

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2022

課題番号：17K18013

研究課題名(和文)多孔質ガラスナノ空間を利用した、常温、大気下での二酸化炭素の光還元

研究課題名(英文) Photoreduction of carbon dioxide using porous glass nanocavity under ambient condition

研究代表者

野地 智康 (Noji, Tomoyasu)

東京大学・先端科学技術研究センター・助教

研究者番号：40452205

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：再生可能なエネルギー社会の実現のため、二酸化炭素や水素イオンを燃料源であるギ酸や水素に変換する人工光合成の開発が必要である。本研究では、数十nmの細孔を持つガラス板(多孔質ガラス板)の中に、光増感剤、電子伝達体、酵素からなる光反応系を導入することで、大気下においても、酸素の無いナノ空間を光で作成し、二酸化炭素からギ酸を生成するデバイスの開発、機構解明、改善を行った。光捕集アンテナから光増感剤として有用な光化学系Iへのエネルギーが95%の効率で起こる事を報告した。タンパク質内の光吸収波長を制御するために、吸収波長が変化するバクテリオロドプシンの吸収波長が光反応で変化する機構を解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

再生可能で持続可能なエネルギー社会の実現のため、様々な触媒を利用した人工光合成が報告されている。しかし、大気下では酸素に反応を阻害される事が、大きな問題の一つである。純度の高い二酸化炭素や不活性化ガスで酸素を除くとコストが掛かり、人工光合成を実現できない。酸素大気下で運用できるシステムの開発が必要である。このような課題に対して、これまでに申請者は、数十nmの細孔を持つガラス板(多孔質ガラス板)の中に、光反応系を導入することで、「大気下においても、酸素の無いナノ空間を光で作成し、二酸化炭素をギ酸に変化する」デバイスを開発した。本研究では、その機構解明と効率改善に関する研究を行った。

研究成果の概要(英文)：To realize a renewable energy society, it is necessary to develop artificial photosynthesis that converts carbon dioxide and hydrogen ions into formic acid and hydrogen as fuel sources. In this study, by introducing a photoreaction system consisting of a photosensitizer, an electron transfer agent, and an enzyme into a glass plate with pores of nm-order (porous glass plate), we have developed, clarified the mechanism of, and improved a device that can produce formic acid from carbon dioxide by creating oxygen-free nanospaces with light even under atmospheric conditions. We reported that the energy from the light-harvesting antenna to the photosystem I that is useful as a photosensitizer, occurs with 95% efficiency. To control a wavelength of absorbance of a protein, we elucidated the mechanism by which the absorption wavelength of bacteriorhodopsin, whose absorption wavelength varies in a photoreaction.

研究分野：生物物理

キーワード：光合成 人工光合成 水素発生 ギ酸生成 多孔質ガラス板 光化学系I ロドプシン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 様々な人工触媒や酵素を利用した人工光合成が報告されているが、大気下では酸素に反応を阻害される事が、大きな問題の一つとなっている。純度の高い二酸化炭素や不活性化ガスを用いるシステムも有用ではあるが、酸素を除くコストが掛かる。利便性の高い人工光合成実現のため、大気下で運用できるシステムの開発が必要とされる。申請者のこれまでの研究により、光反応系を多孔質ガラス板の細孔内部に導入することで、大気下においても酸素の無いナノ空間が光反応により形成され、二酸化炭素をギ酸に還元する事が可能になるデバイスを開発した。^[1]より利便性の高いデバイスを開発するために、その機構解明と効率改善が必要であった。

2. 研究の目的

(2) 本研究では、数十 nm の細孔を持つガラス板(多孔質ガラス板)の中に、光増感剤、電子伝達体、触媒から構成される光反応系を導入した「大気下においても、酸素の無いナノ空間を光で作成し、二酸化炭素をギ酸に変化する」デバイス^[1]の機構解明、改善を行うために、ギ酸生成の光増感剤濃度を測定し、光増感剤による自己光遮蔽効果を調べた。

(3) 光増感剤としての光化学系 I の光捕集能を向上させるために、光捕集アンテナであるロッド型フィコビリソームから光化学系 I へのエネルギー移動効率を評価すること目的とした。

