

チタニア光触媒とセルロースを用いた光燃料電池の教材開発

錦織広昌, 小林真璃衣, 滝沢勇樹
信州大学工学部

Development of Teaching Materials of Photofuel Cell Using Photocatalyst Titania and Cellulose

H. Nishikiori, M. Kobayashi & Y. Takizawa
Faculty of Engineering, Shinshu University

キーワード：チタニア，光触媒，セルロース，光燃料電池，教材

Keywords: Titania, Photocatalyst, Cellulose, Photofuel cell, Teaching materials

1. はじめに

学習指導要領（平成 29 年 3 月公示）では^{1,2)}、持続可能な開発のための教育(ESD)を念頭に、知識・技能、思考力・判断力・表現力等、学びに向かう力・人間性等の 3 つの観点で、学校教育で育成すべき資質・能力が示されている。理科の学習では、生徒たちの知的好奇心や探究心を引き出し、目的意識をもって観察・実験を行わせ、その結果などを整理・分析し、解釈・考察し、説明できるようにすることが求められている。「理科の見方・考え方」の育成についての「エネルギー」領域では、自然の事物・現象を量的・関係的な視点で捉えることができるようにすることが重要視されている。そのため、観察・実験で仮説検証ができる効果的な教材開発が必要である。また、近年では特にクリーンで安全な再生可能エネルギーによりいっそう関心が寄せられている。

再生可能エネルギーには太陽光発電、バイオマス発電、水力発電、風力発電などが挙げられる。現在、エネルギー開発の取り組みが盛んであり、様々な太陽電池や燃料電池が提案されている。太陽電池は、稼働部分が少なくメンテナンスの必要がほとんどない、太陽光さえあれば設置場所に制約が少ない、エネルギー源である太陽光は無尽蔵であるなどの利点があるため注目されている。その中で、色素増感太陽電池は、安価でシンプルな構成と比較的簡単な原理より、強い酸化力をもつ半導体光触媒の性質と可視光を吸収する天然の色素を利用した新しい太陽電池である³⁻⁵⁾。この色素増感太陽電池は、中高生を対象とした環境・科学イベントなどで、実際に作製し発電する体験実験によく利用されている。

一方、色素増感太陽電池と共通の原理をもつ光燃

料電池は、光触媒作用により有機物質を無害に分解し、同時に発電ができることから、バイオマスなどの資源を有効利用できるといった利点があることがわかっている^{6,7)}。また、理科の教材として考えると光燃料電池は太陽光と有機廃棄物等で発電できるため、環境問題、資源の有効活用についても学ぶことができ、他教科への横断化もできるという利点がある。本研究では主に中学生を対象として、生徒自身が環境関連の科学技術に興味・関心をもち、学びに向かう力を伸ばすことができる実践的な教材を提案し、環境・エネルギー教育の充実を図る。

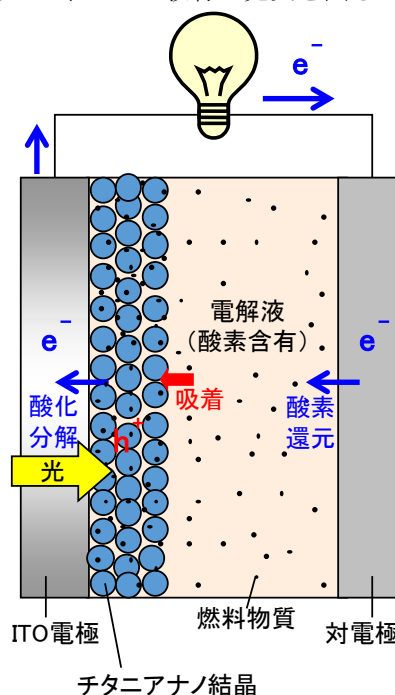


図 1 チタニア光触媒アノードを用いた光燃料電池の概念図

2. 光燃料電池

光燃料電池は、光触媒であるチタニア等の半導体電極と白金対極を用いてバイオマス廃棄物等を太陽光で光分解し、同時に発電を行うものであり、近年広く研究されている⁶⁻¹⁴⁾。図1に光燃料電池の構造と発電メカニズムの概略を示す。光アノード（ここではチタニアナノ結晶電極）への光照射による電荷分離により、正孔(h^+)と電子(e^-)が生成し、正孔は電解液中に溶解している電子供与体である有機物質などを酸化分解し、一方で電子は外部回路を通過して対極のカソードに移動し、電解液中の酸素を水に還元する。これは有機廃棄物を CO_2 、 H_2O 、 N_2 などに完全分解するため環境汚染のないシステムである。燃料としてアルコール類のほか、単糖類であるグルコースや多糖類のデンプンなどが用いられた研究例が多く報告されている¹⁵⁾。しかし、バイオマス廃棄物等の主成分である多糖類のセルロースは、分子間水素結合が強いため水や有機溶媒に溶解せず、光触媒分解では粉末としての利用がほとんどであり、知見が少ないことが現状である。

