

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05691

研究課題名（和文）光合成材料を活用したバイオ光エネルギー変換デバイスの開発

研究課題名（英文）Development of photoenergy conversion using photosynthetic materials

研究代表者

永田 衛男（Nagata, Morio）

東京理科大学・工学部工業化学科・准教授

研究者番号：00756778

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）：光合成材料（クロロフィル含有タンパク質）は、太陽光と水と少しの栄養で培養できるため、環境への負荷が小さく、安全で枯渇の心配のないエネルギー源として利用が期待できる。これをエネルギー源として活用するために、より広範囲の波長の光を吸収させることが必要である。この問題を解決するために、我々はアンテナ色素として蛍光体およびアップコンバージョン発光体を光合成材料と組み合わせることにより、より広範囲の光を吸収できるバイオ太陽電池を作成した。蛍光体の導入でその効率は増加し、近赤外光レーザーでの励起で光電流を確認することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光合成材料は、環境への負荷が小さく、安全で枯渇の心配のないエネルギー源として利用が期待できるが、緑色や近赤外の光を吸収できない。今回、人工的に光捕集できる色素を組み合わせることにより、太陽電池の電流値の向上が確認できた。特に800 nm以上の近赤外光は、太陽光の約49%を占めるにも関わらず、植物および人工系においても現在ほとんど利用されていない。今回の知見を生かして、よりよい光エネルギー変換デバイスの開発が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Photosynthetic materials offer the potential as a sustainable energy source. However, it is unable to absorb green or near-infrared light. Therefore, the photosynthetic materials were combined with fluorescent dyes and upconversion material as light harvesting complex. The efficiency of the bio solar cell increased by introducing fluorescent dyes. The device was able to generate photocurrent through excitation with near-infrared light lasers.

研究分野：光化学

キーワード：バイオ太陽電池 光合成材料 アップコンバージョン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年の化石燃料枯渇や原発の安全性といった諸問題から、安全で持続可能なエネルギー生産が求められている。このようなエネルギー生産は地震が多く資源小国であるわが国には必須といえる。これまで我々は安全で枯渇の心配のない未来のエネルギー源として期待されるバイオ材料を用いた光エネルギー変換を研究している。バイオ材料をエネルギー源として活用するために、広範囲の波長の光を吸収させることに着目して研究を行っている。最近では本来緑色の光を吸収できない光合成材料への人工光捕集系色素の複合を、電極上や、バイオ光水素発生、バイオ太陽電池で行っており、その有用性を報告してきた。しかしながら、800 nm 以上の近赤外光は、太陽光の約 49%を占めるにも関わらず、植物および人工系においても現在ほとんど利用されていない。我々は、アップコンバージョン材料を応用することで、これまで不可能であった近赤外光からの光エネルギー変換ができるのではないかと考え、本研究を着想した。

2. 研究の目的

本研究では、「光合成材料を用いた高効率光エネルギー変換」として、蛍光体およびアップコンバージョン材料を応用することで可視光のみならず近赤外光を利用したバイオ光水素発生およびバイオ太陽電池を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

光合成材料には *Thermosynechococcus vulcanus* (*T. vulcanus*)由来の PSI を使用し、人工アンテナとしての蛍光体はペリレンジイミド誘導体 PTCDI (N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide)を使用した。アップコンバージョン材料は、ポリスチレンなどのポリマー材料へ Er^{3+} , Yb^{3+} : NaYF_4 を内包したものをを用いた。ポリマーで被覆することにより、孔サイズの均一化、光合成材料の吸着サイトの増加が可能になる。FTO 電極上に酸化チタンペーストとアップコンバージョン材料を混合、ペースト、焼結という簡単な手順で基板を作成した。その電極に藻類から単離した PSI (クロロフィルとタンパク質複合体) を吸着した。対極に Pt 電極、電解液にヨウ素を含むイオン液体を用いてバイオ太陽電池を作成した。作製したバイオ太陽電池は、IPCE (Incident photon-to-current conversion efficiency) スペクトルと、I-V 測定により太陽電池性能を評価した。

