

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550153

研究課題名(和文)粘土鉱物アロフェンを用いた光触媒表面の反応場構築と光燃料電池への応用

研究課題名(英文)Formation of reaction field on the photocatalyst surface by allophane modification and its application to photofuel cells

研究代表者

錦織 広昌(NISHIKIORI, Hiromasa)

信州大学・学術研究院工学系・准教授

研究者番号：00332677

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：チタンアルコキシドのゾル-ゲル反応を利用して、粘土鉱物アロフェンで修飾した酸化チタン電極を作製した。植物性高分子のモデル化合物であるグルコースおよびでんぷんを燃料物質として、酸素溶存水溶液中における光触媒分解および光電気化学測定を行った。少量のアロフェンナノ粒子を分散させることにより、酸化チタンの光触媒特性および電子伝導性を大きく低下させることなく、有機物質の吸着・分解を効率よく行い、発電することが可能であることがわかった。また、グルコースの分解・電流発生効率に及ぼす光照射密度依存性を調べることにより、アロフェン表面からチタニア表面への燃料物質の拡散が律速過程であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Allophane-modified titania electrodes for photofuel cells were prepared from titanium alkoxide sols dispersing the natural clay mineral allophane. The photocatalytic reaction and electrochemical analyses indicated that the oxidative degradation of glucose and starch as fuel materials in the solutions and suspensions enhanced the generation of electricity during UV irradiation. A higher photocurrent was observed using the allophane-modified titania electrode adsorbing a greater amount of the starch molecules. Allophane increased the capacity of the electrode to adsorb the fuel molecules. This brought the molecules close to the titania nanoparticles, on which their oxidation induced the generation of electricity. Based on the relationships of the photocurrent density to glucose concentration and UV irradiation power, it is suggested that dispersion process of the glucose molecules adsorbed on the allophane to the titania was the rate-determining step in the present system.

研究分野：光物理化学

キーワード：光燃料電池 光触媒 酸化チタン アロフェン 酸化分解 グルコース でんぷん

### 1. 研究開始当初の背景

粘土鉱物等の吸着材と光触媒を複合化し、分解効率の向上を図る研究例は多くあるが、吸着材の絶縁性のために光電池等への応用は難しい。アロフェンのように単位構造が数 nm の微細な粒子で酸化チタン表面の極一部を修飾するという研究例はない。

本研究では、ゾル-ゲル法と超音波処理を組み合わせた独自の技術により、図1のように高吸着性の粘土鉱物アロフェンで酸化チタン光触媒粒子表面の極一部を修飾する。これにより、光触媒能を阻害することなく、有機分子、活性種源となる水分子の吸着および酸素分子の収集を促進することで、分解効率を高める反応場を構築する。この系で重要な吸着・分解機構の基礎的理解のための研究を計画した。

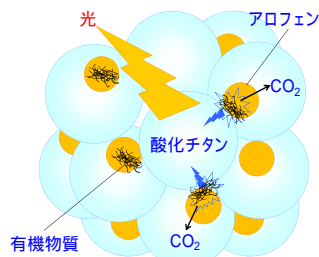


図1 アロフェン - 酸化チタン複合光触媒の概念図

光触媒を利用した太陽電池や燃料電池による発電技術は最近急速に発展しているが、その2つを組み合わせた光燃料電池の研究は限られる。本研究では、図2のようにアロフェンで酸化チタン粒子表面を修飾することにより燃料物質の吸着・分解効率を高めることで、光燃料電池のエネルギー変換効率を向

