

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 田巻孝敬

本論文は、「バイオ燃料電池における酵素電極材料システムの開発」と題し、酵素を触媒に用いるバイオ燃料電池の出力密度の増加へ向けた電極材料システムの開発を目的に行われた研究をまとめたもので、6章から成る。

第1章は序論であり、本研究の目的を述べている。まず、生体のエネルギー利用システムとバイオ燃料電池を比較し、酵素電極、およびバイオ燃料電池の既往の研究の概説を行っている。そのうえで、メディエータを含むポリマーであるレドックスポリマーの電子伝導律速を解消するための電極システムとして、レドックスポリマーをグラフト重合によりカーボンブラック表面へ固定化したうえで、カーボン三次元電極を構築し、酵素電極に用いることを提案している。この電極では、電子伝導の機能分担により、電子伝導率の高いカーボンが電極中の電子伝導を担い、レドックスポリマーは酵素からカーボンまでの短距離の電子授受のみを行うことで、レドックスポリマーによる電子伝導距離を短縮する。また、粒径が30 nmと小さなカーボンブラックを用いることで実面積を大幅に増加させる。本電極は、他の微細なカーボン材料を用いた研究とは異なり、レドックスポリマーをグラフト重合により化学的に固定化しているため、レドックスポリマーの物理的な漏出を防げるという利点がある。

第2章は、レドックスポリマーをグラフト重合した酵素電極の開発について述べている。カーボンブラック表面へ導入したアゾ基から開始するグラフト重合により、ビニルフェロセン(VFc)をメディエータ部位に持つレドックスポリマーを電気化学的に活性化状態で固定化できることを示している。また、カーボン三次元電極をグルコースオキシダーゼ(GOD)溶液へ含浸することでGODを固定化し、レドックスポリマーとGODが電子授受反応を行うことを示している。得られたグルコース酸化電流密度は、従来のレドックスポリマーのみで三次元構造を構築した電極と比較して高い値である。

第3章では、全固体の膜-電極接合体型バイオ燃料電池の開発について述べている。グルコースを燃料に用いた全固体バイオ燃料電池として初めて発電に成功している。また、全固体バイオ燃料電池では酵素電極中のプロトン伝導が律速段階になることを示し、プロトン伝導性ポリマーの導入により、電流密度および出力密度が増加することを示している。さらに、プロトン伝導性ポリマーが酵素活性へ与える影響を評価し、酸解離度が高いほど酵素活性へ与える影響が大きいことを示唆している。

第4章では、メディエータの変更による作動電圧の増加へ向けて、メディエータの固定化手法が酵素電極性能へ与える影響評価について述べている。メディエータとして、VFcよりnegativeな酸化還元電位を持つヒドロキノン(HQ)を用い、ポリマー骨格へ固定化するスペ

ーサーとして、直接固定、アルキル鎖の疎水的スペーサー、エチレンジオキサイド鎖の親水的スペーサーの三種類を検討している。リニアポリマーでの評価より、親水的スペーサーを介して固定化したHQのみが、GODから電極への電子伝達を行うことを示している。また、カーボン表面へグラフト重合したポリマーの側鎖との反応により、親水的スペーサーを介してHQを固定化し、グラフトポリマーへ固定化したHQがGODから電極への電子伝達を行うことを示している。VFcに代わりHQを用いることで、メディエータの酸化還元電位に応じて、GODの酸化電流が得られる電位が0.2 V程度negativeにシフトする一方で、メディエータの種類によらず、高い酸化電流密度が得られることを示している。

第5章では、酵素電極での反応拡散過程を考慮したモデルの構築について述べている。モデルでは、酵素と基質の反応、酵素とメディエータの反応、メディエータの電子伝達、基質の拡散の各過程を考慮して反応拡散方程式を立式し、数値的に解を求めている。パラメータを変更した計算により、本論文で提案している電極構造では、レドックスポリマーの電子伝達は律速段階とならないことを示している。また、電流密度が酵素とメディエータの二次反応速度定数に依存しない領域が生じることを示している。以上の検討より、見かけの電子拡散係数の高いレドックスポリマーや、酵素との二次反応速度定数が高いメディエータを開発しなくても、本論文で提案している電極構造を用いることで、高い電流密度が得られることを示している。また、酵素の投影面積あたりの固定化密度、および酵素の基質酸化反応におけるターンオーバー数の増加により電流密度が増加する可能性を示している。

第6章では本論文の総括および今後の展望を示している。今後の展望では、第3章で課題となったプロトン伝導性と酵素活性を両立した電極の開発へ向けて、ナノ構造制御電極を提案している。また、第5章の結果をふまえ、電流密度の増加へ向けて酵素の固定化密度を増加させる電極構造を提案し、現状の電極材料を用いた際の実現可能性を考察している。また、酵素の固定化密度の増加が実現した際に得られる電池性能の予測計算を行い、直接メタノール形燃料電池に比肩しうる性能が得られることを示している。

以上要するに、本論文は材料システム工学の考え方にに基づき、バイオ燃料電池の出力密度の増加へ向けた電極材料システムの開発を行ったものである。本論文は個別の技術開発にとどまらず、酵素電極内の反応拡散過程の律速段階の解消をシステム的材料設計により実現し、材料設計論の確立に寄与することから、化学システム工学への貢献は大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。