

簡便で環境にやさしい方法により光触媒電極 ZnO/CuO ナノ複合体 (NFRs) の作製・性能評価に成功

～微生物を組み合わせた無機-生物ハイブリッド型人工光合成の実現へ一歩前進～

ポイント

- ・ 常温・常圧・中性条件下で光触媒電極 ZnO/CuO ナノ複合体 (NFRs) の作製に成功。
- ・ ZnO/CuO NFRs は光電気化学的水素生成速度 $0.63 \mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{day}$ (0 V vs. RHE) を達成。
- ・ 無機-生物ハイブリッド型人工光合成システムへの適用可能性を示唆。

概要

北海道大学大学院工学研究院の岡部 聡教授、渡辺精一教授、同大学院工学院博士後期課程の松尾 稜介氏らの研究グループは、光触媒電極 ZnO/CuO ナノ複合体 (nanoforests、NFRs) を簡便で環境にやさしいガルバニック水中結晶光合成 (G-SPSC) 法により作製することに成功し、ZnO/CuO NFRs の光電気化学的水素生成速度及び微生物への増殖阻害作用を初めて測定しました。

脱炭素社会の実現が急務とされる昨今、二酸化炭素の排出抑制だけではなく固定化・再資源化が重要となります。光エネルギーを利用した光水分解反応により水素 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) 生成を行う光触媒と、二酸化炭素を還元し有価物を合成する微生物触媒を組み合わせた無機-生物ハイブリッド型人工光合成システムは無尽蔵に存在する天然資源 (水と CO_2 、太陽光) から有価物を合成する新たな人工光合成技術として注目されています。このシステムは光触媒のみで反応を駆動する人工光合成と比べて自己増殖能をもつ微生物を触媒とするため、安価で選択性が高く目的物質を生成できるという特徴があり、一部生物反応を用いることから半人工光合成と呼ばれています。

研究グループはこの無機-生物ハイブリッド型人工光合成システムに用いる光触媒電極として、安価で豊富に存在し取り扱いが容易な ZnO/CuO NFRs を環境負荷の低い G-SPSC 法をさらに改良し、常温・常圧・中性条件下の蒸留水中で作製しました。作製した ZnO/CuO NFRs の光電流値は $-2.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ であり、過去に報告された同様のナノ構造を有する ZnO/CuO 複合体と比較して 3 倍以上高い値を示しました。また、これまで報告例のなかった光電気化学水素生成速度は $0.63 \mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{day}$ でした。

無機-生物ハイブリッド型人工光合成システムに ZnO/CuO NFRs を光電カソードとして用いる際には微生物への影響が重要なポイントとなります。そこで本研究では大腸菌 (*Escherichia coli*) に対する増殖阻害を実験的に評価したところ、電極電位を 0 V vs. RHE に制御することで Cu^{2+} の溶出による増殖阻害を防げることがわかりました。

これらの研究成果により、ZnO/CuO NFRs を無機-生物ハイブリッド型人工光合成システムの光電カソードとして適用可能であることが初めて明らかとなり、その実現に一歩近づく結果となりました。

なお、本研究成果は、2023 年 7 月 22 日 (土) 公開の Applied Catalysis B: Environmental 誌に掲載されました。

【背景】

今日、喫緊の地球温暖化・エネルギー枯渇問題を解決するために、地球上で唯一無尽蔵に使用可能な太陽光、水、大気（CO₂）から有用な物質を作り出す技術開発が注目を集めています。本技術の基本原理は、太陽光エネルギーと光触媒を用いて水を酸素と水素に分離する反応「明反応系」と、「明反応系」で作られた水素（2H⁺ + 2e⁻）をエネルギー源として、嫌気性微生物により常温・常圧・中性条件でCO₂を還元し、有用な物質（例えば酢酸、エタノールなど）を生産する「暗反応系」で構成される「無機・生物ハイブリッド型人工光合成プロセス」です（図1）。

本プロセスは、「暗反応系」にも高価な金属触媒を利用する無機・無機プロセスである一般的な「人工光合成」と比較して、自己増殖能をもつ微生物を触媒とするため環境負荷も低く安価で選択性及びエネルギー転換効率が高いのが特徴です。

無機-生物ハイブリッド型人工光合成システムの重要な構成要素として光を吸収する光触媒電極（太陽光エネルギーにより水を酸素と水素に分解する「光触媒」を、電池の負極「アノード」または正極「カソード」として用いたもの）があります。光触媒電極には安価で豊富に存在し、化学的安定性に優れている金属酸化物半導体が有利とされ、CuOやZnO及びそのナノ複合体の開発が活発に行われています。しかし、これまでのZnO/CuOナノ複合体（nanoforests、NFRs）の作製方法は、高温・高圧・高/低pH条件を必要とし環境負荷が高く複雑な手法でした。

