

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」 2019 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 ～ 平成 33 年 6 月 30 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	酸窒化物の作製と活性評価
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・学術研究院	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	熱プロセスの評価

2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

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、日本側研究チームではバイオ触媒の高活性化と高効率化の検討を行い、スイス側のチームでは高活性な無機光触媒の合成と最適化を行う。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を組み合わせた新概念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。

本研究の目標として、420nm の光に対する見かけの量子収率（AQY）5%以上を目標とする。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。今回構築する触媒系はバイオ触媒と無機触媒のハイブリッドであり、従来になく新しい概念の触媒の概念を切り開くと期待できる。

3. 日本側研究チームの実施概要

本年度は、主に酸化窒化物の MV の光還元に関与する影響について、スイス側チームより提供された粉体触媒の活性の評価を行うとともに、可視光での光分解の達成を目的に、九州大学で合成した各種の酸化窒化物の評価を行った。その結果、GaN:ZnO では 420nm 以上の波長の可視光を用いて MV を還元できることが分かった。目標値に比べるとやや低いものの、420nm 以上の可視光に対して AQY=1%を達成できた。一方で、天然由来のシアノバクテリアから取り出したヒドロゲナーゼとニトロゲナーゼの活性を評価した。従来の遺伝子組み換え型大腸菌を用いる場合に比べると、水素生成速度は低いものの、水素の生成を観測できた。そこで、酵素当たりの活性を決めることを目的に、ヒドロゲナーゼとニトロゲナーゼの単離を試み、濃縮することに成功した。水素の生成速度をヒドロゲナーゼまたはニトロゲナーゼあたりになると、大腸菌のヒドロゲナーゼ当たりの活性は、Fe-Ni 系ヒドロゲナーゼに比べると 1/50 倍小さく、Fe-Mo 系ニトロゲナーゼに比べると 2 桁小さかった。

犠牲剤と酸化還元対の最適化を試み、現状の系が、比較的優れた組み合わせであることを示した。また犠牲剤の酸化様式についても検討し、アルコールが酸化されてカルボン酸になることも確認した。そこで、カルボン酸からアルコールへの還元反応を検討した。その結果、KTaO₃ が酸素の発生量は少ないが、エタノールと考えられる NMR シグナルを与え、可逆的にもとの化合物に戻せる可能性が示された。