

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5273645号
(P5273645)

(45) 発行日 平成25年8月28日 (2013. 8. 28)

(24) 登録日 平成25年5月24日 (2013. 5. 24)

(51) Int. Cl. F 1
 HO 1 M 8/16 (2006. 01) HO 1 M 8/16
 HO 1 M 8/02 (2006. 01) HO 1 M 8/02 E

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-61331 (P2008-61331)	(73) 特許権者	301021533
(22) 出願日	平成20年3月11日 (2008. 3. 11)		独立行政法人産業技術総合研究所
(65) 公開番号	特開2009-218109 (P2009-218109A)		東京都千代田区霞が関1-3-1
(43) 公開日	平成21年9月24日 (2009. 9. 24)	(74) 代理人	110000338
審査請求日	平成22年7月26日 (2010. 7. 26)		特許業務法人原謙三国際特許事務所
		(72) 発明者	綾戸 勇輔
			佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1
			独立行政法人産業技術総合研究所 九州センター内
		(72) 発明者	松田 直樹
			佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1
			独立行政法人産業技術総合研究所 九州センター内
		審査官	守安 太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バイオ燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カソード電極、およびアノード電極を備えている燃料電池であって、
 該カソード電極および該アノード電極の少なくとも何れか一方が、酸化還元反応を触媒するタンパク質触媒のみが吸着されている酸化インジウムスズ電極であることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】

上記カソード電極が、上記酸化インジウムスズ電極であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池。

【請求項3】

酸化剤の供給手段をさらに備え、上記酸化剤が、過酸化水素であることを特徴とする請求項2に記載の燃料電池。

【請求項4】

上記タンパク質触媒が、補欠分子族として鉄イオンまたは銅イオンを含んでいる金属タンパク質であることを特徴とする請求項1～3の何れか一項に記載の燃料電池。

【請求項5】

上記タンパク質触媒が、ヘムタンパク質であることを特徴とする請求項1～3の何れか一項に記載の燃料電池。

【請求項6】

上記タンパク質触媒が、ヘモグロビン、シトクロムc、シトクロムP-450、ミオグ

ロビン、カタラーゼ、ラッカーゼ、ペルオキシダーゼ、シトクロム c オキシダーゼ、シトクロム c リダクターゼ、ピリルピンオキシダーゼ、およびグルコースオキシダーゼからなる群より選ばれる一以上のタンパク質であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の燃料電池。

【請求項 7】

上記タンパク質触媒が、電解質溶液に溶解していることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか一項に記載の燃料電池。

【請求項 8】

上記電解質溶液中の、上記アノード電極と上記カソード電極とを分離する位置に、イオン交換膜がさらに設けられていることを特徴とする請求項 7 に記載の燃料電池。

10

【請求項 9】

上記イオン交換膜の孔径が 1 nm 以上 20 nm 以下の範囲であることを特徴とする請求項 8 に記載の燃料電池。

【請求項 10】

上記タンパク質触媒が、シトクロム c であり、タンパク質濃度が、1 μM 以上 50 μM 以下の範囲であることを特徴とする請求項 7 ~ 9 の何れか一項に記載の燃料電池。

【請求項 11】

電解質に接して設けられたアノード電極に対して燃料を供給するとともに、該電解質に接して設けられたカソード電極に対して酸化剤を供給する工程を包含しており、

該カソード電極および該アノード電極の少なくとも何れか一方が、酸化還元反応を触媒するタンパク質触媒のみが吸着されている酸化インジウムスズ電極であることを特徴とする発電方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バイオ燃料電池に関するものであり、より詳細には、タンパク質を触媒として利用するバイオ燃料電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

「京都議定書」に代表される地球温暖化問題、食品リサイクル法に代表される食品廃棄物（生ゴミ）処理の問題、および、次世代エネルギー問題を解決し、持続可能な社会を構築するために、水素エネルギー関連技術が開発されている。中でも、生化学的反応を利用する燃料電池であるバイオ燃料電池は、再生可能なエネルギーを生み出し、地球温暖化問題の改善への貢献が期待され、生ゴミからバクテリアを用いて発生したガスを燃料として利用できる等の特徴を有した究極のクリーンエネルギー変換システムとして非常に注目されている。

30

【0003】

すなわち、バイオ燃料電池は、応用分野がエネルギー分野の中でも 3R（リデュース、リユース、リサイクル）分野への貢献が期待できる点と、農業、工業、医療等さまざまな分野への波及効果が期待できる点において他のエネルギー関連技術に比べ優位である。さらに付言すれば、バイオ燃料電池は、携帯電話やパソコン、ペースメーカー用電源等、各個人が携帯する小型から超小型デバイスへの実用化が見込まれる唯一の発電法と考えられる。

