

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：56301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410210

研究課題名(和文) 燃料を同時生成する光バイオ燃料電池開発の基礎研究

研究課題名(英文) Fundamental study on the development of photo-biofuel cells producing fuels during the discharge

研究代表者

矢野 潤 (Yano, Jun)

新居浜工業高等専門学校・数理科・教授

研究者番号：10200552

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：電気化学的酸化によるNADHのNAD⁺への円滑な変換は、代替エネルギー源として期待されている酵素バイオ燃料電池の電流密度の向上の鍵となる過程の一つであるが、NADHの電気化学的酸化は過電圧が極めて大きく生じにくい。そこで本研究では、その円滑な変換を、フラビン類をレドックスメディエーターとして用い光照射することによって行なうことを試みた。その結果、フラビン類にリボフラビンやフラビンモノヌクレオチドなどを用いることによって、NADHのNAD⁺への円滑な変換による光ガルバニ電池の構築に成功した。さらに、その電池性能、電池反応、酵素バイオ燃料電池への応用などについても有用な知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Enzymatic biofuel cells are expected to be alternative energy sources in the future. Although the electrochemical conversion of NADH to NAD⁺ is a key process for enzymatic biofuel cells in order to obtain a greater output for practical use, the direct electro-oxidation of NADH requires an extremely high overpotential, in other words the electrochemical conversion barely takes place. In this study, to promote this electrochemical conversion, an indirect electrochemical oxidation was tried with the assistance of both light irradiation and flavins as redox mediators. Using riboflavin or flavinmononucleotide as a redox mediator, the indirect electrochemical oxidation smoothly took place and was utilized as a photogalvanic cell. In addition, several significant results were obtained about the performance, the cell reactions, and the fabrication of enzymatic biofuel cells.

研究分野：電気化学

キーワード：光ガルバニ電池 NADHモデル化合物 フラビン類 NADH

1. 研究開始当初の背景

(1) 酵素バイオ燃料電池における NADH 酸化
 酵素バイオ燃料電池は、酵素というソフトな触媒を用いるため、1) 白金などの高価な触媒を必要としない、2) セル形状を単純にできる、3) 常温で作動できる、4) 小型化できる、5) 環境負荷を低減できる、6) 多様なバイオ燃料をエネルギー源とできる、などの利点があるため、次世代の代替エネルギー源として期待されている。しかしながら、実用化に向けては電流密度の向上が必要である。電流密度向上させるために最も有力な方法の一つは、NADH の NAD^+ への電気化学的変換を円滑に行なわせることであるが、この電気化学的変換の過電圧は極めて大きく、この変換は生じにくい。

(2) 色素増感半導体電極による NADH の酸化
 Gustらは、色素修飾させた半導体電極を用いた太陽光バイオ燃料電池を作製した。彼らは、光励起させた半導体電極によって、NADH の NAD^+ への電気化学的変換を行なわせることに成功している。しかしながらこの場合、半導体電極表面に照射された光のみしか利用できない。

(3) レドックス・メディエーターを用いた NADH の酸化
 レドックス・メディエーターを用いて NADH を酸化する試みは、多様な化合物を用いた報告例があるが、その酸化の速度は充分でなく、電池などで電流を取り出す試みはほとんど行なわれていない。

2. 研究の目的

本研究では、レドックス・メディエーターの機能が期待できるフラビン類を共存させて、光照射させることによって、NADH の NAD^+ への電気化学的変換を行なわせることを試みた。この手法を用いると、照射光は電解質溶液全体で利用できるうえ、電気化学的変換が光ガルバニ電池として機能できる。また酵素反応に必要な不可欠である NAD^+ を生成する電池となるため、酵素バイオ燃料電池に連動させ、出力電流密度を向上させることができる。さらに、陰極反応に水素イオンの還元反応を適用すれば、電池の放電時に燃料である水素ガスを得ることもできる。

3. 研究の方法

(1) レドックス・メディエーターとして有望なフラビン類の探索
 酸化還元の高可逆性が高く、その酸化還元電位が NADH のそれに近いフラビン類が、レドックス・メディエーターとして効果的に機能するはずである。このことを考慮し、いくつかのフラビン類についてそのサイクリックボルタモグラム(電流-電位曲線)を測定した。

(2) NADH モデル化合物を用いた光ガルバニ電

池の構築

酸化還元反応の詳細や反応メカニズムを知るために、NADH ではなく、より化学構造が簡単なモデル化合物として、1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド (BNAH) を用いた。そしてレドックス・メディエーターとしてフラビン類を共存させ、光照射させて電流が得られるかどうかを調べた。

(3) 光ガルバニ電池の特性評価
 出力電池電流と電圧の関係を調べ、出力特性を評価した。また、BNAH の濃度が電池電流に与える影響についても検討を加えた。

(4) 電池反応の検討
 放電電流量と BNAH の減少量の関係および放電時のフラビン類濃度を測定し、BNAH の電気化学的変換が定量的に行なわれ、フラビン類がレドックス・メディエーターとして働いているかどうかを調べた。

