

## 水溶性多糖類からの光触媒水素生産

保田 昌秀<sup>a)</sup>・高島 秀迪<sup>b)</sup>・松本 朋子<sup>c)</sup>

## Photocatalytic Hydrogen Production from Water-Soluble Polysaccharides

Masahide YASUDA, Hidefumi TAKASHIMA, Tomoko MATSUMOTO

## Abstract

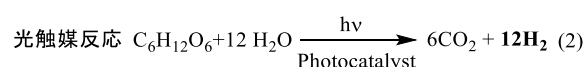
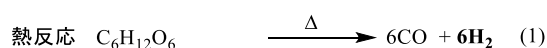
Much attention is paid to biomass reforming from viewpoints of renewable energy alternative petroleum-based fuels. Bio-ethanol production is a typical biomass reforming. However, ethanol concentration is usually too low to separate by distillation in low energy cost. On the other hand, gaseous H<sub>2</sub> can be spontaneously isolated from reaction mixtures without operation to separate. Therefore, hydrogen production from biomass is one of the economical approaches to biofuels. On these backgrounds, much attention has been paid to photocatalytic H<sub>2</sub> production over a Pt-loaded TiO<sub>2</sub> (Pt/TiO<sub>2</sub>), which is initiated by the charge-separation on TiO<sub>2</sub> under photo-excitation. Electron reduces water to generate H<sub>2</sub> on Pt while hole oxidizes hydroxide to hydroxyl radicals. It is well known that the use of electron-donating sacrificial agents remarkably accelerates the TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed H<sub>2</sub> production since the hydroxyl radical is consumed by the sacrificial agents. We have applied sacrificial H<sub>2</sub> production over Pt/TiO<sub>2</sub> using sacrificial saccharides derived from lignocelluloses. Here, we performed the photocatalytic reforming over Pt/TiO<sub>2</sub> (100 mg) using β-cyclodextrin and water-soluble starch (41.0~203 mg) as sacrificial agents in water (150 mL) under UV irradiation by a high-pressure Hg lamp. Total volume of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> evolved from β-cyclodextrin was 940~1144 mL/g, which did not reach 2671 mL/g which was total gas volume when complete decomposition of β-cyclodextrin occurred. In the case of starch, the total volume of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> was 1063~1190 mL/g. On the basis of the gas volume, we estimated the reaction scheme. It was thought that degradation of these polysaccharides was stopped in polymeric intermediate whose composition is C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. The 1,4-linkage with other glucose units disturbed the complete decomposition.

**Keywords:** Biomass reforming, Pt/TiO<sub>2</sub>, Hydrogen production, Sacrificial agent, β-Cyclodextrin, Starch

## 1. はじめに

## 1.1 バイオマス燃料

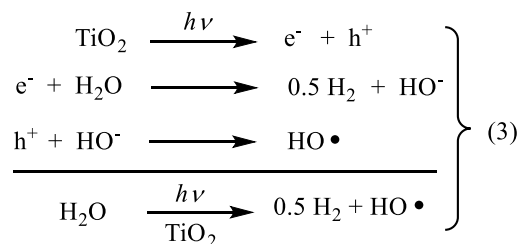
バイオマスからの燃料合成（バイオマスリフォーミング）は、化石燃料に替わる再生可能エネルギーの観点から重要となっている。その代表的プロセスであるバイオエタノール生産<sup>1)</sup>、デンプンやセルロースの糖化発酵で生産されるが、エタノールの濃度は低くいために、蒸留精製工程にコストがかかることが問題となっている<sup>2)</sup>。一方、バイオマスのガス化プロセスによる水素製造は、分離操作なしに自発的に水素分離ができる利点を有していることから注目されている。セルロースを熱反応でガス化するプロセスでは、6当量の水素を発生できるが（1式）、光触媒を活用する方法では12当量の水素に変換で