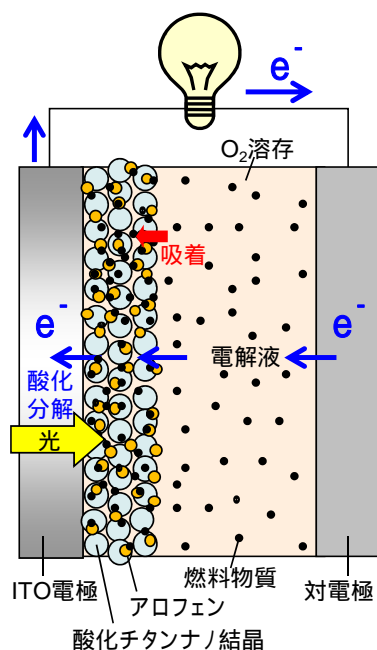


図2 本課題の光燃料電池の概念図

上させることを狙ったものである。

### 2. 研究の目的

粘土鉱物アロフェンは単位構造が数 nm の球形であり、極性物質の吸着性に優れているため、極少量だけ用いて酸化チタン表面の極一部を修飾することにより、光触媒能を阻害することなく高吸着能を有する光触媒を得ることができる。本研究では、アロフェン修飾により酸化チタンナノ粒子表面の分解物質および酸素の濃度を高めることで分解効率を向上させる反応場の構築と、吸着・分解機構についての基礎的知見を得る。また、アロフェン修飾酸化チタンは、有機物質の光触媒分解から電気エネルギーを得る光燃料電池に応用することができるため、植物性高分子燃料の吸着、分解、電子移動の機構を解明し、エネルギー変換の可能性を追求した。

### 3. 研究の方法

#### (1) アロフェン - 酸化チタン複合光触媒の活性

ゾル-ゲル法と超音波処理を用いて、粘土鉱物アロフェンを表面に均一に分散・修飾した酸化チタン光触媒(アロフェン-酸化チタン複合光触媒)の薄膜を作製した。アロフェン-酸化チタン複合光触媒への有機分子および水分子の吸着性と、紫外光照射における有機物質と酸素種との反応による分解特性を、各種表面分析や光触媒反応解析により調べた。

#### (2) アロフェン - 酸化チタン複合電極を用いた光燃料電池の発電特性

光燃料電池の作用電極としてアロフェン-酸化チタン複合光触媒の薄膜をITO透明電極基板上に作製した。有機廃棄物の構成成分である植物性高分子等を燃料物質として、溶液中における紫外光照射による分解反応解析と電気化学測定により、化学量論的なエネルギー変換特性を調べた。

燃料物質の吸着、分解、電子移動特性を含めた電極のエネルギー変換機構および光触媒分解やエネルギー変換に最適な反応場をもつ電極構造と反応条件を検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) アロフェン - 酸化チタン複合光触媒の活性

粉末光触媒の存在下でのグルコースの暗条件における濃度変化および紫外光照射時間ともなう濃度変化を図3に示す。暗条件では、アロフェンの量が多い試料ほど、吸着能が高まり、グルコースの濃度がより大きく減少した。光照射条件では、グルコースは0.10%アロフェン-酸化チタン、酸化チタン、1.0%アロフェン-酸化チタン、10.0%アロフ

エン - 酸化チタンの順に速く減少した。10.0%アロフェン - 酸化チタンではほとんど分解活性が見られなかった。

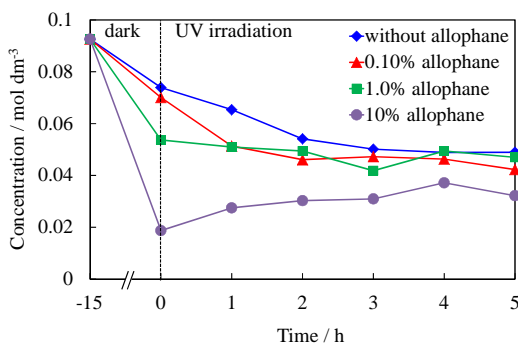


図3 各触媒を用いたグルコースの光触媒分解におけるグルコースの濃度変化

(2) アロフェン - 酸化チタン複合電極を用いた光燃料電池の発電特性

図4は酸化チタン電極、0.10%アロフェン複合電極、1.0%アロフェン複合電極についての電解液中のグルコースの有無による電流電圧曲線の違いを示す。また、それぞれの電極とグルコースの有無の条件において、340 nmの単色光照射により得られたIPCE値(外部量子効率)を表1に示した。グルコース無添加の電解液を用いた場合には、アロフェンの量とともに短絡電流が減少した。グルコースを電解液に加えると短絡電流および開放電圧が増加した。また0.10%アロフェンを添加した電極では短絡電流が増加することが確認できた。しかし、1.0%アロフェンを添加した電極では短絡電流が低下した。IPCE値についても電流電圧曲線の短絡電流の値に対応する結果となった。

