の直径が空間電荷層の厚さより小さくなるとバンドの曲がりは認められなくなり、電子及び正孔は拡散によって表面に達し、反応に関与する。すなわち粒径が小さくなるにしたがい電子・正孔は再結合する前に表面に達するものの割合が増え、水素・酸素発生率は増加する。この考えによれば粒径が十分に小さくなると ( $<0.2\mu m$ ) 大部分の電子・正孔は再結合する以前に表面に達してしまい、もはや粒径の効果はなくなることになる。実際、 $0.2\mu m$ までは粒径が小さくなるにしたがい水素発生は増大するがこれ以上微粒にしても活性は変わらないことが確認されている。ところが粒径が20~30nm程度のコロイド状になると反応の活性は再び高まるところから、超微粒子でのエネルギー準位の離散によるホットエレクトロンの寄与、微粒子表面の反応の特異性、例えば酸化物表面層での酸素の出入りのしやすさ等も反応効率に關係してい

ると考えられている。また、微粒子の場合、通常一粒子当たりの吸収光量子数は非常に少ないため、光電極の場合と異なり飽和状態とならないことも特徴のひとつである。

放射線触媒法の原理は基本的には上述の光触媒の場合と同様であり、触媒の励起源の太陽光あるいは紫外線を放射線で置き換えたものである。すなわち、太陽光の場合と同様に、半導体微粒子に放射線が入射すると価電子が励起され、電子・正孔により水が分解され、水素、酸素が生成する。しかしながら、使用済燃料由来の放射線のエネルギーは太陽光等に比べて非常に大きいため、これを半導体触媒の励起源として利用するといくつかの利点を生ずると考えられる。図4は種々の半導体のエネルギー構造を対標準水素電極電位により示したものである。価電子帯の上端の位置が酸素生成に必要な電位より卑であり、伝導帯の底が水素生成に必要な電位より貴であるような半導体を用いれば水分解が可能となる。これら半導体のバンドギャップは当然のことながら熱エネルギーの程度であるが、使用済燃料由来の放射線を用いればよりバンドギャップの大きい新たな物質を触媒として利用できる可能性がある。また、放射線の場合は単位体積の水中に懸濁させる半導体触媒の量をより多くすることが可能であり、大規模な水素生成システムの構築には光を用いるよりもずっと有利であると考えられる。

図5は半導体-放射線触媒としてどのような形態のものが考えられるかを模式的に示したものである。(a)は既存の光触媒を利用してこれに外部から放射線を照射する形式のものである。(b)及び(c)に示すように担持貴金属をRu-106のような放射性核種とするか、あるいはSr-90のような放射性核種からなる半導体を用いると自らが励起源を有するような(励起源がビルトインされた)触媒を構築することも可能であろうと考えられる。

#### 4. 実験方法

##### 4.1 供試触媒の調製

照射実験には天然のRuをTiO<sub>2</sub>微粒子に担持させたもの（以下Ru/TiO<sub>2</sub>と記す）及びZrO<sub>2</sub>の微粒子を水素生成触媒として用いた。

TiO<sub>2</sub>はアナタース構造を有する日本エアロジル製、P-25を用いた。TiO<sub>2</sub>にはアナタースの他に同じく正方晶構造を有するルチル及び斜方晶のブルッカイトの三種がある。アナタースのバンドギャップは約0.2eVルチルより大きく、伝導帯と価電子帯はルチルのそれより約0.1eV負及び正である。このためアナタースは光還元力、光酸化力ともにわずかながらルチルより大きく、光触媒研究において標準的に用いられる。

TiO<sub>2</sub>微粒子へのRu金属の担持は光析出法によった。図6にRu/TiO<sub>2</sub>触媒の作製手順を示す。TiO<sub>2</sub>の超微粒子25 gを蒸留水475mlに懸濁し、これに塩化ルテニウムの水和物（高純度化学製、RuCl<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O；Ru38%）1gを加える。この懸濁液を石英の紫外線透過窓のついたガラス容器に入れ、スターラーにより攪拌しながら容器の外側から光照射を行った。光源には450Wの紫外線ランプ光を用い、容器から20cmの距離で536分間の光照射を行い、TiO<sub>2</sub>へのRu金属の析出処理を行った。このようにして作製したRu/TiO<sub>2</sub>触媒の外観を写真1に示す。写真1中の右側のものがRuを担持する前のTiO<sub>2</sub>粉末であり、これに上述のようなRu担持処理を施すと粉末は左側のように黒色を呈する。

ZrO<sub>2</sub>は貴金属の担持なしで水素発生が行えることが報告されている[13,14]。照射実験には添川理化製ZrO<sub>2</sub>粉末（純度99.99%）をそのまま用いた。

##### 4.2 触媒の電子顕微鏡観察

Ru/TiO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>触媒の粒径等を確認するために透過型電子顕微鏡を用いて観察を行った。写真2及び写真3に示すようにいずれの触媒も粒径20~50nmを有する超微粒子であることがわかる。Ru担持処理を行う前のTiO<sub>2</sub>微粒子の観察結果を写真4に示す。光析出法により作成した金属担持触媒は図7に示すような外観を有しているものと考えられるが、本電子顕微鏡による観察では分解能の不足によりRu担持の様子を調べることはできなかった。さらに電子線回折によりRu担持の有無による変化を調べたが、詳細を明らかにするには至らなかった（写真5）。

##### 4.3 照射施設

照射実験は大阪府立大学付属研究所放射線科学研究センター（大阪府堺市学園町1-2）の施

設を利用して平成5年12月13日及び14日の2日間をかけて実施した。施設の概略を図8に示す。線源は通常遮蔽プール中に保管されており、水中に浸漬可能な被照射物であればプール中で照射を行う。本実験においてはこれに隣接するコンクリートセル内の照射ベッド上に線源及び発生気体捕集器具を図8のように配置し、実験を行った。写真6にセル内での線源（ダミー）と発生気体捕集器具の配置状況を、また、写真7に実際の線源の配置作業状況を示す。

#### 4.4 線源

照射実験に用いた線源の諸元を表2に示す。線源はCo-60の金属ペレットをステンレス鋼製の鞘に詰めたペンシル状（約  $\phi 20\text{mm} \times 300\text{mm}$ ）のものであり、これを8本、線源バスケットと呼ぶステンレス鋼製円筒容器を利用して直径60mmの同心円状に配列し照射実験に供した。写真8にペンシル状線源の外観を示す。写真はダミーのペンシル状線源であり、鞘の一部が切りとられてコバルト金属ペレットの充填状況が示されている。この線源バスケットの中心からの距離と線量率との関係は大阪府立大学付属研究所放射線科学研究センターにて定期的に測定されており、最新の測定結果は図9のとおりである。

#### 4.5 発生気体捕集器具

水・触媒系にガンマ線照射を行ったときに発生する気体を捕集するのには図10に示すようなガラス器具を用いた。セパラブルフラスコ、フラスコカバー、ガス捕集容器、ガラス摺合せコック及びアルゴンガス導入用枝管はいずれもパイレックスガラス製である。スウェージロックのガラスとの接続はOリングによるシール構造である。写真8に照射実験後のガス捕集容器の外観を示す。

#### 4.6 照射実験手順及び条件

照射用器具の準備は次の手順によった。まず、セパラブルフラスコに半導体触媒25gを蒸留水475mlに懸濁したものを入れ、三つ又のフラスコカバーをクランプにより固定した。三つ又配管のひとつからガラス管を懸濁水の中に差し込みここからアルゴン通気を行いながら、別途真空排気しておいたガス捕集容器をガラス摺合せコックを介して取り付けた。なお、ガス捕集容器内の真空排気には油回転ポンプを用いた。次いで約5分間アルゴン通気を行った後、テフロンバルブを取り付け、この部分にアルゴンガス配管をつなぎさらに1~2分のアルゴン通気を行った。最後にテフロンバルブを閉め、残った三つ又配管のひとつをガラス栓でふさいだ。なお、ガラスの摺合せ部分には通常のシリコン系真空グリースを塗布した。

上記のようにして準備した発生気体捕集器具をセル内にて線源バスケットの中心から20cmの位置（照射線量率： $1.06 \times 10^6 \text{R/hr}$ ）に配置し、約3時間の照射を行った。照射終了後すぐにガラスコックを開きガス捕集容器内に発生ガスを導入した。次いで発生気体捕集器具全体を軽く振盪して触媒懸濁水を攪拌した後にガラスコックを閉じ、ガラスコックとともにガス捕集容器部分をセパラブルフラスコから取り外し、水素分析に供した。

照射実験条件をまとめると表3のようになる。半導体触媒懸濁水には犠牲還元剤としてメタノール10mlと炭酸水素ナトリウム84gの一方あるいは両方を添加した。また、蒸留水500mlに対して上記と同様の発生気体捕集器具を用いて $\gamma$ 線照射を行った。

#### 4.7 捕集気体の分析方法

捕集した気体の分析はガスクロマトグラフにより行い、ガス捕集容器内の水素、酸素及び窒素の体積百分率を求めた。上記に示すような発生気体捕集手順によるためガス捕集容器内は大気圧に対して負圧になっている。ガスクロマトグラフの検量線は1気圧の試料ガスに対して得られているので、捕集ガスを1気圧とするためにはグリセリンによる置換法を用いた。すなわち、コックの部分をグリセリン浴に浸漬し、空気の混入がないように注意しながらコックを開くとグリセリンが吸い込まれ容器内を1気圧とすることができます。グリセリンは水素をほとんど吸収しないので置換液体として用いることができる。次いでグリセリンで置換したキャピラリー注射器の針をコック部より挿入してガスを採取し、ガスクロマトグラフへ注入し水素、酸素及び窒素の分析を行った。ガスクロマトグラフのカラムにはモレキュラーシーブ5Aを用いた。なお分析作業は住友金属テクノロジー（株）に委託した。

