

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：22604

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2012～2016

課題番号：24107001

研究課題名(和文)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

研究課題名(英文)Chemical conversion of solar energy by artificial photosynthesis through cross-fertilization

研究代表者

井上 晴夫(Inoue, Haruo)

首都大学東京・都市環境科学研究科・特別先導教授

研究者番号：90087304

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 210,900,000円

研究成果の概要(和文)：光合成に「学び」、「模倣し」、「超える」研究視点で異分野連携・融合を図り人工光合成を実現することを目的とした。1)「太陽光の光子束密度条件問題(光子の時間間隔)」の解決、2)光合成のタンパク質環境の「保護効果」に学んだ保護効果の人工光合成での実現、3)安定構造への「静的視点」と反応過程への「動的視点」の融合発展、という研究戦略の下に、1)クロロゾーム型人工光捕集アンテナの開発に成功；2)水分子の2電子酸化の発見；3)可視光Zスキームでの水と二酸化炭素による人工光合成系の開発；4)超効率での二酸化炭素光還元系の開発などをはじめとして、予想以上の研究成果を得た。

研究成果の概要(英文)：To realize artificial photosynthesis, strategic viewpoint of cross-fertilization based upon learning, mimicking, and exceeding natural photosynthesis was adopted in the project, where intensive studies has led to the stage with novel research viewpoints of 1) how could we get through the bottleneck subject, photon-flux-density problem of sun light, 2) how could we develop a protective environment of the artificial reaction center such as the protein environment in natural photosynthesis, and 3) how could we develop the system designed by both static viewpoint focusing on stable structures and dynamic one highlighting on reaction processes. Many innovative research results e.g. 1) development of chlorosome-type artificial light harvesting antenna system, 2) finding of two-electron oxidation of water, 3) development of artificial photosynthetic system with water and CO<sub>2</sub> by visible light through Z-scheme, and 4) efficient photochemical reduction of CO<sub>2</sub> have been successfully developed.

研究分野：光化学

キーワード：人工光合成 光合成 光捕集 水の酸化 水素発生 二酸化炭素の還元 再生可能エネルギー 太陽光

## 1. 研究開始当初の背景

天然の光合成が27億年以上にわたって蓄積し続けてきた光合成活動産物である化石資源を、人類がこれまでその膨大量を極めて短時間に自然採集に任せて消費を続けた結果、地球規模でのエネルギー危機と共に膨大な二酸化炭素の排出に起因するとされる気候変動など極めて深刻な地球環境への懸念を誘起している。このような状況で二酸化炭素を排出しない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の一層の展開が急務である。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のみではなく、化学エネルギー(物質)として貯蔵し、必要な時に必要な量のエネルギーを必要な形(電気エネルギー、熱エネルギー、化学エネルギー)で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CO<sub>2</sub>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と言える。

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としては、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。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。

## 2. 研究の目的

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。

## 3. 研究の方法

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ークスルー技術の出現や、技術連携から達成される可能性極めて高い。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。

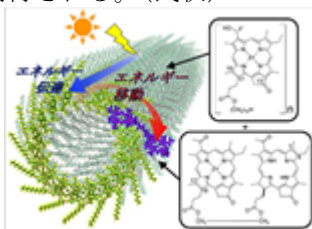
## 4. 研究成果

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④CO<sub>2</sub>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目指した結果、以下のような予想以上の研究進展を得ることができた。

## 1) 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できた。（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、クロロゾーム型自己会合体による人工光捕集アンテナの構築に成功した。このような人工光合成アンテナ系は、ガラスなどの基板上でも構築することが可能であり、エネルギー変換系との有効な連結によって、光収獲系を有する人工光合成系の創製にいと期待される。（民秋）



