

生体触媒による排ガスおよび大気レベル低濃度 CO₂ の資源化 —酸化還元酵素の卓越した機能を利用した脱炭素技術の実現—

概要

京都大学大学院農学研究科の小林亜美 博士課程学生、足立大宜 同特定研究員、市川小夏 同博士課程学生、北隅優希 同准教授、白井理 同教授、宋和慶盛 同助教らの研究グループは、*Methylobacterium extorquens* AM1^{※1} 由来のギ酸脱水素酵素 (FoDH1) ^{※2} が触媒する CO₂ 還元反応を利用し、気体状 CO₂ を資源化するバイオデバイスを開発しました。そして、大気や排ガスに相当する低濃度の CO₂ を回収できることを実証しました。

持続可能な社会の実現に向けた戦略の一つとして、CO₂ を有用な化合物へ変換する脱炭素技術の開発が期待されています。現在、無機触媒を用いたメタネーション技術がすでに実証試験段階にありますが、CO₂ の回収・分離工程が不可欠であることに加え、高温・高圧の反応条件や副生成物の生成による変換効率の低下が課題となっています。一方で、生体触媒である酵素による触媒反応は、省エネルギーかつ低環境負荷な技術基盤として近年注目を集めています。特に、酵素と電極を電気的に接続し、人為的に触媒反応を制御する直接電子移動型酵素電極反応 (DET 型反応) ^{※3} は、常温・常圧下で高効率かつ高選択的な反応を実現することができます。本研究で着目した FoDH1 は高い DET 型 CO₂ 還元活性と酸素耐性を有しており、2022 年に立体構造が解明されたことで、酵素－電極間相互作用に基づく合理的な反応場設計が可能となりました。そこで本研究では、FoDH1 を活用し、高効率な CO₂ 資源化バイオリアクターの開発を行いました。通常の FoDH1 による DET 型反応は、基質である CO₂ を溶解した溶液中で行われますが、CO₂ の溶解と拡散が律速段階となり、電極への迅速な CO₂ の供給が困難でした。そこで、気体を直接反応場へ供給できるガス拡散型電極 (GDE) ^{※4} を利用したシステムを構築しました。そして、本システムが排ガス中の CO₂ 濃度に相当する 10% 以下の低濃度 CO₂ 領域において優れた CO₂ 還元活性を示すことを実証し、さらに、大気中濃度 (0.04%) においても明瞭な CO₂ 還元反応を観測できました。

