

糖類の光触媒分解を利用した光化学電池

錦織広昌, 小澤恒太, 高山 凌
信州大学工学部

Photochemical cells using photocatalytic degradation of saccharides

H. Nishikiori, K. Ozawa & R. Takayama
Faculty of Engineering, Shinshu University

キーワード: 光化学電池, 糖類, チタニア, 光触媒, 分解

Keywords: Photochemical cell, Saccharide, Titania, Photocatalysis, Degradation

1. 諸言

光触媒は、光照射下で有機物を酸化分解させることができる物質であり、有機廃棄物の処理に利用できる¹⁻³⁾。光触媒作用の応用技術を用いた光化学電池では、有機廃棄物を酸化分解して(燃焼させて)処理すると同時に電気エネルギーを得ることが可能である⁴⁻⁶⁾。有機物を燃料として、光触媒作用により発電することから、光燃料電池とも呼ばれる。身近にある有機廃棄物には、生ごみ、枯草、建築廃材などがあり、構成分子の多くはセルロース等の糖類である。これらは容易に入手でき燃料として有効活用が期待される。本研究では、有機廃棄物のモデル化合物として、単糖類、二糖類、多糖類を用いた。種々の糖類を電解液に溶解し、チタニアによる光触媒分解特性と、チタニア薄膜をアノードとして用いた際の光電流特性との関係を明らかにすることを目的とした。これらの糖類が光化学電池の燃料物質として有効であるかを検討した。

2. 実験

(1) 試料調製

糖類には単糖類であるグルコース、二糖類であるセロビオース、スクロース、多糖類であるデンプン、セルロースを用いた。電解液には、酸性の生成物の観測を容易にするためにpH 14の水酸化ナトリウム水溶液を用いた。光触媒にはチタニア粉末(日本アエロジル P-25)を用いた。

チタニア粉末 0.25 g とポリエチレングリコール(平均分子量 20,000) 0.44 mL と濃硝酸 0.25 mL を乳鉢で混合しペースト状にした。酸処理したFTO膜付きガラスに、チタニア粉末のペーストを塗布し、500°Cで30分間焼成した。これを光電

気化学測定用の作用電極とした。

(2) 試料の形態および結晶構造の同定

電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM, Hitachi S-4100)を用いて作用電極の表面および断面の形状を観察した。試料台の上にカーボンテープで電極の断片を固定し、白金をスパッタコーティングして観察試料とした。

X線回折装置(XRD, Rigaku SmartLab)を用いて、Cu K α 線の照射下で作用電極のX線回折パターンを測定し、結晶構造を同定した。

(3) 糖類の光触媒分解

電解液 30.0 mL に糖類とチタニア粉末 0.100 g を混合し、暗条件で15時間攪拌し吸着平衡に達した後、紫外光照射を行った。糖類の濃度は、すべてグルコース単位で0.900 mol L⁻¹に調整した。セルロースのみ懸濁液の状態であったが、その他の糖類は溶解した。紫外光源には水銀ランプ(0.80 W cm⁻², セン特殊光源 HB-100-A)を用いた。ブランク試料として用いた水酸化ナトリウム水溶液も測定ごとの条件を合わせるため、測定試料と同様に暗所での攪拌および紫外光照射を行った。フーリエ変換赤外分光光度計(島津IRPrestige-21)を用いて、光照射時間毎に糖類のFTIRスペクトルを測定し、主要ピークの強度変化を観測し、これらの分解過程を観測した。測定前に、濾過または遠心分離によって光触媒を電解液から取り除いた。

(4) 分解による電流の観測

チタニア電極を作用極、白金蒸着板を対極、水酸化ナトリウム水溶液およびこれに糖類を溶解させた溶液を電解液として用い、光電流スペクトルおよび電流-電圧(J - V)特性を測定した。光電流

スペクトルは、蛍光分光光度計（島津 RF-5300）を用いてバンド幅 20 nm で紫外・可視光領域 (300~400 nm) を 10 nm ごとに分光したキセノン光を照射し、短絡電流の値をデジタル・マルチメーター(ADC 7461A)で測定した。*J-V* 特性は、同様に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（北斗電工 HSV-100）により測定した。

