

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H04936

研究課題名(和文) CO2直接供給型バイオカソード微生物燃料電池による高速メタン変換・循環システム

研究課題名(英文) High-speed methane conversion and circulation system which direct CO2 supply to bio-cathode microbial fuel cells

研究代表者

多田 千佳 (Tada, Chika)

東北大学・農学研究科・准教授

研究者番号：30413892

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 29,200,000円

研究成果の概要(和文)：微生物燃料電池(Microbial Fuel Cell: MFC)は、微生物の代謝反応を利用して有機物から直接電気エネルギーへと変換する装置である。我々は白金触媒の代わりにメタン菌を触媒に利用したセミウェット型メタン菌カソード電極を開発し、電気エネルギーとCH₄をCO₂から得るMFCを開発した。さらに、電極性能を向上を目的に、3Dでの電極設計と造形、セミウェットを維持可能な3Dゲルプリントを用いてメタン菌カソード電極を構築し、造形物中でのメタン菌の増殖やメタン変換を確認し、上記方法で作成したメタン菌カソード電極をMFCに適用した結果、電流が流れ、最大電力密度は1.38 mW/m²となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、好気条件下における3Dプリントによって嫌気性微生物のメタン菌をプリントし、ゲルプリント物内でのメタン菌の増殖とメタン変換を確認した世界で初めての研究である。このメタン菌カソード電極は微生物燃料電池でカソード電極としての役割を果たし、電力を得ることに成功した。この電極材料はナラ白炭やアルギン酸Na、メタン菌と環境にやさしい材料を使用しており、レアメタルと異なり、嫌気性環境のどこでも得られるメタン菌を使用できるメリットがある。今後、メタン菌のような嫌気性微生物を活用した微生物材料を3Dプリントの使用による造形による量産効率向上や、嫌気性微生物の配置デザインを可能にすることに貢献した。

研究成果の概要(英文)：Microbial Fuel Cells(MFCs) are devices that use metabolic reactions of microorganisms to convert organic matter directly into electrical energy. We have developed a semi-wet methanogen cathode electrode using methanogens as a catalyst instead of a platinum catalyst and developed a MFC that obtains electrical energy and CH₄ from CO₂. Furthermore, to improve electrode performance, we constructed a methanogen cathode electrode using 3D electrode design, 3D gel printing that can maintain semi-wet conditions, confirmed the growth of methanogen and methane conversion in the structure. In addition, the methanogen cathode electrode which constructed using 3D gel printing was applied to the MFC, which resulted in current flow and maximum power density was 1.38 mW/m².

研究分野：環境微生物学

キーワード：メタン菌 微生物燃料電池 3Dプリント セミウェット CO₂ CH₄

1. 研究開始当初の背景

気候変動や地球温暖化は地球規模で悪影響を及ぼしており、これらの影響を緩和するためには CO₂ 削減が必要である。そのためには、化石燃料の使用を減らし、持続可能で再生可能なエネルギー源の利用を増やすことも重要である。

再生可能エネルギーの一つに、微生物の有機物分解により発生する電子を利用して発電する微生物燃料電池がある。微生物燃料電池は、排水などの有機資源を活用して直接的に発電できるメリットがあり、近年着目されている。アノード電極では、通常、有機物を微生物により分解させ、電子を発生させ、カソード電極では、空気中の酸素とプロトンを反応させるための触媒を利用して、電子を受け取っていた。しかし、このために、触媒には白金などのレアメタルが利用されている。しかし、白金は高価であり、資源枯渇が懸念され、それにとって変わる、安価で容易に手に入る新たな触媒を使用した電極として、我々は、メタン菌カソード電極を作成し、メタン菌を触媒の代わりに電極に付着させ、CO₂ から CH₄ を作りながら電子を受け取る、新たなカソード電極を開発した。

CO₂ の有用な物質への変換が求められる中で、メタン菌カソード電極は、CO₂ からエネルギーガスの CH₄ を生産しながら、電力も得られるということで、非常に有用なツールと考えられる。しかし、実際に、実現場へアプライをするためには、大規模化が必要となり、そのためには、メタン菌にどのように CO₂ を供給するのかが、課題となった。通常、CO₂ は水中に送風され、水に溶けた形でメタン菌に供給される。しかし、大規模になった場合には、CO₂ を水中にバブリングするポンプの消費エネルギーが莫大となるため、現実的に、コスト収支やエネルギー収支が合わないといった課題があった。

