

光合成反応メカニズムの解明と応用

福住 俊一

Chemical Mechanism of Photosynthesis and Application

Shunichi FUKUZUMI

Photosynthesis is a process used by plants and other organisms to convert solar energy into chemical energy that can be regarded as solar fuels that include fossil fuels. Based on the chemical mechanism of photosynthesis, artificial photosynthetic systems have been designed and developed to make solar fuels from water using solar energy. Recent development on such bioinspired approaches for artificial photosynthesis is reviewed together with future perspective for production of hydrogen peroxide from water and oxygen as a solar fuel, which can replace fossil fuels to solve global energy and environmental issues such as global warming.

Key words: artificial photosynthesis, solar fuel, charge separation, water oxidation, hydrogen peroxide

現在われわれが使用している化石資源は数十億年にわたる光合成の産物であり、これは太陽エネルギーの貯金であるといえる。現状では人類がこの貯金を一気に取り崩してエネルギーを得ている。その結果、光合成で永年固定したCO₂が急激に放出されて、地球温暖化だけでなく、近い将来の化石資源の枯渇が深刻に懸念される事態となっている¹⁾。したがって、資源環境エネルギー問題の根本的解決を図るためには、自然界が行っている光合成よりもっと効率よく、より単純な人工光合成システムを構築することが不可欠となる¹⁻⁵⁾。そのためにはまず、光合成の化学反応メカニズムを解明して応用する必要がある。

光合成は、光捕集、電荷分離、水の酸化、ニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリン酸 (NADP) という補酵素の還元、CO₂固定 (還元) という複数のプロセスから成り立っている。実際に太陽エネルギーが必要になるのは、光捕集および電荷分離のプロセスである。人工光合成では、光合成のようにCO₂を固定する必要はなく、電荷分離で得られた電子で水を還元して水素にすればよい¹⁻⁵⁾。また、酸素を還元して過酸化水素を生成し、燃料として用いてもよい²⁾。一方、電荷分離で得られたホールでは、水を4電子酸化して酸素にする。得られた水素および過酸化水素は

燃料電池の燃料として使用できるので、電気エネルギーに変換できる。これまでの研究で、すでに水の酸化還元が可能な電荷分離エネルギーと寿命を有する人工光合成分子が開発されている^{2,5)}。水の酸化還元触媒および二酸化炭素還元触媒の研究開発も活発に行われており、近年急速に発展している²⁾。気体である水素に比べると過酸化水素は水溶性の液体であるので、貯蔵・運搬がはるかに容易である。太陽エネルギーを利用して水と酸素から過酸化水素を生成し、過酸化水素燃料電池の燃料として使えば、その場 (オンサイト) で電力利用ができることになり、再生可能エネルギーとして将来の実用化が期待される。本稿では、光合成の化学反応メカニズムと、その応用としての人工光合成研究の現状と地球環境エネルギー問題の解決に向けた展望を概説する。

1. 光合成反応メカニズム

光合成において水の酸化はPSII (光化学系II)、PSI (光化学系I) とよばれる2つの反応中心における多段階の光電子移動反応を利用して達成される (図1)^{6,7)}。P680はPSIIの反応中心におけるバクテリオクロフィルの二量体 (スペシャルペアとよばれる) である。

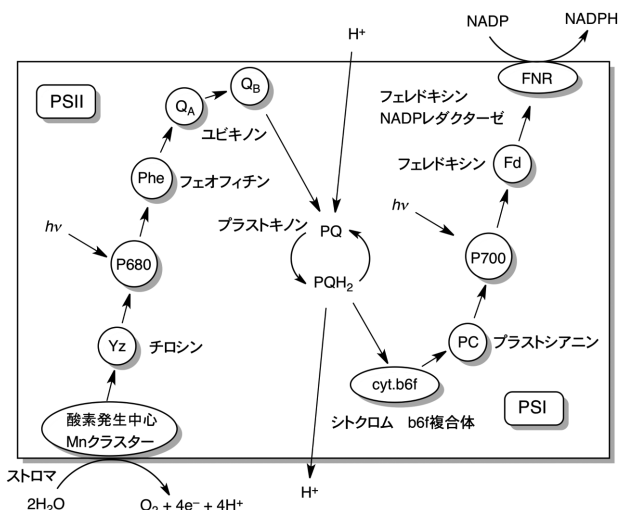


図1 光合成電子伝達系 (PSI と PSII).

