

大阪市立大学 人工光合成センターの紹介

2017年3月29日

大阪市立大学 大学院工学研究科
複合先端研究機構（兼任）

教授 山田 裕介

人工光合成研究センター(2015年4月～)



センター所長:天尾 豊(複合先端研究機構教授)

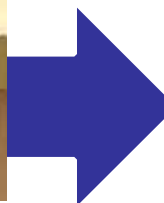
センター副所長:吉田 朋子(複合先端研究機構教授)





課題

太陽エネルギーを利用したエネルギー生成を目的とする人工光合成システムの実現に必要な課題



有機・無機太陽電池
バイオ水素製造
エネルギー貯蔵分子生成技術
二酸化炭素の分子変換

目標

2030年までに太陽光エネルギーを利用して二酸化炭素から液体燃料を生成する技術を確立

2014年～重点研究

従来複合先端研究機構・理学研究科で進めてきた光合成・人工光合成に関する基礎研究



工学研究科を中心とした光エネルギー変換、生物反応工学、バイオマテリアルに関する研究を增強

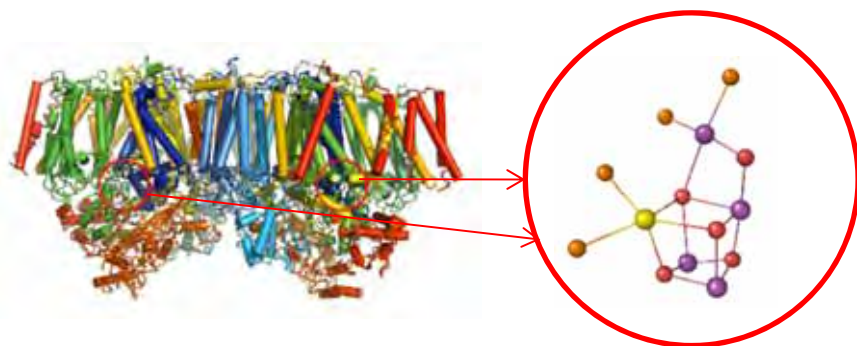
「光エネルギー変換技術を軸とした再生可能エネルギー循環型創製都市構築」の具現化する方策を提案

人工光合成・取り組む研究領域(設置目標)

希薄な太陽光エネルギーを集光し、
高効率に伝達する機構の研究

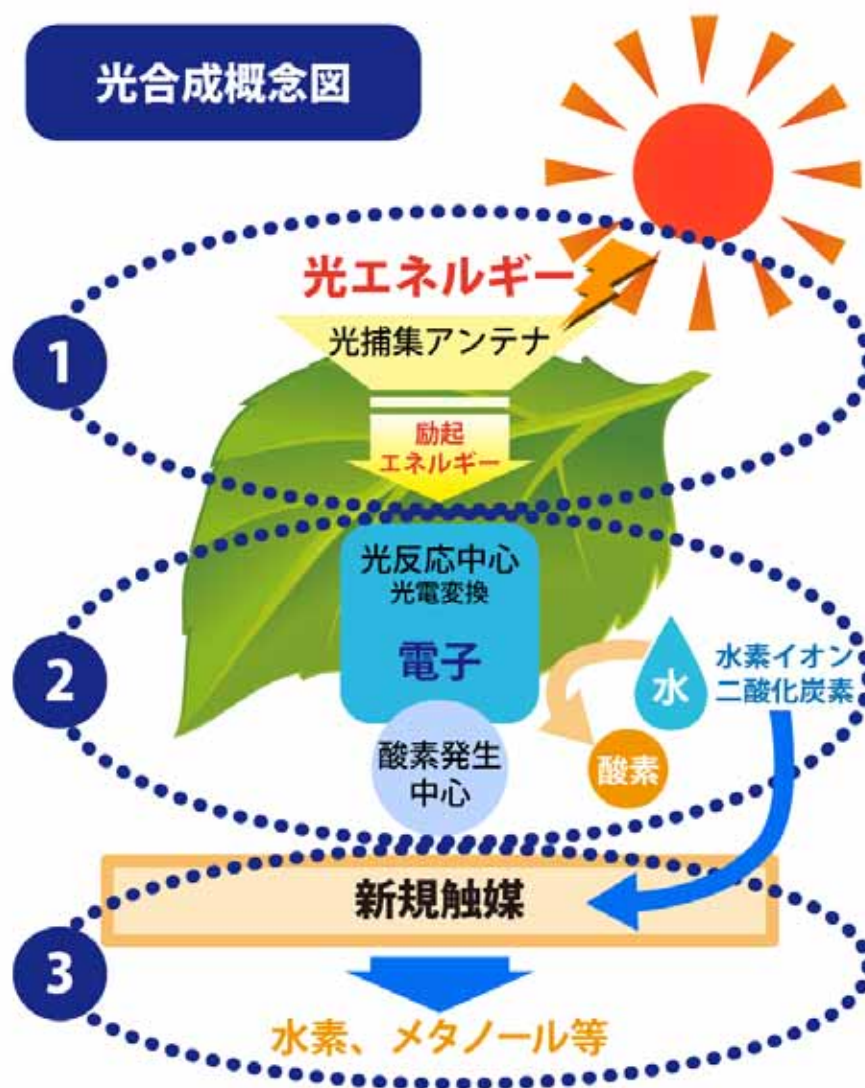
(JST CREST「新機能創成に向けた光・
光量子科学技術」の研究課題)

光化学系II(PSII)の原子配列の解明
(米国サイエンス誌、2011年10大ブレイクスルー)