3. 結果と考察

(1) 試料の形態および結晶構造

図 1 に作用電極試料の表面と断面の SEM 像を示す。表面の像より、試料が 20~30 nm 程度の大きさの粒子からなることを確認した。これは、原料のチタニア粉末の粒径を反映している。断面像より、膜厚は 8 μm 程度であった。

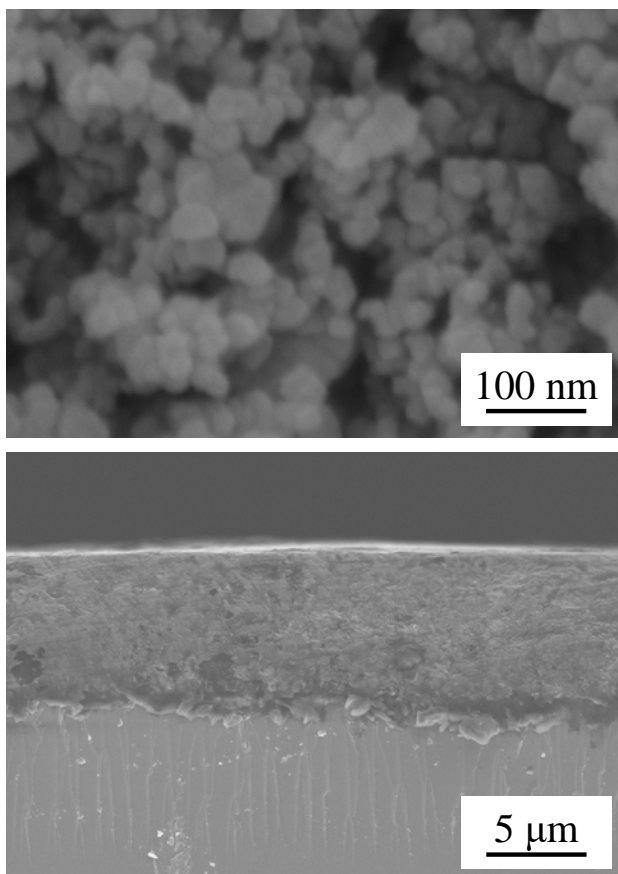


図 1 作用電極の表面および断面 SEM 像

図 2 に作用電極の XRD パターンを示す。原料のチタニア粉末の結晶相を反映し、主相がアナターゼ相であり、ルチル相が共存する回折パターンが見られた。これも原料のチタニア粉末のものと一致した。

