

チタニア電極と粉末の複合系光燃料電池の特性

錦織広昌, 韓 偉

信州大学大学院総合理工学研究科

Properties of photofuel cells using titania electrode and powder

H. Nishikiori & W. Han

Graduate School of Science and Technology, Shinshu University

キーワード：光触媒，光燃料電池，チタニア，デンプン，分解

Keywords: Photocatalysis, Photofuel cell, Titania, Starch, Degradation

1. 諸言

光燃料電池は光触媒作用によりバイオマスや有機廃棄物の酸化分解反応から電気エネルギーを取り出すデバイスである¹⁻⁹⁾。このような光燃料電池では、液相の有機燃料物質を光触媒電極で分解しながら発電するため、光触媒電極と有機物質（反応物）との接触性を高めることが、分解の反応効率を向上させ、より多くの電気エネルギーを得るための重要な要因の一つになると考えられる^{3,10)}。すなわち、光燃料電池のエネルギー変換効率向上のためには、作用電極表面での燃料物質の吸着と酸化分解反応効率を高めることが鍵となる。

著者らは以前の研究において、天然粘土鉱物であるアロフェンナノ粒子の高い吸着能に着目し¹¹⁻¹³⁾、ゾルーゲル法を用いてアロフェンを分散させたチタニア薄膜を作製することで、チタニアとバイオマス燃料の接触効率が高い作用電極を得た^{3,10)}。バイオマス燃料としてはグルコースおよびデンプンを用いた。作用電極表面における燃料分子の濃度が高くなるため、その酸化分解が促進され、発電効率の向上が確認された。バイオマスや有機廃棄物を燃料として用いることを考えると、植物性の高分子を効率よく分解することが望ましいが、高分子は低分子に比べ作用電極表面との接触性に乏しい¹⁴⁾。本研究では、高分子燃料であるデンプンの分解効率を向上するために、電解液中にチタニア粉末を分散させ、その光触媒作用によりデンプンを低分子量の分子（小分子）に分解し、それを作用電極上で分解することを試みた。作用電極の分解負担を低減させ、燃料物質の分解効率を高めることにより、エネルギー変換効率の向上が期待できる。

本研究では、デンプンを溶解した電解液を用いて、

ゾルーゲル法で作製したチタニア電極を用い、様々な条件においてチタニア粉末を分散させた複合系光燃料電池の光電流特性と電流-電圧特性を調べた。光電変換効率に及ぼす作用電極表面での燃料物質の分解速度の影響を明らかにするため、光の照射強度と燃料物質の濃度の依存性を検討した。また、チタニア粉末によるデンプンの分解特性も調べた。

2. 実験

(1) 試料調製

実験試薬としてエタノール、水酸化ナトリウム、硝酸（60%）はWakoの特級試薬をそのまま用いた。チタニア薄膜の原料であるチタンテトライソプロポキシド（TTIP）はWakoの一級試薬をそのまま用いた。水は、蒸留水製造装置（Yamato Autostill WG23）で精製したものをを用いた。チタニア粉末試料は日本アエロジルのAEROXIDE TiO₂ P25をそのまま用いた。

結晶性チタニア薄膜を作製するために、ディップコーティング用のゾルーゲル溶液（チタニアゾル）を調製した。エタノール 25.0 cm³、硝酸 0.21 cm³、水 0.21 cm³を空気中で十分に混合し、窒素中でTTIP 5.0 cm³をゆっくり滴下して10分間攪拌し、チタニアゾルを調製した。電極基板としてAGCファブリテックのITO膜付きガラス基板（14 Ωcm²）を用い、6.0 cm×2.5 cmにカットし、塩酸処理を行った。

このITO膜付きガラス基板をチタニアゾルに浸漬し引き上げる操作を3回繰り返し、500°Cで30分間焼成した。さらに浸漬、引き上げを3回繰り返し、500°Cで30分間焼成することで、合計6層からなるチタニア薄膜の作用電極を作製した。

対電極としては、酸処理した ITO 膜付きガラス基板にイオンスパッタ装置（日立 E-1045）を用いて 300 秒間の白金コーティングを 3 回行った。

電解液は 0.20 mol dm^{-3} の水酸化ナトリウム水溶液 30.0 cm^3 にデンプン（0～3.02 g）とチタニア粉末（溶液質量の 1/10000～1/100）を加え、1 時間攪拌することにより調製した。

