

粘土鉱物アロフェン分散チタニア電極を用いた光燃料電池

錦織広昌, 伊藤正朗

信州大学工学部環境機能工学科

Photofuel cells using allophane-dispersing titania electrodes

Hiromasa Nishikiori, Masaaki Ito

Department of Environmental Science and Technology, Faculty of engineering,
Shinshu University

キーワード：光燃料電池，光触媒，チタニア，粘土鉱物，アロフェン

Keywords: Photofuel cells, Photocatalysis, Titania, Clay minerals, Allophane

1. はじめに

光触媒作用により有害な有機物質を酸化分解して無害または工業的に利用できる物質に変換することができる^{1,2)}。この作用を利用して有機物質の酸化反応から電気エネルギーを取り出すために開発されたのが光燃料電池である³⁻⁸⁾。燃料に有機廃棄物を利用すれば、廃棄物処理と発電という2つの効果を得ることができる。これらの光燃料電池では、液相の反応物質(燃料)を光触媒電極で分解するため、触媒と反応物との接触性を高めることが、反応効率を向上させるための要因の一つとなる。過去の研究において、光触媒表面に反応物質を高分散で吸着させ、その濃度を高めることにより、反応効率およびエネルギー変換効率を向上させることができた^{9,10)}。

光触媒表面における有機物質の吸着性を高めるためには吸着材を用いることが有効である。吸着材としてはイオンや極性物質を吸着する性質があるため天然の粘土鉱物が注目されている¹¹⁻¹³⁾。その中でもアロフェンは国内外に広く分布し、安価に市販されている園芸用の鹿沼土に多く含まれるなど、入手が容易である。アロフェンの単位粒子は直径 3.5~5.0 nm の中空球状構造をもつ含水アルミノケイ酸塩($1\sim 2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\sim 6\text{H}_2\text{O}$)であり、表面には 0.3~0.5 nm の非常に小さい欠陥が多くある¹⁴⁻¹⁹⁾。この中空粒子は内側のケイ酸層、外側のアルミナ層からなり両側とも末端は水酸基または水で覆われている。内部および外部とも両イオン交換性があり、また大きな比表面積をもつために、イオン性および極性の有機物質に対して高い吸着能をもつ^{14,17,19)}。

光触媒の吸着能向上については、層状粘土鉱物の

層間に酸化チタンを生成し、高効率な吸着と分解を行った例がある²⁰⁻²⁴⁾。しかし、吸着材の絶縁性に起因する電極の極端な電気伝導性低下のために、このような粘土鉱物を電極へ応用することは難しい。アロフェンのように単位構造が数 nm の微細な粒子でチタニア粒子表面の極一部を修飾すれば、光触媒能および半導体特性を阻害することなく、反応物質の収集を促進し、分解効率を高める反応場を構築することができる。

本研究では極性物質の吸着特性に優れた粘土鉱物のアロフェンとチタニアとを複合化することにより、高吸着機能を備えた光触媒電極を作製することを試みた。チタニアはチタンアルコキッドを含む出発溶液のゾルーゲル転移と 400~500°C 程度の焼成により作製することができる。この出発溶液にアロフェン粒子を酸の添加と超音波照射により分散させ、ゾルーゲル反応を進行させることにより、アロフェンを分散したチタニア電極を容易に作製することができる²⁵⁻²⁷⁾。このアロフェン-チタニア複合電極の吸着と光触媒分解特性さらに光燃料電池特性を明らかにするために、バイオマス燃料の基本物質としてグルコースを溶解した電解液を用いて光電流特性を調べた。アロフェン分散チタニア電極において、光照射によるグルコースの酸化分解と電流特性との関係を明らかにし、アロフェンの吸着能がチタニア表面におけるグルコースの濃度と光電流発生に及ぼす影響について議論する。

2. 実験

(1) 試薬

グルコース, エタノール, 硝酸(60%), 水酸化ナト

リウムは和光純薬工業の特級試薬をそのまま用いた。チタンテトライソプロポキシド(TTIP)は和光純薬工業の一級試薬をそのまま用いた。水はイオン交換の後に蒸留したものをを用いた。