きる（2式）。そのために、光触媒技術を活用するガス化プロセスは有望なプロセスである<sup>3)</sup>。

## 1.2 光触媒水素発生

代表的な半導体光触媒である白金担持酸化チタン（Pt/TiO<sub>2</sub>）は、(3)式に示すように、光照射によって電荷分離を起こす。生じた電子が白金上で水を還元して水素を発生し、ホール（h<sup>+</sup>）は水酸化イオンを酸化して、ヒドロキシラジカル（HO・）を生成する<sup>4)</sup>。



しかし、HO・ラジカルは酸素への変換反応が遅く、水素との逆反応も起こすために、犠牲剤を添加してHO・ラジカルの消費を促進して、水素発生の効率を上げる方法がある<sup>5)</sup>。犠牲剤には、アルコールやアミンなどの電子供与体を用いるのが一般的であるが、当研究室では、バ

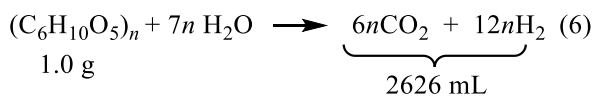
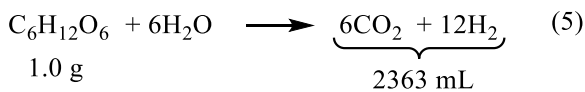
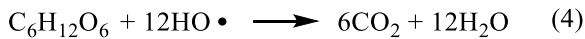
a) 環境応用化学科教授

b) 環境応用化学科学部生

c) 産学・地域連携センター助教

イオマス由来の糖類等を犠牲剤に用いて光触媒水素発生するバイオマスリフォーミングを検討している。いままでに草本系リグノセルロース（ネピアグラス<sup>6,7)</sup>、イタリアンライグラス<sup>6)</sup>、ススキ<sup>8)</sup>、イナワラ<sup>8)</sup>、タケ<sup>8)</sup>の酵素糖化物（グルコースおよびキシロース）、クロレラの酵素加水分解物（アミノ酸<sup>9)</sup>）、およびバイオディーゼル合成における副生物（グリセロール<sup>10)</sup>）を犠牲剤とする高効率の水素生産に成功している。

また、本研究グループでは、すべての炭素に酸素原子が置換している犠牲剤は、HO・ラジカルによる水素引き抜き反応および脱炭酸が容易となることを明らかにしている<sup>11,12)</sup>。糖類はこの条件を満たしており、(4)式に示すように、グルコース (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) は HO・ラジカルによって二酸化炭素と水に完全分解される。(4)式を(3)式と組み合わせると、(5)式が導くことができ、グルコース 1 モル当たり 12 モルの水素と 6 モルの二酸化炭素を発生する。つまり、1.0 g 当たり 2363 mL (15 °C) の水素と二酸化炭素の混合ガスを理論的に発生することができる。このように、糖類は多電子供与体として働く優れた犠牲剤であ



る<sup>13)</sup>。また、多糖類も 1.0 g 当たり 2626 mL (15 °C) の水素と二酸化炭素の混合ガスを理論的には発生することができる (6 式)。

### 1.3 研究目的

本研究では、多糖類でも水溶性であれば、単糖と同様の完全分解挙動を示すかを検証する目的で、水溶性多糖類であるβ-シクロデキストリン ((C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>7</sub>) および可溶性デンプン (H(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>-H, n= 300~600) を犠牲剤に用いた光触媒水素生成反応について検討を行った。β-シクロデキストリンおよび可溶性デンプンは、グルコースがα-1,4 結合で重合した多糖類である。

## 2. 実験

### 2.1 試薬および分析装置

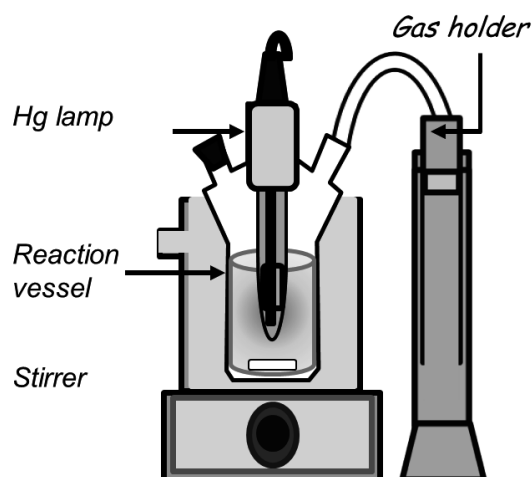
β-シクロデキストリンおよび可溶性デンプンはナカライテスク社製を用いた。発生気体の分析は、TCD 検出器およびキャピラリーカラム (SHINCARBON、3 mmΦ × 6 m) を装備したガスクロマトグラフィー (島津 GC-8A) を用いて、カラム温度 180°C で測定した。質量分析は Q Exactive (サーモフィッシャー、米国) を用いて行った。

