

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：12301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K12260

研究課題名(和文)色素増感型光電極による太陽光を利用したバイオ廃棄物からの水素製造

研究課題名(英文) Hydrogen production from biomass waste solutions using dye-sensitized solar cells

研究代表者

岩本 伸司 (IWAMOTO, Shinji)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：50252482

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、チタニアに種々の色素を吸着させて色素増感型光触媒を調製し、その可視光照射下での水素生成能について検討した。その結果、アンカー部を2つもつインドリン系有機色素が比較的安定した活性を示すこと、また、このような色素は疎水性が強く、色素吸着量が増えると触媒粒子が水中で分散しにくくなり性能が低下するが、少量のシリカで修飾したチタニアを用いると分散性が向上し、高活性を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：In this study, photocatalytic activities of dye-sensitized TiO₂-based catalysts for hydrogen production from aqueous solutions containing sacrificing substances were examined under visible-light irradiation. We have found that an indoline-type dye having two anchors showed a relatively stable photocatalytic activity for this reaction. Because of its hydrophobic property, the catalysts with larger amounts of the dye were not dispersed sufficiently in the aqueous solution and hence showed lowered activities. We also found that the catalyst with silica-modified TiO₂ instead of TiO₂ were dispersed well in the aqueous solution and showed a significantly improved photocatalytic activity.

研究分野：触媒化学

キーワード：色素増感光電極 水素生成 半導体ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

光触媒とは光照射下で触媒作用を示す物質のことであり、光照射のみで触媒反応を進行させることができるため、太陽光を利用できる環境配慮型の技術として注目されている。これまでにさまざまな物質が光触媒材料として機能することが報告されているが、なかでも酸化チタン (TiO_2) は、強い酸化・還元能を有し、また、空気中や水中で安定である、人体や環境に対する毒性が低い、資源量が豊富で安価であるなど優れた特性を有し、最もよく使われている光触媒材料である。最近では、外壁やガラスのセルフクリーニング材、空気浄化、脱臭、有害物質の分解除去などさまざまな用途で実用化が進んでいる。一方、環境・エネルギーの観点から、光触媒を用いた水素の製造についても近年、さかんに研究が行われている。理想的には、光触媒を用いて水を酸素と水素に完全分解することが望ましいが、水素と酸素から水が生成する反応(逆反応)が起こりやすいことから犠牲試薬を含む水溶液を用いて水素あるいは酸素を生成させる反応について種々研究が行われている。光触媒による水の分解においては、光触媒材料の伝導帯準位が水素の生成電位よりも負であること、また価電子帯準位が酸素の生成電位よりも正であることが必須条件である。アナタース型酸化チタンは、これらの要件を満たしているが、アナタース型酸化チタンはバンドギャップが 3.2 eV と大きく、紫外線を照射しないと光触媒作用が生じないことが知られている。太陽光エネルギーのうち紫外線は約 3% 程度しか含まれておらず、通常酸化チタンでは効率よく太陽光エネルギーを利用することができないため、近年、紫外線だけでなく可視光でも機能する「可視光応答型光触媒」についても種々研究が行われている。

2. 研究の目的

酸化チタンに有機色素を吸着させると、色素が可視光を吸収して励起電子と正孔が生じ、光触媒作用が生じることが知られている。このような色素増感型光触媒を用いた水分解による水素製造についても検討されているが、高効率のものを得ることは一般に困難である。これは酸化チタンの伝導帯準位が水素生成準位に比べわずかに高いだけで十分ではないこと、また水存在下では増感色素が酸化チタン表面から脱離しやすいことの2つの問題があるためと考えられる。このような背景を受け、本研究では、高い伝導帯準位を持つ酸化チタン半導体を合成し、これに耐久性の高い有機増感色素を結合させた色素増感光触媒を作製し、その可視光照射下での水素生成能について種々検討を行った。

3. 研究の方法

我々は、有機溶媒中に金属酸化物の原料を添加し、これをオートクレーブ中で加熱処理

することでさまざまな無機材料を合成する研究を行っている。本方法は、ソルボサーマル法と一般に呼ばれ、従来法では得られないさまざまな金属酸化物ナノ結晶が得られることから関心がもたれている。本研究では、Ti 源としてチタンテトライソプロポキシド、溶媒として1,4-ブタンジオールを用い、これに種々のヘテロ元素源を加え、オートクレーブ中で加熱することで種々のヘテロ元素がドーパされたアナタース型酸化チタンナノ結晶の合成を行った。得られた生成物は、洗浄・乾燥後、空气中 600 °C で 1 時間焼成を行い、Pt 担持および色素吸着を行ったのち、反応に用いた。

Pt の担持は、酸化チタン試料を所定濃度のジニトロジアンミン白金 ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$) の硝酸水溶液に加え、光析出法により行った。こうして得られた Pt 担持酸化チタン試料を、有機色素を含む溶液中に添加し、所定時間、暗所で静置して、色素吸着を行い、その後、遠心分離・洗浄・乾燥を行い、色素増感型 Pt 担持酸化チタン試料を調製した。図 1 には、本研究で用いたいくつかの増感色素の構造を示す。