40

【0004】

従来技術に係るバイオ燃料電池では、燃料電池反応を触媒するバイオ触媒として、主に酵素が用いられており、電極基材としては、金、白金等の貴金属、またはカーボン等が用いられている（特許文献 1 ならびに非特許文献 1 ~ 3 参照）。

【特許文献 1】特開 2005 - 79001 号公報（平成 17 年 3 月 24 日公開）

【非特許文献 1】R.A. Bullen, T.C. Arnot, J.B. Lakeman, F.C. Walsh, "Biofuel cells and their development", Biosensors and Bioelectronics, 21 (2006) pp. 2015-20

50

45.

【非特許文献2】H. Park, J.-S. Park, Y.-B. Shin, "Electrochemical and in situ UV-visible spectroscopic behavior of cytochrome c at a cardiolipin-modified electrode", J. Electroanal. Chem., 514 (2001) 67-74.

【非特許文献3】E. Katz, I. Willner, A.B. Kotlyar, "A non-compartmentalized glucose/O₂ biofuel cell by bioengineered electrode surfaces", Journal of Electroanalytical Chemistry, 479 (1999) pp. 64-68.

【非特許文献4】Y. Ayato, T. Itahashi, N. Matsuda, "Direct Electron Transfer of Hemoglobin Molecules on Bare ITO Electrodes", Chemistry Letters, 36 (2007) pp. 406-407.

【非特許文献5】Y. Ayato, A. Takakitsu, K. Kato, and N. Matsuda, "Direct Electrochemistry of Hemoglobin Molecules Adsorbed on Bare Indium Tin Oxide Electrode Surfaces", Japanese Journal of Applied Physics, 47, (2008) pp. 1333-1336

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、従来技術に係るバイオ燃料電池では、電極と、燃料電池反応を触媒する酵素との間の電子移動のために、該電極の表面処理、またはメディエーター、プロモーター等の添加等の煩雑な機構が必要である。そのため、簡素な機構により発電することができるバイオ燃料電池が強く求められている。

【0006】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、簡素な機構により発電することができるバイオ燃料電池を提供することを主たる目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、酸化インジウムスズ電極上に直接吸着したヘモグロビンは電子移動活性を示すことを報告している（非特許文献4および5参照）。しかしながら、上記電極をバイオ燃料電池に用いたことの報告はない。すなわち、上記ヘモグロビンが、上記電極上において酸化還元反応を触媒し、バイオ燃料電池が作動し得るか否かは明らかではない。本発明者らは、独自の知見に基づいて、酸化インジウムスズ電極をバイオ燃料電池に用いることについて検討を重ね、本発明を完成させた。

【0008】

すなわち、本発明に係る燃料電池は、カソード電極、およびアノード電極を備えている燃料電池であって、該カソード電極および該アノード電極の少なくとも何れか一方が、酸化還元反応を触媒するタンパク質触媒が吸着されている酸化インジウムスズ電極であることを特徴としている。

【0009】

上記構成によれば、上記酸化インジウムスズ電極である上記カソード電極および上記アノード電極の少なくとも何れか一方の電極は、メディエーター、プロモーター、および特別な表面処理の必要なしに、該一方の電極に吸着されている上記タンパク質触媒との間で電子の受け渡しをすることができる。それゆえ、上記タンパク質触媒が触媒する酸化反応によって得られる電子を上記アノード電極に移動させること、または、上記カソード電極からの電子を用いた還元反応を該タンパク質触媒が触媒することが容易になされる。これにより、上記アノード電極から上記カソード電極への電子の流れを作り出し、メディエーター、プロモーター、および特別な表面処理の必要がない簡素な機構により発電を行うことが可能となる。

【0010】

また、上記タンパク質触媒をメディエーターとして用いることも可能である。すなわち、酸化インジウムスズ電極は、上記タンパク質触媒との間で容易に電子の受け渡しをするため、該タンパク質触媒をメディエーターとして用いた場合においても、該電極の表面処

10

20

30

40

50

理、および該タンパク質触媒と該電極間のさらなるメディエーター等が必要ない簡素な機構により発電を行うことが可能となる。

【0011】

本発明に係る燃料電池では、上記カソード電極が、上記酸化インジウムスズ電極であってもよい。

【0012】

上記の構成によれば、上記カソード電極が、酸化還元反応を触媒するタンパク質触媒が吸着されている酸化インジウムスズ電極であるので、該カソード電極から該タンパク質触媒へと移動した電子により上記酸化剤供給手段によって供給された酸化剤を還元することができる。これにより、好適に発電を行うことができる。

