

平成 21 年 5 月 19 日現在

研究種目：萌芽研究
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18651042
 研究課題名（和文） 海洋バイオフィルムバッテリーの開発
 研究課題名（英文） Basic Study on Assembling Marine Biofilm Battery
 研究代表者
 元田 慎一（MOTODA SHIN-ICHI）
 東京海洋大学・海洋工学部・教授
 研究者番号：10190969

研究成果の概要：海洋微生物燃料電池(MFC)の開発を目的とし電極の基礎特性ならびに構成電池の発電特性を調べた。その結果バイオフィルム付着 SUS316 鋼/TiO₂ 被覆電極対から構成される電池は微生物活性とUV照射で最大 2.8 μ W/cm²の電力密度を発生し、これよりゼロ・ソース、ゼロ・エミッション型燃料電池の開発見通しが得られた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	2,500,000	0	2,500,000
2007 年度	500,000	0	500,000
2008 年度	500,000	0	500,000
年度			
総計	3,500,000	0	3,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：微生物燃料電池、バイオフィルムバッテリー、光触媒、海洋自然エネルギー、グリーンケミストリー、バイオリアクター

1. 研究開始当初の背景

四方を海に囲まれたわが国において、領海・排他的経済水域の大陸棚（水深 200m 以浅の海）の利用は水産資源、石油資源の確保とともに COOP3 批准国として CO₂ 削減問題の上からも重要な政策課題である。そのため海洋自然エネルギーの利用法として、海上風力発電、波浪発電などが検討されているが、各々適用限界があり広範囲かつ汎用的に実施されるには至っていない。一方、バイオエネルギーは効率の低さから実用エネルギーとして検討対象とされることも少ない。海水中、あるいは河川水中でバクテリア・微細藻類を主要構成生物とするスライムとよばれるバイオフィルムの付着により金属の自然電位が 0.4V 程度貴化する事例が世界中で報告されている。これは使用材料がステンレス

鋼等の耐食性構造材料の場合は局部腐食の原因として忌避される現象であるが、電極側からみれば 0.4V の発生電位差は復極反応を抑止することで電池として利用できる可能性がある。一方、二酸化チタン被覆の光触媒効果をもたらす電極反応としては -0.8V の酸化還元電位を示すことから上記のステンレス鋼バイオフィルム電極にこれを対極として組み合わせることで、電位差 1.2V 程度のガルバニック対が可能となる。この電位差は市販の乾電池とほぼ同等であり、設置面積を広く、かつ分極を抑えて電池効率の低下を抑制することで実用電池となる可能性がある。また、後述のようにカソード側の電位は暗状態で貴化することから、太陽電池と補完することで天候・気象に左右されないエネルギー供給ゼロ・環境負荷ゼロの自発電源とし

て期待できる。さらに、アノードでの副次反応として有害有機物の分解が期待され、ライフサイクルアセスメントで評価すると環境負荷はマイナスになる。カソード側のバイオフィルムの付着による電気化学的電極反応のメカニズムは未だに確定されたものではなく、従来発表されている機構は微生物側の活性あるいは代謝産物の生成による酸化剤によると考察される一方、表面反応機構から金属の表面物性の動的変化として記述するのは少ない。さらに、これらの応用例として実用の海洋微生物燃料電池として展開した例は少ない。

実海中ではステンレス鋼などの耐食材料が水中微生物の付着により自然電位が上昇し、その結果、局部腐食を誘起することが知られている。代表者らは、この微生物腐食現象について実海水を用いた水槽浸漬実験を実施し太陽光照射下でバイオフィルムの生成により貴化した電位が日変化を示すことを1994年に我が国で初めて発見した。昼夜間の電位差は最大150mVにもなり、これに対して当時は付着した微生物の光合成暗反応により夜間に酸素濃度が増加し、この酸化剤により電位が上昇するメカニズムを検討した。しかしながら生物活性を示すATP（アデノシン三リン酸）の照射度による違いがみられず、メカニズムに確証が得られなかった。しかし、最近のTiO₂を初めとする酸化物の光触媒作用の研究の進展から、ステンレス鋼表面不動態被膜に半導体的特性があることと併せて電位貴化に不動態被膜の半導体的特性の関与が指摘されたことから、貴化の機構解明が進展しつつある。さらに、近年、ゾル溶液を金属表面に散布して均一に付着させる技術が開発され、特性評価も行えるようになってきている。このような技術開発を背景に、バイオフィルムバッテリーの開発可能性を見出せるとした。

