2 電極触媒を利用した 効率的バイオ燃料電池の構築

谷口 功

1 はじめに

世界の石油生産量の先行き不安の中でのエネルギー事情を勘案して、バイオマスから生物工学的にエタノールを製造し、そのバイオエタノールを燃料として使う試みなど、バイオマスを環境に優しいエネルギー源として利用するための取り組みが急速に進められている。加えて、未来のエネルギー源として、バイオマスから直接電気エネルギーへの変換が極めて興味深い。

例えば、グルコースは安全で豊富な新たなバイオマス燃料源としての利用が期待される。グルコース-空気生物燃料電池は1.2 V程度の起電力を有する有望な燃料電池系で、また最近、電流が10 mA/cm²レベル、出力が数mW/cm²程度のものが作製されるに至って、様々な応用の道が現実味を帯びてきた。

そもそも糖類の酸化反応は、食品産業の廃水処理や血液中の糖の分析（センサ）などを目的として幅広く行われてきた。しかし、この反応は一般に比較的ポジティブな電位領域で生じるため、これまで糖類を燃料電池の燃料源に用いて、その化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換することは困難と考えられてきた¹⁾。もとより、糖類の酸化反応を酸素の還元電位よりもネガティブな電位で進行させることができれば、これらの電極反応を組み合わせることで糖-空気燃料電池を構成できる²⁾。この種の「バイオ（生物）燃料電池」は、安全で環境負荷が少なく資源的にも豊富なバイオマスをエネルギー源とした電池として興味深い。

ここでは、最近その特性が飛躍的に改善されつつあり³⁾、次世代型クリーンエネルギー変換デバイスとして世界的にも急速に注目されてきたグルコース（糖）-空気生物燃料電池を例として、特に、金属電極の触媒反応を利用した生物燃料電池について述べる。

2 グルコース-空気反応のエネルギーと生物燃料電池の起電力

最も簡単な糖であるグルコースの酸化反応は、自然界の光合成の逆反応で（(1) 式で表され総計24電子反応）、熱力学的には、 $\Delta G = -2,872 \text{ kJ/mol}$ （1 Wh = 3.6 kJから、798 Wh/180 g-グルコース = 4.43 Wh/g-グルコース）である。

よく知られた $\Delta G = -nFE$ の関係から、この反応に基づく燃料電池は理論的には最大1.24 Vの起電力が得られる。水素エネルギーシステムの基盤である水の理論分解電圧（ $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$ ）が1.23 Vであることを考えても、グルコースの酸化反応は自然界が利用している反応の中でも最も大きな起電力を有するものである。生体内では、多くの酵素反応系のカ

ステード的な反応によって上記の24電子反応が生じている。今、電気化学的グルコースセンサに利用される（2）式で表される最初の2電子反応

によるグルコノラクトン（加水分解反応によって、グルコン酸になる）生成反応について、計算すると、起電力は1.18V（ $\Delta G = -\text{約} 230 \text{ kJ/mol} \Rightarrow 63 \text{ Wh/180 g グルコース} = 0.35 \text{ Wh/g グルコース}$ で酸素-水素燃料電池とほぼ同じ）となる。従って、グルコースは極めて高い可能性を持ったエネルギー源であることが解る。

3 糖-空気燃料電池構成のための電極反応特性

式（1）や式（2）で表される糖（グルコース）の酸化反応によって放出される化学的なエネルギー（ $\Delta G < 0$ ）を電気的なエネルギー（電位差 E を有する電子の流れとして外部の取り出す）に変換するためには、糖の酸化反応と酸素（空気）の還元反応が、空間的に別の場所（異なる電極上）で生じ、かつ、糖の酸化反応が酸素（空気）の還元反応よりもネガティブな電位で生じる仕組みを構築する必要がある（Fig. 1）。この仕組みがあれば、電子は、外部回路を通して電子エネルギーの高い（ネガティブな電位の）糖（グルコース）酸化極から、電子エネルギーの低い（ポジティブな電位の）空気極に流れることになる。もちろん、熱力学的にはこの反応は可能であり、自然界にはその仕組みが存在するが、一般には酸素が還元されるよりもネガティブな電位側で糖の酸化反応を実現することは容易ではない。従って、この種のバイオ燃料電池開発には反応場としての適切な触媒作用を有する電極系の開発（電極設計）が最も重要な課題となる。

