

領域略称名：人工光合成
領域番号：2406

平成26年度科学研究費補助金「新学術領域研究
(研究領域提案型)」に係る中間評価報告書

「人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：
実用化に向けての異分野融合」

(領域設定期間)

平成24年度～平成28年度

平成26年6月

領域代表者 (首都大学東京大学院・都市環境科学研究科・特任教授・井上晴夫)

目 次

研究領域全体に係る事項

1. 研究領域の目的及び概要	2
2. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況	4
3. 研究の進展状況	7
4. 若手研究者の育成に関する取組状況	11
5. 研究費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む）	12
6. 総括班評価者による評価	13
7. 主な研究成果（発明及び特許を含む）	15
8. 研究成果の公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公開發表等）	19
9. 今後の研究領域の推進方策	25

研究領域全体に係る事項

1. 研究領域の目的及び概要（2ページ程度）

研究領域の研究目的及び全体構想について、応募時に記述した内容を簡潔に記述してください。どのような点が「我が国の学術水準の向上・強化につながる研究領域」であるか、研究の学術的背景（応募領域の着想に至った経緯、これまでの研究成果を進展させる場合にはその内容等）を中心に記述してください。

① どのような点が「我が国の学術水準の向上・強化につながる新たな研究領域」であるか。

約60年後には採掘可能な石油が枯渇するとされている。地球規模でのエネルギー危機が到来するのは確実視されており、新エネルギーの創出は、人類の存続を賭けた最優先課題と言っても過言ではない。地球に降り注ぐ太陽光エネルギーは現在の人類の消費エネルギーの約1万倍におよぶことから次世代エネルギーの本命であることには論を待たない。当面は、太陽光エネルギーを直接電気エネルギーに変換するいわゆる太陽電池の実用化が急務である。しかしながら、太陽光エネルギーは希薄であり、地域、季節、一日の時間帯によってその強度は大きく変動する。蓄電技術に一層のブレークスルーが望まれる未来予測からも、太陽光エネルギーを電気エネルギーではなく、化学エネルギー(物質)として貯蔵し、必要な時に必要なエネルギーを取り出せる新エネルギー系、人工光合成系を構築することが喫緊の課題となっている。人工光合成はかつて「人類の夢」であったが、今や必ず実現しなくてはならない「人類の存続を賭けた課題」となった。

太陽光エネルギーの有効利用、特に実質的にCO₂ゼロエミッションを実現しつつ、太陽光エネルギーから次世代型燃料を生成する人工光合成の極意は、天然の光合成の「学理」と光合成に「学び」、「模倣し」、「それをを超える」ブレークスルー技術に集約される。人工光合成研究は、生物学、生化学、分子生物学、化学、材料科学、物理学、工学、計算化学などの多岐に渡っており、各々の分野で先鋭化された研究が進展している。特に我が国は、人工光合成の各領域、1) 光合成の学理、2) 有機系、錯体系の人工光合成、3) 半導体系の人工光合成において、世界を先導してきた実績を有しており、今こそ、卓越した研究者群を組織化し、分野横断的なオープン・イノベーションを図ることで目的を鮮明にした新学術領域研究をスタートすべき時である。

これまで、我が国における光エネルギーを利用したエネルギー創製システムに関する体系的な研究としては平成13～18年度の科学研究費補助金特定領域研究「光機能界面の学理と技術：研究代表者、藤嶋 昭」の成功例がある。本領域は、その中で指摘された最重要課題である「光合成反応の工学応用」をさらに学際的に発展させるものである。一方、当該分野の海外における国家レベルでの研究プロジェクト動向に言及すると、光合成の基礎と応用に関するプロジェクトは世界で数100億円規模の巨額を投じて行われている。これは、地球表面に降り注ぐ太陽光エネルギーが、世界エネルギー消費量の1万倍にも及び、植物の光合成を通じて還元型有機化合物の形で固定される光エネルギーだけでも10倍に近い点を新たに見直し、光合成機構に習った形でクリーンかつ無尽蔵な太陽光エネルギーを利用する道を拓こうとする研究が、世界各地で活発化しているからである。太陽光エネルギーを未来社会の基盤エネルギー源に据える発想のもとに、米国エネルギー省(DOE)や欧州科学財団(ESF)が、2050年時点を見据えた基礎研究に本格着手している。米国のHub構想によるJoint Center for Artificial Photosynthesis(JCAP)の設置と超大型予算の執行(約125億円)や韓国の人工光合成センター設置、ドイツ、オランダ、スウェーデン等の大型予算開始等、人工光合成研究への各国の支援体制が一挙に拡充してきている状況で、我が国のみが立ち後れることは許されない。

40年後には本格的に実用化普及を図ることを前提にすると、10年後には実用化への展望を含めて社会が、どの新エネルギー獲得方法を選択するかを科学的に健全な判断をなし得る「議論の土俵」に載せる必要がある。いまこそ、人工光合成の各領域を真の意味で融合し、エネルギー・環境問題の解決という、世界・人類に課せられた究極の課題達成を実現するための研究推進と研究組織作りが必要である。ここに、目的指向型の新学術研究領域を発足する必然に到達した。

本新学術領域研究では日本国内のこの分野の研究者が異分野融合を通して光合成に「学び」、「模倣し」、「それをを超える」ブレークスルー技術を開発することにより人工光合成を実現することを目的とする。同時に関連

する全領域、全日本の研究者（重複申請制限等で今回の計画班員には参加できない多くの研究者を班友に迎えることにより実質的な連携研究を推進する）を含めて本新学術領域研究を核に人工光合成の一大フォーラムを確立することにより、世界各国と切磋琢磨する強力な人工光合成研究のオープン・イノベーションを実現する。

② 研究の学術的背景

元来、化石燃料は光合成生物による産物であり、しかもその過程は、太陽光エネルギーを用いて空気中の CO_2 を固定することにより成り立っている。したがって、光合成反応に学ぶ次世代型燃料生成は、実質的に CO_2 ゼロエミッションを実現しながら、人類の要求を満足し得ることは明白である。これらの事柄は、喫緊のエネルギー・環境問題に対して、光合成反応を正しく理解し、直接あるいは高度に模倣し、さらにはそれを超える人工光合成系を構築し新エネルギー獲得方法として確立することこそが、もっとも明快な解決戦略を提示するであろうことを示している。植物の光合成反応は、太陽光エネルギーの捕捉から CO_2 固定（バイオ燃料生成）などの還元末端に至る過程まで、約 40 段階のエネルギー・電子移動を経ながら総合量子収率は 0.9~1.0 になる。これは、各段階が平均効率 0.997 以上で進むことを意味する（例えば、人工的な 1 段階の光電荷分離で画期的とされる 0.8 の量子収率も、直列に 40 段階進めば、最終効率はわずか 0.0001 に落ちてしまう）。このように驚くべき効率は、光分子系に関わる物理・化学・生物学・工学・計量化学の分野で大きな関心を集め、活発な研究の対象となってきた。光合成系の応用には、素過程となる分子機構の解明が欠かせない。しかしながら、従来型のボトムアップ的研究では、光合成反応を構成する各モジュールの理解深化に邁進するあまり、実際に人為応用を可能とするために必須となるモジュール間の連結にまで英知が及んでいないのが実情である。このことは、光合成を専門とする国際会議においても、明確に指摘されている点であり、専門分野間の横断的融合を極めて困難にしている。光合成に学びながらも機能として光合成を超える人工光合成系はむしろ、我が国が世界を先導する半導体の光触媒領域や金属錯体の光触媒領域など互いに見かけ上、異分野に見える領域からのブレイクスルー技術の出現や、技術連携から達成される可能が極めて高い。そこで、光合成の学理、生体・有機・錯体分子を用いた人工光合成及び半導体光触媒を用いたソーラー燃料生成に関する研究を進める研究者が一堂に会する「人工光合成フォーラム」を形成し、目的指向型の新学術研究領域を発足する必然に到達した。研究推進には縦割りの個別領域ごとの班構成にするのではなく、目的別による班構成とし、従来は連携困難であった各領域を横串方式で共通の土俵に載せてイノベーションを図る。人工光合成を実現するために、まさに異分野融合による新学術領域を創生する。

2. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況（2 ページ程度）

領域内の計画研究及び公募研究を含んだ研究組織と領域において設定している各研究項目との関係を記述し、研究組織間の連携状況について組織図や図表などを用いて具体的かつ明確に記述してください。

研究戦略と研究組織

国内外の研究状況と世界動向を見ても、光合成分子機構の解明とそれを工学的に応用する太陽光利用技術確立のためのフォーラム形成を目指す本研究領域は、早期の強力な推進が不可欠である。

平成 24 年度は、計画研究班のみが研究を実施した。実質半年間余りの研究となるため、領域発足直後に総括班を含めた計画班会議を行い、各班が推進すべき研究課題を全体で共有した。異分野間の研究交流が主体となるため、分野の垣根を超えた共通言語での理解を確立することが重要である。そのため、これまでの新学術領域研究プロジェクトでは見られなかった班員同士の共同研究を予算化し積極的に推進することを特徴とした。平成 25 年度以降は、班ごとに公募研究を加え、強力な連携のもとで研究を推進している。

本学術研究領域では、人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：実用化プロセスに向けての異分野融合を目指し、①光合成の学理と人工光捕集システム、②太陽光による水分子の酸化活性化、酸素発生、③水を電子源とする太陽光による水素発生及び④水を電子源とする太陽光による二酸化炭素の還元に関する研究者が一堂に会する異分野融合のプラットフォームを基礎に、オールジャパンの人工光合成フォーラムを形成することが大目標である。各分野の研究を深化させる際は、決してブラックボックス化することなく、オープン・イノベーションの発想に基づく学術研究と応用研究を実現するために、構成班員で情報・知識・試料・計測技術・加工技術を共有するフォーラムを形成することで、世界各国と切磋琢磨し得る強力な光合成研究のオープン・イノベーションを実現する。

光合成に学びながらも機能として光合成を超える人工光合成系は、むしろ我が国が世界を先導する半導体の光触媒領域や金属錯体の光触媒領域など、互いに見かけ上は異分野に見える領域からのブレークスルー技術の出現や、技術連携から達成される可能が極めて高い。そこで、研究推進には縦割りの個別領域ごとの班構成にするのではなく、下図に示すように目的別による班構成とし、従来は連携困難であった各領域を横串方式で共



多重・多層の異分野連携による新学術領域の創製

通の土俵に載せてイノベーションを図る。人工光合成を実現するために、まさに異分野融合による新学術領域を創生する。各研究者は横軸の個別専門領域と縦軸の目的志向軸の交点に位置し班内と班間の連携・共同研究を強烈に意識ながら研究推進する研究組織としている。図中の交点に記載の研究者名は計画班員、赤丸は公募班員を意味している。

具体的な研究内容は以下の通りである。

研究項目 A01「光捕集機能を有する人工光合成システム」

研究組織：計画班研究者数3名

研究代表者 民秋 均（立命館大学薬学部・教授）

「クロロフィル集積体による光収穫アンテナ機能の解明及び研究総括」

研究分担者 橋本秀樹（大阪市立大学複合先端研究機構・教授）

「光捕集機能の解明と高効率化」

稲垣伸二（豊田中央研究所稲垣特別研究室・室長・シニアフェロー）

「メソポーラス有機シリカを光捕集系とした人工光合成の構築」

公募班研究者10名

A01班では、光捕集機能を有する人工光合成アンテナと、それに電荷分離系を連結させた人工光合成系の構築を目指し、以下の点を重点的に研究する。

- クロロフィル集積体による光収穫アンテナ機能の解明とそれを利用した人工光合成系の構築
- 天然光合成アンテナの光捕集機能の解明と人工光合成アンテナの構築
- 光合成アンテナ色素タンパク質複合体の構造と機能の解明
- メソポーラス有機シリカを光捕集系とした人工光合成の構築

研究項目 A02「水の酸化光触媒機能を有する人工光合成システム」

研究組織：計画班研究者数4名

研究代表者 井上晴夫（首都大学東京大学院都市環境科学研究科・教授）

「可視光による水の二電子酸化：ユビキタス金属錯体による光酸素化反応及び研究総括」

研究分担者 神谷信夫（大阪市立大学複合先端研究機構・教授）

「光合成光化学系 II の水分解・酸素発生過程の完全解明」

野口 巧（名古屋大学大学院理学研究科・教授）

「光合成水分解系の動作原理の解明と人工光合成への応用」

八木政行（新潟大学自然科学系・教授）

「合成錯体分子による水酸化光触媒系の構築」

公募班研究者6名

A02班では、水を電子源とする人工光合成系を確立するために、天然光合成系における水分子の活性化中心、酸素発生中心の精密構造を世界最高の空間分解で理解し、その動的機能を学んだ上で、人工錯体系による水分子の二電子酸化活性化、四電子酸化活性化反応系を開発するために以下の点を重点的に研究する。

- 天然・光合成光化学系 II の水分解・酸素発生過程の完全解明
- 光合成水分解系の動作原理の解明と人工光合成への応用
- 可視光による水の二電子酸化：ユビキタス金属錯体による光酸素化反応
- 合成錯体分子による水酸化光触媒系の構築