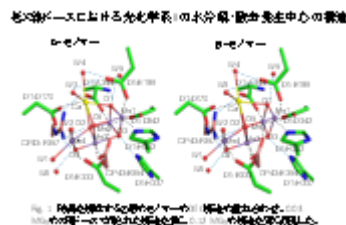
- ・「自然を超える」研究戦略の視点では光捕集部をメソ孔内壁に埋め込んだ人工光合成反応場としての人工構造材料を新規に開発した。（稲垣）A04 班との共同研究として光捕集機能を有する二酸化炭素光還元触媒の開発にも成功した。（石谷、稲垣）



## 2) 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

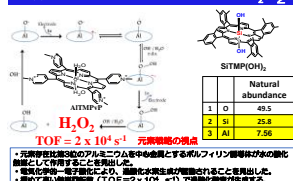
- ・「自然を理解し、学ぶ」視点で藍藻の光合成中心 PSII（酸素発生中心）の構造解析に既に成功している。（Umena, Kawakami, Shen, Kamiya, *Nature*, 2011, 437, 55）その後、X線照射に伴う Mn 原子の還元により OEC の構造が「損傷」を受けていると指摘されることとなった。2015 年に岡山大学の研究グループは、パルス幅 10 fs の X 線を提供する自由電子レーザー（XFEL）を利用して「X線損傷を受ける前の」構造を決定して報告した。しかしながらそれについてもなお、

理論計算の研究グループからは OEC 内の原子間距離が X 線還元により変化している可能性があるとの指摘が続いた。本研究では、試料となる PSII 結晶の同型性を高めて多数の試料を準備し、従来からの SPring-8 のビームラインを利用して、XFEL 実験から得られたものより分解能と測定精度の高い回折強度データを収集し、X 線還元による結合距離の変化がない無損傷な OEC の構造を世界で初めて明らかにした。（神谷）



- ・光化学系 II の動的挙動について時間分解赤外分光法を用いて、光合成水分解反応の鍵となる S<sub>2</sub>→S<sub>3</sub> 中間状態遷移の反応を追跡し、電子、プロトン、水分子の移動の時間挙動を調べた。その結果、まず基質水分子が移動して Mn クラスタに挿入され、その後、プロトン放出を律速とするプロトン共役電子移動反応が起こることを見出した。（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。人工光合成の実現には学術的には希薄な太陽光エネルギーの下で、分子触媒には間欠的に光が届く条件で、多電子の移動を段階的に進行させなければならないという光子束密度条件問題と呼ばれる困難性がある。本研究では、この光子束密度条件を回避し得る画期的な方法として水分子を従来の 4 電子酸化ではなく、1 電子酸化で誘起される 2 電子酸化の方法を世界で初めて開発した。地球上、最も豊富に存在する金属であるアルミニウムを中心元素とする新奇分子触媒アルミニウムポルフィリンが水分子の酸化的分解反応を非常に反応性高く（TOF ~ 2 x 10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup>）、低い過電圧(~97 mV)で進行させ、過酸化水素が生成することを見出した。（井上（晴））

### Oxidation of water to form H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

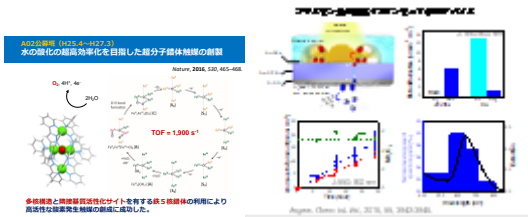


*ChemSusChem*, 2017, 10, 1909-1915.  
(Front cover page.)