水素生成反応は、次のように行った。試験管にトリエタノールアミンを含む水溶液を取り、これに得られた触媒を加え、分散処理を行ったのち、Ar ガスを通気し密閉した。これに、キセノンランプ (150 W) を光源として、紫外線カットフィルター (L-42) を通して光照射を行い、所定時間後、反応容器内のガスをガスクロマトグラムを用いて分析して、生成した水素の量を測定した。

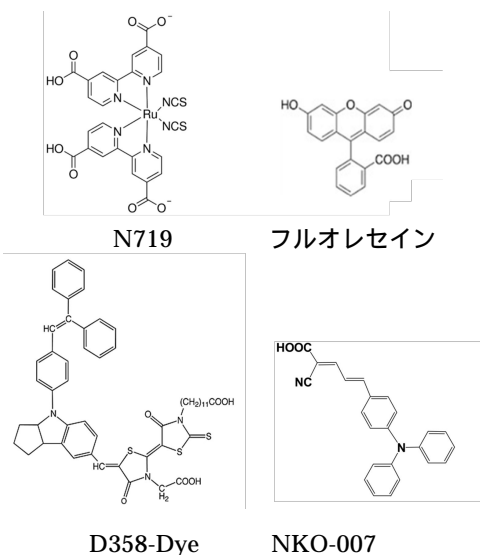


図 1 用いた増感色素の構造。

4. 研究成果

図 2 には、種々の色素を吸着させた Pt 担持酸化チタンを用いた場合の可視光照射下での水素生成量の経時変化を示す。フルオレセインで修飾した試料では、わずかに水素の生

成が認められたが、およそ3時間の照射後には水素生成速度が著しく低下した。増感色素に Ru 色素 (N719) を用いた場合、フルオレセインに比べて約6倍の水素生成速度を示し、また NKO-007 を用いた場合、さらに約3倍の高い水素生成速度が得られた。しかしながら、これらの触媒では、照射開始後、4時間以降では徐々に水素生成速度が低下した。6時間の反応後、これらの色素を用いた試料では、触媒試料の色が薄くなっており、色素の脱離あるいは分解が起きていることが示唆され、これが触媒活性の低下の原因だと考えられる。

一方、増感色素に D358-Dye を用いた場合では、6時間の照射後でも安定した水素生成能を示した。また、D358-Dye では反応後の試料の拡散反射 UV-vis スペクトルに大きな変化は認められず、色素の脱離や分解が起これば安定に保持されているものと考えられる。このような安定性を示したのは、D358-Dye は骨格の安定性が高く光触媒分解を受けにくいこと、またアンカー部となるカルボキシ基が2つあるため酸化チタン表面との結合が強いことによると考えられる。

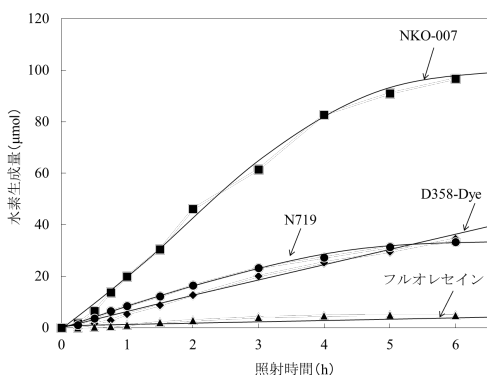


図2 可視光照射下での水素生成反応結果。

増感色素に D358-Dye を用いた場合に安定した水素生成が認められたため、Pt の担持方法について検討した。図3に、光析出法および含浸法で Pt 担持を行った触媒の反応結果を示す。光析出法で調製した触媒では安定した活性がみられたのに対し、含浸法で調製した触媒では、ほとんど水素生成が認められなかった。これは、含浸法では大きな Pt 粒子が生成し、励起電子と正孔の再結合を著しく促進されたためだと思われる。図4には、光析出法を用いて調製した Pt 担持量の異なる触媒を用いた場合の反応結果を示す。Pt 担持量としては、0.5 wt% が最も高い活性を示すことが確認された。

増感色素に D358-Dye を用いた場合に安定した水素生成が認められたため、活性向上を図るため、色素の吸着量を増やした触媒を調製し、水素生成反応を行った。しかしながら、色素量を増やすと活性は低下する傾向がみられた。吸着色素量が多い場合、水溶液中で触媒粒子が凝集しやすくなる様子が認めら

れた。これは、酸化チタン表面に疎水性の高い色素がより多く吸着したため、水溶液中での触媒粒子の分散性が低下したためと考えられる。そこで、酸化チタンの代わりに、ソルボサーマル法で合成したシリカ修飾酸化チタンを用いて反応を行った。図5には、その結果を示す。シリカ修飾を行っていない試料に比べ、少量のシリカを添加した試料では、水素生成速度が大きくなった。シリカ修飾酸化チタン試料では、粒子の凝集が抑制されており、これが活性の向上に寄与しているものと考えられる。一方、シリカ修飾量を増やしたところ、活性は徐々に低下する傾向がみられた。これは、シリカ添加量が増えることで、酸化チタン表面をシリカが被覆するようになり、シリカ上に吸着した色素が光増感剤として有効に機能しなかったことによると考えられる。