(2) 光燃料電池の評価

白金対極を用いてチタニア作用電極の光電流スペクトルを測定した。電解液には、 0.20 mol dm^{-3} の水酸化ナトリウム水溶液 30 cm^3 と、 0.20 mol dm^{-3} の水酸化ナトリウムと様々な濃度に調整したデンプンとチタニア粉末の混合水溶液 30 cm^3 を用いた。

作用電極のチタニア膜面と対極の白金蒸着面を重ね合わせ、その間に電解液を浸透させた。両電極の接触部は厚さ 0.2 mm のビニールテープで覆い絶縁した。

蛍光分光光度計（島津 RF-5300PC）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（ 2.25 W cm^{-2} ）を照射し、短絡電流の値をデジタル・マルチメーター（ADC 7461A）を用いて測定した。また、同様にキセノン光を全光照射し、スタンダードボルタンメトリック（北斗電工 HSV-100）により電流-電圧曲線を測定した。光の照射強度の調整は、目の粗さが異なる 2 種類の金網を用いて減光することによって行った。各条件で減光した場合と直接照射における照射強度をパワーメーター（COHERENT LabMax-TOP）を用いて測定すると、0.34, 0.45, 1.27 W であった。

(3) チタニア粉末によるデンプンの分解特性の評価

0.20 mol dm^{-3} の水酸化ナトリウム水溶液にデンプン 0.75 g と溶液質量の 1/1000 のチタニア粉末を添加した懸濁液を調製し、暗所で 1 時間攪拌した。その後、ブラックライトを用いて懸濁液に 0, 30, 60 分間紫外光照射を行い、これらを電解液として用いてチタニア電極の光電流スペクトルを測定した。

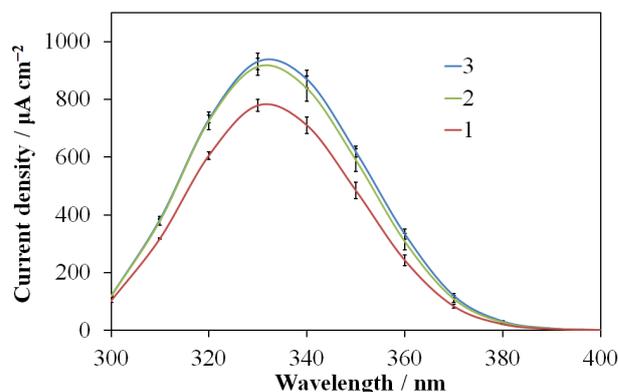
各懸濁液をろ過し、ろ液の FT-IR スペクトルを測定した。FT-IR スペクトルは、フーリエ変換赤外分光光度計（島津 IR Prestige-21）により ATR 装置を用いて測定した。また、ガスクロマトグラフ質量分析計（島津 GCMS-QP5050A）の直接導

入装置を用いてマススペクトルを測定した。

3. 結果と考察

(1) チタニア粉末の添加が光電流スペクトルと $J-V$ 曲線に及ぼす影響

(a)



(b)

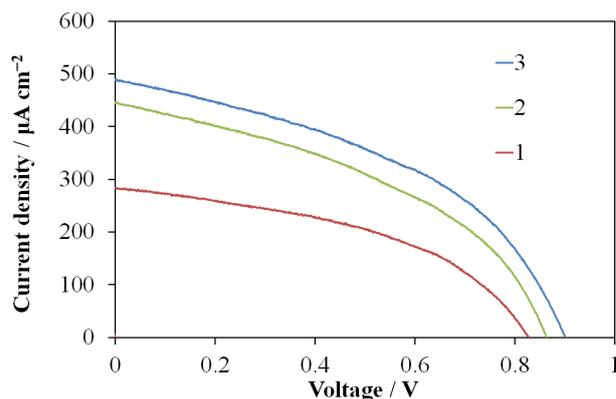


図1 (1) NaOH 水溶液, (2)これにデンプン 1.51 g を添加した溶液, (3)さらにチタニア粉末（溶液質量の 1/1000）を添加した懸濁液中で測定したチタニア電極の(a)光電流スペクトルおよび(b) $J-V$ 曲線

