

# 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)

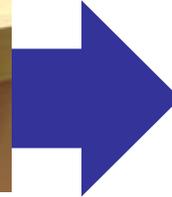
センター副所長:吉田 朋子(複合先端研究機構教授)





## 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増強

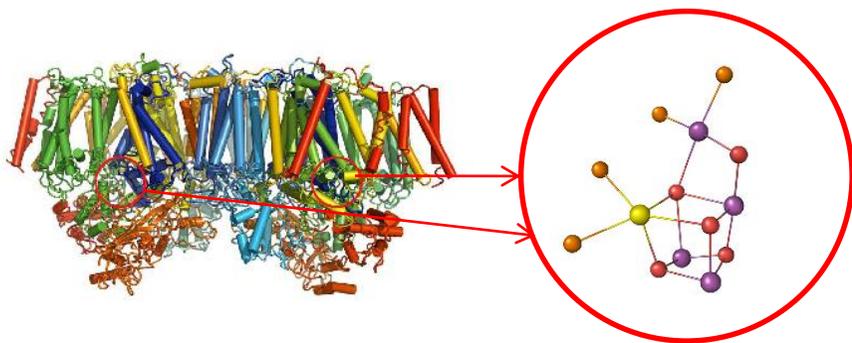
「光エネルギー変換技術を軸とした再生可能エネルギー循環型創製都市構築」の具現化する方策を提案

# 人工光合成・取り組む研究領域(設置目標)

- ① 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)

- ② 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)



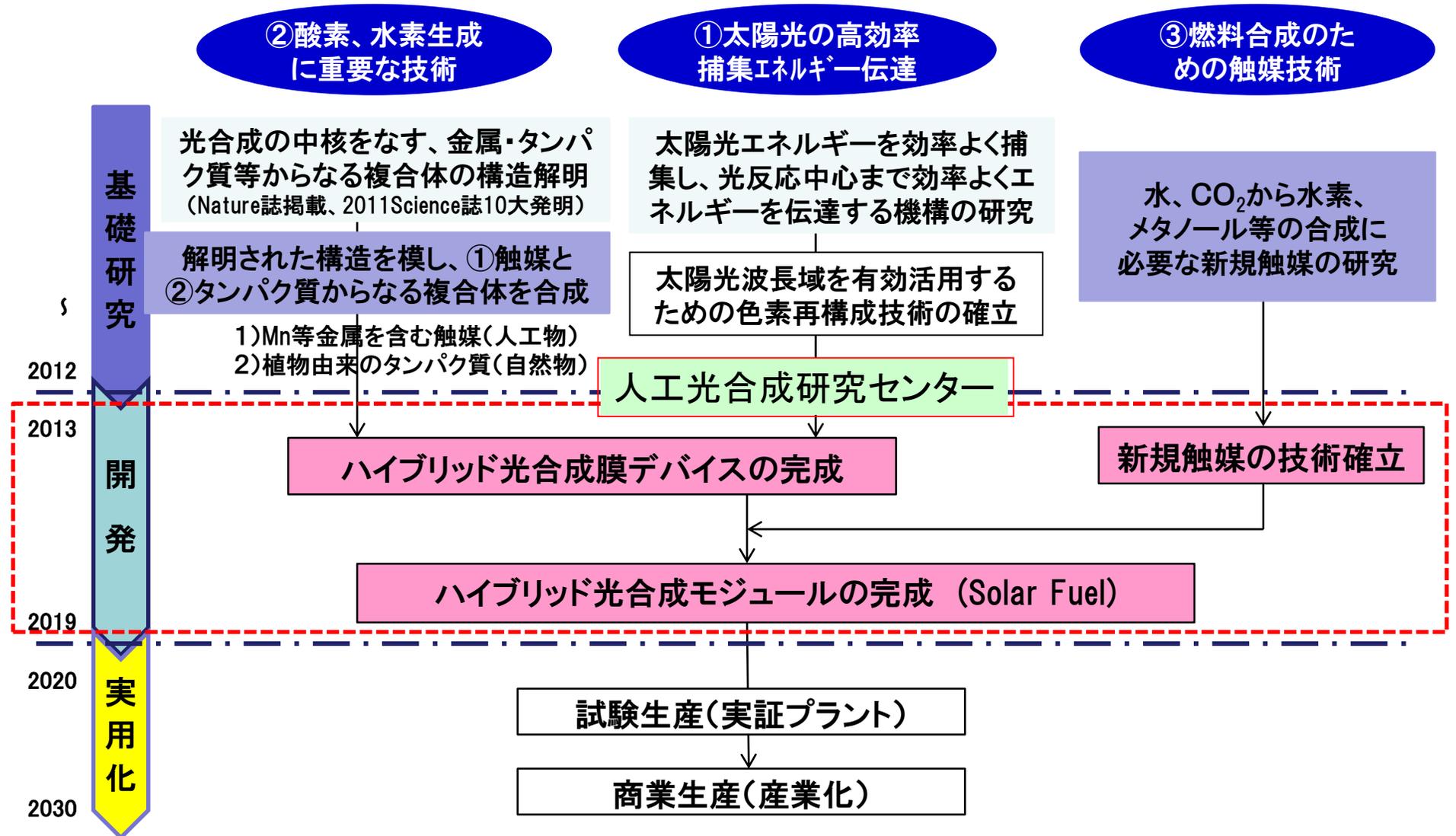
- ③ 水、CO<sub>2</sub>から水素やメタノールを合成  
するのに必要な新規触媒の研究

(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」)

## 光合成概念図



# 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)

人工光合成研究センター

2013

ハイブリッド光合成膜デバイスの完成

新規触媒の技術確立

太陽光で水素を製造・二酸化炭素を燃料に変換するデバイスに関する研究

二酸化炭素を燃料に変換する酵素触媒に関する研究

水素燃料を製造する触媒に関する研究

太陽光を利用したアルコール燃料生成に関する研究

太陽電池・二酸化炭素還元・燃料生成機能を持つ革新的バイオデバイスに関する研究

2016

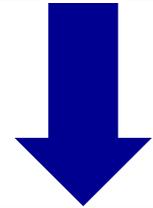
開発

2019

ハイブリッド光合成モジュールの完成 (Solar Fuel)

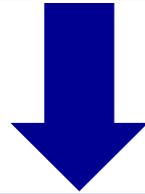
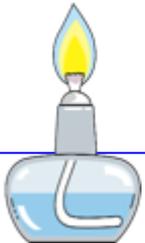
# 人工光合成技術の実用化へ向けた新戦略 2014年～

## 人工光合成技術



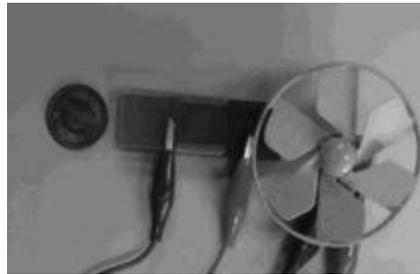
**燃料生成**

水素・メタノール燃料

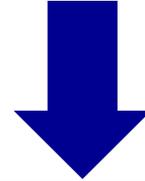


**電力生産**

有機・無機太陽電池



二酸化炭素からエネルギー  
貯蔵媒体を合成する



**エネルギー貯蔵**

電気エネルギー(バッテリー)  
化学エネルギー(ギ酸等)



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/>

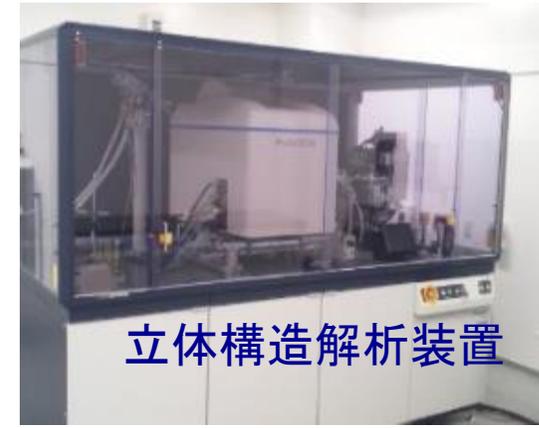
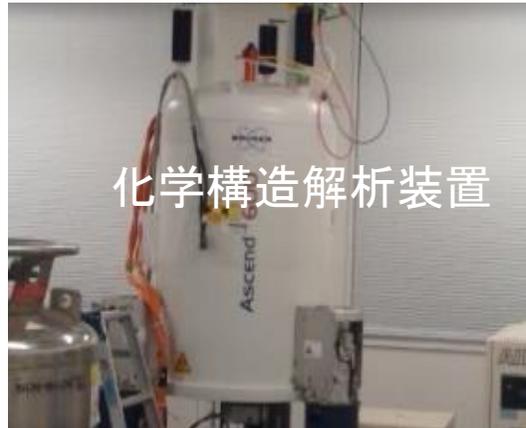
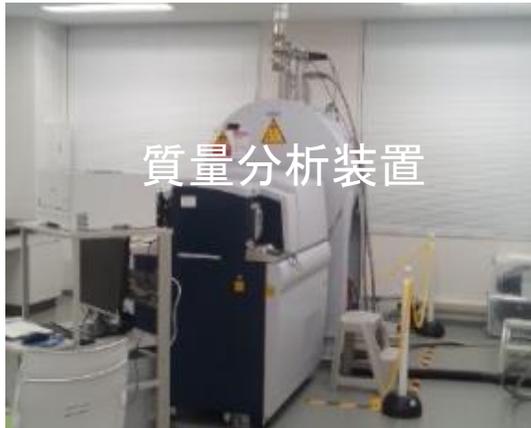
# 人工光合成研究センターの活用状況

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

公立大学法人 大阪市立大学  
人工光合成研究センター

アクセス お問い合わせ 見学のお問い合わせ

HOME センター概要 センター活動 共同研究 分析機器施設

TOPICS

TOPICS一覧

- NEWS 2016.01.22 複合先端研究機構 増川一雄教授が2015年12月4日に開催された「第4回ネイチャー・インダストリー・アワード」において特別賞を受賞されました。くわしくは→[こちら](#)
- NEWS 2015.11.02 「マイケル・ノーベル博士招聘記念国際シンポジウム」を開催しました。くわしくは→[こちら](#) → [English version](#)
- NEWS 2015.10.19 天尾豊所長が「公益信託 ENEOS 永高基金」の2015年度 助成対象者に選ばれました。くわしくは→[こちら](#)
- NEWS 2015.10.16 マイケル・ノーベル博士招聘記念国際シンポジウムの開催が決定しました。くわしくは→[こちら](#)
- INFO 2015.08.04 分析機器施設>設置機器に分析機器による分析例を載せました。
- NEWS 2015.08.25 天尾豊所長が「Outstanding achievement and contribution to ISAMP 2015 invited Presentation」を受賞されました。
- INFO 2015.08.04 サイトトップのリニューアルとセンター活動に研究紹介のページと研究装置紹介のページが増えました。

2015.10.28 ノーベル博士と西澤学長

# 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)

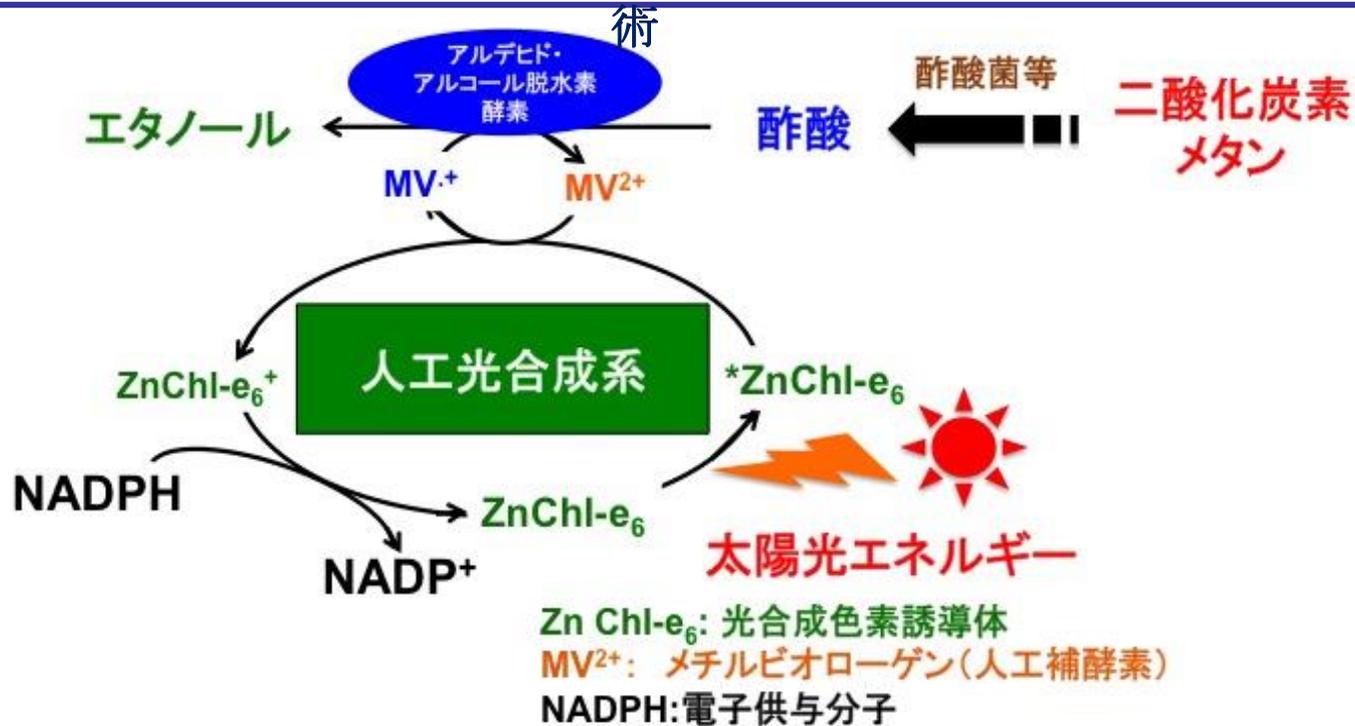
Naho Shuto (大分大学)

