

研究課題別 中間評価結果

1. 研究課題名:超分子複合系人工光合成型エネルギー変換システムの開発

2. 研究代表者:福住 俊一 (大阪大学 大学院工学研究科 教授)

3. 研究概要

本研究は、近年特に深刻化を増すエネルギー・地球環境問題を解決するために、天然の光合成を凌駕する人工光合成型エネルギー変換システムを創製することを目的としている。

これまでの研究で得られた電子移動制御に関する膨大な知見を最大限活用し、(1)高エネルギー・長寿命電荷分離分子の開発、(2)光捕集機能を高めた人工光合成型高効率太陽電池の開発、(3)光合成モデル光触媒システムの開発を行い、環境・エネルギー問題の解決を目指した研究を行うことを目標とする。以下、得られた成果の要点は以下の通り。

1)高エネルギー・長寿命電荷分離分子の開発

光合成のような多段階電子移動過程を用いずに、一段階の電子移動過程で、天然における光合成反応中心の電荷分離エネルギー、寿命を凌駕する人工光合成反応中心モデルを開発することに成功した。これは従来の人工光合成モデルの研究戦略を根底から覆すものであったので、一段階の電子移動過程で、高エネルギー、長寿命の電荷分離状態が得られるドナー・アクセプター連結分子の開発をさらに進めることにした。その結果、励起三重項エネルギーが高く、かつ再配列エネルギーの小さいアクリジニウムイオンを電子受容体として用い、ドナー分子と直接連結すれば、電荷分離状態の長寿命化、および高エネルギー化が達成されることが分かった。中でも、9-メチル-10-メチルアクリジニウムイオン(Acr⁺-Mes)の場合、その電子移動状態の逆電子移動過程は「マーカスの逆転領域」に深く落ち込んでいるため非常に長寿命であり、高い温度依存性を有していることが分かった。実際に Acr⁺-Mes の電子移動状態の寿命は 77K では無限大であるという驚くべき結果が得られた。さらに共有結合を用いずに、非共有結合で連結したドナー・アクセプター連結分子の開発にも成功し、長寿命の電荷分離状態が得られた。

2)人工光合成型高効率太陽電池の開発

光捕集系と電荷分離系を非共有結合で連結した超分子系を用い、人工光合成型高効率太陽電池を開発している。光捕集分子(ポルフィリン)と電子受容体(フラレン)との π - π 相互作用による高次に組織化された集合体が形成出来るように、ポルフィリンアルカンチオールで修飾された金コロイドを用い、これにOTE/SnO₂の電極を用いて、電析により人工光合成型太陽電池を作製した。その結果、ポルフィリンアルカンチオールの鎖長の増加とともにエネルギー変換効率が飛躍的に増大し、最大 1.5%に達した。また、ポルフィリンペプチドオリゴマーを用いると、エネルギー変換効率は1.6%に向上した。現在、フラレン、ナノ炭素材料等の電子受容体と各種光捕集分子の組み合わせを検討しながら、高効率な人

工光合成型高効率太陽電池の開発を目指している。

3) 光合成モデル光触媒システムの開発

天然の光合成反応中心の電荷分離エネルギー、寿命を凌駕する人工光合成反応中心モデル分子が得られたので、これらを光触媒として用いて、新しい有機合成手法や水素発生触媒システムの開発を検討している。1)で得られた高エネルギー・長寿命の電子移動状態が実現出来る Acr^+-Mes を光触媒として、一連の新規反応の開発を行った。その結果、酸素をアクセプター分子として用い、 Acr^+-Mes との電子移動反応によって生成するラジカルカチオン (S^+) と O^+ とのラジカルカップリングにより新たな光触媒酸素化反応が進行し、アントラセン類の酸素化反応で過酸化水素が効率よく合成出来ることを見出した。この光触媒を用いて、これまで合成が不可能であった電子吸引基を有するジオキセタンを初めて合成・単離することに成功した。さらに同じ Acr^+-Mes を光触媒とし、白金クラスター/NADH を組み合わせると、水から水素発生が効率よく進行した。この系はアルコールの脱水素による水素発生へも展開出来た。さらにこの系で白金を使わない触媒システムも検討中である。また、 CO_2 との反応により水素をギ酸(液体)として貯蔵・運搬出来る触媒システムの開発にも成功した。これは水素の液体化と CO_2 削減の両者に寄与する一石二鳥の方策となる。

4. 中間評価結果

4-1. 研究の進捗状況と今後の見込み

これまでの研究で得られた成果を基に、新規材料の設計・合成や反応のメカニズムの解明が進んでいる。高エネルギー・長寿命電荷分離分子の開発では、これまでの研究成果に加え、新たにアクリジニウムイオンを電子受容体として用い、これにドナー分子を直接結合することで、世界的にもトップレベルの結果が得られた。また、アクリジニウムイオンをポルフィリンダイマーに挿入した構造を検討し、電子移動状態での長寿命化を達成すると共に、それらを用いた新しい光有機合成化学を開拓しつつある。人工光合成型太陽電池の開発に関しても、光捕集系分子や電子受容体に新しい材料の組み合わせを検討し、初期段階ながらエネルギー変換効率の高いシステムを開発する等、研究の進捗は極めて良好である。

4-2. 研究成果の現状と今後の見込み

研究代表者による光をトリガーとする分子複合系の電子移動制御という考え方は、化学反応の新しい局面を開拓しつつあり、興味ある課題が次々に生み出されている。当初計画には無かったエタノールから水素を発生させる新プロセス開発や、ギ酸を使った新エネルギーシステムの提案はその代表例である。それらが学術雑誌に掲載されていることから明らかなように、サイエンスとして重要な価値を持っている。さらに、工業技術としても重要な価値を有して本研究の成果は非常に高いと言える。これらの一部は知的財産権として確立されつつあるようであるが、今後は、従前にも増した知的財産権獲得に注力されることを期待する。

4-3. 総合的評価

高エネルギー・長寿命電荷分離分子の開発とこれらを安定に保持する材料の組み合わせについての検討、既知分子の新しい組み合わせによる高いエネルギー変換効率の達成等、本研究は高く評価出来る。

特に電子をコントロールする方法から新しい触媒の概念を創出し、また、化学反応をシステム的にとらえる等、化学反応の新局面への展開を行っている点で科学的インパクトは大きい。

また、本研究課題のもたらす成果は、地球全体が抱える環境・エネルギー問題を解決する糸口となる可能性がある。特に今回開発された光触媒材料は他分野にも広く応用出来る可能性を持っており、材料自身の経時変化や信頼性等の実用性が確認されれば、さらに大きな技術的インパクトが期待される。