

令和 4 年 5 月 25 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H05582・20K20486

研究課題名（和文）非生物・生物ハイブリッド人工光合成システムの構築：持続可能な酢酸生成拠点の創出

研究課題名（英文）Development of a non-bio and biological hybrid artificial photosynthesis system for acetate production

研究代表者

岡部 聡 (Okabe, Satoshi)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：10253816

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、CO₂と水を原料とし太陽光エネルギー（可視光）と廃水をエネルギー源として、常温常圧、中性条件下で酢酸（2炭素化合物）を生産可能なバイオ 光電気化学太陽電池（Bio-PEC）ハイブリッドシステムを構築することである。そのために必要なCuOナノワイヤー表面にZnOナノロッドを付加した3次元ナノ構造を持つZnO/CuO複合体を作成することに成功した。また、その電気化学的特性（水素生成速度や電流密度）は、既往の類似する3次元ナノ構造を有するZnO/CuOの値の約3倍であった。これにより、効率の良いBio-PECシステムの構築の可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの殆どの研究は、太陽光エネルギーを水素エネルギーに変換することのみに焦点が置かれていた。しかしながら、水素は気体であり貯蔵と輸送には安全性の確保が重要でありコストも高くなる。これに対して、酢酸は常温常圧で液体であり貯蔵や輸送も比較的容易であるうえ、酢酸を原料とした高次の有機物、例えばエタノールやポリマー等の生産も可能である。さらに、提案する「非生物と生物のハイブリッド人工光合成」システムの建設・運転コストは廉価であり、もし、高効率に酢酸が生成できるようになれば、廃水処理の省エネ化、水環境保全、地球温暖化や気候変動の原因と考えられる二酸化炭素の削減にも大きく貢献できる。

研究成果の概要（英文）：Bio-photoelectrochemical (Bio-PEC) cells have much attention due to their ability to convert solar energy and wastewater energy into electrical or chemical energy. To develop Bio-PECs, three-dimensional heterostructures ZnO/CuO NFRs, ZnO nanorods (NRs) on CuO nanowire (NWs) (ZnO@CuO) with high photoelectrochemical performance were successfully synthesized via thermal oxidation and followed by UV irradiation in pure water at ambient temperature and pressure. The longer UV irradiation time significantly improved the photocurrent generation due to the higher light absorption, larger BET specific surface area, and lower charge recombination opportunity. However, ZnO sputtering was not necessarily. The obtained photocurrent density was about three times higher than the previously reported values for ZnO/CuO composites with a similar three-dimensional nanostructure.

研究分野：環境工学

キーワード：光電気化学太陽電池(PEC) 光水分解 複合金属ナノ酸化物半導体 ホモ酢酸生成細菌 酢酸生成

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

世界各地で深刻なエネルギー不足と地球温暖化が生じている今日、我が国では総電力消費量の約 0.7% を廃水処理に使用している。低炭素循環型社会における廃水処理には、CO₂ の排出削減や省エネルギー化、可能ならばエネルギー創出が求められる。すなわち、廃水処理施設をエネルギーおよび有価物製造拠点にすることが期待される。

このような背景のもと、バイオ燃料電池(MFC)は、廃水処理、余剰汚泥発生量の削減、電気エネルギーの回収を同時に可能とする一石三鳥の次世代型廃水処理システムとなり得る。MFC では、微生物がアノード電極を電子受容体として利用し有機物を分解する(アノード呼吸という)ため通常の曝気を必要とせず、発生する汚泥量も大幅に削減できる。通常の廃水処理では、消費エネルギーの約 50 - 70% は曝気と汚泥処理にかかるエネルギーであるので、MFC を用いた廃水処理は省エネ型の次世代の廃水処理プロセスとなり得る。しかしながら、MFC で廃水から回収できる電力量は低電圧・定電流であり、送電ロスや蓄電ロス等を考えると実用化は困難であり、残念ながら現段階で“真の創エネ型廃水処理プロセス”にはならないと考えられる。そこで、廃水処理を担う MFC で得られる低電圧を光電気化学太陽電池(PEC)の補助電源として使用できるのではと考え、MFC と PEC の融合することを考えた。

