

戦略的創造研究推進事業
ERATO
追跡評価用資料

「橋本光エネルギー変換システム」
プロジェクト
(2007.2～2013.3)

研究総括：橋本 和仁

2019 年 3 月

目次

要旨	1
プロジェクトの発足に至る経緯及び展開状況(まとめ図)	2
第 1 章 プロジェクトの概要	3
1.1 研究期間	3
1.2 プロジェクト発足時における科学技術や社会の背景	3
1.2.1 科学技術の背景	3
1.2.2 社会の背景	4
1.3 プロジェクトのねらい	4
1.4 研究体制	5
1.5 プロジェクト終了時点での研究成果やその意義	5
1.5.1 有機高分子材料グループ	5
1.5.2 金属錯体グループ	15
1.5.3 微生物グループ	31
第 2 章 プロジェクト終了から現在に至る状況	45
2.1 各研究テーマの終了後の状況に関する基礎データ	45
2.1.1 調査方法	45
2.1.2 競争的研究資金の獲得状況	47
2.1.3 論文の発表状況	52
2.1.4 特許の出願・登録状況	58
2.1.5 招待講演	62
2.2 各研究テーマの進展状況	63
2.2.1 高効率有機薄膜太陽電池	63
2.2.2 人工光合成・酸素還元触媒	69
2.2.3 細胞外電子移動(EET)	73
2.2.4 微生物燃料電池・太陽電池	83
2.3 プロジェクト参加研究員の活動状況	91
2.3.1 橋本研究総括の活動状況	91
2.3.2 参加研究者の活動状況	91
2.4 第 2 章まとめ	92
第 3 章 プロジェクト成果の波及と展望	97
3.1 科学技術への波及と展望	97
3.1.1 学術的な新発見や発明による科学技術への波及	98
3.1.2 新規な理論や概念の提唱	99
3.1.3 新たな研究領域や研究の潮流の形成	100
3.1.4 科学技術への波及のまとめと展望	102
3.2 社会経済への波及と展望	104
3.2.1 クリーンエネルギー分野への波及と応用	104

3.2.2 化学合成分野への波及と応用.....	104
3.2.3 医療分野などへの波及と応用.....	104
3.2.4 社会への貢献.....	104
3.2.5 メディアを介した研究成果の発信(光触媒関係は除く).....	105
3.2.6 社会経済への波及のまとめと展望.....	105
【引用文献】	106

要旨

人類は“便利な”生活を得るために、本来、自然界には希薄にしか存在していない物質を、人工的に集積して利用しようとしてきた。それが多くの環境保全の問題を生んできた。

橋本研究総括はこの環境保全の問題に、より自然現象に近い自己組織化や、ナノ技術を用いる分野として太陽エネルギー変換の分野を考えた。エネルギーを主とした新しいエネルギー変換材料・システムを、自然界のありふれた材料を用いて開発するという明確な目的を掲げ、その目的にあわせた物質のナノ構造最適化の手法、さらには、バイオサイエンスの知見を利用した新規材料・システムの創出という視点から①高効率な有機薄膜太陽電池の創出(有機高分子 G)、②耐久性に優れた無機人工光合成ナノデバイスの構築(金属錯体 G)、③微生物のもつ自己修復能などの優れた機能を利用したエネルギー変換・環境浄化デバイスとして、新たな微生物燃料電池や微生物太陽電池、環境浄化材料の開拓(微生物 G)、の3つの分野で本プロジェクトを進めた。その結果、①ではより高い太陽光エネルギー変換効率を実現させるため、50 以上の光学的バンドギャップの狭い新規ポリマー設計・合成を進め、太陽光照射下における短絡電流密度が 23.7 mA/cm^2 という、当時の報告中では最高値を示すポリマーの開発に成功し、②では Mn 系酸素発生触媒の高活性化に取り組み、世界で最初に Mn 系触媒を介した水の酸化反応の中間体検出に成功し、過電圧の低下が切望されている酸素発生触媒に対して明確な設計指針を与える成果を得た。③では遺伝子工学的手法により電流生産量が野生株よりも 50% 高い変異株の作成に成功し、また電極表面をカーボンナノチューブなどで被覆することにより、出力密度が従来の 5 倍以上も増加するという成果をあげた。

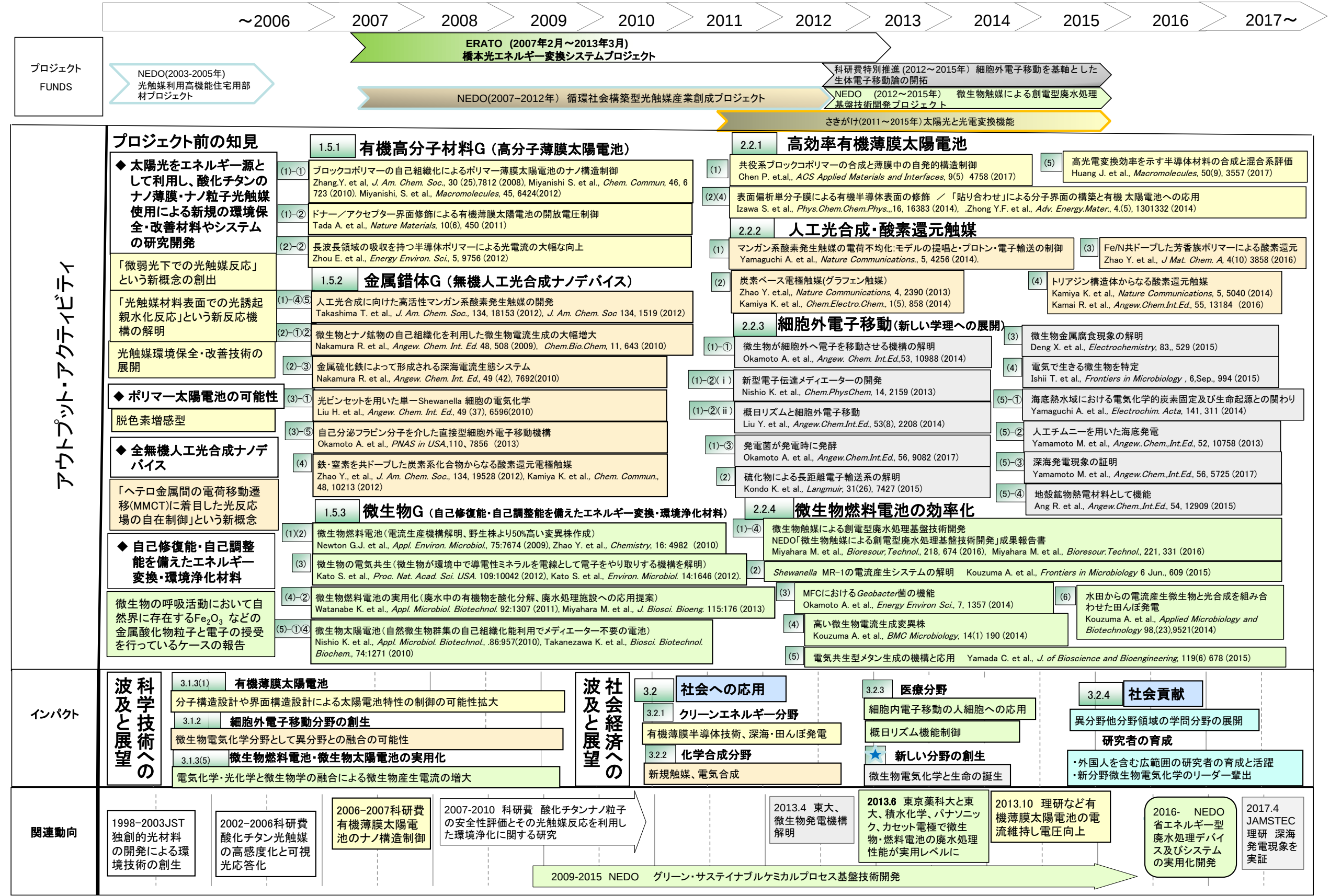
本プロジェクト終了後も有機高分子材料 G の但馬は高効率薄膜太陽電池の研究を進め共役系ブロックコポリマーや表面偏析単分子膜など、有機半導体一般にも応用の可能性が広い技術開発を進めている。金属錯体 G の中西は、電極触媒の機構解明や応用を進めるとともに、白金系触媒の代替や改良になりうる有機系触媒の発明や開発を進めるとともに微生物燃料電池の実用化にも協力し、細胞外電子移動から細胞医療分野にも発展している。

また、同じく金属錯体 G の中村は Mn 系触媒の機構解明を進めるとともに、金属硫化鉄の触媒機能から深海微生物発電機能に発展、深海微生物電気化学と呼べる分野の研究を進めていて、生命を支える第3のエネルギー源としての電気にまで対象を広げている。

微生物 G の渡邊は本プロジェクト終了後も微生物燃料電池の効率化研究を進め、2 度の NEDO プロジェクトで実用化を推進している。

本プロジェクトの進め方の最大の特長は有機化学、物理化学、電気化学、微生物化学といった異なる領域の専門家が同じ目標に向かって共同研究を進めたことであり、本プロジェクト終了は終わりではなく新しい世界の始まりであった。特に微生物化学と電気化学の融合から生まれた「細胞外電子移動」の学問はその後とも広がりを見せ、初期の資源、エネルギー、省エネルギーなどの分野から、医療、健康、そして深海微生物電気化学に至っている。光エネルギーの変換を考える学問が、光のない世界の学問を生み、果ては生命起源の探求にまで進展している。夫々の分野で活躍している研究者達には、橋本総括の意欲的挑戦的学際的姿勢が引き継がれていて、本プロジェクトが単に、新しい学問分野を切り開き、社会への応用分野を広げるだけでなく、「人材」を育てるという意味でも大きな成果を残したと言える。

プロジェクトの発足に至る経緯及び展開状況(まとめ図)



第 1 章 プロジェクトの概要

本調査の対象である ERATO「橋本光エネルギー変換システム」プロジェクト(以後、本プロジェクトと記載)の概要を下記に示す。

1.1 研究期間

研究期間は 2007 年 2 月～2013 年 3 月。

1.2 プロジェクト発足時における科学技術や社会の背景

1.2.1 科学技術の背景

近年の物質化学、材料科学の分野におけるひとつの大きなトピックスはナノ技術の発展である。すなわち、ナノサイズの構造を制御する方法論が様々に見つかり、この分野の知識が格段に進展し、蓄積されてきた。しかし、これらの研究の多くは、ナノ構造を「創る」ことに主眼が置かれ、それをどのように「使う」かは、材料が出来てから考えるという思考論理に基づいてきたため、せっかく創り上げたナノ構造材料が有効に使われずに置かれていることも珍しくはない。そのような認識から、具体的な応用対象をいくつか設定し、そのための基盤となるべき材料を、ナノ構造の最適化という視点から設計・作成することを目指す「目的志向型基礎研究」が求められている。また、環境保全に関する科学技術は、対象に応じて各論にならざるを得ず、その結果、サイエンスとして育ちにくいという本質的課題を持っている。

橋本研究総括はこの環境保全の問題にナノ技術を応用する分野として太陽エネルギー変換の分野を考えた。近年の太陽エネルギー変換デバイス開発において、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、ヒ素(As)などの化合物半導体を用い、高変換効率の素子が報告されている。しかしそこで主として使われている物質の構成元素を見てみると、Ga、In はともに希少金属であり、As は単体はもとより化合物においてもほとんどは猛毒物質である。すなわち、人類は“便利な”生活を得るために、本来、自然界には希薄にしか存在していない物質を、人工的に集積して(自然から離れる方向で濃縮して)、(様々なリスクと引き換えに)利用しようとしているともいえる。このような観点でみると、全く逆のアプローチもありうるのではないかという逆転の発想が橋本研究総括のプロジェクト発足の原資となった。すなわち、たとえ効率はそれほど高くなくとも、自然界にありふれた安全・安価な材料でエネルギー獲得、エネルギー変換を行おうという考え方である。その考え方に基づき、各課題を解決するための深堀型の研究と、総合的な見地から技術を見る横串型の見地を合わせた研究方式の必要性を感じ、様々なナノ材料が環境材料として展開できる可能性に気づいた。その結果、「生活環境保全に向けたナノ構造制御」という切り口で様々な材料設計開発を行う目的志向型基礎研究を、志向することにした。

1.2.2 社会の背景

現代は科学の時代と言われ、そのお蔭で人類の生活は格段に便利になった。しかし、この繁栄は「化石燃料の大量消費」と、それに伴う「環境汚染」ならびに「地球温暖化(CO₂問題)」という負の側面を残している。科学者は、これまでの科学研究のあり方を見直し、未来の子供たちが安心して暮らせる生活環境を守るというコンセプトに基づいた「生活環境保全型の科学技術の構築」を求められている。そのためには、化石燃料に頼らない環境調和型の新エネルギーシステムを開発し、また環境汚染を起こさない技術、さらに進んで汚染されてしまった環境を元に戻し、将来の安心なくらしを守るための技術の開発が必要である。これはある意味で、21世紀の科学技術は負の位置からの回復をも行わなければならないという、格段に困難な位置にあることを示している。しかし、プロジェクト発足時点のエネルギー・環境に関する科学技術の進展はこのような負の遺産を解消するには程遠い段階にあり、科学者は現代の課題を再認識し、英知をその解決のために集中する必要があった。すなわち、科学者は自由な発想と興味に基づく研究(純粋基礎研究)によるブレークスルーの発見だけではなく、明確な目標を持った上で、その課題を解決するための本質的命題の研究(目的志向型基礎研究)を求められていた。

1.3 プロジェクトのねらい

本研究領域では、光エネルギーを主とした新しいエネルギー変換材料・システムを、自然界のありふれた材料を用いて開発するという明確な目的を掲げ、その目的にあわせた物質のナノ構造最適化の手法、さらには、バイオサイエンスの知見を利用した新規材料・システムの創出という視点から以下の研究に取り組んだ。また、これらの研究課題の達成に向け、「ナノ」と「自己組織化」、という2つのキーワードを戦略として用いた。

- ①高効率な有機薄膜太陽電池の創出を目指す。そのために、有機薄膜中の超分子構造・結晶性・相分離構造を自己組織的に制御する手法と、高分子の結晶性・液晶性などの精密制御や無機材料のナノ構造を利用した分子の配向性などを自発的に制御する手法の研究を行う。
- ②耐久性に優れた無機人工光合成ナノデバイスの構築を目指して、「金属間電荷移動遷移(MMCT)に着目した光反応場の自在制御」という新しい概念を提唱し、金属イオン間の電子移動を制御することが可能な無機ナノ材料技術の研究を行う。
- ③微生物のもつ自己修復能などの優れた機能を利用したエネルギー変換・環境浄化デバイスとして、新たな微生物燃料電池や微生物太陽電池、環境浄化材料の開拓を目指す。そのための第一歩として、半導体ナノ材料や半導体高分子材料を使った光化学的手法とバイオサイエンスの知見を用いることにより、微生物から半導体材料への電子移動を可能とするような新しいナノバイオ材料技術に挑戦する。

本プロジェクトは、各目的に対して物質のナノ構造を最適化することにより、高効率なエネルギー変換システムや、環境浄化、エネルギー利用高度化材料の創出を目指すもので、戦略目標「環境負荷を最大限に低減する環境保全・エネルギー高度利用の実現のためのナノ材料・システムの創製」に資することを期待した。

1.4 研究体制

研究終了報告書に詳細が述べられているように、研究体制、組織は年々変化していった。グループリーダーの変更もあり、研究員の異動も多い。ここでは報告書にまとめられた表 1-1 のみを示す。

表 1-1 研究グループと人員および実施場所(研究終了報告書より) (注)

グループ名	有機高分子材料 グループ	金属錯体 グループ	微生物 グループ	事務所
実施場所	東京大学 5 号館 1 階	東京大学駒場 オープンラボラトリー 3 階	東京大学駒場 オープンラボラトリー 3 階	東京大学 5 号館 1 階
リーダー	但馬敬介(兼務)	中西周次	渡邊一哉	技術参事
研究員	3 名	2 名	2 名	事務参事 事務員
技術員	0 名	0 名	0 名	
研究補助員	時給制 1 名	時給制 3 名	1 名+時給制 2 名	
計	5 名	6 名	6 名	3 名
総計	20 名			

(注) 東京大学橋本研究室の中村龍平、岡本章玄らは研究終了報告書においてはメンバーには入っていないが、実質上金属錯体 G で研究活動を行った。

1.5 プロジェクト終了時点での研究成果やその意義

1.3 のプロジェクトのねらいに基づき、①「高効率な有機薄膜太陽電池の創出」を目指した有機高分子材料グループ、②「高耐久性無機人工光合成ナノデバイスの構築」を目指した金属錯体グループ、③「新たな微生物燃料電池や微生物太陽電池の開拓」を目指した微生物グループの 3 グループで進出した。

1.5.1 有機高分子材料グループ

本グループが目指したのは有機薄膜太陽電池に適した新規な有機・高分子材料探索を行うとともに、薄膜中の電荷分離・電荷移動効率の向上という明確な目的志向で、自己組織化によってナノ構造を構築できる材料の設計を行うことで、太陽光変換効率を飛躍的に向上させることであった。

(1) 有機薄膜太陽電池への分子設計からのアプローチ

共役系ブロックコポリマーの相分離構造を用いて太陽電池に理想的な構造を自発的に形成させることに成功した。また、低い表面エネルギーを持つ新規なフラーレン化合物

(F-PCBM¹) を混合バルクヘテロ接合の溶液に少量混入させることで、バッファ相として機能する F-PCBM 層が自発的に形成され、太陽電池特性が顕著に向上することも見出した。これらの成果は大面積太陽電池を簡単な塗布プロセスで作成するための基礎技術として期待される。

①共役系ブロックコポリマーを用いたナノ構造制御

ポリマー太陽電池を塗布によって作製するためには、プロセスの簡単さを目指す必要がある。そこで、薄膜の作成と同時に有機物の自己組織化によってナノ構造を作ることを目指した。特に、ブロックコポリマーのミクロ相分離構造を用いることにした。互いに性質の異なるブロックからなるブロックコポリマーでは、数十 nm スケールの安定な相分離構造を自発的に形成する。この構造を用いることで、薄膜中でのホールと電子の輸送経路をナノスケールで分離することを考えた。3-アルキルチオフェンのニッケル(Ni)触媒による連鎖重合を利用して、すべて半導体ポリマーからなる結晶性-非晶性のブロックポリマーの合成を試みたところ、ブロック構造が精密に制御され、分子量のそろった P3HT(ポリ(3-ヘキシルチオフェン))-P3EHT(ポリ(3-エチルヘキシルチオフェン))ブロックコポリマーを得ることができた(図 1-1A)^{[1],[2]}。またモノマー量・開始剤比率を変えることで自在にブロック比率・分子量を制御することに成功した。原子間力顕微鏡(AFM)による形状観察の結果、熱処理したブロックコポリマー薄膜の AFM 位相像において、幅数十 nm の指紋のような構造が全体に観測された(図 1-1B)。様々な分析の結果、ブロックコポリマーは高い結晶性のドメインを持っていることが分かり、AFM で観測されたパターンは、結晶性の P3HT ブロックと非晶性の P3EHT ブロックのミクロ相分離によって形成していることがわかった。分離したそれぞれのドメインをホールと電子の通り道とすれば、太陽電池に理想的な構造を自発的に形成できる。

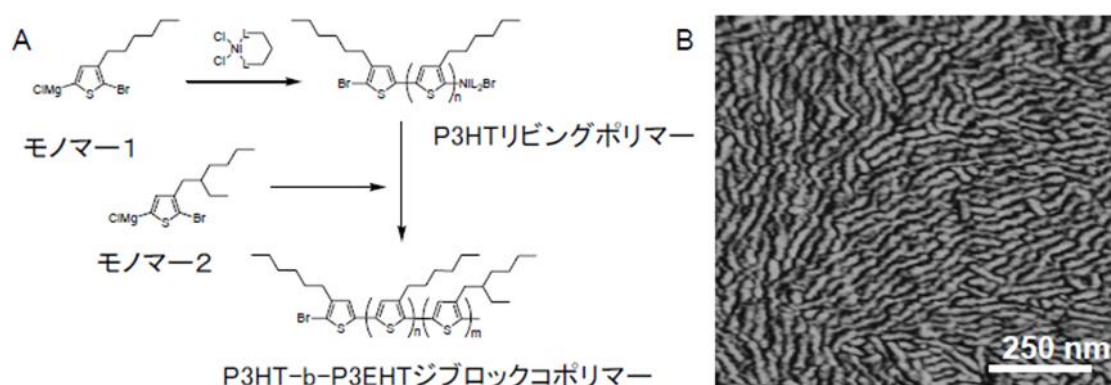


図 1-1 (A)擬リビング重合によるブロックコポリマーの合成スキーム。
(B)P3HT-b-P3EHT ブロックコポリマー薄膜の AFM 位相像(1 μ m $\times$ 1 μ m)²。

¹ フロロ変性 PCBM

PCBM : Phenyl-C₆₁-butyric Acid Methyl Ester

² 橋本光エネルギー変換システムプロジェクト研究終了報告書
(以下 1 章の図はすべて終了報告書より引用)

そこで、上記のブロックコポリマーの精密合成に加えて、側鎖にフラーレンをクリックケミストリー³で効率よく連結することによって、電子・ホール輸送に適したブロックを有する半導体ジブロックコポリマーを合成した。これを用いることで、混合に頼らない単一成分による薄膜太陽電池を作成した(図 1-2)^{[3], [4]}。また参照実験としてフラーレン連結ランダムコポリマーも同様の手法で合成した。得られたポリマーで単一成分による有機薄膜太陽電池を作製し、その性能及び熱安定性について検討した。その結果、ブロックコポリマーを用いたデバイスは、ランダムコポリマーよりも高い短絡電流密度とフィルファクター (FF)⁴を示し、変換効率も高い値を示した。これは、ブロックコポリマーではマイクロ相分離構造によってホールと電子の移動経路が分離し、薄膜中の 2 分子再結合が抑制されているためと考えられた。混合バルクヘテロジャンクション⁵との比較においても、短絡電流値、FF とともに遜色のない値を示し、最大の変換効率 2.5%を得た。この効率は、混合に頼らない単一成分系の有機薄膜太陽電池としてはこれまでで最高の値である。また、ブロックコポリマーを用いた場合において、デバイス性能の高い熱安定性を示した。これは、混合薄膜中で起こる 2 成分の大きな相分離が抑制されたためである。このように新たな分子デザインによって、単一成分の有機膜から自己組織化によってナノ構造を制御することに成功し、究極のナノ構造薄膜太陽電池構造への実現に近づいた。ブロックコポリマーを使って自発的に形成したナノ構造が、電荷分離プロセスにどのように影響するかを詳細に調べるために、過渡吸収スペクトルの測定を行った(京都大学との共同研究)^[6]。その結果、ブロックコポリマー薄膜中では、単純な混合薄膜に比べて P3HT 上のポーラロン(ホール)の寿命が 10 倍程度長くなっていた。これは、先ほどの仮説(マイクロ相分離構造風の 2 分子再結合の抑制)を支持する結果である。ドメインサイズが及ぼす影響について系統的に検討すれば、薄膜太陽電池に最適な構造設計に近づけると考えた。

³ 比較的シンプルな構造の化合物同士を高い反応性と選択性で炭素-ヘテロ原子結合反応により新たな機能性分子を合成する手法

⁴ 太陽電池の性能指標：FF＝最大出力÷(開放電圧×短絡電流)

⁵ p 型有機半導体材料と n 型有機半導体材料を混合して作製する有機太陽電池

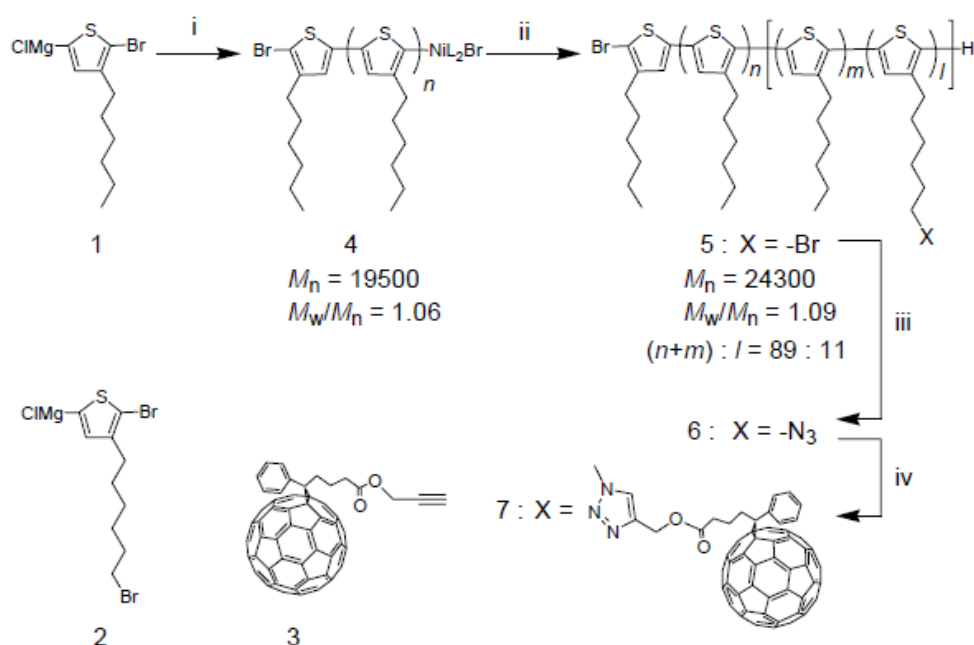


図 1-2 擬りビング重合によるブロックコポリマーの合成およびのクリックケミストリーによる側鎖ヘフラーレン導入のスキーム

②ドナー／アクセプターダイアド分子の利用

ドナーとアクセプターが化学的に連結した、芳香族系オリゴマー／フラーレンジアッド分子を設計・合成し、有機薄膜太陽電池に応用することで、有機薄膜中のナノ構造を制御することを試みた。特にこの分子においては、嵩高いフラーレン部位がオリゴマーの $\pi-\pi$ 相互作用によるスタッキングを損なわないことを期待して、オリゴマー中心の側鎖にフレキシブルなオリゴエチレンオキシド鎖を介してフラーレン部位を導入するという設計を行った。合成したオリゴチオフェン／フラーレンジアッド分子(図 1-3A)は、オリゴチオフェンの $\pi-\pi$ 相互作用によって、薄膜中において 10nm スケールの小さな筋状の凝集構造を形成することが原子間力顕微鏡 (AFM) 像から明らかになった。この薄膜を用いたデバイスでは、単色光照射下における外部量子収率が、ドナーとアクセプターの物理的混合膜に比べて 2 倍以上に向上した。一方、デバイスの内部抵抗が高いために擬似太陽光 (AM1.5) 照射下でのフィルファクター (FF) は 0.23 と小さく、光電変換効率は 0.15% と低い値を示した。FF を向上させるためには、電荷分離効率だけではなく、薄膜中での電荷輸送効率を向上させる必要がある^[6]。これらを元に、より結晶性の高いオリゴフェニレンビニレンをドナー部位とした新たなダイアド分子を設計、合成した(図 1-3B)。粉末 X 線回折の広角領域のピークから、ドナー部位の強い $\pi-\pi$ 相互作用が示唆された。実際にこの物質を用いてスピノコートによって薄膜を形成し、太陽電池を作成したところ、光電変換効率 1.28% という、分子ダイアド系としては最高の効率を達成することができた。またデバイスの FF も 0.44 と比較的高い値を示した。これは、ドナー部位の高い結晶性によってホール輸送の経路が構築され、再結合過程が抑制されたためと考えられた^{[7], [8], [9]}。また、低分子のドナー／アク

セプターの混合系に比べて、分子ダイアド系の薄膜形態が熱的に安定であり、結果としてデバイス性能の熱安定性も高くなることを実験的に初めて実証した^[10]。さらなる効率の向上を目指し、オリゴマーの吸収波長を拡張する試みを行った。ジケトピロロピロール部位をオリゴマーに有するダイアド(図 1-7C)は、800nm までの長波長領域に吸収を有するため、より高い電流値を得ることが期待でき、この物質を薄膜太陽電池に用いた場合、短絡電流値が $3.2\text{mA}/\text{cm}^2$ とダイアド分子群の中で最も高い値を達成した。このように、ダイアド分子を設計することによって、高い電荷分離効率を達成しつつ、さらに電荷の輸送効率を向上する指針を得ることができた^{[11], [12]}。

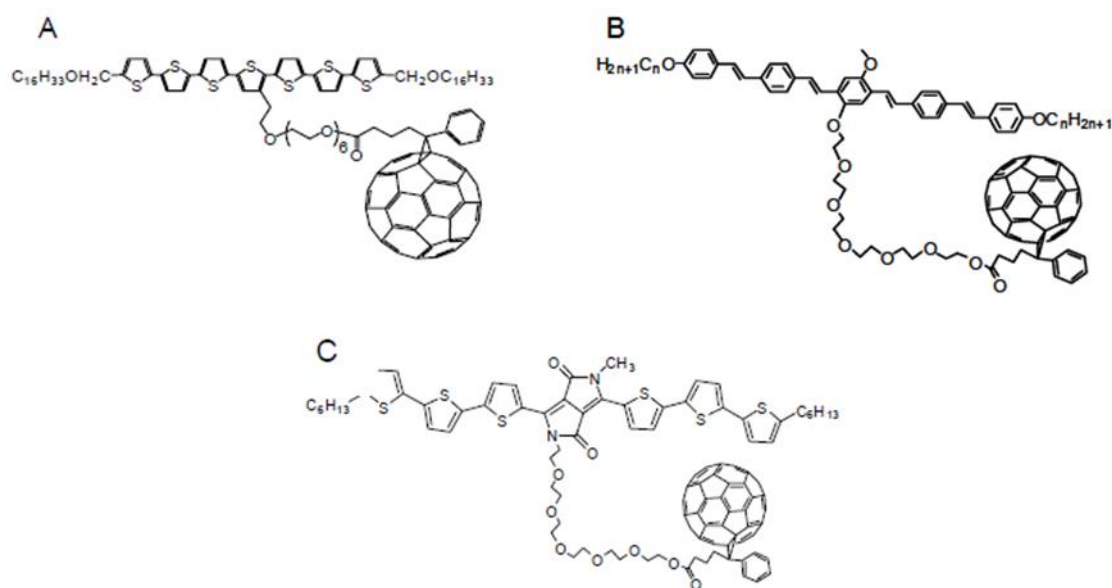


図 1-3 (A)オリゴチオフエン-フラーレン、(B)オリゴフェニレンビニレン-フラーレン及び (C)ジケトピロロピロール-フラーレンダイアドの分子構造

③界面における自己組織化によるバッファ層形成

高効率な有機太陽電池では、有機層と金属電極の間に金属塩や金属酸化物のようなバッファ層を挿入して、界面での電荷収集効率を高めることが行われていた。このような多層構造も前述の自己組織化を利用して塗布プロセス中に自発的に形成することができれば、より簡単にデバイスを作成することができる。フッ素化されたアルキルやシリコン化合物などは低い表面エネルギーを持つため、気/液界面に自発的に集合して系全体の表面エネルギーを下げる。このような材料は表面改質剤として塗料などに使われているが、有機半導体デバイスに応用された例はなかった。そこで図 1-4A に示すフッ素化アルキル基を持つ新規なフラーレン化合物(F-PCBM)を合成し、これを混合バルクヘテロ接合の溶液に少量混入させることで、スピコートなどの薄膜形成プロセス中に分子を表面偏析させるといふ、新しいアプローチを提案した(図 1-4B)^[13]。自発的に形成した F-PCBM 層の存在下で太陽電池デバイスを作成し、バッファ層としての機能を検討したところ、太陽電池の短絡電流、FF に顕著な向上が見られ、変換効率も向上した。また、シリコン系のポリマーを混合し

でも同様の表面偏析が起こり、結果としてデバイスの効率が向上することも見出した^[14]。これらの低表面エネルギー物質を用いた自己組織的なアプローチは非常に簡便で、有機発光ダイオード(OLED)や有機電界効果トランジスタ(OFET)などの電極からの電荷注入障壁の制御など、他の有機電子デバイスへの応用も可能であると考えた。

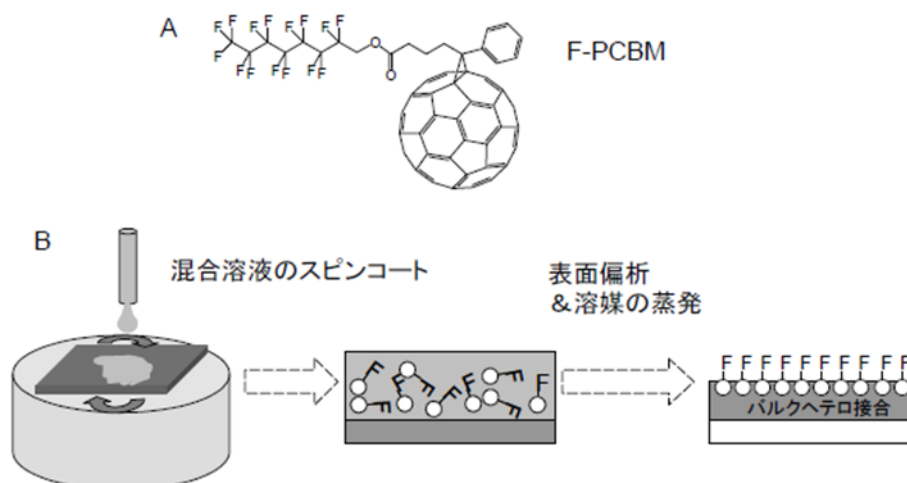


図 1-4 フッ素化アルキル基を有するフラーレン誘導体の構造と、それを用いたスピncコート中の分子自己集合の模式図

(2) より高い太陽光変換効率の実現

通常の薄膜太陽電池は電子受容体としてフラーレンを用い混合バルクヘテロジャンクション形態をとる。従って変換効率向上には電子供与体となる半導体ポリマーの種類や構造、混合法などが最適化の対象となる。本グループもより高い変換効率、電流密度を求めて検討を進めた。

①高い太陽光変換効率を有する新規狭バンドギャップ半導体ポリマー材料の開発

太陽光スペクトル照射下、より多くの光子を吸収して電流に変換するためには、有機太陽電池の吸収波長領域を広域化する必要があり、そのため光学的バンドギャップの狭い半導体ポリマーの開発を行った。図 1-5、1-6、1-7 で示される化学構造を持つ 50 を超える新規ポリマー群を合成した^{[15]~[24]}。特に、電子供与部位と電子受容部位を組み合わせた交互共重合による設計(D-A 型ポリマー)において、電子供与部位としては新規なユニットとなるジチエノピロール(DTP)を開発し、様々な電子受容部位との組み合わせによって多くの狭バンドギャップ半導体ポリマーを合成することに成功した。これらの半導体ポリマーをフラーレン誘導体と組み合わせることで、有機薄膜太陽電池を作製し、性能を評価した。その結果、より高い開放電圧を与えるポリマーや、近赤外領域に大きな吸収をもち、1100nm の波長まで光電変換できるポリマーを開発することに成功し^[18]、ポリマー設計において有用な様々な知見を得た。さらに、これらの材料を 2 種類組み合わせて、タンデム型の素子構造を用いることで、吸収の広域化と電圧の向上を達成し、開放電圧 $V_{OC}=1.32V$ 、変換効率 4.4%を達成した。

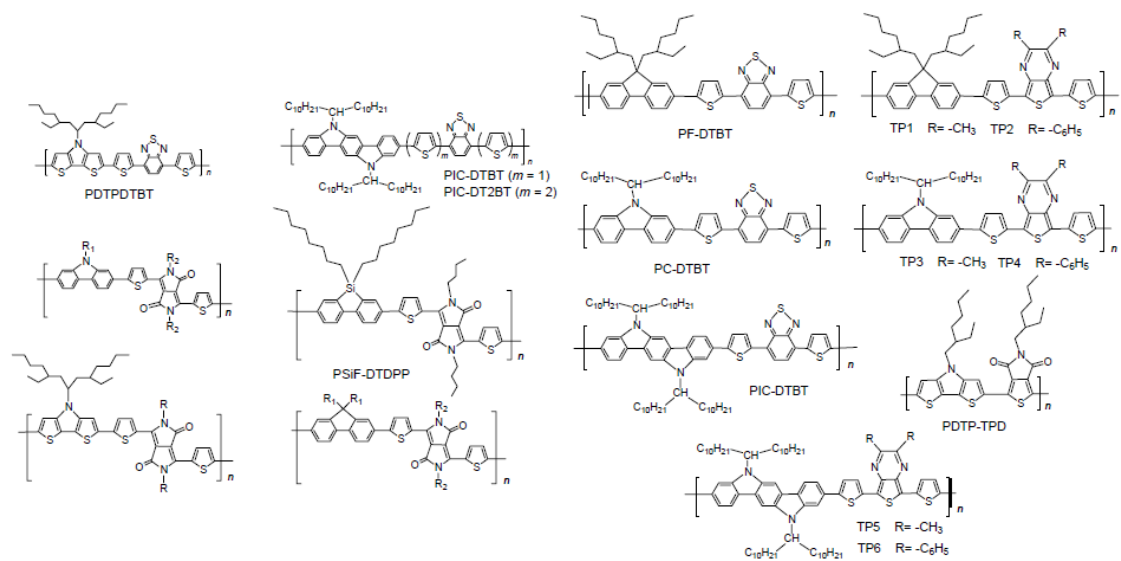


図 1-5 合成した狭バンドギャップポリマーの構造(その 1)

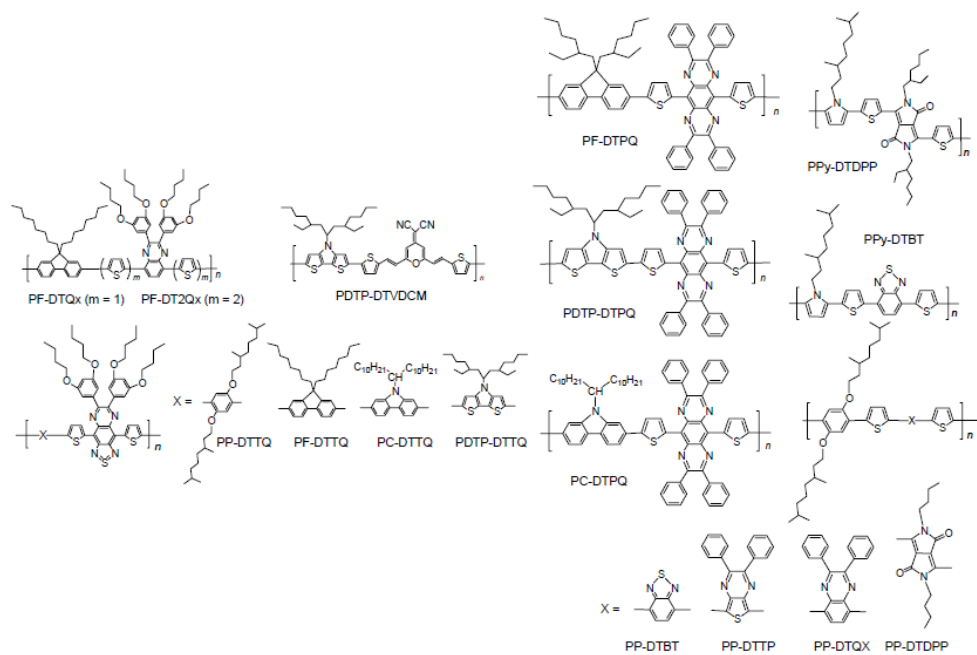


図 1-6 合成した狭バンドギャップポリマーの構造(その 2)

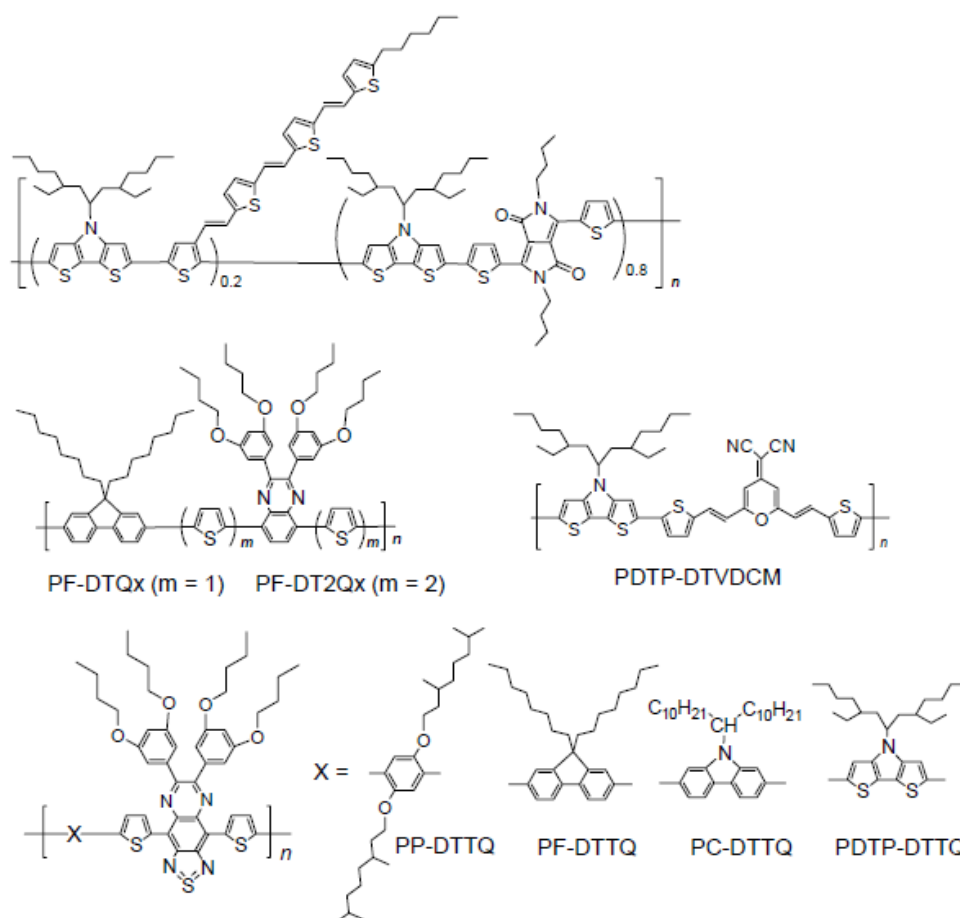


図 1-7 合成した狭バンドギャップポリマーの構造(その 3)

②共役側鎖の導入による高分子半導体設計

上記①の探索を進めるうちに、有機薄膜太陽電池用途の半導体高分子の設計としてユニークな方法を得た。それは主鎖を通常の D-A 型ポリマーとして、側鎖に共役構造を有するモノマーユニットを共重合させるという方法である。この方法を用いることで、得られる有機薄膜太陽電池の電荷生成効率が吸収領域全域で向上することを見出した。太陽光スペクトルの広い領域を吸収するポリマーを用いることで、太陽光照射下における短絡電流密度が $23.7\text{mA}/\text{cm}^2$ という、有機薄膜太陽電池でそれまでに報告されていた中で世界最高の値を達成した(変換効率は 4.99%)^[23]。また、ベースとなる高分子の主鎖構造として異なる構造を用いて、同様に共役側鎖を一部導入すると、やはり同様に電流生成効率が向上し、その結果として太陽光変換効率 6.46%を得ることができた^[23]。共役側鎖の導入は、様々な半導体ポリマーの電流生成効率を向上させる一般的な新しいアプローチとして使用できる。

(3) 全ポリマー型有機薄膜太陽電池

(1) ではフラーレンを混合だけでなく高分子内に取り込む設計を志向し、(2) ではフラーレンは受容体として混合される。一方、フラーレン構造を使わない全ポリマー型有機薄膜

太陽電池においても、太陽光エネルギー変換効率 2.2%という世界最高のものを得ることに成功した。さらに変換効率 4%を超えるものが得られており、研究を展開している。また、フッ素化した有機半導体の自発的な表面配置と、有機薄膜の貼り合わせ技術を組み合わせることで、有機薄膜太陽電池の界面構造を制御できることを示した。

①新規半導体ポリマー

電子受容部位のエネルギー準位を最適化し、さらに優れた特性を追求するためには、フラーレン誘導体に代わる新たな電子アクセプター・輸送材料の開発が必要である。特にドナー・アクセプターの両方を半導体ポリマーで実現することができれば、プロセス性・安定性に優れた塗布型の有機薄膜太陽電池が実現できる。この観点から図 1-8 に示す新規な一連の n 型半導体ポリマーを合成し、全ポリマー型太陽電池に応用した。研究を進めるうちに、エネルギーレベルの一致を取るために、ドナー分子の選択も重要な課題となること became 明らかとなり、様々なポリマーの組み合わせの結果、ポリマー薄膜中の混合形態と太陽電池性能との明確な相関を見出し、それらの分析に基づいた条件最適化を行うことで、全ポリマー型太陽電池としては最高となる太陽光変換効率 2.2%を得た^{[25], [26]}。

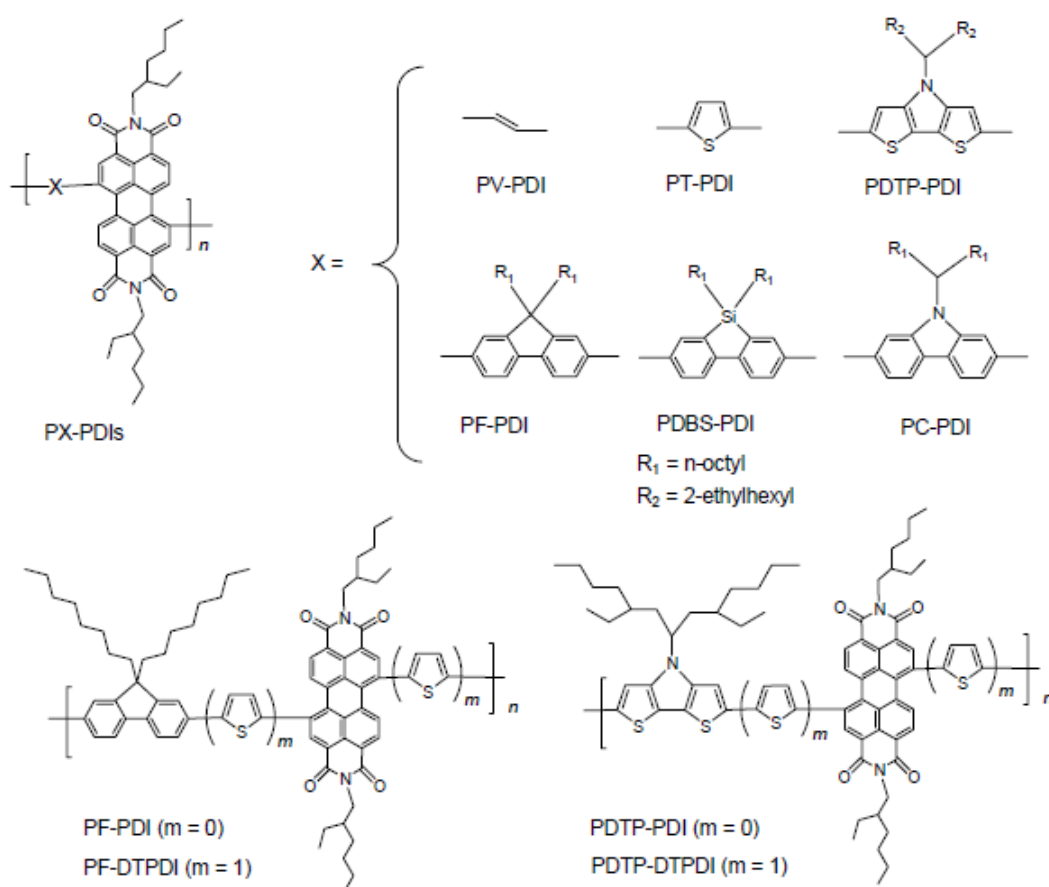


図 1-8 合成した n 型半導体ポリマー

②有機薄膜太陽電池の界面構造を制御

(i) 表面偏析単分子膜の半導体高分子への展開

上記(1)–③に示した研究をさらに発展させ、「フッ素化アルキル基の表面偏析現象を有機半導体薄膜の表面修飾に利用する」という観点から、さらに検討を行った。F-PCBM と PCBM の混合薄膜表面の X 線・紫外線電子分光、および和周波発生(北海道大学と共同研究)などによる詳細な検討の結果、F-PCBM が膜表面で高度に配向した単分子膜を形成していることを見出し、「表面偏析単分子膜」という新たな概念を提案した^[27]。その後、さらにこの新しい概念を有機半導体ポリマーに拡張することにも成功した。すなわち、図 1-9 に示した側鎖にフッ素化アルキル基を交互に有するポリマー(P3DDFT)を合成し、同様に混合薄膜として用いたところ、F-PCBM と同様に表面偏析して、表面にポリマーの単分子膜を自発的に形成した。特筆すべきこととして、P3DDFT の表面偏析単分子膜ではフッ素化アルキル基の密度が F-PCBM に比べて高く、その結果としてより大きな表面ダイポールモーメントが形成することが紫外線光電子分光分析法(UPS)によるイオン化ポテンシャルの測定から明らかになった。計算上の密度は、よく知られている金属表面のアルカンチオール分子の自己組織化単分子膜(SAM)とほぼ同等となった。このように、表面偏析単分子膜は、有機薄膜表面の修飾が可能な新しい自己組織化単分子膜として大きな有用性があると考察した。