アロフェンは鹿沼土を精製し研究試料とした。天然の鹿沼土を水に懸濁させ、液中固体粒子分離装置(Daiki Ataka MD-3)を用いて水簸分離後にフィルタープレスすることによりアルミナ、シリカなどの不純物を取り除き、300°Cで乾燥した。アロフェン試料の細孔特性は、液体窒素温度における窒素吸脱着等温線の解析により、BET 比表面積：312 m²g⁻¹、マイクロ細孔表面積：47.6 m²g⁻¹、平均細孔径：3.8 nm と求められた^{25,27)}。アロフェンの組成式はXPS測定によりSi/Al比、熱重量分析により水の含量を求め、1.6SiO₂·Al₂O₃·5~6H₂Oと決定した^{25,27)}。

(2) 作用電極試料の作製

結晶性チタニア薄膜を作製するために、ゾルーゲル反応溶液を調製した。エタノール 25.0 ml, 硝酸 0.21 ml, 水 0.21 ml を空气中で十分に混合し、窒素中で TTIP 5.0 ml を滴下後 10 分以上攪拌し、チタニアゾルを調製した。これをゾル A0 とする。

アロフェン分散チタニア薄膜の作製のため、ゾル A0 に Al/(Al+Ti)比が 1/1000 (アロフェン 0.10%) または 1/100 (アロフェン 1.0%) となるようにアロフェンを加えた。これらをそれぞれゾル A01 および A1 とする。ゾル A0, A01 および A1 に 1 日間超音波照射し、ゾルーゲル反応を進行させた。

電池特性測定のために、ITO 膜付きガラス基板ガラス基板上にこれらのゾルをそれぞれ引き上げ速度 160 μm s⁻¹ で 6 回ディップコーティングし、室温で乾燥させた。これらを 500°C で 30 分間焼成することによりチタニア作用電極およびアロフェン分散チタニア作用電極を作製した。

(3) 測定

電界放射型走査電子顕微鏡(Hitachi S-4100)を用いて、電子の加速電圧 20 kV で試料表面の構造を観察した。

X 線回折装置(Rigaku RINT-2200V)を用いて、各チタニア薄膜試料の CuKα 線による XRD 分析を行い、結晶構造を解析した。XRD 薄膜法を用い、X 線の入射角は 0.5° に固定した。また、Sherrer の式($D = 0.9\lambda/\beta \cos\theta$)により、チタニアのアナターゼ型結晶の最強回折線である $2\theta = 25.3^\circ$ における各試料の回折ピークの半値幅 β 、X 線波長 $\lambda =$

0.154 nm を用いて結晶子サイズ D を算出した。

紫外可視分光光度計(Shimadzu UV-3150)を用いて、各作用電極の UV-Vis 吸収スペクトルを測定した。

各作用電極について、グルコースの光触媒分解を行った。各作用電極を白金対極とともに 0.20 mol L⁻¹ の水酸化ナトリウム水溶液に 2.4 mol L⁻¹ のグルコースを溶解させた電解質溶液中に浸漬し、10 W のブラックライト(YAZAWA BL-10)を用いて紫外光(300~350 nm)を照射した。フーリエ変換赤外分光光度計(Shimadzu IRPrestige-21)を用いて電解質溶液の FTIR スペクトルを測定し、グルコースおよび分解生成物である CO₂ の濃度を調べた。この条件では CO₂ は CO₃²⁻として液相に溶解していると仮定した。グルコースおよび CO₃²⁻の濃度は、それぞれ 1030 および 1420 cm⁻¹ の吸光度から算出した。

各作用電極について、白金を対極として、0.20 mol L⁻¹ の水酸化ナトリウム水溶液またはこれに 0.40 mol L⁻¹ のグルコースを溶解させた電解質溶液を用いて、光電流スペクトルおよび光照射下での電流-電圧特性を測定した。蛍光分光光度計(Shimadzu RF-5300)を用いてバンド幅 20 nm で紫外・可視領域(300~400 nm)を 10 nm ごとに分光したキセノン光を照射し、デジタルマルチメーター(ADC 7461A)を用いて短絡電流の値を測定し、光電流スペクトルを得た。また、同様に蛍光分光光度計を用いてキセノン光を全光照射し、スタンダードボルタンメトリツール(Hokuto Denko HSV-100)により $I-V$ 曲線を測定した。