4. 研究成果

使用する PSI 溶液を 2% リンタンゲステン酸水溶液によってネガティブ染色を行い、TEM 測定を行ったところ、20 nm 程度の三量体構造がみられ、その大きさから PSI 三量体であることが分かった。

PTCDI と PSI の吸収・蛍光スペクトルから色素タンパク質複合体である PSI は、その複合体内部に含まれる色素由来の吸収を示した。Chl a 由来の吸収である 440 nm と 680 nm のピーク、およびカロテノイド由来の吸収である 500 nm 付近のピークがそれぞれ確認された。PTCDI は、500-600 nm の範囲に吸収をもち、550-700 nm の蛍光を発した。この蛍光範囲は、PSI の Chl a 由来の吸収と重なっていることから、PTCDI から PSI 内の Chl a へ、エネルギー移動することが予想される。作製した TiO_2 光電極上での吸収スペクトルからも PTCIDI と PSI 由来の吸収ピークが確認され、PTCDI と PSI がともに TiO_2 上に存在していることを示した。

溶液中における PTCIDI から PSI へのエネルギー移動に関する評価を行った。PTCDI 溶液中に PSI を滴下していったときの消光の変化調べた。PTCDI の蛍光は、溶液中の PSI 濃度が上昇するにしたがって減少することが示された。Stern-Volmer plot から PSI の濃度に対して線形的に消光していることがわかった。これは PSI が PTCIDI の消光剤としてはたらいっていることを示している。

電極上における蛍光スペクトルは ZrO_2 を用いて確認した。 ZrO_2 は表面状態が TiO_2 と類似しており、CB 下端が TiO_2 よりも約 1.3 eV 高い位置にあるため、 TiO_2 電極上物質の蛍光測定のためのモデル電極として使用されている。540 nm 光照射下における PTCIDI- ZrO_2 基板の蛍光スペクトルをみると、600 nm と 680 nm 付近の 2 つのピークが確認された。600 nm のピークは、PTCDI 単量体の蛍光ピークであり、クロロホルム溶液中の蛍光ピークとほぼ一致している。一方、680 nm にピークをもつ蛍光は、ペリレンジイミド誘導体の典型的な - スタッキングによるエキシマ - 発光である。この結果は、アンカー基をもたない PTCIDI が重なった状態で金属酸化物表面に

吸着していることを示唆している。また PSI を複合した PTCDI/PSI-ZrO₂ 基板では、PTCDI の単量体由来の蛍光、およびエキシマー由来の蛍光の減少がみられた。PTCDI-ZrO₂ 基板と PTCDI/PSI-ZrO₂ 基板の吸収スペクトルから、PTCDI の量はほとんど変化していないことから、基板上において、PTCDI が PSI によって消光されたことを示す。この結果は、PTCDI から PSI へ直接、または間接的なエネルギー移動が起きていることを示唆している。

作製した光電極と Pt 対極を用いてバイオ太陽電池を作製した。電解液には、タンパク質の変性を防ぐためにヨウ素レドックス系のイオン液体電解液を使用した。太陽電池性能として IPCE 測定と AM1.5G 擬似太陽光照射下で J-V 測定を行った。PSI-TiO₂ 電極を用いた太陽電池では、680 nm 付近にピークをもつ IPCE スペクトルが得られた。このスペクトルは PSI の吸収スペクトルと一致していることから、PSI によって光電変換が行われたことを示している。PSI バイオ太陽電池は、P700 サイトで励起された電子が A0、A1 を経由して鉄硫黄クラスターに移動し、TiO₂ に注入されることで発電する。PTCDI-TiO₂ 電極を用いた太陽電池においても同様に、吸収スペクトルと一致する範囲において IPCE スペクトルを得られており、PTCDI から TiO₂ への電子注入が起きていることがわかる。注目すべきことに、PTCDI/PSI-TiO₂ 光電極を用いた太陽電池では、450-750 nm の範囲で大きな IPCE の向上がみられた。この範囲は、PTCDI/PSI-TiO₂ 光電極の吸収範囲と一致しており、太陽光スペクトルの高輝度部分を使用して電力を生み出すことができているといえる。IPCE スペクトルをみると PTCDI/PSI による発電は、PTCDI と PSI のそれぞれによる直接の発電を足し合わせたものよりも大きい。このような特徴は、人工アンテナを応用した DSSC に関する研究で見られたような、エネルギー移動による発電を示唆している。つまり、PTCDI で吸収された光子は、エネルギー移動によって PSI に移動して電子へと変換されていると示唆される。

