

科学研究費助成事業（特別推進研究）公表用資料
〔平成29年度研究進捗評価用〕

平成26年度採択分

平成29年5月30日現在

研究課題名（和文）**ヒドロゲナーゼと光合成の融合による
エネルギー変換サイクルの創成**

研究課題名（英文）**New Energy Sources from
Hydrogenase-Photosynthesis Models**

課題番号：26000008

研究代表者

小江 誠司 (SEIJI OGO)

九州大学・大学院工学研究院応用化学部門・教授



研究の概要：本研究の目的は、「ヒドロゲナーゼと光合成の融合によるエネルギー変換サイクルの創成」である。本研究では、化学（錯体化学、生化学、電気化学など）と農学（応用微生物学など）を基盤とし、自然界の過酷な条件下で機能する酵素が持つ「触媒再生・循環機能」を分子レベルで解明し、その知見を基に工学的手法による実用化に向けた革新的エネルギー変換技術の創成を行う。

研究分野：化学

キーワード：ヒドロゲナーゼ、光合成、燃料電池、太陽電池

1. 研究開始当初の背景

ヒドロゲナーゼは、水素から触媒的に電子を取り出す「水素」酸化酵素であり、光化学系IIは、光エネルギーを用いて水から触媒的に電子を取り出す「水」酸化酵素である。自然界では、これらの酵素により取り出された電子は、末端の呼吸鎖で、シトクロム*c*オキシダーゼによって酸素を水に還元するために用いられる。自然界のエネルギー獲得システムは、まさに電池のアノードとカソードと同じであり、燃料電池や太陽電池はその縮図と言える。エネルギー・資源・環境問題を鑑みた時、自然界のエネルギー循環システムを範とする新しいエネルギー創出システムの構築が必要である。

2. 研究の目的

自然が温和な条件で行っている化学反応の多くは、化学工業界で必要とされている反応である。例えば、水素、水、窒素、一酸化炭素、酸素、過酸化水素の活性化は、自然界では、それぞれ、ヒドロゲナーゼ、光化学系II、ニトロゲナーゼ、一酸化炭素デヒドロゲナーゼ、シトクロム*c*オキシダーゼ、ペルオキシダーゼによって行われている。このような酵素反応はエネルギーロスのない高度に体系化された反応系を構築している。本研究では、これらの酵素反応を範とした触媒反応系を構築し、最終的には、「ヒドロゲナーゼと光合成の融合によるエネルギー変換サイクルの創成」を目的とする。

3. 研究の方法

本研究は、酵素を範としてモデル触媒を合成し、電極触媒への応用を目指して展開している。具体的には、独自に探索・単離した新規菌体から新規酵素を取り出し、その反応性の解明や構造決定を行う。その酵素研究より得られた知見に基づきモデル錯体を合成し、構造同定や触媒反応系の構築を行う。最終的に、モデル錯体を電極触媒に用いて、燃料電池または太陽電池を構築する。以上の一連の研究展開を、研究代表者として小江誠司（役割：研究の総括）、研究分担者として、日比野高士（役割：触媒の電気化学的解析）、庄村康人（役割：酵素の構造生物学的解析）、松本崇弘（役割：触媒開発と反応解析）により推進している。

4. これまでの成果

これまで得られた特筆すべき成果の抜粋を以下に記述する。

(1) ヒドロゲナーゼ燃料電池の開発

独自に探索・単離したヒドロゲナーゼS-77は、酸素や熱に耐性を持ち、これまで知られているヒドロゲナーゼよりも高活性かつ強靱であり、固体高分子形燃料電池の作動条件でも十分にその機能を発揮することができる。ヒドロゲナーゼS-77のアノードの半電池測定による単位重量あたりの水素酸化活性は白金触媒よりも637倍高い。ヒドロゲナーゼS-77をアノードとする酵素燃料電池は、白金燃料電池に対して1.8倍の高発電性能を示すことを見出した。これらの酵素燃料電池

の成果を、*Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8895 (表紙に採択) とプレスリリース (平成 26 年 6 月 4 日、「燃料電池の白金電極を超える水素酵素「S-77」電極の開発に成功 (白金の 637 倍の活性)」、テレビ・新聞各社に取り上げられる) により公表した。

