

令和 2 年 7 月 13 日現在

機関番号：57601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05955

研究課題名（和文）共生藻と光触媒を用いたフロー型フラットパネル水素製造システムの開発

研究課題名（英文）Development of hydrogen production system with flow type flat panel utilizing symbiotic algae and photocatalyst

研究代表者

山下 敏明 (Yamashita, Toshiaki)

都城工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：80191287

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,800,000円

研究成果の概要（和文）：共生藻から糖類を分泌させ、その糖類を光触媒によって分解して水素を得るためのフロー型の水素製造システムの開発を行なった。その中で、水素を効率良く発生させるための薄膜酸化チタン上へのPt最適担持量および最低限の酸化チタン薄膜の膜厚を明らかにした。さらに、フロー型の水素製造システムを構築するために、白金担持薄膜酸化チタンを組み込んだマイクロリアクターの製作方法、水素発生に適した流路の形状、最適流量、また、糖類を効率良く分解するための流路形状を明らかにした。最後に、ビーズ状のアルギン酸ゲルに固定化した共生藻から分泌される糖類をマイクロリアクターに導き、水素を発生できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化石燃料の代替エネルギーとして、バイオマス燃料や水素が既に実用化されているが、その製造過程には化石燃料を要している。従って、太陽光をエネルギー源とし、新たなエネルギーを産み出せば社会的意義は大きい。本研究では、共生藻が光合成によって生産する糖類を抽出し、その糖類を長期に安定して光触媒作用を示す酸化チタンを用いて太陽光下で分解し、水素を生産するシステムの開発を行った。水素生産が連続してかつ効率良く行えるように、薄膜化した酸化チタンをフロー型のマイクロリアクターに組込んだ装置を開発した。実用的なレベルの水素生産には至らなかったが、化石燃料に頼らない水素製造システム開発の足がかりとなった。

研究成果の概要（英文）：Development of hydrogen production system with flow type flat panel utilizing symbiotic algae and photocatalyst was performed. The Pt-content of TiO₂ thin film was optimized for efficient hydrogen production. The minimum thickness of Pt/TiO₂ was determined for hydrogen production. Furthermore, the production method of the Pt/TiO₂ thin film-immobilized microreactor, the shape of a flow channel in the microreactor for hydrogen production and decomposition of saccharides, and the optimal flow rate of aqueous solution containing the sacrificial reagents were clarified. Finally, it was clarified that hydrogen was obtained by decomposition of the saccharides in the microreactor under a continuous flow condition, the aqueous solution containing the saccharides was produced from symbiotic algae which were immobilized on an alginate gel.

研究分野：光有機化学

キーワード：水素製造 光触媒 酸化チタン 共生藻 マイクロリアクター

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

太陽光パネル発電は今や身近なエネルギー供給源として定着した。これは、エネルギー源が太陽光であり、また、小規模分散型であることに起因すると考えられる。従って、太陽エネルギーを用いた小規模分散型のエネルギー供給源を新たに開発すれば、太陽光パネル発電に並んで、次世代の化石燃料の代替エネルギー源をさらに提供することができる。

化石燃料の代替エネルギーとして、バイオマス燃料や水素が既に実用化されているが、その製造過程には化石燃料を要している。バイオマス燃料の代表格としてバイオエタノールがあるが、このバイオエタノールを生産するには、作付け、刈取り、運搬、粉碎、糖化处理、アルコール発酵、蒸留などの過程において多くの化石燃料を要している。また、水素に関しては、水素源を天然ガスとした場合、天然ガスから水素を取り出す水蒸気改質には多くのエネルギーすなわち化石燃料を要している。そこで申請者は、化石燃料を用いずに水素を作り出し、太陽光パネル発電のように各家庭で容易にエネルギーを産み出すシステムを構築したいと考えた。本システムの構成は、糖製造装置と水素製造装置よりなる。糖製造装置は、共生藻の光合成を利用したもので、マルトースやグルコースのような糖を生み出すことができる。水素製造装置は、光触媒である薄膜化した酸化チタンを組み込んだマイクロリアクターにより構成されていて、前述の糖を原料として光分解反応により水素を製造することができる。本システムは、バイオエタノールのように、収穫の度に新たに作付けをする必要はなく、藻類が死なない限りは、基本的には光と二酸化炭素だけで運転できる。水素製造装置で発生した水素は発電に利用され、二酸化炭素は糖製造装置へリサイクルされる仕組みである。

