

広時間領域での物質移動観測に基づいたバイオマスからの水素生成反応の制御

信州大学工学部物質化学科 教授 錦織 広昌

1. 緒言

世界的なエネルギーの供給を安定的に行うためには、地域分散が可能な多様な再生可能エネルギーの開発が求められる。水分解による水素生成に加え、バイオマス等の有機廃棄物からの直接水素生成は、省プロセスで廃棄物処理とクリーンな燃料の生産を同時に達成できる点で、注目すべき技術となる。光触媒や電極触媒により、水分解のみならず、水を含み燃焼熱利用が難しい有機物の分解・改質でも水素燃料の直接生成が可能になる。有機物分解は水分解より反応が高効率に進行し、理想的な完全循環が可能な水分解による水素生成を補完する水素燃料供給の役割を果たす。

これまでの触媒研究は、触媒自体の高性能化や助触媒による高機能化が多いが[1]、最終的な触媒性能を決定づけるためのアプローチとして、表面における分子の反応の本質的な理解と制御の重要性が増している[2]。有機物や水の分解から水素を得る触媒反応では、反応物から触媒粒子表面（助触媒等の活性部位）へのプロトンの授受の過程が重要である。最近、われわれの研究グループでは、光・電極触媒表面をホスホン基を有する化合物で修飾し、その表面にプロトンの濃度調整機構を付与し、プロトンの供与と受容を円滑にすることで、水素生成効率を向上させることに成功した[3]。しかし、触媒表面の分子修飾の試みは少なく、プロトンの移動過程を観測した例はない。また、バイオマスの（光）触媒分解の例[4,5]も少なく、水素生成とその副生成物であり様々な用途で利用可能な部分酸化物生成については、適切な反応制御が必要である[6]。光触媒電極を用いて水溶性有機物の完全分解（CO₂生成）により発電する光燃料電池の技術は多く報告されているが[7]、バイオマスから直接水素生成の反応制御に関する研究はまだ十分に行われていない。

一方、固体表面でのプロトン移動について、われわれは、有機色素をプローブ分子として用いた過渡分光法により解析する方法を開発した[8,9]。さらには、光・電極触媒表面において生成したプロトンが、表面官能基を介して助触媒上へ移動し還元されるという一連の微小挙動を広時間領域にわたって高感度に観測し、その結果に基づいて表面官能基修飾により効率的な水素生成への反応制御を行うことが重要となる。

本研究では、酸性度に敏感な有機色素分子フルオレセインをプローブ分子、セルロースをバイオマスのモデル物質として用い、酸化チタン光触媒表面でのセルロース分子の酸化反応に伴うプロトンの生成・移動過程、水素生成過程を過渡分光法により観測し、表面修飾による反応制御に発展させることを志向する。まずはその第一段階として、プロトンの生成過程のダイナミクスを観測した。さらに光電気化学分析により水素生成反応の検証を行った。

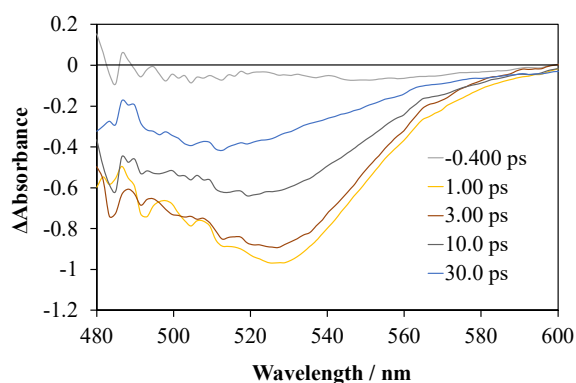
2. 過渡吸収法によるピコ秒領域のプロトン生成過程の観測

研究代表者は、以前よりフェムト秒パルスレーザーを用いたポンプ・プローブ過渡吸収分光測定による光触媒の反応過程の観察を検討してきた[8]。この手法をプロトン生成過程の観測に応用する。シリカガラス、酸化チタン膜付きシリカガラス、セルロースを吸着させた酸化チタン膜付きシリカガラス上にフルオレセイン色素を析出させて測定した過渡吸収スペクトルを図1に示す。励起直後から色素の光吸収に相当する480～580 nmの範囲で負の信号が現れ、通常の