(4) さらに高効率な光捕集および効率改善のためには、タンパク質内の光吸収波長を制御する必要がある。そこで、蛋白質に一つの色素を持つバクテリオロドプシンの吸収波長が光反応で変化する機構を理論化学的手法により解明することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 細孔径 50 nm、厚さ 1 mm の多孔質ガラス板に、Ru 金属錯体、電子伝達体メチルビオロゲン、ギ酸デヒドロゲナーゼを浸透させ、固定させた(図 1a)。この多孔質ガラス板を RMF-PGP50 と呼ぶ。炭酸水素ナトリウムを含む水溶液中に、RMF-PGP50 を入れ、疑似太陽光を照射し、水溶液中のギ酸濃度をイオンクロマトグラフィーにより定量した。ギ酸生成効率の Ru 金属錯体の濃度依存性を定量した。

(2) 天然の光合成系において、シアノバクテリアの光化学系 I には、ロッド型フィコビリソームがアンテナとして結合している。しかし、エネルギー移動の効率と機構は明らかになっていなかった。フィコビリソームは 550-650 nm に吸収を持ち、光化学系 I が持つクロロフィル a がほぼ吸収しない波長領域の吸収を補う役目を担っている。天然-人工ハイブリッド光合成系において、光化学系 I の光捕集アンテナを拡張することは太陽光を効率よく捉えるために重要である。まずは、天然の光合成において、ロッド型フィコビリソームから光化学系 I へのエネルギー移動効率の定量とその機構を解析が必要である。そこで、時間分解蛍光スペクトルデータから、エネルギー効率の解析を行った。

(3) 光化学系 I やフィコビリソームなどの蛋白質の色素の種類は同じであるが、吸収波長は異なっている。これは、色素の周囲の蛋白質環境が異なっているためである。しかしながら、複数存在する色素の個別の波長を実験では決定できない。より効率的な光捕集、および、デバイスの発展には、色素の吸収波長制御が必要である。そこでまずは、蛋白質に一つの色素しか存在しないバクテリオロドプシンが光反応中に、200 nm の範囲で吸収変化する事に注目した。どのような物理化学的理由で吸収波長が変化したのかを明らかにすれば、光増感剤およびその光捕集アンテナの設計に大きく役立つ。初期状態および中間体の構造から理論化学的手法を用いて、吸収波長が変化する機構を明らかにした。

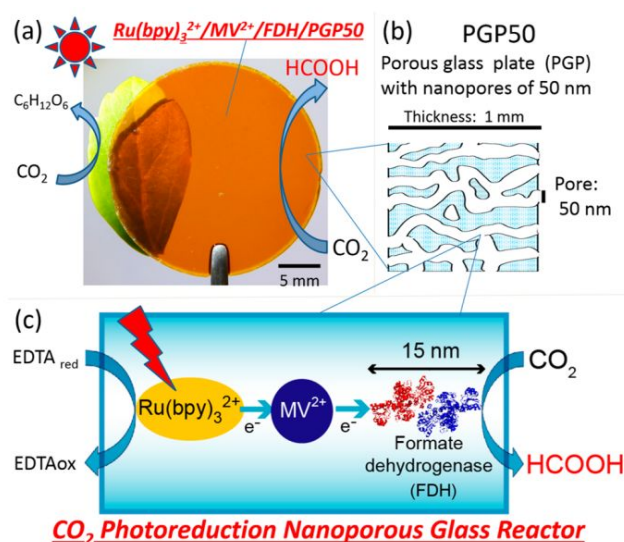


図 1. 葉と RMF-PGP50 の写真とその反応. (b) 多孔質ガラス板内の細孔の模式図. (c) 多孔質ガラス板内部で起こる光反応。^[1]

4. 研究成果

(1) 固定する光増感剤濃度依存性を調べたところ、固定量が多すぎると効率が低下した。このことから、光増感剤が多すぎると、自身の光遮蔽効果で、効率が低下することがわかった。自己遮蔽効果は、光増感剤 Ru 金属錯体がおおよそ 400-450 nm の波長しか吸収できないために生じる。そのため、より広範囲な光を吸収する光増感剤が必要となることが明らかになった。