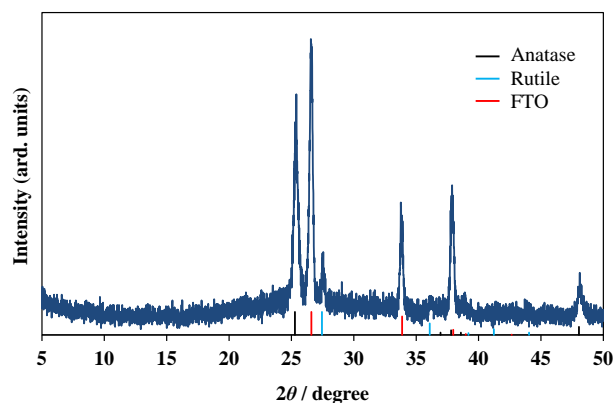


図 2 作用電極の XRD パターン

(2) 糖類の光触媒分解

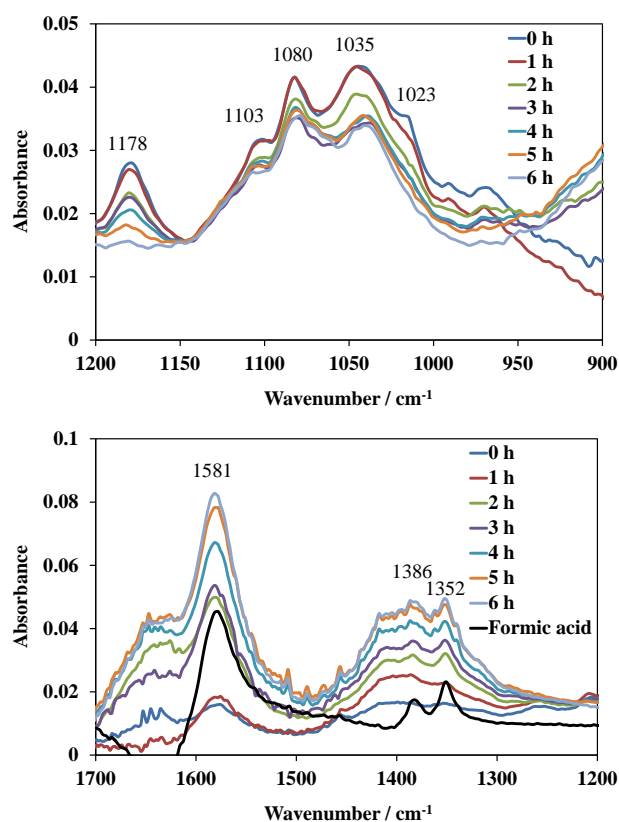


図 3 グルコース溶液の紫外光照射時間毎に測定した FTIR スペクトル

図 3 に単糖類であるグルコース溶液の紫外光照射時間毎に測定した FTIR スペクトルを示す。グルコースと分解生成物に対応する波数範囲を示す。紫外光照射時間に伴いグルコースに帰属される 1178, 1103, 1080, 1035, 1023 cm^{-1} のピーク強度の減少が観測でき^{7,8)}、グルコースが分解されたことがわかる^{6a)}。また、生成物のスペクトル範囲のグラフにはギ酸のスペクトルも示すが、グルコースの分解に伴い、ギ酸に帰属される^{9,10)} 1581,

1386, 1352 cm^{-1} のピーク強度の増加が確認された。また、1650 cm^{-1} 付近と 1400 cm^{-1} 付近には炭酸イオンに帰属されるピークが観測され¹¹⁻¹³⁾、こちらもギ酸と同様にピーク強度の増加が確認できた。炭酸イオンは二酸化炭素の塩基性水溶液中の形である。

これらの結果より、紫外光照射に伴いグルコースの分解および分解生成物の生成を観測することができた。

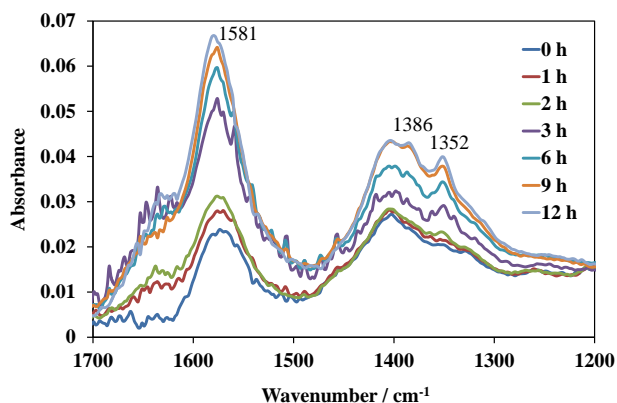
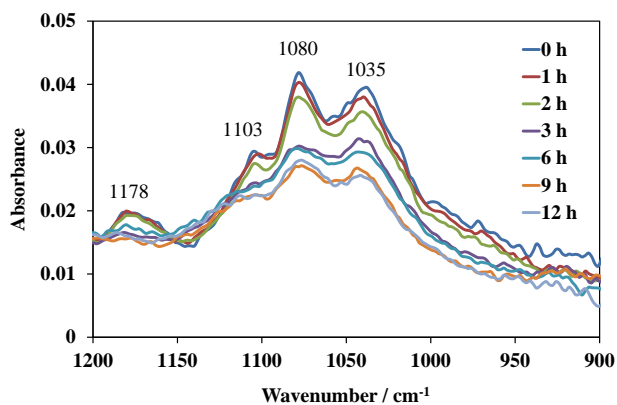


