

令和 4 年 5 月 30 日現在

機関番号：82670

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：19K15615

研究課題名（和文）電力と基幹化合物の同時生産が可能なフロー型バイオマス処理システムの開発

研究課題名（英文）Development of a flow-type biomass treatment system that enables simultaneous production of electric power and key compounds

研究代表者

中川 朋恵（Nakagawa, Tomoe）

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・事業化支援本部技術開発支援部計測分析技術グループ・副主任研究員

研究者番号：30560172

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：バイオマスから電気エネルギーと基幹化合物を同時に生産可能なバイオ燃料電池の実現を目指して研究を進めた。ピロロキノリンキノン依存型グルコース脱水素酵素（PQQ-GDH）が、バイオマス由来のD-ガラクトロン酸を酸化して架橋剤の材料等に利用可能なガラクトル酸に変換する酵素反応を電極反応に用いて電池を構築した。本電池において出力と目的物の生産が確認でき、同時生産のコンセプトを実証することに成功した。さらに本システムの産業応用を指向してフロー型の電池も構築し、フローが及ぼす効果も示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バイオマスは、エネルギー源、化成品原料の両面において、化石資源に代わる資源として期待されている。化石資源をバイオマスに置き換えることができれば、環境・エネルギー問題の解決とカーボンニュートラルな社会の構築に貢献することができる。本研究で構築した「同時生産バイオ燃料電池」は、バイオマスから有用物質を生産するリアクターという機能だけでなく、その際に生じるエネルギーも有効活用する電池という機能も併せ持つ。本電池は、バイオマスが持つ潜在エネルギーを最大限に引き出す新しい電池として植物工場等への展開が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Biomass is a promising resource that is expected to replace fossil resources in terms of both energy sources and raw materials for chemical products. In this study, we constructed a biofuel cell that also functions as a biorefinery reactor. We have shown that pyrroloquinoline quinone-dependent glucose dehydrogenase (PQQ-GDH) can oxidize D-galacturonic acid, which is the main component of pectin obtained from biomass. The product, galactaric acid, has carboxy groups at both ends and is a useful compound that can be used as a cross-linking agent or a polymer material. A biofuel cell was constructed using this enzymatic reaction as an anodic reaction. The characteristics of this cell were evaluated in terms of power and amount of product. Furthermore, a flow-type battery was constructed with the aim of industrial application of this system, and the effect of flow was also shown.

