

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
名古屋工業大学大学院生命・応用化学専攻	助教	近藤 政晴

研究テーマ

セルロース透明基材を担持体とした光水素生産素子の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

近年、木材をナノメートルスケー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利用研究が進められている。本研究では、光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担持させた後に、そのセルロースナノファイバーで透明基材を調製し、大気下ではたらく光水素生産システムの構築を行なう。再生可能エネルギーである太陽光エネルギーを利用し、次世代燃料として注目されている水素を生産する技術は、環境問題の改善・解決に大きく貢献できる。また、セルロースナノファイバーを用いる利点としては、化石資源に依存することなく日本に豊富にある森林資源から製造可能であること、新たに二酸化炭素排出をしないカーボンニュートラルな材料資源であることなどがあげられる。

2. 研究成果および考察

本研究では、光水素生産反応に関連する触媒分子群（光増感剤、電子伝達体、水素生産触媒）をセルロースナノファイバーへ吸着・固定化させた後に、集積化、透明基材を作成し、光水素生産システムの開発を進めた。本研究成果として、以下の3点

(a) セルロースナノファイバーへの触媒分子群の吸着・固定化法の確立、**(b)** セルロースナノファイバーへ担持させた触媒分子群の特性評価、**(c)** 高い光水素生産効率を示すセルロースナノファイバー基材化法の開発 を述べる。

(a) セルロースナノファイバーへの触媒分子群の吸着・固定化法の確立

触媒分子群 光増感剤（ルテニウム金属錯体）、電子伝達体（メチルビオロゲン）の吸着・固定化は、静電相互作用を利用した。また、水素生産触媒 白金ナノ粒子は、セルロースナノファイバー、白金酸イオン、還元剤を混合させることで、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。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は、吸引ろ過により集積化し、基材にした。ろ液を可視-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に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 ルテニウム金属錯体 3.25 μmol 、メチルビオロゲン 6.56 μmol であった（吸着条件 0.5 wt% セルロースナノファイバー、0.03 mM ルテニウム金属錯体、5.0 mM メチルビオロゲン、室温24時間攪拌）。今回、用いたセルロースナノファイバーは、2,2,6,6-テトラメチルペリジン1-オキシド（TEMPO）により水酸基を酸化されて生じたカルボキシ基により表面が負電荷に帯電しているため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、ルテニウム金属錯体の黄色からメチルビオロゲンの還元体の青色へと変化した。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、水素生産は起きないが、この結果は、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。また、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。水素生産触媒の活性は、セルロースナノファイバー 1 g当たり 8.28 Unit (1 Unit の定義は、1分間に1 nmol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スナノファイバーに担持されたことを示す。

(b) セルロースナノファイバーへ担持させた触媒分子群の特性評価

触媒分子群 光増感剤(ルテニウム金属錯体 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$)、電子輸送体(メチルビオロゲン MV^{2+})の吸着・固定化したセルロースナノファイバー(TOCN)のルテニウム金属錯体の蛍光寿命を計測することで、ルテニウム金属錯体の光物性の特性を評価した。試料は以下の4種類を調製し、それぞれについて蛍光寿命の測定を行った。

- (1) 0.05 mM $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ in 100 mM MES-NaOH (pH 6.6)
- (2) 0.05 mM $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ / 5 mM MV^{2+} in 100 mM MES-NaOH (pH 6.6)
- (3) 0.05 mM $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ / 0.5 wt% TOCN in 100 mM MES-NaOH (pH 6.6)
- (4) 0.05 mM $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ / 5 mM MV^{2+} / 0.5 wt% TOCN in 100 mM MES-NaOH (pH 6.6)

