

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

日本－スイス共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「酸化窒化物半導体－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」
2. 研究期間：平成30年5月～令和4年3月
3. 主な参加研究者名：
日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	石原達己	教授	九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所	酸化窒化物の作製と活性評価、電極触媒を用いる2室系反応器の検討
主たる共同研究者	高垣敦	准教授	九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所	酸化型犠牲剤の熱プロセスによる再生
主たる共同研究者	渡邊源規	准教授	九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所	犠牲剤の設計
研究参加者	Kosem Nuttavut	特任助教	九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所	生物触媒の作製と評価
研究期間中の全参加研究者数			4名	

相手側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Thomas Lippert	Professor	Paul Scherrer Institute	酸化窒化物触媒の合成
主たる共同研究者	Daniele Pergolesi	Researcher	Paul Scherrer Institute	酸化窒化物膜の合成
研究参加者	Zahra Pourmand Tehrani	PhD student	Paul Scherrer Institute	酸化窒化物膜の合成
研究期間中の全参加研究者数			3名	

4. 国際共同研究の概要

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して国際共同研究を行った。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を含むシアノバクテリアなどの天然由来のバイオ触媒をレドックスメディエータで組み合わせた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行った。

今回、国際共同で、開発を行う Paul Scherrer 研究所の Lippert 先生のチームは、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った。本研究の目標として、420nm の量子収率 (AQY) 5%以上を目標とした。太陽光からの高効率エネルギー変換が達成できると安価な水素の製造が実現でき、カーボンニュートラルエネルギー社会の構築に寄与できると期待される。本研究ではバイオ触媒と無機触媒のハイブリッドであり、従来になく新しい触媒の概念を切り開くと期待できる。本研究では天然微生物のシアノバクテリアでも同様のバイオ光触媒が達成できることを示すと同時に、色素修飾により、犠牲剤存在下で優れた太陽エネルギー変換効率 2.5%を達成した。また電気化学セルを用いて、バイアス電圧を利用することで、完全分解を達成できることを示した。

5. 国際共同研究の成果

5-1 国際共同研究の学術成果および実施内容

本研究ではバイオ光触媒に関して、次のような大きく 4 つの成果を得た。1)酸窒化物の中では GaN:ZnO が可視光下でも MV の還元および H₂ の発生が行える。2)TiO₂ を機能性電極とする電気化学セルを用いると 0.3V vs. RHE で酸素と MV の還元が行える。3)色素増感により効率は大きく向上でき、Eosyn Y で増感した TiO₂ では 520nm の AQY 約 4.5%が得られる。4)バイオ触媒として Fe-Ni ヒドロゲナーゼを含むシアノバクテリアでも、提案したコンセプトで水の光分解による水素発生が行えた。以上の成果を現在までに共著で以下の論文として発表した。

- 1) K. Nuttavut, Y. Honda, M. Watanabe, A. Takagaki, Z. P. Tehrani, F. Haydous, T. Lippert and T. Ishihara, Photobiocatalytic H₂ evolution of GaN:ZnO and [FeFe]-hydrogenase recombinant Escherichia coli, Catal. Sci. Technol., 2020
- 2) A.Fluri, H. Kusaba, J. Druce, M. Dobeli, T. Lippert, J. Matsuda, T. Ishihara, Strain effects on the Co oxidation state and the oxygen dissociation activity in barium lanthanum cobaltite thin films on Y2O3 stabilized ZrO2, J. Mat. Chem.A. 8 (13) 6283-6290, 2020
- 3) S.J. Luo, A. Fluri, S. Zhang, X. Liu, M. Dobeli, G.F. Harrington, R. Tu, D. Pergolesi, T. Ishihara, T. Lippert, Thickness-dependent microstructural properties of heteroepitaxial (00.1) CuFeO2 thin films on (00.1) sapphire by pulsed laser deposition, J. Appl. Phys. 127 (6), 065301, 2020
- 4) F. Haydous, S. Luo, K.T. Wu, C. Lawley, M. Döbeli, T. Ishihara and T. Lippert,14. Surface Analysis of Perovskite Oxynitride Thin Films as Photoelectrodes for Solar Water Splitting, Applied Materials & Interfaces, 13, 37785-37796, 2021

5-2 国際共同研究による相乗効果

Lippert 教授のグループは、主に可視光に応答できる酸窒化物の合成を行い、日本チームは主にバイオ触媒についての高活性化を検討した。お互いに得意とする領域が異なったので、それぞれの役割を明確にするために、スイスでの 2 回の打ち合わせ会議と九州大学での 3 回の打ち合わせ会議を行った。また先方の博士課程の学生の受け入れと日本側の研究者の短期派遣を行った。

5-3 国際共同研究成果の波及効果と今後の展望

制約の大きかった遺伝子組み換え型の大腸菌でなくても、天然由来のシアノバクテリアを用いても、無機光触媒による電荷の発生と MV による電荷移動を用いることで、水の光分解に応用することが可能なことを示した。これは今後の実用化に向けて、大きな進捗と考えている。天然にはメタンモノオキシゲナーゼのような有用な反応を進める細菌がいることから、本研究のコンセプトの普及を図ることで革新的プロセスへの道が開けると考えている。

数回にわたり、Paul Scherrer 研究所を訪問し、シンクロトロンをはじめとした優れた研究環境を理解できたので、今後も積極的に先方の施設を利用したいと考えている。また Lippert 教授も日本側チームの環境を理解しており、お互いに近い研究分野と補完する研究分野があるので、引き続き協働関係を維持しやすい状況と考えている。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
Japan – Switzerland Joint Research Program
Executive Summary of Final Report

1. Project title : 「Highly Efficient Solar H₂ Production by Photo-Biocatalytic Water Splitting」
2. Research period : May 2018 ~ March 2022
3. Main participants :

Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Tatsumi Ishihara	Professor	Kyushu University, I ² CNER	Preparation of Oxynitride and applied for photo-functional electrode
Co-PI	Astushi Takagaki	Associate Professor	Kyushu University I ² CNER	Recovery of sacrificial agent by thermal process
Co-PI	Motonori Watanabe	Associate Professor	Kyushu University I ² CNER	Design of sacrificial agent
Collaborator	Kosem Nuttavut	Post-Doctoral Fellow	Kyushu University I ² CNER	Increased activity of biocatalyst
Total number of participants throughout the research period: 4				

Partner-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Thomas Lippert	Professor	Paul Scherrer Institute	Preparation of oxynitride catalyst
Co-PI	Daniele Pergolesi	Researcher	Paul Scherrer Institute	Preparation of oxynitride catalyst film
Collaborator	Zahra Pourmand Tehrani	PhD student	Paul Scherrer Institute	oxynitride catalyst film
Total number of participants throughout the research period: 3				

4. Summary of the international joint research

Wide use of renewable energy is expecting from environmental issues, however, renewable energy is not stable and low density. In this international joint study, active water splitting catalyst consisting of inorganic and bio catalyst was studied for direct conversion of solar energy to useful chemicals. In this study, new concepts of photo bio catalyst were developed for highly active water splitting catalyst by using oxynitride which can be used for excitation in wide wavelength of solar light and biocatalyst which is naturally obtained like cyanobacteria under coupling with redox mediator of methylviologen. For this purpose, Swiss teams coordinated with Professor Lippert studied on preparation of various oxynitride compound and applied for photo functional electrode using pulsed laser ablation method. Role of Japanese team is to optimize the condition for biocatalyst and find new biocatalyst for further increase in H₂ formation rate with high apparent quantum yield (AQY). The

objective value of this study is 5% AQY at 420 nm wavelength of light. When we can achieve this objective value, green hydrogen with low price can be produced and contributes the carbon neutral energy society. The proposed photocatalyst system is combination of inorganic catalyst with bio system and so this novel concept could open a new area of active catalyst design.

In this study, we can successfully demonstrate the H₂ formation on cyanobacteria which is naturally obtained and combined with TiO₂ and methylviologen as redox mediator. For further increase photocatalytic activity under visible light, sensitized effect of organic dye was further studied on TiO₂ and it was found Eosin Y mobilized TiO₂ shows high activity to MV reduction and under sacrificial agent coexisting, solar hydrogen energy conversion efficiency (SHE) is achieved 2.5%. On the other hand, by using bias potential, we can achieve MV reduction and O₂ formation at 0.3V vs. RHE applied. In summary, this study demonstrated high efficiency of photo-biocatalyst system to water splitting.

5. Outcomes of the international joint research

5-1 Scientific outputs and implemented activities of the joint research

In this study, we achieved the following 4 main results; 1) Among oxynitrides examined, GaN:ZnO shows reasonable activity to MV reduction and H₂ formation under visible light. 2) By using TiO₂ photo functional electrode, O₂ formation and MV reduction can be achieved at 0.3V vs. RHE applied, which means overall water splitting achieved on electrochemical cell. 3) By sensitized with dye, quantum yield can be much increased and Eosin Y sensitized TiO₂ shows 4.5% AQY at 520 nm light. 4) H₂ formation was observed on naturally obtained cyanobacteria contains Fe-Ni hydrogenase. So, the concept of photo-biocatalyst can be also applied for naturally obtained bacteria. The following 4 papers were published with co-author in this joint research.

- 1) K. Nuttavut, Y. Honda, M. Watanabe, A. Takagaki, Z. P. Tehrani, F. Haydous, T. Lippert and T. Ishihara, Photobiocatalytic H₂ evolution of GaN:ZnO and [FeFe]-hydrogenase recombinant *Escherichia coli*, *Catal. Sci. Technol.*, 2020
- 2) A. Fluri, H. Kusaba, J. Druce, M. Dobeli, T. Lippert, J. Matsuda, T. Ishihara, Strain effects on the Co oxidation state and the oxygen dissociation activity in barium lanthanum cobaltite thin films on Y₂O₃ stabilized ZrO₂, *J. Mat. Chem.A.* 8 (13) 6283-6290, 2020
- 3) S.J. Luo, A. Fluri, S. Zhang, X. Liu, M. Dobeli, G.F. Harrington, R. Tu, D. Pergolesi, T. Ishihara, T. Lippert, Thickness-dependent microstructural properties of heteroepitaxial (00.1) CuFeO₂ thin films on (00.1) sapphire by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* 127 (6), 065301, 2020
- 4) F. Haydous, S. Luo, K.T. Wu, C. Lawley, M. Döbeli, T. Ishihara and T. Lippert, 14. Surface Analysis of Perovskite Oxynitride Thin Films as Photoelectrodes for Solar Water Splitting, *Applied Materials & Interfaces*, 13, 37785–37796, 2021

5-2 Synergistic effects of the joint research

In this joint research, Swiss team mainly synthesis oxynitride power or film and Japanese teams mainly increases the activity of biocatalyst. So, the covered area is slightly different but effective for this collaboration projects. For mutual understand, we held 2 times workshop at PSI in Swiss and 3 times workshop at Kyushu University in Japan. PhD student was stay in Kyushu University form PSI for 2 months and Postdoctoral fellow from Kyushu University stayed in PSI for 2 weeks on development of inorganic photo-biocatalyst.

5-3 Scientific, industrial or societal impacts/effects of the outputs

Since use of genetically modified *E. coli* was limited in the permitted area, photocatalytic water splitting by using cyanobacterial which is naturally grown and combined with inorganic photocatalyst and MV as a redox mediator have a significant meaning from spreading of this new concept of photocatalyst used in real field. In biocatalyst, there are many different type bacterial for useful reaction like methane monooxygenase, we expect that the concept of this inorganic-biocatalyst proposed in this study can be widely used in the future. We plan to continue this joint research in further details in future after this occasion.

