

光合成タンパク質-色素複合体の 酸化チタン電極上への組織化と光電流応答[§]

名古屋工業大学大学院 工学研究科

永田 衛男^{*1}、天野 瑞貴、南後 守²

1. はじめに

植物、光合成細菌などの光合成膜ではアンテナ (LH) 系、光化学反応中心 (RC) およびそれに続く電子伝達系が、光収穫、光電変換を経て、化学エネルギーへの効率の良い変換に重要な役割を担っている。このエネルギー変換はクロロフィルなどの色素と膜タンパク質の複合体からなるナノサイズの膜タンパク質-色素複合体で行われている。近年、これらの膜タンパク質-色素複合体の構造と機能の相関関係が、X線構造解析の進展などにより明らかになりつつある¹⁻³⁾。しかしながら、その構造と機能の関係はまだ十分に明らかではなく、学術的ならびに工学的にもその機能を人工的に構築することが求められている。なかでも、光合成膜で行われている光電変換システムは、安価で実用化が期待されている色素増感型太陽電池に展開可能であり、高効率かつクリーンな光電変換デバイスの実現も期待される。これらのナノサイズのタンパク質-色素複合体の光電変換能の評価や、エネルギー変換デバイスとしての利用を検討する上で、様々な電極上への組織化、集積化方法が盛んに研究されている^{4,7)}。

ここでは、光合成細菌由来の膜タンパク質-色素複合体であるアンテナ系コアタンパク質複合体 (LH1-RC) および植物由来の光化学系I (PSI) を光電変換材料として展開するために、LH1-RCの光電流応答^{4,7)}およびPSIを用いた色素増感太陽電池への展開について検討した結果について紹介する。

2. 光合成細菌由来のLH1-RCの電極上への組織化と光電流応答

紅色光合成細菌 *Rhodospseudomonas palustris* の LH1-RCのX線構造解析⁸⁾ならびに原子間力顕微鏡 (AFM) 観察⁹⁾が明らかとなり、それらに基づく情報から固体基板でもその安定性を確認できるようになってきた。最近、我々は LH1-RC を RC 同様に光電変換素子材料として用いる検討を世界に先駆けて行っている^{4,7)}。

これまでRCのみの光誘起電流測定は報告されているが、LH1-RCに関する報告例はない。そこで、我々は、光合成細菌の *Rhodospirillum rubrum* および *Rps. palustris* の LH1-RC を基板上に自己組織化してその光誘起電流を計測した^{4,7)}。LH1-RCは、アンテナ部分 (LH) をもつ RC であり、RC よりも分子断面積が大きいので多くの光を集めることが期待できる。基板とし