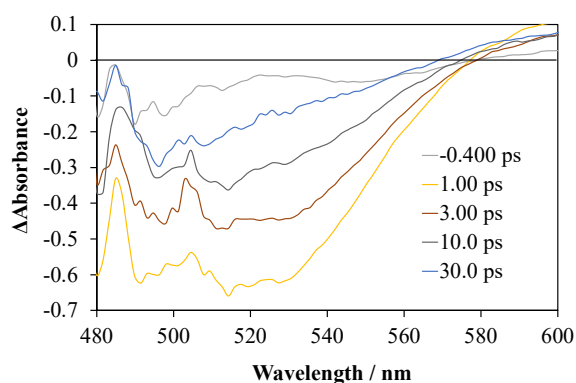
レーザ色素で観測される誘導放出と基底状態ブリーチングに帰属した[10]。350 nmの光励起により、酸化チタンだけでなく色素も励起されているためである。

図2に各試料の過渡吸収の時間プロファイルを示す。フルオレセインはアニオン種とジアニオン種との間にプロトン解離平衡(pK_a 6.4)があり、490 nmはアニオン種、520 nmはジアニオン種からの信号に帰属される。経過時間とともにこれらの信号強度は減衰し、数十～百ピコ秒のオーダーで色素の基底状態が回復した。また、二重指数関数のフィッティングにより得られたパラメータを表1に示す。この時間スケールでの酸化チタン表面における基底状態ブリーチングの回復速度をシリカガラス表面と比

(a)



(b)



(c)

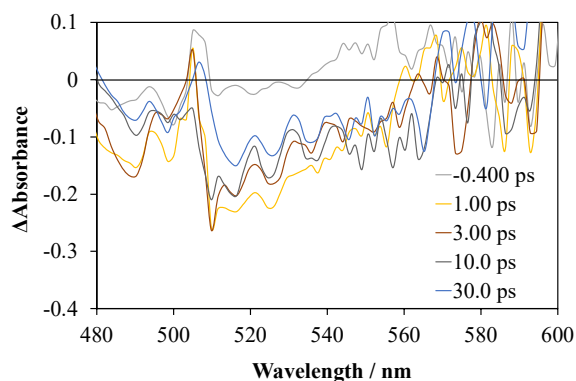


図1 (a)シリカ、(b)酸化チタン、
(c)セルロース吸着酸化チタン上の
フルオレセインの過渡吸収スペクトル

較すると、アニオン種が少し遅いのに対して、ジアニオン種は著しく速かった。すなわち、酸化チタンの光励起により、アニオン種からジアニオン種への脱プロトン化が起きていることを示唆しており、酸化チタン表面の塩基性化にともない、色素から酸化チタンへのプロトン移動が観測されたと結論する。これに対して、セルロースが存在する場合には、ジアニオン種の回復速度はセルロースの有無でほとんど変わらないが、アニオン種の回復は明らかに速くなる傾向がみられた。これは、セルロースの酸化分解によるプロトン生成の寄与があることを示唆している。