国際共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

*原著論文 (相手側研究チームとの共著論文) 発表件数 : 計 4 件

・査読有り : 発表件数 : 計 4 件

- 1) K. Nuttavut, Y. Honda, M. Watanabe, A. Takagaki, Z. P. Tehrani, F. Haydous, T. Lippert and T. Ishihara, Photobiocatalytic H₂ evolution of GaN:ZnO and [FeFe]-hydrogenase recombinant Escherichia coli, Catal. Sci. Technol., 2020, DOI: 10.1039/D0CY00128G
- 2) A. Fluri, H. Kusaba, J. Druce, M. Dobeli, T. Lippert, J. Matsuda, T. Ishihara, Strain effects on the Co oxidation state and the oxygen dissociation activity in barium lanthanum cobaltite thin films on Y₂O₃ stabilized ZrO₂, J. Mat. Chem.A. 8 (13) 6283-6290, 2020, DOI: 10.1039/D0CY00128G
- 3) S.J. Luo, A. Fluri, S. Zhang, X. Liu, M. Dobeli, G.F. Harrington, R. Tu, D. Pergolesi, T. Ishihara, T. Lippert, Thickness-dependent microstructural properties of heteroepitaxial (00.1) CuFeO₂ thin films on (00.1) sapphire by pulsed laser deposition, J. Appl. Phys. 127 (6), 065301, 2020, 10.1063/1.5140451
- 4) F. Haydous, S. Luo, K.T. Wu, C. Lawley, M. Döbeli, T. Ishihara and T. Lippert, 14. Surface Analysis of Perovskite Oxynitride Thin Films as Photoelectrodes for Solar Water Splitting, Applied Materials & Interfaces, 13, 37785–37796, 2021, 10.1021/acscami.1c06974,

*原著論文 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文) : 発表件数 : 計 10 件

・査読有り : 発表件数 : 計 10 件

- 1) Songmei Sun, Motonori Watanabe, Ji Wu, Qi An, and Tatsumi Ishihara, Ultrathin WO₃-0.33H₂O Nanotubes for CO₂ Photoreduction to Acetate with High Selectivity, Journal of the American Chemical Society, 140, 6474-6482, 2018, 10.1021/jacs.8b03316
- 2) Motonori Watanabe, Songmei Sun, Tatsumi Ishihara, Takuya Kamimura, Masato Nishimura, Fumito Tani, Visible Light-Driven Dye-Sensitized Photocatalytic Hydrogen Production by Porphyrin and its Cyclic Dimer and Trimer: Effect of Multi-Pyridyl-Anchoring Groups on Photocatalytic Activity and Stability. ACS Applied Energy Materials, 1 (11), pp 6072–6081, 2018, 10.1021/acsaem.8b01113
- 3) Motonori Watanabe, Kenta Goto, Takaaki Miyazaki, Masahiko Shibahara, Yuan Jay Chang, Tahsin J. Chow, Tatsumi Ishihara, Electrocatalytic hydrogen production using [FeFe]-hydrogenase mimics based on tetracene derivatives, New J. Chemistry, 43, 13810, 2019, 10.1039/c9nj02790d
- 4) Yoonyoung Kim, Motonori Watanabe, Junko Matsuda, Aleksander Staykov, Hajime Kusaba, Atsushi Takagaki, Taner Akbay, Tatsumi Ishihara, Chemo-mechanical strain effects on band engineering of the TiO₂ photocatalyst for increasing the water splitting activity, J. Mat. Chem. A., 8, 1335, 2019, 10.1039/c9ta11048h
- 5) Songmei Sun, Ji Wu, Motoori Watanabe, Taner Akbay, Tatsumi Ishihara, Single-Electron-Trapped Oxygen Vacancy on Ultrathin WO₃ center dot 0.33H₂O {100} Facets Suppressing Backward Reaction for Promoted H₂ Evolution in Pure Water Splitting, J. Phys. Chem. Lett., 10, 2998, 2019, 10.1021/acs.jpcclett.9b01032
- 6) Xiao-Feng Shen, Motonori Watanabe, Atsushi Takagaki, Jun Tae Song, Tatsumi Ishihara, Pyridyl-Anchored Type BODIPY Sensitizer-TiO₂ Photocatalyst for Enhanced Visible Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production, Catalysts, 10(5), 535, 2020, 10.3390/catal10050535
- 7) Yuta Koganemaru, Yoonyoung Kim, Motonori Watanabe, Atsushi Takagaki, Tatsumi Ishihara, Z-scheme-type conductive-polymer-P3HT/KTa(Zr)O₃ heterojunction composites for enhancing the photocatalytic activity of water splitting, Applied Catalysis A, General, 602, 117737, 2020, 10.1016/j.apcata.2020.117737,
- 8) Parisa Edalati, Xiao-Feng Shen, Motonori Watanabe, Tatsumi Ishihara, Makoto Arita, Masayoshi Fuji and Kaveh Edalati, High-entropy oxynitride as a low-bandgap and stable photocatalyst for hydrogen production, Journal of Materials Chemistry A, 9, 15076–15086, 2021, 10.1039/d1ta03861c