まず PSII の P680 が 680 nm の光を吸収して、 $P680^*$ (*は励起状態を示す) に励起される。 $P680^*$ からフェオフィチン (Phe) へ電子移動が起こり、さらにユビキノロン A (Q_A)、ユビキノロン B (Q_B) へ段階的電子移動が起こる。その電子はさらにプラストキノロン (PQ)、シトクロム *b6f* 複合体を経て、プラストシアニン (PC) に伝えられる。一方、PSI の反応中心は P700 とよばれるスペシャルペアである。ここでも PSII と同様に光誘起電荷分離が起こり、電子はフェレドキシン (Fd) を経て最終的にフェレドキシン NADP レダクターゼ (FNR) の働きにより NADP に渡される。PSII でプラストシアニンに渡された電子は PSI の光誘起電荷分離で生成した $P700^+$ に渡される。PSII の光誘起電荷分離で生成した $P680^+$ はチロシン (Yz) を酸化し、これが酸素発生中心のマンガンクラスター触媒の働きにより水を酸化して酸素が発生する。この酸素発生中心の X 線構造は神谷、シェンらにより最近明らかにされた^{8,9)}。このように緑色植物では水の酸化を可能にするために、2つの反応中心で2回光励起することが必要となっている。

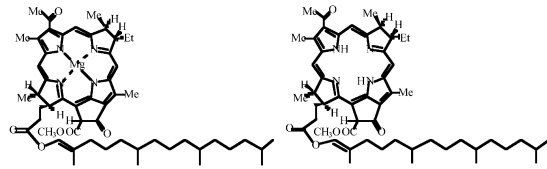
光合成細菌における光合成の初期過程は細胞膜 (5~7 nm) を貫通する形で埋め込まれた2つの集光系複合体 (アンテナ系, LHI, LHII) と反応中心複合体 (光電荷分離系) の2つのタンパク質複合体が共役した形で行われる。アンテナ系は複数の中空の円筒状構造から構成されており、有機分子であるバリエリオクロロフィル (BC) やカロテノイドがリング状に配置されている。太陽光は 400 ナノメートルから 700 ナノメートルの波長領域の光 (可視領域) のエネルギー分布が大きい。アンテナ系に存在する有機分子は可視光を効率よく捕捉できる。捕捉されたエネルギーは失活しないようにリング状に配列したクロロフィル間を高速に移動し、最終的に光合成反応中心に存在するク

ロロフィル二量体 ($(BChl)_2$) に集められる。反応中心で起こる電荷分離過程を図2に示す^{6,7)}。まず1重項励起状態となった $(BChl)_2$ から隣のバクテリオフェオフィチン (BPh) へ電子移動が起こり、最初の電荷分離状態が得られる。このままでは逆電子移動が起こって基底状態に素早く戻ってしまう。しかしその前に Q_A に電子移動が起こり、さらに Q_B に電子移動が起こる。この多段階電子移動により、正電荷と負電荷が引き離され、その結果電荷分離状態の寿命が非常に長くなる (約1秒)。最終的な電荷分離状態はほとんど 100% に近い効率 (量子収率 $\Phi_{CS} \approx 1$) で起こり、生成した長寿命かつ高エネルギーの電荷分離状態は化学エネルギーへの変換が可能となる。

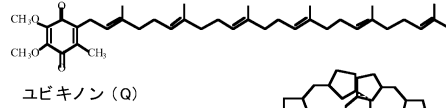
2. 光合成反応中心モデル

光合成反応中心における電荷分離過程は、人工的に再現することができている。例えば、電子供与体としてフェロセン (Fc)、光捕集剤として亜鉛ポルフィリン (ZnP)、フリーベースポルフィリン (H_2P)、電子受容体としてフラレーン (C_{60}) を用いた4分子連結系 (Fc-ZnP- H_2P - C_{60}) では、まず ZnP が励起され、 H_2P へのエネルギー移動を経て、 H_2P の1重項励起状態から C_{60} への電子移動、ZnP から H_2P^+ への電子移動、Fc から ZnP^+ への電子移動が連続的に起こり、 Fc^+ と C_{60}^- が 50Å 離れた電荷分離状態が得られる (図 3a)¹⁰⁾。この電荷再結合過程の寿命は 0.38 秒となり、光合成反応中心の寿命に匹敵する長寿命となる。また、光捕集部位にメソ位で連結した亜鉛ポルフィリン三量体を用いた5分子連結系においても、同様に 0.53 秒という長寿命電荷分離状態が得られている (図 3b)¹¹⁾。このように適切な色素、電子供与体、電子受容体を適切な配置で連結することにより、光合成の光誘起電荷分離過程を再現することができる。

図3のような多分子連結系では電子移動の各段階が発熱過程なので、最終電荷分離状態を得るためのエネルギー損失が大きくなる。実際に天然の光合成反応中心では、1.4 eV の励起エネルギーに対して、電子がユビキノロン B に達するまでに約 70% のエネルギーが失われる。しかし、一段階の電子移動においても電子ドナー・アクセプター分子の組み合わせと距離を最適化すれば、エネルギー損失を最小限にして長寿命の電荷分離状態を得ることが可能となる。例えば、アクリジニウムイオンの9位に、オルト位に置換基を有するドナー分子 (メシチレン) を直結した9-メシチル-10-メチルアクリジニウムイオン (Acr⁺-Mes: 図 4a) は、ドナー部位とアクセプター部位が直交し (図 4b)、HOMO はドナー部位 (図 4c)、LUMO はアクセプ



バクテリオクロフィル (BChl) バクテリオフェオフィテン (Bphe)



ユビキノン (Q)

