

特集 光反応・光誘起現象活用の最新動向—グリーン・サステナブル・ケミストリー(GSC)への貢献—

光の照射によって化学反応を開始する光反応、結晶化やゾル・ゲル転移、化学構造の変化などを起こす光誘起現象は、原理的に反応剤の残留を生じないグリーンな手法である。光源として太陽光の利用が期待でき、熱化学的に進行する反応や現象とは生成物や選択性が異なることは、省資源・低環境負荷のプロセス構築、光駆動ならではの新しい機能や付加価値を持った材料創出に繋がる。すなわち、光反応・光誘起現象の活用は、「グリーン・サステナブル・ケミストリー (GSC) : 人と環境に優しく、持続可能な社会の発展を支える化学」に貢献するものとする。本特集では、光反応・光誘起現象を利用した研究の最前線、各技術の社会実装や更なる発展に向けた課題を紹介することで、本分野で化学工学が果たしうる役割について読者とともに考える機会としたい。

(編集担当：廣田淳一)†

太陽光エネルギーによる 二酸化炭素を還元・資源化する人工光合成技術

天尾 豊

1. はじめに

世界各国のエネルギー需要推移を見ると、化石燃料の使用量削減や二酸化炭素排出の大幅抑制に有効な技術開発が急務である。二酸化炭素排出を抑制し、化石燃料非依存型の脱炭素社会を構築するためには、太陽光エネルギー、水素、メタノール、エタノールなど再生可能エネルギーや低炭素エネルギーを活用し、二酸化炭素排出抑制型燃料の効率的生産・利用技術確立が重要課題である。特に太陽光エネルギーを利用した水分解に基づく水素生産は、1970年代前半の本多-藤嶋効果の発見¹⁾以来、酸化チタンに代表される半導体光触媒を用いた系の構築を皮切りに、有機色素分子-触媒系、生体材料を直接利用した系、これらの系を複合したハイブリッド型触媒系など多様な研究が進められている。近年では二酸化炭素排出の大幅抑制が求められており、太陽光エネルギーを利用した二酸化炭素の燃料・資源化のための研究も活発に進められている。二酸化炭素は有機化合物が燃焼した最終酸化物であるため、有機分子

に還元・変換するためには外部エネルギー投入が必要である。太陽光を外部エネルギーとして利用できれば様々な触媒反応を駆使し二酸化炭素を還元・変換することが可能となる。太陽光エネルギーを駆動力、二酸化炭素を原料とする炭素数の少ないメタノールやエタノールに代表される低炭素燃料へ還元する系は、太陽光エネルギーを利用して水と二酸化炭素から酸素を発生すると同時にグルコースを合成する天然光合成を手本にした「人工光合成」の一つである²⁾。いくつかの天然光合成の分類の中で緑色植物で進行する最も代表的な酸素発生型光合成は図1に示すように太陽光が関わる明反応と明反応で生成した還元力NADPHを利用して二酸化炭素からグルコース・デンプンを生産する暗反応とに分けられる。明反応ではP700と呼ばれる反応中心を持つNADP⁺の光還元系(光化学系I PSI)とP680と呼ばれる反応中心を持つ水を光酸化して酸素を生成する系(光化学系II PSII)が連結したものであり、Zスキームと呼ばれている。酸素発生型光合成反応は約30のエネルギー移動・電子移動過程が組み込まれており、しかも各段階のエネルギー移動・電子移動過程が副反応なく効率的に進む。明反応で生成したNADPHを利用し、カルビン・ベンソンサイクルと呼ばれる暗反応中でおおよそ10段階の過程を経て二酸化炭素がようやくグルコース・デンプンに変換される。つまり、酸素発生型光合成では、光が関わる過程は水を分解して酸素を生成する、還元力NADPHを生成する部分までであり、実際に二酸化炭素をグルコース・デンプンに変換する過程は暗反応で進行していることになる。



