

講演番号：3J27p08

講演日時：3月19日 15:55～ J校舎 27会場

気相の二酸化炭素を直接還元する新奇バイオカソードの構築

Efficient bioelectrocatalytic CO₂ reduction on gas-diffusion-type biocathode with tungsten-containing formate dehydrogenase

○阪井 研人¹、北隅 優希¹、白井 理¹、高木 一好²、加納 健司¹ (¹京大院農、²立命館大)

○Kento SAKAI¹, Yuki KITAZUMI¹, Osamu SHIRAI¹, Kazuyoshi TAKAGI², Kenji KANO¹ (¹Kyoto Univ., ²Ritsumeikan Univ.)

【目的】

低炭素社会に向けて、二酸化炭素 (CO₂) を資源化する技術の革新は喫緊の課題であり、CO₂ の有用化合物への還元的変換は、期待されている方法のひとつである。特に二電子還元生成物であるギ酸はその貯留性と、燃料や有用化合物への変換出発原料としての優位性から注目されている。しかし、ギ酸/CO₂ 対の電解による酸化還元反応はエネルギーロスを生みやすく、本反応を効率良く行うための触媒開発は必須である。近年、穏和条件下で高い触媒能・選択性を持つ触媒である酵素が注目を集めている。我々は、*Methylobacterium extorquens* AM1 由来の NAD⁺依存型ギ酸脱水素酵素 (FoDH1) に着目している。本酵素反応は低分子酸化還元物質 (メディエータ) を仲介させ電極反応と共役でき、逆反応である CO₂ からギ酸への還元も触媒できる。一方、酵素を用いた CO₂ 還元デバイスの実用化には高い電解電流密度が要求されるが、溶液反応では、CO₂ の低い溶解度や不安定性の影響が懸念される。本研究では、気相/液相/固相のバイオ三相界面を有するガス拡散型電極を利用することにより、それらの課題を克服した高効率 CO₂ バイオ電解法の構築を目指した。

【方法】

メディエータとして、1,1'-trimethylene-2,2'-bipyridinium dibromide (TQ) を合成した。多孔質炭素材料であるケッチェンブラック (KB) とフッ素樹脂を混合したガス拡散型電極を作製した。この電極表面に FoDH1 を吸着させ、酵素機能電極を作製し、電気化学測定を行った。

【結果と考察】

TQ をメディエータとした時、溶液中での CO₂ 還元触媒電流は -0.22 mA cm^{-2} だった。このとき、触媒電流電圧曲線から求まる半波電位は基質の電位より 0.1 V だけ負であり、低過電圧での CO₂ バイオ電解を達成したと判断した。次に、作製したガス拡散型電極を用いて気相から CO₂ を供給したところ、CO₂ 還元触媒電流は -18 mA cm^{-2} に達した。この時、ギ酸生成速度は $0.1 \text{ } \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ だった。一方、本電極は、フッ素樹脂含量の割合によって、電極の疎水性/親水性を調整できる。フッ素樹脂含量の最適化を行ったところ、KB とフッ素樹脂の重量比が 8:2 の条件で最も高い電解電流密度を示した。フッ素樹脂含量が高くなると、疎水性が高くなり、酵素反応場が形成されにくくなることが考えられる。このような気相の CO₂ を直接還元するバイオ電解は、世界初の試みであり、クリーンなエネルギー社会の実現への大きなブレイクスルーとなる。

CO₂ reduction, Formate dehydrogenase, Bioelectrocatalysis

発表責任者：阪井研人 (sakai.kento.68e@st.kyoto-u.ac.jp)