上述のようにして得られた捕集気体中の水素の体積百分率とあらかじめ測定した既知体積（ガス捕集容器の体積、セパラブルフラスコ内の触媒懸濁水の上部の空間の体積及びグリセリン置換を行った後の捕集容器内の気体の体積）の値を用いて発生水素量を求めた。

## 5. 結果及び考察

### 5.1 照射実験結果及び考察

表4に照射実験結果を示す。捕集した気体中の水素含有率から発生した水素の総量を求め1時間当たりの量に換算するとRu/TiO<sub>2</sub>懸濁水にメタノールを添加した系では23ml/hr程度であった。また、ZrO<sub>2</sub>懸濁水の場合はメタノールと炭酸水素ナトリウムの両方を添加した系では12ml/hr程度、炭酸水素ナトリウムのみを添加した系では3ml/hr程度の水素発生速度であった。捕集した気体の分析結果からは酸素及び窒素の存在が確認されたが、触媒懸濁水にはいずれも犠牲還元剤を添加し酸素を発生させない条件としているので、発生気体捕集器具の組立ての際等に混入した空気に基づくものであると考えられる。

ここで触媒に吸収されたエネルギーによりどれだけの水素発生速度が得られるかを考えてみる。最も単純に考えると触媒に吸収されたエネルギーEが損失なく電子・正孔対の生成に消費されたとすると、このとき生成する電子の個数は吸収エネルギーを触媒物質のバンドギャップで除した値である。水の電気分解により水素分子1個を生成するには電子2個を必要とするのでさらにこの値を2で除した値が生成する水素分子の個数となる。したがって単位時間当たりの発生速度Vは次式のようになる。

$$V = \frac{E}{Eg} \cdot \frac{22400}{2 \cdot N_A} \cdot \eta$$

ここにV：水素発生速度[ml/hr]、E：1時間当たりの触媒の吸収エネルギー[eV/hr]、Eg：触媒物質のバンドギャップ[eV]、N<sub>A</sub>：アボガドロ数、η：量子効率である。

表5は実験により求めた水素発生速度より各系での水素生成のG値を算出したものである。G値とは放射線化学反応の収率を示すのにしばしば用いられる概念であり、対象物質によって吸収される放射線エネルギー100eV当たり生成（あるいは消滅）する分子等の個数に相当する。実験により得られた水素発生速度[ml/hr]より水素生成のG値を求める式は次のように表せる。

$$G(H_2) = \frac{V \cdot N_A}{224 \cdot E}$$

触媒が吸収した1時間当たりのエネルギーEは照射線量率の測定値を用いて次式により求めることができる。

$$E = D \cdot n \cdot W \cdot \alpha \cdot M$$

ここにD：照射線量率[R/hr]、n：単位線量当たり、単位質量当たりの空気中の生成電荷数[1/Rg]、

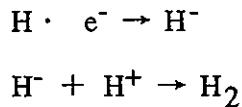
W: 空気のW値[eV]、M: 触媒の質量[g]、 $\alpha$ : 吸収線量の補正係数である。W値は気体中でイオン対1個が生ずるときに消費される平均エネルギー損失であり、気体の水におけるW値は32eVである。液体の水に対するW値は求められていないが、気体の場合と著しく変わることはないと考えられる。また、Co-60の $\gamma$ 線のエネルギーが1.2MeV程度であることから触媒でのエネルギー吸収過程はコンプトン効果に基づくと考えられるので、補正係数 $\alpha$ は触媒物質及び空気の電子密度（単位質量当たりの電子数）の比が用いられる。

上式に基づき各系でのG値を計算すると、Ru/TiO<sub>2</sub>の系ではG(H<sub>2</sub>)は約45、ZrO<sub>2</sub>の場合にはメタノールと炭酸水素ナトリウムの両方を添加した系ではG(H<sub>2</sub>)は約24となる。これらは本実験で求めた水のG(H<sub>2</sub>)の10<sup>3</sup>倍以上の高い値となっている。また、放射線分解の生成物のG値は多くの場合1の桁であることを考慮すると、本実験で得られたG値は相当に高い値であるといえる。

表5には各半導体のバンドギャップ(Eg)の2倍の値で100を除した値をあわせて示している。すなわちこの値は触媒に吸収されたエネルギーが損失なく水素生成に利用されたとしたときに期待される最大のG(H<sub>2</sub>)に相当する。ここで注目すべき点はRu/TiO<sub>2</sub>懸濁水、ZrO<sub>2</sub>懸濁水とともにメタノールを加えた系でのG(H<sub>2</sub>)が100/2Eg値を上回っていることである。すなわち上述のような考え方に基づくと水素生成の量子効率は100~250%となる。すでに述べたように光の場合の半導体触媒による水素生成の量子効率は高いものでも30%程度であることから考えると、この値は異常に高いものであることがわかる。ただし光の場合は触媒に吸収された光子1個当たりの生成分子数をもって量子効率とするので単純には両者を比較できないが、放射線を励起源とした場合の水素生成効率はみかけ上は相当高いものになるといえる。

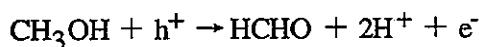
放射線を励起源としたとき高い水素生成効率が得られる理由は、光の場合とは異なり水が吸収したエネルギーの効果が無視できないためであると考えられる。水自身が放射線分解し生成する水素量は照射実験結果からわかるようにわずかである。したがってこの場合、水の放射線分解生成種等と触媒との相互作用を生じるような反応を検討する必要がある。一般に放射線化学反応においては極めて多種多様な活性種が複雑に絡みあって反応を進行させるので、その機構を詳細に検討するのはかなり困難であるが、水が放射線照射されたときの生成種等については比較的明らかになっている。例えば水分子は放射線のエネルギー吸収により最も初期段階においてH<sub>2</sub>O<sup>+</sup>+e<sup>-</sup>とH<sub>2</sub>O<sup>\*</sup>を生成する。ここで生成した電子が半導体に注入され

たとすると水素生成に寄与する電子がそれだけ増大し、反応効率を高めることができる。次いで励起状態の生成種は速やかに分解し、水素原子、OHラジカル等となる。もしここで生じた水素原子と半導体から放出される電子とからH<sup>-</sup>が生成する反応を考えると、次式のような反応鎖により電子1個から水素分子が1個生成することになり、やはり反応効率の増大が期待できるであろう。



また、メタノールあるいは炭酸水素ナトリウムを添加した系においては、水よりも放射線分解しやすいと考えられるこれら添加化合物の分解生成種等の寄与も考えられる。

メタノール及び炭酸水素ナトリウムは本来、犠牲還元剤として添加されるものである。たとえば添加されたメタノールは半導体中に生じた正孔によって水よりも容易に酸化され、アルデヒドを生じる。この過程で正孔が効率よく消費され半導体中での電子・正孔の再結合が阻止され、その結果、水素生成の量子効率を高める役割を果たす。また、放射線照射特有の現象ではないが、メタノールを添加したときの特異な効果としていわゆる電流2倍効果を考えることができる。これは次式のようなメタノールと正孔との反応によって生じた電子が半導体の伝導帯に注入されることにより水素生成量を増大させる現象である。



いわば正孔がメタノールの介在によって電子に変換される現象であり、Morrisonらによってギ酸イオン添加によって光電流が2倍になる現象として最初に論じられた[15]。

以上のように水素生成の効率を増大させる原因を定性的にはいくつか考えることができるが、それらの効果の割合、詳細なメカニズム等は現段階では不明である。今後さらに検討を重ねる必要がある。

## 5.2 Cs-137利用の検討

上述の実験結果より半導体触媒を用いて放射線により水素生成を行うときの反応効率が求められたので、実際に使用済燃料の放射線を利用してどの程度の水素発生量が見込めるかを検討することができる。

たとえば使用済燃料中のCs-137を利用する場合を考えてみる。1GWの軽水炉を3年間運転し、燃焼度33000MWd/tの使用済燃料30 tを回収したとき、この使用済燃料中に含まれるCs-137は約

72kgであり、放射能量は $3.45 \times 10^{16}$ Bqとなる。使用する触媒をRu/TiO<sub>2</sub>（バンドギャップ：3eV）とし、反応系として $\gamma$ 線の全エネルギーの90%が触媒に吸収されるような厚みを仮定する。このとき触媒に吸収される1時間当たりのエネルギーは放射能量と $\gamma$ 線のエネルギー662keVより $7.41 \times 10^{25}$ eV/hrとなる。これだけのエネルギーでの水素発生速度を量子効率を100%とし最初の式から求めると約460l/hrとなる。

## 参考文献

- [1] A.Hujishima, K.Honda, Nature, 238 (1972) 37
- [2] 山口経一, 佐藤真理, 日本化学会誌, 1984, No2, 258
- [3] T.Kawai, T.Sakata, Chem.Phys.Lett., 72 (1987) 87
- [4] J.Kiwi, M.Gratzel, J.Phys.Chem., 88 (1984) 1302
- [5] S.Sato, J.M.White, J.Phys.Chem., 85 (1981) 336
- [6] K.Yamaguti, S.Sato, J.Phys.Chem., 89 (1985) 5510
- [7] 川合知二, 坂田忠良, 橋本和仁, 川合真紀, 日本化学会誌, 1984, No2, 277
- [8] 佐藤真理, 化学工業, 39 (1988) 206
- [9] PNC PN8100 94-004 有用金属回収・利用技術検討会 平成5年度報告書
- [10] M.Myochin, K.Kawase, Y.Wada, Y.Kishimoto, M.Ayabe, M.Hatta K.Arita, Proceedings of the 1993 International Conference on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation, Vol 1, 663
- [11] K.Kirishima, H.Shibayama, H.Nakahira, H.Shimauchi,M.Myochin,K.Kawase,Y.Wada, Y.Kishimoto, Proceedings of the 1993 International Conference on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation, Vol 1, 667
- [12] 佐藤真理, 山口経一, 触媒, 29 (1984) 360
- [13] 佐山和弘, 荒川裕則, 72nd CATSJ Meeting Abstracts, No.1H111
- [14] 荒川裕則, 佐山和弘, 化学と工業, 46 (1993) 338
- [15] S.R.Morrison, T.Freund, J.Chem. Phys., 47 (1967) 1543