励起光 フェムト秒 TiSaレーザー 425 nmを用いた。最大蛍光発光波長 625 nm で蛍光寿命の解析を行った。

蛍光寿命のキネティクスを図1に示した。各サンプルについて1成分でフィッティングした際の蛍光寿命を表1に示した。ルテニウム金属錯体の自然寿命としてセルロースナノファイバーを含まないサンプル(1)では、0.34 μs 、セルロースナノファイバーを含むサンプル(3)では、0.37 μs となった。このことからセルロースナノファイバーの有無でルテニウム金属錯体の蛍光寿命に大きな差がないことが明らかになった。また、セルロースナノファイバーを含まないとき、メチルビオロゲン存在下(3)とメチルビオロゲン非存在下(1)とで寿命を比較すると、0.34 μs から0.13 μs へ62%の短寿命化がみられた。セルロースナノファイバーを含むとき、メチルビオロゲン存在下(4)とメチルビオロゲン非存在下(2)とで寿命を比較すると、0.37 μs から0.14 μs へ62%の短寿命化がみられた。セルロースナノファイバーの有無、メチルビオロゲン存在下における短寿命化に明確な違いはみられなかった。蛍

表1 ルテニウム金属錯体の蛍光寿命

sample	τ [μs]
(1) Ru	0.34
(2) Ru + MV	0.13
(3) Ru + TOCN	0.37
(4) Ru + MV + TOCN	0.14