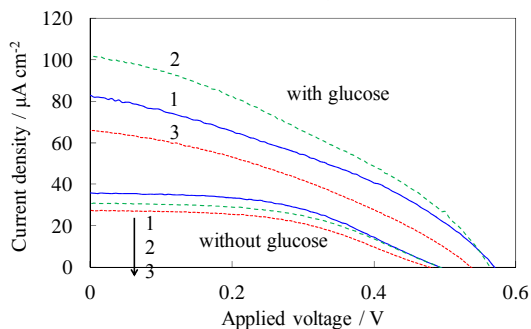


図4 (1) 酸化チタン電極、(2) 0.10%アロフェン複合電極、(3) 1.0%アロフェン複合電極を用い、グルコースを含まないまたは含む電解液中で測定した電流 - 電圧曲線

表1 各電極の340 nm光照射におけるIPCE値

	1	2	3
With glucose	13.7%	14.9%	11.3%
Without glucose	10.5%	9.5%	8.4%

通常、粘土鉱物のような絶縁体を酸化チタ

ンに添加すると電気伝導性が低下し、光電流は減少する。少量のアロフェンを酸化チタンに分散させることにより、酸化チタンの光触媒性能を大きく阻害することなく吸着能を高めることができた。電極表面におけるアロフェンによるグルコースの吸着と酸化チタンへの輸送により、グルコースの酸化分解反応が促進された。グルコースの酸化分解反応の促進により、光触媒電極における電子 - 正孔の再結合が抑制され、光電流が増大したと結論した。燃料物質としてでんぷんを用いた場合でも同様の結果が得られている。

0.10%アロフェン - 酸化チタン電極を用いて測定した、電流電圧曲線のでんぷん濃度依存性を図5に示す。電解液中のでんぷん濃度の増加に伴い短絡電流密度の増加がみられた。

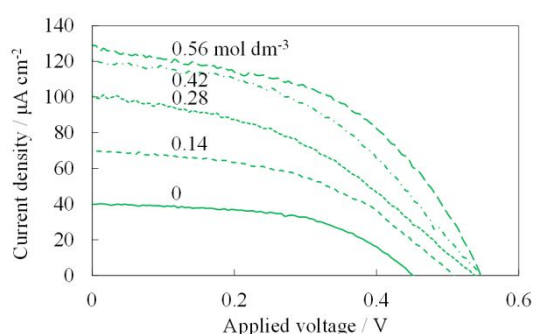


図5 0.10%アロフェン - 酸化チタン電極を用いて測定した、電流電圧曲線のでんぷん濃度依存性

アロフェンを混合することにより酸化チタンの光触媒能が阻害される傾向がある。しかし、少量(0.10%)の添加により酸化チタンの結晶化を大きく妨げず、酸化チタンの半導体特性を大きく低下させることなく、吸着分解性能を高めることができた。アロフェンが燃料物質を吸着し酸化チタン表面に移動させるため、最も効率的な酸化分解と電子注入が達成された。

最後に、燃料物質の複合光触媒粒子上における表面拡散過程を検討するため、光照射強度と光電流密度の関係を調べた。図6は0.10%アロフェン - 酸化チタン電極を用いて、各グルコース濃度の電解液中で測定した、光電流密度の光照射強度依存性を示している。いずれのグルコース濃度においても、光照射強度に比例して電流密度が大きくなった。これにより、酸化チタン粒子表面にグルコース分子が十分な量存在していることがわかる。グルコースの濃度が増加すると、0.28 mol dm<sup>-3</sup>までは光照射強度に対する光電流密度の傾きが増加した。アロフェン粒子に吸着したグルコース分子の濃度が増加すれば、酸化チタン粒子への拡散速度も増加する。よって、この拡散がグルコース分解における律速過程であると結論した。

