

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)（特設分野研究）

研究期間：2017～2019

課題番号：17KT0146

研究課題名（和文）セルロースナノファイバー集積体を反応場とする光水素生産システムの開発

研究課題名（英文）Development of photoinduced hydrogen production system using cellulose nanofiber substrates

研究代表者

近藤 政晴（Kondo, Masaharu）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・助教

研究者番号：20571219

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、光水素生産反応に関連する複数の触媒を担持させたセルロースナノファイバーを基材化し、電子供与体を含む水溶液に浸け、大気下、疑似太陽光を照射することで生産された水素をガスクロマトグラフィーで確認した。光誘起による水素生産を確認したことで、触媒反応サイクルがはたらくことを証明できた。しかしながら、発生した水素量は、反応系内に含まれる光増感剤分子よりも少ないため、光増感剤を基準にした触媒回転数では、0.8と1に満たないこと、光水素生産反応中に光増感剤がセルロースナノファイバーから一部脱離が見られるなどの問題がみられたため、今後の実験系の改善を必要とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、木材をナノレベルまでほぐしたセルロース繊維（セルロースナノファイバー CNF）は、その特徴的な物性から様々な分野で応用されつつある。例えば、鉄よりも軽く5倍の強さを示すことから構造材料への利用、高い透過率を示すことから光学材料への利用、高い遮断性によるガスバリアフィルムへの利用などが進められている。新しく発見、開発された農資源であるCNFの利用を進めることは、次世代の農資源利用に大きく貢献できる。そこで、本研究では、光水素生産反応に関連した触媒分子群をCNFへ吸着させた後に、セルロースナノファイバーを集積化、透明基材を作成し、電子供与体を含む水溶液中での光水素生産システムの構築を行なう。

研究成果の概要（英文）：In this study, cellulose nanofibers with immobilized photohydrogen production catalyst were used as the substrate. A hydrogen production was confirmed by irradiating the catalyst-supported cellulose nanofibers with simulated solar light under the atmosphere. However, the following two problems were observed. (1) The amount of produced hydrogen was smaller than that of the photosensitizer molecule contained in the reaction system. The turn over number based on the photosensitizer was less than 1. (2) The photosensitizer was partially desorbed from the cellulose nanofibers during the photoinduced hydrogen production reaction. Modification of the cellulose nanofibers was required for high efficient reaction system.

研究分野：生体関連化学、生体高分子

キーワード：セルロースナノファイバー 光水素生産 触媒 透明基材 光増感剤

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)




1. 研究開始当初の背景

近年、木材をナノレベルまでほぐしたセルロース繊維（セルロースナノファイバー）は、その特徴的な物性から様々な分野で応用されつつある。例えば、鉄よりも軽く 5 倍の強さを示すことから構造材料への利用、高い透過率を示すことから光学材料への利用、高い遮断性によるガスバリアフィルムへの利用などが進められている。新しく発見、開発された農資源であるセルロースナノファイバーの利用を進めることは、次世代の農資源利用に大きく貢献できる。そこで、本研究では、セルロースナノファイバーを光水素生産反応の触媒担体として利用する。再生可能エネルギーである太陽光エネルギーを利用し、水素を生産する技術は、持続的な社会を構築、創出することに大きく貢献できる。

2. 研究の目的

水素を燃料として利用する水素エネルギー社会は、我々の生活に家庭用燃料電池コージェネレーションシステム(エネファーム)、燃料電池車として浸透しつつある。しかしながら、水素は、自然界に単体としてほとんど存在していないため、水素原子を含む水や化石資源(メタン)などの炭化水素を原料として水素分子として生産される。クリーンな燃料とされる水素を既存技術で生産する際には、表 1 に示すように原料にメタン、エネルギーとして熱、電気などを必要とするため、二酸化炭素が排出される。二酸化炭素排出量の削減に取り組む中、エネルギー生成のために二酸化炭素を排出することは望ましくない。本研究提案では、太陽光エネルギーを利用し、農資源由来のセルロースナ

表 1. 水素生産方法

	水素生産法	原料	特徴	二酸化炭素排出
既存技術	水蒸気改質法	水・メタン 熱エネルギー	安価(世界の90%を生産)	有 
	電気分解法	水 電気エネルギー	電力の安価な地域で利用	有 
提案技術	人工光合成法	水、太陽光 (再生可能エネルギー)	研究レベル 効率が低い	無 