研究項目 A03「水素発生光触媒機能を有する人工光合成システム」

研究組織：計画班研究者数 4 名

研究代表者 工藤昭彦（東京理科大学理学部・教授）

「クリスタルエンジニアリングに基づくソーラー水素製造光触媒の開発及び研究総括」

研究分担者 井上和仁（神奈川大学理学部・教授）

「窒素固定酵素ニトロゲナーゼを利用した水素生産の高効率化」

酒井 健（九州大学大学院理学研究院・教授）

「金属錯体を基盤とした光水素生成システムの創成」

加藤英樹（東北大学多元物質科学研究所・講師）

「水素生成のための新規光触媒開発」

公募班研究者 7 名

A03 班では、ソーラー水素発生を行うための半導体光触媒、金属錯体触媒、光生物学的システムの開発とそれらの高効率化を目指し、以下の点を重点的に研究する。

- クリスタルエンジニアリングに基づくソーラー水素製造光触媒の開発及び研究総括
- 窒素固定酵素ニトロゲナーゼを利用した水素生産の高効率化
- 金属錯体を基盤とした光水素生成システムの創成
- 水素生成のための新規光触媒開発

研究項目A04「二酸化炭素還元光触媒能を有する人工光合成システム」

研究組織：計画班研究者数 4 名

研究代表者 石谷 治（東京工業大学大学院理工学研究科・教授）

「CO₂分子の光還元のための光機能性分子創成及び研究総括」

研究分担者 天尾 豊（大分大学工学部・准教授）

「二酸化炭素を燃料化する光捕集分子-酵素複合型人工光合成系の創製」

森川健志（豊田中央研究所先端研究センター・主任研究員）

「二酸化炭素を光還元するための可視光応答性半導体の創製」

田中庸浩（京都大学大学院工学研究科・教授）

「固体表面の特性を活かした二酸化炭素の再資源化」

公募班研究者 5 名

A04 班では、金属錯体、半導体、生体酵素の専門家が結集し、CO₂資源化を可能とする光触媒の開発を目指す。特に、以下の点を重点的に研究する。

- 金属錯体、半導体、生体酵素光触媒による CO₂還元機構の解明と光触媒の高機能化
- 元素戦略に則った CO₂還元光触媒の開発
- より有用な生成物を与える CO₂還元光触媒の開発
- 水の酸化光触媒と CO₂還元光触媒の融合

3. 研究の進展状況【設定目的に照らし、研究項目又は計画研究毎に整理する】（3ページ程度）

研究期間内に何をどこまで明らかにしようとし、現在どこまで研究が進展しているのか記述してください。また、応募時に研究領域として設定した研究の対象に照らして、どのように発展したかについて研究項目又は計画研究毎に記述してください。

研究期間内に何をどこまで明らかにしようとするのか。

光合成反応、人工光合成の本質的な要素は、①太陽光エネルギーの捕捉（アンテナ機能）、②電荷分離（反応中心）と多電子移動による水の酸化活性化（水電子源）、③水から取り出した電子による水素発生と④CO₂還元（燃料生成）である。本研究では、各々のモジュールに関する研究を深化・先鋭化し、最も本質的な部分のみを抽出することで、モジュールとして機能する粋を極める。そして、各モジュール間の連携を加速的に強化すること（オープン・イノベーションの実現）により、ソーラー燃料生成を行うための人工光合成デバイス開発を実現する。より具体的には

- (1) 光捕集機能を有する人工光合成システムの開発:天然光合成系に於いて太陽光エネルギーを効率良く捕らえ、そのエネルギーを反応中心や触媒サイトへ導く仕組みを実空間・実時間分光計測（コヒーレント分光、二次元分光）を駆使して解明する。また水の光分解サイトの全容を結晶、分光、計算化学を駆使して解明する。人工光合成系における光捕集デバイス作成への指針を得て有効なシステム作成を行う。
- (2) 水の酸化光触媒機能を有する人工光合成システムの開発:人工光合成の根幹の一つである「いかにして水を電子源に成し得るか？」に焦点を絞り、天然の光合成酸素発生中心の構造と機能を理解し、光合成色素、タンパク質、有機化学、錯体化学、半導体化学の英知を駆使して、天然の光合成と同等さらにはそれを超える機能を有する太陽光による水の酸化活性化触媒サイトの開発を行う。
- (3) 水素発生光触媒機能を有する人工光合成システムの開発:水から取り出した電子により水を還元して貯蔵可能な水素発生系を確立する。天然のヒドロゲナーゼを理解し、それを超える太陽光による水素発生触媒サイトを半導体光化学、錯体化学の強力な連携により開発する。
- (4) 二酸化炭素還元光触媒機能を有する人工光合成システムの開発:水から取り出した電子により太陽光により二酸化炭素を還元してCO、ギ酸、アルデヒド、アルコール、短鎖アルカン等の生成を現実のものとする触媒システムを錯体化学、半導体光化学の異分野融合により開発する。

更に進んでは、それぞれのブレークスルー技術を集積・融合した水を電子源とする人工光合成システムの構築を行い、社会が新エネルギーの獲得方法を選択する「議論の土俵に載せる」ための複数の実証事例、科学的指針を提示する。

現在どこまで研究が進展しているのか

上記の研究戦略の下、各研究項目の進展状況を以下に要約する。

研究項目 A01「光捕集機能を有する人工光合成システム」では

- ・「自然に学ぶ」研究戦略として海洋性褐藻類の光捕集系についてそのエネルギー移動の詳細を明らかにしつつある。(橋本)
- ・「自然をまねる」研究戦略では緑色光合成細菌の光合成アンテナ部の再構成に成功した。(民秋)
- ・「自然を超える」研究戦略の視点では光捕集部をメソ孔内壁に埋め込んだ人工構造材料を新規に開発した。(稲垣)

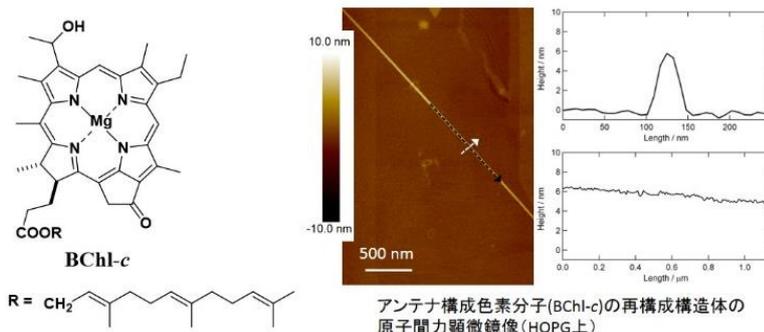
以下、代表的項目の進展状況を要約説明する。

- 1) 海洋性褐藻類の光捕集系における高効率エネルギー移動の分子機構について、光捕集アンテナ色素タンパク質複合体に結合しているカロテノイド・フコキサンチンの分子内電荷移動（ICT）状態を介して、クロロフィルへの高効率エネルギー移動が実現している。ICT状態の制御が、超高効率人工光合成アンテナの創出の鍵を握るが、フコキサンチンの共役二重結合数を改変することで、S₁励起状態とICT状態との相互作用を制御できることを明らかにした。(橋本)

緑色光合成細菌の光合成アンテナ部の再構成 (AO1班 民秋)

2) 緑色光合成細菌の光合成アンテナ部の再構成に成功した。この自己集積体は天然における構造体と類似していることから、人工光合成アンテナ構築への手がかりとなり得る。(民秋)

3) 緑色光合成細菌の光合成アンテナを構成するクロロフィル色素分子の生合成経路を解明した。特に注目すべき成果として、これまで天然からは見出されていなかったバクテリオクロロフィル (BChl)-*f* の生合成に成功した。(民秋)

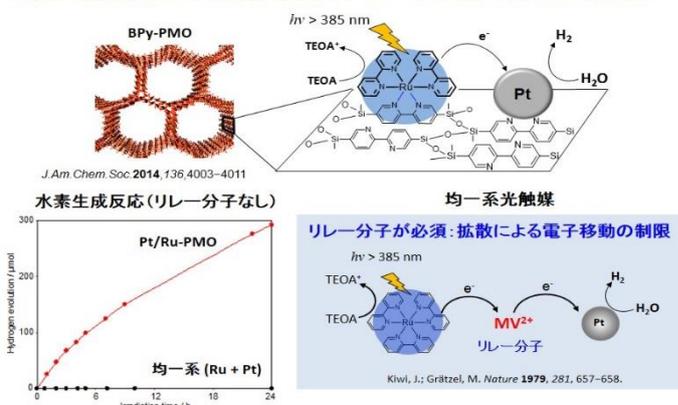


光合成アンテナを構成しているクロロフィル色素(左上)を単離精製し、その自己集積体を生体外で作ることに成功した。人工的なクロロフィルの自己集積体が、直径5nmのチューブ状の超分子構造体を形成していることを明らかにした(右上)。上記の自己集積体は、天然における構造体と類似していることがわかり、人工光合成アンテナとして有望である。
S. Shoji, T. Mizoguchi, H. Tamiaki, *Chem. Phys. Lett.*, **578**, 102-105 (2013).
S. Shoji, T. Hashishin, H. Tamiaki, *Chem. Eur. J.*, **18**, 13331-13341 (2012).

4) 人工光捕集系と光反応中心が共役し得るシステムの構築を目指して、メソポアー内壁に有機分子(ピピリジン)を直接導入した有機シリカ構造体(Periodic Mesoporous Organosilica: PMO)の新規合成に成功し、この内壁に Ru 錯体を固定するとリレー分子なしで高効率の水素発生が可能であることを見出した。(稲垣: 右図)

固体の分子光触媒系の構築 (AO1班 稲垣)

BPY-PMO細孔表面にRu(bpy)₃²⁺を固定 → リレー分子なしで水素生成を確認



研究項目 A02「水の酸化光触媒機能を有する人工光合成システム」では

- ・「自然を理解し、学ぶ」視点で藍藻の光合成中心 PSII(酸素発生中心)の構造解析に既に成功している。(Umena, Kawakami, Shen, Kamiya, *Nature*, 437, 55 (2011).) (神谷)
- ・光合成水分解反応におけるチロシン Y_Zを経由する新規なプロトン放出メカニズムを提唱した。(野口)
- ・「元素戦略」の視点からは人工ユビキタス金属錯体による水分子の1光子2電子酸化活性化が可能であることを見出した。(井上(晴))
- ・合成錯体分子による水の酸化触媒として新規 Ru 二核錯体が高い水の酸化触媒活性を示すことを見出した。(八木)

以下、代表的項目の進展状況を要約説明する。

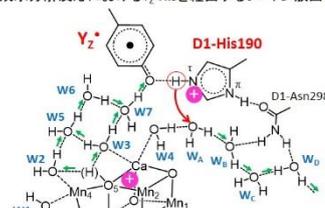
5) PSIIにおける水分解・酸素発生機構の完全解明に向けて空間分解能を一層向上させた構造解析のため、PSII 蛋白の大量培養に取り組んでいる。十分な数の PSII 結晶試料を準備して4種類の除草剤との複合体を結晶化し、それらの X 線結晶構造を独立に決定した。(神谷)

6) 光合成水分解反応を左右する鍵の一つであるプロトン機構を、Y_Z-His 間の高い分極を示すプロトンの存在を FTIR 法で初めて捉えた。QM/MM 計算によって、Y_Z の光酸化に伴う水素結合ネットワークの再構築と水分子の移動が示された。これらの結果から、Y_Z-HisH⁺からのプロトン移動をトリガとする新規なプロトン放出機構を提唱した。(野口)

7) 元素戦略の視点から存在比第3位のアルミニウムを中心金属とするポルフィリン誘導体が水の酸化触媒として作用するこ

光合成水分解反応におけるチロシン Y_Zを経由する新規なプロトン放出メカニズム (AO2班 野口)

光合成水分解反応における Y_Z-His を経由するプロトン放出機構



- ・光合成水分解反応におけるプロトン機構を、FTIR法およびQM/MM計算を用いて調べた。
- ・Y_Z-His間の高い分極を示すプロトンの存在をFTIR法で初めて捉えた。
- ・QM/MM計算によって、Y_Zの光酸化に伴う水素結合ネットワークの再構築と水分子の移動が示された。
- ・これらの結果から、Y_Z-HisH⁺からのプロトン移動をトリガとする新規なプロトン放出機構を提唱した。
- ・Nakamura et al., *Biochemistry* 2014, in press (DOI: 10.1021/bi500237y)

- 1 4) 班内共同研究として上記の改良シアノバクテリアによる水素バリアー性柔軟プラスチック材を用いた水面に浮かぶ水素生産用バイオリアクターを開発した。(井上(和)、酒井)

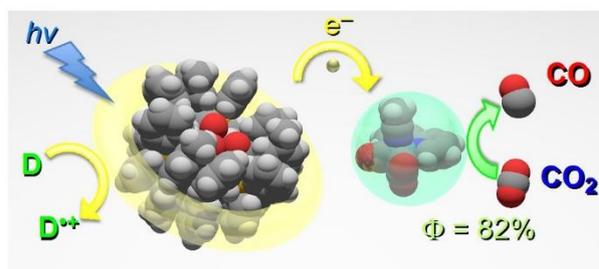
研究項目A04「二酸化炭素還元光触媒能を有する人工光合成システム」では
高効率の二酸化炭素還元を目指す取り組みとして