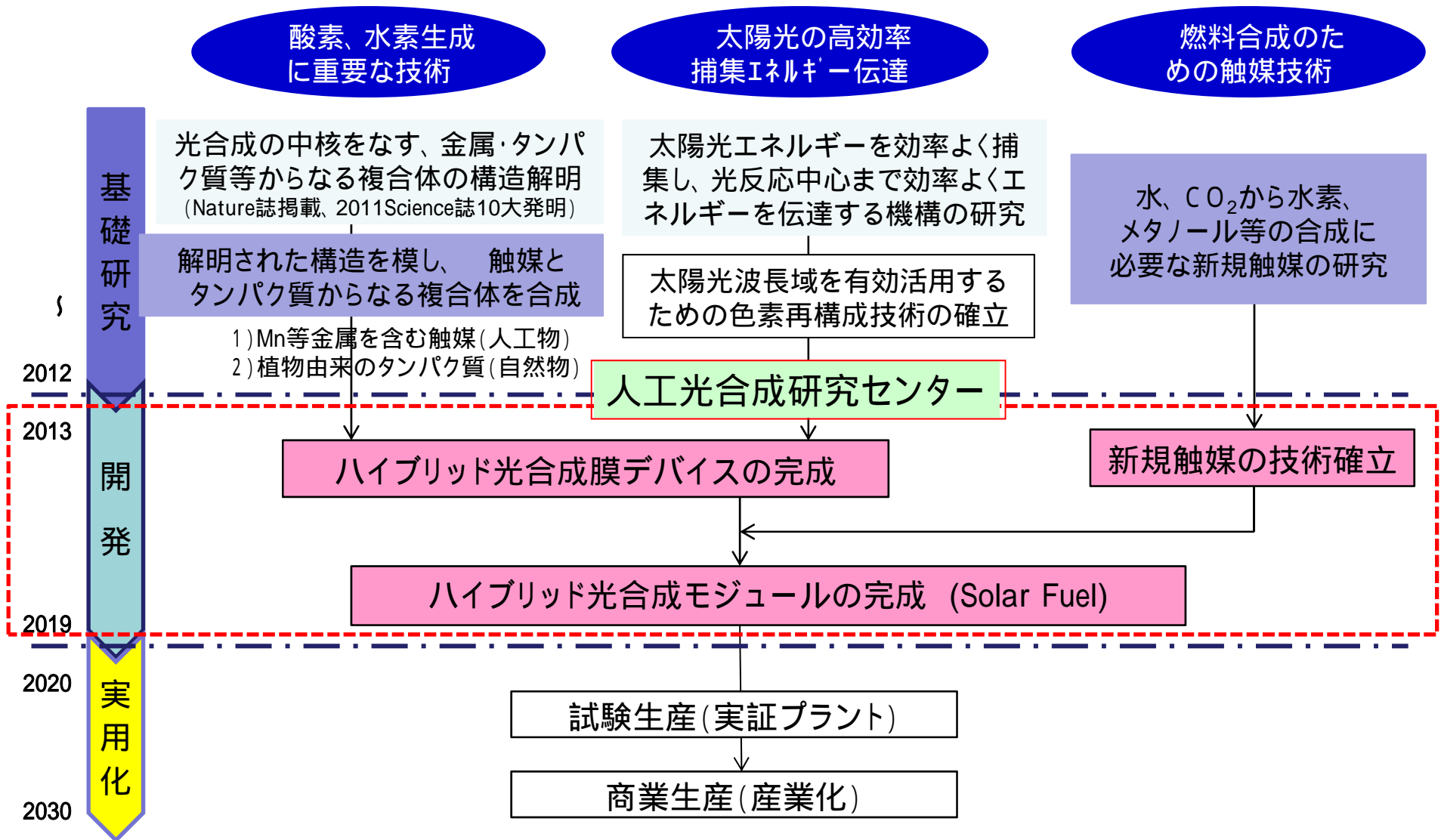


水、CO₂から水素やメタノールを合成
するのに必要な新規触媒の研究

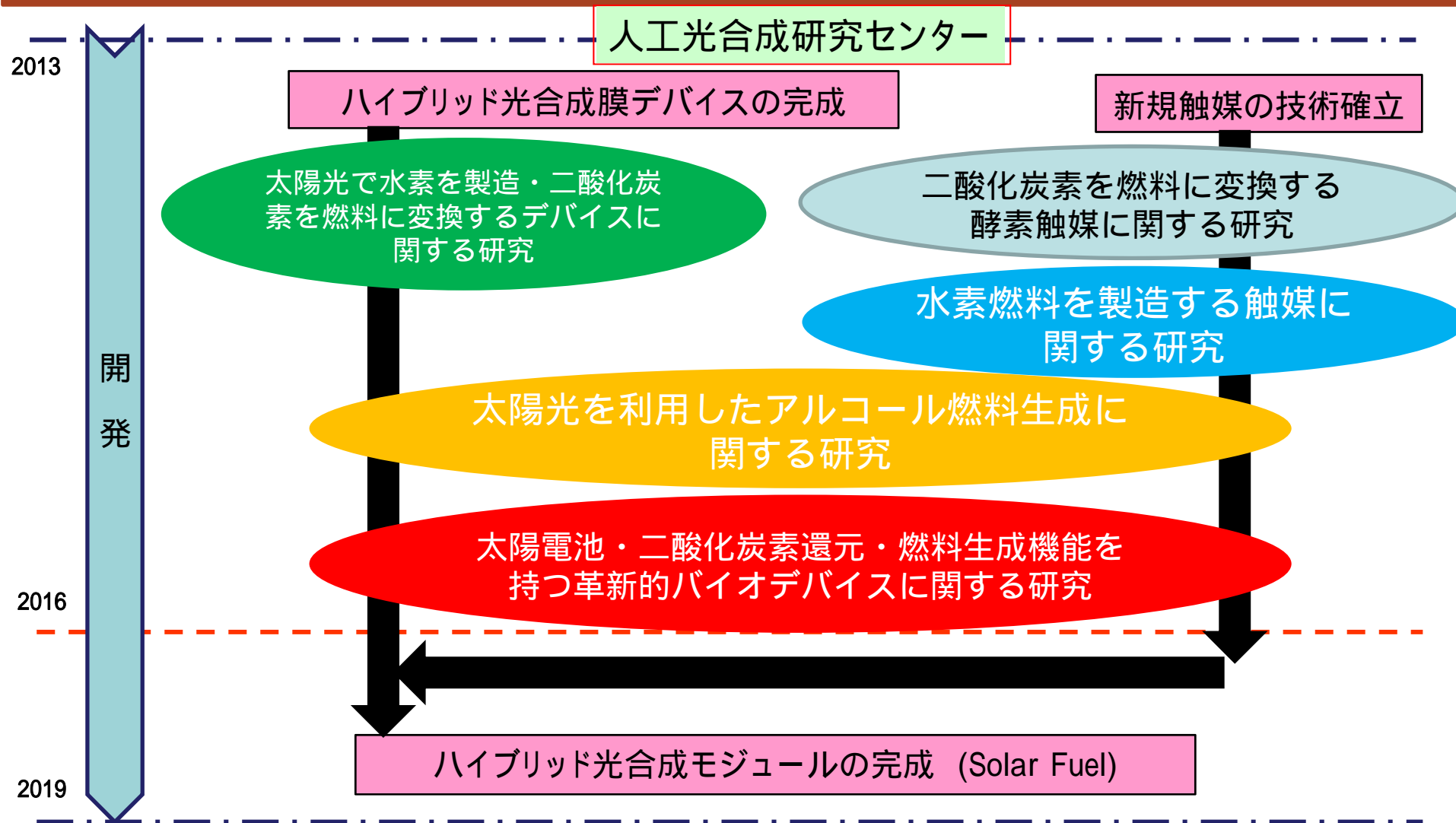
(JST さきがけ「藻類由来光合成器官の電極
デバイス化とバイオ燃料変換系への展開」)



人工光合成・研究開発ロードマップ(設置目標)

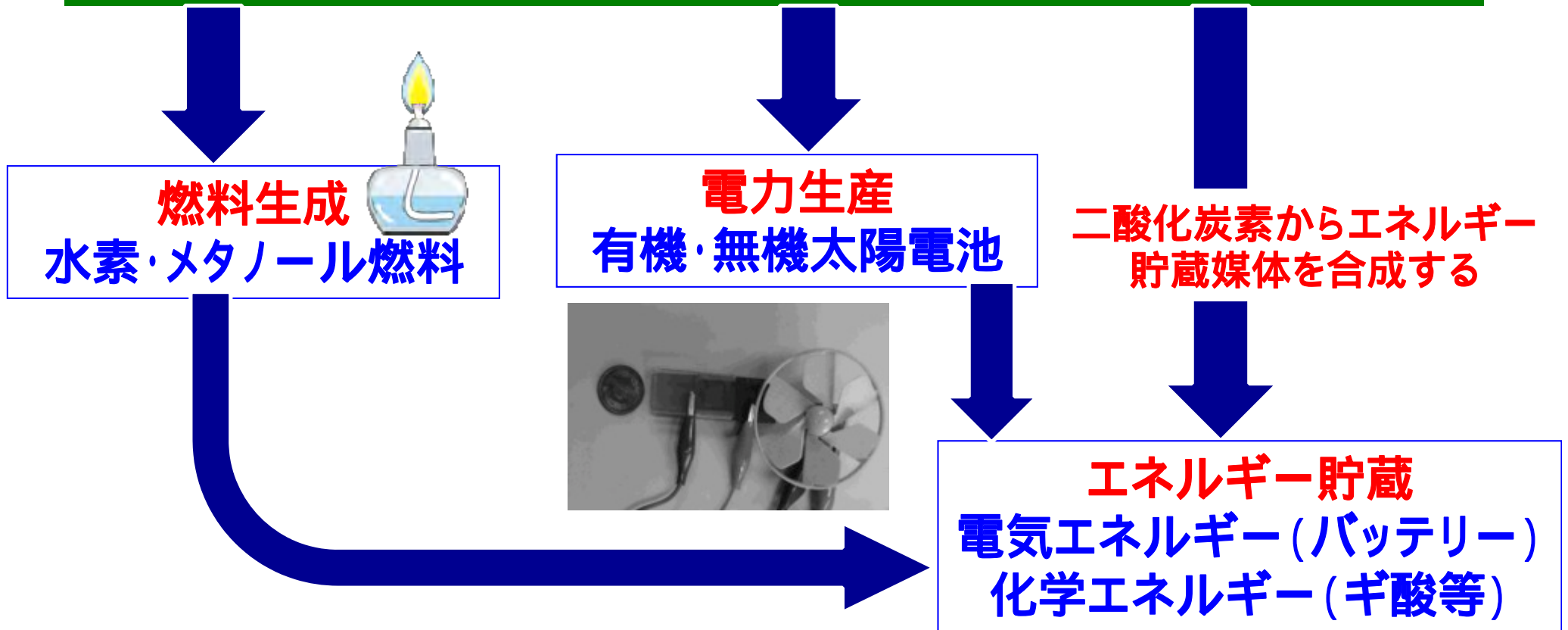


人工光合成・研究開発ロードマップ(開所から現在)



人工光合成技術の実用化へ向けた新戦略 2014年～

人工光合成技術



太陽エネルギーを利用したエネルギー生成・利用を目的とする人工光合成システムを実現するためには燃料を作ることと利用・貯蔵の概念が必要



人工光合成研究センター開所からの歩み

共同研究部門の設置(2014年～現在)

企業2社部門3部門

(実験室・居室ともフル稼働)

