

機関番号：54601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20500768

研究課題名(和文) バイオ電池教材の開発とそれを利用した環境・エネルギー・バイオの多面的教育

研究課題名(英文) Development of biofuel cell as a science teaching material and its application to education of environment, energy and biotechnology

研究代表者

三木 功次郎(MIKI KOJIRO)

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号：80259910

研究成果の概要(和文)：

パン酵母を生体触媒として用いて製作できるバイオ電池の開発を目指した。パン酵母によるビタミンK<sub>3</sub>の還元挙動について検討し、最適条件を見つけた。パン酵母・エタノール・K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>を含むリン酸緩衝液を負極側電解液、K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]水溶液を正極側電解液に用いて、バイオ燃料電池を作製した。電極にはフェルト状炭素を使用し、電池の容器には使い捨て注射器を用いた。作製した電池は、小型モーターを約1時間駆動させることができ、中学校・高校・高専などにおける実験教材として利用可能である。

研究成果の概要(英文)：

We developed a mediated electron-transfer type biofuel cell using baker's yeast for bread fermentation as biocatalyst, ethanol as fuel. A phosphate buffer solution (pH 7.0) containing ethanol, 2-methyl-1,4-naphthoquinone and baker's yeast were used as the anodic solution. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] was used as the cathodic solution. Carbon felt was used an electrode material for both the anode and cathode. The biofuel cell could work as an energy source of a small size motor for 1hr and could be used as a science teaching material in the chemical experiment of Junior high school and senior high school.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：生物電気化学，分析化学，科学教育

科研費の分科・細目：科学教育・教育工学、科学教育

キーワード：バイオ電池、酸化還元反応、電極反応、科学教育、実験教材、金属ナノ粒子

## 1. 研究開始当初の背景

石油エネルギー資源の枯渇と化石燃料消費に伴う二酸化炭素の増加は、大きな社会問題となっており、環境調和型社会システムの構築は、持続可能な社会の構築において重要な課題となっている。そのため、化石燃料以外のエネルギー源として、特にバイオマス資源が注目され様々な研究開発が

行われている。そのなかで近年、バイオマスを燃料として直接電力を得る装置としてバイオ電池が注目されている。このバイオ電池の原理は、細胞の呼吸鎖の反応（電子の流れを利用して、高エネルギー化合物であるATPが合成される）と基本的に同じである。つまり、負極での電極反応（酸化反応）と正極での電極反応（還元反応）を介

して、電子が外部回路を流れて仕事をする（電気エネルギーを取り出す）のであり、この電極反応と生体触媒反応がリンクしていることが重要である。

バイオ電池の特徴として、

- ・バイオマスは環境負荷が少なく、資源的にも豊富であること
- ・生体触媒を用いることで、非常に温和な条件で働くこと
- ・安全性が高く、エネルギー効率が低い
- ・微生物を利用したバイオ電池は環境浄化などにも利用できる

など、多くの利点が挙げられる。

バイオ電池を教材として用いることが出来れば、小学生～高校生・高専生・大学生・大人に至る幅広い年齢層に対して、生体内反応（生物の働き）・酸化還元反応（電池の仕組み）・環境問題・エネルギー問題などについて、総合的に且つ段階的に学習させることが可能となる。

## 2. 研究の目的

本研究では、教材用のバイオ電池の開発およびそれを利用した授業カリキュラムの作成を目指した。

現在開発が行われているバイオ電池は、高価（または未販売）な酵素や化合物を用いることが不可欠であり、小中学生・高校生・高専生レベルで自作できるものではない。そこで、本課題では、このバイオ電池を教材とするために、微生物を用いて製作コストの低減などを旨すと共に、安全かつ簡便に製作できるバイオ電池の開発を目指した。電池電極の性能向上のために、化学修飾のための金属ナノパーティクルの調製およびその特性の評価を目指した。

また、開発したバイオ電池を用いて、小中学校への出前授業、高専学生への授業および実験教室などにおいて、バイオ電池の仕組みの講義、バイオ電池の製作などの実験を実施するカリキュラムの作成を目指した。これらの実施内容を通して、科学知識の習得だけでなく、創造力、科学技術に関連する事象の理解力・判断力などを伸ばすために必要な授業カリキュラムの検討を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) パン酵母による電子伝達メディエータの還元挙動