### 2.2 白金担持酸化チタンの調製

白金担持酸化チタン光触媒 (Pt/TiO<sub>2</sub>) は、光析出法<sup>14)</sup>により、次の様にして調製した。高圧水銀灯、発生気体を捕集するメスシリンダー、および磁気攪拌器を装備した

**Table 1** Photocatalytic hydrogen evolution over Pt/TiO<sub>2</sub> using β-cyclodextrin, water-soluble starch, and glucose as sacrificial agents.

pH	β-Cyclodextrin			Water-soluble starch			Glucose		
	Sacrificial agent (mg)	Irradn. time (h)	Gas volume (mL)	Sacrificial agent (mg)	Irradn. time (h)	Gas volume (mL)	Sacrificial agent (mg)	Irradn. time (h)	Gas volume (mL)
3	203	121	240	203	272	120			
	162	114	195	162	144	190			
	122	123	114	122	149	158			
	81	74	92	81	129	74			
	41	41	48	41	87	66			
7	203	210	262	203	148	222	225	156	460
	162	140	136	162	158	112	180	120	390
	122	72	98	122	119	132	135	96	300
	81	64	76	81	62	70	90	84	186
	41	101	28	41	150	38	45	73	99
10	203	159	186	203	159	236			
	162	105	148	162	105	174			
	122	119	124	122	119	172			
	81	75	74	81	75	96			
	41	167	56	41	167	56			



**Fig. 1** An apparatus for sacrificial H<sub>2</sub> production over Pt/TiO<sub>2</sub> under UV-irradiation.

反応容器 (**Fig. 1**) に 2-プロパノール水溶液 (0.1 M、400 mL)、酸化チタン (4.0 g、ST01 石原産業)、塩化白金酸カリウム六水和塩 (200 mg) を入れ、高圧水銀灯を挿入して、密閉した。反応容器に 20 分間窒素ガスをバブリングして脱気をした後、激しく攪拌しながら、24 時間紫外光照射を行った。反応後、減圧蒸留によって反応溶液から溶媒を留去した。得られた黒色固体は蒸留水で洗浄して結晶乾燥器で乾燥させ、Pt 担持量 2wt% の Pt/TiO<sub>2</sub> 触媒を得た。

### 2.3 光触媒水素生成

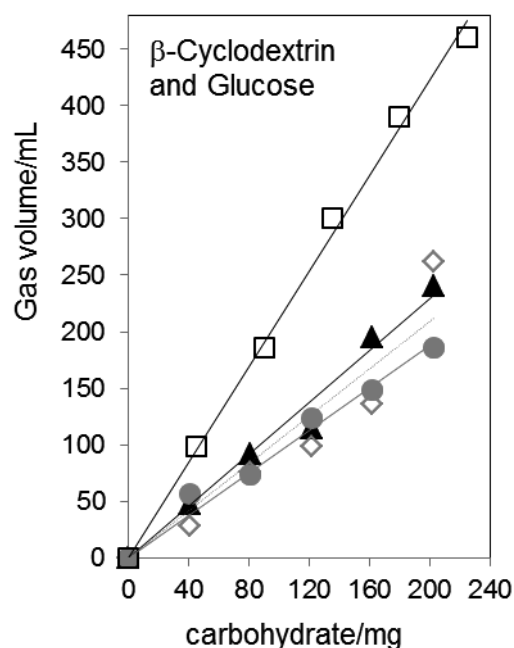
反応容器 (**Fig. 1**) に Pt/TiO<sub>2</sub> (100 mg)、蒸留水 (150 mL)、β-シクロデキストリンまたは可溶性デンプン (41.0~203 mg) を入れた。希塩酸および水酸化ナトリウム水溶液で所定の pH に調製した後、20 分間窒素バブリングした。反応容器を密閉し、冷却水の温度を 15°C に設定して、高圧水銀灯を用いて紫外光照射を行った。発生した気体は水上置換によってメスシリンダーで採取し、発生ガス量を測定した。気体発生量が増えなくなったところで反応を終了とした。照射時間および気体発生量を **Table 1** に示す。

