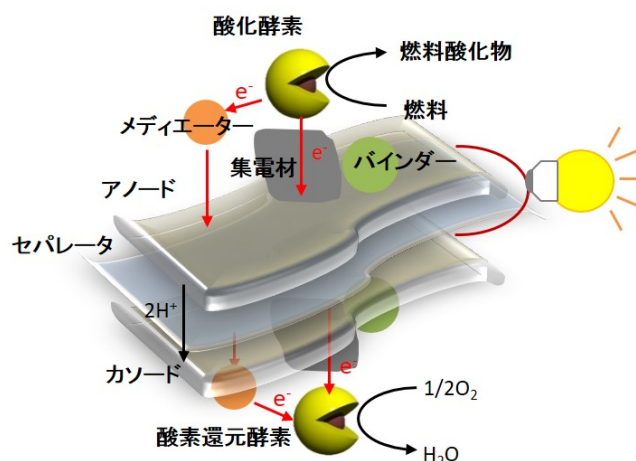


研究成果報告書

研 究 題 目		「土に還る電池」の実現に向けた酵素燃料電池材料開発	実 施 年 度
			H 2 9 年度
代 表 研 究 者	所 属	国立研究開発法人産業技術総合研究所	
	氏 名	青 柳 将	印
1. 研究の目的・背景 近年、IoT(Internet of Things)や AI(人工知能)の勃興により、ウェアラブルセンサやセンサネットワークの需要が増大しており、それに伴って、従来の重く硬い電池ではない、軽量フレキシブルな発電デバイスの開発が望まれている。 酵素燃料電池は、酵素酸化還元反応を起電力としており、糖類や有機酸類を燃料として発電する電池である。化学的に安全性の高い反応系であり、加えて電池構造がシンプルで、軽量・フレキシブル化が可能であることから、上記ニーズに応え得る電池として期待できる。他方、これまでの酵素燃料用部材は、リチウムイオン電池やメタノール燃料電池用部材の流用が多く、主要部材の一部には廃棄時の環境負荷が小さくないフッ素系高分子材料がしばしば使われてきた。本研究では、焼却処分可能、または土壌分解可能な環境負荷の小さい酵素燃料電池（土に還る電池）の実現を目的として、これらの部材に適した天然由来、あるいは生分解性材料を探索、導入することを目指した。 酵素燃料電池の構造は、右図に示すように、酵素、電極、集電材、バインダー、セパレータ、およびメディエーターからなる。これらの部材のうち、電極、集電材の結着を担うバインダーには、前述したようにポリテトラフルオロエチレン(PTFE)やポリフッ化ビニリデン(PVDF)、また両極を隔離するセパレータにはナフィオン膜といったフッ素系高分子がしばしば使われている。そこで本研究では、特殊な設備のない場所でも安全に焼却処理できる、あるいは土壌分解可能な酵素燃料電池を実現するために、上記フッ素系高分子について、それと同等の性能を有し、かつ焼却時に有害物質を発しない、あるいは生分解性を有する材料に代替し、安全に処理できる材料のみからなる酵素燃料電池の作成を検討した。なお、本研究ではフッ素系高分子材料が使われている部材のうち、以下の2つに焦点を絞って検討することとした。 ① リグニンおよびその誘導体のバインダー材料への応用検討 ② 化学修飾したセロファン膜のセパレータ材料への検討			



2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

①リグニンおよびその誘導体のバインダー材料への応用検討

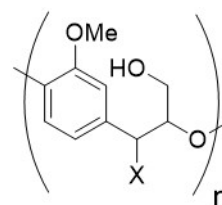
集電材としてナノサイズの球状炭素微粒子（ケッチェンブラック）を炭素電極上に固定するためのバインダーとして市販の3種のリグニン（リグニンアルカリ、リグニン脱アルカリ、リグニンスルホン酸、図1）を用いた電極・電池を作成し、従来のバインダーの一つであるPVDFを用いて作成した電極・電池とその特性を比較検討した。