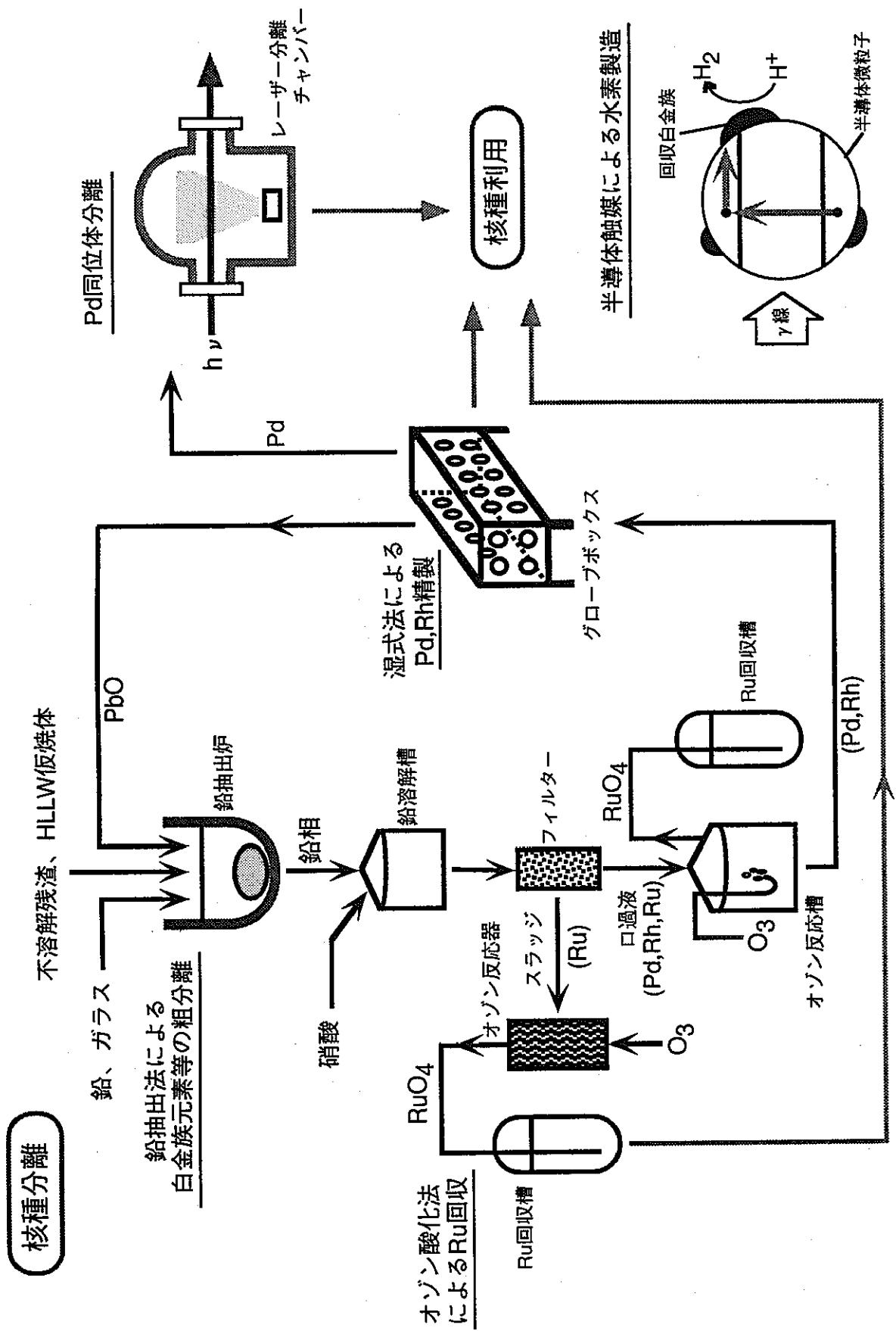


図1 有用金属回収・利用技術研究の概要

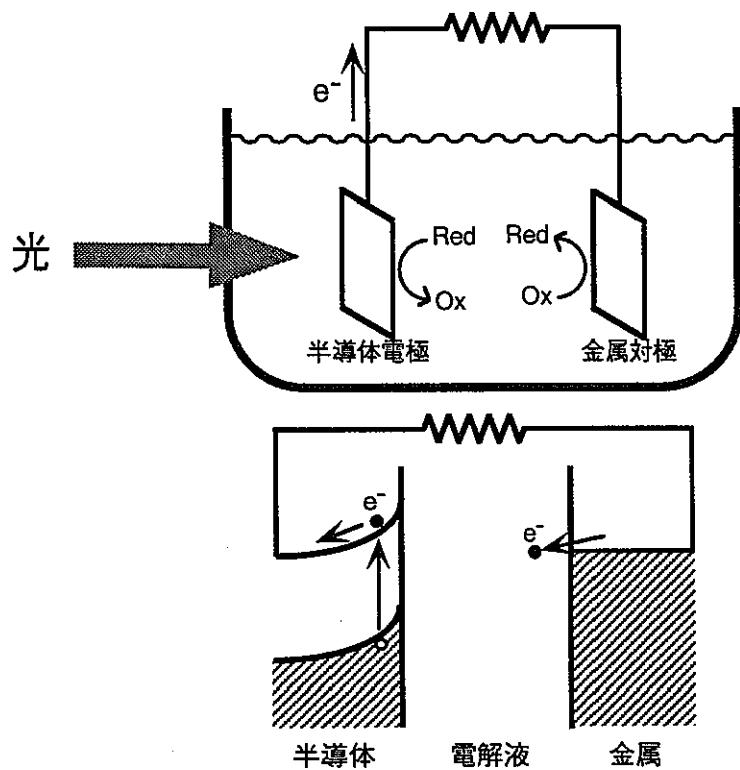


図2 半導体電極を用いた電気化学光電池

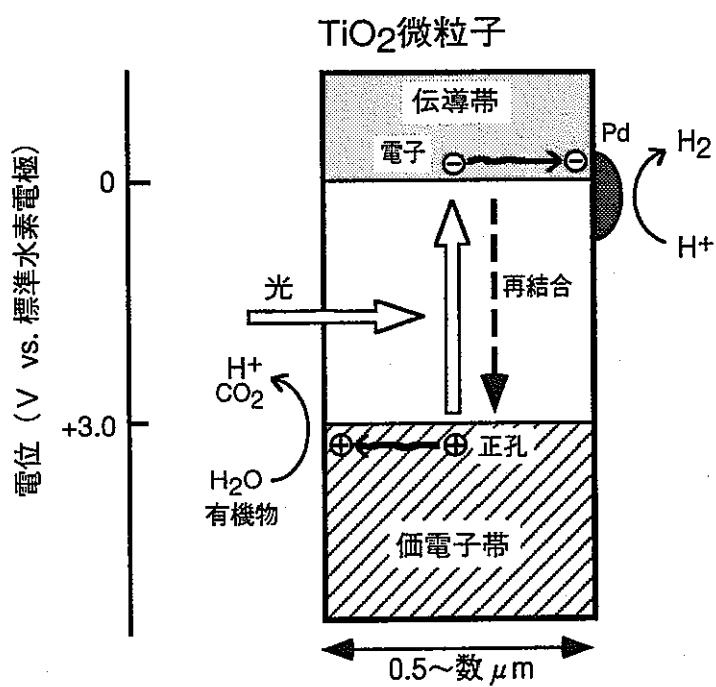


図3 半導体微粒子による光触媒作用のスキーム

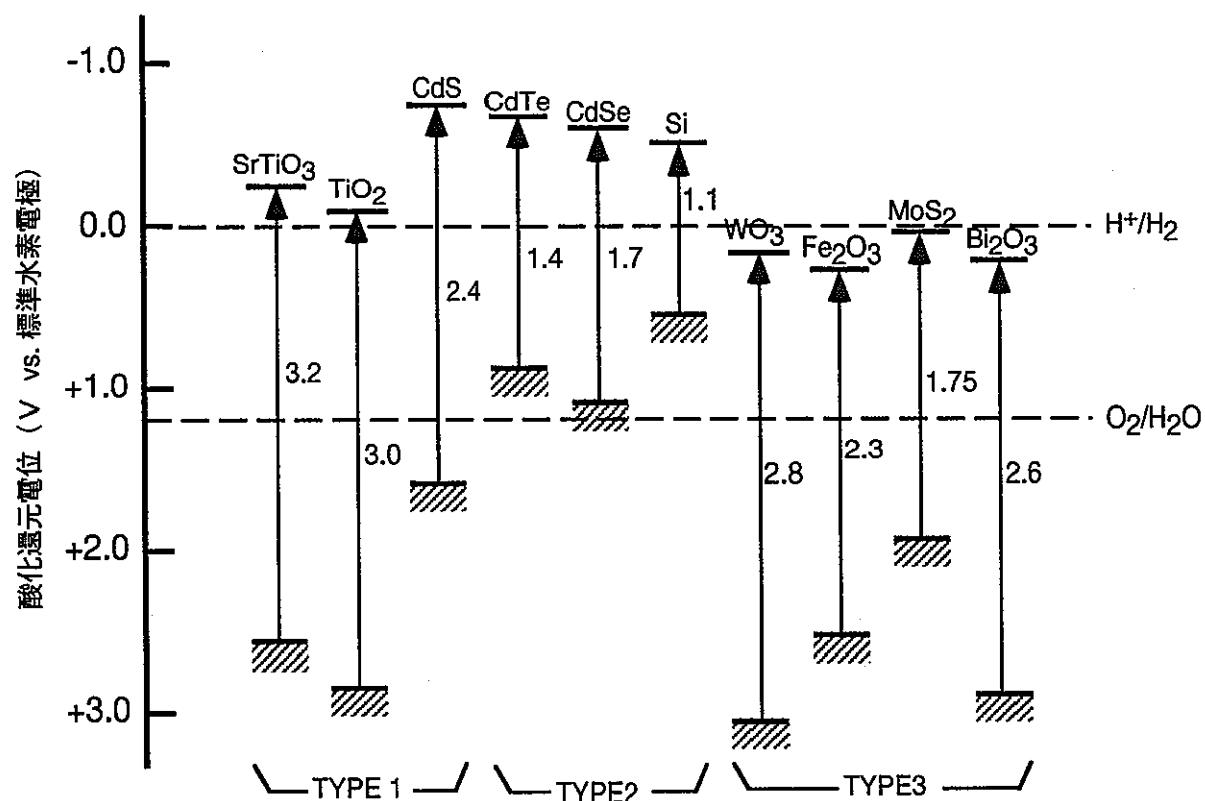


図4 半導体のエネルギー構造

