

天然酵素をまねて人工触媒を開発

特集1

自然界の力で優れた燃料電池の実用化を目指す

燃料電池はクリーンな発電システムとして期待が大きい。しかし、電極に高価で希少なプラチナ(白金)を用いることが普及を阻んでいる。九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所の^{おこう}小江誠司教授らの研究グループは、水素を分解して電子を取り出す働きを持つ天然の酵素、ヒドロゲナーゼに注目し、これを模倣した触媒の開発を進めている。白金を代替できることだけでも注目に値するが、大自然に学び役に立つ技術を取り出すことができれば、大きなイノベーション（社会変革）につながるに違いない。

高価で希少な白金を使わない触媒を開発

燃料電池は、発電時に地球温暖化の原因となる二酸化炭素を排出しない有望なエネルギー発生装置として注目されている。すでに実用化されている家庭用の燃料電池に加えて、今年中に日本で燃料電池自動車が発売されることになり、政府も1台につき300万円の補助金を支給する方針が打ち出された。そこで、大きな課題として浮上してきたのが水素と酸素の反応を促進する新たな触媒の開発である。

燃料電池は水に電気を通し、水素と酸素に分解される「水の電気分解」の逆の反応を起こすことによって電気を発生させている(p.4左上図)。燃料電池の基本的な仕組みは1839年にイギリスの物理学者、ウィリアム・グローブによって考案されたと言われているが、当時から水素と酸素の反応を促進するのに白金触媒が使われていた。

しかし、白金は希少な資源のため高価だ。全世界での年間生産量は限られており、日本の自動車の生産台数840万台(2009年)のすべてを燃料電池車にしようとするれば、白金の需給の逼迫は避けられない。白金に代わる触媒の開発が急務になっている。

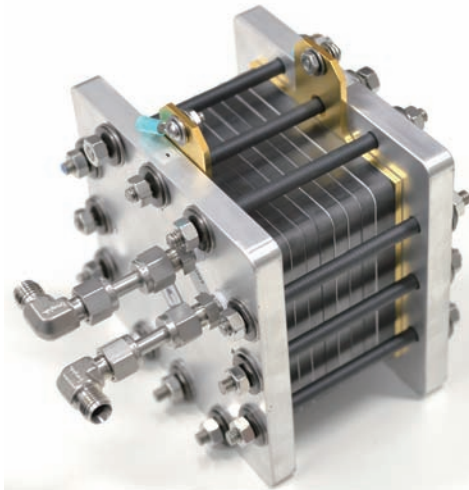
小江さんらの研究グループは、2008年にCREST「ナノ界面技術の基盤構築」領域(研究総括:新海征治崇城大学教授、九州大学名誉教授)に採択され、燃料電

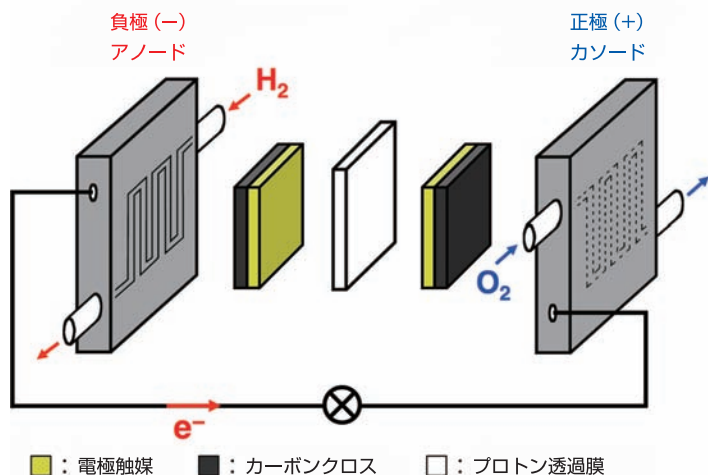


燃料電池評価システムに燃料電池を接続する九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所(I²CNER)/大学院工学研究院助教の松本崇弘さん(右)と見守る小江さん。下は燃料電池。

