

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」 2020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	2018年 5月 1日 ～ 2022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	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
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
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

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と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

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（バイオ光触媒）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。そこで、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と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。

スイスのチームで作製された Ta_3N_5 , $LaTiO_2N$, $BaTaO_2N$, および九州大学で作製した $GaN: ZnO, C_3N_4$ などの種々の可視光応答型の酸化物の MV^{2+} の活性の評価を行い、 $GaN:ZnO$ が可視光に反応する触媒として、最も活性が高いことが分かった。そこで、さらに、活性の向上を目的に、 $GaN:ZnO$ への TiO_2 のコート効果を検討し、 TiO_2 でコートすると光励起された電荷の分離がスムーズに進行できることを明らかにした。一方、犠牲剤を用いない水の完全分解の達成を目的に、電気化学的な2室型セルについて検討した。その結果、種々の窒化物および酸窒化物では $P-25TiO_2$ から作成した光効能電極が優れた光電極性能を示すことを見出した。電圧の印加とともに酸化還元対の MV の還元活性が向上することが分かった。そこで、電気化学セルでは、光機能電極を用いることで、バイオ光触媒で水の完全分解を達成できる可能性が示唆された。

一方、より優れた活性を示すバイオ触媒の開発を目的に天然由来の酵素のシアノバクテリアについて馴養を行った。その結果、ある程度の量のシアノバクテリアを得ることができたので、バイオ光触媒への応用を行った。 MV を酸化還元対として光触媒反応を行ったところ、水素の生成は観測され、細胞内での MV が検知できたので、天然由来の酵素を用いてもバイオ光触媒のシステムが作動できることを示した。発生する水素量は、 $[FeFe]$ ヒドロゲナーゼにおいて、最も大きく、単位酵素あたりの活性も極めて大きいことが分かった。一方、反応は、酵素量が律速しており、酵素量とともに H_2 の生成速度は増加することが分かった。その結果、 H_2 の生成速度が $900 \cdot mol/h$ に達成することができた。また、二トログネナーゼを

用いる N₂ の固定も検討し、ニトロゲナーゼを用いても同様に光触媒反応を行えることを見出した。