Artificial Photosynthesis for Solar Induced CO₂ Utilization

Yutaka AMAO

1997年 東京工業大学生命理工学研究科バイオテクノロジー専攻博士後期課程修了
現在 大阪市立大学複合先端研究機構 教授/人工光合成研究センター センター所長

連絡先: 〒558-8585 大阪市住吉区杉本3-3-138

E-mail amao@ocarina.osaka-cu.ac.jp

2019年8月1日受理

† Hirota, J. 令和元・2年度化工誌編集委員(11号特集主査)
(株)カネカ 生産技術研究所 プロセス開発グループ

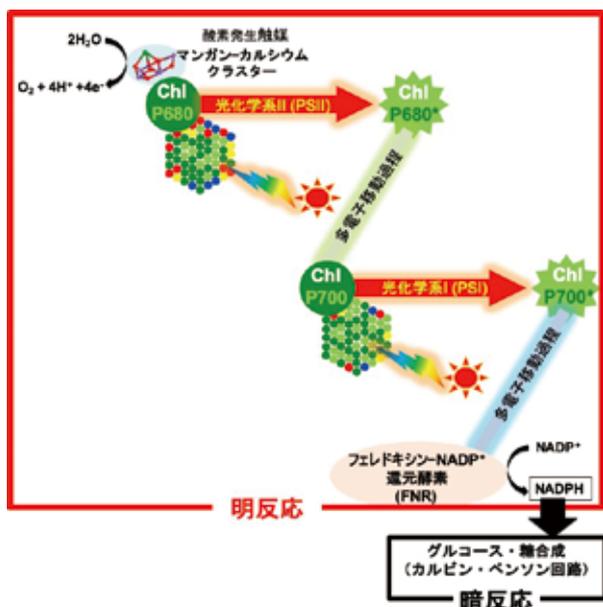


図1 酸素発生型光合成の概要

この複雑な過程を人工的に全て模倣することは非常に困難であることは言うまでもない上、現実的に不可能である。しかしながら、太陽エネルギーを利用し、水を分解し水素を生成するあるいは二酸化炭素を有機分子に変換する反応を実用的な技術に展開する場合、光合成反応の必要不可欠な過程を単純化することが人工光合成達成への重要課題である。必要不可欠な要素として、太陽光捕集・増感分子、電子伝達分子及び燃料生成のための触媒があげられ、これらを連携したシステムを構築させればよいことになる。図2に示すように光化学系Iに相当する還元系 (P1: 光増感分子, C1: 電子伝達分子, 触媒1: 燃料生成のための触媒) と光化学系IIに相当する酸化系 (P2: 光増感分子, C2: 電子伝達分子, 触媒2: 水の酸化触媒) についてそれぞれ構築し、適当な電子メディエータ (M) で連結することによってZスキーム型の人工光合成系が可能となる。

本稿では、二酸化炭素の還元・資源化を目指した人工光合成系の様々な取り組みを紹介した後、筆者が進めている二酸化炭素をメタノールまで還元可能な有機色素分子-脱水素酵素複合体および天然光合成器官・半導体光触媒・脱水素酵素複合体について概説する。