- ・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

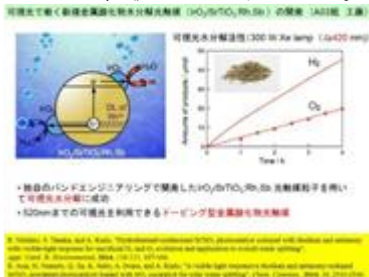
示すことを見出した。(八木)

- ・公募研究では、水を分解する新奇鉄5核錯体の発見(正岡)や空中窒素を光で固定してアンモニア生成系を新規に発見した。(三澤)



3) 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」では、高効率の水素発生を目指す取り組みとして

- ・無機半導体光触媒グループでは、独自に開発した光触媒ライブラリーの知見を基礎に新たに520nmまでの可視光を利用できるドーピング型金属酸化物光触媒の開発に成功した。さらに可視光応答性金属硫化物水素生成光触媒(CuGaS<sub>2</sub>, (CuGa)<sub>1-x</sub>Zn<sub>2x</sub>S<sub>2</sub>など)とBiVO<sub>4</sub>酸素生成光触媒、およびコバルト錯体や還元型酸化グラフェン(RGO)電子伝達剤を組み合わせることにより、Zスキーム型可視光水分解光触媒系の構築に成功し、水を電子源とした二酸化炭素の還元反応にも活性を示すことが明らかとなった。これは、可視光照射下において水を電子源とした二酸化炭素の還元活性を示す粉末系光触媒としては、初めての系である。(工藤)



- ・酸窒化物の窒素量を制御により可視光による触媒特性を制御できることを見出した。(加藤(英))
- ・金属錯体光触媒グループでは、単核のPt錯体が分子触媒として水素発生機能を有することを見出した。(酒井)
- ・生物化学的システムグループでは、シアノバクテリアの窒素固定活性を抑制し、高い水素発生活性を示す改良株を作出した。いわば「生かさず、殺さず、水素を作り続けさせる」画期的な方法である。(井上(和))

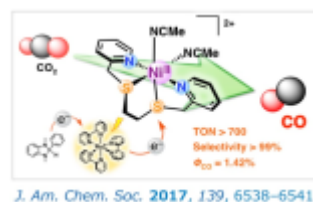


4) 研究項目A04「二酸化炭素還元光触媒能を有する人工光合成システム」では、高効率の二酸化炭素還元を目指す取り組みとして

- ・金属錯体光触媒グループでは、配位子間に弱い相互作用を導入することでレドックス光増感剤としての性質を大幅に向上させたリング状Re(I)多核錯体の合成に成功した。このRe-リング光増感剤とCO<sub>2</sub>還元触媒として機能するRe(I), Ru(II)およびRe(I)錯体を組み合わせて用いることにより、世界最高量子収率でCO<sub>2</sub>を還元することに成功した。(石谷)



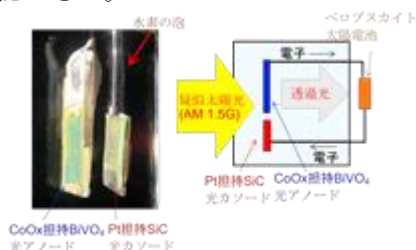
- ・固体光触媒グループでは、H<sub>2</sub>Oを電子源としたCO<sub>2</sub>の光還元を進行させる新規光触媒(Ag/Zn-doped Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を発見した。(田中)
- ・半導体光電気化学グループでは、水溶液中において、Agを導電性カーボン多孔体の表面にコートすることで電気化学的なCO<sub>2</sub>⇒COの還元反応速度を向上させる事に成功した。(森川)
- ・酵素グループでは、ギ酸(FDH), アルデヒド(AldDH), アルコール脱水素酵素(ADH)からなる反応系に可視光照射することでCO<sub>2</sub>をメタノールに分子変換できることを見出し高活性化を達成する人工補酵素の開発に成功した。(天尾)
- ・公募研究では、二酸化炭素還元を行う酵素と同様に、活性中心に硫黄原子が配位したNi錯体を含む機能モデル錯体として、硫黄原子を支持配位子に含む3d遷移金属錯体(M = Mn, Fe, Co, Ni)を合成した。これらの錯体と光増感剤、還元剤を含む溶液に可視光を照射すると光触媒的CO<sub>2</sub>還元反応が進行し、特にNi錯体は、高効率・高選択的な光触媒特性を示すことが明らかになった。光触媒条件下における還元生成物の比(CO/H<sub>2</sub>)は99%以上に達し、高選択的にCO生成反応が進行することを見出した。また、CO生成の触媒回転数(TON)は700以上、量子収率は1.42%と決定され、高効率なCO<sub>2</sub>還元触媒系の構築に成功した。(小島)