2. 研究の目的

本研究では、エネルギー危機と地球温暖化の解決策として、無尽蔵の太陽光エネルギーと水および不要な二酸化炭素(CO₂)から有用な物質(酢酸)を人工的に作り出す「非生物・生物ハイブリッド人工光合成」システムを構築する。具体的には、廃水処理を目的とするバイオ燃料電池(MFC)を補助電源とする光電気化学太陽電池(PEC)により、水から水素(H₂)生成を行う「明反応系」と、生成した H₂ をエネルギー源としてホモ酢酸生成細菌が CO₂ を酢酸まで変換する「暗反応系」を組み合わせる。太陽光エネルギー(可視光)と廃水のみをエネルギー源として、常温常圧、中性条件下で CO₂ と水を原料とし酢酸(2 炭素化合物)を生産可能な MFC 駆動型バイオ-光電気化学太陽電池ハイブリッドシステムを構築する。

3. 研究の方法

1. 光電気化学太陽電池(PEC)の構築

本研究では、安価で身近に豊富に存在する銅(Cu)と亜鉛(Zn)の有効利用を考え、半導体光触媒として、銅と亜鉛の酸化物複合体(ZnO/CuO)を本研究申請の分担研究者である渡辺らによって水中結晶光合成(G-SPSC)法により、常温常圧、中性水条件下において作製した(Nishino et al., 2017)。そのバンドギャップが 2eV 近傍の可視光領域で作動するため、太陽光エネルギーを最も効率よく利用するのに適している。理論上、水を電気分解するためには、1.23V 以上(実際には過電圧のため 1.6V 以上)の電解電圧が必要であるが、ZnO/CuO 複合体のような光電極を用いれば、低い補助電源電圧(~1.0V 程度)で水を分解できる。作製した ZnO/CuO 複合体の電気化学的特性や水の光分解特性を把握するための実験を行った。作製条件 G-SPSC 法前処理(スパッタリング)の有無、UV 照射(24, 48 時間)のとし、各試料を S, UVX と示す。作製した試料を SEM と XPS, 吸着測定に供した。水素生成速度は半導体の表面積に依存すると考えられるため、表面積の測定も行った。作成した CuO/ZnO をカソード電極とし、Pt をアノード電極とした光電気化学太陽電池(PEC)を作成し水素生成能を確認した。

2. バイオ燃料電池(MFC)の構築

グラファイトファイバーブラシをアノード電極とし、活性炭粉末とカーボンブラック含有 PVDF を塗布したステンレススチールメッシュをカソード電極とした、一槽式空気カソード MFC を構築した。都市下水処理施設から採取したバイオマスをアノード槽内に植種し、都市下水を用いて電気生産細菌を培養した。MFC の廃水処理特性を把握するために、流入、流出基質の COD 濃度を測定した。アノードとカソードを外部抵抗を介して電線で接続し、両電極間の電圧および電流をモニタリングした。

3. ホモ酢酸生成バイオリクター(暗反応系)の構築

ホモ酢酸生成細菌(*Sporomusa ovata*)を用いて、生成された水素(H₂)および電子をエネルギー源として CO₂ を還元し酢酸を生成するバイオリクター(暗反応系)を構築した。ホモ酢酸生成細菌は絶対嫌気性細菌であるため、N₂ + CO₂ 混合ガスをバイオリクターへ連続供給することにより嫌気環境を維持した。酢酸濃度は HPLC で定量した。