## 3. 結果と考察

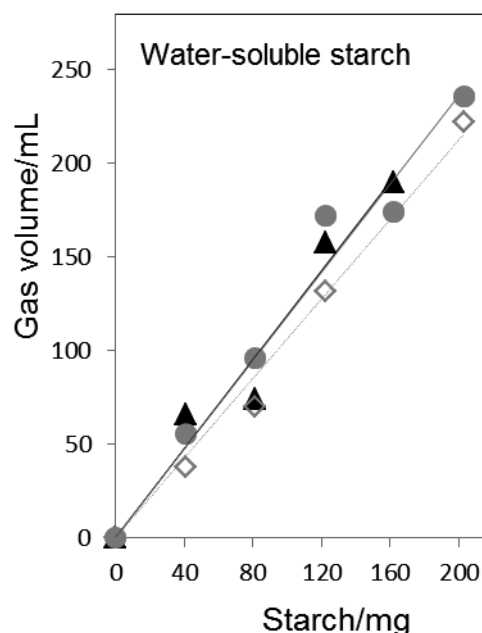
### 3.1 多糖類からの光触媒水素発生

光触媒水素生成は、溶液の pH を 3.0、7.0、および 10.0 に調製した β-シクロデキストリン水溶液を犠牲剤に用いて行った。犠牲剤 1 g 当たりの気体発生量を求めるために、**Fig. 2** に、用いた β-シクロデキストリン重量に対する気体発生量のプロットを示す。また、比較のために単糖のグルコース (45-225 mg) を犠牲剤に用いた結果も **Fig. 2** に示す。犠牲剤の増加とともに、気体発生量が増加し、直線上にプロットされている。プロットの傾きから犠牲

剤 1 g 当たりの気体発生量を求めた。結果を **Table 2** に示す。β-シクロデキストリンの各 pH での傾きには大きな差異はなく、気体発生量は、940~1144 mL/g になった。完



**Fig. 2** Plots of gas volume vs. the amount of β-cyclodextrin (41–203 mg) at pH = 3.0 (▲), 7.0 (◇) and 10.0 (●) and glucose (45–225 mg) at pH 7.0 (□) in the photocatalytic H<sub>2</sub> production over the Pt/TiO<sub>2</sub> (100 mg) in water (150 mL) under UV-irradiation.



**Fig. 3** Plots of gas volume vs. the amount of water-soluble starch (41–203 mg) at 3.0 (▲), 7.0 (◇) and 10.0 (●) of pH in the photocatalytic H<sub>2</sub> production over the Pt/TiO<sub>2</sub> (100 mg) in water (150 mL) under UV-irradiation.

**Table 2** Gas volume evolved from photocatalytic reaction over Pt/TiO<sub>2</sub> using β-cyclodextrin, water-soluble starch, and glucose as sacrificial agents.

Polysaccharide	pH	Gas volume (mL/g)	Yield (%)
β-Cyclodextrin	3	1144	43.6
	7	1043	39.7
	10	940	35.8
Water-soluble Starch	3	1190	45.3
	7	1063	40.5
Glucose	10	1183	45.0
	7	2113	89.4

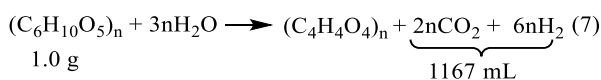
全分解時の理論気体発生量である 2626 mL/g には届かず、収率は 35.8~43.6% となった。