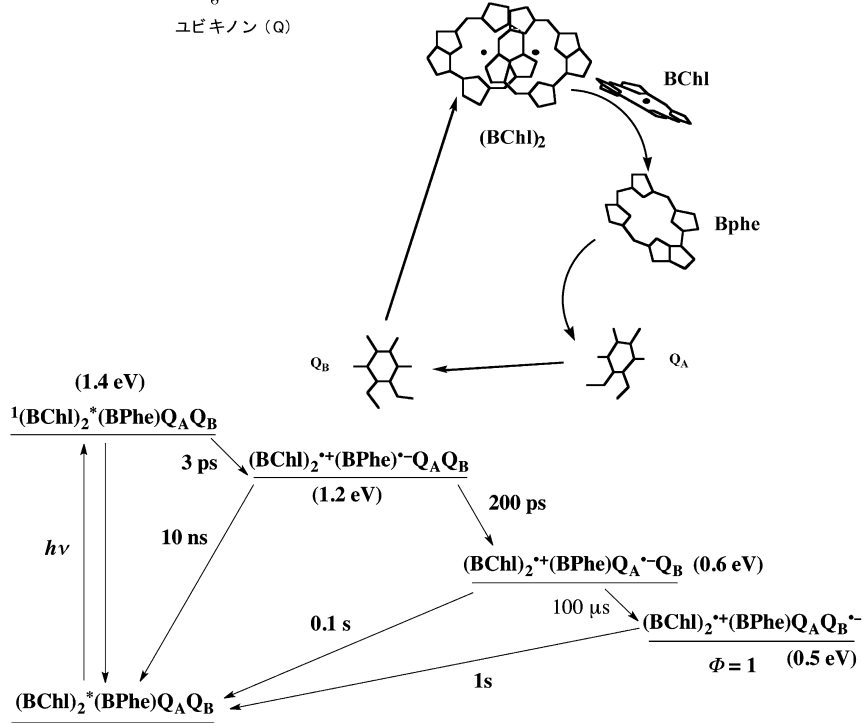


図2 光合成反応中心における電荷分離過程.

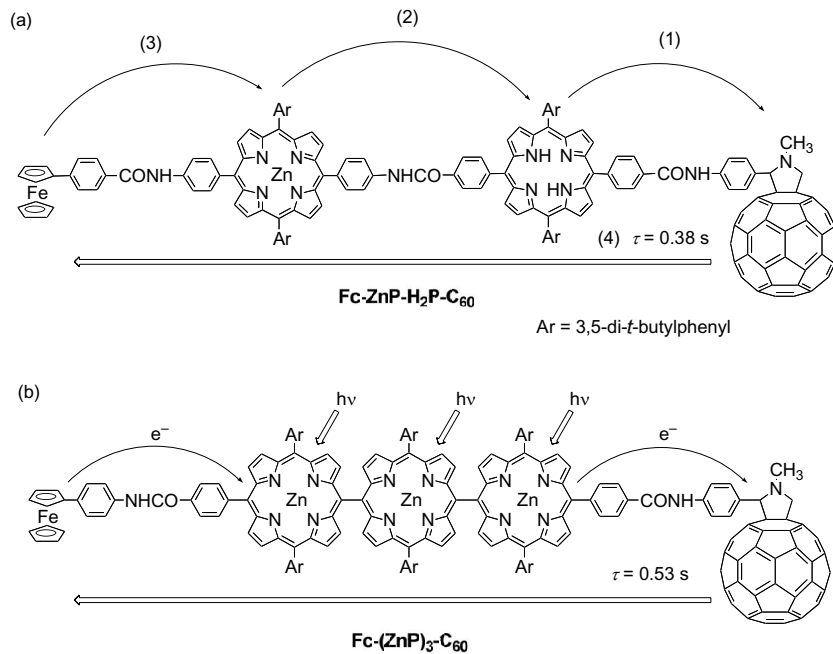


図3 (a) 4分子連結系: $Fc-ZnP-H_2P-C_{60}$. (1)~(3)は多段階電子移動による電荷分離過程, (4)は電荷再結合過程を示す. (b) 5分子連結系: $Fc-(ZnP)_3-C_{60}$.

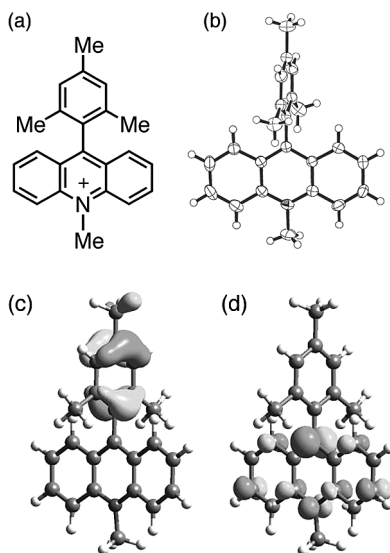


図4 (a) 9-メチル-10-メチルアクリジニウムイオン, (b) その結晶構造, (c) HOMO 軌道, (d) LUMO 軌道.