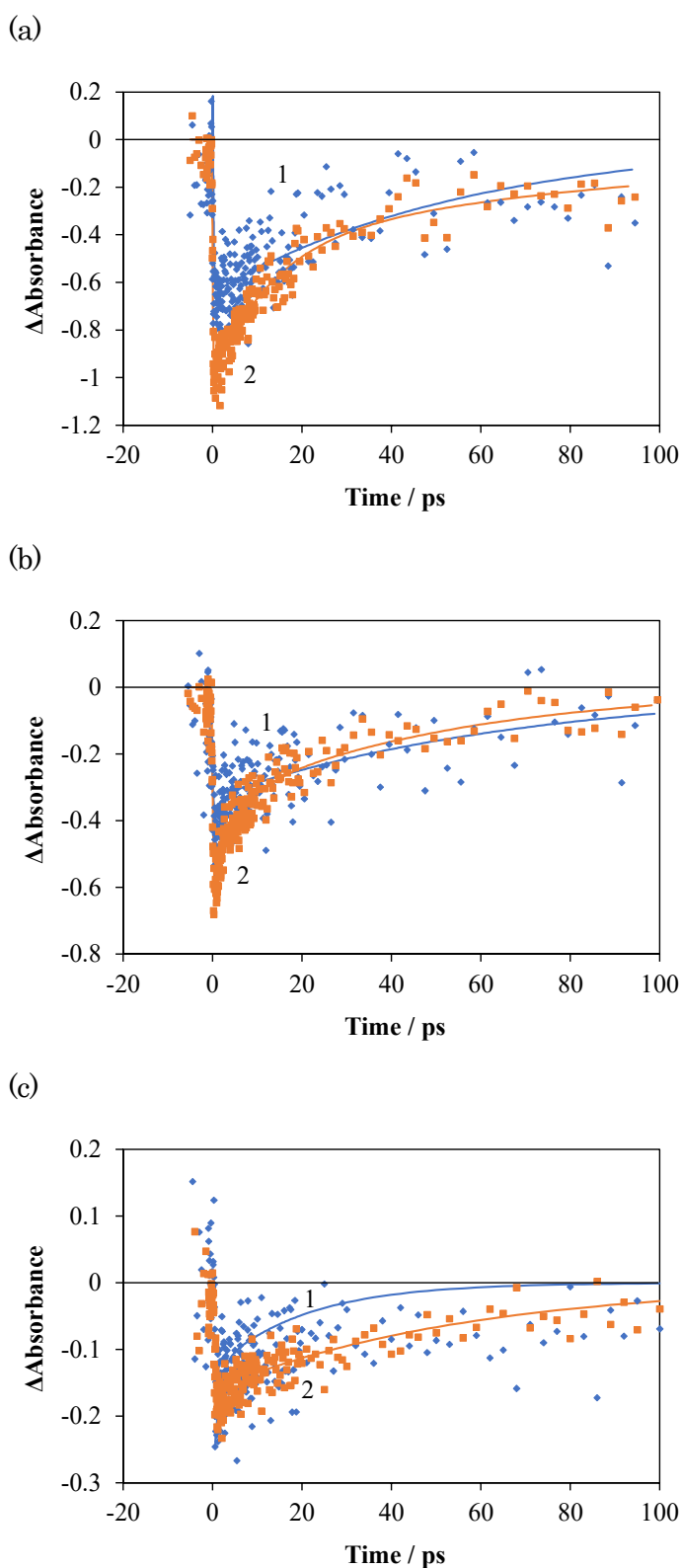


図2 (a)シリカ、(b)酸化チタン、(c)セルロース吸着酸化チタン上のフルオレセインの過渡吸収時間プロファイル
1: 490 nm 2: 520 nm

表1 シリカ、酸化チタン、セルロース吸着酸化チタン上のフルオレセインの過渡吸収
時間プロファイルの二重指数関数フィッティングから得られたパラメータ

	490 nm		520 nm	
	τ_1 /ps (A_1)	τ_2 /ps (A_2)	τ_1 /ps (A_1)	τ_2 /ps (A_2)
Silica	0.158 (1.000)	57.6 (0.509)	13.7 (1.000)	121 (0.452)
Titania	0.863 (1.000)	69.2 (0.510)	4.91 (1.000)	53.1 (0.378)
Cellulose- Titania	1.16 (1.000)	20.3 (1.054)	1.04 (1.000)	56.7(2.714)

