

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760644

研究課題名(和文) 微生物燃料電池技術を用いた酸化発酵による有用物質(食酢)と電力のコプロダクション

研究課題名(英文) Coproduction of useful material (vinegar) and electricity by application of microbial fuel cell technology

研究代表者

谷野 孝徳(Tanino, Takanori)

群馬大学・理工学研究院・助教

研究者番号：50467669

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：微生物燃料電池(MFC)技術を応用した酢酸と電力のコプロダクション技術を実証し、バイオフィルムの形成が酢酸生産速度、最大電流密度、最大出力の向上に重要であることを明らかとした。アノードとして用いるカーボン材料と酢酸菌の親和性の向上を可能とするプラズマジェットを用いた表面修飾法を検討し、二酸化炭素とアルゴンの混合ガスを用いたプラズマジェットが効果的であることを明らかとした。パッキングベッド型MFCリアクターの構築に重要となる知見の集積を行い、アノードとして用いる炭素材料の種類・形状に加えカラム内の集電板の構造の検討も重要であることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：The coproduction of acetic acid and electricity by applying MFC technology was successfully demonstrated. Formation of acetic acid bacteria biofilm on anode surface was important to increase acetic acid productivity, maximum current and power densities. A modification technology of carbon material surface to improve the affinity between acetic acid bacteria and carbon surface using plasma jet was investigated. It was shown that the exposure of plasma jet using mixture gas of carbon dioxide and argon was the most effective to improve the affinity. The accumulation of knowledge to construct packed bed reactor style MFC setup was carried out. In addition to the kind and form of carbon material using anode, the design of current collector was also important to generate large current.

研究分野：プロセス工学

科研費の分科・細目：生物機能・バイオプロセス

キーワード：コプロダクション 発酵 微生物燃料電池 酢酸 電力 プラズマジェット リアクター

1. 研究開始当初の背景

バイオマスが有する化学エネルギーを生物化学的変換により直接電気エネルギーへ変換する微生物燃料電池 (Microbial Fuel Cell:MFC)技術は、次世代型バイオエネルギー回収プロセスとして期待されている。研究開始当時までに報告されている MFC 応用研究は、モバイル機器用の小型高出力電源としての利用を目指した研究、または廃水処理との融合による電力生産と汚泥の低減化を目指した研究の二種に大別できる。いずれの研究においても、微生物によりバイオマスを CO₂ まで完全に生物化学的に変換 (酸化・分解) することで、MFC の小型化・汚泥の低減化を目指している。微生物によるバイオマスの生物化学的変換は、バイオマスの不完全酸化で大量に蓄積する有用中間代謝産物を生産する酸化発酵として、現在の産業プロセスにおいて食品などの有用物質生産プロセスに広く用いられている。酸化発酵プロセスに MFC の原理を応用すれば、バイオマスの生物化学的変換過程から物質生産と競合すること無く、発酵熱となっていた今まで未利用のエネルギーを電気エネルギーとして回収でき、発酵槽の冷却エネルギーも低減できるため発酵プロセスの省エネルギー化が可能となる。しかしながら、MFC の応用分野として物質生産プロセスと組み合わせることにより有用物質と電力の併産 (コプロダクション) を試みようといった研究は現在までに報告されていない。様々な酸化発酵により全世界で年間に生産される有用物質は莫大な量に及び、これに MFC 技術を導入することで多量の電力を生産可能であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では MFC 技術を応用した酸化発酵による有用物質と電力のコプロダクションという新たな概念の創出を目指し、その最初の試みとして酢酸菌を用いた酸化発酵である酢酸発酵による食酢と電力のコプロダクションの実証と基盤技術の開発を行う。酢酸発酵は酢酸菌細胞表面に存在するアルコールデヒドロゲナーゼ、アルデヒドデヒドロゲナーゼにより触媒される酸化反応により、エタノールをアセトアルデヒドを経て酢酸へと酸化する。反応に関与する2つの酵素はエタノールの酸化で生じる電子の受容体として共にピロロキノリンキノン(PQQ)を補酵素として必要とし、電子は PQQ に授受された後、電子伝達系を経て最終電子受容体である酸素へと供与される。この酢酸発酵に MFC 技術を応用し、エタノールの酸化と酸素の還元を空間的に隔て、エタノールの酸化過程で PQQ に授受された電子を酸素ではなく電極へと供与し、外部回路を経た後に酸素へと供与させることで電力を生産する。本申請では酢酸と電力のコプロダクションを実証し、酢酸と電力の生産性を向上させ産業応用へとつなげるべく検討を行う。

