

CuInS₂ 光カソードと生体触媒を組み合わせた可視光駆動型 CO₂ 還元系の開発

(阪市大院理¹・阪市大人工光合成セ²) ○豊留 拓弥¹・天尾 豊^{1,2}・東 正信²

Development of a visible-light driven CO₂ reduction system by combining a biocatalyst and CuInS₂ photocathode (¹Graduate School of Science, Osaka City University, ²Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University) ○Takumi Toyodome,¹ Yutaka Amao,^{1,2} Masanobu Higashi²

One of the effective CO₂ utilizations is to reduce CO₂ to a high energy substance by using semiconductor photoelectrodes. However, it is desired to develop CO₂ reduction system with high selectivity because the water reduction proceeds preferentially rather than the CO₂ reduction in an aqueous solution. In this study, we attempted to construct a visible light driven CO₂ reduction system by combining a biocatalyst (formate dehydrogenase from *Candida boidinii*; FDH) capable of selective CO₂ reduction to formate and CuInS₂ photocathode. The combination of CuInS₂ photocathode, methylviologen (10 mM) as an electron mediator and FDH (20 units) enabled CO₂ reduction to formate at 0.21 V_{RHE} under visible light irradiation. **Keywords** : CO₂ reduction; CuInS₂; Visible light driven; Biocatalyst; Formate production

CO₂ の有効的な利用法の 1 つとして半導体光電極によって高エネルギー物質へ還元することが挙げられる。しかし、水溶液中において CO₂ の還元より水の還元が優先的に進行するため、選択的に CO₂ 還元が可能な系の開発が望まれる。そこで本研究では、CO₂ から選択的にギ酸へ還元可能な生体触媒ギ酸脱水素酵素(FDH)と CuInS₂ 光カソードを組み合わせることで、可視光駆動型 CO₂ 還元系の構築を試みた。

CuInS₂ 光カソードは既報¹⁾を参考に電析により Cu と In を Mo 基板に堆積させその後 H₂S 気流中で焼成することで得た。その後 CuInS₂ 表面にケミカルバス法により CdS を修飾した。CO₂ 還元反応は、ナフィオン膜で仕切った 2 室型セルを用い、HEPES-NaOH 緩衝液(100 mM, pH 7.0)に CO₂ フローすることで行った。CdS/CuInS₂ 光カソード側に電子伝達体メチルビオローゲン(MV: 10 mM)および FDH(20 units)を添加し、0.21 V_{RHE} 印加条件下において可視光($\lambda > 400$ nm)を照射すると、目的のギ酸が 6 時間で 22.4 μ M 得られた(Fig. 1)。FDH なしの場合に比べて約 6 倍量のギ酸が生成したことから、CdS/CuInS₂ 光カソード上で光還元された MV (MV^{•+})が FDH に電子を渡すことで、FDH 内で CO₂ がギ酸に還元されたと結論した。

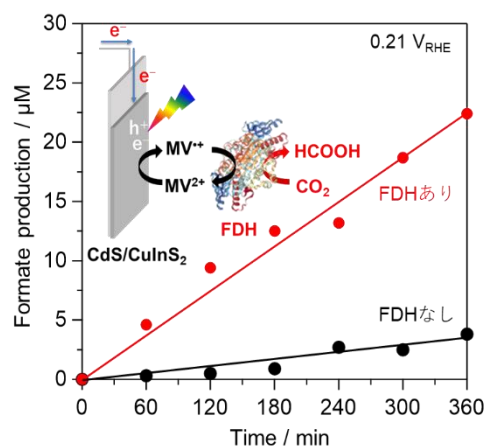


Fig. 1 Time course of formate production over hybrid system under visible light

1) S.Ikeda et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 6662–6669.