まず電気化学測定用のガラス状炭素（GC）電極にケッチェンブラックをバインダーにより固定し、その表面にアノード反応を評価する際には触媒としてフルクトース脱水素酵素（FDH）、カソード反応を評価する際には触媒として酸素を還元するビリルビンオキダーゼ（BOD）、および BOD からの電子移動を補助するメディエーターとしてアジノ・ビス（3-エチルベンゾチアゾリン-6-スルホン酸）（ABTS）を固定し、そのサイクリックボルタメトリー（CV）を測定した。

酵素反応は通常水系の反応であるため、バインダーは水に不溶であることが望ましい。リグニンアルカリ、リグニン脱アルカリはジメチルスルホキシド（DMSO）や N-メチルピロリドン（NMP）に可溶である一方、水にほぼ不溶であった。これらのリグニンをバインダーとして炭素微粒子を固定した GC 電極をバッファー水溶液に浸漬したところケッチェンブラックの脱落は見られなかった。これに対してリグニンスルホン酸をバインダー用いたところ、バッファー水溶液中にリグニンスルホン酸が溶出してケッチェンブラックが GC 電極から脱落し、バインダーとして不適であった。

リグニンアルカリおよびリグニン脱アルカリをバインダーとして用いた GC 電極の CV 測定では、いずれもリグニン由来の酸化・還元電流が確認された。さらにこの電極に FDH または BOD-ABTS を固定して CV を測定したところ、リグニンアルカリをバインダーに用いた場合ではいずれの酵素に対しても酵素の触媒作用に由来する基質の酸化電流・還元電流が得られた。リグニン脱アルカリを用いた場合にも、酵素の触媒作用に由来する基質の酸化電流・還元電流が得られたが、リグニンアルカリの場合より小さな値となった。

カーボンクロスを炭素電極として、アノード、カソードともに良好な結果を示したリグニンアルカリをバインダーに用いてケッチェンブラックを固定し、さらにアノードに FDH、カソードに BOD-ABTS を固定した酵素燃料電池を作成した。なお、アノード、カソードを隔てるセパレータにはセルロースからなるセロファン膜を用いた。この酵素燃料電池の電池特性を測定した結果、開放電圧 0.58 V、出力 0.23 mW (0.36 V) であった（図 2a）。一方 PVDF をバインダーとする酵素燃料電池は開放電圧 0.59 V、出力 0.14 mW (0.32 V) であり（図 2b）、リグニンアルカリをバインダーに用いた酵素燃料電池は PVDF を用いて同様に作成した酵



X=OH: リグニン
X=SH: リグニンアルカリ
X=SO₃H: リグニンスルホン酸、
リグニン脱アルカリ

図 1. リグニンの基本骨格

素燃料電池に対して同等以上の電池特性を示した。すなわち、天然由来のリグニンがケッチェンブラックと炭素電極を結着する酵素燃料電池用バインダーとして機能することが示唆された。

リグニンアルカリはクラフト法により製造され、リグニンスルホン酸は亜硫酸法から製造されるリグニンで、これを化学処理することでリグニン脱アルカリが得られる。これらのリグニンはそれぞれに含まれる官能基およびその量に違いがある。たとえば、リグニンアルカリはチオール基を含有する一方、リグニンスルホン酸および

リグニン脱アルカリはスルホ基を含有する。リグニンスルホン酸のスルホ基量はリグニン脱アルカリに比べて多く、水溶性が高い。これらの含有官能基の違いが酵素活性、あるいは酵素から電極への電子移動に影響を与えたと考えられる。