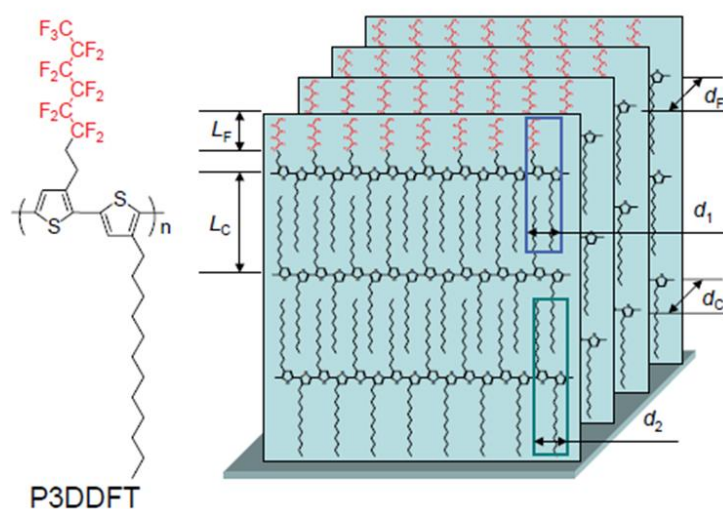


図 1-9 側鎖にフッ素化アルキル基を交互に有するポリマー(P3DDFT)の構造と、薄膜表面での偏析構造

(ii) 有機薄膜太陽電池の界面構造とデバイス性能の相関

(i)の表面偏析単分子膜と薄膜転写法を組み合わせることで、有機薄膜太陽電池の電荷分離界面の構造を精密に制御する全く新しい手法を開発した。すなわち、ドナー(p型)あるいはアクセプター(n型)の表面を表面偏析単分子膜で修飾した後、薄膜転写法によって構造を維持したままで有機/有機界面を作成することで、制御された界面を持つ二層型の p-n 接合を光照射下で太陽電池として動作させることができた。この時、p-n 界面に自己組織的

に形成した電気双極子層を挿入することで、デバイスの開放電圧(VOC)を連続的に変化させることができた(図 1-10)^[28]。その結果、同じ組み合わせの材料を用いて VOC を 0.3V 以上も向上できた。この結果は、有機薄膜太陽電池の VOC の起源を探る上で基礎的に大変興味深く、高い効率を与える有機材料やデバイス構造の設計指針につながるものと期待できる。ドナー／アクセプター界面での分子レベルの構造というミクロな物性と、太陽電池性能というマクロな物性とを関連付けることができ、有機薄膜太陽電池の物理化学における最も重要な問いである「理想的な電荷分離界面の構造」について、実験的に明確に答えることができるかと期待された。

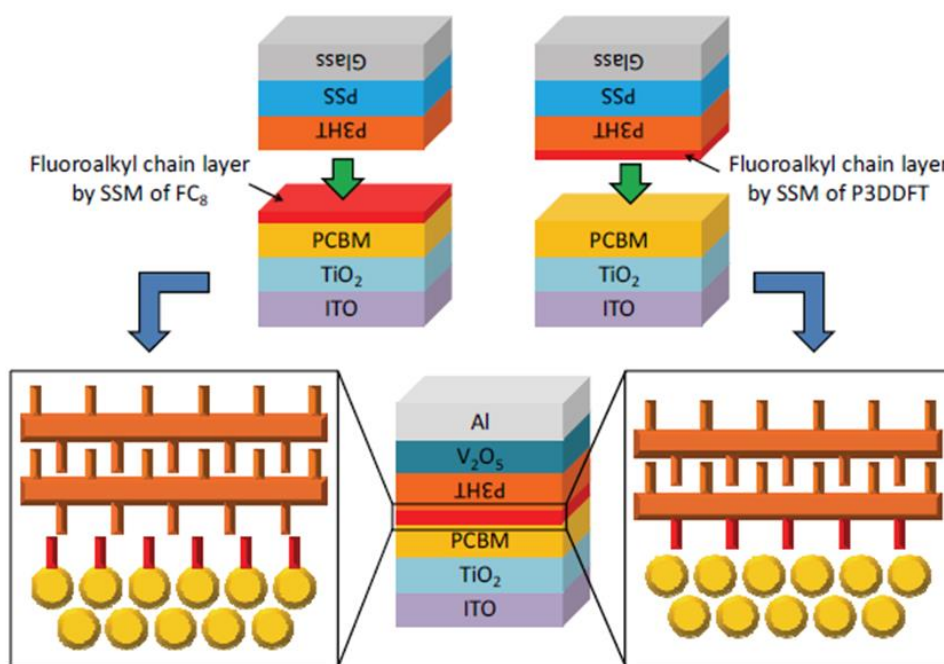


図 1-10 接触転写法と自己組織化単分子膜を用いた電気双極子層の挿入の模式図

1.5.2 金属錯体グループ

生体電子移動は呼吸や光合成など生体系におけるエネルギー変換において本質的な役割を果たしていて、且つ巧妙な分子化学的・物理化学的メカニズムに基づく自己修復能・自己調整能を備えている。本グループは、この生体電子移動系を参考に、金属間電荷移動遷移に着目した人工光合成ナノデバイスの開発を目指した。特に、①環境調和型のデバイス作成を念頭に自然界に豊富な元素を用いること、②耐久性向上の観点から全無機材料からなるデバイスを開発すること、の2点に重点を置いた。

加えて、自己修復能・自己調整能を備えたエネルギー変換材料の開発の観点から、生きた微生物を介したエネルギー変換系の研究も進めた。細胞外電子移動系を「生きた金属錯体系」と捉え、①生体の持つ自己組織化・自己修復の本質を理解しこれを模倣した人工エネルギー変換系を構築する、②生体そのものをデバイスに組み込んだハイブリッド系を構築する、という2種のアウトプットを念頭に研究が進められた。

(1) 全無機分子人工光合成材料

① 酸素架橋・ヘテロ二核金属サイトを利用した新規可視光応答光触媒

これまでの人工光合成研究は、主として光反応場に有機金属錯体、あるいは無機半導体を用いてきた。しかし、前者においては光に対する耐久性、後者においては反応場の自在制御の観点から問題を抱えていた。そこで中村らは、原子・分子レベルで制御可能でかつ無機物のみからなる人工光合成材料の開発を目的とし、酸素架橋・ヘテロ二核金属サイト(Ti/Ce、Ti/Fe、Ti/Ni、Ti/Mn)の合成、ならびに、その金属間電荷移動遷移(MMCT)バンドを利用した可視光応答型・無機分子光触媒材料について検討を進めた。その最初の成果として、メソポーラスシリカ細孔内に合成したTi(IV)/Ce(III)二核金属サイトは、可視光域にMMCT由来の強い吸収を持つこと、そして有機物の光酸化分解反応に対して高い可視光応答性を示すことを見出した。その光活性は、当時環境浄化用光触媒として最大活性を示すと報告されていたTi系と比較して、460nmの単色光照射下で5倍以上の高い量子収率を示した。Ti/Ceサイトの構造解析ならびに光励起状態のXANES⁶検出による反応機構の検討も行い、MMCTの光励起によってCe(III)からTi(IV)への直接電荷移動が進行すること、そして外部反応基質との電子授受が可逆的に進行することが分かった。これは、MMCTを利用した新規・無機分子光材料の有用性を示すと同時に、MMCTの光励起で触媒反応を駆動させた最初の報告であった^{[29], [30], [31]}。

② 多核クラスター間電荷移動に基づく光駆動多電子移動触媒の創成

中村らは、①の成果を踏まえ、二核サイトを多核錯体系へと拡張することにより、二核サイトでは原理的に不可能な多電子移動反応を可視光で制御する研究を進めた。多電子移動反応は一電子逐次反応と比較して活性化障壁を大幅に減少させることが可能であり、自然界における酵素触媒反応からも明らかなようにエネルギー変換において非常に重要である。さらに多核錯体は元素や構造の変化により分子全体の電荷や電荷密度分布といった物性を操作できる可能性を持ち、光材料への応用によりデザインの柔軟性と光耐久性の両方を兼ね備えた新規な光エネルギー変換無機材料の創生が期待できる。その方法論として金属酸化物ナノクラスターを利用し、その内部に複数個の電荷を蓄え可視光で多電子移動過程を駆動させることを進めた。具体的には、原子レベルで構造制御された12核(または6核)タングステンクラスター(ポリオキソ酸)を用い、W(VI)イオンとCe(III)イオン間の電子的相互作用を利用し、多核系・光誘起電荷移動錯体(Ce/PW₁₂O₄₀)の構築に成功した^{[32], [33]}。概念図を図1-11に示す。さらに、Wクラスターが多電子貯蔵能を有することに着目し、その内部にCO₂の還元サイトとしてNiを置換導入することで、CO₂のCOへの二電子光還元反応を誘起することにも成功した。

⁶ X線吸収端近傍構造

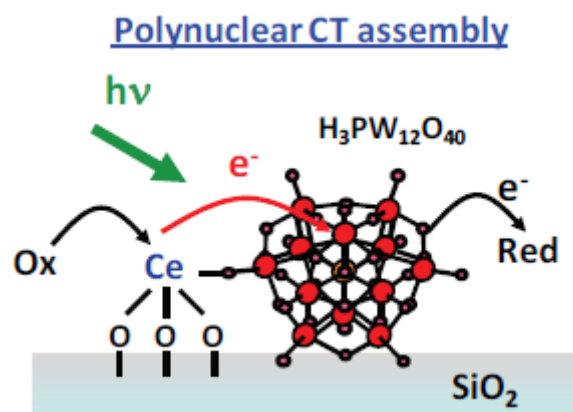


図 1-11 多核系・光誘起電荷移動錯体(Ce/PW₁₂O₄₀)を利用した無機分子光触媒

③Mn 鉱床で見られる金属イオンの特異吸着を利用した人工光合成系の構築

人工光合成系の構築に向けては、上記 Ce/PW₁₂O₄₀ クラスターからなる光吸収サイトを介して CO₂ 還元触媒(Ni サイト)と O₂ 発生触媒(Mn 酸化物)を集積化する必要があるが、3 種類の金属イオン(または酸化物)を狙った順序で並べ、光反応場として利用することは、金属イオンの酸化還元電位ならびに酸化数の同時制御を必要とするため困難である。そこで、Mn、Ce、W を段階的に担持することを試みた。メソポーラスシリカに担持した Mn₂O₃ ナノ粒子を金属イオン集積のための基礎として利用し、これに Ce(NO₃)₃・6H₂O、そして H₃PW₁₂O₄₀ を順に反応させた。その結果、3nm の細孔内において、Ce イオンが選択的に Mn₂O₃ ナノ粒子上に結合し、酸素を介して Ce が Mn₂O₃ と H₃PW₁₂O₄₀ を繋ぐことで、3 種金属が Mn・Ce・W の順でシリカ上に積層できた。集積化の概念図と TEM 像を図 1-12 に示した。

植物などの光合成では、4 核 Mn クラスターが活性中心として働き、O₂ 発生反応を行っている。その際、アミノ酸の一種であるクロシンが酸化剤としての役割を担う。中村らが開発した金属集積体は、Ce³⁺/W⁶⁺→Ce⁴⁺/W⁵⁺に由来する光誘起・電荷移動を紫外から 570nm までの波長域に示す。光吸収によって生成する Ce⁴⁺は高い酸化力を持っているため、Mn₂O₃ の酸化剤として働く。つまり、自然界で見られる無機イオンの特異吸着を利用することで、CO₂ 還元と O₂ 発生の両方の能力を備えた無機物からなる光反応場の構築に成功した^[34]。

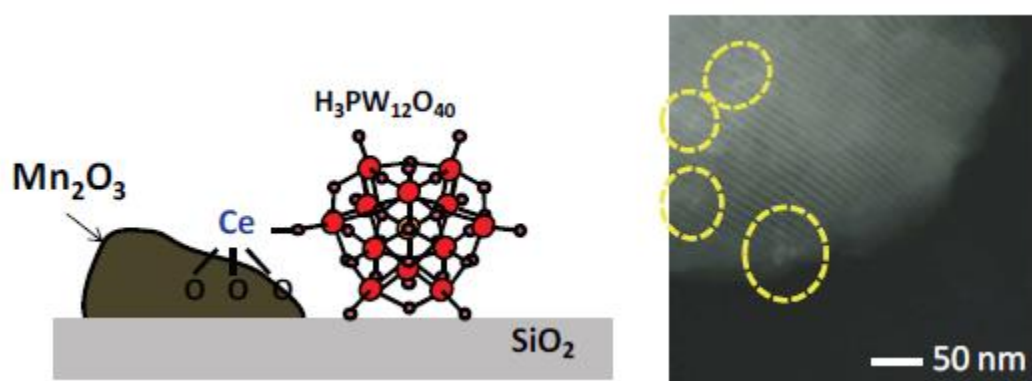


図 1-12 (左)酸素発生 Mn₂O₃ 上への Ce/PW₁₂O₄₀ クラスターの集積化。
(右)メソポーラスシリカ細孔内に合成した酸素発生 Mn₂O₃ 触媒の TEM 像。

④Mn 酸化物を用いた酸素発生反応の中間体のその場検出

Mn は自然界に豊富に存在する元素であり、光合成における酸素発生サイトを構成する唯一の遷移元素である。そのため人工光合成における酸素発生サイトとして Mn 系触媒の開発が進められてきた。しかしながら、中性領域における Mn 系触媒の活性は極めて低く、反応を駆動させるために 500～700mV もの過電圧を必要とする。また、Mn 上で進行する水の多電子酸化反応のメカニズムは明らかになっておらず、高活性化のための触媒設計指針がなかった。そこで、中村らはその過電圧を決めている因子を明らかにするために、in/situ 電解吸収分光を用い δ -MnO₂ 電極上で進行する酸素発生反応の中間体の検出を行った。その結果、酸素発生電流の生成とともに 510nm に極大を持つ吸収が増大すること (図 1-13)、そしてその吸収が水からの MnO₂ 表面への電子注入によって生成した Mn³⁺に由来することを明らかにした。さらに、Mn³⁺の生成効率と電極電位ならびに溶液 pH の相関を検討することにより、検出した Mn³⁺が酸素発生反応の前駆体であること、そしてその生成効率が触媒の活性を支配していることを見出した。以上は、Mn 系触媒を介した水の酸化反応の中間体検出に成功した世界で最初の成果であり、過電圧の低下が切望されている酸素発生触媒に対して明確な設計指針を与えるものであった^[35]。

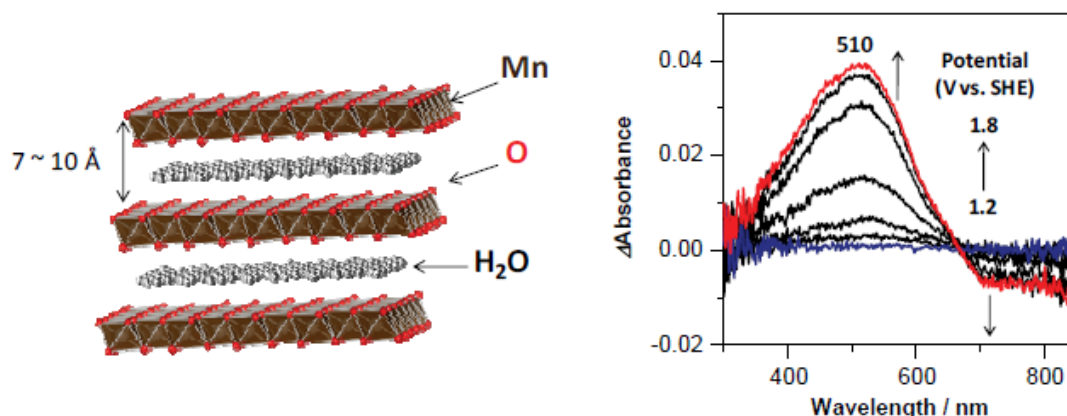


図 1-13 (左) δ -MnO₂ の結晶構造、
(右) 電位印加時における δ -MnO₂ 電極の吸収スペクトル変化

⑤反応中間体の電子構造制御による Mn 酸素発生触媒の高効率化

中村らは上記④の成果を踏まえ、Mn 系酸素発生触媒の高活性化について検討を進めた。Mn イオンは 2 価から 7 価まで酸化状態をとり、溶液の pH に応じて挙動が変化する特殊な酸化還元特性を示し、その特性は Mn³⁺の存在確率を著しく変化させ、アルカリ溶液中では均等化反応 ($\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{Mn}^{3+}$)、酸性から中性領域にかけては不均化反応 ($2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$) を誘起する。ここで Mn³⁺の生成効率が過電圧を支配していることを踏まえると、不均化反応に対する Mn³⁺の不安定性が中性領域における高い過電圧の要因であると考えた。すなわち Mn 系触媒の高活性化のためには、Mn³⁺の不均化反応を抑制する材料設計が必要であり、本研究では Mn³⁺の電子構造制御により過電圧低下を試みた。具体的には、MnO₂に含まれる Mn³⁺が高スピ

ン $d^4(t_{2g}^3e_g^1)$ 電子配置をとり、縮退した e_g 軌道を持つことに着目した。 Mn^{3+} は不均化による $Mn^{2+}(t_{2g}^3e_g^2)$ と $Mn^{4+}(t_{2g}^3e_g)$ の生成、またはヤーン・テラー歪のいずれかにより e_g 軌道の縮退を解く。したがって、不均化反応による Mn^{3+} の消失を抑制するための方法論として、 Mn^{3+} の配位場に非対称性を導入することで e_g 軌道の縮退を解くことが有効であると考えた。その仮説のもと、 MnO_2 触媒表面を窒素含有ポリマーで修飾し、八面体構造を有する MnO_6 サイトの酸素配位子の一部を窒素により置換することで、配位場への非対称性導入を行った。その結果、酸素発生反応に由来する電流の生成電位が約 500mV 負にシフトし、中性条件下で標準酸化還元電位付近から酸素発生を駆動できることを見出した。さらに、酸素発生の過電圧の減少と同時に、反応中間体である Mn^{3+} の生成電位も大きく負にシフトした。この結果は、 Mn^{3+} の生成効率が過電圧を支配しているという新規反応モデルを強く支持するもので、 Mn^{3+} の配位場への非対称性の導入が不均化反応抑制に有効であることを示している^[36]。

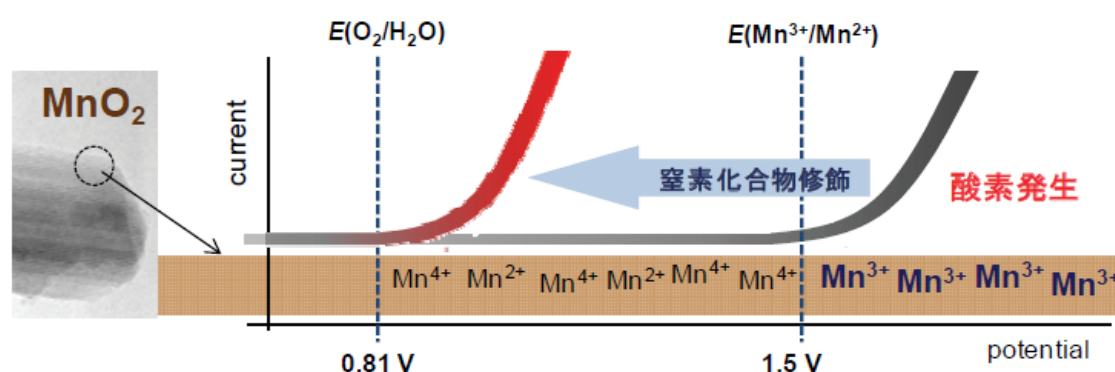


図 1-14 酸化マンガンによる酸素発生反応スキームおよび窒素化合物修飾による過電圧の大幅な減少

(2) 生きた微生物を介したエネルギー変換系の研究

①電気伝導性を有する微生物/酸化鉄ネットワーク

中村らは、電流産生菌の一種であるシュワネラ菌 (*Shewanella loihica* PV-4 : 以下 *S. loihica*) が酸化鉄を豊富に含む深海底から採取されたことに着想を得て、電気化学系に半導体特性を有する酸化鉄(ヘマタイト : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) のナノコロイドを添加し、微生物/半導体ハイブリッド系の構築を試みた。*S. loihica* 細胞を電気化学セルに導入し、乳酸を電子源として培養することで約 $1\mu\text{Acm}^{-2}$ 程度の代謝電流を得ることができる。しかし、導入する細胞の濃度を 40 倍変化させても電流値に大きな変化は見られず、たとえ細胞が溶液中に高濃度で存在しても、電流生成に寄与することができるのは、電極表面近傍の細胞のみである。ところが、そこに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノコロイドが添加されると、ナノコロイド添加後、電流値は時間とともに増加し約 7 時間後には 50 倍にも達する電流値の向上が観測された(図 1-15A)。さらに、ナノコロイドの添加により細胞外シトクロムの酸化還元ピーク電流も 300 倍以上と、大幅に増大した(図 1-15B)。SEM を用いて電極表面の観察を行ったところ、時間

の経過とともにナノコロイドが細胞表面を覆い、細胞同士がコロイドを介した高密度ネットワーク構造体を形成している様子が観測された(図 1-15C) [37]。

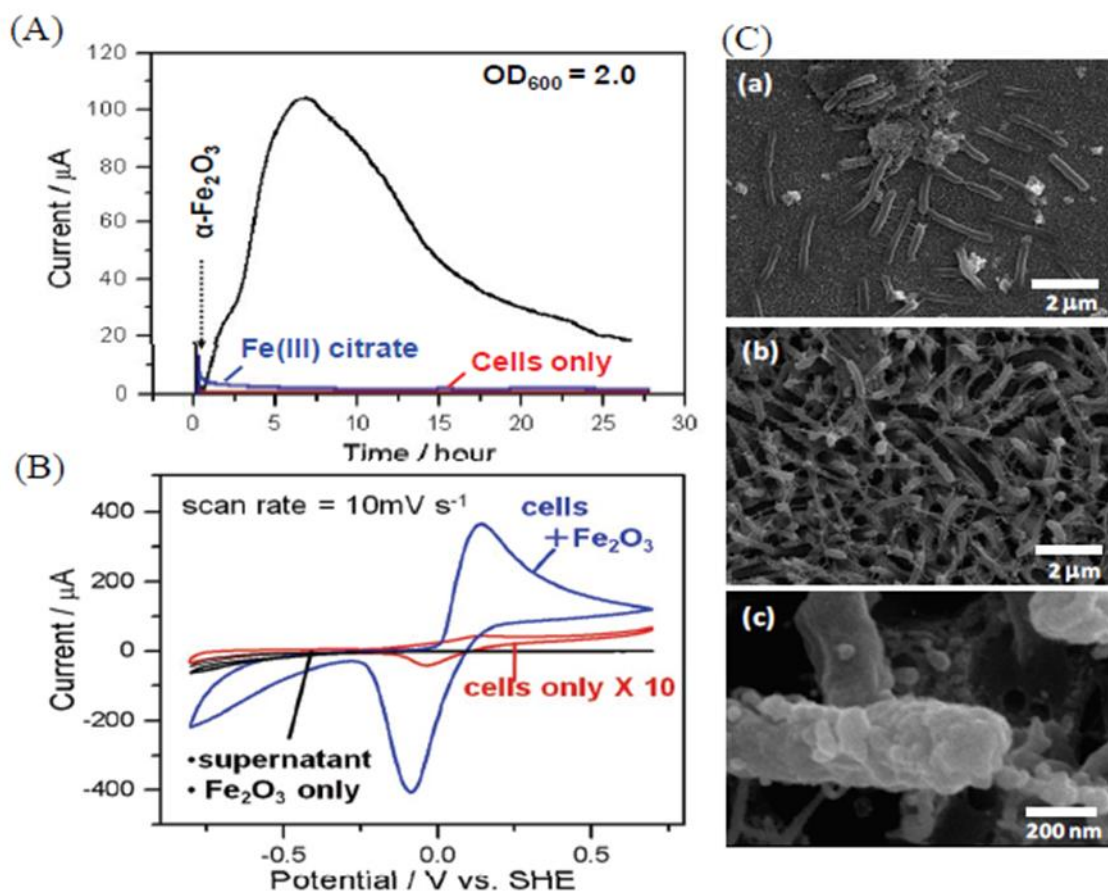


図 1-15 (A) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の導入による *S. loihica* の電流生成の増大。(B) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ コロイド導入と *S. loihica* のサイクリックボルタノグラム。(C) 酸化鉄コロイド存在下で *S. loihica* が電極上に形成した微生物ネットワーク構造の SEM 像(電流増加前(a)後(b))。

S. loihica は、シトクロムタンパク質を利用して $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の伝導帯に電子注入を行う。ここで、シトクロムの中間電位が 50mV (vs SHE) にあることに着目すると、この値は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の伝導帯下端のエネルギーとほぼ等しい。したがって、両者の間の電子交換反応に付随するエネルギー障壁は小さく、シトクロムを介したナノコロイド間電子ホッピング反応が可能になる。その結果、たとえ電極表面から遠く離れた細胞であっても電極への電子伝達が可能になり、電流値が向上したと考えた [38]。このようなナノコロイドを介した電子ホッピングモデルは、半導体ナノ粒子を用いた化学太陽電池における電子輸送反応と同じ原理である。しかし、電子伝達系が自発的に構築されるという点に、化学太陽電池との大きな違いがあり、生きた細胞がもつ環境適応能を表している。この発見は、自然環境における微生物と酸化鉄が作り出す新しい生体電子伝達経路の存在を示していると同時に、微生物燃料電池の高効率化に向けて新しい方法論を提供するものであった。

②微生物による金属性ナノ硫化鉄の形成と長距離電子輸送

上述した酸化鉄以外にも、自然界には様々な機能性無機材料がナノ鉱物として存在している。中村らは、海底で観測される硫化鉄のバイオミネラリゼーションに着目し、電気化学系に鉄と硫黄源を加え *S. loihica* の培養を行った。すると、細胞が硫化鉄(FeS)ナノ結晶を細胞外に作り出し、それを電子輸送材として利用することで、電気伝導ネットワークを自発構築することを見出した^[39]。FeS のバイオミネラリゼーションは、塩化鉄(Ⅲ)ならびにチオ硫酸イオンの存在下で行った。細胞懸濁液の色は 1 時間ほどで変わり始め、約 3 時間後には黒色の沈澱物を得た。沈澱物の XPS 測定より、鉄は 2+へ、硫黄は 2-へ還元され、FeS として存在していることが判明した。細胞を添加しなかった場合には FeS の形成はなかった。したがって、細胞の代謝活動によって FeS が合成されていることが分かる(図 1-16A, B)。また、X 線回折(XRD)測定より、黒色沈澱物は時間の経過につれて非晶質から金属特性を有する FeS 層状化合物(mackinawite)に移り変わることを確認した。引き続き FeS の生合成を電気化学容器内で行い、電極表面上での FeS 生成の過程を光学顕微鏡でその場追跡した(図 1-16 C, D)。微生物を添加してから 5 時間後には電流が増え始め、7 時間後には急激に電流が上昇し、それに伴って黒色沈澱物が大量に堆積し凝集構造体を形成する様子が観測できた。つまり、電流の増大が FeS の生合成過程と一致しており、FeS ナノ粒子と細胞からなる凝集構造体(図 1-16B)の形成によって電流増大が引き起こされたことを示した。ここで mackinawite が金属であることを考慮に入れると、微生物が自ら作り出した FeS を電極材として用い、その結果長距離電子輸送経路が構築されたと考えることができる。本研究で見出した硫化鉄の生合成による長距離電子輸送系の構築は、自然界で起きている現象を微生物電流生産に適用した新たな試みである。硫化鉄は自然界に豊富に存在する化合物で、その高い電気伝導性から電極材料として用いることができ、微生物燃料電池の効率向上の新手法としての利用を期待した。

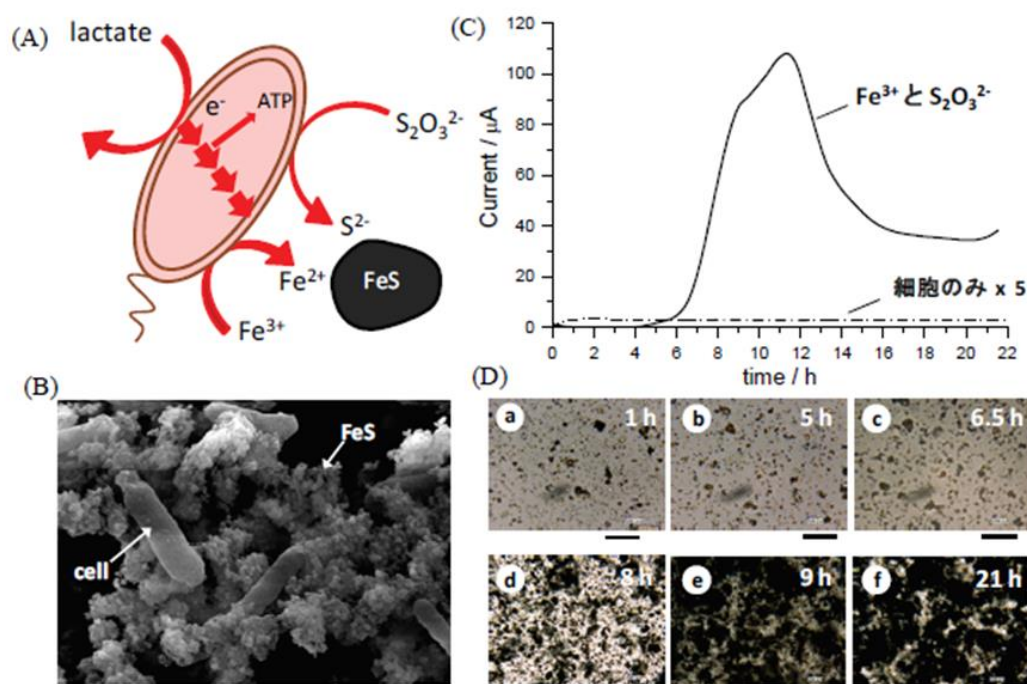


図 1-16 (A) *S. loihica* を用いた FeS の生体合成の模式図。(B) 微生物/FeS ネットワーク構造の SEM 像。(C) FeS 形成条件下における微生物電流生成。(D) 電流生成条件下における電極表面の光学顕微鏡写真。

③金属硫化鉄によって形成される深海電流生態システム

上述した微生物と酸化鉄/硫化鉄の相互作用に関する発見を踏まえ、中村らは深海底における巨大な電気化学反応場、すなわち鉄系鉱物材料に支えられた電流生態システムの存在を考えるに至った。そこで海洋研究開発機構(JAMSTEC)との共同研究のもと、深海熱水噴出孔であるブラックスモーカーチムニー(Black smoker chimney)より鉱物塊を採取し、その電気伝導ならびに触媒特性について検討を行った。高濃度の硫化水素を含むブラックスモーカーでは、硫化水素が海水中に放出される過程で硫化鉄が沈殿堆積し、筒状構造体(チムニー)が形成される(図 1-17A, B)。この堆積硫化物から小片を切り出し個々の電気伝導性を測定した。その結果全ての小片において金属伝導を確認し、チムニー塊全体を用いた長距離電気抵抗測定においては至るところで $10 \Omega/\text{cm}$ 以下の値を得た。これはチムニーが電極材料として使用されるグラファイトと同程度の電気伝導を持つことを示している。さらに、硫化物小片を電極として用い、その触媒能を評価したところ、チムニー内壁側は硫化水素の元素状硫黄への酸化反応に対して、外壁表面側は酸素分子の還元反応に対して電極触媒活性を示すことが分かった。この結果は、チムニー壁は空間的に隔離された熱水と海水の化学エネルギー差を電気エネルギーに変換する天然の電池としての機能を持つことを表している(図 1-17C)。これらの成果は、地球の内部還元エネルギーが海底に放出される際にチムニー壁を介して電気エネルギーに変換されることを世界で最初に提唱したものであった

[40]。

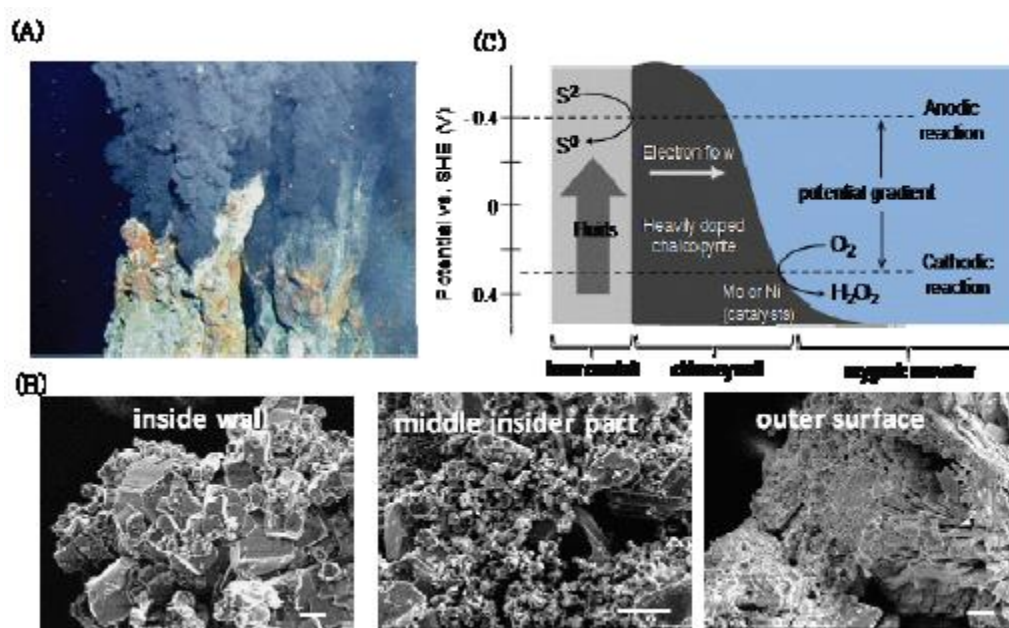


図 1-17 (A) 深海熱水噴出孔とブラックスモーカー (Snow Chimney, 22° 10.825' S, 176° 36.095W, 1908m)。 (B) チムニー内壁、外壁、中央部の硫化鉄鉱物の SEM 像。 (C) 金属特性を有するチムニー壁を介した電流生成の概念図。

(3) 電流産生微生物の細胞外電子移動、およびそのダイナミクスに関する研究

①～⑥では、電流産生微生物としてシュワネラ (以下 *Shewanella*) 細胞を用い、⑦では別属の電流産生菌ゲオバクター (以下 *Geobacter*) 細胞を用いている。

① 光ピンセットを用いた単一 *Shewanella* 細胞の電気化学

Shewanella 細胞における細胞外電子伝達には、*Shewanella* 自身が分泌する酸化還元種フラビンを経た間接電子伝達とシトクロムと固体状電子受容体 (電極や酸化鉄など) との物理的接触を経た直接電子伝達の二種の異なる経路があるとされてきた (図 1-18A)。しかし、間接経路に関しては実験的証拠が幾つか得られているのに対し、直接経路に関してはその直接的証明はなかった。これは、通常の微生物集団を用いる実験では電極上へのバイオフィームの形成や他の酸化還元活性分泌物の影響が排除できないためであった。そこで中西・中村らは光ピンセット技術を用いて、上記の影響を排除できる単一細胞レベルでの実験を試みた。この手法においては、単一 *Shewanella* 細胞を光トラップし、それを任意のタイミングで電極基板に吸着・脱着させ (図 1-18B)、その時の電気化学応答を観測した。その結果、単一 *Shewanella* 細胞が電極基板に接触すると同時に電流が瞬時に立ち上がり、脱離すると同時に立ち下がるという挙動が観測された (図 1-18C)。この実験をいろいろな電位で行った結果、物理的接触を経た電子移動は電極電位が外膜シトクロムの酸化還元電位 (E_{cyt}) よりも正の値、すなわち外膜シトクロムが電気化学的に酸化されるときにのみ進むことが明らかになった (図 1-18D)。これにより、*Shewanella* 細胞と電極が物理的に接触している間にのみ微生物の外膜シトクロムから電極へと電子が注入されることが初めて実証さ

れた。以上の実験においては、外膜シトクロムが酸化される電位で電気化学的に前培養された *Shewanella* 細胞を用いたが、外膜シトクロムが還元される電位の場合には、物理的接触を介した電子移動は起こらないことが明らかになった。この結果は外膜シトクロムの発現状態が前培養条件に依存することを示した [41]。

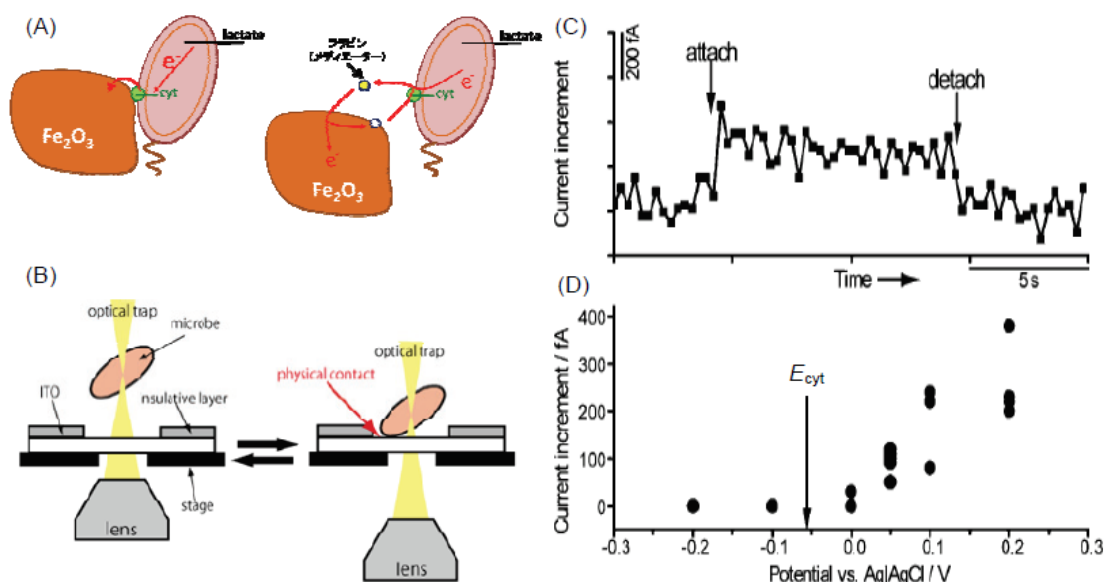


図 1-18 (A) 物理的接触を介した直接電子伝達(左)とメディエーターを介した間接電子伝達(右)。(B) 光ピンセットを用いた単一細胞実験の模式図。(C) 単一細胞の電気化学応答。(D) 単一細胞電気化学応答の電極電位依存性。 E_{cyt} : 外膜シトクロムの酸化還元電位。

②微生物内シトクロム錯体測定法の開発

Shewanella は好気条件下では酸素呼吸を行うが、嫌気条件下に置かれると、OmcA や MtrC と呼ばれる外膜シトクロムを細胞表面に高濃度で発現させ、これらを介して細胞表面から電極などの固体電子受容体に対して電子供与を行う。電子伝達膜タンパク質が単離・精製され、電気化学的手法を用いた電子伝達機構の報告は見られるが、生細胞そのものを研究対象とした報告は少なく、シトクロムを介した電子伝達過程の詳細は分かっていなかった。そこで中村らは、細胞そのものを分光学的に観測する手法の確立を目指した。具体的には、シトクロムが大きな吸収係数を持つことに注目し、拡散透過吸収分光ならびに界面高感度である光導波路分光を用いて *Shewanella* が細胞外電子伝達を行っている環境下(代謝条件下)においてシトクロムの吸収スペクトル測定を行った。拡散透過 UV-vis 法を用いて *Shewanella* 懸濁液のスペクトル測定を行うと、419nm にピークを持つ鋭い吸収帯と、2つの弱い吸収ピークが 523nm と 552nm に観測された(図 1-19)。この吸収スペクトルは還元体のヘム鉄に特徴的であり、それぞれソーレー帯(Soret band)と Q 帯(Q-band)に帰属される。その濃度は 0.5mM と極めて高く、これまでタンパク質解析のために使用されてきた様々な分子分光法を生細胞観察のために適用できることを明らかにした。そこで、酸化インジウムスズ(ITO)透明電極をコートした石英導波路上で *Shewanella* を培養し、電流生成を行っている環境下で細胞シトクロムの吸収スペクトル測定を行った。電極電位を-0.5V から 0.3V (vs

SHE)に掃引することで、還元体シトクロムに帰属される Soret band は減少し、0.1V 以上の正電位においては酸化体に帰属される吸収バンドが 410nm に観測された。また、0.3V から -0.5V に電位を掃引することで、再び還元体に帰属される Soret band が 418nm に観測された。つまり、シトクロムを介して細胞・電極間電子移動が進行していることを示している。加えて、このアプローチを通して微生物内シトクロムの midpoint 電位(約 140mV、吸収強度電位依存性から測定)は単離されたシトクロム錯体(-350~+10 mV)に比べて正側へ大きくシフトしていた。この現象は代謝過程からシトクロム錯体への過剰な電子供給が反映されていることを示唆しており、生きた細胞を使うことで初めて明らかになった点で重要である。以上の結果は、生きた細胞そのものの電子伝達タンパク質を分子分光学的に観察した世界で最初の成果であった^[42]。

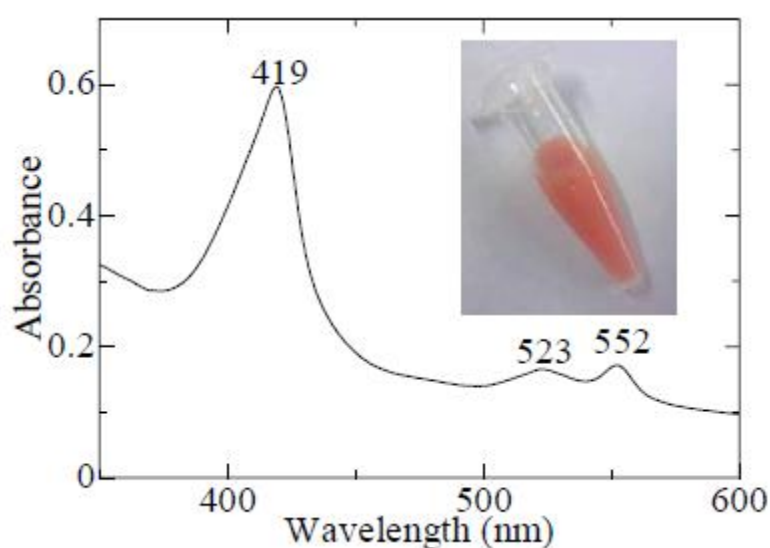


図 1-19 *S. loihica* PV-4 の拡散透過スペクトル
(挿入図は *S. loihica* PV-4 懸濁液の写真)

③シトクロム錯体の光化学を用いた微生物電流の光制御

代謝の本質を分子ダイナミクスの観点から理解することは、生化学における重要な目標である。パルスレーザーを使用する時間分解測定は、ダイナミクス観測に有用である。一方、生体系では、光合成における電子・エネルギー伝達ダイナミクスが数多く研究されているが、様々な代謝の中でも非常に重要である呼吸・電子伝達系は光不活性であるため、そのダイナミクスに関する知見は限られていた。そこで中村らは、シュワネラ(本項: *S. loihica*) PV-4 に対して人工的な光化学反応(ヘム鉄への CO 配位と光脱離)を付与することによって、生細胞の呼吸における複雑系電子伝達ダイナミクスの直接観測を試みた(図 1-20)。 *S. loihica* PV-4 懸濁液の拡散透過スペクトルから生細胞内 c-Cyt(シトクロム c: 可溶性シトクロム)(Fe(II))への CO 配位を確認した(図 1-20A、赤)。また CO を導入することで微生物電流は減少し、可視光照射によって増加した(図 1-20B 挿入図)。光照射による電流のアクションスペクトル(図 1-20B)は、CO 配位シトクロム(c-Cyt)の吸収スペクトルと強い

相関を示した。これらは、CO が c-Cyt に配位することで c-Cyt の酸化還元活性が抑制され、生体内電子伝達が阻害されたことと、可視光照射で CO 配位子が脱離して c-Cyt の活性が回復し、電子伝達が再開されたことを示している。このように、生体内電子伝達反応の人工的な光化学制御に成功した。次に、電極表面ダイナミクスを選択的に観測するために、エバネッセント波過渡電解吸収測定システムを構築した。過渡吸収スペクトルと電位依存性の解析から、電流生成時にのみ観測される長寿命の減衰(470ms)は、代謝過程で生成する NADH からの電子が、電子伝達系の c-Cyt へ注入される還元過程 (c-Cyt (Fe(III)) → c-Cyt (Fe(II))) に帰属された(図 1-20C)。以上より、c-Cyt 錯体の光化学を用いることで、生細胞の呼吸ダイナミクスを直接観測することに初めて成功した。これにより、生体内呼吸に関して新しい時間スケールにおける議論が可能となる。本研究は、光不活性な生細胞のダイナミクスを研究するための新たな指針という観点から、重要である^[43]。

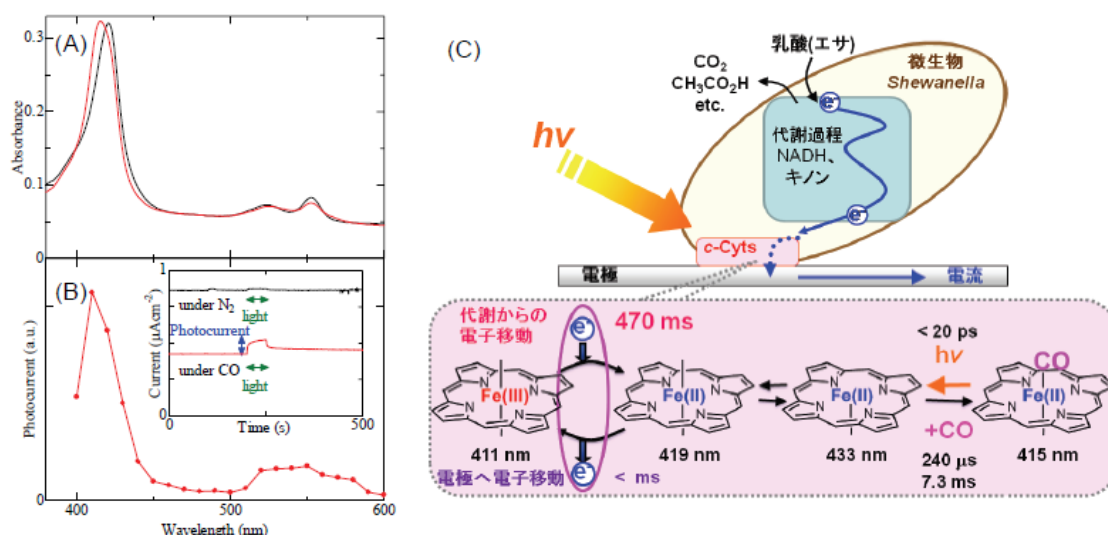


図 1-20 (A) N₂ 雰囲気下(黒)及び CO 雰囲気下(赤)における *S. loihica* PV-4 の拡散透過スペクトル。(B) 光照射による電流のアクションスペクトル。挿入図: N₂ 雰囲気下(黒)及び CO 雰囲気下(赤)における電流に対する光照射の効果。(C) 電極上微生物のダイナミクスのまとめ。

