

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05308

研究課題名(和文)人工自己組織化タンパク質を増感物質に用いた量子コヒーレント伝導太陽電池の開発

研究課題名(英文) Development of solar cell sensitized by artificially self-assembled protein using quantum coherent conduction

研究代表者

田村 浩司 (TAMURA, Koji)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 東海量子ビーム応用研究センター・専門業務員(任常)

研究者番号：10354820

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)：高効率太陽電池を目指して、光捕集タンパク質を増感物質に用いた太陽電池を開発した。タンパク質開発では、天然タンパク質で培養法や高純度調製法の開発を行った。また、人工タンパク質合成系の開発にも着手し、PC645タンパク質部分合成の可能性が示された。また、光捕集タンパク質(C-Phycocyanin)を用いて、実際の電池系を作成し、構成、微粒子粒径分布、膜厚などの条件探査により高効率電池構成を把握し、電流電圧特性など電池特性評価に必要な特性を測定した。これにより光捕集タンパク質を増感物質に用いた太陽電池に関して、タンパク質開発、最適作成法および光電池特性の測定評価手法の総合的開発を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高効率太陽電池は、脱炭素社会実現に有効な技術である。特に増感太陽電池は、低コストで量産が見込めるが、シリコン系電池に比べ低効率である点が実用化の障害である。しかし、高効率増感物質を見出せば、大幅な効率向上の余地が期待される。光合成初期過程に関与するフィコピリンタンパク質で量子コヒーレント伝導が報告された。この光捕集タンパク質は、従来増感物質としては着目されなかったが、増感物質として開発利用し高効率太陽電池が実現すれば、脱炭素社会に寄与する可能性がある。また、タンパク質内の励起伝導やエネルギー取り出し過程など、従来の増感電池とは異なり、その開発や機構解明は学術的にも意義深い。

研究成果の概要(英文)：For efficient solar cell, solar cell sensitized with light-harvesting protein complex was developed. For natural protein sensitizer, methods such as cultural method, high purification method were developed. For artificial protein, the possibility that PC645 protein was partially synthesized was shown. Solar cell was made using the light-harvesting protein complex (C-Phycocyanin), and, optimum conditions for efficient cell such as composition, particle size distribution, thickness of the semi-conductor layer were investigated. Photovoltaic properties such as photo response, I-V curve, excitation wavelength dependence, conversion efficiency, necessary for the estimation of solar cell were measured. Development of solar cell sensitized with light-harvesting protein, with development of protein, optimum cell conditions, estimation of photovoltaic properties, were achieved.

研究分野：エネルギー関連化学

キーワード：増感太陽電池 光捕集タンパク質 C型フィコシアニン

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池は、脱炭素社会実現の鍵となる技術である。ここで色素と半導体とを組み合わせた色素増感太陽電池は、太陽光エネルギーを吸収帯域の広い色素分子(増感物質)で吸収し、酸化チタンなどの半導体に伝導し電気エネルギーに変換するものであり、利用波長域が広く低コストの生産が見込めるなどの特長を有するが、効率はシリコン系太陽電池等に比べ低く実用化の障害となっている。Grätzelらは、微粒子状半導体と高吸収帯域色素を用いることにより、高効率(10%程度)を実現している。また、近年、無機化合物であるペロブスカイト結晶が20%を超える高効率増感物質として注目されている。これらは、新しい増感物質を見出すことにより、大幅な効率向上の余地がありうることを示している。

一方近年、光合成初期過程に關与するフィコビルタンパク質に關して、量子コヒーレント伝導により励起が伝播するとの報告がなされている。また、これは、太陽エネルギーの変換効率を高めるのに本質的だと報告されている。

### 2. 研究の目的

フィコビルタンパク質のような光捕集タンパク質は、増感物質としては従来あまり注目されてこなかったが、このような特異な伝導が報告されていることから、太陽電池の増感物質として有望素材となる可能性が期待された。そこで、このようなタンパク質に關して太陽電池増感物質としての適用性や安定性等の向上を目指した開発を行い、また、そのような光捕集タンパク質を実際に組み込んだ増感太陽電池を作製し、その光エネルギー変換効率等の特性を測定することにより、光捕集タンパク質増感太陽電池の開発を行うことを研究目的とする。