Hideharu Iwakuni (マツダ株式会社)

# 研究成果

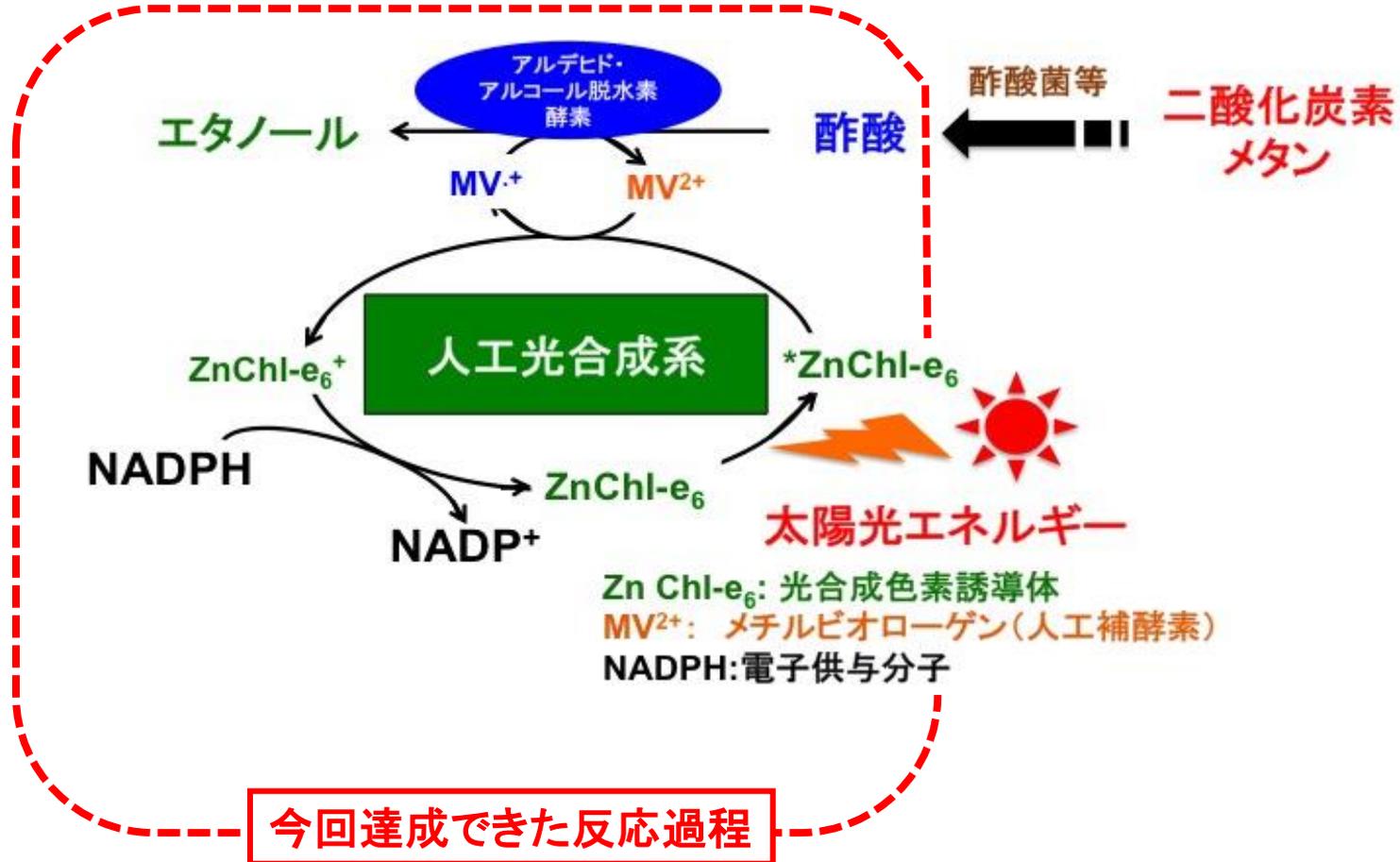
これまでに二酸化炭素を炭素数1のメタノールに変換する人工光合成系は報告されているが、炭素数をさらに一つ増やしたエタノールを作り出す技術には至っていない。

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 毎日新聞 朝刊

### 酢酸×太陽光=エタノール

#### 温室ガス転じて燃料となす

大阪市大の人工光合成技術で、大気中のCO<sub>2</sub>を吸収し、エタノールを生産する。

大阪市立大学の人工光合成技術で、大気中のCO<sub>2</sub>を吸収し、エタノールを生産する。この技術は、温室効果ガスを削減し、持続可能なエネルギー源を提供する。

大阪市立大学の人工光合成技術は、大気中のCO<sub>2</sub>を吸収し、エタノールを生産する。この技術は、温室効果ガスを削減し、持続可能なエネルギー源を提供する。

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

大阪市立大学の人工光合成技術で、大気中のCO<sub>2</sub>を吸収し、エタノールを生産する。この技術は、温室効果ガスを削減し、持続可能なエネルギー源を提供する。

15.7.11 産経新聞 朝刊



### 人工光合成でエタノール

大阪市大など、酢酸から生成  
大気中のCO<sub>2</sub>を吸収し、エタノールを生産する。この技術は、温室効果ガスを削減し、持続可能なエネルギー源を提供する。

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  
大気中のCO<sub>2</sub>を吸収し、エタノールを生産する。この技術は、温室効果ガスを削減し、持続可能なエネルギー源を提供する。

# 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



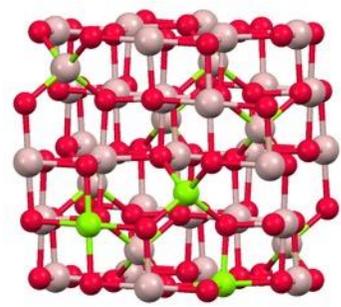
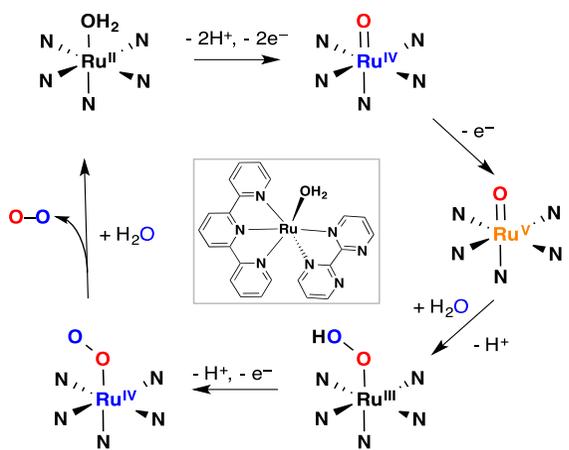
- 4つの電子と4つのH<sup>+</sup>が移動
- O-O結合の生成が必要
- E<sup>0</sup> = +1.23 V vs NHE

## 均一系触媒 (溶かして使う)

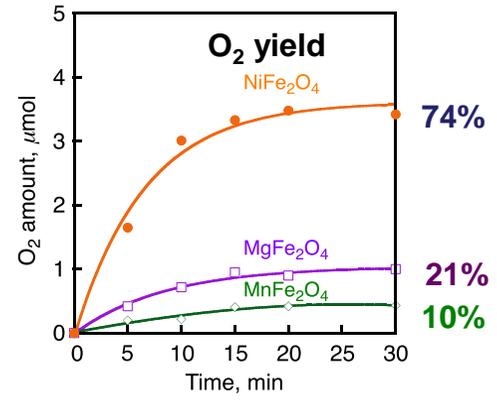
長所	短所
明解な反応機構	不安定
化学修飾が可能	再利用が難しい

## 不均一系触媒 (粉のまま使う)

長所	短所
高い安定性	反応機構が不明
繰り返し使える	活性点の修飾が難しい

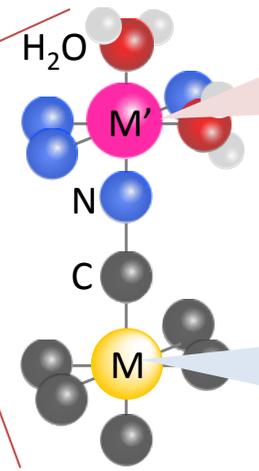
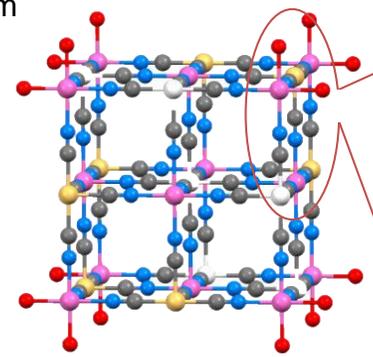


NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



# 配位性高分子の水の酸化触媒としての利用

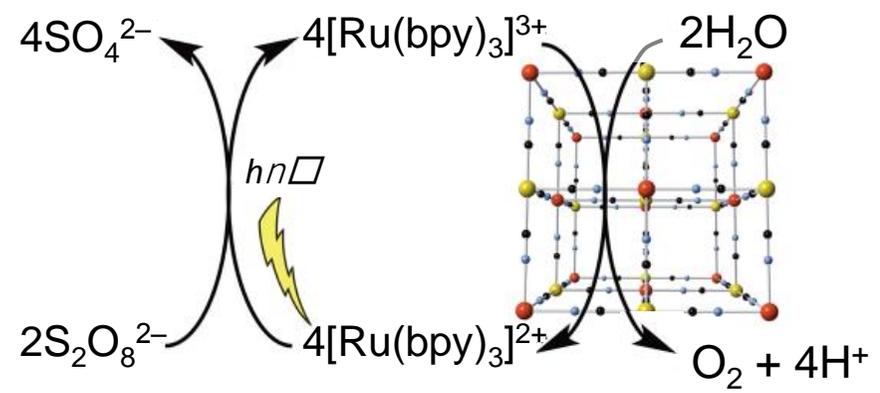
## 不均一触媒でありながら化学修飾が可能



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

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

### 他グループからの報告



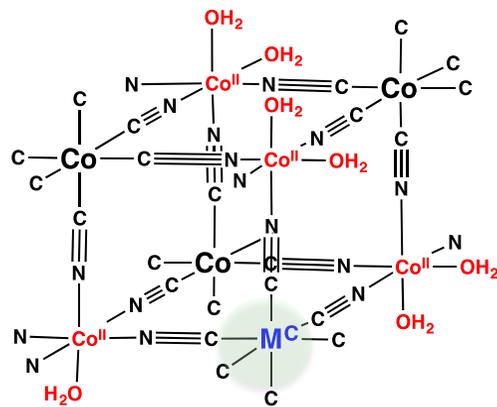
Galán-Mascarós, J. R. and co-workers *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1637

