

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655167

研究課題名(和文)鉄イオンをエネルギー媒体とした非光合成型太陽光炭酸ガス固定

研究課題名(英文)Solar driven CO₂ fixation using non-photosynthetic microbes and Fe ions as energy carrier

研究代表者

中村 龍平 (NAKAMURA, Ryuhei)

独立行政法人理化学研究所・環境資源科学研究センター・チームリーダー

研究者番号：10447419

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：深海底に生息する鉄酸化菌の一種 *Mariprofundus ferrooxidans* の電気化学培養に成功した。また、*M. ferrooxidans* は Fe²⁺ と O₂ の酸化還元反応によって得られる 190 mV の電位差を用いてプロトン駆動力を作り出し、体内で電子を 0.95 eV 昇圧することによって CO₂ 固定によるバイオポリマー生成を行うことが明らかとなった。この結果は、*M. ferrooxidans* の昇圧機構に着目することで、水を電子源とした連続的な CO₂ 還元反応が 200 mV 程度の外部電圧によって進行可能であることを示している。

研究成果の概要(英文)：We exploited the ability of the deep-sea Fe-oxidizing bacteria, *Mariprofundus ferrooxidans*, to elevate the intracellular electrons into a higher energetic state as a built-in voltage multiplier circuit. In-vivo electrochemical analysis of CO₂ fixation processes revealed that the cells multiply the voltage to 0.95 V, which enables to initiate the electrochemical CO₂ reduction coupled with water oxidation at an external voltage of 0.19 V. The value of 0.19 V is one order of magnitude lower than the thermodynamic limit for producing organic compounds via CO₂ reduction coupled with water oxidation. Thus, the integrated bioelectrochemical process could provide a way to utilize extremely low-voltage-electricity supplied by several sources such as hydro, solar, wind, geothermal, and others for the electrochemical conversion of CO₂ to organic chemicals.

研究分野：エネルギー関連化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：二酸化炭素固定

1. 研究開始当初の背景

深海底で進行する生物学的 CO_2 固定反応を利用し、光合成に依存しない新規な CO_2 資源化技術を提唱する。具体的には、非光合成型・鉄酸化細菌が持つ優れた CO_2 固定能と電子エネルギー昇圧能に着目した、低電圧駆動型の(光)電気化学的 CO_2 固定システムの構築を目指す。

2. 研究の目的

太陽光の届かない深海底において、地球内部から湧き出る還元物質が生物学的 CO_2 固定のエネルギー源となっており、深海バイオマス生産の約 50 % を Fe^{2+} が担っていると考えられている。Mariprofundus ferrooxydans (*M. ferrooxydans*) はそのような環境から単離された鉄酸化細菌であり、 Fe^{2+} を電子源として CO_2 固定を行う。ここで、電子源として用いられる鉄イオンの標準酸化還元電位は +0.77 V である。すなわち、 CO_2 固定に必要な還元力を生産するために、*M. ferrooxydans* は体内において 1 eV 程度の電子の昇圧を行っていることが予測される。しかし現在最も解析が進んでいる鉄酸化菌においても、その 2 価鉄酸化のメカニズムは殆ど明らかになっていない。そこで(1) 課題 1 として本研究では、非光合成型微生物の生体電子移動を理解することを目的とし、電気化学的手法を用いた *in vivo* 電子伝達反応の追跡に焦点を当て研究を進めた。(2) 同時に、課題 2 として、中性領域駆動型の酸素発生電極触媒の解発を行い、本提案システムの動作原理の実証を目指した。

3. 研究の方法

(1) 鉄イオンを含む電解液を定電位保持して電気化学測定を行い、微生物による鉄の酸化量を測定した。*M. ferrooxydans* の電気化学測定は一室のセルを用い、作用極: F-doped SnO_2 (FTO)、対極: Pt 線、参照極: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ 電極として、-0.1 V vs. SHE の印加電圧下で行った。電解液には人工海水を用い、鉄源に 60 mM の FeCl_2 、炭素源に気相中の濃度 19 % の CO_2 を用い、 O_2 濃度 3 % の微好気条件とした。