- ・金属錯体光触媒グループでは、二酸化炭素を高速で捕集する Re(I)錯体 ($[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{TEOA})]^+$) を発見した。さらに最も高い効率(82%)で進行する二酸化炭素還元光触媒系の開発に成功し(石谷)、共同研究として光捕集機能を有する二酸化炭素光還元触媒の開発にも成功した。(石谷、稲垣)
- ・固体光触媒グループでは、 H_2O を電子源とした CO_2 の光還元を進行させる新規光触媒 (Ag/Zn -doped Ga_2O_3) を発見した。(田中)
- ・半導体光電気化学グループでは、二酸化炭素還元を目指した光電極材料として窒素・遷移金属共ドーピング TiO_2 ナノチューブ光電極を開発し、可視光照射下で水の酸化活性を有することを見出した。(森川)
- ・酵素グループでは、ギ酸(FDH), アルデヒド(AldDH), アルコール脱水素酵素(ADH)からなる反応系に可視光照射することで CO_2 をメタノールに分子変換できることを既に見出している。(天尾)

以下、代表項目の進展状況を要約説明する。

- 1 5) 発光性の Re(I)錯体を複数、リング状に連結した多核錯体の合成に初めて成功した。中心の空隙が小さいリング状多核錯体は、強い可視域の吸収、長い励起寿命、強い酸化力そして還元状態の高い安定性というレドックス光増感剤として優れた特性を兼ね備えている。この特性を活用し、触媒と還元剤共存下、可視光を照射するとこれまで報告された中で最も高い量子収率(82%)で CO_2 を還元することに成功した。(石谷)

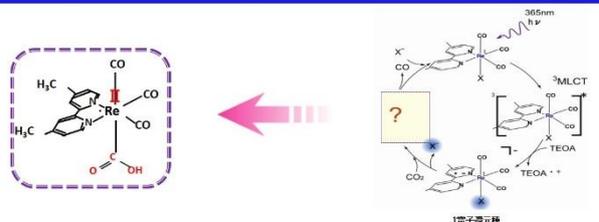
CO_2 分子の光還元のための光機能性分子創成(A04班 石谷)



Morimoto, T.; Nishiura, C.; Tanaka, M.; Rohacova, J.; Nakagawa, Y.; Funada, Y.; Koike, K.; Yamamoto, Y.; Shishido, S.; Kojima, T.; Saeki, T.; Ozeki, T.; Ishitani, O., Ring-Shaped Re(I) Multinuclear Complexes with Unique Photofunctional Properties, *J. Am. Chem. Soc.* 2013 135, 13266-13269.

- 1 6) Ru-Re 錯体とメソポーラス有機シリカ (PMO) の複合化により、可視光捕集機能を有する CO_2 還元光触媒系を構築することに成功した。PMO の光捕集効果により、Ru-Re の光触媒活性は約 10 倍増強した。(石谷、A01 班の稲垣との共同研究)

二酸化炭素の光還元反応の機構解明：鍵中間体の直接観測 (A02班 井上晴夫)



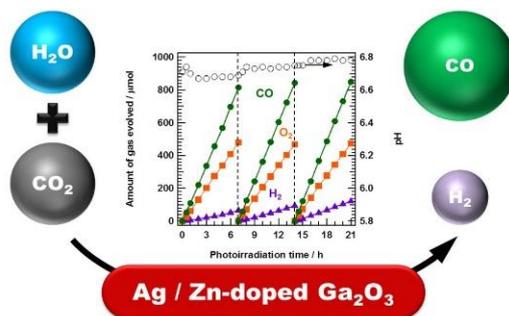
★ CO_2 が配位した重要活性中間体を初めて見出した!

Youki Kou, Yu Nabetani, Dai Masui, Tetsuya Shimada, Shinsuke Takagi, Hiroshi Tachibana, Haruo Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 6021-6030. dx.doi.org/10.1021/ja500403e

- 1 7) Re 錯体による二酸化炭素光還元反応についてはレニウム錯体の一電子還元種が生成する経路までは知られていたが、二酸化炭素が還元される分子機構は長く不明であった。鍵中間体を CSI-MS 法により直接観測することに成功した。明確に、レニウム 2 価のカルボン酸錯体と同定した。(A02 班、井上(晴))

- 1 8) H_2O を電子源とした CO_2 の光還元を進行させる新規光触媒 (Ag/Zn -doped Ga_2O_3) を発見した。光照射により H_2O と CO_2 から CO (還元選択性 90%) と量論量の O_2 が生成する。(田中)

Znを修飾した Ga_2O_3 を用いた H_2O を電子源とした CO_2 の光還元(A04班 田中)



- 1 9) 遷移金属(TM:V,Cr, Fe,Co)を希薄に含む Ti 合金板を合成⇒ ②陽極酸化⇒③窒化で、高表面積かつバンド制御された可視光応答型の(N, TM)-TNT の作製に成功した。(N, Fe)-TNT は特に優れた可視光応答性を示し、Co 助触媒担持により、水中において可視光のみで水分解・酸素発生する。(森川)

4. 若手研究者の育成に係る取組状況（1 ページ程度）

領域内の若手研究者の育成に係る取組状況について記述してください。

本研究領域においては、研究期間が終了した後における研究の継続が大変重要であるとの認識を総括班員全員が共有している。そのため、参画している研究室の若手教員（助教クラス）には、領域会議や人工光合成フォーラムへの積極的参加を呼びかけている。また、本領域の特徴である班員間の共同研究を通して、研究に携わっている助教や学生の育成を行っている。具体的には、研究成果発表会や情報交換会を通して、異なる大学の班員である教員と若手研究員がお互いに交流することにより、人工光合成研究推進へのモチベーションを高めている。また、JST さきがけ「光エネルギーと物質変換」領域に参画し人工光合成研究を行っている若手研究者の成果報告を、2013 年 3 月 22 日に本研究領域が JST と共同で行うことで、本領域の班員と若手研究者が活発に議論できる機会を作った。これらの活動に加え、班員の後に続く若手研究者（学生、ポスドク）の育成を目指し、若手研究者育成プログラムを 2013 年度より開始した。このプログラムは、本領域の班員が主宰する研究室間の交流を深め、また若手研究者の育成に資するために、研究室の若手スタッフや学生が主体となって、様々な形態での講演会（若手研究者育成シンポジウム）等を行うというものである。

2013 年度は、2 回の若手研究者育成シンポジウムを行った。第 1 回は 6 月 30 日に、北海道大学（喜多村昇 A04 班公募班員の研究室、加藤昌子 A03 班公募班員の研究室）と東京工業大学（石谷治 A04 班班長の研究室）の若手スタッフ（小林厚志北大講師、作田絵理北大助教、森本樹東工大助教）と学生が主体となって講演会および交流会を企画運営した。テーマは、各研究室共通の関心事である「金属錯体の光化学的性質および光触媒特性」とし、各研究室から 3-5 人の大学院生が、各人 20 分間発表を行い、その後 10 分間の質疑応答を行った。また、喜多村研究室出身で、最近 Prof. T. J. Meyer 教授（本領域の評価委員）の研究室（Univ. North Carolina at Chapel Hill）での留学を終えて帰国されたばかりの伊藤亮孝博士（大阪市立大学助教）に、人工光合成系において良く用いられるルテニウム（II）錯体に関する基礎的な学理から最新の研究成果まで招待講演を行っていただいた。全ての講演で、学生が多くの質問を行い、熱心に議論する姿を見て、教員一同、本シンポジウムが成功裏に進行していることを確信した。第 2 回若手研究者育成シンポジウムは、「人工光合成と光触媒」を主題とし、新潟大学・八木政行（A02 班班員）研究室と東京工業大学・石谷治（A04 班班長）研究室合同で 9 月 24、25 日に開催された。各研究室の博士課程の学生と若手スタッフが中心となって企画することで、学生中心の運営を心がけた。口頭発表 16 件と特別講演 2 件（佐藤俊介博士（豊田中央研究所）松原一喜博士（新潟大））が行われ、このシンポジウムでも学生が主体的に討論を展開してくれた。

このようなシンポジウムは、比較的少人数で、近い最終研究目標を持つ研究室が主体となって実施された点に特徴があり、より深い専門的な議論と密な交流を行うことが出来た。今後、新学術領域内の様々な分野で若手研究者育成シンポジウムが広がり、人工光合成分野の若手研究者が活性化されるものと期待できる。



第 1 回若手研究者育成シンポジウムで質問する大学院生



第 2 回若手研究者育成シンポジウム集合写真

5. 研究費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む）（1 ページ程度）

領域研究を行う上で設備等（研究領域内で共有する設備・装置の購入・開発・運用・実験資料・資材の提供など）の活用状況や研究費の効果的使用について総括班研究課題の活動状況と併せて記述してください。

設備等（研究領域内で共有する設備・装置の購入・開発・運用・実験資料・資材の提供など）の活用状況

- 1) 超高精度 ESI-TOF/MS システム（H24 年度導入・立命館大学）：合成化合物の同定を行っている。特に天然化合物や錯体の同定に有効であり、領域内共同研究に利用されている。「可視光エネルギーで二酸化炭素を分子変換する光合成色素—電子伝達体—触媒三元複合体の創製」（A01 班の民秋・橋本と A04 班の天尾）や「クロロフィル／メソポーラスシリカ集積体の構造制御」（A01 班の民秋・稲垣）や「天然型光合成アンテナ超分子への両親媒性機能分子の再構成による天然系—人工系融合システムの構築」（A01 班の民秋・佐賀）など
- 2) サブナノ秒過渡吸収分光測定装置（H24 年度導入・大阪市立大学）：多様な分子系の光励起電子・エネルギー移動系の動力学を広い波長領域で観測でき、領域内共同研究に利用されている。「時間分解分光による天然・人工光合成アンテナ系の機能解明」（A01 班の民秋・橋本と A04 班の天尾）や「超高速時間分解分光計測および Stark 分光計測を用いた CO₂還元光触媒の機能解析」（A01 班の橋本と A04 班の石谷）や「ルテニウム錯体の MLCT 遷移の起源の同定と時間分解分光計測を用いた光機能評価」（A01 班の橋本と A02 班の八木）など
- 3) 光触媒反応閉鎖循環装置とガスクロマトグラフ（H25 年度導入・新潟大学）：錯体系触媒による水の分解と二酸化炭素還元とそれらの生成物の定量が簡単に行えるので、様々な触媒機能を検討するのに有益であり、領域内共同研究に利用されている。「水を電子源とした二段階光励起二酸化炭素還元系の開発」（A02 班の八木と A04 班の石谷と班友の阿部^畜）や「無機・酵素ハイブリッド型二酸化炭素還元系の構築」（A02 班の八木と A04 班の天尾と班友の阿部^畜）や「光合成酸素発生中心モデル錯体を導入した光捕集メソポーラス有機シリカによる可視光酸素発生系の構築」（A01 班の稲垣と A02 班の八木）など
- 4) ポータブルレーザーラマン分光光度計（H24 年度導入・東京理科大学）：固体型光触媒の同定とその機能解析が容易に行え、領域内共同研究に利用されている。「溶液プロセスを利用した高効率な硫化物光触媒の構築」（A03 班の工藤・加藤^美）など
- 5) ナノ粒子解析装置（H25 年度導入・東京工業大学）：ナノサイズの光触媒の構築と同定に用いられており、領域内共同研究に利用されている。「高効率な光捕集型 CO₂還元光触媒系の構築を目指した PMO 構造制御」（A01 班の稲垣と A04 班の石谷）など

研究費の効果的使用について（総括班研究課題の活動状況）

平成 24 年度は、計画研究班のみが実質半年間研究を実施した。領域発足直後に総括班を含めた計画班会議を行い、各班が推進すべき研究課題を全体で共有した。異分野融合による研究推進のため、これまでの新学術領域研究プロジェクトでは見られなかった班員同士の共同研究を予算化し積極的に推進することを特徴とした。平成 25 年度以降は、班ごとに公募研究を加え、強力な連携のもとで研究を推進している。本学術創成研究の主たる目的は研究分野の創発的な連携・融合による「All Japan 体制」での研究推進である。人工光合成研究を行っているすべての分野の研究者が集結できるフォーラムを作ることを目指している。本申請研究の成否は、班内のみならず各班間においても、公募班員と計画班員の違いなく共同研究を積極的に行い、これまでの体制では得ることが期待できない融合的研究を開始、加速できるかに大きく依存する。実効を上げるため、計画班員に配分する研究費は比較的安く抑え、その代わりに班員からの共同研究を公募し、有望な共同研究申請に関して総括班での審査・評価を行った。領域内共同研究として

平成 24 年度に 24 件：総額 2270 万円の支援 と

平成 25 年度に 23 件：総額 2210 万円の支援 を実施している。

6. 総括班評価者による評価（2ページ程度）

総括班評価者による評価体制や研究領域に対する評価コメントを記述してください。

本学術研究領域「人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：実用化プロセスに向けての異分野融合」は、物理、化学、計算化学、生命科学、材料科学、工学応用など幅広い分野の知識と技術を集積して、光合成機構の全体解明を目指すと共に、光エネルギー（光燃料）変換技術、人工光合成を実現することを目的としている。領域内外の研究者が一堂に集結する人工光合成フォーラムの形成とオープン・イノベーションの発想にもとづく共同研究を推し進めることを神髄としている。総括班を責任主体とすることで、領域代表者のイニシアティブのもと、スムーズな異分野コミュニケーションと異分野融合を実現し、研究の機動的な展開と班員間の効率的な共同研究を推進する。