3. 研究の方法

(1) 酢酸発酵を行う負極側への正極側からの異物の混入の恐れがなく、正極反応に特別な試薬を必要としない空気正極型 MFC が食酢生産に適した MFC 構造であると考え、空気正極型 MFC 構造を応用した食酢と電力のコプロダクションの実証を行った。負極槽内での酢酸発酵とその際の電力生産の測定、ならびに発酵前後の電池性能を開回路電圧、最大電流密度、最大出力を指標に発酵特性を評価した。また繰り返し発酵を実施することでアノード表面へバイオフィーム形成をさせ、バイオフィームがこれらに及ぼす影響についても評価した。

(2) 本研究では MFC の電極素材として集電効率が高いとされ、発酵の進展に伴い pH の低下する酢酸発酵液中においても生産された食酢中への重金属イオン溶出が懸念されることのないカーボン素材を電極材料として採用している。カーボン電極表面の化学的性質が微生物から電極への電子の授受ならびに電極表面への微生物のバイオフィーム形成に影響をおよぼすことが報告されており、本研究では PQQ ならびに酢酸菌とカーボン材料の親和性の向上を目的として様々なガス種のプラズマジェットを用いカーボン電極表面への官能基付加による修飾を実施し、三電極法を用い PQQ との間での電子の授受についてサイクリックボルタンメトリー (CV)により評価を行った。

また構成材料の検討として MFC で一般的に用いられるが高価なナフィオン膜の代替えとなる膜素材の検討を実施した。

(3) 出力電圧を大きくするためには多数の MFC 構造を集約し電極を直列に接続する事が必要となることを考慮し、パックドベッドリアクター形式の MFC リアクターシステムの構築を実施した。カラム内に充填しアノードとして用いるカーボン材料として種々の形態の材料ならびにアノード集電板の構造を検討した。

4. 研究成果

(1) 酢酸菌 *Acetobacter aceti* を 0.5%のエタノールを含む試験用発酵培地に懸濁し MFC アノード槽に投入後密閉することで嫌気条件とし、電極間は抵抗を介して接続することで酢酸発酵と電力生産を行った。Fig. 1(a) に示すようにエタノールの減少に伴う酢酸の生産が確認され嫌気条件下の MFC アノード槽内という特殊な環境内でも酢酸発酵が可能であることが明らかとなった。発酵 14 日後までの酢酸生産速度は 1.23 mmol/(L day)、エタノール減少量に対する酢酸収率 (対エタノール酢酸収率) は 73.1%であり、これは好気条件下において 2%のエタノールを含む同試験用発酵培地を用いエタノールが完全に消

費される 4 日間までの酢酸生産速度 74.6 mmol/(L day)、対エタノール酢酸収率 75.8%と比較して、酢酸生産速度は非常に遅いものの対エタノール収率はほぼ同等の値であり MFC アノード槽内という特殊な環境下での酢酸発酵は対エタノール酢酸収率に影響を及ぼさないことが明らかとなった。また Fig. 1(b) に示すように酢酸発酵中にセル電圧は維持されており、酢酸発酵中に電力も生産されていることが確認された。以上の結果より酢酸と電力のコプロダクションが可能であることが実際に示された。

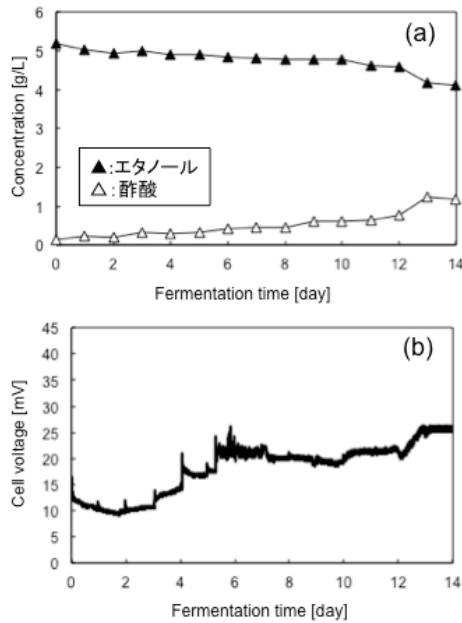
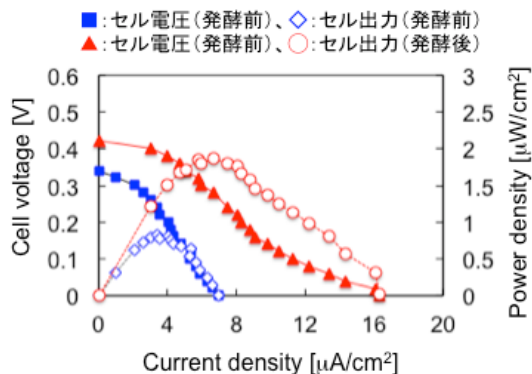


