

研究課題別 中間評価結果

1. 研究課題名：水を電子源とする人工光合成システムの構築

2. 研究代表者：井上 晴夫（首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 教授）

3. 研究概要

本研究は、「水を原料(電子源、酸素源)とする人工光合成型物質変換およびエネルギー変換システム」構築へのブレークスルーを目的としている。地球上における理想的な物質変換およびエネルギー変換システムである植物の光合成は、電子を水分子から二酸化炭素に移動させる反応である。人工光合成の実現は人類の夢であり世界中で研究されているが、その最大の問題は水分子から電子を取り出すことが困難な点にあった。しかし、研究代表者が独自の発想とアプローチで特別の金属錯体に可視光をあてると水分子から電子を取り出すことが出来ることを見出した。本研究は、この発見を手がかりに人工光合成実現のための指針を得ようとするものである。

CREST 研究で水を電子源および酸素源とするルテニウムポルフィリン錯体を用いた、高効率で高選択的な光酸素化反応を初めて見出すとともに、二酸化炭素の光還元において世界最高の量子効率を示す反応系を発見した。本研究では、この 2 つの反応系を有機的に融合・連結することにより、合計 2 光子による二酸化炭素の光還元系、即ち人工光合成系を構築することを大きな目標とする。そのために、人工光合成システムを構成する 1) 水分子活性化系、2) 炭酸ガス還元反応系、3) 電子伝達系(電子リレー構築)、の各系について一層の反応効率の向上を目指して機能設計と具体的合成を行うとともに、人工光合成システムを駆動させる異方的化学反応場の設計と合成について取り組んでいる。

以下、成果の概要を示す。

1) 水分子活性化系

① 水を電子源とする光増感酸素化反応の展開

Ru ポルフィリン類を増感剤、水を電子源および酸素源とする光化学的酸素化反応として、アルケン類の光エポキシ化反応において高い量子収率(～60%)で高いエポキシ化選択性(>94%)を実現した。また、ポルフィリン環にビナフチル不斉置換基を導入した新規不斉増感剤 Ru ポルフィリンによる光不斉エポキシ化反応について検討したところ、スチレン、ヘキセンとの反応では 86%e.e まで不斉収率を高めるとともに、アルカンの光水酸化については不斉誘導(e.e>25%)が可能であることを見出した。

② 水を電子源とするアルカン水酸化反応への展開

強い酸化剤を用いず、室温下で光と水によるアルカンヒドロキシル化は人工酵素モデルとして注目される。本研究で開発した Ru ポルフィリン類を増感剤として用いることにより、アルカン、特に基質剛直性の高いテトラリンでは量子収率 15%まで反応性を向上させることが出来た。またエチルベンゼンの場合、6 倍の重水素同位体効果が認められた。このこと

は、光ヒドロキシル化反応がオキソ錯体酸素原子による水素引き抜き-OH 移動(リバウンドメカニズム)で進行することを強く支持している。現在、活性中間体の微細構造や分子レベルでの反応機構解明へ向けて総合的な検討を進めている。

③人工光合成パネルへの展開

犠牲試薬による電子受容機能ではなく、酸化物半導体による可逆的な電子伝達機能を用いるシステム構築に着手した。既に二酸化チタン、ニオブ酸、酸化スズ等のナノ層状および n 型半導体微粒子を用いた反応系の構築に成功しており、酸化スズの場合には取り出し電流に対して酸化反応側の効率が 70%と比較的高い値を得る等、当初目標をほぼ達成した。今後、増感剤と n 型半導体の探索実験を行い、水を電子源とする高効率の可視光酸化反応系を組み立てる予定である。実際に、本研究で開発した錯体触媒を装備した人工光合成パネルを試作し、実用化を視野に入れた検討を開始した。

2) 二酸化炭素還元系

①レニウム単核錯体による二酸化炭素光還元の高効率化

これまでに、レニウム単核錯体[Re(bpy)(Co)₃[P(OEt)₃]]による二酸化炭素光還元反応で世界最高の量子収率($\Phi = 0.38$)を達成しているが、二酸化炭素還元の 2 電子目の電子源が 2 個目の錯体なのか、単一錯体上での 2 電子変換なのかについては必ずしも明確ではなかった。反応性向上について徹底的な条件検索を行い、2 種類のレニウム錯体の混合系で 2 個目の電子供給を改善することにより、さらに高い量子収率($\Phi = 0.59$)を達成した。