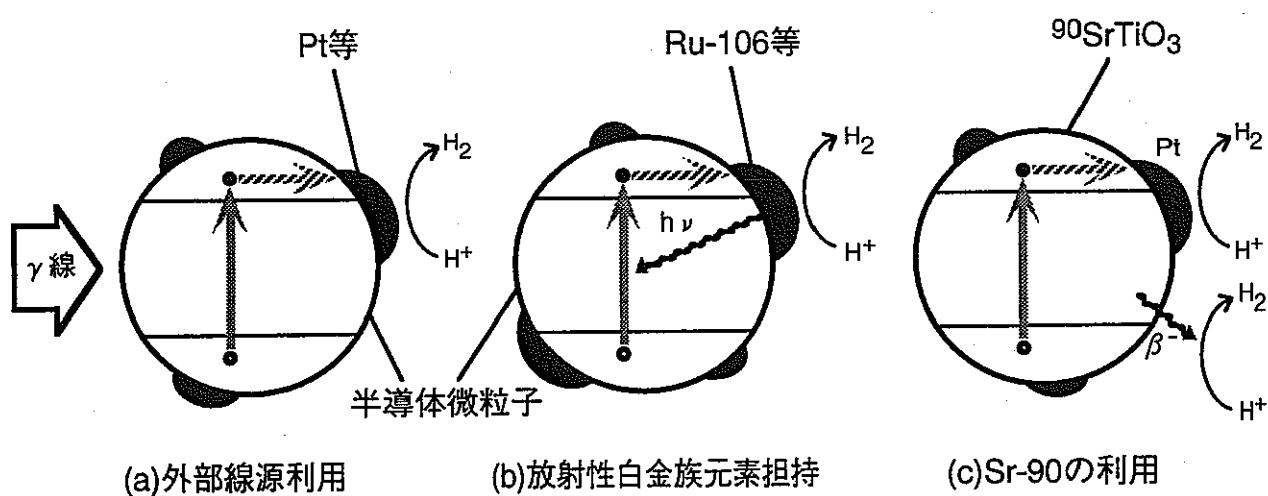


図5 各種の半導体-放射線触媒

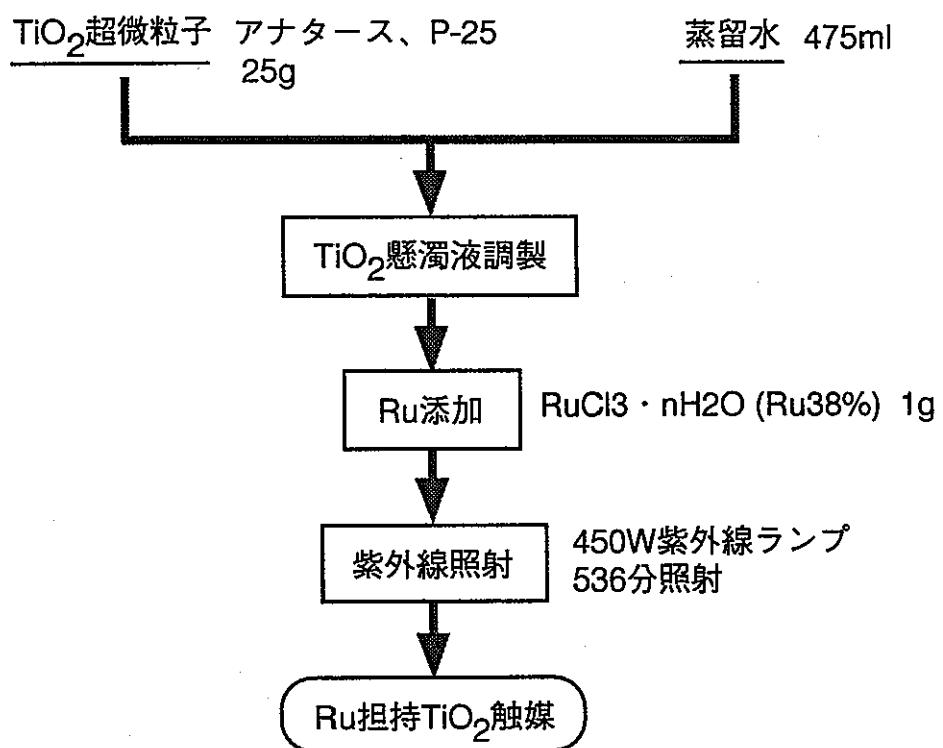


図6 Ru/TiO<sub>2</sub>触媒の調製手順

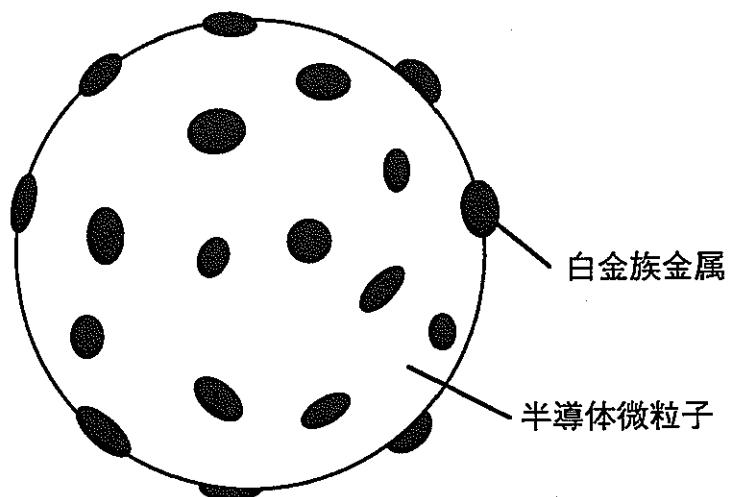


図7 光析出法により作成した金属担持触媒粒子の外観

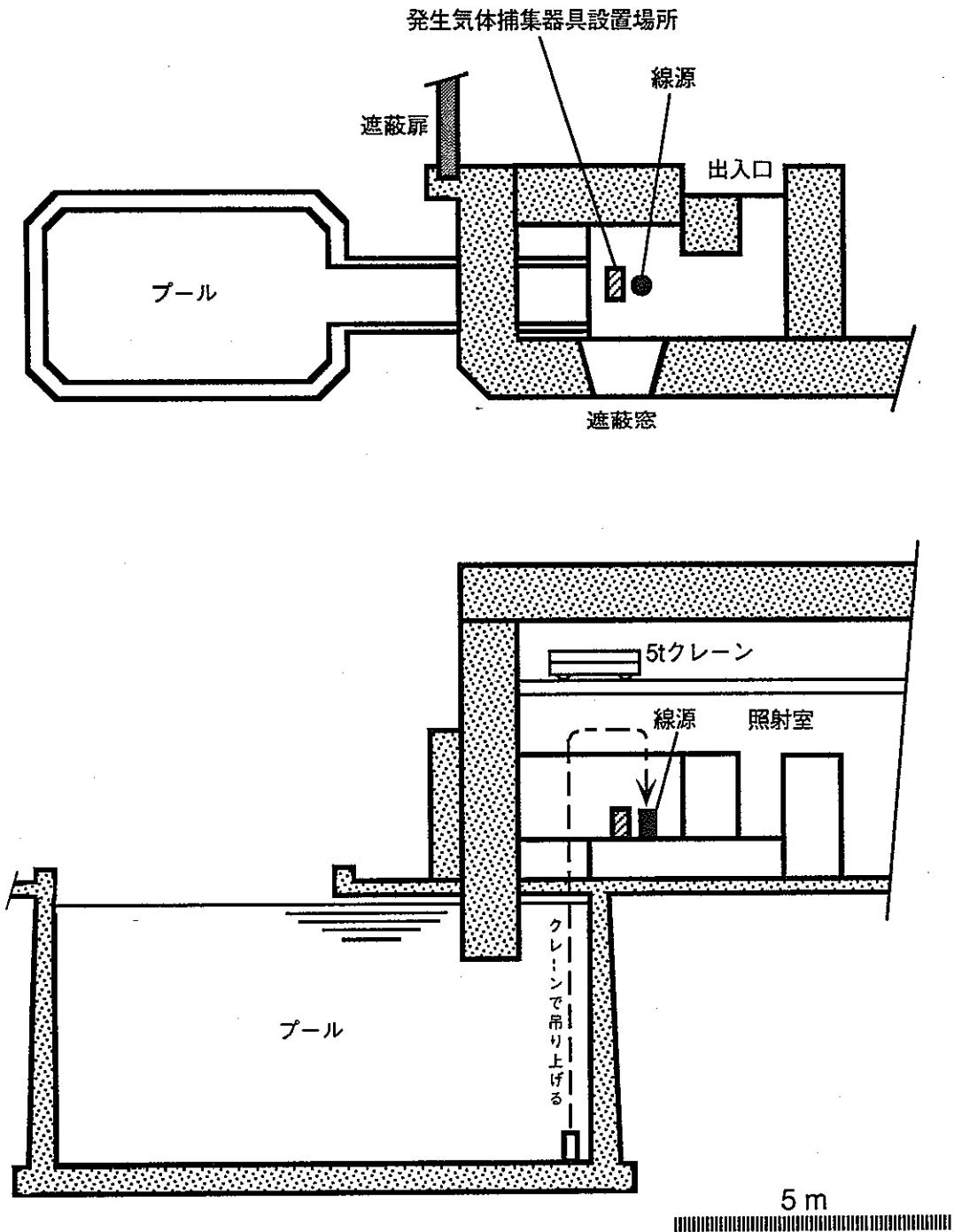


図8 照射施設概略(大阪府立大学付属研究所放射線科学研究センター)