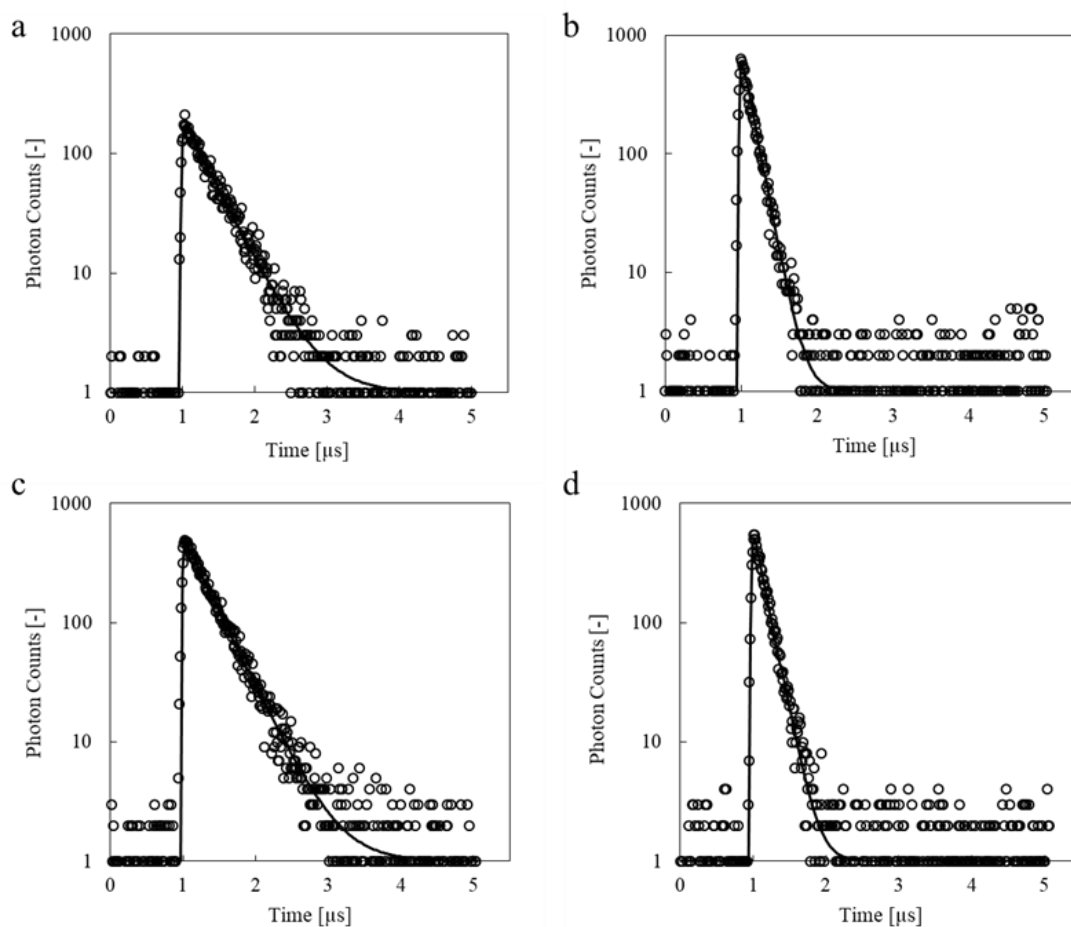


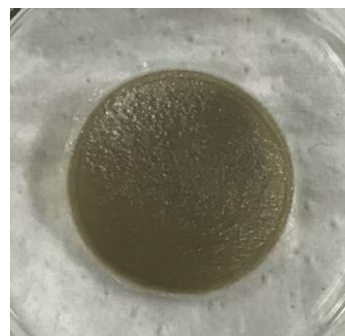
図1 ルテニウム金属錯体の蛍光減衰曲線 (a) 0.05 mM $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (b) 0.05 mM $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ / 5 mM MV^{2+} (c) 0.05 mM $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ / 0.5 wt% TOCN (d) 0.05 mM $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ / 5 mM MV^{2+} / 0.5 wt% TOCN.

光寿命の短寿命化は、励起エネルギーが蛍光発光以外の失活過程を経ていることを意味する。本実験では、光増感剤 ルテニウム金属錯体 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ から電子輸送体 メチルビオロゲン MV^{2+} への光誘起電子移動がその失活過程であると考えられる。以上より、セルロースナノファイバーへの担持による光誘起電子伝達活性への影響はなく、セルロースナノファイバーがないときの活性を保っていることが明らかとなった。

(c) 高い光水素生産効率を示すセルロースナノファイバー基材化法の開発 -- (a) で調製した光水素生産反応に関連した触媒分子群 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と白金ナノ粒子を担持させたセルロースナノファイバーを混合し、吸引ろ過により基材化した。図2のようなルテニウム金属錯体の淡黄色と白金ナノ粒子の黒色が混ざったようなフィルムが得られた。

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。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。0.13 $\mu\text{molH}_2/\text{hour}$ の水素ガスの発生を確認した。ルテニウム金属錯体の触媒回転数は、7.3 times/hour であった。擬似太陽光からの水素への変換効率率は、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。

図 2 水素生産に関連した触媒を担持したセルロースナノファイバー基材



本実験系の問題点として、反応後の溶液に担持させたルテニウム金属錯体が漏洩している様子が観察された。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、セルロースナノファイバー基材からの漏洩をそれぞれ確認した。可視吸収分光法でルテニウム錯体とメチルビオロゲンの漏洩が確認された。水素生産触媒の白金ナノ粒子に関しては、反応後の溶液を用いた水素発生活性評価を行った。ガスクロマトグラフィーの分析の結果から、水素の発生は確認されなかった。このことから、光誘起水素生産反応後の溶液には、白金ナノ粒子は含まれていないということが明らかになった。水素生産反応に関わる白金ナノ粒子のセルロースナノファイバー基材からの漏洩が起きていないことから、セルロースナノファイバー基材に担持された触媒分子で反応が進んでいると考えられるが、漏洩により擬似太陽光からの水素への反応効率を下げていることは明らかである。今後は、触媒分子の担持方法を改善するとともに反応効率を高める反応系の構築を目指していきたい。

3. 将来展望

本研究で行なった光水素生産反応に関連する触媒 ルテニウム金属錯体、メチルビオロゲン、白金ナノ粒子をセルロースナノファイバーへ担持させた後に、そのセルロースナノファイバーで基材を調製し、大気下ではたらく光水素生産システムの構築を進めることができた。しかしながら、効率は低く、白金ナノ粒子を除く触媒分子のセルロースナノファイバー基材からの漏洩が見られた。それらの点を改善する必要がある。今回の研究では、ルテニウム金属錯体のみを光増感剤として用いたが、異なる吸収帯を持つ光増感剤の利用も原理的には可能であるため、太陽光を無駄なく利用するために複数の光増感剤を用いる系を構築していきたい。

4. 研究発表

現段階ではなし。

2022年度末、2023年度の学会に向けて発表準備中