センターを活用した共同研究実施状況

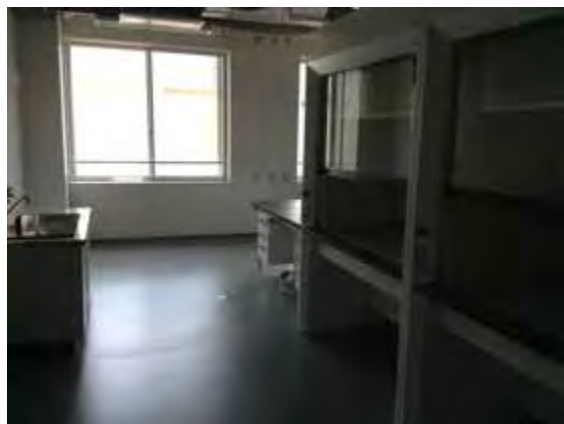
センター内分析機器施設の運用開始

センターホームページの開設

<http://recap.osaka-cu.ac.jp/>

人工光合成研究センターの活用状況

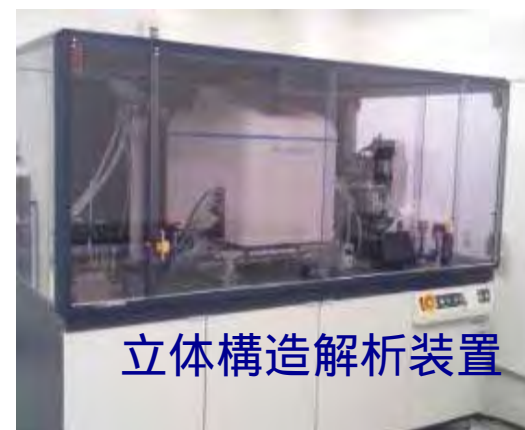
開所当初2013.6 ~ 2014.3



2014.4 ~ 現在



共同利用・共同研究で使用できる装置



新規化学物質・
生体分子

分子1つの重さ
を測る

分子1つの化学
構造を決定

分子1つの立体
構造を決定



エネルギー・燃料分子の分析

人工光合成に資する研究開発が実施可能

研究センターとしての情報発信

ホームページを公開

- ・センター概要
 - ・センター活動
 - ・共同研究
 - ・分析機器施設
- 等の情報は発信中

→基盤となるホームページは既に公開中である。

今後

- ・共同研究募集ページの作成
- ・研究拠点としての情報発信
- ・Face book の立ち上げと情報発信等の充実



報道 (主要なもののみ)

平成27年7月10日

中日新聞人工光合成で車の燃料生成

NHK「ニュースほっと関西」 ”酢”に太陽光あててエタノール製造

平成27年7月11日

日本経済新聞 太陽光でエタノール (朝日新聞、毎日新聞、産経新聞) 平成27年7月13日

NHKおはよう日本(広島地区) スマートジャパン「人工光合成」で、酢酸から自動車用燃料を作る要素技術を開発

平成28年4月13日

日刊工業新聞 多孔質ガラスで水素効率生産

平成28年6月11日

毎日新聞 次世代エネの光

平成28年8月25日

朝日新聞 二酸化炭素から作るエネルギーのもと「ギ酸」の生成効率大幅アップ

平成28年9月5日

日本経済新聞 農薬原料のギ酸合成従来比560倍の速さ

平成28年10月11日

化学工業日報 メタノール燃料を生産

平成28年10月19日

化学工業日報 光エネルギーを使ったエタノール合成に成功

平成28年12月2日

日本経済新聞 人工光合成日本が先陣

平成29年1月23日

化学工業日報 ガラスでギ酸合成

平成29年1月30日

日経産業新聞 ガラス板で人工光合成

平成29年1月31日

化学工業日報 強光下で藍藻の水素生産性向上

平成29年2月9日

日刊工業新聞 ギ酸 生成効率15倍に

企業との共同研究成果例 (2015年7月10日記者発表)

太陽光エネルギーを利用したエタノール燃料 生成に成功

～人工光合成技術によるアルコール燃料製造の実用化に向けて～

大阪市立大学 複合先端研究機構 人工光合成研究センター所長、天尾豊教授らのグループは、マツダ株式会社 技術研究所との共同研究において、太陽光エネルギーを利用して自動車用の低炭素燃料で注目されるエタノールを生成できる、新たな人工光合成技術の開発に成功しました。

雑誌名 : Applied Catalysis B: Environmental, 180 (2016) 403-407

論文名 : Ethanol synthesis based on the photoredox system consisting of photosensitizer and dehydrogenases

著者 : Yutaka Amao (大阪市立大学)

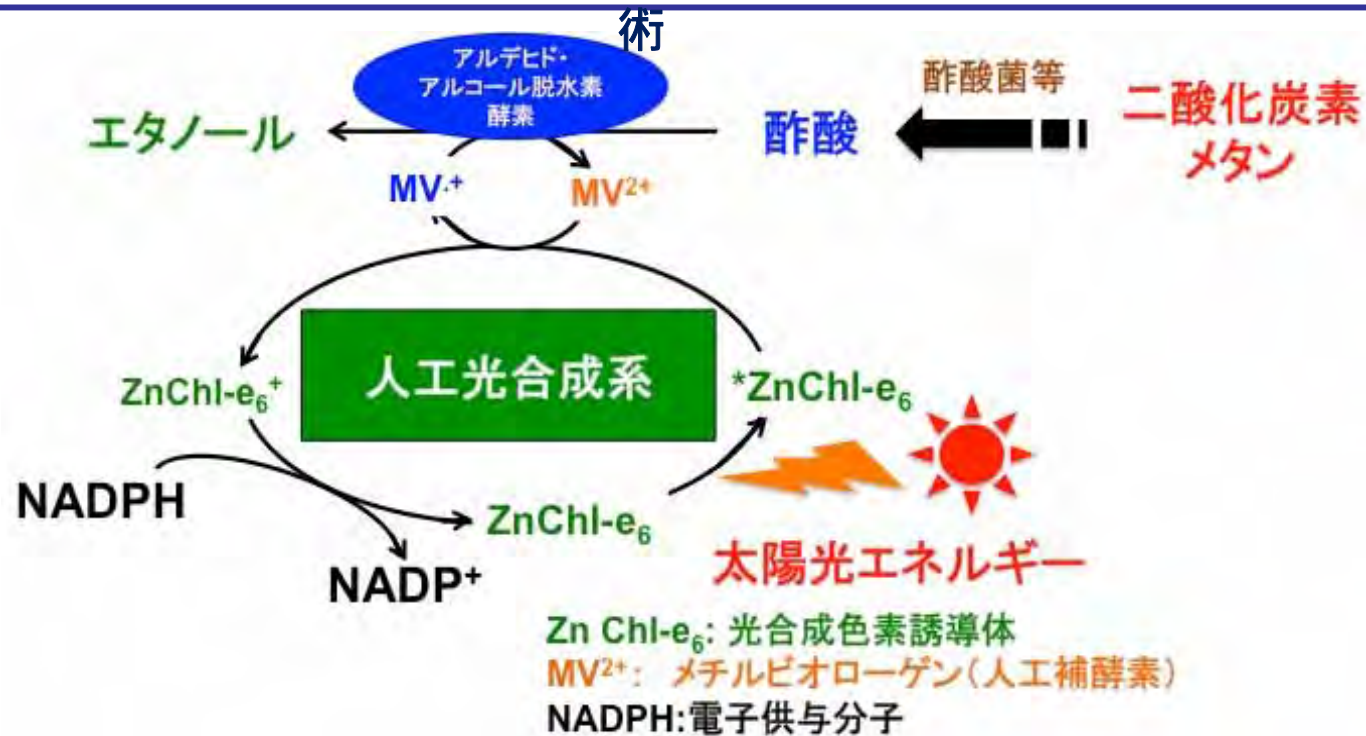
Naho Shuto (大分大学)

Hideharu Iwakuni (マツダ株式会社)