④シトクロムモデル金属錯体を用いた細胞外電子伝達の効率化

Shewanella の細胞外電子移動を介した微生物電流を向上させることは微生物燃料電池などの化学-電気エネルギー変換の観点から重要である。そこで、系内の電子伝達シトクロム錯体を増加することで、電流生成を向上できるか検討した。中村らは、微生物電流を増加すること、および微生物-電極間電子伝達物質の設計指針を得ることを目的としてシトクロム錯体と類似した様々な疎水性人工ポルフィリン錯体(MTPP、M=H₂、Mn、Fe、Co、Zn)を添加し、微生物電流を測定した(図 1-21A)。*S. loihica* PV-4 c-Cyt 錯体と同等の酸化還元電位を有する FeTPP、MnTPP とともに培養した場合のみ、微生物電流が約 2 倍に増加した。この微生物電流の増加は c-Cyt → MnTPP (FeTPP) → 電極のような新しい電子伝達経路の形成を示唆した。この考えは酸化型 Mn(III)TPP とともに培養した *S. loihica* PV-4 の拡散透過吸収スペクトルが、微生物からの電子移動による還元型 Mn(II)TPP 生成を示したことから

支持された。ここで得られた知見を元に、効果的に働くポルフィリン系電子伝達剤の創製を試みた。幾つかの有機化合物、金属錯体について検討した結果、シトクロム錯体と同等の酸化還元電位を有する水溶カチオン性 Mn ポルフィリン(MnTMPyP、MnTPPS)が、微生物電流を大きく向上(最大で約 70 倍)することを見出した(図 1-21B)。この微生物電流の大幅な向上は、カチオン性 MnTMPyP が負に帯電した微生物表面に静電的に集積することにより、微生物からメディエータ(この場合は MnTMPyP)への電子伝達が効率的に進んだためと考察した^[44]。

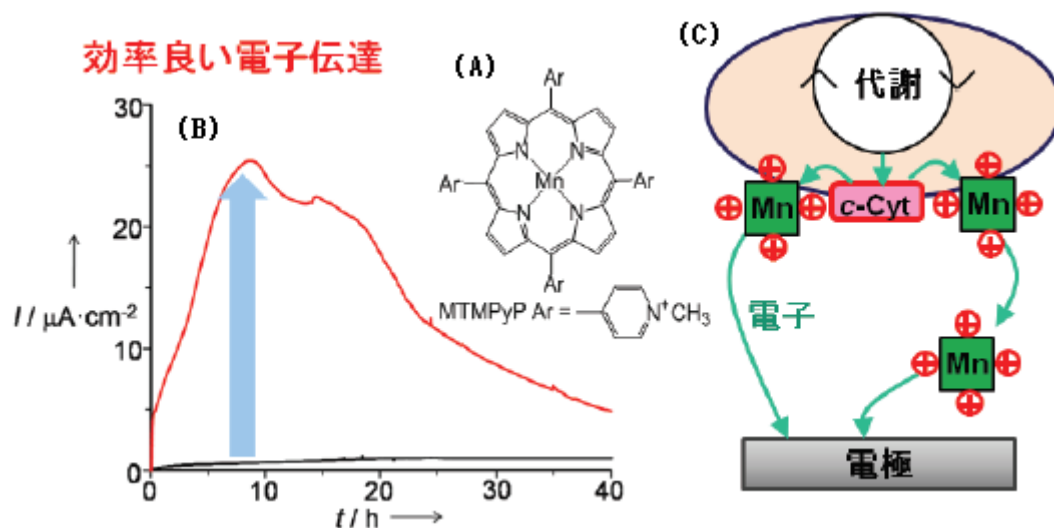


図 1-21 (A)使用したポルフィリン錯体の構造。(B)微生物電流の時間変化(黒：微生物のみ、赤：MnTMPyP 錯体添加)と(C)MnTMPyP による微生物電流増加機構。

⑤自己分泌フラビン分子を介した直接型細胞外電子移動機構の発見

Shewanella の外膜シトクロムを介した細胞外電子移動は、自己分泌フラビンによって大きく加速される。例えば、微生物燃料電池のアノード反応容器内に少量のフラビンを添加すると、代謝に由来する電流値は 10 倍程度増大する。このフラビンによる電子移動の促進は、従来説の溶存分子のシャトリング過程(図 1-22A)ではなく、自己分泌フラビン特有の新規な電子輸送機構によって誘起されている。したがって *Shewanella* が自ら分泌するフラビンの機能を理解することは、電極と微生物間の電子移動過程を解明する上で本質的に重要な課題である。そこで中村らは、フラビン分子を介した電子輸送過程の解明を目的として、高感度な電気化学測定法である微分パルスボルタンメトリ(Differential Pulse Voltammetry: 以下 DPV)を用い薄膜バイオフィルムと電極間の電子移動過程の *in-vivo* 追跡を行った。薄膜バイオフィルム電極に対して DPV 測定を行うと、外膜シトクロムに帰属されるピーク電位 $E_p = +50\text{mV vs SHE}$ の他に、 $E_p = -140\text{mV}$ に新たな酸化還元種が観測された。 -140mV のピーク電流値は、フラビンを外部から添加することで増大した。新たに観測された酸化還元種は自己分泌フラビンに帰属される。ここで、細胞を含まない電極上で測定したフラビンのピーク電位は -260mV である。また、フラビン結合サイトを有する外膜シトクロムを欠損した遺伝子破壊株(ΔmtrC 株)を用いて DPV 測定を行うと、フラビンは -240mV に

ピーク電位を示した。この結果は、フラビン分子が細胞膜シトクロムと特異的に相互作用することで、溶存フラビンとは異なる電子状態を形成していることを示している(図 1-22B)。さらに、 -145mV の電流値と、微生物の代謝に由来する電流値が原点を通る比例関係を示したことから、外膜シトクロムと相互作用しているフラビンが最も効率的に細胞外電子移動過程を媒介していることが分かった(図 1-22C)^[45]。この成果は外膜シトクロムとフラビンの電子的相互作用を *in-vivo* で観測した初の報告であり、溶存したフラビンが細胞外電子移動を加速するという従来説を覆すものである(図 1-22A)。また上述の吸着フラビンを介した電子移動過程が厚膜バイオフィルム内の長距離電子移動過程においても重要であることが分かった。

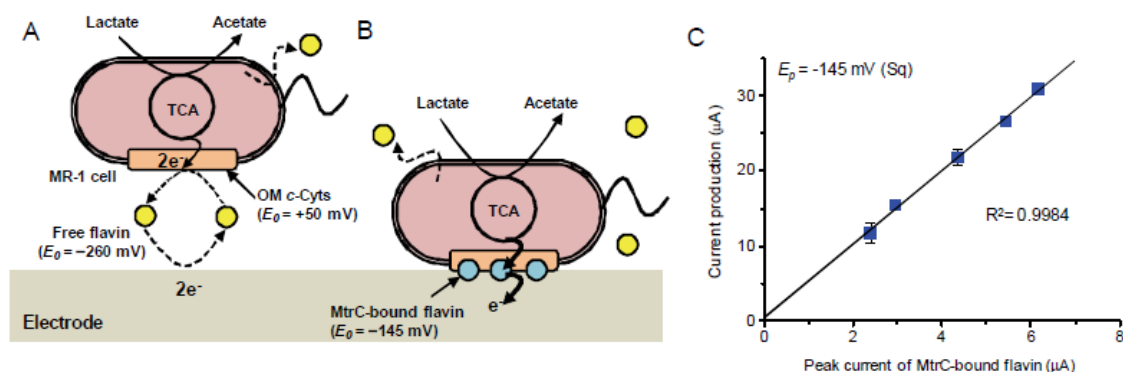


図 1-22 (A)フラビン分子の拡散に基づいた電子移動促進モデル (B)外膜シトクロムと相互作用したフラビン分子による細胞外電子移動モデル。(C)観測された *Shewanella* 菌の電流生成と電極上の外膜シトクロムと相互作用したフラビン量の相関。

⑥ *Shewanella* 呼吸経路の電気化学的スイッチング

上記したように、*Shewanella* における細胞外電子伝達には間接経路と直接経路があり、フラビンと外膜シトクロムがそれぞれの経路で最終的に電極に電子を受け渡す役割を担っている。これまで、これら二つの経路は共存すると考えられていたが、中西らは詳細な電気化学的検討を通して、これらが外膜シトクロムの酸化還元電位を境に切り替わることを明らかにした。図 1-23A の黒線は *Shewanella* 細胞の懸濁液中で得られたリニアスイープボルタモグラム (LSV) である。ここでは電位掃引速度を 10mV/h と非常に遅く設定しており、この LSV は *Shewanella* の代謝呼吸活性の電極電位依存性を示している。外膜シトクロムが還元状態の時には呼吸活性が高く、これが酸化状態の時には呼吸活性が低い。また同じ実験をメディエーター(リボフラビン)存在下で行った場合には、負側電位で大きく電流が増加したのに対し、正側電位ではあまり電流が増加しなかった(図 1-23A 赤線)。このことは外膜シトクロムが酸化される正側電位ではフラビンを使った間接経路が効率的に機能しないことを意味する。さらに、間接経路に本質的であることが知られている外膜シトクロム MtrC がノックアウトされた遺伝子変異株を用いて実験を行った結果、負側電位でのみ電流が大きく抑制された(図 1-23B)。この結果も、負側電位では間接経路が主な呼吸経路であることを意味する。先に述べた光ピンセットを用いた単一細胞実験から、直接経路は正側電

位でのみ働くことが明らかになっている。これらの事実より、*Shewanella* が外膜シトクロムの酸化還元状態に依存して直接経路と間接経路を切り替えていることが明らかとなった(図 1-23C)。このように *Shewanella* は外膜シトクロムの酸化還元状態を介して環境のレドックス雰囲気を認識し、そのセンシング結果に基づき自己調整している。これは環境応答型のエネルギー変換デバイスとしての観点から重要な発見であった^[46]。

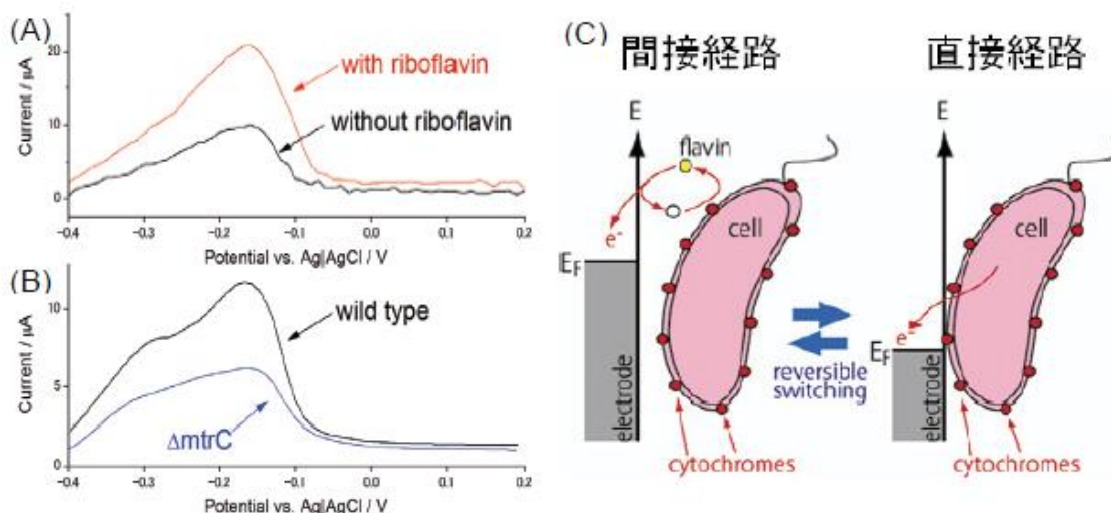


図 1-23 (A, B) *Shewanella* 懸濁液中で得られたリニアスイープボルタモグラム。
(C) 細胞外電子伝達経路の電極電位依存スイッチングの模式図。

⑦鉄還元菌 *Geobacter* における遺伝子発現様式の電気化学的制御

中西らは上記の知見をもとに、別属の電流産生菌 *Geobacter* について電流生成能の電極電位依存性の検討を行った。ここでも外膜シトクロムの酸化還元状態を境に代謝活性が大きく変化していることが明らかとなり、*Shewanella* で得られた知見の一般性を確認した。さらに、*Geobacter* の場合は電極上に形成されるバイオフィルムが *Shewanella* の場合に比べ厚いので分子生物学的手法を用いるのに十分な量の伝令 RNA (mRNA) を採取することができた。そこで、代謝活性(電流値)が高い電位 (0.0V)、低い電位 (+0.4V) それぞれでサンプルを採取し、それぞれの場合における遺伝子発現パターンをマイクロアレイ法により解析した。その結果、全 3402 遺伝子のうち、+0.4V に比べ 0.0V において発現量が 2 倍以上向上したものが 102 遺伝子 (3.0%)、低下したものが 33 遺伝子 (1.0%) あった。発現量が向上した遺伝子の多くは、転写やエネルギー生産に関わるタンパク質に対応する遺伝子であった。さらに、高い電流生成能を示した 0.0V では呼吸鎖複合体や外膜シトクロムといった電流生成に直接関与するタンパク質に関わる遺伝子の発現が高くなっていることも分かった。以上の結果から、代謝活性のみならず、遺伝子発現様式も外部からの電気化学的操作により制御可能であることが明らかとなった^{[47], [48]}。

(4)炭素をベースとした新規酸素還元触媒開発

酸素還元反応は、各種燃料電池・空気電池のカソード反応として重要であり、その酸素還元反応触媒としては白金が使用されている。しかしながら、白金は希少で高価であるため、それを代替する触媒材料の開発が急務である。

①多量に窒素を含むポリマーに高密度に Co、Fe を配位

渡邊らは窒素を含むネットワークポリマーを合成するために、2,6-ジアミノピリジンをモノマーとして用いた。このポリマーは、多量の金属配位サイトを持つため、これに Co、Fe を共配位させることで、870mV vs RHE という酸素還元オンセット電位を示した。また、この触媒を微生物燃料電池のカソード触媒として用いたところ、Pt/C (20%Pt) に比較して、約 2 倍の出力が得られた^[49]。

②鉄-窒素共ドーピングした炭素化合物からなる酸素還元触媒

窒素配位した鉄を活性中心として有するシトクロムオキシダーゼや鉄ポルフィリンが 4 電子酸素還元活性を示すことに着目し、この鉄-窒素配位構造を安定性の高い無機材料に導入することを試みた。近年注目されている鉄と窒素を含有する酸素還元触媒として熱分解法で得られる炭素系触媒(いわゆるカーボンアロイ)があるが、従来の合成法は長時間の熱処理を必要とし、金属-窒素結合が切断されてしまう問題を抱えていた。そこで中西らは出発原料として電子伝導特性に優れたグラフェンを利用することで、鉄・窒素ドーピングに要する熱処理時間を極短時間に抑え、高活性・高安定性の酸素還元触媒を合成することを試み、多電子酸素還元中心である Fe-N 配位結合が維持されていることが放射光分析より確認された。本触媒は 870mV vs RHE という高電位からの 4 電子酸素還元活性を示した(図 1-24)。この酸素還元オンセット電位は、非白金系酸素還元触媒としては世界最高レベルであった^[50]。本触媒の酸素還元における反応電子数を、2 電子反応の生成物である過酸化水素の濃度を指標として評価した結果、全電位領域において熱処理時間の増加に伴って反応電子数が低下した。放射光施設(Spring-8)にて測定した軟 X 線吸収分光の結果から長時間の熱処理を行った試料においては、鉄-窒素配位結合が切断されていた。配位結合の切断は透過型電子顕微鏡像や X 線回折から長時間熱処理を行った試料においてのみ金属の凝集が確認されることから確認された。このように、グラフェンを出発原料として鉄窒素を短時間焼成によってドーピングすることにより、多電子反応中心である鉄-窒素結合を維持したグラフェン触媒材料の開発に成功した^[51]。

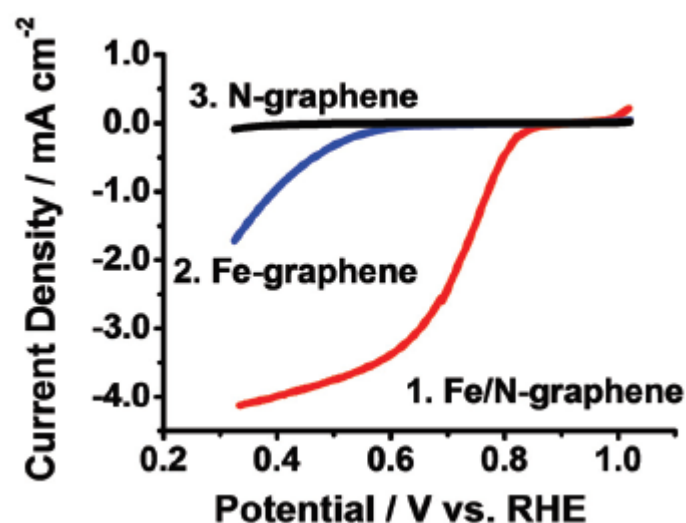


図 1-24 鉄-窒素共ドーピンググラフェン(曲線 1)、鉄ドーピンググラフェン(曲線 2)、窒素ドーピンググラフェン(曲線 3)における電流-電位曲線。溶液：0.5 M H_2SO_4 。

1.5.3 微生物グループ

生物学的エネルギー変換システムを有効利用すれば、21 世紀の新しいエネルギー変換技術が構築できると考え、微生物を利用したエネルギー変換システムに関する研究を行ってきた。微生物に着目した理由は、(1) 高等生物が持たない非常に多様な代謝機能・エネルギー変換機能をもつ、(2) 増殖能力が高く、自己増殖触媒として機能する、(3) すでに排水処理などで微生物群集プロセスが利用される等の、研究開発した技術を利用しやすい環境にある。研究目標は、微生物のエネルギー変換システム(特に、光エネルギー／電気エネルギー変換システム、化学エネルギー／電気エネルギー変換システム)の分子メカニズムを理解するとともに、その中で重要な役割を果たすと考えられる分子間相互作用および細胞間相互作用を解明し、その制御および高効率化の基盤を築き、得られた知見や技術を変換プロセス(微生物燃料電池や微生物太陽電池など)の制御や高効率化に応用し、それらの有用性を検証し、微生物エネルギー変換プロセスの実用化指針を提案することにあつた。

(1) 電子伝達効率向上のために

微生物燃料電池(microbial fuel cell 以下 MFC)の性能を制限する要因の一つとして、微生物細胞から電極への電子伝達効率が十分ではないことが挙げられる。電子伝達効率を上昇させるためには、微生物の電流生産メカニズムを理解し、その知見を元に微生物・電極間相互作用の最適化を図ることが有効なアプローチとなる。

渡邊・中村らは電流生産菌シュワネラ属(*Shewanella oneidensis*) MR-1 株をモデル微生物として使用し、①分子レベルでの電流生産(細胞外電子伝達)メカニズムの解明、および②遺伝子改変による電流生産能力の向上、を目的として分子生物学的手法を用いた解析を行った。

①電気産生菌の分子メカニズムの解明

渡邊・中村らは MR-1 が細胞外の固体鉄を電子受容体として生育する際に必要となる細胞外膜シトクロム(MtrC)が MFC における電流生産にどの程度関与するかを調べる目的で、MtrC 遺伝子を破壊した株を作成した。さらに、MR-1 の近縁種で同様の鉄還元能力をもつシュワネラ属(*Shewanella loihica*) PV-4 株についても MtrC 遺伝子破壊株を作成し、これらの株の電流生産能力を評価した。その結果、PV-4 においては MtrC 遺伝子の破壊によりほとんど電流生産が見られなくなったのに対し、MR-1 においては破壊株でも半分程度の電流を生産することが明らかになった。近縁種においても電流生産の分子メカニズムが異なる。メカニズム理解のためのさらに幅広い研究の必要性を示唆した。この成果は“将来のグリーンエネルギーとして期待される微生物燃料電池の効率を上げるために行うべき研究”として取り上げられた^[52]。

②遺伝子改変による電流生産能力の向上

渡邊らは MR-1 のゲノムに対しランダムに変異を導入し、それら変異株の中から野生株とは異なる電流生産能力(細胞外電子伝達能力)を示す変異株を集積・選別するという手法を用いた。目的とする変異株を単離した後は、その変異株における変異部位(破壊された遺伝子)の同定および表現型(変異株の性質)の解析を行い、遺伝子の機能と電流生産能力との関連を調べた。微生物に対する変異の導入方法としては、これまでにトランスポゾン挿入変異、不均衡変異導入の2種類の方法を実施している。

(i) トランスポゾン挿入変異法⁷

MFC における電流生産は微生物の呼吸活性によるものであるため、MFC 中で高い電流生産能を示す変異株は優先的に増殖する。そこで本研究では MFC 中で優先的に増殖する変異株を単離するため、MR-1 株のトランスポゾン挿入ライブラリーを MFC に植菌し、電流を生産させながら培養することで集積を行った^{[52], [53]}。集積後の培養液を平板培地に塗布したところ、野生株とは異なる形状のコロニーを形成する変異株が多数得られた。それらの変異株の一つ、4A 株は親株と比較して 50%程度高い電流生産能を示した(図 1-25)。4A 株においてトランスポゾンは細胞表層多糖の合成に関与すると推定された遺伝子 S03177 内に挿入されており、S03177 の削除(デリーション)および相補実験の結果、S03177 の欠損が電流生産量の上昇に関与していることが明らかとなった。また糖染色後の透過型電子顕微鏡観察の結果から、S03177 破壊株は実際に細胞表面の多糖を欠損していることが示された(図 1-26)。S03177 破壊株は野生株よりもアノード電極に対する付着性が向上しており、また細胞表面の物理化学的性質を詳細に解析した結果、S03177 破壊株の細胞表面は親株よりも疎水的で

⁷ トランスポゾンとは生物のゲノム内にランダムに挿入する DNA 断片(可動性遺伝因子)であり、遺伝子内にトランスポゾンが挿入された場合、その遺伝子は分断され機能を失う。したがってトランスポゾンを利用することで容易にランダムな遺伝子破壊株ライブラリーが作製できる。

あった。以上の結果から、疎水性相互作用が微生物細胞と電極との接着及び電流生産に重要であると考えられ、この成果は細胞表層多糖の欠損が微生物からの電子伝達効率を上昇させることを示した最初の報告となった。またトランスポゾン挿入株(シデロフォア⁸欠損株)を用いた解析により、鉄イオンの取り込みが電流生産に関与する遺伝子の発現に必要であることが示され、実際に鉄イオンの添加により MFC の性能が上昇するというデータも得た^{[53], [54]}。本研究の成果は電流生産の分子メカニズムを解明する上で非常に重要であるとともに、MFC の性能向上においても有用な知見を与えるものとなった。

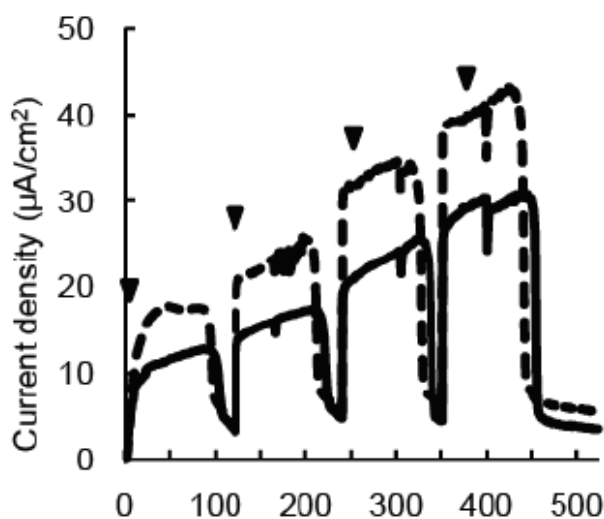


図 1-25 MFC における 4A 変異株(破線)と MR-1 野生株(実線)の電流生産量



図 1-26 MR-1 野生株と Δ SO3177 株の透過型電子顕微鏡観察結果
野生株の表面のみが糖染色試薬(ルテニウムレッド)により黒色に染色されている。

(ii) 不均衡変異法

MR-1 株から抽出した DNA から PCR により DNA ポリメラーゼ遺伝子(S02559)を増幅し、その遺伝子配列に(株)ネオ・モルガン研究所⁹が所有する技術により変異を導入した。得られた変

⁸ 微生物が産生する鉄を含むか、鉄と結合した比較的低分子量の有機化合物で、三価の鉄イオン(Fe^{3+})と強い親和性があり、鉄の可溶化や輸送に働いている。

⁹ (株)ネオ・モルガン研究所は進化学者である古澤満博士が設立。その後、(株)IHI と共に進める藻類燃料のプロジェクトや、次世代バイオ医薬品製造技術研究組合などの国家的プロジェクトにもその中核企業として参画し、国内のバイオテクノロジー業界における存在感を飛躍的に高めてきた。2015 年春より(株)ちとせ研

異型 DNA ポリメラーゼ遺伝子を MR-1 株に導入した結果、野生株よりも約 600 倍高い突然変異率を示し、MR-1 株に対し不均衡変異が導入されたことが確認された。そこで、不均衡変異株を MFC 内にて集積することにより高電流生産菌株の取得を試みたところ、元の MR-1 株(野生株)と比較して MFC 中で約 3 倍の出力を示す変異株が得られた。この変異株における出力向上の分子メカニズムを解明する目的で、ゲノム解読およびマイクロアレイ解析を行った結果、電子伝達系には変化は見られないものの、クエン酸回路(TCA 回路)などの異化的代謝系の酵素群に発現上昇するものが存在することが判明した^[55]。

(2) ナノ構造を導入したアノードの開発

MFC のアノードにおいては、微生物から電極への電子伝達が行われる。この電子伝達メカニズムをよりよく理解することを第一の目的として研究を行った。微生物から電極への電子伝達には、直接経路と間接経路の二者があり、電極に直接接触できる微生物の数は限られていることを考えると、間接経路が主要な電子伝達経路である。そこで、渡邊・中村らは間接経路を介した電極への電子伝達を高効率化することを目的に、ナノ構造を導入したアノードの開発を行った。ナノ構造を導入する第一の理由は、表面積の増大である。これにより、溶液中の酸化還元媒体から電極への電子伝達速度が上昇すると期待した。また、ナノ構造の形成に導電性材料を使うことで、効率のよい電子の回収も期待した。そこで第一に選択したのが、導電性ポリマーのポリアニリンである。ポリアニリンは電池などの電極材料に使われており、すでに MFC の電極へも応用されている。しかし、ほとんどの報告において、ポリアニリン修飾電極を導入したことによる電流・電力の改善効果は 2 倍程度と記載されており、さらなる電流量の増加が望まれた。ここでは、独自のポリアニリン合成法を考案し、ナノスケール(数十 nm から数百 nm)の細孔が密に形成された電極の作成に成功した(図 1-27)。

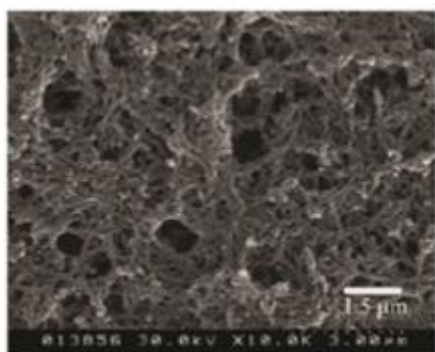


図 1-27 平板電極上に作成したポリアニリンナノ細孔構造

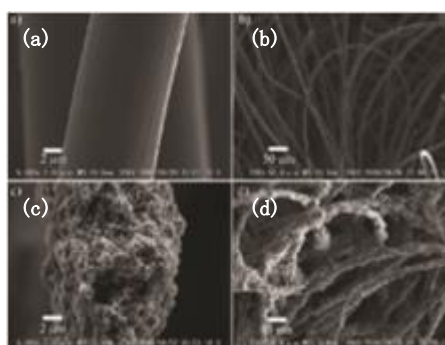


図 1-28 三次元グラファイトフェルト(a と b)上に作成したポリアニリンナノ細孔構造(c と d)

このようなナノ細孔構造は、平板グラファイト電極に加え、マイクロファイバー(直径10 μm 程度)で形成されたグラファイトフェルト電極上に形成することにも成功した(図1-28)。これにより形成された導電性マイクロ/ナノ細孔構造においては、マイクロ細孔に微生物が侵入し、そこで電子媒体化合物を分泌することにより微生物から電極への電子伝達が達成される。これにより、MFCで広く使われている(無修飾)グラファイトフェルトをアノードに使った場合より格段に効率のよい電子伝達が可能になることを実証した。マイクロ/ナノ細孔アノード電極を用いたMFCを組み立て、無修飾グラファイトフェルトアノードのMFCと性能の比較を行った^[56]。この実験において、電池出力が安定した時点(運転開始から数日後)で測定した分極曲線を図1-29に示す。ここに示すように、電極見かけ面積当たりの出力は、28 mWcm^{-2} (無修飾グラファイトフェルトアノード)から230 mWcm^{-2} (マイクロ/ナノ細孔アノード)に大幅(8倍程度)に向上し、マイクロ/ナノ細孔が非常に有望なものであることが示された¹⁰。このときの短絡電流の密度は2.5 mAcm^{-2} に達したが、これは微生物燃料電池の電流密度としては最も高いものであった。さらに渡邊・中西らはポリアニリンのベンゼン環に官能基(水酸基など)を導入する方法も開発し、このポリマーを用いたマイクロ/ナノ細孔アノード電極を作成した。この電極を用いて上記と同じ微生物燃料電池を運転すると出力や短絡電流密度はさらに上昇し、それぞれ290 mWcm^{-2} および3.0 mAcm^{-2} を記録した^[57]。

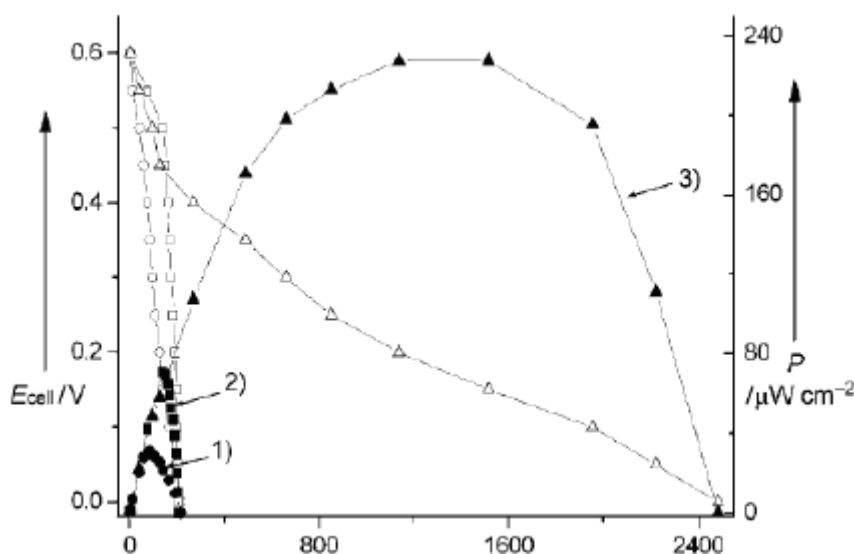


図 1-29 マイクロ/ナノ細孔構造アノードの効果。1) 無修飾グラファイトフェルト、2) 平坦ポリアニリン修飾アノード、3) マイクロ/ナノ細孔構造アノードを用いた微生物燃料電池における分極曲線(白抜き)と出力曲線(黒)。

この結果は微生物燃料電池における導電性ポリマーのマイクロ/ナノ細孔構造の有用性を示すが、このような効果は長く続かず、運転開始後数週間程度で修飾の効果は見られなくなった。これは、微生物により導電性ポリマーが分解されてしまったためである。そこで、微生物に分解されにくいナノ構造を作るために、化学気相成長(CVD)法を基にグラファ

¹⁰ 特許参照 W02011/025021、PCT/JP2010/064764、特許 5494996 号、W02012/066806、PCT/JP2011/061199

イトフェルトをカーボンナノチューブ(CNT)で修飾する方法を開発し、それを用いてマイクロ/ナノ構造アノード電極を作成した。図 1-30 にこのような電極を用いて上記と同じ条件で MFC を運転した際の出力特性(a)と安定性(b)を示す。これらのグラフに示すように、CNT 修飾により出力が 5 倍程度上昇し、この効果は少なくとも実験期間中(1 カ月程度)は安定していた^[58]。

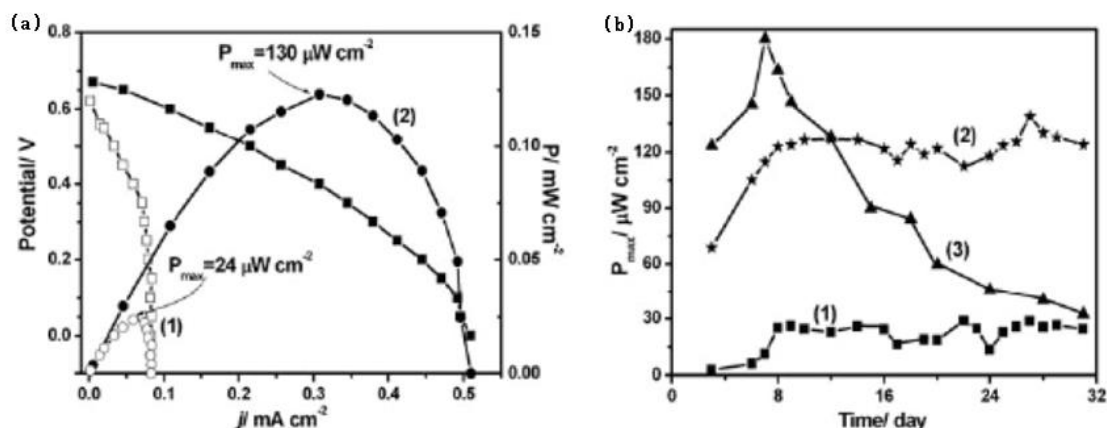


図 1-30 CNT 修飾の効果。(a)無修飾グラファイト電極(白抜)と CNT 修飾電極(黒)を用いた微生物燃料電池の分極曲線(四角)と出力曲線(丸)。(b)無修飾電極(四角, (1))、ポリアニリン修飾電極(星, (2))、CNT 修飾電極(三角, (3))を用いた微生物燃料電池の最大出力の経時変化。

(3) 酸化鉄ナノコロイドによる微生物群集制御と高活性化

前述した様に(1.5.2-(2))、金属錯体グループの中村らにより半導体/導体酸化鉄ナノ粒子の添加による *Shewanella* 属の電流産生活性の増大が見出された。微生物と半導体/導体ナノ粒子間で電子の授受反応がおり、結果として全体が導電性ネットワークを形成することで電流産生が増大する。この現象の自然環境における普遍性、および微生物燃料電池などのエネルギー変換系への応用の可能性を探るべく、半導体酸化鉄の存在が電流産生微生物群集の活性や構造に及ぼす影響を解析した。まず、半導体/導体酸化鉄ナノ粒子による電流産生微生物群集の高活性化について説明する^[59]。この研究では、3 電極式の電気化学セルを用い、水田土壌を微生物源、酢酸を電子供与体、+200mV(vs Ag/AgCl)に制御した酸化インジウムスズ(ITO)電極を電子受容体とした(図 1-31)。

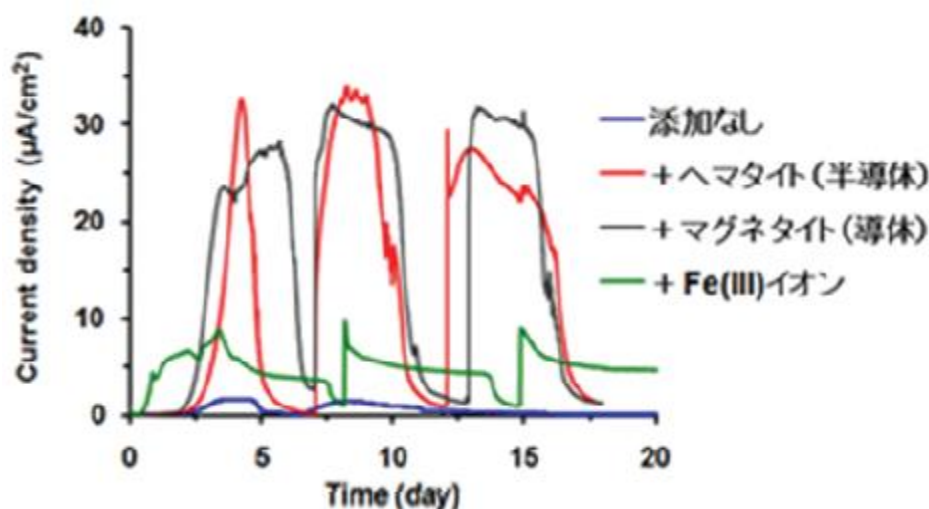


図 1-31 (半)導体酸化鉄ナノ粒子の添加による電流産生土壌微生物群衆の高活性化

この図に示すように、酸化鉄を添加しない土壌微生物の電流産生能は、電流密度約 $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と非常に低い。一方、ヘマタイト(半導体)、あるいはマグネタイト(導体)のナノ粒子を土壌に添加した系では、非添加の系に比べて 30 倍ないしは 40 倍の電流密度が得られた。ところが、鉄イオンの添加では 5 倍程度の増加にとどまった。この結果は、土壌微生物群の中で半導体/導体粒子を介した導電性ネットワークが自己組織化されていて、微生物群集を利用した電気エネルギー産生における半導体/導体酸化鉄添加が有用である可能性を示している。クローンライブラリ法による微生物群集構造解析の結果、いずれの系においても電極表面上バイオフィームに電流産生菌として知られる *Geobacter* 属細菌の優占が確認され、電流産生において重要な役割を担っていると考えられたが、酸化鉄添加系と非添加系では異なる種類の *Geobacter* 属細菌が優占化しており、同じ *Geobacter* 属細菌内でもその種によって酸化鉄との反応性、導電性ネットワーク形成能に違いがあることを示した。以上の結果は、土壌微生物が導電性物質を介して菌体間の電子伝達をおこなう能力を有していることを示す。これまでの実験では微生物代謝の最終電子受容体として電極を使用していたが、自然界においては電極の代わりに異種微生物がその電子をエネルギー源として利用しているのではないかと、すなわち、導電性の酸化鉄粒子を流れる電流が異種微生物の電子伝達を媒介しているのではないかと考え、この仮説を検証すべく、電極還元菌 (*Geobacter sulfurreducens*) と電極酸化菌 (*Thiobacillus denitrificans*) によるモデル共生系を用い、両微生物間に電子伝達が起こったときにのみ共生的代謝反応が進行するような系を構築した (*G. sulfurreducens* は酢酸を酸化できるが硝酸を還元できず、一方 *T. denitrificans* は硝酸を還元できるが酢酸を酸化できない)。この系に酸化鉄粒子を添加しない場合(図 1-32A)や絶縁性の微粒子(酸化アルミニウムなど)を添加した場合には、酢酸酸化に共役した硝酸還元反応は進行しなかった。一方、マグネタイトナノ粒子(図 1-32B)やグラファイトナノ粒子といった導電性物質を添加すると両微生物は強固な共凝集体を形成し(図 1-32C)、酢酸酸化と共役した硝酸還元反応が進行した。これは、微生物が自然界に

豊富に存在する導電性物質を異種微生物間電子伝達に使うことを示した世界最初の実験結果であった^[60]。これにより、土壌微生物生態系の成り立ちや機能に関する新しい理論がうち立てられるだけでなく、共生系を用いた新しい微生物エネルギー変換プロセスを構築できる可能性を示した。

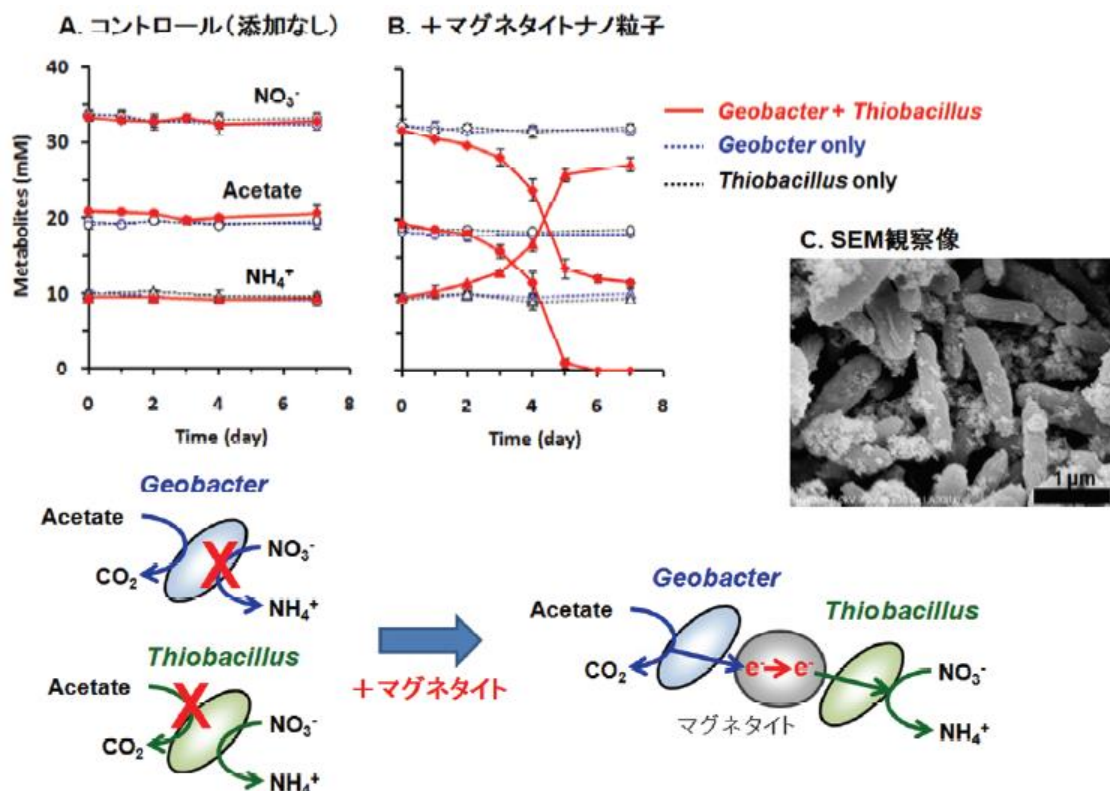


図 1-32 モデル共生系による異種間電子伝達実験
 コントロール(A)では反応は進行しないがマグネタイトの添加(B)により微生物間電子伝達が媒介され、反応が進行する。またこのとき、2種の微生物と酸化鉄粒子による共凝集体が形成される(C)。

この実験は、酢酸酸化・硝酸還元反応を行うモデル共生系を利用し、電流による微生物間電子伝達を示した。次に、渡邊らはこの機構のエネルギー変換への応用の可能性を検証すべく、メタン発酵系を用いた研究を行った^[61]。有機物からのメタン生成反応は、廃水処理などに用いられている微生物のエネルギー変換系の一つである。メタン生成は複数微生物種の共同作業により進行する。その中でも、有機物酸化菌とメタン生成菌との間での水素をキャリアとした微生物間電子伝達は非常に重要な反応であり、また系全体のボトルネック反応となっている。そこで、導電性ナノ粒子を用いた電気化学的微生物間電子伝達により、有機物酸化菌とメタン生成菌間の電子伝達、および系全体の反応が高効率化できるのではないかと考えた。実験では、基質として酢酸もしくはエタノールを、微生物源として水田土壌を使用し、酸化鉄添加／非添加条件でのメタン生成を測定した。その結果、ヘマタイト・マグネタイトを添加した系で非添加系と比較して効率の良いメタン生成が観察された(図 1-33)。絶縁性である非結晶性酸化鉄を添加した系では効率化されなかったこと

から、この効果はヘマタイト・マグネタイトの電気化学的特性によるものと考えた。さらに培養後の微生物群集構造をクローンライブラリ法により解析した結果、酸化鉄添加系でのみ電流産生菌である *Geobacter* 属細菌の増殖が確認された。さらに、メタン生成菌の特異的阻害剤(BES)を添加した培養系では、*Geobacter* 属細菌はほとんど増殖しなかった。この結果は、*Geobacter* 属細菌が鉄の還元ではなくメタン生成菌との電気化学的微生物間電子伝達により、増殖に必要なエネルギーを得ていることを示唆した。

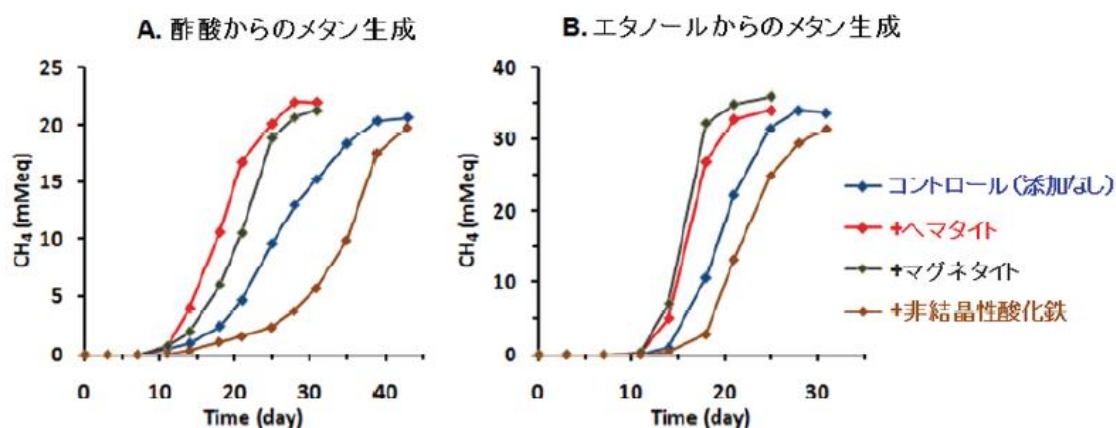


図 1-33 土壌微生物群集による酢酸(A)、エタノール(B)からのメタン生成

(4) 高性能微生物燃料電池の構築

MFC は、生きた微生物を触媒として用いた化学エネルギー／電気エネルギー変換装置である。微生物の多様な代謝能力を用いるので、有機物を中心に様々な化合物を燃料として用いることができる。また、微生物は自己増殖し、必要に応じて自己修復する触媒と考えることができる。さらに、微生物群集を用いれば、廃棄物の処理や廃棄物からの電気エネルギー回収も可能になる。これは、化学触媒を用いた水素燃料電池にはない利点であるが、一方で発電効率が低い、プロセスの安定性が低いなどの問題から、MFC は未だに実用化されていない。渡邊らは、上記した微生物の電気生産メカニズムに関する基礎研究の成果を MFC の高効率化や安定化に役立てるべく、MFC を実際に構築・運転してきた。MFC の用途としては、小規模電源装置(小型電化製品用)、廃棄物からのエネルギー回収装置、などを考えた。

①小規模電源装置としての MFC

微生物として MR-1 を用い、乳酸を燃料として検討を行った。微生物から電極への電子伝達を高効率化するメディエーター化合物の検討、カーボンナノチューブ修飾グラファイトフェルトのアノードとしての利用、カソードとしての酸素拡散電極の最適化、補助栄養として酵母エキスの添加、などの検討を行い、10 当たり約 1W 以上の出力を達成した。さらに、上記の育種株(不均衡変異株)を用いた MFC においては、2W/ℓ から 3W/ℓ の出力密度を達成した。この出力は、それまでに報告されていた MFC の出力の最高値であり、また卓上電源として日本の企業が開発した酵素燃料電池の出力密度に匹敵する値であった。