総括班構成員（所属・職名・専門分野）	総括班における役割
実施グループ （研究代表者） 井上晴夫（首都大学東京大学院都市環境科学研究科・教授・光化学） （研究分担者） 民秋 均（立命館大学薬学部・教授・生物有機化学） 工藤昭彦（東京理科大学理学部・教授・触媒化学） 石谷 治（東京工業大学大学院理工学研究科・教授・光反応化学） 橋本秀樹（大阪市立大学複合先端研究機構・教授・生体物性物理学）	領域代表者（領域の総括） 領域研究方針の策定・事務 領域研究方針の策定 各研究項目の企画調整・広報 領域研究方針の策定
評価グループ （研究協力者） 伊藤 攻（東北大学・名誉教授・物理化学） 伊藤 繁（名古屋大学・名誉教授・光生物物理学） 高木克彦（名古屋大学・名誉教授・材料科学） 徳丸克己（筑波大学・名誉教授：光化学） 藤嶋 昭（東京理科大学・学長・半導体光化学） 朴 鐘震（韓国高麗大学・教授・光化学） Thomas Meyer（米国ノースキャロライナ大学・教授・錯体化学） Anthony Harriman（英国ニューカースル大学・教授・光物理化学） Richard J. Cogdell（英国グラスゴー大学・教授・生化学）	評価者（領域の評価） 評価者（領域の評価） 評価者（領域の評価） 評価者（領域の評価） 評価者（領域の評価） 評価者（国際的成果評価） 評価者（国際的成果評価） 評価者（国際的成果評価） 評価者（国際的成果評価）

総括班の構成は、各計画研究班長と事務担当者および物理学・化学・生物科学分野責任者（それぞれ橋本・井上・民秋が担当）からなる実施グループと領域研究の班員間での連携・成果を評価する評価グループの2つからなる。実施グループでは、領域の基本的な研究方針を領域代表者（井上）が定め、各研究項目の詳細な企画調整を石谷がリーダーとなり進める。さらに、班間の研究成果の共有・共同研究の推進等の領域研究方針の策定を民秋、工藤と橋本が協力して進める。領域の全体会議、各班の班会議、総括班、計画研究会議や総括班経費管理等事務処理は民秋が担当する。さらに、領域の研究成果の一般への公開等の広報活動は石谷が担当する。また、研究領域の大きな特色として、班員同士の共同研究費を予算化し、積極的に推進するプログラムを組み込んでいる。

評価グループは、各班員の研究成果について班会議・全体会議を通して助言・評価する。特に物理化学的な観点から伊藤（攻）が、有機化学・錯体化学的な観点から徳丸が、半導体光化学の観点から藤嶋が、生化学、生物物理化学、光物性物理学的な観点から伊藤（繁）が、材料科学的な観点から高木が助言評価する。さらに、本学術領域研究は世界的な成果を発信していく場とすることを旨とするため、光合成研究の世界的な第一人者である Richard J. Cogdell（英国グラスゴー大学・教授）、人工光合成分野の先駆者である朴鐘震（韓国高麗大学・教授）、Thomas Meyer（米国ノースキャロライナ大学・教授）、Anthony Harriman（英国ニューカースル大学・教授）が成果の国際的な評価をする。

各評価委員の評価意見：評価委員の中から、今回の中間評価には3人（伊藤攻、高木克彦、伊藤繁）の評価委員と1人（朴鐘震）の国際評価委員の評価意見を求めた。

伊藤攻評価委員（物理化学）：

新学術としての人工光合成研究の基本は、人工光合成超分子系や半導体光触媒系の内外の電子の流れを短パルスレーザーによる過渡吸収測定や時間分解蛍光測定でリアルタイムに観測し、その知見に基づいて新たな人工光合成系を構築し、その収率を高め、実用化へ結びつけることであろう。本研究グループは、異分野からの専門的研究者間で、これらの知見を融合し、「人工光合成」を新たな学術体系として展開しているので、高く

評価できる。

高木克彦評価委員（材料科学）：

本領域課題「人工光合成」は、極めて挑戦的なテーマであり、人的・財政資源を集中させなければ実現は困難である。一方、生物、生物工学、材料化学、触媒化学、錯体化学のような広範な領域から課題解決の提案が出ている。このように広範でかつ先端研究という二律背反する課題にも拘らず、出口から見たプロジェクト研究として成果を挙げるため、井上領域代表は、自身の研究キャリアを着実に積み上げ、CREST 代表、SORST 代表、さきがけ研究総括の経験を通して「人工光合成」実現へ備えた10年以上の蓄積が、本領域が開始されてからの2年余りの領域活動に生かされている。

このような異種分野の研究者が集う課題設定では、互いに異分野の研究を理解し建設的議論を行う事の出来る研究者の養成が必須であろう。この意味で本領域がすでに手がけている領域内の共同研究の推進は、共同研究での成果の活用のみならず、成果発表会、学会を通すオープンイノベーションの活用が醸成され、若手研究者の中に異分野に対する受け入れ態勢が出来上がりつつあると思う。

本領域で年二回行われた若手研究者育成プログラムの実行や異分野同士の研究協力は、課題自体の実用化に20年から30年間という世代を超えた長期間を想定する場合、現在、助教クラスの若手が研究領域の主體的な研究推進者として異分野融合に大きな力となると思う。

ここで、2030年、2050年という時限設定してまで社会が求める「人工光合成」の出口と本領域で目指している目標とはかなり乖離しているであろう。非常に困難な課題設定である人工光合成では、分野毎にその進捗に大きな差が出やすく、どの段階で進捗が遅れた領域を切り捨て、進捗の速い分野に人的・財政資源を集中して行くか方針を明らかにして欲しい。

伊藤繁評価委員（光生物物理学）

天然光合成研究は、計画班員らの酸素発生複合体の構造解明を契機に化学、工学との連携が進み、新たな発展段階にはいった。構造をもとに理論面から電子や水素イオン移動経路が提案され、タンパク質内反応のいっそうの理解が進んだ。さらに遺伝子操作によるタンパク質の改変、FTIR や分光法による物理化学的実証が連携して行われるしくみが本計画で設定され、うまく進んでいる。公募参画する若手研究者もこの中で自由に議論し、共同研究ができる。従来我が国ではあまりなかった形での分野横断混合的な本計画が、成果をあげつつある。積極的に共同研究できる体制を構築したことで天然光合成のシステム設計の理解も進みだした。逆にともすれば個別的になりがちな化学工学の人工光合成の研究展開についてもあらたな刺激をあたえている。これを、さらに深化させ、双方向での協力体制を高めることが今後の課題である。

朴鐘震国際評価委員（光化学、錯体化学）：

この10年来、光合成・人工光合成による水素発生や二酸化炭素還元の研究が過去には見られなかった熱気を帯びており、新しい発見や提案が相次いでいる。近年は、その熱気が益々高潮し衰える傾向が見られない。この傾向が続けば、10年以内、早ければ5年程で実用化の可能性が証明されることになりそうな気配である。そのとき、この分野の研究は質的転換が要求されることになり、それまでに基礎研究と開発研究において実績を蓄積できず遅れをとったグループ・国はこれらの研究を継続することが困難になることは必定である。

現時点で国際的傾向を概観すると、新しい半導体光触媒や水の酸化触媒の開発や水素発生の効率向上など、開発的研究が盛んである。これらが重要であることに異論はないが、科学的基礎研究が伴わないと世界を先導することには至らないであろう。例えば、半導体光触媒の活性を支配する要因は、その材料の電荷移動度、結晶形やサイズおよびトラップサイトの分布など実に多様であって、その上に、化学的安定性を保証する方法論はまだ試行錯誤的段階である。また、遷移金属錯体の光増感作用や触媒機能およびそれらの化学的安定性には解決すべき点が多数残っており、もっとも重要な未解決課題は汎用遷移金属 (Fe, Cu, Mn, Ni など) を用いた錯体触媒を見出すことである。生体光合成系を用いた水素発生や二酸化炭素還元への応用は、まだ未熟な段階で、解決すべき課題は山積しているように思える。けだし、これらの課題は基礎的科学研究なくして解決することは困難であろう。また、「人工光合成」はシステムの科学・技術であり、個々の課題の解決だけではシステムは出来上がらない。異分野の共同研究が強く求められる所以である。

そのような意味で、本新学術領域「人工光合成」の研究課題の設定と人的構成は真に的を得ている。計画班員および公募班員の顔ぶれを見ると、総じて、担当するそれぞれの分野の研究で世界の第一線を走る研究者である。また、基礎研究的提案と開発研究的提案が良いバランスに保たれており、共同研究の成果が多いに期待できる。事実、既にかんりの研究成果が発表されており、また、共同研究の進捗も芳しいようである。今後、すばらしい成果が得られるものと信じている。

7. 主な研究成果（発明及び特許を含む）〔研究項目毎に計画研究・公募研究の順に整理する〕

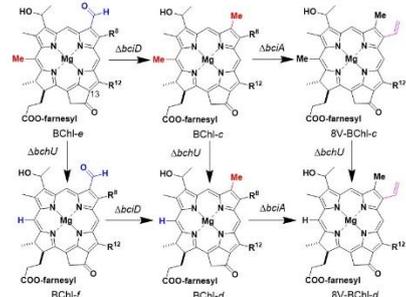
（3 ページ程度）

現在実施している新学術領域研究（公募研究含む）の研究課題を元に発表した研究成果（発明及び特許を含む）について、現在から順に発表年次をさかのぼり、図表などを用いて研究項目毎に計画研究・公募研究の順に整理し、具体的に記述してください。なお、領域内の共同研究等による研究成果についてはその旨を記述してください。

研究項目 A01 「光捕集機能を有する人工光合成システム」

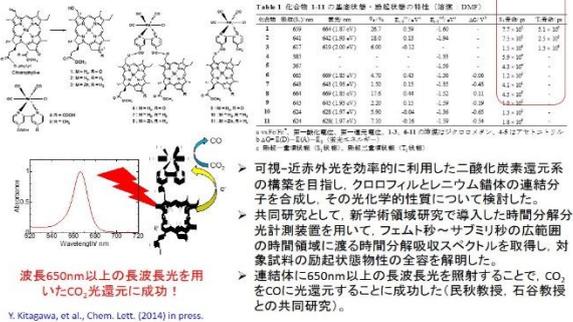
研究組織：計画班研究者（民秋均、橋本秀樹、稲垣伸二）

緑色光合成細菌の光合成アンテナ構成クロロフィル色素分子の生合成経路解明 (A01班 民秋)



これまで天然からは見出されていなかったバクテリオクロロフィル (BChl)-f の生合成に成功した。
 ・BChl-e を生産する緑色細菌から、その生合成に関与する酵素遺伝子を発見し、それらを除去することで、BChl-c/d/f や 8-vinyl(8V)-BChl-c/d を有する変異体を作成することができた。
 ・多様な光を利用できる緑色光合成細菌を作成でき、人工光合成に有望である。
 bchU 遺伝子: *Photochem. Photobiol. Sci.*, **12**, 2195–2201 (2013); *Scientific Reports*, **2**, 671 (2012).
 bciA 遺伝子: *Photosynth. Res.*, in press (2014); *Bioorg. Med. Chem.*, **20**, 6803–6810 (2012).
 bciD 遺伝子: *Photosynth. Res.*, in press (2014); *PLoS ONE*, **8**(4), e60026 (2013).

クロロフィル誘導体-レニウムピリジン錯体連結体の時間分解吸収分光 (A01班 橋本) A01班民秋, A04班 石谷 との共同研究



ビピリジン(BPy)-PMO* (A01班 稲垣)

有機配位子を骨格に導入した新規メソポーラス有機シリカの合成に成功
 金属錯体の新しい固定担体として期待

J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 4003–4011
 *Periodic Mesoporous Organosilica

光捕集型CO₂光還元触媒系の構築

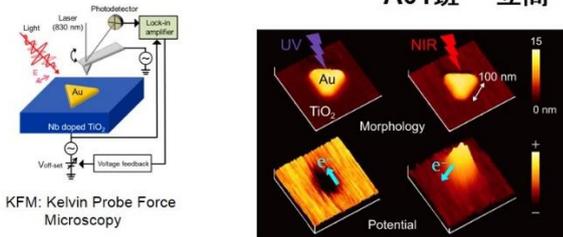
共同研究 A01班 稲垣、A04班 石谷

- 光捕集型Acc-PMOナノ粒子の合成
- Ru-Re錯体を固定したAcc-PMOの調製
- Acc-PMOのアンテナ効果によるCO₂光還元活性増強の確認

TON (CO) vs Irradiation Time / h
 Ru-Re/Acc-PMO (57 μmol/g) vs Ru-Re/MCM-41 (54 μmol/g)
 アンテナ効果 10倍

A01班 公募研究 (10名)