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？

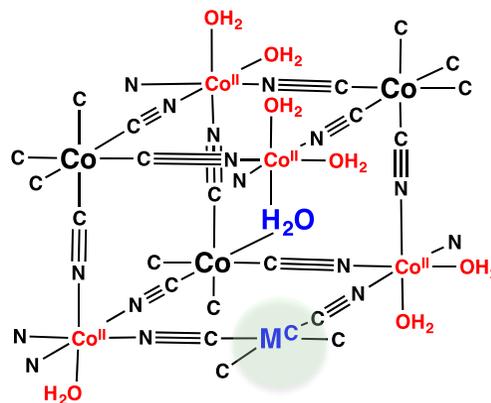
## 電子的・構造的修飾



(i) 高原子価  $\text{M}^{\text{C}}$



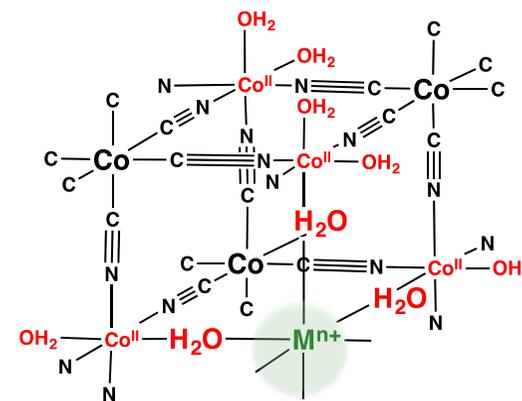
$\text{Co}^{\text{II}}$ の酸化力向上



(ii) 低配位数  $\text{M}^{\text{C}}$



$\text{Co}^{\text{II}}$  への配位水の増加



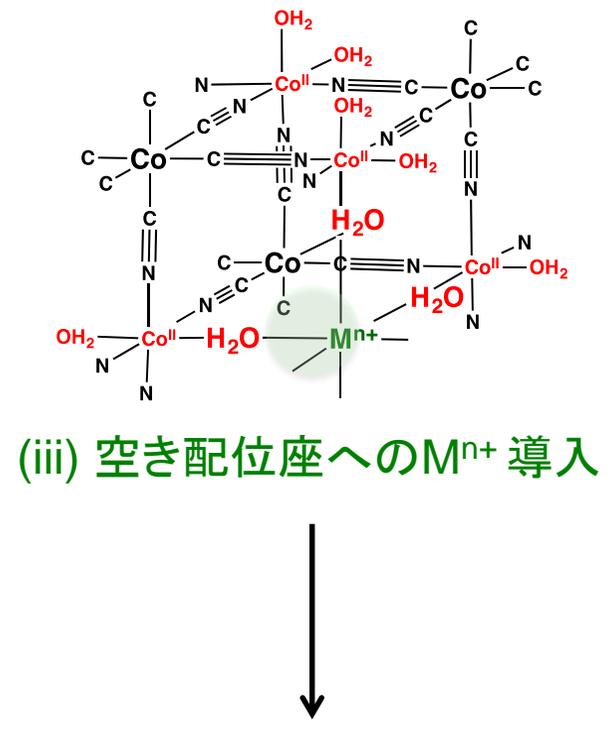
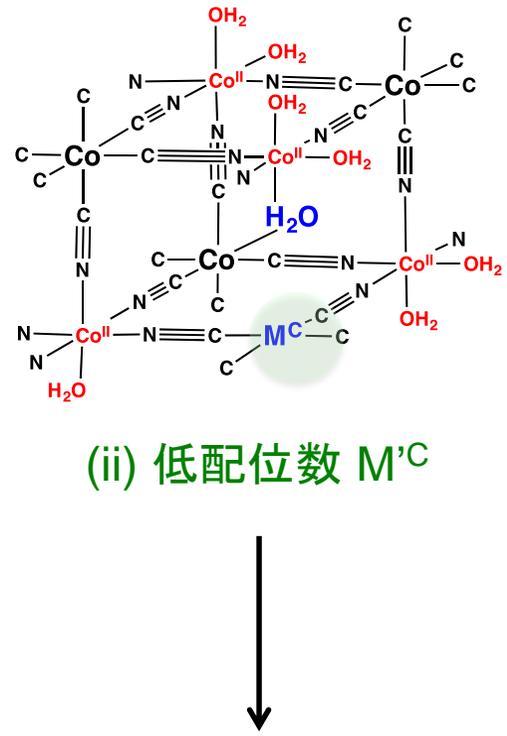
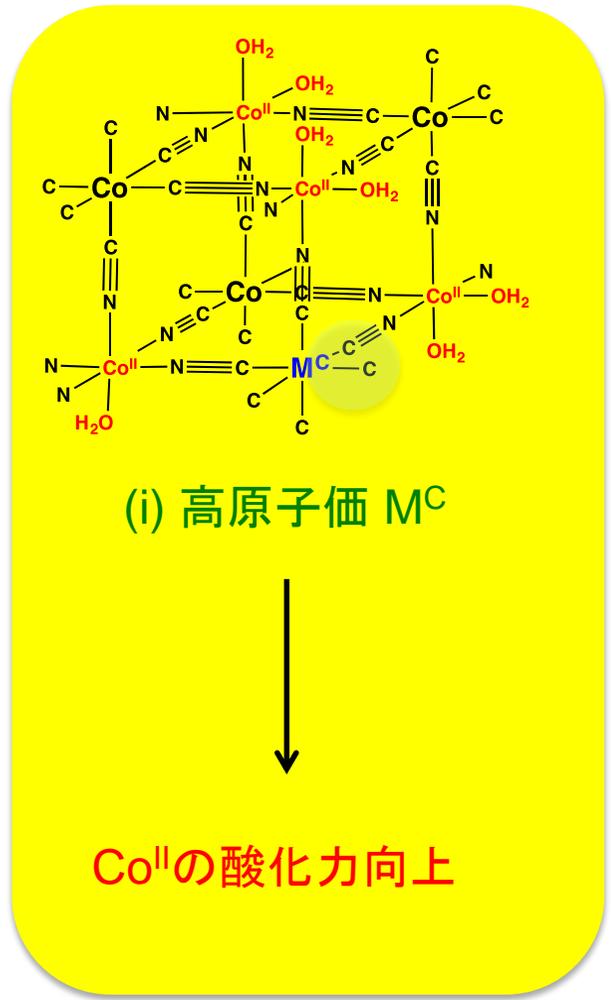
(iii) 空き配位座への $\text{M}^{\text{n+}}$  導入



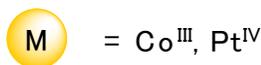
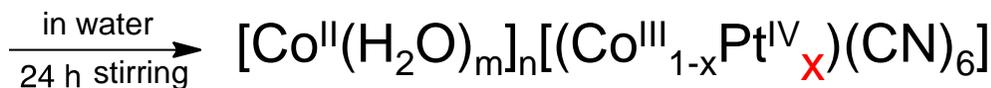
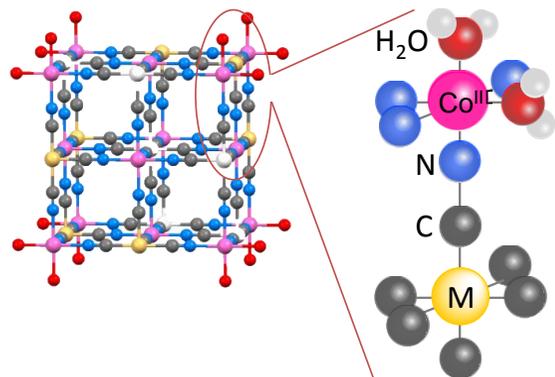
$\text{Co}^{\text{II}}$ の酸化力向上

# 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



# [Co<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>1.5</sub>[Co<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>x</sub>へのPt<sup>IV</sup>の添加

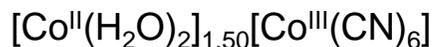


Conditions

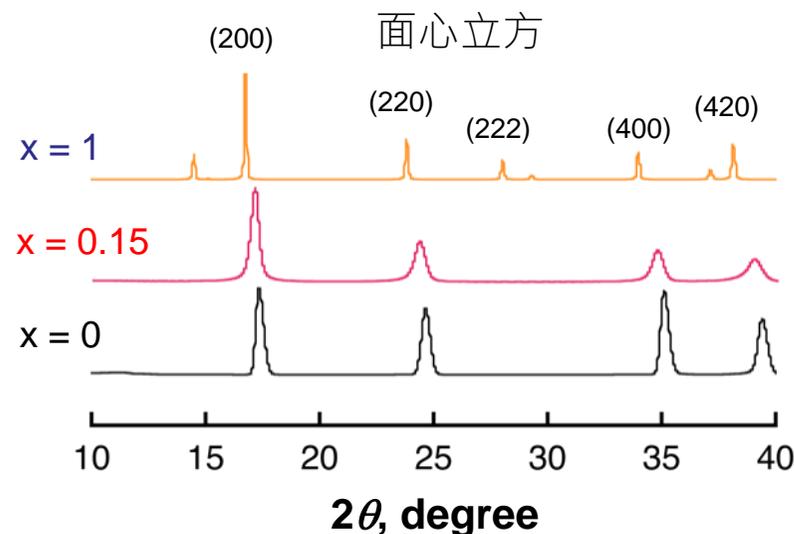
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$  : 0 - 100 mM  
 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  : 0 - 100 mM  
 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  : 150 mM  
 Reaction Time 24 h

## 蛍光X線分析

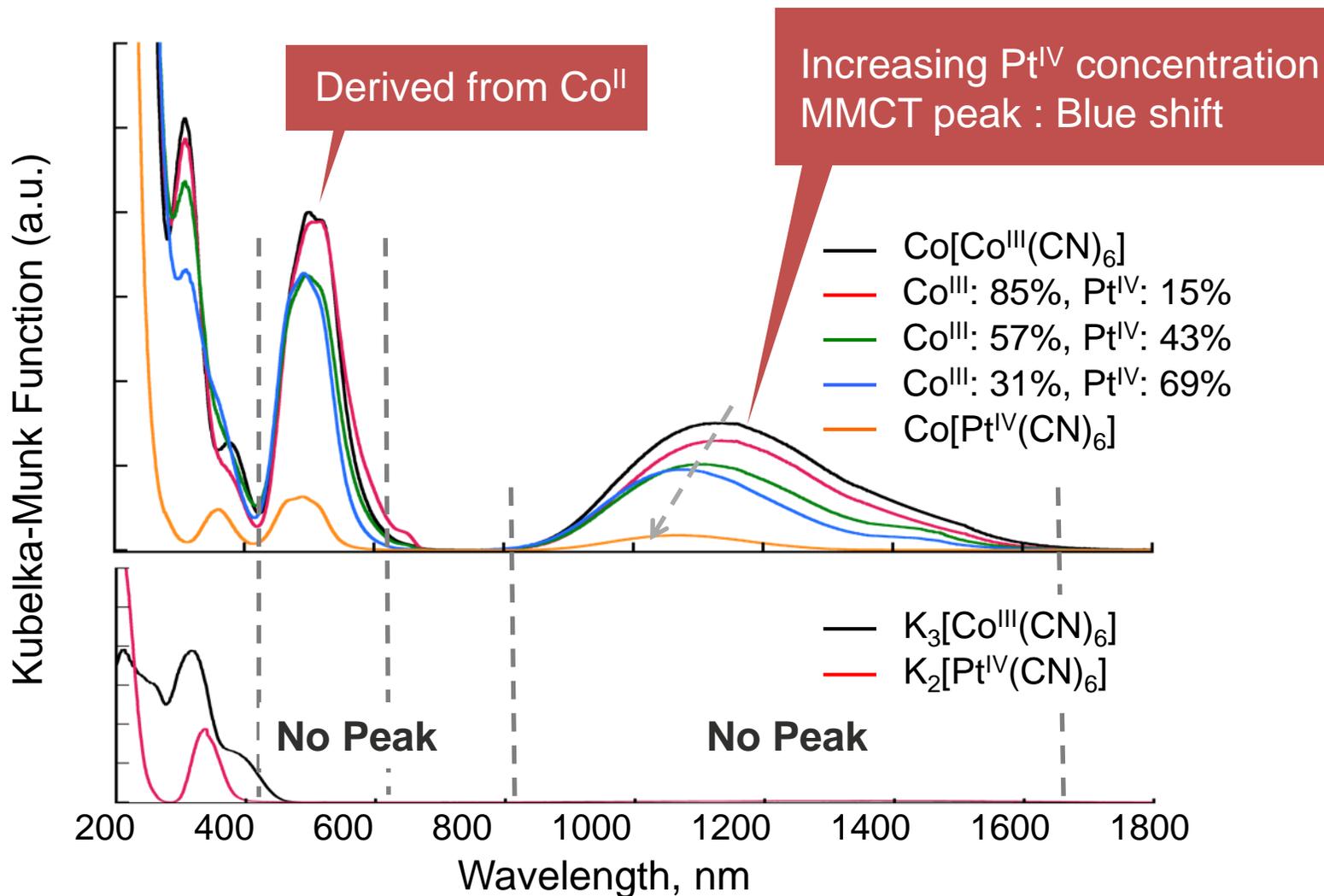
### 触媒組成



## 周期構造の確認

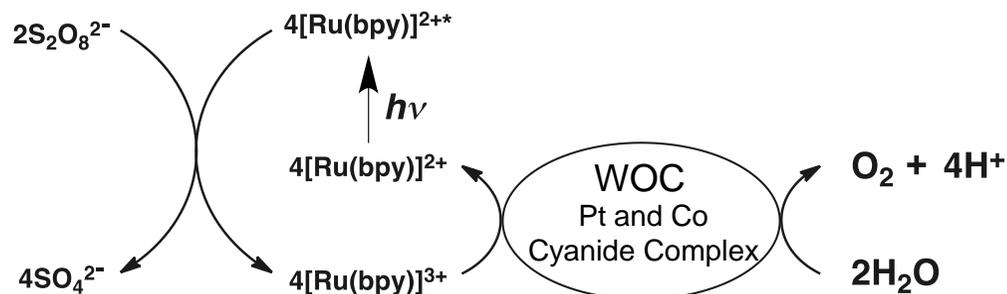


# 近赤外・紫外可視吸収スペクトル



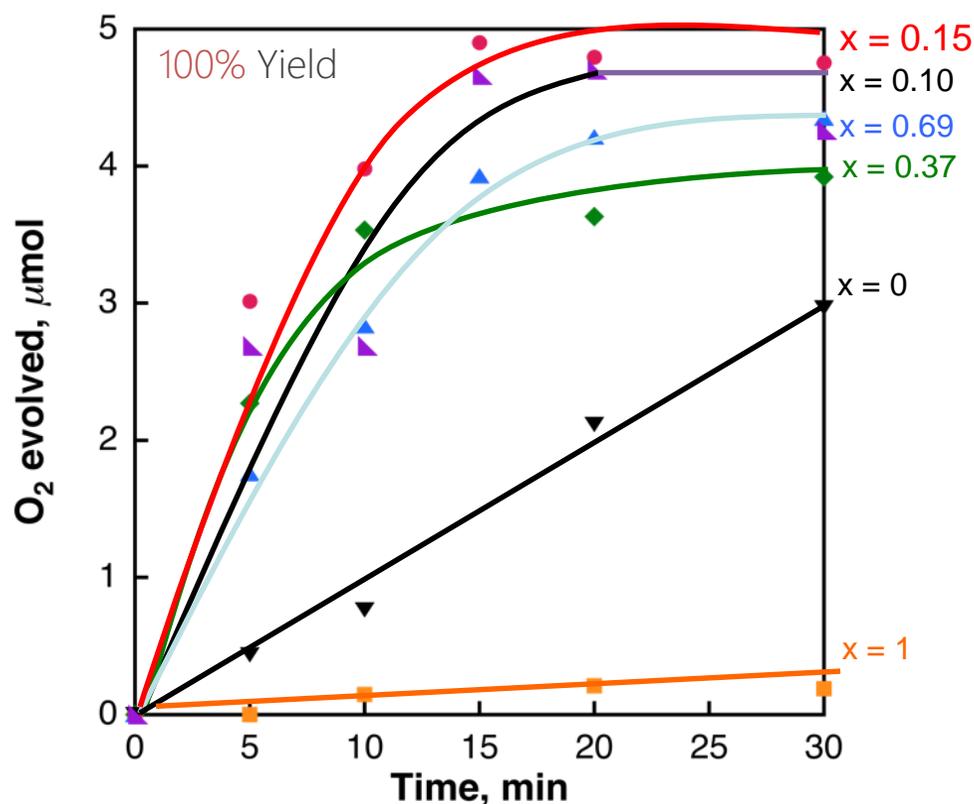
**$\text{Pt}^{\text{IV}}$  添加により活性点の $\text{Co}^{\text{II}}$ の電子状態が変化**