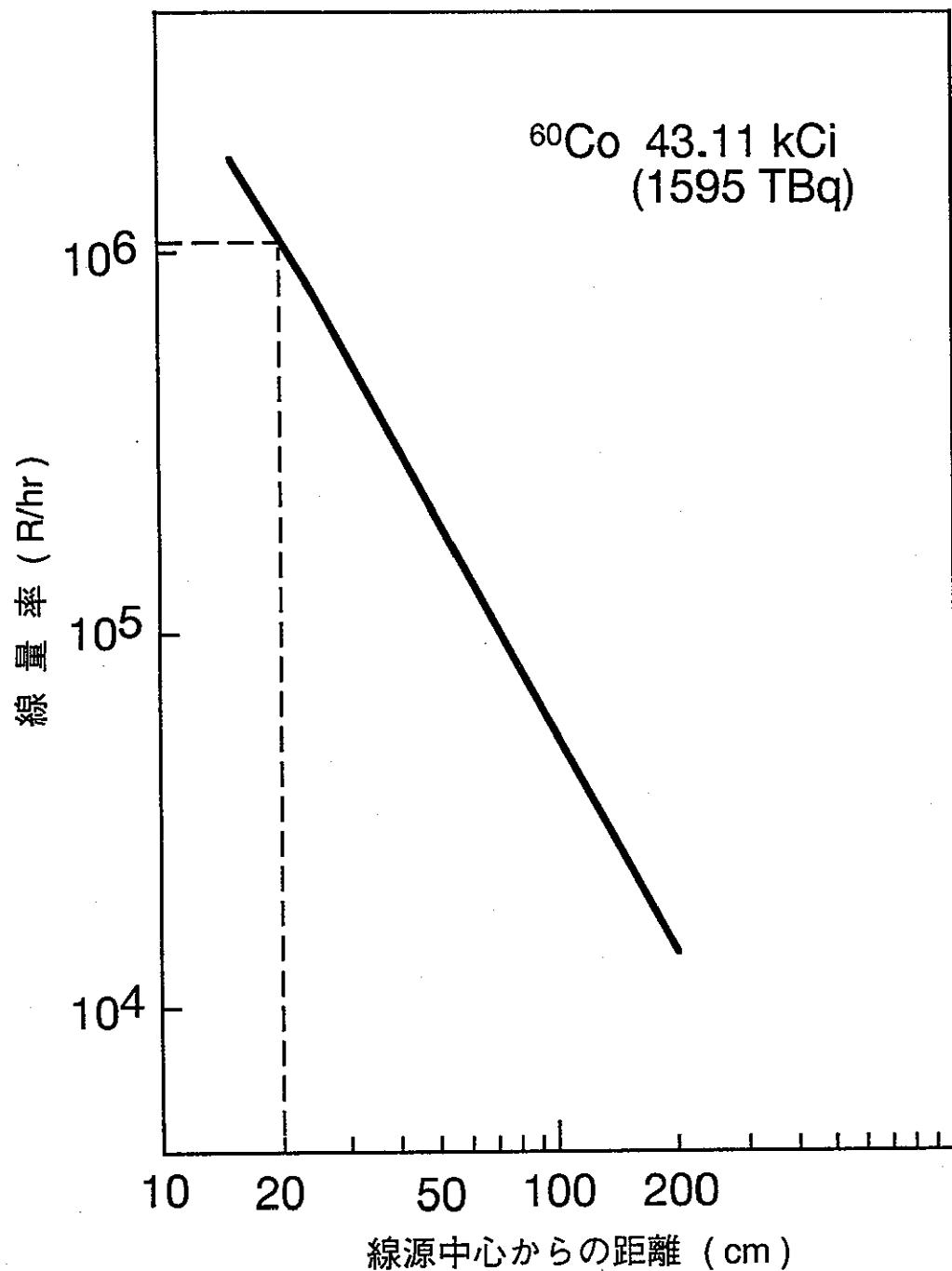


図9 線源からの距離と線量率との関係

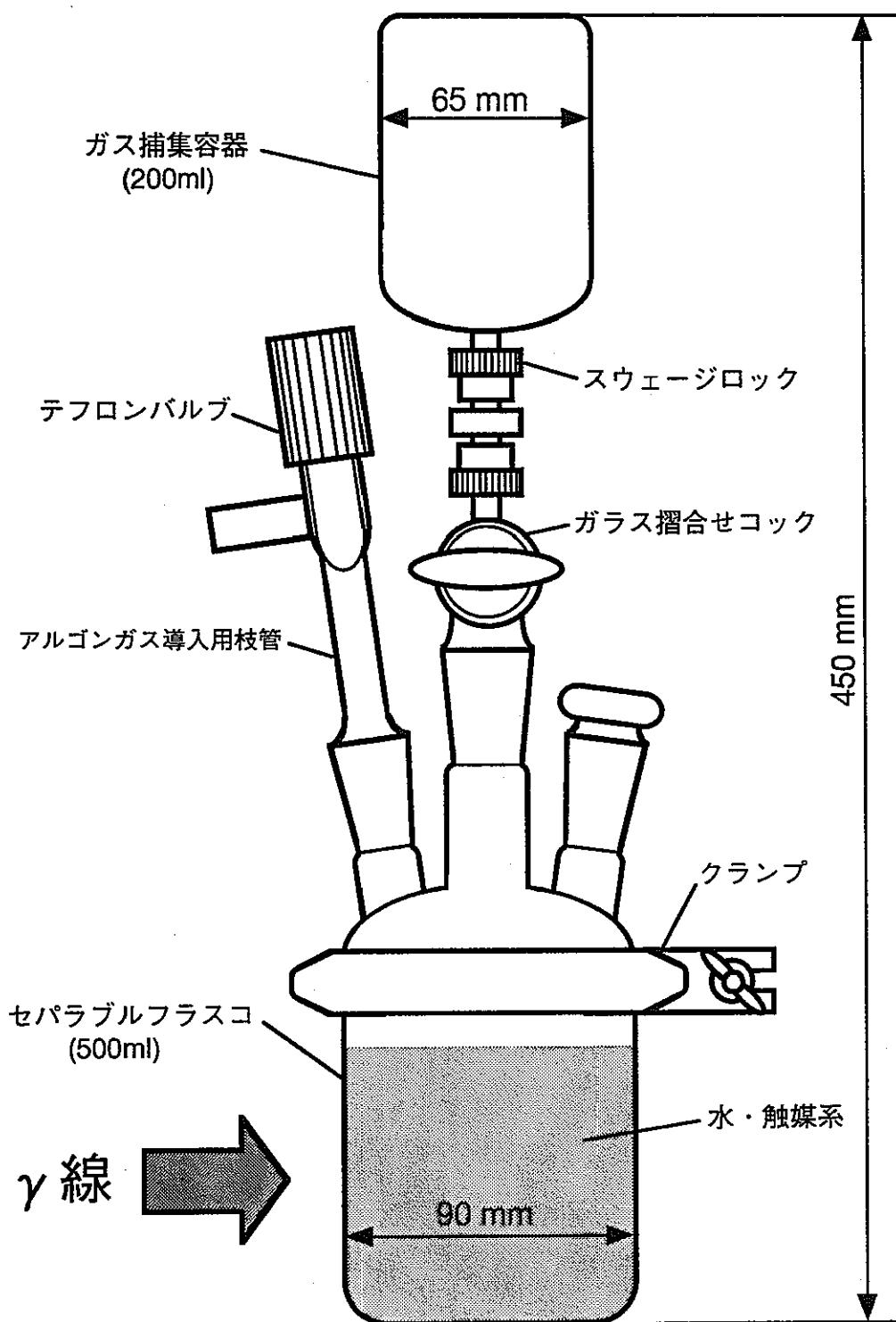


図10 発生气体捕集器具

表1 半導体光触媒による水の分解の例[8]