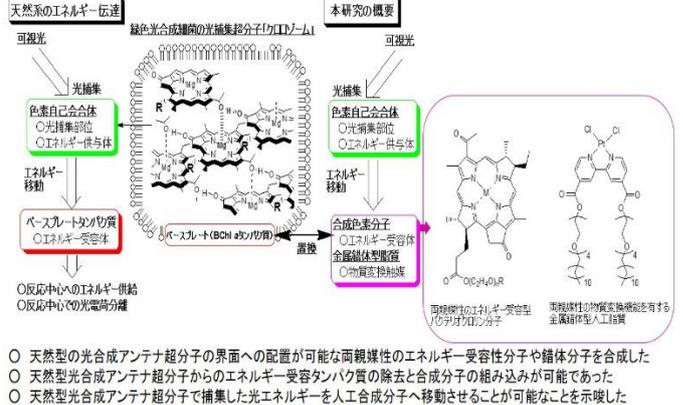
プラズモン誘起電荷分離の機構解明 A01班 立間 徹



- ・プラズモン誘起電荷分離 (PICS) は同班員が見出し、いくつかのグループが光誘起水素発生や酸素発生に利用している。
- ・PICSに伴う1粒子レベルの表面電位分布を初めて計測した。
- ・半導体励起 (従来系) では、半導体→ナノ粒子の電子移動が示された。
- ・ナノ粒子励起 (PICS) では、ナノ粒子→半導体の電子移動が示された。

E. Kazuma and T. Tatsuma, *Adv. Mater. Interfaces*, in press (DOI:10.1002/admi.201400066).

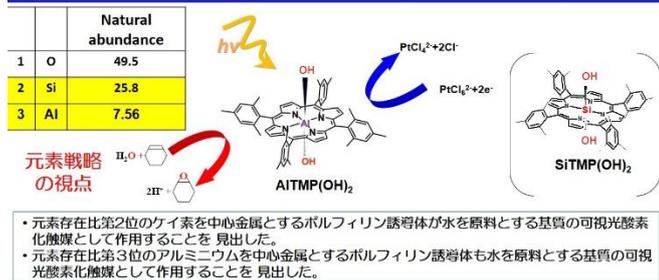
天然型光合成アンテナ超分子への両親媒性機能分子の再構成による天然系-人工系融合システムの構築 (A01班 共同研究 佐賀, 民秋)



研究項目 A02 「水の酸化光触媒機能を有する人工光合成システム」

研究組織：計画班研究者（井上晴夫、神谷信夫、野口巧、八木正行）

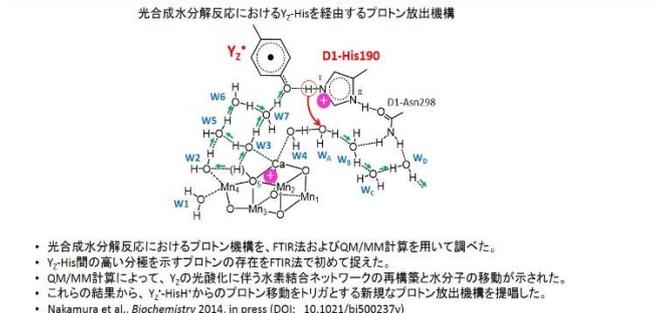
コピキタス金属ポルフィリンによる水の活性化を経由する基質の可視光酸化反応 (A02班 井上晴夫)



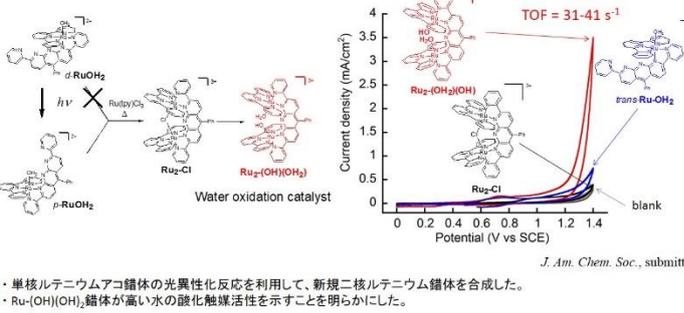
光化学系IIの分解・酸素発生機構の解明に向けて (A02班 神谷)



光合成水分解反応におけるチロシンY_Zを経由する新規なプロトン放出メカニズム (A02班 野口)

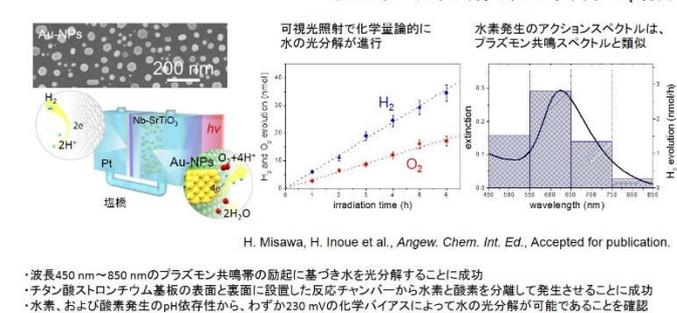


二核ルテニウム錯体の戦略的合成と高い水の酸化触媒活性 (A02班 八木)

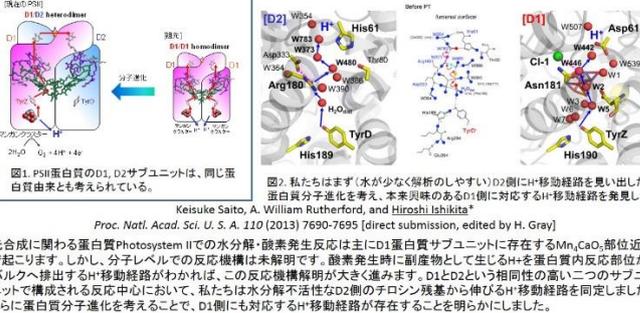


A02班 公募研究 (6名)

プラズモンを用いた可視・近赤外光による水の光分解 (A02班 共同研究、三澤、井上(晴))



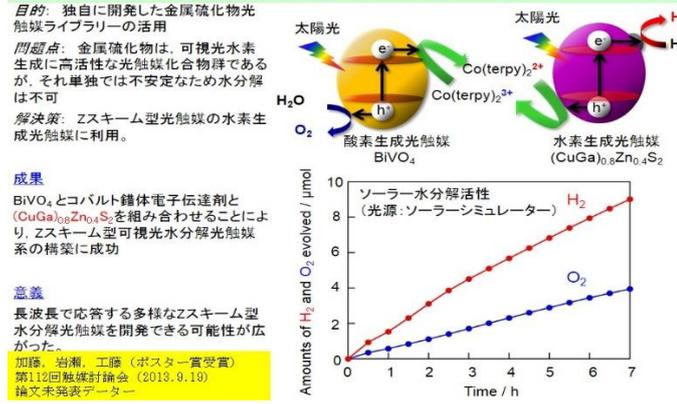
光合成酸素発生反応で利用される蛋白質内のプロトン移動経路を発見 (A02班 石北)



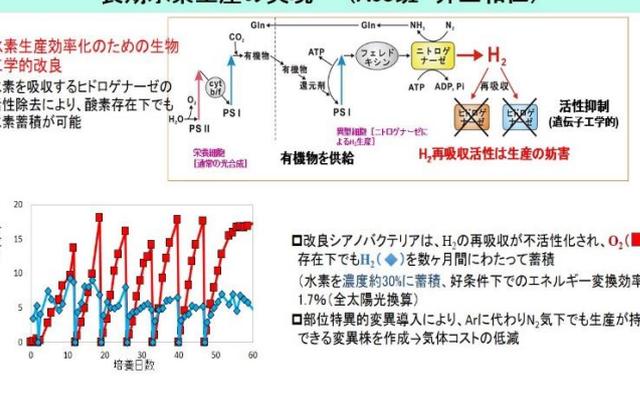
研究項目 A03 「水素発生光触媒機能を有する人工光合成システム」

研究組織：計画班研究者（工藤昭彦、井上和仁、酒井健、加藤英樹）

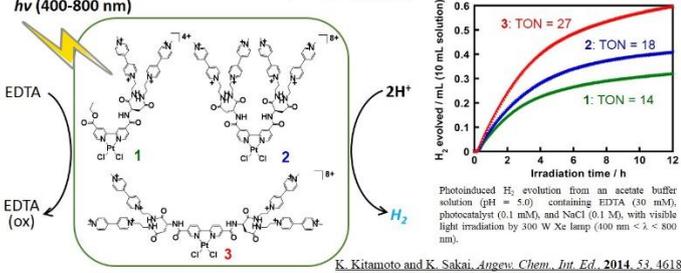
金属硫化物光触媒を利用したZスキーム型ソーラー水分解光触媒系の開発 (A03班 工藤)



シアバクテリアの光合成とニトロゲナーゼ反応を利用した長期水素生産の実現 (A03班 井上和仁)

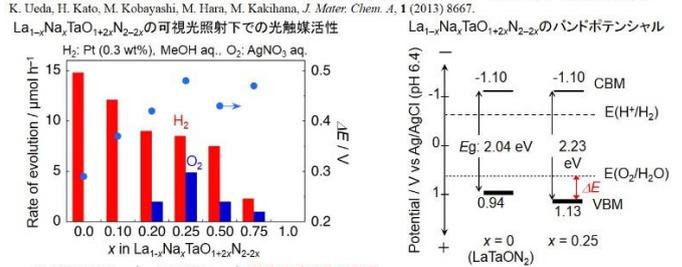


光増感作用と触媒作用を併せ持つ単一分子光水素発生分子デバイスの高活性化に成功 (A03班 酒井健)



K. Kitamoto and K. Sakai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, 53, 4618.
 (i) 複数の電子受容体を導入したPbCl₂(bpy)誘導体を合成し、これらの光水素生成触媒性能評価を行ったところ、従来にはない高い触媒活性を示すことを見出した。(ii) 光水素生成反応中の吸収スペクトル測定を行い、その多電子移動挙動を詳細に評価した。(iii) ナノ秒遅延吸収スペクトル測定により光増感電子移動過程を検討し、電子移動メカニズムの解明に成功した。(iv) 陽極光増感を用い、光水素生成反応中にPbOイオン等の不均一系化学種の形成は起こらないことを明らかにした。すなわち、これらは分子性の光増感であることを確認した。

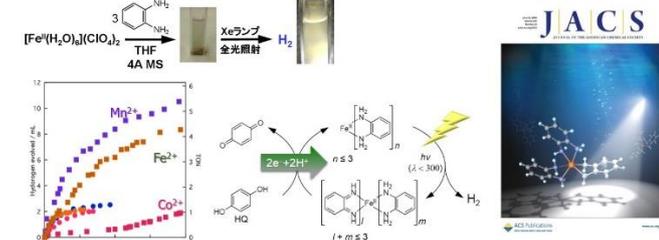
酸窒化物の窒素量コントロールによる光触媒特性制御 (A03班 加藤英樹)



K. Ueda, H. Kato, M. Kobayashi, M. Hara, M. Kakihana, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 8667.
 La_{1-x}Na_xTaO_{1+2x}N_{2-2x}の可視光照射下での光触媒活性
 H₂: Pt (0.3 wt%), MeOH aq., O₂: AgNO₃ aq.
 La_{1-x}Na_xTaO_{1+2x}N_{2-2x}のバンドポテンシャル
 La_{1-x}Na_xTaO_{1+2x}N_{2-2x}の合成に成功した。
 窒素量をコントロールすることで価電子帯ポテンシャル(VBM)をより正側にすることに成功した。
 LaTaO₆(x=0)が酸窒生成に対して不活性なのに対して、水の酸化反応に対するドライビングフォース(ΔE)が0.4Vよりも大きい固溶体は酸窒生成に対する活性を発現した。

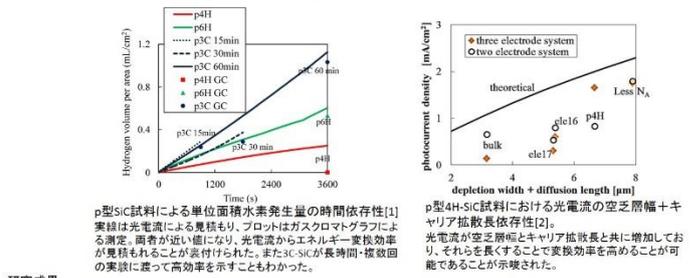
A03班 公募研究 (7名)

元素活用型3d金属錯体光水素発生触媒系の構築 (A03班 加藤昌子)



1. Fe^{II}/o-フェニレンジアミン/ハイドロキノリン/THF系において、鉄錯体による新規光水素発生反応を見出した。(T. Matsumoto et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 8646-8654.)
 2. 鉄(II)-o-フェニレンジアミン錯体の形成とアミンの光活性化に基づく水素発生メカニズムを明らかにした。
 3. 鉄(II)イオンのほかに、マンガン(II)イオンも有効であることが見いだされた。

SiC水素発生光触媒の効率制限因子の解明

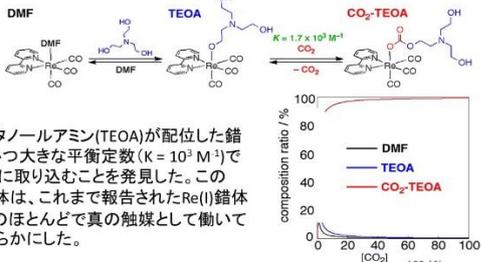


研究結果
 ・SiC光触媒による水素発生量の定量に成功した。
 ・エネルギー変換効率は対極材料およびSiCの空乏層幅+キャリア拡散長により制限されることがわかった。
 ・上記の結果を考慮すると、効率の向上には3C-SiCの高品質結晶を得ることが重要であると言える。
 文献 [1] M. Kato et al., *Inter. J. Hydrogen Energy* 39, (2014) p.4845. [2] K. Miyake et al., *Mater. Sci. Forum* 778-780, p.503.