著者らの先行研究では、セルロースの微結晶を溶解することができるイオン液体を用いて、セルロース膜を析出したチタニア作用電極を用い、紫外光を照射することで、セルロース分解による光電流の増加・電池性能向上を観測している¹⁶⁾。チタニア膜とセルロース膜の接触面積増加により、チタニアから生じた正孔を効率的に消費しセルロースの酸化分解を促進した。これにより、粉末ではなくセルロース膜が光燃料電池の燃料物質として利用可能であることがわかった。

理科の教材化を進めるにあたっては、中学校の理科室にあるもの、または、なくても安価で手に入るもので実験を行えるようにしなければならない。しかし、セルロース膜を作製するには高価なイオン液体などが必要である。そこで、本研究では、セルロースを含む燃料として、中学生の身近にある理科室にあるコピー用紙、ろ紙、ティッシュペーパーを選択した。これらを用いた光燃料電池が教材として有効に機能するレベルのものであるかを評価するため、チタニア電極を用いたセルロース分解による発電性能の指標として、光電流スペクトル（波長ごとの光電変換量子効率）、電流-電圧($J-V$)特性、エネルギー変換効率を測定した。先行研究で開発されたセルロース膜を析出したチタニア作用電極、理科の教材化がすでになされている天然色素を用いた色素

増感太陽電池の作用電極の結果と比較して評価した。

この教材を適用する学習項目については、中学理科学習の「科学技術と人間」の範囲に焦点を置いた。光燃料電池は太陽光と有機廃棄物等で発電できるため、環境問題、資源の有効活用についても学ぶことができ、他教科への横断化もできると考えた。

3. 実験方法

(1) 原料・材料

エタノール、水酸化ナトリウム、硝酸、塩酸、ヨウ素、ヨウ化リチウムは富士フィルム和光純薬の特級試薬、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、チタンテトライソプロポキシドは富士フィルム和光純薬の一般試薬をそのまま用いた。チタニア粉末は日本アエロジルの AEROXIDE TiO_2 P25 を用いた。純水は蒸留水製造装置(Yamato Autostill WG23)で精製したものを用いた。天然色素としては日本緑茶センターのハーブティー、ろ紙は ADVANTEC の酢酸セルロースメンブランフィルターを用いた。コピー用およびティッシュペーパーは一般的な市販品を用いた。セルロース粉末は Merck の微結晶性セルロース、イオン液体(1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate)は Ionic Liquids Technologies のものを用いた。FTO 膜付き導電性ガラスは AGC ファブリデックの $14 \Omega \text{ cm}^{-2}$ を用いた。

(2) 試料作製

結晶性チタニア薄膜の作製のために、プラスチックバイアルを用いて純水 0.21 cm^3 、エタノール 25.0 cm^3 、硝酸 0.21 cm^3 を空気中で混合し、窒素中でチタンテトライソプロポキシド 0.21 cm^3 をゆっくりと攪拌しながら添加し、チタニアゾルを調製した。

FTO 膜付きガラスは、前処理としてコンタミノン 1%水溶液とアセトン中で各 1 時間超音波処理し、 0.10 mol dm^{-3} 塩酸に 2 時間浸漬した後、エタノールで洗浄し自然乾燥させた。この基板を、チタニアゾルに浸漬し、 $160 \mu\text{m s}^{-1}$ で引き上げる操作を 3 回繰り返す。チタニアゲル薄膜を作製した。さらに 500°C で 30 分間焼成してチタニア電極を作製した。

電解液は、光燃料電池では水酸化ナトリウム 0.20 mol dm^{-3} 、色素増感太陽電池ではヨウ素ジエチレングリコール $0.050 \text{ mol dm}^{-3}$ 、ヨウ化リチウムジエチレングリコール 0.50 mol dm^{-3} を混合して用いた。対極は FTO 膜付きガラスガラスにイオンスパッタ装置（日立 E1045）を用い 300 秒間白金をコーティングしたものを用いた。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ろ紙、コピー用紙、ティッシュペーパーを挟んだ。両電極の接触部は、厚さ 0.2 mm のビニールテープでコーティングし絶縁した。