3. 結果と考察

(1) 電極の結晶性

チタニア電極およびアロフェン 1.0%分散チタニア電極表面の SEM 観察を図-1 に示す。粒子の平均粒径は両者とも 20 nm と見積もられ、このスケールではほとんど違いをみることはできない。アロフェンの粒子径は 3~5 nm であるため、その存在を確認することは難しい²⁵⁻²⁷⁾。以前の研究において、アロフェンを分散させたチタニア粉末の EDX 分析により、酸化チタン由来の Ti 原子の分布に対応してアロフェン由来の Si および Al 原子も同様に分布し、アロフェンが複合体試料全体にわたって細かく分散していることを確認した²⁵⁾。アロフェンの単位構造に近い粒子がゾル中に分

散した状態のままゲル化した後、焼成により酸化チタン微粒子が成長し、両者がよく混合した2次粒子を形成したと考えられる。

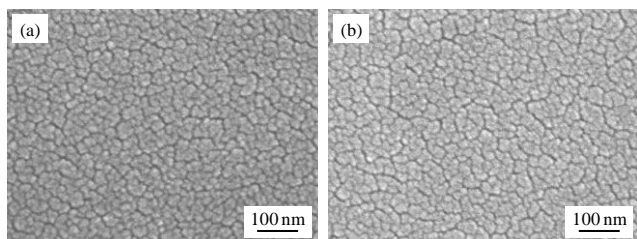


図-1 (a)チタニア電極および(2)アロフェン 1.0%分散チタニア電極表面のSEM像

作製した電極試料について、チタニアの結晶子サイズを調べ、結晶性を評価するために、XRD分析を行った。

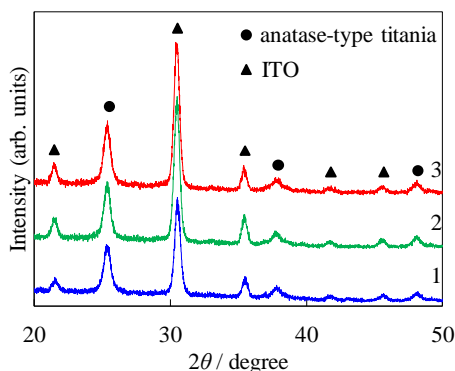


図-2 (1)チタニア電極、(2)アロフェン 0.10%分散チタニア電極および(3)アロフェン 1.0%分散チタニア電極のXRDパターン

図-2はチタニア電極、アロフェン 0.10%分散チタニア電極およびアロフェン 1.0%分散チタニア電極のXRDパターンを示している。全ての電極試料において、 $2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ$ および 48.1° にチタニアのアナターゼ型結晶に帰属されるピークがみられた。結晶子サイズはチタニア、アロフェン 0.10%分散チタニアおよびアロフェン 1.0%分散チタニアでそれぞれ 22, 18 および 16 nm であった。アロフェンを複合化すると酸化チタンの結晶成長は抑制され、結晶子サイズはアロフェンの添加量の増加とともに小さくなった²⁵⁻²⁷⁾。ゾル中でアロフェンが微細に分散し、表面の Al-OH がチタンアルコキシドの重合体と縮合することによりチタニアの重合反応および重合体の再配向を妨げている可能性がある^{9,10,28)}。

