

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15296

研究課題名（和文）人工光合成を志向した光駆動電子輸送ハイドロゲルの開発

研究課題名（英文）Development of light-driven electron transport hydrogel for artificial photosynthesis

研究代表者

榎本 孝文（Takafumi, Enomoto）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・特任研究員

研究者番号：80865577

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではハイドロゲルマトリクス中に色素及び電子受容体を配置した人工的な電子輸送系を構築し、色素と電子受容体との連続的な光誘起電子移動を利用したミリメートルオーダーでの光電子輸送を達成することを目的とした。研究期間の全体を通じて、ベースとなる電子貯蔵ゲルの作成、ベースゲルへの位置選択的な分子修飾手法の開発、電子輸送高分子を用いた水素発生触媒反応、という3つのコア技術に関する検討が達成された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年のエネルギー問題を背景に、太陽光のエネルギーを用いて有用な化学エネルギー源を合成する“人工光合成”に関する研究が広く行われている。本課題で開発した電子輸送ハイドロゲルによって、人工光合成反応で用いられる分子性触媒に広く応用可能な反応プラットフォームのコンセプトが示された。本研究の推進によって、電子貯蔵能・光補修能・触媒機能といった、人工光合成反応に必須である各種要素をハイドロゲルマトリクス内に配置する方法論が確立されており、その波及効果・学術的価値は極めて高いと確信する。

研究成果の概要（英文）：The goal of this study was to construct an artificial electron transport system with dyes and electron acceptors in a hydrogel matrix and to achieve millimeter-order photoelectron transport using continuous photoinduced electron transfer between dyes and electron acceptors. Throughout the research period, three core technologies were achieved: preparation of electron storage gels, development of selective molecular modification methods for the base gels, and development of catalytic hydrogen evolution reactions using the electron-transport polymers.

研究分野：光化学

キーワード：人工光合成 ハイドロゲル 水素発生 ビオロゲン 白金ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

近年のエネルギー問題を背景に、太陽光のエネルギーを用いて有用な化学エネルギー源を合成する“人工光合成”に関する研究が広く行われている。天然の光合成系においては、光合成色素の光吸収によって生成した酸化/還元力はチラコイド膜内に配置された電子伝達系を介して直ちに空間的に分離され、酸化/還元生成物は膜の内外に隔離された状態で生じる(図1)。一方、均一系における人工光合成では反応に関与する色素や触媒が拡散現象によって均一化しているため、酸化/還元生成物が同一の系中に生成してしまうという問題がある。以上に示した学術的背景から、効率的な人工光合成産物の回収を実現するために、酸化/還元生成物をそれぞれ隔離された状態で得る手法の開発が重要である。

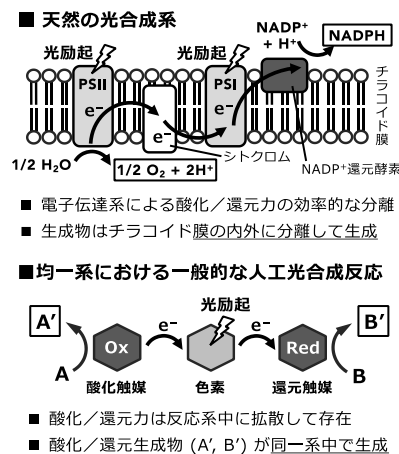


図1. 天然の光合成と人工光合成

2. 研究の目的

上述の研究背景から、本研究では hidroゲルマトリクス中に色素及び電子受容体を配置した人工的な電子輸送系を構築し、色素と電子受容体との連続的な光誘起電子移動を利用したミリメートルオーダーでの光電子輸送を達成することを目的とした。この光電子輸送ゲルをシート状に成形した光電子輸送シートを調製し、片面に酸化触媒、もう一方の面に還元触媒を担持することで、酸化/還元反応をそれぞれ隔離された空間で駆動可能な人工光合成システムを構築する(図2)。本研究は hidroゲルを人工的な電子輸送系を構築するためのマトリクスとして用いるだけでなく、ゲルの“成型性”を利用することで酸化/還元生成物を空間的に分離して回収可能なシート状人工光合成デバイスを開発する試みであり、類似の着想に基づく研究は皆無である。また、本課題で検証する戦略は均一系触媒に広く応用可能な反応プラットフォームを与えるものであり、その波及効果・学術的価値は極めて高いと確信する。本研究目的を達成するために、触媒担持サイトを含有する電子輸送 hidroゲルの合成、電子輸送 hidroゲルへの部位選択的修飾と機能評価、電子輸送高分子の水素発生機能評価という3つの課題を設定し、研究を推進した。

