

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：12301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656479

研究課題名(和文)高温廃液を利用するバイオ燃料電池の開発

研究課題名(英文)Development of a biofuel cell using high temperature waste water

研究代表者

中川 紳好(Nakagawa, Nobuyoshi)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：70217678

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文):申請者らの酵母エキス(YE)を用いる高温グルコース燃料電池では、酵母エキスに含まれる酵素が作用し、基質を酸化し、発電していることを明らかにした。また酵母エキスにはメディエータ成分も含まれており、外部メディエータの添加が無くとも電流が得られることが分かった。キトサンを用いてYEをカーボン粉体に固定化する、YE固定化電極を開発した。このYE固定化電極によって、グルコース水溶液の供給のみで発電するグルコース-空気燃料電池を作製した。YEを水溶液に添加する燃料電池に比べ、約3倍高い出力密度を得た。24時間発電時のグルコース消費量を基に計算した発電効率は0.3%であった。

研究成果の概要(英文):It was revealed that a sort of enzyme in Yast Extract (YE) catalyzed the glucose oxidation in the glucose-air fuel cell operated at the high temperatures. It was also clarified that YE solution contains a substance that act as a mediator. An electrode consists of carbon powder on which YE is fixed by using chitosan was developed for the fuel cell. The fuel cell generated power by supplying only a glucose solution without adding mediator and YE as fuel. A three times higher power density compared to that of the previous fuel cell using YE was obtained. Based on the glucose consumption during 24 h operation, the energy conversion efficiency was calculated to be 0.3 %.

研究分野：化学工学

キーワード：バイオ燃料電池 電極構造 酵素固定化

### 1. 研究開始当初の背景

酵母エキス水溶液系では、50℃～70℃の比較的高い温度で強い基質（グルコース）酸化活性を示し、グルコース-空気の燃料電池電圧として1.11Vというこれまでにない高電圧を生み出すことを発見した。(図1) これまで報告されているバイオ燃料電池の電圧は0.3～0.8V程度にとどまっており、1Vを超える高い電圧は世界のトップデータである。さらに電子伝達系にメディエーターを利用することで、高い出力を得られることが分かっている。この酵母エキス水溶液を利用し70℃程度の高温で発電する燃料電池では、高電圧による高出力が期待できる。

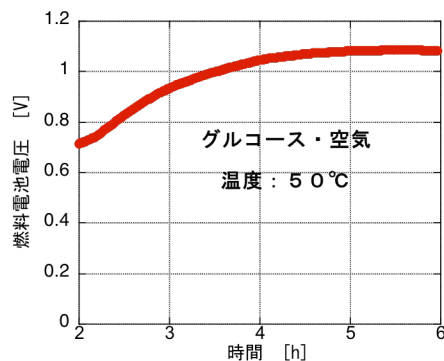


図1 酵母エキス水溶液を用いたグルコース・空気燃料電池の電圧特性

污水や食品工場からの排水処理には多くの場合微生物排水処理が施されている。これらはそのほとんどがエネルギー消費型のプロセスであるが、微生物による排水中の基質分解反応を、酸化・還元各電極反応を介してバイオ燃料電池を構成することによって電力回収が可能になる。現状のバイオ燃料電池では出力が非常に小さく、実用にはほど遠いが、高出力を発揮する微生物・酵素の選定と電子伝達系の速度向上などにより高出力化することで排水処理と電力併産を兼ねた排水処理プロセスの構築ができる可能性がある。

### 2. 研究の目的

酵母エキス水溶液を利用した高温高出力バイオ燃料電池を開発し、発酵プロセス廃液などの高温廃液からのエネルギー回収プロセスの開発を目指す。高温では基質の分解速度や電極反応速度の増大が期待され、さらに、高い電池電圧で高出力燃料電池を構成できる。

(1) 酵母エキス水溶液中での各操作因子の影響を調査し、高電圧が得られる発電機構を解明する。そして、(2) 電子伝達系の促進、電池構造および電極構造の調整により高出力化を図る。さらに、(3) 発電特性、燃料グルコースの転化率の定量により、発電出力および発電効率をもとめ、発酵工程の高温廃液からの電力回収プロセスへの適用を調査

することを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 発電機構の解明

カーボンを集電体として酵母エキス(YE)水溶液電極(基質水溶液燃料極)を構成し、Nafion117/白金担持カーボンからなる空気極と組み合わせた電池系を構築した。酵母エキスとしては主に日本薬品工業(株)製を使用し、緩衝溶液によってpHを7に揃えた。基質溶液の構成として、a. 酵母エキスのみ、b. 酵母エキス+グルコース、c. 酵母エキス+グルコース+メチレンブルー、のそれぞれについて溶質の濃度を種々変えた場合について、電極電圧と電流値との関係を調査した。これによって酵母エキスが持つ機能と、基質分解に対する微生物の関与の有無を調べた。