②廃棄物からのエネルギー回収装置としての MFC

自然馴養された微生物群集は、燃料組成の多様性や不安定性(組成が変動する)から、微生物触媒として用いられる。独自で開発したカセット電極式 MFC を用いてモデルバイオマス廃棄物(でんぷん、魚エキス、大豆ペプトンからなる)を処理する実験を行い、水田土壌から電気生産微生物群集を自己組織化させた系で、1ℓ 当たり 150mW 程度の出力を得た。この出力は、複合基質を燃料として用いた MFC についてそれまでに報告された最高値であった。さらに、約 $10\text{kgm}^{-3}\text{day}^{-1}$ 程度の速度でモデルバイオマス廃棄物が処理できるというデータも得られた^[62]。以上の研究成果は、MFC の廃棄物処理、または廃棄物エネルギー利用への実用化の可能性を大きく高めたものとして、メディアでも紹介された。

この燃料電池では、微生物源として水田土壌を用い、そこから高い能力を持つ電気生産微生物群集を馴養して利用したので、その中でどのような微生物が発電に関与しているかに興味があった。そこで、微生物群集から増幅されたりボソーム構成遺伝子 16SrRNA 断片の配列解析を行ったところ、バクテロイデス(*Bacteroidetes*)門に属す細菌が多数検出され、それらが重要な役割を担う可能性が示唆された。しかし、この門に属す発電能力をもつ細菌は知られておらず、関与する微生物を同定し、その代謝・発電メカニズムを解明すれば、MFC の高効率運転法の確立につながると考えた。その後、この *Bacteroidetes* 門に属す新種の菌株(*Dysgonomonas oryzae*)を 1 株単離できたので^[63]。その発電メカニズムを調査し、バイオマス発電用の MFC の高性能化を目指した。

その後、廃水処理を省エネ化する目的での MFC の実用化が期待されている。これは、微生物電極により廃水中の有機物を酸化分解しようとするもので、これにより多大なエネルギーを必要とする曝気・攪拌が不要になるとともに発電によるエネルギー回収ができ、大幅な省エネ効果が期待される。また、取り出した電気エネルギーの分だけ微生物の増殖が抑制され、廃棄物汚泥の発生を低減できることから、低コスト化につながるとも期待されている。そこで、本プロジェクトで開発された MFC に関する技術を導入したカセット電極式 MFC を作製し、モデル下水(でんぷん、酵母エキスなどからなり COD 値は約 500ppm)の処理実験を行った。その結果、水の滞留時間 12 時間程度で COD 除去率 80%以上の良好な処理が確認され、MFC の廃水処理への応用に期待がもたれた^[64]。

(5) 自己組織化微生物群集を用いた自律的・持続的微生物太陽電池の構築

微生物太陽電池とは、生きた光合成微生物を用いた光電変換デバイスである。本研究を開始する以前に報告された従来の微生物太陽電池には、光合成微生物の細胞と電極の間の電子移動を媒介するメディエーター化合物の添加が必須であった(図 1-34)。しかし、メディエーターの多くが不安定(光や微生物の作用で分解されやすい)で修復不能なため、過去の微生物太陽電池は微生物の持続可能な特徴(自己増殖・自己修復能力)を十分に生かせないものであった。一方自然界には、光合成により作られた有機物を酸化分解して電子を獲得し、細胞外の金属塊に電子を渡すことで生きている微生物が存在する。その代表種とし

て鉄還元細菌 *Shewanella* や *Geobacter* などが知られており、有機物をエネルギー源としたMFCに 응용されている。このことを俯瞰すると、太陽光を一次エネルギーとした自然生態系では、光合成により有機物が生産され、その有機物を利用して金属や電極へと電子を渡す光電変換プロセスが存在すると思われる。そこで、渡邊らはこのような共生系をデバイス内に再現すれば、メディエーターを必要としない新しい原理の持続的微生物太陽電池が構築できると考えた。

①自然微生物群集の自己組織化能を利用した微生物太陽電池の構築

自然環境中では、その場に適した微生物が生育し、生態系機能を担う微生物群集が形成される(微生物群集の自己組織化能)。本グループは自己組織化される微生物群集を微生物太陽電池に利用することを考え、東大キャンパス内の三四郎池や温泉環境などに生息する微生物群集を微生物太陽電池リアクターに導入した。その結果、いくつかの自然環境サンプルを植種源にした場合に、無機栄養源のみでも光照射に依存して電流が検出された(図 1-35)。また、電極表面に形成された緑色バイオフィルムを解析した結果、光合成真核藻類と従属栄養細菌の層状構造が光電変換に関与することが示唆された(図 1-36, 図 1-37)^[65]。この系の光電変換効率は0.03%と低いものであったが、共生的微生物群集の可能性を示す結果として幅広い興味を引き、新聞の一面でも取り上げられた¹¹⁾。

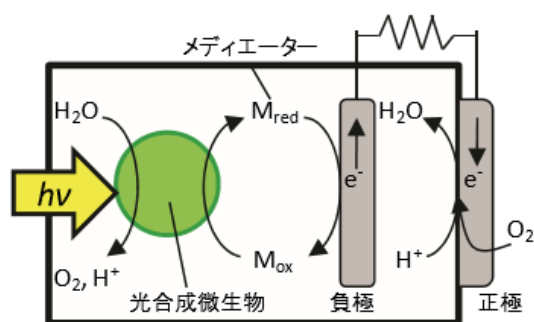


図 1-34 メディエーターを利用した従来の微生物太陽電池

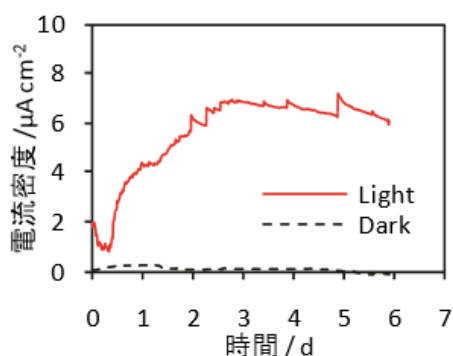


図 1-35 自然微生物群集を用いた太陽電池における光依存的電流発生

¹¹⁾ 日刊工業新聞 2009 年 7 月 7 日「微生物で太陽電池」

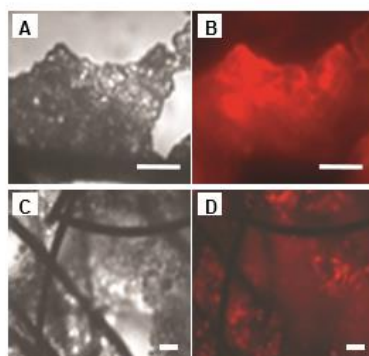


図 1-36 電極上バイオフィルムの顕微鏡観察
A, C;位相差顕微鏡。B, D;蛍光顕微鏡。赤い部分はクロロフィルの蛍光。(バーは20μm)

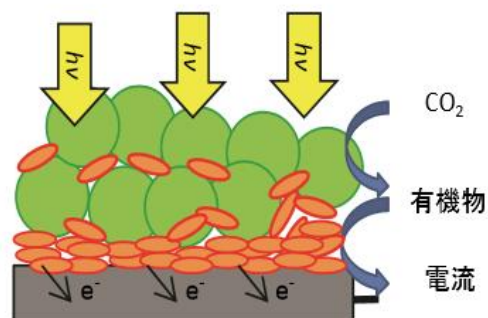


図 1-37 電極上バイオフィルムの模式

②光合成微生物と電流産生細菌の二種類のみを含んだ最少モデル共生系

共生系微生物太陽電池の設計指針を得るとともに、微生物太陽電池の性能を向上させることを目指した(図 1-38)。構成生物には、ゲノム情報の利用できる既知微生物(真核微細藻類(*Chlamydomonas*)と電流産生細菌 *Geobacter*)を用いた。その結果、光電変換効率は約 6 倍上昇し、0.17%を記録した^[66]。これは、夾雑微生物を除外することで、物質移動や電子移動のロスを抑えられたためと考えられる。この系では、光合成微生物が排出する有機物を電流産生細菌が利用することで栄養共生関係が構築され、その結果光電変換が起こった。

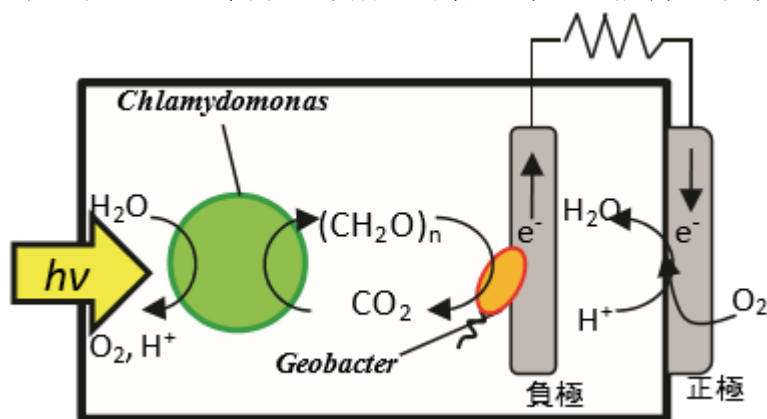


図 1-38 電極上バイオフィルムの模式図

③捕食性微生物を含んだ三者系光電変換システム

自然界において光合成で生成された有機物を他生物が利用する機構の一つとして、光合成生物の捕食も考えられる。つまり、光合成を経て合成される細胞成分(糖、蛋白質、脂質など)を他の生物に代謝させることで、より高効率なエネルギー変換ができる可能性がある。渡邊らは、この点に着目し、光を一次エネルギーとした被食・捕食関係を利用して光電変換システムを構築し、光電変換能力を評価することを目指した。また、本研究は湖などの環境汚染の原因とされるアオコ(光合成微生物)をエネルギー源とした発電システムのモデ

ルと考えられるため、アオコ除去発電システムへの応用も期待される。電流産生細菌として知られる微生物には、他生物捕食性が報告されているものは知られていなかった。したがって、光合成微生物と電流産生細菌との他に、捕食性微生物を含んだ三者系光電変換システムが最少モデルと考え、*Chlamydomonas* の細胞内澱粉を発酵することが報告されている *Lactobacillus* を用いて実験を行った(図 1-39)。その結果、光合成によって *Chlamydomonas* の細胞内に作られた澱粉が *Lactobacillus* の導入によってほぼ完全に発酵され、乳酸、エタノール、酢酸、蟻酸などが発酵産物として得られた。*Geobacter* を含んだ微生物燃料電池にこれらの発酵産物を導入すると、発酵産物に由来した電流が観測された^[67]。このことは、藻類バイオマスエネルギー源とした光電変換システムが構築できたことを示している。

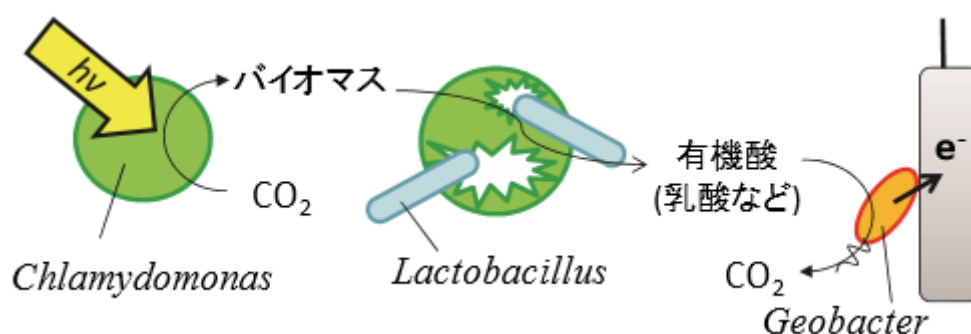


図 1-39 三者系光電変換システム

④植物と電流生成微生物を用いた光電変換^{[68], [69]}

水田生態系を用い、イネの根圏に負極を、水田水中に正極を設置し、この二極間に流れる電流を測定した(図 1-40)。その結果、発電量には日周期があり、イネの光合成が盛んな日中は発電量が上昇し、夜は低下することが示された。イネの根から排出される有機物の解析などから、「光合成により作られた有機物がイネの根から排出され、その有機物を電極近傍の細菌が利用して発電する。」というメカニズムを提唱した。その後の電極設置条件などの検討から、約 30mW/m² の効率で発電できるようになった。水田で発電できることを示したのは本研究が最初である。この系は、水田のみでなく、湿地帯などの自然環境に広く応用できると期待される。環境に優しい発電技術として広く世間の関心を引き、メディアでも多く取り上げられた¹²。

¹² 日本経済新聞 2009 年 6 月 7 日「プチ発電・広く薄く集めよ」、BSJAPAN 世の中進歩堂 2009 年 7 月 26 日「田んぼ発電」、NHK ラジオ 2009 年 7 月 20 日等。



図 1-40 水田発電

(a) 電極の位置などを示した概念図。(b) 電極設置直後の水田の様子。(c) 発電中の水田の様子。(d) 発電中にイネの根がからんだグラファイトフェルト電極。

第 2 章 プロジェクト終了から現在に至る状況

2.1 各研究テーマの終了後の状況に関する基礎データ

2.1.1 調査方法

調査は、文献調査(プロジェクト報告書、解説、原著論文など)、インターネットによる調査、各種データベースによる業績(論文・特許・受賞他)の調査からなる基礎データ調査と、プロジェクト関係者や外部有識者へのインタビュー調査を行った。これに基づき、本プロジェクト期間中の成果の調査時点での発展状況及び波及効果等についてまとめた。

(1) 基礎データ調査の方法

基礎データ調査については、基本的にプロジェクトメンバー¹³を対象として、プロジェクトの研究に関連した成果の発展状況について、文献による成果の把握と、論文や研究助成金の獲得状況等のデータ調査を行った。各項目について利用したデータベースと調査範囲等を下記に記す。

①論文

本プロジェクト期間中の論文は、2007 年～2013 年に発表されたもの及びプロジェクトの終了報告書に成果論文としてリストアップされている論文とした。成果論文リストの中で in press、submitted 等と表記があり、その後発表されたものについても基本的には期間中の論文とした。

本プロジェクト終了後の論文は、2014 年 1 月以降に発表され、かつ本プロジェクトメンバー及びプロジェクト関係者(脚注 13 参照)が著者になっている論文を収集した(ただし、本プロジェクト期間中の論文に含むものは除く)。収集した論文の中で、本プロジェクトとの関連を Abstract、引用関係等で確認し、関連のあるものを関連論文としてリストアップした。

データベースは、エルゼビア社の Scopus および、クラリベイト・アナリティクス社の Web of Science を利用した。

なお、本編の表中の論文の被引用数は Scopus 社のデータを用いている。

②競争的研究資金の獲得状況

¹³ プロジェクト参加者の中で、研究総括、グループリーダーを主に対象とした。一部、研究員も対象とした。また、東京大学橋本研究室の中村龍平、岡本章玄らは研究終了報告書においてはメンバーには入っていないが、実質上金属錯体 G で研究活動を行ったので、対象とした。

プロジェクトメンバー全員を対象として、研究内容が本プロジェクトの研究内容に関連している研究課題について調べた。表 2-1 はその中で、競争的研究資金の総額が 1 千万円以上のものを抽出し示した。

データベースとしては、調査対象者の所属する研究室や本人の WEB サイト及び KAKEN 科学研究費助成事業データベース等の競争的研究資金に関する検索サイトと、補助的に Google 等の検索サイトを利用した。

③特許の出願・登録状況

本プロジェクト期間中の特許は、プロジェクト終了報告書の成果リスト記載の特許とした。本プロジェクト終了後の特許は 2013 年 4 月以降に出願された特許でかつ、プロジェクト関係者が発明者に入っているものから、プロジェクトの成果と関連のある特許を収集した。

データベースは、主に PatentSquare を利用し、補助的に特許情報プラットフォームと Espacenet を利用した。

④招待講演

プロジェクト関係者の本プロジェクト終了後の招待講演実績を調査対象者の所属する研究室や本人の WEB サイトの調査、Google 等の検索サイト、①で記述した文献データベースの会議録情報等を併せて収集し、かつインタビューの際に主な招待講演について確認した。

(2) インタビュー調査の方法

インタビュー調査は本プロジェクトメンバーと外部有識者(本プロジェクトと直接関係がないが、研究総括の研究をよく把握している研究者)数名について、実施した。プロジェクト関係者には、基礎調査で知り得た情報の本プロジェクトとの関連や、その後の展開等についての情報を収集した。外部有識者からは、本プロジェクトの成果及び、本プロジェクト外部から見た本プロジェクトの意義や、当該研究分野における波及効果等の意見を収集した。

2.1.2 競争的研究資金の獲得状況

本プロジェクト期間中から現在までのプロジェクトメンバーも含めた競争的資金の獲得状況を表 2-1 に示す。

表 2-1 競争的資金の獲得状況(2017 年 10 月末時点)

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

NO	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	予算額 (億円)	研究 代表者	研究年度													
						'05	'06	'07	'08	'09	'10	'11	'12	'13	'14	'15	'16	'17	'18
14	2011～ 2013	戦略的国際科学技 術協力推進事業 (SICP)	溶液プロセスによる高 効率太陽電池への応用 に向けた新規ナノ結晶/ ポリマーハイブリット材 料の開発	総額： 0.20	但馬 敬介														
15	2011～ 2014	科研費 基盤研究(B)	鞭毛シグナルを介した 微生物間相互作用の解 明	総額： 0.18	渡邊 一哉 (研究分担 者:高妻 篤 史)														
16	2011～ 2014	NEDO分野横断的 公募事業 若手研究グラント	ナノ構造制御によるポリ マー薄膜太陽電池の高 効率化	総額： 0.50	但馬 敬介														
17	2012～ 2014	科研費 基盤研究(A)	深海熱水海底発電と電 気合成微生物群集の存 在証明	総額： 0.47	高井 研(研 究分担者： 中村 龍平)														
18	2012～ 2014	科研費 基盤研究(B)	光・磁場・渦運動を用い た新規キラル科学の開 拓	総額： 0.19	石井 和之														
19	2009～ 2015	NEDO ナショナルプ ロジェクト・実用化 促進事業 環境	グリーン・サステナブル ケミカルプロセス基盤 技術開発	総額： 131.42	橋本 和仁														
20	2011～ 2015	さきがけ [太陽光と光電変換 機能]研究領域	光電変換過程の高効率 化を目指した有機界面 の精密制御	総額： 0.40	但馬 敬介														
21	2014～ 2016	さきがけ [超空間制御と革 新的機能創成]領域	多孔性共有結合性有機 構造体から成る革新的 空気酸化触媒の創製	総額： 0.40	神谷 和秀														
22	2012～ 2016	科研費 特別推進研究	細胞外電子移動を基軸 とした生体電子移動論 の開拓	総額： 5.13	橋本 和仁 (研究分担 者: 中村 龍平、中西 周次、但馬 敬介)														
23	2014～ 2016	科研費 基盤研究(B)	多電子輸送制御に基づ く生体機能模倣型酸素 発生触媒の開発	総額： 0.11	中村 龍平														
24	2016～ 2017	環境省 環境研究 総合推進費 循環 型社会形成推進研 究 循環型社会形 成推進研究事業	電気共生型メタン生成 を利用した有機性廃棄 物の高効率バイオガス 化技術の開発	総額： 0.80	加藤 創一 郎														
25	2016～ 2018	科研費 若手研究(A)	導電性鉱物を介した電 気共生型メタン生成の 分子機構および実環境 における寄与の解明	総額： 0.24	加藤 創一 郎														
26	2015～ 2018	科研費 基盤研究(A)	電気共生を利用した革 新的嫌気消化プロセス に関する基盤研究	総額： 0.23	渡邊 一哉														
27	2017～ 2019	科研費 若手研究(A)	金属担持共有結合性有 機構造体から成る光駆 動型選択酸化触媒の開 発	総額： 0.25	神谷 和秀														

NO	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	予算額 (億円)	研究 代表者	研究年度												
						'05	'06	'07	'08	'09	'10	'11	'12	'13	'14	'15	'16	'17
28	2017～ 2020	科研費 若手研究(A)	発酵代謝を加速する電 極触媒細菌のハイブ リッド呼吸の分子機構 解明と制御	総額： 0.24	岡本 章玄													
29	2016～ 2019	AMED-PRIME [微生物叢と宿主の 相互作用・共生の 理解と、それに基づ く疾患発症のメカニ ズム解明]	発現マッピング法による 細菌叢電気相互作用の 追跡と制御基盤の構築	総額： 0.40	岡本 章玄													

表 2-2 競争的資金の概要(2017 年 10 月末時点)

No	概 要
1	光触媒(塗布面)の超親水性を応用した蒸発潜熱による冷却は周辺外気の冷却にも高い効果を示すことが判明。都心のヒートアイランド現象軽減効果を科学的に検証するために東京23区内の建物に光触媒冷房空調負荷低減システムを適用した場合のシミュレーションを実施。2007年度、横浜市水道局菊名新庁舎にて光触媒カーテンウォール実証実験を実施。実物件での評価において、ラボレベルでの実証実験と同様な効果が認められ、省エネ効果、地球温暖化防止効果を裏付けるデータを取得。実証評価結果を受けて現在4社において本冷却システムの採用を検討中。
2	有害な揮発性有機塩素化合物(VOCs)で汚染された土壌を、酸化チタン光触媒と太陽光を利用して浄化するシステムを考案した。このシステムの特徴は、酸化チタンを励起するために太陽光という自然エネルギーを利用している点、すなわち、土壌汚染という環境問題を解決するために、電気やガスといった化石燃料からのエネルギーを利用することは、CO ₂ 排出などの新たな環境負荷を産み出すことになるため、自然エネルギーである太陽光を用いて真の環境浄化を目指した点である。もうひとつの特徴は、VOCsが効率的に分解・無害化できるように、太陽光が当たる酸化チタン面積を稼ぐためのシート化した材料、「光触媒シート」を作製、利用している点である。この光触媒シートは、吸着剤と酸化チタンを複合させた材料でできており、VOCsやその分解過程で発生する中間体もトラップできること、かつ完全にVOCsを無機化できることがわかった。この光触媒シートを用いて、比較的低濃度のVOCsで、浅く狭い範囲で汚染されている現場において浄化の実証実験を行い、浄化後、土壌中のVOCsがそれぞれ環境基準値以下になることを確認した。また、クリーニング店や中小企業の工場など、操業中で建物や施設がある地下土壌のVOCs汚染を改善するシステムをデザインし、実際営業中のクリーニング店の地下土壌に対して、実証実験を行った。時間はかかるが、低コストで簡便な方法であり、地下の汚染物質も徐々にではあるが、減少していくことを確認した。このことから、光触媒シートと太陽光でVOCsに汚染された土壌が実際の現場で、環境に負荷をかけることなく、低コストで浄化できる知見を得た。
3	酸化チタン光触媒に関する研究課題で最も話題性のあるものの一つに、光触媒の高感度化、可視光化に関する研究があげられる。室素ドーブによって酸化チタンが可視光応答することが見いだされ、脚光を浴びている。本研究では、室素やそれ以外のアニオンドーブ酸化チタンの作製・評価を行うと共に、その可視光活性の向上を研究目的として、さらに酸化チタンベース材料以外の新規な可視光応答型光触媒の創製を目的として研究を行った。
4	本特定領域研究は、地球上に普遍的に存在する太陽光エネルギーを有効に利用し、物質やエネルギーの変換を行う技術とその基礎となる学理の確立を目指した。具体的には、光エネルギーから化学エネルギーおよび電気エネルギーへの高効率変換と高機能光触媒の設計開発を二本の柱とし重点的に進めた。また、ナノスケールの界面構造制御や空間異方性制御などにより機能の高度化を目指し、有機、無機ハイブリッド化や多孔性光触媒の構築法などの新技術を醸成した。さらに、半導体の光照射によって発生するラジカル種の動的挙動や、それらの反応によって生成する中間体の挙動について基礎的研究を行い、光触媒反応による有機化合物の分解挙動を解明するとともに反応予測につながる研究を行った。加えて、光機能界面を対象とする新しい計測法を研究し、光機能界面の本質的理解と新デバイスへの広範な展開を視野に入れた研究を行った。今年度は本総括班において、2001～2006年度に得られた成果全体の取りまとめを行った。その過程で2007年3月の公開シンポジウムの発表内容を参考にした。A01班では、ナノ構造をもつ界面の物質の接合状態や電荷移動に関する成果を中心にまとめた。A02班については、酸化チタン光触媒のDown-hill型反応に対して、高感度・可視光応答型酸化チタンおよび新材料の開発、環境浄化や医療現場への応用開発、酸化分解反応機構の成果を中心にまとめた。A03班では光計測技術および光制御デバイスの二つに関し、機能およびデバイス化応用を進めその結果を中心にまとめた。A04班では、高効率可視光増感電荷分離系を設計し、水の可視光増感分解に展開した結果を中心にまとめた。A05班は、酸化チタン光触媒反応などの光機能界面上での種々の有機物の分解機構の解明、酸化チタン光触媒反応で重要な有機物ラジカルイオンの反応性などを中心にまとめた。2008年3月には、これら全体をまとめた最終成果報告書(297ページ)を作成した。

No	概 要
5	複数の要素が複雑に相互作用しながらマクロな化学挙動を数理学で記述する研究は多いが、本課題ではさらに進めて、数理学で解かれたマイクロ系を実験的に設計してマクロな挙動を実現するところに特徴がある。ここまでだと、現象論の記述に留まっているが、さらにマイクロな化学検証の本質を物理化学の言葉に翻訳するところまで研究を進めることができたことは大きな成果である。今後、さらに進めて、物理化学の言葉(考え方)を実験的に実証するところまで踏み込み、数理解析に使われたポテンシャルなどの本質に迫れるとよい。
6	本研究では、光機能性錯体フタロシアニン(Pc)の示す大きな電子吸収・発光・磁気円偏光二色性(MCD)に着目し、(1)シリカ微粒子へPc 錯体を担持した有機-無機複合微粒子の科学の開拓と(2)無機磁性材料へPc 錯体を担持した有機-無機複合型磁性材料における新規磁気光学物性の発現を目的とする。
7	本研究では深海における沈船中残存油の微生物分解処理の可能性を検討するために、高圧下におけるフェノールの微生物分解について実験的に調査した。その結果、Pseudomonas stutzeri単離株を用いた場合、海表面条件下ではフェノール分解が進行することが確認されたが、2.0MPa～5.0MPa加圧下では分解の進行が確認できなかった。一方、深海泥試料を添加した場合は常圧よりも加圧下の方が分解の進行が速いことが観察され、深海環境下でも有機物の微生物分解が進行する可能性が示された。
8	様々な微生物が導電性細胞外繊維(ナノワイヤー)を利用している可能性が示唆されているが、その役割はほとんど解明されていない。本研究では、微生物ナノワイヤー(鞭毛や繊維毛等)の物性や生態学的機能を解明し、微生物学やバイオ(ナノ)テクノロジーに新たな分野を切り開くことを目的とした。その結果、鞭毛が共生相手との情報伝達に使われていることを発見し、微生物生態系形成プロセスの重要ステップが明らかになった。
9	酸化チタンナノ粒子のリスク評価については、酸化チタン粉体が封入された材料を強制的に暴露した際に発生したナノ粒子が、合衆国の専門機関(NIOSH)で提案された許容量の50分の1未満しか観察されなかったため、ナノリスクは低いレベルであることが示唆された。環境浄化に関する研究については、土壌浄化、水浄化ともそれに適した材料とシステムを作製し、地下汚染土壌、養液栽培の排培養液の浄化が実用レベルで可能であることが確認できた。
10	本研究では動的に高感度に応答する分子ナノシステムの構築のために金属錯体や導電性高分子の自己組織化膜の形成とその物性評価を行った。まずルテニウム錯体分子多層膜の高い電子移動能を実験的に実証した。さらにルテニウム錯体分子を分散させた単分子膜の基板上に液晶を載せ電圧をかけることでルテニウム錯体の量に応じた系統的な対流パターン形成に成功した。また導電性高分子PEDOT:PSSの自己組織化膜に着眼し、その構造異方性により非常に高い80 $\mu\text{V/K}$ というゼーバック係数を測定することにも成功した。
11	“界面電荷移動”と“多電子還元反応”のふたつの学理に基づき、銅イオンあるいは鉄イオンを担持した酸化チタン触媒、および酸化タングステン触媒を開発し、目標とした紫外光活性2倍、可視光活性10倍化を達成している。また、これら開発した光触媒の量産技術を確認し、さらに膜としてのコーティング技術を確認している。世界レベルの研究開発成果であり、実用化の道筋もはっきりしている。対象分野として抗菌・抗ウイルスへ焦点をあてたことも評価できる。さらに、性能試験評価方法について、JIS/ISO への提案が迅速に実施されており、標準化の取組も評価できる。プロジェクト終了後の事業展開を視野にいたしたコンソーシアム構築は、プロジェクト期間内だけでの研究開発で終わることなく責任を持って事業化する意思を示し、かつ実際の行動に移行しており、NEDO プロジェクトのひとつの理想的な終了形態を示していると高く評価する。
12	主にベリ環状分解反応を鍵反応として用いて、 π 電子系の融合したポルフィリンオリゴマー、ビスチアポルフィリン、シクロ[n]ピロール、ピセン、[5]ヘリセン、bisBODIPY、及びナフト[2, 3-f]イソインドールの合成を達成し、その電子状態を解析した。 π 電子系の融合したポルフィリンオリゴマーの二光子吸収特性は、その π 電子数よりも共役の形状に大きく左右されることが判明した。また、近赤外にのみ強い吸収を持ち安定なbisBODIPY色素の開発に成功した。
13	これまでに検討をしてきた分子ピンセットは、比較的小さな径(0.7～0.9 nm)をもつ 単層カーボンナノチューブ(SWNT)の分離には適していたが、より大きな径(>0.9 nm)の分離に不向きであった。より大きな径の SWNT の分離を目指し2枚のポルフィリンが平行に並んだホスト分子分子ノグスを設計、合成した。これにより SWNT を分離した結果、分子設計通りに1 nmより大きな径を有する光学活性 SWNTが選択的に得られるとともに、金属的 SWNT を選別することが明らかとなった。また、ポルフィリンをピレンに代えたホストでは、金属的SWNTへのより高い選択性が得られた。
14	有機半導体ポリマーと無機ナノ粒子という、全く異なる種類の材料の組み合わせによって、新しい有機/無機ハイブリッド型の太陽電池の開発を行うことができた。とくに、高い毒性をもつ元素を含まない Bi_2S_3 ナノ粒子を用いてハイブリッド型太陽電池を作成できることを示したことは、Cd や Pb などの高い毒性を持つ元素を含む無機ナノ粒子の利用に関する研究が多い中でユニークな点であるといえる。また、無機半導体ナノ粒子と相互作用するチオール基を有機半導体ブロックコポリマーの一部に導入することで、有機/無機ハイブリッド薄膜の混合形態を制御するという新しいコンセプトを提出することができた。このアプローチは太陽電池だけでなく、その他の有機/無機ハイブリッド材料のナノレベルの構造制御に幅広く応用できると考えられる。

No	概 要
15	異種微生物間相互作用、及びそれを基に発現される創発的集団機能は、微生物生態系がその役割を果たす上での重要な因子であるが、それらに関する知見は非常に乏しい。本研究では、メタン発酵に関わる微生物共生系について、その中で重要な役割を果たすことが示された鞭毛を介した異種微生物間シグナル伝達やそれを基に発現される創発的集団機能に関する理解や、自然発生的に集積されたメタン発酵微生物群集における鞭毛の役割の解明を目指した。その結果、人工的に形成された共生培養系だけでなく、自然に形成される生物膜におけるメタン生成微生物群集においても鞭毛を介した相互作用の重要性を示唆する結果が得られた。
16	①ポリチオフェンベースのフラーレン連結半導体ブロックコポリマーを精密に合成する技術を確認した。その結果、ナノ構造を自己組織化によって制御できることを示した。②結果として、単純混合の薄膜に比べて、構造の熱安定性が大幅に向上し、その結果太陽電池の変換効率も安定化した。③また、現在フラーレン化合物との単純混合を用いているが、開放電圧VOC = 0.78 V、短絡電流密度JSC = 11.88 mA/cm ² 、フィルファクターFF = 0.68、太陽光変換効率PCE = 6.30%を示す長波長吸収半導体ポリマーを独自の分子設計により開発しており、上記の構造安定化技術と組み合わせることで、高効率で熱安定性の高い材料を開発した。
17	研究期間において、(1)現場深海熱水噴出孔において硫化物チムニーの内外で600mV程度の起電力が潜在的に存在し、実際の電子伝達能を有していること、(2)にもかかわらず、実験室内実験において、チムニーに生息する微生物群集を植種源として、天然チムニー電極や様々な電極を支持体とした電気合成微生物群集の増殖が観察されないこと、が明らかになった。これらの結果を踏まえて、深海熱水現場環境での電気合成微生物群集の増殖実験を行い、電気合成微生物群集の形成を示唆する結果を得た。自然深海熱水噴出孔のチムニーにおいて電気合成微生物群集が生育可能であることが明らかになった。
18	本研究において我々は、磁気キラル二色性と機械的回転で生じる流体運動に誘起されたキラリティーについて研究した。光合成細菌及びクロロリノJ会合体の磁気キラル二色性観測に成功した。また、パルス電磁石を用いた磁気キラル二色性測定装置を開発し、そして励起子キラリティーを有するペプチド化合物は、芳香族アミノ酸よりも磁気キラル二色性が強いだろうことを明らかにした。
19	[微生物触媒による創成型廃水処理基盤技術開発プロジェクトのみ]：1 m ³ サイズの実証試験用の廃水処理設備の詳細仕様の検討、システム全体の設計を行い、実証設備を製作・設置した。この装置を用いて試験を行った結果、現行の活性汚泥処理と同等の廃水処理率、およびエネルギー消費の84 %削減を確認した。電極材料費は当初実施者内で独自に定めた目標コストの50 倍程度であったが、プロジェクトの検討を通して、電極基材、触媒、バインダー等の低コスト材料の探索により2 倍以下まで低減した。さらに、目標達成のための技術手段も見出せたので、今後の目標コスト達成が見込まれる。それらの材料を用いて、実証設備にて最終目標の廃水処理性能と省エネ性能を達成したことは大きな成果であり、今後の事業化の道筋が得られたと言える。
20	有機薄膜太陽電池の高効率化を目指して、ドナー／アクセプター材料の分子レベルおよびナノレベルの界面構造が光誘起電子移動および再結合過程に及ぼす影響について、低表面エネルギー物質の表面偏析や、温和な条件での薄膜転写など、実験的な手法によって明らかにする。これまでの混合バルクヘテロ接合のような単純なアプローチでは到達不可能であった有機薄膜太陽電池における究極の理想的構造の構築を目指す。
21	①架橋高分子材料上に単原子状に分散担持した白金が、高効率な水素酸化触媒として機能することを発見し、白金触媒量が極限まで低減された固体高分子型燃料電池の燃料極の開発に成功した。②固体高分子型燃料電池は、家庭用定置型や自動車などへの実用的利用が進んでいるが、触媒材料は白金に限られており、使用量低減は喫緊の課題だった。③環境調和性の高いクリーンな発電システムである固体高分子型燃料電池などの次世代発電システムへの普及促進が期待される。
22	これまでに開発してきた生体親和型電子伝達ポリマーを用いた光合成細菌シアノバクテリアの電気化学制御に取り組み、このポリマーが電子伝達系のプラストキノン(PQ)と電子授受することを突き止め、光合成系D1タンパク質のアイソフォームの発現パターンが電気化学制御可能であることを明らかにした。さらに、昨年度開発した酸化還元電位の低い電子伝達ポリマーを用い、大腸菌への電極からの電子注入と、それによる人工的電子輸送経路の構築を実現した。光によるCO ₂ 固定配位子交換反応を用いて特定した鉄酸化細菌が持つ電気合成代謝経路のエネルギー論について検討を進めた。その結果、鉄イオンを電子源とした化学合成代謝と比較して、電気合成代謝条件では、より少ない電子数で細胞増殖が進行することが示された。この結果は、aa3複合体を介して生成するプロトン駆動力の利用効率が、化学合成代謝と電気合成代謝で異なることを示唆するものである。微生物集団の代謝を同時に活性化させるシグナル分子の同定へ向けて、引き続き単離・精製の条件検討を進めた。これまでは不安定だったクロマトグラフィーのピーク波形が安定したが、分子の精製度が未だ十分でなく、構造解析には至っていない。一方で、微生物表面酵素の電子移動速度を加速するフラビン分子の機能解明にも取り組み分子設計により自在に電子移動速度を制御することに成功した。
23	結晶面に由来する反応中間体Mn ³⁺ の電子物性に基づき中性領域で高効率な水分解触媒の設計指針を得ることを目的とし、異なる結晶面を有するルチル型MnO ₂ を用いてその触媒活性と反応中間体Mn ³⁺ の安定性を検討した。すなわち、同一の結晶構造を持ちながら異なる結晶面を有する数種類の試料を合成し、その電気化学的水分解触媒特性を検討すると共にin-situ 紫外可視吸収分光法とピロリン酸によるキレート滴定を用いて反応中間体Mn ³⁺ の安定性を評価した。その結果、Mn ³⁺ を安定的に保持でき、かつ、高活性を示す結晶面の特定に成功した。本成果は、ルチル型MnO ₂ の結晶面に応じたMn ³⁺ の電荷不均化特性を量子計算により論じた報告ともよく一致する。よって、計算科学との融合により新たな触媒設計指針になると期待される。

No	概 要
24	2016年度に、研究項目1「導電性素材の選定」として、親水性に優れた活性炭の微小粒子を安価かつ効果の高い導電性粒子として選定するに至った。また研究項目2「有機性廃棄物の分解・メタン生成促進の実証」として、タンパク質あるいは油脂を主に含む食品系模擬排水の分解、メタン生成を活性炭粒子の添加により大幅に促進可能であることを実証した。一方で余剰汚泥のような固体性の廃棄有機物については、活性炭添加による分解・メタン生成の促進はわずかであり、分解の上流部分の活性化が必須であることが示唆された。
25	現在進行中
26	微生物細胞間で電流として電子をやり取りする電気共生を利用し、嫌気消化槽における有機物分解とメタン生成を高効率化する方法の確立を目指した研究を開始した。微生物間の電子伝達を媒介する導電性素材として、各種導電性カーボン（カーボンブラック、活性炭、カーボンペーパー、カーボンクロス、カーボンフェルト、等）を取り寄せた。嫌気消化汚泥を植菌源、グルコースを基質としたメタン発酵系に一定量の導電性カーボンを添加し、メタン生成速度を比較した。その結果、ある種の活性炭に顕著なメタン発酵促進効果があることが判明した。この促進効果の機構を解明することを目的に、導電性カーボンを含む汚泥からDNAやRNAを抽出する方法の検討を行った。
27	現在進行中
28	現在進行中
29	現在進行中

2.1.3 論文の発表状況

(1) 本プロジェクト期間中の成果論文

本プロジェクトの期間中の累積発表論文数と累積被引用数の推移を図2-1、図2-2に示す。被引用上位5報の概要を表2-3に示す。発表論文は162報、被引用1位のNature、2位のAngewandte Chemieなどは非常に高いImpact Factorを示している。累計被引用数200件以上の論文が上位6報あるが、その内5報は有機高分子材料に関連である。1位のNature Communicationsは酸素生成電極触媒に関するものであり、本研究に対する関心が高まりつつあることが伺える。

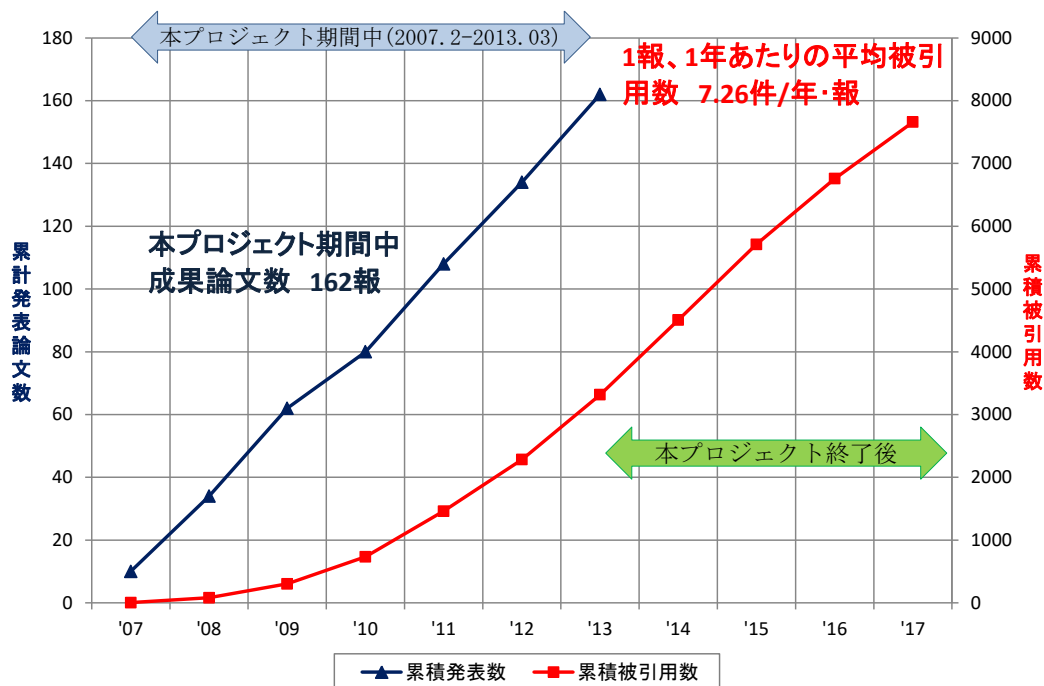


図 2-1 本プロジェクト期間中の成果論文の発表数と被引用数の推移
(検索 DB:Scopus 検索日 2017 年 11 月 2 日)

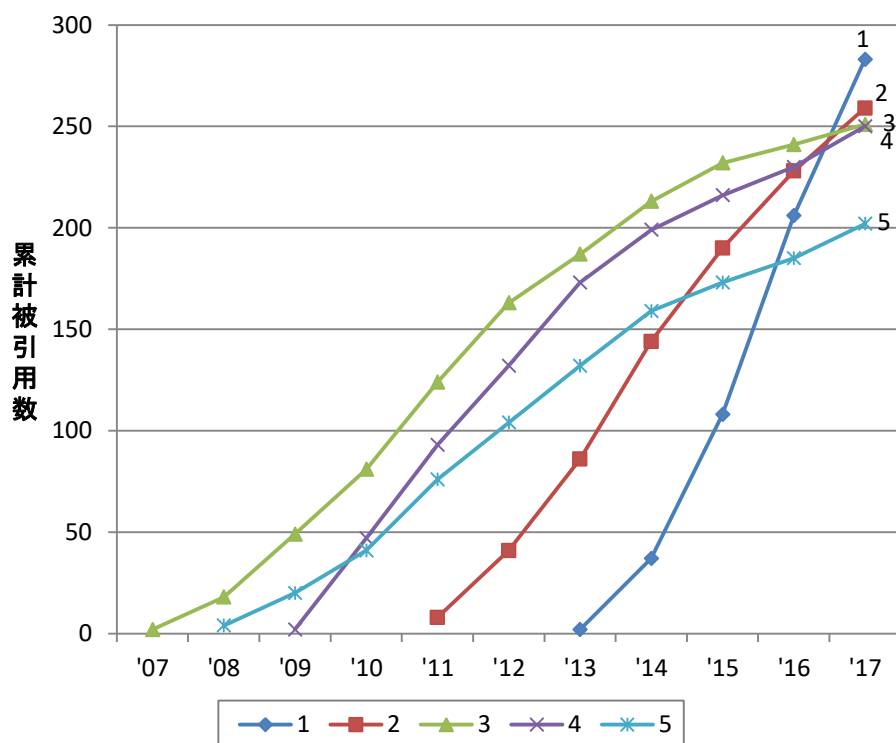


図 2-2 本プロジェクト期間中の成果論文の内、被引用数が上位 5 件の被引用数の推移
(検索 DB:Scopus 検索日 2017 年 11 月 2 日)

表 2-3 本プロジェクト期間中の成果論文の内、被引用上位 5 件の論文概要

No	タイトル	著者	掲載誌	巻	号	ページ	発行年	被引用数	IF
1	Nitrogen-doped carbon nanomaterials as non-metal electrocatalysts for water oxidation	Zhao, Y., Nakamura, R., Kamiya, K., Nakanishi, S., Hashimoto, K.	Nature Communications	4		2390	2013	288	12.124
	概要：酸素発生の効果的低コスト電極触媒は太陽熱燃料合成とか燃料電池への水素源など再生可能エネルギー技術の基本的部分である。効果的酸素生成電極触媒として窒素をドーピングした炭素物質を報告した。アルカリ媒体でこの物質は0.38Vの過電圧で10mAcm ⁻² の電流密度を発生した。これはイリジウムやコバルトの酸化物のそれらと同等であり、非金属酸素生成電解触媒の中では最高の値である。電気化学的、物理的研究により、窒素/炭素物質の酸素生成機能はピリジン環及び、または4級窒素に関連した活性位によることを明らかにした。このことから非金属触媒が遷移金属触媒の代替になりうることを示した。								
2	All-polymer solar cells from perylene diimide based copolymers: Material design and phase separation control	Zhou, E., Cong, J., Wei, Q., Tajima, K., Yang, C., Hashimoto, K.	Angewandte Chemie - International Edition	50	12	2799-2803	2011	259	11.994
	概要：アクセプターとして6個のペリレンジイミドを含むポリマー、ドナーとして2個のポリチオフェン誘導体からなる全ポリマー型太陽電池を系統的に検討した。最も高い変換効率率は2.23%であり、これはこの時点までに公表されたポリマーブレンド型太陽電池で最高の効率である。								

No	タイトル	著者	掲載誌	巻	号	ページ	発行年	被引用数	IF
3	Efficient charge collection with ZnO nanorod array in hybrid photovoltaic devices	Takanezawa, K., Hirota, K., Wei, Q.-S., Tajima, K., Hashimoto, K.	Journal of Physical Chemistry C	111	19	7218-7223	2007	251	4.536
	概要：ポリマー/フラーレン/ZnOナノロッド配列からなるハイブリッド系の太陽電池能を検討した。ZnOナノロッドの長さとの有機層の厚みの太陽電池効率への依存性を調べた。その結果、ZnOナノロッド配列が光生成電子を集め、酸化インジウムスズ電極への伝導路として機能する重要な働きをすることが分かった。装置のFFはZnOナノロッドの配列の導入により38%から50%へと向上し、それは変換効率の2.7%への向上に直接寄与した。装置の最大吸収は伝達配列の97%以上に達し、入射光を効果的に利用できる装置の設計の考え方を示した。								
4	Synthesis and photovoltaic properties of diketopyrrolopyrrole-based donor-acceptor copolymers	Zhou, E., Yamakawa, S., Tajima, K., Yang, C., Hashimoto, K.	Chemistry of Materials	21	17	4055-4061	2009	250	9.466
	概要：3種類のジケトピロールピロールD-A型コポリマー、poly{9,9-di(2-ethylhexyl)fluorene-2,7-diyl-alt-3,6-dithien-2-yl-2,5-di(2-ethylhexyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione-5',5'-diyl} (PF-DTDP), poly{N-(1-decylundecyl)carbazole-2,7-diyl-alt-3,6-dithien-2-yl-2,5-di(2-ethylhexyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione-5',5'-diyl} (PC-DTDP), poly{N-[1-(2-ethylhexyl)-3-ethylheptanyl]-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole-3,6-dithien-2-yl-2,5-di(2-ethylhexyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione-5',5'-diyl} (PDTP-DTDP)、を合成した。ドナー部を変更することで、DTDPを含むコポリマーの吸収帯を最適化できる。PF-DTDPとPC-DTDPは500~700nmの範囲に吸収帯を持ち、PDTP-DTDPは溶液中で500~1000nmの範囲の広い吸収を示した。これらのコポリマーと[6,6]-phenyl C 61 butyric acid methylester (PCBM)に基づくポリマー太陽電池のAM 1.5 (100 mW/cm²)の照明での変換効率はそれぞれ0.88% (PF-DTDP)、2.26%(PC-DTDP)、1.12% (PDTP-DTDP)であった。PDTP-DTDP:PCBMブレンド型太陽電池の単色光電流応答は1μmの近赤外範囲まで広がり、この物質が従来の可視光吸収物質との多層型または直列型太陽電池への有力な候補になることを示した。								
5	Synthesis of all-conjugated diblock copolymers by quasi-living polymerization and observation of their microphase separation	Zhang Y., Tajima K., Hirota K., Hashimoto K.	Journal of the American Chemical Society	130	25	7812-7813	2008	202	13.858
	概要：全共役ダイブロックコポリマー、ポリ(3-ヘキシルチオフェン-ブロック-3-3-(2-エチルヘキシル)チオフェン)s、((P(3HT-b-3EHT)s)を設計、グリニアメタセシス反応(GRIM、一種の擬リビング重合)で合成し、ミクロ分離構造を調べた。(P(3HT-b-3EHT)sの合成はうまく分子量や分子分布を狭く制御でき半導体ブロックコポリマーの合成へのGRIM重合の有用性を示した。P(3HT-b-3EHT)sは熱処理でミクロ層分離し自己組織化した。それはAFMで観察した。興味深いのはP3HT部分の鎖間相互作用は、結晶P3HTの量がP(3HT-b-3EHT)中の全ポリマー量の83%に減ったにもかかわらず、P3HTホモポリマーに比較して強固であった。UV-visスペクトルで観察した。P3EHTの相対的に拘束されないアモルファス部分がP3HT部分の結晶化を促進し、順序だった自己組織化したナノ構造を生成することが出来る。								