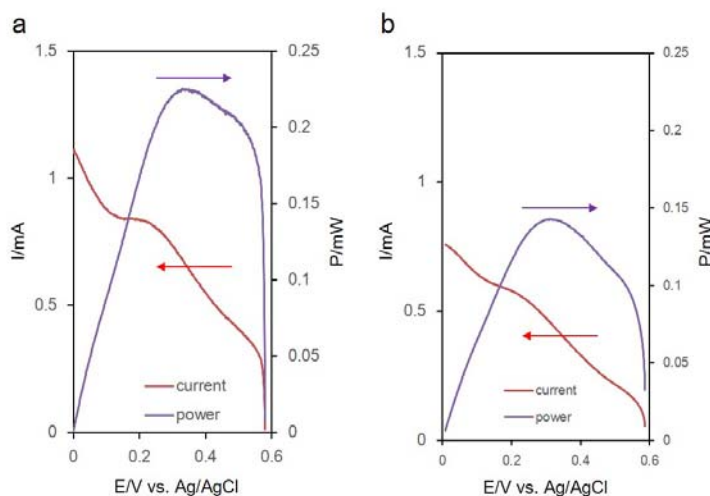


図 2. 酵素燃料電池の I-V および出力特性。a) リグニンアルカリ b) PVDF

②化学修飾したセロファン膜のセパレータ材料への検討

セルロースにカルボキシ基を導入する方法として TEMPO 酸化が知られている。そこで TEMPO 酸化によるセロファン膜へのカルボキシ基の導入を検討した。セロファン膜の酸化とともにセルロースの親水性が上がり、反応が過度に進行するとセロファン膜が溶解してしまうが、セロファン膜-酸化剤量比や反応時間を検討した結果、セロファン膜が溶解することなく、カルボキシ基を導入する条件を見出した。

スルホ基ビルディングブロックとして、天然由来の含硫アミノ酸様化合物の一つであるタウリンを用いた。TEMPO 酸化処理によりセロファン膜に導入したカルボキシ基に、カップリング剤を用いてタウリンをアミド結合により付加させることによりスルホ基を導入することができた (図 3)。それぞれの官能基の導入は膜の赤外分光測定でのカルボキシ基、アミド基の吸収によって確認した。一方でセロファン膜中へのこれらの官能基の導入率の決定、プロトン伝導性の比較評価までには至らなかった。

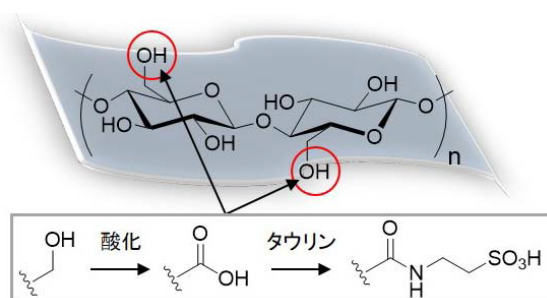


図 3. セロファン膜の化学構造

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

申請額 200 万円に対して助成額は 130 万円であった。各項目の申請時経費計画/経費実績は以下の通りである。

設備費：1020,000 円 / 345,132 円

消耗品費：830,000 円 / 868,308 円

旅費：150,000 円 / 86,560 円

合計：2,000,000 円 / 1,300,000 円

設備費は購入を予定していたプラズマ表面処理装置の代替として研究室備品の UV オゾンクリーナー、真空紫外照射装置を用いた。一方、計画では所属機関共用設備を使う予定であった明視野 STEM ホルダ（187,920 円）およびメディカルフリーザー（157,212 円）を用意する必要ができたため購入した。

消耗品費は試薬、電気化学測定用品等の購入でおおむね計画通りであった。

旅費は打ち合わせおよび試料の測定のため産業技術総合研究所つくばセンターに下記の期間で出張した。

2017/10/12--2017/10/14

2017/12/19 -- 2017/12/20

2018/01/15--2018/01/16

他の用務の出張と重なったため、所属機関規定に従って旅費を按分した結果、計画より減額となった。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

近年、生分解性を持つ電池が大学のみならず、企業からもそのコンセプトに基づくプロトタイプが発表され、その潜在的需要は大きいと予想される。

また酵素燃料電池については、フレキシブル化が可能という特徴に基づく研究開発が産学官ですすめられており、米国ではベンチャー企業も立ち上がっている。

これらの背景から生分解性を有する「土に還る酵素燃料電池」は、今後社会から求められる電池の一つの姿であると考えられる。

研究で天然由来のリグニンをバインダーとして用いた酵素燃料電池は現在のところ短い時間での検証にとどまっているが、今後は長期の保存・駆動時における安定性の評価が必要と考える。また本研究で検討したこれらのバインダー、セロファン膜は酵素燃料電池のみならず、他の電池材料としても応用できる可能性がある。

さらに現在用いている炭素材料は石油由来であるが、今後植物などを由来とする炭素材料に代替することにより、100%天然由来の電池の達成が期待できる。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

本成果を今年度中に論文投稿予定。