#### (2) 電子伝達系の促進、電極構造の調整

電極の集電面積の増大を目的として、高比表面積の集電基材としてカーボン微粒子の利用を検討した。また、YEの電極固定化を目的に固定化材を利用したYE固定化を検討した。固定化材として、ポリエチレングリコール、グルタルアルデヒド、TritonX-100、キトサン、アガロースを調査した。

YE固定化材としてキトサンを用い、カーボン、YE、キトサンとからなる電極材料組成の最適化と電極への担持量の影響を検討した。

#### (3) 発電特性の評価

キトサンを用いたYE固定化電極を有するグルコース-空気燃料電池を構成し、発電実験を行い、出力特性を調査した。また、グルコース燃料をフレッシュな溶液に置き換える繰り返し実験でYE固定化の状況を調べた。さらに、長時間発電を行い、グルコースの転化率を測定し、発電効率を算出した。

### 4. 研究成果

#### (1) 発電機構の解明

グルコースを添加せず、またメチレンブルーを外部メディエーターとして添加していない酵母エキス(YE)水溶液のみで比較的大きな電池電圧を発生し、また電流が得られることが分かった。図2に、YE水溶液のみを用いたときの電極電位と電流密度の関係を示す。電極電位はYE濃度に依存し、濃度が高いほど、より卑な電位を示した。各濃度で電流値も得られ、出力があったことから、YE水溶液には、電子供与体(還元体)が存在し、また電極までの電子伝達系が含まれていることが明らかになった。最近、YE水溶液中には還元性メディエーターとしてリボフラビンが含まれることが報告されている。このような成分が電極電位を決定し、また電流を発生させたと考えられる。

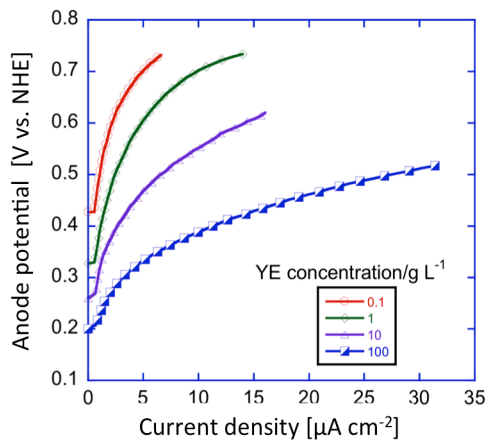


図 2 YE 濃度と電極電位の関係 (グルコース、外部メディエーターを含まず)

図 3 は YE 水溶液にグルコースを添加した時の電極電位の時間変化である。燃料極電位は測定開始直後からおおよそ一定の速度で、より卑な方向へ変化し、2 時間~4 時間後には  $-0.2 \text{ V vs. NHE}$  で一定値となった。電位の変化速度は温度の上昇と共に増大する傾向が見られた。溶液中でグルコースの酸化による還元体の生成が進み、その濃度が上昇すると共に電極電位が卑に変化したものと考えられる。溶液調整直後に測定しても、時間を経ずに直ぐに電位の変化が見られ、2~4 時間という短時間で一定値になったことから、グルコース分解は YE 中の酵素によって行われたものであると結論づけた。

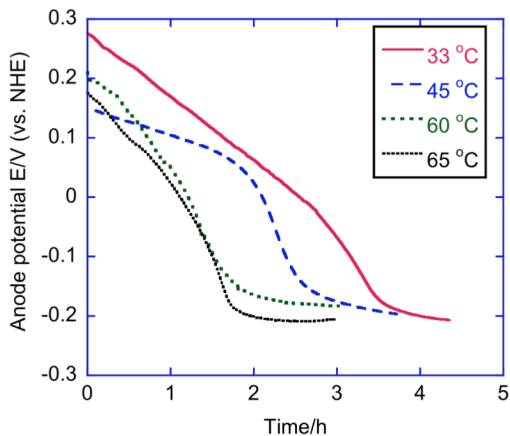


図 3 YE 水溶液の電極電位の時間変化 (グルコース、外部メディエーター含まず)

図 4 はグルコースを添加した YE 水溶液における燃料電池の発電特性である。燃料極電位が一定になった後では、電池の開放起電力がおおよそ  $1.0 \text{ V}$  という高い値が得られた。メチレンブルーを添加すると電池開放起電力は  $0.8 \text{ V}$  程度に下がったものの、電流密度が 4 倍程度増加し、出力密度が 5 倍にも増加した。このことから、電子伝達及び集電の促進が出力増大において鍵になることが示唆された。

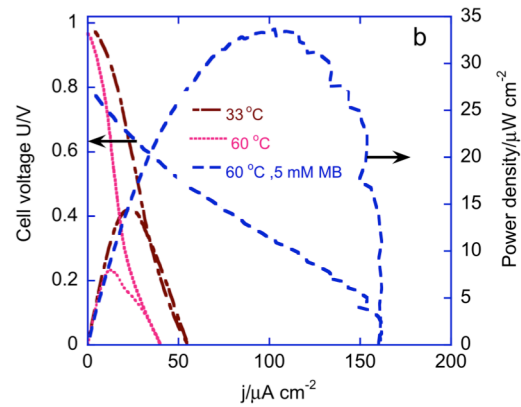


図 4 YE 水溶液をアノードとした燃料電池の電流-電圧、電流-出力曲線

## (2) 電子伝達系の促進、電極構造の調整

集電体のカーボンクロスにカーボンブラックを担持することで電極表面積の増大を図り、電子伝達系の促進を狙った。図 5 はカーボンブラック担持量と YE 電極の電極電位との関係である。カーボンブラックの担持で、アノード電位がより卑に移動し、また過電圧が減少することが分かった。担持量はおおよそ  $10 \text{ mg/cm}^2$  で頭打ちになることも分かった。

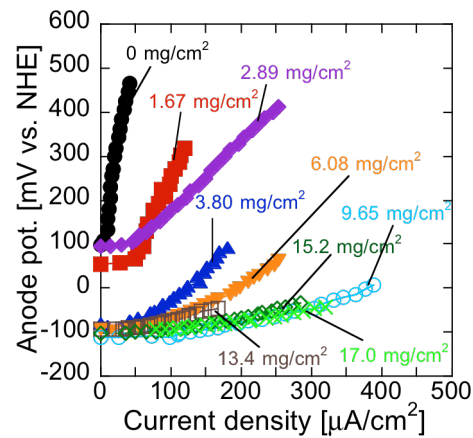


図 5 YE アノード特性におよぼすカーボンブラック担持量の影響

図 6 は YE の固定化剤として選んだ材料と YE アノード電極特性との関係である。グルタルアルデヒド (GA) が最も卑な開放電位を示したが、電流の増加と共に急激に過電圧が増加した。キトサンおよびアガロースが高い電流値でも過電圧の増加が低く、好ましい固定化剤であることが分かった。

キトサンを固定化剤に選び、カーボンブラックおよび YE との混合体としての最適組成を調査した。図 7 はキトサン添加割合が YE 電極特性におよぼす影響である。本結果から、 $25 \text{ wt}\%$  が最適値であることが分かった。

図 8 は最適化した組成での YE 電極剤 (カーボン+YE+キトサン) の担持量が YE 電極

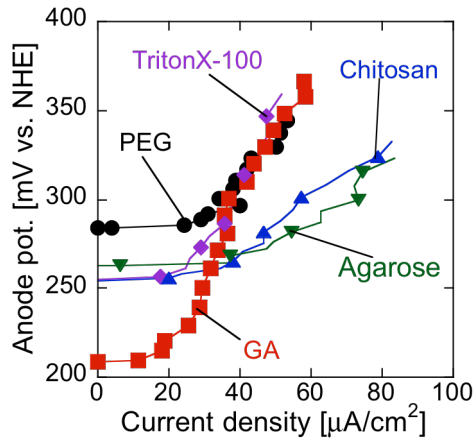


図6 各種固定化剤がYEアノード電極特性におよぼす影響

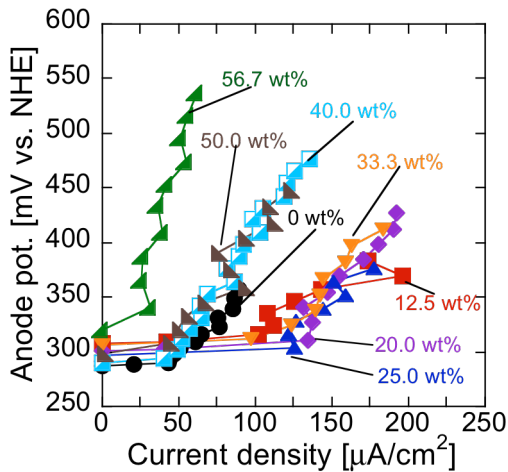


図7 YE電極特性におよぼすキトサン添加割合の影響

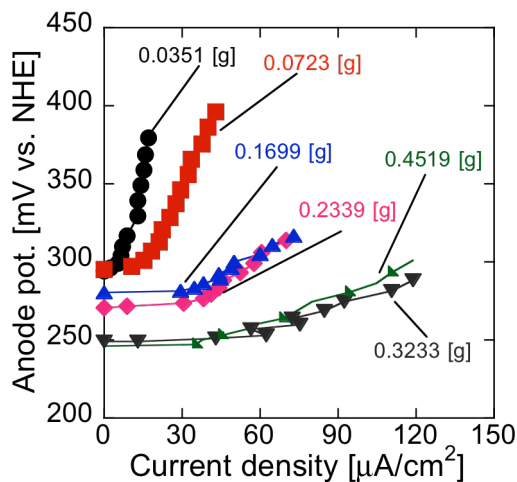


図8 YE固定化電極材料の担持量とYE電極特性との関係

特性におよぼす影響である。担持量の増加と共にYE電極特性は改善し、0.3g程度で頭打

ちになることが分かった。

### (3) 発電特性の評価

図9はキトサンをYE固定化材として用い、最適化した電極組成および添加量で作製したグルコース-空気燃料電池の電流-電圧および電流-出力の関係である。カーボン材としてカーボンブラックのみを用いた場合以外に、カーボンブラックとカーボンナノファイバーの混合物を用いた場合についても行った。後者では機械的な強度が強い電極層が得られ、長期安定性に優れると考えられる。図4のYE水溶液を用いた場合と比べ、開放起電力は0.5V程度に下がったものの、出力密度を約3倍に増大できた。外部メディエーターや酵素を供給することなく、グルコース水溶液のみを供給して発電できた。

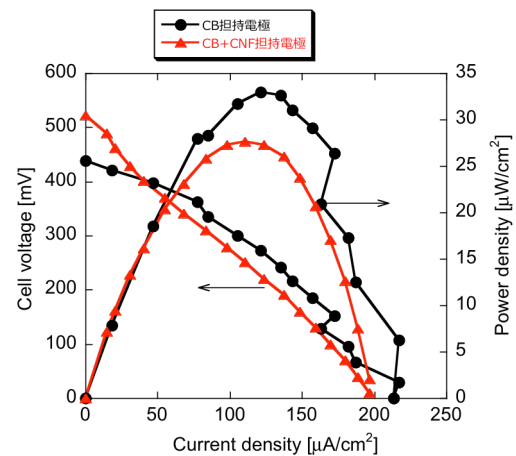


図9 YE固定化電極を用いたグルコース燃料電池の出力特性

図10はYE固定化電極を用いて行った、グルコース燃料をフレッシュなものに置き換える繰り返し実験の結果である。3回目まで低下が見られ約30%低下したが、4回目以降は一定となり、固定化されていることが確認できた。

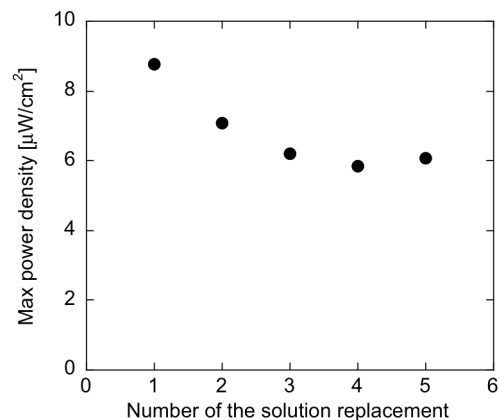


図10 YE固定化電極を用いたグルコース燃料電池におけるグルコース燃料の置換回数と燃料電池最大出力の関係

グルコース-空気燃料電池の24時間の長時

間発電実験を行い、溶液中のグルコースの濃度変化を測定した。グルコースの反応率は0.2であり、この結果を基に計算した発電効率は0.3%程度と算出された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

- ① E. T. Sayed, Y. Saito, T. Tsujiguchi, N. Nakagawa, Catalytic activity of yeast extract in biofuel cell, Journal of Bioscience and Bioengineering, 114 (2012) 521-525

〔学会発表〕(計4件)

- ① 笠原晃一、辻口拓也、中川紳好、酵母エキスをを用いたバイオ燃料電池の電極作製に関する研究、化学工学会横浜大会、2012年8月30日、横浜国立大学
- ② 井田文佳、辻口拓也、中川紳好、バイオ燃料電池における酵母エキス固定化法の研究、化学工学会横浜大会、2012年8月30日、横浜国立大学
- ③ 笠原晃一、石飛宏和、中川紳好、酵母エキスを触媒に用いたバイオ燃料電池の電極作製に関する研究、化学工学会第79年会、2014年3月20日、岐阜大学
- ④ 山森将太、石飛宏和、中川紳好、酵母エキスをを用いた高温型バイオ燃料電池の電極作製方法の研究、第17回化学工学会学生発表会八戸大会、2015年3月7日、八戸高専

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中川 紳好 (NAKAGAWA, Nobuyoshi)  
群馬大学・大学院理工学府・教授  
研究者番号：70217678

### (2) 研究分担者

辻口 拓也 (TSUJIGUCHI, Takuya)  
金沢大学・機械工学系・助教  
研究者番号：10510894