可溶性デンプンについても、β-シクロデキストリンと同様の方法で光触媒生成反応を検討した。実験結果を Fig. 3 に示す。気体発生量は 1063~1190 mL/g (収率 40.5~45.3%) になった。この様に、β-シクロデキストリンおよび可溶性デンプンの多糖類からの光触媒水素生成反応では、ガス発生量は理論量に比べて低いものとなった。一方、グルコースを犠牲剤に用いた場合 (Fig. 2) は、ガス発生量は理論量の 2363 mL/g に近い 2113 mL/g のガスが発生している。

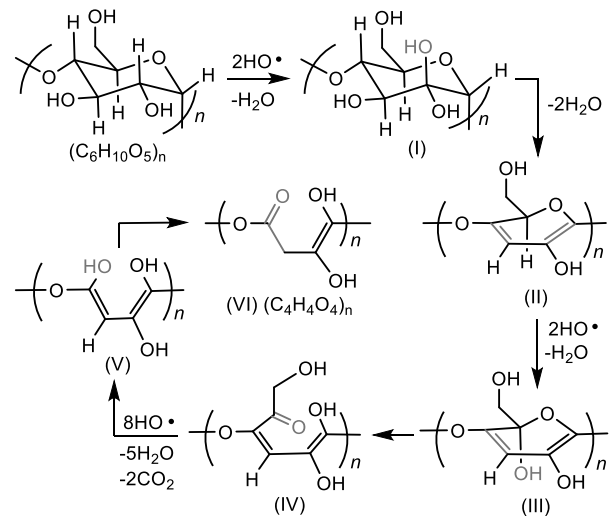
次に、発生した混合気体の H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> のモル比率をガスクロマトグラフィーで分析した結果、H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> は、β-シクロデキストリンで 3.86:1 に、可溶性デンプンでは 3.55:1 になった。また、光触媒反応後の反応液から光触媒を遠心分離で取り除き、水溶液について質量分析を行ったが、明確なピークが得られなかった。

### 3.2 反応機構

反応後の溶液の質量分析で明確なピークが見られなかったことから、分解物は高分子量の化合物として残っていると考えられる。そこで、実験で得られた気体発生量と H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> の比率を考慮して、多糖類の分解反応式として、(7)式を考えた。(7)式に従えば、発生気体量は 1167 mL/g (15 °C) になり、実験で得られた 940~1144 mL/g および 1063~1190 mL/g に近い値となっている。また、H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> のモル比率も 3:1 になり、実験値のモル比に近い値となっている。



多糖から最終生成物 ((C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>n</sub>) を与える可能な分解経路を Scheme 1 に示す。今までの検討において、HO・ラジカルによるグルコースからの水素引き抜きは 2 位の炭素で最初に起こることを明らかにしている<sup>15)</sup>。そこで、



**Scheme 1** Possible mechanism for the decomposition of polysaccharides.

多糖類でも、最初に 2 位の水素が HO・ラジカルによって引き抜かれ、HO・ラジカルが付加することで、中間体 (I) が生成すると思われる。1 位のグリコシル結合の加水分解が起こりにくいと予想され、中間体 (I) の 2 位の水酸基と 1 位のプロトンの間および 3 位の水酸基と 4 位のプロトンの間で脱水反応が起こってジエン中間体 (II) が生成すると思われる。次に、5 位の水酸化によって、中間体 (III) を経て開環体 (IV) に変化したと思われる。側鎖の 6 位の水素の引き抜きおよび脱炭酸を経て中間体 (V) が生成し、ケト-エノール互変異性によって最終生成物 (VI) が生成したと思われる。VI は引き抜かれやすい水素を持たないことから、HO・ラジカルによる分解反応が VI で停止したと思われる。

### 4. 結論

廃デンプンは、クエン酸製造工場などの食品関連企業で廃棄されている。光触媒水素生成反応が廃デンプン処理に有効だと思われるが、今回の実験で、多糖類はたとえ水溶性であっても、多糖構造を保持したままでは完全分解されないことが明らかになった。そのために廃デンプンからの水素生成には、酵素糖化などの前処理と組み合わせる必要があることが明らかになった。