研究成果

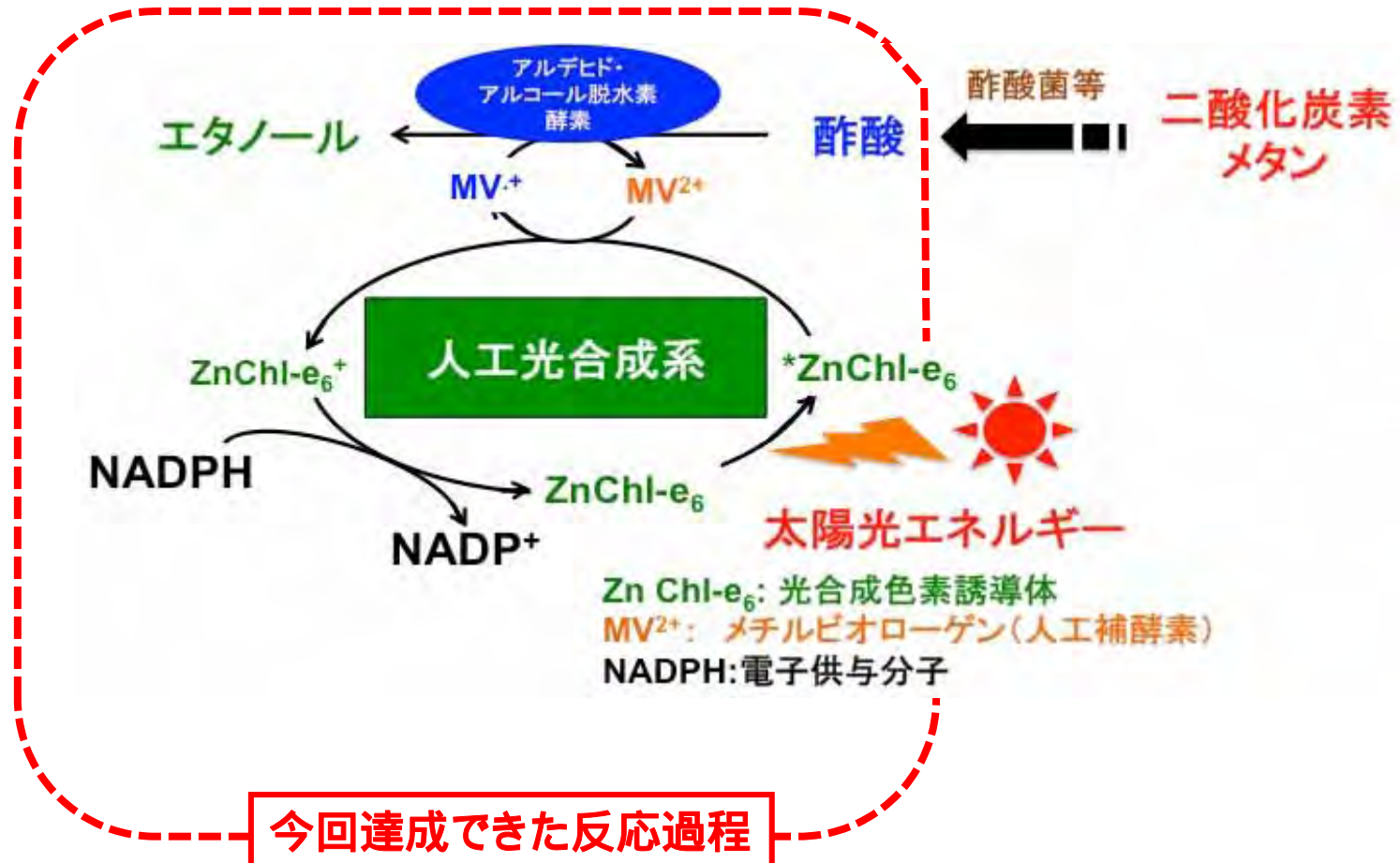
これまでに二酸化炭素を炭素数1のメタノールに変換する人工光合成系は報告されているが、炭素数をさらに一つ増やしたエタノールを作り出す技術には至っていない。

二酸化炭素を出発物質としたエタノール生産のための人工光合成技術



二酸化炭素とメタン（あるいはメタンの代わりにメタノール）から酢酸を生産し、さらに人工光合成技術を用いて酢酸からエタノールを合成する

研究成果



考案した人工光合成技術を用いた酢酸からエタノールの合成に成功
酢酸からエタノールを合成できる人工光合成技術の成功報告はこれまでに無く、
今回我々が新たに成し遂げた成果

広報

JK Who's Who

小学館

今を舞台に活躍するキーパーソンたちをいち早く紹介

Top 更新情報

更新情報 (2015年10月)

10月に追加となった話題の人物・旬の人物を紹介します。

10月1日

ドナルド・トランプ
【トランプ・オーガナイゼーションCEO、実業家】

天尾豊
【大阪市立大学複合先端研究機構教授、大阪市立大学人工光合成研究センター所長】

田原優
【早稲田大学高等研究所助教】

15.7.11 日本経済新聞 朝刊

太陽光でエタノール マツダ、大阪市大が合成

人工光合成技術で、太陽光からエタノールを合成するマツダと大阪市立大学の共同研究が、10月1日に実証実験に成功した。人工光合成技術で、太陽光からエタノールを合成するマツダと大阪市立大学の共同研究が、10月1日に実証実験に成功した。

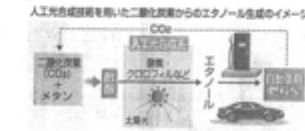
15.7.11 毎日新聞 朝刊

酢酸×太陽光=エタノール

大阪府立大学の研究チームが、太陽光からエタノールを合成する技術を開発した。人工光合成技術で、太陽光からエタノールを合成する大阪府立大学の研究チームが、太陽光からエタノールを合成する技術を開発した。

大阪府立大学の研究チームが、太陽光からエタノールを合成する技術を開発した。人工光合成技術で、太陽光からエタノールを合成する大阪府立大学の研究チームが、太陽光からエタノールを合成する技術を開発した。

15.7.11 産経新聞 朝刊



人工光合成でエタノール
大阪府立大学とマツダが、太陽光からエタノールを合成する技術を開発した。人工光合成技術で、太陽光からエタノールを合成する大阪府立大学とマツダが、太陽光からエタノールを合成する技術を開発した。

大阪府立大学とマツダが、太陽光からエタノールを合成する技術を開発した。人工光合成技術で、太陽光からエタノールを合成する大阪府立大学とマツダが、太陽光からエタノールを合成する技術を開発した。

15.7.11 朝日新聞 朝刊

「人工光合成」でエタノール 大阪市大とマツダ 生成成功

大阪府立大学の研究チームが、太陽光からエタノールを合成する技術を開発した。人工光合成技術で、太陽光からエタノールを合成する大阪府立大学の研究チームが、太陽光からエタノールを合成する技術を開発した。

大阪府立大学の研究チームが、太陽光からエタノールを合成する技術を開発した。人工光合成技術で、太陽光からエタノールを合成する大阪府立大学の研究チームが、太陽光からエタノールを合成する技術を開発した。

工学研究科での現在の取り組み: 水の酸化触媒

水の酸化反応



- 4つの電子と4つのH⁺が移動
- O-O結合の生成が必要
- $E^0 = +1.23 \text{ V vs NHE}$

均一系触媒 (溶かして使う)

長所

明解な反応機構
化学修飾が可能

短所

不安定
再利用が難しい

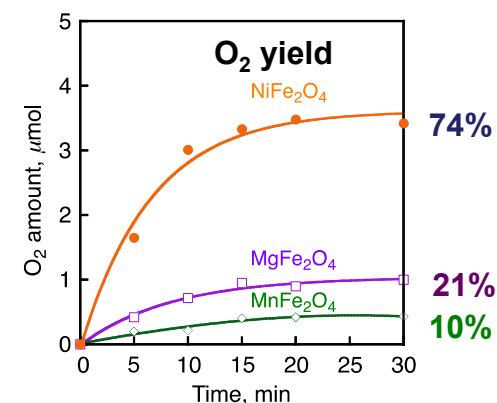
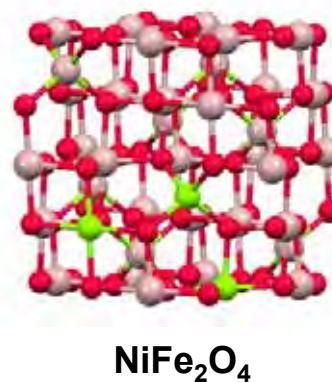
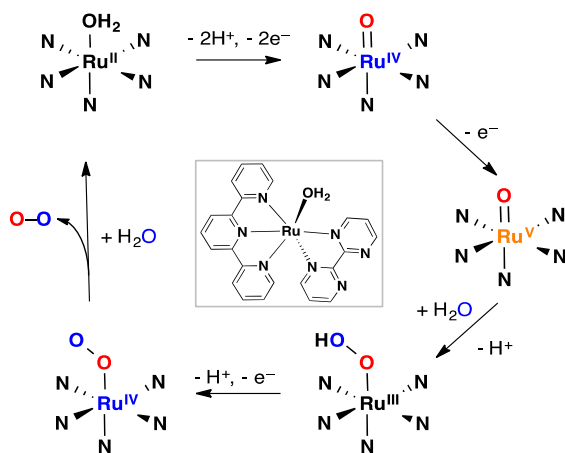
不均一系触媒 (粉のまま使う)