3. 時間分解蛍光分光法によるナノ秒領域のプロトン生成過程の観測

フルオレセインの蛍光過程はサブピコ秒からナノ秒領域でおこる。この現象を、プロトン生成過程の観測へ応用し、シリカガラス上に作製したフルオレセイン色素吸着酸化チタン薄膜試料について、350 nm光のフェムト秒励起による時間分解蛍光測定を行った[9]。この時間分解蛍光スペクトルを図3に示す。紫外光励起後0.01 nsにおいて511 nmにピークを示し、0.02 nsには523 nmにレッドシフトした。その後は1.00 nsまで

ほとんどシフトは見られなかった。このシフトは酸化チタン表面の塩基性化によるフルオレセインのアニオン種からジアニオン種への変化(脱プロトン化)に起因している。一方で、シリカガラス上や、予め1時間UVランプ照射した酸化チタン薄膜では、0.01~1.00 nsでのピーク波長は520~526 nmで、ほとんどシフトは見られなかった。時間分解蛍光測定以前のUVランプ照射により表面が塩基性化しており、測定時にはすでにジアニオン種が主体であったと考えられる。

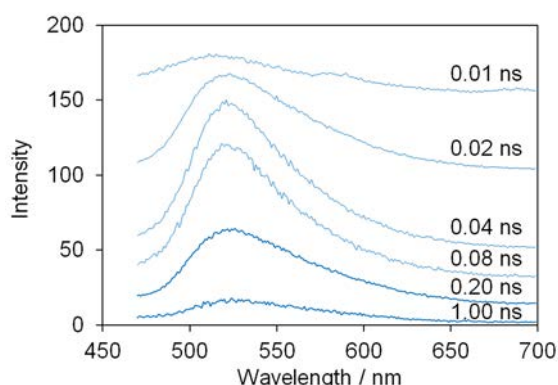


図3 酸化チタンに吸着したフルオレセインのフェムト秒励起による時間分解蛍光スペクトル[2]

図4はシリカガラス、酸化チタン膜付きシリカガラス、セルロースを吸着させた酸化チタン膜付きシリカガラス上にフルオレセイン色素を析出させた試料について測定した蛍光強度の時間プロファイルである。519 nmの蛍光強度変化をモニターしている。シリカガラス上では、過去の報告どおり0.45 nsと3.4 nsの寿命をもつ減衰成分が観測されている[9]。酸化チタン上では、過渡吸収データに対応した酸化チタン表面とフルオレセイン間での光誘起プロトン移動(色素の脱プロトン化)に起因する約10ピコ秒の時定数の蛍光強度の立ち上がりを観測した[9]。なお、予め1時間UVランプ照射した酸化チタン薄膜では、蛍光強度

の立ち上がりは見られなかった。蛍光強度の増大は、酸化チタンへの紫外光照射に伴う表面での塩基性水酸基の生成により、フルオレセインから酸化チタン表面へのプロトン移動がおこり、フルオレセインはアニオン種($\Phi = 0.37$)からより蛍光量子収率の高いジアニオン種($\Phi = 0.93$)へと変化したことを示している。これにより、過渡吸収法のみならずより簡便な時間分解蛍光法においても、固体表面でのプロトン移動過程を観測できることがわかった。

一方、セルロースが存在する場合には、この酸化分解によりプロトンが生成するため、蛍光強度の増加が抑制されることが予想される。実際に、セルロースが存在すると蛍光の立ち上がりがほとんど観測されなくなった。本研究では、この予想を支持する結果が得られた。また、未発表ではあるが過去の研究において有機ポリマーの分解でも同様な結果が観測されている。