### 参考文献

- 1) M. Galbe and G. Zacchi: "Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production", *Advances Biochemical Engineering/Biotechnology*, Vol. 108, pp. 41-65, 2007.
- 2) P. Alvira, E. Tomás-Pejó, M. Ballesteros, and M. J. Negro: "Pretreatment technologies for an efficient

- bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review”, *Bioresource Technology*, Vol.101, pp. 4851–4861, 2010.
- 3) M. Ni, D.Y. Leung, M. K. Leung, and K. Sumathy: “An overview of hydrogen production from biomass”, *Fuel Process Technol.*, Vol. 87, pp. 461–472, 2006.
  - 4) A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk: “Titanium dioxide photocatalysis”, *J. Photochem. Photobiol C Rev.*, Vol. 1, pp. 1–21, 2000.
  - 5) A. Galinska and J. Walendziewski: “Photocatalytic water splitting over Pt-TiO<sub>2</sub> in the presence of sacrificial agents”, *Energy Fuels*, Vol. 19, pp. 1143–1147, 2005.
  - 6) M. Yasuda, Misriyani, Y. Takenouchi, R. Kurogi, S. Uehara, and T. Shiragami: “Fuelization of Italian ryegrass and Napier grass through a biological treatment and photocatalytic reforming”, *J. Sustainable Bioenergy Systems*, Vol. 5, pp. 1-9, 2015.
  - 7) T. Shiragami, T. Tomo, H. Tsumagari, Y. Ishii, and M. Yasuda: “Hydrogen evolution from napiergrass by the combination of biological treatment and a Pt-loaded TiO<sub>2</sub>-photocatalytic reaction”, *Catalysts*, Vol. 2, pp. 56-67, 2012.
  - 8) M. Yasuda, R. Kurogi, H. Tsumagari, T. Shiragami, and T. Matsumoto: “New approach to fuelization of herbaceous lignocelluloses through simultaneous saccharification and fermentation followed by photocatalytic reforming”, *Energies*, Vol. 7, pp. 4087-4097, 2014.
  - 9) M. Yasuda, S. Hirata, and T. Matsumoto: “Sacrificial hydrogen production from enzymatic hydrolyzed *Chlorella* over a Pt-loaded TiO<sub>2</sub> photocatalyst”, *J. Japan Institute of Energies*, Vol. 95, pp. 599-604, 2016.
  - 10) M. Yasuda, R. Kurogi, T. Tomo, and T. Shiragami: “Hydrogen production from residual glycerol from biodiesel synthesis by photocatalytic reforming”, *J. Japan Institute of Energy*, Vol. 93, pp. 710-715, 2014.
  - 11) T. Shiragami, T. Tomo, T. Matsumoto, and M. Yasuda: “Structural dependence of alcoholic sacrificial agents on TiO<sub>2</sub>-photocatalytic hydrogen evolution”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 86, pp. 382-389, 2013.
  - 12) M. Yasuda, T. Tomo, S. Hirata, T. Shiragami, and T. Matsumoto: “Neighboring Hetero-atom Assistance of Sacrificial Amines to Hydrogen Evolution Using Pt-loaded TiO<sub>2</sub>-photocatalyst”, *Catalysts*, Vol. 4, pp. 162-173, 2014.
  - 13) T. Shiragami, T. Tomo, H. Tsumagari, R. Yuki, T. Yamashita, and M. Yasuda: “Pentose acting as a sacrificial multi-electron source in photocatalytic hydrogen evolution from water by Pt-doped TiO<sub>2</sub>”, *Chem. Lett.*, Vol. 41, pp. 29-31, 2012.
  - 14) J. C. Kennedy III and A. K. Datye: “Photochemical heterogeneous oxidation of ethanol over Pt/TiO<sub>2</sub>”, *J. Catal.*, Vol. 179, pp. 375–389, 1998.
  - 15) M. Yasuda, R. Kurogi, and T. Matsumoto: “Quantum yields for sacrificial hydrogen generation from saccharides over a Pt-loaded TiO<sub>2</sub> photocatalyst”, *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 8, pp. 1303-1309, 2015.