図1は NaOH 水溶液、デンプン水溶液、さらにチタニア粉末を添加した懸濁液中で測定したチタニア電極の光電流スペクトルと $J-V$ 曲線である。NaOH 水溶液のみの場合と比べると、デンプンを加えることにより光電流密度、短絡電流、開放電圧は増加したことがわかった。以前の研究において、NaOH 電解液を用いた場合に比べ、グルコースおよびデンプン混合 NaOH 電解液を用いた場合では光電流密度、短絡電流、開放電圧とも大幅に増加したことが確認されている^{3,10)}。これは、グルコースやデンプンの分解が電流発生に寄

与した，すなわちグルコースやデンプンが酸化分解され，正孔が効率的に消費され，電荷の輸送効率が高くなったことを示している．また，チタニア粉末を添加することによって，それらの値はさらに増加した．このことから，チタニア粉末はデンプンの分解を促進し，作用電極での高分子の吸着・分解の負担を削減し，その結果，電極表面での反応速度が大きくなったと推察できる．

(2) チタニア粉末の添加量が光電流スペクトルと J - V 曲線に及ぼす影響

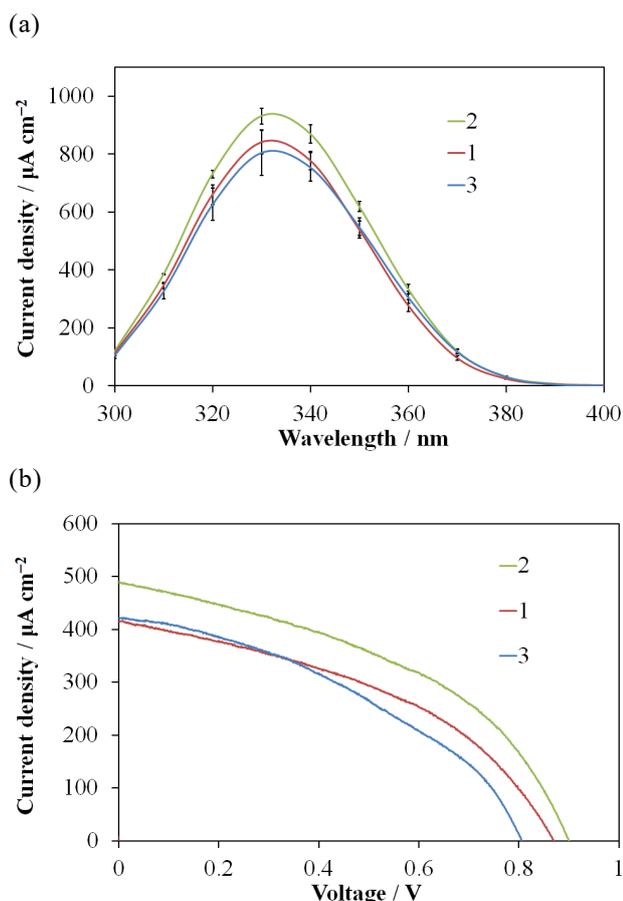


図2 NaOH水溶液にデンプン1.51 gとチタニア粉末を電解液質量の(1) 1/10000, (2) 1/1000, (3) 1/100相当量添加した懸濁液中で測定したチタニア電極の(a)光電流スペクトルおよび(b) J - V 曲線

図2は異なる質量のチタニア粉末を添加した場合の光電流スペクトルと J - V 曲線を示す．溶液質量の 1/1000 のチタニア粉末を加えた場合，最大の電流密度と開放電圧を示した．適量のチタニア粉末はデンプンの分解を促進する効果があるが，これより多量のチタニア粉末を加えると，効果が下がることがわかった．これは，過剰のチタ

ニア粉末が光吸収および燃料分子の作用電極表面への吸着を大きく妨げるためと考えられる．以降，チタニア粉末の質量は溶液質量の 1/1000で行った結果を示す．

(3) デンプン濃度と光電流密度の関係

図3は電解液へのチタニア粉末の添加の有無の条件における電流密度とデンプン濃度の関係を示す．低濃度 (0.5 g 以下) においては，光電流密度とデンプン濃度はほぼ比例関係がある．これより，この範囲では作用電極表面への燃料分子の吸着平衡により，デンプン濃度の増加に伴い作用電極表面での燃料分子濃度も増加するため分解反応が促進されたと考えられる．デンプン添加量 0.75 g の場合に最大電流密度を示している．吸着飽和により反応速度にも飽和量があると考えられる．デンプンの量が過剰になると，デンプン濃度の増加に伴い光電流密度が低下することがわかった．これは，光吸収および液中の酸素分子の作用電極表面への拡散が阻害されたことによると考えられる．