図1 APSで化学修飾したITO基板上でのLH1-RC複合体の組織化

§ 第1回日本光合成学会シンポジウム ポスター賞受賞論文

* 連絡先 E-mail: nagata@dsc.rcast.u-tokyo.ac.jp

¹ 現所属：東京大学 先端科学技術研究センター

² 現所属：大阪市立大学 大学院理学研究科

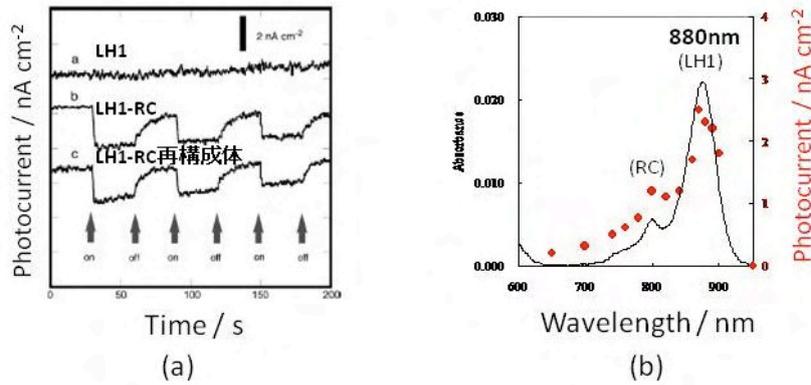


図2 (a) LH1-RCの光電流応答および、(b) その波長依存性と吸収スペクトル

て透明電極 (Indium Tin Oxide: ITO) をシランカップリング剤 ((3-aminopropyl) triethoxysilane: APS) で表面修飾したものを用いた (図1)。APSはアミノ基をもつので表面はカチオン性に帯電する。また、ITOを使うことで吸収スペクトルを用いてタンパク質-色素複合体の安定性の評価が可能である。その結果、興味深いことに、LH1-RCは再現性よくAPS-ITOに吸着し、RCのみやLH1のみと比較して安定性に優れていた。

Hunter らの LH1-RC のAFM の結果を参照すると⁹⁾、基板に静電吸着した LH1-RC の向きは RC の H 鎖が基板上面に向いており基板への吸着サイトは RC のスペシャルペア (SP) 側であることが示唆された (図1)。ここで、光電変換素子の設計にあたって重要なことは、RCのSPに電子を供給しH鎖側に電子が移動するセルを構築することである。そこで、電流応答メカニズムを考慮して、電子受容体としてメチルビオロゲンを添加し、電極に -0.2 V 電圧を加え、光誘起電流測定を行った。その結果、図1に示すように、LH1-RC および LH1-RC 再構成体の RC を含んだ複合体では光に反応して数 nA のカソード電流が流れたのに対し、LH1単独では電流の反応は認められなかった (図2a)。その光誘起電流は照射波長に依存し、LH1の吸収に対応する電流反応が大きくなっており、880 nmで最大の光誘起電流が生じた (図2b)^{4,7)}。つまり、LH1で吸収されたエネルギーはRCで光電変換されていると示唆された。図3に示すように、RC中の色素の酸化還元電位を考慮すると、RCのキノンから溶液中のメチルビオロゲンへは電子移動が生じにくい。そのため、励起されたスペシャルペア(SP*)から出た電子は、バクテリオクロロフィル a またはバクテリオフェオフィチンからRCのタンパク質のトリプトファン分子などのアミノ酸残基を通じてメチルビオロゲンに流れると

考えられた。そして、APS-ITO基板からRCのSPに電子が供給され、再び光電荷分離が起きていることが示唆された。これらの結果、LH1-RCを用いると基板上での薄膜の形成と同時に近赤外域 (700 nm - 900 nm) で安定な光誘起電流が得られることがわかった。

3. 高等植物由来のPSI複合体

の電極上への組織化と光電流応答

同様に、高等植物由来の光化学系 I (PSI) もその機能を保持したままAPS-ITO上に組織化可能である (図4a)。PSIはハウレンソウから単離・精製したものを用いた^{10,11)}。図4bに示したように電極上でのPSIの吸収スペクトルは、溶液中の吸収スペクトルと一致しており、電極上でもPSIは安定に存在していた。メチルビオロゲン共存下での光電流反応の波長依存性も吸収スペクトルと一致し 670 nm で最大の光誘起電流 (64 nA/cm²) を示した。ここでの光電変換機構はLH1-RCに似た機構であると考えられる。これらのことから、PSIはその光電変換能を保持したまま電極上に組織化され、その機能によって電極上で照射により電流反応を示すことがわかった。

4. PSIを用いた色素増感型太陽電池への応用

これまで、PSI を金などの電極基板上で組織化した例は報告¹²⁻¹⁵⁾ されているが、酸化チタン電極上に固定化した例はほとんど見当たらない。その理由として、PSIは直径 20 nm 程度で、ルテニウム色素分子などに