近年、簡便で環境負荷の低いガルバニック水中結晶光合成（G-SPSC）法が開発されました。しかし、この手法では、高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて真空条件下でZnOをCuOメッシュ表面に蒸着（スパッタリング）する必要があり、作製方法にはまだ改善の余地がありました。また作製されたZnO/CuO NFRsの光電気化学的水素生成能や無機-生物ハイブリッド型人工光合成システムの光電カソードとして使用する場合の微生物への増殖阻害影響などは全く評価されていませんでした。

そこで、本研究ではG-SPSC法のさらなる簡素化・最適化を行い、作製したZnO/CuO NFRsの水素生成能力及び微生物への増殖阻害影響を評価することで、微生物と組み合わせたハイブリッド型人工光合成システムへの適用可能性を評価しました。その結果、ZnO/CuO NFRsは0 V vs. RHEで、光電カソードとしての光電気化学的水素生成及び無機-生物ハイブリッド型人工光合成システムの光電カソードとして適用可能であることが明らかになりました。

【研究手法】

研究グループは、蒸留水中でCuOとZn箔を接触させ紫外線を照射することでZnO/CuO NFRsを作製しました（G-SPSC法）。この時、CuO表面にZnOのシード層を構築するスパッタリングの有無と紫外線照射時間を24時間及び48時間としました。このZnO/CuO NFRsを0 V vs. RHEに制御し光照射することで光電気化学的水素生成を行いました。無機-生物ハイブリッド型人工光合成システムにZnO/CuO NFRsを応用する際には微生物への影響が重要なポイントとなります。ZnO/CuO NFRsが*Escherichia coli*に毒性を示すか、増殖阻害を評価することで無機-生物ハイブリッド型人工光合成システムへの適用性を確認しました。ZnO/CuO NFRsを*E. coli*培地に浸漬し光照射の有無や電位制御の有無の条件により増殖速度が異なるか確認しました。

【研究成果】

G-SPSC法によるZnO/CuO NFRsの作製に成功しました（図2）。作製したZnO/CuO NFRsは、高い真空度を要求するスパッタリングを行わなくても比表面積や光電流値、水素生成速度に関して十分な

性能を示すことが確認され、これまで以上に簡便で環境にやさしい方法で ZnO/CuO NFRs を作製することに成功しました。この方法で作製した ZnO/CuO NFRs の光電流値は-2.9 mA/cm²であり、過去の報告された同様のナノ構造を有する ZnO/CuO 複合体と比較して3倍以上高い電流値を示しました。また、光電気化学水素生成速度は 0.63 μmol/cm²/day であり、これまで測定されていなかった ZnO/CuO NFRs の光電気化学的な水素生成能力を初めて明らかにしました。

ZnO/CuO NFRs は、培地に浸漬すると Cu²⁺を溶出し光照射の有無に関わらず *E. coli* の増殖を 55%前後阻害しました。しかし、ZnO/CuO NFRs の電位を 0 V vs. RHE に制御した場合、Cu²⁺の溶出は抑制され *E. coli* の増殖阻害は起きませんでした。この結果から ZnO/CuO NFRs は無機-生物ハイブリッドシステムの光電カソードとして利用可能であることが示唆されました。

これらの結果より、G-SPSC の簡素化に成功し、作製した ZnO/CuO NFRs の光電気化学的水素生成能力を初めて明らかにしました。また、微生物との親和性を増殖阻害という観点から評価し、無機-生物ハイブリッドシステムの光電カソードとしての適用可能性が示唆されました。

【今後への期待】

今回の結果から、ZnO/CuO NFRs を環境負荷の低い簡便な方法で作製できることが示されました。また、光電カソードとして無機-生物ハイブリッド型人工光合成システムへの適用の可能性が示唆されました。今後は無機-生物ハイブリッド型人工光合成システムでの二酸化炭素固定を実証するなど、実用化へのさらなるステップアップが期待されます。

論文情報

論文名	Fabrication of ZnO/CuO nanoforests and their applicability to microbial photoelectrochemical cells (光触媒電極 ZnO/CuO ナノ複合体(NFRs)の作製及び生物光電気化学的セルへの適用性評価)
著者名	松尾稜介 ¹ 、高橋優樹 ¹ 、渡辺精一 ² 、岡部 聡 ² (¹ 北海道大学大学院工学院、 ² 北海道大学大学院工学研究院)
雑誌名	Applied Catalysis B: Environmental (Elsevier)
DOI	10.1016/j.apcatb.2023.123097
公表日	2023年7月22日(土)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院工学研究院 教授 岡部 聡 (おかべさとし)

T E L 011-706-6266 メール sokabe@eng.hokudai.ac.jp

U R L <http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/water/index.html>