微生物としては、安全性を考慮してパン製造に用いられているパン酵母を用いた。このパン酵母と電極間の電子移動を実現するために、パン酵母により還元される電子伝達メディエータが必要となる。この電子伝達メディエータの選択については、その化合物の標準電極電位、電極における酸化

反応速度、溶解度、安全性などを考慮する必要があり、各種キノン系化合物について検討した。その中で最もよいと考えられた2-メチル-1,4-ナフトキノンの還元挙動について、リン酸緩衝液のpH・濃度、パン酵母濃度、還元剤となるエタノールまたはエタノール濃度、VK<sub>3</sub>濃度などの影響を電気化学的手法を用いて検討した。

### (2) バイオ電池の作製

電極素材としては、電極の表面積を増やすためにカーボンフェルト電極を用いた。また、酸化電位を下げるために、その表面の化学修飾について検討が必要であり、金属ナノパーティクルの調製およびその特性について検討した。

バイオ電池セル(反応槽)については、安価で簡単に組み立てられる構造とするため、正極および負極の配置・固定化方法、プロトン透過膜の固定化方法などについて検討を行った。

### (3) バイオ電池の性能評価

作製したバイオ電池について、電池の両極間に可変抵抗を接続し、両極間の電圧  $E$  を測定して出力  $P$  を算出した。これらの結果より、模型用モーターを駆動できる電流密度が得られるように検討した。

### (4) 授業カリキュラムの検討

バイオ電池の理解のためには、バイオマス生産、生体内における物質代謝、生体内酸化還元に伴うエネルギー生産、電極における酸化還元反応、化学エネルギーの電気エネルギーへの変換などの必要である。高専において実施できる内容について検討し、実際に模擬的な実験を検討した。

## 4. 研究成果

### (1) パン酵母による電子伝達メディエータの還元挙動

ベンゾキノン・デュロキノン・2,6-ジメチル-1,4-ナフトキノンのα-ナフトキノンの2-メチル-1,4-ナフトキノンの(ビタミンK<sub>3</sub>, VK<sub>3</sub>)などがパン酵母により還元されたが、酸化還元電位がより低いものが電池としては望ましいので、酸化還元電位が最も低く、取り扱いも簡単なVK<sub>3</sub>を用いることとした。

グラッシーカーボン電極を用い、その電極電位を還元型VK<sub>3</sub>が酸化できる0.2 V (vs. Ag/AgCl)として、パン酵母によるVK<sub>3</sub>の還元挙動について検討を行った(VK<sub>3</sub>(OX) + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → VK<sub>3</sub>(red))。パン酵母により還元されたVK<sub>3</sub>の増加に伴う酸化電流の増加速度をVK<sub>3</sub>還元速度の指標とした。その結果、パン酵母0.30 g/cm<sup>3</sup>、エタノール1.85 mol/dm<sup>3</sup>、VK<sub>3</sub>7.9 mmol/dm<sup>3</sup>、リン酸緩衝液pH7.0の場合に最もVK<sub>3</sub>還元速度が大きくなった。また、フェルトカーボンを電極に用い、最適なリン酸緩衝液濃度を検討した結果、1.0 M

で最も大きな還元速度が得られた。

## (2) バイオ電池の作製

電極素材としては、カーボンフェルト電極を用いた。その表面の化学修飾について金属ナノパーティクルの使用を考え、金属ナノパーティクルの調製およびその特性について検討した。

モデル金属として鉄、パラジウムに着目した。有機溶媒中に自発的に形成させたナノメートルスケールの分子集合体内で金属イオンを還元することにより直径数 nm の金属ナノ粒子の調製に成功した。そのサイズ、形状は有機相中の水分量及び有機溶媒種によって変化した。さらに粒子コーティング剤を巧みに選択することにより溶媒中における粒子分散性が制御可能であることを明らかにした。また、生物に対してイナートな金属である金に着目し、調製条件の検討を行うことにより、直径数ナノメートルの水溶性球状金ナノ粒子の調製に成功した。また、負電荷を有する水溶性金ナノ粒子を用い、モデル微生物枯草菌の生育に及ぼす影響を調べたところ、ほとんど影響はみられなかった。カーボンフェルト電極表面の化学修飾については今後の課題である。

