

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
群馬大学大学院理工学府	准教授	岩本伸司

研究テーマ 色素増感太陽電池を用いるバイオ廃棄物からの水素製造

研究報告

1. 研究の背景と目的

色素増感光電極は高性能の光電変換素子として注目されているが、これを水の分解による水素製造に用いた研究は極めて少ない。これは、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、また、電極材の酸化チタンの伝導帯準位が水素生成準位に比べ僅かに高いだけで十分ではないことの2つの問題があるためと考えられる。本研究では、耐水性の高い有機増感色素を結合させた色素増感型の光触媒を調製し、その可視光照射下での水素生成能について調べ、本反応系の有効性を検証することを目的とする。

2. 研究成果及び考察

【実験】酸化チタンのナノ結晶は、1,4-ブタンジオール中にTi源のチタンテトライソプロポキシドを加え、オートクレーブ中、290℃で2時間加熱して合成し、これをアセトンで洗浄、風乾したのち、空气中、500℃で1時間焼成したものを用いた。得られた酸化チタン粉末をジニトロアンミン白金(II)硝酸とエタノールを含む水溶液中に分散させ、アルゴンガスでバブリングして脱気したのち、キセノンランプを用いて照射を行ってPtを光析出させ、Pt担持酸化チタンを調製した。得られた試料を図1に示す種々の色素を含むエタノール溶液に加え、24時間、暗所で静置して吸着処理を行った。その後、メタノールおよび水で洗浄し、色素が酸化チタン表面に吸着した色素増感型のPt担持酸化チタン光触媒を調製した。

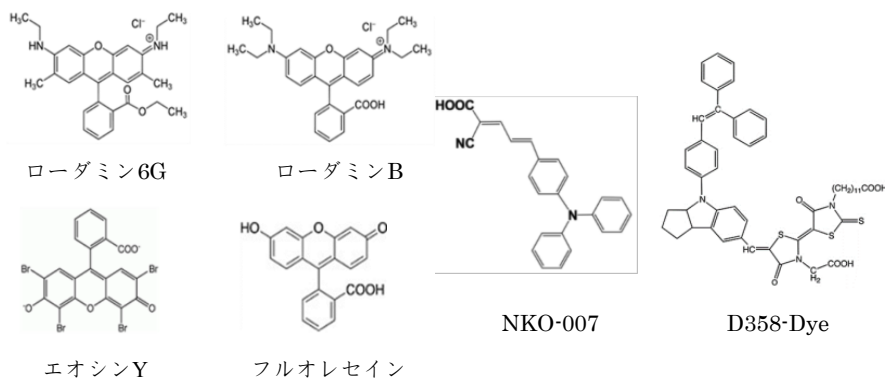


図1 用いた増感色素の構造.

色素増感Pt担持酸化チタンを用いた光照射下での水素生成反応は、以下のようにして行った。まず上記の方法で得られた試料を、pHを7に調整した0.79 Mトリエタノールアミンの水溶液に加え、アルゴンガスでバブリングして脱気したのち、シリコンゴムで密閉した。これにキセノンランプおよびL-42カットオフフィルターを用いて可視光を照射し、所定時間後に系内の気体をガスクロマトグラフで分析し、水素の生成量を求めた。また、試料の物性測定として、XRD、BET比表面積、拡散反射UV-vis吸収スペクトルの測定を行った。

【結果と考察】ローダミン6GおよびローダミンBを用いた場合、吸着処理後の試料は白色であり、色素の吸着はほとんど起こらなかった。これは等電点が6付近である酸化チタンの表面が、吸着処理後

に水で洗浄した際に正に帯電し、カチオニックな色素が脱離したためと思われる。一方、図2に示すようにエオシンY、フルオレセイン、NK0-007、D358-Dyeを用いた場合には、吸着処理後に可視光域に吸収を持つ試料が得られ、色素が吸着していることが示唆された。可視光域の吸収は、エオシンYやフルオレセインの場合に比べ、NK0-007 およびD358-Dyeの方が大きく、これらの色素では吸着量が多いことが示唆された。今回の実験では、吸着処理をエタノール溶液を用いて行ったが、溶媒の種類など処理条件を変えることで吸着量は増加させることができると考えられ、この点については今後さらに詳しく検討していく必要があると考えられる。