チタニア粉末添加の有無による違いを比べると，デンプン添加量 1 g 以下の低濃度の範囲では，チタニア粉末無添加の場合の方が高い電流密度を示している．一方，デンプンが高濃度の場合では，チタニアを添加した方が高くなった．チタニア粉末は光吸収および燃料分子の作用電極表面への吸着を妨げるが，デンプンの濃度が高くなるとデンプンの部分分解により生成した小分子の作用電極表面への吸着の効果が大きくなり，その表面濃度が高くなることにより分解効率の向上につながった．

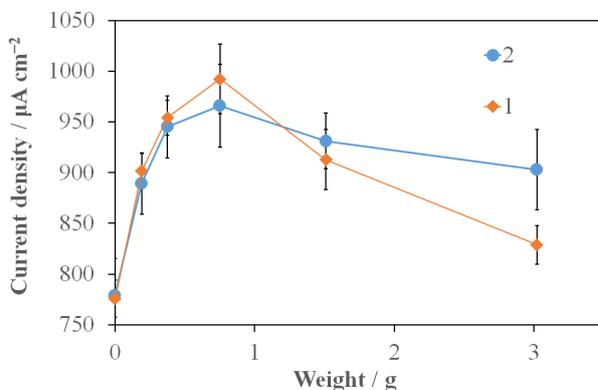


図3 チタニア粉末を(1)添加しない，(2)添加したデンプン混合電解液における電流密度とデンプン質量の関係

(4) 光の照射強度と光電流密度の関係

図4はデンプン0.375, 0.75, 1.51 gを添加した電解液中のチタニア電極についての光の照射強度と光電流密度の関係を示す。各デンプン濃度において、照射強度と光電流密度には比例関係がある。これは、デンプンおよび部分分解による小分子のチタニア電極への吸着が各濃度で飽和に達しており、分解反応は光量律速になっていることを示唆している^{10b)}。

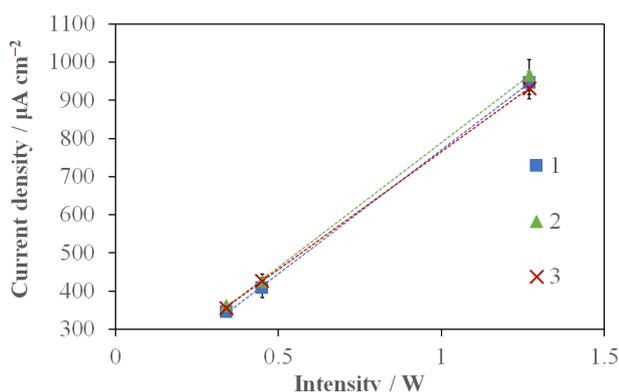


図4 チタニア粉末を分散し、デンプンを(1) 0.375, (2) 0.75, (3) 1.51 g 混合した懸濁液中のチタニア電極についての光照射強度と光電流密度の関係

(5) デンプンの部分分解による効果

デンプンがチタニア粉末で部分分解されて生成した小分子の存在を調べるために、紫外光照射前後における混合液のFT-IRスペクトルを測定した。その結果を図5に示す。60分間の光照射では、照射前と変わらずデンプンに帰属される1158, 1080, 1024 cm^{-1} のピークが観測された^{3b,10a)}。デンプンが小分子に部分分解されたとしても、ごく少量である可能性がある。このため、デンプンとチタニアを添加した電解液に紫外光照射を行い、光電流スペクトルに与える影響を調べた。その結果を図6に示す。この結果、紫外光照射時間に伴い光電流密度は増加した。小分子は高分子より光触媒により分解されやすいため、光電流スペクトルの変化はデンプンの部分酸化分解を反映していると考えられる。デンプンはFT-IRで確認できるほどではないが、部分的に分解され、作用電極表面での反応促進に寄与したと考えられる。

図7は水、デンプン水溶液、デンプン水溶液にチタニア粉末を添加し60分紫外光照射した溶液

のマススペクトルを示す。水のスペクトルはバックグラウンドを示している。デンプン水溶液のマススペクトルは、主に m/z 値が200以下の領域にグルコース単位以下のフラグメントピークが多くみられる。用いた装置の性能により、高分子量のフラグメントは検出できないため、電子イオン化によりグルコース単位以下に分解されたフラグメントのみを観測している。これに対し、チタニア粉末とともに光照射すると、グルコース単位よりも大きいフラグメントのピークがより多くみられるようになった。ごく少量のデンプンはチタニア粉末の光触媒作用により部分酸化分解され、オリゴマー程度の大きさにまで分解されたためと考えられる。

