

光触媒表面でのバイオマス分解による 水素生成におけるプロトン移動の観測と制御

信州大学 工学部物質化学科 錦織広昌

Observation and Control of Proton Transfer in Hydrogen Production Process on
Photocatalyst Surface

Hiromasa Nishikiori
Faculty of Engineering, Shinshu University

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、制御につなげることを目指し、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ナノ秒にかけての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。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。

It is intended that the proton production and transfer and hydrogen production processes after oxidative decomposition of cellulose as a model biomass on photocatalyst surface are observed and controlled in this study. The proton production dynamics on the photocatalyst surface were investigated by transient absorption spectroscopy and furthermore time-resolved fluorescence spectroscopy using fluorescein dye as a probe. The picosecond transient absorption measurement revealed that the proton dissociation of the fluorescein via the excited states on the titania surface was suppressed by oxidative decomposition of the cellulose upon the titania excitation, which induced proton production. The nanosecond time-resolved fluorescence measurement also indicated the proton production from the oxidative decomposition. Photoelectrochemical analysis demonstrated that the stoichiometric hydrogen production reaction proceeded by the oxidative cellulose decomposition.

1. はじめに

再生可能エネルギーの開発が求められる中で、バイオマス等の有機廃棄物からの水素生成は、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。光触媒を用いると、水の分解のみならず有機物の分解・改質により水素燃料の生成が

可能になる。この光触媒反応では、効率的な反応の継続のために、反応物から触媒粒子表面(助触媒等の活性部位)へのプロトン供給の過程が重要である¹⁾。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²⁾。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。光触媒表面の状態を直接的に観測することは、その感度に限界があり、限られた条件でしかできないためである。また、バイオマスの(光)触媒分解の例^{3,4)}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⁵⁾。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⁶⁾、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^{7,8)}。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長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. 実験方法

光触媒のモデル化合物として、酸化チタンのナノ粒子の薄膜および電極試料(光アノード)を既報の方法により作製した^{3,4)}。また、酸化チタンの薄膜にセルロースをイオン液体の溶液から吸着させた試料を作製した。酸化チタンの薄膜およびセルロース吸着酸化チタン薄膜にさらにプローブとなるフルオレセインを吸着させた。

薄膜試料について、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法により、光触媒の光励起後サブピコ秒から数10ピコ秒の時間スケールにおけるフルオレセインの酸塩基平衡(プロトンの解離平衡)の変化を観測した。また、時間分解蛍光分光法により、光触媒の光励起後サブナノ秒から数ナノ秒の時間スケールにおけるフルオレセインの酸塩基平衡の変化を観測した。

セルロースの水酸化ナトリウム水溶液中で酸化チタン電極試料に光照射を行い、白金/ニッケル対電極を用いて光電流測定を行うとともに、対極上で水素生成反応を進行させ、ガスクロマトグラフ分析により水素の定量を行った。

3. 結果と考察

3.1 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

著者らは、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⁷⁾。この手法をプロトン生成過程の観

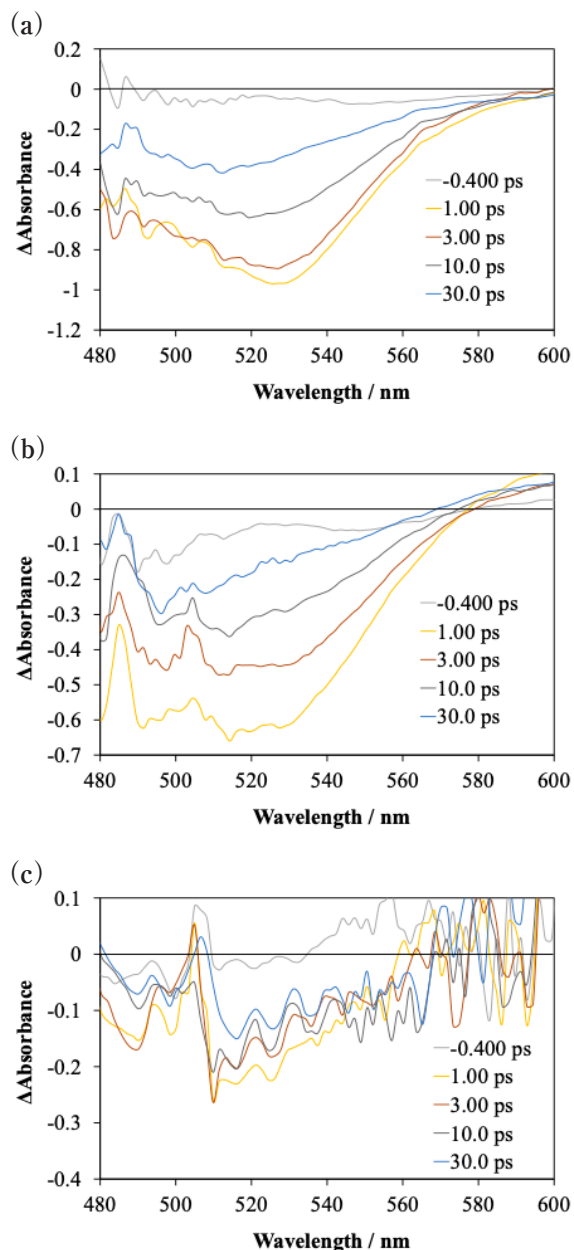


Fig.1 Transient absorption spectra of the fluorescein on the (a) silica, (b) titania, and (c) cellulose-adsorbing titania film samples.