(注)これらの論文は、夫々、引用文献では、1^[76]、2^[25]、4^[16]、5^[1] に相当する。

(2)本プロジェクト終了以降の発表論文

本プロジェクト終了後の論文について、累積発表論文数と累積被引用数の推移を図 2-3、図 2-4、被引用数上位 5 件の論文の概要は表 2-4 に示した。終了後の発表論文数は 106 報で、

被引用数上位 5 件の論文には、JACS や Nature 姉妹誌 (2) が含まれている。被引用数第 1 位の JACS の記事は 2017 年に引用が急激に増加した。実用性や応用の広さが評価されていると思われる。第 2 位は協奏的プロトン共役電子移動の概念が広がりつつあることを示す。注目の新しい学理と言える深海微生物電気化学の分野については 2014 年の *Electrochimica Acta*^[90]、2015 年の *Angewandte Chemie – International Edition*^[93] について徐々に引用も増加しつつある。

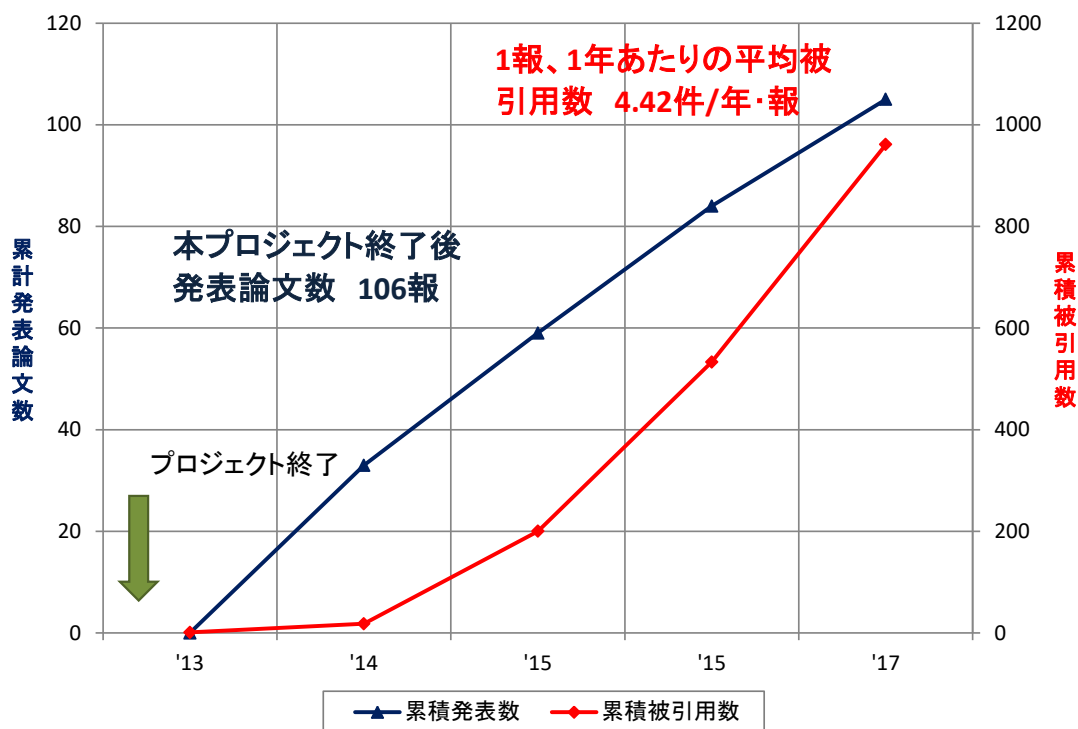


図 2-3 本プロジェクト終了以降の発表論文の発表数と被引用数の推移
(検索 DB: Scopus 検索日 2017 年 11 月 2 日)

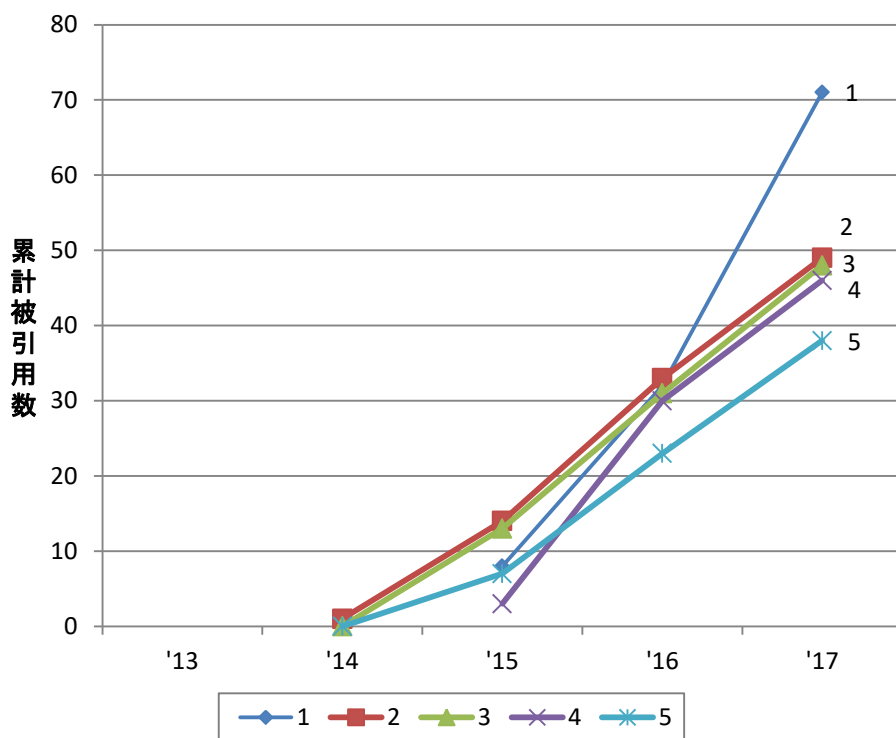


図 2-4 本プロジェクト終了以降の被引用数が上位 5 件の被引用数の推移
(検索 DB:Scopus 検索日 2017 年 11 月 2 日)

表 2-4 本プロジェクト終了後の発表論文の内、被引用上位 5 件の論文概要

No	タイトル	著者	掲載誌	巻	号	ページ	発行年	被引用数	IF
1	In situ CO ₂ -emission assisted synthesis of molybdenum carbonitride nanomaterial as hydrogen evolution electrocatalyst	Zhao, Y., Kamiya, K., Hashimoto, K., Nakanishi, S.	Journal of the American Chemical Society	137	1	110-113	2015	71	13.858
	概要：密な活性部と広い表面積をもつシアノモリブデン (MoCN) 効率的合成法を報告した。この手順のキーは炭酸水素塩の存在下でのジアミノピリジンの重合で得られる触媒の前駆体の調製である。ポリジアミノピリジンの余ったアミノ基は多くのMoで配位結合し、密なMo活性位を形成する。混合系への炭酸水素塩の添加で重合の間の部分的なpHの減少でCO ₂ ガスが発生する。このCO ₂ 泡は前駆体をMoCNナノ体に機械的に細かく分割する。こうして合成したMoCNは水素発生反応の電解触媒能を示した。この反応の開始電位は-0.05Vであり、水素生成速度も速い(at -0.14 V vs RHE, -10 mA cm ⁻²)。従ってこれまでに発表された最も効率的で低コストの水素発生触媒である。								

No	タイトル	著者	掲載誌	巻	号	ページ	発行年	被引用数	IF
2	Regulating proton-coupled electron transfer for efficient water splitting by manganese oxides at neutral pH	Yamaguchi, A., Inuzuka, R., Takashima, T., Hayashi, T., Hashimoto, K., Nakamura, R.	Nature Communications	5		4256	2014	49	12.124
	概要：酸化マンガンはPS IIの酸素発生錯体のモデル系として広く検討されてきた。しかしながら大抵の生体系触媒は中性領域では不活性で酸素発生錯体との機能面での同一性はマンガン系ではほとんど達成できていなかった。ここでは酸化マンガンによる水の酸化にMn(II)とMn(III)の水配位中間となるpKを示すピリジンおよびその誘導体をプロトン共役電子移動の誘導試薬として用いた。プロトン共役電子移動の誘導が重水素反応速度同位体効果と酸塩基則(libido rule)から示された。プロトン共役電子移動制御はPS IIにおけるMnの酸化還元の表面的変化の基礎であるが、大抵の酸化マンガンこれらの制御機構を弱くさせる。この研究は中性領域における効果的水分裂酸素発生錯体の機能面の相似体の新しい設計思想を提示する。								
3	All-polymer solar cell with high near-infrared response based on a naphthodithiophene diimide (NDTI) copolymer	Zhou, E., Nakano, M., Izawa, S., Cong, J., Osaka, I., Takimiya, K., Tajima, K.	ACS Macro Letters	3	9	872-875	2014	48	6.185
	概要：近赤外吸収剤及び電子受容体としてのナフトジチオフェンジイミドとバイチオフェンのコポリマー(PNDTI-BT-DT)に基づくポリマーブレンド型太陽電池(all-PSCs)を電子供与体としてのPTB7と共に使用して作成した。外部量子効果スペクトルは800nm、効率25%で900nmまでの光応答性を示した。これはこれまでに発表されたall-PSCsのそれよりはるかに高い。擬似太陽光(AM1.5, 100 mW/cm²)の照射の下で2.59%の変換効率を達成した。PNDTI-BT-DT もPTB7もブレンドフィルム内で純粋フィルム内と同様結晶性で、効果的電荷生成を導いた。								
4	Efficient bifunctional Fe/C/N electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reaction	Zhao, Y., Kamiya, K., Hashimoto, K., Nakanishi, S.	Journal of Physical Chemistry C	119	5	2583-2588	2015	47	4.536
	概要：酸素還元反応(ORR)や酸素発生反応(OER)にとって、効果的電解触媒は再生燃料電池や金属-空気電池の様な各種エネルギー変換にとって重要である。ここでは二価の遷移金属をドーブした炭素・窒素化合物(M/C/N)を報告した。これはORRやOERを同時に電解触媒する。電流密度10mAcm⁻²におけるFe/C/NのOER電位は1.59VRHEであり、ORR半波電位は0.83VRHEであった。Fe/C/N触媒はOERとORR半波電位に0.76Vの電位差を与えた。これは非貴金属触媒で報告された最も高い活性である。遷移金属と窒素原子の2種の活性中心が酸素の2価活性に重要なようである。								
5	Platinum-modified covalent triazine frameworks hybridized with carbon nanoparticles as methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalysts	Kamiya, K., Kamai, R., Hashimoto, K., Nakanishi, S.	Nature Communications	5		5040	2014	38	12.124
	概要：2次元分子構造を持った架橋多孔性ポリマーである共有結合性トリアジン構造体は不均一系触媒として有望な物質である。しかしながらこの構造体の電解触媒としての応用はその低い伝導率故に達成されていなかった。そこで導電性炭素ナノ粒子を混成した白金修飾共有結合性トリアジン構造体をトリアジン構造体の重合時に炭素ナノ粒子を導入する方法で合成することに成功した。これは酸性溶液中で酸素還元反応の電解活性を示した。より興味深いのは白金担持共有結合性トリアジンは市販の炭素担持白金と異なりメタノール酸化には全く活性を示さなかった。このように炭素ナノ粒子混成白金担持共有結合性トリアジンは高濃度メタノール存在下でも酸素還元反応の選択的活性を示すことから、直接メタノール燃料電池に於ける正極触媒の可能性を示している。								

(注)これらの論文は、夫々、引用文献では、2^[75]、5^[79] に相当する。

(3) 被引用数と h-index の変化

グループリーダーを除く若手研究者の h-index と被引用数の系時変化（プロジェクト開始時点、終了時点、現在）を表 2-5 に、個人別の h-index の変化を図 2-5 に示した。

被引用数の多さは、その研究分野に従事している全世界の研究者数に大きく依存しており、母集団の多い既存研究分野では、相対的に被引用数が高い値の傾向を示す多い。h-index も分野ごとに特質があって、同じ土俵で比較することは一概に適当とは言えないが、単純にみると、全員各経時ステップごとに自身の論文に対する被引用数が増加し、h-index を見ても大きく増加していて、研究者それぞれが広く注目される論文を発表していることがわかる。中村の期間中の文献の引用は金属触媒関係が主であるが、ERATO 研究プロジェクト終了後から EET に、その後深海電気化学へと広がっている(3.1)。夫々の若手研究者が本プロジェクトから巣立っていった様子が明白に示されている。

表 2-5 若手研究者の h-index と被引用数の変化

研究者名	h-index/総被引用数（研究者の論文総数）		
	ERATO開始以前	ERATO終了時点	現在 (2017.12.8)
神谷 和秀	1/21 (2)	4/305 (11)	10/1272 (29)
中村 龍平	9/233 (17)	21/2002 (51)	31/4193 (74)
岡本 章玄	–	7/179 (10)	14/659 (24)
加藤 創一郎	3/24 (3)	8/209 (17)	20/1302 (42)
高妻 篤史	1/6 (5)	5/81 (13)	11/432 (35)

若手研究者の h-index の変化

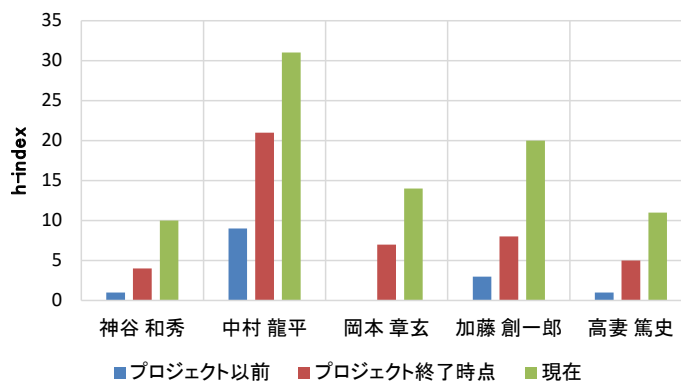


図 2-5 若手研究者の h-index の変化

2.1.4 特許の出願・登録状況

本プロジェクト期間中と本プロジェクト終了後の調査時点に至るまでの特許出願状況を表 2-6、表 2-7 に示す。本プロジェクト期間中での出願が 35 件(国内 20 件、国際 15 件)、登録が 16 件(国内 12 件、国際 4 件)である。また、本プロジェクト終了後についても出願 21 件(国内 12 件、国際 7 件、US 出願 2 件)、登録 7 件（国内 4 件、国際 3 件）である。

基礎研究に主体を置く ERATO でありながら特許出願も怠っていない。燃料電池関連が多いが、中でも各種電極が出願されていて、産学共同についてもパナソニック(株)、旭硝子(株)、住友化学(株)、JXTG エネルギー(株)、アクアス(株)などとの共願があり、広く応用も考えられている。

表 2-6 本プロジェクトの特許出願状況[研究期間中] (2017/11/3 検索 DB:PatentSquare EspaceNet)

NO	出願番号	公開・公表番号	審査状況	登録番号	発明者名	出願人・権利者名	発明の名称	国際出願番号	国際公開番号	海外の登録特許	備考
1	特願 2009- 60332	特開 2010- 218690	登録(権利 保有)	特許第 5408650 号	橋本 和仁,石 井 和之,森 重樹	国立研究開発法 人科学技術振興 機構,国立大学法 人 東京大学	微生物燃料電池	—	—	—	海外出願なし 終了報告書に 記載
2	特願 2010- 505869	再表 2009/119 846	登録(権利 保有:審判 完)	特許第 5622237 号	橋本 和仁,中 村 龍平,甲斐 文祥,渡邊 一 哉,加藤 創一 郎	国立研究開発法 人科学技術振興 機構,国立大学法 人 東京大学	微生物燃料電池	PCT/JP20 09/05638 5	WO2009/ 119846	CN1022040 02 (B) EP2270915 (B1) KR1014269 85 (B1) US8852765 (B2)	終了報告書に 記載
3	特願 2011- 528902	再表 2011/025 021	拒絶査定 (1年経過)		橋本 和仁,石 井 和之,中村 龍平,渡邊 一 哉,趙 勇	国立研究開発法 人科学技術振興 機構,国立大学法 人 東京大学	微生物燃料電池 用電極及びそれ を用いた微生物 燃料電池	PCT/JP20 10/64764	WO2011/ 025021	—	終了報告書に 記載
4	特願 2012- 544122	再表 2012/066 806	登録(権利 保有)	特許第 5494996 号	橋本 和仁,渡 邊 一哉,趙 勇	国立研究開発法 人科学技術振興 機構	微生物燃料電池 用電極及びそれ を用いた微生物 燃料電池	PCT/JP20 11/61199	WO2012/ 066806	—	終了報告書に 記載
5	特願 2011- 184423	特開 2013- 42728	未審査請求 によるみな し取下		橋本 和仁,松 田 翔一,中西 周次,鈴木 雄 也	国立研究開発法 人科学技術振興 機構,パナソニック 株式会社	微生物代謝制御 装置	—	—	—	海外出願なし 終了報告書に 記載
6	特願 2011- 236140	特開 2013- 93523	拒絶査定 (1年経過)		橋本 和仁,但 馬 敬介,尾形 雄一郎,佐々木 崇	国立大学法人 東 京大学,旭硝子株 式会社	光電変換素子の 製造方法および 光電変換素子	—	—	—	海外出願なし
7	特願 2011- 269098	特開 2013- 118853	未審査請求 によるみな し取下		橋本 和仁,西 尾 晃一,木元 裕紀,中西 周 次	国立研究開発法 人科学技術振興 機構,パナソニック 株式会社	エネルギー貯蔵物 質製造装置	—	—	—	海外出願なし 終了報告書に 記載
8	特願 2011- 274762	特開 2015- 37763	未審査請求 によるみな し取下		橋本 和仁,中 西 周次,鈴木 雄也	国立大学法人 東 京大学,パナソニッ ク株式会社	帯電物質吸着脱 離制御装置及び 廃水処理装置並 びにそれらに用い る電極	PCT/JP20 12/07704	WO20130 88662	—	
9	特願 2012- 23679	特開 2013- 159724	拒絶査定 (1年未満・ 最新審査中 間C参照)		周 二軍,但馬 敬介,橋本 和 仁,吉村 研	住友化学株式会 社	高分子化合物及 び該高分子化合 物を用いた電子 素子	—	—	—	海外出願なし
10	特願 2012- 98742	特開 2012- 236985	取下		周 二軍,但馬 敬介,橋本 和 仁,吉村 研	住友化学株式会 社	高分子化合物及 びそれを用いた 電子素子	PCT/JP20 12/60355	WO20121 47564	—	
11	PCT/JP20 12/61722	再表 2012/160 957	国際公開		橋本 和仁,渡 邊 一哉,趙 勇, 神谷 和秀,中 西 周次,鈴木 理生,釜井 亮	国立大学法人東 京大学,パナソニッ ク株式会社,橋本 和仁,渡邊 一哉, 趙 勇,神谷 和秀, 中西 周次,鈴木 理生,釜井 亮	電極触媒及びその 製造方法	PCT/JP20 12/61722	WO2012/ 160957	—	
12	特願 2013- 517873	再表 2012/164 912	登録(権利 保有)	特許第 5697748 号	釜井 亮,鈴木 理生,中西 周 次,橋本 和仁, アダム・ヘラー, 趙 勇	パナソニック株式 会社,国立研究開 発法人科学技術 振興機構	二酸化炭素富化 デバイス	PCT/JP20 12/03505	WO2012/ 164912	—	終了報告書に 記載

NO	出願番号	公開・公表 番号	審査状況	登録番号	発明者名	出願人・権利者名	発明の名称	国際出願 番号	国際公開 番号	海外の登録 特許	備考
13	特願 2013- 517874	再表 2012/164 913	登録(権利 保有)	特許第 5697749 号	鈴鹿 理生, 釜 井 亮, 中西 周次, 山本 健 之, 橋本 和仁, アダム・ヘラー, 趙 勇	パナソニック株式 会社, 国立研究開 発法人科学技術 振興機構	二酸化炭素富化 デバイス	PCT/JP20 12/03506	WO2012/ 164913		終了報告書に 記載
14	特願 2012- 152716	特開 2014- 15345	登録(権利 保有: 審判 完)	特許第 6098003 号	中西 周次, 林 隆夫, 釜井 亮, 鈴木 雄也, 北 出 祐基	パナソニックIPマネ ジメント株式会社	炭素系材料の製 造方法	—	—	—	海外出願なし
15	特願 2013- 548309	再表 2013/085 022	登録(権利 保有)	特許第 5655161 号	中西 周次, 橋 本 和仁, 神谷 和秀	パナソニック株式 会社, 国立研究開 発法人科学技術 振興機構	硝酸還元方法、硝 酸還元触媒、硝酸 還元電極、燃料電 池、及び水処理装 置	PCT/JP20 12/81753	WO2013/ 085022	—	
16	特願 2013- 549232	再表 2013/089 026	登録(権利 保有)	特許第 5677589 号	中西 周次, 釜 井 亮, 鈴木 雄也, 橋本 和 仁, 神谷 和秀	パナソニック株式 会社, 国立研究開 発法人科学技術 振興機構	炭素系材料、電極 触媒、酸素還元電 極触媒、ガス拡散 電極、水溶液電解 装置、並びに炭素 系材料の製造方 法	PCT/JP20 12/81751	WO2013/ 089026	CN1039749 00 (B)	終了報告書に 記載
17	PCT/JP20 12/82098	再表 2013/089 112	国際公開		中西 周次, 釜 井 亮, 鈴鹿 理生, 橋本 和 仁, 神谷 和秀	パナソニック株式 会社, 独立行政法 人科学技術振興 機構, 中西 周次, 釜井 亮, 鈴鹿 理 生, 橋本 和仁, 神 谷 和秀	酸塩基反応触媒、 ガス拡散電極、及 びCO2透過装置	PCT/JP20 12/82098	WO2013/ 089112	—	終了報告書に 記載
18	特願 2013- 549324	再表 2013/089 221	登録(権利 保有)	特許第 5617048 号	釜井 亮, 鈴鹿 理生, 中西 周 次, 橋本 和仁, アダム・ヘラー	パナソニック株式 会社, 国立研究開 発法人科学技術 振興機構	二酸化炭素透過 装置及び二酸化 炭素輸送方法	PCT/JP20 12/82472	WO2013/ 089221	EP2792398 (B1)	終了報告書に 記載
19	特願 2013- 41487	特開 2014- 168409	登録査定 (最新審査 中間C参照)	特許第 6183825 号	橋本 和仁, 中 村 龍平, 大岡 英史, 上田 巖, 松田 整	国立大学法人 東 京大学, JXTGエネ ルギー株式会社	微細藻類培養液 の濃縮方法および 装置	PCT/JP20 14/53868	WO2014/ 136574	—	
20	特願 2013- 52725	特開 2014- 177676	登録(権利 保有)	特許第 6029142 号	橋本 和仁, 中 村 龍平, 茂木 岳人, 岡本 章 玄, 河西 崇智, 久手 幸徳	JXTGエネルギー 株式会社, 国立大 学法人 東京大学	微生物腐食防止 方法及びカソード 防食方法	PCT/JP20 14/56513	WO2014/ 142176	—	
21	特願 2012- 71864	特開 2013- 207846	登録(権利 保有)	特許第 5842703 号	山本 正浩, 高 井 研, 猿橋 具和, 澤田 郁 郎, 宮崎 淳一, 渋谷 岳造, 中 村 謙太郎, 中 村 龍平, 橋本 和仁	独立行政法人海 洋研究開発機構, 国立大学法人東 京大学, 山本 正 浩, 高井 研, 猿橋 具和, 澤田 郁郎, 宮崎 淳一, 渋谷 岳造, 中村 謙太 郎, 中村 龍平, 橋 本 和仁	発電システム	PCT/JP20 13/58373	WO2013/ 146610	EP2833541 (B1) US9461329 (B2)	
22	特願 2013- 69014	特開 2014- 188496	拒絶査定 (1年未満・ 最新審査中 間C参照)		中西 周次, 松 田 翔一, 橋本 和仁	パナソニック株式 会社	触媒	—	—	—	

表 2-7 本プロジェクトの特許出願状況[研究終了後](2017/11/3 検索 DB:PatentSquare EspaceNet)

NO	出願番号	公開・公表 番号	審査状況	登録番号	発明者名	出願人・権利者名	発明の名称	国際出願 番号	国際公開 番号	海外の登録 特許	備考
1	特願 2013- 89405	特開 2014- 213211	登録(権利 保有)	特許第 6065321 号	吉川 直毅,中 西 周次,鈴木 雄也	パナソニックIPマネ ジメント株式会社	液体処理装置	PCT/JP20 14/00873	WO20141 74742	EP2977356 (B1) US9663391 (B2)	
2	特願 2013- 125788	特開 2015- 2070	登録(権利 保有)	特許第 6128978 号	鈴木 雄也,中 西 周次,碓氷 宏明,吉川 直 毅	パナソニック株式 会社	燃料電池システム および燃料電池シ ステム用モジュー ル	PCT/JP20 14/01245	WO20141 99539	CN1051648 44 (B)	
3	特願 2014- 523607	再表 2014/006 908	登録(権利 保有)	特許第 5942277 号	釜井 亮,中西 周次,鈴木 雄 也,北出 祐基, 林 隆夫	パナソニックIPマネ ジメント株式会社	炭素系材料、電極 触媒、電極、ガス 拡散電極、電気化 学装置、燃料電池、並びに炭素系 材料の製造方法	PCT/JP20 13/04156	WO2014/ 006908	CN1043212 76 (B)	
4	特願 2013- 197440	特開 2015- 63424	未審査請求 によるみな し取下		釜井 亮,中西 周次,北出 祐 基,林 隆夫,鈴 木 雄也	パナソニック株式 会社	炭素系材料、電極 触媒、電極、電気 化学装置、燃料電池、及び炭素系材 料の製造方法	PCT/JP20 14/02903	WO20150 45217	-	
5	特願 2013- 246871	特開 2015- 104687	通常審査中	特許第 6196137 号	橋本和仁,中村 龍平,岡本章 玄,砂田香矢 乃,磯和俊男	橋本 和仁,アクア ス株式会社	汚染された土壌ま たは水の浄化方 法	-	-	-	
6	特願 2014- 70513	特開 2015- 188431	未審査請求 によるみな し取下		中西 周次,橋 本 和仁,西尾 晃一,加藤 創 一郎,伊澤 誠 一郎,タンアナ ンクン ポンピ トラー	国立大学法人 東 京大学	生物時計の電気 化学的検出	-	-	-	
7	特願 2014- 196834	特開 2015- 57280	登録(権利 保有)	特許第 5830149 号	中西 周次,橋 本 和仁,神谷 和秀	パナソニック株式 会社,国立研究開 発法人科学技術 振興機構	硝酸還元方法、硝 酸還元触媒、硝酸 還元電極、燃料電池、及び水処理装 置	PCT/JP20 12/81753	WO20130 85022	-	特許第 5655161号と ファミリー特許 終了報告書に 記載
8	特願 2014- 221438	特開 2016- 87497	審査請求無 し		中西 周次,岡 本 章玄,橋本 和仁,加藤 創 一郎,カラティル シャフェール,磯 和 俊男,石間 智生	国立大学法人 東 京大学,アクアス株 式会社	含窒素化合物含 有水の処理方法	-	-	-	
9	特願 2014- 258428	特開 2016- 117027	審査請求無 し		中西 周次,岡 本 章玄,橋本 和仁,加藤 創 一郎,磯和 俊 男,石間 智生	国立大学法人 東 京大学,アクアス株 式会社	含窒素化合物含 有水の処理装置、 および、含窒素化 合物含有水の処 理方法	-	-	-	
10	特願 2015- 40034	特開 2015- 192993	審査請求無 し		中村 龍平,橋 本 和仁,山口 晃,柿崎 宏昂, 林 徹	国立研究開発法 人理化学研究所, 国立大学法人 東 京大学	水分解用触媒、並 びにそれを用いた 酸素及び水素の 製造方法	US201514 670541	US201527 5379	-	
11	特願 2015- 63801	特開 2016- 182063	審査請求無 し		岡本 章玄,橋 本 和仁,戸島 裕希,中西 周 次,上田 蔵,青 木 信雄,鈴木 健吾	国立大学法人 東 京大学,JXTGエネ ルギー株式会社, 株式会社ユーグレ ナ	培地及び強光阻 害抑制方法	US201615 080766	US201628 1077	-	

NO	出願番号	公開・公表 番号	審査状況	登録番号	発明者名	出願人・権利者名	発明の名称	国際出願 番号	国際公開 番号	海外の登録 特許	備考
12	特願 2016- 546317	再表 2016/035 321	通常審査中		神谷 和秀, 中 西 周次, 橋本 和仁, 岩瀬 和 至, 釜井 亮	国立大学法人 東 京大学, パナソニッ ク株式会社	共有結合性有機 構造体を含む導電 性ハイブリッド材料	PCT/2014 /JP01772 43	WO2016/ 035321	-	
13	PCT/JP20 15/05417	再表 2016/067 608	国際公開		吉川 直毅, 碓 水 宏明, 中西 周次	パナソニック株式 会社, 国立大学法 人 東京大学, 吉川 直毅, 碓水 宏明, 中西 周次	電極並びにそれを 用いた微生物燃料 電池及び水処理 装置	PCT/JP20 15/05417	WO2016/ 067608	-	

2.1.5 招待講演

橋本和仁は 2016 年国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)の理事長に就任し、学術面での活動は減っているが、それでも 2015 年の JACI/JSC シンポジウム、GSC 国際会議での招待講演、2013 年の日化協シンポジウムでの講演「日本の成長戦略の新しい道筋」、2016 年東大での特別講演「超循環型社会の創出に向けた微生物電気化学イノベーションワークショップ」など、広く講演活動も継続している。本プロジェクトのメンバーはそれぞれの専門分野で広く講演活動も行い、但馬敬介は 2013 年の有機太陽電池シンポジウムで「ポリマー薄膜太陽電池のドナー/アクセプター界面構造制御」について講演、中西周次は 2016、2017 年の Solar Fuel Catalyst Workshop で、photosynthesis や概日時計などについて講演、2017 年 JACI の新化学発展協会エネルギー・資源技術部会資源代替分科会では「単一金属原子が示す特異な電極触媒能」について講演するなど、国内・海外で活動している。中村龍平も幅広く講演しているが 2017 年には 231 回 ECS Meeting で“De-Coupled Electron and Heat Transfer: A Possible Nature's Strategy for Maximizing Electrocatalysis for CO₂ Fixation”という講演を行った。また Soul でも“Ammonia Synthesis from Nitrate Using Bio-inspired Mo-S Electrocatalysis”の表題の講演を行った。渡邊一哉も国内外で講演を続けている。2017 年にはシンガポールで“The ecology and evolution of microbes in anaerobic digesters”の講演を行った。2.3 項で後述するように、本プロジェクトに深く関与した研究者の殆どが、各々の専門分野を代表する研究者として一人立ちし、各地で積極的に講演活動を行っている。

2.2 各研究テーマの進展状況

有機高分子材料 G の但馬は、本プロジェクト後半から JST さきがけの「太陽光と光電変換機能(研究総括：早瀬修二)」領域の中の「光電変換過程の高効率化を目指した有機界面の精密制御」という研究課題で塗布型有機薄膜太陽電池の研究を継続した。また、微生物 G の渡邊は NEDO の「グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発」プロジェクトの中で、「微生物触媒による創電型廃水処理基盤技術開発プロジェクト」で微生物燃料電池の実用化を目指した研究を続け、2015 年に終了後も引き続き 2016 年から同じく NEDO の「省エネルギー型廃水処理デバイス及びシステムの実用化開発」を継続している。金属錯体 G は期間中からグループリダーを含めメンバーやテーマが変動して行ったが、中西は初期の「人工光合成・酸素還元触媒」を継続する一方で細胞電子移動から生物の概日リズムに着目し、それが医療に於ける電子移動論へと発展している。また渡邊と共に NEDO の燃料電池実用化にも参画している。一方、中村は微生物 G と共同で進めた、化学エネルギーの電気エネルギー変換のテーマから、細胞外電子移動と言う新たな課題が発現し、微生物細胞電気化学とでも言える分野を切り開いている。中村は本プロジェクト終了後、科研費特別推進で「細胞外電子移動を基軸とした生体電子移動論の開拓」を研究、この分野を大きく拡大している。また、本プロジェクト期間中の「金属硫化鉄によって形成される深海電流生態システム」のテーマを発展させ、「深海微生物生命電気化学」とでも呼べる新分野も開拓、電気エネルギーが生物にとって光・化学エネルギーに次ぐ第 3 のエネルギー源であることを証明しようとしている。期間中の金属錯体 G については、光合成・酸素還元触媒関連と、細胞外電子移動に関連した動きに分けてフォローする。

2.2.1 高効率有機薄膜太陽電池

世界中で多くの研究者が鎬を削る分野となり、産業界も注目して実用化も近いと思われるが未だシリコン系に取って代わる所までいっていない。一方、塗布型フレキシブルタイプにもペロブスカイト型が注目されていて変換効率ではシリコン型に追いつけるかも知れないと言われているが、有機鉛が前提になっているという懸念条件がある。但馬はさきがけや NEDO の先導的産業技術創出事業でも本分野に注力し、有機薄膜太陽電池ではトップグループの一人である。

(1) 共役系ブロックコポリマーを用いたナノ構造制御

本プロジェクト期間中に追求したブロックコポリマーの特長をより詳細に調べるため、過渡吸収スペクトルによって、電荷の生成・再結合のダイナミクスを明らかにした^[5]。その結果によれば、ナノ構造の制御によって有機太陽電池の再結合の抑制により、更なる効率化が可能で、電子・ホールなどの電荷キャリアに加えて、エネルギーなどのカスケード的な移動を狙って設計できる。この目的のために、ポリ(3-アルキルチオフェン)とポリ(3-アルキルセレノフェン)とのブロックコポリマー合成を行った。ここで、ポリセレノフェン

ブロックはポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)よりも若干低いバンドギャップを持ち、また、最高被占軌道(HOMO)の準位も深くなっており、上記の条件を満たす材料設計である。Ni 触媒によるリビング的連鎖重合を利用することで、それぞれのブロックの分子量を制御し、狭い分子量分布を持つポリマーの合成に成功した。また、フラーレン部位が定量的に側鎖に導入できたことは、同様の比率で P3HT:PCBM を混合した溶液との吸収スペクトルの比較から確認した。ポリマーの薄膜中における結晶性は、X 線回折から検討した。薄膜を熱処理することで、5.5°付近のラメラ構造に由来するピーク強度が増大し、P3HT ブロックの結晶性が向上していることを示唆している。また熱処理後の原子間力顕微鏡(AFM)による薄膜構造の観察を行ったところ、図 2-6 に示すようなファイバー上のナノ構造が観測された。この構造は、P3HT ブロックとフラーレンが連結したブロックとのマイクロ相分離構造の形成を示唆している。このブロックコポリマー薄膜を用いて薄膜太陽電池を作成し、ポリセレンオブレンブロックの効果を検討した(図 2-7)。混合バルクヘテロ接合と比較して、ブロックコポリマーでは性能が低下したものの、逆バイアス下での電流値はほぼ同程度であり、太陽光照射による電荷の発生量は混合薄膜と同程度である。このような半導体ヘテロブロックコポリマーの合成とデバイスへの応用はこれまでに例がなく、有機薄膜太陽電池中のナノ構造だけでなくエネルギー的な接合も制御できることが期待される。このブロックコポリマーは、熱処理によって薄膜中で明確なマイクロ相分離構造を形成する。有機薄膜太陽電池の構造制御の一般的な手法としての展開が期待される^[70]。以上のように、新たな分子デザインによって、単一成分の有機膜から自己組織化によってナノ構造を制御することに成功し、究極のナノ構造薄膜太陽電池構造への実現に向けて大きく近づいた。

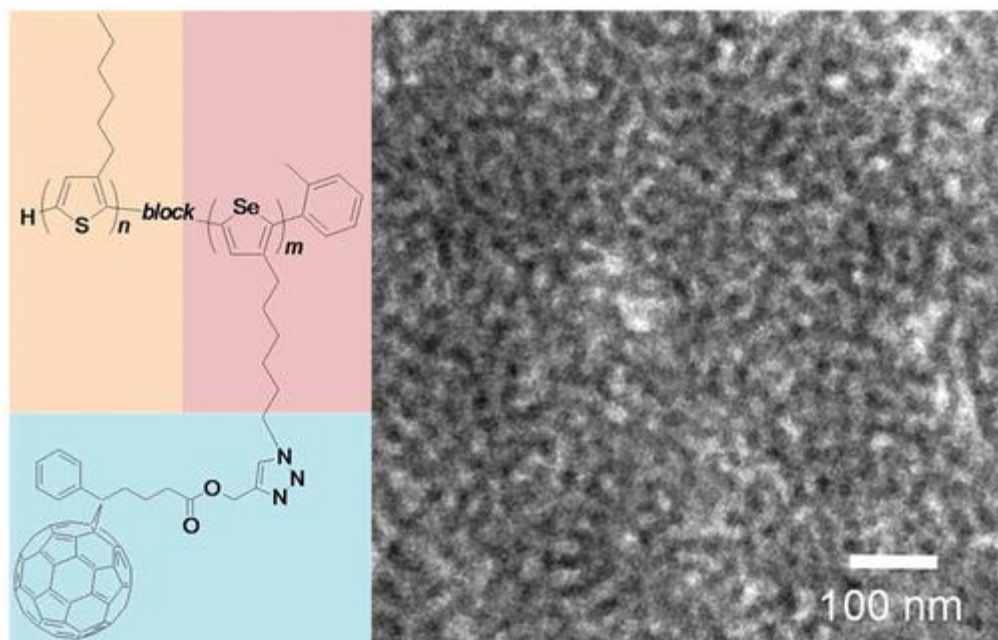


図 2-6 ブロック間のエネルギー接続の模式図^[70]

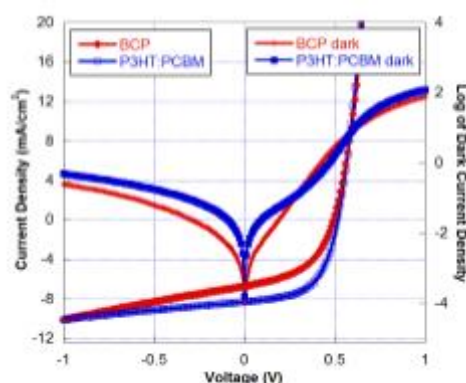


図 2-7 ブロックコポリマーと P3HT:PCBM 混合薄膜を用いた有機薄膜太陽電池の電流電圧特性¹⁴

(2) ドナー／アクセプター界面構造制御で電圧向上と電流維持の両立

ドナー／アクセプター界面の構造と太陽電池性能の相関を調べるために、これまでに様々な修飾を施した二層型ヘテロ接合を作成し、太陽電池性能との相関を調べてきた。ドナー／アクセプター間の分子間距離に対するデバイス性能の依存性を調べるために、界面に薄い絶縁層を挿入することを行った。その結果、絶縁層の厚みに応じて、デバイスの短絡電流(JSC)は単調に減少するのに対して、開放電圧(VOC)は 1-1.5nm 付近で極大値を示す事が明らかになった(図 2-8)。暗所下電流－電圧曲線の温度可変測定と等価回路モデルによる解析の結果、このデバイス性能の変化は、距離に応じて界面での電荷移動(CT)状態が安定化する効果と、界面での再結合が抑制される効果の両方を反映しているが、特に前者の効果が大きいことが明らかになった。さらに、この絶縁層に適切な有機色素を少量ドーピングすることで、VOC の増加を維持しつつ JSC の低下を抑制することが可能であった(図 2-9)。この結果は、ポリマー層の光吸収によって生成した励起子が拡散する際に、界面色素へのエネルギー移動が起こり、色素が一種の「電荷分離中心」として働いていることを示している(図 2-10)。同時に絶縁層が上記と同様に再結合の抑制と CT 状態の不安定化を引き起こしたと考えられる。このように、界面構造を制御することによって、太陽電池の電流の低下を抑制しつつ、電圧を向上できることを実験的に示した^[71]。

¹⁴ 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) 先導的産業技術創出事業 平成 27 年度研究成果報告書(最終) 「ナノ構造制御によるポリマー薄膜太陽電池の高効率化」平成 27 年 9 月

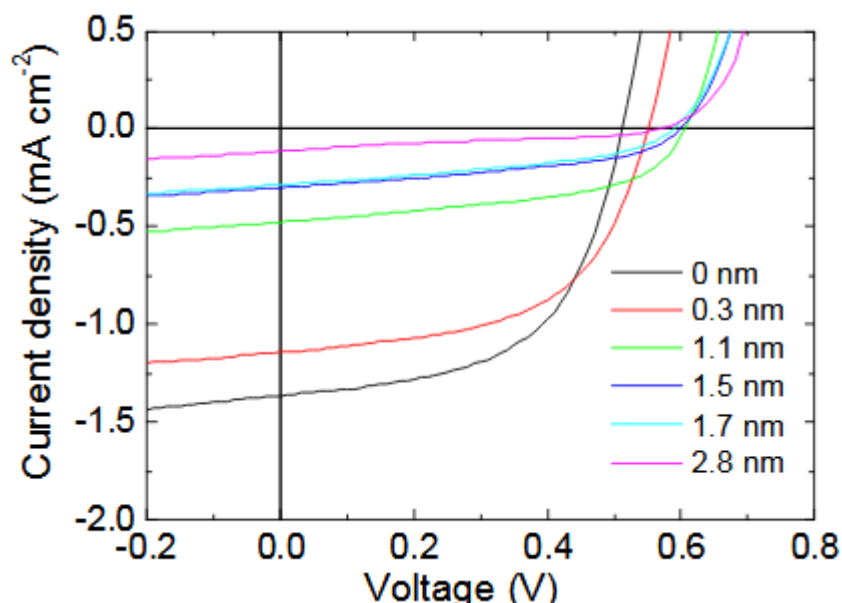


図 2-8 ドナー／アクセプター界面に絶縁層を有する二層型ポリマー薄膜太陽電池の電流－電圧曲線 (AM1.5 照射下)¹⁵

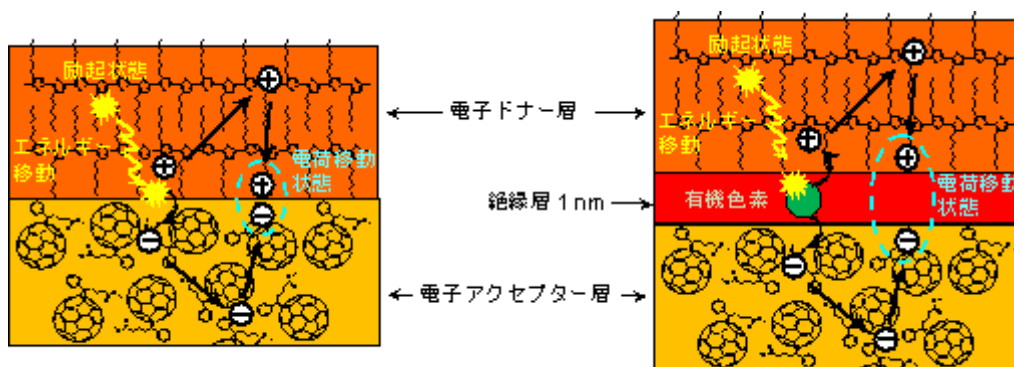


図 2-9 二層型有機薄膜太陽電池における従来のドナー／アクセプター界面構造(左)と絶縁層と有機色素を配置した界面構造(右)の模式図¹⁶。

従来の界面構造(左)では、光による電荷発生は効率的に起こるが、同時に界面での安定な電荷移動状態を介して再結合も起こりやすく、電圧の低下が起こると考えられる。今回用いた界面構造(右)では、光吸収によって生成した励起状態が、エネルギー移動によって有機色素に収集され、効率よく電荷を発生する。さらに、界面における電荷の再結合は絶縁層によって抑制され、またドナー／アクセプター層の距離が遠くなるため界面電荷移動状態のエネルギーも高くなり、その結果として電圧が向上する。

¹⁵ JST さきがけ「太陽光と光電変換機能」研究領域領域活動・評価報告書－平成 26 年度中間評価実施研究課題 https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/mid-term/solar_2013_MR.pdf

¹⁶ JST プレスリリース(2013 年 10 月 22 日)「有機薄膜太陽電池の界面構造制御により電圧向上と電流維持の両立に成功」<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20131022/index.html>(図 2-8、2-9、2-10、2-11)

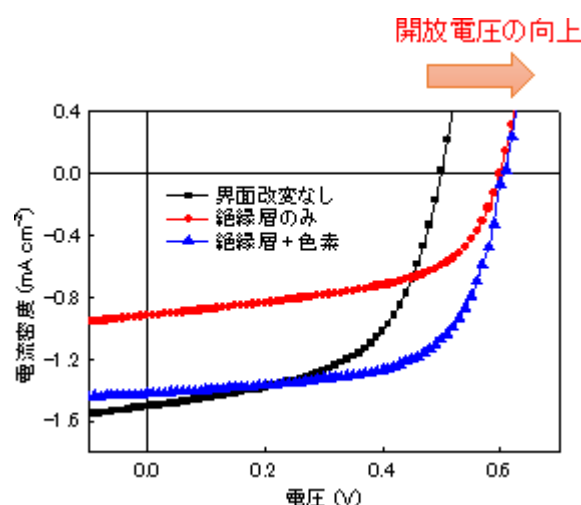


図 2-10 二層型有機薄膜太陽電池の電流－電圧特性曲線
色素を添加(ドーピング)した絶縁層をドナー／アクセプター界面に挟むことによって、
電流の損失なく電圧が増加していることがわかる。

(3) 有機半導体ポリマーを用いた表面偏析単分子膜の形成

本プロジェクト期間中(1.5.1(1), (3))、可溶化フラーレン誘導体にフッ素化アルキル基を導入することによって低表面エネルギーを持たせ、溶液からの塗布中に液膜の表面に偏析させることで、フラーレン誘導体薄膜の表面を単分子層で覆い、半導体薄膜のエネルギーレベルなどの特性を変化させる手法を開発し、これを「表面偏析単分子膜(Surface Segregated Monolayer: SSM)」と名づけた。このコンセプトを半導体高分子にも展開することができれば、様々な有機半導体デバイスに応用できる。そこで、フッ素化アルキル基とアルキル基の側鎖を交互に持つポリ(3-アルキルチオフェン)を合成し、表面偏析単分子膜への応用を行った。その結果、表面に形成する双極子モーメント層によって、有機半導体薄膜のイオン化エネルギーが+1.8 eV も変化した。これは、金属表面に形成する自己組織化単分子膜(SAM)の影響に匹敵する大きさであり、SAM と同じように有機／有機または有機／無機界面のエネルギーレベルを変化させる手法として幅広く使えることが期待できる。また、フッ素化アルキル基の側鎖への交互の置換パターンは、高い密度の SAM を形成するためには必須である(図 2-11)。側鎖にフッ素化アルキル基の側鎖をランダムに挿入したポリマーを合成して用いた場合には、交互共重合体に比べて不規則な表面構造を与え、結果として小さな極子モーメント層しか形成することが出来無いことが明らかとなった^[72]。