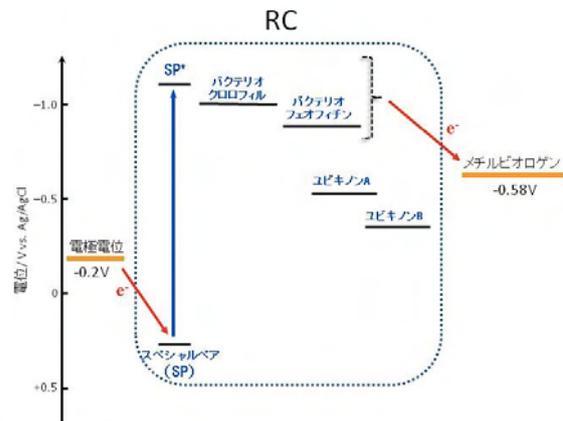


図3 RCの各色素のエネルギー順位

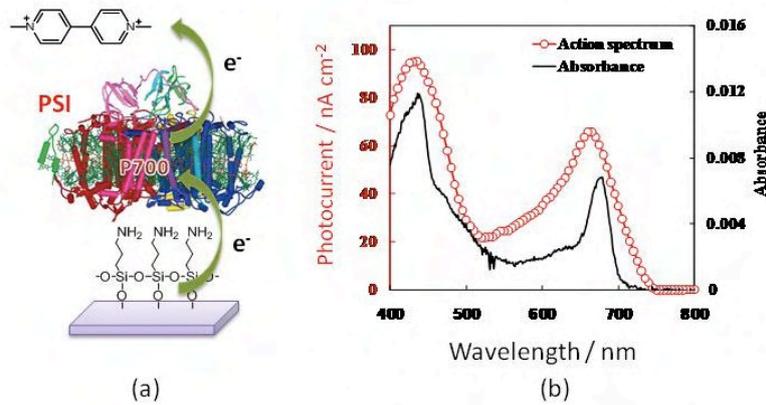


図4 (a) APS-ITO基板上的でのPSIの組織化および、(b) 光電流の波長依存性と吸収スペクトル

比べ圧倒的に大きく、色素太陽電池で利用されている一般的な酸化チタン微粒子 (10 nm程度) では複合体が細孔に入ることができず、吸着できないためと考えられる。そこで、我々は、比較的大きめの酸化チタン微粒子を使用した。酸化チタン電極の調製は Grätzel らの方法を参考にして行った¹⁶⁾。その後、PSI を含む溶液に浸漬させることにより電極を作成した。PSI に含まれるカルボキシル基が、酸化チタンと反応することによって容易に吸着できた。その結果、溶液中と比較すると酸化チタン電極上での PSI の吸収極大波長はおよそ 5 nm 短波長シフトしたが PSI の構造を保ったまま酸化チタン電極上へ固定化できていると考えられた。つぎに、それをスペーサー (25 μm) を介して白金対極とサンドイッチ型セルにして太陽電池を作成した(図5a)。また、電解液として色素増感型太陽電池で一般的なアセトニトリルを用いるとPSIが有機溶媒によって構造が壊れてしまうため、イオン液体ベースの電解質溶液にヨウ素系の酸化還元対を使用した(図5b)。PSIの吸収スペクトルと光電流の波長依存性を比較するとその形状が一致していることから、PSIは酸化チタン電極上で光電変換機能をもっていることがわかった。興味深いことに、酸化チタン電極を用いることでPSIの光電変換能は、光電流値の単純比較からAPS-ITO 電極の 40 倍以上向上し、670 nm (3.2 mW/cm²) の励起光で 2.9 μA/cm² の光電流値が得られた(図5c)。この結果より、電極基板として、酸化チタンナノ粒子を用いることで、広大な比表面

積を持つこれらの粒子上に多くのタンパク質色素複合体を固定化することができ、光電変換能の大幅な向上が達成されたといえる。

5. まとめ

今回の研究では、光合成細菌由来の LH1-RC および高等植物由来の PSI を、APS-ITO電極に組織化した。可視吸収スペクトルにより電極上へのタンパク質-色素複合体の組織化を確認した。また、溶液中で示す吸収帯に沿った光電流応答が認め