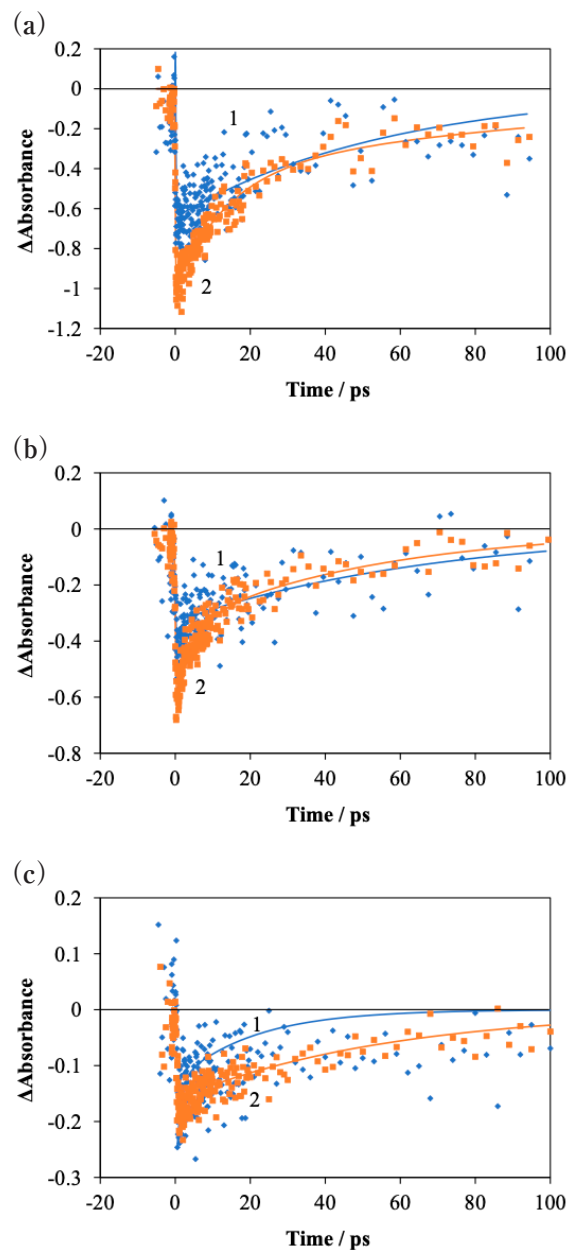


Fig.2 Transient absorption time profiles of the fluorescein on the (a) silica, (b) titania, and (c) cellulose-adsorbing titania film samples at (1) 490 nm and (2) 520 nm.

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 Fig.1 に示す。励起直後から色素の光吸収に相当する 480~580nm の範囲で負の信号が現れ、通常のレーザー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^{7,9)}。350nm 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。Fig.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(pKa6.4)があり、490nm はアニオン種、520nm 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

Table 1 Fitting parameters to double exponential functions for the transient absorption time profiles of the fluorescein on the silica, titania, and cellulose-adsorbing titania film samples

	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 (2.71 4)

ングにより得られたパラメータを Table 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較すると、アニオン種が少し遅いものに対して、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 occurring し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。

3.2 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起こる。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、350nm 光のフェムト秒励起による時間分解蛍光測定を行った⁸⁾。この時間分解蛍光スペクトルを Fig. 3 に示す。紫外光励起後 0.01ns において 511nm にピークを示し、0.02ns には 523nm にレッドシフトした。その後は 1.00ns 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、0.01~1.00ns でのピーク波長は 520~526nm 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。

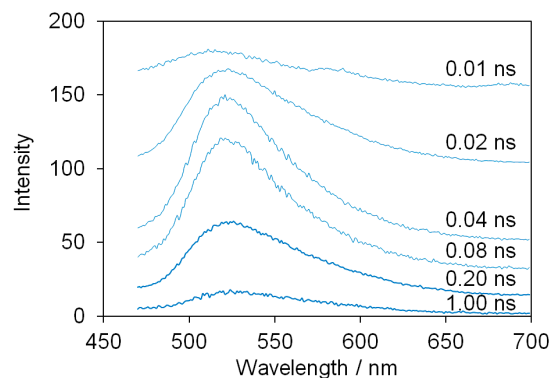


Fig. 3 Time-resolved fluorescence spectra of the fluorescein on the titania film upon femtosecond laser excitation.⁸⁾