ター部位 (図 4d) に完全に分離している¹²⁾. この電子移動状態のエネルギーは 2.37 eV であり, 光合成反応中心よりはるかに高く, その寿命も温度の低下とともに長くなり, -70°C では 2 時間という驚異的な長さに達する¹²⁾. この電子移動状態はもとの分子と π ダイマーを形成し, その電荷移動吸収帯が近赤外領域に観測されている¹³⁾. また, $\text{Acr}^+\text{-Mes}$ の長寿命電子移動状態の X-線結晶構造も明らかにされた¹⁴⁾. さらに $\text{Acr}^+\text{-Mes}$ をナノサイズのメソポーラスシリカアルミナの細孔内にカチオン交換で閉じ込めると, その電子移動状態の寿命は室温で 2 秒となり, 光合成反応中心の電荷分離寿命より長くなっている¹⁵⁾. また, この細孔内にさらに錯体触媒を複合化させて, 光触媒反応に用いることができる¹⁵⁾.

長寿命の電荷分離状態の生成は有機太陽電池および有機・無機ハイブリッド太陽電池においても重要な役割を果たしている¹⁶⁾. 最近では, ペロブスカイト構造を有する $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を電荷分離化合物として用いた太陽電池のエネルギー変換効率は 16% にまで達している¹⁷⁻¹⁹⁾.

3. 水素製造・貯蔵・運搬

長寿命の電子移動状態が得られる $\text{Acr}^+\text{-Mes}$ を光触媒, Pt ナノ粒子を水素発生触媒として用いると, ジヒドロニコチンアミドアデニンジヌクレオチド (NADH) を電子源とする水からの水素発生が効率よく進行する²⁰⁾. Pt ナノ粒子の形状, サイズを制御することにより, 触媒活性の最適化が行われている²¹⁾. $\text{Acr}^+\text{-Mes}$ の代わりに 2-フェニル-4-(1-フェニル)キノリニウムイオン ($\text{QuPh}^+\text{-NA}$) を光触媒

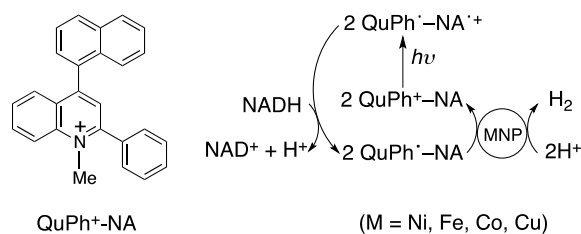
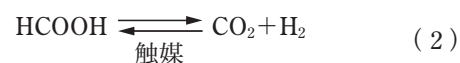


図5 光触媒水素発生系.

として用いると, Ru ナノ粒子が Pt ナノ粒子と重量あたりほぼ同じ触媒活性を示し, pH 10 においても高効率な水素発生が観測されている²²⁾. 光触媒水素発生系 (図 5) において種々の金属ナノ粒子 (MNP) の触媒活性を比較検討した結果, Ni ナノ粒子を用いた場合でも, Pt ナノ粒子に比べて 40% 程度の触媒活性が得られている²³⁾.

水素は常温で気体であるため, 貯蔵・運搬には高压ボンベが必要となるのが大きな問題となる. その解決策のひとつとして, 水素を水中常圧において CO_2 固定によりギ酸に変換し, 必要なときに水素に戻す効率的な錯体触媒が開発されている²⁴⁾. ギ酸は, 蟻や蜂などに含まれる無色透明の刺激臭のある沸点 100.75°C の液体であり, 水にもよく溶ける. 酸なので腐食性はあるが, 爆発の危険性がある水素や CO に比べるとはるかに安全で貯蔵・運搬が容易である²⁴⁾. したがって, 太陽エネルギーを最もプリミティブな燃料として「貯金」するには, 太陽エネルギーを利用して水から水素を製造し, その水素で CO_2 を二電子還元してギ酸として貯蔵運搬すればよい²⁴⁾. ギ酸をそのまま熱分解すると, 一酸化炭素 (CO) と水になる (式 (1)). しかし適当な触媒が存在すると二酸化炭素 (CO_2) と水素 (H_2) になる (式 (2)).



この反応は可逆であり, 適当な触媒を用いれば, 逆に CO_2 と H_2 からギ酸 (HCOOH) ができる²⁴⁾. 実際 Ir-C 結合を有する Ir 錯体 (1) を用いると, 酸性条件下では, 錯体 1 が常温常圧水中, ギ酸を効率よく触媒的に分解し, 水素と二酸化炭素が等モル発生し, 一酸化炭素は全く副生しない (図 6)²⁵⁾. 一方, 常温, 弱塩基性条件下 (pH 7.5) では, 錯体 1 のカルボキシ基からプロトンが解離し, この条件で錯体 1 は, 配位子カルボキシ基から脱プロトン化した錯体 1-H^+ として存在している (式 (3)). この触媒反応系では, まず錯体 1-H^+ と水素の反応により, ヒドリド錯体 2 が生成する (式 (4)).