研究分野：化学

キーワード：バイオ燃料電池 バイオリアクター バイオリファイナリー 同時生産 PQQ-GDH ガラクトル酸 フローシステム

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

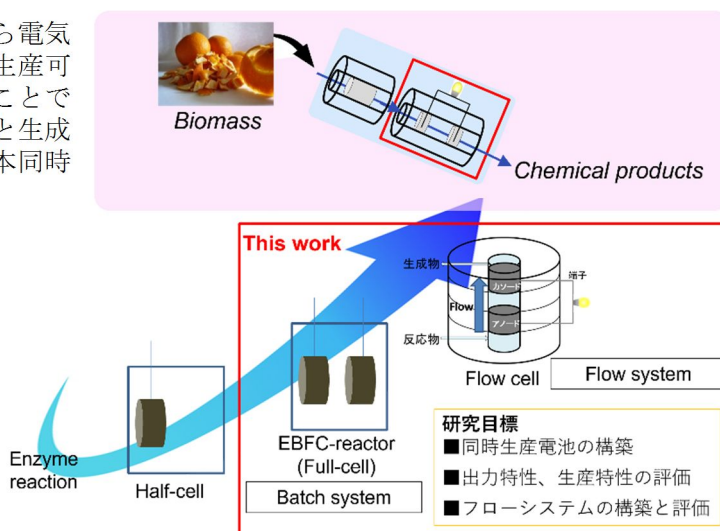
1. 研究開始当初の背景

温和な条件下で有機化合物から電気エネルギーを取り出すバイオ燃料電池は、バイオマスの有効活用的手段として開発が期待されている。電池の出力向上を目指し、これまでに酵素の改良や電子移動の効率化を中心に研究が進められてきたが、酵素反応によって生じる生成物には着目されてこなかった。そこで、バイオマスから電気エネルギーと有用物質を同時に生産可能な酵素反応系を用い、「電池」としても「リアクター」としても機能するバイオマスの有効活用システムの開発を進めた。ピロロキノリンキノン依存型グルコース脱水素酵素 (PQQ-GDH) はバイオマス由来の D-ガラクトツロン酸を酸化し、ポリマーや架橋剤等の基幹化合物である *meso*-ガラクトル酸を産生することが可能である。本酵素反応をもとに同時生産電池のコンセプトを実現することとした。

2. 研究の目的

本研究の目的は、バイオマスから電気エネルギーと有用物質を同時に生産可能なバイオ燃料電池を創り出すことである。まず、電池を構築し、出力と生成物量の両面から評価することで本同時生産のコンセプトが実現可能であることを示す。

さらに、将来的にバイオマスの加水分解から同時生産までを一連の流れとして達成するためには、システム全体のフロー化が有効であると考えられるため、本電池のフロー化とフロー環境下における電池の特性についても評価する。



3. 研究の方法

(1) 同時生産電池の構築と評価

アノード電極として、PQQ-GDH (酵素)、メチレングリーン (MG, 電子メディエータ) を固定したカーボン電極の作製条件を検討した。作製電極の電気化学測定により、酵素由来の触媒電流を確認した上で、両極を組み合わせて電池を構成した。本研究では「電池」「リアクター」どちらの側面も併せ持つ同時生産電池の構築を目指しているため、電池として、リアクターとしての両面から特性の評価を行った。電池としては、電気化学測定により $I-V$ 曲線と出力曲線を得ることで出力を評価した。リアクターとしては、一定時間電池として稼働させた後、生成したガラクトル酸の量を NMR で測定し評価した。

(2) フロー型電池の構築と評価

アノード、カソード間を反応溶液が流れ、流速を制御できるようなフローシステムを組み、出力と生成物量の評価、流速の影響を検討した。バッチと比較し、フローが同時生産に及ぼす効果について調査した。

4. 研究成果

(1) 同時生産電池の構築と評価

電極基材には、表面積の大きいフェルト状のカーボンを用いた。アノード電極において、電解重合による MG 膜の形成方法を検討した。電解重合の終了電位が得られる膜の性質に及ぼす影響や、スイープ回数や溶液濃度についても検討した結果、特性が同等の電極を安定して作製することに成功した。作製した酵素担持電極で電池を構成し、酸素雰囲気下で外部抵抗を 50k から 100k Ω まで変化させて、その時の電圧をプロットした (図 1)。 $I-V$ 曲線より開回路電圧 519 mV、出力曲線より最大出力は抵抗が 4k Ω の時に 35 μW を示し、出力が得られることを確認した。

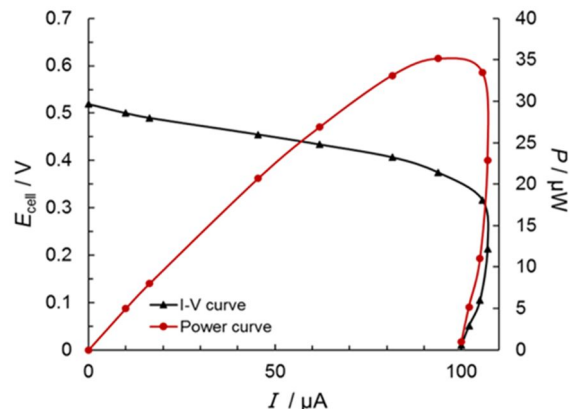


図1 同時生産電池の I - V 曲線（黒線）と出力曲線（赤線）

次に、リアクターとしての評価のために、最大出力が得られる 4 kΩ に外部抵抗を設定し、24 時間放電させた。電位の経時変化を測定し、オームの法則から電流値を算出し I - t 曲線を得た（図 2）。24 時間放電後の反応溶液の NMR 測定により、目的とするガラクトル酸のピークを確認した。生成したガラクトル酸は 4.6mg、変換率は 3%であった。すなわち、目的とする電力とガラクトル酸の同時生産を達成したと言える。

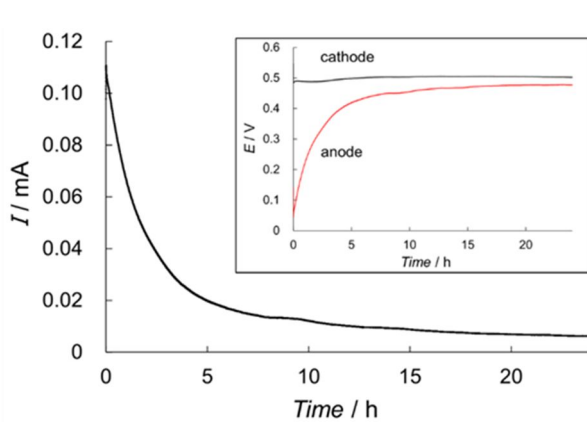


図2 外部抵抗 4 kΩ 一定時の I - t 曲線

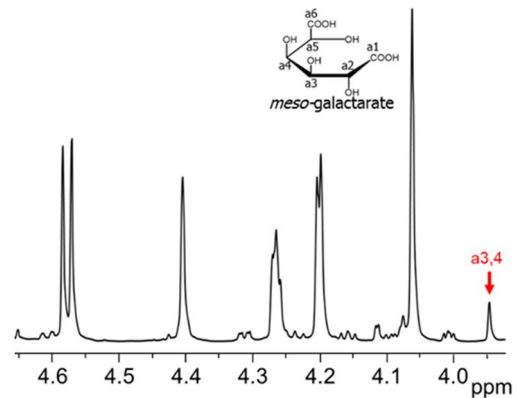


図3 24時間放電後の NMR スペクトル

放電実験の結果から、同時生産の効率について詳細に検討を行った。NMR から算出される「生じた電子の量」と、図 2 の I - t 曲線から算出される「実際に取り出せた電子の量」を比較したところ、反応で生成したエネルギーすべてを取り出せた場合を 100%とした時の今回の電池の効率は 35%にとどまっていることが明らかになった。この現象は本電池において電子のロスが生じていることを意味している。電極毎の電位変化や酸素吹き込みの条件検討などから、酸素の存在が影響していると考えられ、本システムにおいては酸素の制御が重要であることが示唆された。

(2) フロー型電池の構築と評価

フローセルを作製し、フロー環境下での特性について評価した。流出液をセル内に戻して循環する方式で放電を行った結果、24 時間経過時点で静置の場合の約 3 倍の電気量が得られ、フローが本同時生産電池に良い効果を与えていることが明らかとなった。電極毎の電位変化をみると、カソード電極においてフローの効果が顕著であったことから、フローシステムでは、カソードの原料である酸素が適度に供給され、電流値を増やす効果があるのではと考えている。フローシステムの改良により一層の酸素の制御と電流値の向上が期待できる。

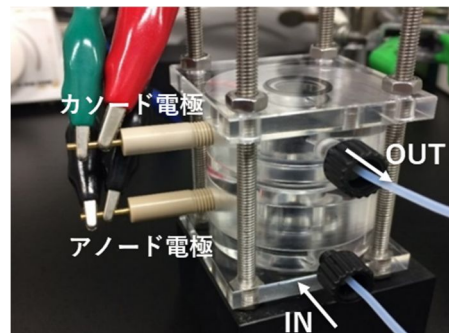


図4 フロー型同時生産電池の外観

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中川朋恵
2. 発表標題 酵素バイオ燃料電池によるガラクトール酸と電力の同時生産
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	中村 暢文 (Nakamura Nobuhumi) (60313293)	東京農工大学・工学府 生命工学専攻・教授 (12605)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------