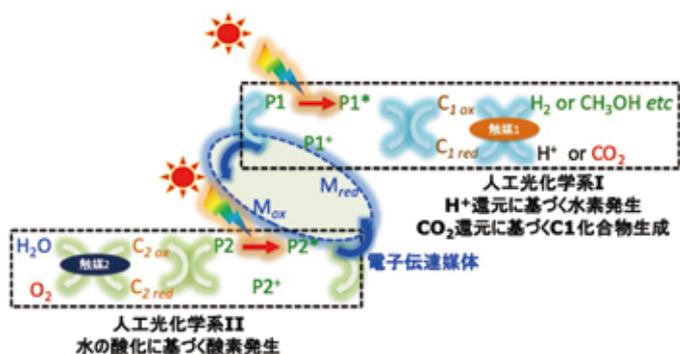


図2 Zスキーム型人工光合成の概要

2. 二酸化炭素の還元・資源化を目指した人工光合成系の現状

現在進められている人工光合成系は水の光分解に基づく水素生成と光エネルギーを用いた二酸化炭素の還元・資源化の2つに大別される。両者とも明反応に該当する光エネルギーにより生成した還元力(図2における $C_{1\text{red}}$ ・ $C_{2\text{red}}$)を用い、水素生成や二酸化炭素還元のための触媒反応(暗反応)に利用するものである。前者は半導体光触媒を用いた水素生産系が精力的に進められており、上述のZスキーム型の人工光合成系が数多く構築されている³⁻⁵⁾。また光触媒の可視光応答性に関する研究も進んでおり、酸硫化物光触媒 $Y_2Ti_2O_5S_2$ に水素生成反応を促進する助触媒として Cr_2O_3 で被覆されたRh微粒子を、酸素生成反応を促進する助触媒として IrO_2 微粒子の両方を担持することで、波長640 nm以下の照射で水を酸素と水素に化学量論的に分解できることを見出している⁶⁾。なお、光触媒を活用した研究は、二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発(人工光合成プロジェクト)と題した事業が進んでおり、人工光合成化学プロセス技術研究組合(ARPCHEM)により進められている。

一方二酸化炭素の光還元に関する研究動向として、1980年代にレニウム錯体についてLehn⁷⁾、ルテニウム錯体について田中、石田⁸⁾による先駆的な二酸化炭素の光還元報告以来、多くの研究が進められ、その後石谷らがルテニウム-レニウム錯体連結分子⁹⁾、井上らが亜鉛ポルフィリン-ルテニウム錯体連結分子を用いること¹⁰⁾、ニコチンアミド系犠牲試薬存在下で可視光照射により二酸化炭素を一酸化炭素に高効率で還元できることを見出している。最近までこれら一連の研究では、反応が有機溶媒に限られていることや依然二酸化炭素が一酸化炭素・ギ酸に光還元できるとどまっていた。近年、様々な分子触媒が開発されており、二酸化炭素の光還元効率も飛躍的に向上している。特にこれまでの分子触媒は主にルテニウム-レニウム錯体連結分子のように貴金属錯体が広く用いられているが、最近では銅(I)錯体を光増感部位、マンガン(I)錯体を触媒として二酸化炭素をギ酸や一酸化炭素に光還元できることが報告されている¹¹⁾。その他光触媒材料 Ta_3N_5 とルテニウム二核錯体とを連動させたZスキーム型二酸化炭素光還元系なども構築されている¹²⁾。

3. 二酸化炭素をメタノールに還元する有機色素分子-脱水素酵素複合体

天然光合成を単純化した二酸化炭素還元のための人工光合成系では、電子供与体、光増感剤、電子伝達体及び酵素で構成される4成分系が広く用いられている。この反応系では、一電子還元型電子伝達体が酵素の補酵素として機能することにより、例えばギ酸脱水素酵素(FDH)の場合、二酸化炭素が還元されギ酸に変換される。効率的な人工光合成系を構築するためには、可視光を効率的に増感する光増

感剤，酵素へ効率的に電子授受する電子伝達体及び二酸化炭素の還元を触媒する酵素の探索・開発・機能化が重要な課題となる。太陽光を増感する分子としては遷移金属錯体，水溶性亜鉛ポルフィリン，光合成色素クロロフィルとその誘導体が広く用いられている¹³⁾。電子伝達体としてメチルビオローゲン (MV) に代表されるピピリジニウム塩が広く用いられている。一電子還元されたラジカル型メチルビオローゲン (MV[•]) は様々な脱水素酵素の人工補酵素として作用するため，可視光増感分子によるMVの光還元反応と脱水素酵素とを連結させれば，可視光エネルギーでMVに蓄積した電子を利用し二酸化炭素還元が達成できることになる。筆者らは亜鉛テトラフェニルポルフィリンテトラスルフォナート (ZnTPPS)，MVとFDHとを用いることにより，可視光エネルギーによる二酸化炭素のギ酸への還元系が構築できている¹⁴⁻¹⁷⁾。この系を基盤としてさらに複数の脱水素酵素を用い，低炭素燃料の代表格であるメタノールを二酸化炭素から水素を還元剤として使わず太陽光を利用して室温で生産できれば，二酸化炭素を直接低炭素液体燃料へ変換できる。水素を還元剤として使わず二酸化炭素をメタノールまで還元するためには，二酸化炭素のギ酸への光還元と同様，複数の水素イオンを協奏させ多電子還元することが必要である。二酸化炭素をギ酸に還元するためには，2個の水素イオンと2個の電子がそれぞれ必要である。二酸化炭素を4個の水素イオンとともに4電子還元するとホルムアルデヒドに，6個の水素イオンとともに6電子還元するとメタノールに，8個の水素イオンとともに8電子還元するとメタンにまで還元される。現状では固体触媒や分子触媒を用いた二酸化炭素の光還元系では，水素イオンと協奏させた多電子還元反応系は，一酸化炭素やギ酸が生成する2個の水素イオンと協奏させた2電子還元が限界である。