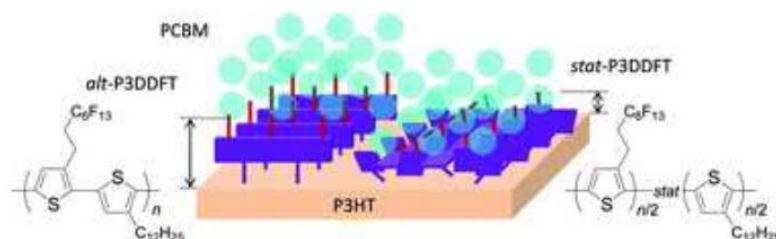


図 2-11 フッ素化ポリマーアルキル基を交互に導入したポリマー(左)とランダムに挿入したポリマー(右)の構造式と、表面偏析した構造の模式図

(4) 表面偏析単分子膜を用いた有機半導体表面の修飾手法の開発

金属や金属酸化物の表面修飾法には自己組織化単分子膜(SAM)などの方法があるが、有機膜表面は化学的相互作用を制御することが困難なため、汎用な表面修飾法が無いという問題点がある。また上述のフッ素化アルキル基を用いた表面修飾は表面の疎水化などにのみ用いられ、多様な官能基修飾はできなかった。但馬らは、有機半導体の表面を様々な官能基で修飾するための一般的手法として、所属する研究チームが開発した表面偏析単分子膜(SSM)を発展させることを目的とした。表面エネルギーの低いフッ素化アルキル鎖(Rf)の両末端に芳香環やヒドロキシル基、アルキニル基などの各種官能基と、ベース分子であるフラーレン誘導体で修飾した分子を合成した。この修飾分子とベース分子との混合液を塗布すると、混合膜においてパーフルオロアルキル(Rf)末端の各種官能基が自発的に薄膜最表面に偏析することが、X線光電子分光(XPS)の深さ方向分析、角度可変測定、接触角測定などにより明らかになった。この結果、有機半導体薄膜表面の官能基修飾を行うことができた(図 2-12)。本手法は汎用性の高い有機薄膜の新たな表面修飾法として有用である^[73]。

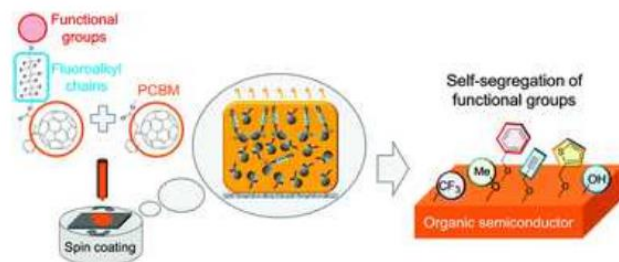


図 2-12 末端に官能基を有するフッ素化アルキル基を結合した有機半導体分子(フラーレン誘導体)の表面偏析の模式図
得られた薄膜の表面に、様々な官能基を配置することができる。

(5) 高光電変換効率を示す半導体材料の合成と混合系評価

(1)の各種検討に基づき、オリゴ(チエニレンビニレン)側鎖をもったベンゾジチオフェンとチエノピロールジオンのコポリマーを合成し、側鎖の π 共役の効果を調べた。高分子太陽電池の側鎖 π 共役は共役がない側鎖や側鎖がない場合と比べ、高い短絡電流やフィルファクター(FF)値を示し、変換効率も 10~22%に向上させた。混合系で最も高い効率である。フラーレン(PC₇₁BM)ブレンド膜において電荷移動や電荷分離を促進した(図 2-13)^[74]。

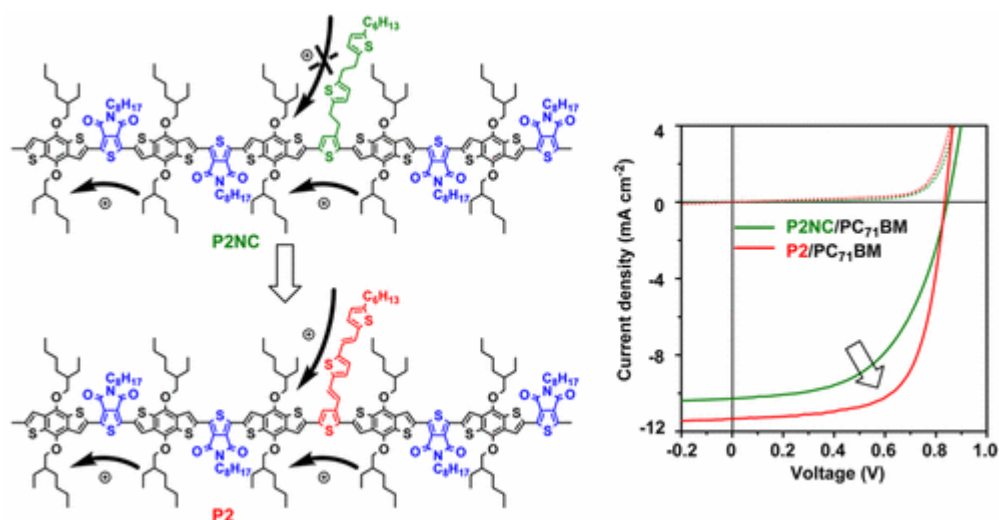


図 2-13 側鎖 π 共役ポリマーの効果^[74]

2.2.2 人工光合成・酸素還元触媒

金属錯体 G は酸素発生触媒や酸素還元触媒の機構を中心にスタートし、後半には電流産生菌の研究へと発展した。ここでは、もともとの金属触媒の流れを継続した内容のプロジェクト終了後の成果をまとめる。(1)は酸素発生触媒、(2)(3)(4)は燃料電池で使用する白金触媒代替、または量削減につながる検討・成果について述べる。

(1) マンガン系酸素発生触媒の電荷不均化モデルの提唱とプロトン電子輸送の制御

中村らは、Mn 系酸素発生触媒の高機能化に向けた戦略として協奏的プロトン共役電子移動(Concerted Proton-Coupled Electron Transfer: CPCET)¹⁷に着目した。論文^[36]で示されたように、 MnO_2 電極を用いた中性領域における酸素発生反応の立ち上がり電位は不均化によって生成した Mn^{2+} を Mn^{3+} に再酸化する電位で決定される。この酸化反応は非プロトン共役型のレドックス反応であり、中性領域での水の酸化反応の過電圧を大きく増大させる。よってプロトン移動を Mn の酸化数の変化に共役させる、すなわち CPCET を誘起させることで中性領域での活性向上を期待した。酸塩基則(libido rule)では反応前後での大きく変化する活性サイトの酸解離定数(pKa)に対してその中間に pKa を持つ塩基を導入することで遷移状態におけるプロトン輸送を制御できるという。従って、水分解反応においては $\text{Mn}^{2+}\text{-OH}$ と $\text{Mn}^{3+}\text{-OH}$ の中間に pKa を持つ塩基を導入することでプロトン輸送を制御できると予測した。図 2-14 に各種 pKa を示す塩基を添加した時の電流—電位曲線を示した。pKa の上昇に伴う立ち上がり電位の pH 依存性の向上及び同位体効果の上昇が明らかである。光合成 PS II 中心においては $\text{Mn}_4\text{-cluster}$ の配位子である各種アミノ酸が CPCET の制御を担っている。 $\text{Mn}_4\text{-cluster}$ の酸化数が高まると同時にプロトンを系外に放出することで電気的中性を保ち、効果的に複数の正孔の貯蔵を可能にしている。構造模倣型の Mn 触媒の多くは CPCET 型の制

¹⁷ プロトンと電子の連動移動

御機構はなく中性領域での活性は低い。塩基の導入による CPCET の制御は従来の「構造模倣型」から「生体機能模倣型」の新規 Mn 触媒の開発上重要な知見である^[75]

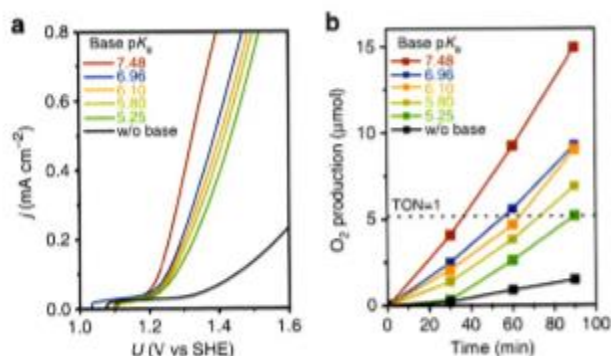


図 2-14 MnO₂ 電極の水酸化活性への pKa の効果^[75]
 (a) 電流密度への依存性。(b) O₂ 生成速度塩基 (pKa) : ピリジン (5.25)、β ピコリン (5.80)、γ ピコリン (6.10)、2,6-ルチジン (6.96)、γ コリジン (7.48)。

(2) 炭素ベース電極触媒

酸素発生の効果的低コスト電極触媒は太陽熱燃料合成や燃料電池への水素源など再生可能エネルギー技術の基本的部分である。中西・中村らは効果的酸素生成電極触媒として窒素をドーブした炭素物質を報告した。アルカリ媒体でこの物質は 0.38V の過電圧で 10mAcm⁻² の電流密度を発生した。これはイリジウムやコバルトの酸化物のそれらと同等であり、非金属酸素生成電解触媒の中では最高の値である。電気化学的、物理的研究により、窒素/炭素物質の酸素生成機能はピリジン環及び、または 4 級窒素に関連した活性位によることを明らかにした。このことから非金属触媒が遷移金属触媒の代替になりうることを示した^[76]。

また、グラフェンは多くの系で非金属系電極として検討されている。窒素サイクルにおける硝酸還元は人工光合成に於いても重要なステップであるが、触媒としては通常白金を用いる。中西らはこの硝酸還元の触媒としてグラフェンを用い、その欠陥の触媒作用が白金系より優れていることを示した(図 2-15)。他の元素を含まない欠陥グラフェン電極は Ag/AgCl 系硝酸還元系で 0.95V の開始電位をもち、それは白金電極に比して 200mV 高い。白金電極はメタノールの添加で硝酸還元時の正極電流が 70%も減少するがグラフェンではその種の被毒効果はない。グラフェン電極での硝酸還元は正極電流発現の前の誘導期を含め自己触媒機構を示す。更に還元反応速度は亜硝酸イオンの添加で加速される。これは亜硝酸が自己触媒機構の重要な中間体であることを示している。密度関数理論 (DFT) も硝酸還元の基本的活性中間体であるニトロソニウムイオンが電子相互作用でグラフェンの欠陥サイトに強く吸着していて、これは欠陥サイトが硝酸還元の活性中心であることを示している^[77]。

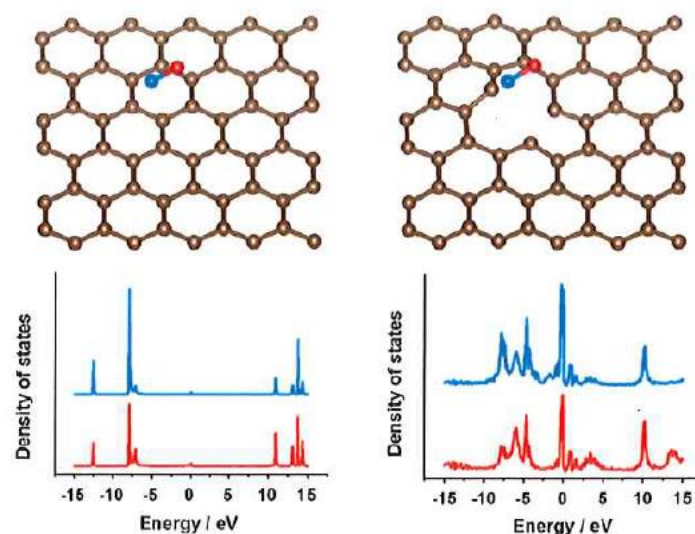


図 2-15 完全な(左)グラフェンと欠陥のある(右)グラフェンに吸着した NO^+ の最適化構造(上)と予測状態密度(下) N:青、O:赤^[77]

(3) Fe/N 共ドーピングした芳香族ポリマーによる酸素還元

より安価で効果的な酸素還元電極触媒を目指して、中西らは芳香族ポリマーに鉄・窒素を豊富に共ドーピングする方法を検討した。o-フェニレンジアミン/第二鉄イオン配位化合物を炭酸水素ナトリウムの存在下で重合して、(Fe-PPDA)を得た。これは高濃度 Fe-Nx 基を得、ポリマーの表面積を増やす基本である。この Fe-PPDA から導いた Fe-Nx/C 触媒は、酸素還元反応(ORR)活性を示し、開始電位、半波電位はそれぞれ $1.11\text{V}_{\text{RHC}}$ 、 $0.92\text{V}_{\text{RHC}}$ で、汎用の白金/炭素系 ($E_{1/2}$, $0.85\text{V}_{\text{RHC}}$) より優れていて、アルカリ系での Fe-Nx/C で報告された最高の数字であった。また、これは酸系でも市販の Pt/C 触媒と同等の活性 ($E_{1/2}$ $0.76\text{V}_{\text{RHC}}$ vs. $0.78\text{V}_{\text{RHC}}$) を示した。高濃度 Fe-Nx 変性したナノ構造体と高表面積は優れた ORR 活性を示し、電極材として期待できる^[78]。

(4) 白金担持共有結合性トリアジン構造体からなる水素酸化触媒

中西らは多孔質構造を有する架橋性高分子材料である共有結合性トリアジン構造体 (Covalent Triazine Framework:CTF) 上に、窒素原子を介して単原子白金を分散担持する(図 2-16)ことで、酸素還元電極触媒として機能させることに成功した^[79]。

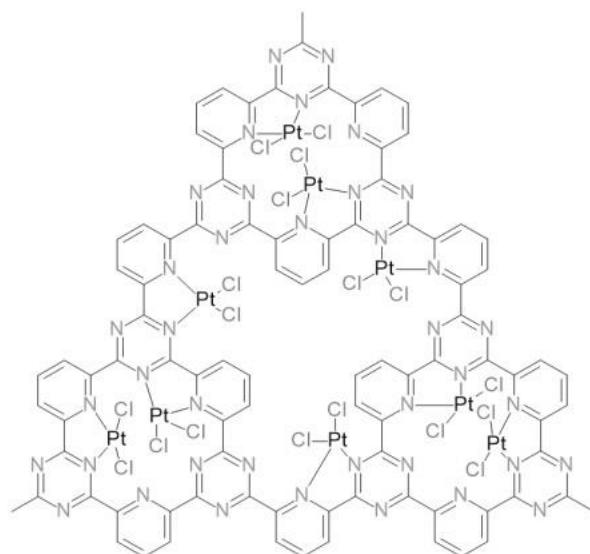


図 2-16 共有結合性トリアジン構造体 (Pt-CTF)¹⁸

この Pt-CTF を用いて単原子白金での水素酸化反応を、酸性溶液中での電気化学測定から検討したところ、過電圧(エネルギーロス)を示すことなく、高効率に水素を酸化していることが示された。これは、単原子白金で水素酸化反応が進行することを示した世界で初めての報告である。また、ほぼ同量の白金ナノ粒子を担持した市販の触媒と比較して、Pt-CTF は約 5 倍の水素酸化電流を示した。これは、白金を単原子化することで有効白金原子数が増加したことを示している。続いて、実際に Pt-CTF を用いて固体高分子型燃料電池の燃料極を作製し、発電効率を評価した(図 2-17)。その結果、新規に開発した Pt-CTF からなる燃料極を搭載した固体高分子型燃料電池は、燃料極での使用白金量が約 80%低減されたにもかかわらず、白金ナノ粒子を担持した従来の燃料極(白金担持量： $0.1\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)を搭載した固体高分子型燃料電池と同等の最高出力を示した^[80]。

¹⁸ 大阪大プレスリリース(2016 年 9 月 20 日)白金使用量を約 80%削減した燃料電池の電極を開発
http://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2016/20160920_1(図 2-16、図 2-17)

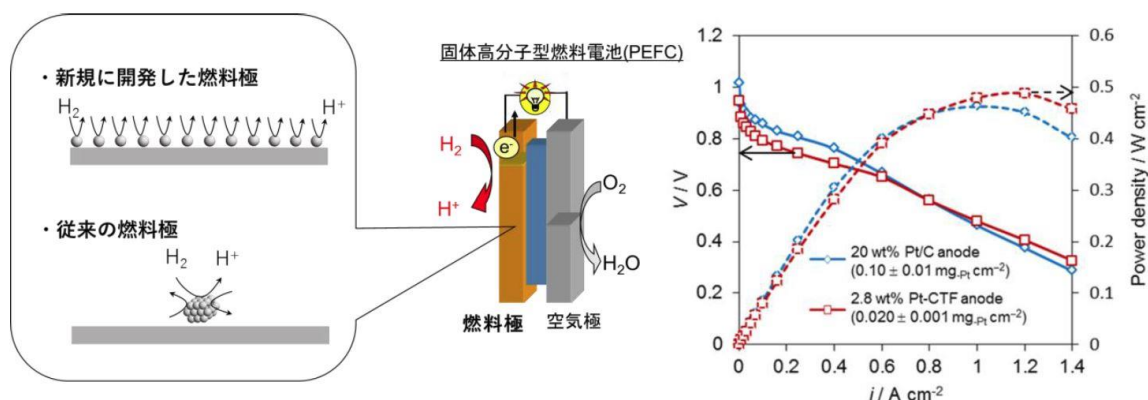


図 2-17 (左)新規に開発した固体高分子型燃料電池用燃料極と従来のものとの比較説明図。(右)燃料電池の電流-電位曲線
燃料極の触媒として市販の 20wt%の白金を担持したカーボン触媒(青)と 2.8wt%の白金を担持した共有結合性トリアジン構造体(赤)をそれぞれ用いた。

2.2.3 細胞外電子移動(EET)

プロジェクト期間中の金属錯体 G は、人工光合成や酸化還元触媒などの研究中、*Shewanella* が酸化鉄を豊富に含む深海底から採取されたことにヒントを得て微生物/半導体ハイブリッド系に着目、「細胞外電子移動学」とも呼ぶべき新たな分野に参入した。本プロジェクト後半の 2012 年から 2017 年まで科研費特別推進研究として「細胞外電子移動を基軸とした生体電子移動論の開拓」プロジェクトを推進した。また、深海の導電性材料の研究から、深海発電現象、電気化学的炭素固定及びその生命起源との関わり、そして概日リズムの電子論的研究など新しい学理、分野へと拡張してきている。本プロジェクトの学術的成果として新たな学問分野を確立したと言える。

(1)細胞外電子移動を基軸とした生体電子移動論の開拓

①外膜シトクロムによる細胞外電子移動(EET)の解明

岡本らは電流産生菌の EET 過程において、電子伝達外膜シトクロムが分泌型フラビン分子と結合し、これを介して細胞外への電子伝達を行うことを明らかにした^[81]。*Shewanella* はフラビンと結合する外膜シトクロム(OM c-Cyt) 中に両方向の電子ルートを持つ。陰極向け電子移動については分かっているが、正極からどう引き抜くかは解明されていなかった。生細胞の電気化学的解析により、電流の方向転換には遺伝子発現やタンパク合成は不要で、OM c-Cyt と作用するフラビン補因子のレドックス電位が 300mV シフトするだけでよいことが分かった。これは OM c-Cyt 中のリボフラビン補因子のレドックス分岐が、陰極であれ陽極であれ、細胞-電極界面において微生物代謝を進める電子伝導の方向性を制御することを示している。またこの時のプロトンの局在性に着目し、OM c-Cyt が電子と共にプロトンも細胞外へ移動させていることを見出した(図 2-18)^[82]。

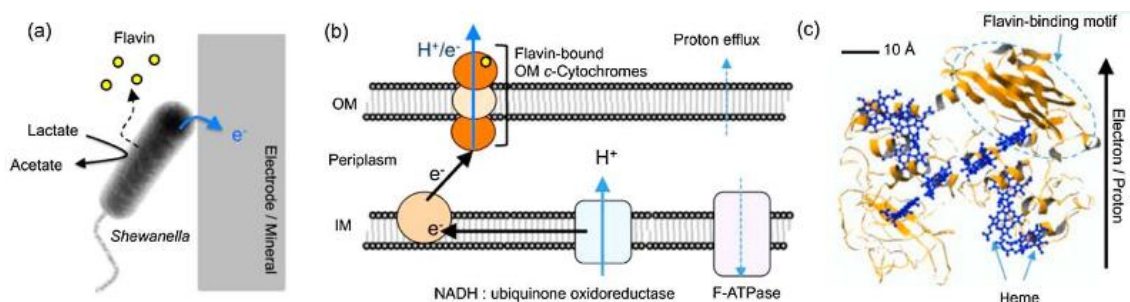


図 2-18 (a) *Shewanella* 菌による EET の模式図。(b) 提案する EET 代謝での細胞膜 (OM: 外膜、IM: 内膜) における電子・プロトン移動経路。(c) 外膜シトクロム構造の一例
フラビン結合状態の結晶は得られていないが、Flavin-binding motif に結合したフラビンが電子・プロトン輸送を媒介すると考えられる^[82]。

②細胞内電子伝達経路の電極電位制御

(i) 新型電子伝達メディエーター開発

電流産生菌以外の一般微生物における細胞外電子移動を実現するために、新型電子伝達メディエーターとしてフェロセン含有生体親和性リン脂質ポリマー (PMF) を合成した。この新規合成分子を夫々異なる細胞壁構造をもつグラム陰性の大腸菌 *E. coli* とグラム陽性の乳酸菌 *L. Plantarum* の培地に加えると PMF に媒介された触媒電流が観察され、成長曲線や生存率アッセイで、PMF は代謝活性や細胞生存性を減少させないことが分かった。細胞膜透過性、及び生体親和性が共に認められ、微生物細胞質内から電極への電子伝達を媒介する機能をもつことが確認された (図 2-19)^[83]。

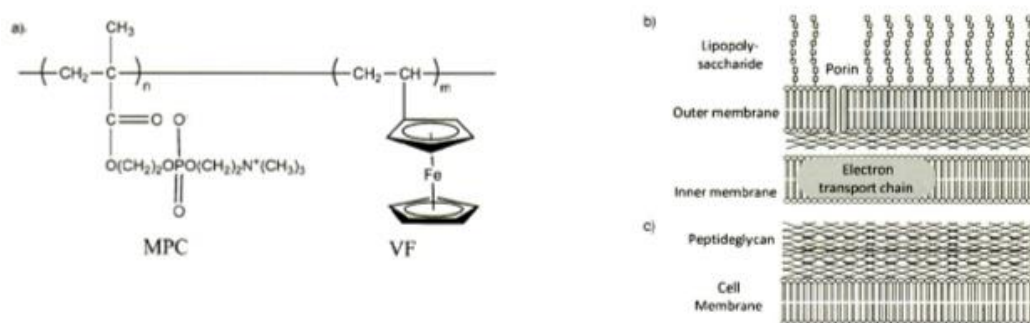


図 2-19 (a) リン脂質ポリマー (PMF) の構造
(b) *E. coli* (グラム陰性菌) (c) *L. Plantarum* (グラム陽性菌) 細胞壁構造の模式図^[83]

(ii) シアノバクテリアの概日時計制御

中西らは、光合成細菌シアノバクテリアにおいて、親水性ユニットと疎水性ユニットからなる電子伝達ポリマー ((i) のフェロセン含有生体親和性リン脂質コポリマー) により、光合成 PS-I と PS-II の間に存在するプラストキノン (PQ) のレドックス状態を電気化学的に 24 時間周期で変調し、代謝プロセスを制御することで、光照射や遺伝子操作によらない概日時計の制御および電気化学的計測に成功した。電子伝達ポリマーは構造の自由度が高く、

目的に応じた分子設計が可能であり、大腸菌への電子注入やラレストニア菌における電子引き抜きによるバイオプラスチック PHB の生産性向上、またメタン資化性 (*methanotroph*) 菌の体内レドックス計測なども実現した。今後広く医療領域でも電子移動解析を応用していくとしている^{[84], [85]}。

③「発電菌」が発酵反応によって発電

発電菌が発電できるのは呼吸をしているからであって、発酵は起きていないと考えられてきた。もし発電菌で発酵を起こすことができれば、発電しながら同時に多様な物質を生産できる技術を開発できる。岡本らは、発電菌 *Shewanella* を用いて、発電時に発酵反応が起こっていることを明らかにした。*Shewanella* 菌の呼吸で働く酵素と発酵で働く酵素をそれぞれ欠損させて、それぞれの場合の電流や増殖速度を調べた。すると、呼吸で働く酵素が欠損しても電流や増殖速度に変化がない一方で、発酵で働く酵素が欠損すると電流や増殖速度が大きく減少することが分かった。電子が細胞外へ移動しているため、外から見ると呼吸反応が進行しているように見えるが、細胞内では発酵反応が進行している状態であり、この結果は、いわば「発酵的呼吸」と呼べる仕組みが働いていることを示している。また発酵反応では水素イオンが菌の内部から外に排出される。水素を重水素に置き換えると発電速度が低下し、水素イオンの移動が発電反応のカギとなっていることを突き止めた。そこで水素イオンなどの移動を媒介する「フラビンアデニンジヌクレオチド」を添加すると発電速度が 1~2 ケタ向上した。このことより、発電菌が新しいタイプの代謝を行っていることが明らかになった^[86]。EET においてプロトン移動が律速過程になっていることが分かり今後発酵的呼吸代謝を加速し、新しい物質生産技術への展開が期待される。

(2) 硫化物による微生物の長距離電子輸送系の解明

硫化鉄は微生物の成長のエネルギー源であるだけでなく、長距離細胞外電子移動 (EET) の仲立ちをし、空間的に離散したレドックス環境の橋渡しをする自然界の電線の役割をしている。この EET 仮説では、微生物は金属/半導体である硫化鉄の界面電気化学を、代謝を維持するために使う。これらの機構はまだ明らかになっていない。中村らは、EET と硫化鉄との関係を見るために、電気化学セル内でシュワネラ (*Shewanella oneidensis*) MR-1 とバイオミネラル化した硫化鉄の間の界面での EET を検査した。呼吸電流はやや結晶化したマッキナワイト鉱物 (FeS) の同時生成で急激に増加する。このことは *Shewanella oneidensis* には長距離 EET で、細胞外で生成する金属 FeS を利用する能力があることを示している。金属還元 (Mtr) 回路 (OmcA, MtrC, CymA, PilD) で主なたんぱく質を取り去っても EET 回路にほとんど効果はない。これは酸化金属や電極の還元について Mtr 回路は不可欠であると報告している多くの研究と対照的な結果である。ポリスルフィドやチオサルフェイト還元酵素の遺伝子発現解析では硫黄を介した電子輸送機構の存在を暗示していて、そこでは細胞周辺腔で生じた HS⁻イオンと水溶性ポリスルフィド (HS_n⁻, n ≥ 2) が電子を細胞の代謝プロセスか

ら細胞表面に結び付いた FeS へと移動している。Mtr と独立した回路の発見はポリスルフィド還元酵素が EET 反応において外膜シトクロムの機能を補完していて、多くの微生物の硫黄豊富な無酸素環境に於ける長距離 EET の可能性を拡大する(図 2-20)^[87]。

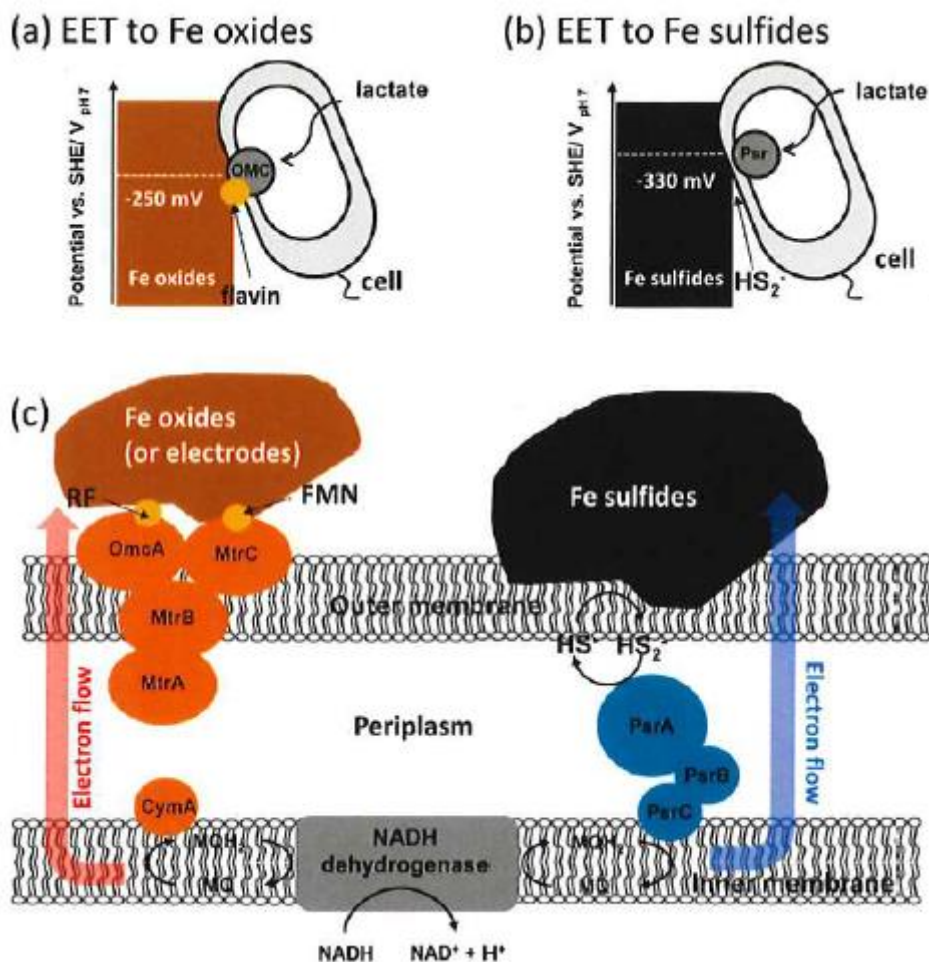


図 2-20 *S. oneidensis* MR-1 細胞の EET プロセスのエネルギーダイアグラム (a) 酸化鉄、(b) 硫化鉄、(c) 酸化鉄と硫化鉄方向に分岐した EET^[87]

(3) 微生物金属腐食現象の解明

微生物腐食(MIC)とは、金属材料が微生物の存在下で、直接的あるいは間接的な影響を受け、激しい腐食を受ける現象である。嫌気性条件下の MIC は、地下の油やガスの配管のような重要なエネルギーインフラに損傷を与えている。硫黄を減らす細菌(SRB)はこのような環境下で MIC を生じる主な役割を演じる。特に SRB は腐食性の H₂S をつくり出すだけでなく、異化硫酸還元の際に、鉄や硫化鉄の表面で生じる水素分子を消費させ嫌気性腐食を促進するといわれている。ただし、水素の発生速度は相対的に遅く、MIC にとっての主な電子移動媒体としての水素には疑問がある。SRB が直接鉄基質から電子を引き抜く説(EMIC)は水素消滅説より説明しやすいが、水素の関与を取り除けないので直接の証拠がなかった。岡本・中村らは、強い鉄腐食微生物(*Desulfovibrio ferrophilus* 株 IS5)が、電子キャリアとして電気化学的に生成した水素を消費することなく、スズをドーパした酸化インジウム電極から

電子を引き抜くことができることを明らかにした。硫酸塩が代謝電子受容体として存在すると、大きな正極での電流産生が観測された。開始電圧は-200mVvs. SHE で、これは実験条件下での水素発生開始より約 750mV も高い。この発見から IS5 の正極反応には水素は不要であることが分かった。IS5 は直接電子を引いて、嫌気性鉄腐食を促進することを示唆している。細胞外電子移動論による MIC の機構解明で、対策へと発展していくことが期待される^[88]。

(4) 電気で生きる微生物を特定

中村らは電気で生きる微生物の特定を目指し、鉄イオンをエネルギー源として利用する化学合成細菌の一種である *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*A. ferrooxidans*) に着目した(図 2-21)。この菌は、細胞の外膜にシトクロムを持っていて、それを介した細胞内膜から細胞質へとつながる長距離の細胞内電子伝達系を持つ。まず、固体の電極を電子源として用いた電気化学反応容器の中で細胞の培養を行った。すると、細胞を電気化学反応容器に添加した直後に微弱な電流の生成が観測され、時間の経過と共にマイナスの電流が増大した(図 2-22)。ここで、滅菌光に相当する紫外光(254nm)を細胞に照射すると、電流は大幅に減少した。このことから、観測された電流は細胞の代謝活動に由来することが明らかである。次に、観測された電流が CO₂ の還元反応に利用されるかを確認した。*A. ferrooxidans* は、細胞質に存在するルビスコタンパク質を介して CO₂ から有機物を合成する代謝経路を持ち、その駆動には、aa3 複合タンパク質を介したプロトン(水素イオン)駆動力の生成と、bc1 複合タンパク質を介した NADH の生成が必要になる。そこで、それぞれの複合タンパク質に対して特異的な阻害効果を持つ化合物を加え、電流生成の変化を追跡した。aa3 複合タンパク質の阻害剤としては CO を用い、bc1 複合タンパク質の阻害剤としてはアンチマイシン A を用いたところ、電流生成が抑制された。aa3 複合タンパク質は、鉄イオンを用いた培養時に特異的に発現する酵素である。したがって、*A. ferrooxidans* は鉄イオン培養時と類似の代謝経路を用いて電極から電子を獲得し、aa3 複合タンパク質を介して作り出したプロトン駆動力を用いて、電子を bc1 複合タンパク質から NDH1 にまで輸送することが明らかになった(図 2-23)。さらに、電流が流れる条件においてのみ、電極上に付着した細胞が増殖したことから、細胞の内部に輸送された電子が CO₂ の固定に利用されている。電気を用いて CO₂ から有機物を合成する際、*A. ferrooxidans* は 0.3V 程度の非常に小さな電位差を利用する。しかし、通常 0.3V の電位差では、CO₂ から有機物を作り出すことはできない。これは、*A. ferrooxidans* が外膜から内膜にかけて広がる分岐型の電子輸送経路を「昇圧回路」として用いていることを示している。実際に本研究では、*A. ferrooxidans* は 0.3V の電位差を 1.14V まで高めていた。また、電極の表面で細胞が増殖したことから、*A. ferrooxidans* が微弱な電位差を利用しながら生きる電気合成生物であることが明らかとなった。本研究により、*A. ferrooxidans* は、鉄イオンの他に電気をエネルギー源として利用し、増殖できることが明らかになった。この結果は、電気が光と化学物質に続く地球上の食物連鎖を支える第 3

のエネルギーであることを示すと同時に、 CO_2 の固定反応に関わる微生物代謝の多様性を示す。深海底に広がる電気に依存した生命圏である電気生態系を調査する上で、重要な知見になる。また、極めて微小な電力で生きる電気合成微生物の存在は、微小電力の利用という観点からも新たな知見を提供する^[89]。

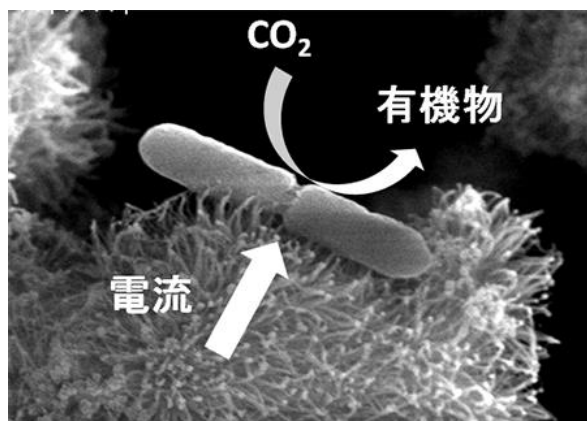


図 2-21 *A. ferrooxidans* の顕微鏡像¹⁹

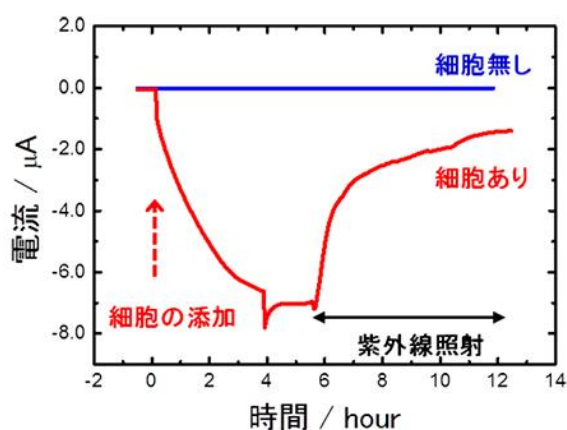


図 2-22 電気化学反応容器への *A. ferrooxidans* の細胞添加による電流生成の確認

¹⁹ 電気で生きる微生物を初めて特定 ―微生物が持つ微小電力の利用戦略―
http://www.riken.jp/pr/press/2015/20150925_1/ (図 2-20、2-21、2-22)

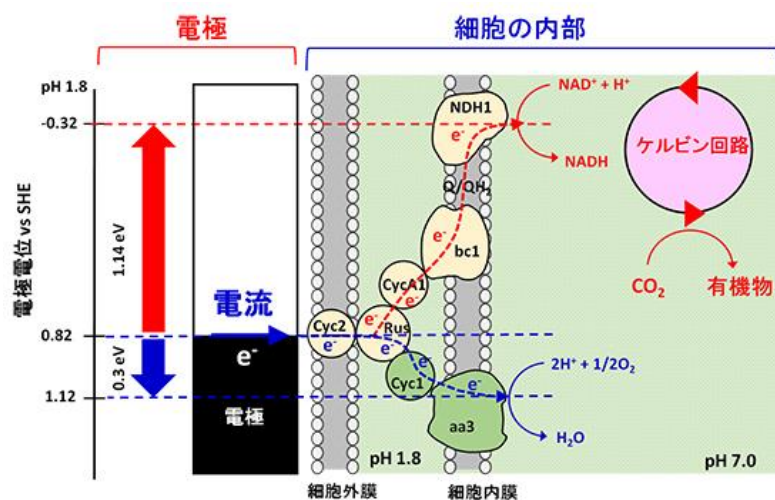


図 2-23 微小の電力を使って生きる生物の代謝経路

(5) 深海電気化学への発展

本プロジェクト期間中の「金属硫化鉄によって形成される深海電流生態システム」^[42]の研究で光の届かない深海に於ける鉄系鉱物材料に支えられた電流生態システムの存在に興味を広げた中村らは、細胞外電子移動にからみ深海熱水噴出孔周辺の電気化学へと研究対象を拡大した。まず、硫化鉄に絡んだ電気化学へ、その後は、噴出孔周辺の発電機構へと移ってきている。それに上記(4)の電気で生きる微生物の結果を勘案すれば、深海で生きる微生物が頼るエネルギー源が電気であるという仮説が生まれる。それは化学、光エネルギーに次ぐ第3の生命エネルギー源としての電気という概念となり、「電気合成微生物発電」とでも言える新しい学理になりつつある。

①深海熱水鉱床におけるNi含有硫化鉄による電気化学的CO₂還元

H₂とCO₂の直接的反応に加えて二硫化物含有熱水噴出孔を通過する電流は冷海水とベントの界面の間の電気触媒的CO₂還元を示唆した。その妥当性を確認するため、中村らはやや酸性下で硫化鉄(FeS)堆積物の電極触媒によるCO₂還元をエネルギー論的に調査した。FeSは非効率的ではあるがCO₂を還元、さらにFeをNiで置換し、表面をアミン化合物で処理したFeNi₂S₄(バイオライト)で効率は向上した。CO₂還元の潜在的に依存する活性は熱水中におけるH₂によるCO₂の還元が強い吸エルゴン電子移動反応(endergonic reaction)であって、200mVもの天然のプロトン推進力(PMF)が熱水噴出孔を横切って達成されることでわかる。しかしながら、チムニー(噴出孔)構造は電流消費ではH₂発生とCO₂還元の競争となり、PMFを急速に消費する。したがって、PMFを維持し、熱水噴出鉱物中の有機化合物の電気合成を維持するにはFeS鉱床の恒常的pH調節機構があると考えた。そこでは、金属鉱床に蓄積した水素が電気化学進行による水素発生による消費とバランスすることが分かった^[90]。

②人工チムニーを用いた海底発電

2010 年の統合国際深海掘削プログラム (IODP) の活動で沖縄トラフの伊平屋北フィールドで海底掘削研究が行われ、いくつかの人工熱水噴出孔が作られた。中村や海洋研究開発機構 (JAMSTEC) の研究グループは、これらの人工熱水噴出孔の一つを使って発電に関する実験と観測を行った (図 2-24)。1053m 海底の人工噴出孔の一つは高温水 (309℃) を激しく噴き出し、周辺海水は約 4℃ で SHE 基準電位は +478mV であった。熱水中では水素や硫化水素などの還元的な物質から電子が電極に流れ、海水中では電極から酸素や酸化鉄などの酸化的な物質に電子が流れる様子を観測した。この一連の電子の流れから電力を取り出す装置として熱水-海水燃料電池を作製し、人工熱水噴出孔に設置した。熱水-海水燃料電池とは、電動機器 (LED ライト) を熱水側の電極と海水側の電極の間に電線でつなぐだけのシンプルな構造の燃料電池であり、深海での発電によって消費電力が 21mW の LED ライトを点灯させることに成功した。この熱水噴出孔が持つ化学エネルギーの潜在能力は 2.6kW と試算されており、電極の大きさ・構造・素材などを工夫することでもっと大きな電力を取り出す事が可能であると考えられる。また、熱水噴出孔に自然に沈殿する硫化鉱物が電極に付着した場合にも燃料となって消費され溶解することや、硫化鉱物自体が電極として機能することも確かめたことから、この熱水-海水燃料電池の電極が硫化鉱物などで覆われにくく、仮に硫化鉱物で覆われた場合にも高い発電能力を維持できることが予想される。このような特徴を備えつつ、熱水-海水燃料電池は装置の基本構造が非常に単純なため、幅広い応用が可能であると考えられる^[91]。

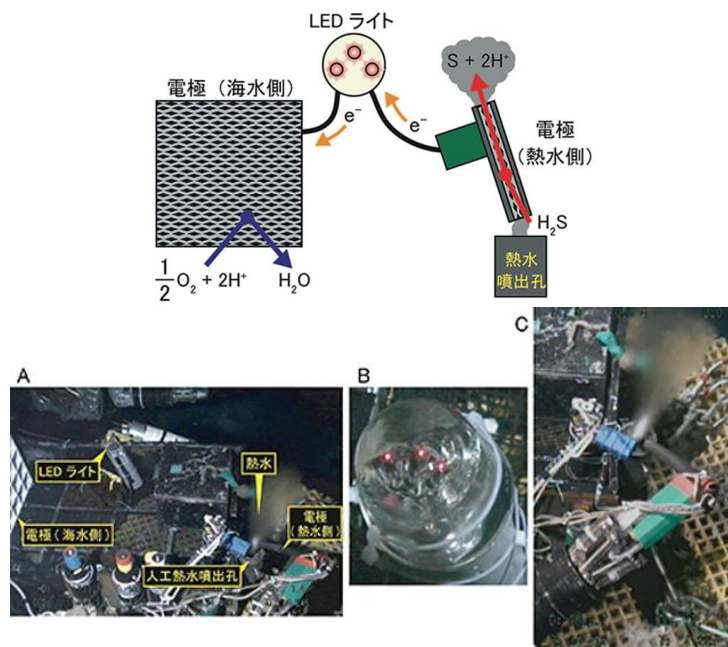


図 2-24 深海熱水噴出孔に設置した熱水-海水燃料電池と発電²⁰
 (上図)電池模式図。熱水が陰極管を通ると H₂S の酸化、海水の正極では酸素の還元、
 (下図)A)実験装置、B)LED ランプ、C)電極(熱水側)周辺の拡大写真

²⁰ 「JAMSTEC、海底熱水噴出孔の熱水と海水を利用した燃料電池の実発電に成功」(2013 年 9 月 4 日)
<http://news.mynavi.jp/news/2013/09/04/020/>

③自然の深海熱水域に於ける天然で広範囲の発電

中村・山本²¹らは、深海熱水噴出域の熱水鉱床表面の酸化還元電位の現場計測を行った。沖縄トラフの槍ヶ岳マウンドと名付けられた深海熱水噴出孔には「フランジ」と呼ばれるキノコのような形の硫化鉱物の構造物が形成され、キノコの傘の下には熱水が溜まっている。この傘の上面の酸化還元電位を測定したところ約+49mVを示し、周囲の海水の酸化還元電位(+466 ±7mV)に比べて低い値を示した(図 2-25A)。同様に、HDSK チムニーと名付けられた熱水噴出孔の硫化鉱物表面の酸化還元電位を計測したところ、熱水噴出孔の間近で最も低く(-22 ±33mV)、孔から数メートルずつ遠ざかるにつれ、+32 ±47mV、+138 ±1mV と鉱物表面の酸化還元電位が上昇していく様子が観察された(図 2-25B)。熱水の酸化還元電位は-96 ±14mV であった。このことは、熱水と海水を境界する硫化鉱物の厚みが薄いほど海水側の硫化鉱物表面の電子が放出されやすく、硫化鉱物が厚くなるにつれ電子が放出されにくくなることを示唆している。次に、HDSK チムニーを中心に約 150×150m のエリアの海底面の酸化還元電位の計測を行った。HDSK チムニーおよび他の熱水噴出孔近傍では低い酸化還元電位(〜+0.1V)を観察した。加えて、熱水の放出が確認できない海域の鉱物表面でも比較的低い酸化還元電位(約+0.15〜+0.30V)をしばしば示した(図 2-26)。硫化鉱物は、酸化還元電位が+0.30V より低い場合、海水中の酸素に電子を渡す反応が進行することが既に確認されているので、海底熱水鉱床の広いエリアにおいて海底下から海水中への電子の受け渡しが行われていることがわかる。実験室において、採取した硫化鉱物試料の熱水および海水中における電気的な挙動を解析したところ、硫化鉱物は熱水と海水の間で主に導電体として振る舞い、硫化鉱物それ自体の変質による電子移動の作用は小さいことを確かめた。活動的な海底熱水噴出孔では、海底下の熱水から海底面への海水への硫化鉱物を介した電子の伝達による電流発生が、広い範囲で自発的に生じていることを実験的に示した(図 2-27)。分子の拡散にのみ依存すると考えられていた深海のエネルギー・物質循環が、鉱床中の電流を介しても起こることが明らかになったことで、空間的にもメカニズム的にも考え方を拡張する必要が生じ、今後理解が進むことで様々な分野への応用や展開が期待できる。例えば、海底に電気をエネルギー源にする生態系が広がっている可能性や、大昔の地球の深海熱水噴出孔において電気の力で生命が誕生した可能性を得たことで、地球外生命の探査方法も大きく変更されることになることを期待される^[92]。