長所

高い安定性
繰り返し使える

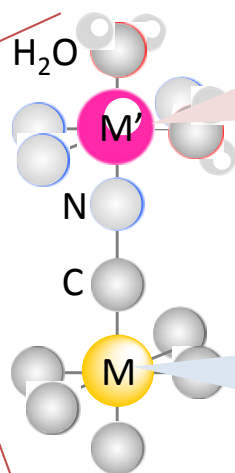
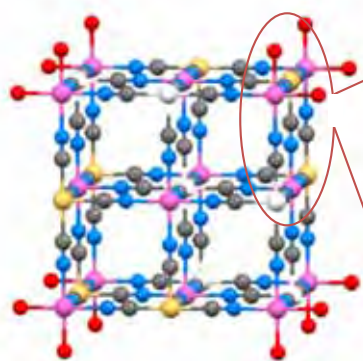
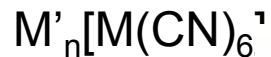
短所

反応機構が不明
活性点の修飾が難しい



配位性高分子の水の酸化触媒としての利用

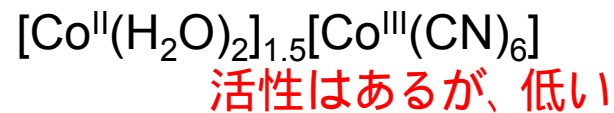
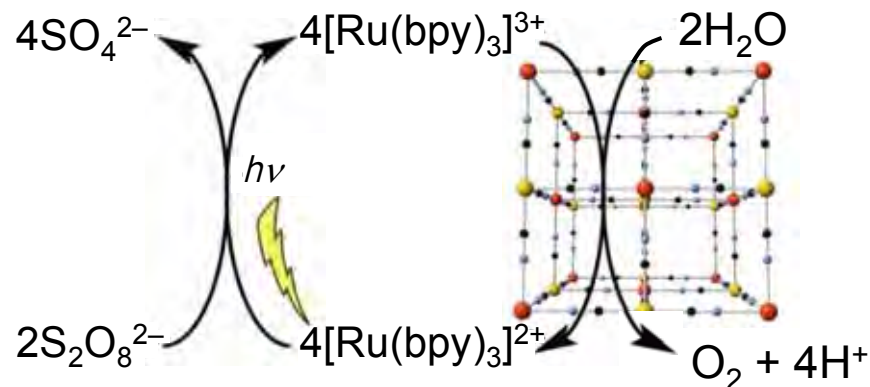
不均一触媒でありながら化学修飾が可能



N-coordinated Metal: **Active Site**
Substrate Coordination Site

C-coordinated Metal: **Inactive**
Coordinationally Saturated

他グループからの報告



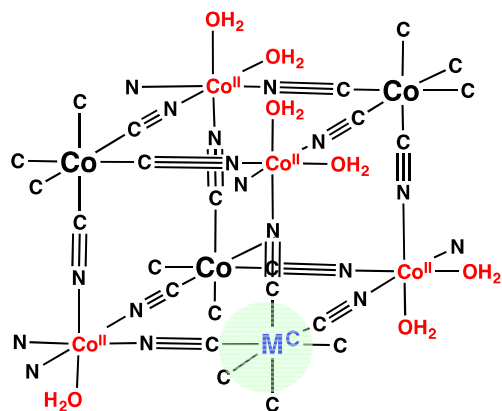
Galán-Mascarós, J. R. and co-workers *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1637

TOF (based on Co^{II}): $3.0 \times 10^{-4} s^{-1}$
 cf. *TOF of IrO_x : $2.7 \times 10^{-2} s^{-1}$

*Mallouk, T. E. and co-workers *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5275

どのように $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ の活性を向上させるか？

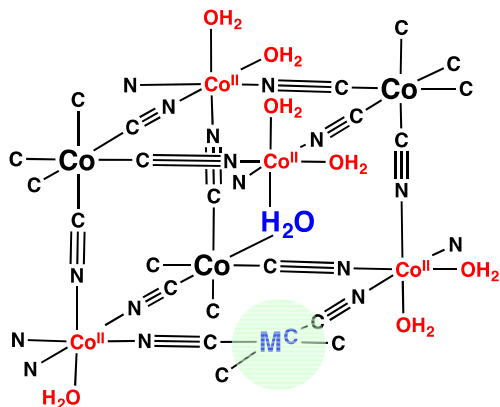
電子的・構造的修飾



(i) 高原子価 M^{C}



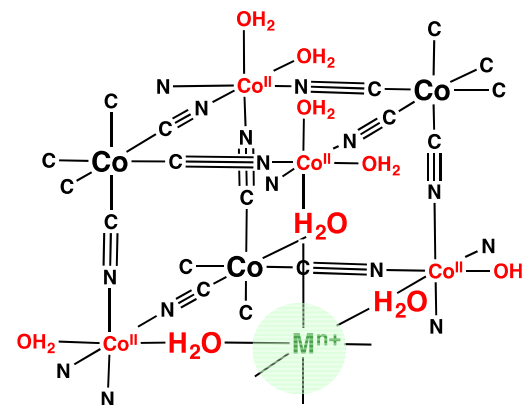
Co^{II} の酸化力向上



(ii) 低配位数 M'^{C}



Co^{II} への配位水の増加



(iii) 空き配位座への $\text{M}^{\text{n+}}$ 導入



Co^{II} の酸化力向上

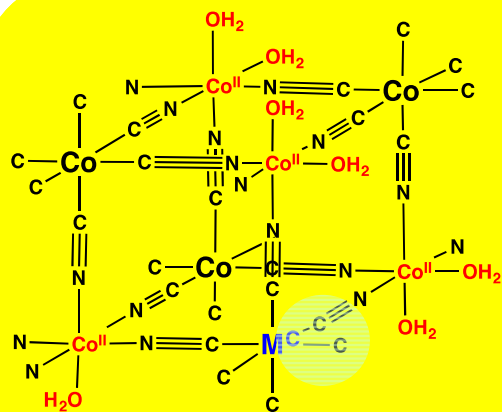
Angew. Chem. Int. Ed., 54, 5613-5617 (2015)

Chem. Commun., 2017, DOI: 10.1039/C7CC00199A

(いずれも掲載誌の表紙に採択)