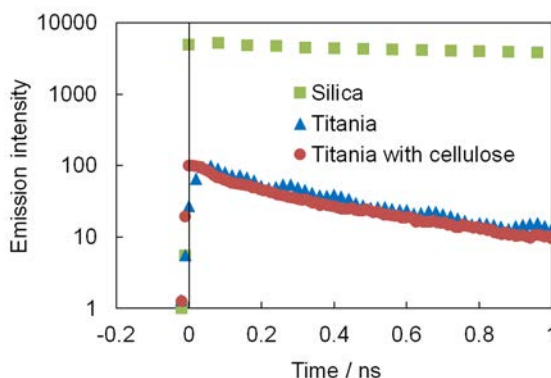


図4 シリカ、酸化チタン、セルロース吸着酸化チタン上のフルオレセインのフェムト秒励起による蛍光強度の時間プロファイル

4. 時間分解ラマン分光法によるマイクロ秒領域のプロトン生成過程の観測

フルオレセインの蛍光過程は励起後ナノ秒領域でおこるため、さらに長い時間領域での観測を行うには、基底状態でのフルオレセインの観測が必要となる。過去に赤外分光よりラマン分光のほうが高感度に測定できたため、時間分解ラマン分光を行った。図5に酸化チタン上のフルオレセインのラマンスペクトルと、酸化チタンおよびセルロース吸着酸化チタン上のフルオレセインについてラマン強度の時間プロファイルを示す。ラマンスペクトルでは、 1600 cm^{-1} と 1640 cm^{-1} にそれぞれアニオン種とジアニオン種に特徴的なキサンテン骨格C-C伸縮とキノン様COおよびCC伸縮ピークが観測される[8]。この2つのピークにおける 350 nm 光のナノ秒励起によるラマン強度の時間変化をみると、酸化チタン上では、アニオン種とジアニオン種にそれぞれ減少と増加を確認した。この強度は10数マイクロ秒の間で継続することがわかった。これに対して、セルロースが存在すると光励起によるラマン強度の変化が小さくなり、アニオン種からジアニオン種への変化が小さくなったことが示唆される。セルロースの酸化分解によるプロトン生成が寄与していると考えられる。

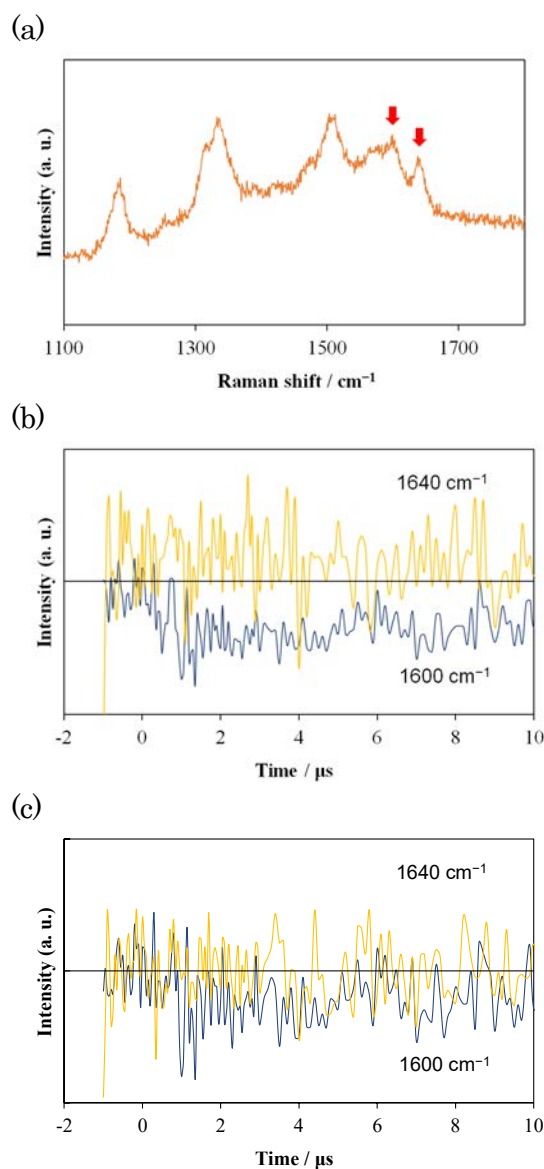


図5 (a)酸化チタン上のフルオレセインのラマンスペクトル、
 (b)酸化チタンおよび(c)セルロース吸着酸化チタン上の
 フルオレセインのラマン強度時間プロファイル