# 光駆動による水の酸化

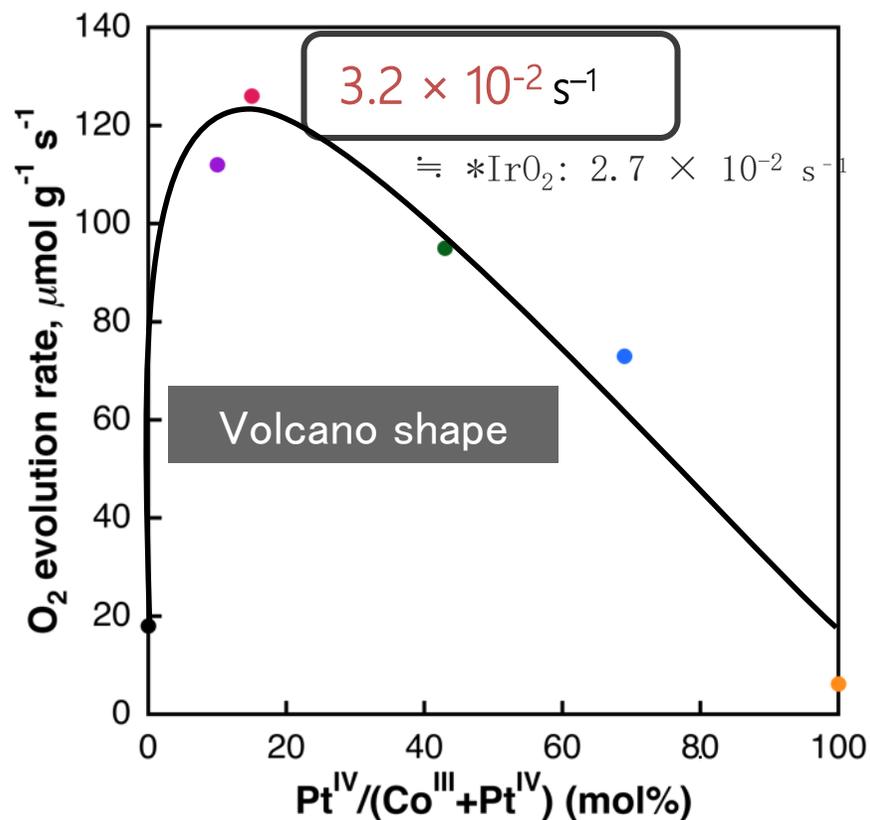


$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_m]_n[(\text{Co}^{\text{III}}_{1-x}\text{Pt}^{\text{IV}}_x)(\text{CN})_6]_6$ : 80  $\mu\text{g}$   
 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ : 1.0 mM  
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ : 5.0 mM  
 Solvent: 2.0 mL of Phosphate buffer (50 mM, pH 8.0)  
 Ar Bubbling,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

酸素発生量の時間変化

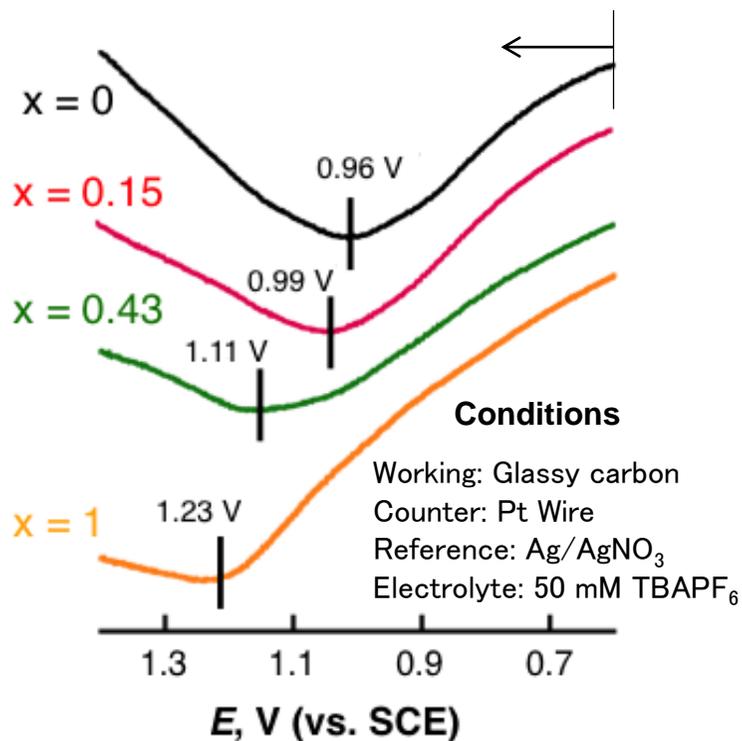


酸素発生速度のPt濃度依存性

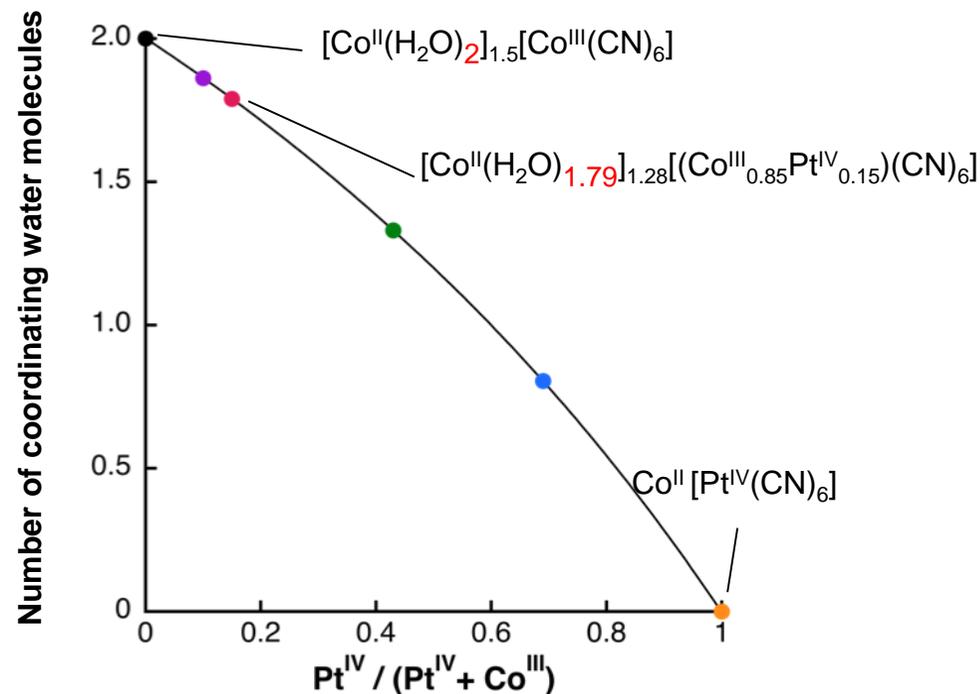


# Pt濃度が与える影響：酸化力と配位水の数

## Co<sup>III/IV</sup>の酸化還元電位



## Co<sup>II</sup>イオンへの配位水の数



Pt濃度を上げると、、、

酸化力 向上

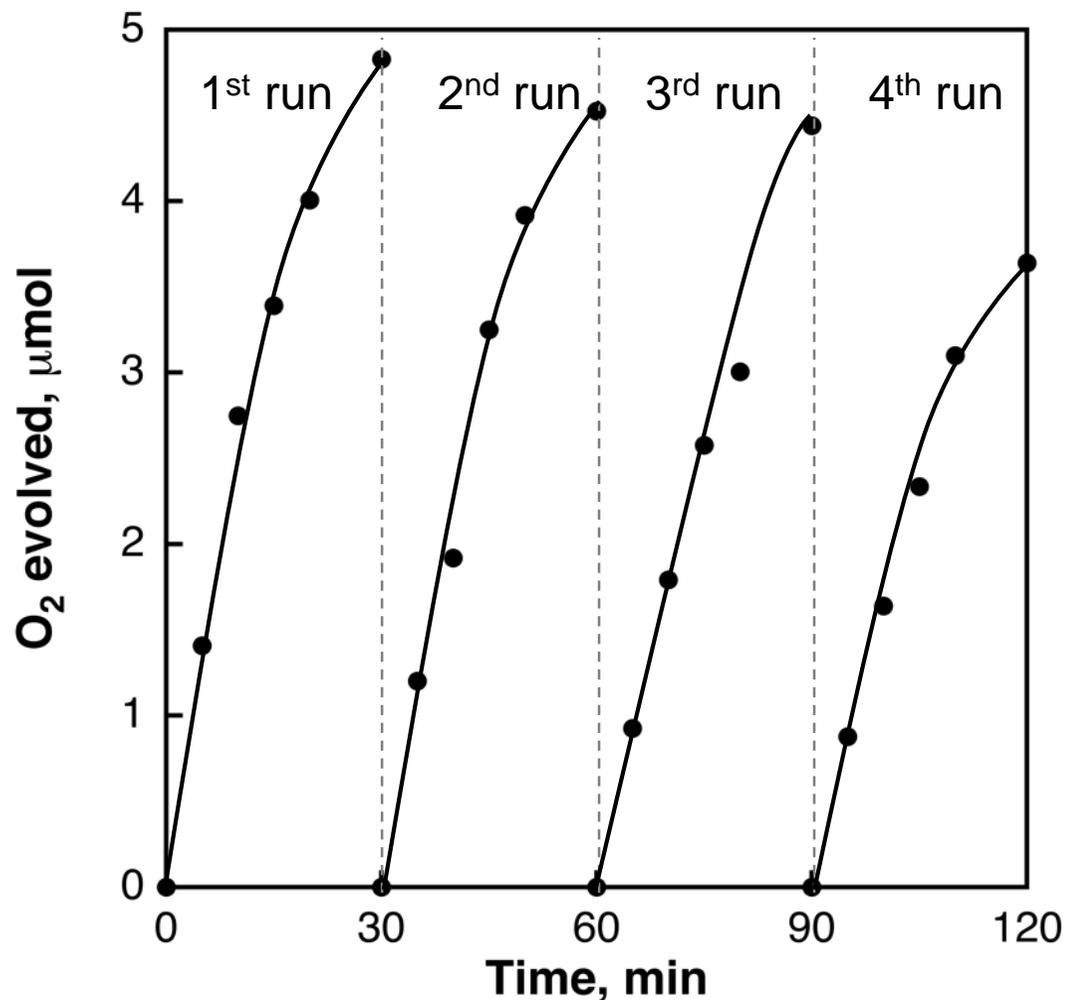


配位水の数 減少



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

## 繰り返し実験の結果



### Conditions

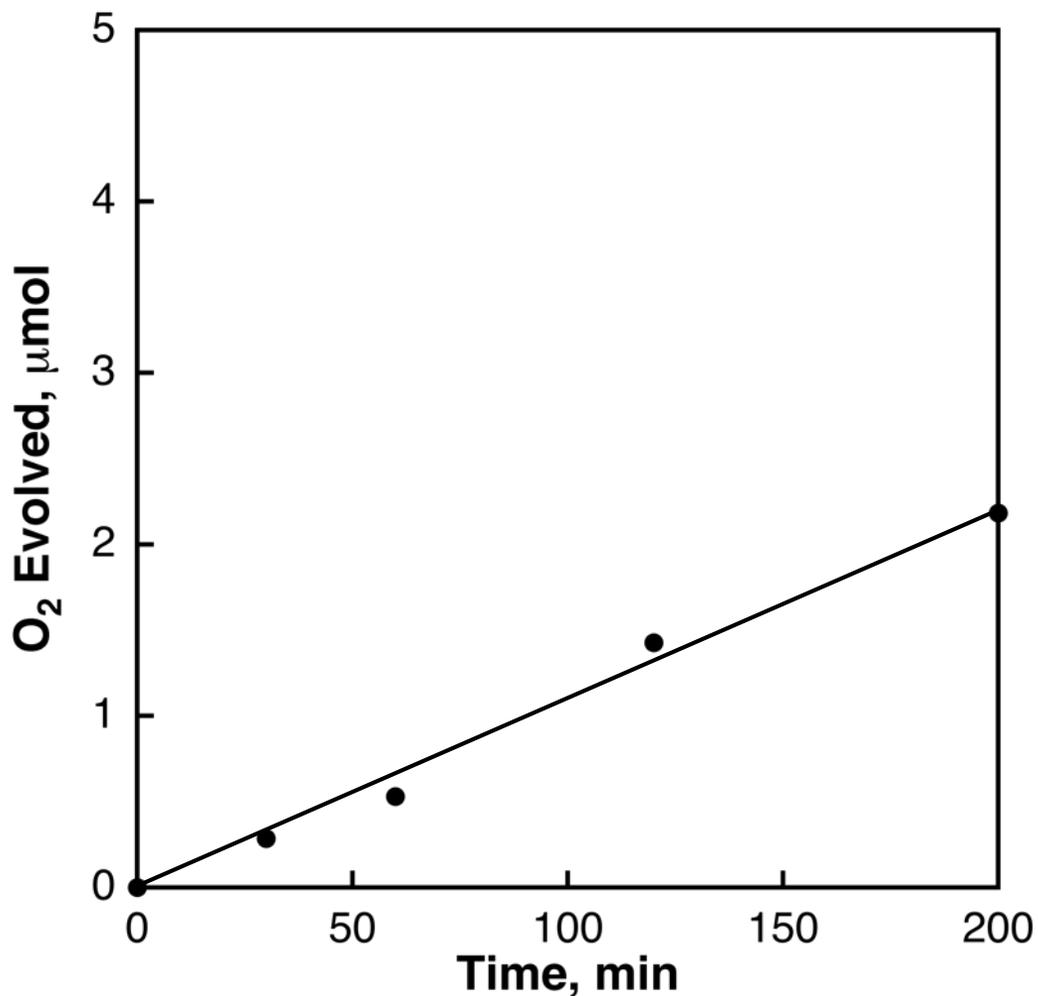
$\text{Co}_{1.42}[(\text{Co}_{0.85}\text{Pt}_{0.15})(\text{CN})_6]$ : 800 μg  
Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> : 1.0 mM  
Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> : 5.0 mM  
Solvent : 2.0 mL of KPi Buffer  
(50 mM, pH 8.0)  
Ar bubbling, λ > 420 nm, Reaction Time 30 min

