

水素とナノファイバーを同時合成する光触媒を開発

～次世代水素社会への貢献に期待～

ポイント

- ・セルロースから水素とナノファイバーを同時合成する光触媒の開発に成功。
- ・光触媒化学、分光分析、データ科学の融合で複雑系触媒の設計・理解を高度化。
- ・持続可能な社会を支える水素原料の多様化に期待。

概要

北海道大学大学院理学研究院の小林厚志准教授、三浦篤志准教授、高橋啓介教授らの研究グループは、金属錯体^{*1}色素を複層化した光触媒^{*2} ナノ粒子^{*3} とアルコール酸化触媒分子を連動させることで、持続利用可能な資源であるセルロース^{*4} からクリーンエネルギー源となる水素と高機能材料となるセルロースナノファイバー (CNF) ^{*5} を、環境負荷なく同時合成できる光触媒を開発しました。

近年深刻化する環境・エネルギー問題の解決に向けて、化石資源に変わる持続利用可能な炭素資源としてセルロースが注目を集めてきました。セルロースは地球上に最も豊富に存在するバイオマス^{*6} 資源ですが、安定な構造を有しているため資源化には多大なコストが必要でした。これを克服するために、無尽蔵な太陽光エネルギーを利用できる光触媒を用いた手法も開発されていますが、環境負荷の高い反応条件が必要とされ、有用生成物まで光分解してしまう問題を抱えていました。

そこで研究グループはまず、白金担持酸化チタンナノ粒子の表面に可視光を吸収する2種類の金属錯体色素を逐次積層することで、水素を生成する色素二層化光触媒 DDSP を合成しました。これに、セルロースを酸化する触媒として有機ラジカル TEMPO^{*7} を組み合わせることで、セルロースから CNF を合成しつつ、クリーンエネルギー源として期待される水素も合成できる光触媒系を構築しました。セルロースを分散させた水中における水素生成光触媒活性を評価したところ、色素担持条件に依存して最大90倍もの活性差が生じることが分かり (図1)、機械学習を活用した解析によって2種類の錯体色素の担持順序と二酸化チタンナノ粒子表面に直接結合する色素量が活性を支配する重要因子であることが明らかとなりました。セルロース紙へ DDSP を塗布すると、塗布した部分が水素を生成しながら光溶解し (図2)、溶出液に CNF が生成することや (図3)、市販の木質ペレットをセルロース源として用いても、水素が生成できることも実証しました。

本研究により、地球上で最も豊富に存在する炭素資源であるセルロースが、CNF の原料だけでなく、クリーンエネルギー源である水素の原料としても活用できることが示されました。また、安定なセルロースを室温・水中における青色光照射という温和な条件で光溶出できたことから、持続利用可能な炭素資源としてのセルロースの利活用がさらに促進されると期待されます。さらに本研究は、光触媒の合成・評価、分光分析^{*8} による反応メカニズムの可視化、さらには機械学習を活用したデータ科学^{*9} という異なる専門分野が有機的に融合することで初めて実現された成果です。これにより、従来は経験と試行錯誤に頼っていた複雑系光触媒の設計が、構造と機能の関係を科学的に把握しながら加速される道筋が示され、さらなる発展が期待されます。なお、本研究成果は、2025年8月26日 (火) 公開の RSC Sustainability 誌にオンライン掲載されました。

【背景】

近年深刻化する環境・エネルギー問題の解決に向けて、化石資源に代わる持続利用可能な炭素資源としてセルロースが注目を集めてきました。セルロースは地球上に最も豊富に存在するバイオマス資源ですが、強固で安定な分子構造を有しているため、資源化するためには多大なコストが必要でした。この問題を克服するために二酸化チタン等の光触媒を用いた手法も開発されていますが、環境負荷の高い強アルカリ条件が必要とされることや、有用生成物も光分解して二酸化炭素を生成してしまう問題を抱えていました。そこで研究グループは、セルロースを原料に、高機能性繊維材料として期待されるセルロースナノファイバー（CNF）とともに、クリーンエネルギー源として期待される水素も同時に合成できる新しい光触媒の開発に着手しました。

【研究手法】

研究グループは、白金担持二酸化チタンナノ粒子の表面に、可視光を吸収する2種類の金属錯体色素を逐次積層することで、水素を生成する色素二層化光触媒 DDSP を合成し、さらにセルロースを酸化する有機ラジカル触媒 TEMPO を組み合わせることで、新しい光触媒「PRCC」を構築しました。さらに、ガスクロマトグラフィー法を用いた生成水素量の定量に機械学習に基づく系統的解析を組み合わせ、高活性な光触媒活性に要求される構造因子を特定しました。赤外分光法と暗視野顕微鏡観察を併用することで、生成した CNF の構造やサイズも評価しました。

【研究成果】

セルロース粉末を分散させた水中における PRCC の水素生成光触媒活性は、金属錯体色素の担持条件に依存して最大 90 倍もの活性差が生じることが分かりました（図 1）。機械学習を活用した解析により、2種類の錯体色素の担持順序と二酸化チタンナノ粒子表面に直接結合する色素量が、活性を左右する支配因子であることが明らかとなりました。セルロース紙へ DDSP を塗布すると、強アルカリ性にしなくても塗布した部分が水素を生成しながら光溶解し（図 2）、溶出液に CNF が生成していることも突き止めました（図 3）。さらに、市販の木質ペレットをセルロース源として用いた場合も、青色光照射によって水素が生成することも実証しました。