- 9) Saeid Akrami, Monotori Watanabe, Tan Hui Ling, Tatsumi Ishihara, Makoto Arita, Masayoshi Fuji, Kaveh Edalati, 13. High-pressure TiO₂-II polymorph as an active photocatalyst for CO₂ to CO conversion, Applied Catalysis B: Environmental, 298, 120566, 2021, 10.1016/j.apcatb.2021.120566
- 10) Saeid Akrami, Yasushi Murakami, Monotori Watanabe, Tatsumi Ishihara, Makoto Arita, Masayoshi Fuji, Kaveh Edalati, 17. Defective high-entropy oxide photocatalyst with high activity for CO₂ conversion, Applied Catalysis B: Environmental, 303, 120896, 2021, 10.1016/j.apcatb.2021.120896

*その他の著作物（相手側研究チームとの共著総説、書籍など）：発表件数：計 0 件
該当なし

*その他の著作物（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など）：発表件数：計 0 件
該当なし

2. 学会発表

*口頭発表（相手側研究チームとの連名発表）
発表件数：計 0 件（うち招待講演：0 件）

該当なし

*口頭発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）
発表件数：計 6 件（うち招待講演：1 件）

- 1) Kuan-Ting Wu, Tatsumi Ishihara, Spinel-based Oxide Cathode used for High Temperature CO₂/H₂O Co-Electrolysis, E-MRS 2018, Strasbourg, 2018.6.18-22.
- 2) 石原達己, 微生物—光触媒を用いる水からの水素生成, Frontiers of catalysis and photocatalysis for energy chemistry, 京都, 2019/1/25
- 3) 小金丸裕太, ポリチオフェン系色素で修飾した KTa(Zr)O₃ 系光触媒による水の光分解反応, 第 124 回触媒討論会, 長崎, 2019/9/18
- 4) 沈小烽, 渡邊源規, 高垣敦, ソンジュンテ, 石原達己, ピリジルアンカー型 BODIPY 増感剤-TiO₂ 光触媒を用いた可視光駆動型光触媒による水素製造, 第 126 回触媒討論会, 令和 2 年 9 月 16 日～18 日, オンライン, 3C06、9/18
- 5) Nuttavut Kosem, Watanabe Motonori, Ishihara Tatsumi, Enhancement of photobiocatalytic H₂ production using different sacrificial agents and redox mediators., 第 128 回触媒討論会, オンライン, 令和 3 年 9 月 17 日
- 6) Song Jun Tae, 信國 真輝, 板越 湧太, 渡邊 源規, 高垣 敦, 石原 達己, バイオ触媒による水素生成のための光電気化学水分解セルの開発, 第 128 回触媒討論会, オンライン, 令和 3 年 9 月 17 日

