

バイオマス分散型チタニア電極を用いた光燃料電池

錦織広昌, 磯村和宏

信州大学工学部環境機能工学科

Photofuel cells using biomass-dispersing titania

Hiromasa Nishikiori, Kazuhiro Isomura

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，バイオマス，グルコース

Keywords: Photofuel cells, Photocatalysis, Titania, Biomass, Glucose

1. はじめに

光触媒による有機物質の分解は酸化反応であるため、放出されるエネルギーを電気エネルギーとして取り出すことが可能であり、有機廃棄物の処理と発電という 2 つの効果を得ることができる。Kaneko らは光触媒の代表物質であるチタニア半導体電極を用いてバイオマス廃棄物を太陽光で分解し、同時に発電を行う光燃料電池を発表した^{1,2)}。Antoniadou らも類似した研究を行っている³⁻⁶⁾。しかしこれらの光燃料電池では、液相のバイオマスを光触媒電極で分解するため、触媒と反応物との接触性が低く、反応効率を向上させるのが難しい。

これまで、光触媒を用いた太陽電池として色素増感太陽電池が広く研究されてきた⁷⁻⁹⁾。著者らは、ゾルーゲル法を用いて色素をドーブしたチタニアを作製し、色素増感太陽電池の作用電極への応用を検討した¹⁰⁻¹³⁾。透明導電板ガラス上に結晶性チタニア薄膜を作製した後、その上に還流した色素含有チタニアゾルを用いて色素ドーブチタニア薄膜を積層した¹³⁾。この方法では、チタニア-色素間の接触面積の増加による電子移動効率の向上、色素の高分散による光吸収効率の向上のために、光電変換効率が大きく向上することがわかった。

光燃料電池の反応効率向上のための方法として、触媒表面に反応物質（燃料）を高分散で吸着させ、その濃度を高めることが挙げられる。本研究では、チタニア光触媒表面での反応物質の濃度を高めるための方法としてゾルーゲル法を用い、バイオマスの基本物質としてグルコースを分散させたチタニアゲル電極を作製し、光電流特性を調べた。さらにゾル

の還流処理により結晶化を促進させ¹³⁻¹⁸⁾、光電流発生に及ぼす影響を調べた。ゾルーゲル法および還流処理を用いて作製したチタニアゲル電極において、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、電極の光電流発生に対するチタニア表面におけるグルコースの濃度増加の有効性を議論する。

2. 実験

(1) 試薬

グルコース、エタノール、ジエチレングリコール、ヨウ素、硝酸（60%）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。ヨウ化リチウムは関東化学株式会社の試薬をそのまま用いた。

(2) 作用電極試料の作製

作用電極の下地として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 を空気中で十分に混合し、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 A とする。

グルコース分散チタニア薄膜の作製のためのゾルーゲル反応溶液を調製した。エタノール 15.0 ml, 硝酸 0.10 ml を空気中で十分に混合し、窒素中で TTIP 15.0 ml を滴下後 10 分以上攪拌した後、グルコース 15 mg を混合し、20°C で 2 時間攪拌することにより透明のゾルを調製した。これをゾル N(G) とする。また、グルコースを含まないゾル N も調製した。

ゾル N(G)を 80°Cで 24 時間還流し、茶褐色の懸濁液を得た。これをゾル R(G)とする。また、グルコースを含まないゾル N の還流によりゾル R も調製した。

XRD 測定のために、ガラス基板上にゾル N(G), N, R(G), R をそれぞれ引き上げ速度 $160 \mu\text{m s}^{-1}$ で 10 回ディップコーティングし、室温で乾燥させた。電池特性測定のために、ITO 膜付きガラス基板にゾル A を 3 回ディップコーティングし、室温で乾燥後、500°Cで 30 分間焼成することにより作用電極の下地となる結晶性チタニア薄膜を作製した。この上にゾル N(G), N, R(G), R をそれぞれ 3 回ディップコーティングし、作用電極 N(G), N, R(G), R とした。

(3) 測定

X 線回折装置 (Rigaku RINT-2200V) を用いて、各チタニア薄膜試料の $\text{CuK}\alpha$ 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 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ 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 (島津 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、白金を対極として、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ のヨウ素ジエチレングリコール溶液 10.0 ml と $5.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ のヨウ化リチウムジエチレングリコール溶液 10.0 ml とを混合し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 (島津 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 (北斗電工 HSV-100) により $I-V$ 曲線を測定した。