セルロース膜を析出したチタニア作用電極の作製のために、イオン液体 5.00 cm³ とセルロース 0.120 g を 100°C で 30 分間加熱しながら溶かし、3 wt% のイオン液体溶液を作製した。この溶液をチタニア電極に塗布し水で数回洗浄したのち 70 °C で 2 時間減圧乾燥することにより、セルロース膜を作製した。

天然色素を用いた色素増感太陽電池の作製のために、チタニア粉末 0.500 g、ポリエチレングリコール 0.88 cm³、硝酸 0.50 cm³ を乳鉢で混合し、チタニアペーストを作製した。これを前処理した FTO 膜付きガラス基板にメンディングテープ 3 層分の厚さで塗布し、60 分間乾燥させた。その後 500°C 30 分焼成してチタニア電極を作製した。天然色素としてハイビスカスティー 10 g を用い水 100 cm³ に煮出した色素溶液に 60 分間浸け、室温で 30 分間乾燥させ色素増感太陽電池を作製した。

(3) 測定

作製した電池の光電流スペクトルを測定するために、蛍光分光光度計（島津 RF-5300PC）を用いて、バンド幅 20 nm で 10 nm ごとに分光したキセノン光（300–600 nm）を照射し、スタンダードボルタンメトリツール（北斗電工 HSV-100）により短絡電流を求めた。また、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により $J-V$ 曲線を測定し、短絡電流密度 J_{sc} 、開放電圧 V_{oc} を求めた。最大の出力電力を与える動作点を P_{max} とし、 P_{max} における y 軸に対応する点を J_{max} 、x 軸に対応する点を V_{max} とする。この $J-V$ 曲線からフィルファクター FF ($= P_{max}/J_{sc} V_{oc}$) を算出した。



図 2 本研究で用いた光燃料電池のチタニアアノードの写真

4. 結果と考察

(1) 発電特性

本研究で作製した光燃料電池のアノードの写真を図 2 に示す。実際の測定では、これと白金対極とで電解液を浸透させた燃料となる材料を挟んだ構造である。

図 3 はチタニア電極にセルロースを含む材料を燃料として用いた場合の光電流スペクトルを示している。比較のために色素増感太陽電池の結果も示す。なお、縦軸は入射光子に対する光電変換量子効率 (IPCE) である。チタニアの吸収スペクトルに対応して 400 nm 以下の波長で高電流が観測され、セルロース膜、ろ紙、コピー用紙、ティッシュペーパーの順に高い値を示した。チタニア光触媒の作用によるセルロースの分解によって光電流が発生したことがわかる。セルロース膜はチタニア電極上に溶液から析出されているため、チタニア膜内に浸透しており、接触性は最も高い¹⁶⁾。また、セルロースを含む燃料ではろ紙が一番高い値を示した理由として、チタニア基板との密着性が他の 2 つより高いことが考えられる。紫外領域においては、理科の教材化がすでに行われている色素増感太陽電池と同程度の値が得られた。色素増感太陽電池では、色素の光吸収に対応する可視領域にも光電流がみられている。IPCE は燃料なしのチタニアのみの場合と比べ、燃料を用いることで 2.16% から 11.67% の増加がみられた。

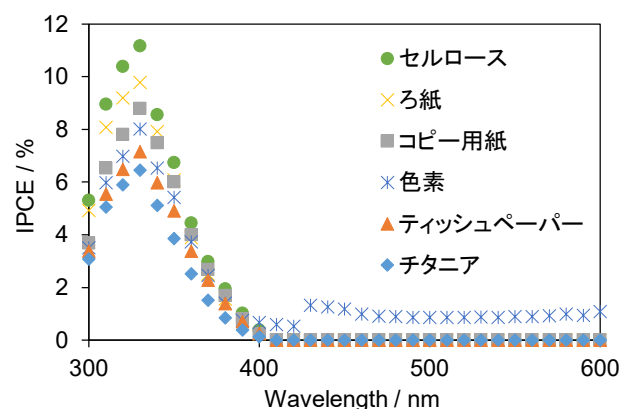


図 3 各燃料を用いた光燃料電池および色素増感太陽電池の光電流スペクトル

図 4 に各燃料を用いた場合の $J-V$ 特性を示す。また、これらの光電変換特性を表 1 にまとめた。光電流スペクトルと同様に、燃料が、セルロース膜、ろ紙、コピー用紙、ティッシュペーパーの順に高い値を示した。燃料をチタニア膜上に作製することにより短絡電流密度 J_{sc} の増加を観測した。開放電圧 V_{oc}