*ポスター発表（相手側研究チームとの連名発表）
発表件数：計 0 件

*ポスター発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）
発表件数：計 7 件

- 1) Nuttavut Kosem, Cyanobacteria encoding [NiFe]-hydrogenase as a novel biocatalyst for photobiocatalytic hydrogen production, 第 123 回触媒討論会, 大阪, 2019/3/20
- 2) 小林時直, 可視光応答性を示す無機光触媒を用いたバイオ-光触媒による水分解, 第 123 回触媒討論会, 大阪, 2019/3/20
- 3) Nuttavut Kosem, Motonori Watanabe, Tatsumi Ishihara Synergy effects of [NiFe]-hydrogenase and nitrogenase from cyanobacteria on photobiocatalytic hydrogen production, 第 126 回触媒討論会, 令和 2 年 9 月 16 日~18 日, オンライン, P073
- 4) BODIPY Sensitizer-TiO₂ Photocatalyst to using near-infrared light for production of hydrogen in water medium, 2020 年日本化学会九州支部秋季研究発表会, 令和 2 年 11 月 28 日~29 日, オンライン, P2_032, 11/28
- 5) Nuttavut Kosem, Motonori Watanabe, Tatsumi Ishihara, Turnover frequency of hydrogenase and nitrogenase from cyanobacteria in photobiocatalytic H₂ production with photocatalyst, 第 127 回触媒討論会, 令和 3 年 3 月 9 日, オンライン
- 6) 板越雄太, 野中隆太, Jun Tae Song, 渡邊源規, 高垣敦, 石原達己, GaN:ZnO の光触媒活性と光機能電極への応用, 第 127 回触媒討論会, オンライン, 令和 3 年 3 月 16 日
- 7) 板越湧太, Song Jun Tae, 渡邊源規, 高垣敦, 石原達己, GaN:ZnO の合成と光機能電極特性, 第 58 回化学関連支部合同九州大会, オンライン, 令和 3 年 7 月 3 日

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

- 1) 固体イオニクス討論会 2019 主催社日本固体イオニクス学会、福岡、日本 2019/11/26 ~2019/11/27、参加人数 100 名程

4. 研究交流の実績 (主要な実績)

【合同ミーティング】

- 2018 年 10 月 8 日 キックオフ会議、Paul Scherrer Institute、スイス
2018 年 1 月 29 日 第 2 回進捗報告会議、九州大学 I²CNR、福岡、日本
2019 年 9 月 28 日 第 3 回進捗報告会議、九州大学 I²CNR、福岡、日本
2019 年 11 月 28 日 第 4 回進捗報告会議、九州大学 I²CNR、福岡、日本
2020 年 1 月 29 日 第 5 回進捗報告会議、九州大学 I²CNR、福岡、日本

【学生・研究者の派遣、受入】

- 2018 年 1 月 28 日~2 月 9 日 Lippert 教授および Pergolesi 研究員が滞在し、バイオ触媒の状況を打ち合わせた。
2018 年 1 月 28 日~2 月 21 日 Zahra Pourmand Tehrani 博士課程学生が滞在し、バイオ触媒の技術取得を行った。
2019 年 9 月 25 日~10 月 5 日 Kosem Nuttavut 特任助教を Paul Scherrer Institute に派遣し、バイオ光触媒の実験を行った。
2019 年 11 月 24 日~11 月 30 日 Lippert 教授が滞在し、バイオ触媒の状況を打ち合わせた。
2020 年 1 月 25 日~2 月 3 日 Lippert 教授が滞在し、バイオ触媒の状況を打ち合わせた。

5. 特許出願

研究期間累積出願件数：0 件

6. 受賞・新聞報道等

特になし

7. その他

とくになし