一方、バイオ電池セル(反応槽)については、正極および負極側にそれぞれディスポーザブル注射器を用い、セロハン膜を隔膜として使用した(図2)。

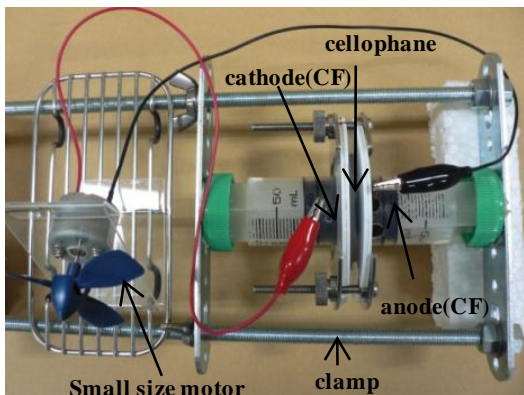
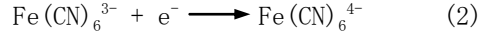
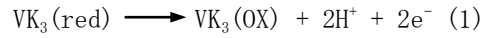


図1 バイオ電池

## (3) バイオ電池の性能評価

パン酵母  $0.30 \text{ g/cm}^3$ 、エタノール  $1.85 \text{ mol/dm}^3$ 、 $\text{VK}_3$   $7.9 \text{ mmol/dm}^3$ 、 $0.1 \text{ mol/dm}^3$  リン酸緩衝液 (pH 7.0) に調製した溶液を負極電解液、 $0.95 \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  水溶液を正極電解液に用いて、バイオ電池を作製した。この電池の両極間に可変抵抗を接続し、両極間の電圧  $E$  を測定して出力  $P (= I \times E)$  を算出した(図3)。放電前にバイオ電池を放置することにより、パン酵母による  $\text{VK}_3$  の還元が進行するため、より大きな出力を取り出せることが分かった。30分放置したバイオ電池で、開回路時の電圧は  $0.53 \text{ V}$  であった。また、電圧

$0.24 \text{ V}$ 、電流  $12 \text{ mA}$  で最大出力  $0.6 \text{ mW/cm}^3$  (フェルト状炭素  $1 \text{ cm}^3$  当たり) を得ることができた。このことは、パン酵母により還元された  $\text{VK}_3$  の負極における酸化反応(1)と正極における  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  の還元反応(2)を介して、電気エネルギーを取り出せることを示している。



このバイオ電池を小型モーター(マブチモーター製)に接続すると、約1時間駆動することが分かった。また、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  の濃度を約1/10の  $0.10 \text{ M}$  としても35分間程度のモーター駆動が可能であった。特別な微生物や試薬・実験器具を使用しないで低コストでバイオ電池を製作し、モーターを駆動できたのは国内外でも初めのことである。なお、電極に用いているカーボンフェルトの圧縮(ディスポーザブル注射器のピストンを押し込み圧縮している)の程度により、バイオ電池の性能に差が出るということが分かったので、中学生でも簡便にできるように、電池セルの改良が必要である。

今後、長時間の駆動のためには、正極の反応(2)について、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  を酸素を用いて再酸化して  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  とする必要があるので、ピリルビンオキシダーゼを触媒に用いた検討を行う予定である。

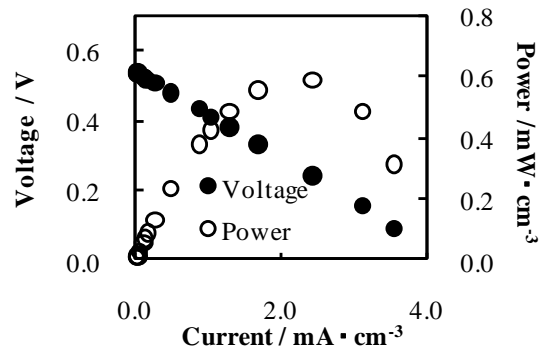


図2 バイオ電池の性能

## (4) 授業カリキュラムの検討

バイオ電池は図3に示す原理で作動するので、高専レベルでの実験テキスト作成のために、生体内での電子伝達系によるエネルギー生成系と電池との関連について、授業方法の検討を行った。また、高専専攻科生による模擬的な実験を実施し、バイオ電池の作製で約90分必要であることが分かったので、中学生・高校生の教材としてはさらに簡便に組み立てられるように今後検討が必要である。

このバイオ電池は、市販パン酵母を用いて、簡単かつ安価に作製できることから、中学・高校・高専などにおけるバイオ・エネルギー・環境分野の教材としての応用が期待できる。

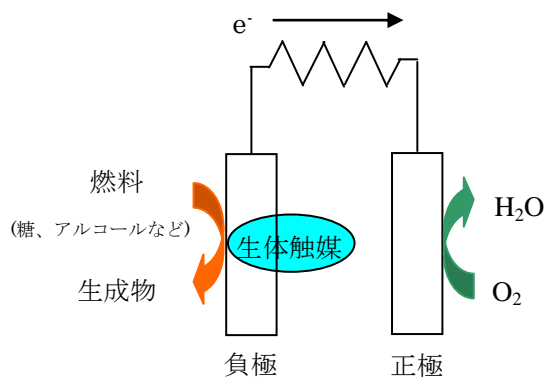


図3 バイオ電池の原理図

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計13件)

- ① Kojiro Miki, Ayumu Funabiki, Kenji Kano, Development of Biofuel Cell using Baker's Yeast as Biocatalyst and Ethanol as Fuel, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, 2011年5月25日、京都国際会館
- ② 三木功次郎、船曳歩、パン酵母を用いたバイオ燃料電池の開発とその応用、日本化学会第91春季年会、2011年3月26日、神奈川県川崎市(開催中止、発表は成立)
- ③ 河田晋治、片岡万莉絵、西野悟、直江一光、河越幹男、水溶性金属ナノ粒子存在下におけるタンパク質の立体構造、化学工学会第76年会、2011年3月24日、東京農工大学(開催中止、発表は成立)
- ④ 山中幸一郎、竹内沙織、直江一光、河越幹男、水溶性金ナノ粒子の調製とその溶液特性、第13回化学工学会学生発表会(神戸大会)、2011年3月5日、神戸大学
- ⑤ 江住直人、竹内準二、直江一光、河越幹男、澤井 淳、分子集合体による金属ナノ粒子の調製とその微生物細胞への影響、第13回化学工学会学生発表会(神戸大会)、2011年3月5日、神戸大学
- ⑥ 三木功次郎、船曳歩、市販生パン酵母を使用したバイオ電池の開発、日本食品科学工学会第57回大会、2010年9月2日、東京農業大学
- ⑦ 安藤達也、直江一光、河越幹男、逆ミセルを用いたパラジウムナノ粒子の調製と分散特性、第12回化学工学会学生発表会(福岡大会)、2010年3月6日、九州大学
- ⑧ 片岡万莉絵、直江一光、河越幹男、M. P. Pileni、逆ミセルを用いた金属ナノ粒子の調製、第12回化学工学会学生発表会(福岡大会)、2010年3月6日、九州大学
- ⑨ 三木功次郎、酵素活性および微生物活性の

電気化学測定とその醸造分野への応用、第70回分析化学討論会、2009年5月17日講演、和歌山大学

- ⑩ Naoe, K., Preparation of hydrophobic and hydrophilic palladium nanoparticles in reverse micelle system, The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA2008), 2008年12月9~13日、名古屋国際会議場
- ⑪ 直江一光、逆ミセル系におけるパラジウムナノ粒子の生成挙動、化学工学会第40回秋季大会、2008年9月26日、東北大学
- ⑫ 三木功次郎、電気化学測定法の日本酒醸造への応用、平成20年度日本醸造学会大会、2008年9月25日、東京北とぴあ
- ⑬ Naoe, K., Preparation of palladium nanoparticles in reverse micelle nanoreactor system, International Symposium on Micro Chemical Process and Synthesis (MiPS2008), 2008年9月11日、京都テルサ

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三木 功次郎 (MIKI KOJIRO)

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号：80259910

### (2) 研究分担者

直江 一光 (NAOE KAZUMITSU)

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授

研究者番号：00259912