

日本－スイス 国際共同研究「再生可能エネルギー媒体としての水素研究」 平成 30 年度 年次報告書	
研究課題名（和文）	酸窒化物半導体－生物触媒を組み合わせた光触媒による太陽光による高効率水素製造
研究課題名（英文）	Highly Efficient Solar H ₂ Production by Photo-Biocatalytic Water Splitting
日本側研究代表者氏名	石原達己
所属・役職	九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・教授
研究期間	平成 30 年 5 月 1 日～令和 4 年 3 月 31 日

1. 日本側の研究実施体制

氏名	所属機関・部局・役職	役割
石原達己	九州大学カーボンニュートラルエネルギー国際研究所・教授	生物触媒の設計
渡邊源規	九州大学カーボンニュートラルエネルギー国際研究所・准教授	犠牲剤の設計
Nuttavut Kosem	九州大学カーボンニュートラルエネルギー国際研究所・学術研究員	生物触媒の作製と評価
高垣 敦	九州大学カーボンニュートラルエネルギー国際研究所・准教授	犠牲剤の再生法の検討

2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

メチルビオロゲン（MV）などの還元型レドックスメディエーターを用いて、高速で H₂ を生成可能な安定な酵素の探索を行う。従来の研究で Fe-Fe 系ヒドロゲナーゼを用いて、還元型 MV からほぼ効率 100% で水素を生成することを見出してはいるが、生成速度はまだ十分早くなく、安定性も十分とは言えない。そこで、本研究では新たに Ni-Fe 系ヒドロゲナーゼまたはニトロゲナーゼについて、単離して水素の発生速度の向上を検討する。

また、提供された酸窒化物とバイオ触媒を組み合わせた触媒系の活性の評価を行う。

3. 日本側研究チームの実施概要

現在、再生可能エネルギーの普及が期待されているが、再生可能エネルギーは変動が大きく希薄である。そこで、本研究では太陽光を高効率で水素へ直接変換可能な無機-バイオ触媒の組み合わせについて検討することを目的とする。光触媒は無機半導体の光励起を利用して、水から水素と酸素を得る反応であり、簡単なシステムで水素を得ることができるので、再生可能エネルギーの濃縮と平準化の手法として期待されている。現在までに、多くの無機触媒が検討されてきたが、活性がまだ十分高くない。

本研究では、可視域まで広い光吸収を有する酸化窒化物半導体とヒドロゲナーゼなどの天然由来の生物触媒を、レドックスメディエーターを組み合わせた新概念光触媒を創出することで、太陽光を用いて高効率に水素を製造できる新しい概念の光触媒の開発を目指す。

スイスのチームは、酸化窒化物半導体の作製とその電極化において多くの経験と知見を有する。一方、日本側のチームは新しい概念の無機-バイオ触媒の概念を提案し、ヒドロゲナーゼなどの遺伝子組み換え型の大腸菌を用いる水素発生などに多くの経験と知見を有する。そこで、本研究ではお互いの強みを生かして、可視光までの広い波長の光を吸光し、効率よく水素を生成する光触媒の創出を行う。

2018 年度はスイスのチームで作製された Ta₃N₅、LaTiO₂N、BaTaO₂N および九州大学で作製した GaN:ZnO、C₃N₄ などの種々の可視光応答型の酸化窒化物について MV₂₊ の還元活性評価を行った。その結果、いずれの酸化窒化物でも、MV の光還元反応が進行したが、従来の p-25 TiO₂ に比べると活性は低いことが分かった。検討した可視光応答型触媒では GaN:ZnO の活性が比較的高かった。全光照射の条件では p-25 TiO₂ の活性は大きいものの、>420nm の可視光では、TiO₂ では反応は進まないが、GaN:ZnO では比較的、高い活性が得られることが分かった。そこで、pH の影響を検討した結果、pH が大きくなるほど、MV の還元速度が向上することを示した。

バイオ触媒に関しては Fe-Ni ヒドロゲナーゼおよびニトロゲナーゼをともに有するシアノバクテリアの親株を購入、育成し、還元型 MV からの水素の発生を検討した。その結果、還元型 MV または電子供与体のテトラエタノールアミン（TEOA）下で、光を照射すると H₂ が生成することが分かった。そこで、天然の Fe-Ni ヒドロゲナーゼを有するシアノバクテリアは、電子供与体があると水素の発生が可能なことを見出した。TEOA からの水素発生量は、117 μmol/h であった。一方、p-25 TiO₂ と MV を共存させると水素発生量が大きく向上したことから、従来のヒドロゲナーゼを発現した大腸菌と同様に、光触媒的に水素を発生できることを示した。