# 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%**

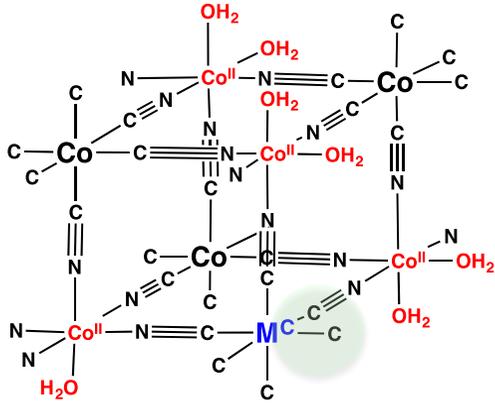


## Conditions

Co[Co<sub>x</sub>Pt<sub>y</sub>(CN)<sub>4</sub>] : 80 mg  
Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> : 1.0 mM  
Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> : 5.0 mM  
Solvent : 2.0 mL of KPi Buffer  
(50 mM, pH 8.0)  
Reactor : Quartz Cell  
λ = 450 nm, Light Intensity: 7.4 × 10<sup>-14</sup> E s<sup>-1</sup>

# どのように $[Co^{II}(H_2O)_2]_{1.5}[Co^{III}(CN)_6]$ の活性を向上させるか？

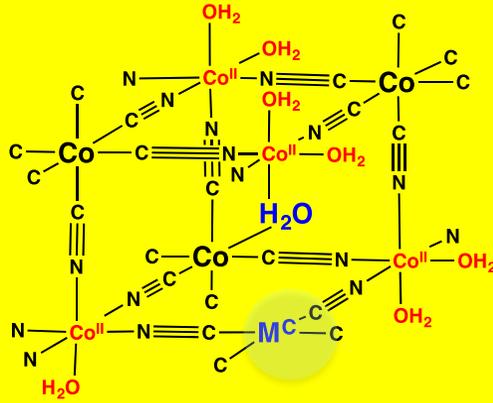
## 電子的・構造的修飾



(i) 高原子価  $M^C$



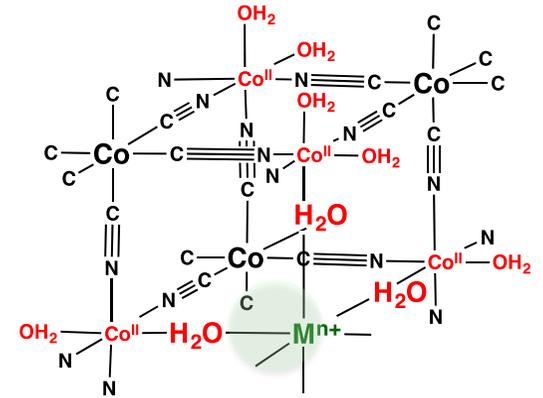
$Co^{II}$ の酸化力向上



(ii) 低配位数  $M^C$



$Co^{II}$  への配位水の増加

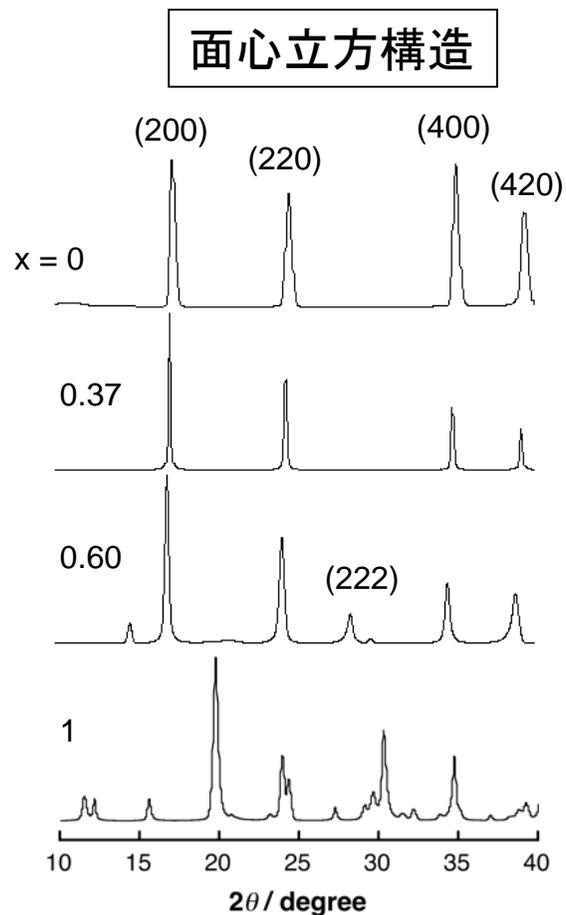
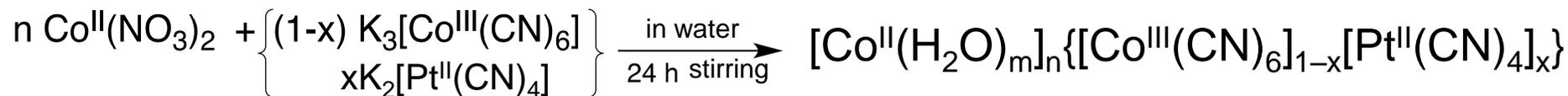


(iii) 空き配位座への $M^{n+}$  導入

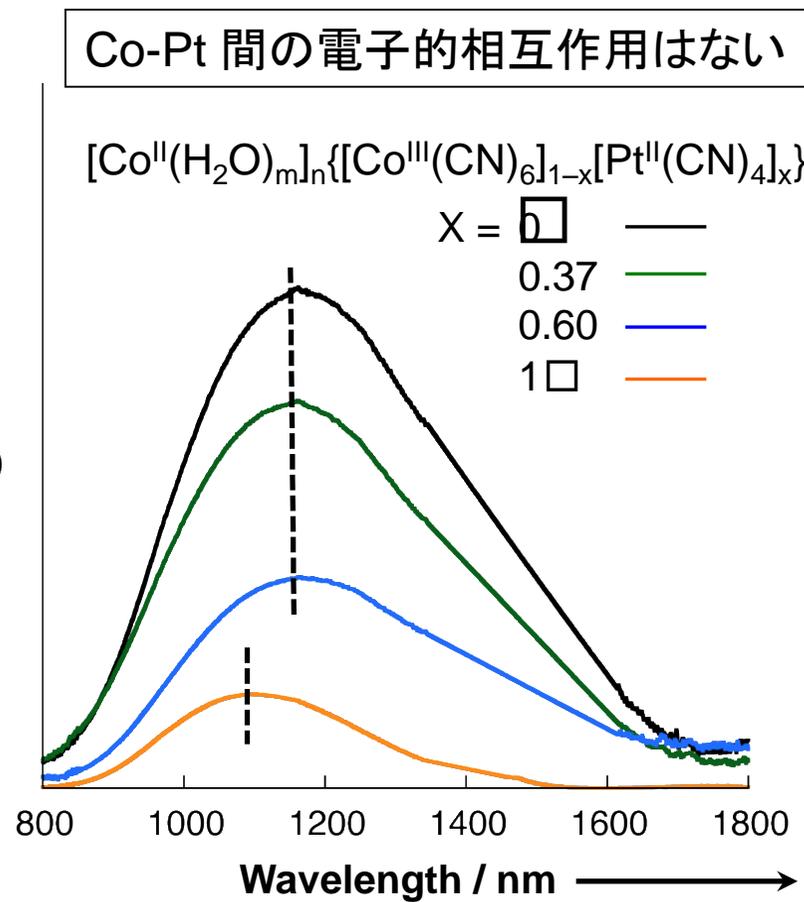


$Co^{II}$ の酸化力向上

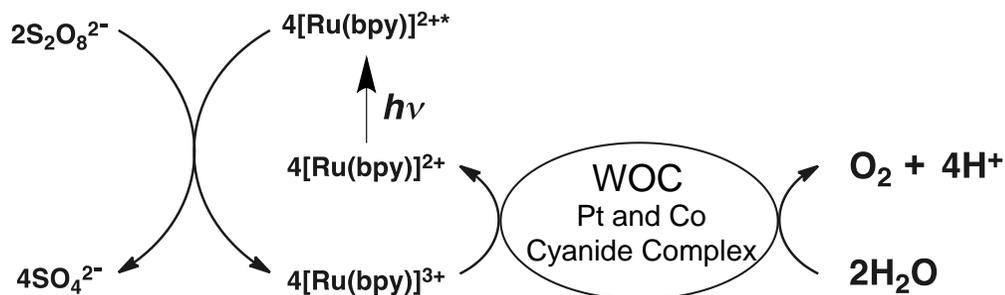
# Synthesis of $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_n\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{1-x}[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]_x\}$



Kubelka-Munk  
Function (a.u.)



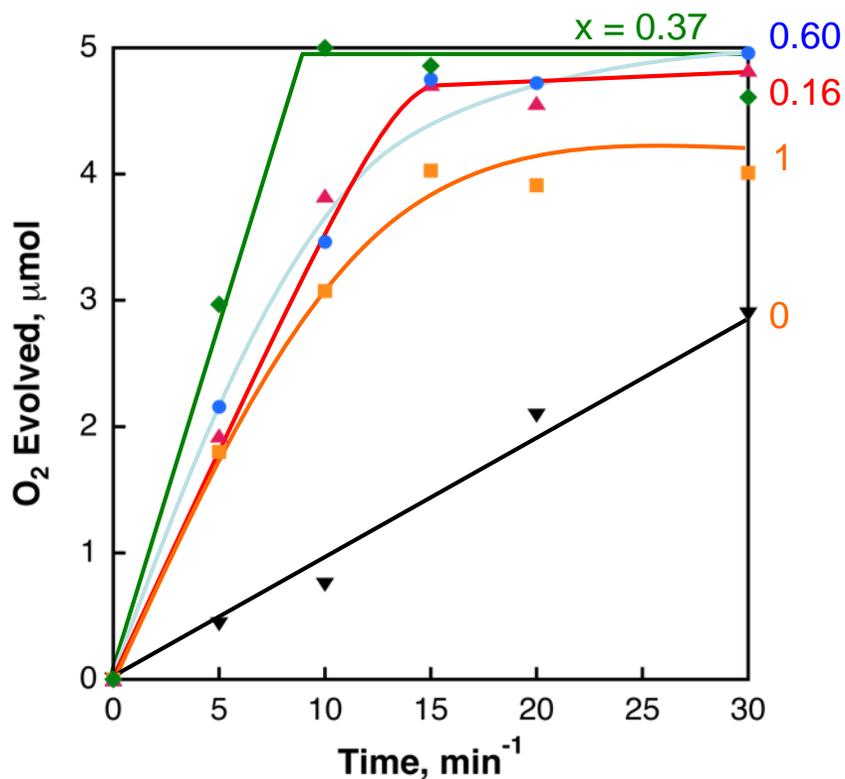
# 光駆動による水の酸化



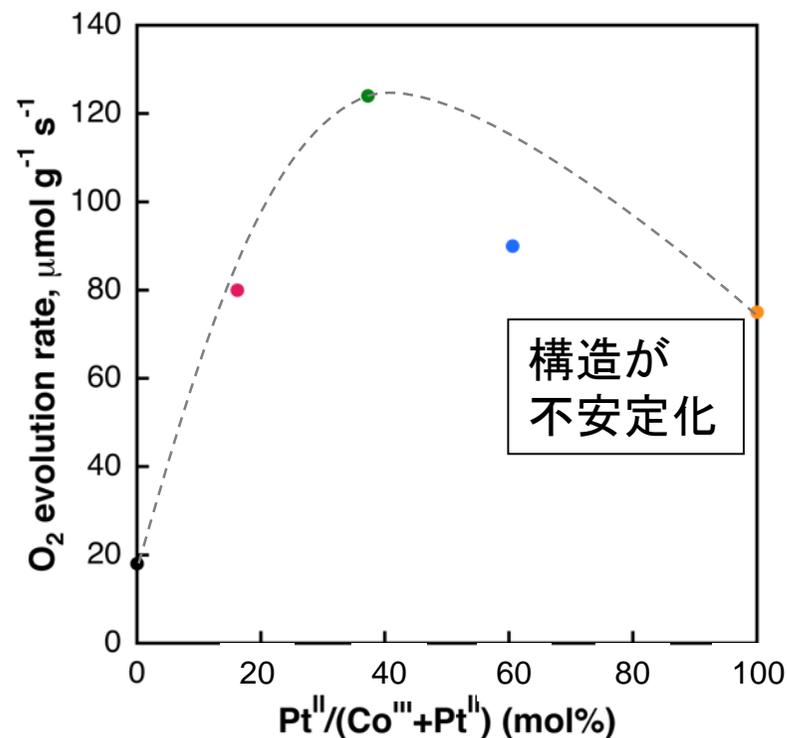
## Conditions

$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_m]_n[(\text{Co}^{\text{III}}_{1-x}\text{Pt}^{\text{IV}}_x)(\text{CN})_6]$ : 80 mg  
 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ : 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