総括班主導共同研究の一例

独自に開発した光カソード、光アノードとペロブスカイト太陽電池を組み合わせたソーラー水分解システム（総括班主導型共同研究、A03 班：工藤昭彦，加藤正史，リーディングサイエンティスト：宮坂努）

白金担持シリコンカーバイド (Pt/SiC) を水素生成のための光カソード (加藤)，酸化コバルト担持バナジウム酸ビスマス (CoOx/BiVO<sub>4</sub>) を酸素生成のための光アノード (工藤) として用い、その電極間に約 1.1V の電圧を稼ぐことのできるペロブスカイト太陽電池 (宮坂) を組み込んだ系を構築した。ここで、BiVO<sub>4</sub> が 520 nm までの光しか利用できないのに対し、ペロブスカイト太陽電池は 800 nm までの光を利用できる。そのため、ペロブスカイト太陽電池を BiVO<sub>4</sub> 電極からの透過光が照射される位置に配置した。疑似太陽光を照射した結果、Pt/SiC 光カソードから水素の泡が目視で確認できた。



SiC 光カソード、BiVO<sub>4</sub> 光アノードおよびペロブスカイト太陽電池を組み合わせた系による光電気化学的ソーラー水分解

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(領域全体の総原著論文総数 1103 報、その中で領域内共同研究の論文数 111 報、領域全体の実質総原著論文数 992 報 (1103 報から 111 報の重複を除く))

- 1) H. Watanabe, Y. Kamatani, H. Tamiaki, Coordination-driven dimerization of zinc chlorophyll derivatives possessing a dialkylamino group, *Chem. Asian J.*, **2017**, 12, 759–767. [Back cover of issue number 7] 査読有 doi: 10.1002/asia.201700015.
- 2) D. Kosumi, T. Kajikawa, K. Sakaguchi, S. Katsumura, H. Hashimoto, Excited state properties of  $\beta$ -carotene analogs incorporating a lactone ring, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 3000–3009. 査読有 DOI:10.1039/C6CP06828F
- 3) F. Kuttassery, S. Mathew, S. Sagawa, S. N. Remello, A. Thomas, D. Yamamoto, S. Onuki, Y. Nabetani, H. Tachibana, H. Inoue, One Electron-Initiated Two-Electron Oxidation of Water by Aluminum Porphyrins with Earth's Most Abundant Metal, *ChemSusChem*, **2017**, 10, 1909–1915. [Front cover page of issue number 9] 査読有 doi: 10.1002/cssc.201700322.
- 4) Tanaka, Y. Fukushima, N. Kamiya, Two different structures of the oxygen-evolving complex in the same polypeptide frameworks of

photosystem II, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 1718–1721. 査読有 doi: 10.1021/jacs.6b09666

5) K. Koshiba, K. Yamauchi, K. Sakai, A Nickel Dithiolate Water Reduction Catalyst Providing Ligand-based Proton-coupled Electron Transfer Pathways, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 4247–4251. 査読有 doi: 10.1002/anie.201700927.

6) R. Kuriki, K. Higuchi, Y. Yamamoto, M. Akatsuka, D. Lu, S. Yagi, T. Yoshida, O. Ishitani, K. Maeda, Robust Binding between Carbon Nitride Nanosheets and a Binuclear Ruthenium(II) Complex Enabling Durable, Selective CO<sub>2</sub> Reduction under Visible Light in Aqueous Solution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 4867–4871. 査読有 doi: 10.1002/anie.201701627.