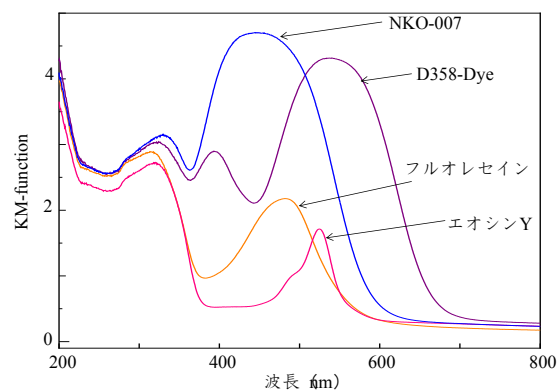


図2 色素吸着後の試料のUV-visスペクトル。

図3には、種々の色素を吸着させたPt担持酸化チタン光触媒による水素生成量の変化を示す。Pt担持酸化チタンでは、水素の生成はみられないが、これは反応をカットオフフィルターを用いて可視光のみを照射される条件で行ったため、可視光域に吸収を持たないアナタース型酸化チタンでは光触媒作用が発現しないためである。一方、エオシンY、フルオレセイン、NK0-007 およびD358-Dyeで修飾した試料では、いずれも水素の生成が認められた。しかしながら、エオシンYを用いた場合には、光照射後約3時間で水素生成量が一定になり、またフルオレセインおよびNK0-007を用いた場合でも数時間後には水素生成速度が遅くなる傾向がみられた。6時間の光照射後、エオシンYを吸着させた試料は白色になっており、またフルオレセイン、NK0-007を吸着させた試料でも退色が認められ、これらの色素は分解していることが示唆された。これに対し、D358-Dyeを用いた場合には、水素生成速度は遅いものの、6時間後も安定した水素生成能を示し、また試料の色の変化も認められなかった。これはこの色素にはカルボン酸基を2つあるため酸化チタン表面との結合が強く、脱離しにくいことによると考えられる。

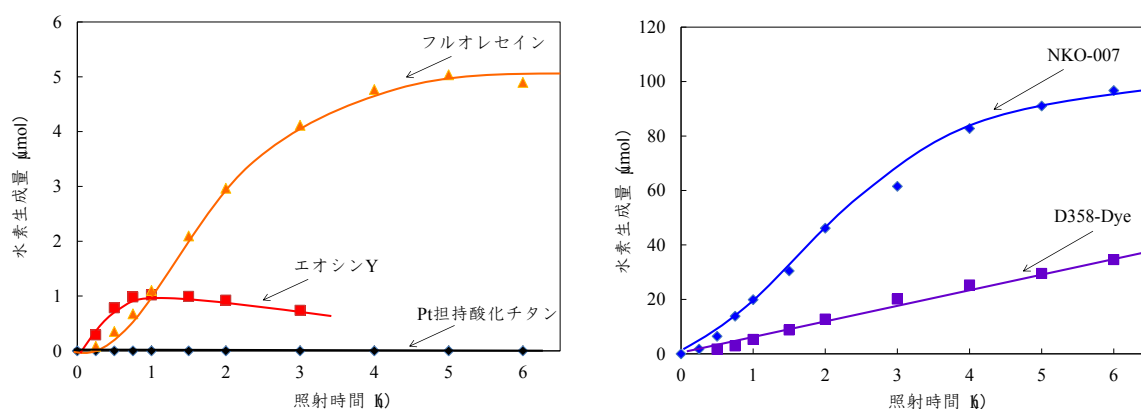


図3 色素増感型Pt担持酸化チタン光触媒による可視光照射下での水素生成反応結果。

3. 将来展望

本研究では、2つのカルボン酸基をもつ色素を用いて作製した色素増感型光触媒が有機物を含む水溶液からの水素生成反応に対して、安定した活性を示すことが見出された。今後、増感色素の構造について詳細に検討することで耐久性および水素生成能を向上させることができると考えられる。また半導体酸化物ナノ粒子についても高比表面積化・高準位化することでさらに性能向上を図れるものと考えられる。将来的には種々の有機物を含む廃液に適用し、廃液処理とエネルギー変換を同時に行う高効率の水素エネルギー製造システムを構築し、その有効性についても検討を進める計画である。

4. 研究発表

・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, 山口 聡, 川田皓美, 岩本伸司, 第118回触媒討論会, 2016年9月.