



Title	Valuable Products Synthesis by Inorganic-Biological Hybrid Microbial-photoelectrochemical Cells [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	松尾, 稜介
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16129号
Issue Date	2024-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/93388
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Ryosuke_MATSUO_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 松尾 稜介

審査担当者 主 査 教 授 岡部 聡
副 査 教 授 佐藤 久
副 査 教 授 松下 拓
副 査 准教授 押木 守

学位論文題名

Valuable Products Synthesis by Inorganic-Biological Hybrid Microbial-photoelectrochemical Cells
(無機-生物ハイブリッド微生物光電気化学セルによる有価物合成)

喫緊の課題である地球温暖化、エネルギー問題、食料危機の解決に向けて、無尽蔵の太陽光を化学エネルギーに変換し水から水素を生み出し、不要な二酸化炭素と水素から有用な化学物質を創出する技術、すなわち人工光合成の確立が注目されている。一般的な人工光合成とは別に、無機触媒と生物触媒を融合したハイブリッド型の無機 - 生物半人工光合成システムは、自然の光合成と人工光合成の利点を融合する有望な新技術であり、光吸収体 (すなわち光アノードまたは光カソード) として光半導体などの無機合成材料を利用し、微生物の代謝経路を利用することで純粋な人工光合成システムでは実現不可能な複雑な化合物を合成することができる。また、微生物の自己複製能により、低コストで高いスケーラビリティと選択性が得られる。しかしながら、無機 - 生物半人工光合成システムには以下の課題がある。

1. アノード反応 (水分解) の酸化還元電位は 0.82 V (対標準水素電極、NHE) と高く、カソード反応 (水素生成) との電位差は 1.23 V である。このように大きな電位差がある場合、使用できる光触媒材料が限定され、外部からの電圧印加が必要になる。また、水分解には純水が必要であり、純水を得るためには多量のエネルギーを要する。
2. 有用化学物質として酢酸を合成する場合、アノード反応 (水分解) により生成した酸素がカソード槽に拡散し、絶対嫌気性細菌である酢酸生成菌の活性を阻害し、安定した酢酸合成が困難となる。さらに、水素生成は酸素還元反応と競合し、システム全体のエネルギー転換効率を低下させる。これらの課題を解決するため、本研究ではアノード反応を水分解から有機物酸化に変更している。有機物酸化から還元力を獲得するためには、アノード槽に有機物質化性電気生産菌を接種しなければならない。有機物酸化の酸化還元電位は約 -0.29 ~ -0.43 V vs. NHE であり、カソード反応との電位差を 90

本研究では、酢酸生成菌への水素供給を行うカソード電極と有機物酸化を行うバイオ光アノード電極を構築しその電気化学的性能を評価し、最終的にはそれらを融合し CO₂ 還元有価物合成を達成する微生物-光電気化学 (M-PEC) セルの構築を目的としている。

本論文は 6 章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章では、本研究の導入として、研究背景や目的、本論文の構成が説明されている。

第 2 章では、本研究の対象である M-PEC セルによる有価物合成に関する既往の報告について整理し、関連技術である光触媒や生物電気化学的合成 (MES) に関する基本的な情報についてまとめて

いる。

第3章では、熱酸化およびガルバニック水中結晶光合成 (G-SPSC) を用いて ZnO/CuO ナノフォレスト (NFRs) 光触媒電極を作製し、その電気化学的性能を評価している。G-SPSC の前処理としてのスパッタリングの有無および G-SPSC 中の UV 照射時間が光触媒電極性能に与える影響を評価し、M-PEC セルへの適用性を評価している。

第4章では、酢酸生成菌である *Sporomusa ovata* による酢酸合成のために、アノード槽に *Shewanella oneidensis* MR-1 を接種しアノード反応を水分解から有機物酸化に変更することにより、生成する酸素の混入を回避した場合の微生物電気化学的酢酸合成の安定性について検証している。

第5章では、ZnO/CuO NFRs および *S. oneidensis* MR-1 を統合したバイオ光アノードを構築している。ZnO/CuO NFRs の電気化学的安定性および金属イオン溶出による微生物活性の阻害を防止するために、ZnO/CuO NFRs 表面に CuO ナノ粒子および薄層を被覆する方法を提案している。こうして構築した CuO/ZnO/CuO NFRs をバイオ光アノードとし Pt をカソードとした M-PEC セルを構築し、光照射および *S. oneidensis* MR-1 が水素生成に与える影響を評価している。

第6章は本研究の総括であり、得られた結果の整理と今後の課題を述べている。

これを要するに、著者は、無機 (酸化物) 光触媒と自己複製機能を有する微生物を融合し、太陽光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) を生産可能な微生物-光電気化学 (M-PEC) セルを構築した。この技術は、CO₂ 削減、廃水処理、有用化学物質の合成を同時に可能とするエネルギー変換技術であり、地球温暖化やエネルギー問題の緩和に大きく貢献する。以上のように、著者は、環境工学の発展に大いに貢献しており、よって北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があると認める。