

光増感剤と生体触媒から成る バイオ複合系での水素生産

奈良女子大学大学院自然科学系化学領域 准教授 本田 裕樹

研究の目的

新たなバイオ技術で、光を利用するモノづくり(水素生産)を目指す

研究の背景

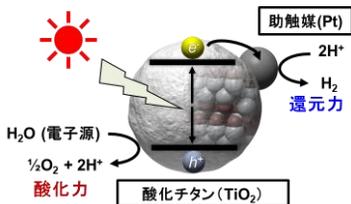
人類が1年に使用するエネルギー(2022年に611 EJ, Eは 10^{18})を1とすると、1年間に地球に降り注ぐ太陽光は約**6,300**である。無限の太陽光による水素生産の実現に向け、バイオ技術を駆使した新たな反応系を考案した。

研究の概要

無機/有機材料による光-化学エネルギー変換と、**酵素**による物質生産を組み合わせた新たな反応系を構築した。それぞれの利点と欠点を相互に補完しあう反応系を目指した。

光増感剤による光エネルギー変換

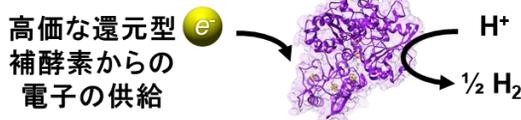
酸化チタンをはじめとする無機半導体が光エネルギー変換に活用できる。



- 利点 ・高安定、安価
 ・光で安価に得られる**酸化力**と**還元力**
 欠点 ・プラチナなどの貴金属の使用

酵素による物質変換

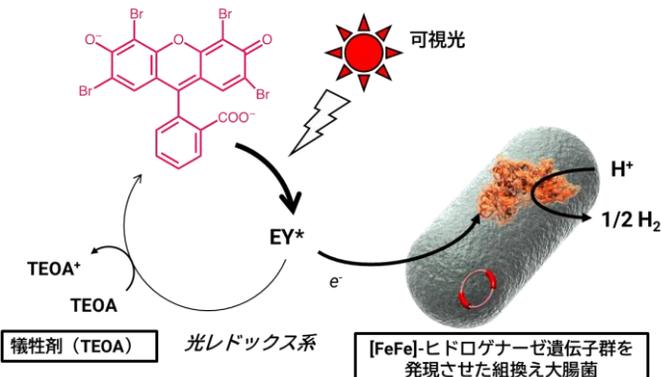
常温常圧で高効率かつ高選択的な物質変換が可能である。(例: ヒドロゲナーゼの反応)



- 利点 ・高効率かつ高選択的な**物質生産**
 ・貴金属は**不要**
 欠点 ・不安定(この酵素は酸素に弱い)
 ・還元反応には高価な補酵素が必要

色素×バイオ複合系

色素エオシニンY (EY)



光増感材料から見ると...

酵素を使うことで貴金属触媒が不要

酵素から見ると...

無尽蔵の光によって安価に還元力を供給

互いの特長を活用した新しいバイオ技術による光水素生産系

新技術ではこの色素×バイオ複合系で、色素から酵素への電子伝達を改善し、系全体の効率と耐久性の向上に成功した

想定される用途

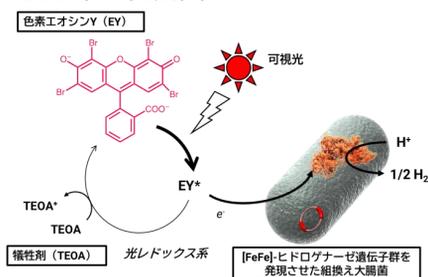
- ・光増感剤の技術と組み合わせた貴金属フリーな触媒系による水素生産
- ・光触媒の酸化力では有機物の酸化し、廃棄物を原料にした有用物質生産を目指す (茶殻、コーヒー粕、廃食品などを電子源として有効利用)

色素の光レドックスと酵素を組み合わせたバイオ複合系による可視光下での水素生産

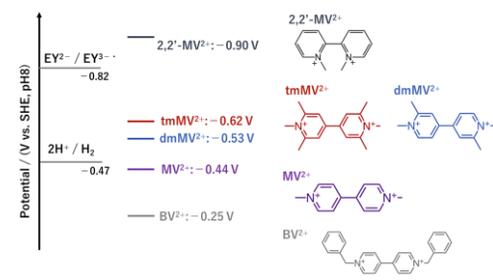
(Catal. Sci. Technol. 10, 6006-6012 (2020).)

