

生物燃料電池メディエータの性能評価に向けた マルチスケールシミュレーション

○小林 大, 南雲 亮, 三浦隆治, 鈴木 愛, 坪井秀行, 畠山 望, 高羽洋充, 宮本 明

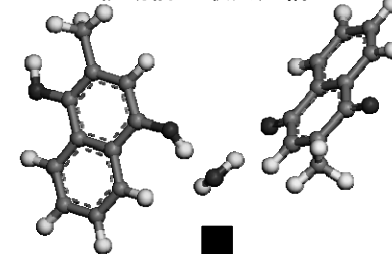
東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10)

【緒言】生物燃料電池は、酵素を用いて有機基質から発電を行う新たなエネルギー転換技術である。そのため、排水や汚泥の浄化発電装置や人体への埋め込み型発電装置への応用が期待されている。この電池の実用化に向けて電流密度の向上が望まれている。電流密度の向上に向けては、酵素電極間の電子伝導を担うメディエータの高性能化が必要である。よって、メディエータ性能に関する理論的解析が期待されている。本研究では、密度汎関数理論を用いてメディエータ間での電子伝導におけるエネルギー障壁について解析を行った。また、得られた知見から反応拡散数値シミュレーションを行い、メディエータ性能の評価を行った。

【計算方法】メディエータ分子間での電子伝導は、電子と共にプロトンが移動する電子・プロトン移動反応機構を仮定した。計算モデルは溶媒の影響を考慮し、還元型と酸化型メディエータ 2 分子に水 1 分子が仲介する系について最安定配置を決定し用いた。このモデルにおいて電子・プロトン移動反応におけるプロトン移動時のエネルギー変化を計算し、エネルギー障壁を算出した。ここで、計算には一般化勾配近似に基づく PW91 交換相関汎関数を用いた。また、反応拡散数値シミュレーションにおいては、酵素反応はピンポン機構、拡散は Fick の法則に従うとした。

【結果と考察】ここでは、代表的なメディエータであるビタミン K_3 について報告する。図 1 に還元型と酸化型メディエータ間における電子・プロトン移動反応における反応前後の構造を示す。また、反応におけるエネルギープロファイルを水分子が無い場合と比較して図 2 に示す。図 1 から、反応前の構造では、メディエータ 2 分子間を水分子が水素結合により仲介し安定化した配置をとった。また、反応後の構造では、還元型分子の水素原子が水分子へ、水分子の水素原子が酸化型分子に渡された。よって、水分子が反応を仲介し遷移状態を安定化する役割を担うことが示唆された。また、図 2 からエネルギー障壁は水分子により大きく減少することがわかり、0.38 eV であった。これは電池の起電力に比べ十分小さい値であり、メディエータ間での電子伝導を行い、電極酵素間の素早い電子伝導が行える可能性が示唆された。他のメディエータも同様に解析し、この知見に基づき数値シミュレーションを行った結果について当日報告する。

プロトン移動前の最安定構造



プロトン移動後の最安定構造

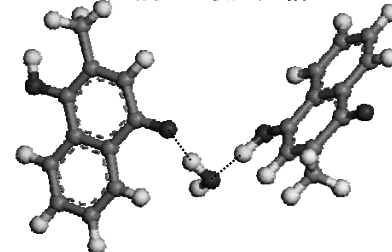


図 1 反応前後における安定構造

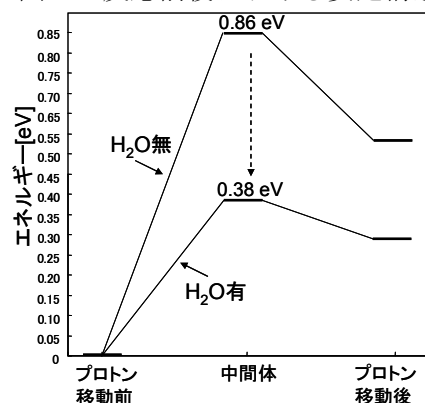


図 2 電子プロトン移動反応機構のエネルギープロファイル