

松野環境科学賞授賞理由

専攻：環境物質科学専攻

受賞者：岡 紗雪（オカ サユキ）氏

論文名：Enantioselective Adsorption of Laccase on Homocysteine-Modified Au(111) Single-Crystalline Electrodes for Oxygen Reduction.

著者名：Sayuki Oka, Masaru Kato, Ryuto Ohashi, Hisayoshi Matsushima, Aozora Sgai, Takahide Yamaguchi, Shogo Hoshino, Ichizo Yagi

掲載誌名、巻、ページ、掲載年：ACS Catalysis, 15, 18572-18579, 2025

<授賞理由>

ラッカーゼ (Lac) は、酸素を 4 電子 4 プロトン移動反応によって水へと還元するマルチ銅酵素であり、バイオ燃料電池やセンサーへの応用に加え、非白金系酸素還元触媒の設計指針としても注目されている。本研究では、Lac と電極間の直接電子移動 (DET) を高効率化するため、キラル誘起スピン選択性 (CISS) 効果に着目した。D 体、L 体およびラセミ体のホモシステイン (Hcy) 自己組織化単分子膜 (SAM) を形成した Au(111) 電極上に Lac を固定化し、酵素吸着挙動と酸素還元反応 (ORR) 活性を評価した。

電気化学解析の結果、D-Hcy 修飾 Au(111) 電極では Lac の固定化量が最も高く、アキラルなメルカプトブタン酸 (4-MBA) 修飾電極と比較して約 8 倍の値を示した。高速原子間力顕微鏡観察により、D-Hcy 表面では均一で高密度な Lac 膜が形成されることが確認された一方、4-MBA 表面では Lac が不均一に凝集しており、Lac が D-Hcy 表面に対してエナンチオ選択的に吸着することが示された。

酸素還元反応 (ORR) 活性を評価したところ、D-Hcy 修飾電極上の Lac は 4-MBA 修飾電極と比較して約 24 倍高い ORR 活性を示した。また、L-Hcy 修飾電極も高い活性を示したが、ラセミ体修飾電極では固定化量の増加に比べて活性向上が限定的であった。固定化量で規格化した活性を比較すると、D-Hcy および L-Hcy 修飾電極では高い値を示した一方、ラセミ体修飾電極ではアキラル電極と同程度であった。この結果は、ホモキラル表面では CISS 効果によって電子移動が促進されるが、ラセミ体表面ではその効果が大きく失われることを示唆している。

以上より、D-Hcy/Au(111) 電極では、エナンチオ選択的な酵素固定化と CISS 効果による高効率な DET が相乗的に働き、大幅な ORR 高活性化が実現された。本研究は、高性能なキラル電極触媒やバイオ電気化学デバイス設計に新たな指針を与えるものであり、界面のキラリティがスピントフィルターとして働き、実際に ORR 活性を向上できることを示した。また、酵素修飾電極における高効率な DET の実現に直結しており、微生物燃料電池などへの応用にも繋がっている。さらに、燃料電池のカソードにおける白金の大量使用という問題を解決するための有用な知見を提供するものであり、環境科学への貢献度も極めて高い。

以上のことから、本論文は、松野環境科学賞を受けるにふさわしい論文であると判断された。