

酸素耐性水素酸化酵素の精製および燃料電池用酵素電極の開発

江口, 滋信

<https://doi.org/10.15017/1500677>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名 : 江口 滋信

論 文 名 : 酸素耐性水素酸化酵素の精製および燃料電池用酵素電極の開発

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

世界のエネルギー消費量が増加の一途をたどる現代において、エネルギーコストや環境への適合の観点から、化石燃料に変わる代替エネルギー技術の開発が望まれている。水素を燃料とした燃料電池技術は、省エネルギーおよび環境負荷低減の両面で特に注目を集める次世代エネルギー技術の一つである。燃料電池は、燃料である水素と空気中の酸素の電気化学反応から電気エネルギーを直接取り出すため、発電効率が低い。また、利用段階では二酸化炭素を排出しないことから水素の製造方法次第では、大気中の二酸化炭素排出量の大幅な削減が可能である。種々ある燃料電池の内、固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、作動温度が低く、小型化が容易であるため、民生用および携帯用の発電装置としての開発が進められている。しかし、現在の固体高分子形の水素-酸素燃料電池において、電極触媒には高価かつ枯渇性の白金が用いられており、本技術の一般化には代替触媒の開発が必要不可欠といえる。

自然界では、水素酸化酵素 (ヒドロゲナーゼ) が常温、常圧の温和な条件で水素から電子を取り出しており、触媒としての性能は白金を上回ると考えられている。なかでも、活性中心部位にニッケル原子 (Ni) と鉄原子 (Fe) で構成される金属クラスターを有する [NiFe] ヒドロゲナーゼは、水素生成反応に比べて水素酸化反応を効率よく触媒する傾向にあり、燃料電池用のアノード極への応用が期待されている。しかし、今日までに研究されてきた [NiFe] ヒドロゲナーゼでは、酸素への安定性、もしくは酵素活性の低さのどちらかが、実用触媒としての応用を妨げる障壁となってきた。また、ヒドロゲナーゼを電極触媒に用いた燃料電池では、セルの構築に電解質溶液が必要で、その出力密度が白金触媒を搭載した PEFC と比べて著しく劣るという問題も抱えていた。酸素に対する安定性と高い水素酸化触媒能を両立するヒドロゲナーゼを単離精製し、電極触媒としての性能を実証することは、水素利用技術の発展に大きな貢献を果たすと考えられる。本論文では、上述の要求を達成するため、自然界より新規の [NiFe] ヒドロゲナーゼを探索し、燃料電池用電極触媒としての性能を評価した (図 1)。

第 2 章では、酸素への安定性と高い水素酸化触媒能を両立する新規 [NiFe] ヒドロゲナーゼの精製と特性評価を目的として研究を行った。自然界より新たに単離した *Citrobacter* sp. S-77 より、膜結合型の [NiFe] ヒドロゲナーゼ ([NiFe]_{S77}) を精製し、その水素酸化活性と酸素に対する安定性を評価した。[NiFe]_{S77} は、水素依存的な *benzyl viologen* の還元に伴う吸光度の変化から算出した触媒回転頻度が 1132 s^{-1} となり、従来の酸素耐性ヒドロゲナーゼと比べて 3.6-170 倍程度の水素酸化活性を示した。また、[NiFe]_{S77} は、酸素により酸化された後でも再活性化の必要なく水素酸化反応を触媒することが可能で、30 時間の空気暴露後においても 95% 以上の活性を維持することを確認した。*Citrobacter* sp. S-77 のゲノム解析、および精製タンパク質の N 末端アミノ酸配列解析により、[NiFe]_{S77} が従来の酸素感受性ヒドロゲナーゼおよび酸素耐性ヒドロゲナーゼのどちらとも大きく異

るアミノ酸配列を有していることを明らかにした。本研究は、ヒドロゲナーゼを用いた実用触媒の開発に適する酵素の発掘のみならず、ヒドロゲナーゼの酸素への安定性および酵素の活性を決定づける構造的要因の解明に繋がる研究材料を提供したという点で意義あるものである。

第3章では、[NiFe]_{S77}を触媒に用いて、燃料電池の水素極を開発し、その電気化学特性を評価した。[NiFe]_{S77}電極は、水素半電池において50 mVにおける単位質量あたりの活性がPt/C電極の637倍となった。また、[NiFe]_{S77}電極の水素酸化反応におけるトータルインピーダンスは0.13 Ωと極めて小さく、オーミック抵抗が反応抵抗に比べて小さかった。このことから、アノードにおける水素酸化の反応速度が、Nafion膜内のプロトン移動ではなく、触媒の活性化過電圧によって支配されていることを明らかにした。[NiFe]_{S77}電極をアノードに搭載したPEFCは、0.95 Vの開放電圧と180 mWcm⁻²の最大電力密度を示した。本研究は、[NiFe]ヒドロゲナーゼベースのPEFCを構築した初の例であり、ヒドロゲナーゼの白金を上回る電極触媒としての性能を実証したという点で大変意義がある。