2. 研究の目的

化石燃料に依存しない小規模分散型の水素製造システムを構築する。まず、マルトースやグルコースを光合成生産する藻類から糖を分泌させ、その糖を光触媒(薄膜酸化チタン)を組み込んだフロー型マイクロリアクターに導き、糖の光分解反応より水素を製造することを目的とする。この糖および水素製造過程には太陽光以外のエネルギーを必要としない。生物と光触媒の力を利用したシンプルな未来型水素製造システムを構築する。

3. 研究の方法

(1) 糖製造装置に関しては、宿主のミドリゾウリムシの体外で共生藻を人工培養する方法およびその評価方法を確立する。具体的には、ミドリゾウリムシから共生藻を取り出した後、ゲル包括し、CA 培地中で培養して糖分泌活性を評価する。また、太陽光下(屋上環境)での共生藻の糖分泌活性を評価する。

(2) 水素製造装置に関しては、水素を効率良く発生させるための薄膜酸化チタン上への Pt 最適担持量および最低限の酸化チタン薄膜の膜厚を検討する。さらに、フロー型の水素製造システムを構築するために、白金担持薄膜酸化チタンを組み込んだマイクロリアクターの製作方法、水素発生に適した流路の形状、最適流量、また、糖類を効率良く分解するための流路形状を検討し、最終的に、共生藻から生産した糖を用いて水素を発生させる。

4. 研究成果

(1) 共生藻を用いた糖製造

共生藻の人工培養の方法・評価および分泌糖の検出方法の検討

植物プランクトン用淡水培地(CA 培地)中で培養した共生藻をゲル包括し、ビーズ状にして使用した。藻類の包括固定化は、CA 寒天培地上で培養した共生藻を採取し、CA 液体培地に懸濁後、CA 液体培地に懸濁した共生藻と 4% (w/v) アルギン酸ナトリウム溶液を同量混合し、20% (w/v) 塩化カルシウム溶液へ滴下して行った。作製した藻類ビーズを CA 培地中で数日間培養し、ゲル内で藻類が十分に増殖した後、以降の実験に使用した。

これらの藻類ビーズを用いて、糖分泌活性を評価した。まず初めに、炭素源として炭酸水素ナトリウムを加えた CA 培地に、塩酸を用いて pH5.0 に調整した酸性 CA 培地を用意した。これらの培地に藻類ゲルを加え、光照射付きインキュベーター内で培養 7 日後、培養上澄みを回収し、0.22 μm ポアフィルターでろ過し、サンプルを調整した。これをエバポレーターで濃縮し、濃縮液の一部を薄層クロマトグラフィー(TLC)で展開し、糖類の検出を行った。また、培地のかわりに、生理食塩水 PBS を用いて、上記の方法と同様に、炭酸水素ナトリウムを加え、塩酸で pH を変更し、糖類の検出を行った。ここで、糖類の検出は、全糖量測定法であるフェノール硫酸法を TLC 用に改変して行った。また、サンプルを TLC で分離せず、フェノール硫酸法で、試料中のマルトースを直接検出することも行った。

サンプル中の成分を TLC で分離せず、そのまま糖量を測定すると、フェノール硫酸法が、糖類以外の培地成分にも反応し、正確な定量が困難であった。TLC で分離すると、純粋なマルトース溶液と比べ、分泌糖(マルトース)の Rf 値は、炭素源として加えた炭酸水素ナトリウムや pH の影響で変動したが、内部標準法の結果から、今回の操作で糖分泌が起こり、また、培地成分に干渉せずに、分泌糖だけを選択的に評価できた。また、糖分泌反応は、培養液中でなくとも、生理食塩水 PBS 環境下でも起きることを見出した。