4. 研究成果

1. 光電気化学太陽電池(PEC)の構築

ZnO/CuO 作製・物理特性 : 可視光領域で作用する ZnO/CuO 複合ナノ酸化半導体の作製を水中結晶合成(G-SPSC)法により、UV 照射下、常温常圧、中性水条件下において作製に成功した。XPS スペクトル解析および SEM 観察から加熱により Cu メッシュ表面に CuO ナノワイヤ(NW)を、G-SPSC 法によりその表面に ZnO ナノロッド(NR)を有することが確認された(図1)。

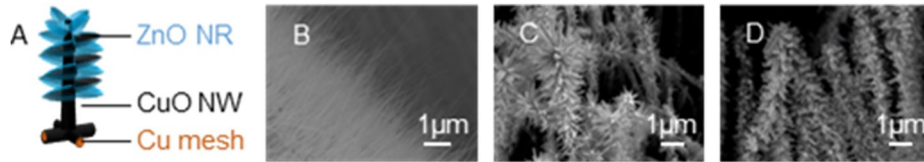


図1 (A) ZnO/CuO の略図, (B)CuO NW, (C)UV 照射 24 時間(UV24), (D) UV 照射 48 時間(UV48)の SEM 画像.

吸着測定の結果、全試料中で UV 照射 48 時間(UV48)が最大の比表面積を有し、 $2.5 \pm 0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。SEM 観察より、UV24 は UV48 と比べて ZnO NR の成長が不十分であり、比表面積が小さかったと考えられる。

光電気化学特性 : UV-vis の結果、UV48 は UV24 より可視光を約 6 % 多く吸収した。UV48 は最も高い H_2 生成速度およびファラデー効 (η_F)を示し、それぞれ $2.8 \pm 0.2 \text{ } \mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{min}$ 、 $85 \pm 5.7 \%$ であった。G-SPSC 法の UV 照射時間増加により ZnO NR が増大又は増加し比表面積が増加したため、反射光吸収の向上、p-n 接合界面面積の増加、またはその両方により光子吸収率が向上し UV48 は UV24 より高い H_2 生成能を示したと考えられる。本研究で作成に成功した ZnO/CuO 複合ナノ酸化半導体の光電流密度 ($13.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$)と水素生成速度 ($71.1 \text{ mmol}/\text{h}/\text{g}$)は、既報の ZnO と CuO を用いた半導体光触媒の値と比較すると、それぞれ 29 倍、42 倍高い値であった。

2. *S. ovata* の電気培養実験

まず、ホモ酢酸生成細菌 (*Sporomusa ovata*) が H_2 をエネルギー源とし、 CO_2 を C2 有価物(酢酸)まで還元する能力を測定した(図2)。次に、カソードから直接電子 (e^-) を受け取り CO_2 還元酢酸生成(電気培養)を行うか確認した(図3)。SEM により電極上に *S. ovata* を確認した(図3)。電極抵抗 ($>50 \text{ } \Omega$) を $3.5 \text{ } \Omega$ へ下げると電流密度が $6.9 \pm 1.8 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ から $11.8 \pm 3.4 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、酢酸生成速度が $2.5 \pm 1.5 \text{ } \mu\text{M}/\text{day}/\text{cm}^2$ から $4.8 \pm 2.6 \text{ } \mu\text{M}/\text{day}/\text{cm}^2$ 、クーロン効率(η_C)が $91 \pm 67 \%$ から $97 \pm 31 \%$ へ増加した(図3)。*S. ovata* の電気培養に成功したが、生成速度は既報の値の4割であり、電流密度の増加や菌体量の確保が課題であることが明らかとなった。