### 3. 研究の方法

増感物質として有望な光捕集タンパク質を開発調製し(1)、また、タンパク質増感太陽電池を実際に作製し、電流-電圧曲線など電池性能評価に必要とされる諸特性を測定することにより(2)、タンパク質の増感物質としての特性を測定評価する。

#### (1) 光捕集タンパク質の開発のための材料

天然の光捕集タンパク質を調製するために、別府温泉に由来する *Thermosynechococcus elongatus* BP-1(BP-1)に加え、国立環境研から入手した糸状性のラン藻 *Fremyella diplosiphon* (NIES-3275)を用い、さらに真核生物のクリプト藻である *Rhodomonas salina* (NIES-1375)および *Chroomonas* sp. (NIES-2331)を用いた。クリプト藻を培養するための培地としては、国立環境研から入手した ESM 培地を用いた。

人工タンパク質(遺伝子組換えタンパク質)の調製においては、大腸菌で用いた。タンパク質発現用のプラスミド DNA として、複製に關わるオリジンと薬剤耐性の両方が異なる pET24a、pACYC Duet-1、pCDF Duet-1 の3種類を用いた。それぞれのプラスミド DNA に、BP-1 由来の C 型フィコシアニン(C-Phycocyanin)[CpcA、CpcB]と色素付加酵素[CpsE、CpcF、CpcS、CpcT]、ならびに色素合成酵素[H0-1(ヘムオキシゲナーゼのみ *Synechocystis* sp. PCC 6803 に由来)、PcyA]を組み込み、大腸菌の JM109(DE3)株に形質導入したものをを用いた。さらに *Phycoerythrin*545、555(PE545、PE555)、*Phycocyanin* 612、645(PC612、645)のタンパク質遺伝子も人工合成した。培地としては、TB 培地に富士フィルム和光製の抗生物質(カナマイシン、クロラムフェニコール、ストレプトマイシン)と5-アミノレブリン酸を用いた。イオン交換カラムは、cytiva社製の HiTrapQ XL(5mL)を、アフィニティカラムについては、HisTrap crude(5mL)と Strep Trap HP(5mL)を使用した。

#### (2) 増感電池系の開発方法

半導体微粒子を透明ガラス電極に塗布し固定する。光捕集タンパク質を微粒子表面に付着し、電解液を満たし電極で封入し電池を構成する。開発タンパク質電池に關して、微粒子や電解液などの構成材料の選択や、塗布など作成条件の試行等により、タンパク質増感電池としての高効率条件の探査を行う。励起光源と電流-電圧特性測定装置を用い、光照射時の光応答を測定する。電流-電圧依存性や照射光強度依存性等の光電池基本特性を測定し光捕集タンパク質の増感性態を把握する。

### 4. 研究成果

#### (1) 光捕集タンパク質開発の研究成果

天然の光捕集タンパク質に關しては、プラスチック製の三角フラスコにて 100mL スケールで藻を培養した。培養温度は 23℃、光照射時間は1日24時間のうち半日の12時間とした。遠心分離により回収した細胞を 20mM のトリス塩酸塩の緩衝液中で超音波破砕処理した後、再び遠心分離して得られる上清液を抽出液として、硫安分画法と陽イオンカラムクロマトグラフィー法にて精製を試みた。その結果、NIES-1375 から 545nm に吸収極大をもつタンパク質(PE545)を、NIES-2331 からは 645nm に吸収極大をもつタンパク質(PC645)を調製することができた。天然の光捕集タンパク質は、人工のタンパク質を作製する上で比較対象として必要であり、人工のタン

パク質の調製の成否を示す上で重要である。BP-1 および NIES-3275 に関しては、超音波処理での抽出効率やイオン交換カラムでの精製では、純度を十分に向上することができなかった。今後、色素タンパク質の細胞当たりの量を増やすための培養条件の検討、圧力式ホモジェナイザーによる効率の良い抽出や、疎水クロマトグラフィー等により精製の向上を試みる予定である。

人工のタンパク質に関しては、C-Phycocyanin、PE545、PE555、PC 612、PC645 タンパク質を対象として、大腸菌発現系を用いた生産系の構築を試みた。結果として、C-Phycocyanin に関してのみ、強く青色を呈する大腸菌が得られた。C-Phycocyanin に関しては、HisTrap crude と Strep Trap HP を用いた 2 ステップのアフィニティカラムクロマトグラフィーによって、電気泳動で単一バンドになるまで高純度に精製することができた。精製品としても青色を呈する C-Phycocyanin が得られた。一方で PC645 に関しては、色は薄いものの細胞の抽出液に本来みられない青色成分の存在が確認され、PC645 の部分合成の可能性が示された。その他のタンパク質に関して、色素が結合したタンパク質の合成は確認できなかった。色素増感太陽電池にて最適するには、人工タンパク質を作製する系を構築することが必須となる。本研究で強く青色を呈する C-Phycocyanin を調製したことは、非常に意義が高く世界初の例となる。本研究によって自己組織化や安定化の土台を構築することができたため、今後、太陽電池として十分機能する分子創製を目指す準備が整った。

## (2) 増感電池系の研究成果

### 増感電池の作製

図 1 に作製電池の構成を示す。酸化スズ導電性ガラス基板(PEC-FG01、ペクセル・テクノロジー)上に酸化チタンペーストを塗布し、加熱(475 度、30 分間)により多孔質酸化チタン膜を作製した。面積は 1×1cm、層厚は 4-8 μm である。光捕集タンパク質にはフィコビリンタンパク質の中から C-Phycocyanin (SIGMA)を用い、水溶液をチタニア膜表面上に塗布した。白金層をコートしたフィルム(PECF-CAT、ペクセル・テクノロジー)を対極とし、スペーサーフィルム(50 μm; PECF-HM01、ペクセル・テクノロジー)間に電解液を満たして挟み込み電池を構成した。

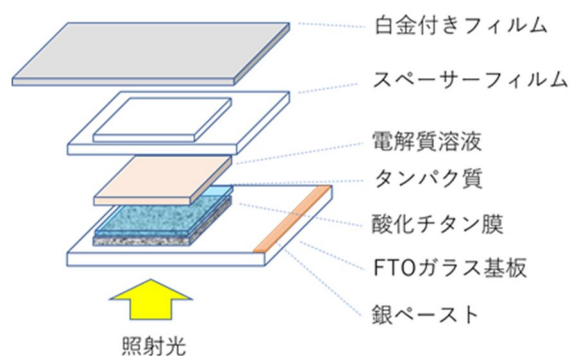


図 1 作製電池の構成

開発電池の特性測定配置を図 2 に示す。励起光には疑似太陽光(PEC-L01、ペクセル・テクノロジー、AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>)を用いて、出射部にフィルター(エドモンドオプティクス)により紫外光成分(<400nm)をカットしてタンパク質照射による劣化を防止した。電流電圧特性は、2400 用 4 端子テストリードセット(5804、Keithley)を介してソースメーター(2401、Keithley)により測定し、USB 2.0 to GPIB コンバーター(REX-USB220、ラトックシステム)を介してパソコン(PC)に取り込んだ。波長掃引等の制御・測定は太陽電池 I-V 特性測定ソフト(W32-2400SOL3-R、システムハウスサンライズ)を用いて行った。

### 励起用光源

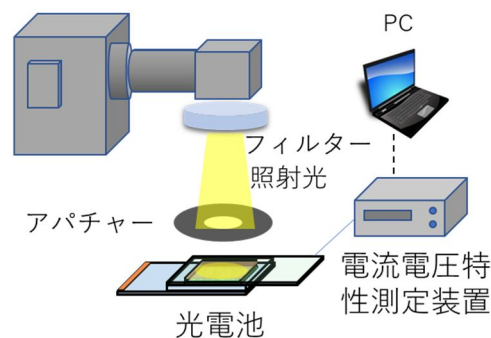


図 2 光電池特性測定配置

### 最適条件の探査

電池作製条件を変えて光電流量を測定することにより、タンパク質電池としての最適配置と条件を探査した。以下の条件を変えて測定を行った。

#### 酸化チタン粒子構成；

Solaronix社製のチタンペースト(Ti-Nanoxide)を用いて比較した。T/SP (15-20 nm アナターゼ、濃度 18wt%)；D/SP(15-20 nm+ 100nm アナターゼ、濃度 18wt%)；T600/SC(15-20 nm アナターゼ、濃度 7wt%、スピコート用)。同条件での光電流量を比較し、本試験条件では D/SP が最も高い光電流が得られることがわかった。