光増感剤としてエオシンY(EY)、生体触媒に[FeFe]-ヒドロゲナーゼを大量生産する遺伝子組換え大腸菌を用いた。EY/電子源/生体触媒の3つから成るシンプルな系で、可視光下での水素生産が可能であり、460 nmの光照射下での見かけの量子収率AQYは17%と高効率である。一方で、水素生産の図に示す通り、本系の水素生産は持続しない(電子伝達剤なしのデータ)。これはEYの退色が要因である。今回、EYから酵素への電子伝達剤の電位制御と、電子伝達経路の評価を行った。EYと水素生成の酸化還元電位の間の酸化還元電位を示す電子伝達剤(tmMV, dmMV)の系への添加が、反応効率の維持と持続性の向上に寄与することを明らかにした。

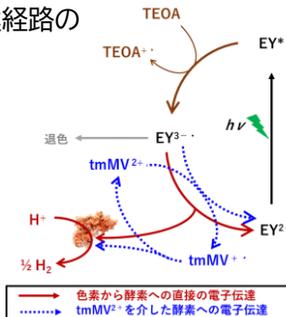
・反応系の概要図



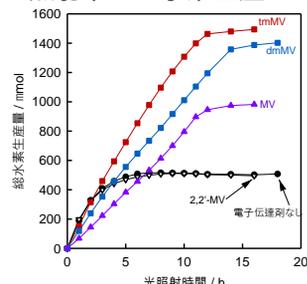
・電子伝達剤の検討



・電子伝達経路の評価



・460 nm照射下での水素生産

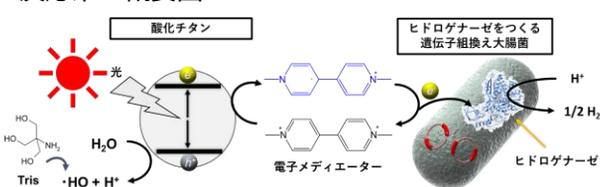


関連研究① 酸化チタンの粉末と水素生成酵素から成るバイオ複合系による光水素生産

(Angew. Chem. Int. Ed. 55, 8045-8048 (2016); Appl. Catal. B 210, 400-406 (2017).)

光触媒として酸化チタン、酵素として水素生成酵素([FeFe]-ヒドロゲナーゼ)を用いた。反応は、(1)酸化チタンによる電子メディエーターの光触媒的還元、(2)還元された電子メディエーターを用いた酵素での水素生産、の2つの反応を組み合わせて成立する。犠牲試薬(ここではTris)存在下ではあるが、紫外線(350 nm)照射下での見かけの量子収率が30%とバイオ複合系による水素生産の有効性を示した。

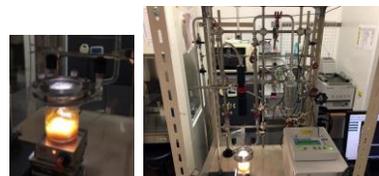
・反応系の概要図



・酸化チタン粉末(左)と大腸菌懸濁液(右)



・光反応の様子



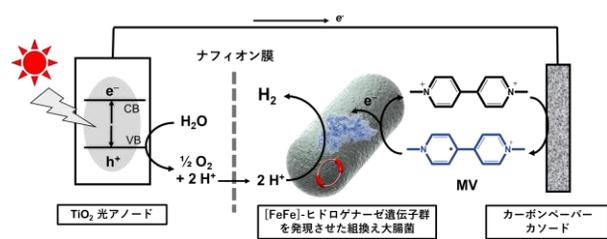
関連研究② 水を電子源として利用可能な光電気化学系に向けた取り組み

(ChemSusChem 17, e202300958 (2024).)

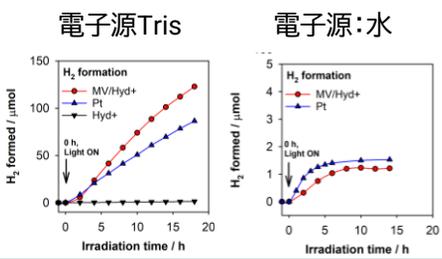
水の分解と水素生成をイオン交換膜で物理的に隔てた光電気化学系を構築した。酸化チタン薄膜を光アノードとし、水素生成カソードと導線でつなぐ。多くの場合、効率的な水素生成カソードにはプラチナのような貴金属電極が必要で、高価で有限の資源であるプラチナに代わる安価な電極が求められる。そこでカーボンのような安価な材料を用いた効率的な水素生成カソードの取得を試みた。カーボンでのMV還元と酵素反応を組み合わせると、安価でプラチナに匹敵する効率的な水素生成バイオカソード系を取得できる。バイオカソード系と光アノードを組み合わせた光水素生産を実証した。高性能な光アノードと、バイオ電極を組み合わせれば水分解が可能になる。

水分解が可能な色素増感光触媒アノード、あるいは本系での有機物分解(食品廃棄物)による物質生産での関連技術との共同研究も求めています。

・反応系の概要図



・光電気化学的水素生産



・光電気化学反応