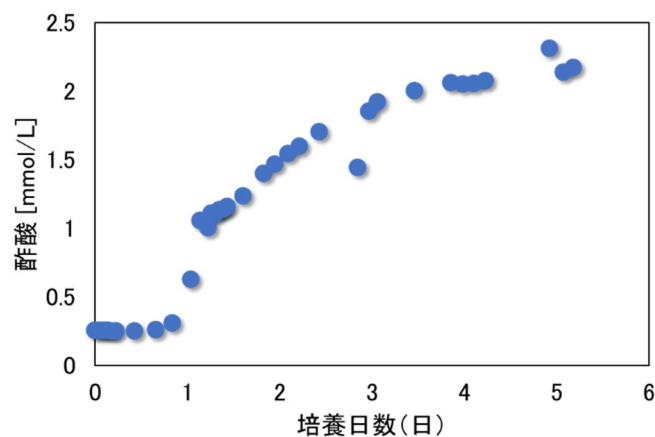


図2 *Sporomusa ovata* による水素から酢酸の生成

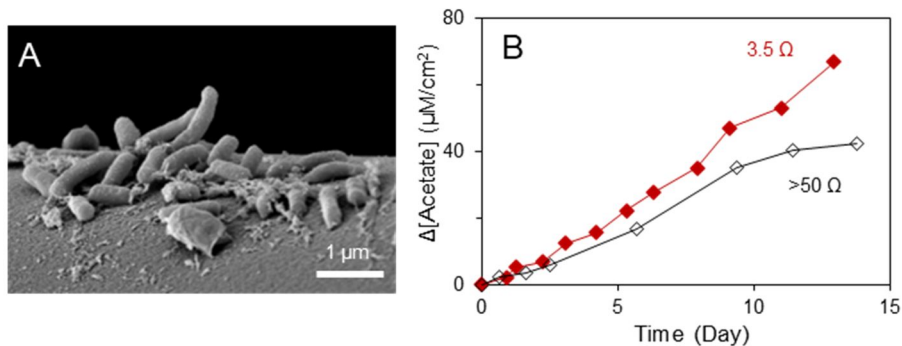


図3 *Sporomusa ovata* による水素から酢酸の生成

5. 結論

これまでに *p-n* 接合を有し、可視光で水を光分解する複合金属ナノ酸化物半導体 ZnO/CuO の作製に成功した。作製の簡便さと比表面積、作用電極電位-1.31 V、可視光照射時の H₂ 生成速度、 η_F の結果より前処理をせず、UV を 48 時間照射した試料が最も優れていた。また、*S. ovata* の電気培養に成功した。カソードポテンシャルを-0.6 V に制御した時、電流密度を増加させることにより酢酸生成速度も約 2 倍 ($2.5 \pm 1.5 \mu\text{M/day/cm}^2$ から $4.8 \pm 2.6 \mu\text{M/day/cm}^2$) に増加することが明らかとなった。これらの結果より、太陽光エネルギー(可視光)と廃水のみをエネルギー源として、常温常圧、中性条件下で CO₂ と水を原料とし酢酸(2 炭素化合物)を生産可能なバイオ-光電気化学太陽電池ハイブリッドシステムの構築の可能性が示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Koffi N' Dah Joel, Okabe Satoshi	4. 巻 10
2. 論文標題 High voltage generation from wastewater by microbial fuel cells equipped with a newly designed low voltage booster multiplier (LVBM)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 XX
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-75916-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松尾 稜介, KAING Chhunhong, 高橋 優樹, 渡辺 精一, 岡部 聡
2. 発表標題 半導体光電極およびホモ酢酸生成菌を用いたバイオ光電気化学反応槽による二酸化炭素還元有機物合成
3. 学会等名 第55回日本水環境学会年会（2021年3月10日-12日, 京都大学）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松尾稜介, 高橋優樹, 百瀬皓太, 渡辺精一, 岡部 聡
2. 発表標題 無機 生物ハイブリッド人工光合成システムによる酢酸合成
3. 学会等名 第54回日本水環境学会年会（2020年3月16日-18日, 岩手大学, 岩手）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	渡辺 精一 (Watanabe Seiichi) (60241353)	北海道大学・工学研究院・教授 (10101)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐藤 久 (Sato Hisashi) (80326636)	北海道大学・工学研究院・教授 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関