図4 セロビオース溶液の紫外光照射時間毎に測定した FTIR スペクトル

図4, 5 にそれぞれ二糖類のセロビオースおよびスクロースの分解の結果を示す。紫外光照射時間に伴い、それぞれセロビオースに帰属される 1178, 1103, 1080, 1035 cm^{-1} 、スクロースに帰属される 1130, 1040, 999, 924 cm^{-1} のピーク強度が減少した。グルコースと同様にギ酸に帰属されるピーク強度が増加した。セロビオースのピークは構成要素であるグルコースに一致した。糖類の分解および分解生成物としてギ酸の生成を観測することができた。これら二糖類の分解でも、炭酸イオンの生成が見られた。

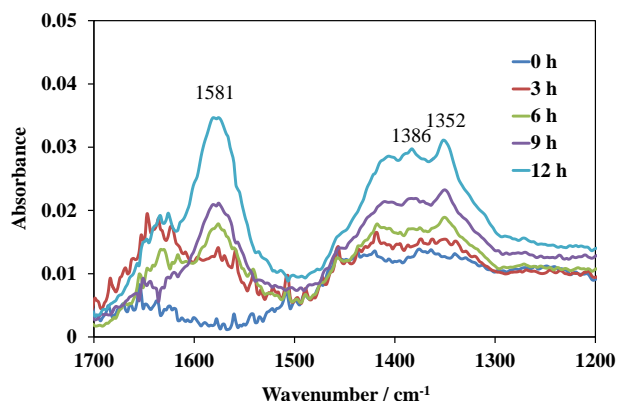
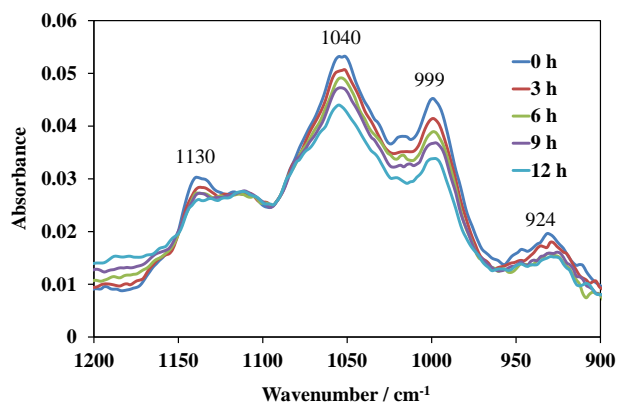


図5 スクロース溶液の紫外光照射時間毎に測定した FTIR スペクトル

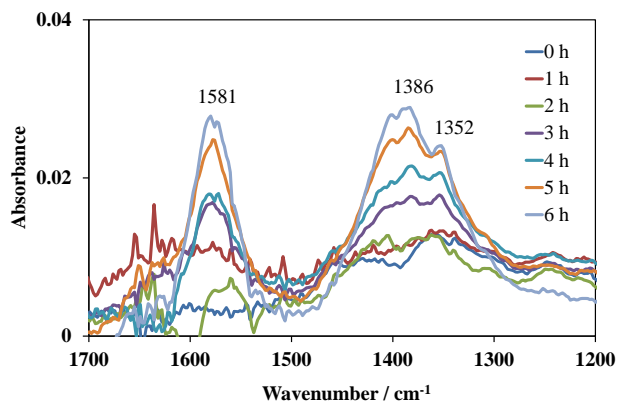
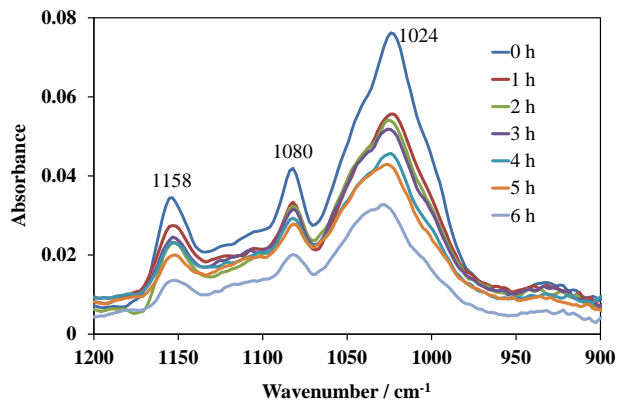