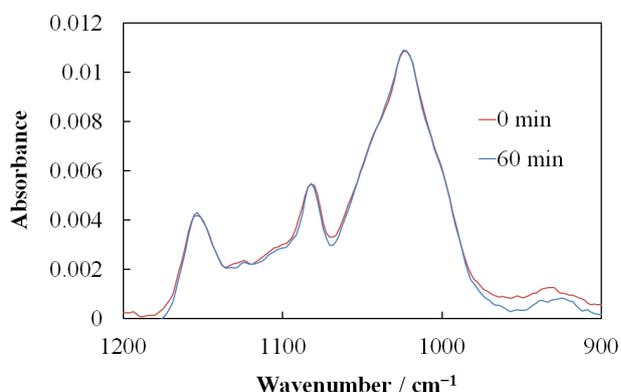


図5 NaOH水溶液にデンプンとチタニア粉末を添加し、60分間紫外光照射の前後に測定した溶液(ろ液)のFT-IRスペクトル

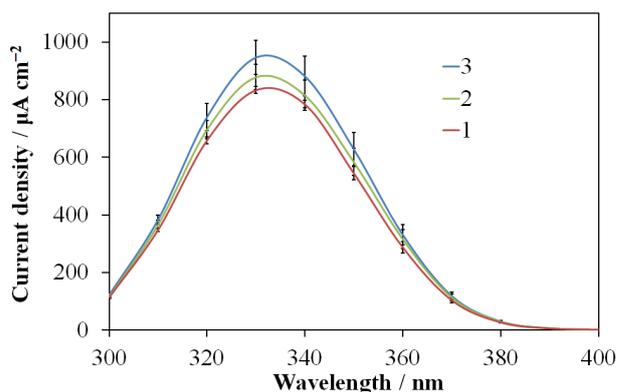


図6 NaOH水溶液にデンプンとチタニア粉末を添加した懸濁液中で、(1)紫外光照射前、(2)30分間および(3)60分間照射後に測定したチタニア電極の光電流スペクトル

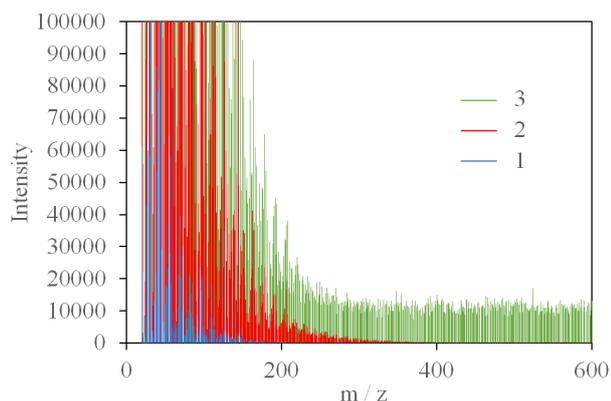


図 7 (1)水、(2)デンプン水溶液、(3)デンプン水溶液にチタニア粉末を添加し 60 分紫外光照射した溶液 (ろ液) のマスペクトル

4. まとめ

チタニア薄膜を作用電極として用いた光燃料電池において、デンプンを含む電解液にチタニア粉末を添加することにより、光電流が向上することがわかった。チタニア粉末はデンプンの部分分解を促進し、作用電極表面における小分子の濃度を増加させることにより、電極上での酸化分解反応を促進したためと考えられる。光電流密度とデンプン濃度の関係を調べると、低濃度においては、光電流密度とデンプン濃度の間に比例関係がみられた。デンプンを 0.75 g を添加した場合に最大の電流密度が得られ、より高濃度では光電流密度は減少した。吸着飽和により反応速度にも飽和量があり、デンプンの量が過剰になると、デンプン濃度の増加に伴い、光吸収および液中の酸素分子の作用電極表面への拡散が阻害され、光電流密度が低下する。チタニア粉末を添加すると、デンプンが低濃度の場合には、チタニア粉末が燃料分子の作用電極への吸着を阻害する逆効果が大きいいため、光電流密度が低下した。一方、デンプンが高濃度の場合には、作用電極付近の小分子の濃度が高くなり、チタニア粉末添加により光電流密度が大きくなった。光電流密度と照射強度には比例関係があり、この条件での燃料分子の分解反応は光量律速であった。マスペクトル測定により、紫外光照射下でのチタニア粉末による電解液中のデンプンの部分分解が確認され、光電流スペクトルでは、紫外光照射時間とともに光電流密度が増大した、以上の結果より、少量のデンプンがチタニア粉末により部分的に小分子に分解され、作用電極表面での反応を促進し、光電流の増大に寄