触媒	反応条件	光源	H <sub>2</sub> 生成速度 [ μmol/hr ]	量子収率 [ % ]
Pt/TiO <sub>2</sub> (a)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水溶液	—	12	3
SrTiO <sub>3</sub>	純水	1kW Xe	0.1	—
Pt/TiO <sub>2</sub> (a)	純水	200W Hg	0.4	>0.1
RuO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> (r)	水蒸気	500W Hg	0.6	—
NiO/SrTiO <sub>3</sub>	水蒸気	450W Hg	0.2	—
Rh/SrTiO <sub>3</sub>	純水	1kW Xe-Hg	8.9	—
NaOH/Pt/TiO <sub>2</sub> (a)	水蒸気	200W Hg	20	>7
Pt/RuO <sub>2</sub> /CdS	純水	450W Xe	0.6	—
Pt/RuO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> (a)	HCl水溶液	450W Xe	118	30±10
RhO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> (a)	NaOH水溶液	1kW Xe-Hg	55	—
NaOH/Pt/TiO <sub>2</sub> (a)	水蒸気	500W Hg	449	29
NaOH/Rh/SrTiO <sub>3</sub>	水蒸気	500W Hg	18	1.2
NiO <sub>x</sub> /K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	純水	450W Hg	63	3.5
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	純水	150W Xe	1.2	—

a : アナタース、r : ルチル

表2 照射実験に用いた線源の諸元

項目	諸元
線源核種・状態	Co-60・金属
線源形状	ペンシル状
線源バスケットの内径	50mm
ペンシル本数	8本
ペンシル配置直径	60mm
総放射能	1527 TBq (41.26 kCi)

表3 半導体放射線触媒  $\gamma$  線照射実験条件

試験番号	触媒	触媒質量	蒸留水	触媒懸濁水添加試薬		線源	線源位置	照射時間
				CH <sub>3</sub> OH	NaHCO <sub>3</sub>			
1.	Ru/TiO <sub>2</sub>	25g	475ml	10ml	—	—	—	—
2.	ZrO <sub>2</sub>	25g	475ml	—	84g	<sup>60</sup> Co	20cm	—
3.	ZrO <sub>2</sub>	25g	475ml	10ml	84g	43kCi	(1.06×10 <sup>6</sup> R/hr)	約3時間
4.	H <sub>2</sub> Oのみ		500ml	—	—	—	—	—

表4 半導体放射線触媒  $\gamma$  線照射実験結果

触媒	水素発生系 懸濁水への添加試薬	照射時間 (分)	捕集気体体積百分率			水素 発生量 (ml)	水素 発生速度 (ml/hr)
			水素	酸素	窒素		
Ru/TiO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	206	20.0	0.77	5.84	79.5	23.2
		226	15.6	1.04	6.38	83.9	22.3
ZrO <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> OH	206	12.5	0.45	3.41	45.7	13.3
		226	9.07	0.69	3.89	37.1	9.9
ZrO <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	226	2.19	5.77	19.97	11.3	3.0
H <sub>2</sub> Oのみ		206	0.12	0.72	3.47	0.4	0.1

表5 各系での水素生成のG値

触媒	水素発生系 懸濁水への添加試薬	G(H <sub>2</sub> )	100 / 2Eg
TiO <sub>2</sub> /Ru	CH <sub>3</sub> OH	46.1	16.7
		44.3	
ZrO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH+NaHCO <sub>3</sub>	27.2	10.0
		20.2	
ZrO <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	6.12	10.0
H <sub>2</sub> Oのみ		0.01	0.46*

\* J.W.T.Spinks, R.J.Woods (1967)

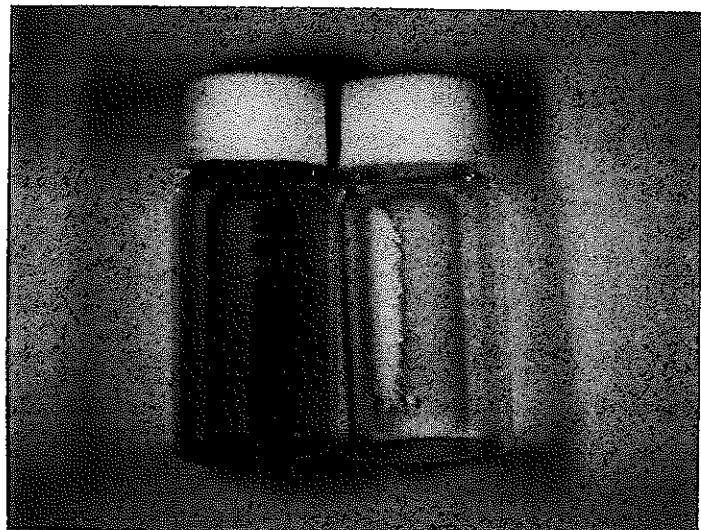


写真1  $\text{TiO}_2/\text{Ru}$ 触媒（左）及び $\text{TiO}_2$ 微粒子（右）の外観

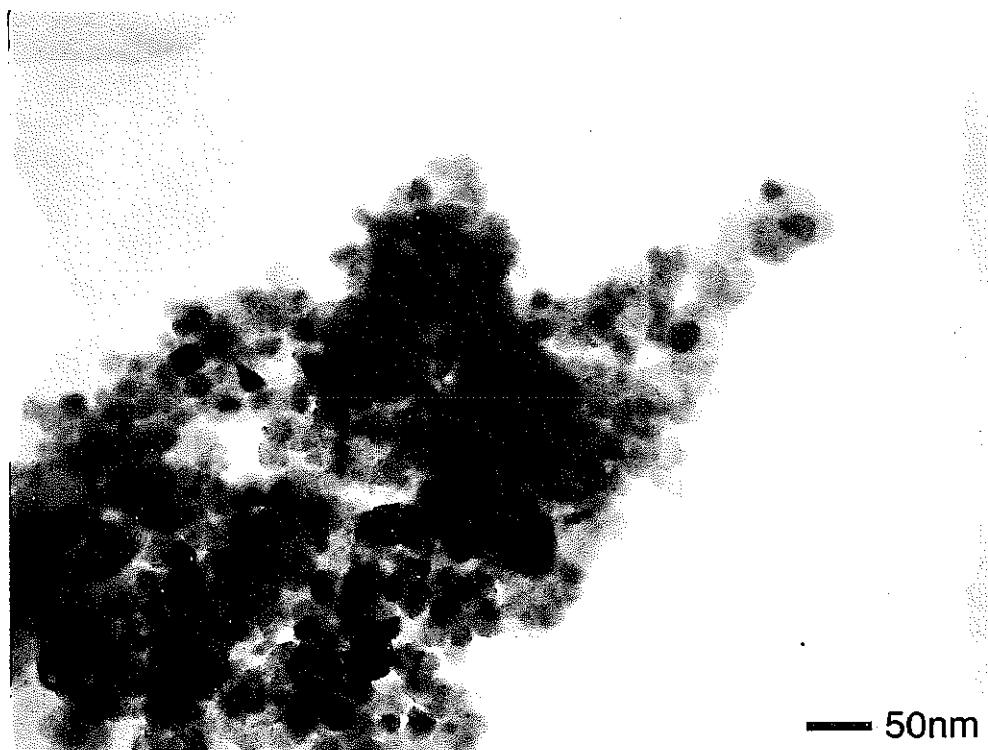
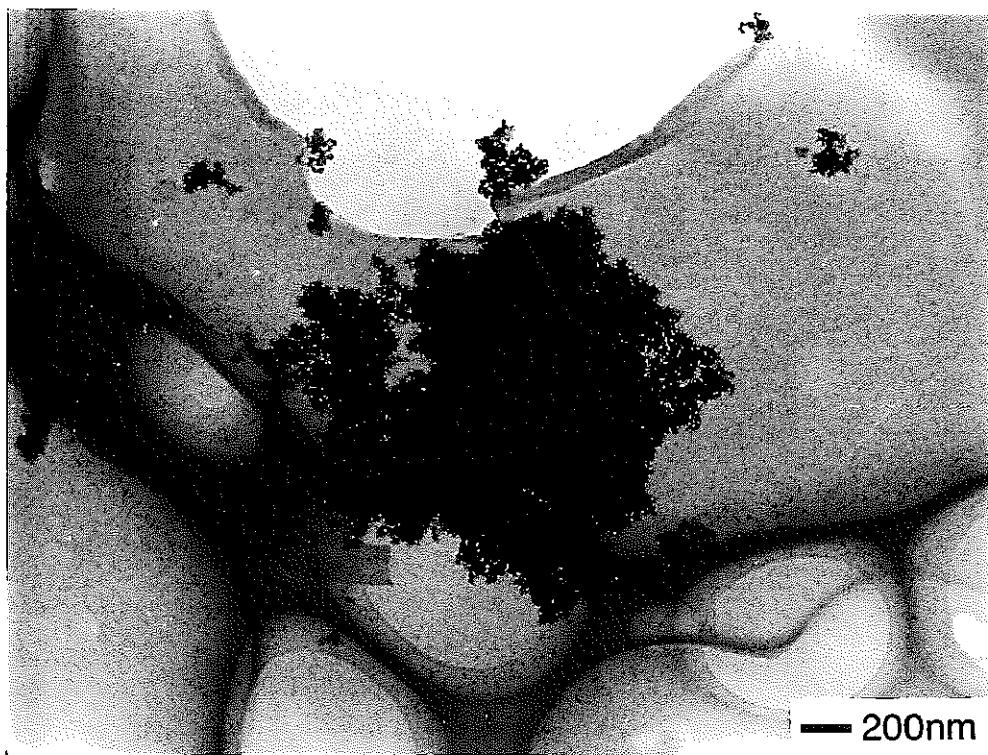