太陽光下（屋上環境）での共生藻の糖分泌活性

これまでの研究において、共生藻の糖分泌活性は、既存の報告を含め、全て実験室環境下の結果である。今回、応用性を考慮し、糖分泌環境下（培養液条件）にした藻類ビーズを屋外環境に7日間設置し、その糖分泌活性を検討した。この際、糖分泌の有無はTLC法で評価し、培養溶液の温度変動は、サーモグラフィカメラで容器外観の温度を評価した。

実験の結果、屋外での培養環境は、外気温の影響を受け、培養温度は変動した。外気温の変動により、培養容器が最大で10前後上昇する場合もあった。また、培養開始翌日から、藻類ビーズの緑色具合が徐々に薄くなることもあった。しかし、藻類ビーズを再び実験室環境下に培養したところ、藻類ビーズの色合いは緑色に回復した。したがって、屋外環境下では藻類の色合い変化は起きたが、即座に死滅せず、適切な環境下に戻せば、藻類を引き続き利用できることがわかった。なお、室内環境と比べると微量であったが、屋外環境でも藻類の糖分泌を確認できた。このように屋外環境下でも糖分泌を誘導できたことから、温度、照度時間などの培養条件を最適化すれば、屋外での藻類ビーズの培養および糖生産が可能であることが示唆された。

(2) 光触媒酸化チタンを用いた水素製造

薄膜酸化チタン上への最適白金担持量の検討

まず、高周波マグネトロンスパッタリング装置でガラス基板上に酸化チタンを成膜した[1]。続いて、イソプロピルアルコールを含む塩化白金酸カリウム水溶液に酸化チタン成膜ガラスを入れ、LED紫外線ランプで2時間光照射し、白金(Pt)を担持した。続いて、Ptを担持した酸化チタン成膜ガラスを6%の水を含むエタノールに入れ、高圧水銀灯ランプで1時間光照射し、水素を発生させた。その結果、水素を一番多く発生できる薄膜酸化チタンに対する白金の重量比は、薄膜酸化チタンの膜厚が604 nmのとき2.5%、697 nmのとき3.7%、879 nmのとき4.1%であった。なお、水素発生に必要な膜厚は最低でも300 nm必要であった（図1）。Pt担持薄膜酸化チタンの水素発生能力は、約半分の重量のPt担持粉末酸化チタンと同等であることがわかった。

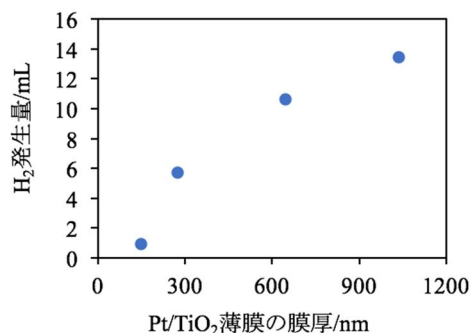


図1. Pt/TiO₂ 薄膜の膜厚と H₂ 発生量の変化

水素製造のためのフロー型のマイクロリアクターの製作

連続して水素を発生できる Pt 担持薄膜酸化チタンを組み込んだマイクロリアクター (Pt/TiO₂-MCR) を製作した。このマイクロリアクターを製作するには、流路をカットしたフィルムを薄膜酸化チタン成膜ガラスに重ね、ステンレスガイドで固定した。その結果、犠牲試薬を含む反応溶液を 20 μL/min の流速で流しても、液漏れすることなく水素を採取できた。なお、この製法でマイクロリアクターを製作すると、水素発生以外の光触媒反応の効率も大きく向上できることが明らかになった。

水素製造に適した流路の作成

6%の水を含むエタノールを反応溶液とし、異なる流路長さおよび流路幅をもつ Pt/TiO₂-MCR を用いて水素発生量を調べると、反応溶液 1 mL あたりの水素生成量は、流路内の滞留時間が同じであれば、流路長さおよび流路幅に関わらず同じであった。一方、流路深さが異なる Pt/TiO₂-MCR を用いて水素発生量を調べると、滞留時間が同じであっても、流路深さが大きくなると水素生成量は減少した。したがって、犠牲試薬を多く含む反応溶液を用いた場合は、流路深さが小さいものであれば、流路長さおよび流路幅に水素発生量は依存しないことが明らかになった。また、水素を効率良く発生させるためには、一定の滞留時間が必要であることも明らかになった。