2. 研究の目的

本研究では、ステンレス鋼などの耐食金属に存在する不動態被膜をn型半導体として捉え、これが示す光触媒効果がバイオフィルムの生成に伴う微生物代謝活性、ならびにアノード側での二酸化チタン光触媒反応により発現するガルバニ電池機能について解明し、海洋の実用電源として開発することを目的とする。本研究は微生物の付着による電位貴化現象がステンレス鋼等の不動態皮膜上で光触媒効果により促進され、その結果発生する自然状態での電池生成の可能性を検討するものである。そのため、反応効率の高い電極材料の選別、表面処理法の検討のほか、最適微生物の同定など、本研究テーマは工学と生物学の境界領域にある。酸化物半導体皮膜が備える光触媒効果で電位貴化効果を促進

するという新しい電極反応を解明し、それを利用した微生物電池の開発をするもので新規性があり、我が国においては未開領域であるといえる。

3. 研究の方法

ステンレス鋼はステンレス鋼にバイオフィルムが付着した場合でも、同様の光電位を示せば0.4V程度の電位差の発生が可能となる。この電位上昇プロセスと表面研磨粗さとの関連を調べる。TiO₂被覆を施した試験片を実験室にて人工海水中でカソード・アノード分極し電位-電流プロットによる分極特性の変化を測定する。これにより、バイオフィルム電池用電極の基礎特性を把握するとともに、TiO₂皮膜の最適形成条件を決定する。このように実験室試験を行ったのち、微生物環境に暴露するため静岡市にある東京海洋大学清水臨海実験実習所の一過性海水流動水槽に試験片を浸漬し、電位の測定を開始する。一方、電位貴化した試料を実験室に持ち帰り、光照射の影響を確認し、実験室再現試験の結果とともに電位貴化現象の律速過程を明らかにする。このようにバイオフィルムを包含した電極表面の微視的電位分布を調べ、電位の貴化を律するメカニズムを検討する。さらに、アノード/カソード電極の組み合わせによる発電特性を測定し、バイオフィルム付着形態との考察から最適発電効率を得る条件を調べる。

4. 研究成果

実海中で浸漬試験と電気化学特性の把握を行うとともに、光照射下における代謝機能と半導体電極の示す電気化学特性との関係を調べた。次に次年度は影響微生物種の特定を試み、海中浸漬実験を行って長期特性を掌握するとともに、アノード電極側についても光触媒効果を有効に発現する条件を検討した。最終年度は、この原理を応用したバイオフィルム電池の構築・開発を行い、他の微生物燃料電池の出力報告例と比較して同レベルにあることを確認し、2件の国際会議発表を行った。得られた結果は以下3点に要約される。

①Fig. 1の電気化学セルを用いバイオフィルム付着電極の電位を測定した。光量、0.4mW/cm²以下のキセノン照射下では+430mV(SCE)の貴電位を維持した。また電極の表面電位は不均一でありその電位分布(Fig. 3)はバイオフィルムの付着形態(Fig. 2)とおおよそ一致した。

②TiO₂被覆電極の電位は10.5mW/cm²のキセノン照射下では-550mV(SCE)を示した。この電位は照射光量に依存するが、浸漬した溶液の塩濃度およびTiO₂皮膜厚さに依存しない(Fig. 4, 5)。さらにTiO₂電極は光照射に対

する明瞭な on-off 効果を示した (Fig, 6)

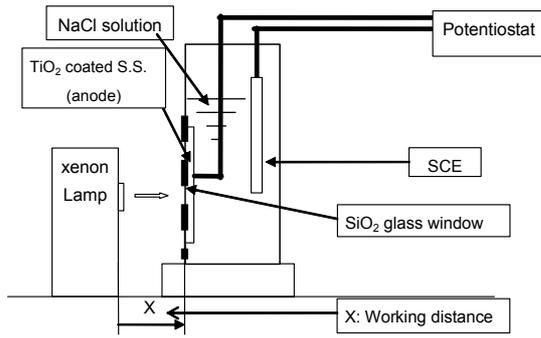


Fig.1 Schematic diagram of measuring device for TiO₂ coated S.S. sample¹⁾.