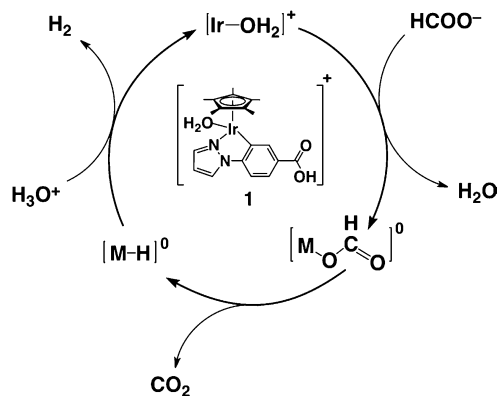


図6 常温・常圧下におけるIr錯体(1)によるギ酸からの水素発生触媒反応サイクル。

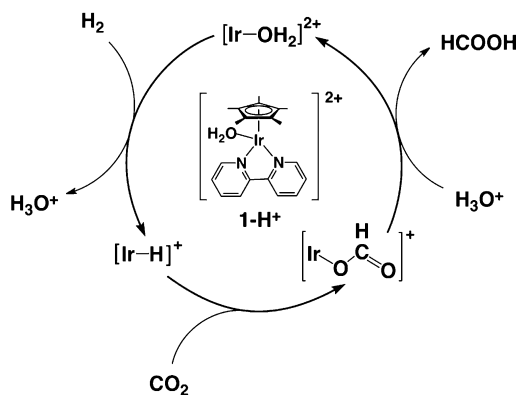
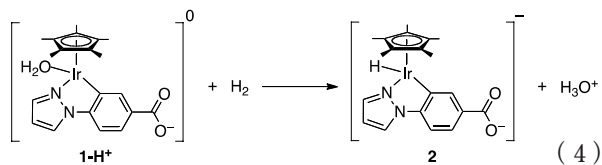
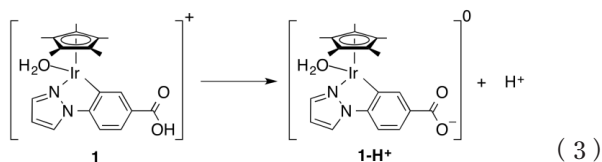


図7 常温・常圧下における脱プロトン化したIr錯体(1-H⁺)による水素と二酸化炭素からのギ酸アニオン生成触媒反応サイクル。



このヒドリド錯体は二酸化炭素を効率よく還元し、ギ酸アニオンを触媒的に生成する(図7)²⁵⁾。このように、水素とギ酸の相互変換反応の向きはpHにより制御することが可能となる。同様にイリジウム複核錯体を用いても水素とギ酸の相互変換が可能になっている²⁶⁾。また、Ir錯体(1)触媒を用いると、常温常圧でNADHと水素との相互変換も可能になっている²⁷⁾。

また、水素と酸素から直接過酸化水素を合成することができれば、水素に代わり貯蔵運搬が容易なクリーンな水溶

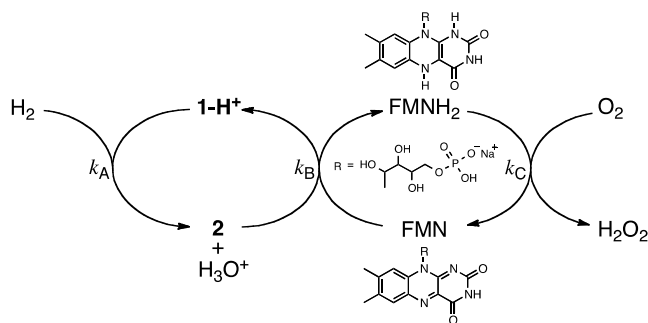
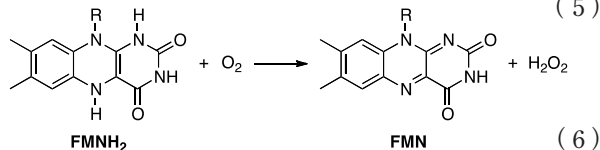
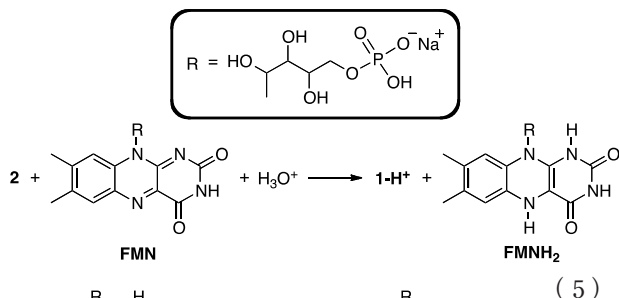


図8 酸素・水素からの直接過酸化水素合成の触媒サイクル。

性燃料が得られる。ヒドリド錯体2とフラビンモノヌクレオチド(FMN)は1:1の量論比で反応してジヒドロフラビン(FMNH₂)が生成する(式(5))²⁸⁾。FMNH₂は容易に酸素と反応し、FMNが再生すると同時に、過酸化水素が生成する(式(6))。したがって、Ir錯体1(5.0 μM)とFMN(5.0 μM)を含むリン酸緩衝液中(pH 6.0)に、常温常圧で水素と酸素を同時に数分間流通させると、過酸化水素が触媒的に生成する(図8)²⁸⁾。