Pt/TiO₂-MCR によるグルコースの分解反応と流路形の評価

0.3 mg/mL のグルコース水溶液を反応溶液とし、流路幅、流路深さの異なる Pt/TiO₂-MCR を用いて、同じ滞留時間のときのグルコースの分解率を比較した。その結果、流路幅が大きくなると、また、流路深さが深くなると、滞留時間は同じであっても、グルコースの分解率が低くなることがわかった。グルコースを効率良く分解して水素を得るためには、流路幅および流路深さは小さなものを用いると良

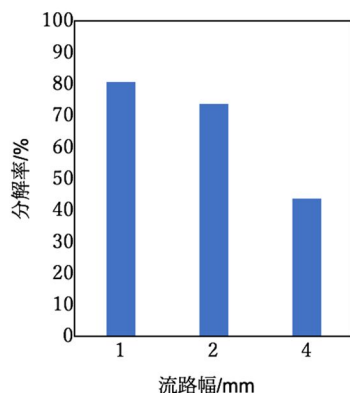


図2. 流路幅の違いによる分解率の変化

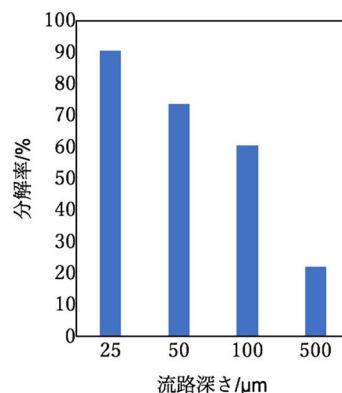


図3. 流路深さの違いによる分解率の変化

いことが明らかになった。

グルコースおよびマルトースの光分解反応におけるフロー型 Pt/TiO₂-MCR の評価

1 mol のグルコースを Pt/TiO₂ で光分解すると理論的には 12 mol の水素が発生する [2]。粉末 Pt/TiO₂ および薄膜 Pt/TiO₂ をバッチ中でグルコースを分解すると、それぞれグルコース 1 mol 当たり 6.3 mol の水素が発生した。一方、フロー型 Pt/TiO₂-MCR を用いると、10.0 mol の水素が発生したことから、Pt/TiO₂ をマイクロ流路に組み込むことでグルコース分解による水素の発生効率を向上させることができた。一方、Pt/TiO₂-MCR によるマルトース分解による水素の発生効率は、粉末 Pt/TiO₂ と同等であった。また、0.1 mg/mL の濃度であれば、グルコースおよびマルトースは、1.7 および 1.1 分という短い滞留時間でそれらをすべて光分解することができた。

太陽光下でのマルトース水溶液からの水素発生

粉末 Pt/TiO₂ 存在下、太陽光下および高圧水銀灯を用いてマルトースの光分解反応を行い、水素発生量を調査した。その結果、太陽光下での水素発生量は、高圧水銀灯を用いたときの発生量の 22% であった。太陽光に含まれる 310~400 nm の波長の光量は高圧水銀灯の約 14% であったので、天候に左右されるが、太陽光を用いても高圧水銀灯と同等に水素発生できることが明らかとなった。

共生藻の糖分泌液を犠牲試薬とした水素発生

(1) の に示した方法で、藻類ゲル 30 個から糖を分泌させ、その糖を含む水溶液を 6 倍に濃縮し、Pt/TiO₂-MCR に流しながら高圧水銀灯で光照射して水素発生を行った。その結果、培養液のみを用いての光分解反応の方が、糖分泌溶液の光分解反応に比べ水素発生量が多かった。このことより、培養液が犠牲試薬として働くことがわかった。そこで、生理食塩水を用いて藻類ゲルを培養し、同様な実験を行うと、あえて CA 培地中での培養を行わなくても糖分泌が可能であり、水素を得ることができた。最終的に、3.4 cm² の薄膜 Pt/TiO₂ を組み込んだ MCR から 3 時間の反応で、22.8 μL の水素を得ることができた。現在のところ、大型パネルの MCR の作成には至っていないが、量 1 枚の Pt/TiO₂-MCR を用いれば、3 時間で約 100 mL の水素を製造できることがわかった。