(2) 水の酸化触媒として、トンネル型 (α - MnO_2) 酸化マンガン を ゴール-ゲル法によって合成した。これらの粉末を水中に分散させ透明 FTO 電極にスプレーによって塗布することで電極を作成した。電気化学測定は作用極に作製した酸化マンガン電極、参照極に $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ 、対極に Pt 線、電解液に 0.5 M Na_2SO_4 水溶液を用いた。また塩基としてピリジンおよびその誘導体を脱プロトン体濃度が 25 mM となるように加え、塩基の $\text{p}K_a$ の違いによる酸素発生能への影響を検討した。

4. 研究成果

(1) 図 1 に -0.1 V での定電位固定条件における電流-時間曲線を示す。微生物を添加し

ない系において、還元電流は約 $-10 \mu\text{Acm}^{-2}$ で一定となった。一方、微生物を添加した系においては還元電流の増加が 100 時間後から顕著となり、 $-30 \mu\text{Acm}^{-2}$ に達した。微生物の添加の有無による還元電流の大きな違いは、*M. ferrooxydans* が Fe^{2+} を酸化し、生成した Fe^{3+} の再還元が電極表面において進行していることを示している。ここで、多糖蛍光試薬ならびに DNA 染色試薬を用いて電極表面の蛍光顕微鏡観察を行った。その結果、電極表面におけるバイオポリマー生成と菌体数の増加が観測され、電極からの電子供給による CO_2 固定反応が進行していることを確認した。

図 2 に 9 日間の長期培養後の電極材料のリニアスイープボルタムメトリーを示す。微生物存在下において、+0.63 V より還元電流が観測された。これは *M. ferrooxydans* が +0.63 V の電子を CO_2 固定のためのエネルギー源として利用していることを示している。ここで、*M. ferrooxydans* は O_2 の 4 電子還元反応によりプロトン駆動力を作り出すことが知られており、酸素の酸化還元電位 ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) +0.82 V との差、つまり 190 mV の電位差をプロトン駆動力のエネルギー源としていることが分かる。

以上の結果から、*M. ferrooxydans* は Fe^{2+} と O_2 の酸化還元反応によって得られる 190 mV の電位差を用いてプロトン駆動力を作り出し、体内で電子を 0.95 eV 昇圧することによって CO_2 固定によるバイオポリマー生成を行うことが明らかとなった。

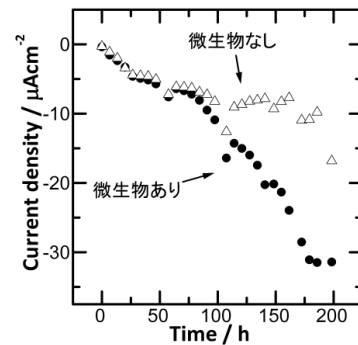


図 1. -0.1 V での定電位固定条件における還元電流の推移。

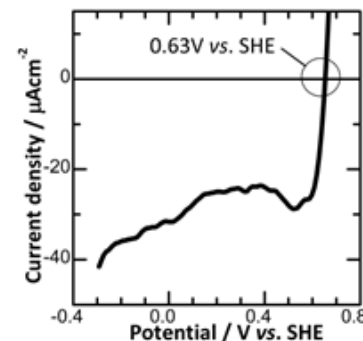


図 2. 定電位保持 9 日目の微生物を添加した系における電流値の電極電位依存性。

(2) 様々な塩基を加えた際の α - MnO_2 電極の中性領域におけるリニアスイープボルタモグラムを図3に示す。塩基を加えることで、大幅な過電圧の減少ならびに電流密度の向上がみられ、更にはその度合は塩基の $\text{p}K_a$ が増加するに伴って大きくなることが観測された。さらに、塩基を導入することで中性領域の立ち上がり電位にpH依存性が見られ始めたことから、この活性の向上はプロトン共役電子移動の誘起に起因すると考えられる。このことは、より大きな $\text{p}K_a$ を有する塩基の存在下においては、より大きなKIEが観測されたことや、立ち上がり電位-pHプロットにおける傾きが大きくなることから支持される(図4)。以上より、系内に塩基を導入することでプロトン共役電子移動が誘起、酸化マンガン系酸素発生触媒の活性が向上し、さらには塩基の $\text{p}K_a$ を変化させることでその制御に成功した。

