

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	構造制御と失活抑制を考慮したバイオ燃料電池用酵素電極の高性能化 へ向けた研究
Title(English)	
著者(和文)	杉山朋晴
Author(English)	tomoharu sugiyama
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9647号, 授与年月日:2014年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山口 猛央,上田 宏,関 宏也,三重 正和,田巻 孝敬
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9647号, Conferred date:2014/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：化学環境学 専攻
Department of
学生氏名：杉山 朋晴
Student's Name

申請学位(専攻分野)：博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)：山口 猛央
Academic Advisor(main)
指導教員(副)：
Academic Advisor(sub)

要旨(和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「構造制御と失活抑制を考慮したバイオ燃料電池用酵素電極の高性能化へ向けた研究」と題し、バイオ燃料電池の高性能化へ向けて、酸素還元酵素電極(バイオカソード)の構造制御と、カーボンブラックへの物理吸着に伴う酵素の失活抑制に関する研究を行ったものであり、5章より構成される。

第1章「緒論」では、バイオ燃料電池の概略として、理論効率や用いられる酵素、電極反応について説明した後に、バイオ燃料電池に関する既往の研究を概説し、バイオ燃料電池の高性能化のためには、レドックスポリマーにおける電子移動律速の解消および、活性を保持した酵素の固定化量の増加が必要であることを示し、本研究の目的を述べた。

第2章「カソード用レドックスポリマーをグラフト重合したバイオカソードの開発」では、酵素を用いて酸素を還元するバイオカソードの構造制御として、カソード用のメディエータを有するレドックスポリマーをグラフト重合したカーボンブラックを用いて、三次元カーボン電極を構築した。メディエータとして、2,2'-azinobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) (ABTS)を、酵素として **Laccase** を用いた酵素電極により、 1 mA cm^{-2} を超える酸素還元電流を得た。また、リニアレドックスポリマーをカーボンブラックと混合して作成した電極との比較により、カーボンブラック表面へレドックスポリマーをグラフト重合した電極の方が、**Laccase** からカーボンブラックへの電子伝達が効率良く行われることを示した。さらに、検討の過程で明らかになった性能劣化についての要因を検討し、**Laccase** との共存により **ABTS** が分解することを明らかにし、分解生成物の分析から分解機構を提案した。

第3章「超耐熱性 **Laccase** を用いた失活抑制」では、高電流密度化への障害となっているカーボンブラックへの物理吸着に伴う酵素の失活を抑制するために、構造が剛直な超耐熱性酵素に着目した検討を行った。超耐熱性 **Laccase** と中温性 **Laccase**、および **Glucose oxidase (GOD)** をカーボンブラックに吸着させ、吸着酵素活性の評価と赤外分光法による二次構造解析を行った。吸着前後の活性評価から、カーボンブラックへの吸着により中温性 **Laccase** および **GOD** では大幅に活性が減少する一方で、超耐熱性 **Laccase** では吸着前の活性がほぼ維持されることを示した。また、吸着前後のタンパク質の二次構造解析により、中温性 **Laccase** や **GOD** と比較して超耐熱性 **Laccase** ではカーボンブラックへの吸着による活性中心近傍における構造変化が少ないことを示し、酵素の物理吸着に伴う失活を抑制するためには、活性中心近傍の構造変化を抑制することが重要であることを示した。

第4章「PEG 修飾を用いた失活抑制」では、カーボンブラックへの物理吸着により失活する酵素を用いる系において、カーボンブラックの表面修飾による酵素の失活抑制について検討した。カーボンブラックへ **polyethylene glycol (PEG)** を吸着させる親水化処理により、**GOD** の失活に繋がる物理吸着が抑制されることを示し、特に疎水末端を有する **diacylglycerol PEG** を用いることで **GOD** の吸着が大幅に抑制されることを示した。また、酵素の物理吸着が抑制された電極に酵素を固定化するために、片末端に **NHS** 基を有する **PEG** を用い、**NHS** 基と **GOD** のアミノ基との化学結合により酵素を固定化する手法と、硫安沈殿法を用いて電極へ酵素を固定化する手法を検討し、アノード用のメディエータを有するレドックスポリマーをグラフト重合により固定化したカーボン電極を用いて電気化学的な評価を行った。**NHS** 基を有する **PEG** と **GOD** を予め反応させたうえでカーボン電極へ固定化した系と、カーボン電極を **diacylglycerol PEG** で修飾したうえで硫安沈殿法により酵素を固定化した系では、既往の研究より高いグルコース酸化電流を得た。

第5章「総括及び今後の展望」では、本論文の成果を総括し、今後の展望を述べた。

以上要するに、本論文ではバイオ燃料電池の高性能化へ向けて構造制御された酸素還元酵素電極を開発するとともに、高電流密度化へ向けた障害となっていたカーボンブラックへの物理吸着に伴う酵素の失活を抑制することに成功した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：	化学環境学	専攻
Department of		
学生氏名：	杉山 朋晴	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野)：	博士	(工学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主)：	山口 猛央	
Academic Advisor(main)		
指導教員 (副)：		
Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Biofuel cells are fuel cells which use enzymes as catalysts, and thus can use safety fuels, such as glucose and ethanol. However, the biofuel cells have a serious issue to be solved; the issue is their low power density caused by their low current density. The low current density result from slow electron transport through redox polymers and deactivation of enzymes upon physical adsorption on hydrophobic carbon. In this thesis, a high-surface area, three-dimensional oxygen-reducing biocathode was fabricated using redox polymer grafted carbon black to reduce the electron transport distance, and the deactivation of enzymes upon adsorption was reduced by two methods: the use of hyperthermophilic enzyme, and the surface treatment of carbon black. For the construction of the biocathode, a redox polymer with 2,2'-azinobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) as a mediator was grafted onto carbon black. The electrode made of the redox polymer grafted carbon black yielded higher oxygen-reduction current density than that with linear redox polymer without grafting. Then, the methods to reduce the deactivation were investigated. The hyperthermophilic laccase with an optimal temperature above 90°C retained the activity upon adsorption on carbon black. The comparison with mesophilic enzymes revealed that the retention in secondary structure was important in the retention of the activity. The other method was the surface treatment using poly(ethylene glycol). The surface treatment effectively reduced the physical adsorption of enzymes. Concomitant immobilization of enzymes using ammonium sulfate precipitation with cross-linking increased the current density compared with the immobilization by a previously reported procedure. In summary, this thesis succeeded in solving two main problems of biofuel cells, the slow electron transport through the redox polymer in the biocathode and the deactivation of enzymes upon adsorption on carbon black, and provides the direction for high-performance biofuel cells.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).