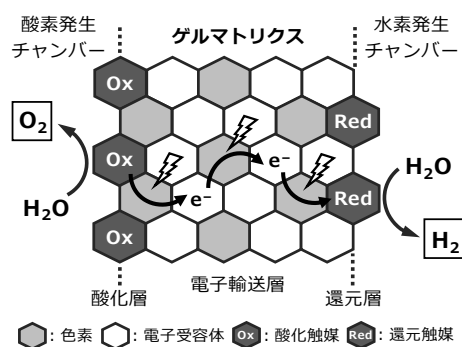


図2. 本研究で目的とする人工光合成ゲルマトリクスの概要

3. 研究の方法

課題1: 触媒担持サイトを含有する電子輸送 hidroゲルの合成

本研究課題では、電子受容部位と後修飾のための触媒担持サイトを併せ持つ hidroゲルの合成を行った。電子受容部位としてビオロゲン骨格を有するモノマーを選択し、これを *N,N*-ジメチルアクリルアミド、アミノ基を有する *N*-(3-アミノプロピル)メタクリルアミド、および架橋剤であるメチレンビスアクリルアミドと共重合することで、目的の hidroゲルを得た。

課題2: 電子輸送 hidroゲルへの部位選択的修飾と機能評価

本課題では、課題1で開発した電子輸送 hidroゲルに関する知見を利用し、シート状に成形した光電子輸送ゲルに対して合成後修飾を行うことで、ゲルシートの特定の部位のみに目的の触媒を担持することを試みた。具体的には、触媒担持サイトを有する電子輸送ゲルを、活性エステル基を有するトリスピリジンルテニウム錯体の溶液に短時間接触させ、表層だけに本錯体が担持された光電子伝達ゲルの調製を行った。また、電子輸送 hidroゲルを白金ソースであるテトラクロロ白金(II)酸カリウムの水溶液に短時間浸漬させた後に、化学還元剤である hidroサルファイトナトリウムの水溶液を含浸することで、ゲルの表層のみでテトラクロロ白金(II)酸カリウムの還元を行い、表層にのみ白金ナノ粒子が担持されたゲルの作成を試みた。白金ナノ粒子はビオロゲンと協同することで良い水素発生触媒として作用することが知られている。

課題3：電子輸送高分子の水素発生機能評価

本研究課題では、電子輸送高分子を利用した水素発生反応に関する検討を行った。この電子輸送高分子はポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)を主鎖とする高分子に、ビオロゲン誘導体を導入したものである。ビオロゲン類縁体は水素発生触媒である白金ナノ粒子の共存下において、貯蔵していた電子を消費しながら効率的に水素分子を生成することが知られていることから、今回はこの電子伝達高分子と白金ナノ粒子の共存下における水素発生機能に関して検討した。具体的には、不活性雰囲気下、酢酸バッファー中において、電子伝達高分子と白金ナノ粒子を共存させた条件で、還元剤であるヒドロサルファイトナトリウムを添加し、気相をガスクロマトグラフィーによって分析することによって、触媒反応に伴う水素の発生を追跡した。

4. 研究成果

課題1：電子輸送ハイドロゲルの合成

得られたハイドロゲルを、化学還元剤であるヒドロサルファイトナトリウムを含む水溶液に含浸させたところ、ビオロゲンの還元由来する色の変化（無色から青色）が観測された。これは、新たに作製したハイドロゲルがビオロゲン部位の酸化還元由来する電子受容能を有することを示している。

課題2：電子輸送ハイドロゲルへの部位選択的修飾

触媒担持サイトを含有する電子輸送ハイドロゲルを、活性エステル基を有するトリスビピリジニルテニウム錯体の溶液に含浸し、ゲル内部のアミノ基と縮合させることで、表面のみに色素部位を併せ持つハイドロゲルを作製した（図3a）。このゲルの切片を共焦点レーザー顕微鏡によって観察したところ、確かにゲル表面60 μm のみにトリスビピリジニルテニウム錯体が担持されていることが確認できた（図3b）。

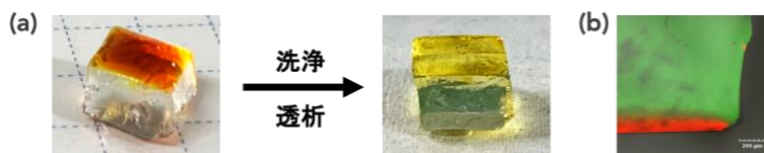


図3. 照射前後の色素担持電子輸送ハイドロゲル



図4. 照射前後の色素担持電子輸送ハイドロゲル

作成したルテニウム色素担持ゲルの切片に対して、犠牲還元剤であるアスコルビン酸ナトリウムをふくむ水溶液中で光を照射したところ、色素を含むゲル表層部分において、照射に伴うゲルの顕著な青変を確認した（図4）。この結果から、作製したゲルが照射に伴う電子移動反応によって、ゲル内部に電子を貯蔵する能力を有していることが示された。

