

## 酵素燃料電池の開発

京都大学 大学院農学研究科 辻村清也

### 1. はじめに

酵素燃料電池（酵素バイオ電池，酵素電池）とは，白金などの貴金属触媒ではなく酵素を電極触媒に利用した生体内でのエネルギー変換システムを模倣した電池である．酵素反応と電極反応を共役させ，酵素を電極触媒として利用するバイオエレクトロカタリシス反応を基礎としている．本反応系は本来電極活性が非常に低い糖，アルコール，アミンや脂質，さらには酸素などの電気化学反応を非常に穏和な条件下で実現でき，なおかつ高い選択性を有している．この原理はすでに自己計測型血糖センサへ応用され，糖尿病患者の QOL 向上に貢献している．酵素燃料電池は，環境中に存在する身近な化合物を燃料とする安全なユビキタス電源として，セキュリティや医療・福祉，情報通信，移動型・携帯型電子機器といった分野での活躍が期待される．実用化に向けた課題は，安定性，出力，容量密度の向上である．本電極反応においては，酵素と電極の接合が非常に重要な技術要素課題であるが，これまで報告されている酵素燃料電池のほとんどが電子伝達メディエータを介した酵素電極反応をベースにしたものである．一方で，酵素－電極間の直接電子移動反応が実現できれば，メディエータを用いずに済み，電池構造をよりシンプルにすることが可能となる．本シンポジウムでは，マルチ銅酵素を用いた酸素還元カソード（正極）と，フルクトースデヒドロゲナーゼを用いたフルクトース酸化アノード（負極）から構成されている酵素－電極間の直接電子移動反応系をベースにした酵素燃料電池を中心に紹介する．

### 2. 酵素と電極

酵素：直接電子移動が可能な酵素として，電子供与体と電子受容体の反応サイトが異なる酵素（マルチ銅オキシダーゼやキノ/フラボ-ヘム/Fe-S デヒドロゲナーゼ）に注目して研究を進めてきた．アノードには酢酸菌由来フルクトースデヒドロゲナーゼを，カソードには *Trametes* sp.由来ラッカーゼ，*Myrothecium verrucaria* 由来ビリルビンオキシダーゼ，*Rhus vernicifera* 由来ラッカーゼ，大腸菌由来 CueO などのマルチ銅酵素について検討した．

電極：平板の炭素黒鉛電極や表面修飾した金属電極で酵素の電極との反応性を調べた．電池への応用に向けて，酵素のサイズを考慮にいった数十ナノメートルの平均細孔を有する炭素材料の利用を検討した．今回は，Ketjenblack という炭素微粒子や細孔径の制御されたカーボンエアロゲルを用い，それぞれを集電体であるカーボンペーパーに塗布し，これを各酵素液中に浸漬することで酵素を吸着させて実験に用いた．

### 3 電子移動特性と電池作動評価

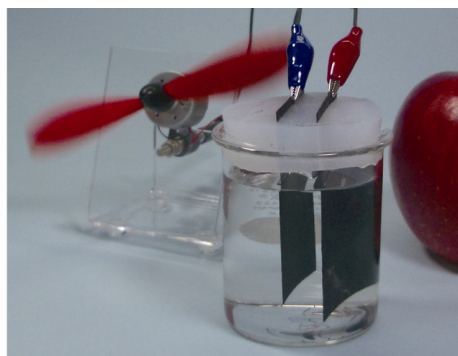
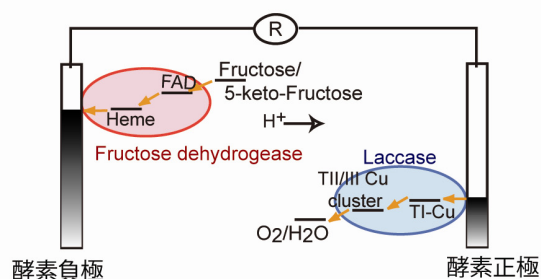
フルクトースデヒドロゲナーゼは，基質であるフルクトースとはフラビン部位で反応し，分子内電子移動を経て，ヘムで電子受容体（おそらくキノン）が還元される．この酵素を電極に吸着させてサイクリックボルタンメトリを行った結果，フルクトース酸化触媒電流

が観測された。触媒電流は酸化還元滴定により得られたヘムの酸化還元電位付近から立ち上がった。基質濃度を変化させて触媒電流を評価したところ、Michaelis-Menten 型の応答を示し、基質に対する Michaelis 定数は 10 mM となった。基質が十分に存在する条件下での応答電流の pH 依存性は溶液中の酵素活性の pH 依存性を反映させたものであり、pH 5 で最大の電流値が得られた。また、Ketjenblack 修飾電極に吸着させることで、平板電極のおよそ 1000 倍となる数  $\text{mA cm}^{-2}$  の大きな電流密度を得ることができた。

カソードではいずれのマルチ銅オキシダーゼを用いても直接電子移動による酸素還元に起因する触媒電流が観察されたが、その電気化学応答はそれぞれの酵素で大きく異なった。各酵素のタイプ I 銅の電位付近から触媒電流が立ち上がっていたことから、電極からタイプ I 銅を経由してタイプ II-III 銅クラスターにて酸素に電子が渡っていることがわかった。電流値に関して、様々な電極での反応挙動、溶液中における酵素反応速度の解析結果、さらには構造情報をもとに比較検討した。大腸菌由来 CueO は、電流密度すなわち酵素の電極触媒活性の高さでは格段に優れており、その詳細は検討中である。pH 5 の条件で、*Trametes sp.* 由来ラッカーゼが一番高い電位を有しており、かつ速度的にも十分優れていたため、以後の電池実験に用いた。また、アノードと同様に適切な細孔を有する多孔性炭素材料に酵素を固定化することで、酸素供給が反応系の律速段階となる非常に大きな触媒電流が得られた。気相中の酸素を効率よく電極表面の反応層に供給できるかが課題である。また、多孔性電極に固定化することで熱および pH 耐性も向上していた。本酵素電極を用いることで、白金電極を用いた場合よりも酸素還元過電圧を大きく減らすことができ、非常に効率のよい酸素還元系を構築できた。

フルクトース酸化アノードと酸素還元カソードとを組み合わせたバイオ電池の特性評価を行った。25°C、pH 5 の条件で作動させたところ、起電力は 0.8 V（おおよそフルクトースデヒドロゲナーゼのヘムとラッカーゼのタイプ I 銅の電位差に相当する）であり、最大出力密度は約  $1 \text{ mW cm}^{-2}$  となった。最大出力密度は、酸素の供給速度に大きく依存していた。

フルクトース (果糖) - 酸素バイオ電池



以上より、電子の入口と出口が異なる酵素を用いることでスムーズな直接電子移動反応を実現でき、微細構造を有する電極に酵素を固定化することで電池の高出力化への可能性を示すことができた。酵素-電極間の直接電子移動を決める要因に関する基礎研究とあわせて、高出力電池の開発を進めていきたい。