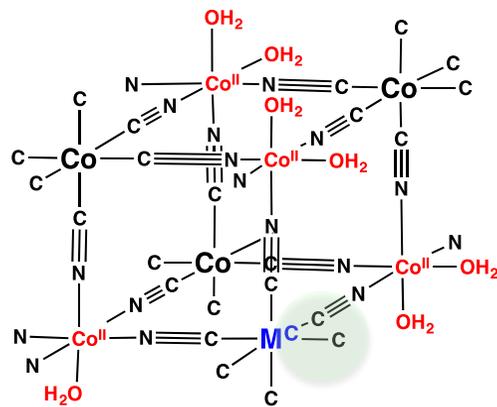


酸素発生速度のPtII濃度依存性



# どのように $[Co^{II}(H_2O)_2]_{1.5}[Co^{III}(CN)_6]$ の活性を向上させるか？

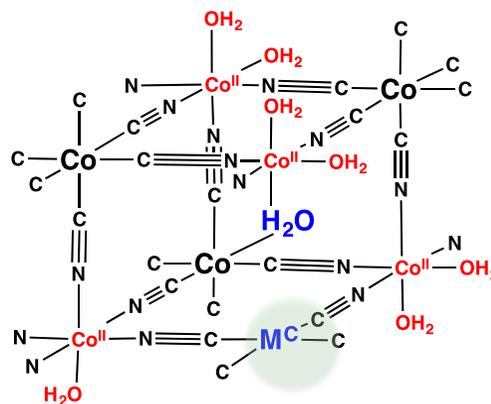
## 電子的・構造的修飾



(i) 高原子価  $M^C$



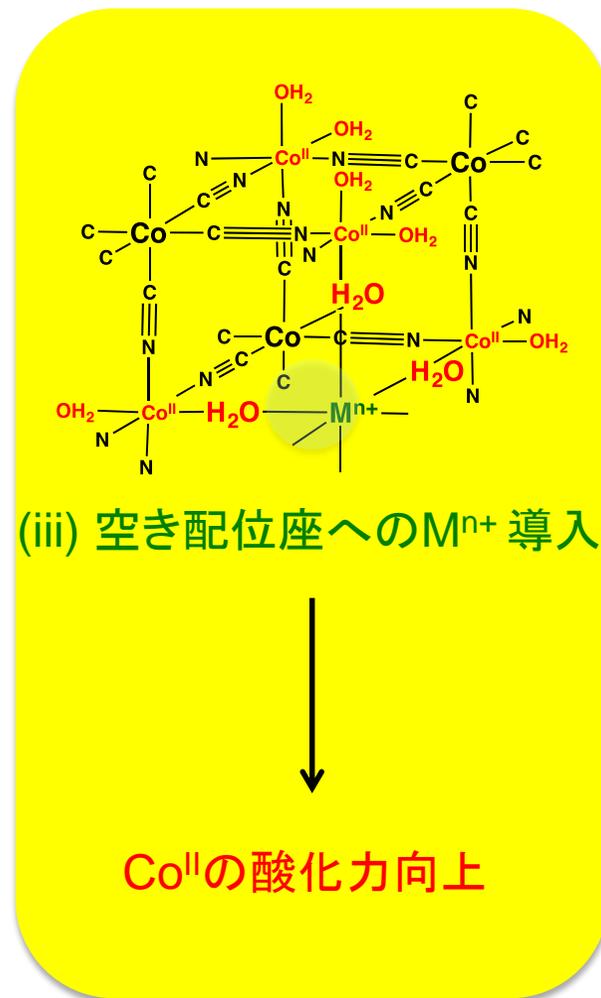
$Co^{II}$ の酸化力向上



(ii) 低配位数  $M^C$



$Co^{II}$  への配位水の増加

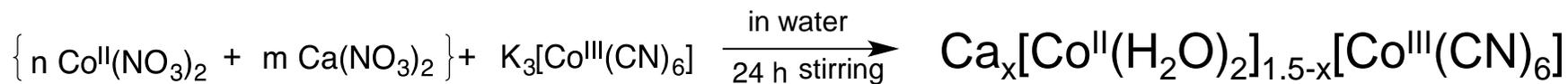


(iii) 空き配位座への $M^{n+}$  導入



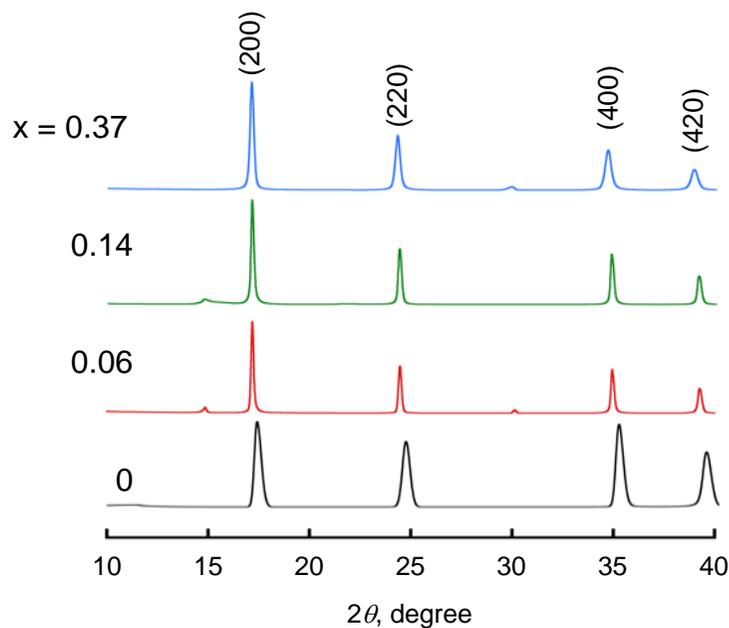
$Co^{II}$ の酸化力向上

# Ca<sub>x</sub>[Co<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>1.5-x</sub>[Co<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]の構造

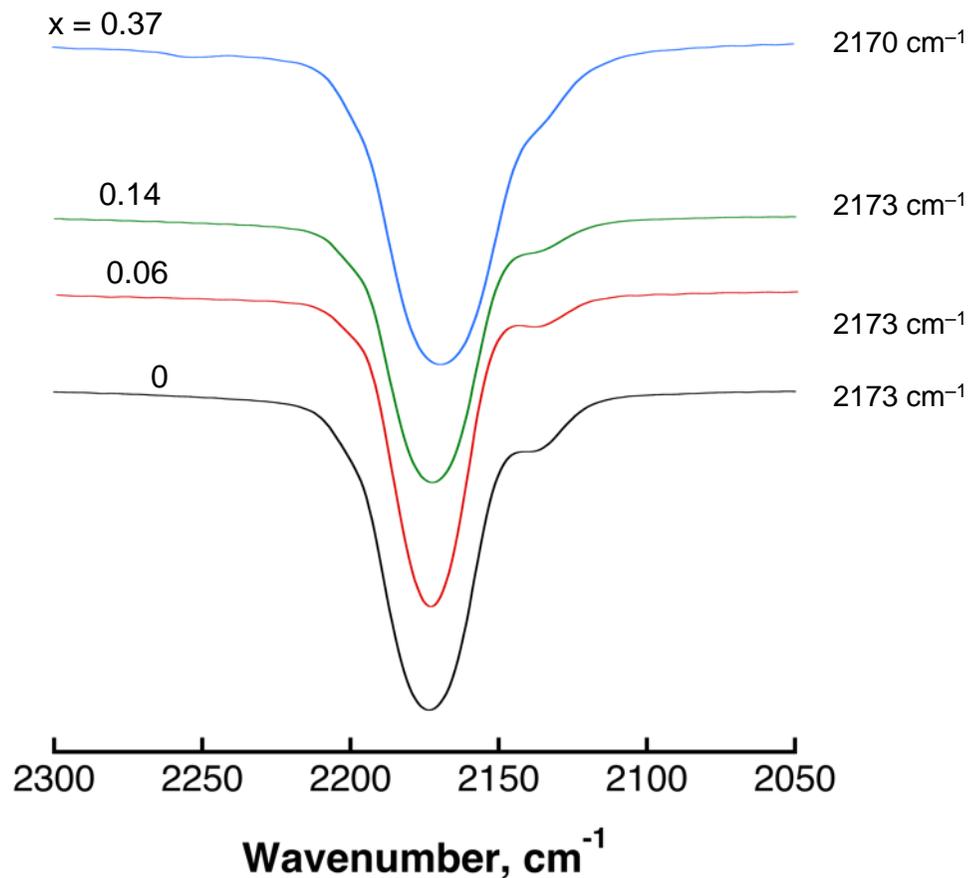


$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  : 0 - 100 mM  
 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ : 150 mM,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ : 150 mM  
 Reaction Time 24 h

面心立方構造

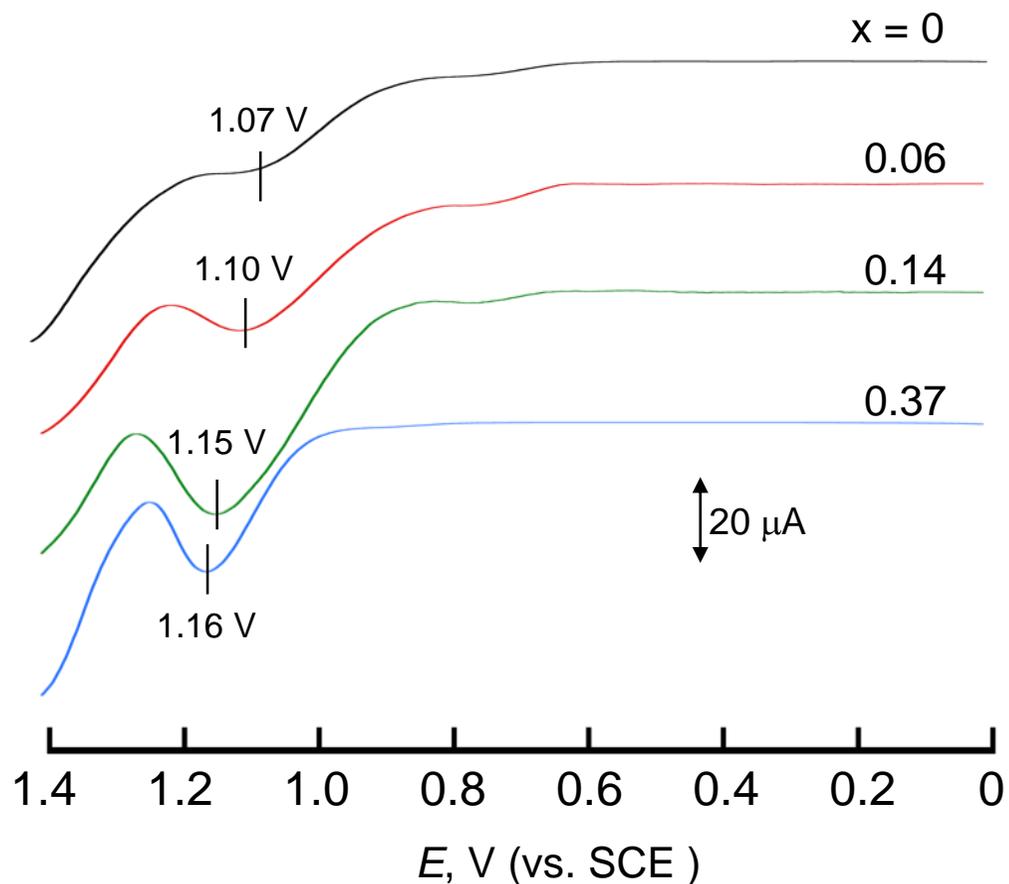


Ca-N結合はない



# $\text{Ca}_x[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5-x}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ の電気化学特性

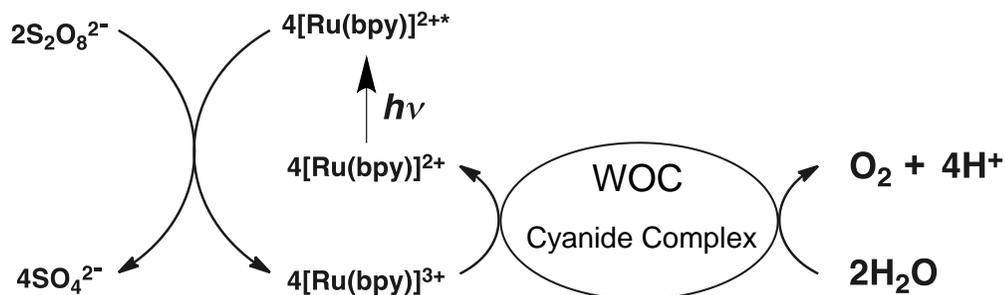
$\text{Ca}^{2+}$ の添加によりCoの酸化力が向上



## Conditions

Working: Glassy carbon loading a catalyst  
Counter: Pt Wire, Reference: SCE  
Solvent: 2.0 mL of Phosphate Buffer(50 mM, pH 7.0)