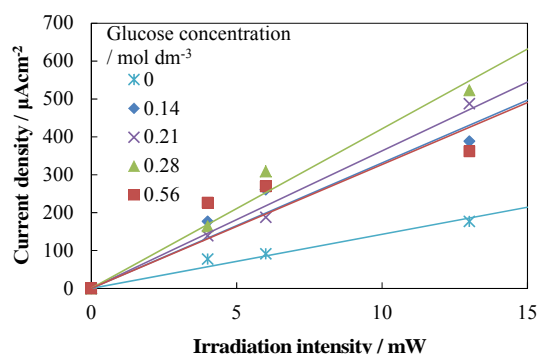


図6 0.10%アロフェン - 酸化チタン電極を用いて、各グルコース濃度の電解液中で測定した、光電流密度の光照射強度依存性

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 15 件)

Hiromasa Nishikiori, Katsuya Teshima, Tsuneo Fujii, Photoinduced electron transfer in rhodamine B-containing amorphous titania gels, *Res. Chem. Intermed.*, 41, 3803-3816, 2015, 査読有  
DOI: 10.1007/s11164-013-1490-8

Hiromasa Nishikiori, Koji Morita, Yuki Shibuya, Kenji Tagashira, Degradation of trichloroethylene using allophane-titania nanocomposite supported on porous filter, *Chem. Lett.*, 44, 639-641, 2015, 査読有

DOI: 10.1246/cl.150077

Hiromasa Nishikiori, Naohiro Kanada, Rudi Agus Setiawan, Koji Morita, Katsuya Teshima, Tsuneo Fujii, Photoelectrochemical properties of dye-dispersing allophane-titania, *Appl. Clay Sci.*, 107, 138-144, 2015, 査読有

DOI: 10.1016/j.clay.2015.01.015

Hiromasa Nishikiori, Kenta Todoroki, Rudi Agus Setiawan, Katsuya Teshima, Tsuneo Fujii, Hiroshi Satozono, Titanium complex formation of organic ligands in titania gels, *Langmuir*, 31, 964-969, 2015, 査読有

DOI: 10.1021/la503403y

Hiromasa Nishikiori, Takumi Takikawa, Kazuki Ito, Satoshi Nagaya, Hajime Wagata, Katsuya Teshima, Tsuneo Fujii, Interaction between dye and zinc in the dye-dispersing ZnO films prepared by a wet process, *Re. Chem. Intermed.*, Published online, 2014, 査読有

DOI: 10.1007/s11164-014-1761-z

Hiromasa Nishikiori, Satoshi Nagaya, Takumi Takikawa, Ayaka Kikuchi, Tomohiko Yamakami, Hajime Wagata, Katsuya Teshima, Tsuneo Fujii, Formation of ZnO thin films

by photocatalytic reaction, *Appl. Catal. B-Environ.*, 160-161, 651-657, 2014, 査読有

DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.06.019

Rudi Agus Setiawan, Hiromasa Nishikiori, Nobuaki Tanaka, Tsuneo Fujii, Influence of dye content on the conduction band edge of titania in the steam-treated dye-dispersing titania electrodes, *Photochem. Photobiol.*, 90, 1004-1011, 2014, 査読有

DOI: 10.1111/php.12297

Hiromasa Nishikiori, Rudi Agus Setiawan, Kyohei Miyashita, Katsuya Teshima, Tsuneo Fujii, Influences of acid on molecular forms of fluorescein and photoinduced electron transfer in fluorescein-dispersing sol-gel titania films, *Photochem. Photobiol.*, 90, 747-759, 2014, 査読有