深海底に生息する鉄酸化菌 *M. ferrooxydans* が、外界から獲得した電子のエネルギーを0.95 eVも高める昇圧デバイスとして働くこと、そして中性 pH 駆動型の新規なマンガン系酸素発生触媒の解発委は、本提案の鉄イオンをエネルギーキャリアとした低電圧 CO_2 固定が可能であることを示すものである。

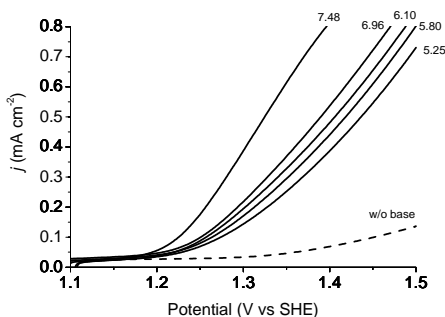


図3. 各塩基を加えた際の、 MnO_2 電極のボルタモグラム(10 mV/s, pH=7.5)。数字は加えた塩基の $\text{p}K_a$ を示している。

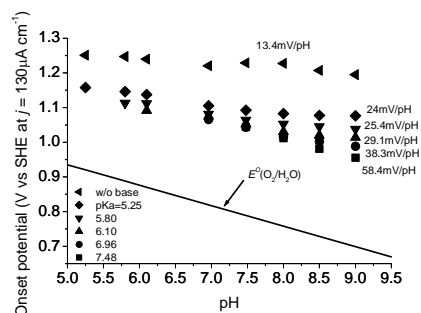


図4. 各塩基存在下における立ち上がり電位のpH依存性。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文](計 2件)

- T. Mogi, T. Ishii, K. Hashimoto, R. Nakamura, Low-Voltage Electrochemical CO_2 Reduction by Bacterial Voltage-Multiplier Circuits, Chemical Communications, 2013, 49, 3967-3969. DOI: 10.1039/C2CC37986D (査読有り)
- T. Takashima, K. Hashimoto, R. Nakamura, Inhibition of Charge Disproportionation of MnO_2 Electrocatalysts for Efficient Water Oxidation under Neutral Conditions, Journal of American Chemical Society, 2012, 134, 18153-18156. DOI: 10.1021/ja306499n (査読有り)

[学会発表](計 7件)

- 中村龍平 “自然に学ぶ水分解触媒の開発” 第20回記念シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 2013年12月13日、東京大学
- 中村龍平 “光合成 PSII 中心から学ぶ酸素発生触媒の開発 電子プロトン輸送制御による高活性化” 第13回光触媒研究討論会、2013年7月10日、東京大学(招待講演)
- 中村龍平 “Design Principle of Multi-electron Water Oxidation Catalysts Composed of Mn Oxides” 223rd Meeting of the Electrochemical Society (ECS), 2013/5/12 ~ 2013/5/17, Toronto, Canada (招待講演)
- 中村龍平 “Multielectron Oxidation of Water Mediated by Mn Oxides: Mechanism and Visible-light Sensitization for Artificial Photosynthesis” 245th ACS National Meeting, 2013/4/7 ~ 2013/4/11, New Orleans, USA (招待講演)
- 中村龍平、高嶋敏弘、山口晃、橋本和仁 “Visible-light-absorbing polyoxometalates as building blocks for all-inorganic photosynthetic assemblies” PRiME 2012, 2012/10/7 ~ 2012/10/12, Hawaii, USA
- 中村龍平 “Bio-Geo-Inspired Water Oxidation Catalysts for Artificial Photosynthesis” 62nd Japan Society of Coordination Chemistry, 2012/9/21 ~ 2012/9/23, Toyama, Japan (招待講演)
- 中村龍平 “Design of Mn-oxide Electrocatalysts for Water Oxidation Reaction based on *in-situ* Spectroscopic Identification of Intermediate Species” 3rd International Symposium on Solar Cells and Solar fuels, 2012/9/8 ~ 2012/9/11, Dairen, China (招待講演)

中村 龍平 ” Electroecosystems in
black-smoker hydrothermal
environments ” 14th International
Symposium on Microbial Ecology
(ISME14), 2012/8/19 ~ 2012/8/24,
Copenhagen, Denmark (招待講演)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

中村龍平 (NAKAMURA, Ryuhei)

独立行政法人理化学研究所・環境資源科学研
究センター・チームリーダー

研究者番号：10447419