【今後への期待】

本研究により、地球上で最も豊富に存在する炭素資源であるセルロースが、CNF だけでなくクリーンエネルギー源である水素の原料としても活用できることが示されました。また、安定なセルロースを室温・水中における青色光照射という温和な条件で光溶出できたことから、持続利用可能な炭素資源としてのセルロースの利活用がさらに促進されると期待されます。

本研究は、光触媒の合成・評価、分光分析による反応メカニズムの可視化、さらには機械学習を活用したデータ科学という異なる専門分野が有機的に融合することで初めて実現された成果です。これにより、従来は経験と試行錯誤に頼っていた PRCC のような複雑系光触媒の設計が、構造と機能の関係を科学的に把握しながら加速される道筋が示されました。今後のさらなる発展が期待されます。

【謝辞】

本研究は、日本学術振興会科学研究費助成事業（JP24K01241、JP23K26662、JP22K19039）、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 ERATO（JPMJER1903）、公益信託 ENEOS 水素基金、公益財団法人カシオ科学振興財団、公益財団法人岩谷直治記念財団の支援を受けて行われました。

論文情報

論文名 Photocatalytic dissolution of cellulose for hydrogen and nanofiber production: unveiling crucial factors via experiments and informatics (セルロースの光触媒的溶解による水素とナノファイバー生産：実験とインフォマティクスに基づく重要因子の解明)
著者名 小林厚志¹、三浦篤志¹、高橋啓介¹ (¹北海道大学大学院理学研究院)
雑誌名 RSC Sustainability (英国王立化学会が発行する持続可能な化学に関する専門誌)
DOI 10.1039/d5su00054h
公表日 2025年8月26日(火)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院理学研究院 准教授 小林厚志 (こばやしあつし)

T E L 011-706-3479 メール akoba@sci.hokudai.ac.jp

U R L <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~cc/>

配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

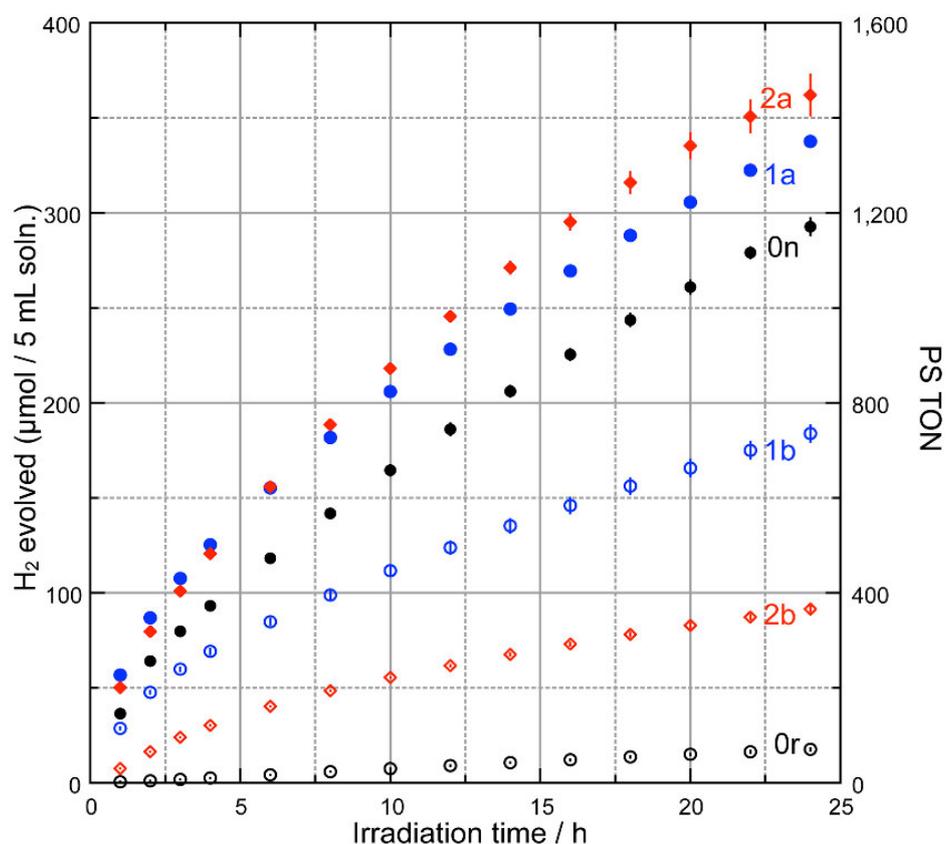


図 1. 色素担持条件を変えた PRCC 系 (6 種類) の (横軸) 光照射時間に対する (縦軸左) 生成水素量及び色素 1 分子あたりの触媒回転数(縦軸右: PS TON)のプロット