本研究成果は、2026 年 8 月 3 日に、国際学術誌「*ACS Omega*」にオンライン掲載されました。

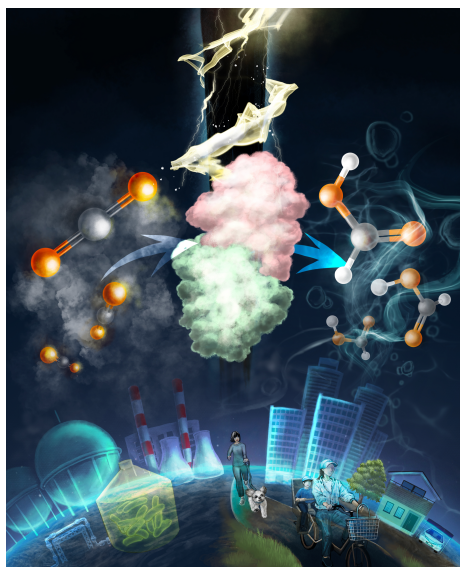


図 1：FoDH1 によるガス状 CO₂ からギ酸への資源化 ©京都大学（イラストレーター：田中花音）

1. 背景

過剰な CO₂ 排出が深刻な社会問題となっている現代では、CO₂ をギ酸やメタンなどの C1 化合物として再生する持続可能な炭素循環の実現が期待されています。このような Carbon dioxide Capture and Utilization (CCU) 技術は世界中で推進されており、特に合金等を含む無機触媒を用いたシステムの中には既に社会実装を目前としたものも存在します。しかし、これらの CCU 技術には CO₂ の回収・分離工程が不可欠な場合が多く、高温・高圧の反応条件を必要とすることや、副生成物の生成によって変換効率が低下することなどが課題となっています。一方で、酸化還元酵素を生体触媒として利用した CCU 技術が、省エネルギーかつ低環境負荷な技術として近年注目を集めています。本技術の基盤となる直接電子移動型酵素電極反応 (DET 型反応) は、酵素-電極間の電子移動を通して触媒反応を駆動させる反応であり、穏和な条件下で高効率かつ選択的な反応が可能のため、回収・濃縮過程を省略できます。本研究では、メタノール資化性菌 *Methylobacterium extorquens* AM1 由来のギ酸脱水素酵素 (FoDH1) に着目しました。FoDH1 は Tungsten-bis-molybdopterin guanine dinucleotide (W-bis-MGD)^{※5} を触媒活性部位として保持し、高い DET 型 CO₂ 還元活性と酸素耐性を有しています (図 2)。本酵素の立体構造は 2022 年に解明され、酵素-電極間の相互作用に基づく合理的な反応場設計が可能となりました。しかし、CO₂ を迅速に供給する上で、従来の反応系 (溶液系) では溶液に CO₂ を溶解させる必要があり、酸解離や水和に伴って CO₂ が電極表面で供給不足となるという課題がありました。そこで、FoDH1 を気体基質と直接的に反応可能なガス拡散型電極 (GDE) に適用することで、本課題の解消を図りました。そして、幅広い CO₂ 分圧条件下で DET 型活性の確認を行い、GDE システム (ガス拡散系) の大気中や排ガスを想定した CO₂ 資源化特性を評価しました。

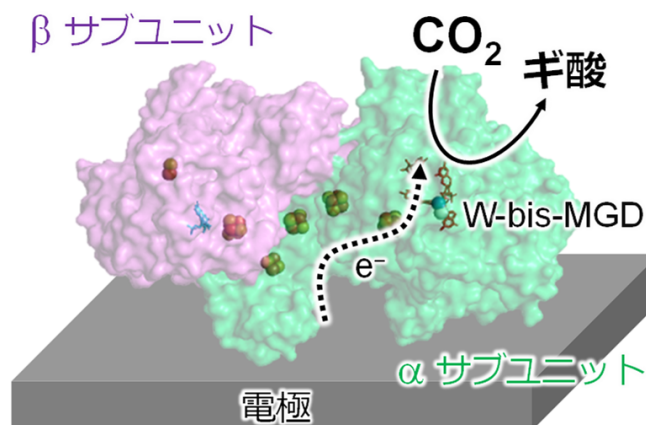


図 2 : FoDH1 の三次元構造 (PDB : 7VW6) と CO₂ 還元 DET 型反応

2. 研究手法・成果

2-1. 酵素電極界面の最適化

まずは、高効率な DET 型 CO₂ 還元用酵素機能電極の開発を目指し、電極表面における FoDH1 の固定方法を検討しました。電気化学測定で得られる電流 (反応速度の指標) は、酵素の CO₂ 還元活性、電極表面上の酵素量、酵素-電極間における電子の移動距離に依存します。そこで、従来の溶液系を使用し、酵素固定量の増加に向けて、電極材料を探索し、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) を選定しました。続いて、酵素内部にある電極と電子授受を行う部位 (電極反応部位) と電極表面との距離を短縮するため、酵素配向の制御を試みました。FoDH1 の構造情報から、電極反応部位周辺の酵素表面が負に帯電していることが判明しています。ここで、MWCNT の非共有結合的な表面修飾剤であるピレン誘導体^{※6}に着目し、該当領域と高い親和性を示す正電荷を有するピレン誘導体 (PyNH₂) を電極材料上に修飾しました。その結果、CO₂ 飽和条件下の電気化学測定において、DET 型 CO₂ 還元反応に由来する触媒電流が観測され、正電荷の付与によりその電流値は 3 倍以上に増加しました。したがって、電極材料探索と分子レベルの相互作用制御により、CO₂ 還元反応に適した酵素-電極界面を構築することができました。