DOI: 10.1111/php.12254

Hiromasa Nishikiori, Shun Hashiguchi, Masaaki Ito, Rudi Agus Setiawan, Tsuneo Fujii, Reaction in photofuel cells using allophane-titania nanocomposite electrodes, *Appl. Catal. B-Environ.*, 147, 246-250, 2014, 査読有

DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.09.003

Rudi Agus Setiawan, Hiromasa Nishikiori, Nobuaki Tanaka, Tsuneo Fujii, Photoelectric conversion properties of compositionally graded dye-titania electrode, *Chem. Lett.*, 42, 1391-1393, 2013, 査読有

DOI: 10.1246/cl.130647

Hiromasa Nishikiori, Rudi Agus Setiawan, Sayaka Kawamoto, Shinya Takagi, Katsuya Teshima, Tsuneo Fujii, Dimerization of xanthene dyes in sol-gel titania films, *Catal. Sci. Technol.*, 3, 2786-2792, 2013, 査読有

DOI: 10.1039/c3cy00467h

Rudi Agus Setiawan, Hiromasa Nishikiori, Yohei Uesugi, Kyohei Miyashita, Mostafa A. El-Sayed, Tsuneo Fujii, Electron transfer process in fluorescein-dispersing titania gel films observed by time-resolved fluorescence spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, 117, 10308-10314, 2013, 査読有

DOI: 10.1021/jp4024537

Hiromasa Nishikiori, Kenta Todoroki, Daichi Natori, Rudi Agus Setiawan, Kyohei Miyashita, Tsuneo Fujii, Complex formation in 8-hydroxyquinoline-containing titania gel films, *Chem. Lett.*, 42, 556-558, 2013, 査読有

DOI: 10.1246/cl.130089

Hiromasa Nishikiori, Rudi Agus Setiawan, Kyohei Miyashita, Katsuya Teshima, Tsuneo Fujii, Influence of dye dispersion on photoelectric conversion properties of

dye-containing titania electrodes, Catal. Sci. Technol., 3, 1512-1519, 2013, 査読有

DOI: 10.1039/c3cy00007a

Hiromasa Nishikiori, Maki Hayashibe, Tsuneo Fujii,

Visible light-photocatalytic activity of sulfate-doped titanium dioxide prepared by the sol-gel method, Catalysts, 3, 363-377, 2013, 査読有

DOI: 10.3390/catal3020363

〔学会発表〕(計 38 件)

Naoya Harata, Takumi Takikawa, Satoshi Nagaya, Hiromasa Nishikiori, Preparation of ZnO particles using photocatalytic reaction, ISPlasma2015, 2015.3.30, Nagoya

Satoshi Nagaya, Hiromasa Nishikiori, Preparation of dye-adsorbing ZnO thin films by electroless deposition and their photoelectric conversion properties, ISPlasma2015, 2015.3.30, Nagoya

Hiromasa Nishikiori, Masaaki Ito, Naohiro Kanada, Photovoltaic properties of clay nanoparticle-dispersing titania films, ISPlasma2015, 2015.3.28, Nagoya

永谷聡, 錦織広昌, 化学析出法により作製したエオシンY吸着酸化亜鉛粒子の結晶構造と光電気化学特性, 日本化学会 第 95 春季年会, 2015.3.28, 千葉県船橋市

錦織広昌, 川本一輝, 日角太亮, 金属チタン基板上へのチタニア薄膜の作製, 日本化学会 第 95 春季年会, 2015.3.26, 千葉県船橋市

原田直弥, 錦織広昌, 光触媒反応による ZnO 微粒子の作製と特性評価, 日本セラミックス協会 2015 年年会, 2015.3.18, 岡山県岡山市

錦織広昌, 瀧川巧, 原田直弥, 藤原俊平, 藤井恒男, 光触媒反応を用いたチタニア表面の自己修飾, 第 33 回固体・表面光化学討論会, 2014.12.17, 京都府京都市