同様に酸化チタンペーストにアップコンバージョン材料を様々な量で混合した。均一なサイズのポリマーが、酸化チタン焼成時に燃焼することから、酸化チタン表面に 20nm 程度の PSI 三量体が吸着できる孔ができるため、その吸着量が増加することを確認した。IV カーブ (図 1) よりアップコンバージョン (UC) を含んだ場合にその変換効率が增加した。しかしながら、IPCE 測定では、明確な近赤外光での吸収は確認されなかった。通常の AM1.5 の光源に比べて強度の強い 980nm レーザーを用いた場合、その光電流が確認された。今回用いたアップコンバージョン材料では強度の強い光が必要であると示唆された。

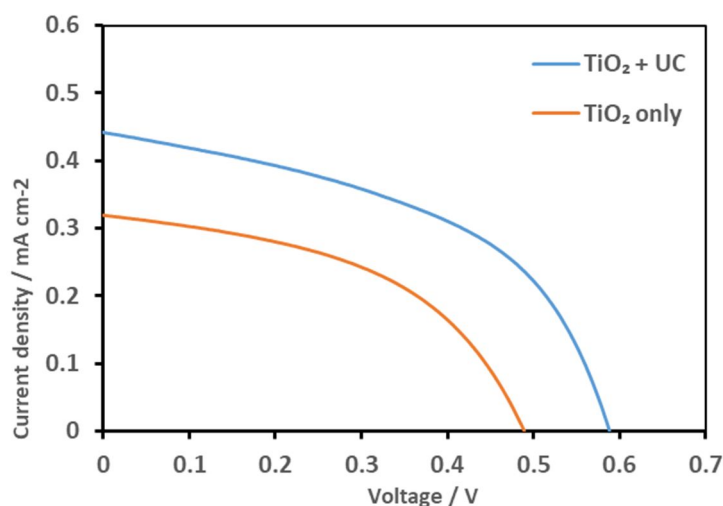


図 1. アップコンバージョン材料を含んだバイオ太陽電池の IV カーブ

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1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 Yuya Takekuma, Nobuhiro Ikeda, Keisuke Kawakami, Nobuo Kamiya, Mamoru Nango, and Morio Nagata	4. 巻 10
2. 論文標題 Photocurrent generation by a photosystem I-NiO photocathode for a p-type biophotovoltaic tandem cell	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 15734-15739
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0RA01793K	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 長川 遥輝, 永田 衛男	4. 巻 95
2. 論文標題 光合成から学ぶ光触媒を用いたエネルギー変換	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 色材協会誌	6. 最初と最後の頁 269-274
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4011/shikizai.95.269	査読の有無 無
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5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 小幡尚矢, 永田衛男
2. 発表標題 レドックスポリマーを用いたバイオ太陽電池の開発
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 栢沼秀至, 永田衛男
2. 発表標題 固体型色素増感太陽電池の作製と使用色素の検討
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuta Kawamura and Morio Nagata
2. 発表標題 Increased photoelectrochemical performance of bio-solar cell using porous electrode made by mixed paste of TiO ₂ and polystyrene-ball
3. 学会等名 Pacifichem 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuya Takekuma, Morio Nagata
2. 発表標題 Increased Light Harvesting in Photosystem 1-Based Biophotovoltaics with Artificial Antenna
3. 学会等名 PRiME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本竜也, 永田衛男
2. 発表標題 光合成材料を用いたバイオ太陽電池の作製と評価
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Nagata Lab. ホームページ https://www.rs.tus.ac.jp/nagatalab/

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