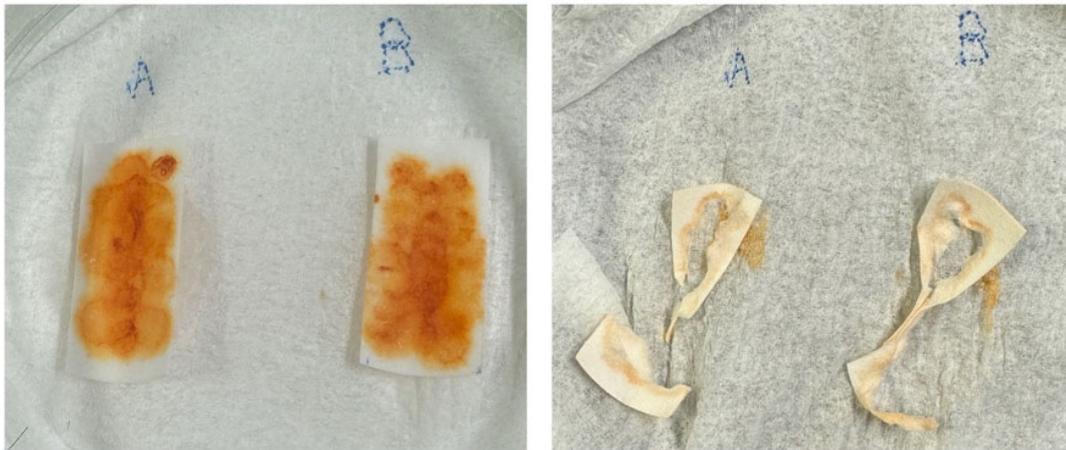


図 2. DDSP を塗布した 2 枚のセルロース紙、(左) 光触媒反応前 (右) 光触媒反応後

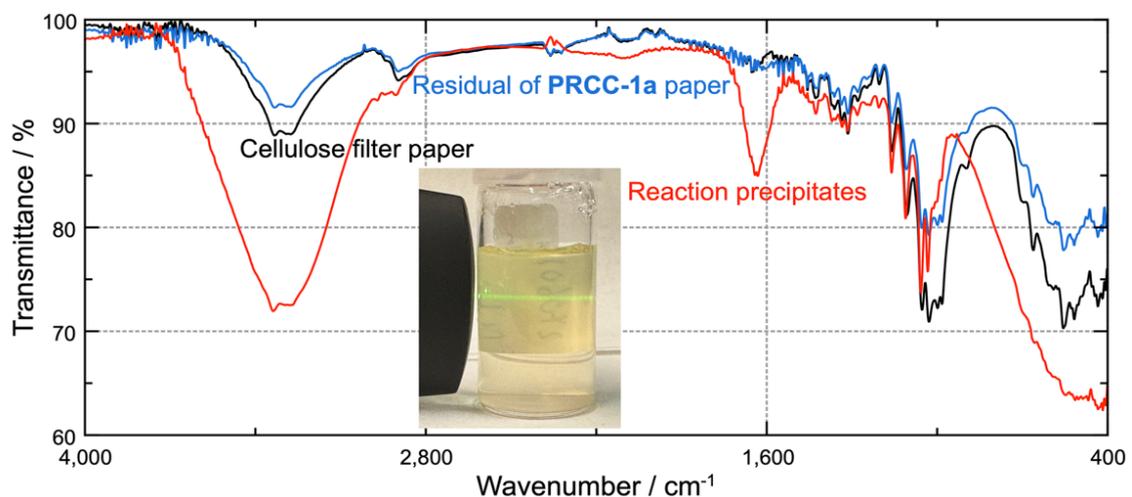


図 3. 光触媒反応後の溶出液を乾固して得られた沈殿の赤外吸収スペクトル (赤線) と溶出液で観測されたセルロースナノファイバーによるチンダル現象 (挿入写真)

【用語解説】

- *1 金属錯体 … 有機分子と金属イオンが結合した有機-無機ハイブリッド物質。
- *2 光触媒 … 光を吸収して触媒作用を示す物質。
- *3 ナノ粒子 … ナノメートル (1 ナノメートル=10 億分の 1 メートル) 程度の大きさを持つ粒子。
- *4 セルロース … 植物の細胞壁などに含まれる多糖で、アルコール性水酸基を有し、地球上で最も豊富に存在する再生可能な炭素資源。
- *5 セルロースナノファイバー … セルロースを主成分とするナノメートルサイズまで微細化した物質。軽量かつ強靱な特性を有することから炭素繊維に代わる次世代材料として期待されている。
- *6 バイオマス … 動植物から得られる再利用可能な有機性資源。植物由来のバイオマスは生育過程で二酸化炭素を吸収するため、利用しても二酸化炭素の排出量が変わらない「カーボンニュートラル」という特徴を持つ。
- *7 TEMPO … 空気中でも安定な有機ラジカル 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシルの略称。
- *8 分光分析 … 物質が放射・吸収する光を波長に分割し、物質固有の波形を利用して成分や特性を特定する方法。
- *9 データ科学 … 実験データを統計学や機械学習などの手法で解析し、法則性や傾向を導き出す学問領域。