森田浩司, 錦織広昌, 渋谷友紀, 田頭健司, 多孔質フィルター上に作製した粘土鉱物アロフェン-チタニア複合体による有害物質の除去, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2014.11.30, 愛知県春日井市

名取大地, 轟健太, 錦織広昌, 田中伸明, ゴル-ゲル反応系における 8-ヒドロキシキノリンと亜鉛との錯体形成, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2014.11.30, 愛知県春日井市

渡邊瑞貴, 錦織広昌, 田中伸明, 粘土鉱物アロフェン-チタニア複合薄膜の超親水化, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2014.11.30, 愛知県春日井市

藤原俊平, 錦織広昌, 光触媒反応によるチタニア薄膜の作製, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2014.11.29, 愛知県春日井市

池田知章, 錦織広昌, 田中伸明, 片山隆平, 清水雄一郎, 複合金属アルコキシドを用いて作製した銅ドーブチタニアの光触媒活性, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2014.11.29, 愛知県春日井市

原田直弥, 錦織広昌, 光触媒反応による酸化亜鉛微粒子の作製, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2014.11.29, 愛知県春日井市

錦織広昌, 轟健太, 田中伸明, 藤井恒男, 有機配位子とチタニア表面との錯体形成, 2014 年光化学討論会, 2014.10.13, 北海道札幌市

錦織広昌, 粘土鉱物アロフェンを分散したチタニア薄膜の光電池材料への応用, 2014 年東海地区ヤングエレクトロケミスト研究会, 2014.9.12, 長野市ものづくり支援センター

錦織広昌, 赤尾関哲也, 日角太亮, 金属チタン表面におけるチタニアの生成, 日本セラミックス協会 第 27 回秋季シンポジウム, 2014.9.11, 鹿児島県鹿児島市

錦織広昌, 金田直大, 古市尚之, 藤井恒男, 粘土鉱物アロフェン分散チタニア電極の色素増感特性, 日本ゾル-ゲル学会 第 12 回討論会, 2014.8.8, 茨城県つくば市

錦織広昌, 轟健太, 藤井恒男, アンカー基を有する有機化合物を分散したチタニアゲル中におけるチタン錯体形成とその光電気化学的挙動, 第 33 回光がかわる触媒化学シンポジウム, 2014.7.18, 東京都葛飾区

Hiromasa Nishikiori, Masaaki Ito, Tsuneo Fujii, Photocatalytic reaction in photofuel cells using allophane-titania nanocomposite electrodes, XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry, 2014.7.14, Bordeaux (France)

森田浩司, 錦織広昌, 渋谷友紀, 田頭健司, 多孔質 SiC フィルター上に作製した粘土鉱物アロフェン-チタニア複合体の光触媒活性, 日本化学会 第 94 春季年会, 2014.3.29, 愛知県名古屋

①錦織広昌, Rudi Agus Setiawan, 藤井恒男, 色素分散チタニアゲル中における色素分子の二量化, 第 32 回固体・表面光化学討論会, 2013.12.12, 東京都新宿区

②伊藤正朗, 錦織広昌, 田中伸明, 粘土鉱物アロフェン-チタニア複合電極の光電気化学特性, 第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2013.11.3, 静岡県浜松市

③Rudi Agus Setiawan, 錦織広昌, 田中伸明, 藤井恒男, 色素分散チタニア電極におけるチタニアの伝導帯準位と光電変換の観測, 2013 年光化学討論会, 2013.9.12, 愛媛県松山市

④錦織広昌, Rudi Agus Setiawan, 宮下恭平, 田中伸明, 藤井恒男, フルオレセイン分散チタニアゲル薄膜中におけるフルオレセインの分子構造と光誘起電子移動に及ぼす酸添加の影響, 2013 年光化学討論会, 2013.9.12, 愛媛県松山市

⑤Rudi Agus Setiawan, 錦織広昌, 田中伸明,

藤井恒男, 色素分散チタニア電極におけるチタニアの伝導帯準位の観測, 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム 2013.9.5, 長野市(信州大学工学部)