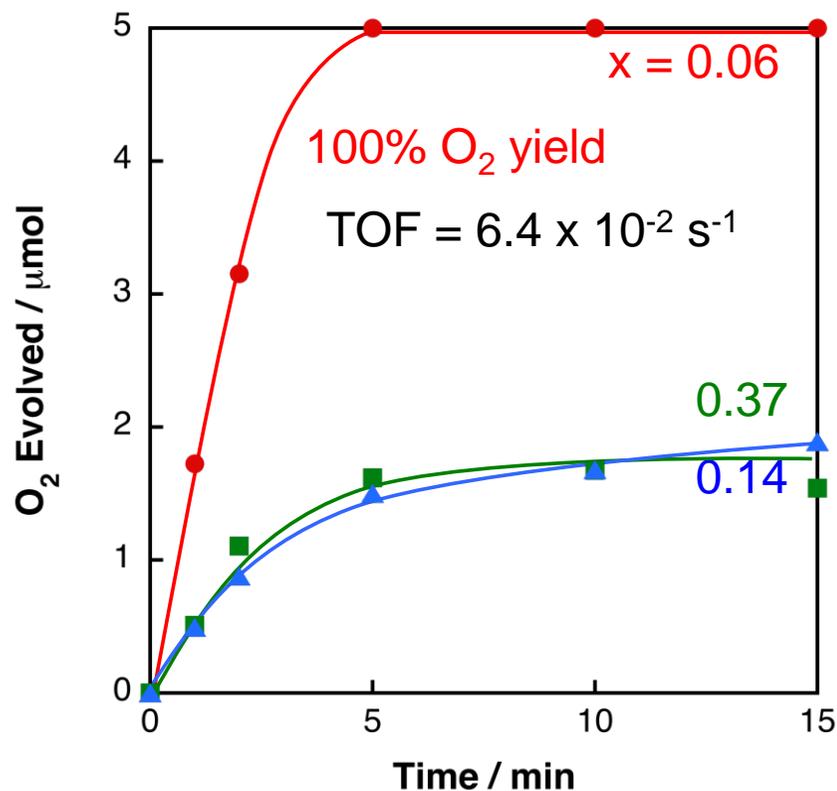
# pH 7の水中での水の酸化反応



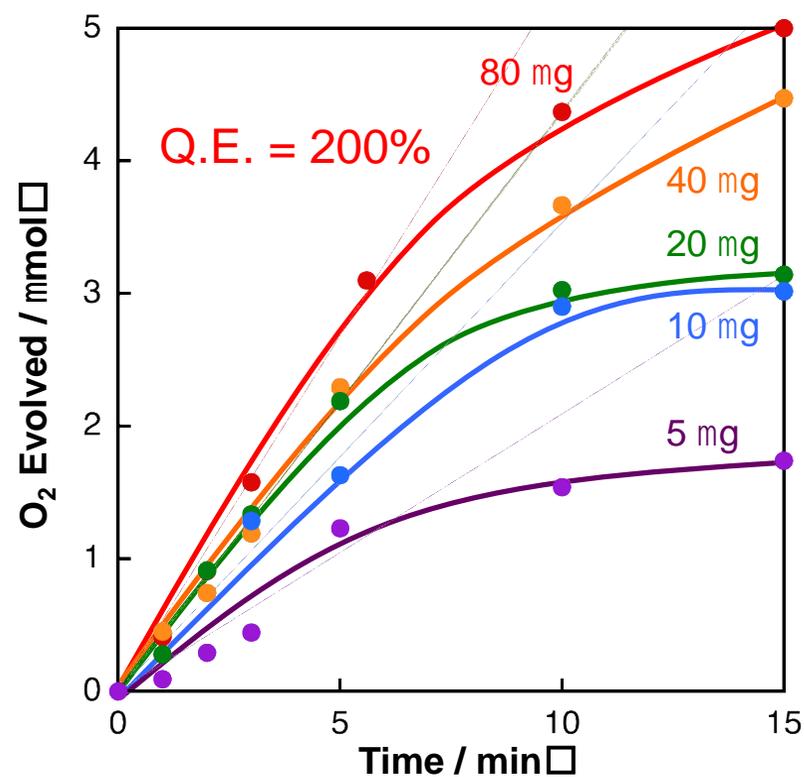
## Conditions

$\text{Ca}_x[\text{Co}^{\text{I}}(\text{H}_2\text{O})_n]_{(1-x)}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ : 80  $\mu\text{g}$   
 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ : 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 7.0)  
 Ar Bubbling,  $\lambda = 450 \text{ nm}$ , Reaction Time 15 min

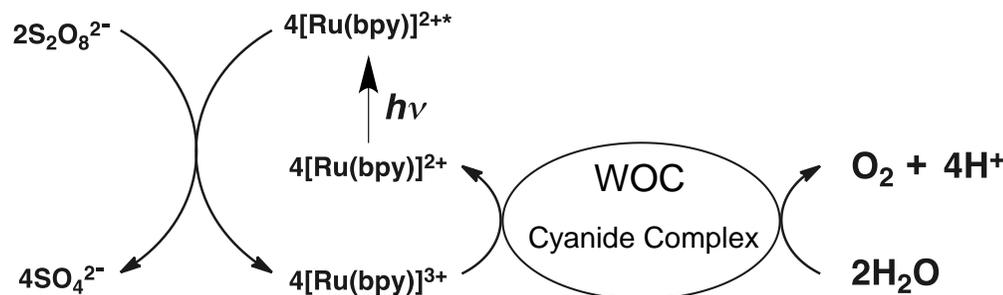
酸素発生量の経時変化



量子収率

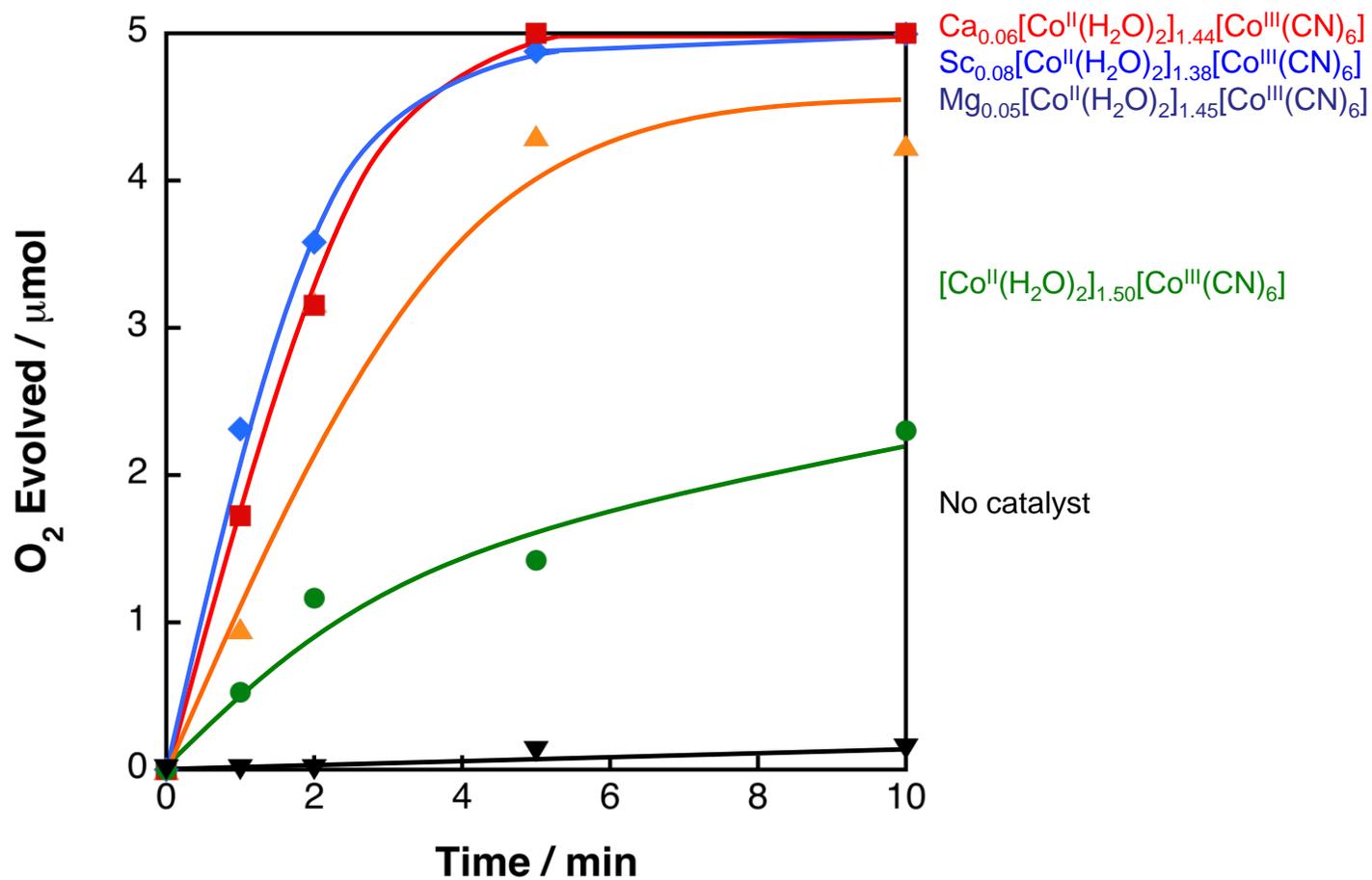


# Sc<sup>3+</sup>やMg<sup>2+</sup> イオンの添加効果

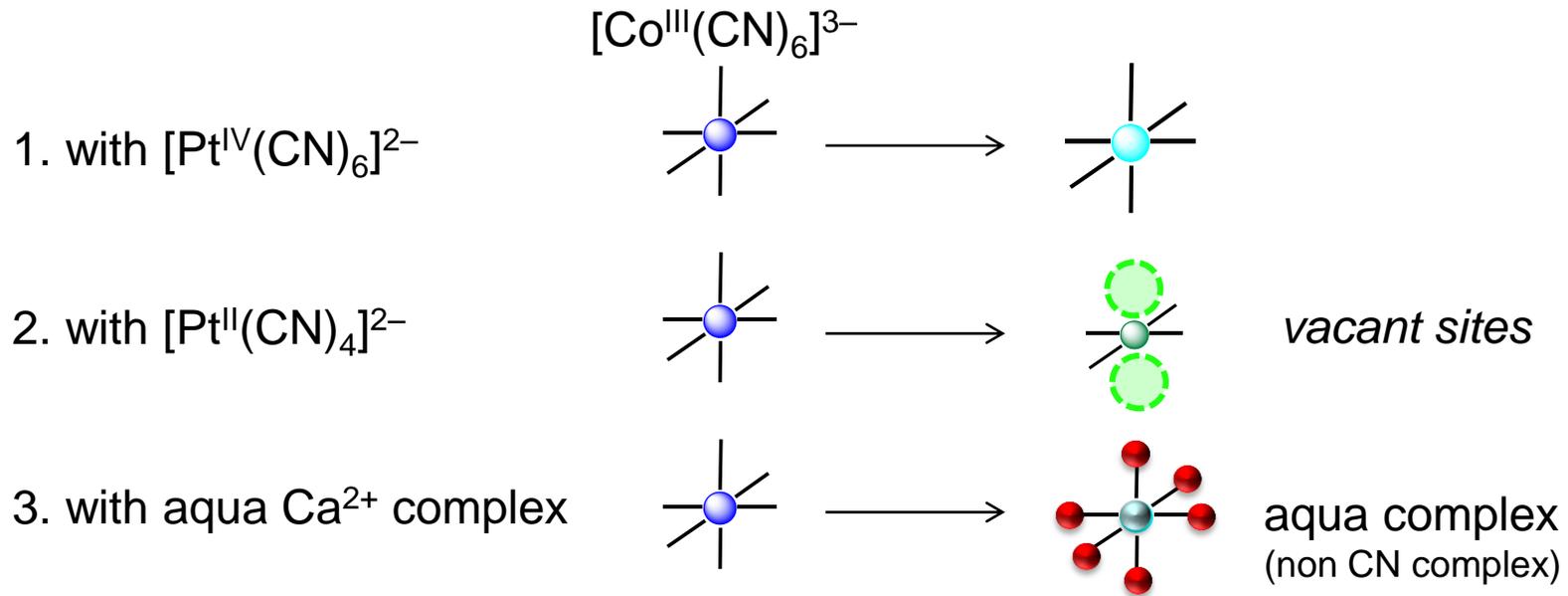


## Conditions

catalysts : 80  $\mu\text{g}$   
 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  : 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 15 min



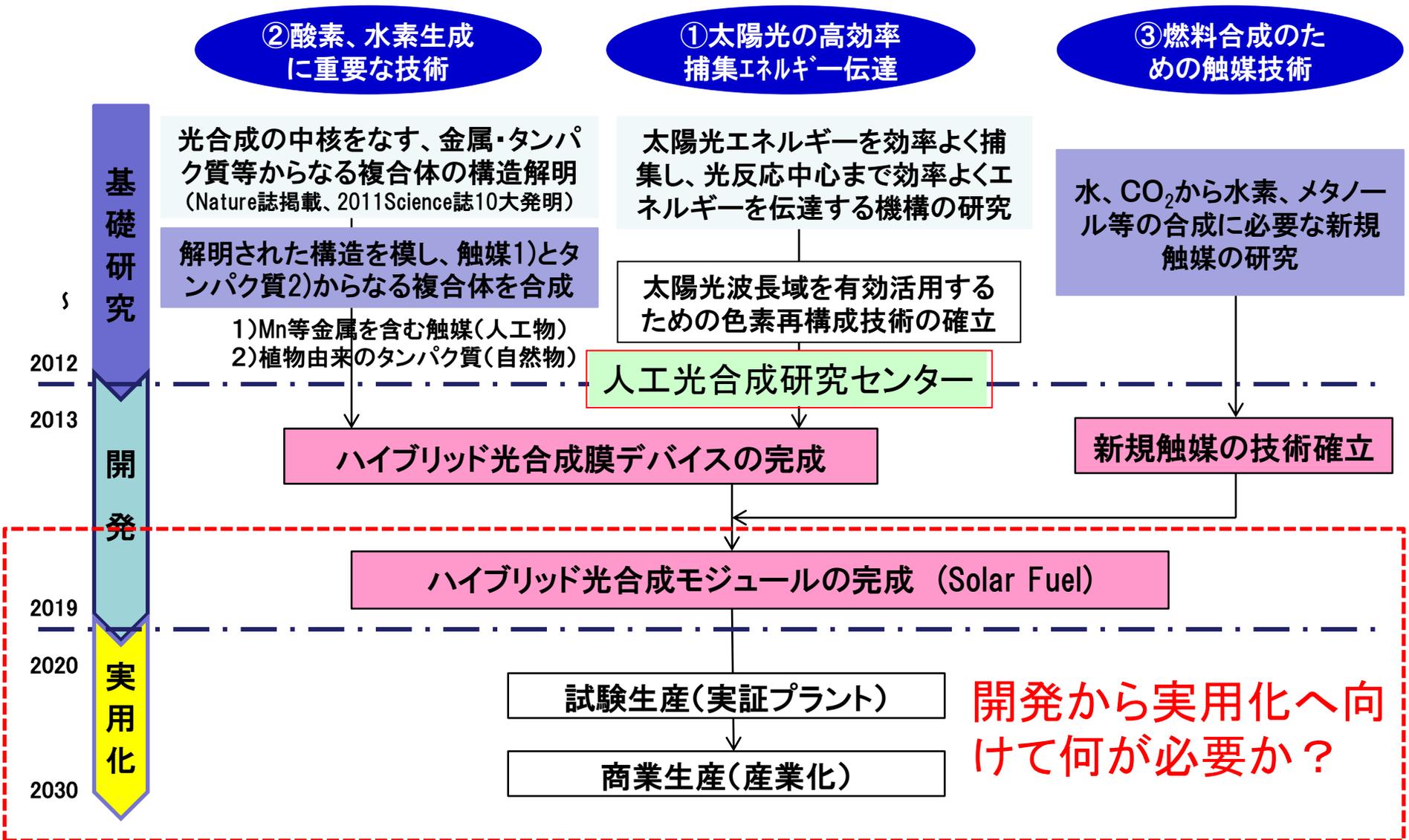
Catalytic activity of polymeric cyano-bridged metal complexes,  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ , enhance by electronic and structural modifications partially replacing  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$