Fig. 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。519nm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0.45nsと3.4nsの寿命をもつ減衰成分が観測されている⁸⁾。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⁸⁾。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。

3.3 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

多孔質の酸化チタンの光アノードには、多孔質構造により、多くの吸着・反応サイトが存在し、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⁶⁾。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することができる¹⁰⁾。著者らは、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ている³⁾。

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ている

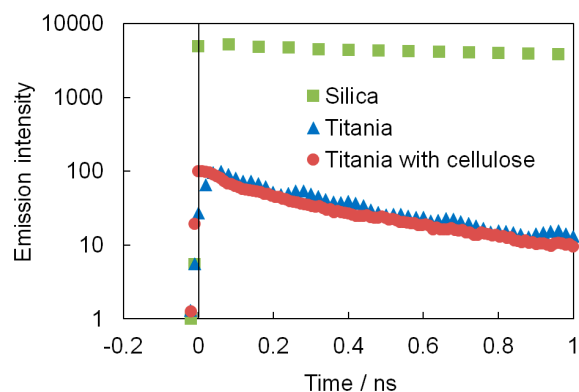


Fig. 4 Fluorescence time profiles of the fluorescein on the silica, titania, and cellulose-adsorbing titania film samples upon femtosecond laser excitation.

11)。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¹²⁻¹⁴⁾。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。

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、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⁴⁾。さらに、アルゴンガスを用いた酸素パージにより、カソード上での酸素還元反応を抑えることで、Fig.5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。

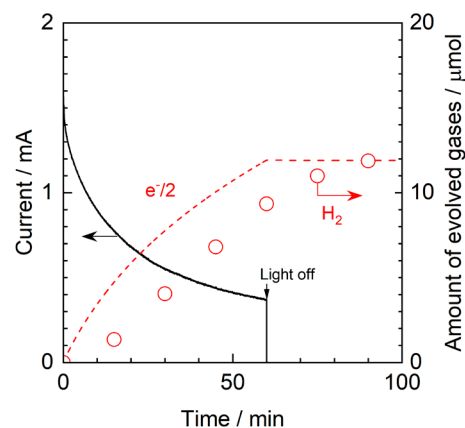


Fig.5 Time course of the photocurrent and H₂ evolution using the titania photoanode and a Pt/Ni foam cathode without any external bias voltage.

4. 結論

著者らは、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ナノ秒にかけての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。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、光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。

5. 謝辞

本研究は、令和3年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものであり、同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) T. Shinagawa and K. Takanabe, *J. Phys. Chem. C*, 119, 20453 (2015).
- 2) Y. Kageshima, T. Kawanishi, D. Saeki, K. Teshima, K. Domen, and H. Nishikiori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60, 3654 (2021).
- 3) Y. Kageshima, T. Yoshimura, S. Koh, M. Mizuno, K. Teshima, and H. Nishikiori, *ChemCatChem*, 13, 1530 (2021).
- 4) Y. Kageshima, H. Wada, K. Teshima, and H. Nishikiori, *Appl. Catal. B*, 327, 122431 (2023).
- 5) M. Antoniadou, D. I . Kondarides D. Labou, S. Neophytides, and P. Lianos, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94, 592 (2010).
- 6) M. Kaneko, J. Nemoto, H. Ueno, N. Gokan, K. Ohnuki, M. Horikawa, R. Saito, and T. Shibata, *Electrochem. Commun.*, 8, 336 (2006).
- 7) H. Nishikiori, H. Kondo, Y. Kageshima, N. Hooshmand, S. R. Panikkanvalappil, D. A. Valverde-Chávez, C. Silva, M. A. El-Sayed, and K. Teshima, *J. Phys. Chem. C*, 124, 4172 (2020).
- 8) H. Nishikiori, Y. Kageshima, N. Hooshmand, M. A. El-Sayed, and K. Teshima, *J. Phys. Chem. C*, 125, 21958 (2021).
- 9) H. Nishikiori, W. Qian, M. A. El-Sayed, N. Tanaka, and T. Fujii, *J. Phys. Chem. C*, 111, 9008 (2007).
- 10) Y. Cao, H. Li, Y. Zhang, J. Zhang, and J. He, *J. Appl. Polym. Sci.* 116, 547 (2010).
- 11) A. Isogai and R. H. Atalla, *Cellulose*, 5, 309 (1998).
- 12) Y. Kageshima, Y. Ojima, H. Wada, S. Koh, M. Mizuno, K. Teshima, and H. Nishikiori, *J. Phys. Chem. C*, 125, 14576 (2021).
- 13) M. Hao, X. Liu, M. Feng, P. Zhang, and G. Wang, *J. Power Sources*, 251, 222 (2014).
- 14) Y. Sugano, M. Vestergaard, H. Yoshikawa, M. Saito, and E. Tamiya, *Electroanal.*, 22, 1688 (2010).