²¹ 海洋研究開発機構(JAMSTEC) 山本正浩

A) 槍ヶ岳マウンドのフランジ

B) HDSK チムニー

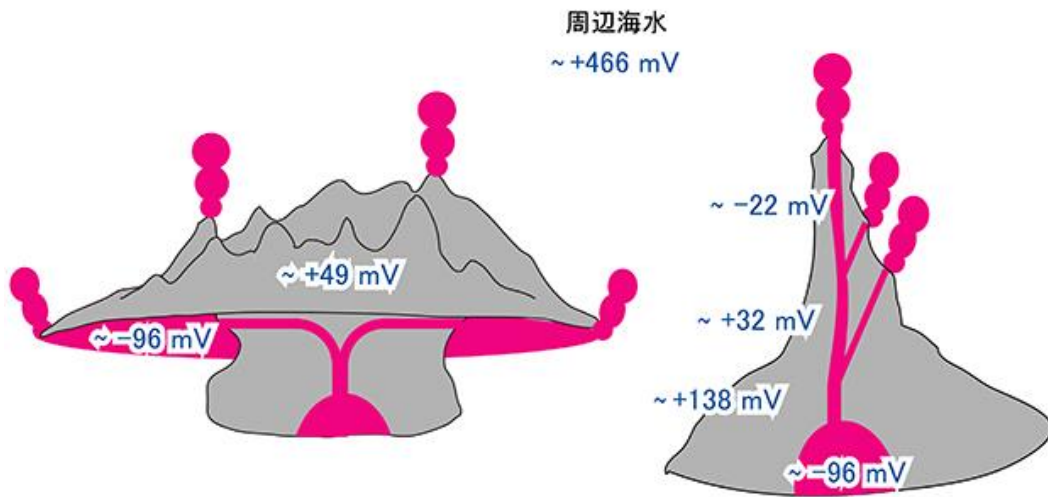


図 2-25 深海熱水噴出孔の硫化鉱物表面の酸化還元電位²²

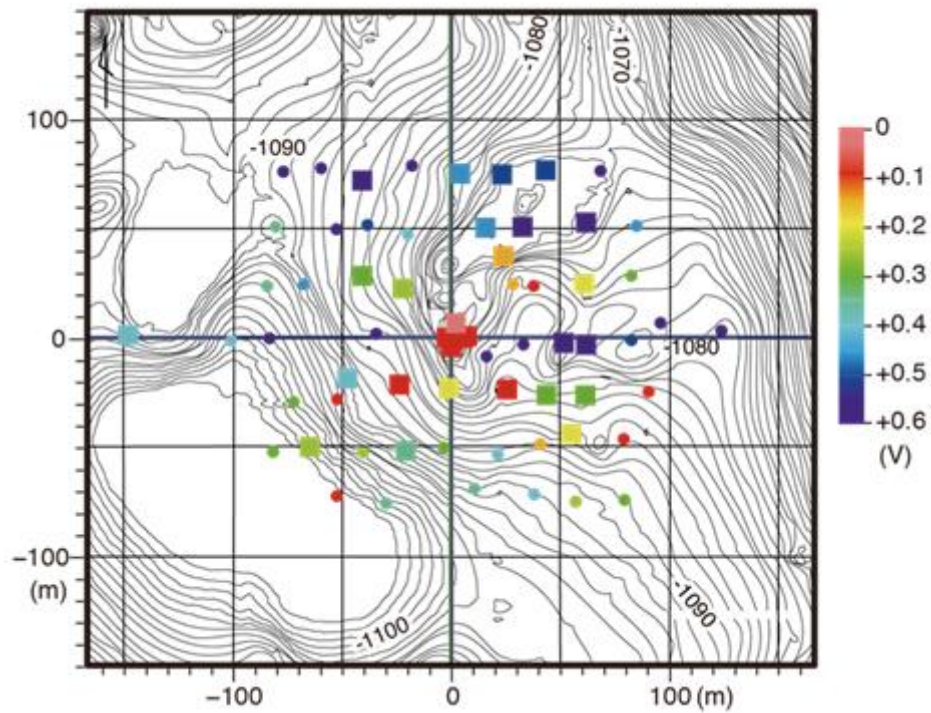


図 2-26 深海熱水噴出孔周辺の酸化還元電位マッピング
海底地形図の中心(原点)に HDSK チムニーが位置する。四角形と丸の色はそれぞれ鉱物表面(露頭)と堆積物中の酸化還元電位を表す。

²² 深海熱水系は「天然の発電所」深海熱水噴出孔周辺における自然発生的な発電現象を実証 ～電気生態系発見や生命起源解明に新しい糸口～ http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20170428/ (図 2-24、2-25、2-26)

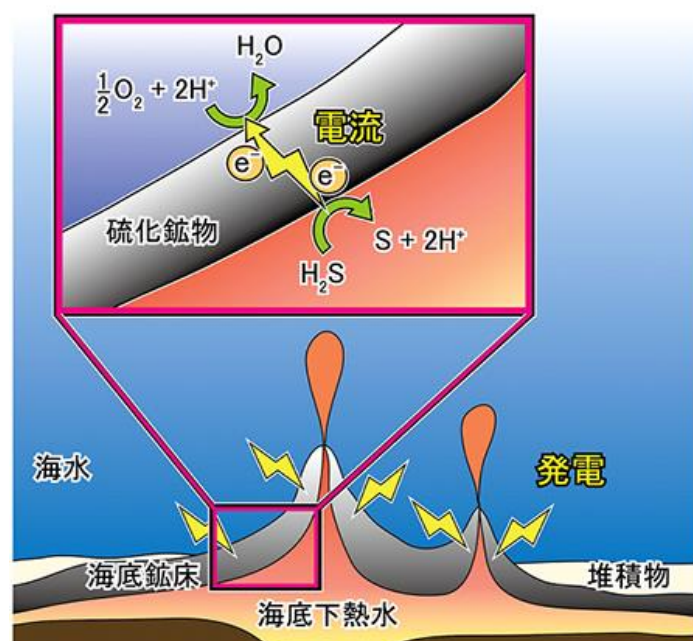


図 2-27 深海熱水噴出域における自発的な発電現象の概念図

海底下の熱水には硫化水素が大量に含まれ還元剤として機能する。海底鉱床の主要な成分である硫化鉱物は電極触媒および導電体として機能する。熱水中の硫化水素は硫化鉱物に電子を渡し、この電子は硫化鉱物中を流れ海底表面の海水中に含まれる酸素に渡される。

④深海熱水噴出孔からの天然黄銅鉱における熱電発電と電子マグノンスキャタリング

最近の高性能熱電材料で特に人工的な構造については入念なドーピングと合成方法を必要とし、しかも熱電機構についてはほとんど分かっていない。中村らのチームは深海熱水噴出孔から得た天然黄銅鉱、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ が直接熱電発電できることを報告した。抵抗率は半導性を示し、大きな熱電力と高出力因子が低い x の範囲で見られた。特に、この範囲では電子マグノンスキャタリングと大きな有効質量が観測され、ドーピングされた担体と反強磁性スピンの強いカップリングが鉱化反応の間に熱電性を自然に強化する可能性を示した。今回分かったのは熱電エネルギー生成と地殻に豊富な天然鉱物による電子/ホールの伝達調節の実現可能性である^[93]。

2.2.4 微生物燃料電池・太陽電池

本プロジェクトの微生物 G の成果は学術的には 2.2.3 の細胞外電子移動にも含まれる。一方微生物燃料電池の実用化を目指したテーマは 2009 年～2015 年の NEDO「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス (GSC) 基盤技術開発」プロジェクトの内、2012 年度採択された「微生物触媒による創電型廃水処理基盤技術開発プロジェクト (PL：橋本和仁本プロジェクト研究総括)」として継続検討された。このプロジェクト終了後も NEDO「省エネルギー型廃水処理デバイス及びシステムの実用化開発」(2016 年～2018 年) というプロジェクトで実用化研究が進められている。渡邊・中西は本プロジェクトにも学術サイドから参画している。

(1) 微生物触媒による創電型廃水処理基盤技術開発 (NEDO 成果報告書から抜粋)²³

① 触媒の開発

アノード微生物触媒に関しては、実廃水から採取した汚泥を微生物源とした 3 電極方式・電気化学リアクターの実験系で、アノード上に集積する微生物群集の電流生成能がアノード電位に依存することを確認した。具体的には、 -0.2V および $+0.2\text{V}$ (vs. Ag/AgCl) の電位をそれぞれ印加した場合を比較した。その結果、 -0.2V の電位でアノード微生物層を形成させた場合 (図 2-28a) には、 $+0.2\text{V}$ で形成させた場合 (図 2-28b) と比べて大きな MFC 出力が得られた。アノード上の微生物種をポリメラーゼ連鎖反応 (PCR) 法で解析したところ、 $+0.2\text{V}$ の場合に比べて大きな電流が得られた -0.2V において電流産生菌として知られる *Geobacter* 属が多く集積していることが分かった。この結果は、*Geobacter* 含量の大きなバイオフィーム形成が電流増加に有効であり、アノード電位制御がその方法の 1 つとなることを示す。この結果を踏まえ、アノード電位をアノード/カソード面積比を変えることで制御し、これにより微生物燃料電池 (MFC) 系において、アノード出力が向上することを明らかにした。また、網羅的代謝解析より、MFC 系において中央代謝物の蓄積量がアノード代謝活性の一つの指標となることを見出した。一方、カソード酸素還元触媒に関しては、鉄/窒素共ドーブ炭素材料の触媒機構を解明するとともに、中性溶液中で 0.85V vs. RHE の酸素還元開始電位を達成した。

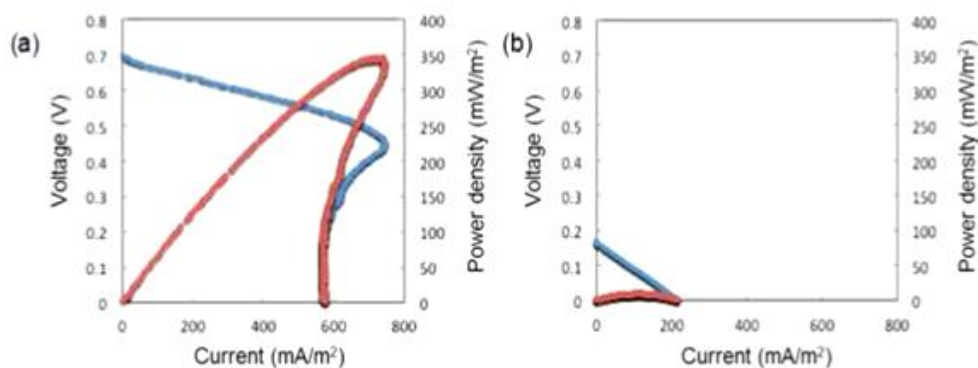


図 2-28 20 mM Acetate in HEPES buffer (BOD=800) で (a) -0.2V および (b) $+0.2\text{V}$ にアノードを 20 日間保持した後に得られた MFC 出力曲線
青線：電流密度—電圧曲線、赤線：MFC 出力曲線。

② カソードの開発

鉄/窒素共ドーブ炭素材料 (Fe/N グラフェン) から成る酸素還元触媒のスケールアップ合成に取り組み、1kg/月のベンチスケール量産化プロセスを構築した。この触媒をカソードへ適用し、この電極が白金触媒適用時同等の酸素還元電極特性を示すことを確認した。さ

²³ 平成 24～27 年度成果報告書 「グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発/資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発」微生物触媒による創電型廃水処理基盤技術開発 (図 2-27、2-28)

らに電極の構造と材料を見直し、銅/窒素共ドーピンググラフェン(Cu/N-グラフェン)を合成した。この電極を MFC に適用した結果、 $100\text{mW}/\text{m}^2$ 以上の高い出力特性が確認された(図 2-29)。この酸素還元開始電位は銅ポルフィリンなどの単核銅錯体系での既報値と比べて $100\sim 200\text{mV}$ ほど正電位側に位置し、Cu 系触媒としては世界最高値である。また、サイクリックボルタモグラム²⁴測定の前後の電流電位曲線を比較することで、熱処理前後で触媒の耐久性を評価した。熱処理を施した Cu/N-グラフェンでは、熱処理を施さない炭素担持二核銅錯体と比べて電流減少率が 3 分の 1 以下に抑えられており、耐久性が大幅に向上していることが確認された。電極の材料コストも低減することができた^{[51][94]}。

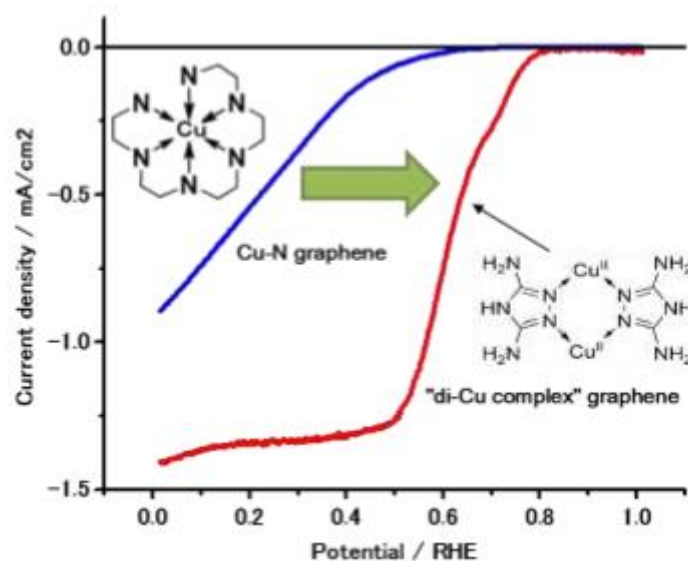


図 2-29 (青)単核、および(赤)複核の銅錯体を前駆体として合成した Cu/N-グラフェンの酸素還元活性評価

③アノードの開発(成果報告書から：積水化学工業(株)と共同)

(i) 従来カーボン素材の性状・性能評価、低コストアノードの開発

廃水処理用 MFC の実用化を見据え、従来のカーボン材料と比較して材料コストが 3 分の 1 程度のアノード材料を開発し、MFC における発電性能が同等であることを確認した。また、その製造方法としてコーターによる機械的塗装方式を検討し、実証サイズのアノードを製作して実証試験に用いた。

(ii) バイオミネラリゼーションによるアノード高性能化の検証

MFC 系において、適切な鉄(III)イオン存在下、バイオミネラリゼーションによる導電性硫化鉄の形成が確認された。従来の高導電性カーボンフェルトと比べ、市場価格で 10 分の 1 程度の安価な低導電性カーボンフェルト電極を用いた場合でも、バイオミネラリゼーショ

²⁴ I-V 測定。溶液中の荷電粒子の酸化還元、泳動、対流や拡散による電流を測定。

ンによって従来から使用されている高導電性カーボンフェルトを用いた場合と同様の出力が得られる事を確認した。

(iii) アノード上微生物膜の構造の解明

バイオフィーム微生物構造の解明のため、水浸レンズを搭載した正立式共焦点顕微鏡を導入して、蛍光色素で染色された電極バイオフィームを水中で観察した。メッシュ電極において発電菌はへりや交差のくぼみの中に多く存在し、逆に廃水が直接当たる部分には存在していないことが確認された。この結果から、発電量の向上を図る上で、メッシュのピッチ(1 インチ当たりの繊維の本数)の増加が一つの有効な施策となることが分かった。

④微生物制御技術の開発

(i) アノード微生物膜の菌叢解析

工場廃水の主要汚濁物質(メタノール、アルデヒド)の分解及び発電に関与する微生物種を同定、発電に直接関与するのは *Geobacter* 属細菌であることを示した。この細菌をモニタリングするための定量的 PCR 法を確立し、実証実験などにおける微生物解析に利用した。まず、廃水中の塩濃度(イオン強度)が微生物による発電に与える影響を調査した。この検討では、酢酸を主要有機物とする様々な塩濃度(0M から 1.8M)の廃水をカセット電極型 MFC に連続的に流入させ、発電量とアノードバイオフィーム中の *Geobacter* 量を調査した。その結果、最も高い出力を示す塩濃度は 0.1M であり、その際には *Geobacter* が最も多くなった。これは、液中の電解質濃度が高い方が発電には有利であるが、*Geobacter* は淡水性のため 0.1M NaCl 程度までしか増殖できないことによるものと考えられた。この結果は、適度な塩濃度が MFC の出力を向上させるために必要なことを示している^[95]。

(ii) 微生物機能制御法の開発

微生物による発電を安定化および高効率化するために利用可能な添加剤(性能を改善するために廃水に添加する薬剤)の検討を行った。各種添加剤を 1 種のみ加えた模擬工場廃水をカセット電極 MFC に流入させ出力を比較した。結果を図 2-30 に示す。ポリ硫酸鉄が廃水処理用 MFC の出力向上を導く有用な添加剤であることが分かった^[96]。

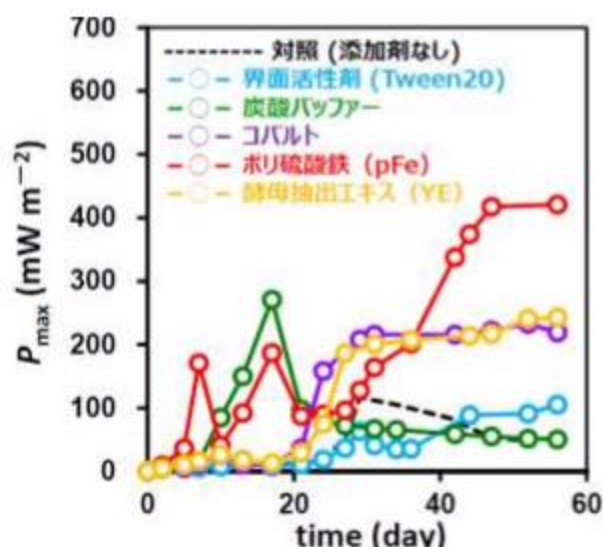


図 2-30 各種添加剤の効果
発電量($P_{\max}$)を継続的に比較。

⑤システム高効率化の検討(成果報告書から：積水化学工業㈱と共同)

(i) スラローム型リアクターの検討

実験室規模(容積1ℓ程度)のスラローム型リアクター²⁵を用いた廃水処理・発電実験を行い、この装置で廃水処理が十分にできることを示した。また、微生物植種源として、廃水処理設備の活性汚泥は利用可能なものであることを示した。

(ii) 汚泥発生量の検討

カセット電極型 MFC を用いた廃水処理実験において発生する汚泥量は活性汚泥槽と比べて約3分の1程度であることを示し、MFC による汚泥削減効果を確認した。

(iii) 膜分離システムとの複合化の検討

MFC 処理水の UF 膜分離への適用性評価を行い、良好な膜ろ過水質と下水処理と同等の透過流束を得た。また、MFC の後段に UF 膜分離装置を付加することで、BOD 除去率や発電性能が向上することを示した。

(iv) 流路・電極配置の検討

アノードにフィンを付加しマクロな比表面積を増加させることで、効率よく廃水と微生物とを接触し、発電性能が向上することを示した。さらに発電性能を効率よく引き出すためのリアクター形状として、平行流型の流路を開発し、槽内の全電極における発電量の均一化を確認した。

²⁵ 廃水を効率よくアノード電極に付着した微生物膜に接触させる構造のリアクター。

⑥実証試験（成果報告書から：積水化学工業(株)と共同）

各要素技術を適用した槽容積 1.2m³ の実証設備の設計・製作を行い、積水化学工業(株)の工場内に設置した。パナソニック(株)が開発したカソードと積水化学工業(株)が開発したアノードとを組み合わせ、実証試験サイズのカセット電極を作製し、実工場廃水を用いた運転・評価を行った。最大で 84% の消費エネルギー削減、活性汚泥法同等の処理性能を確認し、プロジェクトの目標を達成した。

その後、2016 年には NEDO の「省エネルギー型廃水処理デバイス及びシステムの実用化開発」というプロジェクトがスタートし、渡邊・中西らが学術サイドから協力している。

(2)微生物燃料電池の電気産生における *Shewanella* MR-1 の異化代謝・制御システム

MR-1 は電子受容体として MFC における陰極を含む細胞外固体を使うことができる。MFC はバイオマス廃棄物や廃水から発電するので、MR-1 は MFC に於ける発電に含まれる分子システムを明らかにするために広く研究されてきた。高妻²⁶らは細胞膜中のキノン蓄積を細胞外での電子受容体に結合する EET 経路の重要性を示した。また、電気産生は乳酸塩のような電子供与体を酸化する細胞内異化代謝経路や、異化代謝経路や電子移動経路の成分をエンコードする遺伝子表現を制御するシステムにも依存する。加えて最近の結果は、エキソ多糖類のような細胞表面の高分子や電子を動かす機能を持つ分泌物質も電気産生に関わっていることも示している。MR-1 に於ける EET プロセスについて知識が増えているが、MFC に於ける発電に内部、外部細胞分子システム周辺について十分理解することが必要である。MR-1 がどのように電子を効果的に電極に移動し、細胞増殖の電気エネルギーを一定にしているかを研究することが MFC についての生物学的基礎の確立に重要である。MFC 用細菌としての MR-1 について広くレビューした^[97]。

(3)微生物燃料電池における *Geobacter* 菌の機能

Geobacter sulfurreducens は外側細胞膜(OM)や細菌糸の中に大量の c 型シトクロム(c-Cyt)を持つ鉄還元菌であり、微生物燃料電池やバイオレメディエーション(微生物環境修復技術)の研究のモデル微生物である。*Geobacter* が電子を MFC の電極に移動する能力(EET プロセス)に関しては電流産生菌からみの分子メカニズムの研究がなされている。岡本・中村らは、*Geobacter* が OM c-Cyt 内の酸化還元因子として自己分泌フラビンを用いていることを初めて証明した。高感度ボルタンメトリー技術を用いて *Geobacter* EET のレドックスシグナルを生体内で検知した。OM c-Cyt を分泌できない変異体を用い、分光スペクトルと液体クロマトグラフィー(LC-MS)分析で、新しいレドックスシグナルが、減少ヘマを含む OM c-Cyt に伴って、結合リボフラビンであると判定できた。ヘマの酸化還元状態は呼吸からの電子の入りと EET による出との収支を示すので、この結果は EET の分子論的理解に貢献す

²⁶ 高妻 篤史：微生物グループで本プロジェクトに参画。現在東京薬科大学

るだけでなく、微生物が細胞内酸化還元の恒常性として自己分泌リボフラビンを使っていることを証明した^[98]。

(4) 高い微生物電流生成変異株

微生物燃料電池の基礎検討に使用されてきた発電菌は *Shewanella* や *Geobacter* が主であったが、より高い電流産生菌が望まれる。高妻・渡邊らは遺伝子操作での変異検討も行っている。集積培養によるいくつかの変異株はラフな形態で、野生の *Shewanella* MR-1 に比べて特に大きなコロニーを示した。EC-2 株と称する変異株は野生の MR-1 より 90% も高い電流を生成し、S01860 (uvrY) 遺伝子にトランスポゾンが挿入されていると判明した。このトランスポゾンは BarA/UvrY2 成分系調節機能の DNA-結合応答調節をコードしている。しかしながら、S01860 のインフレーム欠失体²⁷ (Δ S01860) は EC-2 と同レベルの電流生成は示さなかった。このことは EC-2 の能力拡大は単に EC-2 や Δ S01860 の破壊によるのではなく、細胞表面多糖類(CPS) システムに関する遺伝子の転写が野生型 MR-1 に比較して減少したことにより、CPS が電流生成に負に影響することを示している。加えて、トランスクリプトーム解析でこれらを含む細胞膜生成に関与する多くの遺伝子が Δ S01860 中の遺伝子と比較して EC-2 中では違っていることも判明した。CPS 生合成や細胞膜生成に関する遺伝子の変異発現は EC-2 株の独特の形態や高電流生成能に繋がっていて、*Shewanella oneidensis* の EET 活性を決定するこれらの遺伝子が重要な役割を果たしていることを示唆している^[99]。

(5) 電気共生型メタン生成の機構と応用

加藤²⁸らは期間中に電流による微生物間電子伝達をモデル共生系で明らかにし、それをメタン発酵系に応用した。その結果、酸化鉄添加系でのみ *Geobacter* 菌の増殖を確認し、菌は鉄の還元ではなくメタン生成菌との電気化学的微生物間電子伝達により増殖に必要なエネルギーを得ていると考えた(電気共生)^[71]。この機構を有機廃棄物や廃水の処理に有効な嫌気性消化技術に応用する検討を続けた。磁鉄鉱のような導電性酸化鉄の粒子が微生物間電子伝達を促進することが知られていて、電気共生は土壌や嫌気性消化装置に於ける中温・好性群による有機酸のメタン生成分解を高めると報告されている。好熱性メタン生成分解に由来する、好熱性メタン生成微生物群への導電性酸化鉄の補給効果を検討した。磁鉄鉱を補給すると、高温状態でのアセテートやプロピオネートからのメタン生成が加速された。また水酸化鉄の補給もプロピオネートからのメタン生成を促進した。微生物群を解析すると磁鉄鉱の補給はメタン生成のアセテート分解培地 (*Tepidoanaerobacter* sp. と *Coprothermobacter* sp. が主である) に於ける菌の分布を大きく変化させていることが分かった。これらから磁鉄鉱の補給は有機酸酸化菌とメタン生成アーキア²⁹の間の電気共生を

²⁷ 遺伝子の翻訳領域から外れている。

²⁸ 加藤 創一郎：微生物グループで本プロジェクトに参画。2011 年より産業技術総合研究所

²⁹ 古細菌。(原核生物、真核生物に次ぐ第三の生物)

引き起こし、高温条件下でもメタン生成を加速することを示している。この結果は効果的に有機物を除去し CH_4 を生成することで好熱性嫌気性消化を操作できる可能性を示す^[100]。有機性廃棄物の分解・メタン生成促進はタンパクあるいは油脂を主に含む食品系模擬排水の分解、メタン生成を活性炭粒子の添加による実験で実証した。

(6) 水田からの電流産生微生物と光合成を組み合わせた田んぼ発電

2008 年に稲の光合成による有機物生産との共生による二者系微生物太陽電池発電 (paddy field MFC : PF-MFC) を発表^[68]して以来、電気生成機構の理解の進展にも伴って性能は大きく改善された。PF-MFC においては、アノードは稲が生育している水田の土壤中に配置される。この際アノードと稲の根が密に接触することが電気生成に重要である。これは稲が光合成由来の有機化合物を根から根圏に放出し、それを土壌微生物が酸化分解することにより発生した電子が電極により回収されるからである。それゆえこのシステムにおける電気生成は稲の光合成量に依存しており、日中は上昇して夜間は減少するといった概日周期が生じる。このため稲の根が貫通しやすいグラファイトフェルトがアノード素材に適している。その厚さを増やすことにより、PF-MFC の出力向上も示され、またアノードを埋める深さも高出力に重要である。カソード素材としてもグラファイトフェルトを用い、これは水中に配置する。触媒としてプラチナを塗布すると出力が増加する。一方カソードが水に沈んで土に覆われると出力が低下するため、浮力を維持するため発砲スチロールの浮きをつけたカソードを用いた。この実験で、最大出力密度が $80\text{mW}/\text{m}^2$ 、最大短絡電流密度が $550\text{mA}/\text{m}^3$ という比較的高い出力を得た^[101]。この数字に基づけば水田面積当たりの最大出力は $200\text{W}/\text{ha}$ に相当すると計算される。環境センサーの稼働には 10mW 程度の電力が必要であることから、稲数株に設置された PF-MFC で環境モニタリング用現地電源がまかなえる。このレベルの電気生成が可能な PF-MFC を設置すれば水田由来のメタン放出を減少させることができるのではないかと期待されている。

2.3 プロジェクト参加研究員の活動状況

橋本研究総括の活動状況を 2.3.1 に、主なプロジェクト参加研究者の活動を 2.3.2 に示した。

2.3.1 橋本研究総括の活動状況

橋本は東京大学大学院工学系研究科教授として、2007 年～2013 年本 ERATO の研究総括を務めたが、並行して 2007 年～2015 年の NEDO プロジェクト「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発」の研究代表者を務め、2012 年～2017 年科研費特別推進研究で「細胞外電子移動を基軸とした生体電子移動論の開拓」のプロジェクトを総括、前記「細胞外電子移動」研究を進展させた。2016 年 1 月には国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) の理事長に就任、また東京大学政策ビジョン研究センター 教授も兼務している。

第 2 次安倍内閣発足に伴い、2013 年より日本経済再生本部に設置された産業競争力会議において唯一の科学者として 10 名の民間議員の一人に任命された。また内閣府総合科学技術会議の 8 名の民間議員の一人としても任命されており、我が国における国家戦略としての科学技術イノベーション政策に重要な役割を担っている。東京大学では総長特別参与・教授として教育界への貢献を継続している。

本プロジェクト推進にあたり、ERATO として適したテーマ、体制を考え抜き、このような異分野領域の組み合わせによるプロジェクト組織を確立し、新学理にまで発展させた。若手研究者の教育にも注力し、東大・橋本研究室からは多くの研究者を輩出しているが、橋本個人の認識は世界で 30 名の教授、うち半分は日本人と語っている。このように、専門領域のみならず教育界に於ける貢献は非常に大きく、産官学連携についての意見も広く発信している³⁰。

2.3.2 参加研究者の活動状況

本プロジェクトは 3 つのグループ制でスタートした。有機高分子材料 G のリーダーの但馬敬介は東京大学工学系研究科橋本研究室の講師として参画した。2011 年准教授、2012 年理化学研究所基幹研究所チームリーダー(創発機能高分子研究チーム)となった。その間、およびその後、さきがけ[太陽光と光電変換機能]研究領域の「光電変換過程の高効率化を目指した有機界面の精密制御」(2011 年～2015 年)、NEDO の分野横断的公募事業若手研究グラント「ナノ構造制御によるポリマー薄膜太陽電池の高効率化」(2011 年～2014 年)研究を進めた。現在も理研において有機太陽電池を志向しているが、(i)電荷分離現象の追求(電子・プロトン移動現象)、有機物でどこまで上げられるか。(ii)混合バルクヘテロ系への理論的アプローチ(混合系の精密制御)などに関心を高めている。

³⁰ オープンイノベーション共創会議(第 3 回)2017 年 3 月 16 日 「組織」対「組織」の産学連携 ～物質・材料研究機構の取組とそこから見える課題～
http://www.mext.go.jp/a_menu/kagaku/open/_icsFiles/afieldfile/2017/03/23/1383509_01.pdf

金属錯体 G は東京大学生産技術研究所の石井和之がグループリーダーでスタートしたが 2010 年に中西周次に交代した。石井は 2012 年生産技術研究所教授となった。中西は継続しながら一時パナソニック(株)に移り、その後 2013 年東大へ、2015 年には大阪大学太陽エネルギー化学研究センター 教授となった。渡邊と共に NEDO の微生物燃料電池プロジェクトの学術面もサポートしている。

同じ金属錯体 G でプロジェクトを進めてきた中村龍平は 2013 年理化学研究所環境資源科学研究センターチームリーダーとなって、2012 年～2016 年、中西・但馬と共に科研費特別推進研究「細胞外電子移動を基軸とした生体電子移動論の開拓」を進展させた。また科研費研究では「多電子輸送制御に基づく生体機能模倣型酸素発生触媒の開発」や「化学・熱・電気エネルギー変換に依存した海底生命圏を支える電子移動論の開拓」などを進めた。この度(2017 年 4 月)、東京工業大学の地球生命研究所(ELSI)の教授を兼務することになった。深海微生物電気化学の次のステップとして地球生命電気化学の深化を目指している。また、学生時代から本プロジェクトで育ってきたと言える岡本章玄は 2013 年に橋本研究室に採用され、2016 年物質・材料研究機構の主任研究員となった。

3 つ目のグループである微生物 G は橋本総括が渡邊一哉を見出し、東京大学先端科学技術研究センターの特任准教授としてプロジェクトのスタート時からグループリーダーを勤めた。2011 年に東京薬科大学生命科学部生命エネルギー工学研究室教授となった。本プロジェクト終了後も 2012 年～2015 年の NEDO「微生物触媒による創電型廃水処理基盤技術開発」の学術面を担当、引き続き NEDO「省エネルギー型廃水処理デバイス及びシステムの実用化開発」についても学術面からサポートしている。同じく微生物 G で研究した加藤創一郎は 2011 年に産総研主任研究員となり、2016 年～2018 年に科研費若手研究で「導電性鉱物を介した電気共生型メタン生成の分子機構および実環境における寄与の解明」を研究中、また 2016 年～2017 年には環境省環境研究総合推進費循環型社会形成推進研究で「電気共生型メタン生成を利用した有機性廃棄物の高効率バイオガス化技術の開発」を実施した。

2.4 第 2 章まとめ

本プロジェクトの論文総数は、期間中 162 報、終了後 106 報の計 268 報である。本プロジェクト期間中論文の総引用数 7659 件に達している。本プロジェクト終了後については 2017 年 11 月 2 日現在の被引用数は 961 件である。

基礎研究に重点を置く ERATO ではあるが、有機高分子材料 G は高効率有機薄膜太陽電池の実用化を目指し、金属錯体 G は人工光合成・酸化還元触媒技術を発展させ、新規電極や新規触媒も見出している。また、細胞外電子移動、そこから深海電気化学へと学術面で新しい世界を創り出した。微生物 G は微生物燃料電池の効率化へ電極やプロセス全般の新技術を追求した。実用に近い分野では特許出願も多く、かつ産業界との連携も実施されている。

また、本プロジェクトの期間中ならびに終了後の研究成果を、従来の技術や知見と対比させて表 2-8 に示した。従来の知見はなく、本プロジェクトが新たな研究分野を創り出し、新たな成果を生み出していることが窺える。

表 2-8 本プロジェクトの成果と競合技術との比較表

有機薄膜太陽電池			
項目	プロジェクト成果	従来の技術・知見	備考
共役系ブロックコポリマーの合成と薄膜中の自発的構造制御	新たな共役系ブロックコポリマー分子デザインによって、単一成分の有機膜から自己組織化によってナノ構造を制御することに成功。電子移動速度も向上した。	ランダムポリマーでは立体規則性がなく電子アクセプター・輸送材料の最適化が必要で、かつ電子移動速度が遅い。	1. 5. 1-(1) 2. 2. 1-(1)
表面偏析単分子膜による有機半導体表面の修飾	可溶化フラレン誘導体にフッ素化アルキル基を導入することによって低表面エネルギーを持たせ、溶液からの塗布中に液膜の表面に偏析させることで、フラレン誘導体薄膜の表面を単分子層で覆い、半導体薄膜のエネルギーレベルなどの特性を変化させる手法を開発。(SSM)	有機層と金属電極の間に金属塩や金属酸化物のようなバッファ層を挿入して、界面での電荷収集効率を高める方法。複雑で膜が作りにくい。	1. 5. 1-(1), (3) 2. 2. 1-(3), (4)
「貼り合わせ」による分子界面の構築と有機太陽電池への応用	ドナー/アクセプター界面の構造に薄い絶縁層を挿入し、太陽電池の電流の低下を抑制しつつ、電圧を向上できることを示した。	フラレンなど限られたアクセプターしか使用できず。	1. 5. 1-(1) 2. 2. 1-(2)
高光電変換効率を示す半導体材料の合成と混合系評価	オリゴ(チエニレンビニレン)側鎖をもったベンゾジチオフェンとチエノピロールジオンのコポリマーで高い短絡電流やFF値を示し、変換効率も10~22%向上。PC71BMブレンド膜において電荷移動や電荷分離を促進。混合系の最高データ。	混合系は薄膜中の運動により構造も変化、安定性が悪い。	1. 5. 1-(2) 2. 2. 1-(5)
人工光合成・酸素還元触媒			
項目	プロジェクト成果	従来の技術・知見	備考
マンガン系酸素発生触媒の電荷不均化:モデルの提唱と・プロトン・電子輸送の制御	MnO ₂ 電極を用いた中性領域における酸素発生反応の立ち上がり電位は不均化によって生成したMn ²⁺ をMn ³⁺ に再酸化する電位で決定される。水分解反応においてはMn ²⁺ -OHとMn ³⁺ -OHの中間にpKaを持つ塩基を導入することでプロトン輸送を制御できる。塩基の導入によるCPCETの制御は生体機能模倣型触媒の開発上重要。	中性領域におけるMn系触媒の活性は極めて低く、反応を駆動させるために過電圧を必要とする	1. 5. 2-(1) 2. 2. 2-(1)
炭素ベース電極触媒(グラフェン触媒)	非金属酸素生成電解触媒として窒素をドーブした炭素物質を開発。欠陥グラフェン電極は硝酸還元触媒として白金系より優れている。	酸素還元反応は各種燃料電池・空気電池のカソード反応として重要。触媒としては白金を使用。希少で高価。	2. 2. 2-(2)
Fe/N共ドーブした芳香族ポリマーによる酸素還元	効果的な酸素還元電極触媒として芳香族ポリマーに鉄・窒素を豊富に共ドーブする方法を検討、Fe(III)-ポリ(o-フェニレンジアミン)を合成、白金系より高活性を得た。		1. 5. 2-(4) 2. 2. 2-(3)
トリアジン構造体からなる酸素還元触媒	多孔質構造を有する架橋性高分子材料である共有結合性トリアジン構造体上に、窒素原子を介して単原子白金を分散担持した酸素還元電極触媒で白金の触媒能を大幅に向上。	知見なし。	2. 2. 2-(4)

細胞外電子移動			
項目	プロジェクト成果	従来の技術・知見	備考
微生物が細胞外へ電子を移動させる機構の解明	電流生成菌のEET過程において、電子伝達外膜シトクロムが分泌型フラビン分子と結合し、これを介して細胞外への電子伝達を行うことを明らかにした。またこの時のプロトンの局在性に着目し、外膜シトクロムが電子と共にプロトンも細胞外へ移動させていることを見出した。	間接経路の証明はあったがすべてを説明できず。	1. 5. 2-(3) 2. 2. 3-(1)
新型電子伝達メディエーターの開発	フェロセン含有生体親和性リン脂質ポリマーを合成、代謝活性や細胞生存性を減少させず細胞膜透過性、及び生体親和性を示し、微生物細胞質内から電極への電子伝達を媒介する機能をもつことを確認した。	メディエーター機能が解明できず。	2. 2. 3-(1)
概日リズムと細胞外電子移動	シアノバクテリアにおいて電子伝達ポリマーによりプラストキノンのレドックス状態を電気化学的に24時間周期で変調し代謝プロセスを制御することで光照射や遺伝子操作によらない概日時計の制御および電気化学的計測に成功した。	現実的知見なし。	2. 2. 3-(1)
発電菌が発電時に発酵	<i>Shewanella</i> 発電菌を用いて、発電時に発酵反応が起こっていることを明らかにした。EETにおいてプロトン移動が律速過程になっていることが分かった。	発電菌は呼吸反応で発電すると考えられてきた。	2. 2. 3-(1)
硫化物による長距離電子輸送系の解明	<i>Shewanella</i> には長距離EETで、細胞外で生成する金属FeSを利用し、外膜シトクロムの機能を補完能力がある。多くの微生物の硫黄豊富な無酸素環境に於ける長距離EETの可能性を拡大することを示した。	知見なし。	2. 2. 3-(2)
微生物金属腐食現象の解明	強い鉄腐食微生物IS5が、電子キャリアとして電気化学的に生成した水素を消費することなく、スズをドーパした酸化インジウム電極から電子を引きぬくことができることを明らかにした。IS5の正極反応には水素は不要であり直接電子を引いて、嫌気性鉄腐食を促進することを示唆している。	現象のみ。機構解明なし。	2. 2. 3-(3)
電気で生きる微生物を特定	鉄イオンをエネルギー源として利用する化学合成細菌 <i>A. ferrooxidans</i> は微弱な電位差を利用しながら生きる電気合成生物で鉄イオンの他に電気をエネルギー源として利用し増殖する。これは電気が地球上の食物連鎖を支える第3のエネルギーであることを示すと同時にCO ₂ の固定反応に関わる微生物代謝の多様性を示す。深海底に広がる電気生態系を調査する上で重要な知見である。	知見なし。	2. 2. 3-(4)
海底熱水域における電気化学的炭素固定及び生命起源との関わり	FeS堆積物の電極触媒によるCO ₂ 還元をエネルギー論的に調査、CO ₂ 還元の潜在的に依存する活性は熱水中におけるH ₂ によるCO ₂ の還元が強い吸エルゴン電子移動反応であって天然のプロトン推進力が熱水噴出孔を横切って達成される。	知見なし。	1. 5. 2-(2) 2. 2. 3-(5)
人工チムニーを用いた海底発電	人工熱水噴出孔を使って発電に関する実験と観測を実施。熱水-海水燃料電池とは、電動機器を熱水側の電極と海水側の電極の間に電線でつなぐだけのシンプルな構造で、深海底での発電によってLEDライトを点灯させることに成功した。この熱水噴出孔が持つ化学エネルギーの潜在能力は2.6kWと試算されており電極の大きさ・構造・素材などを工夫すれば大きな電力を取り出す事が可能。	知見なし。	2. 2. 3-(5)

深海発電現象の証明	沖縄トラフの槍ヶ岳マウンドと名付けられた熱水鉱床表面の酸化還元電位の現場計測を行い熱水噴出孔分子の拡散にのみに依存すると考えられていた深海のエネルギー・物質循環が鉱床中の電流を介しても起こることを明らかにした。	知見なし。	2. 2. 3-(5)
地殻鉱物熱電材料として機能	深海熱水噴出孔から得た天然黄銅鉱、 $\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ が直接熱発電で低抵抗率は半導性を示し大きな熱電力と高出力因子が低い x の範囲で見られた。熱電エネルギー生成と地殻に豊富な天然鉱物による電子/ホールの伝達調節の実現可能性を示した。	原因としての水素が言われてきた。	2. 2. 3-(5)-③
微生物燃料電池の効率化			
項目	プロジェクト成果	従来の技術・知見	備考
微生物触媒による創電型 廃水処理基盤技術開発	アノード電極については、ステンレスメッシュに導電性コーティングを施した材料について微生物の付着性を評価したところ非常に良好であることを確認した。その材料について量産化プロセスを検討し、実証試験用のアノード電極を作成した。微生物制御技術の開発では、微生物の発電に影響を与える因子の検討を行い、燐酸バッファ・炭酸バッファ・ポリ鉄などの添加剤で出力が改善することを確認した。効率化システムの開発では、本システムによる廃水処理時の汚泥発生量を従来の活性汚泥法と比較して評価した。その結果、汚泥発生量は廃水の濃度や種類にも拠るが活性汚泥法の3分の1〜4分の1であった。実証試験については、設計に先立ち大サイズの電極を用いた中型リアクタ (20L) を用いてスケールアップによる問題点を検証し、集電性・電極間の絶縁性、スぺーサの通気性、立ち上げ条件など改良を加えた。その結果に基づき実証試験用の電極カセットを設計・製作した。積水化学H工場にその電極カセットを搭載した実証試験用の廃水設備 (1m^3) を設置し、運転を開始した。発電量としては、省エネ80%を達成するのに必要な $100\text{mW}/\text{m}^2$ を短期間ではあるが確認した。	微生物細胞から電極への電子伝達効率が十分ではない。各種有効策も長続きしない。発電効率が低い、プロセスの安定性が低い。電気コストの問題。	1. 5. 3-(1) 2. 2. 4-(1)
<i>Shewanella</i> MR-1の電流 産生システムの解明	細胞膜中のキノン蓄積を細胞外での電子受容体に結合するEET経路の重要性を示し、MR-1がどのように電子を効果的に電極に移動し、細胞増殖の電気エネルギーを一定にしているかを研究することがMFCについての生物学的基礎の確立に重要であることなどMFC用細菌としてのMR-1について広くレビューした。	機構が解明されず。	1. 5. 3-(4) 2. 2. 4-(2)
MFCにおける <i>Geobacter</i> 菌 の機能	<i>Geobacter</i> がOM c-Cyt内の酸化還元因子として自己分泌フラビンを用いていることを初めて証明、微生物が細胞内酸化還元の恒常性として自己分泌リボフラビンを使っていることを証明した。	電流産生菌からみの分子メカニズムの研究がなされていた。	2. 2. 4-(3)
高い微生物電流生成変異株	集積培養によるいくつかの変異株EC-2は野生のMR-1より90%も高い電流を生成し、S0 1860 (uvrY) 遺伝子にトランスポゾンが挿入されていると判明した。EC-2の能力拡大は細胞表面多糖類 (CPS) システムに関する遺伝子の転写が野生型MR-1に比較して減少したことにより、CPSが電流生成に負に影響することを示している。	知見なし。遺伝子操作の影響は？	1. 5. 3-(1) 2. 2. 4-(4)

電気共生型メタン生成の機構と応用	メタン発酵系において酸化鉄添加系でのみ <i>Geobacter</i> 菌の増殖を確認した。菌は鉄の還元ではなくメタン生成菌との電気化学的微生物間電子伝達により増殖に必要なエネルギーを得ている(電気共生)。磁鉄鉱の補給はメタン生成のアセテート分解培地に於ける菌の分布を大きく変化させている。有機酸酸化菌とメタン生成アーキアの間の電気共生を引き起こし高温条件下でもメタン生成を加速する。この結果は効果的に有機物を除去しCH ₄ を生成することで好熱性嫌気性消化を操作できる可能性を示す。	菌のエネルギーは鉄からでは？	2. 2. 4-(5)
田んぼからの電流産生微生物と光合成を組み合わせた田んぼ発電	稲の光合成による有機物生産との共生による二者系微生物太陽電池発電(PF-MFC)を発表、電気生成機構の理解の進展にも伴って性能は大きく改善した。稲が光合成由来の有機化合物を根から根圏に放出し、それを土壌微生物が酸化分解することにより発生した電子が電極により回収される。検討を進めた結果、水田面積当たりの最大出力は200W/haに相当すると計算できる。	夢を与える話題だが、現実性はどうか。発電量の見定め。	1. 5. 3-(5) 2. 2. 4-(6)

第 3 章 プロジェクト成果の波及と展望

3.1 科学技術への波及と展望

本プロジェクトは橋本研究総括の「既存のエネルギー技術の枠組みから飛び出し、新しい学問領域を作り出す」という強い意欲によって進められた。その結果、個々のグループの学術面での進展に加えて、細胞外電子移動や深海微生物電気化学といった異分野統合の成果と言える新しい学理や学問領域を創り出すことに成功、科学技術の進展に寄与している。

本プロジェクトの期間中、終了後についての論文を有機薄膜太陽電池、人工光合成・錯体触媒、EET、深海電気化学、微生物・燃料電池に分類してみた(重複分類もカウントした)。結果は表 3-1 のようになる。図 3-1 に論文数の変化、図 3-2 に被引用数の割合を示した。終了後に人工光合成・錯体触媒ならびに EET 関連の比率が大きくなっている。また、本プロジェクトで生まれた深海電気化学が次第に増加していて、本プロジェクトが新たな流れを創り出したことが分かる。

表 3-1 各成果分類の論文数と総被引用数(DB: Scopus 検索日: 2017 年 11 月 2 日)³¹

	期間中				終了後			
	論文数		総被引用数		論文数		総被引用数	
有機薄膜太陽電池	65	39.4%	3,869	49.2%	25	21.9%	204	20.6%
人工光合成・錯体触媒	14	8.5%	1,020	13.0%	21	18.4%	251	25.3%
EET	22	13.3%	757	9.6%	27	23.7%	217	21.9%
深海電気化学	3	1.8%	65	0.8%	3	2.6%	58	5.8%
微生物・燃料電池	61	37.0%	2,155	27.4%	38	33.3%	262	26.4%
総数	165		7,866		114		992	

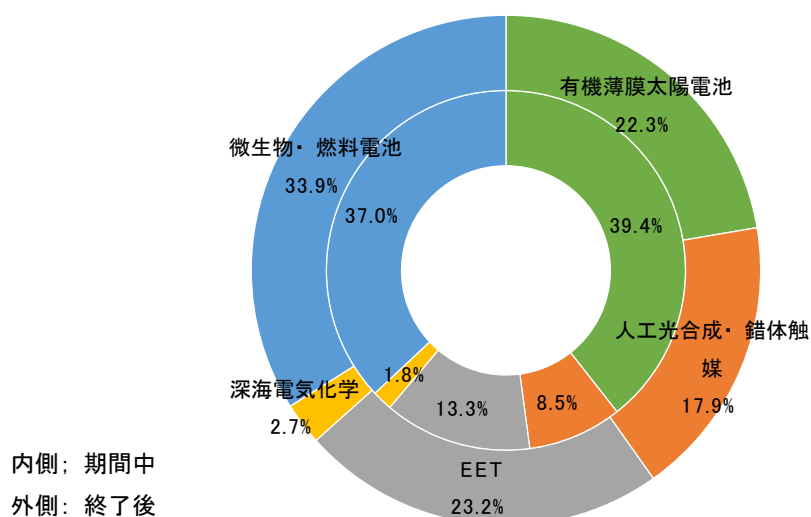


図 3-1 本プロジェクト期間中、終了後の各分野の論文数の割合
(DB: Scopus 検索日: 2017 年 11 月 2 日)