以上、本研究では、酸素への安定性と水素酸化触媒能の二つの指標に着目し、これら両特性を有する[NiFe]_{S77}を新たに精製し、PEFCのアノード極として応用可能な[NiFe]_{S77}電極の開発と電気化学特性の分析に成功した。本研究で得られた結果は、従来議論されることの少なかった酸素による酸化ストレスに対する酵素の長期安定と酵素比活性の二つの指標を、実用触媒としての性能に直結させた成果といえ、ヒドロゲナーゼの水素利用技術への応用に重要な貢献を果たすと考えられる。

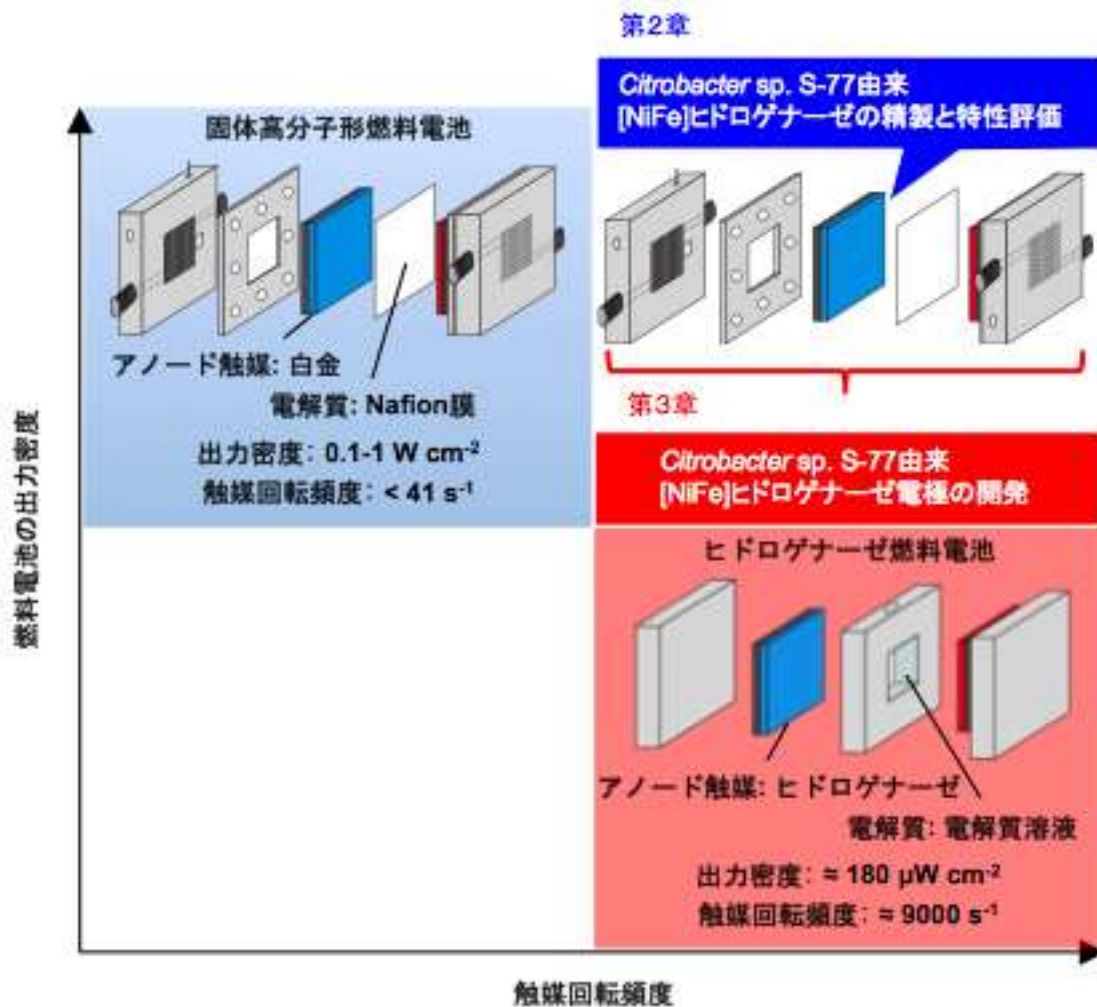


図1. 本論文の構成

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイントとする。
3. 左右2センチ，上下2.5センチ程度をあげ，ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。
(英文の場合は，2ページ以内にまとめること。)
5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワープロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」
の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。