図6 デンプン溶液の紫外光照射時間毎に測定した FTIR スペクトル

図 6 に多糖類であるデンプンの分解の結果を示す。紫外光照射時間に伴い、デンプンに帰属される $1158, 1080, 1024 \text{ cm}^{-1}$ のピーク強度の減少を観測した^{6b)}。分解生成物については、グルコースと同様にギ酸と炭酸イオンの生成を観測した。

図 7 に多糖類であるセルロースの分解の結果を示す。セルロースは難溶性のため、懸濁液の状態で行った。 1040 cm^{-1} に比較的低分子量でわずかに溶解したセルロースのピークを観測した。セロビオースに類似したピークであった。また、3 時間照射以降においては、 1633 cm^{-1} に炭酸イオンに帰属されるピーク強度の増加が見られた。9 時間照射以降では、 1392 cm^{-1} にギ酸に帰属されるピーク強度の増加も確認された。

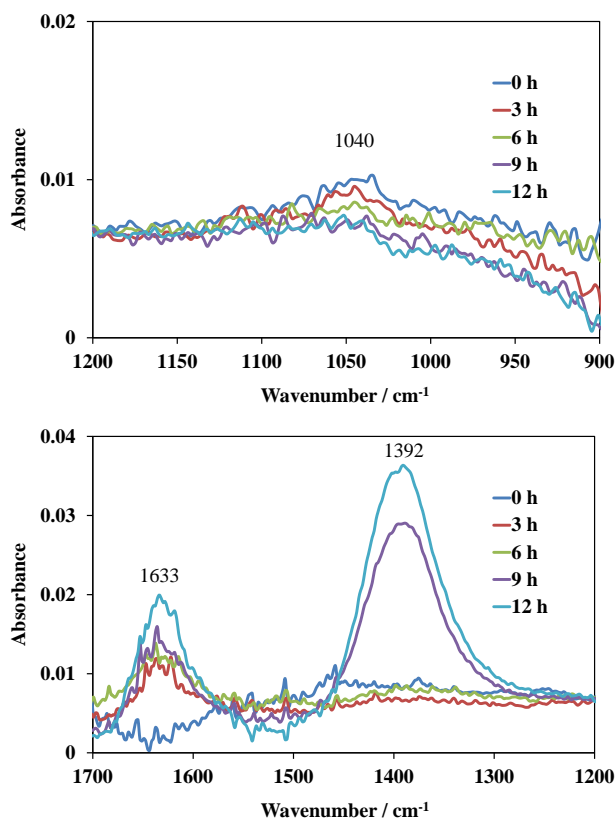


図 7 セルロース懸濁液の紫外光照射時間毎に測定した FTIR スペクトル

以上の結果より、全ての糖類で分解と生成物を観測することができた。これらの反応はチタニア電極上でも可能であり、本研究で用いた系は光化学電池の燃料物質として利用できる。

図 8 に各糖類の 6 時間の光触媒分解における各糖類の濃度変化とギ酸の濃度変化を示す。明らかに反応が遅かったセルロースとスクロースを除いた 3 種の糖類の分解速度はほとんど同じであ