写真2  $\text{TiO}_2/\text{Ru}$ 触媒の電子顕微鏡像

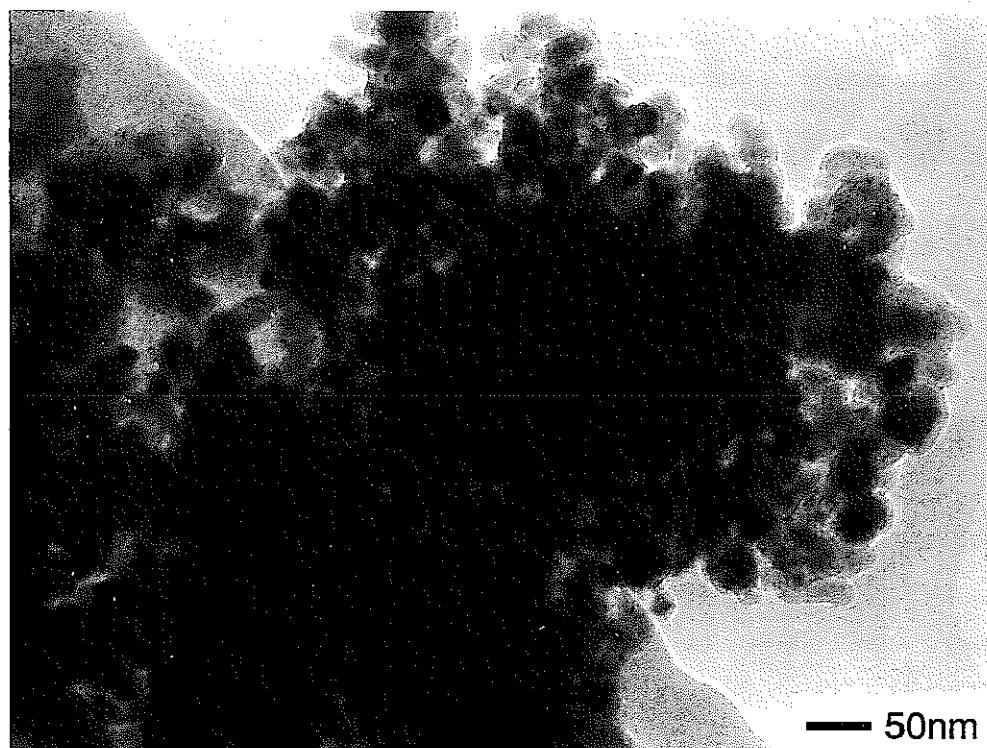
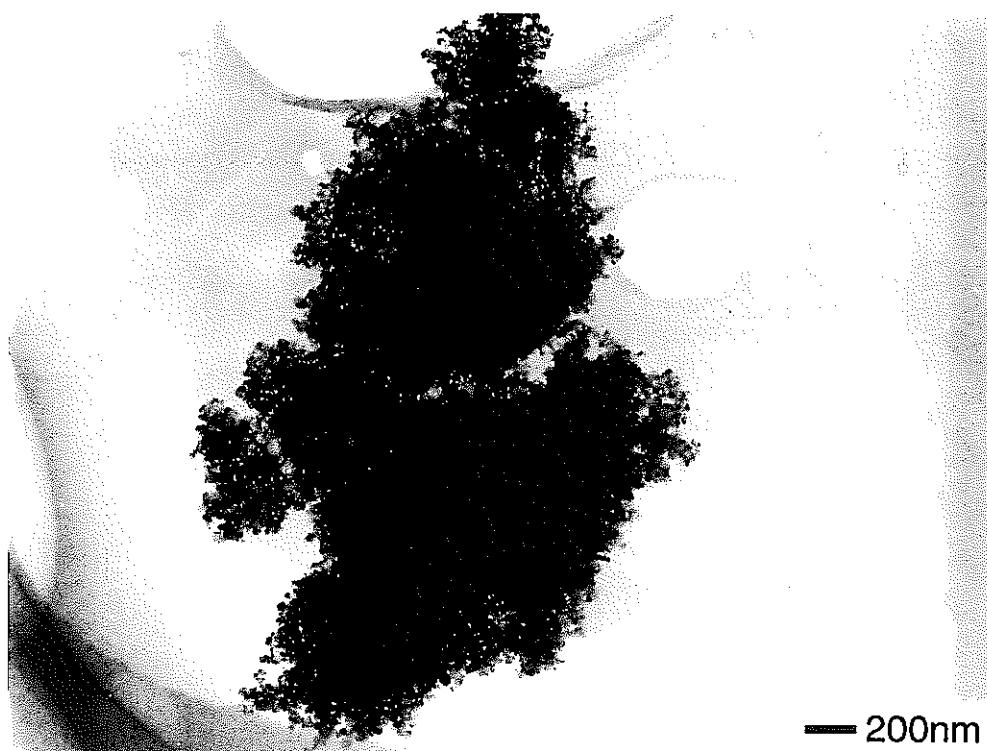


写真3 ZrO<sub>2</sub>触媒の電子顕微鏡像

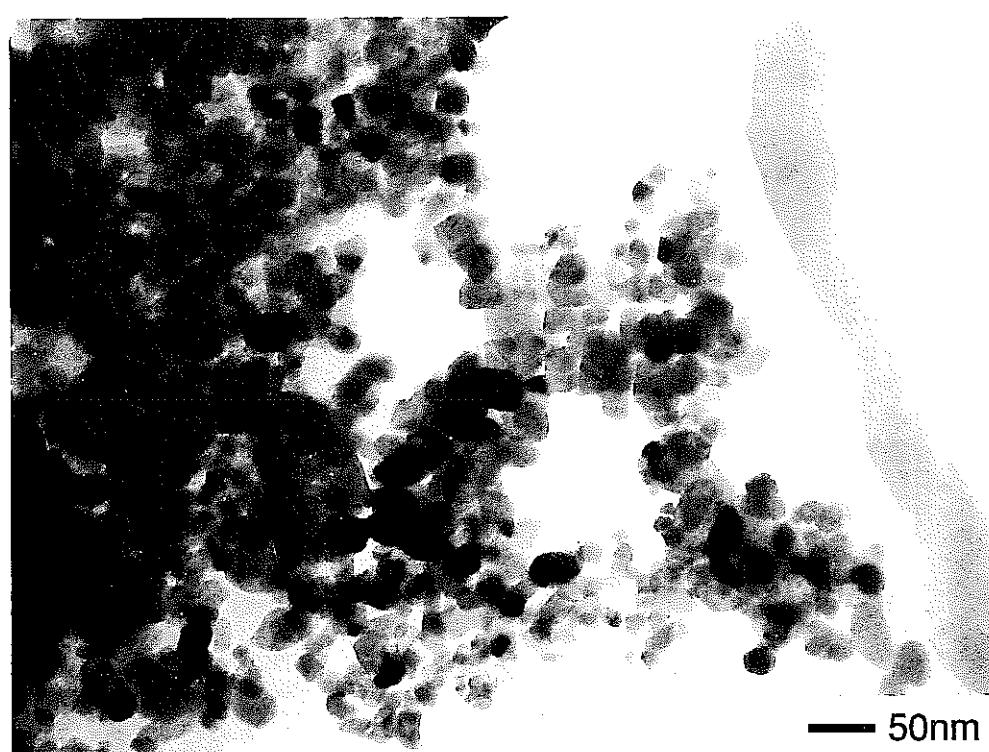
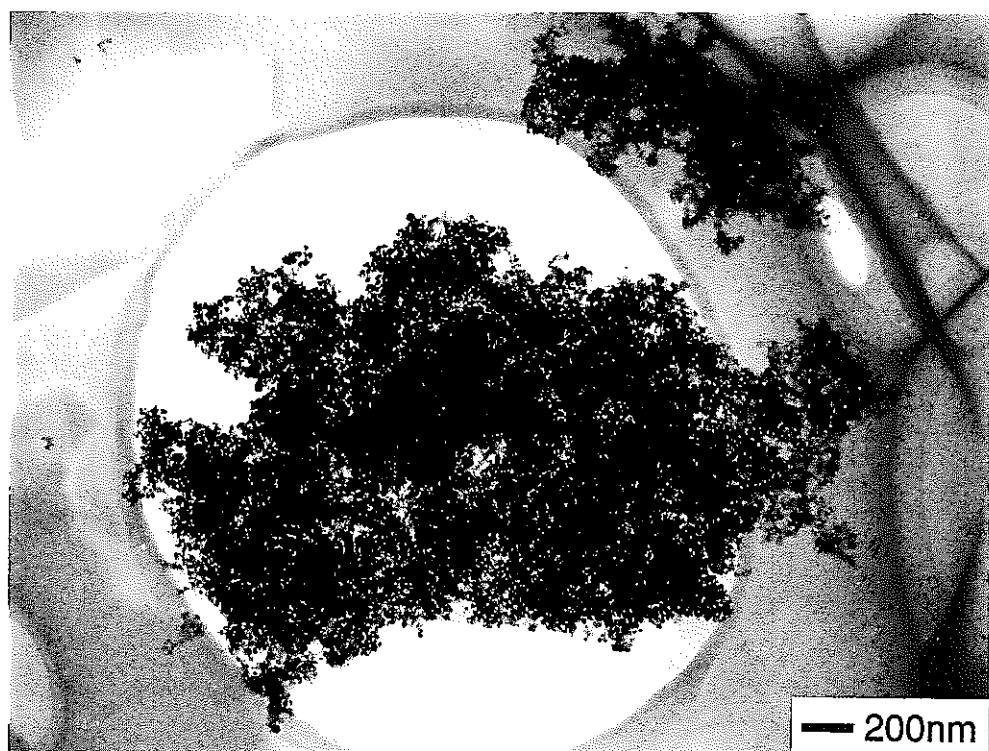