2-2. ガス拡散型電極 (GDE) の構築

続いて、選別した電極材料と修飾剤を GDE へ応用しました。GDE システムは、気相および液相用の 2 つのセルと、平板状の GDE から構成されます (図 3)。前項で選定した MWCNT のスラリーをカーボクロスの片面に塗布し、反対面に液漏れ防止および電極構造の保護を目的とした撥水シートを圧着することで、気相と液相を隔てる GDE 基盤を構築しました。さらに、GDE 表面を PyNH_2 で機能化し、その上に FoDH1 を吸着させました。構築した GDE を用いて電気化学測定を行った結果、DET 型 CO_2 還元反応に由来する明瞭な触媒電流を観測でき、 PyNH_2 による表面修飾によって溶液系と同様に反応速度の向上が確認できました (図 4A)。また、ギ酸生成に対するファラデー効率^{*7}を算出した結果、反応に寄与した電流の割合は約 80% に達し、未修飾電極と比較して約 30% 向上しました (図 4B)。以上より、 PyNH_2 修飾は GDE 上における FoDH1 の反応速度および CO_2 還元選択性の向上に有効であることが示されました。

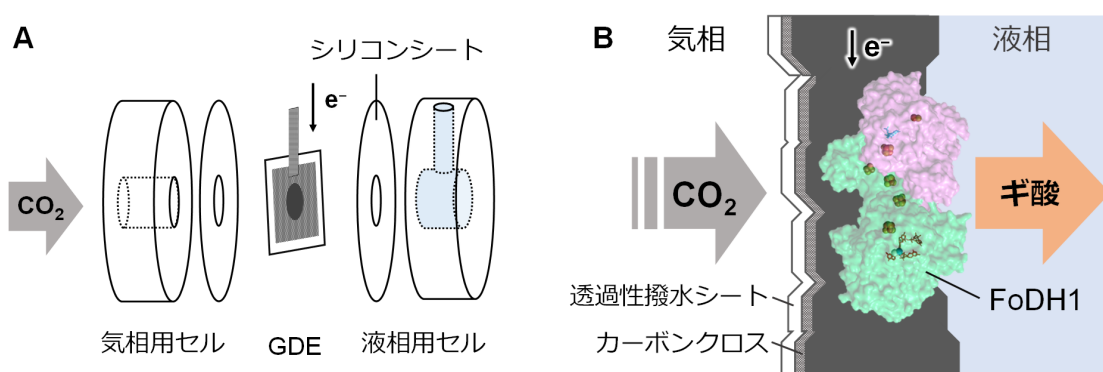


図 3 : (A) GDE およびガス拡散用電解セルの模式図 (B) 反応場となるバイオ三相界面

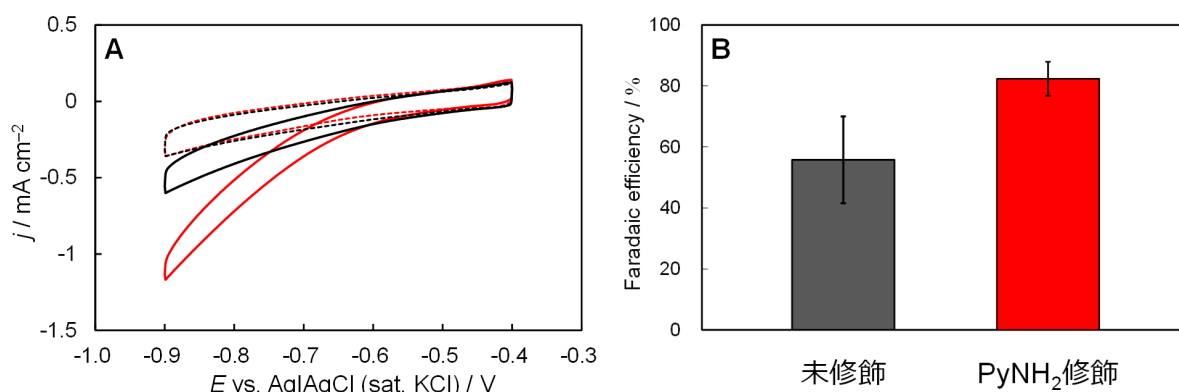


図 4 : (A) ガス拡散システムにおける CO_2 還元の電流電圧曲線 (B) 各電極におけるファラデー効率 (黒：未修飾，赤： PyNH_2 修飾. グラフ A 内の破線は Ar 飽和条件)

2-3. GDE システムの電気化学的特性評価

最後に、GDE システムにおける CO_2 親和性を定量的に評価するため、気相に供給する CO_2 分圧を 0.04–100% の範囲で制御しました。実証試験の結果、 CO_2 分圧と規格化電流の関係は典型的な Michaelis–Menten 型の挙動を示しました (図 5)。50% 以下の CO_2 分圧領域では、ガス拡散システムが従来の溶液系と比較して最大約 2 倍の電流値を示し、低 CO_2 分圧条件において優れた反応性を示すことが明らかとなりました。