ったが、ギ酸の生成速度はセロビオースが最も速く、次いでデンプン、グルコースの順であった。

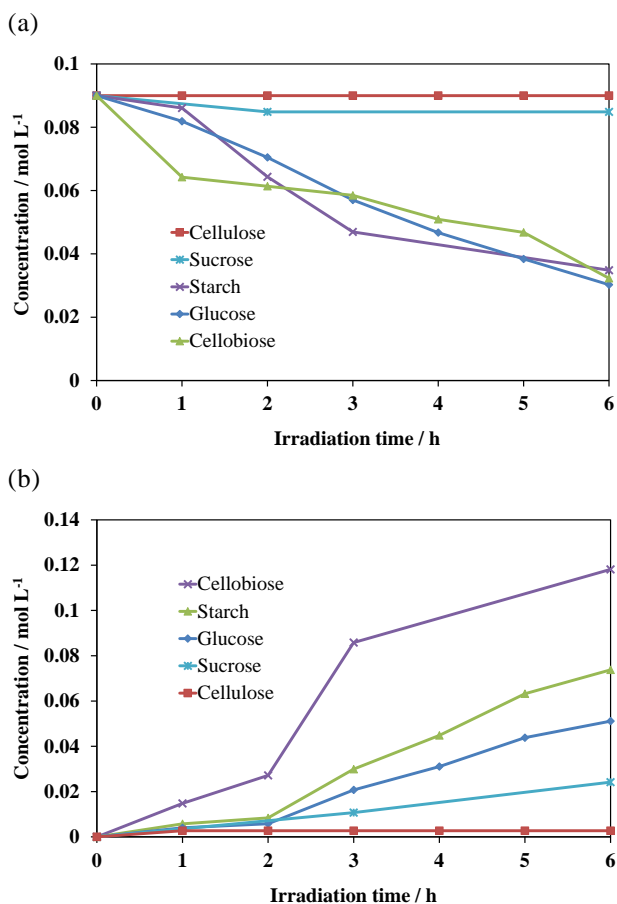


図 8 各糖類の光触媒分解における(a)各糖類の濃度変化と(b)ギ酸の濃度変化

図 9 はグルコースの 6 時間の光触媒分解における炭酸イオンの濃度変化を示す。グルコースでは紫外光照射時間とともに炭酸イオンのピーク強度が徐々に増加した。その他の糖類に比べ、顕著に炭酸イオンの増加が見られる。二糖類、多糖類と分子が大きくなるほど炭酸イオンの生成量は減少する傾向があった。

グルコース、セロビオース、デンプンの分解速度はほとんど同じであったが、ギ酸の生成速度を比較するとグルコースが最も遅かった。これは、グルコースが中間生成物のギ酸を経て二酸化炭素にまで最も速く分解するためと考えられる。また、二糖類の分解およびギ酸の生成速度は、セロビオースがスクロースより速かったが、これは、セロビオースが還元性をもちギ酸に酸化分解されやすいのに対して、スクロースは還元性が低いためと考えられる。

以上の結果より、糖類の分解特性には分子の大

きさと還元性の官能基が関与することがわかる。

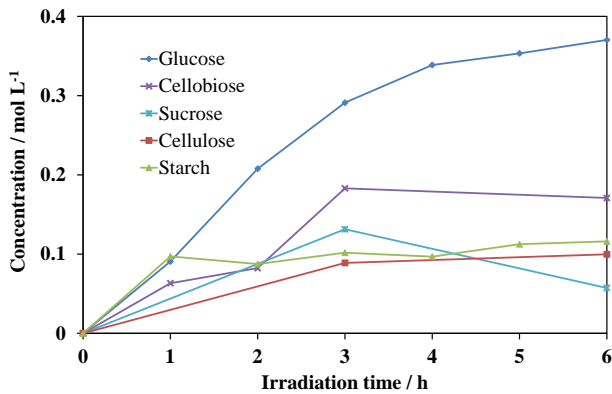
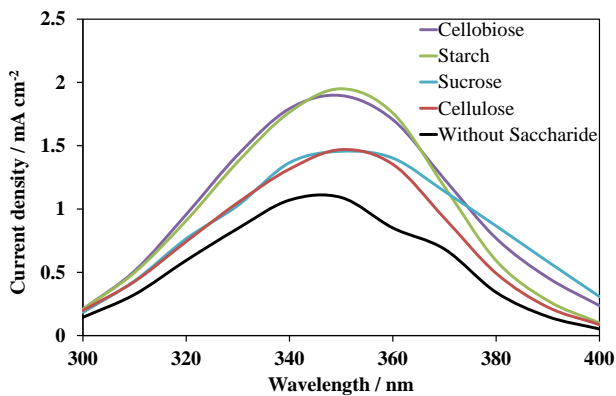


図9 各糖類の光触媒分解における炭酸イオンの濃度変化

(3) 光電流特性

(a)



(b)