また、触媒担持サイトを含有する電子輸送ハイドロゲルをテトラクロロ白金(II)酸カリウムの水溶液に短時間浸漬させた後に、化学還元剤であるヒドロサルファイトナトリウムの水溶液に含浸すると、このゲルの表面が直ちに黒色に変化する事が明らかになった。これは白金イオンの還元に伴う白金ナノ粒子の生成によるものであり、水素発生触媒である白金ナノ粒子をゲル表面のみに担持することにも成功した。

課題3：電子輸送高分子の自己集積挙動

不活性雰囲気下において、ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)を主鎖とする電子輸送高分子の酢酸バッファー溶液に、化学還元剤であるヒドロサルファイトナトリウムを添加すると、溶液が直ちに濃紫色に変化した後に、ゆっくりと無色になる過程が観察された。これは、まず電子輸送高分子中のビオロゲンが還元剤によって還元された後に、この電子が水素発生反応によって消費されていったことを示唆している。反応後の気相をサンプリングし、ガスクロマトグラフィーによって分析を行ったところ、水素分子の生成を確認した。このことから、確かにこの高分子が水素発生反応のための電子メディエーターとして作用していることが示唆された。また、興味深いことに、この電子輸送高分子は水素発生反応の進行に伴って特異的な自己集合挙動を示すことも一連の検討の中で明らかになった。