(2) 天然光合成膜タンパク質である光化学系 I の主な光吸収波長は 400-450 nm, 650-700nm であり、550 nm 付近の緑色の光吸収は効率が悪い。光化学系 I には、550 nm 付近の吸収波長を補うために、ロッド型フィコビリソームが結合している。そのため、Ru 金属錯体よりも、ロッド型フィコビリソームが結合している光化学系 I は、Ru 金属錯体よりも有用な光増感剤となりえる。時定数 90 ps, エネルギー移動効率 95% で、ロッド型フィコビリソームから光化学系 I にエネルギー移動が起きていることがわかった。ロッド型フィコビリソームに結合している色素フィコシアノピリンのある一分子が他のフィコシアノピリンよりも長波長化しており、そのフィコシアノピリンをレッドフィコシアノピリンと名付けた。通常のフィコシアノピリンの蛍光波長は 640 nm であるが、レッドフィコシアノピリンの蛍光波長は 670 nm であった。これは、クロロフィル a との距離が 3.9 nm 離れていても、95% のエネルギー移動効率を達成できるように、蛍光波長を 670 nm に長波長化させ、光化学系 I のクロロフィルの吸収 670 nm に合致するように調整したのだと考えられる。ロッド型フィコビリソームが 3.9 nm 離れて、光化学系 I の外側に結合しているのは、外から内側に向かってエネルギー移動させるためと、フェレドキシンとの反応を円滑にさせるためであり、光化学系 I にとって合理的な光捕集アンテナである事を明らかにした。

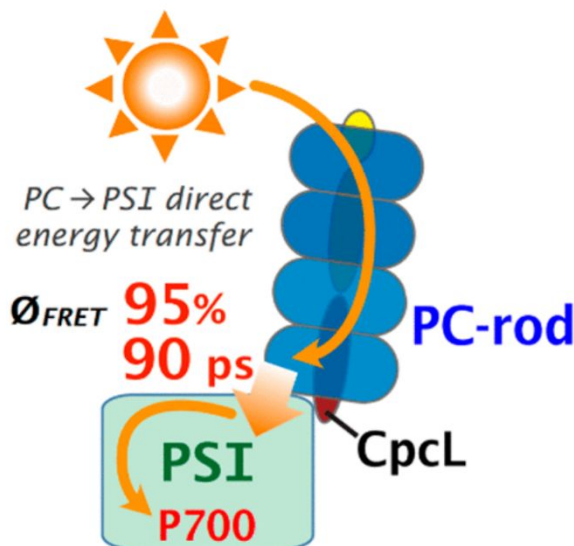


図 2. ロッド型フィコビリソーム(PC-rod)と光化学系 I(PSI)の超分子複合体の概要図。[2]

(3) 蛋白質の吸収波長変化

蛋白質の内部に存在する色素は、1. 色素の捻じれ、2. 励起状態と基底状態の分極の差、3. 静電相互作用、4. プロトン化状態の変化の 4 つの因子で吸収波長が変化する事が明らかになった。[3] この研究により、光増感剤や光捕集アンテナの再設計に必要な知見が得られた。

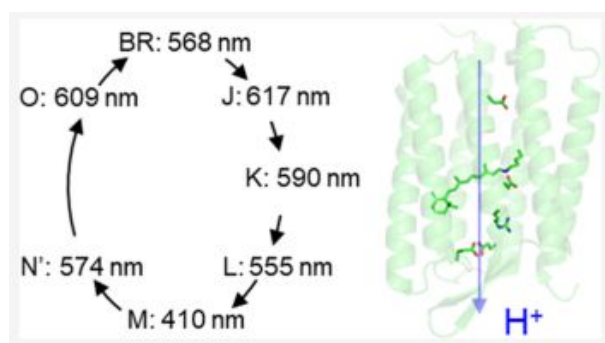


図 3. バクテリオロドプシンの光反応サイクルと、基底状態と中間体の吸収波長。[3]

(4) 共同研究などの派生的研究

その他、上記の以外にも、共同研究を行い、人工光合成研究やその派生に関係する論文を報告した。

[1] **Tomoyasu Noji***, Tetsuro Jin, Mamoru Nango, Nobuo Kamiya, and Yutaka Amao, CO₂ Photoreduction by Formate Dehydrogenase and a Ru-Complex in a Nanoporous Glass Reactor, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 3260–3265

[2] **Tomoyasu Noji***, Mai Watanabe*, Takehisa Dewa, Shigeru Itoh, Masahiko Ikeuchi. Direct Energy Transfer from Allophycocyanin-Free Rod-Type CpcL-Phycobilisome to Photosystem I, *J. Phys. Chem. Lett.* 2021, 12, 28, 6692–6697