2. 研究の目的

本研究では、消費エネルギーのかからない方法として、セミウェット型の電極を開発し、気相中に電極を設置した状態で、CO₂ を直接電極上に供給する方法を開発することにした。さらに、電極性能を高めるために、自在に 3D で電極デザインを可能にするために、メタン菌を 3D プリントすることで、自在に、微生物の配置をコントロールすることを目的に研究を行うこととした。

3. 研究の方法

ゲル電極の作成：まず、アガロースゲルとナラ白炭を活用したゲル電極を作成し、そこにメタン菌を生育させ、微生物燃料電池のカソード電極としての働きを確認することにした。アノード電極には、炭素フェルトを用い、アノードチャンバーには、グルコースをベースにした有機物の溶液を満たし、カソードチャンバー側には CO₂ を置換した。電圧測定から電流値を求め、時間を決めて、電力密度の測定をポテンショスタットで測定した。数サイクル後に、電極の微生物群集構造について、16S rRNA アンプリコンシーケンス解析を用いて明らかにした。また、アノード溶液は、グルコースだけでなく、牛舎排水を用いた場合にも、電流や電力がどの程度得られるかを確認した。

次に、3D プリントでメタン菌カソード電極を造形することを目的に、バイオインクを開発した。バイオインクに使用する電極材料として、ナラ白炭、杉白炭を用いて、メタン菌の活性について比較検討した。さらに、得られた結果をもとに、アルギン酸 Na、シリカをいれてゲルをつくり、メタン菌と電極材料を含むバイオインクを作成した。スクリューポンプ型のゲルプリントを用いて、3D プリントを好気条件下で実施し、得られた造形物を嫌気性条件下で培養し、培養過程でのメタン変換やメタン菌の増殖について、realtime PCR によって測定した。

さらに、同様のバイオインクを用いて、格子状の電極をデザイン作成し、微生物燃料電池のカソード側に設置した。アノード電極には、炭素フェルトを用い、アノードチャンバーには、グルコースをベースにした溶液を満たし、カソードチャンバー側には CO₂ を置換した。電圧測定から電流値を求め、時間を決めて電力密度の測定をポテンショスタットで測定した。

4. 研究成果

ナラ白炭を用いたセミウェットカソード電極で微生物燃料電池では、通常の炭素フェルトの電極に比較して、直接 CO₂ を電極に供給した場合に、高い電力密度を得ることができた。

ナラ白炭を用いたゲル電極では、運転期間に、メタンガスがコントロール(炭素フェルト電極)

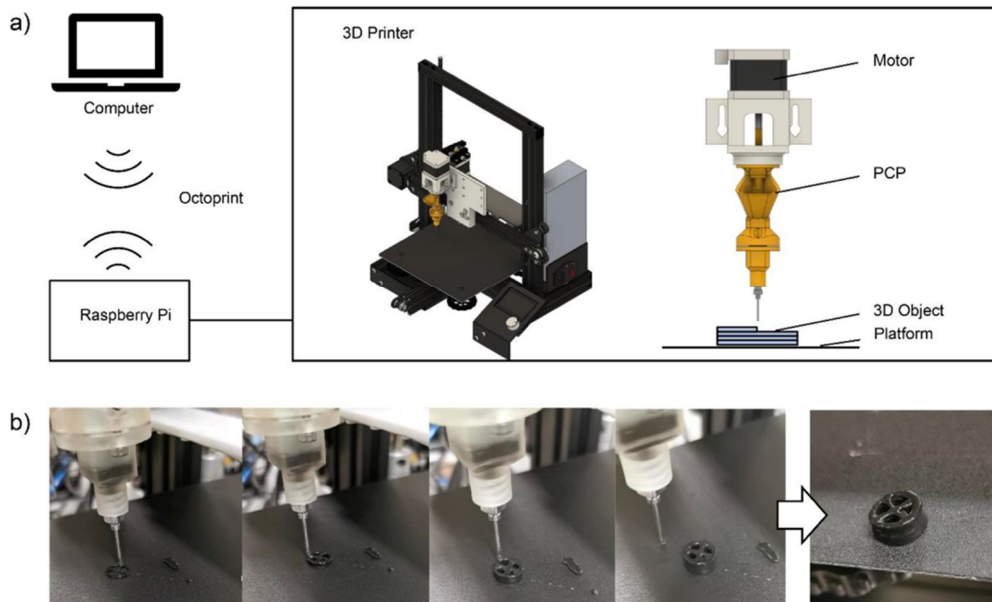


図1 3D ゲルプリントによるメタン菌カソード電極の作成の様子

に比較して、約 1.7 倍発生し、メタン菌量も 1.5 倍多く存在していることがわかった。電流値も 4 倍高かった。その原因として、アノード側での有機酸分解が異なっており、カソード側がゲル電極の方では、プロピオン酸が、炭素フェルト電極のカソード電極に比較して多く分解しており、このことが、カソード電極とアノード電極での微生物間の共生関係の違いによるものと考えられた。つまり、アノード側のプロピオン酸分解菌とカソード側の水素資化性メタン菌の共生関係が成立していたと考えられた。

アノード側では、有機物として牛舎排水を用いた実験も実施した結果、牛舎排水でも 5.5 mW/m^2 の最大電力密度を得ることができた。これまで $9 \mu\text{W}$ でセンサーが動かせるものがあることが報告されているが、この結果では、わずか 650 cm^3 のリアクターで $28 \mu\text{W}$ を得られることになり、さまざまな応用が可能であることが示唆された。

次に、3D プリントのためのバイオインクでは、電極材料には、 $45\text{-}100 \mu\text{m}$ のナラ白炭が望ましいことが明らかになった。これは、穴の大きさと水分保持能力が影響していると考えられ、単一な穴の杉白炭に比較して、ナラ白炭の方がメタン菌の活性を維持できることがわかった。さらに、これらを 3D ゲルプリントを用いて、好気条件下で造形し、 CO_2 と水素を供給したバイアル瓶で培養した結果、メタン菌の増殖とメタンガスの発生を確認できた。さらに、メタン菌の種構成としては、メタンガスが高く発生し始めるときには、*Methanobacterium* 属が優占し、特に、*Methanobacterium bryantii* が増加することが明らかになった。これより、本菌が Semi-wet 条件下での電極では、有効な菌種であることが示唆された。これらの結果は、世界で初めてメタン菌を 3D プリントし、その活性や増殖を確認したものとなった。

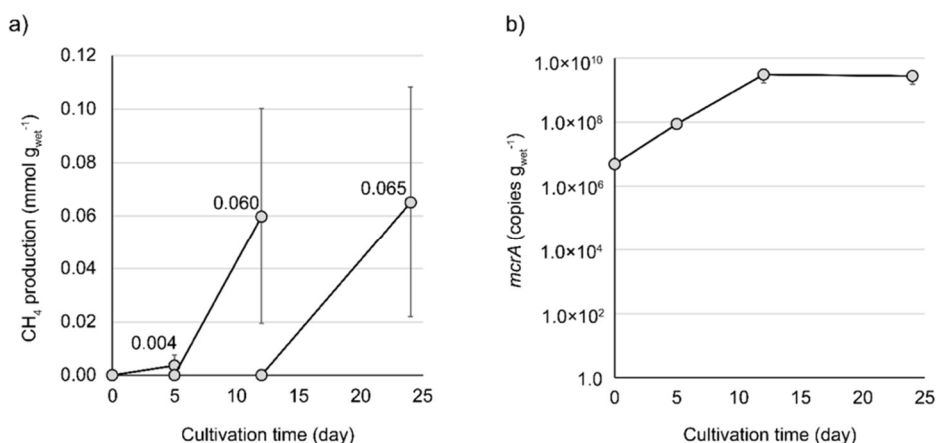


図2 3D ゲルプリント造形物からのメタン生成(a)とメタン菌の増殖(b)

さらに、同様のバイオインクを用いて格子状の電極を作成し、微生物燃料電池に設置し、カソード電極としての働きが可能なことを確認した結果、電流が流れ、最大電力密度は 1.38 mW/m^2 を得た。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Umetsu Masaki, Watanabe Yosuke, Ueno Masato, Kobayashi Tatsuya, Furukawa Hidemitsu, Tada Chika	4. 巻 308
2. 論文標題 3D Printed Methane Producing Electrodes for Microbial Fuel Cells Developed Using Biogel Ink Containing Live Methanogens and White Charcoal	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Macromolecular Materials and Engineering	6. 最初と最後の頁 2300215(1)-(7)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/mame.202300215	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Nakano, H., Nakayasu, Y., Umetsu, M. & Tada, C.	4. 巻 135(6)
2. 論文標題 Semi-wet methanogen cathode composed of oak white charcoal for developing sustainable microbial fuel cells	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Bioscience and Bioengineering	6. 最初と最後の頁 480-486
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jbiosc.2023.03.009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件/うち国際学会 9件）

1. 発表者名 Masato UENO, Yosuke WATANABE, Masaki UMETSU, Tatsuya KOBAYASHI, Hidemitsu FURUKAWA, Chika TADA
2. 発表標題 Three-dimensional printing of electrodes for methanogen-cathode microbial fuel cells
3. 学会等名 FEMS2023（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上野正人、小林竜也、渡邊洋輔、梅津将喜、古川英光、多田千佳
2. 発表標題 3Dゲルプリントで作成したメタン菌カソード電極を用いた微生物燃料電池
3. 学会等名 日本畜産環境学会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Masato UENO, Yosuke WATANABE, Masaki UMETSU, Tatsuya KOBAYASHI, Hidemitsu FURUKAWA, Chika TADA
2. 発表標題 Three-dimensional printing of electrodes for methanogen-cathode microbial fuel cells
3. 学会等名 FEMS2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroto Nakano, Masaki Umetsu, Yuta Nakayasu, Koji Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Chika Tada1
2. 発表標題 Livestock Wastewater Treatment and Power Generation Using a Semi-Wet, Biocathode Electrode Microbial Fuel Cell
3. 学会等名 FEMS2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroto NAKANO, Masaki UMETSU, Koji YOKOYAMA, Hideyuki TAKAHASHI, Chika TADA
2. 発表標題 Improving the Performance of Semi-Wet Biocathode Microbial Fuel Cells by Chemical Surface Treatment of the Anode Electrode
3. 学会等名 Water and Environment Technology Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H Nakano, Y Nakayasu, M Umetsu, C Tada
2. 発表標題 Production and microbial communityunder mesophilic anaerobic digestions which added various white charcoals,
3. 学会等名 International Water Association. Copenhagen. 2022/9/11-9/15 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Nakano, Masaki Umetsu, Koji Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Chika Tada
2. 発表標題 Effect of Chemical Surface Modification of Carbon Felt on Preventing Methanogen Adhesion
3. 学会等名 WET(Water and Environment Technology Conference), ポスター発表(2022/7/9-7/10, オンライン) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上野正人、中安祐太、仲野博斗、多田千佳
2. 発表標題 微生物燃料電池セミアウェットメタン生成カソード電極の開発を目的とした材料検討
3. 学会等名 日本畜産環境学会. オンライン. 2022-6 ポスターセッション
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masato UENO*, Yuta NAKAYASU**, Hiroto NAKANO*, Chika TADA*
2. 発表標題 Material Selection for Microbial Fuel Cell Semi-Wet Methanogen Cathode Electrodes
3. 学会等名 WET(Water and Environment Technology Conference), ポスター発表(2022/7/9-7/10, オンライン) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 仲野博斗、中安祐太、梅津将喜、多田千佳
2. 発表標題 微生物燃料電池のメタン菌カソード電極として利用する白炭種
3. 学会等名 日本畜産環境学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 仲野博斗、中安祐太、梅津将喜、多田千佳
2. 発表標題 白炭メタン菌カソード電極を用いた微生物燃料電池の開発
3. 学会等名 日本水環境学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Chika Tada, Masaki Umetsu, Hideyuki Takahashi
2. 発表標題 Improvement efficiency of the microbial fuel cell using the methanogen cathode electrode
3. 学会等名 MRM2021, Materials Research Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masaki Umetsu 1, Minfang Zhang 2, Atsuko Sekiguchi 2, Hideyuki Takahashi 1, * Chika Tada 3
2. 発表標題 Examination of a Carbon Nanotube-Dispersed Methanogen Culture Method for Producing Methanogen Biocathodes
3. 学会等名 MRM2021, Materials Research Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021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
研究 分担 者	横山 幸司 (Yokoyama Kouji) (00911158)	東北大学・環境科学研究科・助教 (11301)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究分担者	中安 祐太 (Nakayasu Yuta) (20827042)	東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教 (11301)	
研究分担者	梅津 将喜 (Umetsu Masaki) (30891387)	東北大学・環境科学研究科・助教 (11301)	
研究分担者	渡邊 洋輔 (Watanabe Yousuke) (30891527)	山形大学・有機材料システムフロンティアセンター・助教 (11501)	
研究分担者	古川 英光 (Furukawa Hidemitsu) (50282827)	山形大学・大学院理工学研究科・教授 (11501)	
研究分担者	張 民芳 (Chou Min hou) (60518330)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員 (82626)	
研究分担者	高橋 英志 (Takahashi Hideyuki) (90312652)	東北大学・環境科学研究科・教授 (11301)	
研究分担者	関口 貴子 (Sekiguchi Takako) (50738086)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員 (82626)	

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
---------	---------