一方，二酸化炭素からメタノールまでの水素イオン協奏型6電子還元を段階的な素段階に分割し，それぞれの過程を触媒する脱水素酵素を用いればこの壁を乗り越えることができる。FDHを利用する方法と同様にホルムアルデヒド脱水素酵素 (FldDH) 及びアルコール脱水素酵素 (ADH) をそれぞれの過程の触媒として利用すれば，FDHを用いて二酸化炭素が還元され生成したギ酸を，ホルムアルデヒドを経由してメタノールに還元できることになる¹⁸⁻²⁰⁾。これらの脱水素酵素はFDHと同様MV[•]を補酵素として用いることができるため，ZnTPPSによるMVの光還元過程とFDH，FldDH及びADHの触媒機能とを複合させることによって可視光エネルギーで駆動する二酸化炭素をメタノールへ光還元可能な反応系が構築できる。反応系の概要を図3に示し，反応条件の一例を以下に示す。電子供与分子トリエタノールアミン (TEOA) (0.3 M)，ZnTPPS (0.1 μM) 及びMV (0.1 M) を含む二酸化炭素を飽和したpH7.0に調整した緩衝液にFDH (746 μM)，FldDH (7.60 μM) 及びADH (186 μM) をそれぞれ加え，可視光照射するとメタノールが生成し，光照

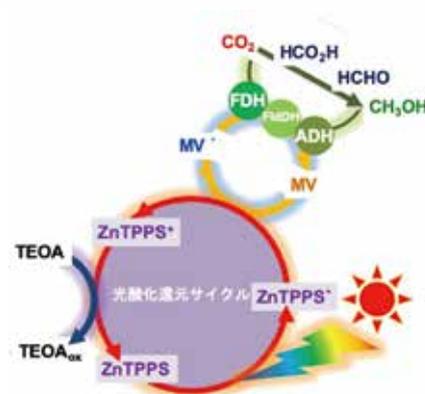


図3 二酸化炭素をメタノールに還元する水溶性亜鉛ポルフィリン-脱水素酵素複合系

射4時間後のメタノール生成量は0.55 μMである。3つの脱水素酵素の補酵素として光エネルギーで生成したMV[•]を作用させることで，一般的な触媒反応では困難であった6個の水素イオンを協奏させた6電子還元に基づく二酸化炭素からメタノールへの光還元系の構築に成功している。

4. 光合成器官のデバイス化と二酸化炭素の還元能を有するバイオ燃料電池への展開

最後に光合成器官機能の有効利用を目指した金属酸化物半導体に代表される光触媒等と酵素との複合化による人工光合成系を紹介する。はじめにハウレンソウから抽出した葉緑体を酸化チタン薄膜電極に担持し，白金電極とともに利用した光電変換系について示す(図4: システムの概要)²¹⁾。可視光照射に伴い葉緑体担持酸化チタン電極に含まれるPSII機能により酸素が発生するとともに，酸化チタンへの電子注入，白金電極への電子移動が進行する。同時に発生した酸素は白金電極上で移動した電子を使い水に還元するサイクルを利用したバイオ燃料電池である。PSIIタンパク質は分離精製すると極端に活性や安定性が低下することが多く，光合成タンパク質の安定性を保持し機能を発揮させるためには，天然の環境により近い状態で利用することが良いと考え，緑色植物の酸素発生型光合成が進行している