[3] **Tomoyasu Noji***, Hiroshi Ishikita, Mechanism of Absorption Wavelength Shift of Bacteriorhodopsin, During Photocycle, *J. Phys. Chem. B* 2022, 126, 9945–9955

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tomoyasu Noji, Mai Watanabe, Takehisa Dewa, Shigeru Itoh, and Masahiko Ikeuchi	4. 巻 12
2. 論文標題 Direct Energy Transfer from Allophycocyanin-Free Rod-Type CpcL-Phycobilisome to Photosystem I	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 6692-6697
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.1c01763	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Katsumori Segawa, Atsuo Kikuchi, Tomoyasu Noji, ..., Hiroshi Ishikita, Shigeo Kure, and Shigekazu Nagata	4. 巻 131
2. 論文標題 A sublethal ATP11A mutation associated with neurological deterioration causes aberrant phosphatidylcholine flipping in plasma membranes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Clinical Investigation	6. 最初と最後の頁 1-17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1172/JCI148005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsujiura Masaki, Noji Tomoyasu, Saito Keisuke, Kojima Keiichi, Sudo Yuki, Ishikita Hiroshi	4. 巻 1862
2. 論文標題 Mechanism of absorption wavelength shifts in anion channelrhodopsin-1 mutants	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics	6. 最初と最後の頁 148349 ~ 148349
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.bbabi.2020.148349	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kojima Keiichi, Miyoshi Natsuki, Shibukawa Atsushi, Chowdhury Srikanta, Tsujimura Masaki, Noji Tomoyasu, Ishikita Hiroshi, Yamanaka Akihiro, Sudo Yuki	4. 巻 11
2. 論文標題 Green-Sensitive, Long-Lived, Step-Functional Anion Channelrhodopsin-2 Variant as a High-Potential Neural Silencing Tool	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 6214 ~ 6218
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c01406	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kondo Masaharu, Matsuda Haruka, Noji Tomoyasu, Nango Mamoru, Dewa Takehisa	4. 巻 406
2. 論文標題 Photocatalytic activity of the light-harvesting complex of photosystem II (LHCII) monomer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 112926 ~ 112926
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2020.112926	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimamoto Taro, Nakakubo Tatsuki, Noji Tomoyasu, Koeda Shuhei, Kawakami Keisuke, Kamiya Nobuo, Mizuno Toshihisa	4. 巻 22
2. 論文標題 Design of PG-Surfactants Bearing Polyacrylamide Polymer Chain to Solubilize Membrane Proteins in a Surfactant-Free Buffer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Molecular Sciences	6. 最初と最後の頁 1524 ~ 1524
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ijms22041524	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kojima Keiichi, Ueta Tetsuya, Noji Tomoyasu, Saito Keisuke, Kanehara Kanae, Yoshizawa Susumu, Ishikita Hiroshi, Sudo Yuki	4. 巻 10
2. 論文標題 Vectorial Proton Transport Mechanism of RxR, a Phylogenetically Distinct and Thermally Stable Microbial Rhodopsin	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-57122-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Taniguchi Aki, Koeda Shuhei, Noji Tomoyasu, Kawakami Keisuke, Sumito Natsumi, Dewa Takehisa, Itoh Shigeru, Kamiya Nobuo, Mizuno Toshihisa	4. 巻 32
2. 論文標題 Synthesis and characterization of chemically-reactive solubilization surfactants for membrane proteins and preparation of membrane protein hydrogel microfibers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Colloid and Interface Science Communications	6. 最初と最後の頁 100199 ~ 100199
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colcom.2019.100199	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Emura Hidetoshi, Noji Tomoyasu, Kondo Masaharu, Amao Yutaka, Sugisaki Mitsuru	4. 巻 1220
2. 論文標題 Anti-Stokes fluorescence from chlorophyll a	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 012043 ~ 012043