られ、LH1-RC および PSI は確かにその光電変換能を保持したまま電極上に組織化され、その機能によって電極上で光照射による電流応答を示すことがわかった。

また、同様に、酸化チタン電極へのPSIの組織化も行い、色素増感型太陽電池を作成した。その結果、APS-ITO透明電極の場合と同様に、PSIの吸収スペクトルと光電流の波長依存性の形状が一致していることから、PSIは酸化チタン電極上でもその機能を維持し、光電変換機能を示すことがわかった。

これらの結果は、光電変換能を有する様々な複合体の透明電極上での機能評価の可能性を示唆した。また、酸化チタン電極への組織化および光電流測定

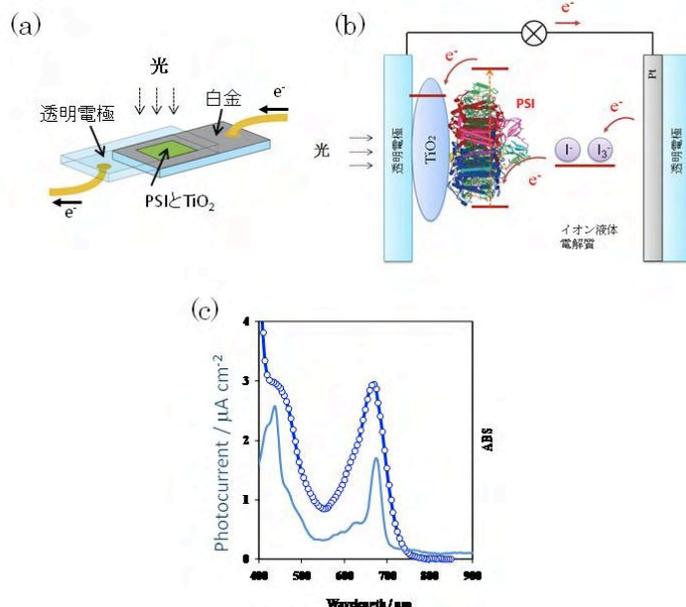


図5 (a) PSIを用いた色素増感型太陽電池、(b) そのメカニズム、および (c) 波長依存性と吸収スペクトル

功は、取り出せる電流値の上昇ももたらし、これらの複合体の色素増感型太陽電池への応用やナノスケールの光電変換デバイスの研究への新たな足がかりになると考えられる。

Received November 15, 2010, Accepted November 25, 2010, Published December 31, 2010