はわずかに増加した。増加色素増感太陽電池は可視光も吸収するため、 J_{sc} は光燃料電池より大きい値を示したと考えられる。

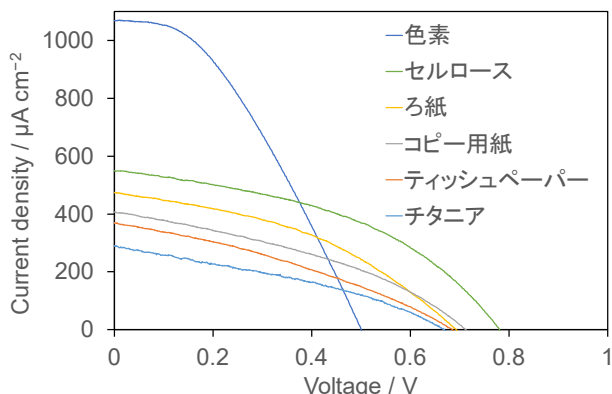


図 4 各燃料を用いた光燃料電池および色素増感太陽電池の J - V 曲線

表 1 各燃料を用いた光燃料電池および色素増感太陽電池の光電変換特性

	$J_{sc}/\mu Acm^{-2}$	V_{oc}/V	$P_{max}/\mu Wcm^{-2}$	FF	$\eta/\%$
1	290	0.669	65.9	0.340	0.0100
2	367	0.684	83.3	0.332	0.0122
3	407	0.713	106	0.366	0.0156
4	474	0.693	132	0.402	0.0194
5	549	0.781	187	0.435	0.0274
6	1068	0.501	205	0.384	0.0302

1: チタニア (燃料なし) 2: ティッシュペーパー
3: コピー用紙 4: ろ紙 5: セルロース膜 6: 色素

J - V 特性から求めたエネルギー変換効率は燃料により 0.002 から 0.009 ポイントほど増加した。また、セルロース膜を用いた場合は、色素増感太陽電池の 0.03% に近く、セルロースを含む燃料ではセルロース膜に比べ低いものの 7 割程度に達しているものもあり、理科教材として十分に利用できるレベルである。

光電流スペクトルおよび J - V 特性よりセルロースを含む燃料を用い、光を照射することで光電流の増加・電池性能向上を観測した。また、チタニア電極とセルロースを含む燃料の接触面積増加は、チタニアにより生じた正孔を効率的に消費しセルロースの酸化分解を促進することで、光電流が増加したものと考えられる。

本実験では、各条件におけるエネルギーについての量的な関係を明確に観測することができ、発電特性と、燃料となる材料とチタニア電極との接触性と

の関係性を考慮して、仮説検証を行うことが可能である。

本研究の電池を用い、理科教材として十分なエネルギーが得られているかどうかの確認のために、電子オルゴールを作動させることを試みた。電子オルゴールの作動電圧は 1.2~3.6 V、電流は 75~140 μA であるため、基板 3 枚を直列につなぐと作動した。

(2) 教材化の検討

簡単なエネルギー源として化学電池の重要性はますます大きくなっている¹²⁾。学校教育現場において、新エネルギーについて学習ができる実験教材を求める声は大きい。これまでも色素増感太陽電池を児童・生徒に作製させ電子オルゴールを鳴らし、模型自動車を走らせる実験教材が研究開発されてきたが¹⁷⁾、これ以外の次世代電池の実験教材の開発には至っていない。

学習指導要領で重視されている理科の学習では、生徒たちの探究心を誘引し、目的意識をもって観察・実験を行わせ、仮説検証ができる効果的な教材開発の必要性が求められている。このような状況のなかで、教育現場で容易に製作が可能な次世代電池を教材に用いることで、生徒の興味・関心を誘引することができ、より学習効果の高いエネルギー教育の授業ができると考える。理科学習は小学校 3 年生から始まり、光の性質、電気の通り道を学ぶ。小学校 4 年生で乾電池について学ぶ。電池の機構については中学 3 年生の水溶液とイオンの中で学ぶことになっている。中学生の学習のまとめとして「科学技術と人間」の章がある。ここでは、人々の周りにおける科学技術がどう変遷してきたかを学ぶ。この範囲に再生可能エネルギーの項目があり、ここで本研究の電池を用い授業が展開できるのではないかと考え、小単元「再生可能なエネルギー資源」の設定を提案する。