さらに、Michaelis–Menten 式に基づいて見かけの Michaelis 定数 ($K_{M,app}$) を算出した結果、約 2.6% となり、溶液系と比較して CO_2 親和性が約 3 倍向上していることが示されました。この高い CO_2 親和性は、GDE では基質の溶解過程を介さずに CO_2 を反応場へ直接供給できるため、溶液中で生じる酸解離や水和に伴う CO_2 の有効濃度低下が抑制されたことに起因すると考えられます。

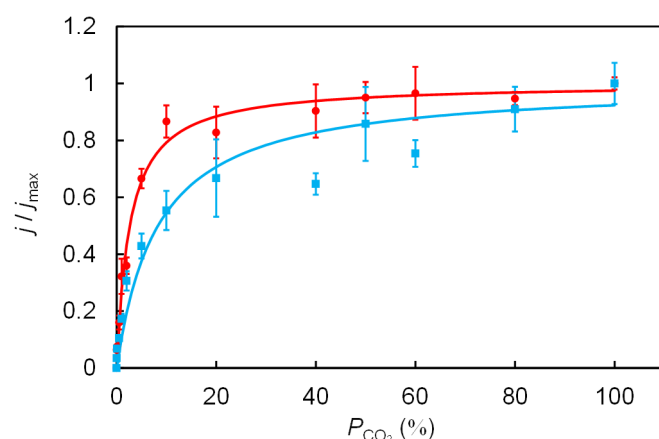


図 5：規格化電流の CO_2 分圧依存性
(赤：ガス拡散システム，青：従来の溶液系)

3. 波及効果、今後の予定

本研究では、FoDH1 を利用して高効率な DET 型 CO_2 還元反応を実現するガス拡散システムの構築に成功しました。FoDH1 の立体構造情報に基づいた電極材料・修飾剤の検討により、高効率な電子移動に適した酵素-電極界面を有する GDE を作製しました。そして、DET 型 CO_2 還元反応における反応速度および反応特異性を改善し、極めて低濃度の CO_2 分圧条件においても稼働することを実証できました。本システムは、排ガス中の低濃度 CO_2 (10%程度) の資源化に十分な親和性を有しており、今後、様々な排出源に対応したデバイス構築により、持続可能な社会の実現に大きく貢献できると考えられます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、日本学術振興会 科学研究費助成事業 (JP25KJ1634、JP24K17827、JP25K18412)、国立研究開発法人科学技術振興機構 革新的 GX 技術創出事業 (GteX) (JPMJGX23B4)、京都大学創立 125 周年記念ファンド「くすのき・125」、独立行政法人環境再生保全機構環境研究総合推進費 (2RF-2301)、SMBC 京大スタジオ (プロジェクト名「酵素を活用したどこでも誰でも使える CO_2 資源化技術の開発・実装」) の支援のもとで実施されました。