研究項目 A04 「二酸化炭素還元光触媒能を有する人工光合成システム」

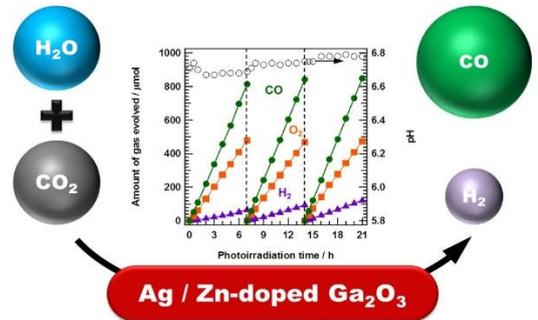
研究組織：計画班研究者（石谷治、田中庸裕、森川健志、天尾豊）

二酸化炭素のRe錯体による高効率捕捉 (A04班 石谷)



Morimoto, T.; Nakajima, T.; Sawa, S.; Nakanishi, R.; Imori, D.; Ishitani, O., CO₂ Capture by a Rhenium(II) Complex with the Aid of Triethanolamine, *J. Am. Chem. Soc.* 2013 135, 16825-16828.

Znを修飾したGa₂O₃を用いたH₂Oを電子源としたCO₂の光還元 (A04班 田中)



可視光での水の酸化活性を有する窒素・遷移金属共ドーピングTiO₂/チューブ[(N, TM)-TNT]光電極の開発 (A04班 森川)

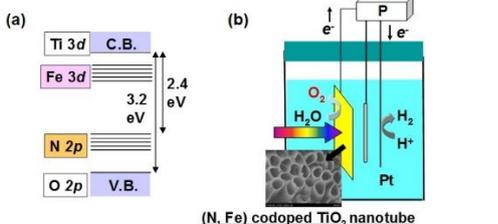
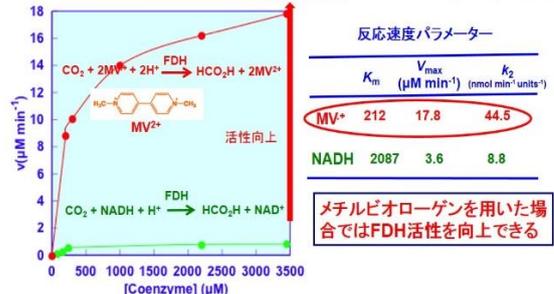


図 (a) NとFeを共ドーピングしたTiO₂[(N, Fe)-TNT]のエネルギーダイアグラム概略
 (b) (N, Fe)-TNT光電極による可視光水分解反応

1) ①遷移金属(TM:V,Cr, Fe, Co)を希薄に含むTi合金板を合成⇒②陽極酸化⇒③窒化で、高表面積かつバンド制御された可視光応答型の(N, TM)-TNTの作製に成功。
 2) (N, Fe)-TNTは特に優れた可視光応答性を示し、Co助触媒担持により、水中において可視光のみで水分解・酸窒発生する高活性な光電極であることを明確化。

【成果】第113回触媒討論会・2014 MRS spring meeting発表, *Chem. Commun.* in press

還元型メチルピオローゲンを人工補酵素として用いたギ酸脱水素酵素の酵素反応速度論的解析 (A04班 天尾)



A04 班 公募研究 (5名)

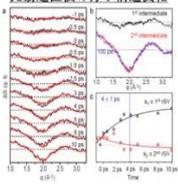
金(I)錯体の光励起会合における分子構造変化の動的観測 (A04公募班 野澤)

X線自由電子レーザーを用いたフェムト秒時間分解X線溶液散乱

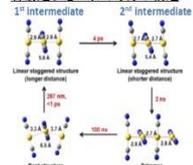


■ 光励起により会合中の金原子間に結合を生成させたときの、会合体の分子構造変化と会合数の増加をサブピコ秒の時間分解能と原子レベルの空間分解能で直接観測した(雑誌・論文:準備中)

光励起直後の分子構造変化

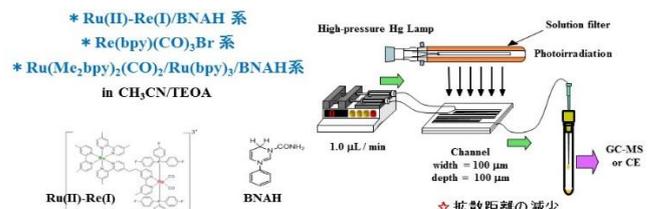


各励起状態における分子構造



マイクロ流路系における二酸化炭素の光還元反応

(A04公募班 喜多村)



Tamaki, Y.; Watanabe, K.; Koike, K.; Inoue, H.; Morimoto, T.; Ishitani, O. *Faraday Discussion*, 2012, 188, 118

★ 短光路長・高濃度化による分子間距離の減少

System under CO ₂ in microchannel	Products / μmol		
	CO	HCOOH	H ₂
Ru(II)-Re(I)	N.D.*	—	N.D.
Re(bpy)(CO) ₃ Br	0.165	—	0.024
Ru(Me ₂ bpy) ₂ (CO) ₂ /Ru(bpy) ₃	N.D.	5.73	1.68

*CO生成のため流速制御不可

8. 研究成果の公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公開発表等）（5 ページ程度）

現在実施している新学術領域研究（公募研究含む）の研究課題を元に発表した研究成果（主な論文、書籍、ホームページ、主催シンポジウム等の状況）について具体的に記述してください。論文の場合、現在から順に発表年次をさかのぼり、計画研究・公募研究毎に順に記載し、研究代表者には二重下線、研究分担者には一重下線、連携研究者には点線の下線を付し、corresponding author には左に*印を付してください。また、一般向けのアウトリーチ活動を行った場合はその内容についても記述してください。

論文(査読有りのみ) 詳細は下記 HP を参照ください。

計画研究

A01 班（3 名：109 報）

- 1) *Y. Kitagawa, H. Takeda, K. Ohashi, T. Asatani, D. Kosumi, H. Hashimoto, O. Ishitani (A04 計画), *H. Tamiaki, "Photochemical reduction of CO₂ with red light using synthetic chlorophyll–rhenium bipyridine dyad," *Chem. Lett.*, **43**, in press (2014).
- 2) H. Takeda, M. Ohashi, Y. Goto, T. Ohsuna, T. Tani, *S. Inagaki, "Light-Harvesting Photocatalysis for Water Oxidation Using Mesoporous Organosilica", *Chem. Eur. J.*, **20**, in press (2014).
- 3) A. Ito, A. Shimizu, N. Kishida, Y. Kawanaka, D. Kosumi, H. Hashimoto, *Y. Teki, "Excited-State Dynamics of Pentacene Derivatives with Stable Radical Substituents," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, in press (2014). **[Front cover]**
- 4) S. Jun, C. Yang, M. Isaji, H. Tamiaki, *J. Kim, *H. Ihee, "Coherent oscillations in chlorosome elucidated by two-dimensional electronic spectroscopy," *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 1386–1392 (2014).
- 5) *Y. Kashiya, *H. Tamiaki, "Risk management by organisms of the phototoxicity of chlorophylls," *Chem. Lett.*, **43**, 148–156 (2014). **[Highlight Review]**
- 6) M. Waki, Y. Maegawa, K. Hara, Y. Goto, S. Shirai, Y. Yamada, N. Mizoshita, T. Tani, W.-J. Chun, S. Muratsugu, M. Tada, A. Fukuoka, *S. Inagaki, "A Solid Chelating Ligand: Periodic Mesoporous Organosilica Containing 2,2'-Bipyridine within the Pore Walls", *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 4003–4011 (2014).
- 7) *D. Kosumi, T. Kajikawa, S. Okumura, M. Sugisaki, K. Sakaguchi, S. Katsumura, *H. Hashimoto, "Elucidation and Control of an Intramolecular Charge Transfer Property of Fucoxanthin by a Modification of Its Polyene Chain Length," *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 792-797 (2014).
- 8) *J. Harada, T. Mizoguchi, S. Satoh, Y. Tsukatani, M. Yokono, M. Noguchi, A. Tanaka, *H. Tamiaki, "Specific gene *bciD* for C7-methyl oxidation in bacteriochlorophyll *e* biosynthesis of brown-colored green sulfur bacteria," *PLoS ONE*, **8**(4), e60026 (2013).
- 9) *Y. Tsukatani, H. Yamamoto, J. Harada, T. Yoshitomi, J. Nomata, M. Kasahara, T. Mizoguchi, Y. Fujita, *H. Tamiaki, "An unexpectedly branched biosynthetic pathway for bacteriochlorophyll *b* capable of absorbing near-infrared light," *Sci. Rep.*, **3**, 1217 (2013).
- 1 0) S. Sakai, T. Noji, M. Kondo, T. Mizuno, T. Dewa, T. Ochiai, H. Yamakawa, S. Itoh, H. Hashimoto, *M. Nango, "Molecular Assembly of Zinc Chlorophyll Derivatives by Using Recombinant Light-Harvesting Polypeptides with His-tag and Immobilization on a Gold Electrode," *Langmuir*, **29**, 5104-5109 (2013).
- 1 1) *J. Harada, T. Mizoguchi, Y. Tsukatani, M. Noguchi, *H. Tamiaki, "A seventh bacterial chlorophyll driving a large light-harvesting antenna," *Sci. Rep.*, **2**, 671, (2012).
- 1 2) *Y. Kashiya, A. Yokoyama, Y. Kinoshita, S. Shoji, H. Miyashita, T. Shiratori, H. Suga, K. Ishikawa, A. Ishikawa, I. Inouye, K. Ishida, D. Fujinuma, K. Aoki, M. Kobayashi, S. Nomoto, T. Mizoguchi, *H. Tamiaki, "Ubiquity and Quantitative Significance of Chlorophyll Detoxification Catabolism Associated with Protistan Herbivory in Aqueous Ecosystems," *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **109**, 17328–17335 (2012). **[Feature Article, Front cover]**
- 1 3) S. Shoji, T. Hashishin, *H. Tamiaki, "Construction of chlorosomal rod self-aggregates in the solid state on any

substrates from synthetic chlorophyll derivatives possessing an oligomethylene chain at the 17-propionate residue,"

Chem. Eur. J., **18**, 13331–13341 (2012). [Back cover]

- 1 4) *D. Kosumi, M. Kita, R. Fujii, M. Sugisaki, N. Oka, Y. Takaesu, T. Taira, M. Iha, *H. Hashimoto, "Excitation Energy Transfer Dynamics of Brown Algal Photosynthetic Antennas," *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 2659-2664 (2012).

A02 班 (4 名 : 43 報)

- 1) Y. Kou, Y. Nabetani, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi (A01 公募), H. Tachibana, *H. Inoue, "Direct Detection of Key Reaction Intermediates in Photochemical CO₂ Reduction Sensitized by a Rhenium Bipyridine Complex," *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6021-6030 (2014).
- 2) Y. Kou, S. Nakatani, G. Sunagawa, Y. Tachikawa, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, D. A. Tryk, Y. Nabetani, H. Tachibana, *H. Inoue, "Visible light-induced reduction of carbon dioxide sensitized by a porphyrin-rhenium dyad metal complex on p-type semiconducting NiO as the reduction terminal end of an artificial photosynthetic system," *J. Catal.*, **310**, 57-66 (2014).
- 3) S. Nakamura, R. Nagao, R. Takahashi, *T. Noguchi, "Fourier transform infrared detection of a polarizable proton trapped between photooxidized tyrosine Y_Z and a coupled histidine in photosystem II: Relevance to the proton transfer mechanism of water oxidation," *Biochemistry*, **53**, 3131–3144 (2014).
- 4) M. Kajita, K. Saito, N. Abe, A. Shoji, K. Matsubara, T. Yui, *M. Yagi, "Visible-light-driven water oxidation at a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode as a new type of earth-abundant photoanode," *Chem. Commun.*, **50**, 1241-1243 (2014).
- 5) T. Yui, S. Fujii, K. Matsubara, R. Sasai, H. Tachibana, H. Yoshida, K. Takagi, *H. Inoue, "Intercalation of a Surfactant with a Long Polyfluoroalkyl Chain into a Clay Mineral: Unique Orientation of Polyfluoroalkyl Groups in Clay Layers," *Langmuir*, **29**, 10705–10712 (2013).
- 6) C. Uno, R. Nagao, H. Suzuki, T. Tomo, *T. Noguchi, "Structural coupling of extrinsic proteins with the oxygen evolving center in red algal photosystem II as revealed by light-induced FTIR difference spectroscopy," *Biochemistry*, **52**, 5705-5707 (2013).
- 7) D. Chandra, K. Saito, T. Yui, *M. Yagi, "Crystallization of tungsten trioxide having small mesopores: highly efficient photoanode for visible-light-driven water oxidation," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 12606-12609 (2013).
- 8) T. Shimada, A. Kumagai, S. Funiyu, S. Takagi (A01 公募), D. Masui, Y. Nabetani, H. Tachibana, D. A. Tryk, *H. Inoue, "How is the water molecule activated on metalloporphyrins? Oxygenation of substrates induced through one-photon/two-electron conversion in artificial photosynthesis by visible light," *Faraday Disc.*, **155**, 145-163 (2012).
- 9) Y. Nishijima, K. Ueno, K. Murakoshi, H. Inoue, *H. Misawa (A02 公募), "Near-Infrared Plasmon-Assisted Water oxidation," *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1248-1252 (2012).
- 1 0) *S. Yamanaka, K. Kanda, T. Saito, *Y. Umena, K. Kawakami, *J.-R. Shen (班友), *N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, *K. Yamaguchi, "Structure of the catalytic, inorganic core of oxygen-evolving photosystem II at 1.9 Å resolution", *Adv. Q. Chem.*, **64**, 121-187 (2012).