電池電流の照射光の波長依存性を光源にカットオフフィルタを装着することによって調べ、電池反応の進行にはどの物質の光励起が必要不可欠であるかを把握した。次に、電池電流による電流量と BNAH の濃度減少の関係、フラビン類濃度の時間による変化を測定し、光励起に引き続いて生起する電池反応のメカニズムについて検討を行った。

(5) NADH / フラビン類の光ガルバニ電池の構築と性能評価
 モデル化合物の代わりに実際の NADH を用いて、水溶液系で光ガルバニ電池が作動するかどうかを確認し、性能の評価を行った。

4. 研究成果

(1) レドックス・メディエーターとして有望なフラビン類の探索

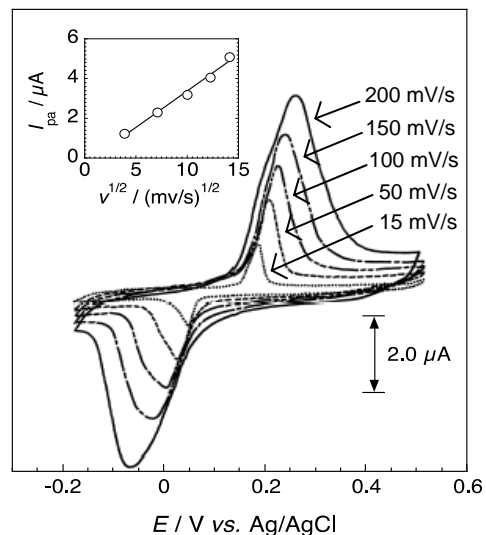


図1 フラビンモノヌクレオチドのサイクリックボルタモグラム

図1にフラビン類の一つであるフラビンモノヌクレオチドのサイクリックボルタモグラムを示す。酸化還元電位がNADHに近く酸化電流ピークと還元電流ピークはほぼ同等である可逆的な波形が得られた。このようにして、レドックス・メディエーターとして最適なフラビン類として、リポフラビン(RF)、フラビンモノヌクレオチド(FMN)、フラビンアデニンヌクレオチド(FAD)を選別することができた。

(2) NADHモデル化合物を用いた光ガルバニ電池の構築

白金板を陽極とした陽極室をBNAHとRFを含むジメチルスルホキシド(DMSO)の電解質溶液で、白金黒付き白金板を陰極とした陰極室を $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の硫酸水溶液で満たし、陽極室を150Wのタングステンランプで照射した。得られた電流の経時変化を図2に示す。明瞭な電池電流が観測され、光照射を中止すると電流は減少した(a, b)。なお、メディエーターであるRFがない場合、残余電流のみしか観測されなかった(c)。

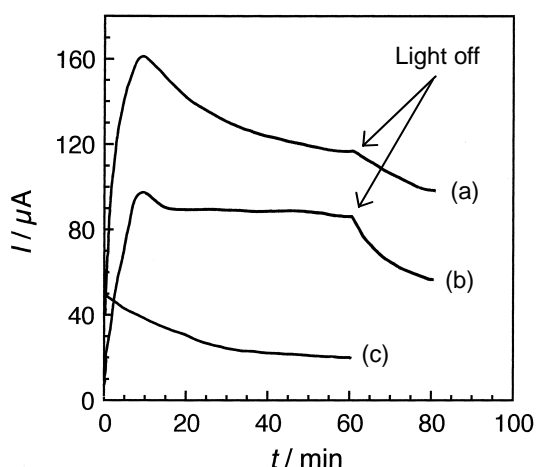


図2 電池電流の経時変化 ([BNAH] = 10 mM/DMSO, [RF] = 1(a), 0.5(b), and 0 mM (c)).

(3) 光ガルバニ電池の特性評価

いくつかの異なる負荷(電気抵抗)を接続し出力電池電流と電圧の関係調べた結果、この光ガルバニ電池について、短絡電流が $290\mu\text{A}$ 、開回路電圧が 0.86V 、最大出力が $80\mu\text{W}$ であることが分った。また、電池電流はBNAH濃度([BNAH])とともに増加したが、 2mM 以上ではほぼ一定値($134\mu\text{A}$)となった。

(4) 電池反応の検討

電池放電時の通電量とBNAHの減少量の間には電流効率がほぼ100%の明瞭な比例関係が見られた。他方、RF濃度はほとんど一定であった。これらのことから、BNAHの電気化学的変換において、RFがレドックス・メディエーターとして機能していることが確認できた。

カットオフ波長がそれぞれ320、445、545、605 nmのガラスフィルタを光源に装着させて光ガルバニ電池の電池電流を測定したところ、320nmと445nm以下の波長がカットオフされても得られた電池電流にほとんど変化は見られなかった。他方、545nmと605 nm以下の波長がカットオフされた場合、電池電流はほとんど観測されなかった。BNAHとRFの最大吸収波長がそれぞれ354、450nmであったことから、電池反応が生じるためにはRFの光励起が必要不可欠であることが分った。

光照射後のRF濃度の時間依存性は単純な指数関数的依存ではなく、S字型の依存となったこと、その依存は反応温度にほとんど影響されなかったこと、光照射を中止しても電池電流は急激に減少せず緩やかに低下していったことから、電池反応は光励起されたRFがBNAHと反応しラジカル連鎖反応で進行することが強く示唆された。

(5) NADH/フラビン類の光ガルバニ電池の構築と性能評価

モデル化合物の代わりに実際のNADHを用いて、水溶液系で光ガルバニ電池が作動するかどうかを調べた。なお水への溶解度を考慮してフラビン類にはフラビンモノヌクレオチド(FMN)を用いた。その結果、非水系のBNAH/RFの光ガルバニ電池と同様に、図3に示すように、この場合も電池電流が得られ、光ガルバニ電池として作動することを確認できた。ただし、電流の経時変化は図2と比べると緩やかであり、電池反応も異なることが分った。実際のNADHについても光ガルバニ電池が機能することは、酵素バイオ燃料電池に直結させることができることを意味する。今後は、実際に酵素とバイオ燃料を共存させた酵素バイオ燃料電池への展開を図りたい。

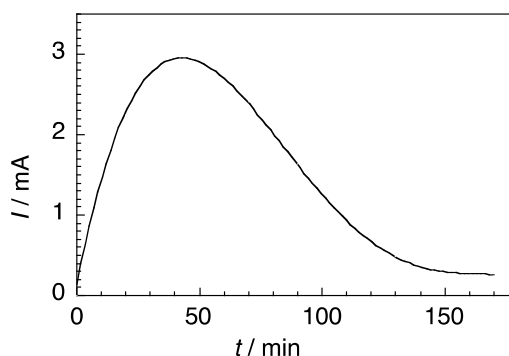


図3 電池電流の経時変化 ([NADH] = 2mM, [FMN] = mM、電解質溶液: pH7のMcllvaine緩衝溶液)

<引用文献>

P. J. Elving, W. T. Bresnahan, J. Moiroux, Z. Samec, NAD/NADH as a model redox system: Mechanism, mediation,

modification by the environment, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **9**, 365-378 (1982).

L. de la Garza, G. Jeong, P. A. Liddell, T. Sotomura, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, Enzyme-based photoelectron-chemical biofuel cell, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 10252-10260 (2003).

A. Brune, G. Jeong, P. A. Liddell, T. Sotomura, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, Porphyrin-sensitized nanoparticulate TiO₂ as the photoanode of a hybrid photoelectrochemical biofuel cell, *Langmuir* **20**, 8366-8371 (2004).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Jun Yano and Akira Kitani, Photo-assisted flavin mediated electro-oxidation, *J. Electroanal. Chem.*, 査読有, 印刷中, 2017.

〔学会発表〕(計 7 件)

Jun Yano, Kenta Suzuki, Chikara Tsutsumi, Michiaki Mabuchi, and Nobuki Hayase, Photo-assisted flavin mediated electro-oxidation of NADH and the photogalvanic cell, 8th International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (AMN 8), February 13, 2017, Queenstown (New Zealand)

鈴木健太, 早瀬伸樹, 堤主計, 間淵通昭, 矢野潤, 電子メディエーターにフラビン類を用いた NADH の光ガルバニ電池, 化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会, 2017 年 1 月 17 日, 北海道大学工学部 (北海道札幌市)

矢野潤, 木谷 皓, NADH モデル化合物とフラビン補酵素を用いた光ガルバニ電池の電池反応機構, 日本分析化学会第 65 年会, 2016 年 9 月 14 日, 北海道大学工学部 (北海道札幌市)

Jun Yano and Akira Kitani, Flavin mediated electro-oxidation of 1,4-dihydronicotinamides using photogalvanic cell, The 228nd Meeting of The Electrochemical Society, October 13, 2015, Phoenix, Arizona (U.S.A.)

矢野潤, 木谷 皓, 1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミドとフラビン補酵素を用いた光ガルバニ電池, 第 74 回分析化学討論会, 2015 年 5 月 24 日, 山梨大学甲府キャンパス (山梨県甲府市)

矢野潤, 木谷 皓, NADH モデル化合物と電子メディエーターにフラビン類を用いた光ガルバニ電池, 平成 26 年度化学系学協会東北大会, 2014 年 9 月 20 日, 山形大学工学部 (山形県米沢市)

矢野潤, 木谷 皓, NADH とフラビン補酵素を用いた光ガルバニ電池の基礎的研究, 第 74 回分析化学討論会, 2014 年 5 月 24 日, 日本大学工学部 (福島県郡山市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢野 潤 (YANO, Jun)

新居浜工業高等専門学校・数理科・教授

研究者番号: 10200552

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

木谷 皓 (KITANI, Akira)