³¹ 分類の任意性から重複するものは複数カウントしている。

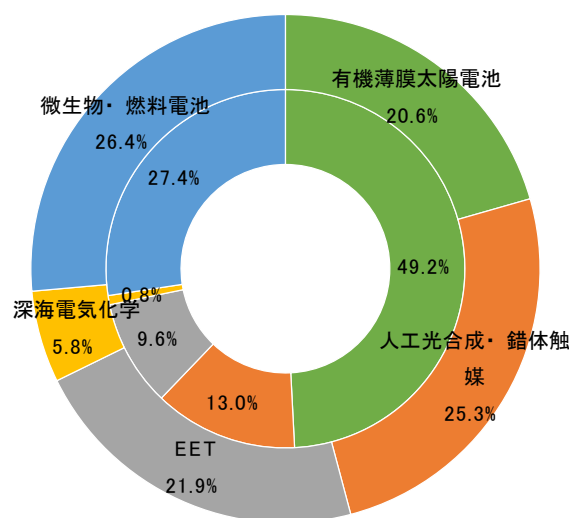


図 3-2 本プロジェクトの期間中、終了後の各分野の被引用数の割合
(DB : Scopus 検索日 : 2017 年 11 月 2 日)

3. 1. 1 学術的な新発見や発明による科学技術への波及

(1) 自然の深海熱水域に於ける天然で広範囲の発電³²

深海熱水噴出域の熱水鉱床表面の酸化還元電位の現場計測を行い、分子の拡散にのみ依存すると考えられていた深海のエネルギー・物質循環が、鉱床中の電流を介しても起こることが明らかになった。空間的にもメカニズム的にも考え方を拡張する必要が生じ、今後理解が進むことで様々な分野への応用や展開が期待できる^{[90]-[92]}。

(2) 電気で生きる微生物を特定³³

化学合成細菌 *A. ferrooxidans* が微弱な電位差を利用しながら増殖する電気合成生物であることを示した。電気が光と化学物質に続く地球上の食物連鎖を支える第 3 のエネルギーであることを示すと同時に、CO₂ の固定反応に関わる微生物代謝の多様性を示している^[89]。

(3) 「発電菌」が発酵反応によって発電していることを発見³⁴

³² JAMSTEC・理研プレスリリース「海底から噴出する熱水を利用した燃料電池型発電に成功～深海における自律的長期電力供給の可能性～」2013 年 9 月 3 日

http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20130903/

JAMSTEC・理研プレスリリース「深海熱水系は「天然の発電所」深海熱水噴出孔周辺における自然発生的な発電現象を実証 ～電気生態系発見や生命起源解明に新しい糸口～」2017 年 4 月 28 日

http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20170428/

³³ 東大プレスリリース「電気で生きる微生物を初めて特定 ―微生物が持つ微小電力の利用戦略―」2015 年 9 月 24 日 http://www.t.u-tokyo.ac.jp/shared/press//data/20150925_hashimoto.pdf

³⁴ NIMS プレスリリース「発電菌が発電時に発酵していることを発見～微生物燃料電池と高効率な物質・材料生産を両立する技術への応用に期待～」2017 年 7 月 13 日

<http://www.nims.go.jp/news/press/2017/07/201707130.html>

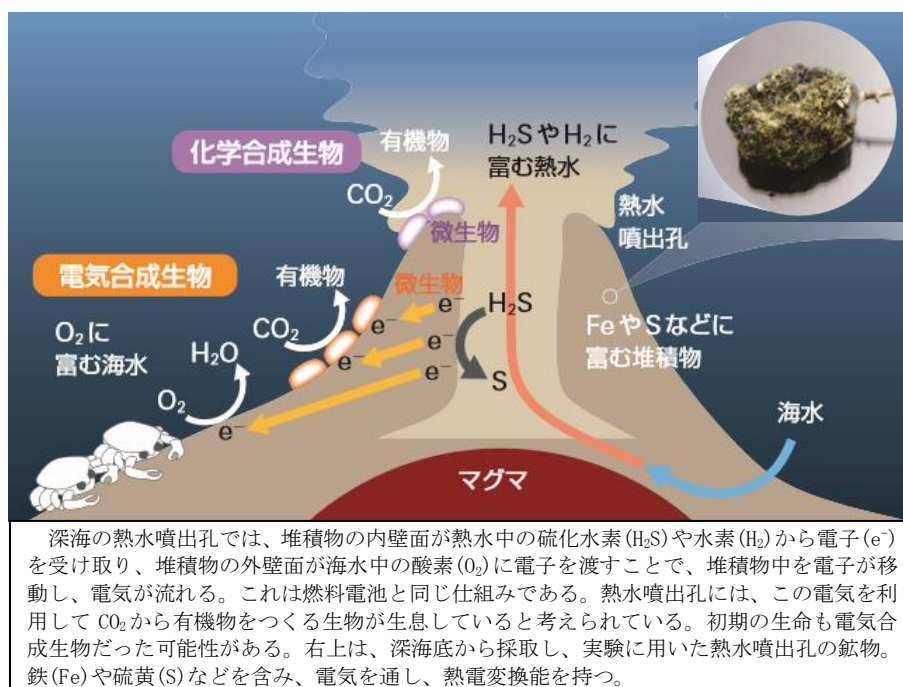
発電菌の「発酵的呼吸」を発見、新しいタイプの代謝を行っていることを明らかにした。加えてプロトン移動が律速過程になっていることが分かり、今後新しい物質生産技術への展開が可能である^[86]。

3.1.2 新規な理論や概念の提唱

(1) 新しい学理の進展

有機薄膜太陽電池のブロックコポリマー内での電子移動および第三成分の寄与など、高分子界面の電子移動が変換効率に大きく関連すること、人工光合成における酸素還元電極での電子移動の重要性の把握、微生物燃料電池のアノード上に於ける電子移動論などから、共通の新分野として「細胞外電子移動(EET)」を拡大させ、その統一的理解により、微生物が細胞外へ電子を移動させる機構の解明まで進めた。物理化学、有機化学、電気化学、微生物化学などの融合分野になっている。

光エネルギーと生物を考える流れの一環として「光のない場所に於ける生物」にも注目、深海に於ける微生物が電気で生きているという仮説から「深海微生物電気化学」とも呼べる新領域を進展、電気で生きる(増殖する)微生物を実証するとともに、深海での発電も実証し、深海がある種の微生物燃料電池を構成していることを証明した。これは「電気合成微生物生態系」という新しい学理を生んだといえる。この EET から深海発電、そして生命進化に至る下図の解説を中村が RIKEN NEWS でレビューしている³⁵。



³⁵ RIKEN REVIEW 2016 March

(2)細胞外電子移動(EET)の解明³⁶

EET という概念そのものは本プロジェクト以前から知られてはいたが、それを微生物による電流生成やその機構に応用したのは新しい。それが新学理をも生もうとしている。

電流産生菌において、電子伝達外膜シトクロムが分泌型フラビン分子と結合し、これを介して細胞外への電子伝達を行うことを明らかにした。またこの際のプロトンの局在性に着目し、外膜シトクロムが電子と共にプロトンも細胞外へ移動させていることを見出した^[82]。

また、ポリスルフィド還元酵素が EET 反応において外膜シトクロムの機能を補完していて、多くの微生物の硫黄豊富な無酸素環境に於ける長距離 EET の可能性を拡大することも明らかとなった^[87]。

3.1.3 新たな研究領域や研究の潮流の形成

前項の EET や、深海微生物電気化学などが、新しい潮流を創り出している。2016 年 7 月 20 日に JST と日本微生物生態学会の協賛で開催された「超循環型社会の創出に向けた微生物電気化学イノベーションワークショップ」のポスターを(資料)に示す。この日のプレゼンター10 人中、6 人(橋本、中西、中村、岡本、渡邊、加藤)は本プロジェクトの推進者であり、K. Nealsen、山本、石井は近い関係者であって、このワークショップそのものが本プロジェクトからの派生分野発表会のようなものである。人材育成を含めた本プロジェクトの成果を示す出来事である。

また、それぞれのグループ、領域も本プロジェクトの成果を進展させ、領域を拡大している。本プロジェクトが創出した潮流と言えよう。

(1)有機薄膜電池分野の進展³⁷

新たな共役系ブロックコポリマー分子デザインによって、単一成分の有機膜から自己組織化によってナノ構造を制御することに成功。電子移動速度も向上。また可溶化フラーレン誘導体にフッ素化アルキル基を導入することにフラーレン誘導体薄膜の表面を単分子層で覆い、半導体薄膜のエネルギーレベルなどの特性を変化させる手法を開発、有機分子のみによる薄膜太陽電池の実現性を提起している。

(2)人工光合成・酸素還元触媒の進展³⁸

³⁶ S/JN News「東大、生きた微生物が電気エネルギーを作り出す機構解明。従来モデルの 1000 倍以上の効率で電気生産可能」2013 年 4 月 10 日

<http://sustainablejapan.net/?p=3970>

³⁷ JST・東大プレスリリース「界面の構造や性質を制御し、有機薄膜太陽電池の電圧を大幅に向上」2011 年 5 月 16 日 <http://www.jst.go.jp/pr/announce/20110516/>

JST・理研プレスリリース「有機薄膜太陽電池の界面構造制御により電圧向上と電流維持の両立に成功」2013 年 10 月 22 日 <http://www.jst.go.jp/pr/announce/20131022/index.html>

マンガン系酸素発生触媒の電荷不均化モデルの提唱と、プロトン・電子輸送の制御の理解を深め、中間体 Mn^{3+} イオンの制御の重要性を指摘した。また欠陥グラフェン、Fe/N ドープ芳香族ポリマー、共有結合性トリアジン構造体などの酸素還元触媒が白金系より優れる可能性があることが示された。

(3) 新型電子伝達メディエーターの発明

新型電子伝達メディエーターとしてフェロセン含有生体親和性リン脂質ポリマーを合成し、光合成細菌シアノバクテリアがプラストキソンのレドックス状態を 24 時間周期で変調し代謝プロセスを制御できることを示した。光照射や遺伝子操作によらない概日時計の制御ができる。

(4) 深海微生物電気化学

JAMSTEC との共同で①深海熱水鉱床における Ni 含有硫化鉄による電気化学的 CO_2 還元、②人工チムニーを用いた海底発電、③深海熱水噴出孔からの天然黄銅鉱における熱電発電と深海発電現象を実証してきた。同時に光の届かない深海に生物が存在することから光エネルギー、化学エネルギーに次ぐ第三のエネルギー源としての電気エネルギーを仮定、電気増殖する微生物も発見した。

(5) 燃料電池電極の微生物制御技術³⁹

創電型廃水処理技術のアノード微生物・電極材、カソードなどを研究。工場廃水の主要汚濁物質の分解及び発電に関与するのは *Geobacter* 属細菌であることを示した。また、微生物機能制御法としてポリ硫酸鉄が有用な添加剤であることが分かった。

(6) 高い微生物電流生成変異株

遺伝子操作での遺伝子変異部を検討し、EC-2 株が高い電流産生を示した。その独特の形態や高電流生成能を解析した^[86]。

(7) 電気共生型メタン生成の機構と応用

電流による微生物間電子伝達をモデル共生系で明らかにし、それをメタン発酵系に応用した。磁鉄鉱の補給は有機酸酸化菌とメタン生成アーキアの間の電気共生を引き起こし、高温条件下でもメタン生成を加速することを示している。

³⁸ 理研・ソウル大プレスリリース「人工マンガン触媒の水分解経路を可視化—触媒の合理的な設計には Mn^{3+} の安定化が鍵—」2017 年 1 月 19 日 http://www.riken.jp/pr/press/2017/20170119_2/
大阪大学プレスリリース「白金使用量を約 80%削減した燃料電池の電極を開発」2016 年 9 月 20 日
http://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2016/20160920_1

³⁹ 「バイオインダストリー」4月号(2013年)

(8) 水田からの電流産生微生物と光合成を組み合わせた田んぼ発電

各種条件の最適化により発電能力を明確にした。

3.1.4 科学技術への波及のまとめと展望

本プロジェクトは異分野融合を念頭に新しい分野を創生することを念頭にスタートした。有機化学、物理化学、微生物化学、電気化学などの研究者達が情報交換しながら進展させた成果が、大きな成果となった。各メンバーにインタビューしても、一様にこの研究活動で得られた大きな刺激を口にしていた。橋本研究総括の初期のアイデアと計画が、大きな流れを創り出した。

今後、深海微生物電気化学は勿論のこと、医療や生物分野など広い分野の現象を、EET を始めとする電子移動論で解析しようとする研究分野が拡大していくと思われる。

超循環型社会の創出に向けた 微生物電気化学 イノベーションワークショップ

**参加
無料**

事前登録制

平成28年 7月20日(水)

10:00~17:25 (開場9:30)

東京大学弥生講堂 一条ホール (東京都文京区弥生 1-1-1)

<http://www.jamstec.go.jp/j/pr/event/electromicrobiology/>

近年、電極と直接電子のやり取りができる「電気微生物」が発見された。産業廃棄物などの経済的な価値のない物質から発電をする「発電菌」や、水や空気(CO₂)・ミネラルなどの地球にありふれた物質から物質生産が可能な「電気合成菌」と呼ばれる微生物だ。地球上、最もエコな微生物生態系の代謝システムを利活用できれば、水・炭素・エネルギーなどの流動性を促進し、地球環境にやさしい「超循環型社会」の創出につながるかもしれない。本ワークショップでは、「電気とバイオ」に関する最新の知見を共有し、産学官が連携した微生物電気化学イノベーションの研究開発課題とその展望について議論を行う。

●協賛: 科学技術振興機構(JST)
日本微生物生態学会

●後援: 文部科学省

●お問い合わせ先(ワークショップ事務局)

国立研究開発法人海洋研究開発機構 海洋科学技術イノベーション推進本部
TEL: 046-867-9210
Email: electromicrobiology@jamstec.go.jp

プログラム

09:30~10:00	開場・受付
10:00~10:05	主催者挨拶 平 朝彦 (海洋研究開発機構 理事長)
10:05~10:10	来賓挨拶 戸谷 一夫 (文部科学省 文部科学審議官)
10:10~10:20	総合司会・開催趣旨説明 稲垣 史生 (海洋研究開発機構 高知コア研究所 研究所長代理)
10:20~11:00	基調講演 「Power of microbes - innovation by electromicrobiology」(言語: 英語) Kenneth H. Nealson (カリフォルニア大学, Department of Earth Science, Wrigley Professor)
11:00~11:20	「発電菌を使ったバイオプロセス」 渡邊 一哉 (東京薬科大学 生命科学部 教授)
11:20~11:40	「電気共生・導電性粒子を介した異種微生物間電子授受反応」 加藤 創一郎 (産業技術総合研究所 生物プロセス研究部門 研究員)
11:40~12:00	「膜タンパク質を介した微生物電子輸送機構」 岡本 章玄 (物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 ナノ界面エネルギー変換グループ 主任研究員)
12:00~13:30	休憩
13:30~14:10	特別講演 「イノベーション実現に向けた微生物電気化学への期待」 橋本 和仁 (物質・材料研究機構 理事長)
14:10~14:30	「電子伝達ポリマーによる生細胞代謝制御」 中西 周次 (大阪大学 太陽エネルギー化学研究センター 教授)
14:30~14:50	「微生物群集内の電子輸送メカニズム」 石井 俊一 (海洋研究開発機構 海底資源研究開発センター 地球生命工学研究グループ 研究員)
14:50~15:10	「海洋における生物電気化学: 深海調査と環境診断」 中村 麗平 (理化学研究所 環境資源科学研究所 生体機能触媒研究チーム チームリーダー)
15:10~15:30	「地球生命電気化学の理想の実験場: 深海熱水発電モデル」 山本 正浩 (海洋研究開発機構 深海・地殻内生物圏研究分野 研究員)
15:30~15:50	「地中貯留CO ₂ の微生物利用メタン変換技術」 前田 治男 (国産石油開発株式会社 技術本部 技術研究所 シニアコーディネーター)
15:50~16:00	休憩
16:00~17:20	パネルディスカッション モデレータ 前田 裕子 (総合海洋政策本部 参与/海洋研究開発機構) パネリスト 原山 重明 (中央大学 理工学部 生命科学科 教授) 渡邊 一哉 (東京薬科大学 生命科学部 教授) 岡津 弘明 (日揮株式会社 プロセス技術本部 本部長スタッフ) 竹内 真幸 (清水建設株式会社 コーポレート企画室 次世代リサーチセンター 海洋未来都市プロジェクト プロジェクトリーダー) 上野 嘉之 (鹿島建設株式会社 技術研究所 地球環境・バイオグループ 上席研究員) 石井 俊一 (海洋研究開発機構 海底資源研究開発センター 地球生命工学研究グループ 研究員)
17:20~17:25	閉会挨拶 東 垣 (海洋研究開発機構 理事)

●お問い合わせ先(ワークショップ事務局)

国立研究開発法人海洋研究開発機構 海洋科学技術イノベーション推進本部
TEL: 046-867-9210
Email: electromicrobiology@jamstec.go.jp

3.2 社会経済への波及と展望

3.2.1 クリーンエネルギー分野への波及と応用

本プロジェクト終了後、微生物燃料電池は2度のNEDOの「創電型廃水処理技術開発」プロジェクトで、実用化研究が進められている。積水化学工業㈱ではパイロット設備を建設し、すでに経済性評価の段階である。また、パナソニック㈱は電極を始めとする構成部品についての最適化実用化を進めている⁴⁰。

有機薄膜太陽電池については多くの新しい発明を続け、実用化可能な領域まで来ていると考えられるが、同じ概念で進められてきたペロブスカイト型の方が変換効率の面では優れている。ただし、同型についても有機金属使用の問題を内包していて一層の最適化検討が求められている。純有機化合物系が求められれば、注目されるだろう。また、ここで得られた知見は有機薄膜半導体基礎技術として有機EL、電界効果トランジスタ等への応用が期待される。

深海発電や田んぼ発電は実社会の電源となるにはまだまだ基礎的な段階であるが、ローカルな環境センサー用電源としてのレベルであれば応用可能で、関心を持つ企業もある。

3.2.2 化学合成分野への波及と応用

安価な汎用酸素発生触媒としてMn触媒の可能性を高めた^[88]。また、炭素系、Fe/Nドーブ系などの電極触媒は汎用白金触媒の代替として期待される^{[89]–[92]}。

微生物電気合成の目標の一つとしての有用物合成についてはこれからの進展が期待されるが、電気共生型メタン生成についてはタンパク質あるいは油脂を主に含む食品系模擬排水の分解などへの応用が可能である^[100]。

発電菌が発酵反応で発電したことから発酵的呼吸代謝を利用し発電しながら新しい物質を生産する技術への展開も期待される^[86]。

3.2.3 医療分野などへの波及と応用

「細胞外電子移動を起こさせるポリマー」に細胞膜透過性、及び生体親和性が共に認められ、微生物細胞質内から電極への電子伝達を媒介する機能に注目されている。人細胞への応用で医療分野に適用できる。また、シアノバクテリアの概日時計制御の結果から、生体の概日リズム機能の制御の可能性が明らかになり睡眠障害対策などへの応用が検討されている^{[84], [85]}。

また天然黄銅鉱の熱電現象や微生物金属腐食などについても原理解明から、応用・対策へと発展していくことが期待されている^{[93], [88]}。

3.2.4 社会への貢献

本プロジェクトの事後評価(最終評価)報告書が、「本プロジェクトが、戦略目標「環境負荷を最大限に低減する環境保全・エネルギー高度利用の実現のためのナノ材料・システム

⁴⁰ 「バイオインダストリー」 4月号(2013年)

の創製」に資する十分な成果が得られたものと評価する。」と認めたように終了時点でも大きな成果を見せたが、それ以降の状況は前記したごとく、新しい学理創生を含む科学研究技術分野の発展と進行、さらに実用化に向けても多くの分野で進展を見せ、正に橋本研究総括がプロジェクトスタート時に掲げた「新たなエネルギー変換技術、特に光エネルギーの獲得法を開発し、人類・社会に貢献する」という目標を、達成あるいはそれ以上に進展させた。

加えて本プロジェクトは教育面での貢献も大きい。プロジェクトメンバーとして参画した研究者の多くが各学会で活躍していると同時に、このプロジェクトの内容が橋本を通して広く喧伝され、子供たちに科学に対する夢を与えている。

[科学技術教育への貢献]

①高等学校教科書「科学と人間生活」(第一学習社):微生物燃料電池の解説

②橋本和仁著書:「田んぼが電池になる！」(ウエッジ):微生物太陽電池周辺

3.2.5 メディアを介した研究成果の発信(光触媒関係は除く)

(2012年までの記事情報はプロジェクト終了報告書参照。)

東京薬科大と東大、積水化学(株)、パナソニック(株)、カセット電極で微生物燃料電池の廃水処理性能が実用レベルに	2013/6/17	日経バイオテク
理研など、有機薄膜太陽電池の電流維持し電圧上昇	2013/10/24	化学工業日報
マンガン触媒で水分解、理研など、水素や燃料を効率製造	2014/7/8	日経産業新聞
中性子から電子を取り出す「人口マンガン触媒」開発	2014/7/18	科学新聞
「発電菌」で廃水処理	2015/8/25	日経産業新聞
電気を食べて生きる細菌発見ー理研・東大、電気合成生物の仕組み解明へ	2015/10/1	日刊工業新聞
社会全体を見据えた材料研究進めるー物材機構・橋本理事長	2016/1/21	日刊工業新聞
インタビュー/物材機構理事長の橋本和仁氏「基礎と応用“一人二役”貫く」	2016/2/12	日刊工業新聞

3.2.6 社会経済への波及のまとめと展望

橋本研究総括はプロジェクトスタート時に、「化石燃料の大量消費」に基づく繁栄と、それに伴う「環境汚染」ならびに「地球温暖化(CO₂問題)」という負の側面を認識し、それを解決する「生活環境保全型の科学技術の構築」を目指すべきと主張、エネルギー面での太陽エネルギーと生物エネルギーを柱としてテーマ設定した。期間中にその流れの一環として出てきた電子移動論から、もう一つの電気エネルギーが地球や生物を取り巻くエネルギー環境の柱になると示唆した。本プロジェクトの終了後の5年の間にこの分野は暗黒の深海に広がり、今や生命の起源論にまで広がろうとしている。個々のテーマ一つ一つの進展は勿論、プロジェクト全体の成果として新しい学理を創生したと評価されることを期待する。

【引用文献】

- [1] Zhang Y., Tajima K., Hirota K., Hashimoto K., “ Synthesis of all-conjugated diblock copolymers by quasi-living polymerization and observation of their microphase separation” , *Journal of the American Chemical Society*, 130(25), 7812 (2008).
- [2] Zhang Y., Tajima K., Hashimoto K., “ Nanostructure formation in poly(3-hexylthiophene-block- 3-(2-ethylhexyl)thiophene)s” , *Macromolecules*, 42(18), 7008 (2009).
- [3] Miyanishi S., Zhang Y., Tajima K., Hashimoto K., “ Fullerene attached all-semiconducting diblock copolymers for stable single-component polymer solar cells” , *Chemical Communications*, 46(36), 6723 (2010).
- [4] Miyanishi S., Zhang Y., Hashimoto K., Tajima K., “ Controlled synthesis of fullerene-attached poly(3-alkylthiophene)-based copolymers for rational morphological design in polymer photovoltaic devices” , *Macromolecules*, 45(16), 6424 (2012).
- [5] Yamamoto S., Yasuda H., Ohkita H., Benten H., Ito S., Miyanishi S., Tajima K., Hashimoto K., “Charge generation and recombination in fullerene-attached poly(3-hexylthiophene)-based diblock copolymer films” , *Journal of Physical Chemistry C*, 118(20), 10584 (2014).
- [6] Nishizawa T., Tajima K., Hashimoto K., “ Supramolecular formation of fibrous nanostructure in donor-acceptor dyad film” , *Journal of Materials Chemistry*, 17(23), 2440 (2007).
- [7] Nishizawa T., Tajima K., Hashimoto K., “ The effect of crystallinity in donor groups on the performance of photovoltaic devices based on an oligothiophene-fullerene dyad” , *Nanotechnology*, 19(42), 424017 (2008).
- [8] Nishizawa T., Lim H.K., Tajima K., Hashimoto K., “ Highly uniaxial orientation in oligo(p-phenylenevinylene) films induced during wet-coating process” , *Journal of the American Chemical Society*, 131(7), 2464 (2009).
- [9] Nishizawa T., Lim H.K., Tajima K., Hashimoto K., “ Efficient dyad-based organic solar cells with a highly crystalline donor group” , *Chemical Communications*, 45(18), 2469 (2009).
- [10] Izawa S., Hashimoto K., Tajima K., “ Morphological stability of organic solar cells based upon an oligo(p-phenylenevinylene)-C 70 dyad” , *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(46), 16138(2012).
- [11] Izawa S., Hashimoto K., Tajima K., “ Efficient charge generation and collection in organic solar cells based on low band gap dyad molecules” , *Chemical Communications*, 47(22), 6365 (2011).
- [12] Izawa S., Hashimoto K., Tajima K., “ Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of diketopyrrolopyrrole-oligothiophene/fullerene dyads” , *Synthetic Metals*, 162(24), 2201(2012).
- [13] Wei Q., Nishizawa T., Tajima K., Hashimoto K., “ Self-organized buffer layers in organic solar cells” , *Advanced Materials*, 20(11), 2211 (2008).
- [14] Yamakawa S., Tajima K., Hashimoto K., “ Buffer layer formation in organic photovoltaic cells by self-organization of poly(dimethylsiloxane)s” , *Organic Electronics: physics, materials, applications*, 10(3), 511 (2009).
- [15] Zhou E., Nakamura M., Nishizawa T., Zhang Y., Wei Q., Tajima K., Yang C., Hashimoto K., “ Synthesis and photovoltaic properties of a novel low band gap polymer based on N-substituted dithieno[3,2-b:2' 3' -d]pyrrole” , *Macromolecules*, 41(22), 8302 (2008).

- [16] Zhou E., Yamakawa S., Tajima K., Yang C., Hashimoto K., “ Synthesis and photovoltaic properties of diketopyrrolopyrrole-based donor-acceptor copolymers”, *Chemistry of Materials*, 21(17), 4055 (2009).
- [17] Zhou E., Yamakawa S., Zhang Y., Tajima K., Yang C., Hashimoto K., “ Indolo[3,2-b]carbazole-based alternating donor-acceptor copolymers: Synthesis, properties and photovoltaic application”, *Journal of Materials Chemistry*, 19(41), 7730 (2009).
- [18] Zhou E., Wei Q., Yamakawa S., Zhang Y., Tajima K., Yang C., Hashimoto K., “ Diketopyrrolopyrrole-based semiconducting polymer for photovoltaic device with photocurrent response wavelengths up to 1.1 μm ”, *Macromolecules*, 43(2), 821 (2010).
- [19] Zhou E., Tajima K., Yang C., Hashimoto K., “ Band gap and molecular energy level control of perylene diimide-based donor-acceptor copolymers for all-polymer solar cells”, *Journal of Materials Chemistry*, 20(12), 2362 (2010).
- [20] Zhou E., Cong J., Yamakawa S., Wei Q., Nakamura M., Tajima K., Yang C., Hashimoto K., “ Synthesis of thieno[3,4-b]pyrazine-based and 2,1,3-benzothiadiazole-based donor-acceptor copolymers and their application in photovoltaic devices”, *Macromolecules*, 43(6), 2873 (2010).
- [21] Zhou E., Cong J., Tajima K., Hashimoto K., “ Synthesis and photovoltaic properties of donor-acceptor copolymers based on 5,8-dithien-2-yl-2,3-diphenylquinoxaline”, *Chemistry of Materials*, 22(17), 4890 (2010).
- [22] Zhou E., Cong J., Tajima K., Yang C., Hashimoto K., “ Synthesis and photovoltaic properties of donor-acceptor copolymer based on dithienopyrrole and thienopyrroledione”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212(3), 305 (2011).
- [23] Zhou E., Cong J., Hashimoto K., Tajima K., “ Introduction of a conjugated side chain as an effective approach to improving donor-acceptor photovoltaic polymers”, *Energy and Environmental Science*, 5(12), 9756 (2012).
- [24] Zhou E., Cong J., Tajima K., Yang C., Hashimoto K., “ Conjugated polymers based on 1,3-dithien-2-yl-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione: Synthesis, characterization, and solvent effects on photovoltaic performance”, *Journal of Physical Chemistry C*, 116(3), 2608 (2012).
- [25] Zhou E., Cong J., Wei Q., Tajima K., Yang C., Hashimoto K., “ All-polymer solar cells from perylene diimide based copolymers: Material design and phase separation control”, *Angewandte Chemie – International Edition*, 50(12), 2799 (2011).
- [26] Zhou E., Cong J., Zhao M., Zhang L., Hashimoto K., Tajima K., “ Synthesis and application of poly(fluorene-alt-naphthalene diimide) as an n-type polymer for all-polymer solar cells”, *Chemical Communications*, 48(43), 5283 (2012).
- [27] Wei Q., Tajima K., Tong Y., Ye S., Hashimoto K., “ Surface-segregated monolayers: A new type of ordered monolayer for surface modification of organic semiconductors”, *Journal of the American Chemical Society*, 131(48), 17597 (2009).
- [28] Tada A., Geng Y., Wei Q., Hashimoto K., Tajima K., “ Tailoring organic heterojunction interfaces in bilayer polymer photovoltaic devices”, *Nature Materials*, 10(6), 450 (2011).
- [29] Nakamura R., Okamoto A., Osawa H., Irie H., Hashimoto K., “ Design of all-inorganic molecular-based photocatalysts sensitive to visible light: Ti(IV)-O-Ce(III) bimetallic assemblies on mesoporous silica”, *Journal of the American Chemical Society*, 129(31), 9596 (2007).
- [30] Okamoto A., Nakamura R., Osawa H., Hashimoto K., “ Site-specific synthesis of oxo-bridged mixed-valence binuclear complexes on mesoporous silica”, *Langmuir*,

- 24(13), 7011 (2008).
- [31] Okamoto A., Nakamura R., Osawa H., Hashimoto K., “ Anchored Oxo-Bridged bimetallic complexes, (SiO)₂ 3S₂TiS₂O₈Fe(corrole), on silica mesopores as Multi-Electron-Transfer photosystems”, *Journal of Physical Chemistry C*, 112(49), 19777 (2008).
 - [32] Takashima T., Nakamura R., Hashimoto K., “ Visible light sensitive metal oxide nanocluster photocatalysts: Photo-induced charge transfer from Ce(III) to keggin-type polyoxotungstates”, *Journal of Physical Chemistry C*, 113(39), 17247 (2009).
 - [33] Takashima T., Nakamura R., Hashimoto K., “ Visible-light-absorbing lindqvist-type polyoxometalates as building blocks for all-inorganic photosynthetic assemblies”, *Electrochemistry*, 79(10), 783 (2011).
 - [34] Yamaguchi A, Takashima T, Hashimoto K, and Nakamura R., “ Design of Metal-to-Metal Charge-Transfer Chromophores for Visible-Light Activation of Oxygen-Evolving Mn Oxide Catalysts in a Polymer Film”, *Chemistry Materials*, 29 (17), 7234 (2017).
 - [35] Takashima T., Hashimoto K., Nakamura R., “ Inhibition of charge disproportionation of MnO₂ electrocatalysts for efficient water oxidation under neutral conditions”, *Journal of the American Chemical Society*, 134(44), 18153 (2012).
 - [36] Takashima T., Hashimoto K., Nakamura R., “ Mechanisms of pH-dependent activity for water oxidation to molecular oxygen by MnO₂ electrocatalysts”, *Journal of the American Chemical Society*, 134(3), 1519 (2012).
 - [37] Nakamura R., Kai F., Okamoto A., Newton G.J., Hashimoto K., “ Self-constructed electrically conductive bacterial networks”, *Angewandte Chemie - International Edition*, 48(3), 508 (2009).
 - [38] Nakamura R., Kai F., Okamoto A., Hashimoto K., “ Mechanisms of long-distance extracellular electron transfer of metal-reducing bacteria mediated by nanocolloidal semiconductive iron oxides”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1(16), 5148(2013).
 - [39] Nakamura R., Okamoto A., Tajima N., Newton G.J., Kai F., Takashima T., Hashimoto K., “ Biological iron-monosulfide production for efficient electricity harvesting from a deep-sea metal-reducing bacterium”, *Chem. Bio. Chem*, 11(5), 643 (2010).
 - [40] Nakamura R., Takashima T., Kato S., Takai K., Yamamoto M., Hashimoto K., “ Electrical current generation across a black smoker chimney”, *Angewandte Chemie - International Edition*, 49(42), 7692 (2010).
 - [41] Liu H., Newton G.J., Nakamura R., Hashimoto K., Nakanishi S., “ Electrochemical characterization of a single electricity-producing bacterial cell of *Shewanella* by using optical tweezers”, *Angewandte Chemie - International Edition*, 49(37), 6596 (2010).
 - [42] Shibamura T., Nakamura R., Hirakawa Y., Hashimoto K., Ishii K., “ Observation of in vivo cytochrome-based electron-transport dynamics using time-resolved evanescent wave electroabsorption spectroscopy”, *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(39), 9137 (2011).
 - [43] Nakamura R., Ishii K., Hashimoto K., “ Electronic absorption spectra and redox properties of C type cytochromes in living microbes”, *Angewandte Chemie - International Edition*, 48(9), 1606 (2009).
 - [44] Mori S., Ishii K., Hirakawa Y., Nakamura R., Hashimoto K., “ In vivo participation of artificial porphyrins in electron-transport chains: Electrochemical and spectroscopic analyses of microbial metabolism”, *Inorganic Chemistry*, 50(6), 2037 (2011).

- [45] Okamoto A., Hashimoto K., Nealson K.H., Nakamura R. “ Rate enhancement of bacterial extracellular electron transport involves bound flavin semiquinones” , *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(19), 7856(2013).
- [46] Liu H., Matsuda S., Kato S., Hashimoto K., Nakanishi S., “ Redox-responsive switching in bacterial respiratory pathways involving extracellular electron transfer” , *Chem. Sus. Chem.*, 3(11), 1253 (2010).
- [47] Matsuda S., Liu H., Kato S., Hashimoto K., Nakanishi S., “ Negative faradaic resistance in extracellular electron transfer by anode-respiring geobacter sulfurreducens cells” , *Environmental Science and Technology*, 45(23), 10163 (2011).
- [48] Matsuda S., Huan L. I. U., Hashimoto K., Nakanishi S., “ Potential and cell density dependences of extracellular electron transfer of anode-respiring geobacter sulfurreducens cells” , *Electrochemistry*, 80(5), 330 (2012).
- [49] Zhao Y., Watanabe K., Hashimoto K., “ Self-supporting oxygen reduction electrocatalysts made from a nitrogen-rich network polymer” , *Journal of the American Chemical Society*, 134(48), 19528(2012).
- [50] Kamiya K., Hashimoto K., Nakanishi S., “ Instantaneous one-pot synthesis of Fe-N-modified graphene as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in acidic solutions” , *Chemical Communications*, 48(82), 10213 (2012).
- [51] Kamiya K., Koshikawa H., Kiuchi H., Harada Y., Oshima M., Hashimoto K., Nakanishi S. “ Iron-Nitrogen Coordination in Modified Graphene Catalyzes a Four-Electron-Transfer Oxygen Reduction Reaction” , *ChemElectroChem*, 1(5), 877 (2014).
- [52] Newton G.J., Mori S., Nakamura R., Hashimoto K., Watanabe K., “ Analyses of current-generating mechanisms of *Shewanella loihica* PV-4 and *Shewanella oneidensis* MR-1 in microbial fuel cells” , *Applied and Environmental Microbiology*, 75(24), 7674 (2009).
- [53] Kouzuma A., Meng X.-Y., Kimura N., Hashimoto K., Watanabe K., “ Disruption of the putative cell surface polysaccharide biosynthesis Gene S03177 in *Shewanella oneidensis* MR-1 enhances adhesion to electrodes and current generation in microbial fuel cells” , *Applied and Environmental Microbiology*, 76(13), 4151 (2010).
- [54] Kouzuma A., Hashimoto K., Watanabe K., “ Roles of siderophore in manganese-oxide reduction by *Shewanella oneidensis* MR-1” , *FEMS Microbiology Letters*, 326(1), 91 (2012).
- [55] Tajima N., Kouzuma A., Hashimoto K., Watanabe K., “ Selection of *Shewanella oneidensis* MR-1 gene-knockout mutants that adapt to an electrode-respiring condition” , *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 75(11), 2229 (2011).
- [56] Zhao Y., Watanabe K., Nakamura R., Mori S., Liu H., Ishii K., Hashimoto K., “ Three-dimensional conductive nanowire networks for maximizing anode performance in microbial fuel cells” , *Chemistry - A European Journal*, 16(17), 4982 (2010).
- [57] Zhao Y., Nakanishi S., Watanabe K., Hashimoto K., “ Hydroxylated and aminated polyaniline nanowire networks for improving anode performance in microbial fuel cells” , *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 112(1), 63 (2011).
- [58] Zhao Y., Watanabe K., Hashimoto K., “ Hierarchical micro/nano structures of carbon composites as anodes for microbial fuel cells” , *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(33), 15016 (2011).
- [59] Kato S., Hashimoto K., Watanabe K., “ Iron-oxide minerals affect extracellular electron-transfer paths of *Geobacter* spp” , *Microbes and Environments*,

- 28(1), 141 (2013).
- [60] Kato S., Hashimoto K., Watanabe K., “ Microbial interspecies electron transfer via electric currents through conductive minerals” , *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 109(25), 10042 (2012).
 - [61] Kato S., Hashimoto K., Watanabe K., “ Methanogenesis facilitated by electric syntrophy via (semi)conductive iron-oxide minerals” , *Environmental Microbiology*, 14(7), 1646 (2012).
 - [62] Watanabe K., Miyahara M., Shimoyama T., Hashimoto K., “ Population dynamics and current-generation mechanisms in cassette-electrode microbial fuel cells” , *Applied Microbiology and Biotechnology*, 92(6), 1307 (2011).
 - [63] Kodama Y., Shimoyama T., Watanabe K., “ Dysgonomonas oryzae sp. nov., isolated from a microbial fuel cell” , *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 62(12), 3055 (2012).
 - [64] Miyahara M., Hashimoto K., Watanabe K., “ Use of cassette-electrode microbial fuel cell for wastewater treatment” , *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 115(2), 176(2013).
 - [65] Nishio K., Hashimoto K., Watanabe K., “ Light/electricity conversion by a self-organized photosynthetic biofilm in a single-chamber reactor” , *Applied Microbiology and Biotechnology*, 86(3), 957 (2010).
 - [66] Nishio K., Hashimoto K., Watanabe K., “ Light/electricity conversion by defined cocultures of chlamydomonas and geobacter” , *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 115(4), 412(2013).
 - [67] Nishio K., Hashimoto K., Watanabe K., “ Digestion of algal biomass for electricity generation in microbial fuel cells” , *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 77(3), 670(2013).
 - [68] Kaku N., Yonezawa N., Kodama Y., Watanabe K., “ Plant/microbe cooperation for electricity generation in a rice paddy field” , *Applied Microbiology and Biotechnology*, 79(1), 43 (2008).
 - [69] Takanezawa K., Nishio K., Kato S., Hashimoto K., Watanabe K., “ Factors affecting electric output from rice-paddy microbial fuel cells” , *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 74(6), 1271 (2010).
 - [70] Chen P., Nakano K., Suzuki K., Hashimoto K., Kikitsu T., Hashizume D., Koganezawa T., Tajima K., “ Organic Solar Cells with Controlled Nanostructures Based on Microphase Separation of Fullerene-Attached Thiophene-Selenophene Heteroblock Copolymers” , *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(5), 4758 (2017).
 - [71] Zhong Y., Tada A., Izawa S., Hashimoto K., Tajima K., “ Enhancement of VOC without loss of JSC in organic solar cells by modification of donor/acceptor interfaces” , *Advanced Energy Materials*, 4(5), 1301332 (2014).
 - [72] Geng Y., Ma J., Wei Q., Hashimoto K., Tajima K., “ Effects of a side chain sequence on surface segregation of regioregular poly(3-alkylthiophene) and interfacial modification of bilayer organic photovoltaic devices” , *Journal of Materials Chemistry A*, 1(38), 11867 (2013).
 - [73] Izawa S., Hashimoto K., Tajima K., “ Surface functionalization of organic semiconductor films by segregated monolayers” , *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(31), 16383 (2014).
 - [74] Huang J., Nakano K., Suzuki K., Chen Y., Wang F., Koganezawa T., Tajima K., “ π -Conjugation Effects of Oligo(thienylenevinylene) Side Chains in Semiconducting Polymers on Photovoltaic Performance” , *Macromolecules*, 50(9), 3557 (2017).
 - [75] Yamaguchi A., Inuzuka R., Takashima T., Hayashi T., Hashimoto K., Nakamura R., “ Regulating proton-coupled electron transfer for efficient water splitting by manganese oxides at neutral pH” , *Nature Communications*, 5, 4256 (2014).

- [76] Zhao Y., Nakamura R., Kamiya K., Nakanishi S., Hashimoto K., “Nitrogen-doped carbon nanomaterials as non-metal electrocatalysts for water oxidation”, *Nature Communications*, 4, 2390 (2013).
- [77] Kamiya K., Hashimoto K., Nakanishi S., “ Graphene Defects as Active Catalytic Sites that are Superior to Platinum Catalysts in Electrochemical Nitrate Reduction”, *ChemElectroChem*, 1(5), 858 (2014).
- [78] Zhao Y., Kamiya K., Hashimoto K., Nakanishi S., “ Efficient oxygen reduction reaction electrocatalysts synthesized from an iron-coordinated aromatic polymer framework”, *Journal of Materials Chemistry A*, 4(10), 3858 (2016).
- [79] Kamiya K., Kamai R., Hashimoto K., Nakanishi S., “ Platinum-modified covalent triazine frameworks hybridized with carbon nanoparticles as methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalysts”, *Nature Communications*, 5, 5040 (2014).
- [80] Kamai R., Kamiya K., Hashimoto K., Nakanishi S., “ Oxygen-Tolerant Electrodes with Platinum-Loaded Covalent Triazine Frameworks for the Hydrogen Oxidation Reaction”, *Angewandte Chemie – International Edition*, 55(42), 13184 (2016).
- [81] Okamoto A., Hashimoto K., Nealson K. H., “ Flavin redox bifurcation as a mechanism for controlling the direction of electron flow during extracellular electron transfer”, *Angewandte Chemie – International Edition*, 53(41), 10988 (2014).
- [82] 岡本章玄, *生物物理*, 55, 098 (2015).
- [83] Nishio K., Nakamura R., Lin X., Konno T., Ishihara K., Nakanishi S., Hashimoto K., “ Extracellular electron transfer across bacterial cell membranes via a cytocompatible redox-active polymer”, *ChemPhysChem*, 14(10), 2159 (2013).
- [84] Lu Y., Nishio K., Matsuda S., Toshima Y., Ito H., Konno T., Ishihara K., Kato S., Hashimoto K., Nakanishi S., “ Regulation of the cyanobacterial circadian clock by electrochemically controlled extracellular electron transfer”, *Angewandte Chemie – International Edition*, 53(8), 2208 (2014).
- [85] Nishio K., Pornpitra T., Izawa S., Nishiwaki-Ohkawa T., Kato S., Hashimoto K., Nakanishi S., “ Electrochemical detection of circadian redox rhythm in cyanobacterial cells via extracellular electron transfer”, *Plant and Cell Physiology*, 56(6), 1053 (2014).
- [86] Okamoto A., Tokunou Y., Shafeer K., Hashimoto K., “ Proton Transport in the Outer-Membrane Flavocytochrome Complex Limits the Rate of Extracellular Electron Transport”, *Angewandte Chemie – International Edition*, 56, 9082 (2017).
- [87] Kondo K., Okamoto A., Hashimoto K., Nakamura R., “ Sulfur-Mediated Electron Shuttling Sustains Microbial Long-Distance Extracellular Electron Transfer with the Aid of Metallic Iron Sulfides”, *Langmuir*, 31(26), 7427 (2015).
- [88] Deng X., Nakamura R., Hashimoto K., Okamoto A., “ Electron extraction from an extracellular electrode by *Desulfovibrio ferrophilus* strain IS5 without using hydrogen as an electron carrier”, *Electrochemistry*, 83(7), 529 (2015).
- [89] Ishii T., Kawaichi S., Nakagawa H., Hashimoto K., Nakamura R., “ From chemolithoautotrophs to electrolithoautotrophs: CO₂ fixation by Fe(II)-oxidizing bacteria coupled with direct uptake of electrons from solid electron sources”, *Frontiers in Microbiology*, 6(Sep.), 994 (2015).
- [90] Yamaguchi A., Yamamoto M., Takai K., Ishii T., Hashimoto K., Nakamura R., “ Electrochemical CO₂ reduction by Ni-containing iron sulfides: How is CO₂ electrochemically reduced at bisulfide-bearing deep-sea hydrothermal precipitates?”, *Electrochimica Acta*, 141, 311 (2014).
- [91] Yamamoto M., Nakamura R., Oguri K., Kawagucci S., Suzuki K., Hashimoto K., Takai K., “ Generation of electricity and illumination by an environmental fuel cell in deep-sea hydrothermal vents”, *Angewandte Chemie – International Edition*, 52(41), 10758 (2013).

- [92] Yamamoto M., Nakamura R., Kasaya T., Kumagai H., Suzuki K., Takai K., “ Spontaneous and Widespread Electricity Generation in Natural Deep-Sea Hydrothermal Fields” , *Angewandte Chemie – International Edition*, 56(21), 5725 (2017).
- [93] Ang R., Khan A.U., Tsujii N., Takai K., Nakamura R., Mori T., “ Thermoelectricity Generation and Electron-Magnon Scattering in a Natural Chalcopyrite Mineral from a Deep-Sea Hydrothermal Vent” , *Angewandte Chemie – International Edition*, 54(44), 12909 (2015).
- [94] Koshikawa H., Nakanishi S., Hashimoto K., Kamiya K., “ Heat-treated 3,5-diamino-1,2,4-triazole/graphene hybrid functions as an oxygen reduction electrocatalyst with high activity and stability” , *Electrochimica Acta*, 180, 173 (2015).
- [95] Miyahara M., Kouzuma A., Watanabe K., “ Sodium chloride concentration determines exoelectrogens in anode biofilms occurring from mangrove-grown brackish sediment” , *Bioresource Technology*, 218, 674 (2016).
- [96] Miyahara M., Sakamoto A., Kouzuma A., Watanabe K., “ Poly iron sulfate flocculant as an effective additive for improving the performance of microbial fuel cells” , *Bioresource Technology*, 221, 331 (2016).
- [97] Kouzuma A., Kasai T., Hirose A., Watanabe K., “ Catabolic and regulatory systems in shewanella oneidensis MR-1 involved in electricity generation in microbial fuel cells” , *Frontiers in Microbiology*, 6(JUN), 609 (2015).
- [98] Okamoto A., Saito K., Inoue K., Nealon K.H., Hashimoto K., Nakamura R., “ Uptake of self-secreted flavins as bound cofactors for extracellular electron transfer in Geobacter species” , *Energy and Environmental Science*, 7(4), 1357 (2014).
- [99] Kouzuma A., Oba H., Tajima N., Hashimoto K., Watanabe K., “ Electrochemical selection and characterization of a high current-generating Shewanella oneidensis mutant with altered cell-surface morphology and biofilm-related gene expression” , *BMC Microbiology*, 14(1), 190 (2014).
- [100] Yamada C., Kato S., Ueno Y., Ishii M., Igarashi Y., “ Conductive iron oxides accelerate thermophilic methanogenesis from acetate and propionate” , *Journal of Bioscience And Bioengineering*, 119(6), 678 (2015).
- [101] Kouzuma A., Kaku N., Watanabe K., “ Microbial electricity generation in rice paddy fields: recent advances and perspectives in rhizosphere microbial fuel cells” , *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98(23), 9521 (2014).