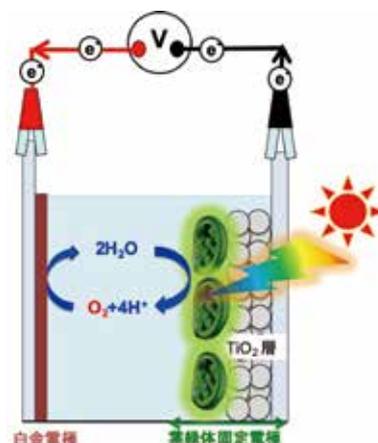


図4 葉緑体固定化電極を用いた可視光駆動型バイオ燃料電池の構成

光合成器官である葉緑体がその材料として適していると考えたからである。また酸化チタンのみでも酸素発生活性はあるものの、紫外線しか使えないという欠点があるため、可視光を利用する点でも葉緑体を酸化チタンに担持することで克服することができる。この系にハロゲンランプを可視光源として葉緑体担持酸化チタン電極側から照射すると、光起電力 450 mV、光電流は $10 \mu\text{Acm}^{-2}$ が得られる。この場合、光照射以外に電圧印加することなく、光電変換系が機能している。半導体光触媒と生体材料との複合化で水を電子媒体とした可視光駆動型バイオ燃料電池が構築できる。

この系に二酸化炭素還元機能を付与した可視光駆動型バイオ燃料電池に発展させるべく、もう一つのキーマテリアルである二酸化炭素をギ酸に還元するための FDH とこの系とを複合化をしている。特に、水系での光電変換系を考慮して陸上で生育するホウレンソウよりも水中で生育する濃緑色単細胞微細藻類スピルリナの酸素発生型光合成機能が有効である。また濃緑色単細胞微細藻類は葉緑体を持たないことから、PSI・II や酸化還元タンパク質が規則的に配置されていて、光合成反応を進めるための最小限単位である光合成膜を用いることとしている。スピルリナプラテンシスから生物工学的的手法により光合成膜を分離した後、酸化チタン薄膜に固定した電極（光合成膜固定電極）と電子伝達体長鎖アルキル基を有するビオローゲンを介し FDH を固定した電極（酵素固定電極）とを連結し、可視光照射により、発電しながら同時に二酸化炭素を削減しギ酸を生成する機能を持つバイオ燃料電池が考案されている（図5）²²⁾。

この系で二酸化炭素を含む溶液中で光合成膜固定電極と FDH 固定電極とを連結した系において、可視光を光合成膜

固定電極に照射すると回路に一定の電流が流れ ($55 \mu\text{Acm}^{-2}$)、光起電力も 550 mV 程度得られている。一方、FDH 固定電極上では二酸化炭素が還元されてギ酸が生成している。

3時間の光照射でFDH固定電極側では30 nmolのギ酸が生成し、光合成膜固定電極側では12 nmolの酸素が発生する。おおよそ化学量論比でギ酸生成・酸素発生が見られる。

このように半導体光触媒と生体材料とを複合化することでそれぞれの機能を利用した人工光合成系が構築できている。今後実用化等を想定した場合、電極面積拡大や生体材料を利用する場合の安定性の克服、二酸化炭素をさらに付加価値のある有機化合物への変換が必要となるだろう。

5. おわりに

本稿では二酸化炭素の還元・物質生産のための人工光合成系の動向と、可視光増感分子によるMVの光還元と様々な脱水素酵素の触媒機能を連動させ、水素イオンを協奏させた多電子還元に基づく二酸化炭素のギ酸や低炭素液体燃料であるメタノールへの光還元系について紹介した。またこれまでほとんど達成できていなかった金属酸化物半導体に代表される光触媒等と酵素との複合化による人工光合成系についても紹介した。本稿で紹介した人工光合成系は太陽光エネルギーを駆動力とし酵素や天然の光合成器官の機能を生かした二酸化炭素の還元・資源化や様々な有機分子合成へ展開可能な系である。近年では生体材料と半導体光触媒や有機無機材料との複合化に関する研究が進められている。二酸化炭素還元を触媒する酵素は反応生成物選択性が高い利点があるので、半導体光触媒や有機無機材料を用いることで、その機能を最大限発揮した人工光合成系構築が期待できる。加えて本稿で紹介した研究例が、今後の人工光合成系の触媒構築のためのモデルになることも併せて期待したい。

