

## 研究課題別 事後評価結果

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. 研究内容および成果：

本研究の目的は、エネルギーや地球環境問題の解決を目指し、天然の光合成を凌駕する人工光合成エネルギー変換システムを創成することである。人工光合成は(1) 光捕集、(2) 電荷分離、(3) 水の還元触媒、(4) 水の酸化触媒、(5) CO<sub>2</sub>還元触媒からシステムが構成されている。本研究では、このシステムを構成する要素(1)-(5)につき全ての点を総合的に研究し、①高エネルギー・長寿命電荷分離分子の開発、②人工光合成型高効率太陽電池の開発、および③光合成モデル光触媒システムの開発、に関し顕著な成果を上げた。研究は大阪大学・福住研究室で行なわれ、一部の材料やシステムの評価につき外部有識者の参画を得た。以下、得られた成果の概要を示す。

### (1) 高エネルギー・長寿命電荷分離分子の開発

本研究では、始めの段階で、天然光合成のように多段階電子移動過程を用いず、一段階の電子移動過程で、電荷分離エネルギー・寿命を持つ人工光合成反応中心モデルの開発に成功した。以後、より効率の良い分子の開発に移り、その結果例えば、9-メシチル-10-メチルアクリジニウムイオン(Acr<sup>+</sup>-Mes)の電子移動状態の寿命は 200K で 2 時間という驚くべき結果となった。また最近になって、光耐性に優れ、レーザー色素としても用いられるクマリンと電子供与体である芳香族アミンとの連結分子を合成し、長寿命電荷分離状態を得た。さらに、クマリンの代わりに可視光に強い吸収帯を持ち、生体内で優れた電子伝達物質として機能するフラビンを用いると、逆電子移動を抑えることができ室温でもミリ秒を超える安定な状態となった。次に、この一体型コンセプトの延長として、カップ型ナノカーบอนを電子アクセプターに、光捕集機能と電子ドナー機能を持つポルフィリンを連結したところ、カーボン材料として世界最長寿命を有する電荷分離状態を達成した。ナノカーボン上で電子のマイグレーションが効率的に起こったと推察できる。

### (2) 人工光合成型高効率太陽電池の開発

上記で得られた知見をもとに、共有結合分子(一体型分子)ではなく、非共有結合で連結したドナー・アクセプター分子についても種々開発に成功し、それぞれ長寿命の電荷分離状態を得た。それら超分子系を用い、人工光合成型太陽電池の開発に着手した。光捕集分子(ポルフィリン)と電子受容体(フラレン類)との $\pi$ - $\pi$ 相互作用による高次組織化集合体を種々設計し、電極上に固定化させた。ポルフィリンの集合にペプチドオリゴマーを用いた場合(材料特許出願)ではペプチドオリゴマーの鎖長とともに変換効率が 2%まで向上した。またポルフィリンアルカンチオールで修飾された金ナノ粒子を用いて電極との接合を行なった場合では、このときも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増大し、最大 1.5%に達した。ポルフィリンとフラレーンの効果的な集合体の形成により、電荷分離および輸送の効率が上がり、結果として変換効率の向上につながったと考えられ、今後このシステムを応用展開することで、さらなる効率向上が予想される。

### (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、新しい有機合成手法や水素発生システムの検討を行なった。その結果、酸素をアクセプターとして用い、 $\text{Acr}^+-\text{Mes}$  の強力な酸化・還元能を利用し、例えばアントラセン類の酸化では、アントラキノンと過酸化水素が効率よく合成できることが分かった。またオレフィン類の一段階酸化では合成することの困難なジオキセタン類合成にも適用可能であった。さらにこの触媒系で、白金/NADH を組み合わせると、水から水素が効率よく生成した。この系はアルコールの脱水素によるアルデヒド類と水素の同時製造にも応用された。ただし、室温溶液中では逆電子移動過程が起こりやすいので触媒の失活を招く。そこでこの触媒種をメソ多孔性シリカアルミナに  $\text{Acr}^+-\text{Mes}$  を挿入し、p-キシレンの光酸化反応に供したところ、p-トルアルデヒドおよび過酸化水素が収率よく得られた。また触媒の再使用も可能であった。

先に示したように電荷分離分子と水素発生触媒とを組み合わせると効率のよい水からの水素発生システムが構築できるが、得られた水素を貯蔵・運搬する方法が問われている。そこで、水素と二酸化炭素よりギ酸の合成についても検討し、イリジウムアクア錯体又はルテニウムアクア錯体による効率的な合成法を開発した。さらに得られたギ酸を利用時に水素に戻す触媒も開発した。これらのことから水からの水素のリサイクルモデルが出来た。また水の酸化反応法についても、生体をモデルとした電子移動特性を明らかにし、光合成反応中心における金属元素の役割について多くの知見を得た。

## 4. 事後評価結果

### 4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

期間中の外部発表、特許等の実績を示す。

発表論文:(邦文) 0件/(英文) 206件

口頭発表:(国内) 438件/(海外) 122件

特許出願:(国内) 20件/(外国) 2件

上記のようにこの期間中における論文投稿、学会等での発表、さらには特許出願、どれをとっても見事であり、かつ発表論文の引用数も多く、本研究の成果がいかにあつたかも窺える。具体的には、種々のドナー・アクセプター連結分子の開発および作用機構の解明、それらを用いての新規光触媒反応の開発、その際メソ多孔体を担体とする安定性の向上などが挙げられる。またそれらの知見を使つての「太陽光を利用する水から水素の取得」とともに、「水素貯蔵や運搬」に関してのギ酸法の提案などは来るべき低炭素社会を支える技術になる可能性がある。

長寿命電荷分離分子を用いる有機エレクトロニクスへの応用展開に関しては、開発の糸口がみつかったところであるが、超分子を用いる太陽電池の開発も試みられたので、今後適切なデバイスの設計による変換効率の向上を期待する。それはともかく、基礎研究的観点に立てば、世界をリードする現象の発見が数多く見られるとともに、応用に関しても新規電荷分離分子および材料の市販も行なわれ、SORST 研究としてのレベルは非常に高い。

#### 4-2. 成果の科学技術への貢献

高エネルギー・長寿命電荷分離分子の開発を基盤にして、独自の光触媒反応や太陽電池の提案は、実用化という点ではまだ先は長いが、技術的ポテンシャルは大きく、次の時代を切り開く具体的要素を十分含んだ研究成果である。本研究のもたらす成果は、現代が要求する環境・エネルギー問題を解決する糸口となる可能性があり、科学的インパクトは非常に大きい。

#### 4-3. その他特記事項(受賞等)

福住 俊一 平成 17 年 3 月 日本化学会賞

大久保 敬 平成 19 年 3 月 日本化学会進歩賞

福住俊一 平成 19 年 5 月 フィンランドタンペレ工科大学名誉博士号

福住俊一 平成 22 年 4 月 文部科学大臣表彰 科学技術賞研究部門