

論文内容の要旨

氏名 本間俊将

本論文は、酵素を共有結合によって導電性高分子膜表面に固定化し、新規なバイオ発電システムおよびバイオセンシングシステムに応用した研究成果についてまとめたものであり、以下の全7章により構成されている。

第1章では、導電性高分子を酵素固定化電極の構成要素として利用する背景を示し、本研究の目的と意義を述べた。そして、本章の最後に各章の構成内容について説明した。

第2章では、ポリ(*N*-フェニルグリシン)が酵素固定化電極の酵素固定化担体および導電媒体として利用可能であることを明らかにした。まず、電気化学的手法によってポリ(*N*-フェニルグリシン)を膜状に合成できること、およびその膜の表面に存在するカルボキシル基が酵素固定に有用であることを述べた。次に、ポリ(*N*-フェニルグリシン)を利用した酵素固定化電極が優れたセンシング性能を示し、それがポリ(*N*-フェニルグリシン)の高い導電性に起因するものであることを述べた。

第3章では、ポリアニリン/ポリアクリル酸複合膜を利用した酵素固定化電極の性能について述べ、複合膜の組成が電極の性能に影響を及ぼす重要な因子であることを明らかにした。まず、ポリアクリル酸存在下におけるアニリンの電解重合によって複合膜を容易に作製できることを述べ、電解重合の条件によって膜組成を制御できることを示した。次に、膜組成が膜の構造および物性に影響を及ぼすことを述べた。特に、複合膜のポリアクリル酸含有量の増加は中性条件における膜の導電性の向上および膜表面上のカルボキシル基の増加をもたらすことを詳述した。そして、これら複合膜の物性に基いて酵素固定化電極のセンシング性能を検討することにより、複合膜のポリアクリル酸含有量の増加が酵素と電極間の電子伝達を容易にし、結果としてセンシング性能の向上をもたらすということを証明した。

第4章では、ポリチオフェン誘導体膜とビリルビンオキシダーゼから成る酵素固定化電極を考案し、グルコースを燃料とするバイオ燃料電池のカソードとして利用できることを証明した。白金触媒を担持したカソードとの比較によって、考案したバイオカソードが優れた酸素還元特性を有することを明らかにした。さらに、グルコースオキシダーゼ固定化電極と組み合わせることで構築したバイオ燃料電池の出力試験から、考案した酵素固定化電極の使用がグルコース酸化反応から効率よく電気エネルギーを得るための有効な手段であることを示した。

第5章では、アスコルビン酸を発電システムの燃料として用いる際の安定性の問題を解決するため、アスコルビン酸誘導体を酸化する新しい電極反応系を提案し、発電システムに応用可能であるかを検証した。まず、酸性ホスファターゼ固定化電極を用いたアスコルビン酸 2-リン酸エステル₂の酸化について取り上げ、提案した電極反応系が固定化酵素によるアスコルビン酸の生成および生成したアスコルビン酸の電気化学的酸化によって成立することを証明した。次に、酵素固定化電極へのポリアニリン/ポリアクリル酸複合膜の利用について検討し、この複合膜の利用がアスコルビン酸誘導体の電気化学的酸化に対して

極めて有効であることを次の 3 つの点から説明した。まず、複合膜中のポリアニリン部位がアスコルビン酸の電気化学的酸化に対する触媒として機能する点、また、膜表面に存在するポリアクリル酸の高分子鎖が固定化酵素の増加およびその活性の保持に寄与し、結果的にアスコルビン酸の生成速度の向上をもたらす点、そして、複合膜表面の多孔質構造が酵素反応で生成したアスコルビン酸を効率的に捕集する点である。そして、複合膜を利用した酵素固定化電極をアノード、空気極をカソードとするアスコルビン酸誘導体燃料電池を構築し、アスコルビン酸誘導体から電気エネルギーが得られることを実証した。さらに、アスコルビン酸誘導体を燃料とする際の問題点を指摘し、電池の高出力化に向けた方策を述べた。

第 6 章では、ポリアニリン / ポリアクリル酸複合膜とグルコースオキシダーゼから成る酵素固定化電極を利用した新しいグルコースセンシング法について述べた。まず、複合膜が低い電位で酸素を電気化学的に還元できることを示した。次に、電気化学的測定の結果から、新規センシング法の検出原理が酵素反応に伴う酸素消費を酸素還元電流の変化としてモニタリングするものであることを説明した。そして、酸素還元電流とグルコース濃度の関係から、新規センシング法の有用性を証明した。さらに、新規センシング法が実サンプル中にグルコースと共に存在することが予想される電気活性種や単糖の影響を受けないことを明らかにし、その要因が複合膜の優れた酸素還元特性にあることを示した。

第 7 章では、本論文の研究で得られた成果についてまとめ、今後期待される展望について述べた。