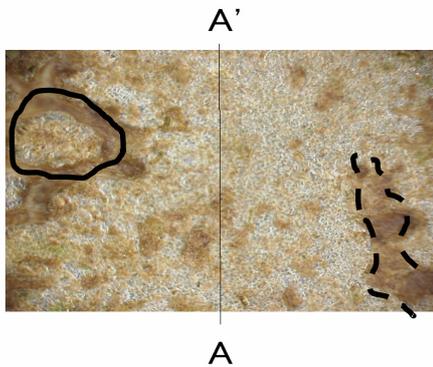


Fig.2 Optical microscope image of biofilmed S.S. sample¹⁾.

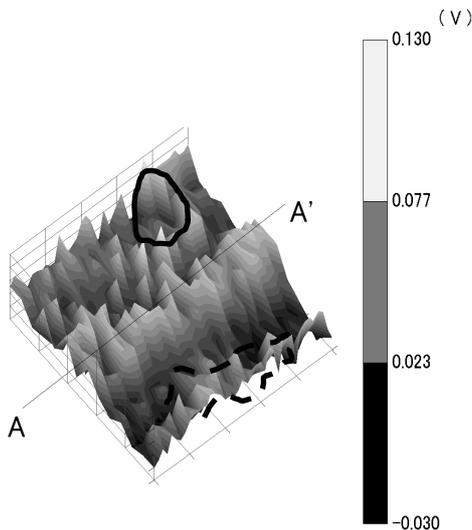


Fig.3 Distribution of surface potential for biofilmed S.S. sample. Solid and dashed circles show the corresponding sections those in Figure 2¹⁾.

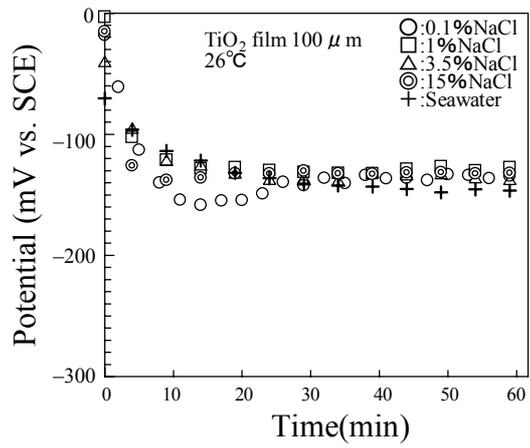


Fig.4 Time variation of the potential for TiO₂ coated S.S. sample under the various NaCl concentration of test solution¹⁾.

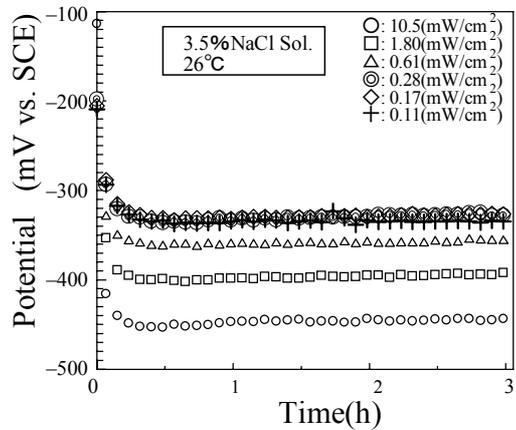


Fig.5 Time variation of the potential for TiO₂ coated S.S. sample with and without xenon lamp irradiation under the various intensity of lamp. The potential recovered immediately after the cessation of irradiation¹⁾.

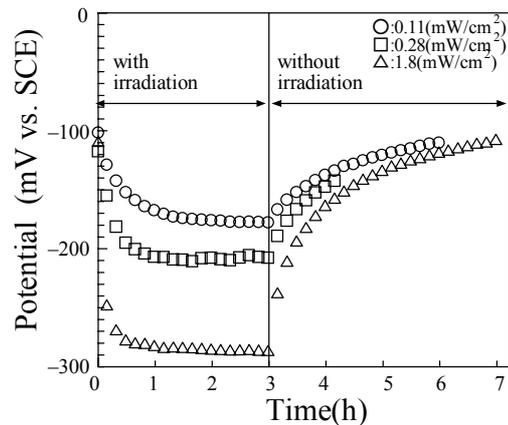


Fig.6 Time variation of the potential for TiO₂ coated S.S. sample in the various concentration of NaCl solution under the irradiation of xenon lamp¹⁾.