ノファイバーで形成される透明多孔質基材を反応場とした光化学反応により二酸化炭素を排出することなく水素を生産するシステム(人工光合成法)の開発を進める。この光水素生産システムの構築にセルロースナノファイバーを利用することは、市場に受け入れられかつ、役に立つ農資源の開発につながる。

3. 研究の方法

本研究では、図 1 に示すような光水素生産反応に関連する触媒分子群 光増感剤(P)、電子輸送体(C)、水素生産触媒(ヒドロゲナーゼ、もしくは白金ナノ粒子; Hase or Pt)を用いた。これらの光

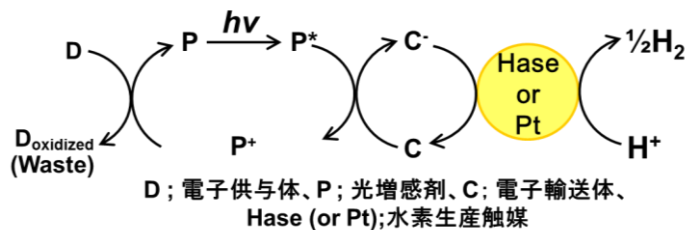


図 1. 光水素生産反応の触媒サイクル

水素生産反応に関連する触媒分子群をセルロースナノファイバーへ吸着させた後に、セルロースナノファイバーを集積化、透明基材を作成し、光水素生産システムの構築を行なうために、以下の 4 点の研究項目を進めた。

- (a) セルロースナノファイバーへの触媒分子群の吸着手法の確立
- (b) 触媒分子群を吸着させたセルロースナノファイバーを用いた均一系での光水素生産効率の評価

(c) 集積化したセルロースナノファイバーを用いた透明基板(不均一系)での光水素生産効率の評価

(d) 高い光水素生産効率を示すセルロースナノファイバーの集積法の確立

#### 4. 研究成果

(a) セルロースナノファイバーへの触媒分子群の吸着手法の確立

セルロースナノファイバーへの光水素生産反応に関連した触媒分子群(図 1 参照)の光増感剤(P) ルテニウム金属錯体  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 、電子輸送体(C) メチルビオロゲンを吸着させた(実験 a-1)。また、セルロースナノファイバー、白金酸イオン、還元剤を混合することで、セルロースナノファイバー表面に水素生産触媒である白金ナノ粒子を担持させた(実験 a-2)。ルテニウム金属錯体、メチルビオロゲンを吸着させたセルロースナノファイバーを基材化し、光水素生産反応の前段階の光化学反応(メチルビオロゲンの光還元反応)を評価した。白金ナノ粒子を担持させたセルロースナノファイバーの水素生産触媒活性の評価は、白金ナノ粒子を担持したセルロースナノファイバーを亜ジチオン酸ナトリウムで還元したメチルビオロゲンと混合し、発生した水素をガスクロマトグラフィーで行なった。

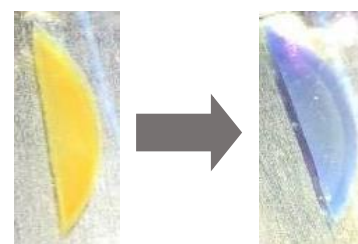
実験 a-1 の結果・・・セルロースナノファイバーにルテニウム金属錯体、メチルビオロゲンを吸着させ、吸引ろ過によりセルロースナノファイバーの基材化に成功した(図 2)。また、ろ液の可視-紫外吸収スペクトル測定をすることで、セルロースナノファイバーへ吸着したルテニウム錯体、メチルビオロゲンを算出したところ、セルロースナノファイバー1 g 当たり ルテニウム錯体 8.8  $\mu\text{mol}$ 、メチルビオロゲン 810  $\mu\text{mol}$  であった。ヒドロキシル基により負電荷に帯電しているセルロースナノファイバー表面と正電荷をもつルテニウム金属錯体、メチルビオロゲンは、静電的な相互作用により吸着していることが考えられた。ルテニウム金属錯体、メチルビオロゲンを吸着させて基材化したセルロースナノファイバーを電子供与体 エチレンジアミン四酢酸を含む水溶液中に浸漬させ、擬似太陽光を照射した。セルロースナノファイバー基材は、黄色から青色へと変化した(図 3)。これは光誘起されたルテニウム金属錯体からメチルビオロゲンへの電子移動が起こり、メチルビオロゲンの還元体が蓄積されたためである。水素生産触媒をセルロースナノファイバー基材に加えていないため、水素生産は行なわれないが、水素生産触媒へ電子を受け渡す段階まで、光化学反応を進行させることを意味する。