引用文献

1. Deisenhofer, J., Epp, O., Miki, K., Huber, R., and Michel, H. (1985) Structure of the protein subunits in the photosynthetic reaction centre of *Rhodospseudomonas viridis* at 3Å resolution, *Nature* 318, 618-624.
2. Xia, D., Yu, C. A., Kim, H., Xia, J. Z., Kachurin, A. M., Zhang, L., Yu, L., and Deisenhofer, J. (1997) Crystal structure of the cytochrome *bc*₁ complex from bovine heart mitochondria, *Science* 277, 60-66.
3. Zhang, Z., Huang, L., Shulmeister, V. M., Chi, Y. I., Kim, K. K., Hung, L. W., Crofts, A. R., Berry, E. A., and Kim, S. H. (1998) Electron transfer by domain movement in cytochrome *bc*₁, *Nature* 392, 677-684.
4. Ogawa, M., Shinohara, K., Nakamura, Y., Suemori, Y., Nagata, M., Iida, K., Gardiner, A. T., Cogdell, R. J., and Nango, M. (2004) Self-assembled Monolayer of Light-harvesting 1 and Reaction Center (LH1-RC) Complexes Isolated from *Rhodospirillum rubrum* on an Amino-Terminated ITO Electrode, *Chem. Lett.* 33, 772-773.
5. Suemori, Y., Nagata, M., Nakamura, Y., Nakagawa, K., Okuda, A., Inagaki, J., Shinohara, K., Ogawa, M., Iida, K., Dewa, T., Yamashita, K., Gardiner, A., Cogdell, R.J., and Nango, M. (2006) Self-assembled monolayer of light-harvesting core complexes of photosynthetic bacteria on an amino-terminated ITO electrode, *Photosynthesis Research* 90, 17-21.
6. Kondo, M., Nakamura, Y., Fujii, K., Nagata, M., Suemori, Y., Dewa, T., Iida, K., Gardiner, A. T., Cogdell, R. J., and M. Nango (2007) Self-Assembled Monolayer of Light-Harvesting Core Complexes from Photosynthetic Bacteria on a Gold Electrode Modified with Alkanethiols, *Biomacromolecules* 8, 2457-2463.
7. Suemori, Y., Fujii, K., Ogawa, M., Nakamura, Y., Shinohara, K., Nakagawa, K., Nagata, M., Iida, K., Dewa, T., Yamashita, K., and Nango, M. (2007) Molecular assembly of artificial photosynthetic antenna core complex on an amino-terminated ITO electrode, *Colloids and Surfaces B* 56, 182-187.
8. Roszak, A. W., Howard, T. D., Southall, J., Gardiner, A. T., Law, C. J., Isaacs, N. W., and Cogdell, R. J. (2003) Crystal structure of the RC-LH1 core complex from *Rhodospseudomonas palustri*, *Science* 302, 1969-1972.
9. Bahatyrova, S., Frese, R. N., Siebert, C. A., Olsen, J. D., van der Werf, K. O., van Grondelle, R., Niederman, R. A., Bullough, P. A., Otto, C., and Hunter, C. N. (2004) The native architecture of a photosynthetic membrane, *Nature* 430 1058-1062.
10. Burke, J. J., Ditto, C. L., and Arntzen, C. J. (1978) Involvement of the light-harvesting complex in cation regulation of excitation energy distribution in chloroplasts, *Arch. Biochem. Biophys.* 187, 252-263.
11. Krupa, Z., Huner, N. P. A., Williams, J. P., Maissen, E., and James, D. R. (1987) Development at cold hardening temperature. The structure and composition of purified rye light harvesting complex II, *Plant Physiol.* 84, 19-24.
12. Terasaki, N., Yamamoto, N., Tamada, K., Hattori, M., Hiraga, T., Tohri, A., Sato, I., Iwai, M., Iwai, M., Taguchi, S., Enami, I., Inoue, Y., Yamanoi, Y., Yonezawa, T., Mizuno, K., Murata, M., Nishihara, H., Yoneyama, S., Minakata, M., Ohmori, T., Sakai, M., and Fujii, M. (2007) Bio-photosensor: Cyanobacterial photosystem I coupled with transistor via molecular wire, *Biochim. Biophys. Acta* 1767, 653-659.
13. Carmeli, I., Frolov, L., Carmeli, C., and Richter, S. (2007) Photovoltaic Activity of Photosystem I-Based Self-Assembled Monolayer, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 12352-12353
14. Frolov, L., Rosenwaks, Y., Richter, S., Carmeli, C., and Carmeli, I. (2008) Photoelectric Junctions Between GaAs and Photosynthetic Reaction Center Protein, *J. Phys. Chem. C* 112, 13426-13430.
15. Faulkner, C. J., Lee, S., Ciesielski, P. N., Cliffl, D. E., and Jennings, G. K. (2008) Rapid Assembly of Photosystem I Monolayers on Gold Electrodes, *Langmuir* 24, 8409-8412.
16. Ito, S., Murakami, T. N., Comte, P., Liska, P. Grätzel, C., Nazeruddin M. K., and Grätzel, M. (2008) Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%, *Thin Solid Films* 516, 4613-4619.

Photo-Current Responses of Photosynthetic Proteins/Pigments Complexes Assembled on TiO₂ Electrodes

Morio Nagata*, Mizuki Amano, Mamoru Nango
Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology