

## 充電機能を持つバイオマス光燃料電池の開発

研究代表者 大分大学工学部応用化学科 准教授 天尾 豊

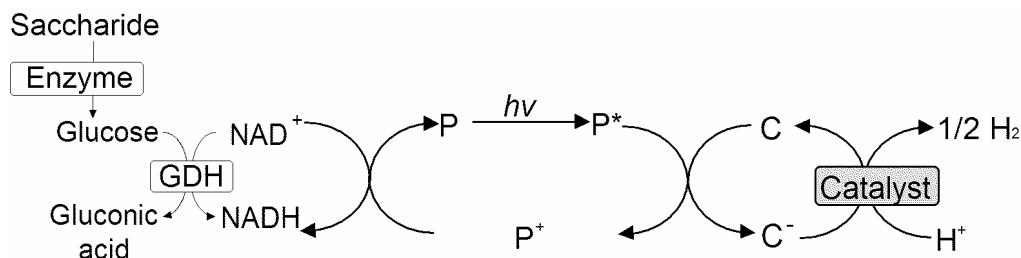
### 1. 緒言

20世紀の科学技術の発展はめざましいものがあり、様々な機能を有する材料が作り出されてきた。しかしながらその一方で科学技術の発展と共に温室ガスなどによる地球環境汚染、大量の産業廃棄物処理および石油・石炭などの化石エネルギーの枯渇という重大な問題を次の世代のために早急に解決しなければならない。つまり21世紀は地球環境を保全し、次世代のエネルギーを開拓することが必要となる。地球環境保全のためには環境低負荷型エネルギー循環システムの構築や有害物質を有効利用するエネルギー変換システムの開発が必須である。特に次世代エネルギーとしては、原子力エネルギーが用いられており、火力発電に匹敵するほどの電力をまかなえるようになっている。しかしながら安全性等大きな問題を抱えている。

環境問題・エネルギー問題を解決する上で重要なエネルギー源の1つとして産業廃棄物や木材廃棄物等の未利用資源が挙げられる。特に木材廃棄物に含まれるセルロースなどはバイオマスと呼ばれ、そのエネルギー利用が望まれている。バイオマスは燃焼させることによってエネルギーを得ることはできるが、燃焼に伴い二酸化炭素が発生することで地球環境問題を考慮に入れると必ずしも望ましい方法であるとはいえない。

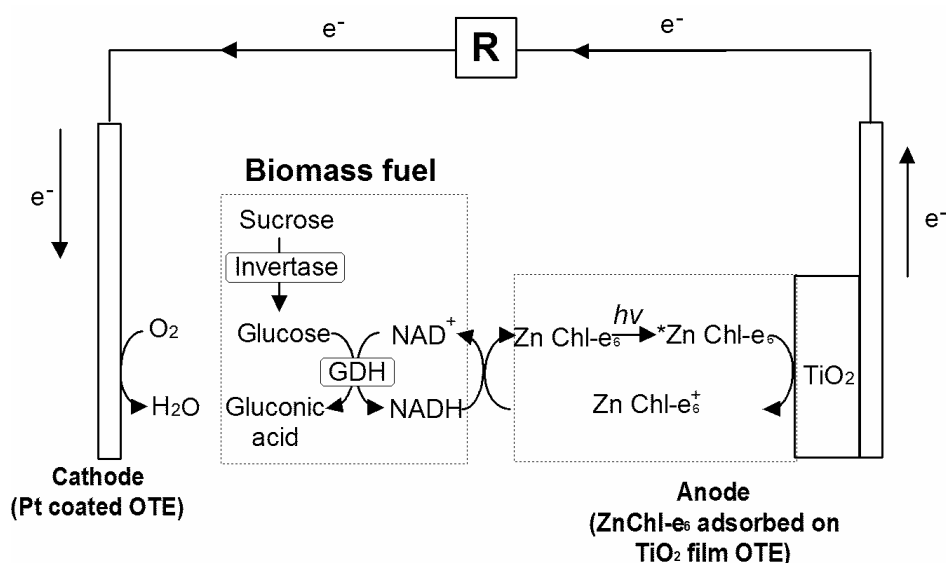
一方クリーンエネルギーの代表として太陽光エネルギーの利用が挙げられる。太陽光エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる太陽電池の開発は次世代のエネルギー源創製という点で重要である。さらに太陽光エネルギーを利用して、未利用資源であるバイオマスを燃料とする「バイオマス光燃料電池」が開発できれば、革新的エネルギー生産技術につながるものである。さらにバイオマス光燃料電池に充電機能を付与することで、昼間は光エネルギーを利用して発電しながら充電し、夜間には充電した電気を放電することが可能となり、従来の太陽電池の欠点を補える画期的なものとなる。本研究では、バイオマスと太陽光エネルギーの高効率なエネルギー創製システムとしてバイオマスを含む液体燃料と太陽エネルギーとを利用する「バイオマス光燃料電池」に充電機能を付与した新規燃料電池を開発することを目的とするものである。

本研究によって構築される太陽電池は、未利用資源と太陽光を有効利用したものでありかつ、従来の太陽電池の欠点であった夜間の電力供給を可能とするものであり、地球環境問題と次世代エネルギー問題の解決や省エネルギー効果に貢献できる画期的な研究である。具体的には当研究室で確立したスキーム1に示すようなバイオマス（ショ糖及び麦芽糖）を原料とした光水素生産反応を応用したバイオマス光燃料電池（スキーム2）の開発を行なった。バイオマスとしてショ糖を用いた光駆動型燃料電池を構築し、発電特性を評価した。さらに、充電部位を付与したバイオマス光燃料電池の開発も行った。



スキーム 1 糖質系バイオマスを利用した光水素生産反応

GDH: グルコース脱水素酵素; P:光増感剤; C:電子供与体



スキーム 2 バイオマス（ショ糖）－酸素光燃料電池の構成

ZnChl- $e_6$ : 亜鉛クロリン

## 2. 実験方法

インベルターゼ、ショ糖、GDH 及び  $NAD^+$  は和光純薬から購入しそのまま用いた。メチルビオローゲン は東京化成から購入した。グルコアミラーゼはオリエンタル酵母から購入したものをそのまま用いた。

色素分子亜鉛クロリン ( $ZnChl-e_6$ ) はホウレン草から抽出したクロロフィル分子をアルカリ条件下で加水分解したクロリン分子をメタノール中で酢酸亜鉛とともに加熱・還流することで合成した。

ショ糖－酸素光燃料電池は白金電極をカソード極、 $ZnChl-e_6$  吸着酸化チタン薄膜電極をアノード極とし、ショ糖、インベルターゼ、グルコース、グルコース脱水素酵素 (GDH)、 $NAD^+$ 、0.1 M KCl 溶液を燃料として用いたものである。アノード極  $ZnChl-e_6$  吸着酸化チタン薄膜電極は以下の方法により調製した。洗浄した導電性 ITO ガラス基板に、酸化

チタンペースト(P-25)を滴下し、薄く押し広げた。その後、電気炉で450℃、30分間加熱焼成し、酸化チタン薄膜電極を作成した。これを、Zn Chl-e<sub>6</sub>メタノール溶液に含浸しZn Chl-e<sub>6</sub>吸着酸化チタン薄膜電極を調製した。カソード極白金電極は、塩化白金酸ペーストを導電性ITOガラス基板に滴下し、薄く押し広げた後、450℃で焼成して調製した。Zn Chl-e<sub>6</sub>吸着酸化チタン薄膜電極と白金電極間にショ糖、インベルターゼ、グルコース、GDH、NAD<sup>+</sup>、0.1 M KCl 溶液を所定量注入し、ショ糖-酸素光燃料電池を構築した。

ショ糖-酸素光燃料電池の発電特性は、光電流作用スペクトル及び光照射時における電流-電圧特性に評価した。光電流作用スペクトルは自作した200 W ハロゲンランプ (図1) を分光し、単色光を照射し、燃料電池の光電流の波長依存性を検討した。また、ソーラーシミュレーター(100 mWcm<sup>-2</sup>, A.M.=1.5)を光源とし、Zn Chl-e<sub>6</sub>吸着酸化チタン薄膜電極側から光照射しショ糖-酸素光燃料電池の電流-電圧特性および光電流応答を測定した。

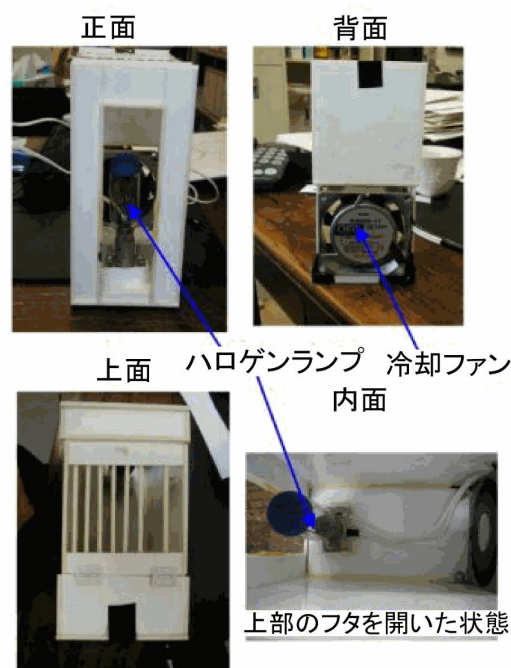


図1. 自作したハロゲンランプの概要図

### 3. 結果および考察

白金電極をカソード極、Zn Chl-e<sub>6</sub>吸着酸化チタン薄膜電極をアノード極とし、ショ糖、インベルターゼ、グルコース脱水素酵素 (GDH)、NAD<sup>+</sup>、0.1 M KCl 溶液をショ糖-酸素光燃料電池の光電流作用スペクトルを測定した結果を図2に示す。図中の実線は光電流作用スペクトルを示している。図中のIPCE値とは、ある波長の光を照射した時に、照射した光に対してどれだけ電気エネルギーに変換されたかという値を示しており、次の式で表される。

$$IPCE = 1250 \times I / (\Phi \times \lambda) \times 100$$

I : 短絡電流密度(mA/cm<sup>2</sup>),  $\Phi$  : 入射した光子数(mW/cm<sup>2</sup>),  $\lambda$  : 照射した光の波長

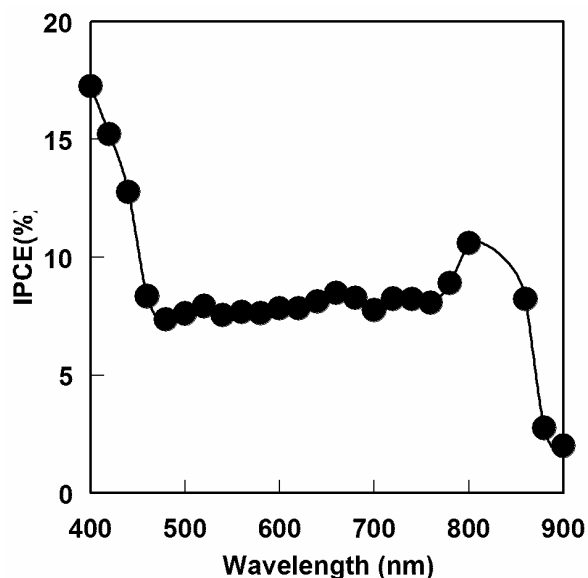


図2. ショ糖-酸素光燃料電池の光電流作用スペクトル

(nm) を表している。

Zn Chl-e<sub>6</sub> のメタノール溶液における吸収スペクトルと光電流作用スペクトルを比較すると、以前我々が構築したグルコースを用いた光燃料電池と同様、光電流作用スペクトルの IPCE 値が吸収スペクトルの極大と一致せず、長波長領域にシフトしていることが分かる。これは、酸化チタン電極上で Zn Chl-e<sub>6</sub> 分子同士が会合体を形成してことに起因していると考えられる。光電流作用スペクトル測定の結果、400 及び 780nm に光電流値の極大が存在した。特に酸化チタン薄膜上で会合体を形成している亜鉛クロリンの光増感作用を利用することで可視光だけでなく近赤外領域の光源を利用できることが示唆された。

次に構築したショ糖-酸素光燃料電池の発電特性を検討した。白金電極をカソード極、Zn Chl-e<sub>6</sub> 吸着酸化チタン薄膜電極をアノード極とし、ショ糖、インペルターゼ、グルコース脱水素酵素 (GDH), NAD<sup>+</sup>, 0.1 M KCl 溶液を燃料とした電池に、ソーラーシミュレーター(100 mWcm<sup>-2</sup>, A.M.=1.5)を光源とし、Zn Chl-e<sub>6</sub> 吸着酸化チタン薄膜電極側から光照射し燃料電池の電流-電圧特性を測定した。図 3 に燃料電池の電流-電圧曲線を示している。発電特性を評価する際に重要な因子として、短絡電流、開放電圧、及び最大仕事量がある。短絡電流は 0 mV 時の電流値、開放電圧は 0 mA 時の電圧値を示している。電流-電圧曲線の極大値が最大仕事量である。電流-電圧曲線を測定した結果から、短絡電流及び開放電圧はそれぞれ 9.0  $\mu\text{A cm}^{-2}$  及び 415 mV であった。

一方グルコース-酸素光燃料電池の発

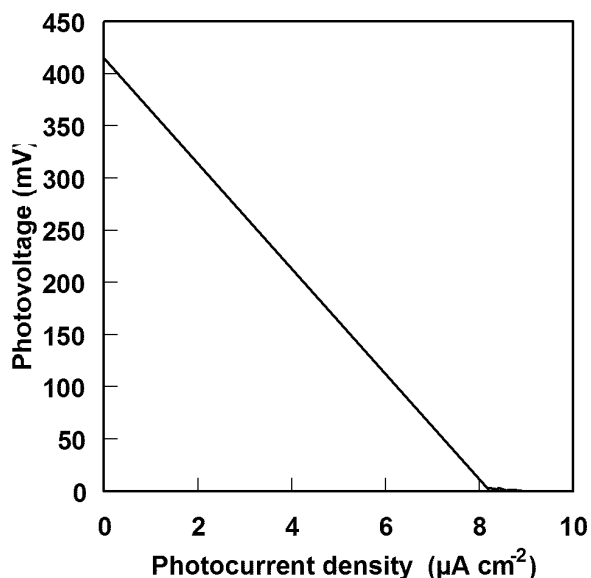


図 3. ショ糖 - 酸素光燃料電池の電流-電圧曲線

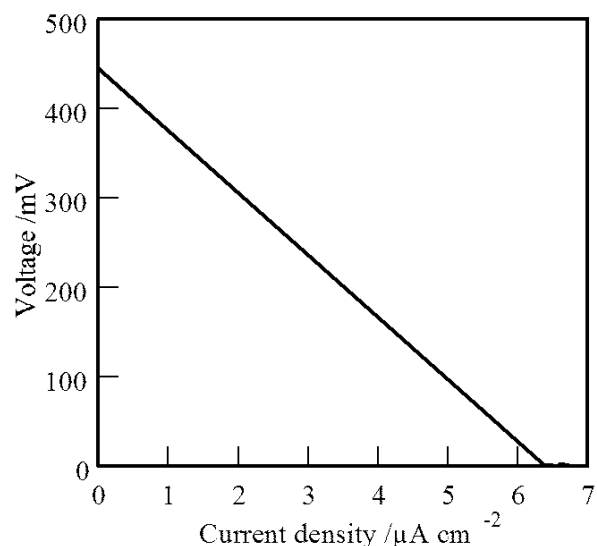


図 4. グルコース - 酸素光燃料電池の電流-電圧曲線

電特性を比較のため図 4 に示す. 上記のショ糖-酸素光燃料電池との違いは, ショ糖及びインベルターゼの代わりにグルコースを用いただけである. 図 4 に示すように電流-電圧曲線を測定した結果から, 短絡電流及び開放電圧はそれぞれ  $6.8 \mu\text{A cm}^{-2}$  及び  $444 \text{ mV}$  であった. 燃料にショ糖を用いた場合と比較して, 開放電圧はほとんど変化がないものの, 短絡電流は若干低下した. このことから燃料部位にショ糖の加水分解を組み込んだ場合でもほぼ同等の発電特性を維持できることがわかった. 現在二糖類のショ糖から多糖類であるデンプンやセルロースへ展開しているところである.

図 3 の結果を基にして, ショ糖-酸素光燃料電池の発電特性を調べた. 図 5 はショ糖-酸素光燃料電池の発電特性を示している. ショ糖-酸素光燃料電池の最大仕事量 ( $P_{\text{max}}$ ) を求めると,  $0.028 \mu\text{W cm}^{-2}$  であった. 変換効率は低いものの, これまで我々が構築したグルコース-酸素光燃料電池 ( $0.016 \mu\text{W cm}^{-2}$ ) と比べて発電特性は優れていることが分かった.

次に, ショ糖-酸素光燃料電池の光電流応答性を調べた. 具体的には, ソーラーシミュレーター ( $100 \text{ mWcm}^{-2}$ , A.M.=1.5) を光源とし, 一定時間の間隔で光照射・未照射を繰り返し, 光照射時に流れる光電流を測定した. 結果を図 6 に示す. 図中の ON は光照射時, OFF は未照射時を示している. 図 6 に示すように光照射とともに電流値が増加し, 未照射時には速やかに電流値の減少が見られた. また光照射, 未照射の繰り返しの伴って電流時の増減が見られた. このことは光照射が駆動力となって発電し

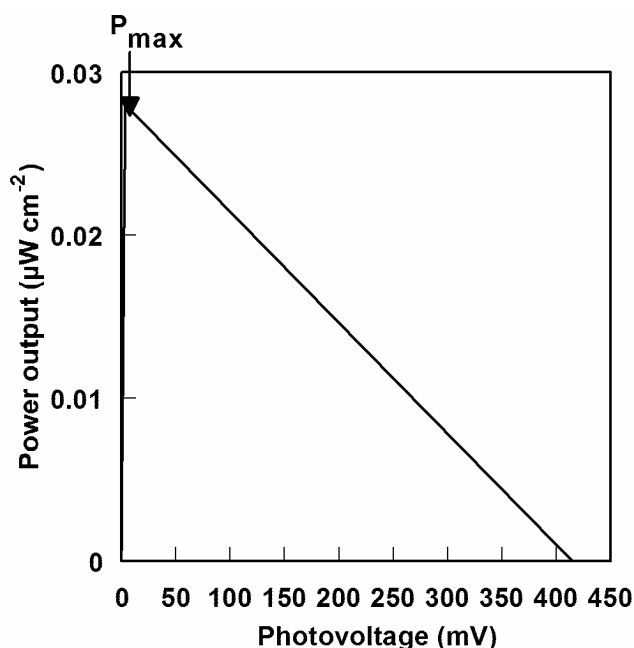


図 5. ショ糖-酸素光燃料電池の発電特性

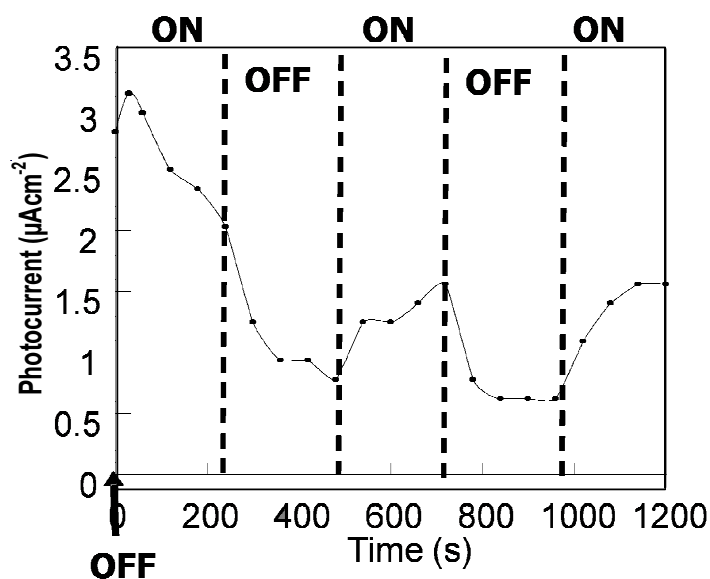


図 6. ショ糖-酸素光燃料電池の光電流応答性

ていることを意味している。

以上のことから燃料にショ糖の加水分解反応を組み込んだバイオマス光燃料電池を開発することに成功した。

実際に構築したショ糖-酸素光燃料電池を図 7 に示す。電極面積は  $3\text{cm} \times 3\text{cm}$  であり、短絡電流及び開放電圧はそれぞれ  $6.0 \mu\text{A cm}^{-2}$  及び  $425 \text{mV}$  である。電極面積を大きくすることによって短絡電流値が減少し、変換効率が低下した。

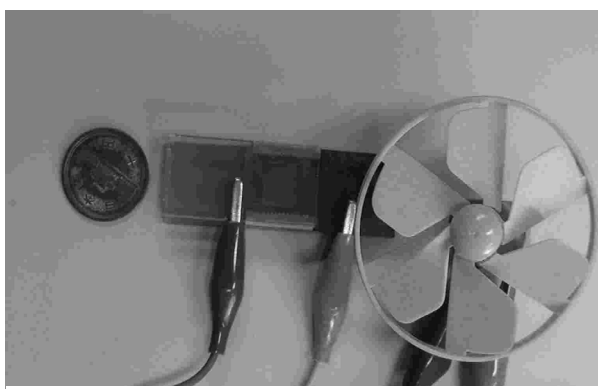
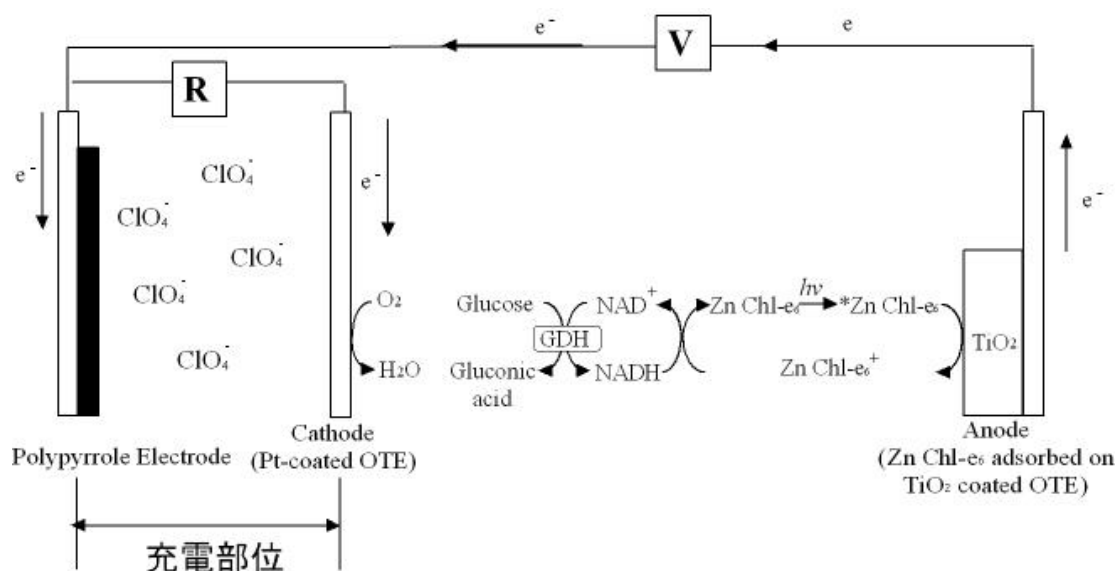


図 7. ショ糖-酸素光燃料電池の写真

最後にショ糖-酸素光燃料電池に充電部位を組み込むことを試みた。具体的にはスキーム 3 に示すようなポリピロールの蓄電機能と電解質として  $\text{ClO}_4^-$  を利用した二次電池部を組み込んだショ糖-酸素光燃料電池を構築した。

しかしながら、ショ糖-酸素光燃料電池の最大仕事量が小さいため、十分に充電部位に電流を蓄電することができなかった。このことを解決するためには光燃料電池部位の発電特性を向上・改善する必要がある、引き続き今後も当該課題解決のため研究を進めていく。



スキーム 3 充電部位を付与したバイオマス (ショ糖) - 酸素光燃料電池の構成

#### 4. 結言

以上本研究では、従来の技術シーズである糖質系バイオマスとしてショ糖を原料とし、クロロフィルを光増感剤、酵素や金属触媒を利用した生物工学的な光水素生産反応系を応用した「ショ糖-酸素光燃料電池」の開発について報告した。本反応系は、太陽光エネ

ルギーと酵素等の触媒を利用することで糖類を分解しさらには直接電気エネルギーを取り出せるばかりでなく、副生成物として二酸化炭素のような温室ガスは発生しないものである。今後は、化石燃料を用いたエネルギー獲得方法から、未利用資源や水素を利用したエネルギー供給システムへのエネルギーシフトは必ず達成すべき課題であり、本研究で開発した反応が、近い将来革新的な水素生産システムや電気エネルギー供給システムへ発展していくことを期待したい。なお本研究に関連し、本報告書で比較のために紹介した「グルコース-酸素光燃料電池」に関して、学術論文誌 *International Journal of Global Energy Issue* に発表したところアメリカ・イギリスをはじめとする海外研究紹介サイトに「Sweet Fuel Cell」と題して多数紹介された。今後、発電効率の向上や充電部位を付与し、完全な「充電可能なバイオマス光燃料電池」の開発を進めることにより、さらに革新的なエネルギー生産システムに展開できると考えている。

#### 参考文献・発表論文

- [1] Yumi Takeuchi and Yutaka Amao “Biohydrogen Production from Sucrose Using Light-harvesting Function of Zinc Chlorophyll-*a*” *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 78(4), 2005, 622-625.
- [2] 竹内 由美, 天尾 豊 “クロロフィルの機能化と光エネルギー変換材料への応用” *Porphyrins*, 13(1), 2004, 1-9
- [3] Yumi Takeuchi and Yutaka Amao “Visible-light Induced H<sub>2</sub> Evolution from the Biomass Using the Photosensitization of Chlorophyll Derivatives and Application for Biofuel” *World Hydrogen Energy BioHydrogen P05-34*, 2004.
- [4] Yutaka Amao and Yumi Takeuchi “Visible light-operated glucose-O<sub>2</sub> biofuel cell” *International Journal of Global Energy Issues* 2007, 28,(2/3), 295 - 303
- [5] Yutaka Amao and Yumi Takeuchi “Sucrose-O<sub>2</sub> Biofuel Cell Based on the Photosensitization of Zn Chlorin-*e*<sub>6</sub> Adsorbed on TiO<sub>2</sub> Film” *Porphyrins*, 2006, 15, 70-73.
- [6] Yutaka Amao, Yumi Takeuchi “Visible light operated saccharide-O<sub>2</sub> biofuel cell based on the photosensitization of Chlorophyll derivative on TiO<sub>2</sub> film” *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008 投稿中
- [7] 天尾 豊, 牧 裕子 “糖質系バイオマスを原料とした光駆動型燃料電池の開発” 水素エネルギーシステム 2008 投稿中
- [8] Sweet Fuel Cell 研究紹介サイト  
American Association for the Advancement of Science (AAAS)  
[http://www.eurekaalert.org/pub\\_releases/2007-11/ip-sfs112607.php](http://www.eurekaalert.org/pub_releases/2007-11/ip-sfs112607.php)  
Environmental News Networks  
<http://www.enn.com/energy/article/26041> 等