グルコース分散チタニアゲル電極に 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、フーリエ変換赤外分光光度計 (島津 FTIR-8300) を用いて FTIR スペクトルを測定し、 CO_2 の発生量を調べた。 CO_2 の定量は 2340 cm^{-1} における吸光度より算出した¹⁹⁾。

3. 結果と考察

(1) 電極の結晶性

作製した薄膜試料について、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 分析を行った結果を示す。

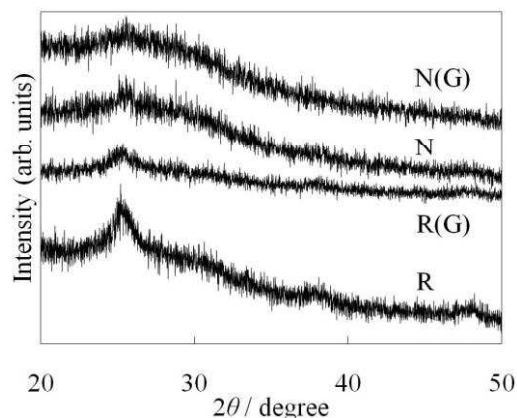


図-1 作用電極 N(G), N, R(G), R の XRD パターン

図-1 は N(G), N, R(G), R の XRD パターンを示している。未処理の N(G), N は回折ピークが現れずアモルファスであった。ゾルの還流処理を行った R(G), R では、 $2\theta = 25.3^\circ$ 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 R(G), R でそれぞれ 4.2, 5.3 nm であった。通常チタニアゲルは 400~500°Cでの焼成によって高い結晶性を得ることができるが、R(G), R では 80°Cの還流処理でもある程度の結晶化が進行した¹³⁻¹⁸⁾。還流処理では比較的低温でも水による水和酸化物の結晶核生成のため、結晶成長が促進することがわかった。また、還流処理でグルコースを混合したとき、チタニアの結晶成長が抑制されることが考えられるが¹¹⁾、グルコースの有無で結晶子のサイズに大きな差はみられなかった。ゾルーゲル法により無機マトリックス中にドーブした有機分子は、ほとんど凝集することなく固体中に分散することがわかっている²⁰⁻²³⁾。しかしゾルの還流処理によるチタニアの結晶化に伴い、グルコースの分散性が低下したことを示唆している¹³⁾。

(2) 電極の光電流発生特性

図-2 は電極 N(G)と N の UV-Vis 吸収スペクトルである。グルコースを含むゾルから作製した N(G) とグルコースを含まない N では、吸光度に大きな差はみられなかった。この波長領域にグルコースはほとんど吸収を示さないため、チタニアのバン

ド間遷移による吸収のみが現れる．このことから、グルコースの有無による薄膜中のチタニア量には大きな差がないといえる．他の電極についても同様であった．

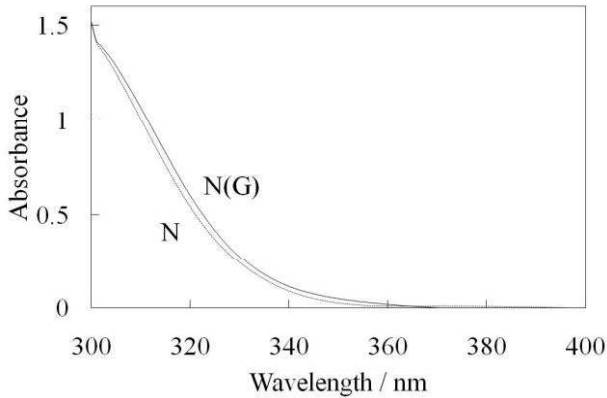


図-2 作用電極 N(G), N の UV-Vis 吸収スペクトル

図-3 は N(G), N, R(G), R の光電流スペクトルを示し、図-4 はそれらの照射下における $I-V$ 曲線を示す．

光電流スペクトルから、すべてのプロットにおいて 400 nm より短波長でチタニアの特徴的なスペクトルがみられる．図-2 の吸収スペクトルでは N(G) と N の吸光度に大きな差はみられなかったが、光電流値は、 $R(G) \approx N(G) > R > N$ の順に大きく、未処理および還流処理したゾルから作製した電極ともにグルコースを含有するほうが明らかに高い電流値が得られた．グルコースを含まない場合は、還流による結晶化の電流増大効果も現れた¹³⁾．しかし、グルコース分散チタニア電極では還流処理の有無による電流値の明確な違いはみられなかった．