この系に硝酸スカンジウム(Sc(NO₃)₃)を添加することで、触媒回転数が飛躍的に向上する²⁸⁾。錯体1(1.0 μM)とFMN(50 μM)、硝酸スカンジウム100 mMの条件では、錯体1の量を基準としたターンオーバー数(TON)が4時間で847に達している²⁸⁾。これは、生成した過酸化水素がヒドリド錯体2によってさらに還元されて水になる反応が、スカンジウムイオンの添加によって抑制されるためである²⁸⁾。

4. 水と酸素からの過酸化水素製造

上述のようにクリーンエネルギーとして期待される水素は、貯蔵・運搬に問題がある。ギ酸として貯蔵する場合には、CO₂が必要となる。水素と空気中の酸素から過酸化水素にすれば、水溶液として貯蔵・運搬が可能となる。太陽エネルギーを利用して水から水素を製造して過酸化

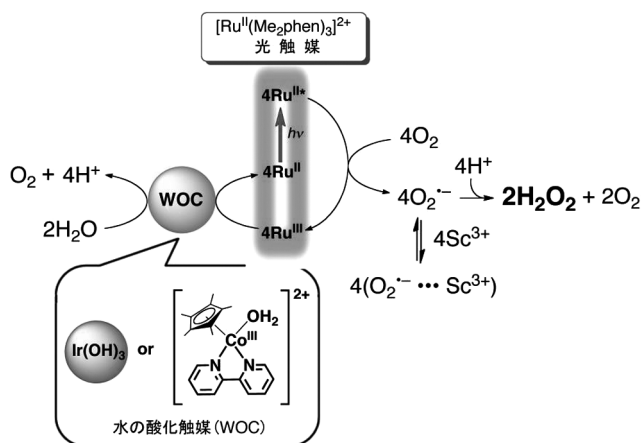
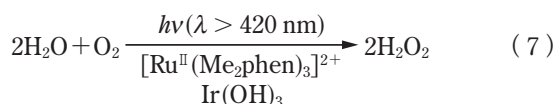


図9 酸素と水から過酸化水素を生成する光触媒サイクル。

水素にするよりも、水と空気中の酸素から直接過酸化水素を製造したほうがよい。水の酸化触媒として水酸化イリジウム ($\text{Ir}(\text{OH})_3$)、酸素還元光触媒としてトリス(4,7-ジメチルフェナントロリン)ルテニウム2価錯体 ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{phen})_3]^{2+}$) を含む酸素飽和の硫酸水溶液に可視光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) を照射すると、過酸化水素 (H_2O_2) が生成する (式 (7))²⁹⁾。光照射波長 $\lambda = 450 \text{ nm}$ における量子収率は20%、太陽光変換効率は0.12% に達している²⁹⁾。



この反応では光励起状態の $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{phen})_3]^{2+}$ から O_2 への光誘起電子移動により生成したスーパーオキシドアニオン (O_2^-) の不均化により H_2O_2 が生成し、一方、同時に生成した $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Me}_2\text{phen})_3]^{3+}$ は $\text{Ir}(\text{OH})_3$ を触媒として水を酸化して酸素を発生させ、 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{phen})_3]^{2+}$ が再生する (図9)²⁹⁾。硫酸の代わりにルイス酸性度の高い金属イオンを用いると、 H_2O_2 生成量が増大した²⁹⁾。 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{phen})_3]^{2+}$ の光励起状態から O_2 への電子移動により生成した O_2^- から、同時に生成した $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Me}_2\text{phen})_3]^{3+}$ への逆電子移動 (BET) は反応効率を低下させるが、 O_2^- が金属イオンと錯形成することで、 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Me}_2\text{phen})_3]^{3+}$ への BET を抑制することが時間分解過渡吸収分光測定により明らかになっている²⁹⁾。ルイス酸性度の高い金属イオンほど、 O_2^- と強く錯形成して BET を効果的に抑制する。また、金属イオンは $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Me}_2\text{phen})_3]^{3+}$ による H_2O_2 の酸化反応や $\text{Ir}(\text{OH})_3$ による H_2O_2 の不均化反応を抑制する効果があることもわかっている²⁹⁾。

水の酸化触媒として $\text{Ir}(\text{OH})_3$ の代わりに単核コバルト錯体 ($[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$) を用い、酸素還元光触媒として $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{phen})_3]^{2+}$ を含む酸素飽和 Sc^{3+} 水溶液に可

視光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) を照射すると、 H_2O_2 の生成効率がさらに向上する²⁹⁾。光照射波長 $\lambda = 450 \text{ nm}$ における量子収率は37%、太陽光変換効率は0.25% に達している²⁹⁾。太陽エネルギーの変換効率の高い植物として「スイッチグラス」が将来のバイオマス燃料として有望視されているが、この太陽光変換効率は0.2% である²⁹⁾。したがって、過酸化水素をソーラー燃料とする場合は、天然の光合成系を凌駕するほど高い効率の、全く新しい人工光合成系が構築されたことになる。