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1742-6596/1220/1/012043	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takekuma Yuya, Nagakawa Haruki, Noji Tomoyasu, Kawakami Keisuke, Furukawa Rei, Nango Mamoru, Kamiya Nobuo, Nagata Morio	4. 巻 -
2. 論文標題 Enhancement of Photocurrent by Integration of an Artificial Light-Harvesting Antenna with a Photosystem I Photovoltaic Device	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b00349	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nagakawa Haruki, Takeuchi Ayano, Takekuma Yuya, Noji Tomoyasu, Kawakami Keisuke, Kamiya Nobuo, Nango Mamoru, Furukawa Rei, Nagata Morio	4. 巻 18
2. 論文標題 Efficient hydrogen production using photosystem I enhanced by artificial light harvesting dye	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Photochemical & Photobiological Sciences	6. 最初と最後の頁 309 ~ 313
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8PP00426A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Noji Tomoyasu, Ishikita Hiroshi	4. 巻 126
2. 論文標題 Mechanism of Absorption Wavelength Shift of Bacteriorhodopsin During Photocycle	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 9945 ~ 9955
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c04359	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 野地 智康, 石北 央
2. 発表標題 バクテリオロドプシンにおける中間体の吸収波長変化の機構
3. 学会等名 第28回 光合成セミナー2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野地 智康、斉藤 圭亮、田村 宏之、石北 央
2. 発表標題 レチナルタンパク質の吸収波長制御機構の解明
3. 学会等名 第19回東京大学生命科学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野地 智康、斉藤 圭亮、田村 宏之、石北 央
2. 発表標題 レチナルタンパク質の吸収波長制御機構の解明
3. 学会等名 第46回生体分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野地 智康、斉藤 圭亮、田村 宏之、石北 央
2. 発表標題 タンパク質環境によるレチナル分子の吸収波長制御機構の解明
3. 学会等名 第27回「光合成セミナー2019」
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野地 智康, 辻村 真樹, 小島 慧一, 斉藤 圭亮, 須藤 雄気, 石北 央
2. 発表標題 アニオンチャンネルロドプシンの変異体の吸収波長予測方法の評価
3. 学会等名 「ファイバーレス光遺伝学による高次脳機能を支える本能機能の解明」 第4回ワークショップ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野地 智康
2. 発表標題 多孔質ガラス板のナノ空間と光合成膜タンパク質を利用した人工光合成系の構築
3. 学会等名 東京工業大学 理学院 化学系 石谷・前田研究室 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野地 智康, 大幸 昇平, 川上 恵典, 神谷 信夫
2. 発表標題 光化学系IIの蛍光量子収率の励起光量依存性、pH依存性
3. 学会等名 新学術領域「革新的光・物質変換」第一回領域会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野地 智康, 池田 有佑, 平野 誠, 川上 恵典, 神 哲郎, 神谷 信夫
2. 発表標題 多孔質ガラス板への光化学系I/IIの3次元的固定と量子効率
3. 学会等名 新学術領域「革新的光・物質変換」第一回領域会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野地 智康, 池田 有佑, 川上 恵典, 神 哲郎, 神谷 信夫
2. 発表標題 光化学系IIとガラスナノ空間を利用した高効率キノン光還元系の構築
3. 学会等名 第16回ナノ学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平野 誠人, 野地 智康, 川上 恵典, 神 哲郎, 吉野 宏明, 池内 昌彦, 近藤 政晴, 大岡 宏造, 神谷 信夫
2. 発表標題 クロスリンカーを用いたcytc6/光化学系I/白金ナノ粒子複合体による光誘起水素発生
3. 学会等名 光合成学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Makoto Hirano, Tomoyasu Noji, Keisuke Kawakami, Teturo Jin, Masaharu Kondo, Hirozo Oh-oka, Nobuo Kamiya
2. 発表標題 Light-induced hydrogen production by photosystem I-Pt nanoparticle immobilized in porous glass plate nanopores
3. 学会等名 植物生理学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Noji Tomoyasu, Ikeda Yusuke, Kawakami Keisuke, Jin Tetsuro, Kamiya Nobuo
2. 発表標題 Function of light-driven water-splitting device immobilizing photosystem II inside porous glass plate
3. 学会等名 植物生理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Noji Tomoyasu, Ikeda Yusuke, Kawakami Keisuke, Jin Tetsuro, Kamiya Nobuo
2. 発表標題 Function of light-driven water-splitting device immobilizing photosystem II inside porous glass plate
3. 学会等名 9th OCARINA International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yusuke Ikeda, Tomoyasu Noji, Keisuke Kawakami, Tetsuro Jin, Nobuo Kamiya
2. 発表標題 Improvement of photosystem II activity in solution and nanopores inside porous glass
3. 学会等名 8th OCARINA International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------