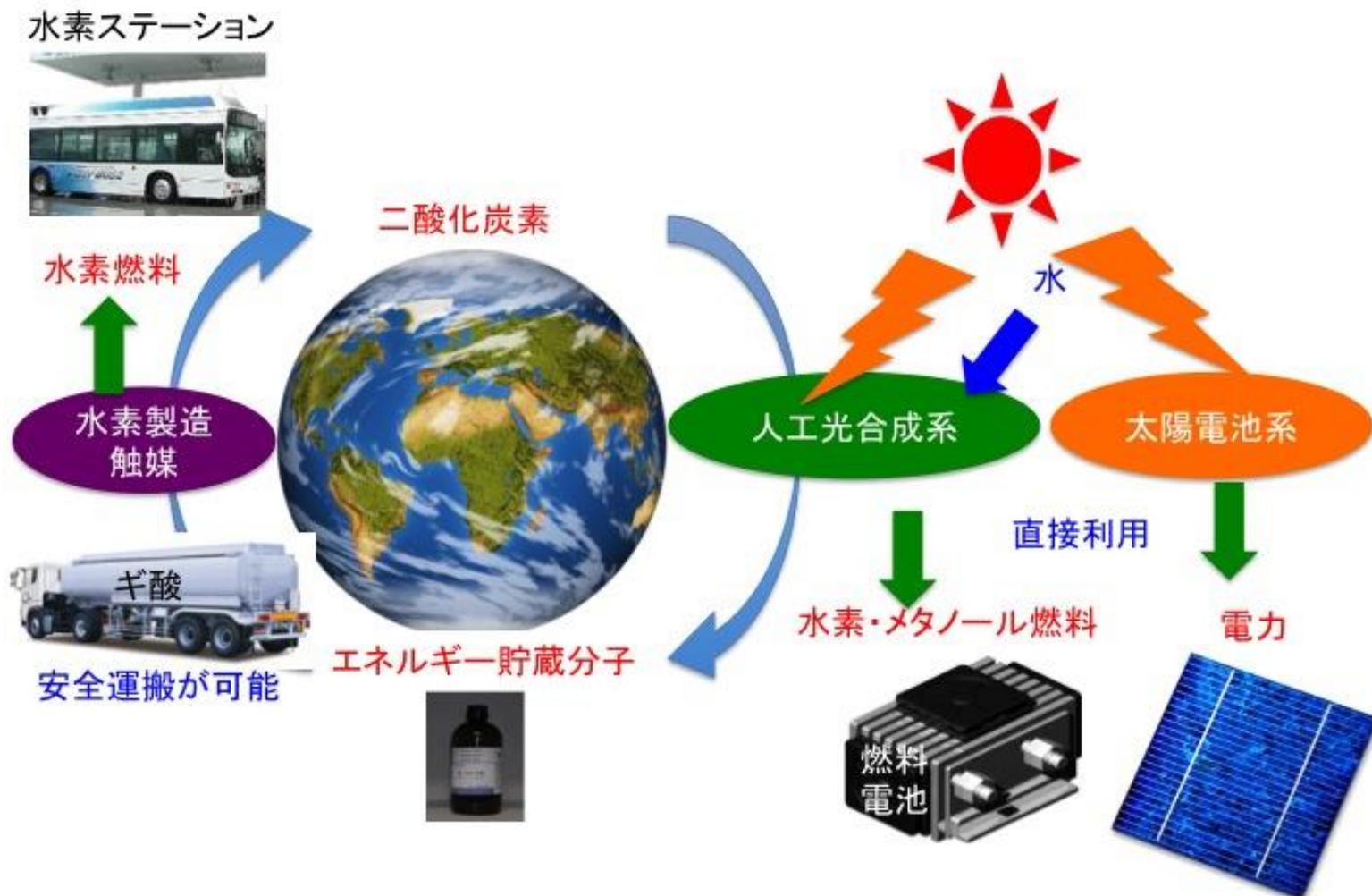
TOF of  $\text{O}_2$  evolution in a solution of pH 7 reached to  $6.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , which exceeds that of  $\text{IrO}_2$ .

Quantum efficiency for  $\text{O}_2$  evolution with  $\text{Ca}_x[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5-x}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  reached as high as 200%.

# 人工光合成・研究開発ロードマップ(今後の展開)



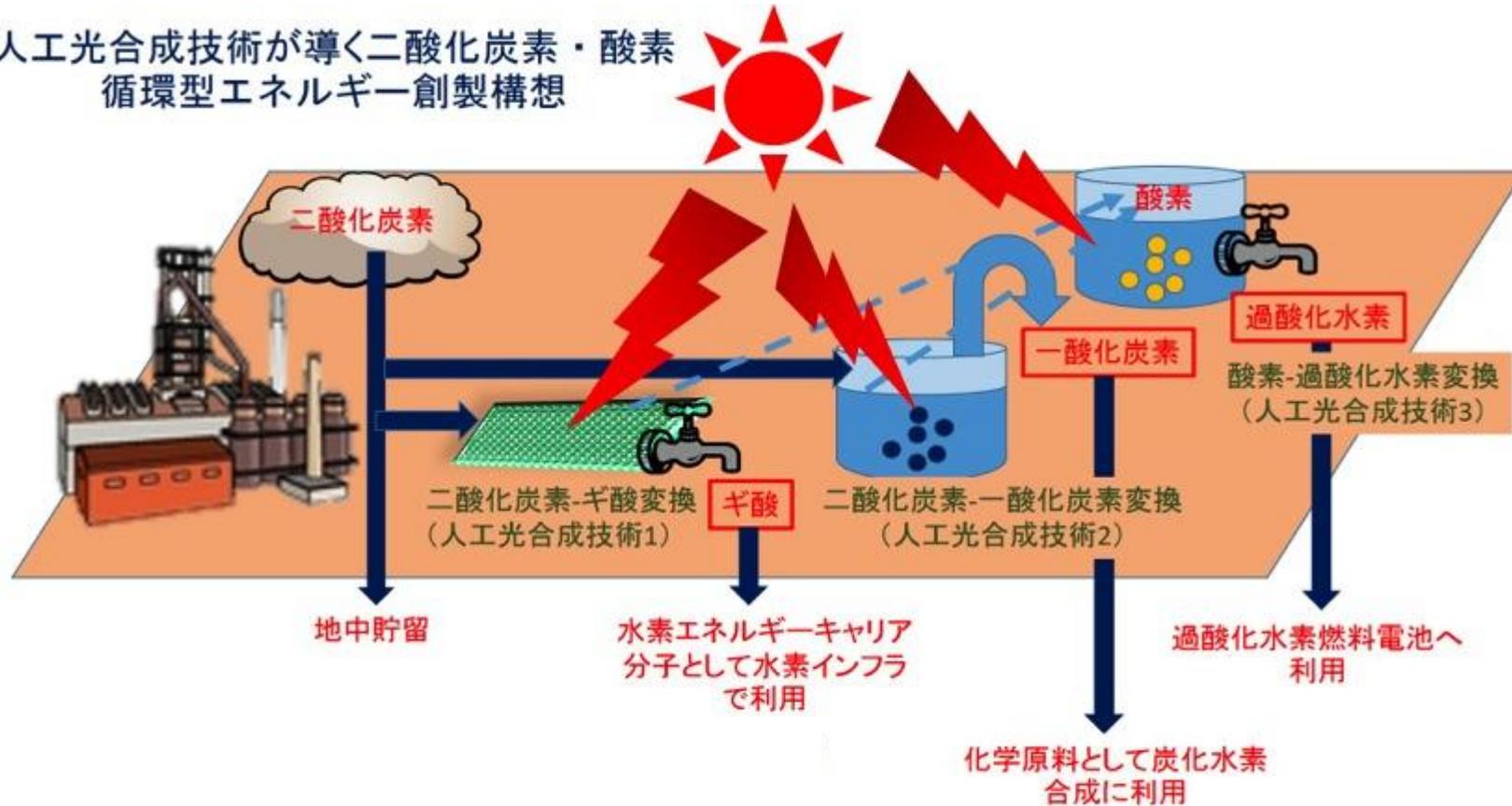
# 人工光合成技術を駆使した循環型社会像



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向けての要素技術確立

# 人工光合成技術を駆使した循環型社会像

人工光合成技術が導く二酸化炭素・酸素  
循環型エネルギー創製構想



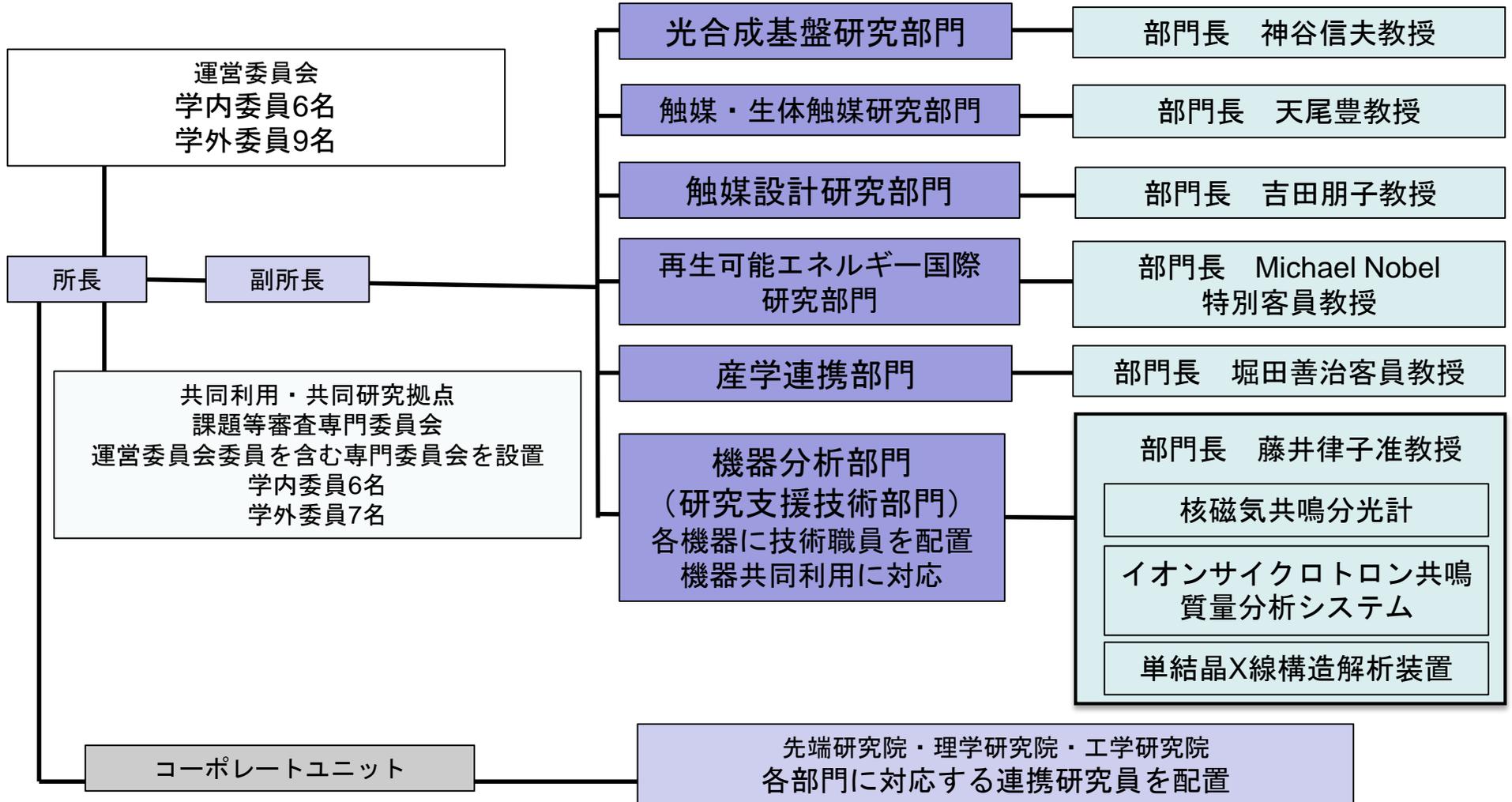
太陽エネルギーを利用したエネルギー生成を目的とする  
人工光合成システムの実現に向けての要素技術確立

文部科学省認定  
共同利用・共同研究拠点  
公立大学法人 大阪市立大学  
「人工光合成研究拠点」  
認定期間：平成28～33年度



# 「人工光合成研究拠点」

## 人工光合成研究拠点 組織図



## ◎ 研究に関する支援体制

- ・ 研究6部門に対して教員で組織される部門長を配置

## ◎ 高度分析装置利用に対する支援体制

- ・ 各装置に専属の技術職員を配置

## ◎ 共同研究にまつわる事務的支援体制

- ・ 事務室に事務職員2名を配置

## ◎ 共同利用・研究のための女性研究者への支援設備（人工光合成研究センター内）



## ◎ 共同利用・研究のための関連研究者の宿泊施設完備



大阪市立大学ゲストハウス



大阪市立大学「人工光合成研究拠点」



<http://recap.osaka-cu.ac.jp/ap-coe/index.html>

Facebook



<https://www.facebook.com/RECAPOSAMKACUACJP/>