写真4 TiO<sub>2</sub>微粒子の電子顕微鏡像

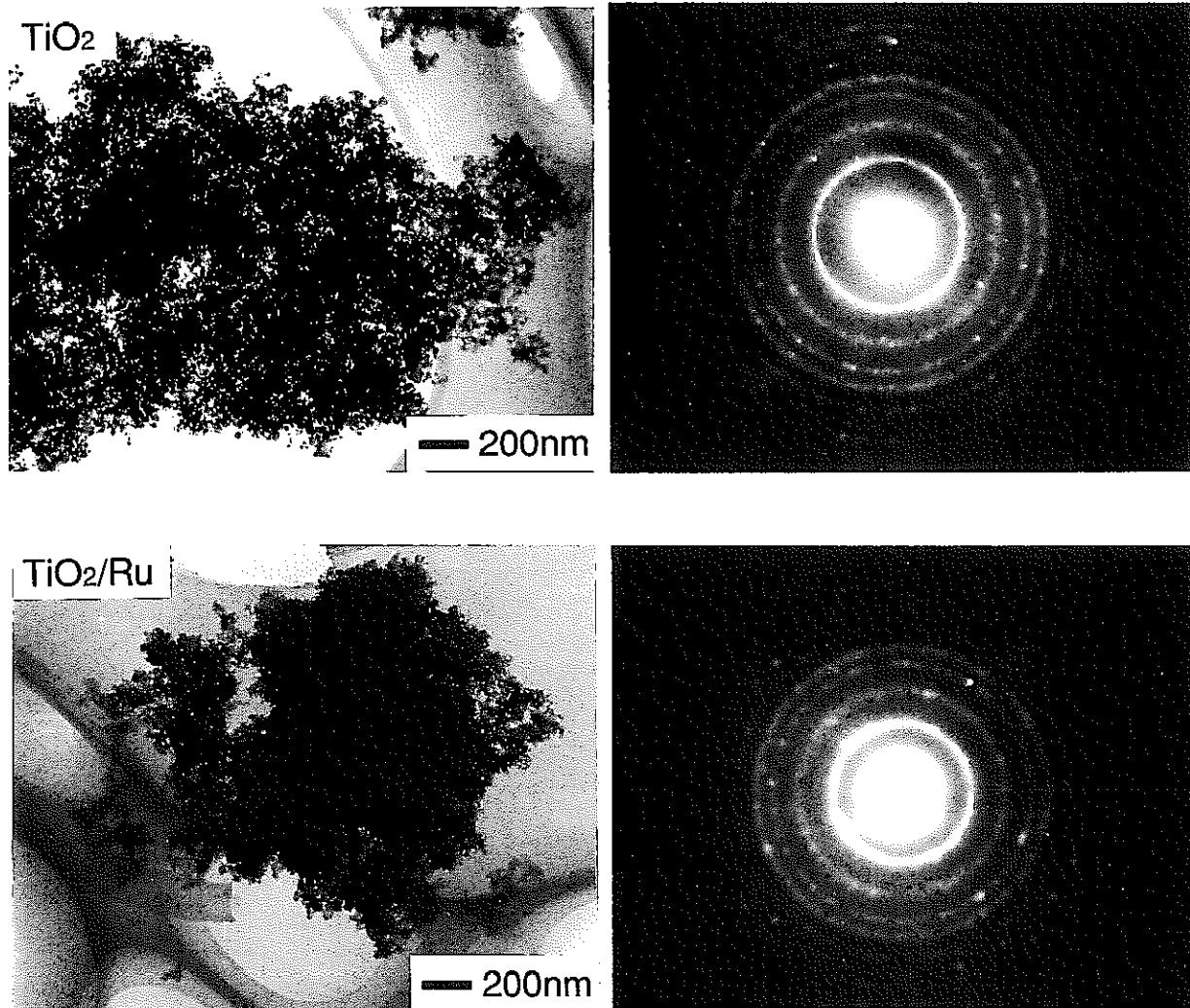


写真5  $\text{TiO}_2$ 微粒子及び $\text{TiO}_2/\text{Ru}$ 触媒の電子線回折結果

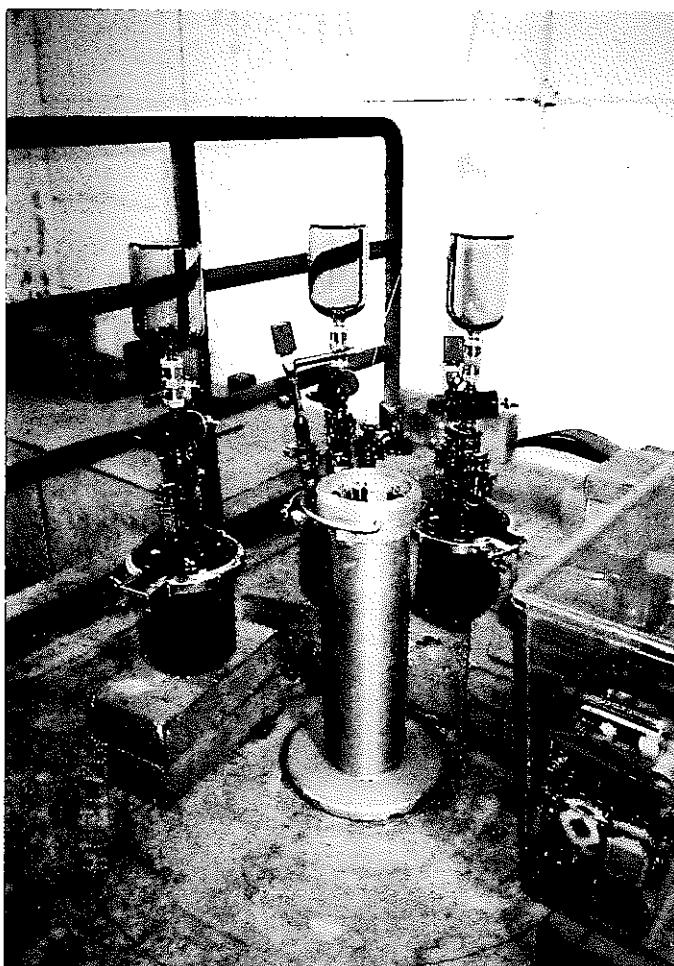


写真6 発生気体捕集器具とCo-60ガンマ線源の配置状況

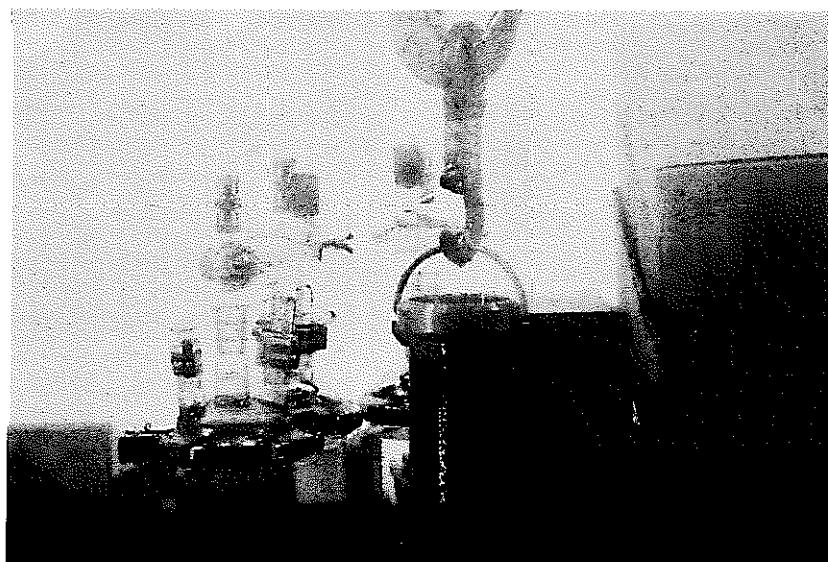


写真7 線源配置作業状況

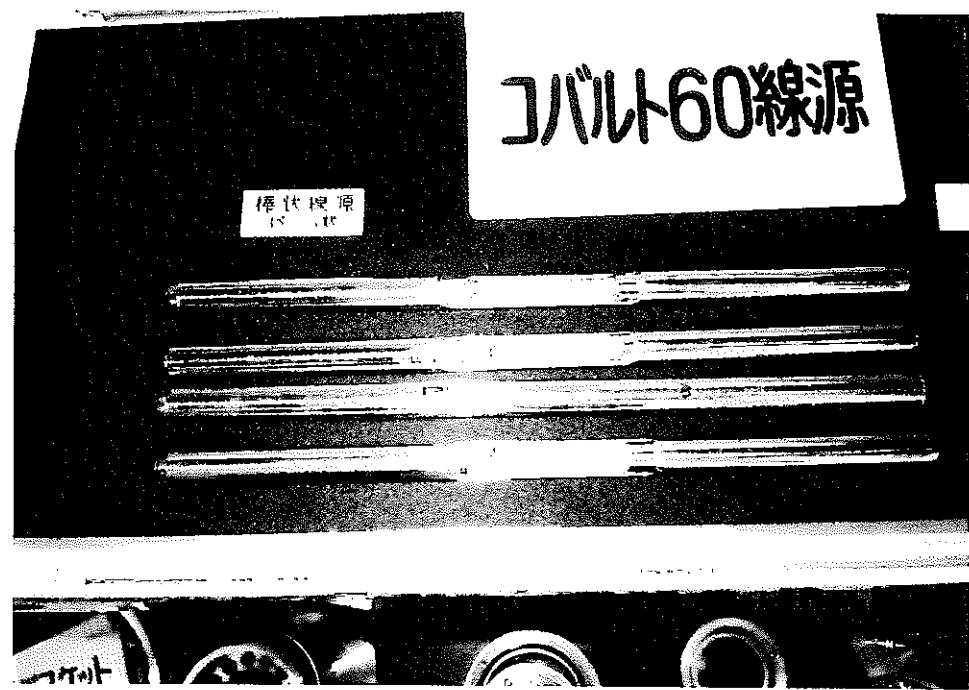


写真8 ペンシル状Co-60ガンマ線源の外観とペレット充填状況



写真9 ガス捕集容器外観（照射実験後）