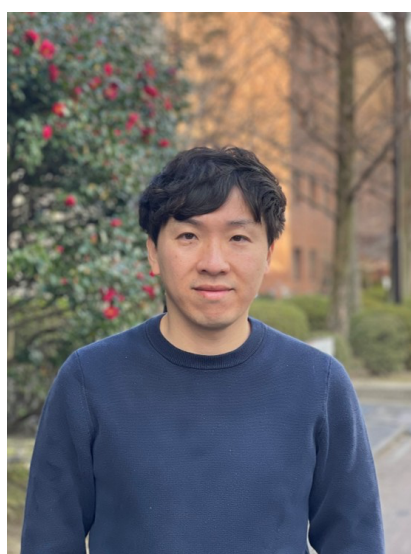
<用語解説>

- ※1 ***Methylobacterium extorquens* AM1**：メタノールなどの C1 化合物を栄養源として利用する微生物。
- ※2 **ギ酸脱水素酵素 (FoDH1)**：CO₂とギ酸の相互変換反応を触媒する酵素
- ※3 **直接電子移動型酵素電極反応 (DET 型反応)**：酵素反応と電極反応が共役した酵素電極反応の中でも、酵素が電極と直接的に電子移動を行う直接電子移動型 (DET 型) のものを本文中で DET 型反応と記載
- ※4 **ガス拡散型電極 (GDE)**：反応場において気相 (気体基質)、液相 (反応溶液)、固相 (電極) の 3 つが接した三相界面を形成し、気体状の基質を直接的に利用できる電極
- ※5 **W-bis-MGD**：ギ酸脱水素酵素などの酸化還元酵素において活性部位として働く補酵素
- ※6 **ピレン誘導体**：4 つのベンゼン環が縮合した芳香族化合物ピレンに任意の官能基を導入したもの
- ※7 **ファラデー効率**：電気化学反応によって生じる電気量を基準として、反応生成物 (本研究ではギ酸) の物質量を電気量に換算したときの割合。値が 100%に近いほど副反応が少ないことを意味します

<研究者のコメント>

私たちの研究チームは、ギ酸脱水素酵素を利用した気体状 CO₂ 資源化にこれまで取り組んできました。本研究では DET 型 CO₂ 還元反応に着目し、効率的な電子移動に適した酵素電極界面の構築を行いました。今後は今回開発したシステムを基盤として、スケールアップを見据えた応用研究に取り組んでいきます。(小林亜美)

CO₂ 資源化は地球規模の環境問題を解決する重要な技術です。生体触媒である酵素が持つ卓越した機能を活用し、従来とは全く異なる視点で CO₂ 資源化技術を提案していきたいと考えています。BEYOND 2050 までを視野に入れて、今後、生体内の代謝を模倣したバイオミメティクスの学術研究および社会実装に挑戦し続けていきます。(宋和 慶盛)



プロフィール写真 (左から小林、宋和)

<論文タイトルと著者>

タイトル：Direct Electron Transfer-Type Gas Diffusion Electrode for Efficient CO₂-to-Formate Bioconversion across Broad and Low CO₂ Levels

(低濃度 CO₂ 条件下での効率的な CO₂/ギ酸変換に向けた直接電子移動型ガス拡散型電極の構築)

著 者： Ami Kobayashi, Taiki Adachi, Konatsu Ichikawa, Yuki Kitazumi, Osamu Shirai, and Keisei Sowa

掲 載 誌：ACS Omega, **11**, 47701-47710 (2026) DOI: 10.1021/acsomega.6c02909