どのように $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ の活性を向上させるか？

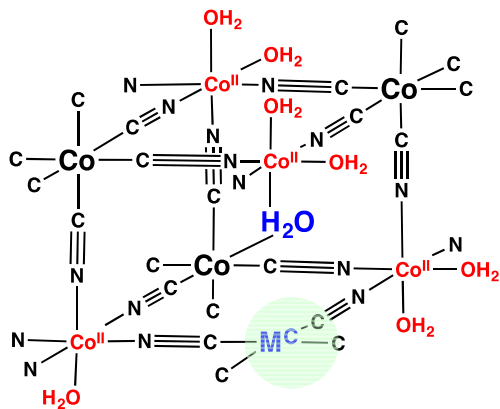
電子的・構造的修飾



(i) 高原子価 M^{C}



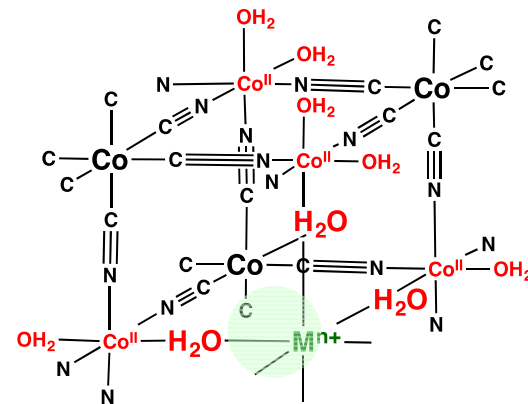
Co^{II}の酸化力向上



(ii) 低配位数 M'^{C}



Co^{II} への配位水の増加

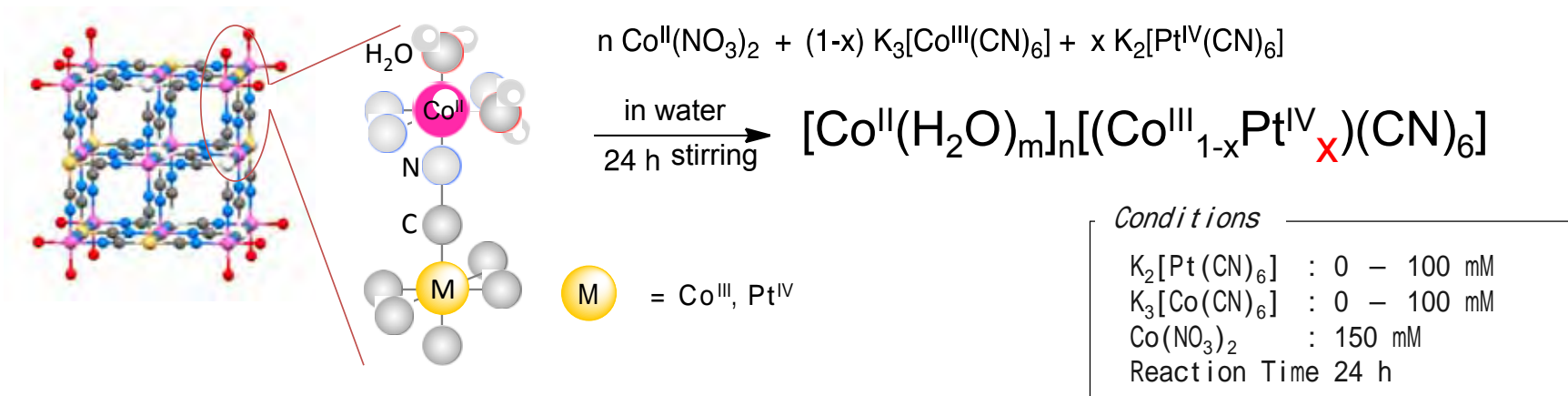


(iii) 空き配位座への $\text{M}^{\text{n+}}$ 導入



Co^{II}の酸化力向上

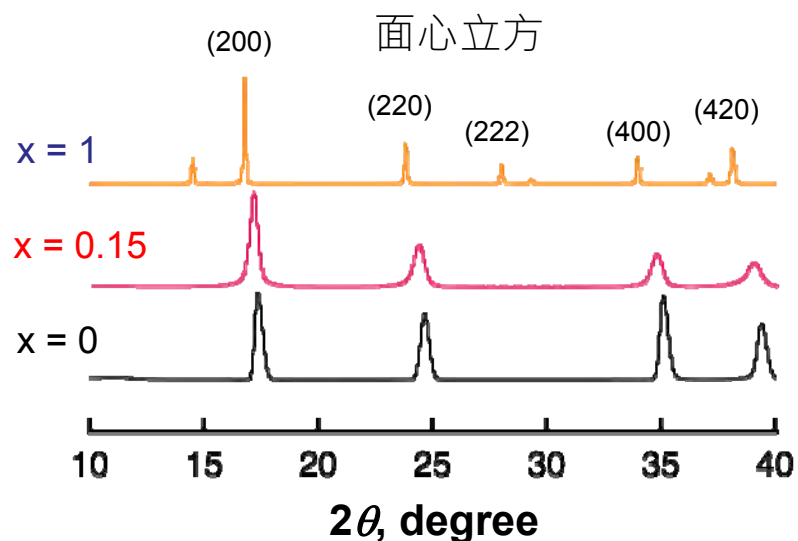
[Co^{II}(H₂O)₂]_{1.5}[Co^{III}(CN)₆]_nへのPt^{IV}の添加



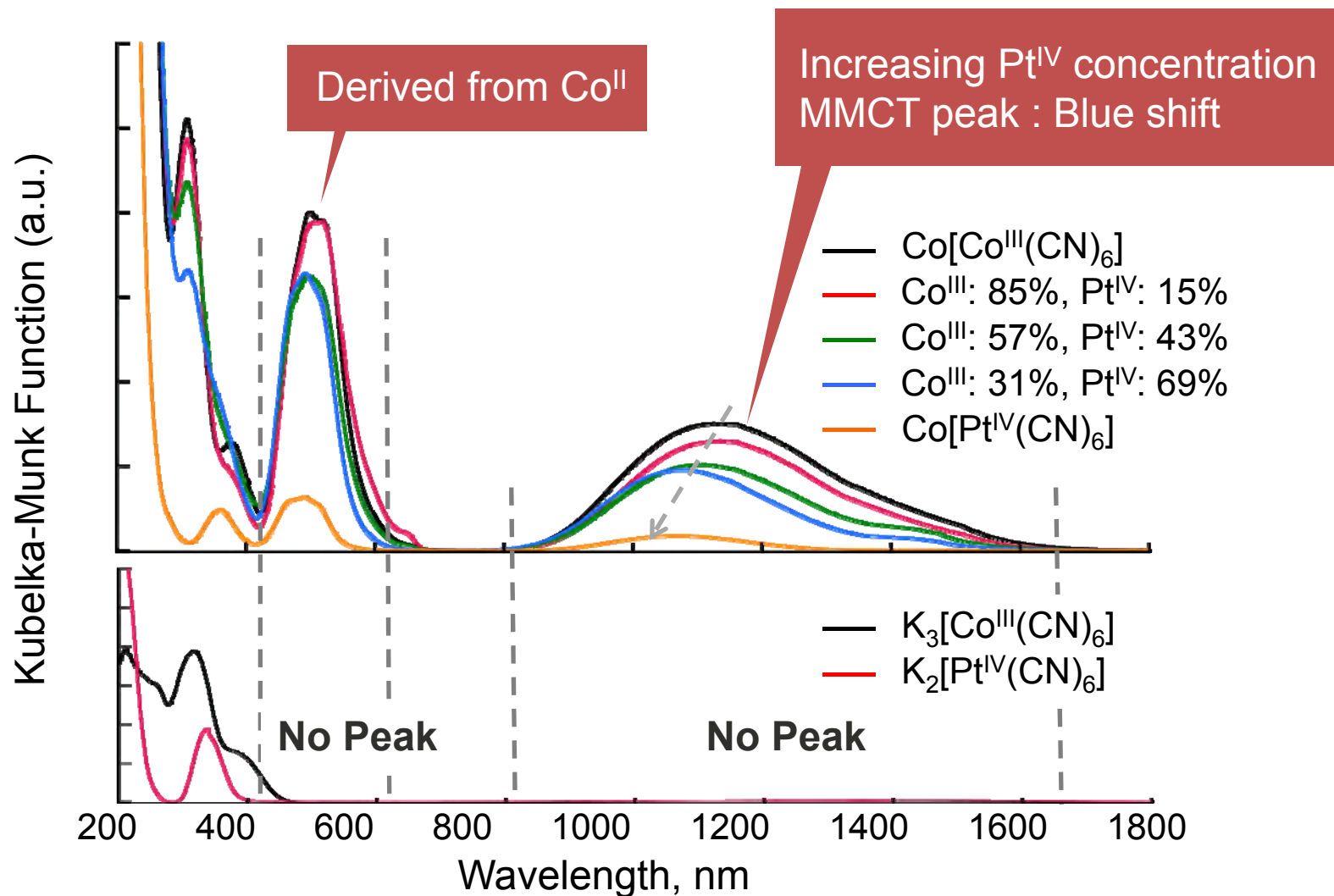
蛍光X線分析

触媒組成
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.50}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_{1.79}]_{1.42}[(\text{Co}^{\text{III}}_{0.85} \text{Pt}^{\text{IV}}_{0.15})(\text{CN})_6]$
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_{1.33}]_{1.28}[(\text{Co}^{\text{III}}_{0.57} \text{Pt}^{\text{IV}}_{0.43})(\text{CN})_6]$
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_{0.80}]_{1.15}[(\text{Co}^{\text{III}}_{0.31} \text{Pt}^{\text{IV}}_{0.69})(\text{CN})_6]$
$\text{Co}^{\text{II}}[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]$