(2) 電極の光触媒特性

図-3はチタニア電極、アロフェン 0.10%分散チタニア電極およびアロフェン 1.0%分散チタニア

電極を用いた場合のグルコースの光触媒分解における、光照射時間に伴うグルコースおよび生成物である CO_2 の濃度変化を示している。全ての電極において、光照射時間に伴うグルコース濃度の減少と CO_2 濃度の増加がみられ、グルコースが酸化分解されていることがわかった。グルコース分子の電極表面への吸着による濃度減少は、約 400 nm という薄膜のため表面積は非常に小さく、ほとんど無視できることを確認した。しかし、著者らは過去の研究においてチタニア粉末光触媒に対して 1.0%のアロフェンを分散させると、10%程度吸着能が増加することを示している²⁵⁾。本研究においても同程度の吸着能の向上が期待できる。各電極を用いた場合のグルコースの減少速度と CO_2 の増加速度は、アロフェン 0.10%分散チタニア、チタニア、アロフェン 1.0%分散チタニアの順に大きかった。アロフェン 0.10%分散チタニア電極では、アロフェンが効率よくグルコースを吸着し、チタニアに受け渡していることが予想される²⁵⁻²⁷⁾。アロフェンの量がこれ以上増加すると、XRD分析の結果から判断されるようにチタニアの結晶性の低下がおり、半導体特性および光触媒性能が低下すると考えられる。

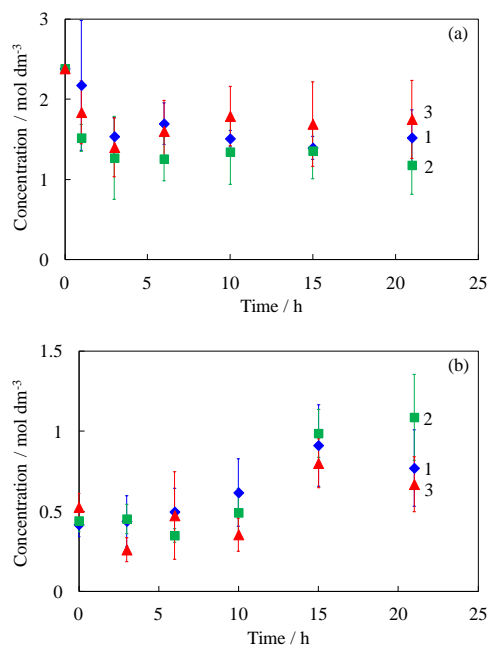
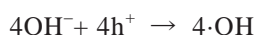


図-3 (1)チタニア電極、(2)アロフェン 0.10%分散チタニア電極および(3)アロフェン 1.0%分散チタニア電極を用いたグルコースの光触媒分解における紫外光照射に伴う(a)グルコースおよび(b) CO_2 の濃度変化

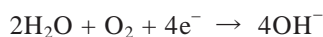
グルコースと CO₂ の濃度の変化を比較すると、グルコース濃度の減少に対して、CO₂ 濃度は遅れて増加しているように見える。また、24 時間の照射において、グルコースの濃度減少分に対してその半分程度の CO₂ 濃度しか得られていない。グルコースの分解は多段階でおこると考えられるため、部分酸化された中間生成物として、カルボン酸、カルボニルやアルコール化合物が存在することが予想される。これらの化合物はアロフェンに吸着されやすく²⁹⁻³⁴⁾、一度吸着された後に再びチタニア上で分解されて CO₂ を生成するため、液相に移動するのにある程度の時間を要すると考えられる²⁵⁻²⁷⁾。

チタニア電極および対電極での反応は以下のよう表すことができる。

チタニア電極 (アノード) :



対電極 (カソード) :



本研究の電解質溶液の塩基性条件では、チタニア電極上で水酸化物イオンが正孔によって酸化され、水酸ラジカルを生成する。グルコース分子は水酸ラジカルによって CO₂ と H₂O に酸化される。対電極では水が酸素とともに電子によって還元され水酸化物イオンを生成する。

光燃料電池においてエネルギー変換効率を高めるには、光触媒電極上に適度な濃度のグルコースが存在することが重要である。また、水酸ラジカルのような活性種が光触媒上に多く生成することも必要である。チタニア上で水酸ラジカルを生成するために正孔によって水酸化物イオンが消費されると、アロフェン上から水酸化物イオンがチタニア上に供給されることも考えられる。