5. 過酸化水素燃料電池

過酸化水素の酸化反応 ($\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) における標準電極電位は +0.70 V vs NHE である³⁰⁾。酸素の4電子還元 ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$) の標準電極電位は +1.23 V vs NHE であるので、過酸化水素を燃料、酸素を酸化剤として用いた場合には、最大でも0.53 V の電圧しか得ることができない³⁰⁾。これは、水素燃料電池やメタノール燃料電池で得られる最大電圧1.23 V や1.21 V に比べると半分以下である。しかし、過酸化水素は燃料としてだけでなく、酸化剤としても利用できる。この場合、過酸化水素の還元反応 ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$) の標準電極電位は +1.76 V vs NHE であるので、過酸化水素を酸化剤と還元剤の両方で利用した場合には、理論上最大で1.06 V の電圧を得ることが可能になる³⁰⁾。鉄含有シアノ架橋金属錯体修飾炭素電極を正極、ニッケル箔を負極として用いた過酸化水素燃料電池では、膜が不要な一室型構造で最大0.86 V の電圧が得られている³¹⁾。ピラジンで架橋した $\text{Fe}[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ を修飾させたカーボンプクロスを正極として用いると、さらに電力密度が向上し、 4.2 mW cm^{-2} となる³²⁾。最近では、Ni を担持したカーボンプクロスを正極として用いることにより、電力密度は 54 mW cm^{-2} まで向上している³³⁾。

上述のように、光合成のメカニズムについては、分子レベルで個々の過程を再現することができるようになった。しかし、人工光合成が代替エネルギー獲得の手段として実用化されるには、まだ長い年月が必要である。現状では、太陽電池を用いて水を電気分解して水素を製造するのが最も効率がよい。過酸化水素は水素と酸素から製造されているので、過酸化水素のほうが水素より価値が高い。したがって、太陽エネルギーを利用して水と空気中の酸素からソーラー燃料として過酸化水素を製造し、燃料電池の燃料として用いれば、個々の家庭で利用できる理想的な再生可能エネルギーとして有望なものとなるであろう。