②可視光による二酸化炭素光還元

Ru(II)-Re(I)連結型超分子錯体の Re 錯体部分のペリフェラル配位子を様々に変えた超分子錯体を合成し、その光触媒特性を調べた。特に、亜リン酸トリエチルを配位子とする錯体を用いると CO₂ から CO を生成する量子収率は 0.21 と、これまで報告された可視光で駆動する均一系光触媒の中で最高の効率を示した。

また、可視光全域に吸収帯を持ち二酸化炭素還元機能を有する結合様式の異なる 3 種類の多核錯体を新規に合成し、その光化学挙動と二酸化炭素還元挙動について検討した。その結果、可視光照射により二酸化炭素還元反応が進行することを見出した。これにより、可視光全域の光吸収による二酸化炭素光還元へ展望が開けた。

3) 電子リレー構築系

水を電子源とする人工光合成系の構築に際し、電子伝達体となる多電子変換媒体として酸化側には n 型半導体を配し、還元側には p 型半導体を配する点が本研究の最大の特徴である。これは、p-n 接合を介して水の光酸化反応と二酸化炭素の光還元を共役するものである。微粒子 NiO を層状に調製した薄膜が増感剤への効率の良い光電子注入をもたらすことを見出した。また光捕集系モデルとして、ナノ層状化合物表面における分子配列制御のブレークスルーとなり得る、分子サイズとホスト表面の電荷分布間の整合ルールとも呼べる“Size-matching effect”を見出した。さらに、溶媒極性の変化による分子配向制御も可能となり、異方的電子リレー反応場構築への展開を図りつつある。

4. 中間評価結果

4-1. 研究の進捗状況と今後の見込み

研究代表者らが計画した人工光合成システムについて、ポルフィリンの光酸化部分とレニウム錯体による二酸化炭素の効率的な光還元部分を実現しており、後は酸化側、還元側を効果的に連結するのみである。ただし、システムを構築する上で一番重要な連結系に関し、同一条件下で機能するかどうかについては、p-n 接合多電子リレー系の提案がなされているに過ぎない。界面で起こる反応を解析・把握して研究を進めるために研究共同体制の検討を含めて重点的に推進する段階にある。

4-2. 研究成果の現状と今後の見込み

水を電子源とする可視光によるオレフィンのエポキシ化、炭化水素のヒドロキシ化等の成果はインパクトが高い。二酸化炭素の一酸化炭素への還元反応の展開は興味深いが、一酸化炭素が工業的に他のソースから容易に得られるので、それだけではインパクトは大きくない。実用化という観点から見ると、配位子の安定性等に関する課題に取り組む必要がある。焦点の当て方にもよるが、オリジナリティの高い、水を電子源とする反応原理を水素製造等に向けることも意味がある。

人工光合成研究については、太陽電池の研究とほぼ等価と考えると、工学的観点からコスト、耐久性、資源・環境への負荷、エネルギー変換効率の4因子を常に考察する必要がある。光合成系の構築には、化学的反応に加えて、主役の光励起生成キャリアー(電子・正孔)のポテンシャル、移動度、寿命等を評価しつつ、界面反応の解析も必要となる。したがって、各研究グループの資源配分を考慮に入れて研究を進めていくことが重要である。

4-3. 総合的評価

本研究分野は、過去多くの研究者の挑戦が跳ね返されてきた歴史があり、その意味で水を酸化剤(酸素源)とする反応系の開発はブレークスルーの第一歩といえる。ただし、本研究の目標をあくまで光合成システムの開発に置くのであれば、化学反応場を電子伝達系に絞って設計・吟味することが重要であり、反応工学的にも電子工学的にも、解決すべき項目が数多くある。したがって、焦点を絞り各研究グループが協力して短期間に研究を推進することが望ましい。