周期構造の確認

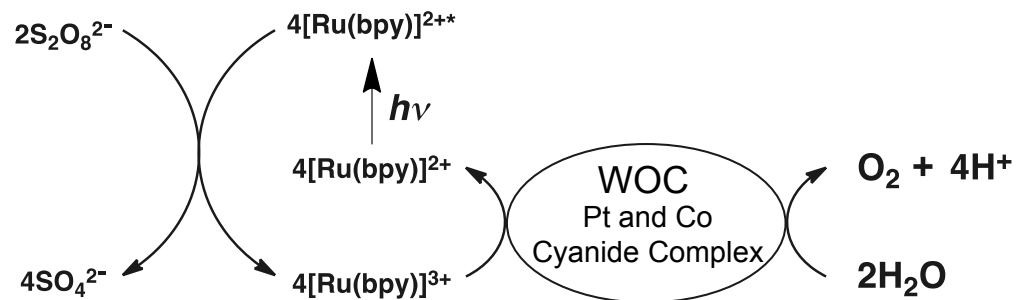


近赤外・紫外可視吸収スペクトル



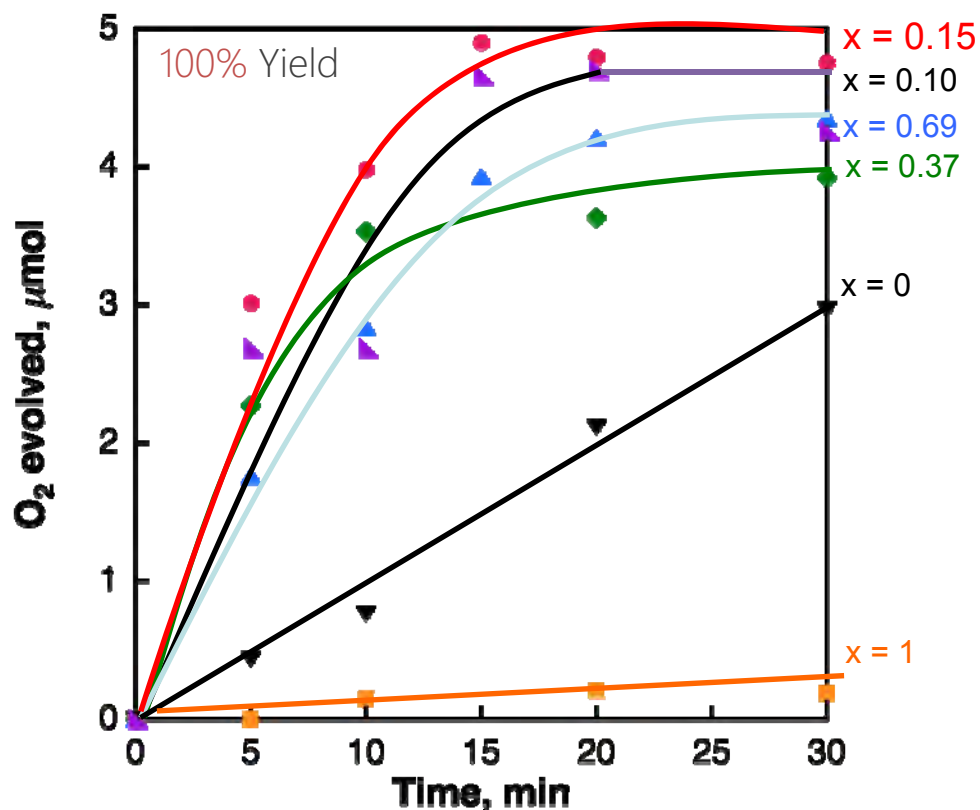
Pt^{IV} 添加により活性点の Co^{II} の電子状態が変化

光駆動による水の酸化

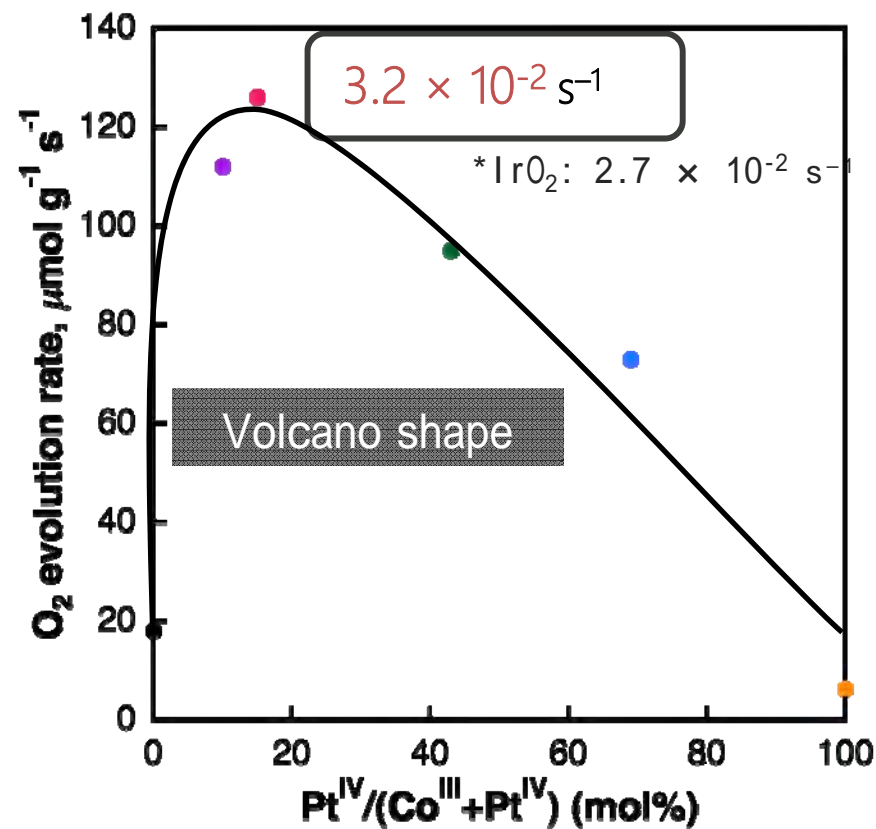


$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_m]_n[(\text{Co}^{\text{III}}_{1-x}\text{Pt}^{\text{IV}}_x)(\text{CN})_6]$: 80 μg
 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$: 1.0 mM
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$: 5.0 mM
 Solvent: 2.0 mL of Phosphate buffer (50 mM, pH 8.0)
 Ar Bubbling, $\lambda > 420$ nm, Reaction time 30 min

酸素発生量の時間変化

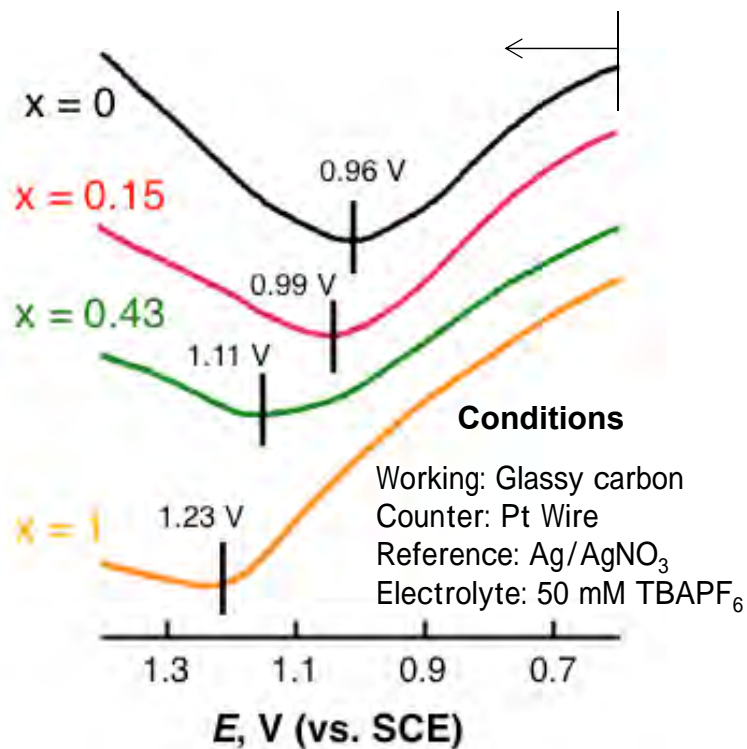


酸素発生速度のPt濃度依存性

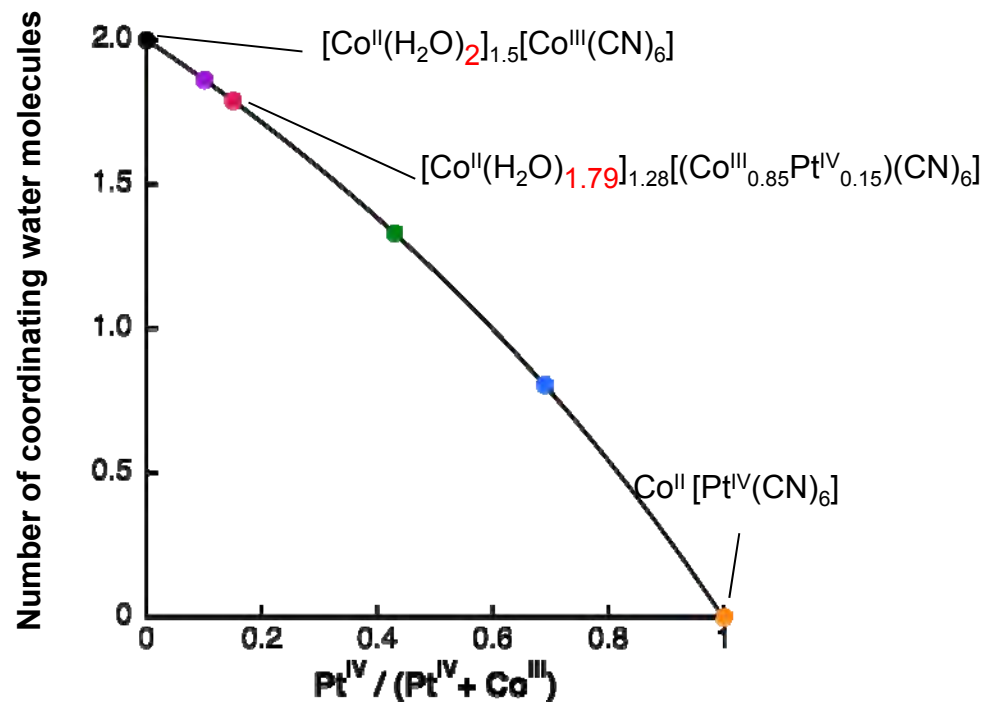


Pt濃度が与える影響：酸化力と配位水の数

Co^{III/IV}の酸化還元電位



Co^{II}イオンへの配位水の数



Pt濃度を上げると、..