(2) 鉄(IV)ペルオキシの種の合成

酸素耐性型ニッケル・鉄ヒドロゲナーゼの酸素代謝メカニズムは明らかになっていない。酸素との反応で生成すると思われる鉄の酸素結合種についての知見もこれまで得られていない。本研究では、酸素耐性ニッケル・鉄ヒドロゲナーゼモデル錯体を新規に合成し、初めて鉄(IV)に酸素がサイドオン型で結合した中間体の単離と X 線構造解析に成功した。本成果は、*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 724 (表紙に採択) とプレスリリース (平成 27 年 10 月 29 日、「非貴金属分子触媒で水素の活性化に続く「酸素の活性化」に成功—白金フリー燃料電池の開発に応用—」、テレビ・新聞各社に取り上げられる) によって発表した。

(3) 水素と一酸化炭素の融合電池の開発

燃料電池では、水素に含まれる微量 (ppm オーダー) の一酸化炭素が電極触媒の白金を被毒するため、超高純度の水素を必要とする。本研究では、水素を酸化するヒドロゲナーゼと一酸化炭素を酸化する一酸化炭素デヒドロゲナーゼを模倣したモデル触媒を開発した。このモデル触媒は、反応溶媒の水の pH を制御することによって選択的に水素と一酸化炭素を酸化することが可能である。本モデル錯体をアノード触媒に用いて、水素：一酸化炭素が 50 : 50 のガスを燃料とする燃料電池を開発した (*Angew. Chem. Int. Ed.* in press, DOI: 10.1002/anie.201704864)、プレスリリース (平成 29 年 6 月)。

(4) 「ヒドロゲナーゼと光合成の融合によるエネルギー変換サイクルの創成」

地球の誕生以来、系統発生論的な進化の過程では、水素を電子源としてエネルギーを生み出すヒドロゲナーゼが初めて出現し、その後、水を電子源としてエネルギーを生み出す光合成が出現する。生命は、水素と水から電子を取り出す方法を獲得し、進化を経て現在の生態系に淘汰されている。本研究ではそのような進化の過程を鑑みて、水素と水の両方を酸化できる分子触媒を開発し、「燃料電池 (ヒドロゲナーゼ) と太陽電池 (光合成) の融合によるエネルギー変換システムの構築」(本研究の最終目的) を達成した。

5. 今後の計画

当初の目的である「燃料電池と太陽電池を融合した新しい電池の創成」に成功している。今後は、電極触媒のさらなる活性や耐久性の向上を目指して研究を推進する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)
(研究代表者は二重線、研究分担者は一重下線、連携研究者は点線)

(1) Ogo, S.* Mori, Y.; Ando, T.; Matsumoto, T.; Yatabe, T.; Yoon, K.-S.; Hayashi, H.; Asano, M.; **One Model, Two Enzymes – Activation of H₂ and CO.** *Angew. Chem. Int. Ed.* in press (DOI: 10.1002/anie.201704864).

(2) Ogo, S.* **H₂ and O₂ Activation by [NiFe]Hydrogenases — Insights from Model Complexes.** *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 43.

(3) Hibino, T.* Kobayashi, K.; Lv, P.; Nagao, M.; Teranishi, S.; Mori, T. **An Intermediate-Temperature Biomass Fuel Cell Using Wood Sawdust and Pulp Directly as Fuel.** *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, F557.

(4) Kishima, T.; Matsumoto, T.; Nakai, H.; Hayami, S.; Ohta, T.; Ogo, S.* **A High-Valent Iron(IV) Peroxo Core Derived from O₂.** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 724.

(5) Lv, P.; Ito, T.; Oogushi, A.; Nakashima, K.; Nagao, M.; Hibino, T.* **A Self-regenerable Soot Sensor with a Proton-conductive Thin Electrolyte and a Nanostructured Platinum Sensing Electrode.** *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 37463.

(6) Matsumoto, T.; Eguchi, S.; Nakai, H.; Hibino, T.; Yoon, K.-S.; Ogo, S.* **[NiFe]Hydrogenase from *Citrobacter* sp. S-77 Surpasses Platinum as an Electrode for H₂ Oxidation Reaction.** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8895.

(7) Ogo, S.* **H₂ and O₂ Activation—A Remarkable Insight into Hydrogenase.** *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 397.

(8) 小江誠司、エネルギー問題に貢献する科学、世界トップレベル研究拠点プログラム 10 周年記念講演会「日本の科学の未来に向けて」、2016 年 12 月 17 日

(9) 松本崇弘、**Hydrogenase and its Mimics for Fuel Cell Electrodes**、8th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBIC8)、2016 年 12 月 7 日

(10) 日比野高士、**固体電解質膜を用いた各種プロトン型キャパシタの設計**、2015 年電気化学秋季大会キャパシタ技術委員会、2015 年 9 月 11 日

ホームページ等

<http://www.cstm.kyushu-u.ac.jp/ogo/>