研究期間の全体を通じて、ベースとなる電子貯蔵ゲルの作成、ベースゲルへの位置選択的な分子修飾手法の開発、電子伝達高分子の触媒反応への応用、という3つのコア技術に関する検討が達成された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Lee Won Seok, Enomoto Takafumi, Akimoto Aya Mizutani, Yoshida Ryo	4. 巻 14
2. 論文標題 Fabrication of Comb-type self-oscillating gels by atom transfer radical polymerization for controlling autonomous swelling/deswelling behavior	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 NPG Asia Materials	6. 最初と最後の頁 12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41427-022-00360-0	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 Nishimoto Taihei, Enomoto Takafumi, Lin Chia-Hsuan, Wu Jih-Guang, Gupit Caidric Indaya, Li Xiang, Luo Shyh-Chyang, Akimoto Aya Mizutani, Yoshida Ryo	4. 巻 18
2. 論文標題 Construction of a nano-phase-separated structure on a hydrogel surface	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 722 ~ 725
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1SM01659H	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 該当する
1. 著者名 Lee Won Seok, Enomoto Takafumi, Akimoto Aya Mizutani, Yoshida Ryo	4. 巻 10
2. 論文標題 Region-dependent volumetric oscillation of self-oscillating gels with gradient transducers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry B	6. 最初と最後の頁 9887 ~ 9895
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2TB01838A	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 -
1. 著者名 Lee Won Seok, Enomoto Takafumi, Akimoto Aya Mizutani, Yoshida Ryo	4. 巻 19
2. 論文標題 Fabrication of submillimeter-sized spherical self-oscillating gels and control of their isotropic volumetric oscillatory behaviors	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 1772 ~ 1781
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2SM01604D	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36件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 榎本孝文, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 工光合成回路を内包する高分子システムの自己集合挙動
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 小野貴裕, 榎本孝文, 小野田実真, 上木岳士, 玉手亮多, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 RAFT重合誘起自己組織化(RAFT-PISA)によるプロトン供給部位を内包した新規コアシェル型自励振動高分子の作製
3. 学会等名 第33回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 リーウォンソク, 榎本孝文, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 自励振動ゲルの階層化による振動挙動の同期現象
3. 学会等名 第33回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 榎本孝文, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 ビオロゲン骨格を有する刺激応答性高分子の自己集合挙動
3. 学会等名 第33回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 秋元文, 中野雄斗, 榎本孝文, 西本泰平, Gao Ying, 太田裕治, 田中信行, 田中陽, Li Xiang, 柴山充弘, 吉田亮
2. 発表標題 アクリルアミド系ハイドロゲルにおいて含水率が接着力に及ぼす影響
3. 学会等名 第33回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 W. S. Lee, T. Enomoto, A. M. Akimoto, R. Yoshida
2. 発表標題 Capsule-shaped Self-Oscillating Gel with Cell-like Surface Fluctuation
3. 学会等名 The 2021 MRS Fall Meeting and Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 W. S. Lee, T. Enomoto, A. M. Akimoto, R. Yoshida
2. 発表標題 Capsule-shaped Self-Oscillating Gel with Cell-like Surface Fluctuation
3. 学会等名 The 43rd Annual Meeting of the Japanese Society for Biomaterials, The 8th Asian Biomaterials Congress (国際学会)
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 T. Enomoto
2. 発表標題 Core-crosslinked Polymer micelles as a Platform for Constructing Artificial Photosynthetic Systems
3. 学会等名 2021 Materials Research Society-Taiwan International Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 リーウォンソク, 榎本孝文, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 細胞膜のように周期的な膜揺動を示す中空カプセル型自励振動ゲル
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 小野貴裕, 榎本孝文, 小野田実真, 上木岳士, 玉手亮多, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 有機酸のみで駆動するシステムを目指した自励振動高分子の構造設計
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 内村黎央, 西本泰平, 榎本孝文, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 表面改質によるハイドロゲルの膨潤抑制
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 中野雄斗, 高穎, 西本泰平, 榎本孝文, 太田裕治, Li Xiang, 柴山充弘, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 アクリルアミド系ハイドロゲルの表面接着性に関する構造-物性-機能相関
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 西本泰平, 榎本孝文, 林家萱, 吳致廣, Gupit Caidric, Li Xiang, 羅世強, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 表面にナノ相分離構造を有するハイドロゲルの構造-物性相関解析
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 榎本孝文, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 コア架橋型ポリマーミセルのシェル部位を利用した光水素発生システムの構築
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 照井啓太, 榎本孝文, 八木俊介, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 自励振動ポリマーブラシ表面の電気化学的制御
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 秋元文, 高穎, 松川滉, 西本泰平, 中野雄斗, 内村黎央, 榎本孝文, Li Xiang, 太田裕治, 田中信行, 吉田亮
2. 発表標題 ハイドロゲル表面の機能制御
3. 学会等名 ロボティクス・メカトロニクス講演会2021
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 西本泰平, 榎本孝文, 林家萱, 吳致廣, Gupit Caidric, Li Xiang, 羅世強, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 含フッ素ポリマー導入表面を有するハイドロゲルの構造-物性相関
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 中野雄斗, 榎本孝文, 高穎, 太田裕治, Li Xiang, 柴山充弘, 田中信行, 田中陽, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 アクリルアミド系ハイドロゲルの表面接着性に関する構造-物性相関
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 リーウォンソク, 榎本孝文, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 異方的な振動挙動を示すグラジエント型自励振動ゲル
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 リーウォンソク, 榎本孝文, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 細胞膜のように周期的な膜揺動を示す中空カプセル型自励振動ゲル
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 小野貴裕, 吉澤俊輝, 榎本孝文, 小野田実真, 上木岳士, 玉手亮多, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 有機酸のみで駆動するシステムを目指した自励振動高分子の構造設計
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 榎本孝文, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 シェル部位を機能化したコア架橋型ポリマーミセルによる光化学反応場の構築
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 榎本孝文, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 高分子ミセルを利用した光化学反応場の構築
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 榎本孝文, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 重合誘起自己組織化を利用した光化学反応場の構築
3. 学会等名 第32回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 小野貴裕, 吉澤俊輝, 榎本孝文, 小野田実真, 上木岳士, 玉手亮多, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 BZ 反応における無機基質を内包した自励振動高分子の構造設計
3. 学会等名 第32回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 西本泰平, 榎本孝文, 林家萱, 吳致廣, 羅世強, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 フッ化炭素鎖導入表面を持つハイドロゲルの創製と構造-物性相関
3. 学会等名 第32回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Lee Won Seok, 榎本孝文, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 櫛型グラフト構造を導入した自励振動ゲルの創製と振動挙動の制御
3. 学会等名 第32回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 榎本孝文, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 コアシェル型ナノ粒子を利用した分子性触媒の集積化と光水素発生反応への応用
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 西本泰平, 榎本孝文, 林家萱, 吳致廣, 羅世強, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 表面グラフト重合を利用したフッ素コートハイドロゲルの創製
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Won Seok Lee, Takafumi Enomoto, Aya Mizutani Akimoto, Ryo Yoshida
2. 発表標題 Control of spatiotemporal behavior of self-oscillating gel by introducing comb-type and gradient structures
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 吉澤俊輝, 小野田実真, 上木岳士, 玉手亮多, 榎本孝文, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 酸化剤自己供給部位を有し自律的なゾル-ゲル振動を発現する自励振動ブロック共重合体の創製
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 榎本孝文, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 Dissipative Self-assembly of Stimuli-responsive Polymers Driven by Redox Catalysis
3. 学会等名 第71回高分子年次大会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 榎本孝文, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 触媒反応によって制御された刺激応答性高分子の散逸的自己集合
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 榎本孝文, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 散逸的自己集合を利用した高分子集合体の時空間構造制御
3. 学会等名 第34回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 榎本孝文, 秋元文, 吉田亮
2. 発表標題 人工光合成反応を利用した高分子集合体の時空間構造制御
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 Takafumi Enomoto
2. 発表標題 Integrative Study of Chemical Reactions and Self-assembly Toward Artificial Life
3. 学会等名 RIKEN Seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年～2023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
---------	---------