与したといえる。

【参考文献】

- 1) a) M. Kaneko, J. Nemoto, H. Ueno, N. Gokan, K. Ohnuki, M. Horikawa, R. Saito, T. Shibata, *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 336. b) 金子正夫, 根本純一, バイオ光化学電池, 工業調査会, 東京, **2008**, 1. c) H. Ueno, J. Nemoto, K. Ohnuki, M. Horikawa, M. Hoshino, M. Kaneko, *J. Appl. Electrochem.* **2009**, 39, 1897.
- 2) a) M. Antoniadou, P. Lianos, *Catal. Today* **2009**, 144, 166. b) M. Antoniadou, D. I. Kondarides, D. Labou, *Catal. Lett.* **2009**, 129, 344. c) M. Antoniadou, P. Lianos, *Appl. Catal. B: Environ.* **2010**, 99, 307. d) M. Antoniadou, D. I. Kondarides, D. Labou, S. Neophytides, P. Lianos, *Solar Energy Mater. Solar cells* **2010**, 94, 592.
- 3) a) H. Nishikiori, M. Ito, R. A. Setiawan, A. Kikuchi, T. Yamakami, T. Fujii, *Chem. Lett.* **2012**, 41, 725. b) H. Nishikiori, S. Hashiguchi, M. Ito, R. A. Setiawan, T. Fujii, *Appl. Catal. B: Environ.* **2014**, 147, 246.
- 4) a) K. Iyatani, Y. Horiuchi, M. Moriyasu, S. Fukumoto, S. Cho, M. Takeuchi, M. Matsuoka, M. Anpo, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 10460. b) K. Iyatani, Y. Horiuchi, S. Fukumoto, M. Takeuchi, M. Anpo, M. Matsuoka, *Appl. Catal. A* **2013**, 458, 162.
- 5) K. Li, Y. Xu, Y. He, C. Yang, Y. Wang, J. Jia, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 3490.
- 6) R. Chong, Z. Wang, J. Li, H. Han, J. Shi, C. Li, *RSC Adv.* **2014**, 4, 47383.
- 7) B. Zhang, J. Shi, C. Ding, R. Chong, B. Zhang, Z. Wang, A. Li, Z. Liang, S. Liao, C. Li, *ChemSusChem.* **2015**, 8, 4049.
- 8) Y. Fujishima, S. Okamoto, M. Yoshida, T. Itoi, S. Kawamura, Y. Yoshida, Y. Ogura, Y. Izumi, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 8389.
- 9) K. Yan, Y. Yang, O. K. Okoth, L. Cheng, J. Zhang, *Anal. Chem.* **2016**, 88, 6140.
- 10) a) H. Nishikiori, S. Matsunaga, N. Furuichi, H. Takayama, K. Morita, K. Teshima, H. Yamashita, *Appl. Clay Sci.* **2017**, 146, 43. b) H. Nishikiori, N. Furuichi, K. Teshima, H. Yamashita, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 659.
- 11) Y. Kitagawa, *Am. Mineralogist* **1971**, 56, 465.
- 12) a) T. Henmi, K. Wada, *Am. Mineralogist* **1976**, 61, 379. b) S. Wada, K. Wada, *Clay Miner.* **1977**, 12, 289.

- c) S.J. van der Gaast, K. Wada, S.-I Wada, Y., Kakuto, *Clays Clay Miner.* **1985**, *33*, 237. d) E. Hanudin, N. Matsue, T. Henmi, *Clay Sci.* **1999**, *11*, 57.
- 13) P.L. Hall, G.J. Churkman, B.K.G. Theng, *Clays Clay Miner.* **1985**, *33*, 345.
- 14) H. Nishikiori, Y. Takizawa, K. Teshima, *Chem. Lett.* doi.org/10.1246/cl.190016, in press.

(原稿受付 2019. 2. 26)