7) T. M. Suzuki, T. Nonaka, A. Suda, N. Suzuki, Y. Matsuoka, T. Arai, S. Sato, T. Morikawa, Highly crystalline  $\beta$ -FeOOH(Cl) nanorod catalysts doped with transition metals for efficient water oxidation, *Sus. Energy Fuels*, **2017**, 1, 636–643. 査読有 DOI:10.1039/C7SE00043J

8) A. Iwase, S. Yoshino, T. Takayama, Y. H. Ng, R. Amal, A. Kudo, Water Splitting and CO<sub>2</sub> Reduction under Visible Light Irradiation Using Z-Scheme Systems Consisting of Metal Sulfides, CoOx-Loaded BiVO<sub>4</sub>, and a Reduced Graphene Oxide Electron Mediator, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 10260–10264. 査読有 DOI: 10.1021/jacs.6b05304

など

〔学会発表〕(計 3575 件)

- 1) H. Inoue, One-electron Initiated Two-electron Oxidation of Water Catalyzed by Aluminum Porphyrins, Incorporating Earth's Most Abundant Metal as the Central Ion, PRiME 2016, Keynote Lecture (2016,10)
- 2) H. Tamiaki, A. Wada, Synthesis of zinc 20-substituted bacteriochlorophyll-d analogs and their chlorosomal self-aggregation, LH2016, 選択講演 (2016,8)
- 3) H. Tamiaki, Y. Nomura, S. Shoji, Artificial light-harvesting antennas using chlorophyll self-aggregates, IPS-21, 選択講演 (2016,7)
- 4) H. Inoue, An Alternative Route of Water Oxidation in Artificial Photosynthesis: two-electron oxidative activation for hydrogen peroxide formation, the 1st International Conference on Solar Fuel, Plenary Lecture (2015,4)
- 5) O. Ishitani, Development of Visible-Light Driven Photocatalysts for CO<sub>2</sub> Reduction, the 4th International Symposium on Solar Fuels and Solar Cells, Keynote Lecture (2014, 12)
- 6) A. Kudo, Photocatalytic water splitting and CO<sub>2</sub> fixation as artificial photosynthesis, Future Energy Conference, Plenary lecture (2014, 11)
- 7) O. Ishitani, Development of Visible-Light Driven Photocatalysts for CO<sub>2</sub> Reduction, IPS-20,

Plenary Lecture (2014, 8)

8) A. Kudo, Materials for Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting, PRiME 2012, Keynote Lecture (2012, 10)

など

〔図書〕(計 178 件)

1) 夢の新エネルギー「人工光合成」とは何か世界をリードする日本の科学技術、井上晴夫監修、講談社ブルーバックス、2016 年 8 月刊総ページ数 238

など

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 46 件)

1) 名称：バクテリオクロロフィル b の大量生産方法及び産生菌

発明者：塚谷祐介、民秋 均、原田二郎、藤田祐一、野亦次郎

権利者：立命館大学、久留米大学

種類：特許

番号：PCT 出願 2015-54552・国際公開 W02015/125849

出願年月日：2015 年 2 月 19 日

国内外の別：国外

など

○取得状況 (計 4 件)

1) 名称：酸化触媒

発明者：井上晴夫、立花宏、鍋谷悠、ファザールラーマン・クッタセリー、佐川正悟、小貫聖美

権利者：首都大学東京

種類：特許

番号：p6265326

取得年月日：2018. 1. 5

国内外の別：国内

など

〔その他〕

ホームページ等

<http://artificial-photosynthesis.net/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

井上 晴夫 (Inoue Haruo)

首都大学東京・都市環境科学研究科・特別  
先導教授

研究者番号：90087304

### (2) 研究分担者

民秋 均 (Tamiaki Hitoshi)

立命館大学・薬学部・教授

研究者番号：00192641

### (3) 研究分担者

工藤 昭彦 (Kudo Akihiko)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：60221222

### (4) 研究分担者

石谷 治 (Ishitani Osamu)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50272282

### (5) 研究分担者

橋本 秀樹 (Hashimoto Hideki)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：50222211