実験 a-2 の結果・・・セルロースナノファイバー表面への白金ナノ粒子の担持に関して、セル



図 2. 基材化したセルロースナノファイバー(乾燥前)

ルテニウム金属錯体により黄色に着色した。



光照射前 光照射後

図 3. 基材化したセルロースナノファイバーの光化学反応

光照射により、セルロースナノファイバー基材は、黄色から青色へ変化した。



図 4. 白金ナノ粒子を担持したセルロースナノファイバー

白金ナノ粒子によりセルロースナノファイバーは灰色に着色した。

ローズナノファイバーは白金ナノ粒子の形成により、灰色に着色した(図 4)。白金ナノ粒子を調製時のセルローズナノファイバーに担持されていない白金ナノ粒子は、遠心分離の操作と水溶液による洗浄により取り除いた。白金ナノ粒子を担持したセルローズナノファイバーを亜ジチオン酸ナトリウムで還元したメチルビオロゲンと混合したところ水素発生をガスクロマトグラフィーで確認した水素生産触媒の活性は、セルローズナノファイバー 1.0 g 当たり 8.28 Unit (1 Unit の定義は、1 分間に 1  $\mu\text{mol}$  の水素を生産する) であった。以上の結果は、水素生産の触媒活性を示す白金ナノ粒子をセルローズナノファイバーに担持されたことを示す。今後は、セルローズナノファイバーに担持された白金ナノ粒子の定量的な活性評価を進める。

(b) 触媒分子群を吸着させたセルローズナノファイバーを用いた均一系での光水素生産効率の評価

(a) で調製した光水素生産反応に関連した触媒分子群 光増感剤(P) ルテニウム金属錯体、電子輸送体(C) メチルビオロゲンを吸着させたセルローズナノファイバーと白金ナノ粒子を担持させたセルローズナノファイバーを電子供与体 エチレンジアミン四酢酸を含む水溶液中で混合し、擬似太陽光を照射した。図 3 で見られるような、メチルビオロゲン還元体の蓄積、ならびに水素発生を確認することが出来なかった。触媒分子群をセルローズナノファイバーに吸着させたために、触媒分子の拡散が起こりにくくなり、触媒分子間の反応(電子移動)が起こりにくくなると予想された。

(c) 集積化したセルローズナノファイバーを用いた透明基板(不均一系)での光水素生産効率の評価

(b) において、水溶液中に均一に分散させた系では、光水素生産反応が見られなかった。しかしながら、(a) では、セルローズナノファイバー基材は、黄色から青色へと変化した(図 3)ため、a-1、a-2 で調製したセルローズナノファイバーを混合し、吸引ろ過により基材化した。基材化したセルローズナノファイバーを電子供与体 エチレンジアミン四酢酸を含む水溶液中に浸漬させ、擬似太陽光を照射した。反応容器は、ガスの採取が可能なセプタム付きのサンプル瓶を用いた。反応は脱酸素操作を行なうことなく大気下で行なった。擬似太陽光照射 1, 2, 3 時間後 に空気層をサンプリングし、水素発生をガスクロマトグラフィーで確認した。対照実験として、セルローズナノファイバーを含まない均一系 (ルテニウム金属錯体、メチルビオロゲン、白金ナノ粒子、エチレンジアミン四酢酸を含む水溶液 ルテニウム金属錯体、メチルビオロゲン、白金ナノ粒子に関しては、基材化した際のそれぞれの分子数、触媒量を加えた) として比較した。基材化した film 系において、光水素生産が確認された、また、水溶液に触媒分子群が分散した均一系では、光水素生産反応は起こらなかった(図 5)。一般的に大気下(酸素存在下)では、光水素生産反応などの還元反応は、酸素に電子を奪われるために進まないため、反応系内の脱酸素操作を行なってから行なう。今回の結果は、