A03 班 (4 名 : 21 報)

- 1) R. Niishiro, S. Tanaka, *A. Kudo, "Hydrothermal-synthesized SrTiO₃ photocatalyst codoped with rhodium and antimony with visible-light response for sacrificial H₂ and O₂ evolution and application to overall water splitting", *Appl. Catal. B: Environmental*, **150-151**, 187-196 (2014).
- 2) R. Asai, H. Nemoto, Q. Jia, K. Saito, A. Iwase, *A. Kudo, "A visible light responsive rhodium and antimony-codoped SrTiO₃ powdered photocatalyst loaded with IrO₂ cocatalyst for solar water splitting", *Chem. Commun.*, **50**, 2543-2546 (2014).

- 3) Q. Jia, A. Iwase, *A. Kudo, "BiVO₄-Ru/SrTiO₃:Rh Composite of Z-Scheme Photocatalyst for Solar Water Splitting", *Chem. Sci.*, **5**, 1513–1519 (2014).
- 4) K. Kitamoto, *K. Sakai, "Pigment–Acceptor–Catalyst Triads for Photochemical Hydrogen Evolution," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 4618-4622 (2014).
- 5) Y. Sasaki, H. Kato, *A. Kudo, "[Co(bpy)₃]^{3+/2+} and [Co(phen)₃]^{3+/2+} Electron Mediators for Overall Water Splitting under Sunlight Irradiation Using Z-scheme Photocatalyst System", *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5441-5449 (2013).
- 6) *H. Sakurai, H. Masukawa, M. Kitashima, K. Inoue, "Photobiological hydrogen production: Bioenergetics and challenges for its practical application," *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **17**, 1-25 (2013).
- 7) T. Nakazono, A. R. Parent, *K. Sakai, "Cobalt porphyrins as homogeneous catalysts for water oxidation," *Chem. Commun.*, **49**, 6325-6327 (2013).
- 8) *H. Kato, A. Takeda, M. Kobayashi, M. Hara, M. Kakihana, "Photocatalytic activities of Cu_{3x}La_{1-x}Ta₇O₁₉ solid solutions for H₂ evolution under visible light irradiation", *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 3147–3154 (2013).
- 9) *H. Kato, A. Takeda, M. Kobayashi, M. Kakihana, "Photocatalytic Water Splitting over LaTa₇O₁₉ Composed of TaO₇ Pentagonal Bipyramids and TaO₆ Octahedra", *Chem. Lett.*, **42**, 744–746 (2013).
- 10) Q. Jia, K. Iwashina, *A. Kudo, "Facile Fabrication of an Efficient BiVO₄ Thin Film Electrode for Water Splitting under Visible Light Irradiation", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **109**, 11564-11569 (2012).

A04 班 (4 名 : 12 報)

- 1) *Y. Amao, N. Shuto, "Formate dehydrogenase-viologen immobilized electrode for CO₂ conversion toward the development of artificial photosynthesis system" *Res. Chem. Intermed.*, **40**, in press (2014).
- 2) *K. Teramura, Z. Wang, S. Hosokawa, Y. Sakata, *T. Tanaka, "A Doping Technique Suppressing Undesirable H₂ Evolution Derived from Overall Water Splitting in Highly Selective Photocatalytic Conversion of CO₂ in and by Water," *Chem. Eur. J.*, **20**, in press (2014).
- 3) *T. M. Suzuki, G. Kitahara, T. Arai, Y. Matsuoka, T. Morikawa "Nitrogen and transition-metal codoped titania nanotube arrays for visible-light-sensitive photoelectrochemical water oxidation", *Chem. Commun.*, **50**, in press (2014).
- 4) T. Yui, H. Takeda, Y. Ueda, K. Sekizawa, K. Koike, S. Inagaki (A01 計画), *O. Ishitani, "Hybridization between Periodic Mesoporous Organosilica and a Ru(II) Polypyridyl Complex with Phosphonic Acid Anchor Groups," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 1992-1998 (2014).
- 5) T. Morimoto, C. Nishiura, M. Tanaka, J. Rohacova, Y. Nakagawa, Y. Funada, K. Koike, Y. Yamamoto, S. Shishido, T. Kojima, T. Saeki, T. Ozeki, *O. Ishitani, "Ring-Shaped Re(I) Multinuclear Complexes with Unique Photofunctional Properties," *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 13266-13269 (2013).
- 6) *T. Morimoto, T. Nakajima, S. Sawa, R. Nakanishi, D. Imori, *O. Ishitani, "CO₂ Capture by a Rhenium(I) Complex with the Aid of Triethanolamine," *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 16825-16828 (2013).

公募研究

A01 班 (10 グループ : 46 報)

- 1) E. Kazuma, *T. Tatsuma, "In-Situ Nanoimaging of Photoinduced Charge Separation at the Plasmonic Au Nanoparticle-TiO₂ Interface" *Adv. Mater. Interfaces*, **1**, in press (2014). [**Back cover**]
- 2) *Y. Saga, K. Hayashi, T. Mizoguchi, H. Tamiaki (A01 計画), "Biosynthesis of bacteriochlorophyll *c* derivatives possessing chlorine and bromine atoms at the terminus of esterifying chains in the green sulfur photosynthetic bacterium *Chlorobaculum tepidum*," *J. Biosci. Bioeng.*, **117**, in press (2014).
- 3) T. Sasaki, K. Tabata, K. Tsukagoshi, A. Beckel, A. Lorke, *Y. Yamamoto, "Control of Molecular Orientation and Morphology in Organic Bilayer Solar Cells: Copper Phthalocyanine on Gold Nanodots", *Thin Solid Films*, **562**, 467-470 (2014).

- 4) M. Tsuchiya, *R. Sakamoto, S. Kusaka, Y. Kitagawa, M. Okumura, *H. Nishihara, "Asymmetric dinuclear bis(dipyrinato)zinc(II) complexes: Broad absorption and unidirectional quantitative exciton transmission," *Chem. Commun.*, **50**, 5881-5883 (2014).
- 5) S. Ishida, T. Higashino, S. Mori, H. Mori, N. Aratani, T. Tanaka, J. M. Lim, *D. Kim, *A. Osuka, "Diprotonated [28]Hexaphyrins(1.1.1.1.1.1): Triangular Antiaromatic Macrocycles", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 3427–3431 (2014).
- 6) *Y. Saga, T. Saiki, N. Takahashi, Y. Shibata, H. Tamiaki (A01 計画), "Scrambled self-assembly of bacteriochlorophyll *c* and *e* in aqueous Triton X-100 micelles," *Photochem. Photobiol.*, **90**, 552–559 (2014).
- 7) K. Tabata, T. Sasaki, *Y. Yamamoto, "Magnetic-Field-Induced Enhancement of Crystallinity and Field-Effect Mobilities in Phthalocyanine Thin Films", *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 043301/1–4 (2013).
- 8) *S. Muratsugu, M. Kishida, R. Sakamoto, *H. Nishihara, "Comparative Study of Photochromic Ferrocene-conjugated Dimethyldihydropyrene Derivatives," *Chem. Eur. J.*, **19**, 17314-17327 (2013). [Frontispiece]
- 9) M. Sachiko, *E. Nishibori, M. Yoshida, S. Aoyagi, M. Sakata, M. Takata, M. Kondo, M. Murata, R. Sakamoto, H. Nishihara, "1,4-Bis(4-ferrocenylphenylethynyl)anthraquinone by synchrotron X-ray powder diffraction" *Acta. Cryst.*, **C69**, 696-703 (2013). [Front cover]
- 1 0) R. Sakamoto, Y. Ohirabaru, R. Matsuoka, H. Maeda, S. Katagiri, *H. Nishihara, "Orthogonal bis(terpyridine)-Fe(II) metal complex wires on a tripod scaffold: Rapid electron transport," *Chem. Commun.*, **49**, 7108-7110 (2013). [Front cover]
- 1 1) H.-W. Jiang, S. Ham, *N. Aratani, *D. Kim, *A. Osuka, "A 1,3-Phenylene-Bridged Hexameric Porphyrin Wheel and Efficient Excitation Energy Transfer along the Wheel", *Chem. Eur. J.*, **19**, 13328–13336 (2013). [Frontispiece]
- 1 2) Y. Ishida, T. Shimada, *S. Takagi, "Artificial Light-Harvesting Model in a Self-Assembly Composed of Cationic Dyes and Inorganic Nanosheet," *J. Phys. Chem. C*, **117**, 9154–9163 (2013).
- 1 3) *S. Takagi, T. Shimada, Y. Ishida, T. Fujimura, D. Masui, H. Tachibana, M. Eguchi, *H. Inoue (A02 計画), "Size-matching effect on inorganic nano-sheets: Control of distance, alignment, orientation of molecular adsorption as a bottom-up methodology for nano-materials," *Langmuir*, **29**, 2108–2119 (2013). [Feature article]

A02 班 (6 グループ : 15 報)

- 1) Y. Zhong, K. Ueno, Y. Mori, X. Shi, T. Oshikiri, K. Murakoshi, H. Inoue (A02 計画), *H. Misawa, "Plasmon-assisted water splitting using two sides of the same SrTiO₃ single-crystal substrate: Conversion of visible light to chemical energy", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, in press (2014).
- 2) T. Oshikiri, K. Ueno, *H. Misawa, "Plasmon-induced ammonia synthesis through nitrogen photofixation with visible light irradiation", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, in press (2014).
- 3) A. Fukatsu, M. Kondo, M. Okamura, M. Yoshida, *S. Masaoka, "Electrochemical response of metal complexes in homogeneous solution under photoirradiation," *Sci. Rep.*, **5**, in press (2014).
- 4) K. Saito, A. W. Rutherford, *H. Ishikita, "Mechanism of Tyrosine D oxidation in Photosystem II," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **110**, 7690-7695 (2013).
- 5) *T. Shiragami, T. Mori, J. Matsumoto, M. Yasuda, "The Synthesis of a Heptacationic Porphyrin Trimer Connected with a Bipyridyl Linker on Axial Ligand," *Chem. Lett.*, **42**, 727-728 (2013).

A03 班 (7 グループ : 18 報)

- 1) F. Jiang, *S. Ikeda, T. Harada, A. Ide, A. Mochihara, K. Yoshino, M. Matsumura, "Fabrication of an Efficient Electrodeposited Cu₂ZnSnS₄-based Solar Cells with More than 6% Conversion Efficiency using a Sprayed Ga-doped ZnO Window Layer", *RSC Adv.*, **4**, 24351–24355 (2014).
- 2) T. Matsumoto, *H.-C. Chang, M. Wakizaka, S. Ueno, A. Kobayashi, A. Nakayama, T. Taketsugu, *M. Kato, "Non precious-metal-assisted Photochemical Hydrogen Production from *ortho*-Phenylenediamine", *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8646–8654 (2014).
- 3) *B. Ohtani, "Revisiting the Fundamental Physical Chemistry in Heterogeneous Photocatalysis: Its Thermodynamics and

Kinetics", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 1788-1797 (2014).

- 4) *T. Abe, N. Taira, Y. Tanno, Y. Kikuchi, K. Nagai, "Decomposition of hydrazine by an organic fullerene/phthalocyanine p-n bilayer photocatalysis system over the entire visible-light region," *Chem. Commun.*, **50**, 1950-1952 (2014).
- 5) *M. Kato, T. Yasuda, K. Miyake, M. Ichimura, T. Hatayama, "Epitaxial p-type SiC as a self-driven photocathode for water splitting", *International J. Hydrogen Energy*, **39**, 4845-4849 (2014).
- 6) *K. Miyake, T. Yasuda, M. Kato, M. Ichimura, T. Hatayama, T. Ohshima, "Impact of carrier lifetime on efficiency of photolytic hydrogen generation by p-type SiC", *Materials Science Forum*, **778-780**, 503-506 (2014).

A04 班 (5 グループ : 22 報)

- 1) T. Ishizuka, S. Ohzu, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *T. Kojima, "Hydrogen Atom Abstraction Reactions Independent of C-H Bond Dissociation Energies of Organic Substrates in Water: Significance of Oxidant-Substrate Adduct Formation", *Chem. Sci.* **5**, 1429-1436 (2014).
- 2) A. Takai, T. Yasuda, T. Ishizuka, T. Kojima, *M. Takeuchi, "A Directly-Linked Ferrocene-Naphthalenediimide Conjugate: Precise Control of Stacking Structures of π -Systems by Redox Stimuli", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 9167-9171 (2013).
- 3) *H. Yoshida, Y. Fujimura, H. Yuzawa, J. Kumagai, T. Yoshida, "A heterogeneous palladium catalyst hybridised with a titanium dioxide photocatalyst for direct C-C bond formation between an aromatic ring and acetonitrile", *Chem. Commun.*, **49**, 3793-3795 (2013).
- 4) H. Yuzawa, J. Kumagai, *H. Yoshida, "Reaction mechanism of aromatic ring amination of benzene and substituted benzenes by aqueous ammonia over platinum-loaded titanium oxide photocatalyst", *J. Phys. Chem. C*, **117**, 11047-11058 (2013).
- 5) H. Sekiguchi, A. Nakagawa, K. Moriya, K. Makabe, K. Ichiyangi, S. Nozawa, T. Sato, S. Adachi, K. Kuwajima, M. Yohda, *Y. C. Sasaki, "ATP Dependent Rotational Motion of Group II Chaperonin Observed by X-Ray Single Molecule Tracking," *PLoS ONE*, **8**, e64176 (2013).
- 6) K. H. Kim, J. H. Lee, J. Kim, S. Nozawa, T. Sato, A. Tomita, K. Ichiyangi, H. Ki, J. Kim, *S. Adachi, *H. Ihee, "Solvent-Dependent Molecular Structure of Ionic Species Directly Measured by Ultrafast X-Ray Solution Scattering," *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 165505/1-5 (2013).