配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

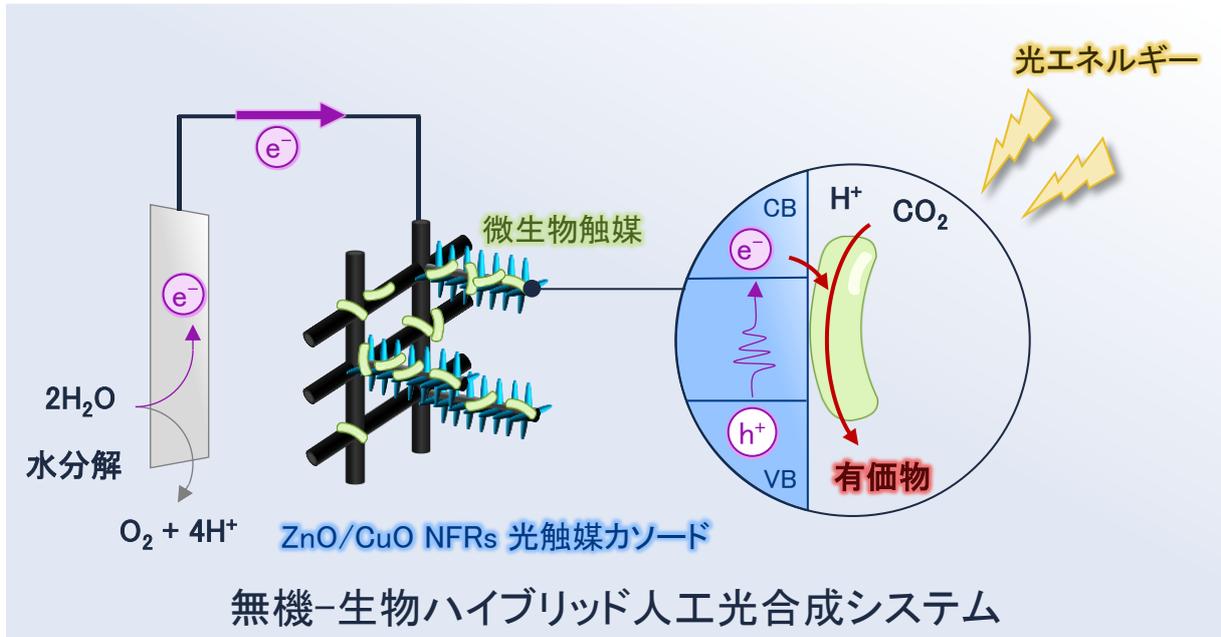


図 1. 無機-生物ハイブリッド型人工光合成システムの概略図。光触媒電極(光電カソード)では光照射により電子 (e^-) と正孔(h^+)が生成される。対極 (アノード) では水分解反応により電子 (e^-) が生成され光電カソードに供給される。触媒である微生物はアノードと光電カソードで生成された電子を直接利用し CO_2 還元有価物合成を行う。

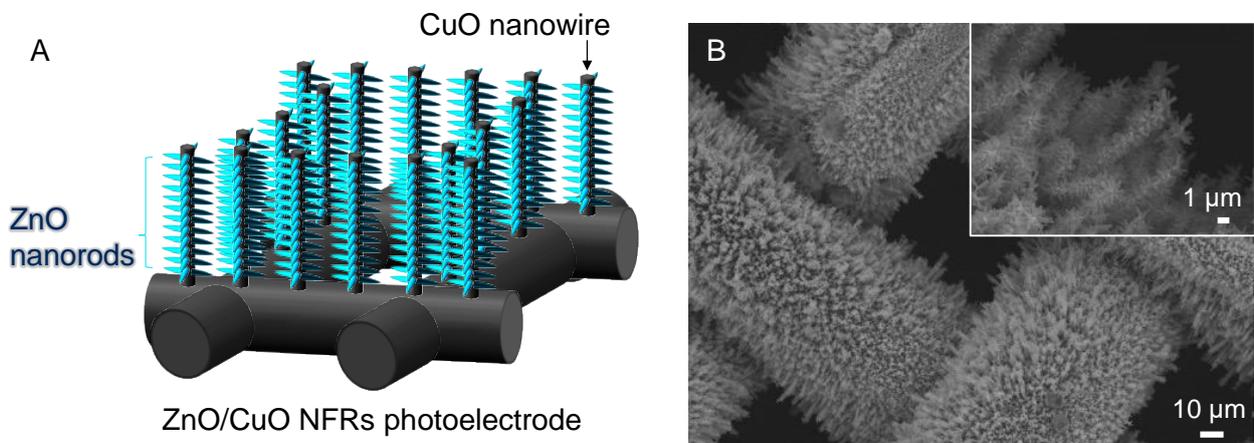


図 2. 本研究で改良型 G-SPSC 法により作製した ZnO/CuO NFRs の模式図(A)、電子顕微鏡画像(B)。CuO のメッシュ表面に CuO ナノワイヤが構築され、その表面に ZnO ナノロッドが存在している。