参考文献

- 1) Fujishima, A. and K. Honda : *Nature*, **238**, 37-38 (1972)
- 2) 天尾豊: 第7章 自然の光合成を用いた人工光合成による有機物の合成・利用技術 第1節 ソーラー燃料・物質生産のためのハイブリッド型人工光合成技術、人工光合成 実用化に向けた最新技術～水素利用・有機物合成・エネルギー・CO₂還元～, pp.261-269, 情報機構 (2013)
- 3) Iwase, Y. et al. : *J. Photochem. Photobiol., A*, **356**, 347-354 (2018)
- 4) Shirakawa, T. et al. : *Sustainable Energy Fuels*, **1**, 1065-1073 (2017)
- 5) Ogawa, K. et al. : *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 5642-5650 (2019)
- 6) Wang, Q. et al. : *Nat. Mater.*, **18**, 827-832 (2019)
- 7) Hawecker, J. et al. : *Helv. Chim. Acta*, **69**, 1990-2012 (1986)
- 8) Ishida, H. et al. : *Inorg. Chem.*, **29**, 905-911 (1990)
- 9) Takeda, H. et al. : *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2023-2031 (2008)
- 10) Kiyosawa, K. et al. : *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11667-11673 (2009)
- 11) Takeda, H. et al. : *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 17241-17254 (2018)
- 12) Muraoka, K. et al. : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 124-126 (2019)
- 13) Amao, Y. : *ChemCatChem*, **3**, 458-474 (2011)
- 14) Miyatani, R. and Y. Amao : *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **27**, 121-125 (2004)
- 15) Amao, Y., R. Abe and S. Shiotani : *J. Photochem. Photobiol., A*, **313**, 149-153 (2015)
- 16) Ikeyama, S. and Y. Amao : *Sustainable Energy Fuels*, **1**, 1730-1733 (2017)
- 17) Ikeyama, S. and Y. Amao : *Photochem. Photobiol. Sci.*, **17**, 60-68 (2018)
- 18) Amao, Y. and T. Watanabe : *Chem. Lett.*, **33**, 1544-1545 (2004)
- 19) Amao, Y. and T. Watanabe : *Appl. Catal. B. Environment.*, **86**, 109-113 (2009)
- 20) Amao, Y. and R. Kataoka : *Catal. Today*, **307**, 243-247 (2018)
- 21) Amao, Y. and A. Kuroki : *Electrochemistry*, **77**, 862-864 (2009)
- 22) Amao, Y. et al. : *New J. Chem.*, **42**, 9269-9280 (2018)

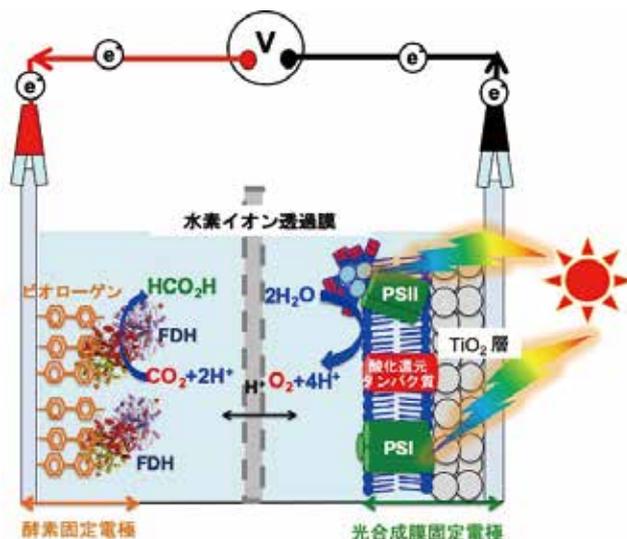


図5 スピルリナ由来光合成膜固定電極と酵素固定電極とを用いた二酸化炭素還元機能を有する可視光駆動型バイオ燃料電池の構成(二酸化炭素は両極側に溶解)