5. 光電気化学分析による定常状態での水素生成過程の観測

酸化チタンのナノ粒子からなるペーストを透明導電膜付きのガラス基板に塗布して400℃程度で焼成すると、多孔質の酸化チタンの光アノードを簡単に作製することができる[4,5]。多孔質構造により、多くの吸着・反応サイトが形成され、有機反応物が膜内部に拡散しやすく、大きな分子の反応にも有効になる。白金をカソード、有機物の水溶液を電解液として用い、外部回路での発電を行うことができる[7]。一方で、バイオマスの主成分であるセルロースは水に不溶であり、水に分散させただけでは光アノード上での接触効率が低く、十分な発電性能が得られない。そこで、接触性を高めるために光アノード上にセ

ルロースを固定化することが有効だと考えられる。セルロースはある種のイオン液体に溶解するため、イオン液体を用いて溶液を調製し、酸化チタン光アノード上に塗布して水で洗浄することにより、セルロースの膜を作製した[11]。図6は多孔質酸化チタン光アノードとそれらにセルロース膜をコーティングした光アノードの電流-電圧曲線を示している。この方法により、固体のセルロースでも光触媒との接触性を高めることで十分な発電特性を得ることに成功した[4]。

しかし、この条件での電流密度の時間変化を観測すると、観測開始から20分程度でほぼ反応が進行しなくなることがわかった。酸化チタン光アノード上に密に接触していたセルロースの分解とともに、両者の接触性が低くなるためである。反応を持続するためにはセルロース分子の光触媒表面近傍への連続的な供給が必須であり、やはりセルロースを水に溶解させることが求められる。幸いなことに、セルロースは強塩基性の水溶液への分散性が高く、凍結と解凍プロセスにより、常温の水溶液が生成可能であることがわかった[12]。セルロースの水溶液が調製できると、燃料としての利用範囲が著しく拡大する。電極触媒を用いて、光がなくても発電できる直接セルロース燃料電池の実現も可能となる[13-15]。ただし、光触媒を用いた光燃料電池では、光励起エネルギーに相当する分だけ高い出力が得られるところが優位な点である。

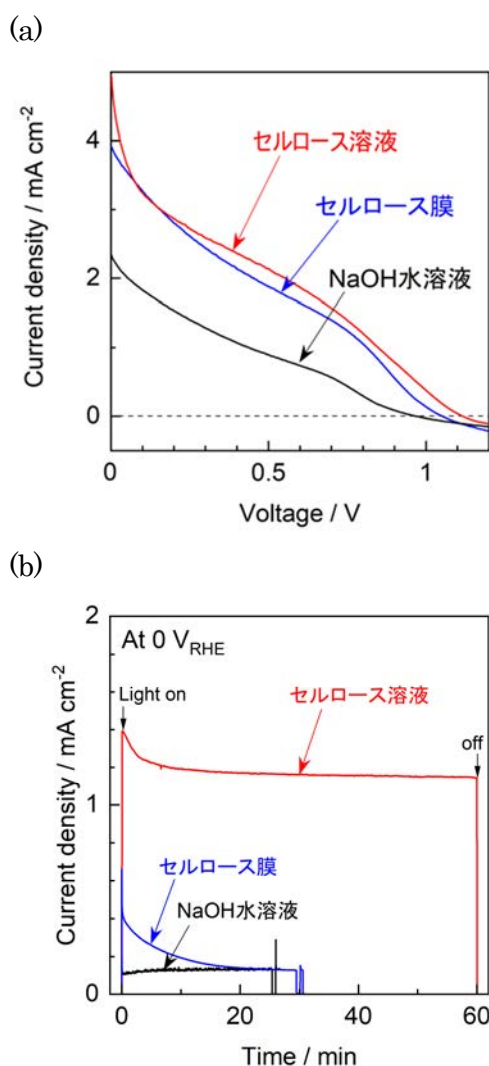


図6 セルロース膜およびセルロース水溶液を用いて測定した多孔質酸化チタン光アノードの
(a)電流-電圧曲線と(b)光電流密度
(対可逆水素電極0 V) の時間変化

ある条件において、セルロース膜とセルロース溶液を用いた光燃料電池の特性を比較してみると、図6に示すように両者は同等の発電性能を示し、光電流の持続性も大幅に改善された[5]。さらに、アルゴンガスを用いた酸素ページにより、カソード上での酸素還元反応を抑えることで、図7のようにセルロースからの直接水素生成を確認した。多孔質酸化チタン光アノードの電流と流れた電荷量から算出した水素生成量($e^-/2$)を示している。実際に生成

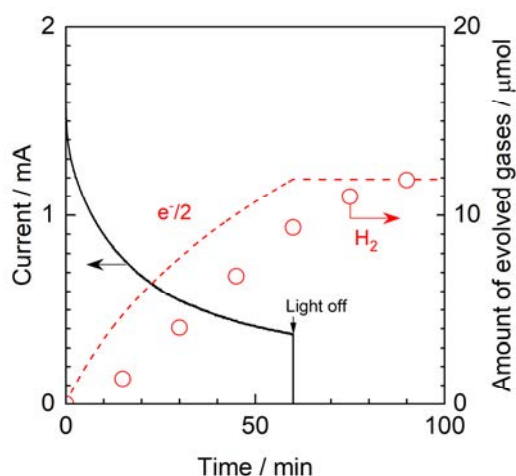


図7 セルロース水溶液中における多孔質酸化チタン光アノード上の電流および生成した水素量の変化

した水素の量はこれにほぼ対応しており、外部バイアスなしでセルロースより水素生成を進行させることが可能であることを示した。

6. 総括

研究代表者は、セルロースをバイオマスのモデル物質として用い、光触媒表面でのセルロース分子の酸化反応に伴うプロトンの生成・移動過程、水素生成過程を過渡分光法により観測し、表面修飾による反応制御に発展させることを目指している。本研究ではその第一段階として、有機色素分子フルオレセインをプローブ分子として用い、プロトンの生成過程のダイナミクスをピコ秒からマイクロ秒にかけての広い時間領域で観測した。

ピコ秒領域では、過渡吸収分光法により、酸化チタンの光励起にともなうフルオレセインの脱プロトン化に対して、セルロースの酸化分解により脱プロトン化の抑制がみられ、セルロースの酸化分解によるプロトン生成の寄与があることを確認した。ナノ秒領域では、時間分解蛍光法により同様の過程を観測し、ナノ秒領域でもプロトン生成が継続していることを確認した。マイクロ秒領域では、時間分解ラマン分光法により、フルオレセインのイオン種の変化はみられず、プロトン生成過程が既に完了していることを示唆する結果を得た。酸化チタンは光酸化力が強い光触媒として知られているため、有機物の酸化分解によるプロトン生成が、照射後ピコ秒の領域から効率よく進行することは、予想通りの結果であるといえる。今後は、酸化チタン以外の光触媒の酸化能を評価することにより汎用性の拡張が期待される。また、同様に生成したプロトンの還元反応による水素生成過程についても評価が可能である。

さらに本研究では光電気化学分析により、酸化チタン光触媒上において、定常的なセルロースの酸化分解により化学量論に相当する水素生成反応が進行することを検証すること

ができた。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21世紀財団 2021年度技術研究助成の支援のもとに実施されたものであり、ここに謝意を表す。

参考文献

- [1] Q. Wang, K. Domen, “Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: mechanisms, challenges, and design strategies.” *Chem Rev.*, 120, 919-985, 2020.
- [2] Y. Gao W. Nie, X. Wang, F. Fan, C. Li, “Advanced space- and time-resolved techniques for photocatalyst studies.” *Chem. Comm.*, 56, 1007-1021, 2020.
- [3] Y. Kageshima, T. Kawanishi, D. Saeki, K. Teshima, K. Domen, H. Nishikiori, “Boosted hydrogen-evolution kinetics over particulate lanthanum and rhodium-doped strontium titanate photocatalysts modified with phosphonate groups.” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60, 3654-3660, 2021.
- [4] Y. Kageshima, T. Yoshimura, S. Koh, M. Mizuno, K. Teshima, H. Nishikiori, “Photoelectrochemical complete decomposition of cellulose for electric power generation.” *ChemCatChem*, 13, 1530-1537, 2021.
- [5] Y. Kageshima, H. Wada, K. Teshima, H. Nishikiori, “Hydrogen evolution and electric power generation through photoelectrochemical oxidation of cellulose dissolved in aqueous solution.” *Appl. Catal. B*, 327, 122431, 2023.
- [6] M. Antoniadou, D. I. Kondarides D. Labou, S. Neophytides, P. Lianos, “An efficient photoelectrochemical cell functioning in the presence of organic wastes.” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94, 592-597, 2010
- [7] M. Kaneko, J. Nemoto, H. Ueno, N. Gokan, K. Ohnuki, M. Horikawa, R. Saito, T. Shibata, “Photoelectrochemical reaction of biomass and bio-related compounds with nanoporous TiO₂ film photoanode and O₂-reducing cathode.” *Electrochem. Commun.*, 8, 336-340, 2006
- [8] H. Nishikiori, H. Kondo, Y. Kageshima, N. Hooshmand, S. R. Panikkanvalappil, D. A. Valverde-Chávez, C. Silva, M. A. El-Sayed, K. Teshima, “Observation of photoinduced proton transfer between the titania surface and dye molecule.” *J. Phys. Chem. C*, 124, 4172-4178, 2020.
- [9] H. Nishikiori, Y. Kageshima, N. Hooshmand, M. A. El-Sayed, K. Teshima, “Observation of excited state proton transfer between the titania surface and dye molecule by time-resolved fluorescence spectroscopy.” *J. Phys. Chem. C*, 125, 21958-21963, 2021.

- [10] H. Nishikiori, W. Qian, M. A. El-Sayed, N. Tanaka, T. Fujii, "Change in titania structure from amorphousness to crystalline increasing photoinduced electron-transfer rate in dye-titania system." *J. Phys. Chem. C*, 111, 9008-9011, 2007.
- [11] Y. Cao, H. Li, Y. Zhang, J. Zhang, J. He, "Structure and properties of novel regenerated cellulose films prepared from cornhusk cellulose in room temperature ionic liquids." *J. Appl. Polym. Sci.* 116, 547-554, 2010.
- [12] A. Isogai, R. H. Atalla, "Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions." *Cellulose*, 5, 309-319, 1998.
- [13] Y. Kageshima, Y. Ojima, H. Wada, S. Koh, M. Mizuno, K. Teshima, H. Nishikiori, "Insight into the electrocatalytic oxidation of cellulose in Solution toward applications in direct cellulose fuel cells." *J. Phys. Chem. C*, 125, 14576-14582, 2021.
- [14] M. Hao, X. Liu, M. Feng, P. Zhang, G. Wang, "Generating power from cellulose in an alkaline fuel cell enhanced by methyl viologen as an electron-transfer catalyst." *J. Power Sources*, 251, 222-228, 2014.
- [15] Y. Sugano, M. Vestergaard, H. Yoshikawa, M. Saito, E. Tamiya, "Direct electrochemical oxidation of cellulose: a cellulose-based fuel cell system." *Electroanal.*, 22, 1688-1694, 2010.