出力特性（電流×起電力＝エネルギー出力）の良い燃料電池を得るためには、糖酸化極はできるだけネガティブな電位で、空気極はできるだけポジティブな電位で反応すること（電池の起電力が大きくなる）と、それぞれの電極上での酸化・還元反応の速度（電流）が大きいことが求められる。

Fig. 1 燃料電池の構成のために必要な電極反応の電位の関係。

ここで、糖の酸化極での反応が空気極での酸素還元電位よりもネガティブな電位で進行するならば、糖酸化用電極上で酸素還元反応が、また逆に酸素還元極で糖酸化反応が生じる(クロス反応)可能性がある。クロス反応が生じれば、電流は互いに打ち消し合って、出力電流とならない。クロス反応を防ぐためには、それぞれの電極上での目的反応だけが生じる反応選択性を有しているか、反応物である糖と酸素が互いに混在しないことが必要である。前者には選択的な触媒機能を持つ電極の開発が、後者は電池の構造や構成に関わる技術的課題であり、その解決には適正なセパレーター材料の選定や電池の構造デザインが要求される。

4 グルコース酸化のための金属電極

4.1 金属電極の触媒作用

反応選択性の高い触媒の代表は酵素である。従って、3で述べたクロス反応が生じないバイオ燃料電池のための触媒電極として、本特集の中でも解説されているように、酵素固定化電極の開発が注目されている。一方、酵素を用いることなく、例えば、金属の触媒作用を用いた酵素反応類似の糖類等バイオマスの酸化や酸素の還元反応も、バイオ燃料電池の可能性を拡張する上で極めて興味深い。

Au electrode

Fig. 2 周期表の金属の位置と金属電極上でのグルコースの酸化挙動の一般的傾向。

Table 1 グルコースの酸化に及ぼす金属電極の触媒作用。

Electrode	Electrolysis potential (E/V vs. Ag/AgCl)	Main electrolysis product [Current efficiency/%]
Cu	+ 0.6	Formic acid [100] 12-electron oxidation product
Ni	+ 0.6	Formic acid [70]
Fe	+ 0.7	Formic acid [50]
Pt	-0.3	Glycolic acid [65] 6-electron oxidation product
Au	-0.35	Guluconolactone [54] 2-electron oxidation product

例えば、種々の金属電極を用いてアルカリ溶液中でグルコースの酸化反応を行うと、その酸化電位や酸化生成物は概ね次のようになる²⁾ (Fig. 2). 金(第6周期, 第11族)からみて、元素の周期表の周期が減少する(周期表の下から上へ)と酸化の程度は大きくなるが、ポジティブな電位が要求され、属が減少すると(周期表の右から左へ)同じくよりポジティブな電位が要求される。例えば、銅(第4周期, 11族)電極上では、効率よくギ酸(12電子酸化生成物でアルカリ溶液中ではギ酸イオン、電流効率100%)が生成するが、反応に要求される電位は+0.6 V (vs. Ag/AgCl) のようにかなりポジティブな電位側になる。ニッケル(第4周期, 10族)電極や鉄(第4周期, 8族)電極を用いた場合も(それぞれ、ギ酸が+0.6 Vで電流効率70%, +0.7 Vで電流効率50%生成)ほぼ同様である。一方、白金や金電極上では、その触媒効果によってネガティブな電位で酸化反応が生じるが酸化生成物はグリコール酸(白金電極, -0.3 Vで6電子酸化)やグルコノラクトン(金電極, -0.4 Vで2電子酸化、加水分解反

Fig. 3 金電極上での糖類の酸化反応のボルタモグラム。

応でグルコン酸生成)で酸化電子数は小さく酸化の程度は低い。グルコースの種々の段階の酸化生成物を表1に示した。

今日、利用できる最も優れた触媒電極を用いた場合でも、アルカリ溶液中での酸素の還元電位が、0～-0.2 V (vs. Ag/AgCl) 付近であることを考えれば (pH14のアルカリ溶液中での理論電位は約+0.2 V vs. Ag/AgCl)、他の金属電極(銅、鉄、ニッケル、白金など)よりも少しでもグルコースの酸化電位がネガティブ側にある金電極の利用が好ましい。また、白金電極に比べて金電極では酸化反応生成物などによる被毒作用による触媒効果の低下の程度が低い利点もある(金電極もイオウなどによる被毒があるが、炭素系物質による被毒の程度は低い。一方、白金電極では、COの強い吸着による触媒作用の消失がよく知られている)。金電極を用いてアルカリ溶液中で電流と電位の関係(電流-電位曲線:ボルタモグラム)を測定すると、-0.5～-0.4 V (vs. Ag/AgCl) 付近で容易にグルコースの2電子酸化反応が進行し (Fig. 3)、グルコノラクトン(グルコン酸)が生成する。この電位範囲では、グルコノラクトンの酸化反応はほとんど生じることはなく、その酸化反応には、-0.2 Vよりポジティブな電位が要求される。

アルカリ溶液中で金電極上でのグルコース酸化反応は、-0.5～-0.4 V (vs. Ag/AgCl) 付近で2電子酸化反応が進行し、グルコノラクトン(グルコン酸)が生成するので、バイオ燃料電池が作製できる。

4.2 アンダーポテンシャルデポジション(UPD)法による触媒電極の作製

金属電極上でのグルコースの酸化反応結果から、グルコースの酸化電位が最もネガティブであった金電極表面に、周期表の金周辺に位置する金属元素を担持することで金電極自体よりもさらに優れた触媒機能電極となる可能性がある。機能電極表面の探索には水素炎中フレイムアニーリング法で作製した金単結晶電極⁴⁾あるいは真空蒸着法で作製した単結晶電極を用いて、触媒作用の本質を明らかにすることが今後の触媒機能電極の設計のためにも望ましい。金電極表面への異種金属アトムの担持は主に硫酸酸性溶液中でアンダーポテンシャルデポジション(UPD: Under Potential Deposition)法が便利である⁴⁵⁾。これは、作製される触媒電極表面の構造が原子レベルで知られているためである。例えば、Au (111)面への銀の担持は1 mM 硫酸銀を含む 0.1 M 硫酸中で、+0.35 V (vs. Pt) から+0.21 Vおよび-0.29 V (vs. Pt) まで、5 mV/sで電位を掃引する方法で簡単に可能である。それぞれ1/3層および1原子層銀が担持されたAu (111) - ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R-30°) - Ag 及び Au (111) - (1×1) - Ag構造

を持つ表面が形成される (Fig. 4)。同様に、Au (100) 面についても、2/5層および1原子層銀が担持されたAu (100) - ($2 \times 5\sqrt{2}$ R-45°) - Ag 及び Au (100) - (1×1) - Ag 構造が形成できる⁴⁶⁾ (Fig. 4)。

4.3 異種金属担持金電極上でのグルコース酸化反応特性

金電極表面に銀アトムをUPD法を用いて単原子層以下で担持する方法で作製した電極⁴⁾は金電極よりもさらに優れたグルコース酸化触媒特性を示す⁵⁻⁷⁾。例えば、銀を1/3層担持したAu (111) 面では金電極に比べさらに0.1-0.15 V ネガティブな電位でグルコースの酸化反応が進行する。Au (100) 電極に銀を2/5原子層担持した電極はAu (100) 電極よりもさらに陰電位側(-0.7 V付近)からグルコースの酸化反応が生じることも知られている⁶⁾。

一方、Au (111) 面およびAu (100) 面いずれを用いた場合も銀を1原子層担持した金電極は、グルコースの酸化電流値が低下するなど、1/3層担持電極に比べて触媒能は低下する。また、銀を多原子層担持した電極や銀電極自体には触媒能はなくグルコースの酸化反応が抑制された。用いた異種金属(他に、Cu, Ru, Pd, Cd, Pt 等)の中では、銀以外の金属では特に有効な触媒能の向上は見られなかった⁷⁾。Pd 担持電極などでは、酸化電位がポジティブシフトし負の触媒作用が見られた。また、-0.2 Vよりネガティブな電位では2電子酸化反応が生じ、電位がポジティブになれば2電子以上の酸化反応(生成したグルコノラクトンの酸化反応)が進行する。

UPD法による異種金属アトム担持電極作製は、一般に作製容易な酸性溶液中で行われ、上記のグルコースの酸化反応はアルカリ中で行われているので、電極の表面状態は、酸性中で作製したままの状態になっている訳ではないと考えられるが、電極表面に単原子層以下の異種金属を担持する手法として、また再現性ある触媒機能電極表面の設計指針を得るための探索法として上記のUPD法は有効である。

金電極上でのグルコースの酸化反応は、金電極表面に吸着した水酸化物イオンが重要である⁸⁾ことが知られている。この銀の担持による触媒作用は、銀の担持によって電極表面のゼロ電荷点がネガティブシフトしたためと考えられている⁷⁾。すなわち、アルカリ溶液中で、Au (111) 面のゼロ電荷点(pzc: point of zero charge)は-0.55 V (vs. Ag/AgCl) 付近であるが、銀原子1/3層担持表面のそれは、-0.75 V付近までシフトする。そのため、陰電位側でも金電極上でのグルコース酸化のための活性サイトとしてのAu-OHの生成に有利になったためと考えられる⁷⁾。逆にPd 担持電極では、pzcはポジティブシフトし、グルコースの酸化電位のポジティブシフト結果と良く一致した。

5 アルカリ性グルコース-空気燃料電池の作製

単結晶金電極上に銀原子を担持した電極がアルカリ溶液中でのグルコースの酸化反応に有効であるとの結果に基づいて、実際に電池を作製するために、真空蒸着法によって基盤(マイカやガラスなど)表面に作製した比較的大きな面積のAu (111) 面(～16 cm²まで)を作製した)に銀を1/3原子層修飾した電極を用いた場合について検討したところ、グルコースの極めて良好な触媒酸化反応が認められた⁹⁾。そこで、この電極を用いて、他方の電極には市販の亜鉛-空気電池用の空気極(酸素還元極)を用いて簡単なグルコース-空気電池を作製した。その結果、電池の特性として(0.01 Mグルコース

Fig. 4 金単結晶電極上への銀のupdによる銀修飾電極表面構造。

Fig. 8 半人工グルコース酸化酵素 (GOD) 固定化電極を用いた高触媒機能酵素電極の例¹²⁾.

Fig. 9 カーボンナノチューブ (CNT) 修飾電極を用いたグルコース酸化酵素の直接電子移動反応の例¹³⁾.

を電極側に向け、分子内に存在するメディエータサイトとして機能させ、基質の酵素反応を司る酸化還元サイトを溶液側に向けるような配向をとることで、酵素の電極上での直接電子移動が実現できる場合があると考えられている¹⁴⁾ (Fig. 10)。ビリルビン酸化酵素 (BOD) は、複数の酸化還元中心を持つ銅タンパク質として、その一つの例と考えられる。最近、加納らは、上記のBOD修飾電極を空気極とし、複数の酸化還元中心を有するフルクトースデヒドロゲナーゼ (FDH) を糖酸化極に用いることで、酵素の直接電子移動型の (メディエータ無しの) 糖-空気燃料電池の構成が可能であることを報告している¹⁴⁾。また、複数の反応中心を持つFDHやラッカーゼは、直接電子移動に適切な配向を実現するためのプロモーター修飾金電極上で、直接電子移動が可能になっている¹⁵⁾。

プロモーター修飾金電極を用いた酵素の直接電子移動型電極によるバイオ燃料電池の構築に向けて、電流値の増大を目的として、例えば、電極面積を大きくするために、炭素布 (カーボンフェルト) を用い、プロモーター分子を修飾した金属ナノ粒子上に酵素を固定化することで、見かけの面積上では電流値をmA/cm²レベルにすることも可能である (Fig. 11)。電流が10倍になれば、同じ起電力でも出力は10倍になり、0.5~1 mW/cm²レベルの電池の作製が可能である。さらに

Fig. 10 (上) 複数の酸化還元サイトを有する酵素が電極上で配向制御されると直接電子移動が可能になる (概念図) (下) 電極上で配向を制御したBODの直接電子移動型酵素反応の概念図。

Fig. 11 (左) ピリジンチオール修飾金電極上でのFDHの直接電子移動反応の例 (電極表面でのFDHの配向によって電子移動速度が大きく異なる) と (右) 金ナノ粒子を固定化したカーボン繊維電極の作製 (バイオ燃料電池電極の大幅な面積化による電流値増大が実現)。

電極材料などの工夫によって安定で高出力の電池も得られつつある¹⁶⁾。このように、プロモーター修飾金属ナノ粒子電極を用いることで、金属触媒と酵素触媒の複合触媒系の構築も可能である。酵素電極の場合、クロス反応の心配が少ないので、糖酸化極と空気還元極が隣接した微細なバイオ燃料電池への展開の可能性もある。生体埋め込み型のバイオ電池も考えられる。

この種の電極を用いることで、バイオ燃料電池の出力電圧が大幅に改善され、また電極面積の増大化によって、大きな電流が定常的に得られれば、出力電力の大きなバイオ燃料電池の構成が可能になる。

7 おわりに：糖 (グルコース) - 空気電池の未来

グルコースの酸化電極に金電極系を用いる場合、金電極上では、グルコース以外のアルドース類の単糖 (マンノースやガラクトースなど) や二糖類 (マルトース, ラクトースなど)

についても同様の反応が見られるが、フルクトースやソルボースのようなケトース類については、その酸化反応は見られない。従って、現時点では例えば、ショ糖の酸化には、転化反応を組み合わせてグルコースを生成させる必要がある。

金電極は、もちろん無垢の金電極を用いる必要はなく、基盤物質（マイカやプラスチック、ガラスなど）に金を薄く蒸着した電極で十分である。蒸着法によって作製した比較的大きな面積（ 10×10 cm程度の電極を作製することも容易である）のAu (111)面に銀を修飾した電極上でも糖類について極めて良好な触媒酸化反応が認められている。また、カーボンフェルトなどに埋め込んだ金ナノ粒子のように微量の金を材料としてかつ触媒電極の表面積を増大させた電極を用いると、本文で述べた通り出力は容易に数mA/cm²、数mW/cm²レベルになることから、電池の構成によってクロス反応を抑え、電池の積層等を考えることで、実用への現実性も出てくる。

グルコース-空気生物燃料電池は、燃料の安全性から今日開発が進んでいる小型携帯型のアルコール燃料電池の次のあるいは代替燃料電池としても位置づけられる。グルコースは、様々なバイオマスから酵素反応などを利用して得られることから、将来的には、我が国で年間3億トン以上に達するといわれている農業廃棄物のような生物系廃棄物や家庭の生ゴミ、他にも、廃木材や廃建材、雑草など様々なバイオマス資源の利用が可能で、これらを利用した発電システムは、環境に優しいエネルギー新技術として新しい産業の創出に繋がる大きな可能性をも秘めている。今後の技術的な発展の中で分散型のバイオ燃料電池の設置によるエネルギー問題への（同時に環境問題への）寄与が現実性を帯びる可能性は益々大きくなると考えられる。

このような現状の中で、現在のグルコース-空気バイオ燃料電池技術から、エネルギー問題や環境問題と関連づけて、その有効性を展望することも可能であり¹⁶⁾、その潜在能力の大きさは侮れない。ここでは、今後の技術的な発展と相まって集積度を高めたバイオ燃料電池が家庭等への分散設置されることの意義が大きいことを指摘するとともに、ここでは、紙面の都合で、その詳細は省略する。

昨今、バイオ燃料電池の出力レベルが10 mA/cm²、数mW/cm²レベルになりつつあり、その実際的な応用が益々進むと期待できる。家庭にある各種の清涼飲料水をグルコース源として動作することも確かめられている。生物系廃棄物を利用したエネルギー問題への寄与は少し先としても、現時点で、例えば、簡単なオルゴールやLEDを動作させることは十分に可能であり、今後、身の回りの電子機器等の電源として、生活に密着した電源として応用範囲が広がるものと期待できる。

文 献

- 1) L. A. Larew and D. C. Johnson, *J. Electroanal. Chem.*, **262**, 167 (1989).
- 2) T. Koga, K. Nishiyama, and I. Taniguchi, *196th ECS Meeting Abstr.*, No.35 (1999); I. Taniguchi, T. Koga, N.

Naritomi, and T. Sotomura, *198th ECS Meeting Abstr.*, No.267 (2000); T. Sotomura, T. Koga, and I. Taniguchi, *200th ECS Meeting Abstr.*, No.77 (2001); I. Taniguchi, S. Ben Aoun, G. S. Bang, T. Koga, and T. Sotomura, *202th ECS Meeting Abstr.*, No.58 (2002); I. Taniguchi, D. Tabata, T. Koga, M. Tominaga, and T. Sotomura, *Chemical Sensors*, **20**, Suppl.B, 338 (2004).

- 3) 谷口 功, 現代化学, **421**, 22 (2006).
- 4) 谷口 功, 現代化学, **390**, 28 (2003).
- 5) S. Ben Aoun, G. S. Bang, T. Koga, Y. Nonaka, T. Sotomura, and I. Taniguchi, *Electrochem. Commun.*, **5**, 317 (2003).
- 6) I. Taniguchi, Y. Nonaka, Z. Dursun, S. Ben Aoun, C. Jin, G. S. Bang, T. Koga, and T. Sotomura, *Electrochemistry*, **72**, 427 (2004).
- 7) S. Ben Aoun, Z. Dursun, T. Koga, G. S. Bang, T. Sotomura, and I. Taniguchi, *J. Electroanal. Chem.*, **567**, 175 (2004).
- 8) L. A. Larew and D. C. Johnson, *J. Electroanal. Chem.*, **262**, 167 (1989).
- 9) C. Jin and I. Taniguchi, *Mater. Lett.*, **61**, 2365 (2007).
- 10) S. Ben Aoun, Z. Dursun, T. Sotomura, and I. Taniguchi, *Electrochem. Commun.*, **6**, 747 (2004).
- 11) M. Tominaga, T. Shimazoe, M. Nagashima, and I. Taniguchi, *Chem. Lett.*, **34**, 202 (2005); M. Tominaga, T. Shimazoe, M. Nagashima, and I. Taniguchi, *Electrochem. Commun.*, **7**, 189 (2005).
- 12) E. Katz, L. Sheeney-Hai-Idia, and I. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3293 (2004).
- 13) M. Tominaga, M. Ohtani, M. Kishikawa, and I. Taniguchi, *Chem. Lett.*, **35**, 1174 (2006); M. Tominaga, S. Nomura, and I. Taniguchi, *Electrochem. Commun.*, **10**, 888 (2008); Biosensors & Bioelectronics, in press (2008).
- 14) S. Tsujimura, H. Tatsumi, J. Ogawa, S. Shimizu, K. Kano, and T. Ikeda, *J. Electroanal. Chem.*, **496**, 69 (2001); T. Tsujimura, K. Kano, and T. Ikeda, *Electrochemistry*, **70**, 940 (2002); T. Tsujimura, K. Kano, and T. Ikeda, *J. Electroanal. Chem.*, **576**, 113 (2005); Y. Kamitaka, S. Tsujimura, and K. Kano, *Chem. Lett.*, **36**, 218 (2007).
- 15) M. Tominaga, C. Shirakihara, and I. Taniguchi, *J. Electroanal. Chem.*, **610**, 1 (2007).
- 16) 谷口 功, エコインダストリー, **10**, 36 (2005); 化学と工業, **58**, 1332 (2005); 電池革新が拓く次世代電源, エヌティーエス, 東京, p. 27 (2005); 化学と工業, **58**, 8 (2007); バイオ電気化学の実際-バイオセンサ・バイオ電池の実用展開, シーエムシー出版, 東京, p. 252 (2007).

●著者プロフィール

氏名：谷口 功 Isao TANIGUCHI
 所属：熊本大学大学院自然科学研究科
 (〒860-8555 熊本市黒髪2-39-1)
 役職：教授
 趣味：旅行