酸化力 向上

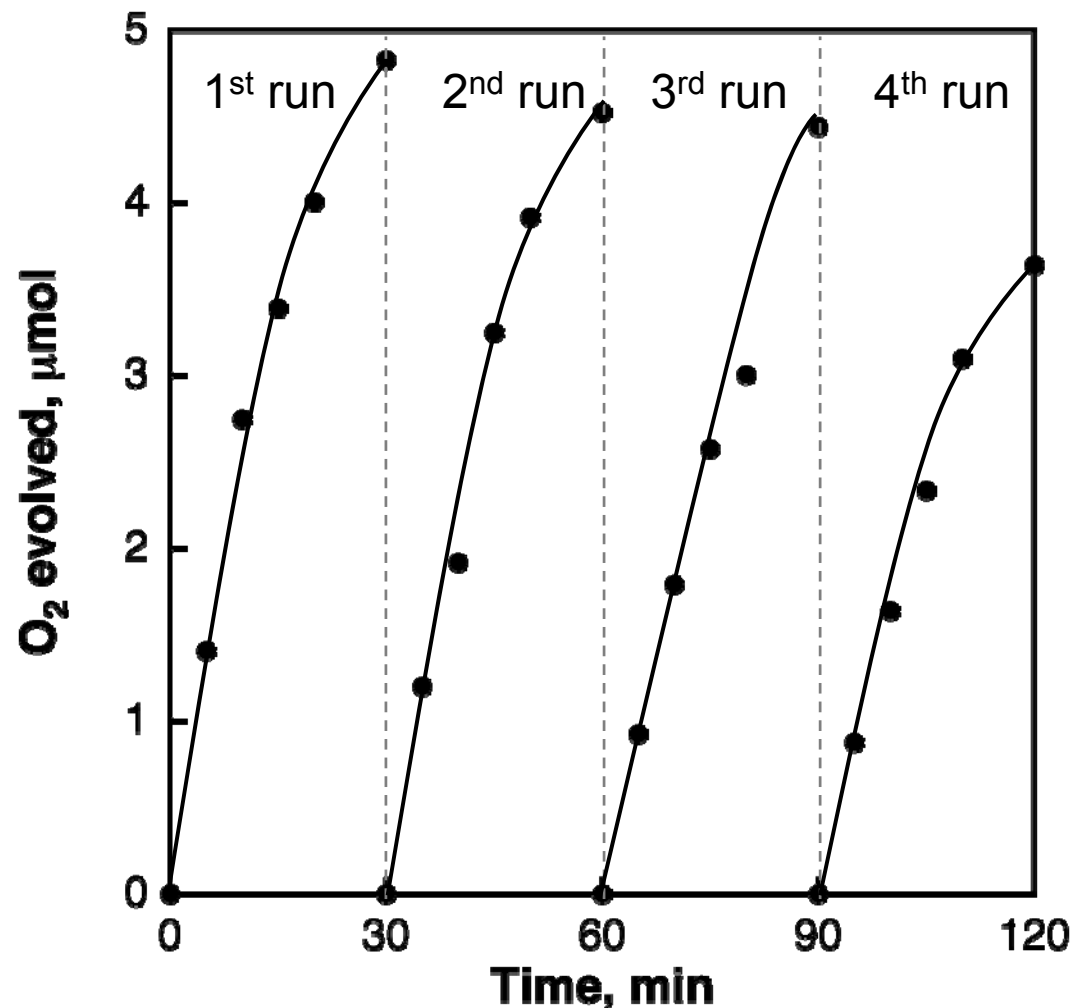


配位水の数 減少



$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_m]_n[(\text{Co}^{\text{III}}_{1-x}\text{Pt}^{\text{IV}}_x)(\text{CN})_6]$ の触媒耐久性

繰り返し実験の結果

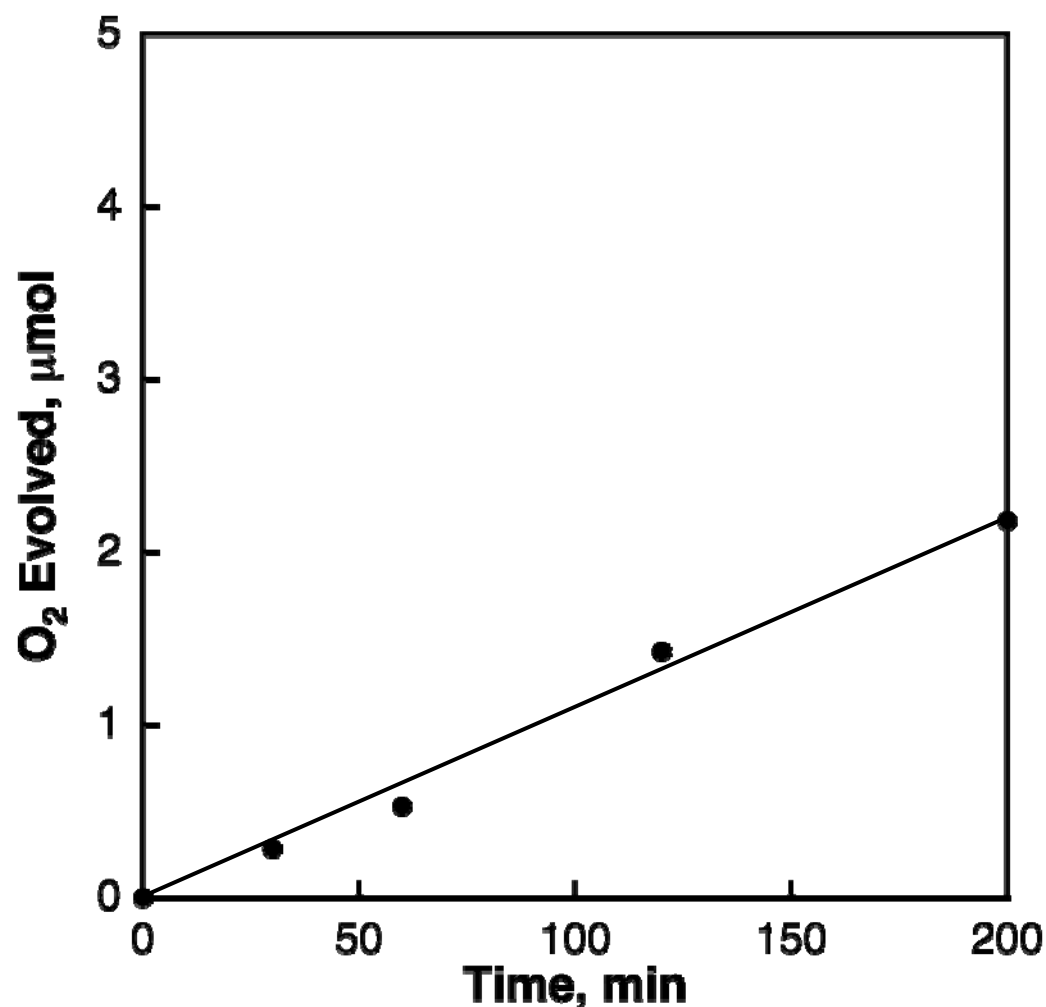


Conditions

$\text{Co}_{1.42}[(\text{Co}_{0.85}\text{Pt}_{0.15})(\text{CN})_6]$: 800 μg
 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$: 1.0 mM
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$: 5.0 mM
Solvent : 2.0 mL of KPi Buffer
(50 mM, pH 8.0)
Ar bubbling, $\lambda > 420$ nm, Reaction Time 30 min

量子効率

$$\text{Quantum Efficiency (Q. E.)} = \frac{4 \times \text{mole of O}_2 \text{ evolved}}{\text{Photon flux}}$$



Q. E. = 50%

Conditions

Co[Co _x Pt _y (CN) ₄]	: 80 mg
Ru(bpy) ₃ ²⁺	: 1.0 mM
Na ₂ S ₂ O ₈	: 5.0 mM
Solvent	: 2.0 mL of KPi Buffer (50 mM, pH 8.0)
Reactor	: Quartz Cell
I = 450 nm, Light Intensity: 7.4 × 10 ⁻¹⁴ E s ⁻¹	