< 引用論文 >

- [1] D. Noguchi, T. Eto, K. Kodama, Y. Higashimaru, S. Fukudome, Y. Kawano, F. Sei and I. Siono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2011**, *50*, 010204.
- [2] T. Shiragami, T. Tomo, H. Tsumagari, R. Yuki, T. Yamashita, M. Yasuda, *J. Chem. Lett.*, **2012**, *41*, 29

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 T. Takahashi	4. 巻 24
2. 論文標題 Routine Management of Microalgae Using Autofluorescence from Chlorophyll	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 4441
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/molecules24244441	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 -
1. 著者名 M. Yasuda, T. Matsumoto, T. Yamashita	4. 巻 81
2. 論文標題 Sacrificial hydrogen production over TiO ₂ -based photocatalysts: Polyols, carboxylic acids, and saccharides	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Renew. Sustain. Energy Rev.	6. 最初と最後の頁 1627-1635
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.rser.2017.05.243	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 -
1. 著者名 T. Takahashi	4. 巻 8
2. 論文標題 Applicability of Automated Cell Counter with a Chlorophyll Detector in Routine Management of Microalgae	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 4967
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-018-23311-8	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 -
1. 著者名 高橋利幸	4. 巻 2
2. 論文標題 微細藻類の増殖促進技術と増殖抑制技術の研究開発	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 アグリバイオ	6. 最初と最後の頁 388-389
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 高橋利幸, 山下敏明	4. 巻 1
2. 論文標題 光学特性を利用した微細藻類の状態評価法	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 アグリバイオ	6. 最初と最後の頁 1314-1315
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 T. Takahashi
2. 発表標題 Development for An Environmental Improvement and An Organic Material Production Using Non-edible Microalgae.
3. 学会等名 Nature's 150th Anniversary Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口 葵, 山下 敏明
2. 発表標題 マルトースを犠牲試薬とする Pt/TiO ₂ 光触媒を用いたマイクロリアクターによる水素生成
3. 学会等名 光化学討論
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 東森悠斗, 高橋利幸, 小林高臣
2. 発表標題 植物ホルモン処理した微細藻類の凝集・増殖挙動
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第9回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Higashimori, T. Takahashi, T. Kobayashi
2. 発表標題 Development for controlling microalgal growth and for its analysis method
3. 学会等名 3rd STI-GIGAKU 2018 Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Yamada, T. Takahashi, T. Kobayashi
2. 発表標題 Effect of Cellulose Coating on Alginate Capsules containing Chlorella like Microalgae
3. 学会等名 3rd STI-GIGAKU 2018 Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田あずさ, 小林高臣, 高橋利幸
2. 発表標題 セルロースを用いた微細藻類含有アルギン酸カプセル包括法の開発
3. 学会等名 第28回 日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東裕亮, 山下敏明
2. 発表標題 Pt/TiO ₂ 存在下でのキサンチン誘導体へのアルコールの光付加反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 M. Yasuda, T. Matsumoto, T. Yamashita	4. 発行年 2019年
2. 出版社 InTechOpen	5. 総ページ数 124
3. 書名 Glycerol as a Superior Electron Source in Sacrificial H ₂ Production over TiO ₂ Photocatalyst, In Glycerine Production and Transformation - An Innovative Platform for Sustainable Biorefinery and Energy	

1. 著者名 T. Takahashi	4. 発行年 2018年
2. 出版社 InTechOpen	5. 総ページ数 97
3. 書名 Efficient interpretation of multiparametric data using principal component analysis as an example of quality assessment of microalgae, In Multidimensional Flow Cytometry Techniques for Novel Highly Informative Assays.	

〔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	高橋 利幸 (Takahashi Toshiyuki) (50453535)	都城工業高等専門学校・物質工学科・准教授 (57601)	