書籍 (代表的なものを3編 : 詳細は下記 HP を参照ください。)

- 1) 人工光合成 実用化に向けた最新技術、情報機構 (2013) : 福住 (総括班)・神谷 (A02 計画)・民秋 (A01 計画)・佐山 (班友)・阿部 竜 (班友)・森川 (A04 計画)・三澤 (A02 公募)・天尾 (A04 計画) などが執筆
- 2) 光合成のエネルギー利用と環境応用、シーエムシー出版 (2014) : 橋本 (A01 計画)・民秋 (A01 計画)・井上和 (A03 計画)・橋本和 (総括班)・天尾 (A04 計画) などが執筆
- 3) 光合成研究最前線、エヌ・ティー・エス(2014) : 神谷 (A02 計画)・民秋 (A01 計画)・井上 晴 (A02 計画)・高木 (A01 公募)・佐山 (班友)・井上和 (A03 計画)・天尾 (A04 計画) などが執筆

学会発表

国内・国際学会で、1108 件の発表を行った (うち招待講演は 171 件)。詳細は下記 HP を参照ください。

ホームページ

領域公式のホームページは、<http://artificial-photosynthesis.net/>にある。ニュースレターを 15 報発行し、メール通信を 15 回配信し (2014 年 6 月現在)、それらを HP 上でも公開している。

主催シンポジウム

公開シンポジウムを 2 回行った。なお、共催シンポジウムは 5 件。

第 1 回 : 2012 年 12 月 17 日(月)~18 日(火) (東京工業大学大岡山キャンパス 東工大蔵前会館くらまえホール)

第2回：2013年10月26日(土)～27日(日) (立命館朱雀キャンパス 大講義室 (ホール))

一般向けアウトリーチ活動

フォーラム「人工光合成」を3回行った。

第2回：2012年12月18日(火)午後 (東京工業大学大岡山キャンパス 東工大蔵前会館くらまえホール)

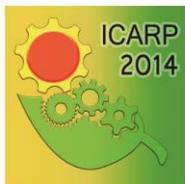
第3回：2013年10月25日(金)午後 (立命館朱雀キャンパス 大講義室 (ホール))

第4回：2014年3月26日(水)午後 (名古屋大学東山キャンパス 坂田・平田ホール)

国際会議の開催

本領域として2014年11月24日～28日、淡路島夢舞台において、人工光合成の国際会議「International Conference on Artificial Photosynthesis 2014 (ICARP2014)」を開催する。

会議には、人工光合成領域の最先端研究者約60名(国外約30名、国内約30名)の招待講演を予定しており、現時点での人工光合成領域の最先端を議論し、解決すべき学術課題を共有すると共に、今後の国際連携を図る。



ICARP2014

24 Mon. -28 Fri. November, 2014
Awaji Yumebutai International Conference Center
Awaji City, Hyogo, Japan

Committee

Organizer

Conference Chair

Haruo Inoue (Tokyo Metropolitan Univ.)

Honorary Chair

Akira Fujishima (Tokyo Univ. Sci.)

Ei-ichi Negishi (Purdue Univ. & JST)



Awaji Yumebutai International Conference Center

Call for Presentation

Poster: Each attendance can submit one poster presentation.

Access

Awaji Yumebutai International Conference Center
Awaji City, Hyogo, Japan
URL: <http://www.yumebutai.org/english/index.html>



Scope

The artificial photosynthesis attracts much attention as one of the promising technologies for solving the global environmental problems that may threaten sustainability of human beings caused by the exhaustion of fossil energy and carbon resources along with the gradual increase of atmospheric carbon dioxide concentration. The research on the artificial photosynthesis had restarted and been renovated in late 20th century through the three milestones of the light induced water splitting using titanium dioxide (Honda-Fujishima effect: 1972), water oxidation catalyst (Meyer: 1983), and photocatalytic reduction of CO₂ (Lehn: 1986). We believe that the cutting edge of artificial photosynthesis is developing so fast and getting into new stage, where the importance of fundamental science and technology of artificial photosynthesis along with their practical application has been re-recognized from the viewpoint of globally sustainable society. Many big national research projects in U.S.A., Europe, and Asia have started recently. Also in Japan, strong financial support from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology have started for the national project, "All Nippon Artificial photosynthesis Project for Living Earth (AnApple)" (research representative: H. Inoue) as one of the Scientific Researches on Innovative Areas from the fiscal year 2012 as five-years' project. More than 40 Japanese leading scientific groups joined this project, and are working very hard with strong collaboration with each other to get breakthroughs for realization of artificial photosynthesis.

It is our great pleasure to announce that the AnApple project will host "The International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2014, <http://www.artificial-photosynthesis.net/icarp2014>)". The ICARP2014 will be held for five days from November 24 (Monday) to 28 (Friday) in 2014 at Awaji Yumebutai International Conference Center in Hyogo Prefecture (<http://www.yumebutai.org/english/index.html>). The top scientists from all over the world in the artificial-photosynthesis research area will get together. Stimulating reports on latest research results and discussions on the present situation and the future prospect of the artificial photosynthesis as well as those on the related project in each country will be intensively presented. We believe that ICARP2014 will surely provide a significant opportunity to contribute to the development of the future of this research field.

Topics

Light-harvesting antenna
Hydrogen production
Oxygen evolution
Water splitting
CO₂ reduction
Advanced measurement and spectroscopy
Theoretical rationalization, design, and prediction
Science Policy and Education
Bioinspired system
Electron transfer



Akashi Kaikyo Bridge

Contact

Hitoshi Tamiaki, Ritsumeikan University
Email: jimukyoku@artificial-photosynthesis.net

<http://www.artificial-photosynthesis.net/icarp2014>



2014 International Conference on Artificial Photosynthesis

9. 今後の研究領域の推進方策（2ページ程度）

今後どのように領域研究を推進していく予定であるか、研究領域の推進方策について記述してください。また、領域研究を推進する上での問題点がある場合は、その問題点と今後の対応策についても記述してください。また、目標達成に向け、不足していると考えているスキルを有する研究者の公募班での重点的な補充や国内外の研究者との連携による組織の強化についても記述してください。

発足時の研究領域の推進方策の継続

本新学術研究領域では、人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：実用化プロセスに向けての異分野融合を目指し、①光合成の学理と人工光捕集システム、②太陽光による水分子の酸化活性化、酸素発生、③水を電子源とする太陽光による水素発生及び④水を電子源とする太陽光による二酸化炭素の還元に関する研究者が一堂に会する異分野融合のプラットフォームを基礎にオールジャパンの人工光合成フォーラムを形成することを大目標とし、目的別に構成する班組織（縦糸）と専門分野（横糸）の交点に各研究者が位置し、いわば専門領域の横串を入れた異分野融合型研究を推進してきた。この研究領域推進方策は今後も変わりなく継続する予定である。

今後の研究領域の推進方策

研究領域が発足して、初年度（平成24年度）は計画班（計4班15名）のみによる研究を開始すると共に、領域内の共同研究を積極推進した（共同研究実施平成24年度に24件：総額2270万円の支援）。2年次（平成25年度）に第1期公募班（計4班28名）が参加し、共同研究実施は23件：総額2210万円の支援を行った。領域全体としては、上記に中間報告をしたように当初予想していた以上に順調に研究進展していると自己評価している。本研究領域は「All Japan体制」で臨むべく、人工光合成研究を行っているすべての分野の研究者が集結できるフォーラムを作ることを目指している。従って、本研究領域の成否は、班内のみならず、各班間においても、公募班員と計画班員の違いなく共同研究を積極的に行い、これまでの体制では得ることが期待できない融合的研究を開始、加速できるかに大きく依存する。実効を上げるため、計画班員に配分する研究費は比較的安く抑える代わりに、共同研究を領域内班員に公募し有望な共同研究申請を総括班でその採択判断することにより領域全体の研究推進方向をベクトル化している。以下、今後の研究領域推進上の重要項目と推進方策を述べる。

1) 第2期公募研究の開始

本年秋に第2期公募研究の応募が開始される。第1期（25年度、26年度）の研究実績、共同研究実績を判断し、領域全体の研究推進方向の一層のベクトル化を図るため、第1期の公募班構成にとらわれることなく大幅な公募研究班員の入れ替えを視野に入れた公募班構成としたい。公募班員の研究分野として、第1期に比較して理論部門、計測部門の研究者の補強を図りたいと考えている。

2) 国際会議の開催

本領域として2014年11月24日～28日、淡路島夢舞台において、人工光合成の国際会議「International Conference on Artificial Photosynthesis 2014 (ICARP2014)」を開催する。会議には、人工光合成領域の最先端研究者約60名（国外約30名、国内約30名）の招待講演と数百名の一般発表を予定しており、現時点での人工光合成領域の最先端を議論し、解決すべき学術課題を共有すると共に、今後のいっそうの国際連携を図る。

3) 二つのフォーラムの継続推進

本研究領域では、次の二つのフォーラム開催を継続推進する。

一つは、最先端研究者の間での学術レベルでの現状把握、将来の展開方向、その為のブレークスルー課題の

共有を図るフォーラムであり、まさにこの新学術領域研究「人工光合成」が人工光合成実現に向けたオープンイノベーションを実施するフォーラムとして位置づけられる。

もう一つは、**一般市民、科学技術政策を舵取りする行政官、政治家、企業研究者、メディア関係者など一般社会を対象とするフォーラム人工光合成**である。そこでは、社会が人工光合成の進捗状況を、過大評価や過小評価することなく実像を Watch して冷静に議論・判断することが期待されるものである。領域代表者が研究総括をつとめる科学技術振興機構、さきがけ「光エネルギーと物質変換」領域との共催として、これまでに既に平成 24 年度 2 回、25 年度 2 回の合計 4 回の「フォーラム人工光合成」を実施してきた。太陽光エネルギーを水素や二酸化炭素の還元生成物（CO、ギ酸、ホルムアルデヒド、メタノール、メタンなどの C₁化合物、さらには C_n化合物）など化学エネルギーとして貯蔵し、必要な時に必要なエネルギー量を使用し得る社会システムへの実用化・普及開始目標を 40 年後に据えれば、現時点から 10 年後には、社会が将来の新エネルギー獲得方法、貯蔵方法、使用方法などを選択し、社会インフラの整備を含めて大きく舵を切らざるを得ない状況が到来すると予測される。その際には、可能性のある様々なエネルギー科学技術について健全に、科学的に社会が判断し得る科学的指針を「社会が判断する土俵に載せる」ことが科学者には求められている。この土俵として「フォーラム人工光合成」が機能することを期待している。

領域研究者には、「フォーラム人工光合成」での研究発信、討論参加などを通じて「社会の要請」を直接受け止めながら現実感を伴った研究推進を望むものである。

4) 研究領域全体が目指す方向性と課題の共有

人工光合成研究では、物質変換を通してエネルギー変換を達成しようとすることから、必然的にその実現には他課題とは大きく異なる困難さがある。単なる高付加価値の付与や高効率化による社会実装とは異なり、自然エネルギーとして利用する太陽光を除いて、システム作製と稼働の為の投入エネルギーを超えたエネルギーの獲得・蓄積が絶対条件となる。人工光合成の実現とその社会実装を鮮明に意識・志向した下記の課題設定を研究領域で常に議論し共有する。

- 1) エネルギー蓄積反応系であること。
- 2) 水を原料(電子源)とすること。
- 3) 可視光(可能ならば赤外光を含む)を利用すること。
- 4) 太陽光の光子束密度を前提にすること。
- 5) できるだけ高いエネルギー変換効率であること。
- 6) 耐久性を議論し得ること。
- 7) 元素戦略の視点から汎用元素を利用すること。

研究推進のアプローチ姿勢としては、上記課題を学術的な視点からブレークダウンした課題群を領域全体で共有し、実現するための一層の学理の解明・深化・技術開発に挑戦する。

5) 研究領域の異分野融合による人工光合成システム化への道筋

さらに進んでは、領域全体としての研究方向の骨太のベクトル化を意図し総括班の主導の下、平成 27 年度に人工光合成システム化プロジェクトを立ち上げる。1) 微生物、藻類、緑色植物などの生物由来の光合成応用、2) 金属錯体による水の酸化、二酸化炭素の還元などの光化学的多電子変換反応、3) 可視光感受性半導体光触媒による水の光分解と二酸化炭素還元、4) 光電気化学的展開による酸化末端と還元末端の分離可能な系、5) 赤外光の利用が可能な系、などそれぞれの系単独のシステム化、それぞれを融合したシステム化をはじめとして、複数のシステム化事例に骨太のベクトル化を図りながら社会に人工光合成実現への学術シナリオを提案できる総合研究を展開する。