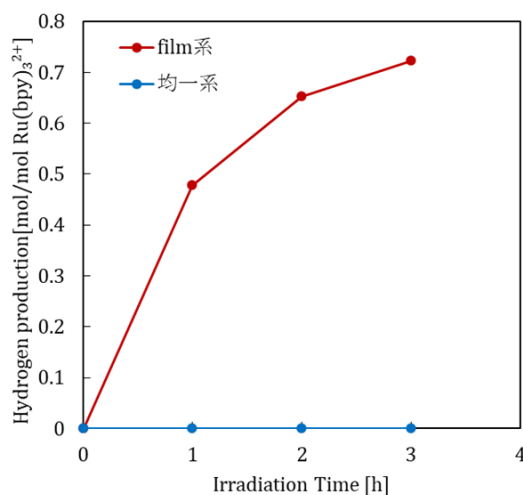


図 5 光水素生産反応結果

基材化(film 系)にすることで、均一系では起こらない大気下での水素生産反応を達成した。

セルロースナノファイバーに光水素生産反応に関連した触媒分子群を固定化し、それらを基材化することで、酸素による還元反応の阻害を抑えたことを意味する。密閉された反応容器の空気層をサンプリングし、水素発生をガスクロマトグラフィーで確認した。 $8.5 \times 10^{-2} \mu\text{mol H}_2/\text{hour}$ の水素ガスの発生を確認した。擬似太陽光からの水素への変換効率は、0.02%であった。当初の目標とした1%には程遠い結果であるが、セルロースナノファイバー基材で光水素生産反応が進むという知見を得た。今回発生した水素の量は、反応系内に含まれる光増感剤のルテニウム金属錯体よりも少ないため、触媒回転数は1に満たないが、光水素生産反応に関連した触媒分子群をセルロースナノファイバーに吸着させる分子数、配置、順番、基材化の方法などを検討して、水素生産反応の効率上昇を目指す。

#### (d) 高い光水素生産効率を示すセルロースナノファイバーの集積法の確立

高い光水素生産効率を示すセルロースナノファイバーの集積法の確立に関しては、フィルターろ過法による1手法のみである。セルロースナノファイバー同士を化学的に結合させる手法などが考えられるが、光水素生産反応まで至っていない。

**まとめ** セルロースナノファイバーに光水素生産反応に関連する触媒分子群を吸着させ、基材を作製、光水素生産反応まで実施した。調製した基材で光水素生産反応が観測された。しかしながら、基材を作製した際のセルロースナノファイバーは、配向制御ができておらず、ランダムに配列して基材化している可能性が高い。そのため、今後は、実施項目 (d) 高い光水素生産効率を示すセルロースナノファイバーの集積法を実施し、水素生産効率の上昇を進める。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 近藤政晴
2. 発表標題 天然の光合成システムを利用する 人工光合成
3. 学会等名 第2回水素エネルギー研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 近藤政晴
2. 発表標題 セルロースナノファイバー集積体を反応場とする光水素生産システムの構築
3. 学会等名 名古屋工業大学テクノフェア
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 平野大樹、出羽毅久、近藤政晴
2. 発表標題 セルロースナノファイバーを触媒担体とした光水素生産システムの構築
3. 学会等名 第27回「光合成セミナー2019： 反応中心と色素系の多様性」
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 近藤 政晴	4. 発行年 2018年
2. 出版社 北隆館	5. 総ページ数 73-75
3. 書名 アグリバイオ	

1. 著者名 近藤 政晴、平野 大樹	4. 発行年 2019年
2. 出版社 北隆館	5. 総ページ数 76-79
3. 書名 アグリバイオ	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>研究室ホームページ  <a href="http://www.ach.nitech.ac.jp/~polymer/ydk/index.html">http://www.ach.nitech.ac.jp/~polymer/ydk/index.html</a></p> <p>名古屋工業大学 研究者データベース  <a href="http://researcher.nitech.ac.jp/html/100000187_ja.html">http://researcher.nitech.ac.jp/html/100000187_ja.html</a></p>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	平野 大樹  (Hirano Daiki)	名古屋工業大学大学院・生命・応用化学専攻 博士前期課程・大学院生  (13903)	