(3) 電極の光電流発生特性

チタニア電極およびアロフェン分散チタニア電極の光電流スペクトルを測定したところ、電流が観測される閾値は 400 nm 付近であり、UV-Vis 吸収スペクトルから観測されるチタニアの吸収端に対応した。これにより、光電流がチタニアのバンドギャップ励起により生成した電子により発生していることを確認した^{35,36)}。

図-4 はチタニア電極、アロフェン 0.10% 分散チタニア電極およびアロフェン 1.0% 分散チタニア電極について、グルコースを含まない電解質溶液

またはグルコースを含む電解質溶液を用いて照射下で測定した I-V 曲線を示す。グルコースを含まない電解質溶液を用いた場合には、水の分解による光電流が得られた。短絡電流密度の値はアロフェンの添加量に伴い減少した。これは光触媒の XRD 分析の結果から判断されるように、アロフェンの添加によりチタニアの結晶性の低下とともに、半導体特性、すなわち伝導帯の電子伝導性が低下したためと考えられる。一方、グルコースを含む電解質溶液を用いた場合は、全ての電極においてグルコースの酸化分解に起因する短絡電流密度の値が明らかに増加した。アロフェン 0.10% 分散チタニア電極を用いた場合は、最も大きく増加し、アロフェン 1.0% 分散チタニア電極を用いた場合は、チタニア電極より増加分が小さかった。この結果は、図-3 に示したグルコースの光触媒分解の結果に対応する。アロフェン粒子は絶縁性であるため、多く存在すると電子の輸送性を低下させる。アロフェンを吸着材として有効に機能させるためには、粒子が凝集することなく高い分散性を得ることが必要である。

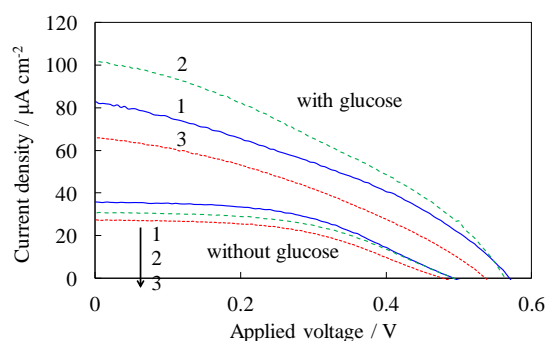


図-4 (1)チタニア電極、(2)アロフェン 0.10%分散チタニア電極および(3)アロフェン 1.0%分散チタニア電極のグルコース含まない電解質溶液またはグルコースを含む電解質溶液中での照射下における I-V 曲線

4. まとめ

アロフェンを分散させたチタンアルコキシドゾルのゾルーゲル反応により、アロフェン分散チタニア電極を作製した。チタニア電極およびアロフェン分散チタニア電極を用いたグルコースの光触媒分解において、紫外照射に伴うグルコースの酸化分解と CO₂ 生成が確認された。さらに、

グルコースの酸化分解による光電流の増強がみられた。アロフェン0.10%分散チタニア電極では、チタニア電極を用いた場合より光電流が大きく増加した。少量のアロフェン粒子をチタニアに高分散に分布させると、チタニアの半導体特性・電子伝導性を低下させることなく、アロフェンによるグルコース分子の効果的な吸着とチタニアへの供給が可能となり、光触媒反応効率および光電流発生効率が向上した。