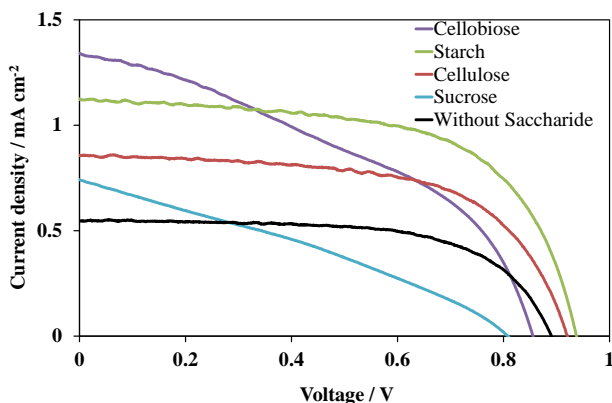


図10 チタニア作用電極を用いて各糖類を含む電解液中で測定した(a)光電流スペクトルおよび(b) J - V 曲線

各糖類について、光電流スペクトルおよび J - V 曲線の測定を行ったが、グルコースについては反応が非常に激しくおこり、測定中に白金コーティングが剥がれるため、データの取得が困難であっ

た。よって、グルコースを除く糖類を含む電解液および糖類を含まない電解液の計5種類の系の結果を比較した。図10に光電流スペクトルおよび J - V 曲線を示す。光電流スペクトルの長波長側の立ち上がりは、チタニアの吸収端に対応し、光触媒反応によって生じた光電流であることがわかる⁹⁾。糖類を含まない電解液においても、水の分解がおこるために光電流が得られる。糖類を添加することで電流値が増加し、糖類の酸化分解が電流発生に寄与していることを確認した⁹⁾。光電流スペクトルの y 軸の値と J - V 曲線の y 軸切片の値は、どちらも短絡電流密度であり、各糖類による結果は対応した。

糖類の種類による電流値の違いは、分子の大きさおよび還元性、すなわち酸化のされやすさに依存する。スクロースが最も低い電流値を示したのは、還元性の官能基をもたないためである。糖類の種類による光電流値の序列は、分解速度に対応する結果となった。

セルロースでは、水に溶解せず大きな粒子のまま分散しているため分解速度が遅いが、分解により光電流発生に寄与していることが確認された。

4. まとめ

チタニア粉末の光触媒作用により、糖類であるグルコース、セロビオース、スクロース、デンプン、セルロースが分解され、それに伴い酸および二酸化炭素が生成されることを確認した。単糖類であるグルコースは、チタニアとの接触効率がよく、酸化分解がより進行したため、最も速く二酸化炭素まで分解された。セロビオースは還元性をもつため、同じ二糖類のスクロースより酸に分解されやすいことがわかった。糖類の分解特性には分子の大きさと還元性の官能基が関与することがわかった。

光電流スペクトルおよび J - V 曲線を測定することにより、各糖類の光触媒分解の速度と電流値との関係がよく対応し、光触媒反応による酸化分解が電流発生に寄与していることを確認した。

水に難溶であるセルロースは、懸濁液の状態でも分解され、光電流発生に寄与することが明らかになり、光化学電池の燃料として十分利用可能であることがわかった。有機廃棄物処理と発電において、今後さらなる発展が期待される。

本研究はJSPS 科研費 JP15K05472 の助成を受けたものである。

【参考文献】

- 1) 藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也, *光触媒のしくみ*, 日本実業出版社, 東京 **2000**, 126.
- 2) 橋本和仁, 藤嶋 昭, *図解光触媒のすべて*, 工業調査会, 東京 **2003**, 260.
- 3) 山下弘巳, 田中庸裕, 三宅孝典, 西山 覚, 古南 博, 八尋秀典, 窪田好浩, 玉置 純, *触媒・光触媒の科学入門*, 講談社, 東京, **2006**, 104.
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) P.D. Vasko, J. Blackwell, J.L. Koenig, *Carbohydr. Res.* **1972**, 23, 407.
- 8) U. Damm, V.R. Kondepoti, H.M. Heise, *Vibrational Spectrosc.* **2007**, 43, 184.
- 9) M. Falk, A.G. Miller, *Vibrational Spectrosc.* **1992**, 4, 105.
- 10) K.D. Dobson, A.J. McQuillan, *Langmuir* **1997**, 13, 3392.
- 11) J.J. Max, C. Chapados, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 3324.
- 12) T. Berger, J.M. Delgado, T. Lana-Villarreal, A. Rodes, R. Gómez, *Langmuir* **2008**, 24, 14035.
- 13) K. Jiang, K. Xu, S. Zou, W.B. Cai, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4861.

(原稿受付 2017. 3. 6)