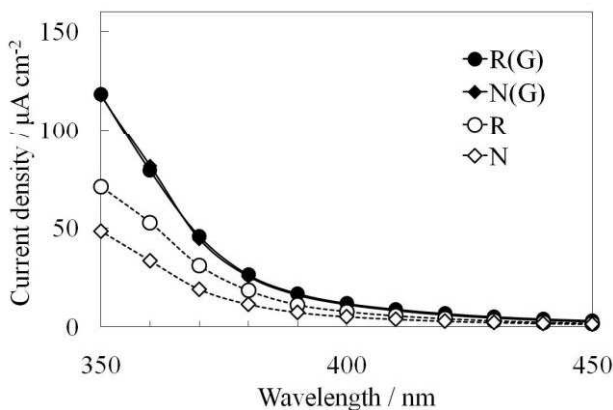


図-3 作用電極 N(G), N, R(G), R の光電流スペクトル

図-4 の $I-V$ 曲線からも光電流スペクトルに対

応する結果が得られ、グルコースの混合による短絡電流密度の上昇がみられた．開放電圧の値は本作製法によるチタニア特有の値が得られ¹³⁾、4つの電極でほとんど差はなかった．グルコースを含まないチタニア電極では還流処理によって電流値が上昇していることから、結晶成長による半導体特性向上の電流への寄与は大きいことがわかる．以上の結果は、チタニア膜中にグルコースが分散することにより、グルコースの光触媒分解のため電流が増大することを示している．しかし、グルコースの分散性に対してチタニアの結晶性による反応性向上の効果は小さいといえる．

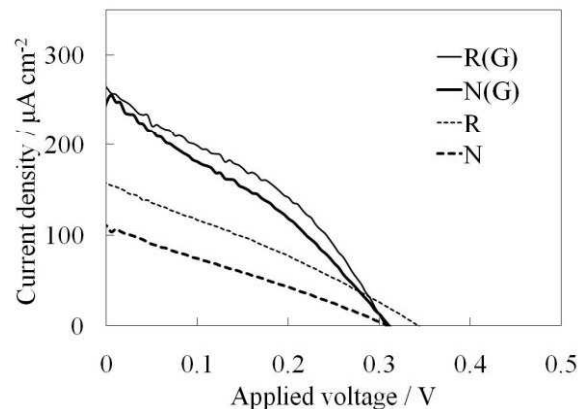


図-4 作用電極 N(G), N, R(G), R の $I-V$ 曲線

図-5 はグルコース分散チタニア薄膜 N(G), R(G)での照射時間に伴う CO_2 の濃度変化を示している．両電極ともに、照射時間に伴う CO_2 濃度の増加がみられ、グルコースが分解されていることがわかる．N(G), R(G)についての、3時間の照射による CO_2 の平均生成速度はそれぞれ 8.9×10^{-8} , $1.3 \times 10^{-8} \text{ mol h}^{-1}$ であった．アモルファスの N(G)のほうが結晶性の高い R(G)より約7倍ほど高い値となった．これは、薄膜中のグルコースの分散性による．色素増感太陽電池の色素吸着チタニア電極では、色素とチタニアが錯体を形成し、電子的相互作用が増強されると光電変換効率が向上することが報告されている²⁴⁻²⁶⁾．有機分子とチタニアとの接触性が高く、強い相互作用が生じると、反応性も高くなると考えられる．

また、N(G), R(G)について、それぞれのグルコースを含まないチタニア薄膜 N, R との短絡電流密度との差は 139, 107 $\mu\text{A cm}^{-2}$ であった．R(G)ではグルコースによる電流増加量に対する CO_2 生成速度が N(G)と比べて非常に低い．これは、グルコースの分解による電流発生の効果が低く、

チタニアのみによる光電流の効果が高いことを示している。

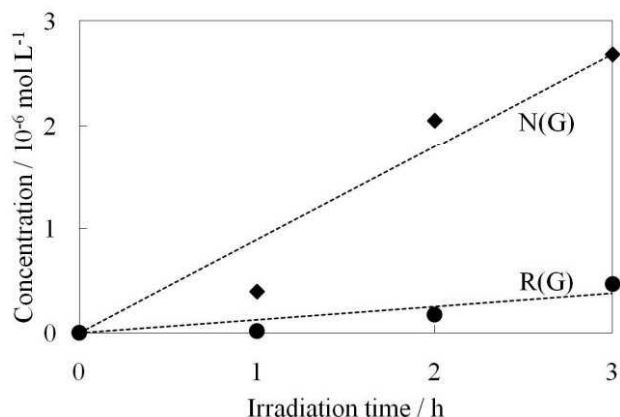


図-5 グルコース分散チタニア薄膜 N(G), R(G)における紫外光照射に伴う CO_2 濃度変化

4. まとめ

グルコース分散チタニア電極を用いた光燃料電池の電流発生効率は、グルコースの分解により向上した。しかし、還流処理に伴うチタニアの結晶化により、チタニアの半導体としての特性は向上するが、グルコースの分解特性はほとんど変化がないことがわかった。電池性能には、グルコースのチタニアへの分散性が重要であり、グルコースとチタニアとの接触性はグルコースの反応性を高め、反応効率を向上させる。グルコースがチタニア中に分散し、チタニア表面における濃度が増加することによりグルコースの分解および光電流発生に有利に働くことがわかった。

【参考文献】

- M. Kaneko, J. Nemoto, H. Ueno, N. Gokan, K. Ohnuki, M. Horikawa, R. Saito, T. Shibata, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 336–340.
- H. Ueno, J. Nemoto, K. Ohnuki, M. Horikawa, M. Hoshino, M. Kaneko, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1897–1905.
- M. Antoniadou, P. Lianos, *Catal. Today* 144 (2009) 166–171.
- M. Antoniadou, D. I. Kondarides, D. Labou, *Catal. Lett.* 129 (2009) 344–349.
- M. Antoniadou, P. Lianos, *Appl. Catal. B: Environ.* 99 (2010) 307–313.
- M. Antoniadou, D. I. Kondarides, D. Labou, S. Neophytides, P. Lianos, *Solar Energy Mater. Solar cells* 94 (2010) 592–597.
- B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737–740.
- M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Hamphry-Baker, E. Müeller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6382–6390.
- M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 4 (2003) 145–153.
- H. Nishikiori, N. Tanaka, T. Kitsui, T. Fujii, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 179 (2006) 125–129.
- T. Kitsui, H. Nishikiori, N. Tanaka, T. Fujii, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 192 (2007) 220–225.
- H. Nishikiori, W. Qian, M. A. El-Sayed, N. Tanaka, T. Fujii, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 9008–9011.
- H. Nishikiori, Y. Uesugi, N. Tanaka, T. Fujii, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 207 (2009) 204–208.
- Y. Hu, C. Yuan, *J. Crystal Growth* 274 (2005) 563–568.
- L. Ge, M. Xu, M. Sun, H. Fang, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 38 (2006) 47–53.
- S. Liu, N. Jaffrezic, C. Guillard, *Appl. Surface Sci.* 255 (2008) 2704–2709.
- S. Zhang, Z. Chen, Y. Li, Q. Wang, L. Wan, Y. You, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 1–5.
- S. Priya, J. Robichaud, M. C. Méthot, S. Balaji, J. M. Ehrman, B. L. Su, Y. Djaoued, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 6470–6483.
- R. J. Haines, R. E. Wittrig, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 4723–4728.
- T. Fujii, H. Nishikiori, T. Tamura, *Chem. Phys. Lett.* 233 (1995) 424–429.
- H. Nishikiori, T. Fujii, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3680–3687.
- H. Nishikiori, S. Nagaya, N. Tanaka, A. Katsuki, T. Fujii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 72 (1999) 915–921.
- H. Nishikiori, N. Tanaka, Y. Minami, A. Katsuki, T. Fujii, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 212 (2010) 62–67.
- M. Hilgendorff, V. Sundström, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 10505–10514.
- G. Ramakrishna, H. N. Ghosh, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 7000–7008.
- D. EL Mekawi, M. S. A. Abdel-Mottaleb, *Int. J. Photoenergy* 7 (2005) 95–101.

(原稿受付 2011. 2. 28)