謝辞

アロフェン試料を提供して頂いた、栃木県産業技術センター、材料技術部応用化学研究室、主任研究員 松本泰治氏に感謝の意を表す。

【参考文献】

- 1) 野坂芳雄, 野坂篤子, 入門光触媒, 東京図書 (2004).
- 2) 大谷文章, 光触媒標準研究法, 東京図書 (2005).
- 3) M. Kaneko, J. Nemoto, H. Ueno, N. Gokan, K. Ohnuki, M. Horikawa, R. Saito, T. Shibata, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 336–340.
- 4) H. Ueno, J. Nemoto, K. Ohnuki, M. Horikawa, M. Hoshino, M. Kaneko, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1897–1905.
- 5) M. Antoniadou, P. Lianos, *Catal. Today* 144 (2009) 166–171.
- 6) M. Antoniadou, D. I. Kondarides, D. Labou, *Catal. Lett.* 129 (2009) 344–349.
- 7) M. Antoniadou, P. Lianos, *Appl. Catal. B: Environ.* 99 (2010) 307–313.
- 8) M. Antoniadou, D. I. Kondarides, D. Labou, S. Neophytides, P. Lianos, *Solar Energy Mater. Solar cells* 94 (2010) 592–597.
- 9) H. Nishikiori, K. Isomura, Y. Uesugi, T. Fujii, *Appl. Catal. B: Environ.* 106 (2011) 250–254.
- 10) H. Nishikiori, Y. Kato, T. Fujii, *Res. Chem. Intermed.* 38 (2012) 241–250.
- 11) S. Xu, R. G. Lehmann, J. R. Miller, G. Chandra, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1199–1206.
- 12) F. Bergaya, K. G. Theng, G. Lagaly, *Handbook of Clay Science*, Elsevier (2006).
- 13) M. Cea, J. C. Seaman, A. A. Jara, B. Fuentes, M. L. Mora, M. C. Diez, *Chemosphere* 67 (2007) 1354–1360.
- 14) Y. Kitagawa, *Am. Mineralogist* 56 (1971) 465–475.
- 15) T. Henmi, K. Wada, *Am. Mineralogist* 61 (1976) 379–390.
- 16) S. Wada, K. Wada, *Clay Miner.* 12 (1977) 289–298.
- 17) P.L. Hall, G.J. Churkman, B.K.G. Theng, *Clays Clay Miner.* 33 (1985) 345–349.
- 18) S. J. van der Gaast, K. Wada, S. -I. Wada, Y., Kakuto, *Clays Clay Miner.* 33 (1985) 237–243.
- 19) E. Hanudin, N. Matsue, T. Henmi, *Clay Sci.* 11 (1999) 57–72.
- 20) H. Yoneyama, S. Haga, S. Yamanaka, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 4833–4837.
- 21) Y. Kitayama, T. Kodama, M. Abe, H. Shimotsuma, *J. Porous Mater.* 5 (1998) 121–126.
- 22) T. Tao, J. J. Yang, G. E. Maciel, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 74–80.
- 23) S. Suárez, J. M. Coronado, R. Portela, J. C. Martín, M. Yates, P. Avila, B. Sánchez, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 5892–5896.
- 24) T. L. R. Hewer, S. Suárez, J. M. Coronado, R. Portela, P. Avila, B. Sánchez, *Catal. Today* 143 (2009) 302–308.
- 25) H. Nishikiori, M. Furukawa, S. Ichihashi, *J. Environ. Chem.* 20 (2010) 371–377.
- 26) H. Nishikiori, M. Furukawa, T. Fujii, *Appl. Catal. B: Environ.* 102 (2011) 470–474.
- 27) H. Nishikiori, M. Furukawa, K. Teshima, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.* 18 (2011) 128–135.
- 28) T. Kitsui, H. Nishikiori, N. Tanaka, T. Fujii, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 192 (2007) 220–225.
- 29) O. Klug, W. Forsling, *Langmuir* 15 (1999) 6961–6968.
- 30) J. Rosenqvist, K. Axe, S. Sjöberg, P. Persson, *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.* 220 (2003) 91–104.
- 31) J. M. Guil, N. Homs, J. Llorca, P. Ramírez de la Piscina, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10813–10819.
- 32) Y. J. Lee, R. J. Reeder, *Geochim. Cosmochim. Acta* 70 (2006) 2253–2263.
- 33) H. Nishikiori, J. Shindoh, N. Takahashi, T. Takagi, N. Tanaka, T. Fujii, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 160.
- 34) H. Nishikiori, K. Kobayashi, S. Kubota, N. Tanaka, T. Fujii, *Appl. Clay Sci.* 47 (2010) 325.
- 35) H. Nishikiori, Y. Uesugi, S. Takami, R.A. Setiawan, T. Fujii, W. Qian, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 2880–2887.
- 36) H. Nishikiori, Y. Uesugi, R.A. Setiawan, T. Fujii, W. Qian, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. C* in press.

(原稿受付 2012.2.28)