本稿の結果は、引用した共同研究者および科学技術振興

機構 CREST, SORST, ALCA プロジェクトの援助を得て得られたものであり, ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 福住俊一 (編) : 生命環境化学入門 (朝倉書店, 2011).
- 2) 福住俊一 (監修) : 人工光合成 (シーエムシー出版, 2013).
- 3) M. D. Kärkäs, E. V. Johnston, O. Verho and Åkermark: "Artificial photosynthesis: From nanosecond electron transfer to catalytic water oxidation," *Acc. Chem. Res.*, **47** (2014) 100–111.
- 4) P. D. Frischmann, K. Mahata and F. Würthner: "Powering the future of molecular artificial photosynthesis with light-harvesting metallosupramolecular dye assemblies," *Chem. Soc. Rev.*, **42** (2013) 1847–1870.
- 5) S. Fukuzumi, K. Ohkubo and T. Suenobu: "Long-lived charge separation and applications in artificial photosynthesis," *Acc. Chem. Res.*, **47** (2014) 1455–1464.
- 6) N. Nelsen: "Photosystems and global effects of oxygenic photosynthesis," *Biochim. Biophys. Acta*, **1807** (2011) 856–863.
- 7) 福住俊一 : 蛋白質核酸酵素, 共立出版 (2003) 1578–1585.
- 8) Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen and N. Kamiya: "Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å," *Nature*, **473** (2011) 55–60.
- 9) J. Yano and V. Yachandra: "Mn₄Ca cluster in photosynthesis: Where and how water is oxidized to dioxygen," *Chem. Rev.*, **114** (2014) 4175–4205.
- 10) H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata and S. Fukuzumi: "Charge separation in a novel artificial photosynthetic reaction center lives 380 ms," *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 6617–6628.
- 11) H. Imahori, Y. Sekiguchi, Y. Kashiwagi, T. Sato, Y. Araki, O. Ito, H. Yamada and S. Fukuzumi: "Long-lived charge-separated state generated in ferrocene-*meso*,*meso*-linked porphyrin trimerfullerene pentad with an extremely high quantum yield," *Chem.—Eur. J.*, **10** (2004) 3184–3196.
- 12) S. Fukuzumi, H. Kotani, K. Ohkubo, S. Ogo, N. V. Tkachenko and H. Lemmetyinen: "Electron-transfer state of 9-mesityl-10-methylacridinium ion with a much longer lifetime and higher energy than that of natural photosynthetic reaction center," *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 1600–1601.
- 13) S. Fukuzumi, H. Kotani and K. Ohkubo: "Why had long-lived electron-transfer states of donor-substituted 10-methylacridinium ions been overlooked? Formation of the dimer radical cations detected in the near-IR region," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10** (2008) 5159–5162.
- 14) M. Hoshino, H. Uekusa, A. Tomita, S. Koshihara, T. Sato, S. Nozawa, A. Adachi, K. Ohkubo, H. Kotani and S. Fukuzumi: "Structural change upon photoinduced electron transfer of a donor-acceptor dyad detected by X-ray," *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 4569–4572.
- 15) S. Fukuzumi, K. Doi, T. Suenobu, K. Ohkubo, Y. Yamada and K. D. Karlin: "Formation of a long-lived electron-transfer state in nanosized mesoporous silica-alumina enhances photocatalytic oxidation reactivity with a copper complex," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **109** (2012) 15572–15577.
- 16) O. Malinkiewicz, A. Yella, Y. H. Lee, G. M. Espallargas and M. Grätzel: "Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers," *Nature Photon.*, **8** (2014) 128–132.
- 17) J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeuddin and M. Grätzel: "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells," *Nature*, **499** (2013) 316–319.
- 18) M. Liu, M. B. Johnston and H. J. Snaith: "Efficient planar hetero-junction perovskite solar cells by vapour deposition," *Nature*, **499** (2013) 395–398.
- 19) D. Liu and T. L. Kelly: "Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques," *Nature Photon.*, **8** (2014) 133–138.
- 20) H. Kotani, T. Ono, K. Ohkubo and S. Fukuzumi: "Efficient photocatalytic hydrogen evolution without an electron mediator using a simple electron donor-acceptor dyad," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9** (2007) 1487–1492.
- 21) H. Kotani, R. Hanazaki, K. Ohkubo, Y. Yamada and S. Fukuzumi: "Size- and shape-dependent activity of metal nanoparticles as hydrogen-evolution catalysts: Mechanistic insights into the electron-transfer injection step," *Chem.—Eur. J.*, **17** (2011) 2777–2785.
- 22) Y. Yamada, T. Miyahigashi, H. Kotani, K. Ohkubo and S. Fukuzumi: "Photocatalytic hydrogen evolution under highly basic conditions by using Ru nanoparticles and 2-phenyl-4-(1-naphthyl) quinolinium ion," *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 16136–16145.
- 23) Y. Yamada, T. Miyahigashi, H. Kotani, K. Ohkubo and S. Fukuzumi: "Photocatalytic hydrogen evolution with Ni nanoparticles by using 2-phenyl-4-(1-naphthyl)quinolinium ion as a photocatalyst," *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 6111–6118.
- 24) S. Fukuzumi and T. Suenobu: "Hydrogen storage and evolution catalysed by metal hydride complexes," *Dalton Trans.*, **42** (2013) 18–28.
- 25) Y. Maenaka, T. Suenobu and S. Fukuzumi: "Catalytic interconversion between hydrogen and formic acid at ambient temperature and pressure," *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 7360–7367.
- 26) J. F. Hull, Y. Himeda, W.-H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D. J. Szalda, J. T. Muckerman and E. Fujita: "Reversible hydrogen storage using CO₂ and a proton-switchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures," *Nature Chem.*, **4** (2012) 383–388.
- 27) Y. Maenaka, T. Suenobu and S. Fukuzumi: "Efficient catalytic interconversion between NADH and NAD⁺ accompanied by generation and consumption of hydrogen with a water-soluble iridium complex at ambient pressure and temperature," *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 367–374.
- 28) S. Shibata, T. Suenobu and S. Fukuzumi: "Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen with a water soluble iridium complex and a flavin analog in water," *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52** (2013) 12327–12331.
- 29) S. Kato, J. Jung, T. Suenobu and S. Fukuzumi: "Production of hydrogen peroxide as a solar fuel from water and dioxygen," *Energy Environ. Sci.*, **6** (2013) 3756–3764.
- 30) Y. Yamada, S. Yoshida, T. Honda and S. Fukuzumi: "Protonated iron-phthalocyaninate complex used for cathode material for a hydrogen peroxide fuel cell operated under acidic conditions," *Energy Environ. Sci.*, **4** (2011) 2822–2825.
- 31) Y. Yamada, M. Yoneda and S. Fukuzumi: "A robust one-compartment fuel cell with a polynuclear cyanide complex as a cathode for utilizing H₂O₂ as a sustainable fuel at ambient conditions," *Chem.—Eur. J.*, **19** (2013) 11733–11741.
- 32) Y. Yamada, M. Yoneda and S. Fukuzumi: "High power density of one-compartment H₂O₂ fuel cells using pyrazine bridged Fe[M^C(CN)₄](M^C = Pt²⁺ and Pd²⁺) complexes as the cathode," *Inorg. Chem.*, **53** (2014) 1272–1274.
- 33) F. Yang, K. Cheng, X. Xiao, J. Yin, G. Wang and D. Cao: "Nickel and cobalt electrodeposited on carbon fiber cloth as the anode of direct hydrogen peroxide fuel cell," *J. Power Sources*, **245** (2014) 89–94.

(2014年2月5日受理)