③本研究のバイオフィーム付着 SUS316 鋼/TiO₂ 被覆電極対から構成される微生物燃料電池はキセノン照射下で最大 0.44 μW/cm²、UV 照射下で最大 2.8 μW/cm² の電力を発生した (Fig. 7) .また、外部負荷 100 Ω を接続した状態で、少なくとも 2 時間は最小電力を維持する事が分かった (Fig. 8) .

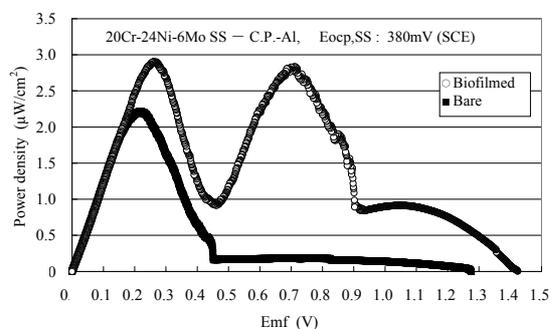


Fig. 7 Power density profile of biofilm battery, showing two peaks for biofilmed cathode that is not appeared in the bare one²⁾ .

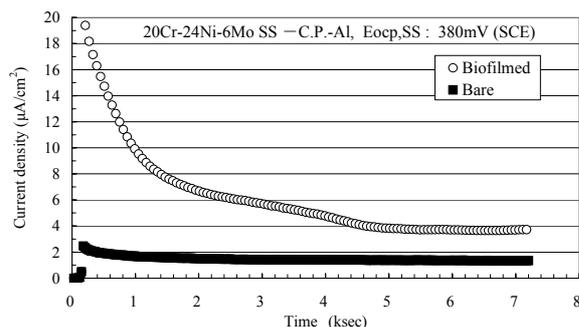


Fig. 8 Output current of biofilm battery composed of SS and aluminum, showing stable value after 5000sec. Output current is two times larger than that for bare SS cathode²⁾ .

以上をまとめると、本研究によりバイオフィームバッテリーの実用化に向けた電極反応に関する基礎データを得ることができた。今後は、電極表面改質によるアノード/カソード電極反応速度の上昇と触媒活性を示す酵素および活物質の探索、貴化効果発現微生物の DNA 解析、ならびに単離培養と人工付着を検討し、工業化に向けた検討をすすめたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. C. Murase, S. Motoda, N. Washizu, and T. Shinohara, Anode/Cathode Electrode Characteristics of Biofilm Battery, 17th ICC, NACE International, paper No. 3952, pp. 1-10 (2009), 査読あり

2. S. Motoda, M. J. Strom, and S. C. Dexter, Power Density of Biofilm Battery Composed of Stainless Steel Cathode and Aluminum Anode, ECS Transactions Vol. 16, No. 43, pp. 155-162 (2009) , 査読あり

6. 研究組織

(1) 研究代表者

元田 慎一 (MOTODA SHIN-ICHI)
東京海洋大学・海洋工学部・教授
研究者番号：10190969

(2) 研究分担者

篠原 正 (SHINOHARA TADASHI)
(独)物質・材料研究機構・材料信頼性センター・グループリーダー
研究者番号：70187376
鷲頭 直樹 (WASHIZU NAOKI)
(独)物質・材料研究機構・研究員
現在、国際石油開発帝石(株) 技術研究所
田畑 博 (TABATA HIROSHI)
東京海洋大学・海洋工学部・助手
研究者番号：80323848

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

植松 進 (UEMATSU SUSUMU)
(独)海上技術安全研究所・構造・材料部門・上席研究員,
研究者番号：10344235
村瀬 ちづる (MURASE CHIZURU)
東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科
現在、東日本旅客鉄道(株)
宮田 将史 (MIYATA MASASHI)
東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科