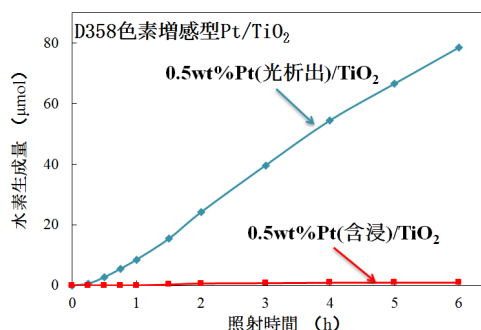


図3 光析出法および含浸法で Pt 担持を行った触媒の水素生成反応結果。

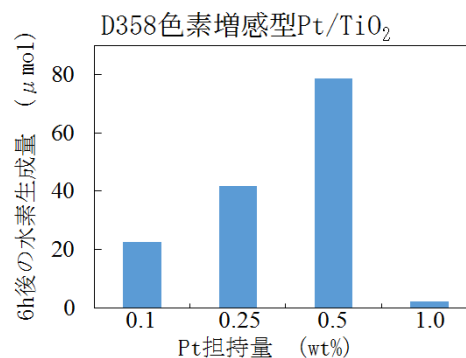


図4 Pt 担持量の影響。

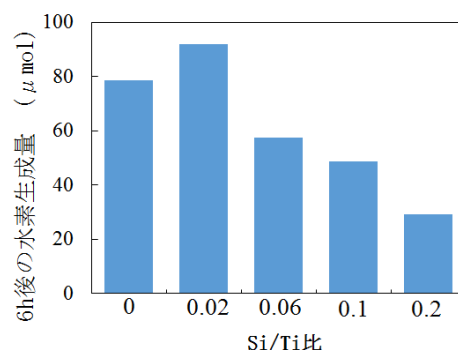


図5 D358 色素吸着 Pt 担持シリカ修飾酸化チタン光触媒を用いた反応結果。

図6には、ドナー部にトリアリールアミンを、また構造中にジチオフェン部を有する有機色素を用いた場合の反応結果を示す。この色素は、光照射後も吸収スペクトルに変化はなく、高い安定性を示すが、疎水性が高いため、水溶液中での分散性が低く、通常の酸化チタン試料を用いて調製した触媒では、水素生成速度は低かった。そこで少量のシリカで修飾した酸化チタン試料を用いたところ、光触媒活性が顕著に向上した。この結果は疎水性の強い有機色素を用いた場合でも、半導体粒子の表面特性を制御することで触媒活性の向上に繋がられることを示しており、触媒設計として貴重な知見が得られたものと考えられる。

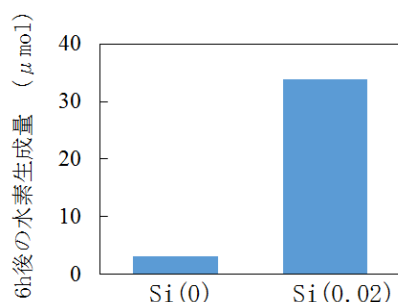


図6 シリカ修飾酸化チタンを用いて調製した触媒の反応結果。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Yousuke Hayashi, Shohei Nakamura, Mayu Takagishi, and Shinji Iwamoto, Synthesis of thermally stable nanocrystalline phosphorus-modified titanium(IV) dioxides with rutile structure, Chem. Lett., 査読有, 46巻, 2017, 307-309.
DOI/10.1246/cl.161021

〔学会発表〕(計6件)

山口 聡, 川田皓美, 岩本伸司, 色素増感 Pt/TiO₂ 光触媒による可視光照射下での水溶液系からの水素生成, 第118回触媒討論会, 2016.

林 洋介, 高岸真優, 岩本伸司, 高い熱安定性を持つリン修飾ルチル型酸化チタンナノ粒子の合成, 第118回触媒討論会, 2016.

川田皓美, 山口 聡, 岩本伸司, 色素増感 Pt/TiO₂ 光触媒による可視光照射下での水溶液系からの水素生成, 第6回CJSフェスタ, 2016.

林 洋介, 高岸真優, 岩本伸司, 高比表

面積・高熱安定性のリン修飾ルチル型酸化チタンナノ結晶の合成, 第6回CJSフェスタ, 2016.

林 洋介, 高岸真優, 岩本伸司, 高表面積をもつリン修飾ルチル型酸化チタンナノ粒子の光触媒特性, 第119回触媒討論会, 2017.

林 洋介, 平井知美, 川田皓美, 岩本伸司, 種々のヘテロ元素で修飾したルチル型酸化チタンナノ結晶の光触媒特性, 第120回触媒討論会, 2017.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://catal.chem-bio.st.gunma-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩本 伸司 (IWAMOTO Shinji)
群馬大学・大学院理工学府・准教授
研究者番号: 50252482

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし