

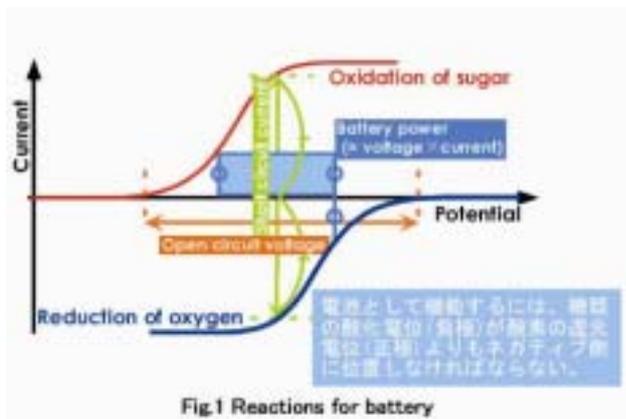
1. 緒言

電池の歴史は非常に長く、1800年にボルタが電池を発明してから200年以上もの年月を我々人類と共にしている。我々が現在使用している電池は大きく分けて2つに分類され、1つはマンガン乾電池、アルカリ乾電池に代表される1次電池、もう1つは鉛蓄電池、リチウムイオン電池、ニッケルカドミウム電池に代表される充放電可能な2次電池である。さらにこれら1次電池、2次電池の他に近年注目を集めている電池が燃料電池である。この燃料電池の歴史は意外と古く、1801年にイギリスのデービーが燃料電池の原理を提唱したことから始まる。その後、1960年にNASAの宇宙船ジェミニ・アポロの動力源として初めて水素-酸素燃料電池が使用されたが、その後は我々の生活に根付くような使用はされていなかった。しかし近年、燃料電池の開発は進み、燃料電池自動車、モバイルの電源等の開発が盛んに行われている。燃料電池を電源として使用するノートパソコンや携帯電話の発売も予定されており、我々の生活に燃料電池が根付くのも時間の問題であろう。

この燃料電池の利点は、化石燃料に比べエネルギー変換効率が大きい点、有害物質の発生が非常に低くクリーンである点、室温で動作する点、振動や騒音が小さい点、発電する際の熱をも利用できる点、微小な電池から家庭用発電用電池に到るまで大きさが自由にえられる点等が挙げられ、これらの長所を生かした小型燃料電池を作成することを目標として実験を行った。燃料電池用の燃料として一般に知られている水素やメタノールを用いた燃料電池は、現在実用化されるどころまで研究開発が進んでいるが、本研究では新しい燃料源として糖を考えた。人をはじめ多くの生体系が生体内で糖類を二酸化炭素まで酸化すると共に、空気中の酸素を水に還元することによってエネルギーを得ていることに着目し、自然界に多く存在する糖類と、大気中に無限に存在する酸素を燃料源とした新規燃料電池の開発を目的とした。

2. 糖 - 空気燃料電池の概念

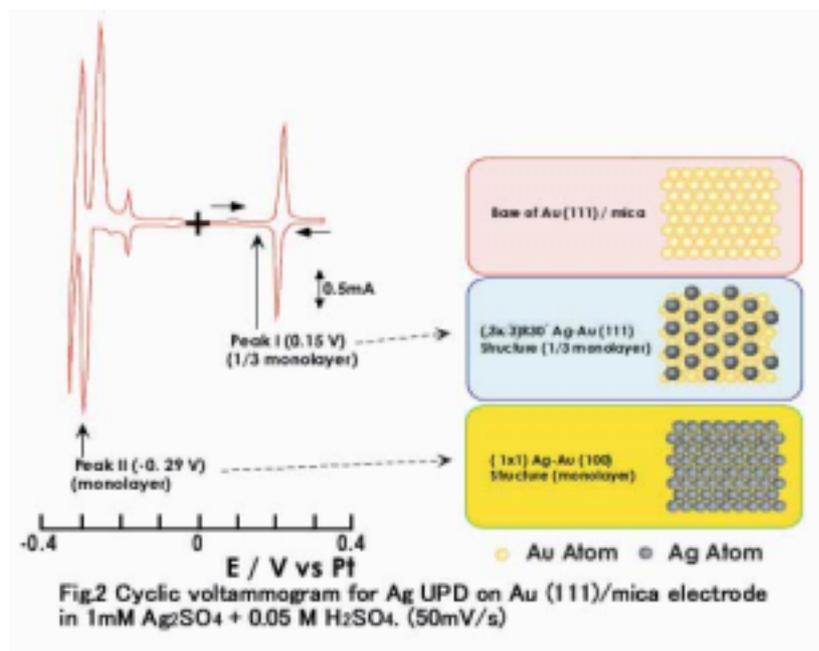
糖燃料電池は、Fig. 1に示すように糖の酸化反応の電位と酸素の還元反応の電位の差によって電圧が、糖の酸化電流及び酸素の還元電流によって電流値が決定される。これより、まずこの反応を個別に測定し、最も良い条件を探しその系を組み合わせることで電池を作成した。なお、触媒に金属を用いて反応を行う燃料電池と、生体内と同じく触媒に酵素を用いて反応を行うバイオ燃料電池の2種類を作製した。以下に実験方法、及びその結果を示す。



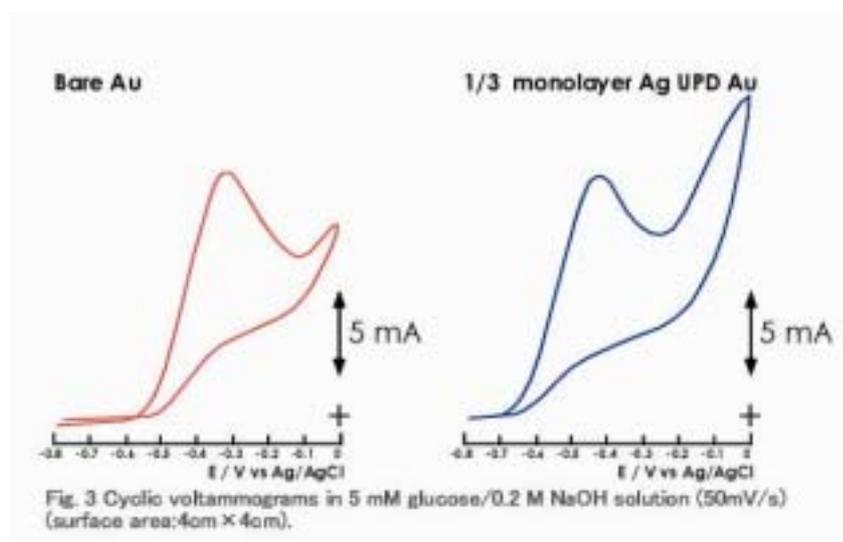
3. 糖 - 空気燃料電池

3-1. 糖酸化触媒電極を用いたグルコースの酸化

金属を用いたグルコースの酸化電位は非金属(銅や鉄)よりも貴金属(金や白金)の方が約1Vほどネガティブ側に位置し、貴金属がグルコースの酸化に有用であることが知られている。本実験では真空蒸着法によって作製した蒸着金上に Under Potential Deposition (UPD)を用いて異種金属のアドレイヤーを析出させた。種々の金属の中で銀アドレイヤー修飾電極が極めて良好な触媒作用を示した。⁽¹⁾そこで UPD 法を用いて銀を規則的に析出させた。Fig. 2 に示すように印加する電位によって蒸着金上に析出させる銀の量を制御することができる。



実験では、1 mM の硫酸銀を含む 0.05 M の硫酸溶液中において、掃引速度 5 mV/sec で電位を 0.3 V (vs. Pt) から掃引し、0.15 V で止めることにより、蒸着金電極上に銀を約 1/3 層に相当する量を乗せた電極 [Ag UPD Au (111) /mica] を作製した。この電極を 0.3 M の水酸化ナトリウム溶液中で、対極に白金、参照電極に銀/塩化銀電極を用いてサイクリック・ボルタンメトリー (CV) 測定によりグルコースの酸化反応を解析した。この CV 結果を Fig. 3 に示す。



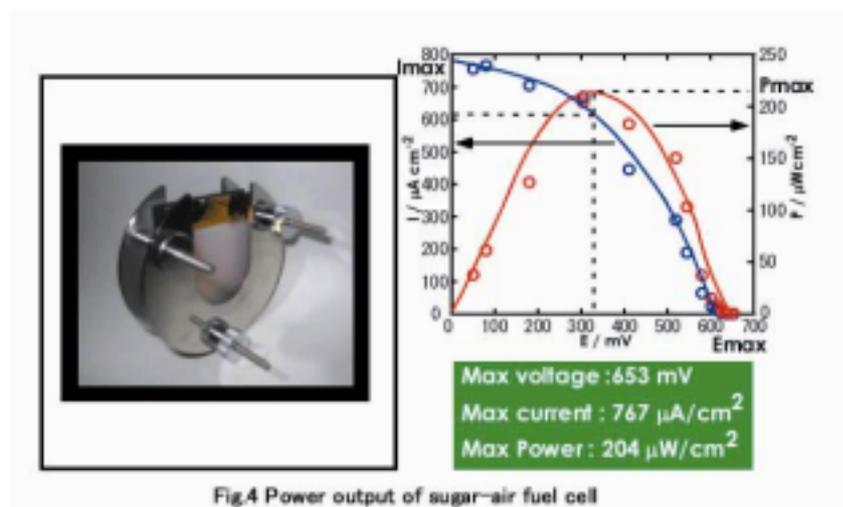
これから銀をUPDした蒸着金は未修飾の蒸着金よりもグルコースの酸化電位がネガティブ側に0.1 Vほどシフトし、より高い動作電圧が期待できるグルコース酸化電極が作製できたことがわかった。また、この電極は1 cm²から50 cm²の面積まで大きさを変えても極めて優れた安定性を持っている。また現在作製から6ヶ月以上経っている電極も、劣化は見られず、多少汚れても電気化学的応答が変わらないことも確認されている。

3-2. 空気 - 亜鉛電池の酸素還元極を用いた酸素の還元

酸素還元は、現在製品化されている空気 - 亜鉛電池の酸素還元極 (LPK 424 + MnOH) を用いて行った。電極は活性炭とマンガンの混合物をカーボンペーパー上に担持し作製し、30wt%の水酸化ナトリウム溶液に40で17時間エージングさせることで安定化させた。この電極はグルコース、及びグルコノラクトンの触媒酸化反応を起こさないで、酸素の還元極としては優れている。

3-3. 糖 - 空気燃料電池の構成

グルコース酸化極であるAg UPD Au (111) /mica 電極と、酸素還元極であるLPK 424 + MnOHを用いて糖 - 空気燃料電池を作製した。電解質は0.3 M水酸化ナトリウムにグルコースが10 mMになるように溶かしたものを使用し、可変抵抗を用いて抵抗を10万 ~ 1 まで変化させ、電位及び電流値を測定した。この結果、開回路ポテンシャルは653 mV、最大電流密度は767 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、最大電力は204 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の糖 - 空気燃料電池が構成できた。このデータをFig. 4 に示す。



4. バイオ糖 - 空気燃料電池

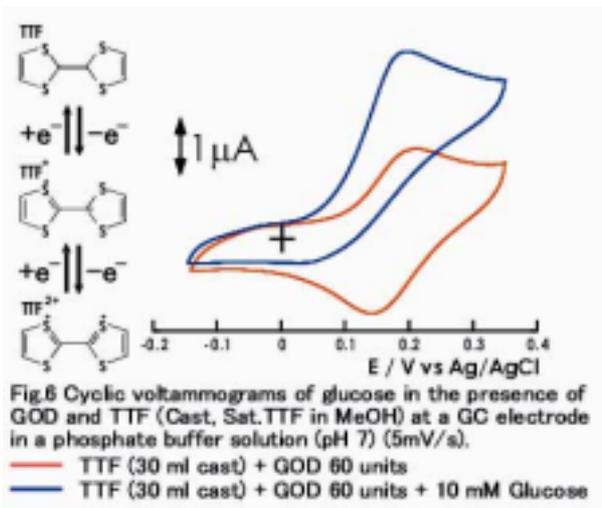
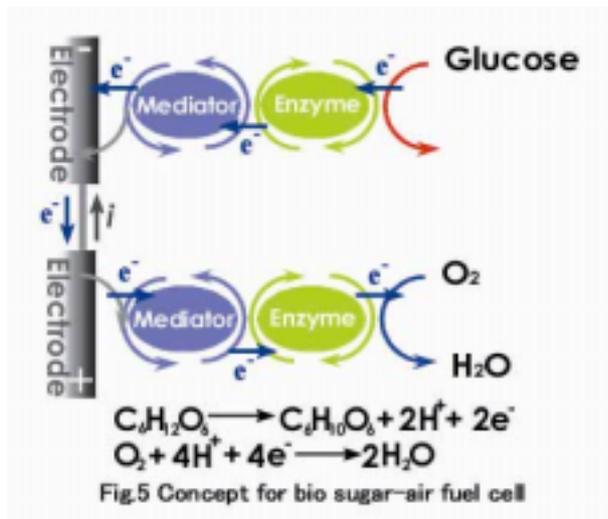
4-1. 酵素を用いたグルコースの酸化反応

生体と同じように酵素を用いたグルコースの酸化と酸素の還元反応を組み合わせたバイオ糖 - 空気燃料電池を構成した。酵素を用いたバイオ燃料電池はこれまでもアメリカのテキサス大の Heller らのグループや我国の京都大池田らのグループによって様々な研究がなされてきたが⁽²⁾⁽³⁾、本研究では系の簡略化、電池の最小化、また生体内埋め込み型を考慮した生体適合性を持つバイオ糖 - 空気燃料電池といった観点から研究を行っている。

電極と酵素間の電子の授受は一般的に起こりにくい。そこで電子伝達媒介分子(メディエーター)が電極-酵素

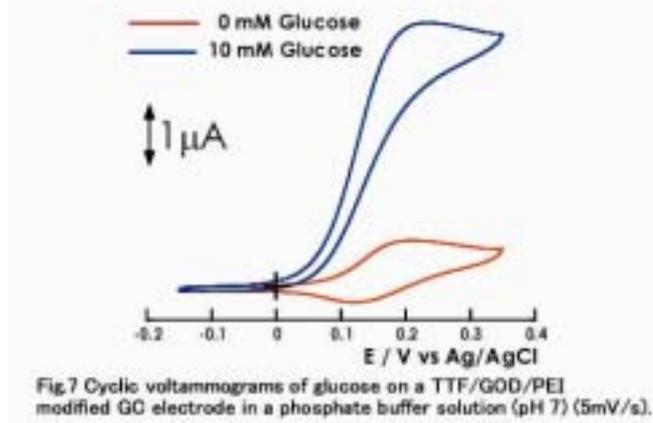
間の電子授受に必要な。この概念図を Fig. 5 に示す。

この酵素及びメディエーターの選定においては、グルコースの酸化酵素に Glucose Oxidase (GOD)を、メディエーターに Tetrathiafulvalene (TTF) (Fig. 6)を用いた。TTF は Fig. 6 の構造からもわかるように疎水性の物質であるため、まずメタノールに溶かし、この飽和溶液 30 μl を直径 3 mm のグラッシー・カーボン電極(GC) 上にキャストし、pH 7、0.1 M のリン酸バッファー中に GOD 60 units を加えて測定を行った (Fig. 6 赤線)。その後、基質であるグルコース 10 mM を加え、同様に測定を行った (Fig. 6 青線)。測定結果より、グルコースの酸化が 0 V 付近から起こることがわかる。しかし、TTF が酸化体 TTF⁺になる際に電極表面から溶液中に溶出し、徐々に酸化ピークが減少した。これを防ぐには TTF を電極表面上に固定化する必要があり、また同時に GOD も固定化することで電極表面のメディエーター及び酵素の濃度が高くなり、酵素とメディエーターの電気化学的反応による電流値は大きくなると期待される。



4-2. メディエーター及び酵素の固定化 (1)

TTF は疎水性であるため、メタノールに溶かし、この飽和溶液 30 μl を GC 電極上にキャストした。その後 GOD 20 μl (3 u/ μl) に Glutaraldehyde 1 μl を加え GOD のアミノ基(-NH₂)を Glutaraldehyde のアルデヒド基(-CHO) で架橋することで、GOD を溶出しにくくし、これを GC 電極上にキャストした。さらに Polyethyleneimine 20 μl を Glutaraldehyde 1 μl で同様に架橋したものをキャストした。この電極を用いて CV 測定を行ったところ、TTF のレドックスは安定さを増した。グルコース 10 mM を加えるとグルコースの酸化による電流値の上昇が観測された (Fig. 7)。しかしメディエーターと酵素の溶出を完全に防げなかったため、さらに固定化方法を検討した。

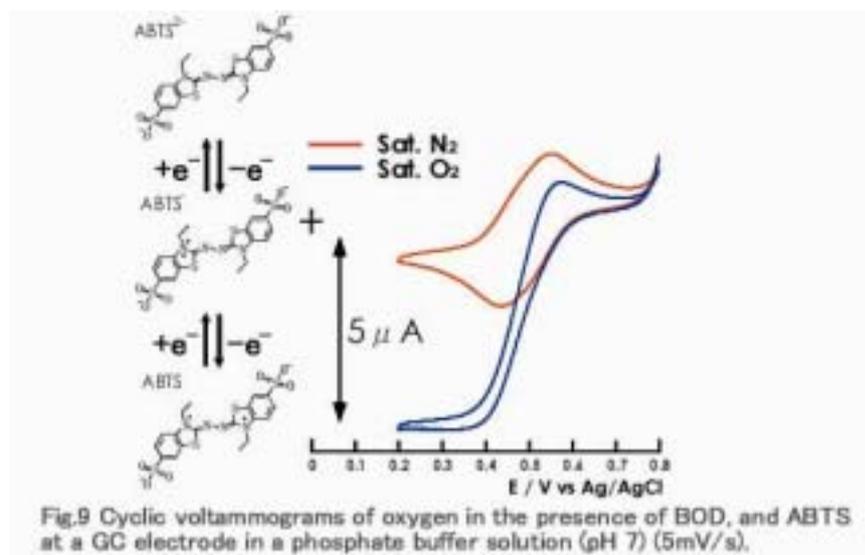


4-3. メディエーター及び酵素の固定化 (2)

新しい固定化方法としてポリアニオンとポリカチオンから成るポリオンコンプレックスを用いることで固定化を試みた⁽⁴⁾。まず GC 電極上にメタノールに溶かした TTF 飽和溶液 30 μl と、GOD 20 μl (3 u/ μl) をキャストし、その後マイナスの電荷を持つ Poly styrene sulfonic acid (PSS) 5 μl (1 wt%) とプラスの電荷を持つ Poly-L-Lysine (PLL) 5 μl (1 wt%) を滴下することで、ポリオンコンプレックスを形成し、これによりメディエーター及び酵素の溶液への溶出を防ぐ膜を形成した。さらに生体適合性を有するリン脂質膜(MPC)を 10 μl (5 wt%) キャストすることで、溶けにくく生体適合性を有する電極を作製した。この電極を用いて CV 測定を行った結果を Fig. 10 に示す。これより電流値は大幅に上昇することがわかった。また、安定性も増し、こちらの固定化法がより優れていることがわかった。

4-4. 酵素を用いた酸素の酸化反応

酸素の還元においては、池田らのグループの研究に従って酸素の還元酵素に Bilirubin Oxidase (BOD) を、メディエーターに 2,2'-Azino-bis ((3-Ethylbenzo-) Thiazoline-6-Sulfonic Acid) (ABTS) (Fig. 9) を用いて実験を行った⁽⁵⁾。まず pH 7、0.1 M のリン酸バッファー中に ABTS 1 mM、BOD 10 units を加え、窒素を通気し窒素雰囲気下(脱酸素雰囲気下)で CV 測定を行った(Fig. 9 赤線)。その後酸素を通気し酸素雰囲気下で同様に測定を行った(Fig. 9 青線)。測定結果より、酸素の還元が 0.5 V 付近から起こることがわかった。



4-5. メディエーター及び酵素の固定化

メディエーター及び酵素を電極表面上に固定化することにより、酵素とメディエーターの電気化学的反応による電流値が上昇することは上記の実験データから明らかである。そこで TTF/GOD の固定化方法を用いて ABTS/BOD の固定化を試みた。ABTS は酵素と混合することで、溶解しにくいゲル状になる。これを利用し、0.1 M の ABTS 30 μl と BOD 10 units を混合したものを GC 電極上にキャストした。さらに PLL と PSS を用いてポリオンコンプレックスを形成させ、最後に MPC をキャストし ABTS/BOD 固定化電極を作製した。この方法で ABTS/BOD の固定化に成功し、電流値も増加した (Fig. 10)。

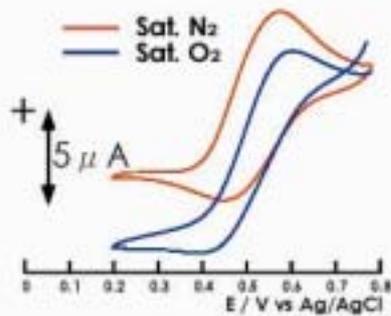


Fig.10 Cyclic voltammograms of oxygen on a ABTS/BOD/PLL/PSS/MPC modified GC electrode in a phosphate buffer solution (pH 7) (5mV/s).

4-6. バイオ糖 - 空気燃料電池の構成

メディエーター及び酵素の固定化にはポリオンコンプレックスと MPC を用いることが有用である事がわかった。そこで、この固定化方法を用いてカーボンペーパーにメディエーター及び酵素を固定化し、グルコース酸化極 (マイナス極) 及び酸素還元極 (プラス極) を作製した。ここでカーボンペーパーを用いた理由は、溶液を漏らさず酸素を供給することができるからである。作製した電極とアクリル板で Fig. 11 の左図の電池を作製し、測定を行った。電解質は 0.1 M リン酸バッファーにグルコースが 0.1 M になるように溶かしたものを使用し、可変抵抗を用いて抵抗を 10 万 \sim 1 Ω まで変化させ、電位及び電流値を測定し、これから電圧を算出した。この結果、開回路ポテンシャルは 505 mV、最大電流密度は 620 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、最大電力は 75.4 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の糖 - 空気燃料電池が構成できた (Fig. 11)。このバイオ糖 - 空気燃料電池を二つ直列に繋ぐことにより、電子オルゴールを鳴らすことができるほどの電力が得られている。

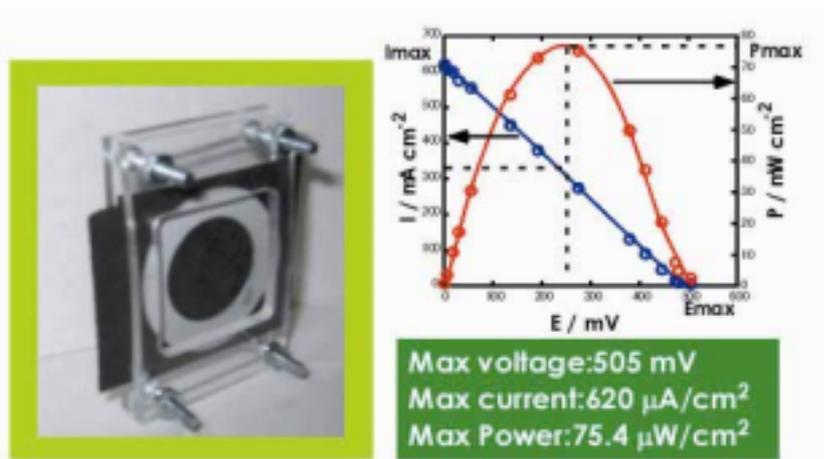


Fig.11 Power output of bio sugar-air fuel cell

5. 考察

グルコースと酸素を燃料源とした電池が作製可能であることがわかった。これにより水素、メタノール等に次ぐ、新しい燃料源としての用途が期待される。本報告では、糖 - 空気燃料電池、バイオ糖 - 空気燃料電池について記述を行った。これら 2 種類の糖 - 空気燃料電池はそれぞれ長所を持っており、その長所を生かした将来的な用途が考えられる。これについて以下に記述する。

まず、糖 - 空気燃料電池は、現段階ではバイオ糖 - 空気燃料電池に比べ出力が 3 倍ほど高く、電極が汚れにも強く耐久性もあるので、ノートパソコンや携帯電話、PDA 等のモバイル製品の電源としての用途が考えられる。またグルコースは水素やメタノールに比べ安全性が高いため、子供のおもちゃ、例えばグルコースを含むエサを与えるだけで動くペット型ロボットの電源としての利用も期待できる。近い将来、例えば喫茶店でこの糖 - 空気燃料電池を搭載したノートパソコンを叩いていたビジネスマンが、テーブル上の砂糖をスプーン一杯すくってパソコンに入れる。すると、点滅していた電池切れのインジケーターが消え、スプーン一杯で充電完了といった光景が見られる日が来るのかもしれない (Fig. 12)。



Fig.12 Future Applications

バイオ糖 - 空気燃料電池の長所は、酵素を用いていることから基質選択性があることが挙げられる。GOD を用いる限りはグルコース以外のものと反応しない。また、中性付近の温和な条件で作動するという点、糖 - 空気燃料電池に比べ最小化が容易であるという点、そして MPC で膜を作製しているため、生体適合性があるという点などの長所がある。現在、直径 5 mm、長さ 3 cm の Plastic Formed Carbon (PFC) 電極に、マイナス極として TTF/GOD、プラス極として ABTS/BOD を固定化した電極を作製し、この電極を用いて非常に微小なバイオ糖 - 空気燃料電池を作製しており、400mV 程度の開回路ポテンシャルを有している (Fig. 13)。

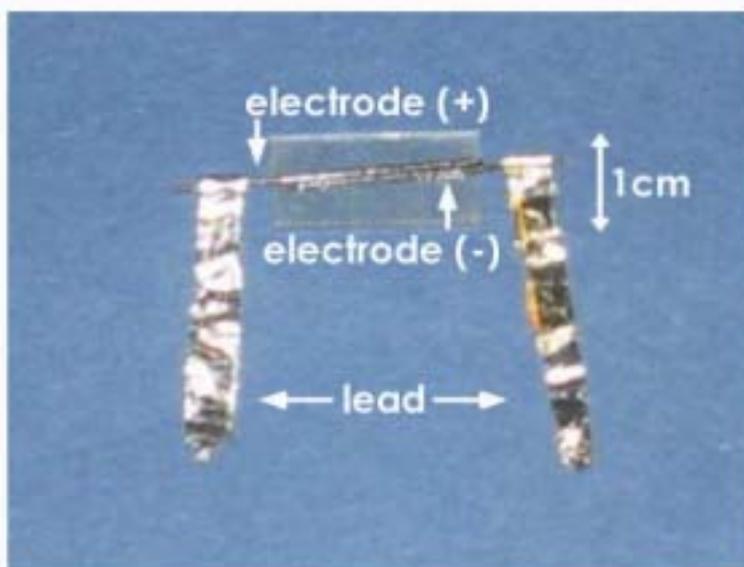


Fig.13 Tiny bio sugar-air fuel cell

さらに細いカーボンファイバーなどを用いることにより、さらに微小なバイオ糖 - 空気燃料電池の作製が可能であると考えられる。またこのバイオ糖 - 空気燃料電池は中性付近の pH、つまり生体内でも作動し、生体適合性も有しているので、生体埋め込み型の燃料電池としての用途が期待できる。生体内に埋め込むことで、呼吸により体内に取り込まれた酸素と、体内を循環するブドウ糖(つまりはグルコース)を燃料とし、生体埋め込み型の電源として使用することが可能であろう。このバイオ糖 - 空気燃料電池の用途であるが、例えば心臓ペースメーカーの電源や、家畜やペット管理のために生産が増加するであろう生体埋め込み式 IC チップ等の電源としての用途が期待される。現在、ペースメーカーに埋め込まれている電池はリチウム電池で、寿命は 6 年程度である。心臓ペースメーカーにバイオ糖 - 空気燃料電池を埋め込むことができれば、6 年に一度の電池交換手術という苦痛から患者が解放されるであろう。また、ペットが逃げ出しても IC チップに GPS 機能を搭載しておけば、ペットの居場所がすぐにわかるだろう。もちろん、電池の寿命を気にする心配は無い。

6. 最後に

化石燃料の歴史は 500 年程度である。この 500 年間、化石燃料を使用することで、我々人類は地球をほとんど他の動植物が住みにくい星にしてきた。この化石燃料の寿命も残すところ石油 40 年、天然ガス 60 年、石炭 204 年と言われている。私はこの燃料電池の研究に 2 年間携わり強く感じたことがある。それはこの自然に優しいクリーンな燃料電池こそが、化石燃料に代わる新しいエネルギー源に成り得るのではないかということである。昨年起こったイラク戦争。これは石油のための戦争とも呼ばれている。もし、燃料電池が石油に代わるエネルギー源となれば、現在のようなイラク問題も無くなるのではないだろうか。自然を甦らせ平和を運ぶもの、それが燃料電池かもしれない。

謝辞

本研究は松下電器産業先端技術研究所ナノテクノロジー研究所の外邨正氏との共同プロジェクトによって行われました。本研究を遂行するにあたり、御指導・御鞭撻を賜りました熊本大学工学部物質生命化学科 谷口功教授をはじめ、古賀哲舟研究員、金長春研究員、野中康弘さんに心よりお礼を申し上げます。また、サポートをして下さった谷口研究室の皆様にも心よりの感謝を申し上げます。

参考文献

- (1) I.Taniguchi et al., Electrochemistry, in press (2004); J.Electroanal. chem., in press (2004); Electrochem, Commun., 5, 857-861 (2003).
- (2) N.Mano, F.Mao, A.Heller, J.Am.Chem.Soc, 124, 12962-12963 (2002).
- (3) S.Tsujimura, K.Kano, T.Ikeda, Electrochemistry, 70, 940-942 (2002).
- (4) F.Mizutani, Y.Sato, Y.Hirata, T.Sawaguchi, S.Yabuki, Anal.Chimi.Acta, 364, 173-179 (1998).
- (5) S.Tsujimura, H.Tatsumi, J.Ogawa, S.Shimizu, K.Kano, T.Ikeda, J.Electroanal.Chem, 496, 69-75 (2001).