#### 塗布方法；

チタニア粒子の塗布方法としてはドクターブレード法とスピコート法を試みたが、前者の塗布方法でより高い電流値が得られた。

#### 酸化チタン膜厚；

ドクターブレード法において、酸化チタン膜厚を変えて比較した。厚さが 12 μm 以上では、加熱時の体積変化により粒子がガラス板から分離した。それ以下で制御可能な 4-8 μm の範囲では、最も薄い 4 μm で最大電流値が得られた。

#### 電解質溶液；

電解液はヨウ素を含む電解液で、AN-50 (Solaronix)と PECE-K01(ペクセル・テクノロジーズ)で比較を行った。前者は低い印加電圧範囲で高電流値が得られるが、比較測定では広い印加電圧範囲で光電流が得られる後者を用いた。

タンパク質吸着時間；

酸化チタン粒子上にタンパク質を吸着維持した後、未吸着分を水洗した。吸着維持時間は4-7日程度が最も効果的であった。

#### 光捕集タンパク質増感光電池の特性

これら探査により得られた本試験における最適電池構成における電池諸特性を測定した。ここでの電池構成は、酸化チタン膜厚  $4\mu\text{m}$ 、粒子構成アナターゼ  $15\text{-}20\text{nm}+100\text{nm}$ 、塗布ドクターブレード法、タンパク質吸着時間4-7日間、電解液 PECE-K01、である。図3に増感タンパク質電池に対する照射により生じた光誘起起電力、図4に誘起光電流を示す。それぞれ、光照射により応答が見られている。図4に示した光電流の照射時と非照射時の値の差から正味の光電流値を評価し、印加電圧依存性を図5(増感)にプロットした。同様にフィコシアニンタンパク質をつけていない場合(ブランク)の同様の値もプロットしている。このように、タンパク質を用いた増感効果が確認された。図6に照射光路に透過波長幅  $50\text{nm}$  のバンドパスフィルター(Edmond optics)を配置して測定した光電流量の励起波長依存性を示す。それぞれ、タンパク質増感した場合(増感)としない場合(ブランク)の結果を示す。増感した場合には、 $\sim 650\text{nm}$  までの波長範囲で増感効果により電流の増加が見られていることがわかる。図7に電位掃引により得られた、増感電池の電流 - 電圧特性を示す。それぞれタンパク質増感の照射、非照射、ブランクの照射、非照射の場合の結果である。本結果から、本条件における増感電池に関して、開放電圧  $V_{oc}=0.63\text{V}$ 、曲線因子  $ff=0.50$ 、光電変換効率  $\approx 0.015\%$  が得られた。図8は、入射光量依存性であり、光量にほぼ比例した電流出力が得られることがわかった。また、レーザーダイオード( $635\text{nm}$ )を用いた連続照射試験では、数時間程度で電流量の減少が観測され、現在の電池構成では耐久性に課題が残ることが把握できた。

以上により光捕集タンパク質を増感物質に用いた太陽電池に関して、増感物質としてのタンパク質開発を行い、また、太陽電池としての最適作成法の開発および光電池諸特性の測定を行い、光捕集タンパク質増感太陽電池の開発を行った。本研究の範囲では、最適条件においても変換効率は従来の色素増感太陽電池などと比べて非常に低く、また、安定性においても課題があることがわかった。今後の人工タンパク質開発による増感物質としての効率や安定性などの向上が期待される。

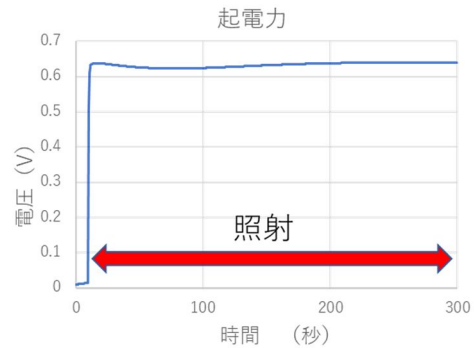


図3 光誘起起電力の例,電流0mA

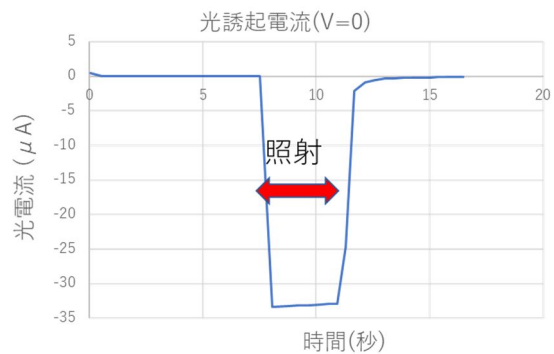


図4 光電流の例,電圧0V

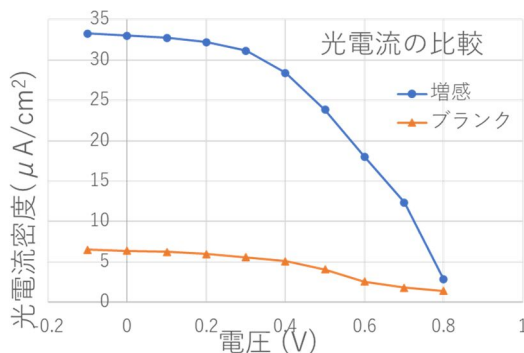


図5 光電流の電圧依存

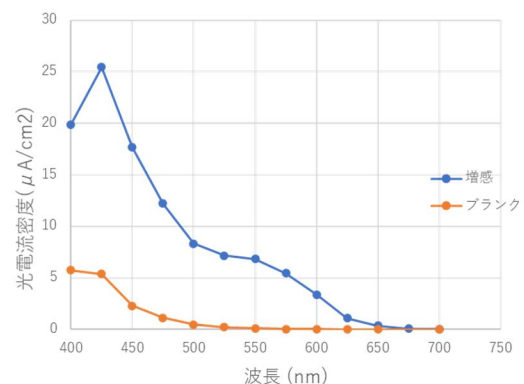


図6 光電流の波長依存

#### < 引用文献 >

Engel G. S. et al, Evidence for wavelike energy transfer, Nature, 446, 2007, 782-786  
 田中成典、量子生命科学の展望、実験医学、35、2017、2423-2427

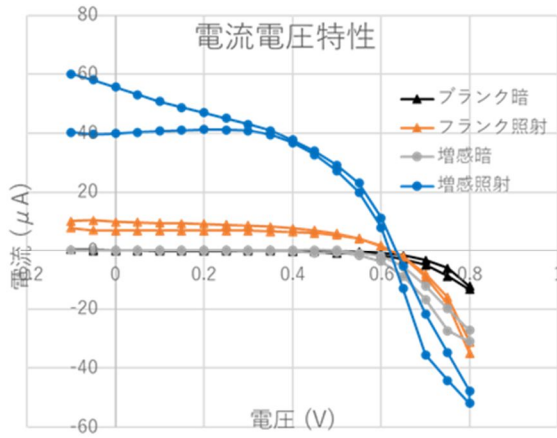


図7 電流電圧特性

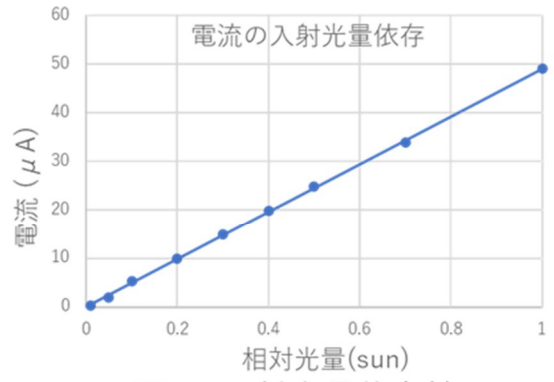


図8 入射光量依存性



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田村浩司, 清水瑠美, 安達基泰, 田口富嗣, 大場弘則
2. 発表標題 Photovoltaic properties of solar cell sensitized with light-harvesting protein complex for potential energy harvesting devise
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020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
研究分担者	安達 基泰  (ADACHI Motoyasu)  (60293958)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・量子生命科学領域・上席研究員（定常）    (82502)	

	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
研究協力者	清水 瑠美  (SHIMIZU Rumi)		

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
---------	---------