持続可能な社会の形成のために、再生可能なエネルギー資源について学ぶことは重要だと考える。また、再生可能なエネルギー資源を利用した発電の利点と課題を把握することが、生徒たちの今後の生きていく社会に活かしていけると考えた。

生徒たちは小学校第 3 学年で「光の性質」や「電気の通り道」、第 4 学年で「電気の働き」、第 6 学年で「電気の利用」について学習してきている。また、中学校では、第 2 学年で「電流とその利用」と「化学変化と原子・分子」、第 3 学年で「運動とエネルギー」および「化学変化とイオン」について学習してい

る。様々なエネルギーを相互に変化し利用していることを学んできているが、再生可能エネルギー資源の種類やメリット、デメリットの理解はまだできていない。

そこで、身近な材料で作製でき、有機廃棄物等を燃料とし発電できる光燃料電池を実験に用いることで再生可能エネルギー資源に触れる機会を設けてはどうかと考える。また、前時までの内容である、火力、水力、原子力発電などとの違いや、化石燃料に変わる日本のエネルギー資源を学ぶことにより、自然の事物・現象に進んで関わるができる。実験を行うことで、科学的に探究する力を養い、得られた情報を処理させ、結果を分析して解釈させたり、レポートの作成や発表を行わせたりすることにより、思考力、表現力などを育成する。再生可能なエネルギー資源の学習を通して、エネルギーの必要性について認識を深め、持続可能な社会に生きるために新たなエネルギーの開発が必要である思考を育てることができると考え、本小単元を設定した。

5. まとめ

中学生が環境保全・改善の目的を強く意識したうえで、エネルギー関連の科学技術に興味をもち、自ら学ぼうとするきっかけを与える新しい教材の1つとして光燃料電池を提案する。これは、生徒が持続可能な社会の実現において不可欠な再生可能エネルギー資源について、思考・判断・表現することが可能で、自然素材を用いたエネルギー変換の重要性とその面白さに気付かせることができる有効な教材であると考え。光燃料電池の特性を学ぶことを通して、われわれのエネルギーとのかかわりをじっくりと考えてもらえることを期待している。

謝辞

本研究を進めるにあたり、学生へのご指導、ご助言を賜った教職支援センターの小山茂喜先生に感謝の意を表す。

【参考文献】

- 1) 文部科学省, 中学校学習指導要領解説 理科編, 学校図書, 東京, **2018**.
- 2) 文部科学省, 高等学校学習指導要領解説 理科編 理数編, 実教出版, 東京, **2019**.
- 3) 橋本和仁, 藤嶋 昭, 図解光触媒のすべて, 工業調査会, 東京, **2003**.

- 4) 野坂芳雄, 野坂篤子, 入門 光触媒, 東京図書, 東京, **2004**.
- 5) a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737. b) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Hamphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc* **1993**, 115, 6382. c) M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2003**, 4, 145.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 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.
- 10) K. Li, Y. Xu, Y. He, C. Yang, Y. Wang, J. Jia, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 3490.
- 11) R. Chong, Z. Wang, J. Li, H. Han, J. Shi, C. Li, *RSC Adv.* **2014**, 4, 47383.
- 12) B. Zhang, J. Shi, C. Ding, R. Chong, B. Zhang, Z. Wang, A. Li, Z. Liang, S. Liao, C. Li, *ChemSusChem.* **2015**, 8, 4049.
- 13) Y. Fujishima, S. Okamoto, M. Yoshida, T. Itoi, S. Kawamura, Y. Yoshida, Y. Ogura, Y. Izumi, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 8389.
- 14) K. Yan, Y. Yang, O. K. Okoth, L. Cheng, J. Zhang, *Anal. Chem.* **2016**, 88, 6140.
- 15) 錦織広昌, 小澤恒太, 高山 凌, *信州大学環境科学年報* **2017**, 39, 14.
- 16) H. Nishikiori, Y. Takizawa, K. Teshima, *Chem. Lett.* **2019**,

48, 437.

- 17) a) 小田善治, 川村康文, 柏倉達也, 柴木悠作, 海野貴央, 紫藤寛司, 藤原清, エネルギー環境教育研究

2008, 3, 71. b) 小田善治, 川村康文, 物理教育 2009, 57, 220.

(原稿受付 2020. 3. 9)