Fig. 1 酢酸発酵-電力生産中の(a)酢酸とエタノール濃度、(b)セル電圧の経時変化

発酵開始前に電流-電圧測定を行った結果、最大電流密度は $6.98 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、最大出力は $0.818 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった(Fig. 2)。14 日間の酢酸発酵を行った後に起電力を測定したところ



0.420 V と発酵前に比べ上昇しており、電流-電圧測定を行った結果も最大電流密度は $16.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、最大出力は $1.87 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ とそれぞれ発酵前に比べ上昇が確認された。

Fig. 2 発酵前後の電池性能

この電池性能の向上は酢酸発酵の進展によ

り系中のプロトン濃度が上昇し、プロトン交換膜を通過しカソード表面に達しやすくなったことと、アノード表面に酢酸菌が固定化され電子の受け渡しが用意になったため電池の内部抵抗が軽減されたためであると推測された。

発酵後に電池性能の向上が確認されたことから、初回の発酵 (1 バッチ目) 後、繰り返し発酵を 2 回連続で行った (2 バッチ目、3 バッチ目)。2 バッチ目の発酵 14 日後までの酢酸生産速度は $3.07 \text{ mmol}/(\text{L day})$ 、対エタノール酢酸収率は 89.9%であり、1 バッチ目に比べそれぞれ向上が確認された。3 バッチ目の発酵 14 日後までの酢酸生産速度は $3.36 \text{ mmol}/(\text{L day})$ 、対エタノール酢酸収率は 73.2%であり、酢酸生産速度は 2 バッチ目に比べそれぞれ向上が確認された一方で、対エタノール酢酸収率は 1 バッチ目と同等であった。2 バッチ目、3 バッチ目それぞれ酢酸発酵中に電圧は維持されており、繰り返し発行中も酢酸と電力のコプロダクションが行っていたことを確認した。

2 バッチ目の発酵前における電池性能はそれぞれ起電力 0.460 V、最大電流密度は $12.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、最大出力は $1.56 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ であり、最大電流密度、最大出力は 1 バッチ目の発酵前の約 2 倍の値となり、起電力は 1 バッチ目発酵後よりもさらに向上が確認された。2 バッチ目の発酵後における電池性能はそれぞれ起電力 0.500 V、最大電流密度は $19.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、最大出力は $2.47 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ であり、1 バッチ目と同様に発酵後に電池性能の向上が確認された。この際アノード電極表面にうっすらとではあるが酢酸菌バイオフィームが形成されており、アノード表面へのバイオフィームの形成が酢酸生産・電力性能の向上に重要であることが確認された。しかしながら、3 バッチ目においては発酵前に起電力は 0.521 V と本実験において最大値を示したが発酵後には低下が確認され、最大電流密度、最大出力共に発酵前後共に 2 バッチ目の発酵後には及ばない結果となった。これは長期間の発酵・電力生産により菌体活性が低下したためだと考えられる。

(2)プラズマジェットを形成するための電極構造、ならびに希ガス単体に加え他のガス種を混合した気体を用いたプラズマジェットの形成条件を検討し確定した。これを用いカーボン材料表面にプラズマジェットを照射することでカーボン材料表面の修飾を行い CV により評価を行った。アルゴンを用いたプラズマジェットの照射により、酸化電流ピークと還元電流ピークがそれぞれ検出される電位間の電位差が小さくなり PQQ とカーボン材料との親和性が向上していることが明らかとなり、電流値も大きく向上することが明らかとなった (Fig. 3)。

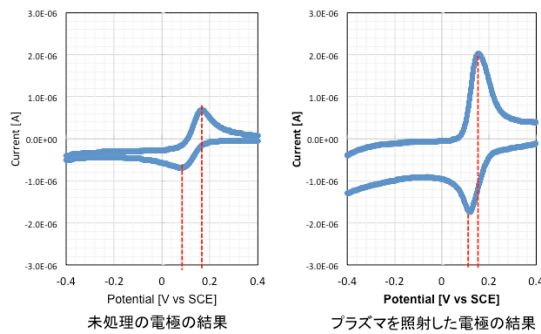


Fig. 3 プラズマジェット照射がPQQを用いたCVに及ぼす結果

アルゴンに窒素、水素、二酸化炭素を混合したガスを用いたプラズマジェットを用いた同様の評価を行った。窒素、水素を混合したガスを用いたプラズマジェットを照射した場合には、アルゴン単体をガスとして用いた場合に比べ電流値の減少が確認され、これらのガスの混合はカーボン材料表面の修飾には適さないことが明らかとなった。一方で二酸化炭素を混合したガスを用いたプラズマジェットの照射では、アルゴン単体をガスとして用いた場合に比べ電流値の増加が確認された。二酸化炭素量を増加させるほど電流値は大きくなり、プラズマジェットの形成が確認できる最大の混合率であるアルゴン 5 l/min+二酸化炭素 0.25 l/minにおいて電流値が最大となった。プラズマジェットによるカーボン電極の修飾には二酸化炭素を混合したガスが有効であることを明らかとした。

また、膜素材の検討としてMFCで一般的に用いられるナフィオン膜に比べ安価で食品生産分野での使用実績を有する一価陽イオン交換膜ネオセプタ膜の検討を行った。ネオセプタ膜は、MFCに組み込んだ際にナフィオン膜に比べ内部抵抗が上昇してしまうものの、酢酸と電力のコプロダクションを目的としたMFCの膜素材として利用できることを確認した。

(3)アノードとして用いるカーボン材料としてカーボクロス、活性炭の検討を実施した。カーボクロスを用いた場合、単純にカラム内のカーボクロス充填率を上昇させただけでは35%以上では電流値が一定の頭打ちとなった。長期間の発酵でのカーボクロス上へのバイオフィルムの形成も不均一であり、カーボクロスの表面積を十分に有効活用できないことが明らかとなり、これはカラム内の流れの中でカーボクロスが密着し固液界面を十分に形成できなかった事が原因と考えられる。一方で活性炭を用いた場合では、4週間の発酵後には活性炭上への酢酸菌バイオフィルムの形成がカーボクロスに比べ発達が確認された。しかしながら大きな電流値は得られなかった。この原因として活性炭粒子と集電板の接触が不十分であり、酢酸菌から発生した電子の移動が不十分で

ある事が考えられる。アノードとして用いる炭素材料の種類・形状の検討に加え、カラム内の集電板形状の検討も大きな電流値を得るためには重要であることが示唆された。

以上の成果より、酢酸と電力のコプロダクションの実証ならびにその初歩的な特性の解明に加え、MFC電極材料として用いるカーボン材料の修飾技術ならびにリアクターの開発における重要な知見の集積に成功し、本技術を実用化につなげるための足がかりとなる基盤的技術の創出に成功した。

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 1 件)

- ① Tanino T., Nara Y., Tsujiguchi T., Ohshima T. “Coproduction of acetic acid and electricity by application of microbial fuel cell technology to vinegar fermentation”, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 査読有、Vol. 116, 2013, 219-223

[学会発表] (計 3 件)

- ① 谷野孝徳、「微生物燃料電池技術の応用による食酢と電力のコプロダクションを目指した基礎的検討」、日本食品工学会第13回年次大会、2012.8.9、北海道大学(北海道)
- ② 谷野孝徳、「微生物燃料電池技術を応用した食酢と電力の併産技術の開発」、化学工学会第44回秋季大会、2012.9.19、東北大学(宮城県)
- ③ 谷野孝徳、「酢酸発酵への微生物燃料電池技術の応用による食酢と電力の併産技術の開発」、第64回日本生物工学会(創立90周年記念大会)、2012.10.26、神戸国際会議場(兵庫県)

[図書] (計 1 件)

- Tanino T. (Editor: Angelo Basile), Nova Science Publishers, Inc., “Chemical Properties, Production and Applications (Chapter 8: Coproduction of vinegar and electricity by application of microbial fuel cell technology to acetic acid fermentation)”, 2013, 201(177-188)

6. 研究組織

(1)研究代表者

谷野 孝徳 (TANINO TAKANORI)
群馬大学・理工学研究院・助教
研究者番号：50467669

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者 ()

研究者番号：