②⑥森田浩司, 伊藤正朗, 錦織広昌, アロフェン分散チタニアにおけるアロフェンの分散性と光触媒特性, 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム 2013.9.5, 長野市(信州大学工学部)

②⑦轟健太, Rudi Agus Setiawan, 錦織広昌, チタンアルコキシドのゾル-ゲル反応系における 8-ヒドロキシキノリンとチタニアとの錯体形成, 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム, 2013.9.5, 長野市(信州大学工学部)

②⑧名取大地, 轟健太, Rudi Agus Setiawan, 錦織広昌, 8-ヒドロキシキノリン亜鉛錯体を用いた光電変換, 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム 2013.9.5, 長野市(信州大学工学部)

②⑨錦織広昌, Rudi Agus Setiawan, 藤井恒男, 色素ドーブチタニアゲル薄膜における色素分子の分散性, 日本ゾル-ゲル学会 第 11 回討論会, 2013.8.2, 広島県東広島市

③⑩錦織広昌, 伊藤正朗, 森田浩司, 金田直大, 粘土鉱物アロフェンを分散したチタニア薄膜の光電流特性, 第 24 回東海地区光電気化学研究会, 2013.7.26, 岐阜県岐阜市

③⑪Hiromasa Nishikiori, Rudi Agus Setiawan, Tsuneo Fujii, Dye-titania complex formation and photoinduced electron transfer in dye-dispersing titania gels, 26th International Conference on Photochemistry (ICP 2013), 2013.7.22, Leuven (Belgium)

③⑫錦織広昌, 伊藤正朗, 森田浩司, 藤井恒男, 粘土鉱物アロフェンを分散したチタニアの光触媒特性, 第 32 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 2013.6.14, 東京都目黒区

③⑬伊藤正朗, 錦織広昌, 田中伸明, 藤井恒男, 粘土鉱物アロフェン-チタニア複合薄膜上における光触媒反応, 日本化学会 第 93 春季年会, 2013.3.23, 滋賀県草津市

③⑭Masaaki Ito, Hiromasa Nishikiori, Photocatalytic reaction on allophanetitanium nanocomposite electrodes for photofuel cells, IUMRS-ICEM 2012, 2012.9.25, Yokohama

③⑮錦織広昌, 伊藤正朗, 菊地理佳, 山上朋彦, 粘土鉱物-光触媒複合電極を用いた光燃料電池の特性, 日本セラミックス協会 第 25 回秋季シンポジウム, 2012.9.19, 愛知県名古屋

③⑯伊藤正朗, 錦織広昌, 田中伸明, 藤井恒男, 粘土鉱物アロフェン-チタニア複合体を用いた光燃料電池の電極上における反応, 2012 年光化学討論会, 2012.9.14, 東京都目黒区

③⑰錦織広昌, 伊藤正朗, 菊地理佳, 山上朋彦, 藤井恒男, 粘土鉱物アロフェン-チタニア複合光触媒の作製と光燃料電池への応用, 日本

ゾル-ゲル学会 第 10 回討論会 2012.7.27, 神奈川県横浜市

③⑱Hiromasa Nishikiori, Masaaki Ito, Rudi Agus Setiawan, Ayaka Kikuchi, Tomohiko Yamakami, Tsuneo Fujii, Electricity generation in photofuel cells using allophanetitanium nanocomposites, XXIV IUPAC Symposium on Photochemistry, 2012.7.16, Coimbra (Portugal)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 1 件)

名称: 光触媒フィルターおよびその製造方法

発明者: 錦織広昌, 田頭健司, 渋谷友紀

権利者: 信州大学, コトヒラ工業

種類: 特許

番号: 特願 2015-019672

出願年月日: 平成 27 年 2 月 3 日

国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

錦織 広昌 (NISHIKIORI, Hiromasa)

信州大学・学術研究院工学系・准教授

研究者番号: 00332677

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし