

持続可能な社会の実現を目指した太陽光
エネルギー利用研究の現状と課題
～次世代放射光に期待する役割 :
次世代エネルギー源としての人工光合成

さきがけ「光エネルギーと物質変換」研究総括
首都大学東京 戦略研究センター
教授 井上 晴夫

背景と課題

* エネルギー資源

化石資源(石油、石炭、天然ガス、その他)

太陽光(水力、光合成、太陽電池、人工光合成)

原子力 地熱 潮力 風力

* 炭素資源

化石資源(石油、石炭、天然ガス、その他)

太陽光(バイオマス、人工光合成(CO₂固定))

* 地球温暖化

* 大気環境などの物質環境問題

取り組みの姿勢

* 持続する社会の視点

* 安全保障の視点

自給可能な 資源

エネルギー

炭素

元素

科学技術による安全保障と持続する社会

* 社会の選択肢

あらゆる可能性を追求

国

企業

大学

学術の根本

個人

取り組みの姿勢と進むべき方向

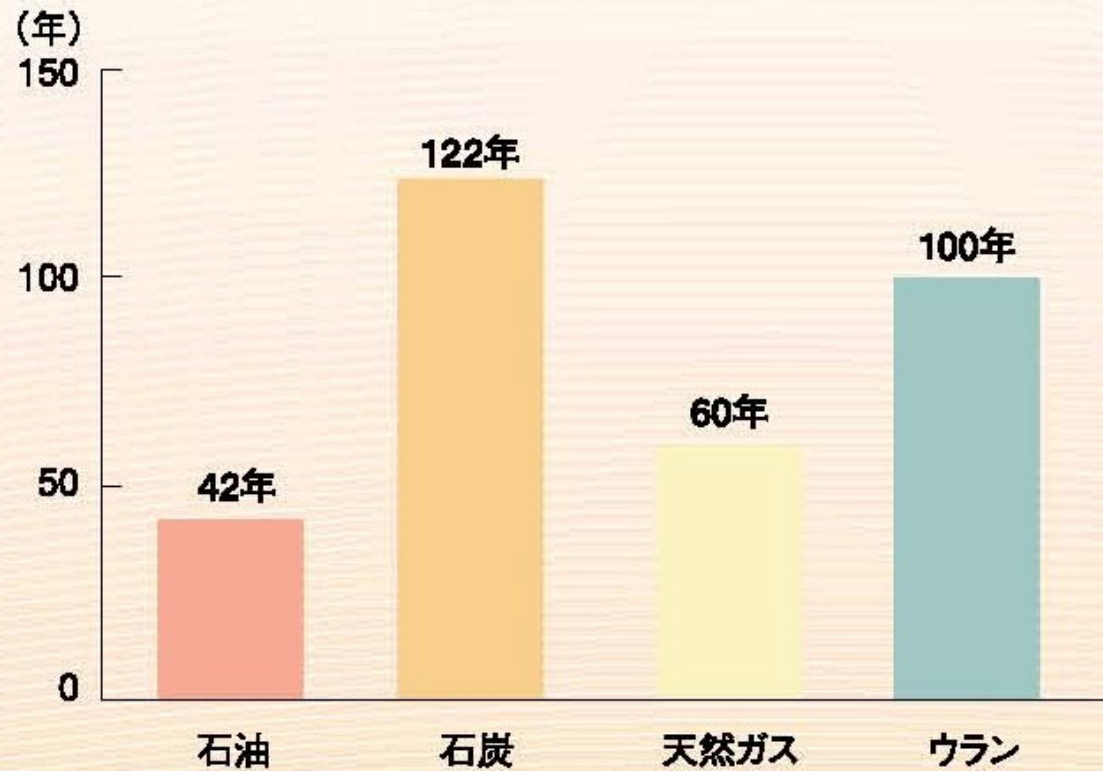
- ・ エネルギー問題は同時に**安全保障問題**でもある。限られたエネルギー資源(化石資源)を奪い合うのではなく、無限に近い**太陽光エネルギー**の利用と**固定化法**を人類の叡智として互いに共有することが最も大事である。
- ・ 上記の4つの課題はエネルギーを化石資源に依存している限り互いに強く関連し、「一方を改善すれば他方が悪化する」いわば互いに**トレードオフ**の関係になっていることから本質的な解決は極めて困難とされてきた。
- ・ 最も有望な解決策として、**エネルギー基盤**を化石資源から**太陽光などの自然エネルギー**に転換していくことにより、その**トレードオフ**関係を解消し得るものと期待されている。

化石燃料は限りある資源

■ 世界のエネルギー資源可採年数2008 (図-18)

出所:BP統計2009 (石油、天然ガス、石炭:2008)

OECD/NEA-IAEA Uranium 2007 (ウラン2007年)



$$\text{可採年数} = \frac{\text{確認可採埋蔵量}}{\text{年間生産量}}$$

太陽光エネルギー (J/Year)

- 地球表面への照射量 3.0×10^{24} **1×10^4**
- 人類のエネルギー消費量 3.0×10^{20} **1**
- 光合成量(地球の総量) 3.0×10^{21} **10**
- 全化石資源量 太陽光10日分 **300**

↑ エネルギー資源の

太陽光: 1.2×10^5 TW
人類の 用エネルギー
: 15 TW

人工光合成は次世代エネルギーの本命

環境軸

太陽電池

Si など

色素増感

有機薄膜 など

太陽光エネルギーを電
気エネルギーに変換。

人工
光合成

太陽光エネルギー
を物質(水素や炭
水化物)に化学変
換して貯蔵。

必要な時に必要な
量を取り出せる。

原子力

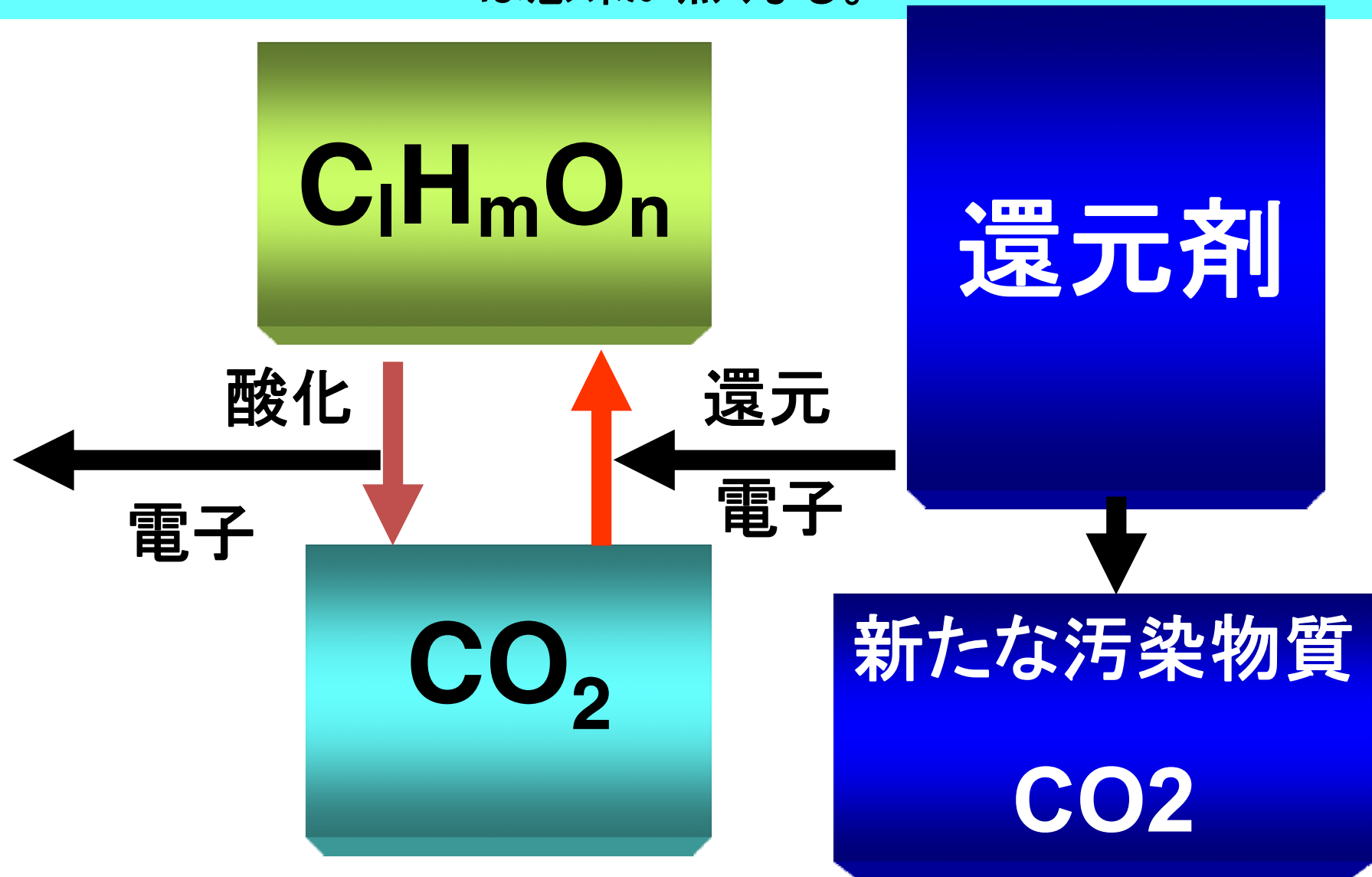
夜間電力の化学変換

石油

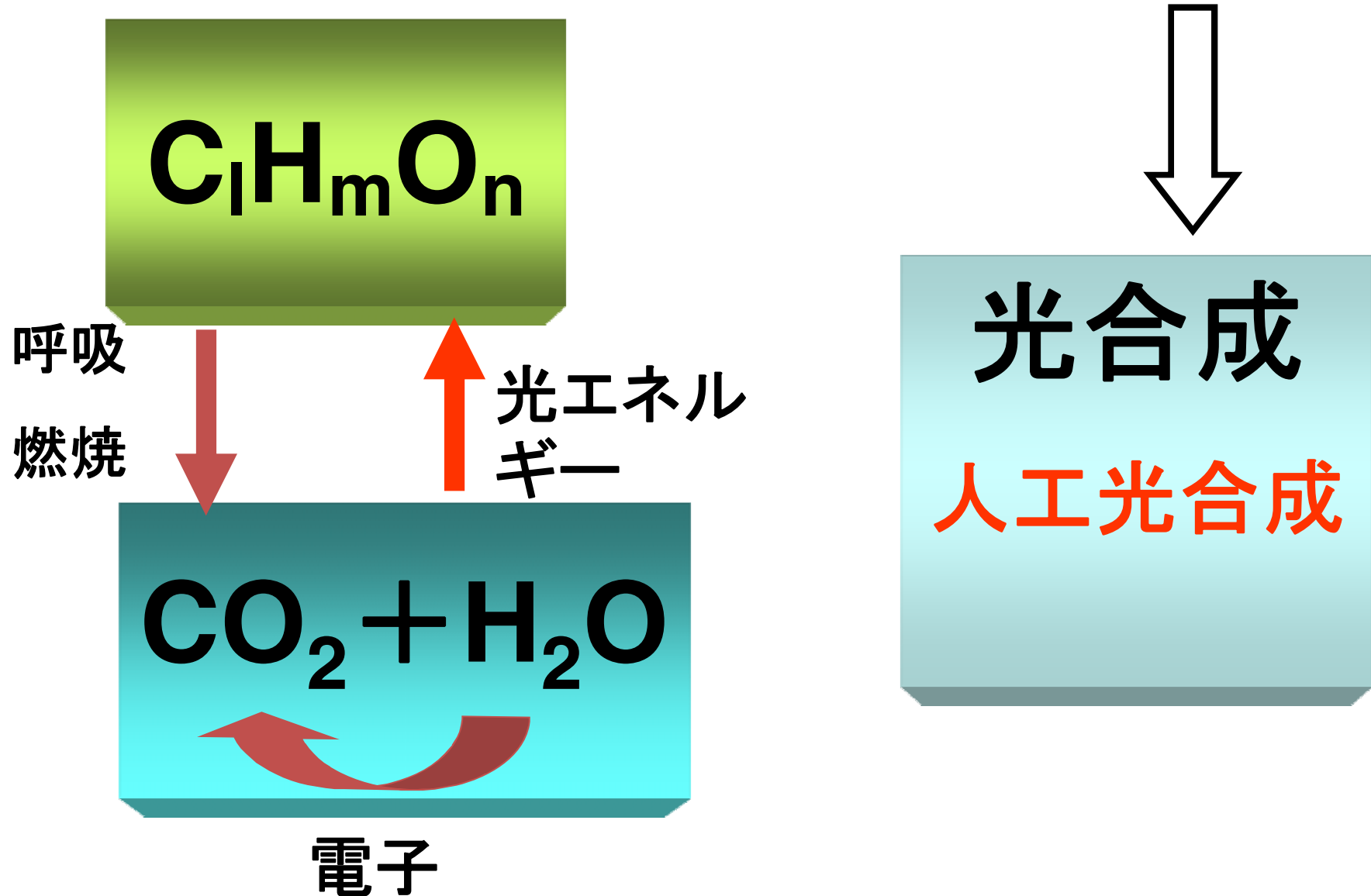
化石資源

時間軸

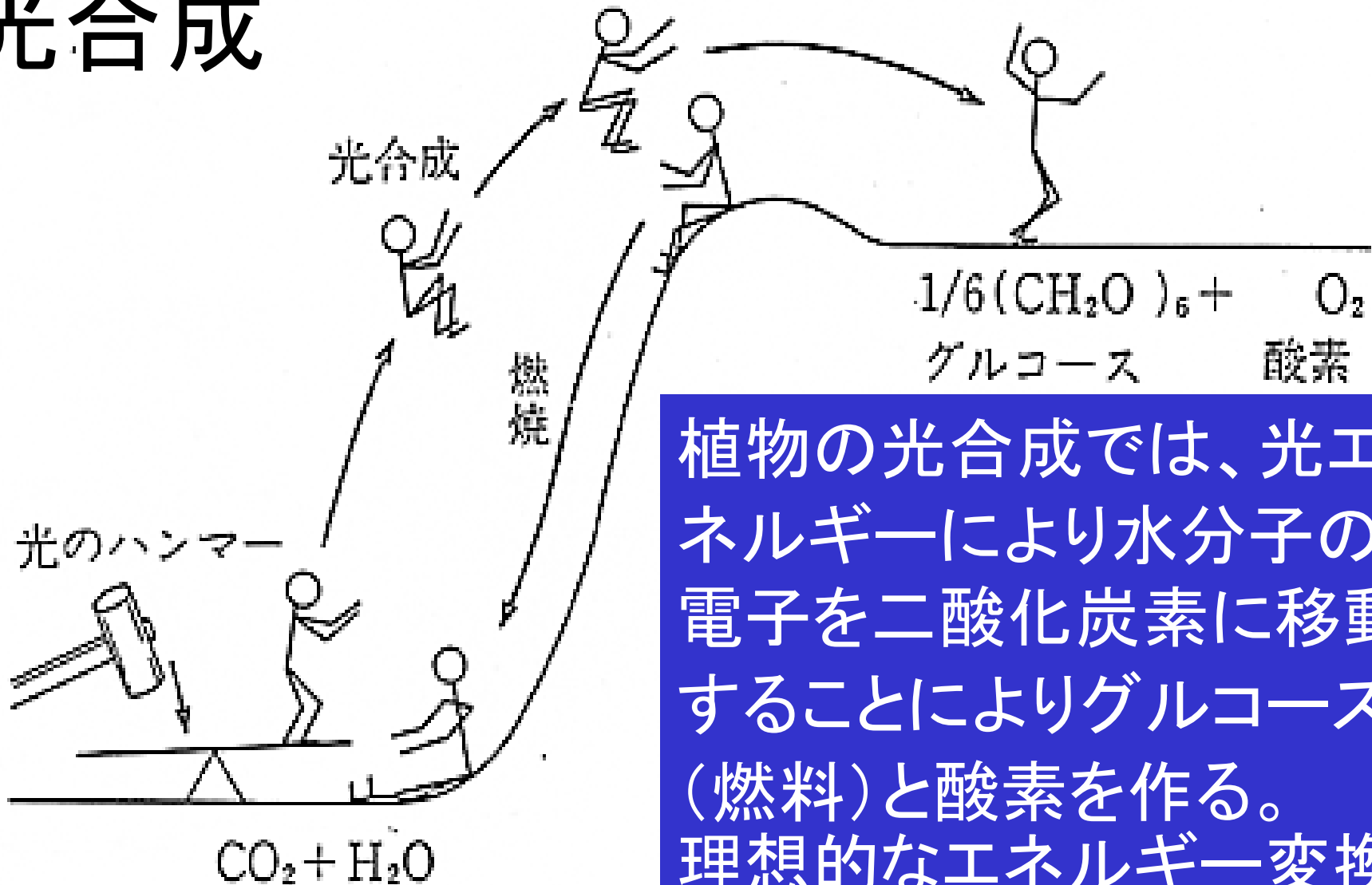
二酸化炭素を化学的に固定するには還元剤(電子源)が必要である
しかし固定化するための還元反応が新たな汚染物質を生成するので
は意味が無くなる。



エネルギー的にも
物質循環の視点からも理想的なシステム



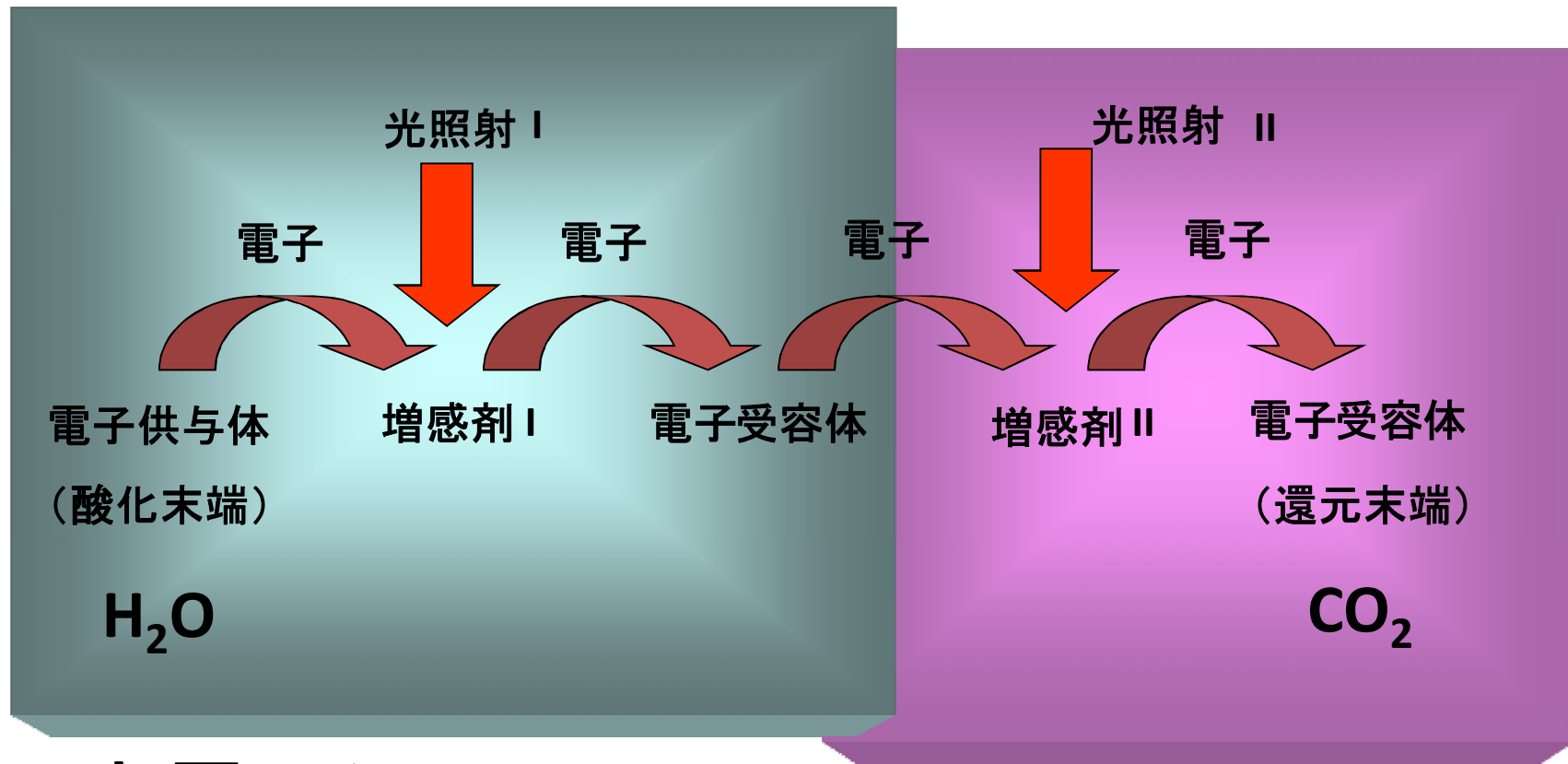
光合成



植物の光合成では、光エネルギーにより水分子の電子を二酸化炭素に移動することによりグルコース（燃料）と酸素を作る。
理想的なエネルギー変換

図4-1 山の上に飛び上がる「光合成」と山の上からすべり落ちる「燃焼」

太陽電池と人工光合成



水電子源

二酸化炭素の還元

次世代のエネルギー資源として、化石資源が尽きる恐れが具体化すると予想される数10年後に備えて、太陽光エネルギーを直接電力に変える太陽光発電と太陽光エネルギーを用いて CO_2 と水を原料とし水素の生成や CO_2 の化学固定など化学エネルギーに変換する人工光合成・有用物質の生産が期待されている。

新エネルギー獲得へのアプローチ

電力生成

太陽電池：Si, 量子ドット、化合物半導体、色素増感、有機薄膜 など

人工光合成：燃料生成

植物の利用：機能の抽出、バイオマス

半導体光触媒： ホンダーフジシマ効果

金属錯体による人工光合成

新エネルギー獲得へのアプローチ

電力生成

太陽電池 : Si, 量子ドット、化合物半導体、
色素増感、有機薄膜 など

人工光合成 : 燃料生成

植物の利用 : 機能の抽出、バイオマス

半導体光触媒 : ホンダーフジシマ効果

金属錯体による人工光合成

↑ エネルギー資源の予測

太陽光: 1.2×10^5 TW
人類の使用エネルギー
: 15 TW

人工光合成は次世代エネルギーの本命

環境軸

太陽電池

Si など

色素増感

有機薄膜 など

太陽光エネルギーを電
気エネルギーに変換。

人工
光合成

太陽光エネルギー
を物質(水素や炭
水化物)に化学変
換して貯蔵。

必要な時に必要な
量を取り出せる。

原子力

夜間電力の化学変換

石油

化石資源

時間軸

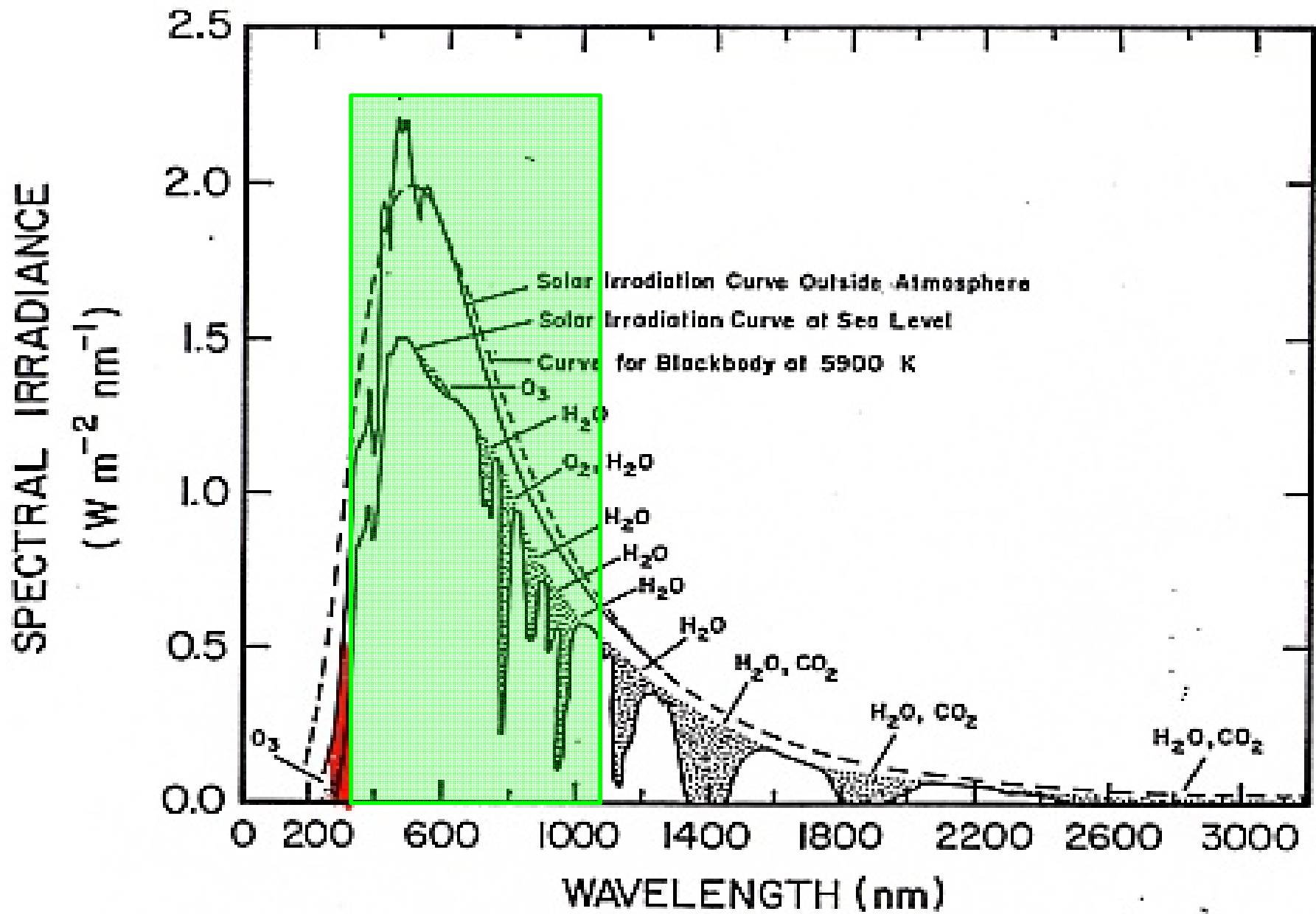


FIG. 15-10. Solar spectral irradiance. From 65Z003. Reprinted with permission of McGraw-Hill.

新エネルギー獲得へのアプローチ

電力生成

太陽電池：Si, 量子ドット、化合物半導体、色素増感、有機薄膜など

人工光合成：燃料生成

植物の利用：機能の抽出、バイオマス

半導体光触媒：ホンダーフジシマ効果

金属錯体による人工光合成

太陽光エネルギー (J/Year)

- 地球表面への照射量 3.0×10^{24} **1×10^4**
- 人類のエネルギー消費量 3.0×10^{20} **1**
- 光合成量(地球の総量) 3.0×10^{21} **10**
- 全化石資源量 太陽光10日分 **300**

新エネルギー獲得へのアプローチ

電力生成

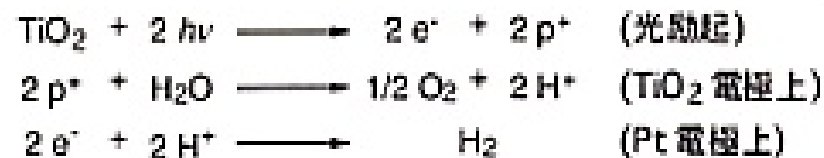
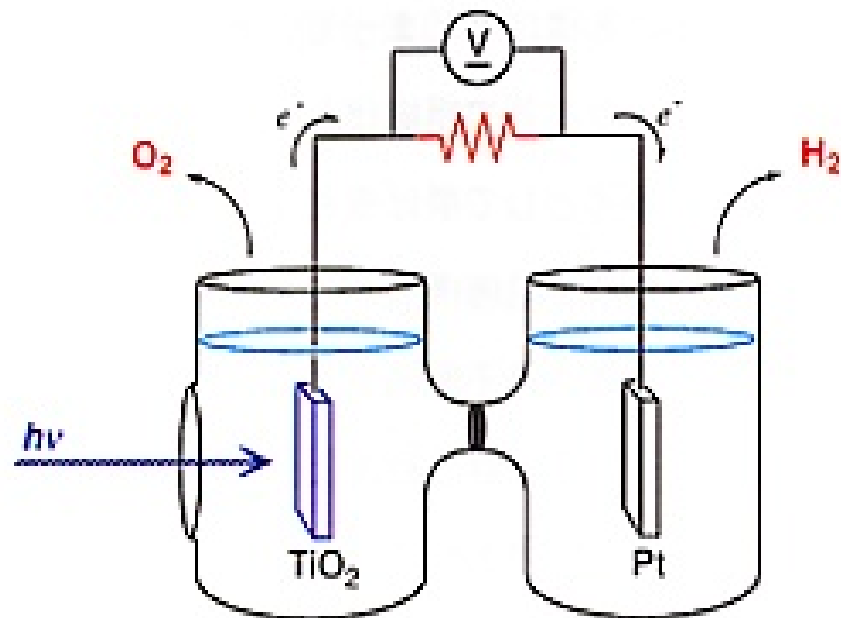
太陽電池：Si, 量子ドット、化合物半導体、色素増感、有機薄膜 など

人工光合成：燃料生成

植物の利用：機能の抽出、バイオマス

半導体光触媒： ホンダーフジシマ効果

金属錯体による人工光合成



ホムダーフジマ効果による水の光分解

工業化学雑誌, 72, 108(1969).

Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 1148(1971).

Nature, 238, 37(1972).

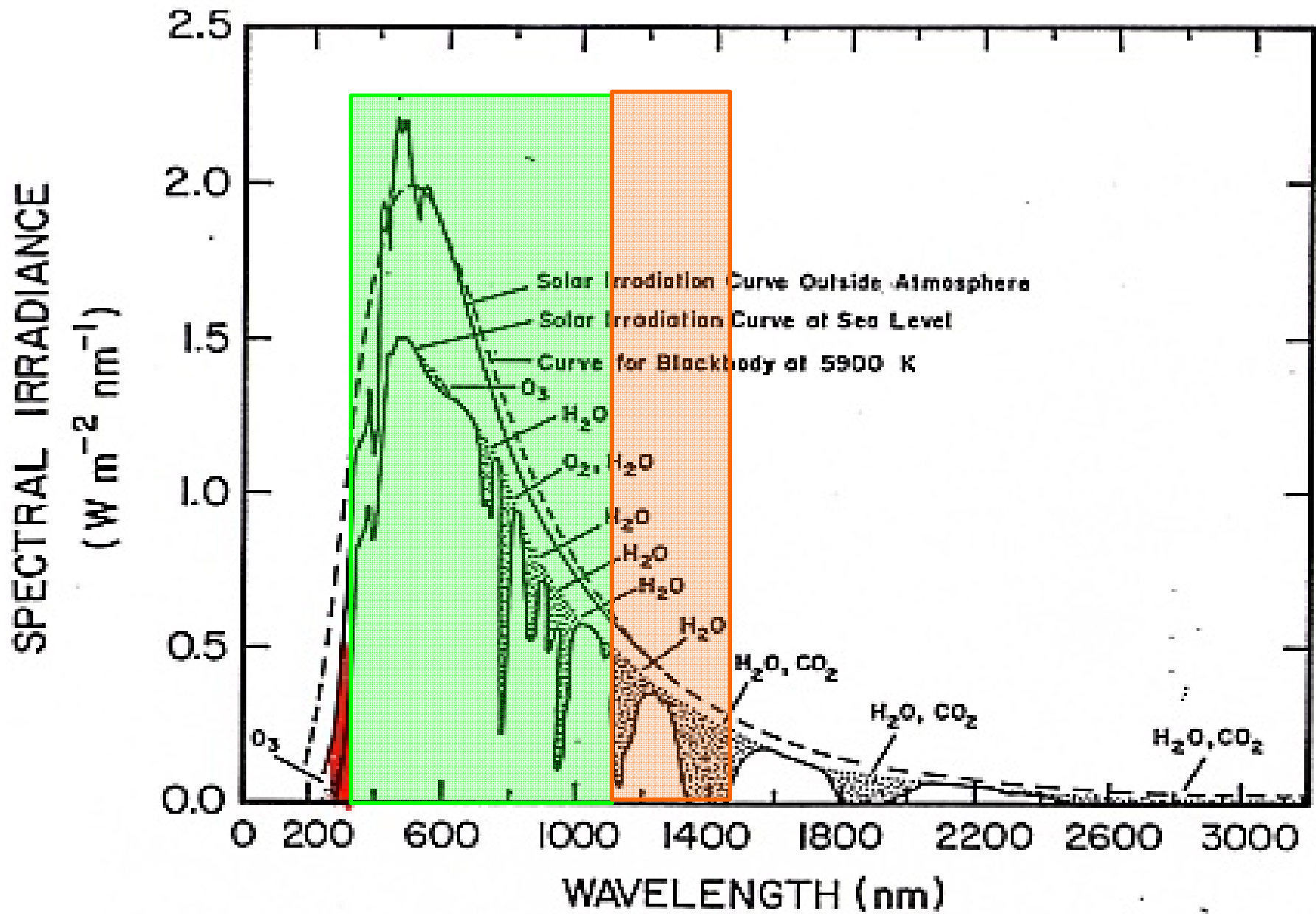


FIG. 15-10. Solar spectral irradiance. From 65Z003. Reprinted with permission of McGraw-Hill.

新エネルギー獲得へのアプローチ

電力生成

太陽電池：Si, 量子ドット、化合物半導体、色素増感、有機薄膜 など

人工光合成：燃料生成

植物の利用：機能の抽出、バイオマス

半導体光触媒： ホンダーフジシマ効果

金属錯体による人工光合成

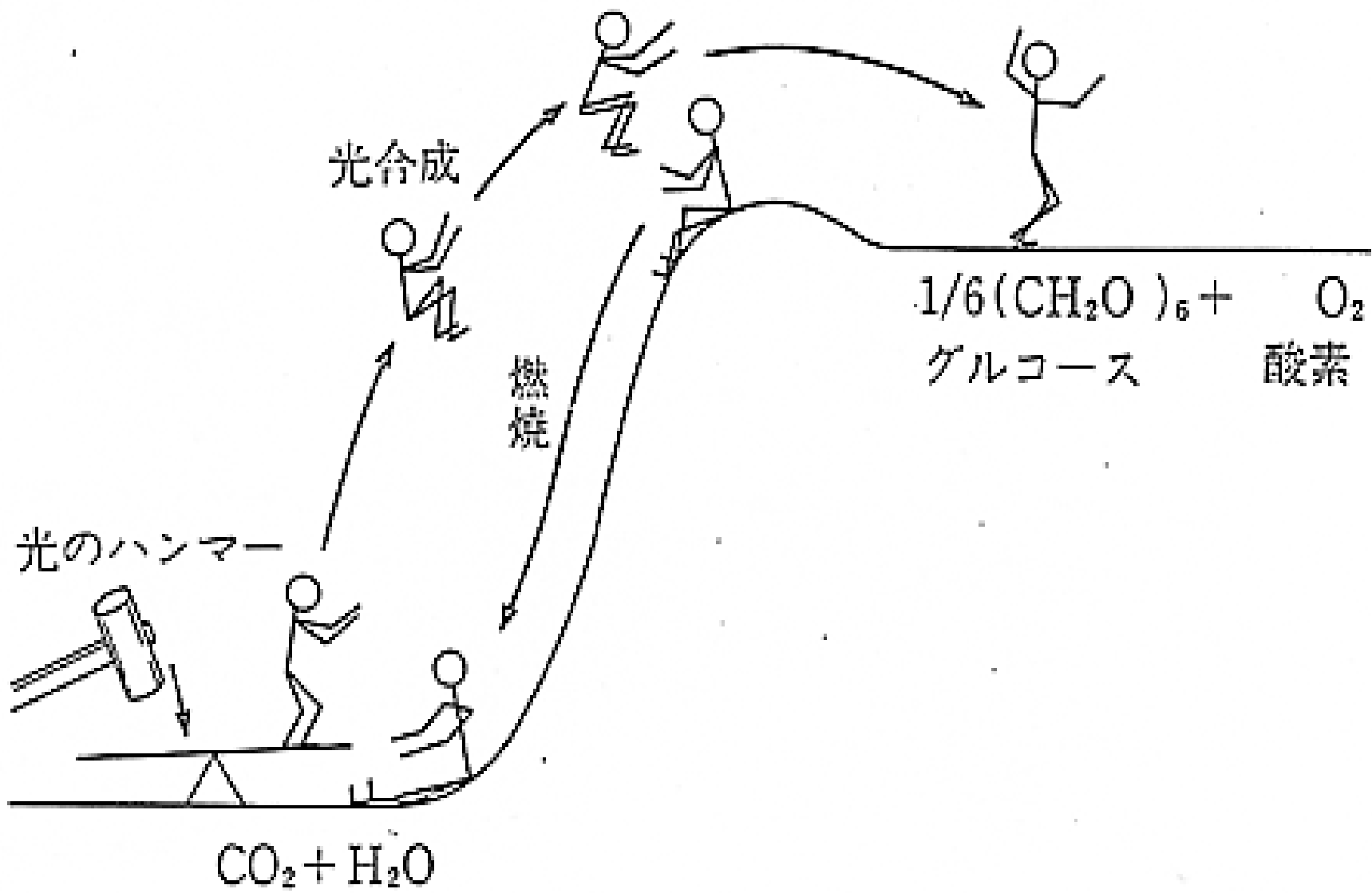


図4-1 山の上に飛び上がる「光合成」と山の上からすべり落ちる「燃焼」

光エネルギーと物質変換

http://www.chem-conv.jst.go.jp



研究総括

井上 晴夫

首都大学東京戦略研究センター 教授

●研究領域の概要

本研究領域では、人類にとって理想的なエネルギー源である太陽光による広義の物質変換を紹介して、光エネルギーを化学エネルギーに変換・貯蔵・有効利用し得る高効率システムの構築を目指した、独創的で挑戦的な研究を対象とします。

具体的には、半導体触媒や有機金属錯体による光水素発生、二酸化炭素の光還元、高効率な光捕集・電子移動・電荷分離・電子リレー系、光化学反応場の制御、水分子を組み込んだ酸化還元系、ナノテクノロジーを駆使した光電変換材料、高効率光合成能を有する植物、藻類、菌類などの利用技術、光を利用したバイオマスからのエネルギー生産、光合成メカニズムの解明などが含まれます。

光化学、有機化学、材料科学、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーなど幅広い分野から、将来のエネルギーシステムへの展開を目指した革新的技術に新しい発想で挑戦する研究を対象とします。

●領域アドバイザー

伊藤 繁
名古屋大学 名誉教授(H21.6~)

石谷 治
東京工業大学大学院理工学研究科 教授

齋多村 晃
北海道大学大学院理学研究院 教授

工藤 昭彦
東京理科大学理学部 教授(H22.12~)

嶋田 敬三
首都大学東京大学院理工学研究科 客員教授

瀬戸山 亨
(株)三菱化学科学技術研究所センター合成技術研究所 所長

高木 克彦
(財)神奈川科学技術アカデミー 専務理事

堂免 一成
東京大学大学院工学系研究科 教授

橋本 和仁
東京大学大学院工学系研究科 教授(H22.8)

藤田 恵津子
ブルックヘブン国立研究所化学科 シニアキリスト

真嶋 哲朗
大阪大学産業科学研究所超分子化学研究分野 教授

松永 是
東京農工大学 理事/副学長(H22.8)

宮坂 博
大阪大学大学院基礎工学研究科 教授

時間分解X線構造解析法による光エネルギー変換機構の分子動観測

定立伸一
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 教授
同上 准教授



光によるエネルギー変換反応を分子構造の時間変化として直接観測することはすべての化学者の夢です。本研究は、シンクロトロン放射光X線のピコ秒パルス特性を最大限に利用することにより、光エネルギー変換プロセスを、あたかも動画を観るように直接観察する方法を開発しました。この測定手法は、光エネルギー変換プロセスの高効率化に向けた設計指針を与えることが期待されます。

機能分離型色素を用いた高効率水分解系の構築

阿部 竜
北海道大学触媒化学研究センター 准教授
同上



太陽光を用いて効率良く水を分解して、グリーンエネルギーである水素を製造できるプロセスを実現するために、有機色素と無機半導体を組み合わせた新規な光触媒反応系を研究します。植物が行っている光合成の「2段階光駆動機構」を模倣し、水の分解反応における水素生成反応には新規開発した機能性有機色素を、一方の酸素生成反応には無機酸化触媒を用い、両者の特性をそれぞれ活かすことによって、高効率な水素製造を目指します。

光機能性巨大π共役系化合物の創製

荒谷直樹
京都大学大学院理学研究科 助教
同上



本研究では、分子設計の自由度が高い有機分子の特長を生かした光電変換素子の開発など、太陽電池の基礎研究として新物質の創製に取り組みます。多層型有機化合物を基盤とした平面状および曲面状に共役系の広がった化合物を合成し、その光学特性を評価します。本研究の目標は「斬新な機能性π共役系の構築」であり、現代有機化学の手法を駆使して、よりデザイン性の高い炭素材料の開発を目指します。

光反応中心・光受容体蛋白質における光反応の分子制御

石北 央
京都大学生命科学キャリア形成ユニット 特定助教
同上



高効率な光エネルギー変換反応・光合成の仕組みを工業的に応用するため、光駆動電子移動反応が注目されています。しかし、光合成反応中心蛋白質は、巨大色素・膜蛋白質複合体であり、実験で測定するにはしばしば困難を伴います。本研究では、蛋白質立体構造に基づき、電子移動の支配因子である「酸化還元電位」を理論計算で解析します。プロトン移動反応や周辺アミノ酸の電位への影響も算出し、光合成の色素発生反応・電子移動反応機構の解明を目指します。

ペプチド折り紙で創る二酸化炭素多電子還元触媒

石田 斉
北里大学大学院理学研究科 准教授
同上 理学部 准教授



光合成のように光エネルギーを利用して二酸化炭素を他の物質に変換するために、優れた二酸化炭素多電子還元触媒が望まれています。そのためには、二酸化炭素還元に伴うプロトン共役が重要となります。本研究では、「ペプチド折り紙」という手法を用いて、二酸化炭素還元能を有する金属錯体触媒の活性部位近傍にプロトン供与性官能基を自在に配置した触媒を開発し、二酸化炭素からメタノールやメタンを製造することを目指します。

ナノ構造体の階層的構造制御による光機能性材料の創製

伊田進太郎
九州大学大学院工学研究院 准教授
熊本大学大学院自然科学研究科 助教



厚さ約1nm、四方の広がりが数百nm~数μm程度の形状を持つ二次元半導体ナノシートは、光駆動で生成した電子と正孔の電荷分離が非常に大きいため、それを有効利用できる構造を設計できれば、高効率で可視光に反応する光電変換膜や水分解触媒などを創製できる可能性があります。本研究では、様々な制御層をもつ半導体ナノシートの作製技術を開発し、それを階層的に構築した新しいタイプの光電変換膜や水分解触媒の開発を目指します。

可視光エネルギーを駆動力とする触媒的有機分子変換システムの開発

稲垣昭子
東京工業大学資源化学研究所 助教
同上



本研究は、太陽光の主要成分である可視光エネルギーを精密有機合成反応へ利用しうる触媒システムの開発を目指すものです。現在、太陽光エネルギーは電気・熱エネルギーとしての利用のみが注目され、応用開発が進められています。本研究は、この無尽蔵な巨大エネルギー源である太陽光エネルギーを制御しながら物質変換、すなわち様々な有用な化合物を生み出すエネルギー源として利用することに着目したものです。

蛋白質工学的アプローチによる高効率キ酸生産藻類の設計

伊原正喜
信州大学農学部 助教
東京大学大学院工学系研究科 特任助教



キ酸は、次世代エネルギーである水素へと容易に変換でき、水溶性であるために水素よりも輸送や貯蔵が容易です。本研究では、藻類が太陽光エネルギーを吸収して、様々なバイオエネルギーへと変換することを利用して、藻類の光合成機構を分子レベルで改変して、高効率で安価にキ酸を生産できるシステムの構築を目指します。

[Fe]-ヒドロゲナーゼの活性中心鉄錯体の生合成

嶋 盛吾
マックスプランク陸生生物学研究所 Biochemistry Group Leader
同上



[Fe]-ヒドロゲナーゼの鉄錯体活性中心の生合成機構を明らかにします。本酵素はメタン生成菌で見られ、新規に構造を解明したヒドロゲナーゼであり、水素ガスの分解と発生を触媒します。本研究によりこの鉄錯体の大量調製を実現することで電極触媒などへの応用研究が可能となり、本酵素を模倣した触媒合成のための化学的基礎を構築できます。さらに水素貯蔵システムの開発にも発展することが期待できます。

光合成膜タンパク質分子集合系の機構解明

出羽敏久
名古屋工業大学大学院工学研究科 准教授
同上



光合成の初期過程では、数種類の膜タンパク質・クロロフィル色素複合体が特殊な集合体を形成し、それらが協同的に運動して機能しています。本研究では、分子集合体の動作機構を分子レベルで明らかにすることにより、究極の物質・エネルギー変換システムとしての光合成システムを分子集合系として理解し、太陽光を利用した新規なエネルギー変換・炭素固定化システムの構築へと展開します。

●挿絵は、人工光合成の構築と光合成メカニズムの解明・バイオマスによる物質変換などのイメージを表したものです。

光エネルギーと物質変換

ホスファルケン系配位子を持つ鉄錯体を触媒とする二酸化炭素の高効率光還元反応

中島裕美子 京都大学化学研究所 助教
同上 特定助教

本研究は、ホスファルケン系配位子を用いて、鉄錯体の電子状態制御に取り組み、鉄錯体を用いた二酸化炭素の高効率光還元反応の達成を目指します。電子的に極めて柔軟な特性を持つホスファルケン系配位子を用いた、鉄錯体反応性の電子レベルでの理解が可能となります。得られた知見に基づき鉄錯体反応場を精密設計することで、反応の高効率化が期待できます。



水の可視光完全分解を可能にする高活性酸素発生触媒の創製

正岡重行 自然科学研究機構分子科学研究所 准教授
九州大学大学院理学研究院 助教

本研究では、現代のエネルギー問題を解決するための人工光合成技術である水の可視光完全分解を、有機物と金属イオンからなる金属錯体を用いて実現させることを目標としています。特に、金属錯体による水の分解を達成するための鍵となる高活性酸素発生触媒の創出を目指します。



水素生成型太陽電池を目指した水の光酸化ナノ複合触媒の開発

八木政行 新潟大学自然科学系 教授
同上

太陽光を電気エネルギーに変換すると同時に水から水素を生成する水素生成型太陽電池の開発を目指します。本電池により水素のような高エネルギー有用物質を生成するためには、水を電子源として利用することが不可欠であるため、水の光酸化系の構築は重要です。本研究では、独自に合成した多様な高活性の水の酸化ナノ触媒と可視光電荷分離系を機能的に融合した水の酸化ナノ複合触媒を合成して革新的な水の光酸化系の構築に挑戦します。



安定デバイス創製に向けた光合成光反応制御機構の解明

伊福健太郎 京都大学大学院生命科学研究所 助教
同上

光合成の初期段階において、光化学系色素タンパク質複合体が行う水分解・酸素発生反応は、地球上の光エネルギー・物質変換を支える最も重要な反応です。一方で、光化学系IIは水を酸化する激しい酸化力を生じるため、とても不安定な側面も有しています。本研究は、植物が持つ光化学系IIを適切に制御し、安定化するメカニズムを利用するレベルで解明し、光合成酸素発生反応を人為的に利用するための基盤を築くことを目指します。



油生産緑藻の葉緑体と細胞全体の生理との相関を見る多角的顕微分光分析

熊崎茂一 京都大学大学院理学研究科 准教授
同上

光と無機栄養のみで育つ微細藻類から燃料が生産できれば環境調和型で永続的なエネルギーが得られます。しかしながら、ライフサイクル全体のエネルギー収支は未だマイナスであり、微細藻類の油生産能力を最大限に引き出す必要があります。本研究では、細胞内環境で進行する油生産とそれを支える葉緑体活動を多角的に調べられる顕微分光システムを開発し、藻類研究に利用していきます。効率的なバイオ燃料生産に役立つ細胞利用法の開発を目指します。



複合体解析による光合成エネルギー変換の完全理解

栗栖源嗣 大阪大学蛋白質研究所 教授
同上

水素発生などの有用酵素反応について、光合成のエネルギーを使って駆動するモデル細胞を設計出来れば、有用物質を高効率で生産することが可能となります。しかし、モデル細胞の人工創成には、エネルギー変換に関連した代謝反応ネットワーク全体を原子レベルで理解する必要があります。本研究では、「有用酵素反応を光駆動するモデル細胞創成にむけ、複合体解析による光合成レドックス代謝ネットワークの完全理解」を目指します。



分子性酸化物を用いた高効率な水の完全酸化触媒の創生

定金正洋 広島大学大学院工学研究科 准教授
同上

太陽光を用いて水を水素と酸素に分解する反応は、真にクリーンな水素エネルギーを得る究極の方法です。この反応を効率よく進めるための今一番の課題は水から酸素への酸化反応の効率の向上です。ポリオキソメタレートとよばれる分子性金属酸化物は高い酸化安定性と有機錯体のように自在に分子構造設計が可能であるという特徴を兼ね備える酸化触媒として優れた材料です。この特徴を活かし高効率な水酸化反応触媒の創生に挑みます。



光合成による高効率エネルギー変換と水の酸化機構の解明

杉浦美羽 愛媛大学無細胞生命科学工学研究センター 准教授
同上

植物やラン藻などは、光合成によって非常に高い効率で太陽光エネルギーを化合物の形で貯蔵し、同時に水を酸化して酸素を放出して、地球上の全ての好氧的動物の生存を支えています。しかし、光合成のしくみについては「不明点が多く、これを分子レベルで理解することは、環境とエネルギーの問題の解決を考える上でとても重要です。本研究では、光合成による高効率なエネルギー変換と水の酸化のしくみを明らかにすることを目指します。



光アンテナにナノ粒子や分子を集める・観る・反応させる

坪井泰之 北海道大学大学院理学研究院 准教授
同上

プラズモニック・ナノギャップ(光ノアンテナ)は、光捕集機能だけでなく、増強放射力による物質(ナノ粒子・分子)の捕捉機能も有しています。本研究では、光ノアンテナにおいて「光子」と「反応する物質」を同時に同じナノ空間に局在した状態を作り出し、相互作用(反応物質の光吸収)のチャンスから光反応の効率までを飛躍的に増大できるような、全く新しい概念に基づく高効率な光反応システムの構築を目指します。



光合成で駆動する新しい生物代謝

永島賢治 首都大学東京大学院理工学研究科 准教授
同上

光合成電子伝達で働くクロロフィルは基本的に強い酸化剤ですが、光エネルギーを吸収すると強い還元剤として働き、電子伝達反応を駆動するポンプとして機能します。本研究では、遺伝子操作によりこの光駆動ポンプからの電子流に分解を作り出し、水素の発生や有機酸化物の還元など生物由来のエネルギー代謝経路と新しいリンクを作るとを目標とします。光エネルギーを利用した有用物質の生産や環境浄化を目指します。



光エネルギー変換過程における固/液界面構造のその場計測

野口秀典 物質・材料科学研究機構ナノアーキテクトニクス研究部 研究員
同上

光エネルギー変換反応の多くは、固体と溶液の界面で行われています。しかし、これまで溶液層の存在により界面の構造や反応を詳細に調べることは困難でした。本研究では、「光を使った界面選択的な分光法を適用することで、固/液界面の電子構造、分子構造、さらには反応の素過程に関する情報を「その場」で得る手法の開発を行います。この手法により光エネルギー変換反応の高効率化へ向けた材料設計指針の確立を目指します。



籠型分子の内部に展開する光-物質変換機能触媒の創出

船橋靖博 名古屋工業大学大学院工学研究科 准教授
同上

「籠」状の分子内部に、遷移金属イオン、補助配位子、補酵素分子などを組み込み、光エネルギーを利用した物質変換システムに寄与する分子性触媒群を構築します。籠分子の中に閉じ込めることで、酸化還元を行う反応活性中心が、構造変化しなからも遊逸せずに協同的に働く状態を維持できます。光駆動を利用した水素発生と酸素発生、遊離効果の還元、燃料アルコールの酸化や、酸素の電子還元を行う触媒を創出します。



超解像蛍光顕微鏡による珪藻のバイオミネラリゼーションの解析

堀田純一 山形大学大学院理工学研究科 准教授
ルーヴン・カトリック大学 上級博士研究員

光合成生物である珪藻における、ナノ構造を有するシリカ被殻の形成(バイオミネラリゼーション)を、光の回折限理を超えたナノスケールの解像度を持つ超解像超解像蛍光顕微鏡により解析し、そのメカニズムを明らかにします。さらに、蛍光シリカ被殻を創製してナノデバイス等への応用を検討し、太陽光エネルギーによるナノデバイスの直接生産や、二酸化炭素の吸収を伴う有用資源回収法としての可能性を探ります。



表面バンドエンジニアリングによる高性能水分解光触媒の創生

前田和彦 東京大学大学院工学系研究科 助教
同上

半導体微粒子の光触媒作用を利用した水分解反応は、クリーンな水素エネルギーを作り出すための究極の反応として注目されています。本研究では、光触媒粒子の表面欠陥制御を通じて、水分解反応に重要な役割を果たす表面バンド構造の最適化を図り、可視光で高効率な水を分解できる光触媒系の構築を試みます。ひいては、将来の太陽エネルギーを利用したクリーンなエネルギー生産システムの構築に資する新技術の創生を目指します。



光化学的手法による天然有機色素の金属バインディング機能創出

村橋哲郎 大阪大学大学院工学研究科 准教授
同上

共役ポリエン系有機色素は、動植物中に広く存在する重要な光機能性分子です。本研究では、光化学的手法を用いることにより、共役ポリエン系有機色素が1分子あたり複数個の金属原子をバインドする能力を持つことを実証することに取組みます。また、新しく創製した共役ポリエン系色素-多核金属錯体化合物の反応性、光応答性、レドックス応答性などの性質を解明することを目指します。



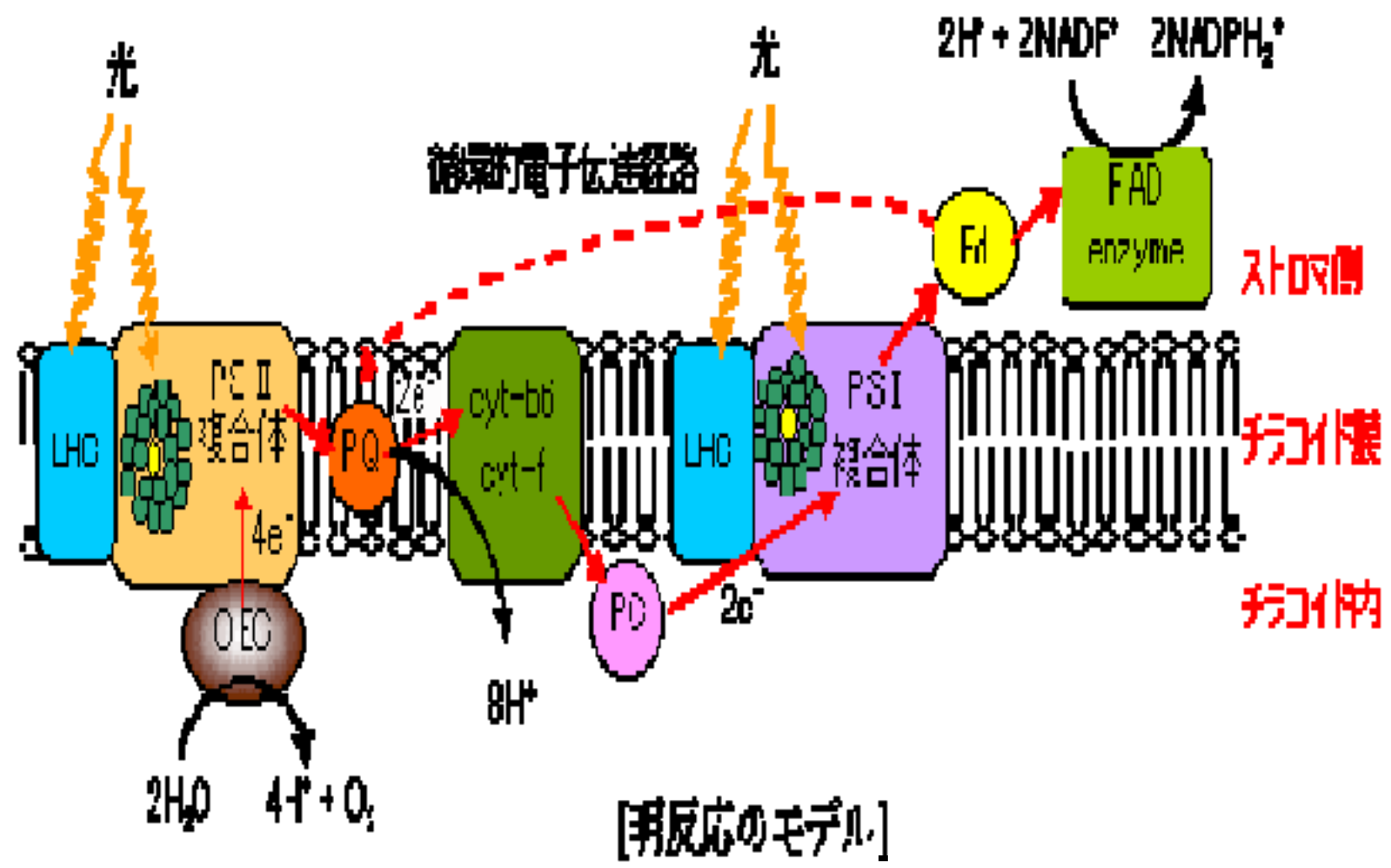
太陽光と新規酸素吸収酸化物を用いた燃料生成

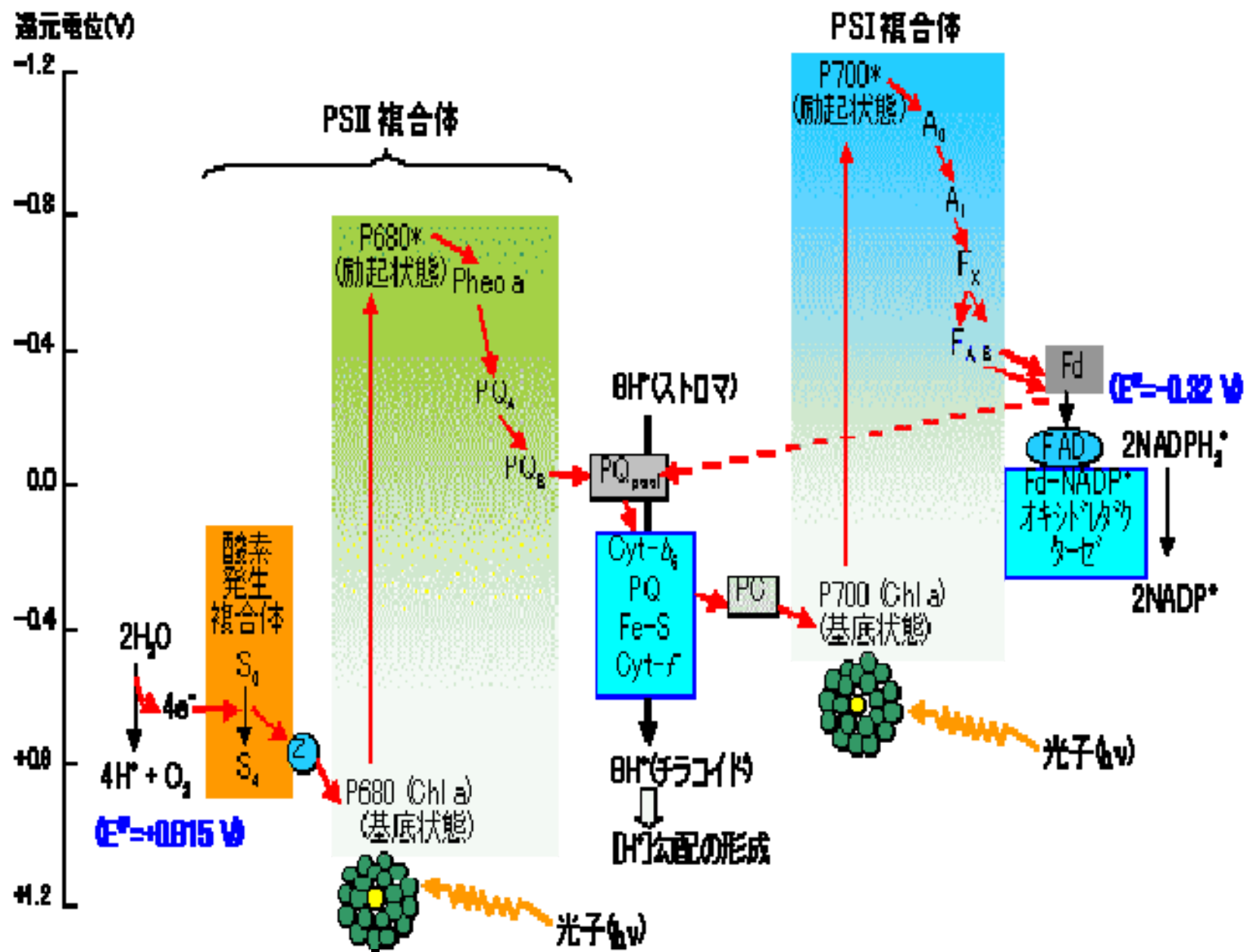
山崎仁丈 科学技術振興機構 さきかけ研究者
カリフォルニア工科大学 客員研究員

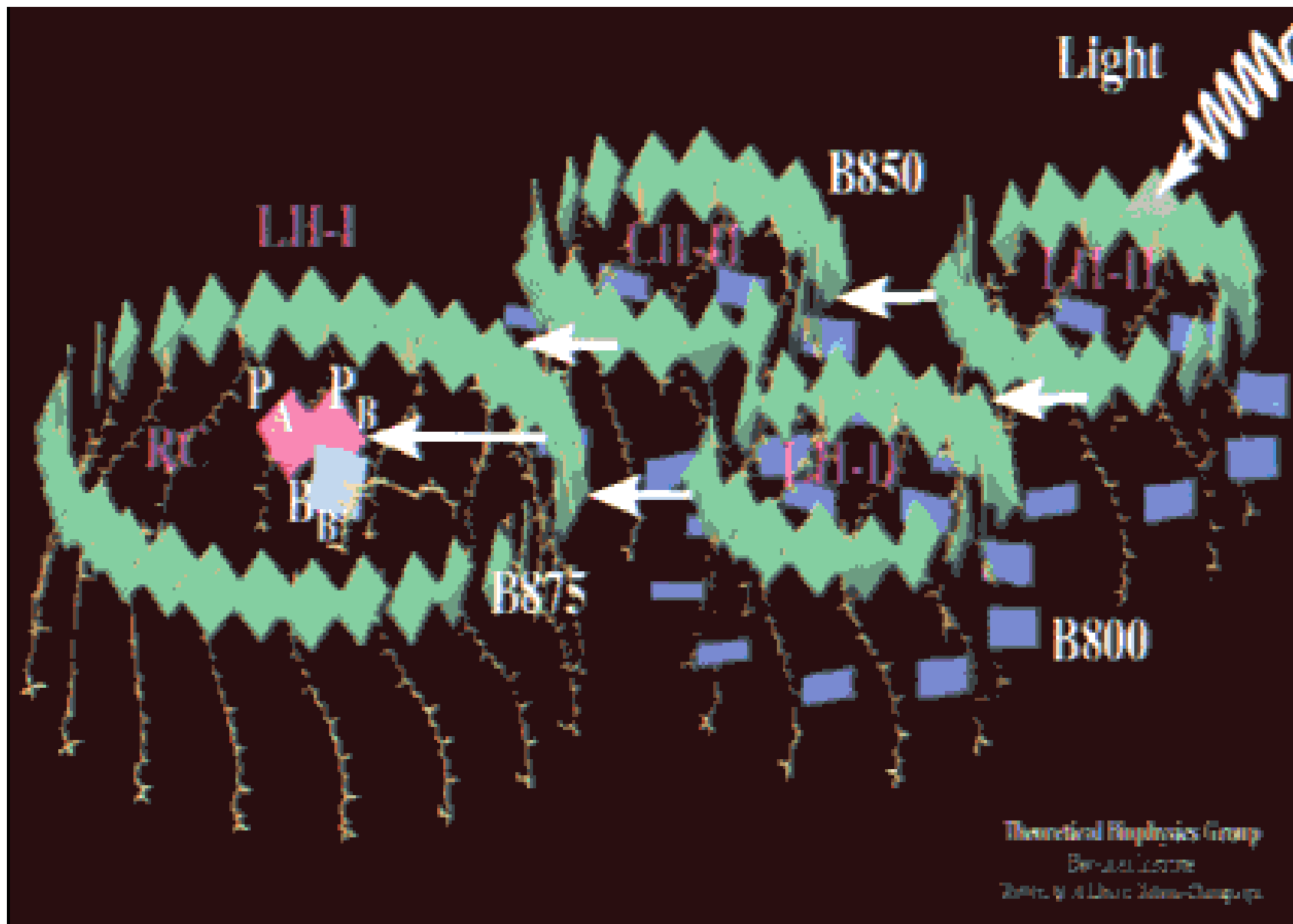
本研究では、太陽光と新規酸素吸収酸化物を用いて水素、合成ガス、メタンおよびメタノールなどの燃料生成を目指します。酸素吸収酸化物の周りに酸素があるとその酸素を吸収しますが、水素が存在する場合には水素が酸素のみを吸収し水素を生成します。本研究では、この方法による燃料製造の効率化に必要な酸化物特性を熱力学的および速度論的に調べ、その効率化を目指します。



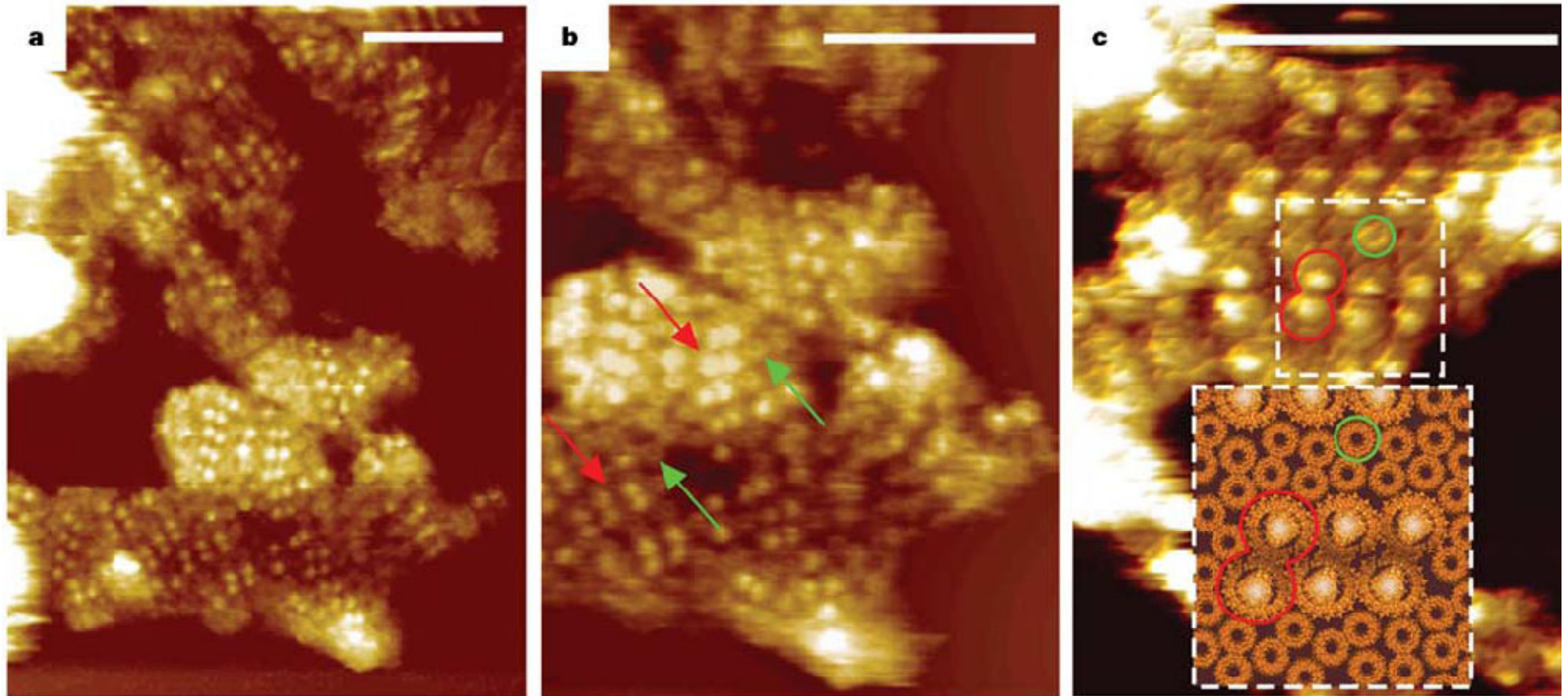
自然の不思議
すごさ



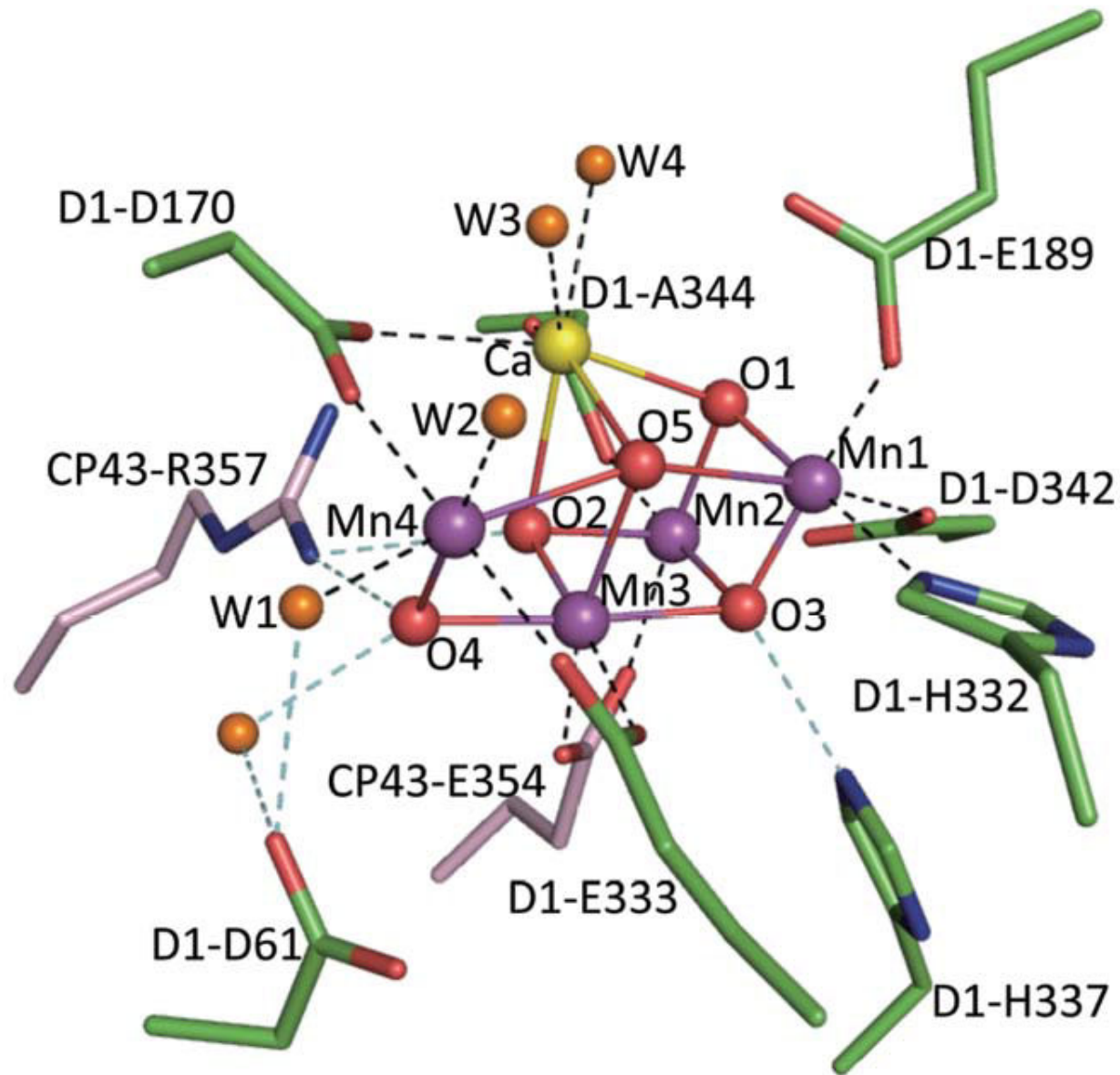




光合成反応中心付近のAFM像

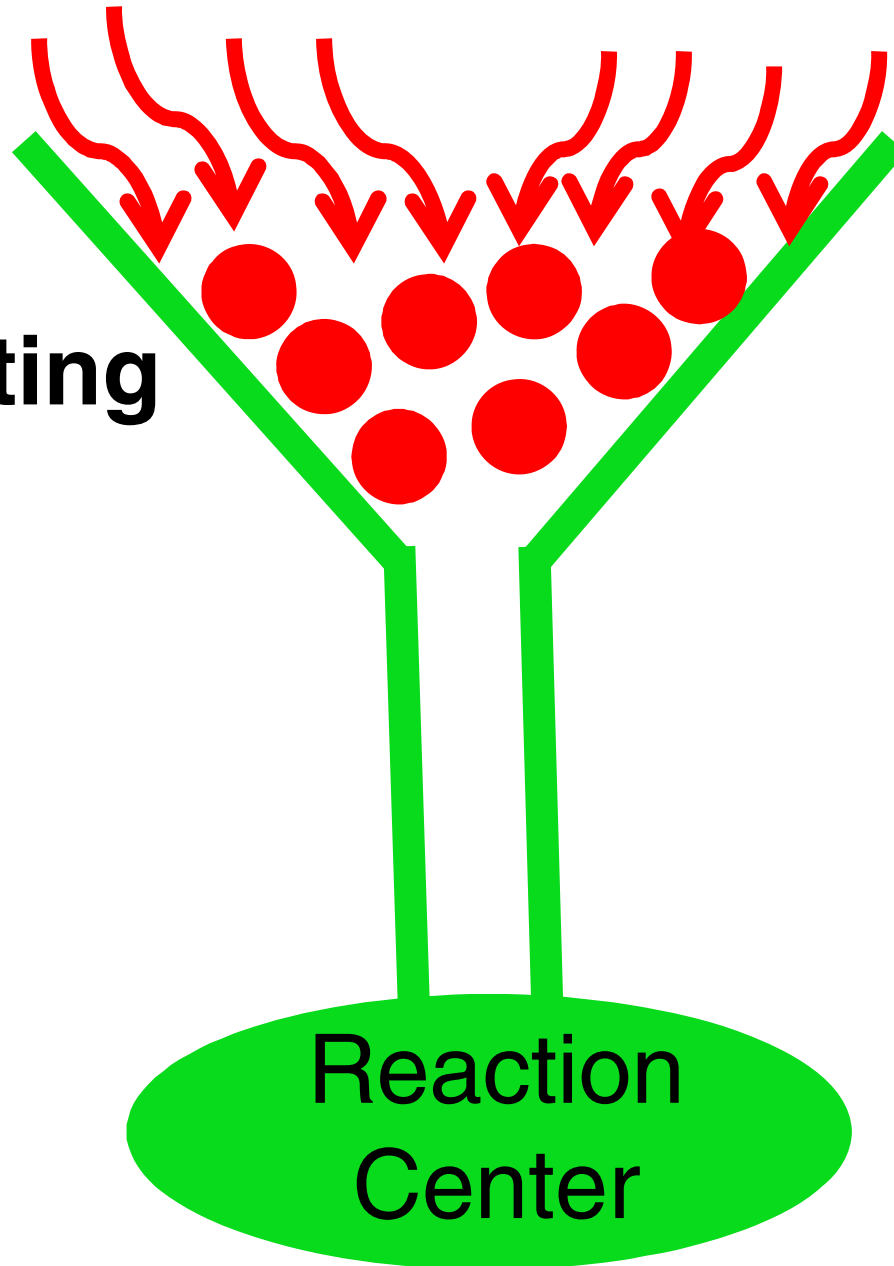


Svetlana Bahatyrova, Raoul N. Frese, C. Alistair Siebert, John D. Olsen, Kees O. van der Wert, Rienk van Grondelle, Robert A. Niederman, Per A. Bullough, Cees Otto & C. Nell Hunter, *Nature*, **430**, 1058 (2004).

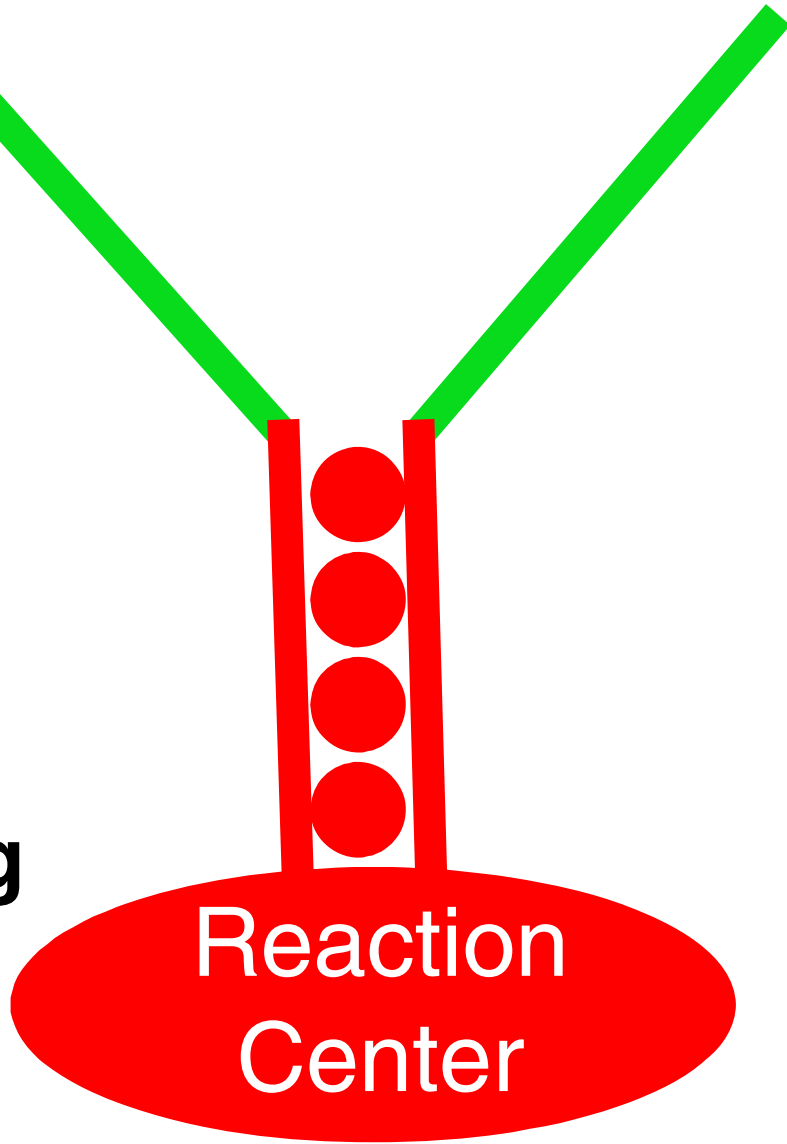


1.9 A の空間分解能での光合成中心 PSII 酸素発生中心 Mn_4CaO_5 の構造を解明
 Yasufumi Umena, Keisuke Kawakami, Jian-Ren Shen, Nobuo Kamiya
 Nature (17 April 2011) doi:10.1038/nature09913 Article

**Light
Harvesting**



**Storing &
Maintaining
Reactive
state**



- 第一世代人工光合成研究で
 - 未解決の課題

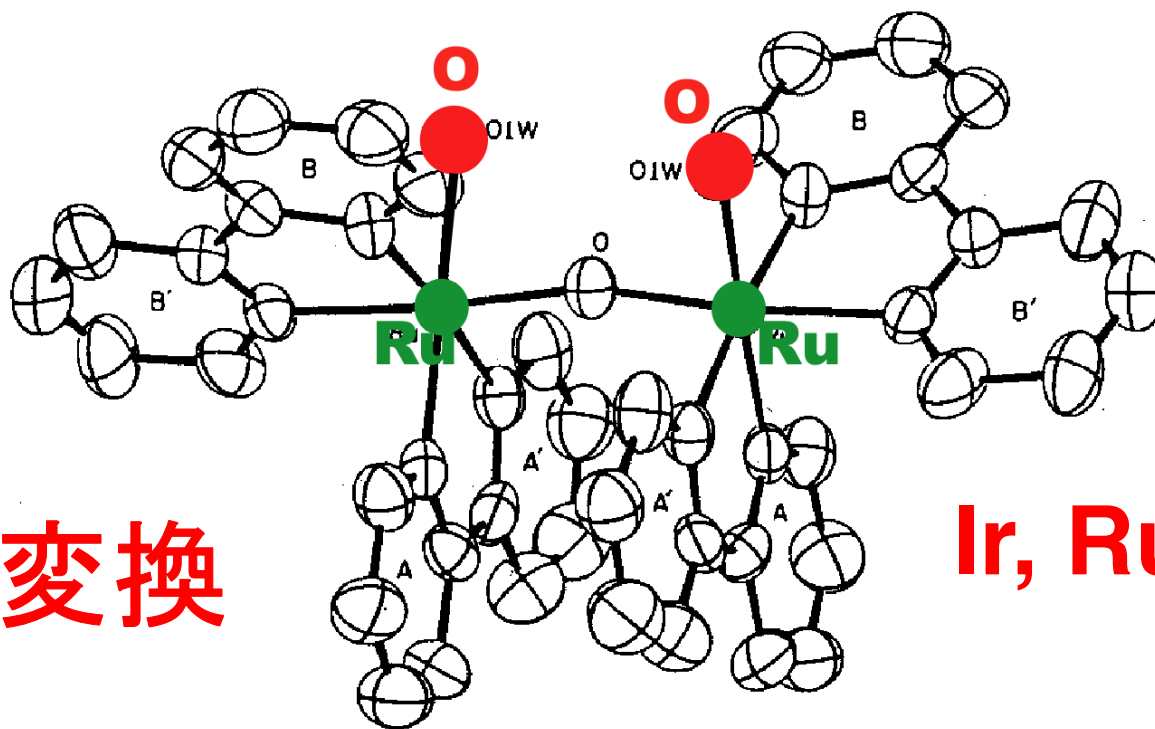
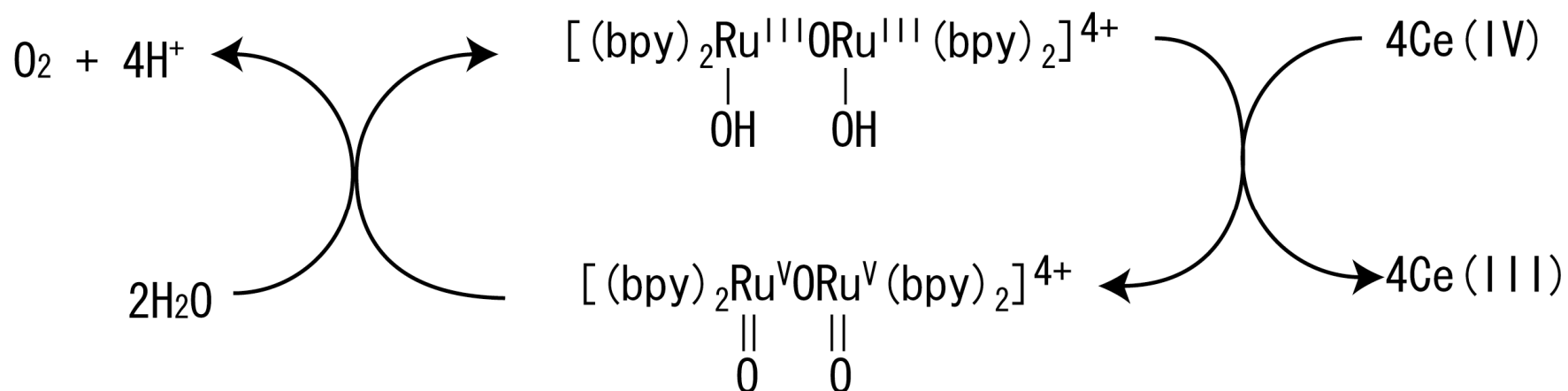
- 1) 光捕集系の構築：反応中心との共役
- 2) 高効率電子移動
- 3) 水分子を電子供与体とする
光酸化還元
- 4) 反応中間体の制御
- 5) 反応系のシステム化

水分子から如何にして
電子をひ引き抜くか?
(H_2O H^+ + OH^-)

- 1) One electron
- 2) 2 electrons
- 3) 4 electrons

**What is the
bottle-necked subject
to be resolved for
oxidation of water
in
Artificial Photosynthesis?**

Oxygen Evolving Complex



4電子変換

Ir, Ru, Co, W,
etc.

Gersten, S. W.; Sasmuells, G. J.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 4029



2電子還元

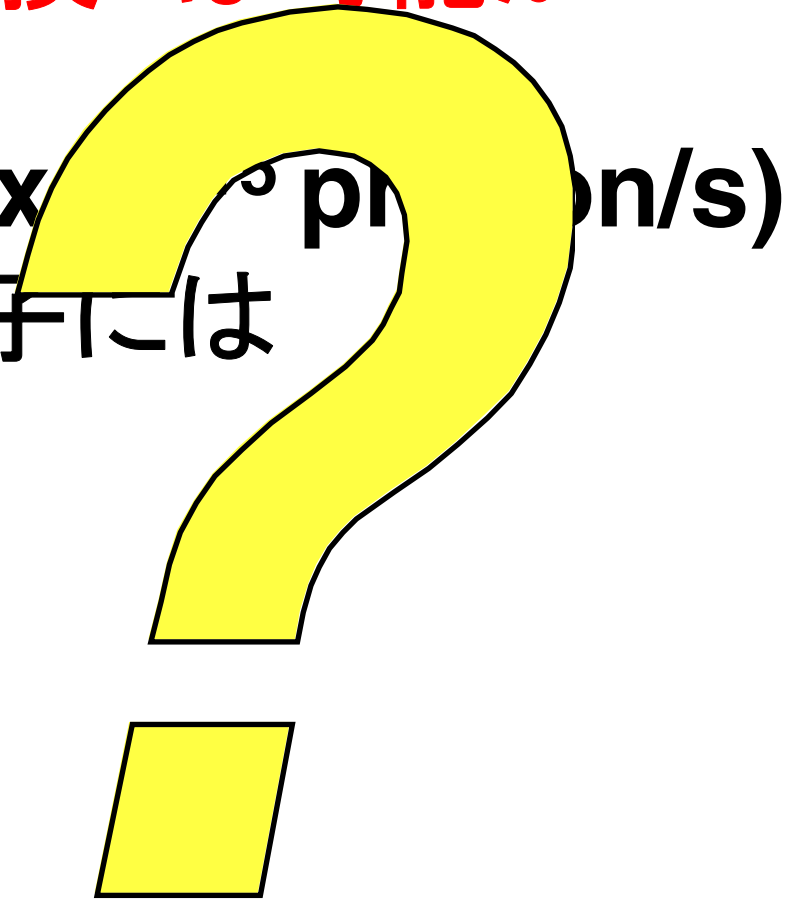
4電子酸化

段階的4光子/4電子変換 は可能か？

通常の光子密度下 (1×10^{20} photon/s)
例えば クロロフィル分子には
0.6秒/1光子

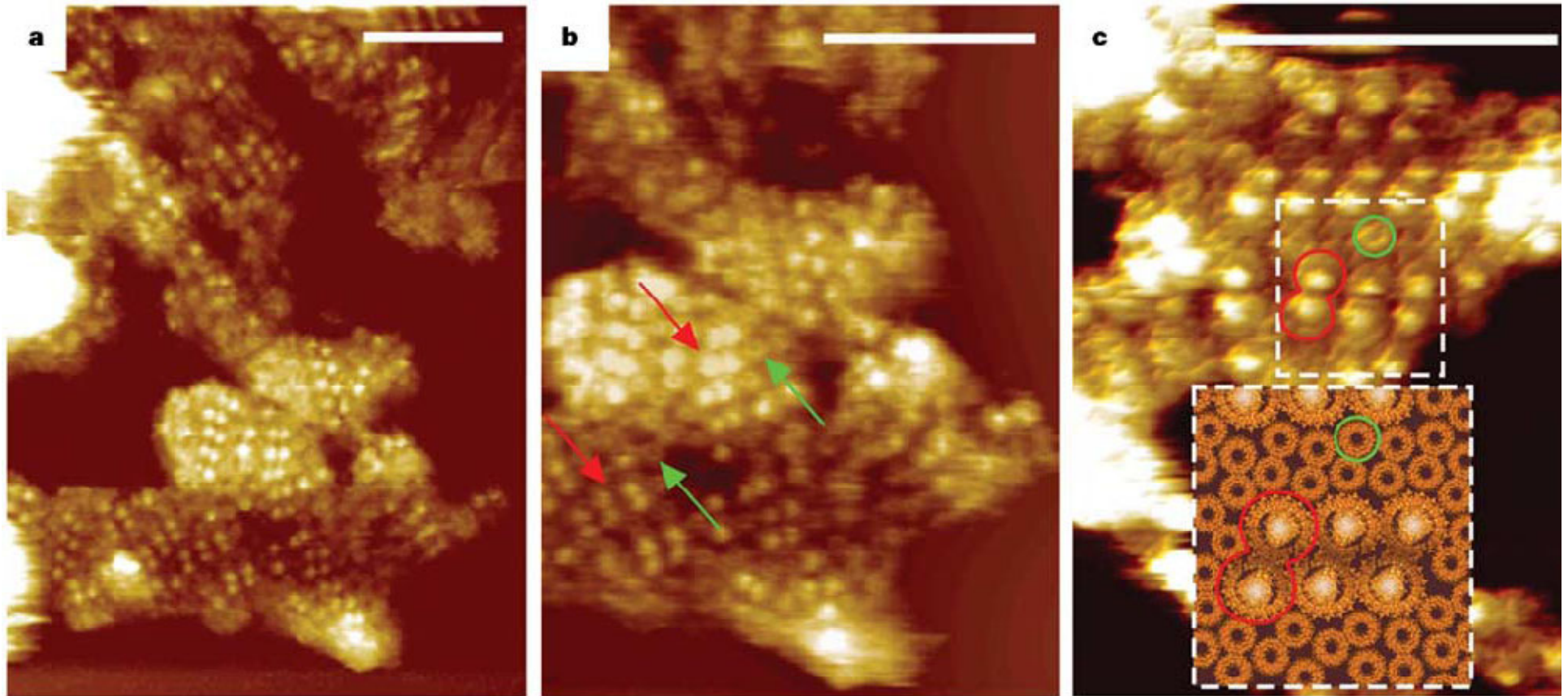
つまり 2.4秒/4 光子

2.4 秒/4 光子の間、活性化状態を維持する必要がある。

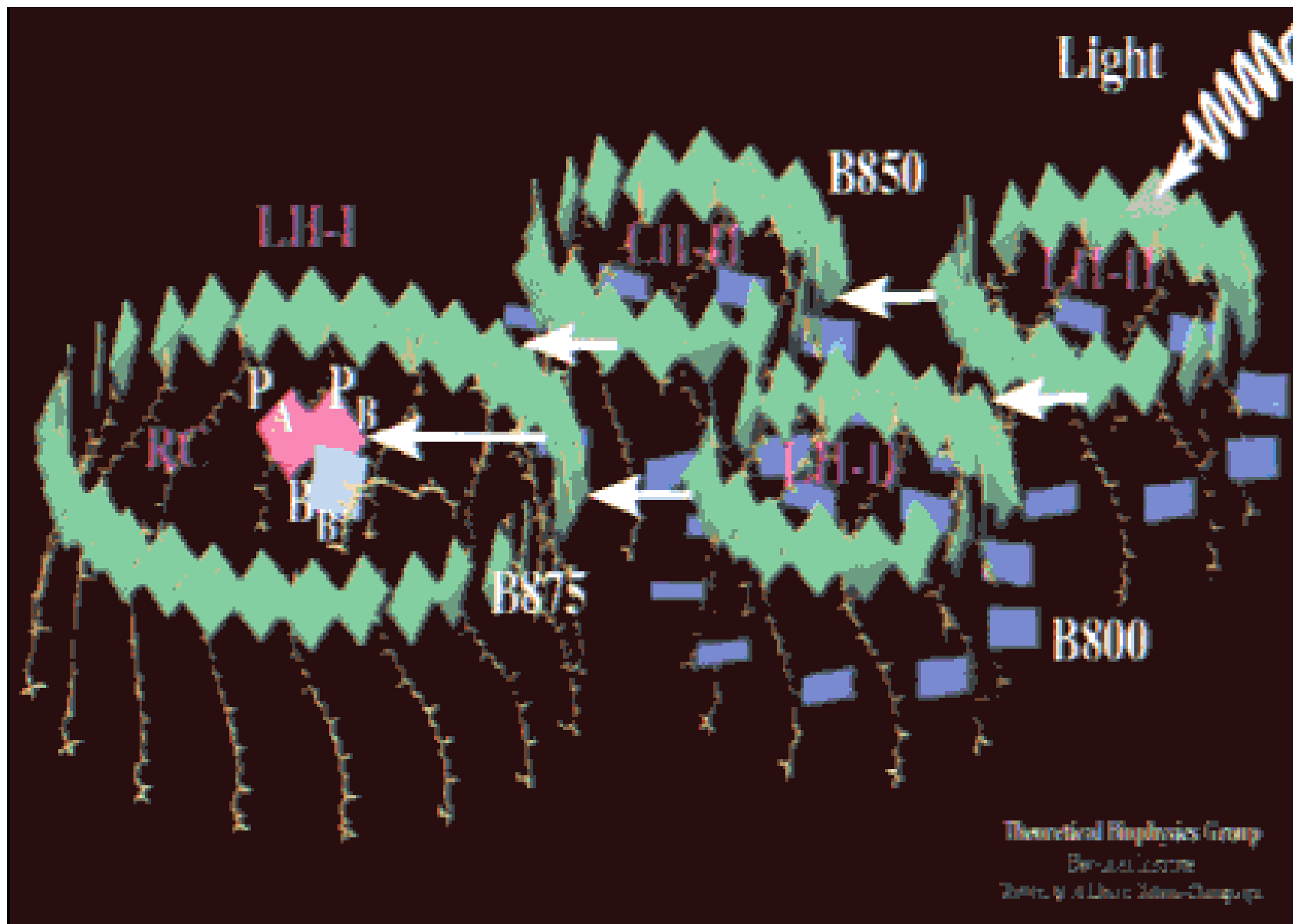


自然の不思議
すごさ

光合成反応中心付近のAFM像



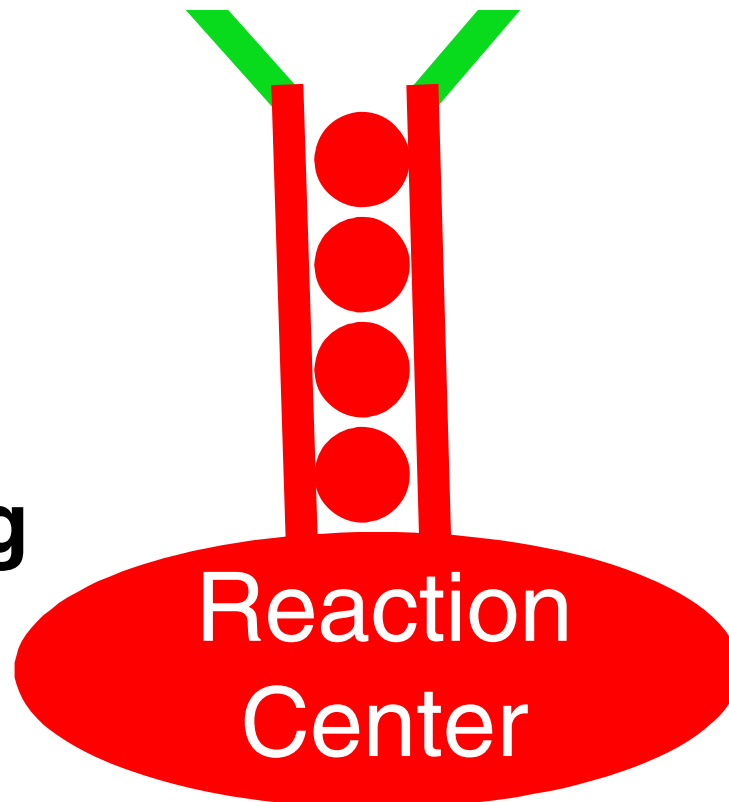
Svetlana Bahatyrova, Raoul N. Frese, C. Alistair Siebert, John D. Olsen, Kees O. van der Wert, Rienk van Grondelle, Robert A. Niederman, Per A. Bullough, Cees Otto & C. Nell Hunter,
Nature, **430**, 1058 (2004).



Supposing that **100 chromophores** harvest **160 photons** within **1 second** under ordinary light intensity,
4 photons require **25 ms**.

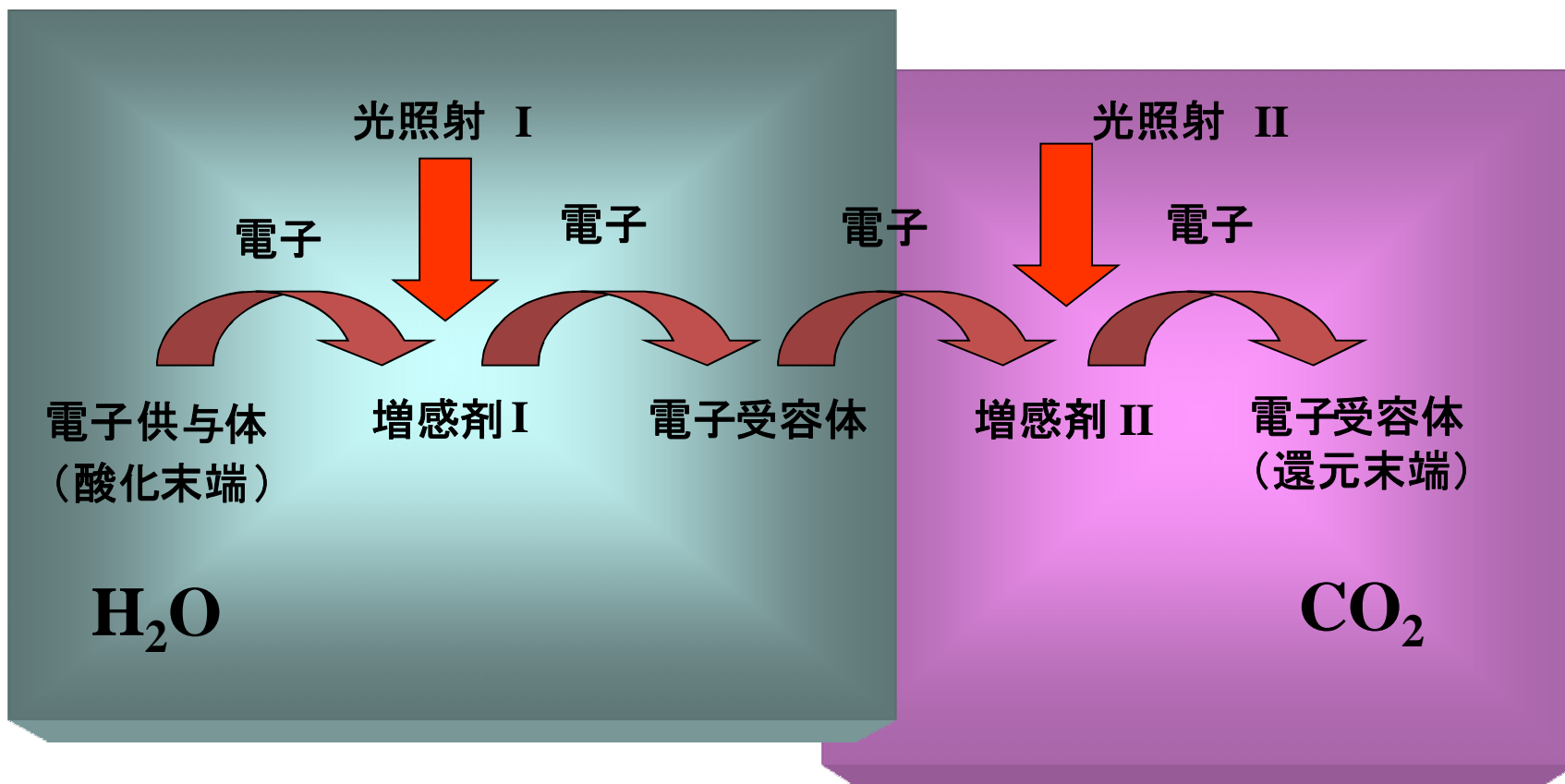
We have to prepare a system of storing & maintaining **reactive state which survives for 25 ms,**
even when we are able to have the similar light harvesting system.

**Storing &
Maintaining
Reactive
state**



**How could we
get through
the bottle-neck?**

人工光合成への化学的アプローチ



水電子源二

二酸化炭素の還元



2電子還元 4電子酸化



2電子還元 2電子酸化

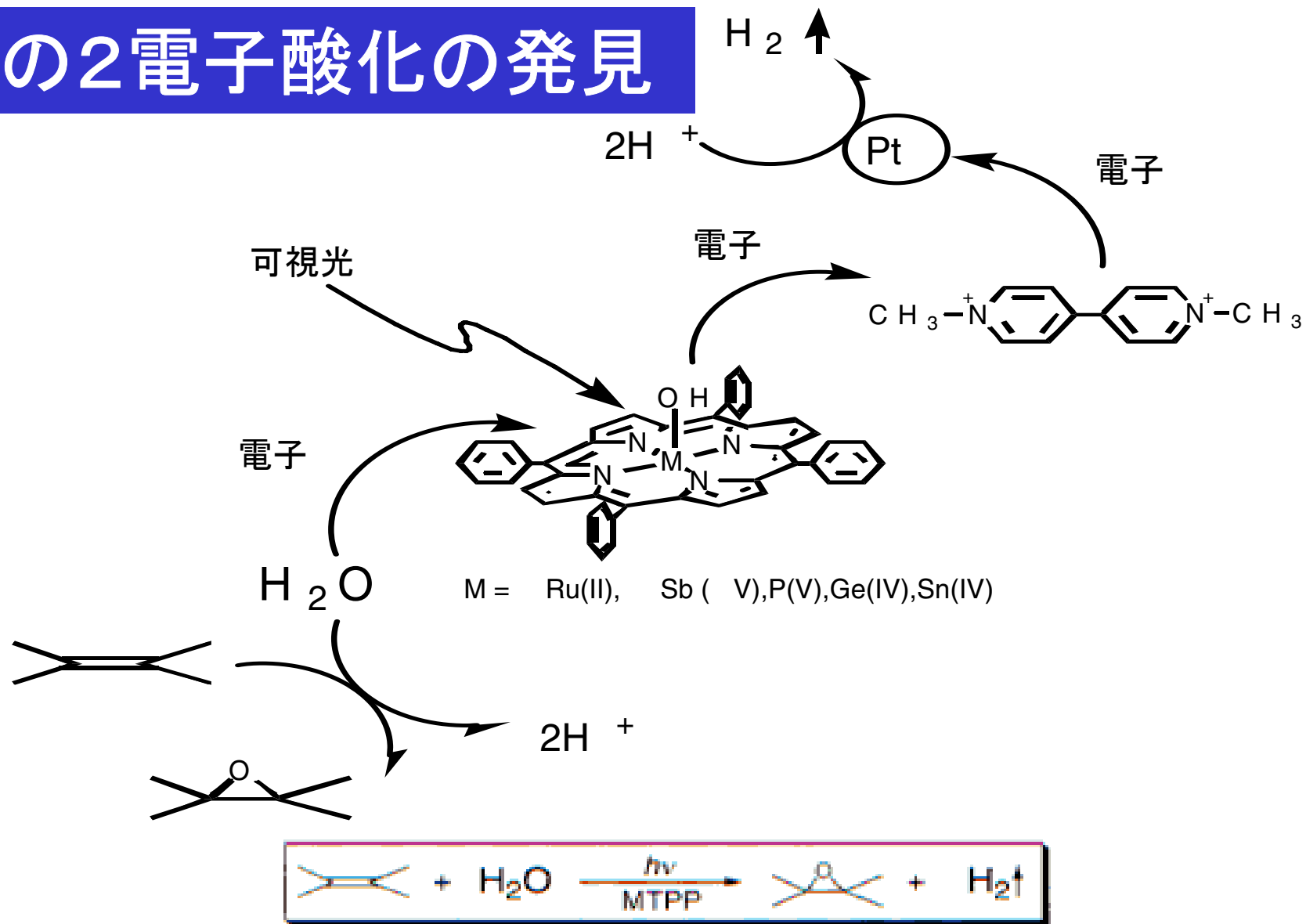
水分子から如何にして
電子を引き抜くか
($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$)

1) One electron

2) Two electrons (1光子2電子変換)

3) Multi electrons

水の2電子酸化の発見



J. Am. Chem. Soc., **118**, 6311(1996). **119**, 8712(1997).

水を原料とする人工光合成

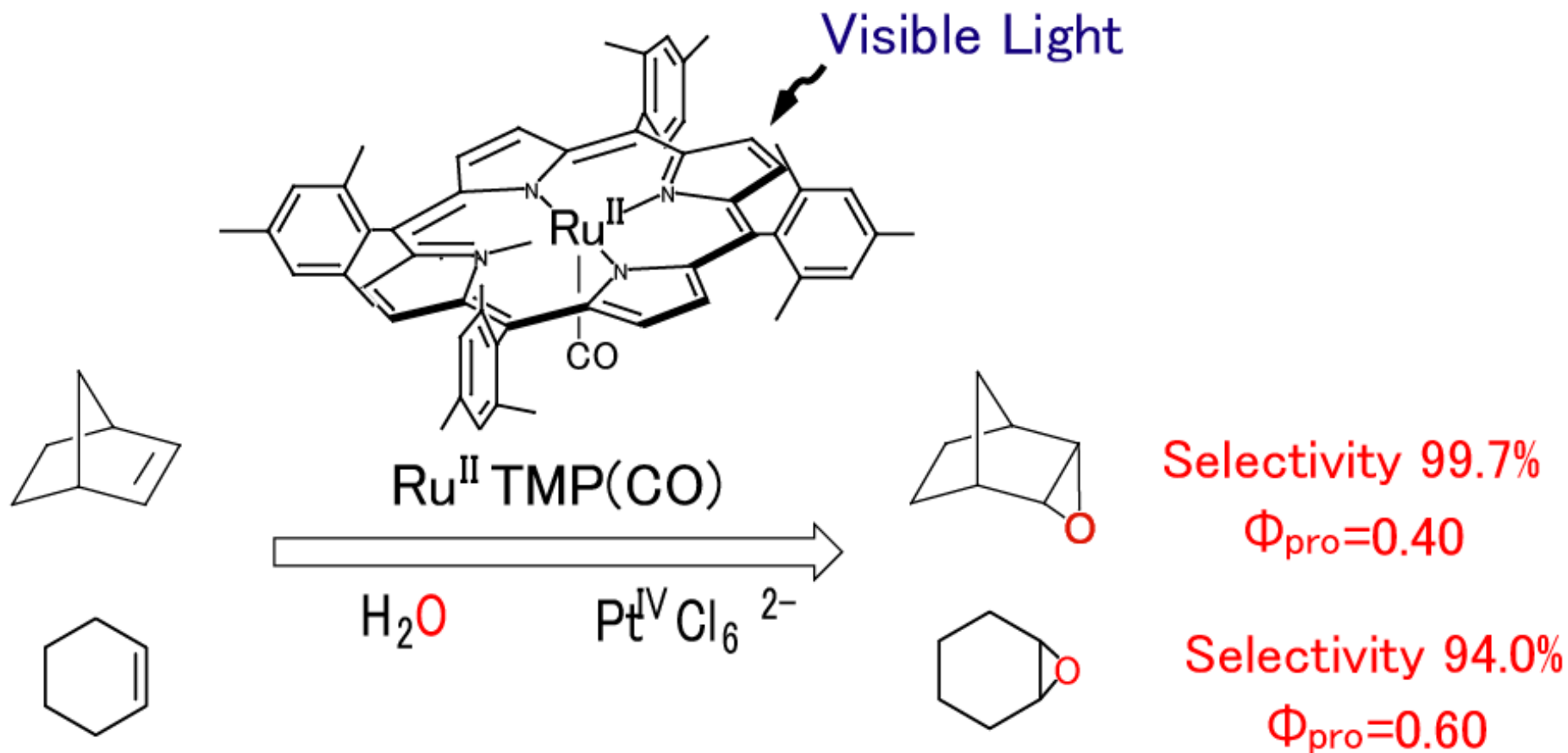
これまでは水の4電子酸化が困難で(4光子が必要)、人工光合成実現の最大の障害になっていた



水の2電子酸化(1光子で進行)の発見(井上等)により水を原料とする人工光合成が視野に入った



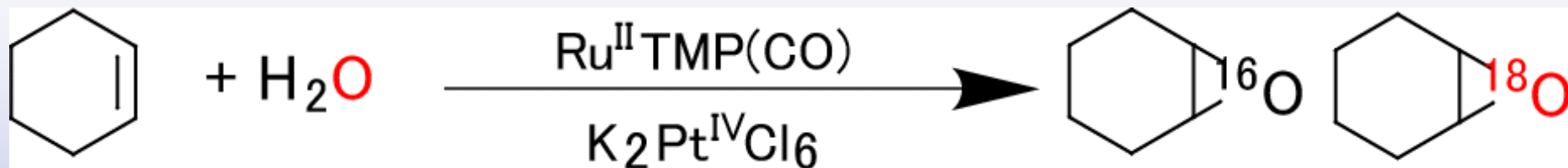
アルケン光酸素化反応反応



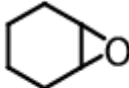
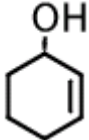
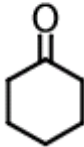
***J. Am. Chem. Soc.*, 125, 5734 (2003).**

***Pure Applied Chem.*, 77, 1019 (2005).**

Water as an Oxygen Atom Donor



$$\text{H}_2^{18}\text{O} / (\text{H}_2^{16}\text{O} + \text{H}_2^{18}\text{O}) = 32.2\%$$

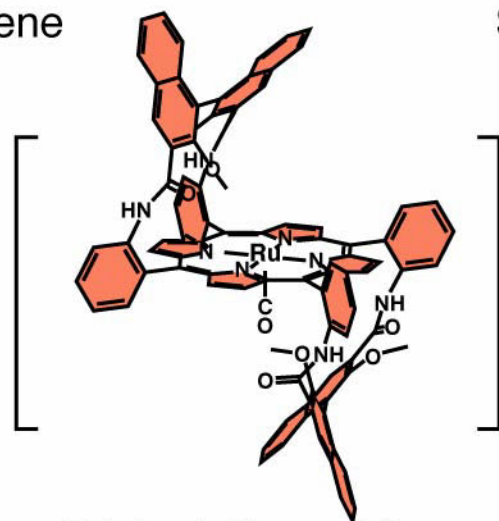
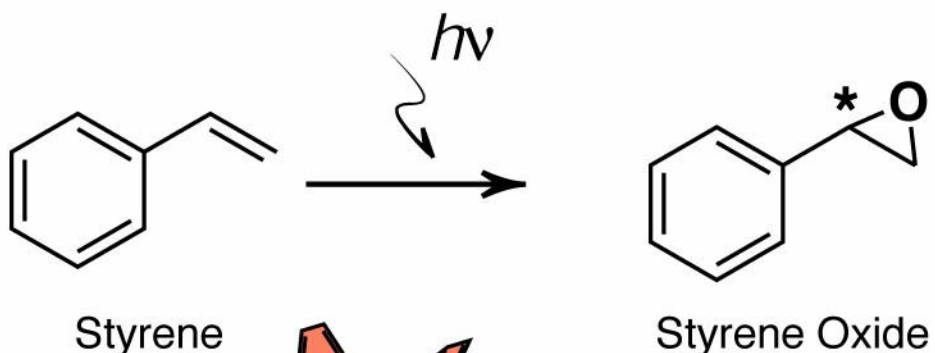
| | $^{18}\text{O} / (^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}) / \%$ |
|---|--|
|  | 32.2 |
|  | 31.8 |
|  | 34.4 |

水を電子源とする人工光合成 システムの構築

- * 水を電子源とする光酸素化反応反応
- * **基質の展開: 不斉酸素化**
- * 反応機構の解明
- * 還元末端の展開(水素、二酸化炭素)
- * 反応系システム化への取り組み

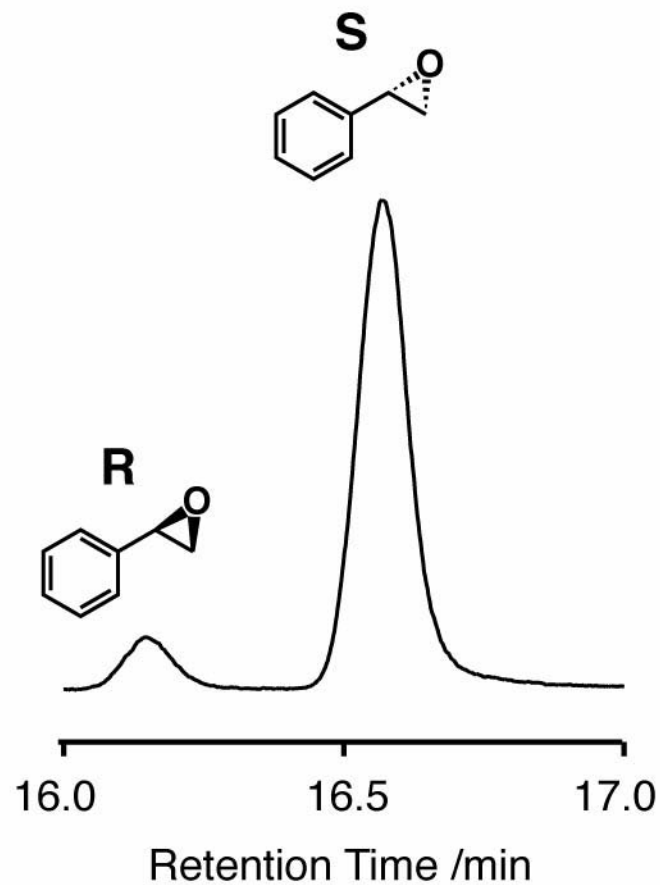
Asymmetric Oxygenation

86 %e.e. S rich



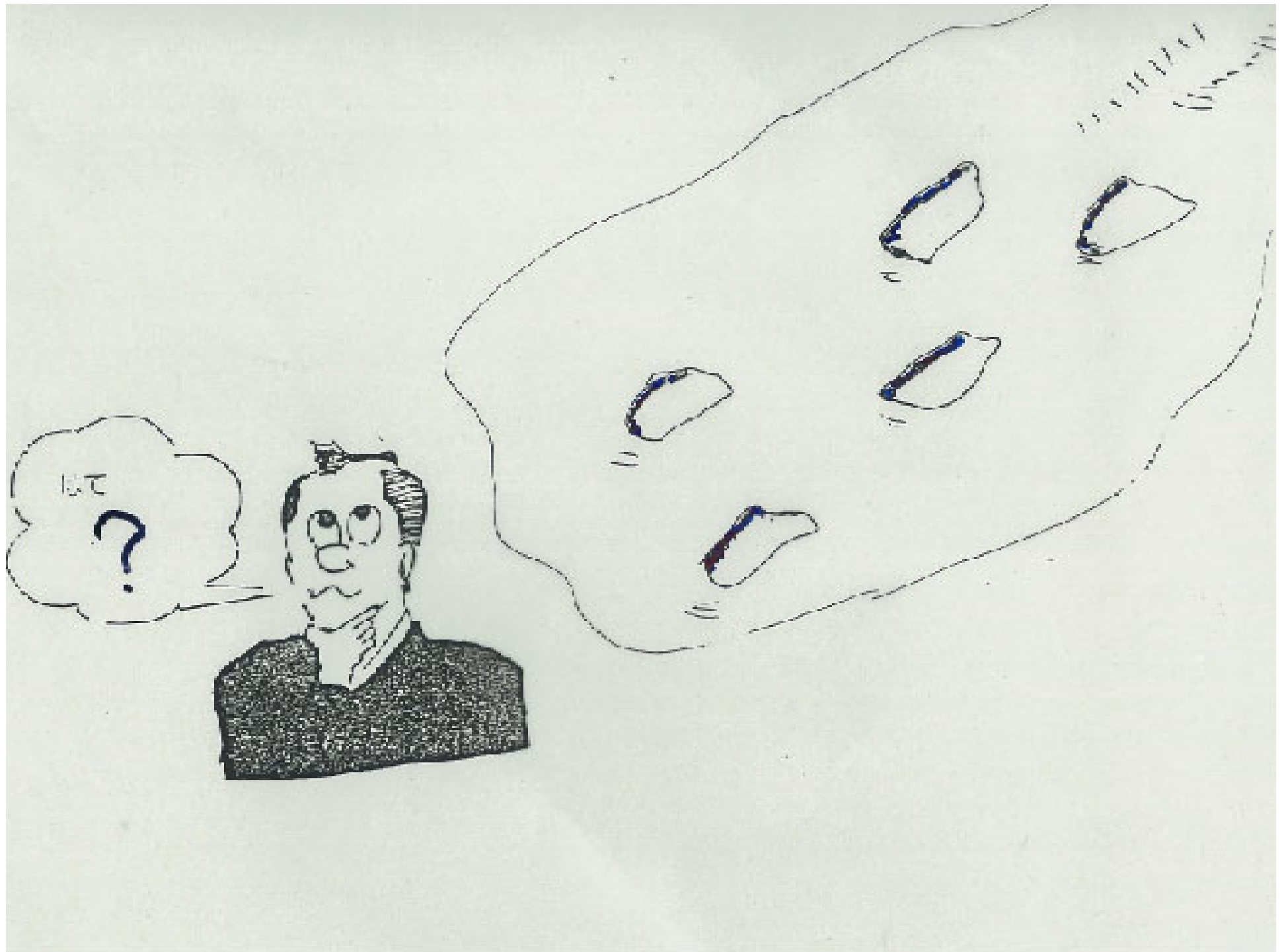
Chiral Sensitizer

((R)-Binaphthyl Strapped Ruthenium Porphyrin)



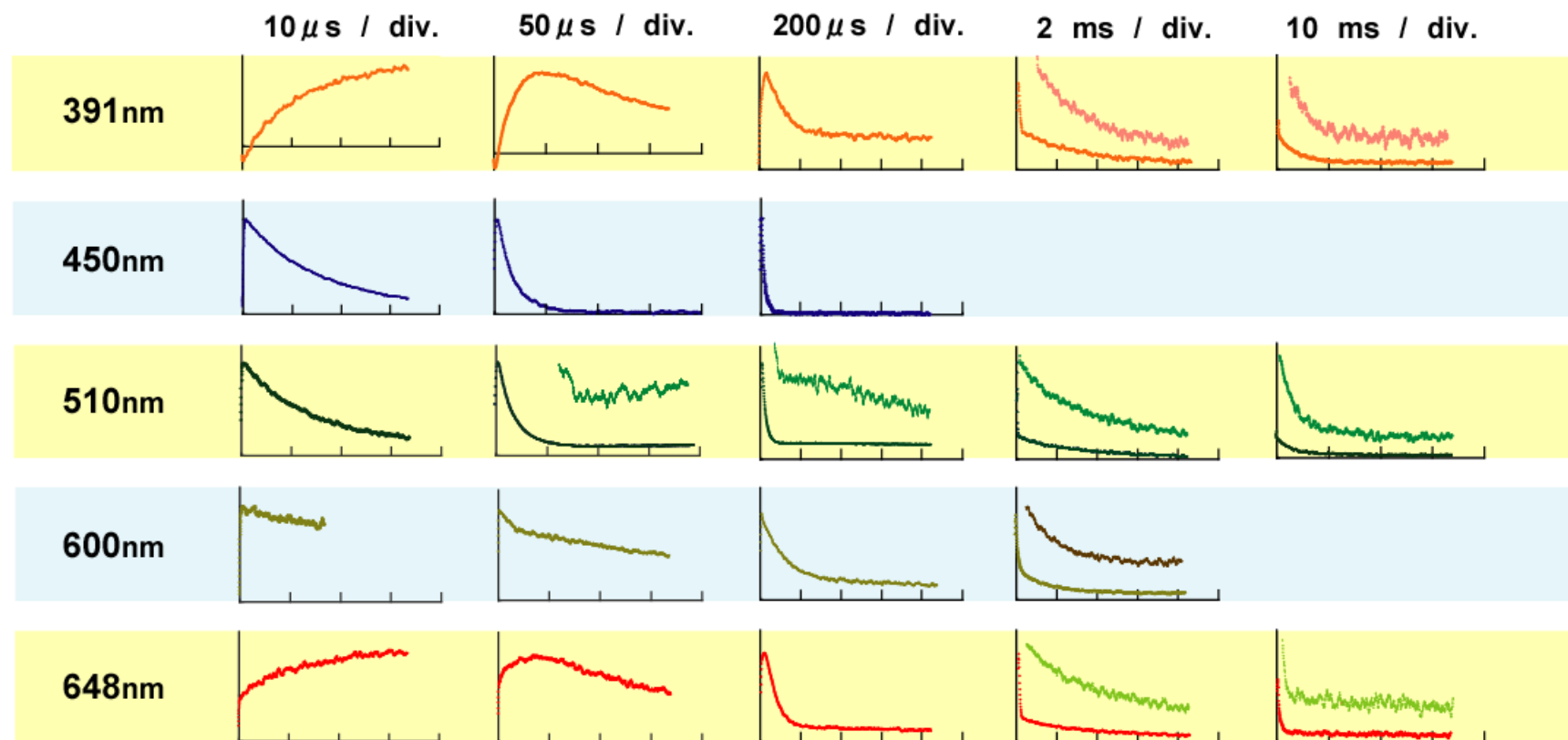
水を電子源とする人工光合成 システムの構築

- * 水を電子源とする光酸素化反応反応
- * 基質の展開: 不斉酸素化
- * **反応機構の解明**
- * 還元末端の展開(水素、二酸化炭素)
- * 反応系システム化への取り組み

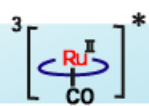


Sensitizer [RuTMP(CO)] = 7.5×10^{-6} M
Acceptor [((Bt)4N)2PtCl6] = 2.5×10^{-3} M
Base [KOH] = 1.5×10^{-3} M

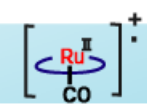
Solvent CH₃CN : C₆H₆ : H₂O = 8 : 1 : 1
Light XeCl excimer LASER (308nm) pumped
 Dye(coumarin 540A) LASER (532nm)
 in degassed condition



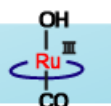
Lifetime



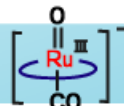
15 μ s



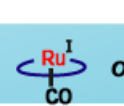
80 μ s



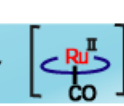
and



1ms~3ms

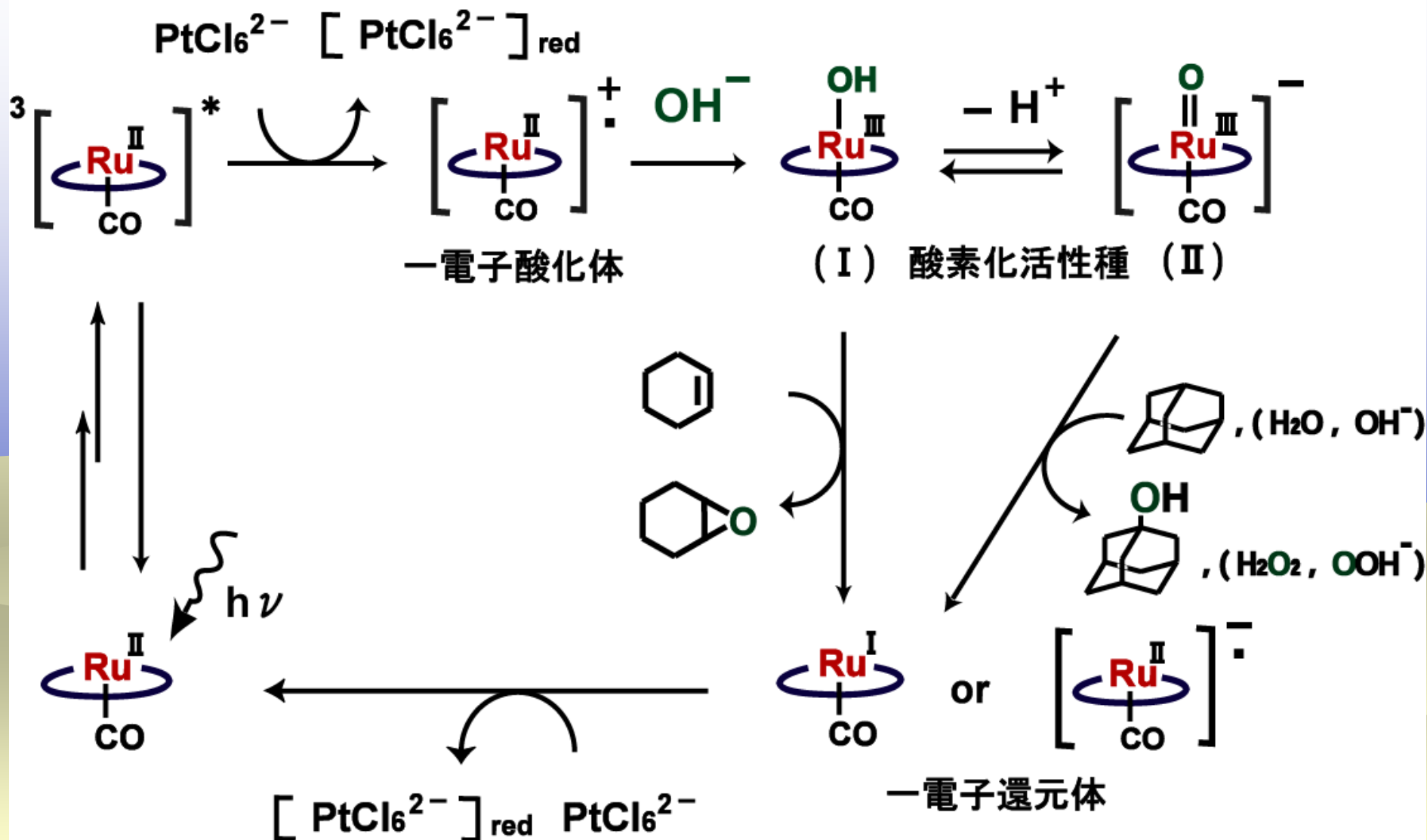


or

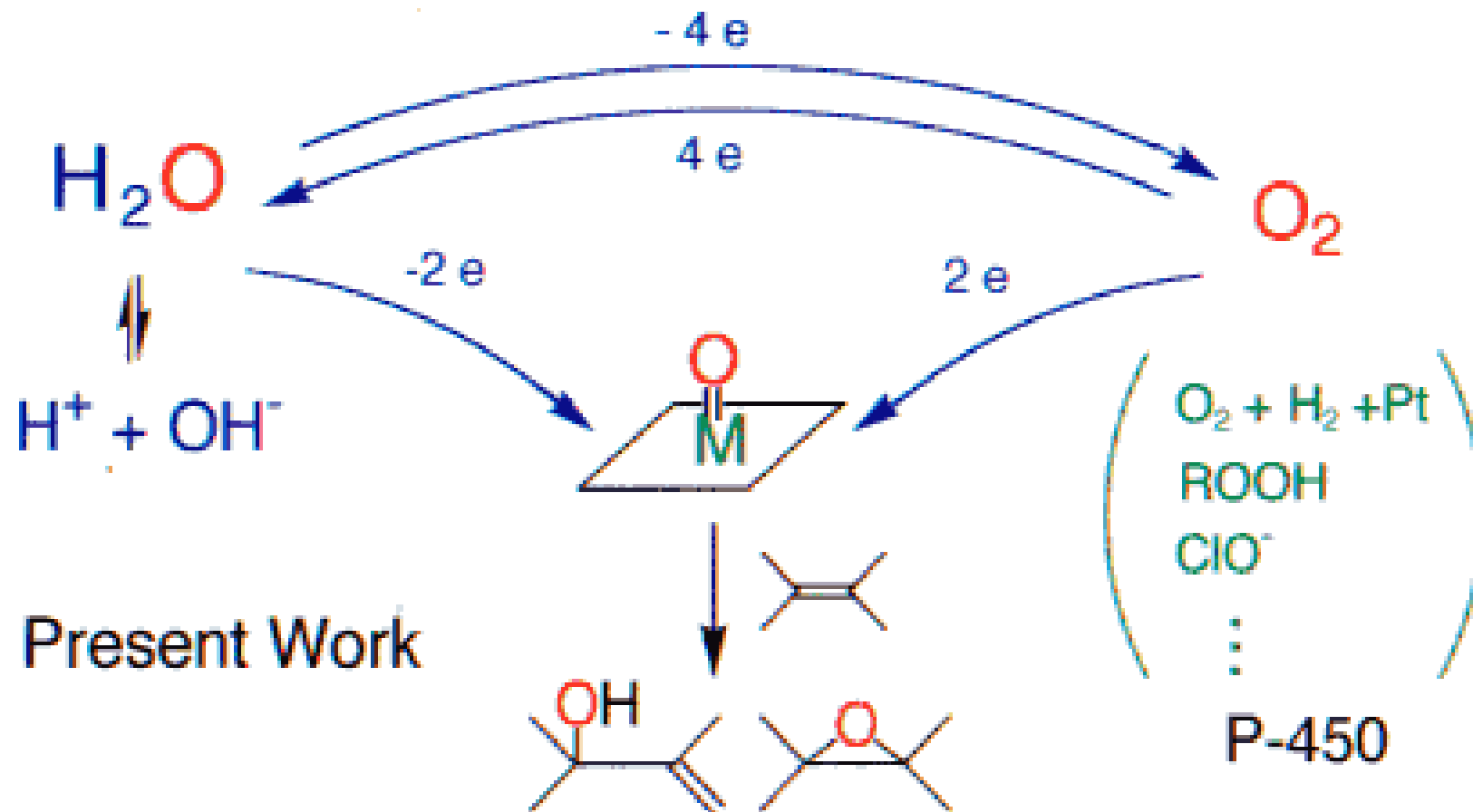


~500ms

推定反応機構



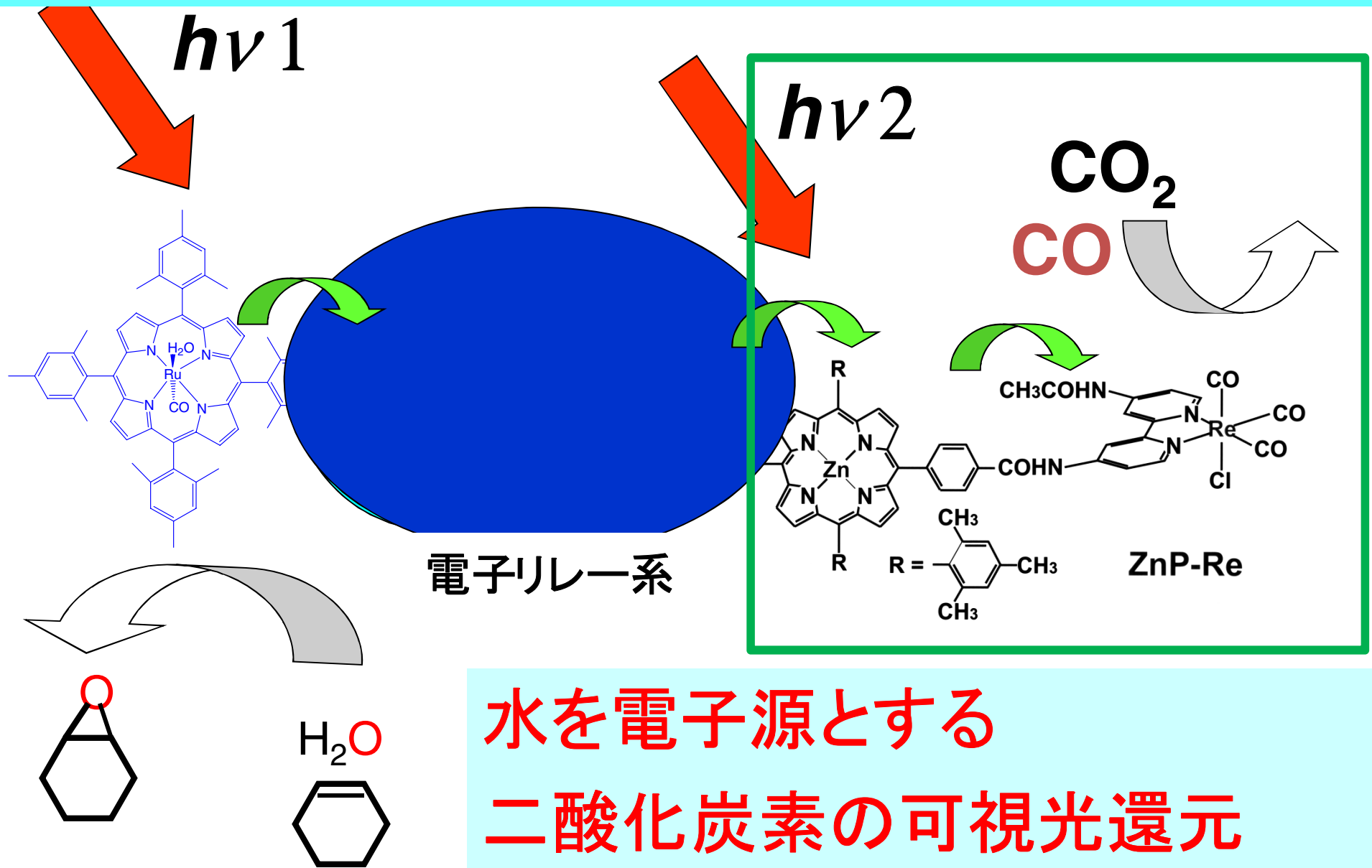
Activation of Water



水を電子源とする人工光合成 システムの構築

- * 水を電子源とする光酸素化反応反応
- * 基質の展開
- * 反応機構の解明
- * 還元末端の展開(水素、二酸化炭素)
- * 反応系システム化への取り組み

人工光合成反応系の構築反



水を電子源とする人工光合成 システムの構築

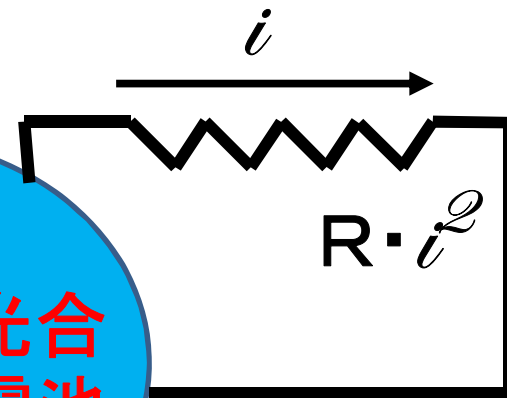
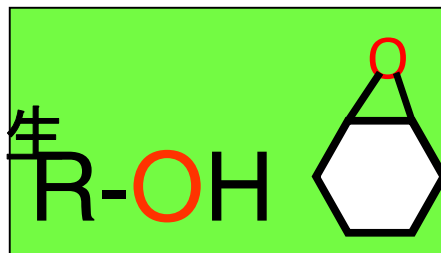
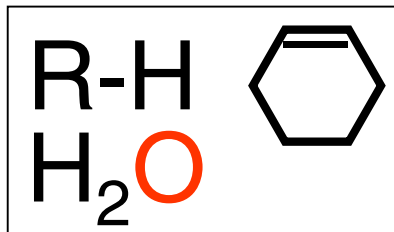
- * 水を電子源とする光酸素化反応
- * 基質の展開
- * 反応機構の解明
- * 還元末端の展開（水素、二酸化炭素）
- * 反応系システム化への取り組み

発電と同時に有用物質の生産ができる 新規太陽電池の開発

首都大学東京 井上晴夫

J. Am. Chem. Soc., 125, 5734 (2003).
Pure Applied Chem., 77, 1019 (2005).
など

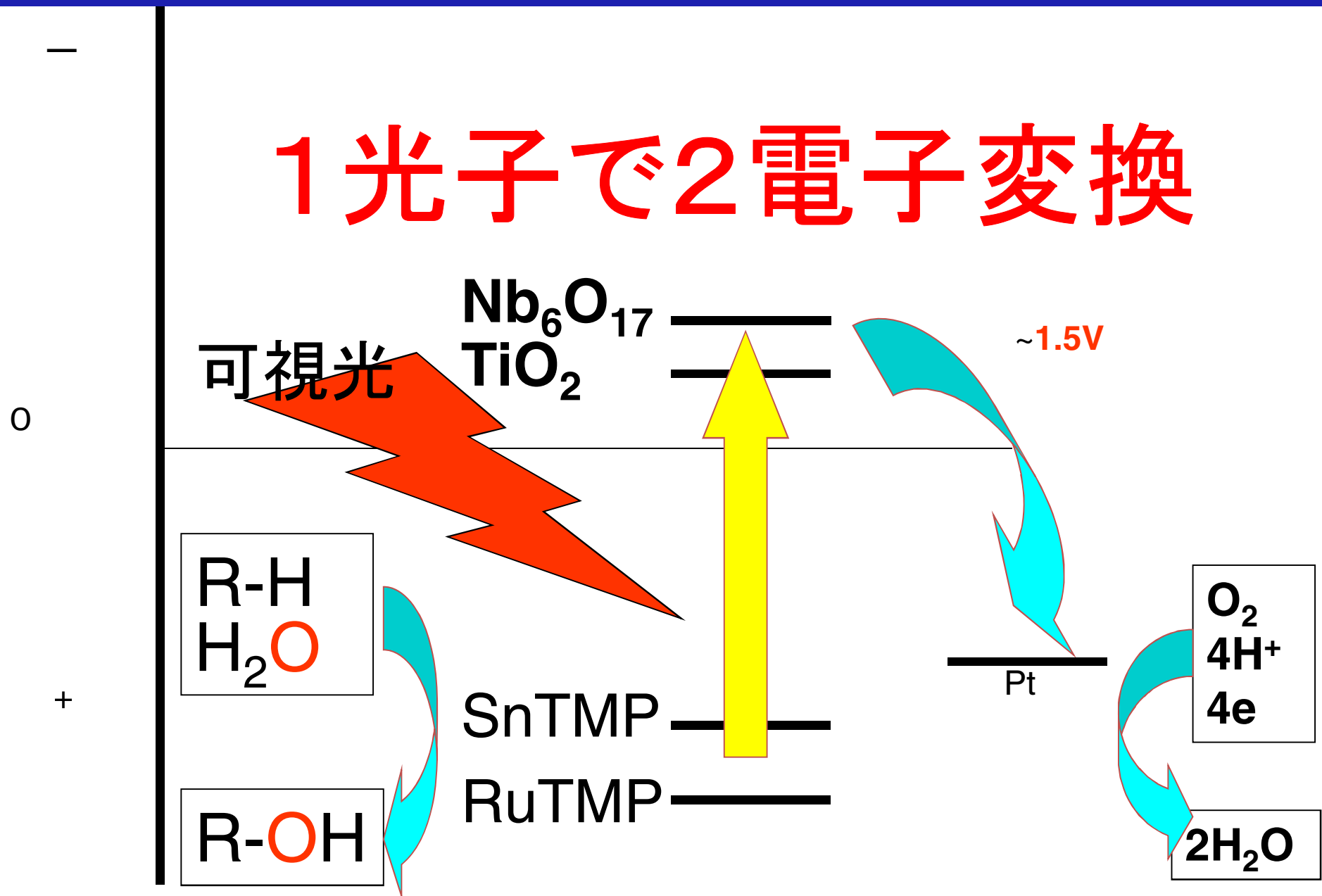
水を原料とするエポキシ化合物・不斉アルコール等有用物質の同時生産



1光子2電子変換により
エネルギー変換効率は
従来型太陽電池の4倍

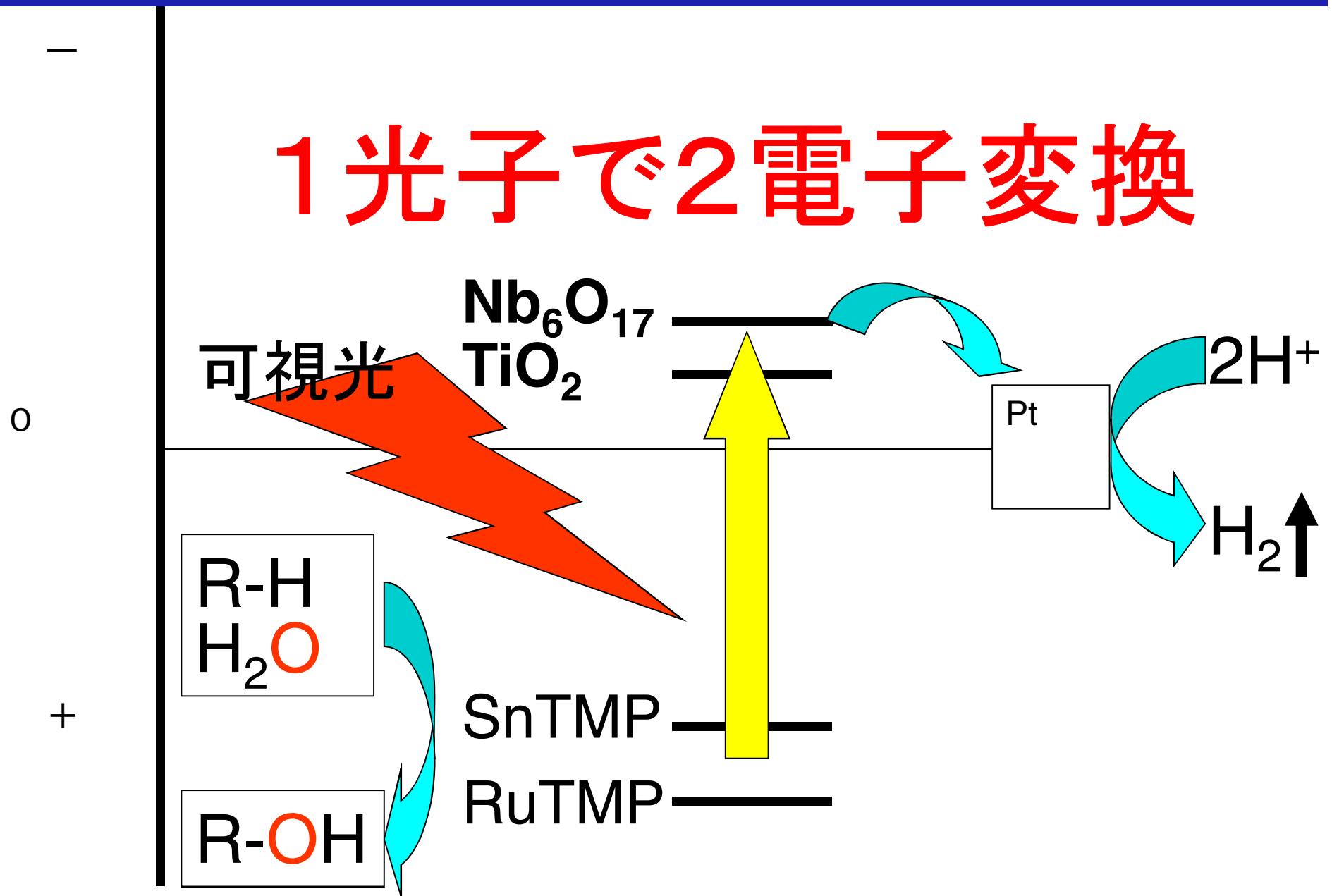
1) 水を電子源として電力を採取

1光子で2電子変換



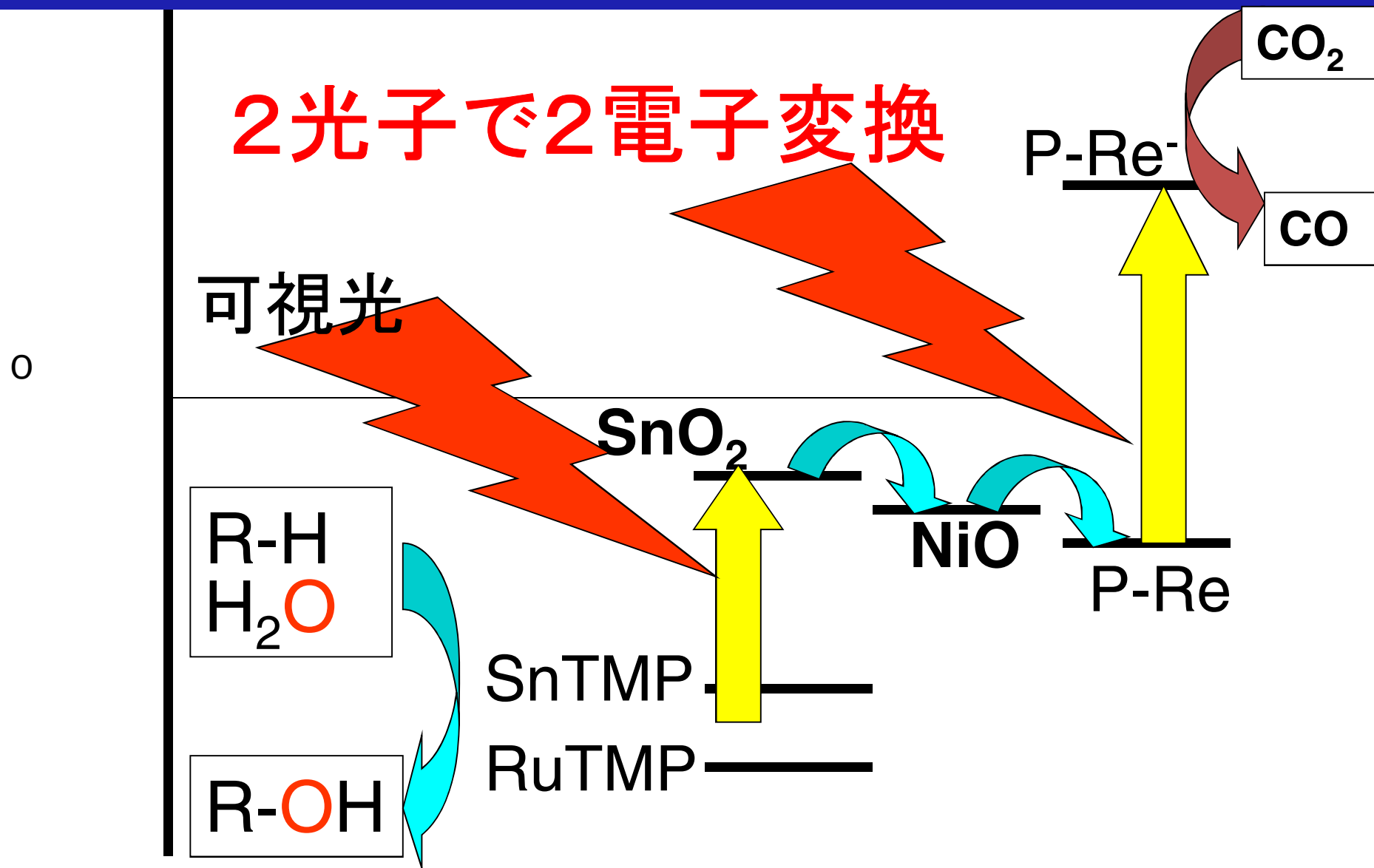
2) 水を電子源として水素を製造

1光子で2電子変換

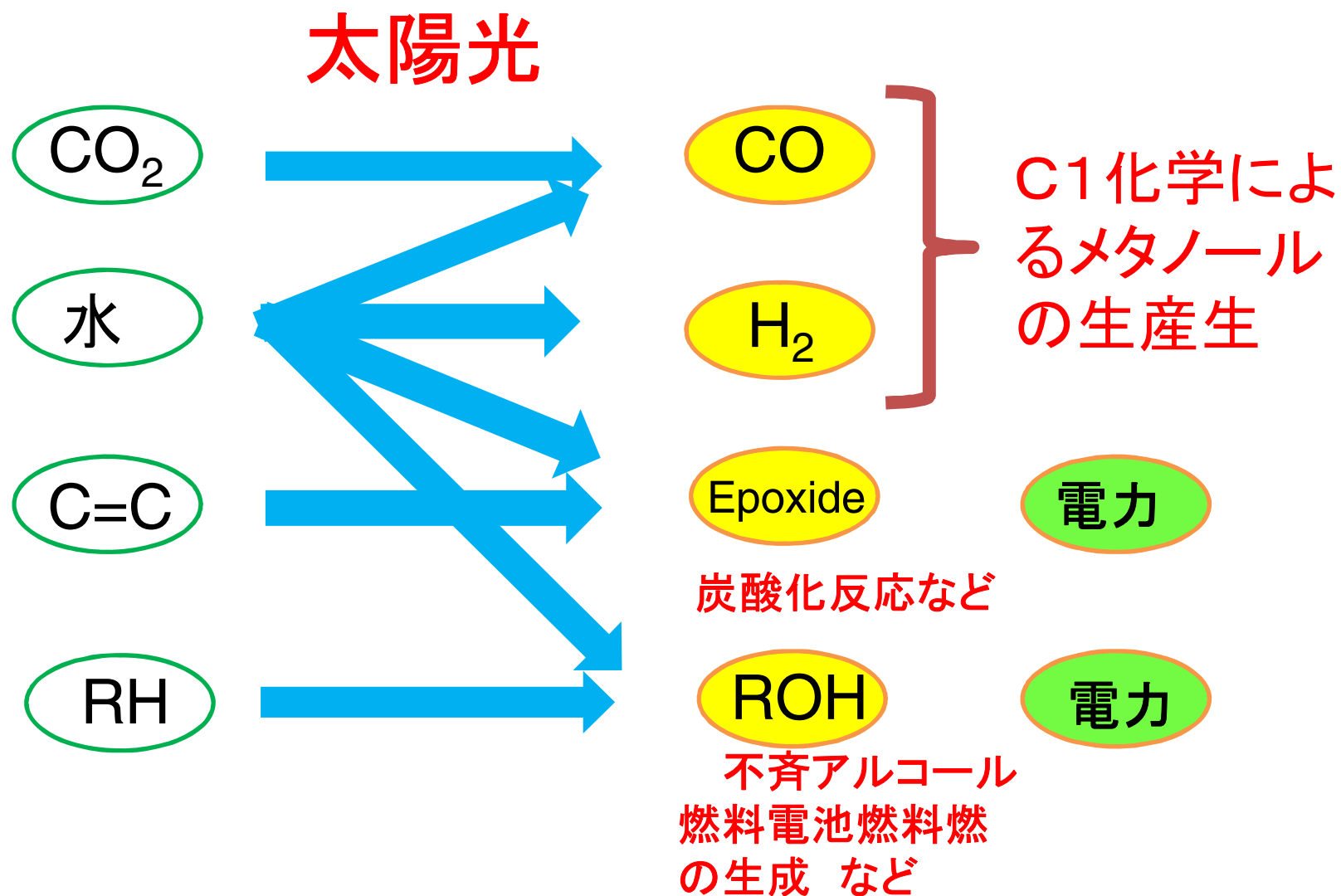


3) 水を電子源として

二酸化炭素を可視光還元



太陽光エネルギーによる 電力採取と同時の有用物質生産



人工光合成を基盤とするエネルギーシステムの

2040

インフラ整備の開始

2030

社会による選択

技術展開

事例1

事例2...事例n

2020

議論と選択の土俵

展開研究

事例1

事例2...

事例n

目的基礎研究 発見1

発見2...

発見n

基礎科学

発見1

発見2...

発見n

その他

社会の選択

社会の理解

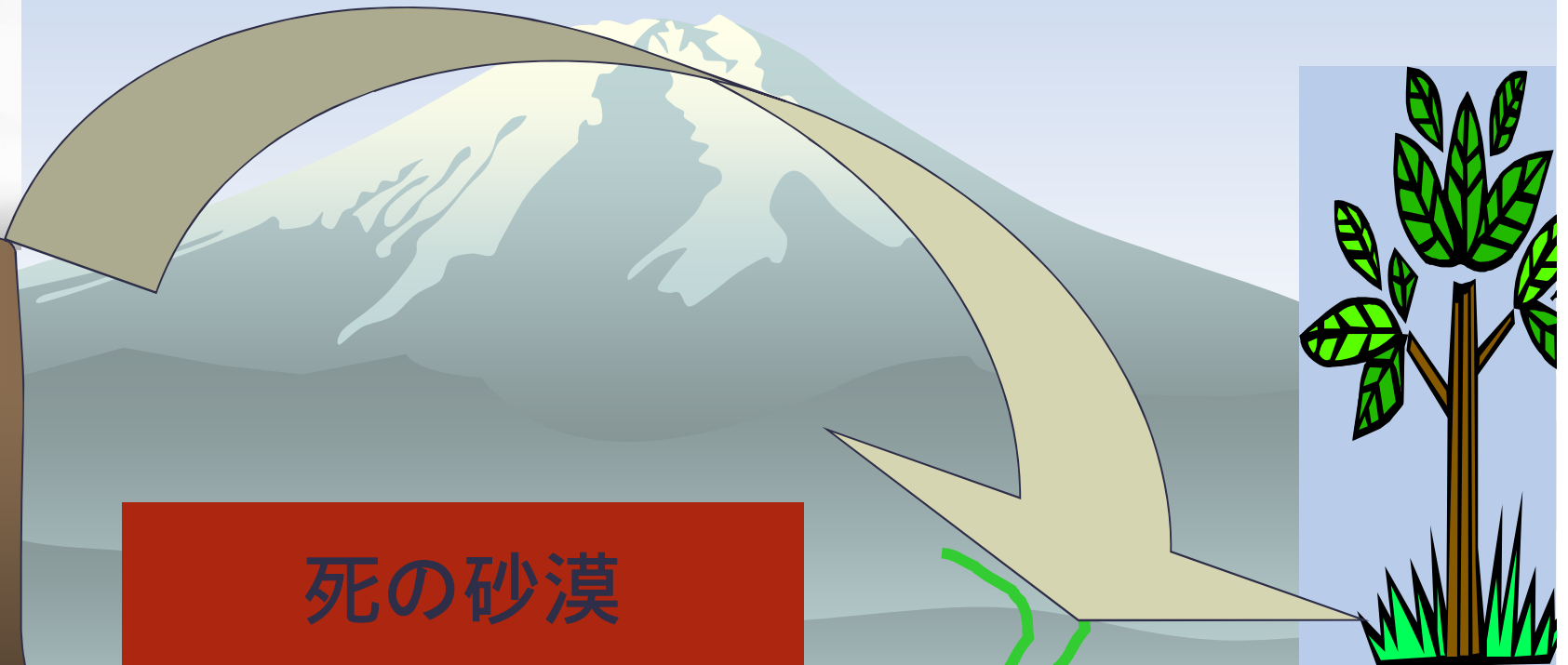
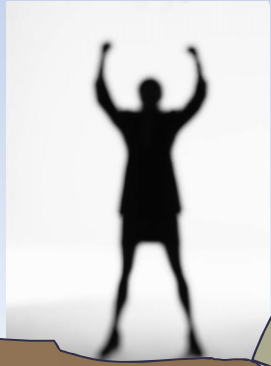
国の政策

世界の潮流

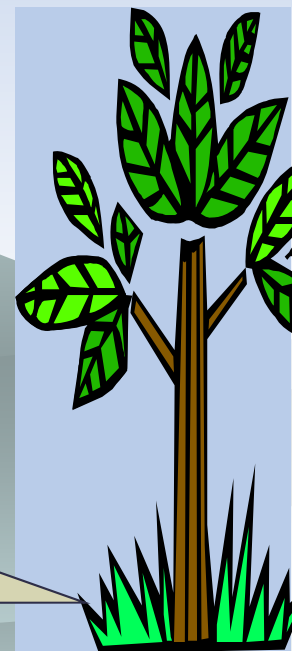
事業主体

経済性

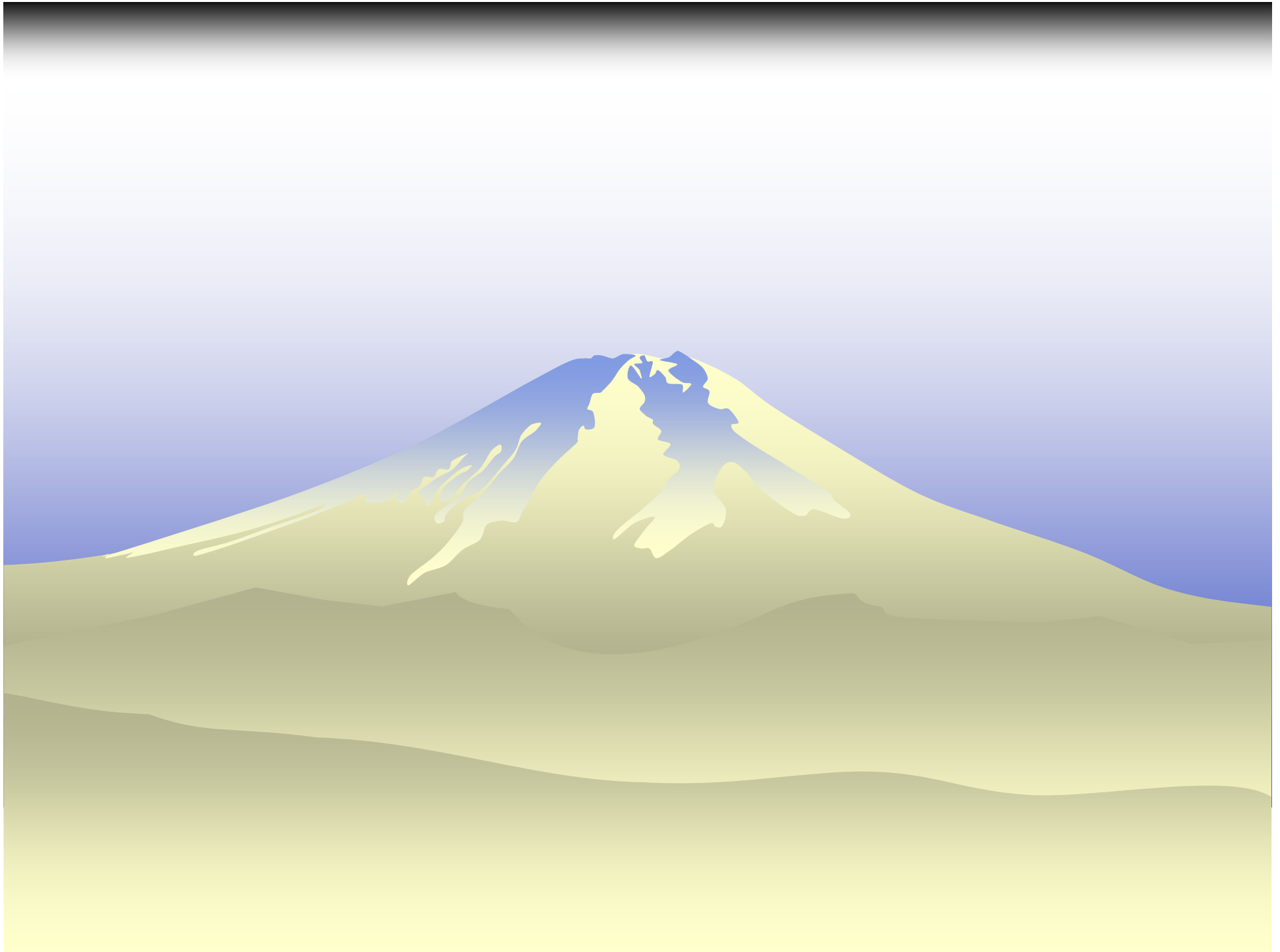
技術課題



死の砂漠



実用化のオアシス





石油エネルギー

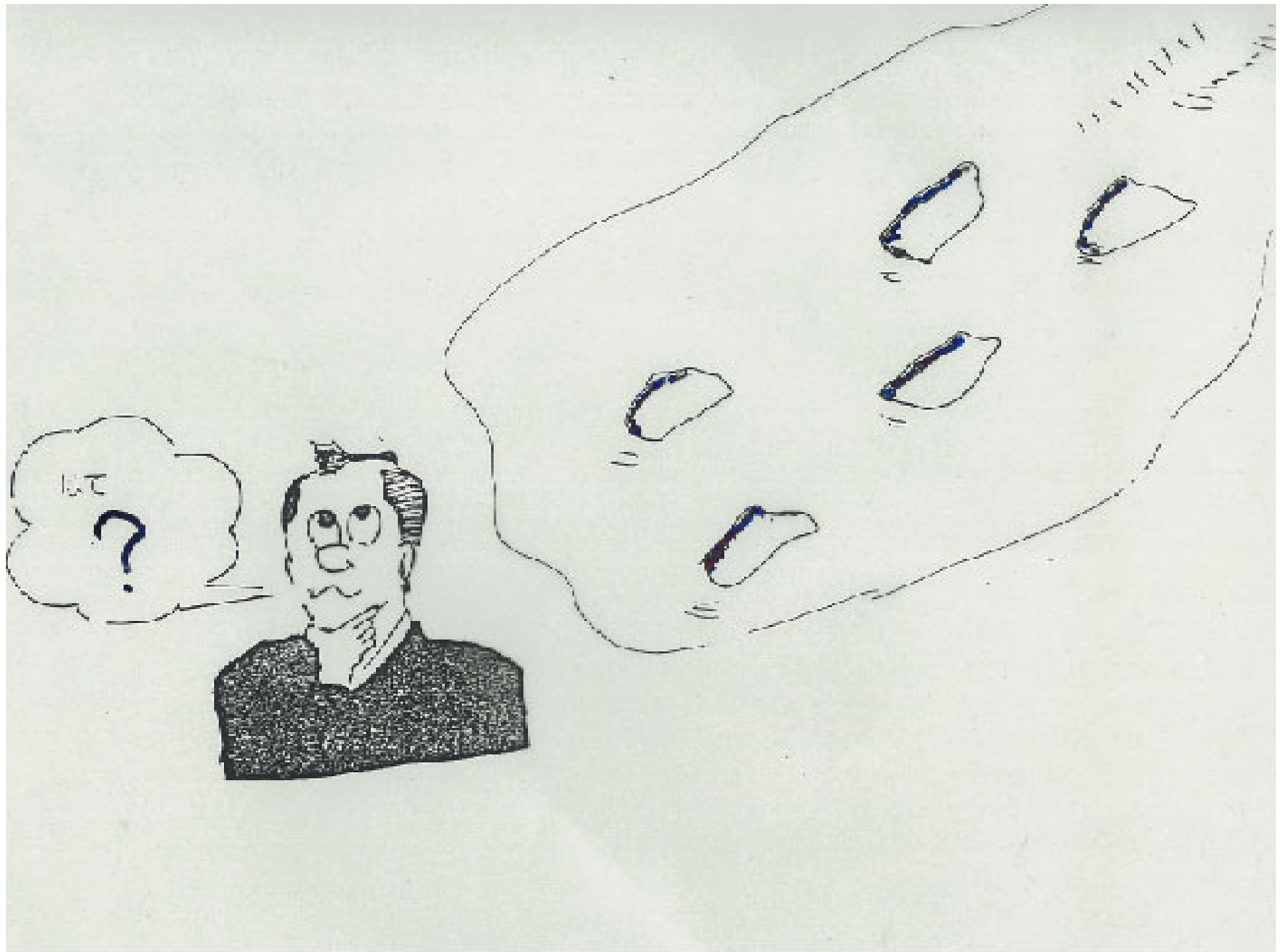
太陽光エネルギー

死の谷

次世代放射光に 期待する役割

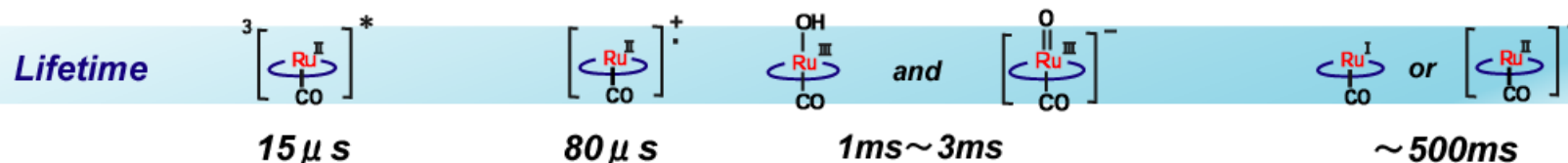
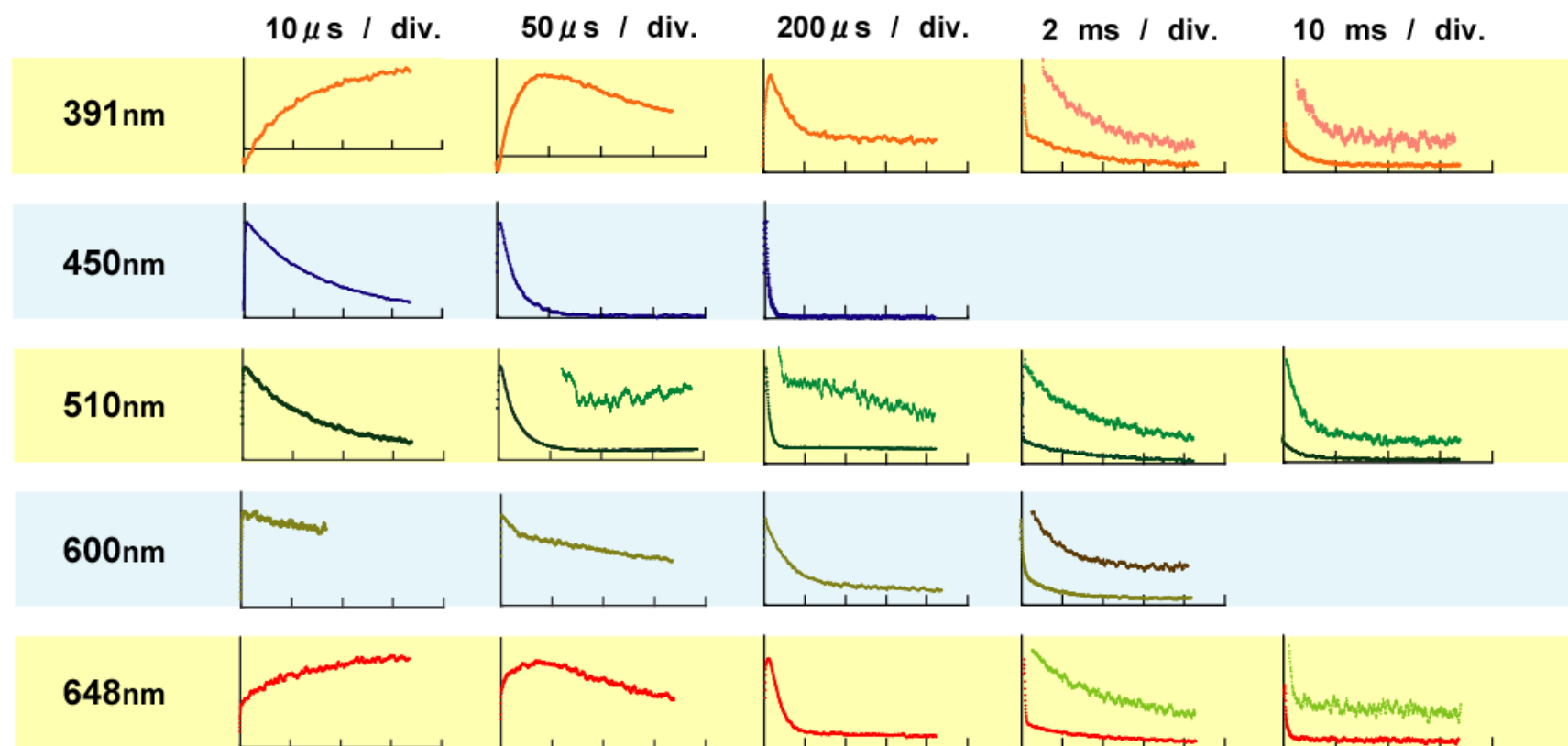
水を電子源とする人工光合成 システムの構築

- * 水を電子源とする光酸素化反応反応
- * 基質の展開: 不斉酸素化
- * **反応機構の解明**
- * 還元末端の展開(水素、二酸化炭素)
- * 反応系システム化への取り組み

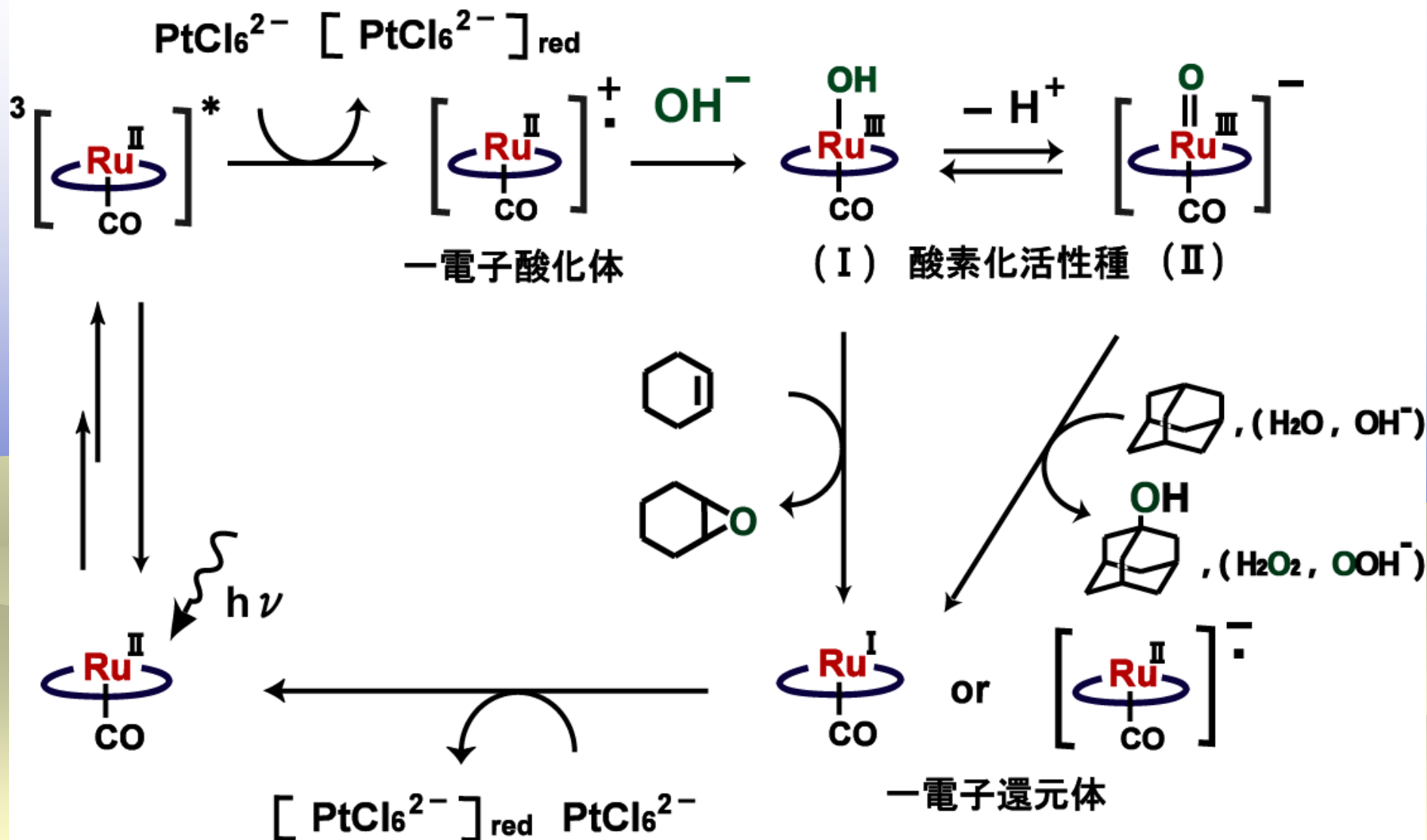


Detection of Transients by Laser Flash Photolysis

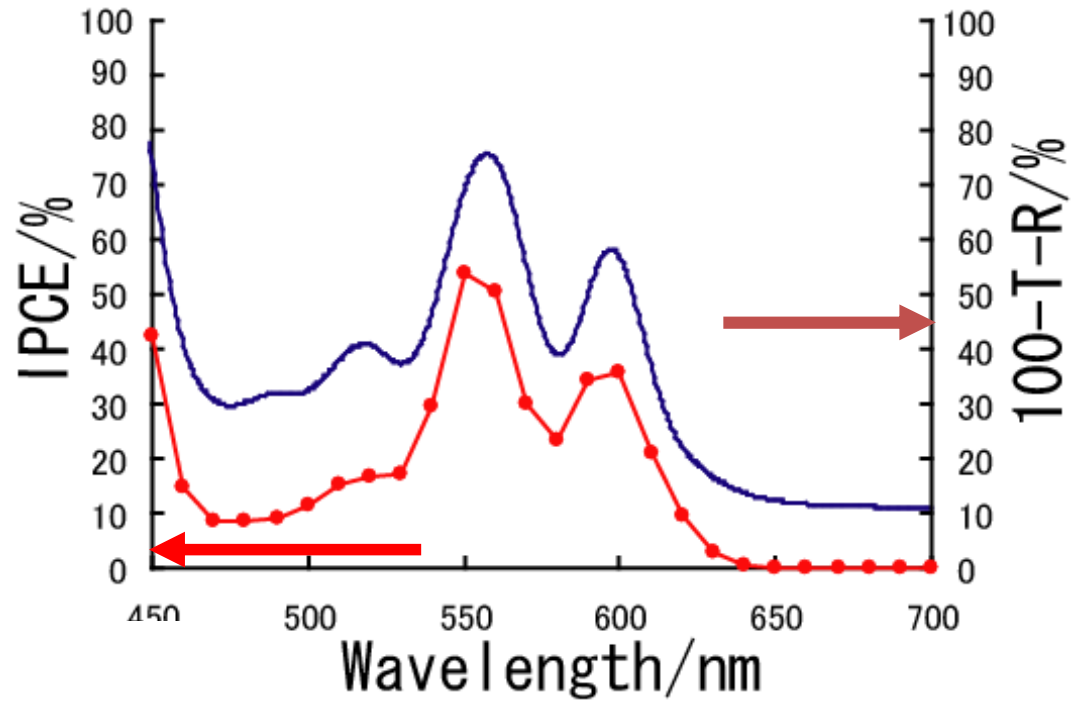
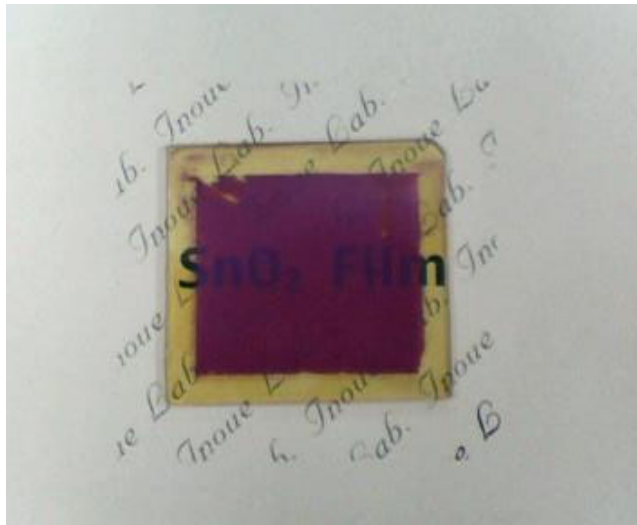
| | | | | | | |
|-------------------|--|---|----------------------|---|----------------|--|
| Sensitizer | [RuTMP(CO)] | = | 7.5×10^{-6} | M | Solvent | CH ₃ CN : C ₆ H ₆ : H ₂ O = 8 : 1 : 1 |
| Acceptor | [((Bt) ₄ N) ₂ PtCl ₆] | = | 2.5×10^{-3} | M | Light | XeCl excimer LASER (308nm) pumped Dye(coumarin 540A) LASER (532nm) in degassed condition |
| Base | [KOH] | = | 1.5×10^{-3} | M | | |



推定反応機構



SnO₂-SnTCPP膜



実験条件

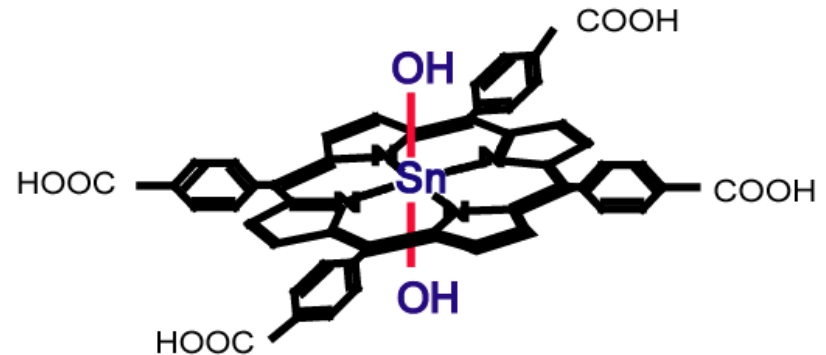
SnO₂-SnTCPP膜

電解液 (C₄H₉)₄NH₄PF₆ (0.1M)

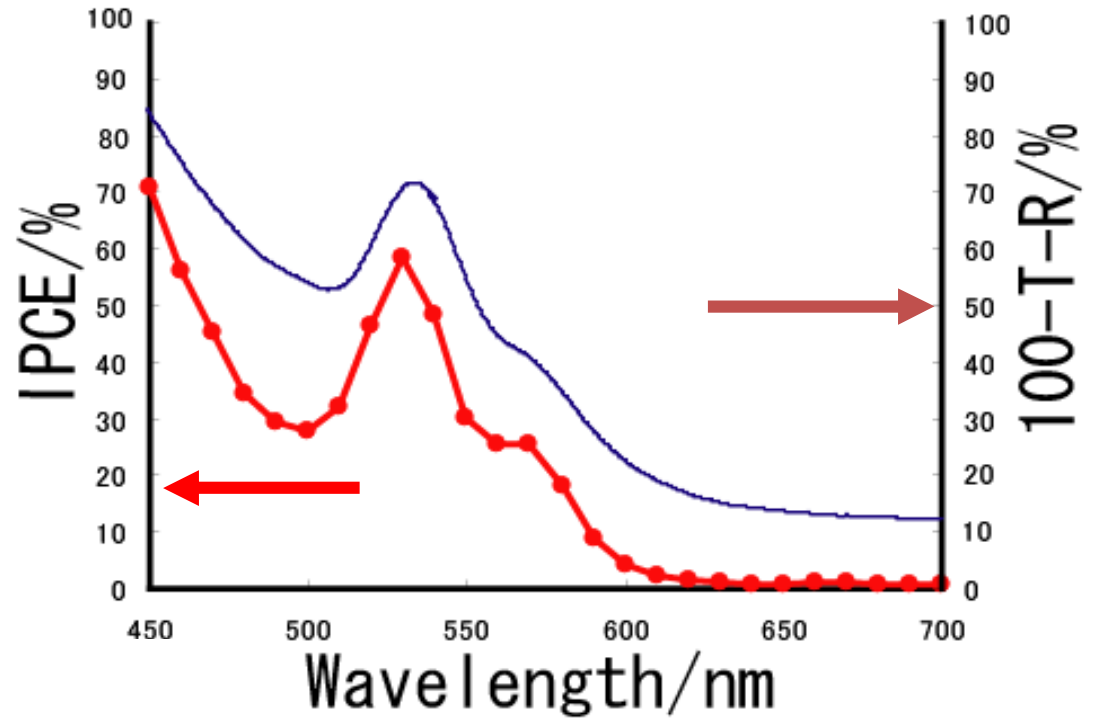
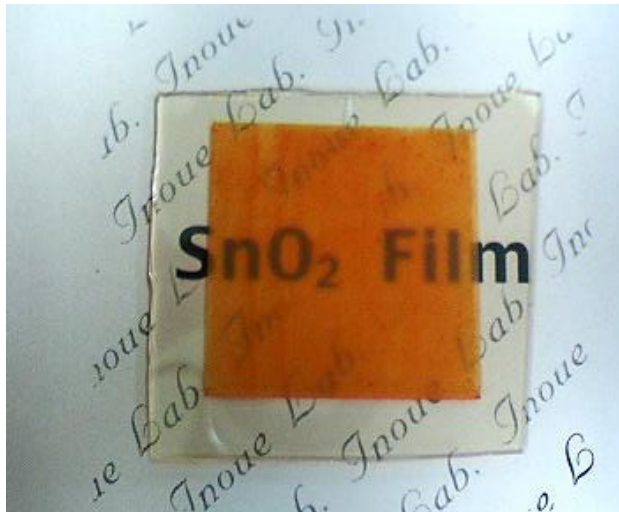
(C₃H₇)₄NH₄I (0.2M)

参照極 Ag/Ag⁺ 対極 白金電極 アルゴンバブリング

溶媒 MeCN : 水 = 9 : 1



SnO₂-RuTCPP膜



実験条件

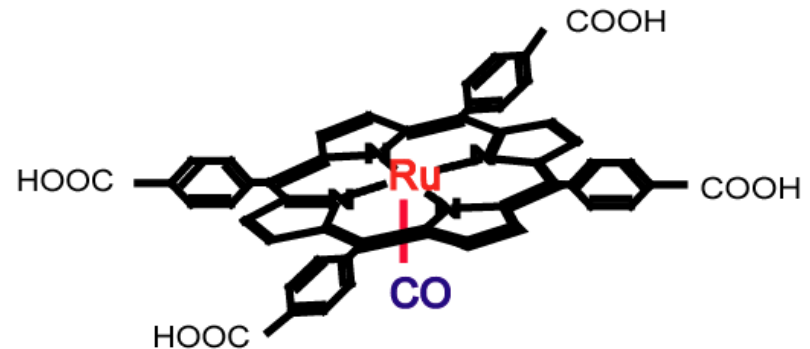
SnO₂-RuTCPP膜

電解液 (C₄H₉)₄NH₄PF₆ (0.1M)

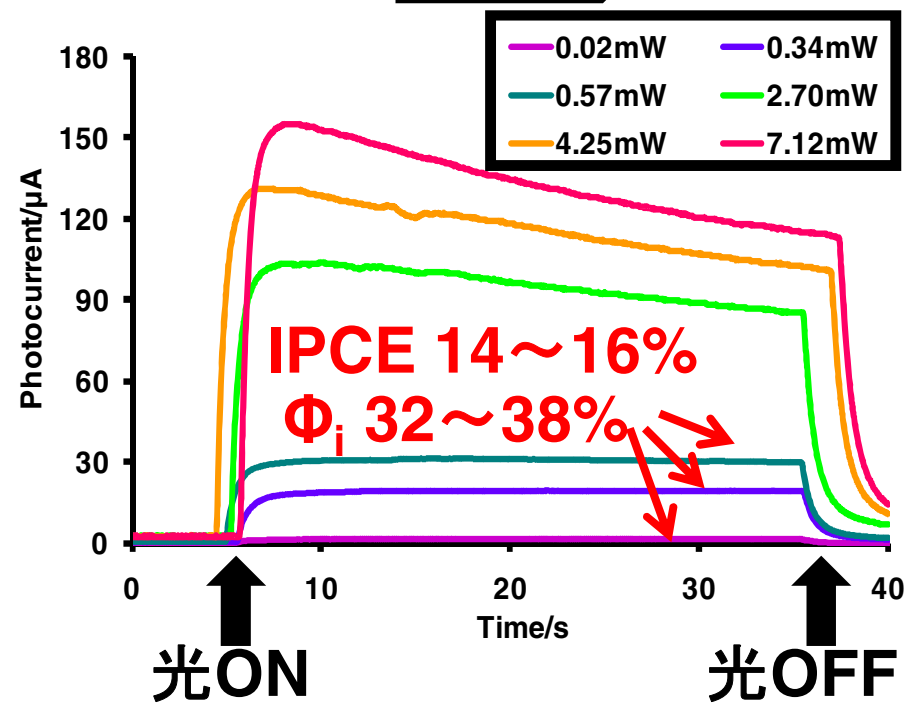
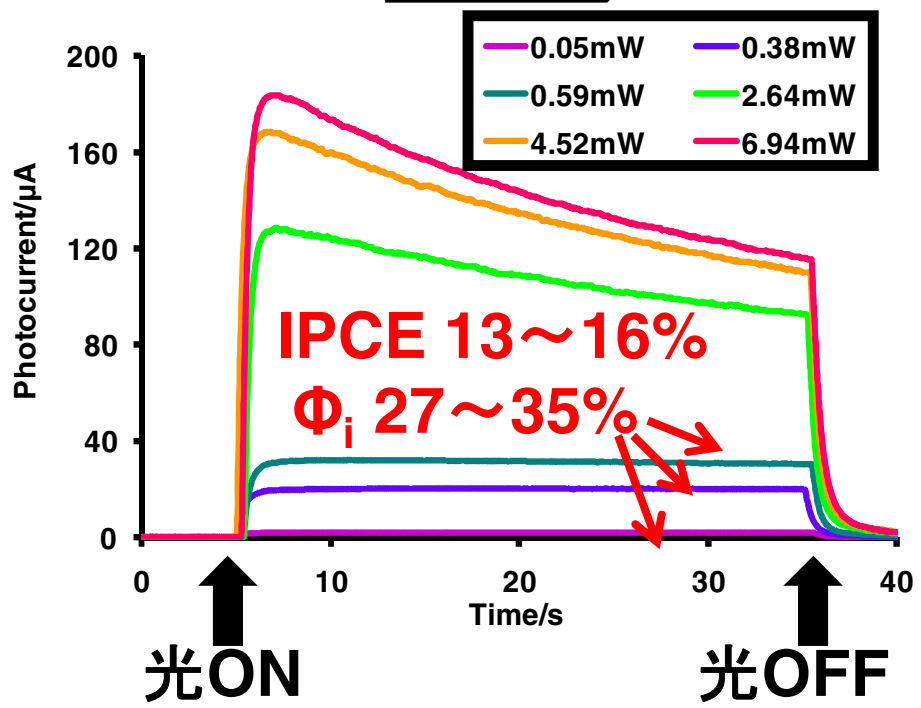
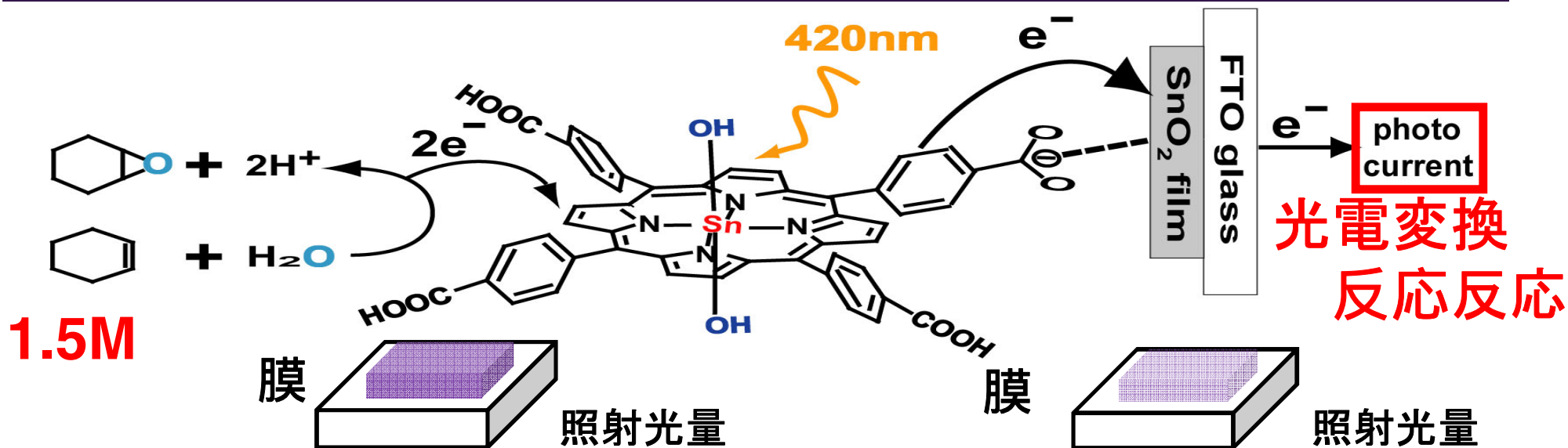
(C₃H₇)₄NH₄I (0.2M)

参照極 Ag/Ag⁺ 対極 白金電極 アルゴンバブリング

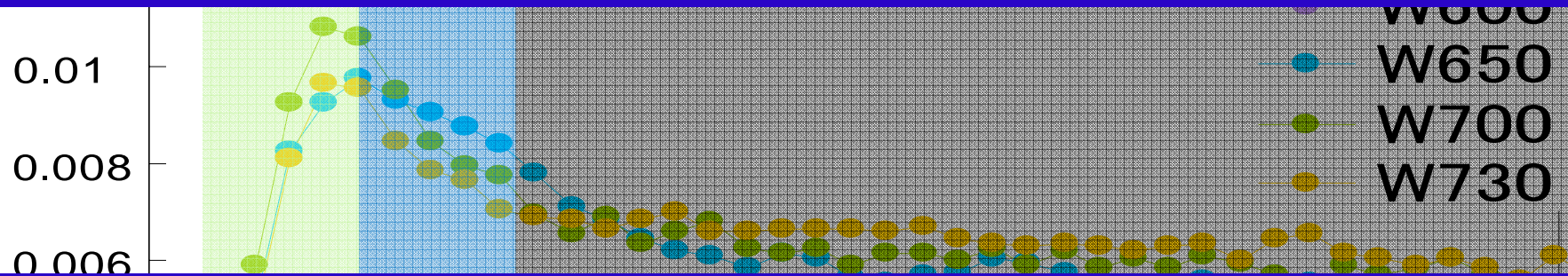
溶媒 MeCN : 水 = 9 : 1



発電と同時の有用物質生産



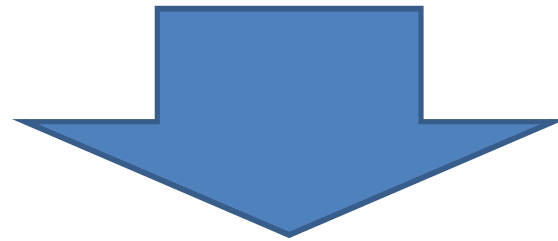
数ps以内の現象



次世代放射光への期待

人工光合成：新エネルギー

人類の夢



必ず実現しなければならない
課題