池に用いるまったく新しい触媒の開発に取り組んできた。

「白金に代わるこれまでにない触媒を開発するに当たって、私たちは自然界に存在する微生物が持つ酵素のヒドロゲナーゼに注目しました。ヒドロゲナーゼは水素分子をプロトン(H^+)とヒドリドイオン(H^-)に分解した後、ヒドリドイオンから電子を取り出す働きを持っています(p.4右上図)。このヒドロゲナーゼを模倣して触媒を開発できれば、白金の代替



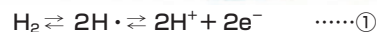
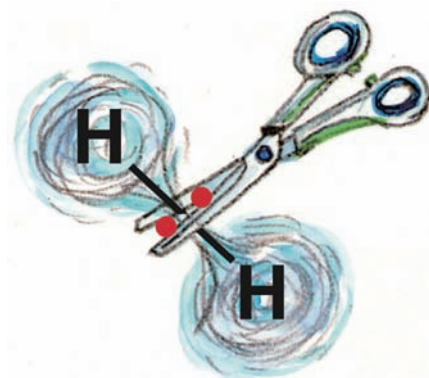


負極: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

正極: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

燃料電池: $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{電気エネルギー}$

電子が流れ出る電極をアノード、電子が流れ込む電極をカソードといい、アノードでは酸化反応が、カソードでは還元反応が起こる。電極触媒には通常白金が用いられているが、小江さんらは分子触媒を用いることに成功した。



触媒は、水素分子のH-H結合を活性化して切るはさみにたとえられる。白金触媒は①のように2つの水素ラジカル ($\text{H} \cdot$) を生成し、電子を取り出す。一方、ヒドロゲナーゼや小江触媒は②のようにヒドリドイオン (H^-) とプロトン (H^+) を生成、電子を取り出す。

挿絵はイラストレーターの市川武さんによる。

物として燃料電池の触媒に利用できるはずだと考えました」。

小江さんらが注目したヒドロゲナーゼは、これまで全世界で50種類程度が発見されていて、その機能から2つに大別することができる。

活性中心にニッケルと鉄を持つヒドロゲナーゼ ([NiFe]ヒドロゲナーゼ) は、水素分子を分解して電子を取り出す働きを持っている。一方、活性中心に鉄だけを持つヒドロゲナーゼ ([FeFe]ヒドロゲナーゼ) は、水素分子を生成させる働きを持っている。

ナーク) は[NiFe]ヒドロゲナーゼとは逆の、水素分子を生成させる働きを持っている。

燃料電池に用いる触媒には、水素分子から電子を取り出す能力が求められる。しかし現在の技術では、巨大で複雑なヒドロゲナーゼの制御機構を作り上げるのは困難だ。そこで小江さんらは[NiFe]ヒドロゲナーゼ (以下、ヒドロゲナーゼ) を模倣した触媒を開発しようとした。

ところがニッケルと鉄を持つ触媒では、酸素を含む空気にさらされると鉄がすぐに酸化して触媒としての活性は失われてしまう。そのため酸化しやすい鉄の代わりに、より安定なルテニウムを用いて、2007年にヒドロゲナーゼをモデルとした化合物を合成し、解析に成功した。

翌年、ニッケルルテニウム分子触媒 (小江触媒) を開発し、この触媒を用いて

水中で水素から電子を取り出すことに成功した。また11年には小江触媒を電極触媒とする分子燃料電池の開発に、世界で初めて成功した (p.5上図)。

新たな触媒で 水素から電子を抽出

ただ、白金に比べて安いとはいえ、ルテニウムの価格は鉄に比べ4,000倍も高い。天然のヒドロゲナーゼと同じようにニッケルと鉄でできた触媒のほうがコストは安い、触媒活性を安定させるため、鉄の酸化を抑えなければならない。

「天然のヒドロゲナーゼでも鉄が酸化しにくいものが存在します。こうした酸素耐性のヒドロゲナーゼを詳しく調べると、水素の反応を促進するだけでなく、酸素と水素の反応も促進していることがわかりました。水素から取った電子を酸素に

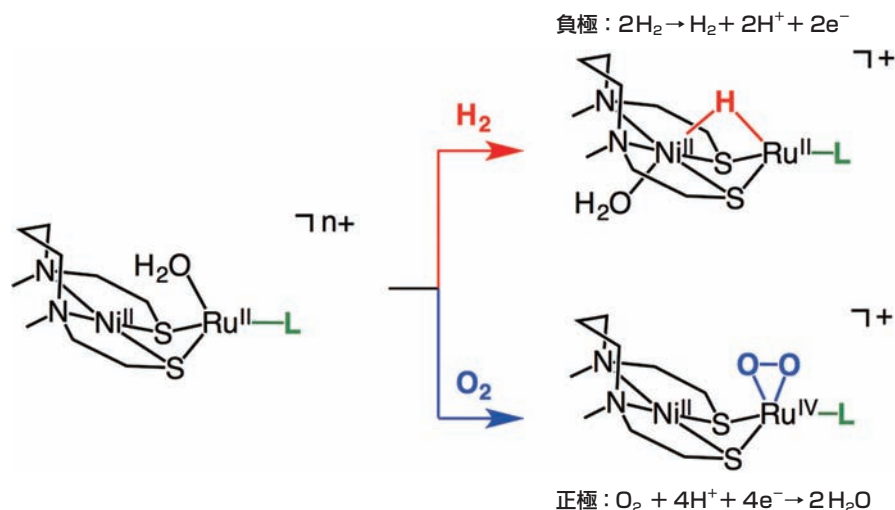


小江 誠司

おごう・せいじ

九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所
大学院工学研究院教授

1991年、東京理科大学理学部卒業。93年、同大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了。96年、総合研究大学院大学数物科学研究科構造分子科学専攻博士課程修了。分子科学研究所助手。名古屋大学物質科学国際研究センター助手、大阪大学大学院工学研究科助教授、九州大学未来化学創造センター教授、同大学大学院工学研究院教授を経て、2010年より現職。この間、2001～05年JSTさきがけ研究21 (PRESTO) 研究代表者、08～13年、CREST「ナノ界面技術の基盤構築」領域の研究代表者を務める。



小江触媒は、水中・常温・常圧で水素から電子を取り出す。触媒サイクルは、4電子注入 (2H_2) し、2電子取り出す (2e^-) という、従来にはなかったもの。Lに配位するものによって負極の電極触媒にも正極の電極触媒にもなる。白金触媒を用いた燃料電池と発電性能を比べると、正極に小江触媒を用いた場合は1/25、負極に用いた場合は1/100、両方に用いた場合は1/600だった。

回して水素との反応を促進し、水を発生させます。水素から電子を取り出す触媒を開発しようとすると、ヒドロゲナーゼの水素の反応を促進する一面しか見ない人もいます。同時に酸素の反応も促進するのなら、これも触媒に取り入れることで酸素に対する耐性を持たせることができるのです」。

小江さんらは2013年、ヒドロゲナーゼの人工モデルとして水素を活性化するニッケル-鉄触媒を開発、常温常圧で水素からの電子を電子受容体に移動させることに成功した。

また、水素を活性化した後生成するヒドリドイオンがニッケルではなく鉄に結合していることを確かめた。これはヒドロゲナーゼの完全モデル化に成功したことを意味し、ヒドロゲナーゼによる水素活性化のメカニズムの解明と貴金属フリー触媒による水素活性化の研究が飛躍的に前進したことになる。

活性中心にあるのは安価なニッケルと鉄であるため、この触媒ならコストの軽減が期待できる。今後は白金を上回る活性を持つ触媒の開発や燃料電池への応用が求められる。そのためには触媒のモデルとなり得る、白金よりも高い能力を持つヒドロゲナーゼが必要だ。白金触媒を上回る活性があり、酸素耐性の特徴を持つヒドロゲナーゼが自然界から見つかれば、これを模倣した触媒を開発して、白

金の代わりとして利用することができるだろう。

実用化研究を進める研究体制が整った

こうした研究にはヒドロゲナーゼを持つ微生物を扱う生物学のテクニックがある。小江さんは大阪大学で生物無機化学の研究室に所属したことがあり、生体が持つ酵素を模倣した効率のよい触媒の開発に取り組んできた。しかし、本来は化学が専門のために、微生物から酵素を分離し、模倣すべき酵素なのかどうかを一から研究することができなかった。

より活性の高い酵素を自然界に求め、触媒開発に生かすには、微生物の研究者が必要だったが、小江さんにとって偶然の幸運があったという。

「野外で採取した微生物から酵素を分離し、その活性を評価する役割は、^{ユキキツク} 尹基石先生（九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所准教授）が担ってくれました。CREST以前、尹先生は茨城大学で研究をしていたのを、九州大学にお誘いして、CRESTの研究チームに参加してもらったのです」。

外部の研究機関との共同研

究では毎日のディスカッションは難しく、研究の進捗は遅くなる。是が非でも内部スタッフとして参加してもらいたかった。CRESTに採択され、尹さんを研究チームに迎えたことが、その後の研究の大きな推進力になった。

さらに産業応用を目指すには、微生物から採取した酵素や、模倣して開発した触媒の燃料電池を作り、性能を評価しなければならない。小江さんは自動車メーカーのダイハツ社にも参加してもらい、「生物学の研究（微生物からの酵素の分離とその評価）」、「化学の研究（有望な酵素を模倣した触媒の開発）」、「実用化の研究（酵素や触媒を使った燃料電池の評価）」の3つのアプローチを可能にする研究体制を整えた。

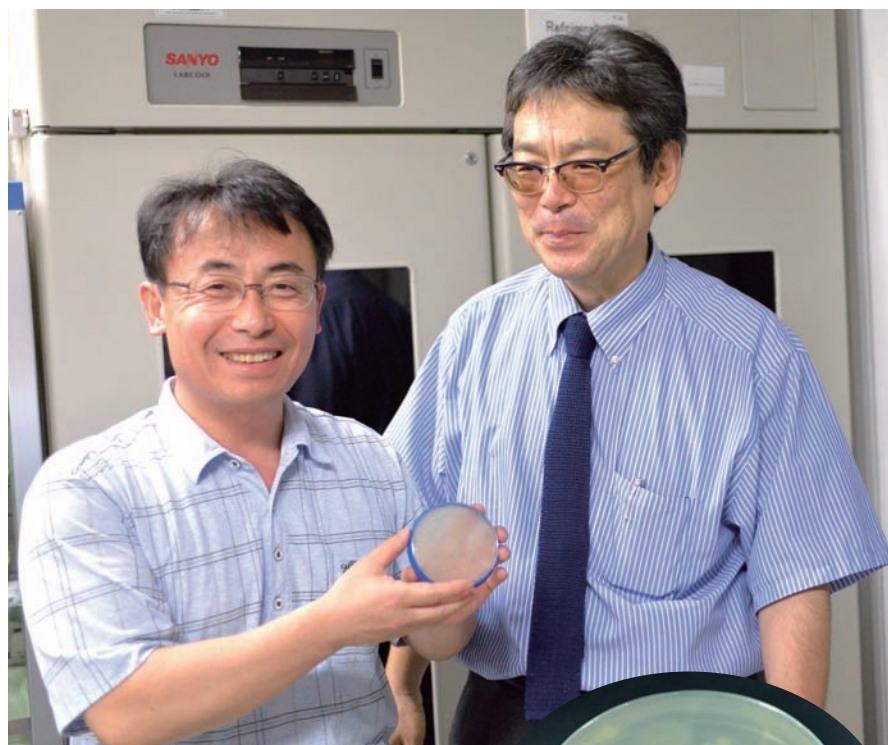
阿蘇山で活性の高い微生物「S-77」を発見

研究体制が整ったら、実際に野外で微生物を採取し、そこから燃料電池の触媒として利用できるヒドロゲナーゼを見つけないといけない。小江さんは週末になると、家族とともに微生物の採取に出かけた。

「有望なヒドロゲナーゼを持つ微生物を探すのはフィールドワークで、確実に採取できる保証はありません。そんな作業を、論文執筆で忙しい大学院生にお願い



微生物を採取する小江さん。



S-77を培養中のシャーレを手にする尹基石さん(左)と。円内はシャーレ内で培養中のS-77。

「S-77」から人工触媒Xを作る

S-77が持つヒドロゲナーゼの活性を調べた。触媒1ミリグラム当たりに取り出せる電流は白金触媒の実に637倍であった。さらに、アノード電極にS-77のヒドロゲナーゼ、カソード電極に白金を用いて比較したところ、ヒドロゲナーゼS-77の電力密度(1平方センチメートル当たりには流れる電流と燃料電池の電圧の積)は白金の1.8倍であった(p.7右上図)。

この結果を見ると、すぐにでもS-77のヒドロゲナーゼを白金の代替触媒として実用化できるように思える。しかし、S-77のヒドロゲナーゼは時間が経つと変性し、触媒活性を失ってしまう。8時間までは白金触媒を上回る性能を発揮するものの、それ以降は活性が低下した。燃料電池として実用化するためには、最低でも数カ月から1年程度は高い触媒活性を維持しないと使えない。そこで大きく方針を転換。たんぱく質であるヒドロゲナーゼそのものではなく、ヒドロゲナーゼをモデルに合成した、耐久性の高い触媒作りを目指した。

小江さんらはS-77のゲノムの塩基配列を解読し、人工の触媒開発に必要な知見を基本から積み重ねていった。

「ゲノムを解読したことにより、S-77がヒドロゲナーゼのほか、どのような酵素を持っているのかわかりました。また、個々の酵素のアミノ酸配列もすべて明らかにすることで、なぜS-77のヒドロゲナーゼの触媒活性が高く、酸素耐性を持っているのかわかりました」。

ついに、人工の“触媒X”を合成することに成功した。触媒Xはヒドロゲナーゼよりも耐久性が高い。一方で触媒の活性は白金よりも下回るため、すぐ実用化というわけにはいかず、さらなる研究が必要だ。しかし、これまでの触媒が白金の25分の1程度の活性だったのが、触媒Xは飛躍的に活性が高くなり、白金の活性に近づきはじめています。

するわけにもいかない。ですから、もっぱら家族と共に探しました」。

当初は海、池、山などでこれといった当てもなく探し歩いていたが、レクリエーションと違って、研究は厳しい。ヒドロゲナーゼを持つ微生物は、大気中に酸素がなく、硫化水素などの有害物質があった太古の時代に出現したと考えられている。そこで、硫化水素を含むガスを噴出する火山地帯に的を絞り、土壌サンプルを採取した。

ただし、相手は酸素のない嫌気的な環境の微生物。採取したサンプルは窒素を充填させた容器に入れたとしても、運搬中に酸素を含む空気が混入して死んでしまうかもしれない。そのため微生物の採取は日帰りにし、採取を終えると、急いで研究室に戻り、尹さんに酵素の研究に取り掛かってもらった。

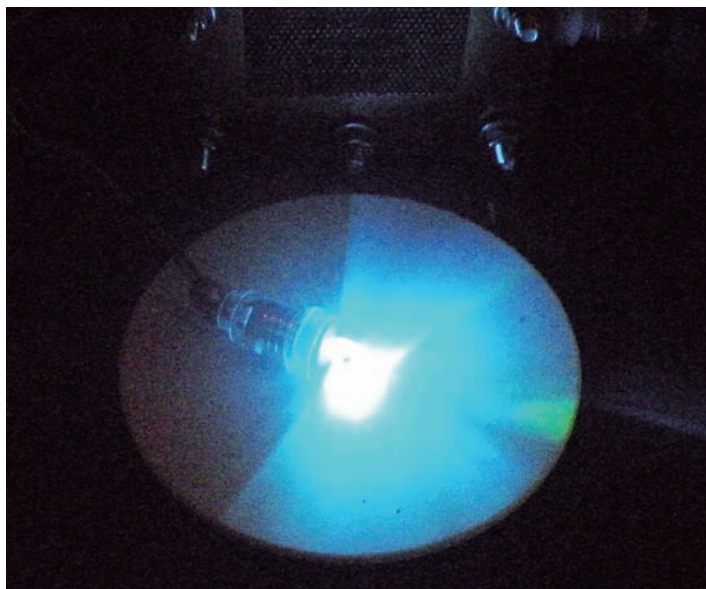
「1つの容器の中に数兆種類もの微生物がいます。この中から触媒のモデルとして有望なヒドロゲナーゼを見つけ出すのは決して簡単なことではありません。微

生物を1つ1つ分離、培養して酵素を調べていたら、時間がいくらあっても足りません。そこで、私たちは有望なヒドロゲナーゼを持つ微生物だけをよりわかる方法を独自に考え出しました」。

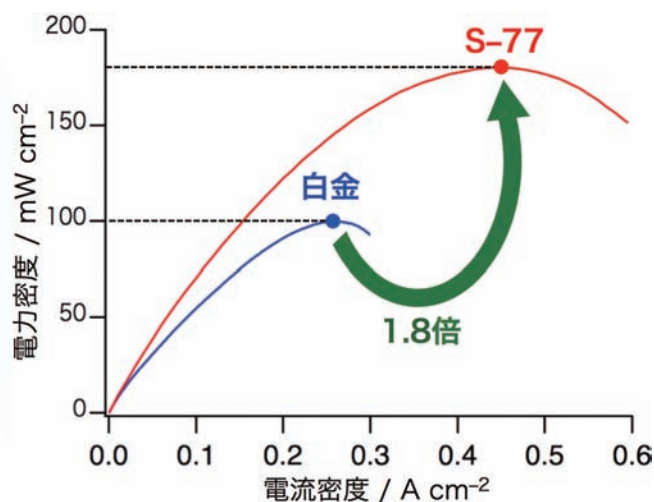
ヒドロゲナーゼを持つ微生物は水素分子を分解して電子を取り出して生きている。まず嫌気的な環境で培養してやれば、酸素がある好気的な環境を好む微生物は死滅する。しかし触媒として利用する以上、好気的環境でも働く必要がある。酸素に触れても生きている微生物であれば、酵素活性が安定しているヒドロゲナーゼを持っていると考えた。

そこで、嫌気的な培養の次に酸素を加えて培養し、活性を失ってしまう微生物を排除したのだ。

こうした2段階の選抜を経て得られた微生物からヒドロゲナーゼを分離して、その酵素活性を調べたところ、阿蘇山で採取したサンプルの中から、白金の能力をはるかに上回る能力を持つ微生物を発見、「S-77」と命名した。



ヒドロゲナーゼS-77をアノードに、白金をカソードに用いた燃料電池による発電の様子（左）。電力密度の最大値を比較すると、ヒドロゲナーゼS-77は、白金の1.8倍大きいことがわかった（右）。



窒素、水、二酸化炭素もエネルギーに?!

触媒Xのように、天然の酵素に学んで人工的な触媒を開発できたから、水素や酸素の反応の促進だけでなく、さまざまな活性を持った触媒も開発できるはず。

「触媒Xの開発から得た知見を生かして、酵素を模倣した触媒開発は可能だと考えています。酸素、窒素、水、二酸化炭素を活性化する酵素をまねて触媒を開発

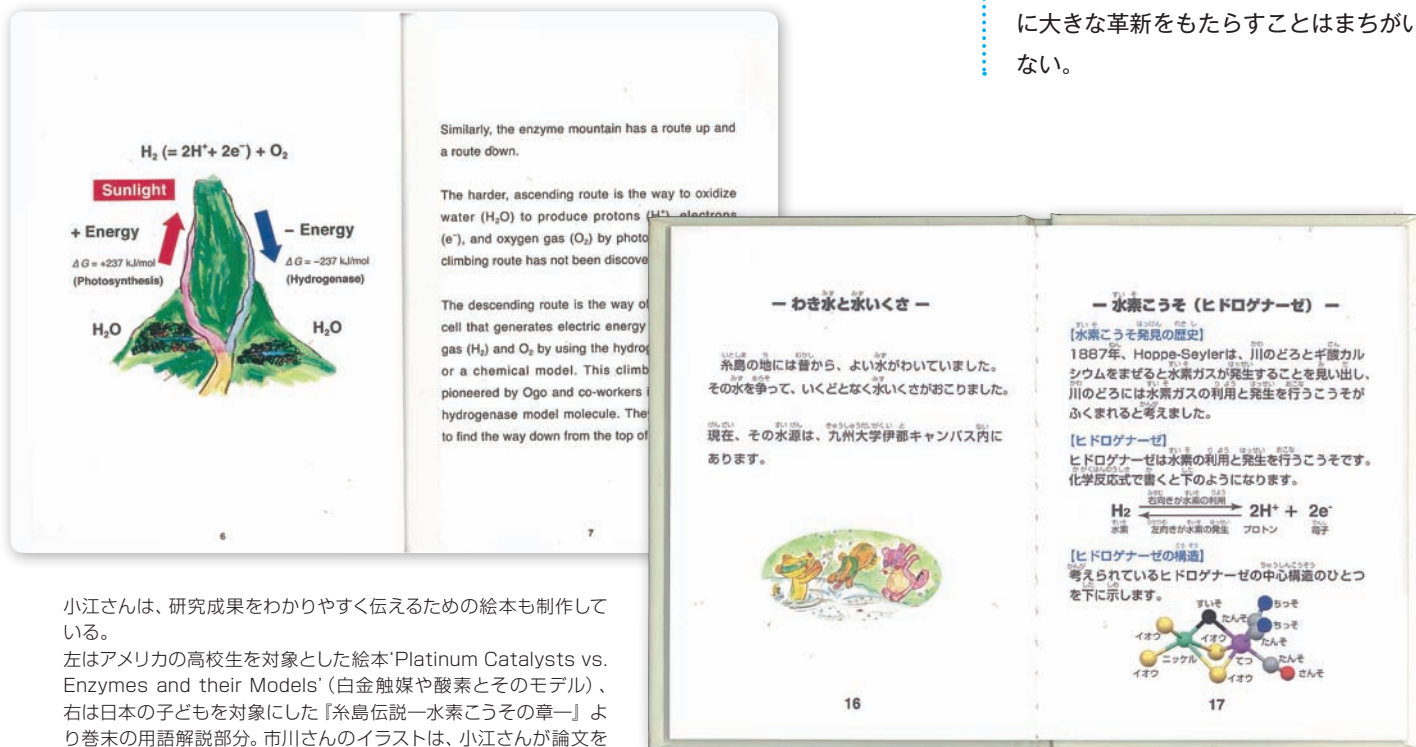
できれば、これらの小分子をエネルギーとして利用できるようになるでしょう」。

画期的な大発見を次につなげるため、九州大学に「小分子エネルギーセンター」を新設することになった。

小分子を活性化できれば、エネルギー源として利用できるようになる。例えば、二酸化炭素の場合、小分子を活性化する過程で1つの酸素を切り離し、一酸化炭素を作ることができれば、化学工業の原料にすることが可能になる。天然の酵素に

まねて二酸化炭素の分解反応を促進する触媒を開発するのも夢ではない。地球温暖化の原因の1つである二酸化炭素を削減し、同時に資源化もできるはずだ。

阿蘇山で発見したS-77をモデルに触媒Xを開発したように、産業応用を見越して有望な酵素を持つ微生物の探索は大きな流れを作り出すだろう。窒素、水、二酸化炭素などの小分子を、エネルギー源や化成品の原料にする触媒が実用化されるのはもう少し先の話だが、自然界の酵素に倣った触媒作りは、今後の産業界に大きな革新をもたらすことはまちがいない。



小江さんは、研究成果をわかりやすく伝えるための絵本も制作している。

左はアメリカの高校生を対象とした絵本'Platinum Catalysts vs. Enzymes and their Models' (白金触媒や酸素とそのモデル)、右は日本の子どもを対象にした『糸島伝説—水素こうその章—』より巻末の用語解説部分。市川さんのイラストは、小江さんが論文を投稿する海外の専門誌の表紙もたびたび飾っている。