10

【0013】

また、上記の構成では、酸化剤の供給手段をさらに備え、該酸化剤が過酸化水素であってもよい。

【0014】

上記タンパク質触媒が、酸化剤を還元するとき、該酸化剤が過酸化水素であれば、該タンパク質触媒による該酸化剤の還元反応を好適に行うことができる。

【0015】

本発明に係る燃料電池では、上記タンパク質触媒が、補欠分子族として鉄イオンまたは銅イオンを含んでいる金属タンパク質であることが好ましい。

【0016】

上記の構成によれば、上記タンパク質触媒が、鉄イオンまたは銅イオンのような遷移金属を補欠分子族として含む金属タンパク質であるので、酸化還元反応を好適に触媒することができる。

20

【0017】

本発明に係る燃料電池では、上記タンパク質触媒が、ヘムタンパク質であることが好ましい。

【0018】

上記の構成によれば、上記タンパク質触媒が、ヘムタンパク質であるので、酸化還元反応を好適に触媒することができる。

【0019】

本発明に係る燃料電池では、上記タンパク質触媒が、ヘモグロビン、シトクロムc、シトクロムP-450、ミオグロビン、カタラーゼ、ラッカーゼ、ペルオキシダーゼ、シトクロムcオキシダーゼ、シトクロムcリダクターゼ、ビリルビンオキシダーゼ、およびグルコースオキシダーゼからなる群より選ばれる一以上のタンパク質であることが好ましい。

30

【0020】

上記の構成によれば、上記タンパク質触媒が、ヘモグロビン、シトクロムc、シトクロムP-450、ミオグロビン、カタラーゼ、ラッカーゼ、ペルオキシダーゼ、シトクロムcオキシダーゼ、シトクロムcリダクターゼ、ビリルビンオキシダーゼ、およびグルコースオキシダーゼからなる群より選ばれる一以上のタンパク質であるので、酸化還元反応を好適に触媒することができる。

40

【0021】

本発明に係る燃料電池では、上記タンパク質触媒が、電解質溶液に溶解していてもよい。

【0022】

上記タンパク質触媒が、上記電解質溶液に溶解していれば、上記タンパク質触媒を上記少なくとも一方の電極に安定して吸着させることができる。

【0023】

さらに、上記の構成において、上記液体の電解質中の、上記アノード電極と上記カソード電極とを分離する位置に、イオン交換膜がさらに設けられていることが好ましく、該イ

50

オン交換膜の孔径が1 nm以上20 nm以下の範囲であることがさらに好ましい。

【0024】

上記の構成によれば、上記アノード電極と上記カソード電極とを分離する位置に、イオン交換膜がさらに設けられているので、上記液体の電解質中に溶解している上記タンパク質触媒が、上記少なくとも一方の電極のみに吸着することができる。

【0025】

また、上記イオン交換膜の孔径が1 nm以上20 nm以下の範囲であれば、好適に、上記タンパク質触媒が、上記一方の電極のみに吸着することができる。

【0026】

また、上記の構成において、上記タンパク質触媒が、シトクロムcであってもよく、その場合、タンパク質濃度が、1 μM以上50 μM以下の範囲であることが好ましい。

10

【0027】

上記タンパク質触媒が、シトクロムcであるとき、その濃度を1 μM以上50 μM以下の範囲とすることにより、好適に酸化還元反応を触媒させることができる。

【0028】

電解質に接して設けられたアノード電極に対して燃料を供給するとともに、該電解質に接して設けられたカソード電極に対して酸化剤を供給する工程を包含しており、

該カソード電極および該アノード電極の少なくとも何れか一方が、酸化還元反応を触媒するタンパク質触媒が吸着されている酸化インジウムスズ電極であることを特徴とする発電方法。

20

【0029】

上記の構成によれば、本発明に係る燃料電池と同様の効果を奏することができる。

【発明の効果】

【0030】

本発明に係る燃料電池によれば、酸化還元反応を触媒するタンパク質触媒が吸着されているのが、酸化インジウムスズ電極であるので、該タンパク質触媒と、該電極との間の電子移動を、メディエーター、プロモーター、および特別な表面処理の必要なしに行うことができるため、簡素な機構により発電することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

30

図1は、本発明の一実施形態に係る燃料電池100の概略構成を示す模式図である。また、図2は、燃料電池100の詳細構造を示す模式図である。図1および2に示すように、燃料電池100は、カソード電極101、アノード電極102、電解質103、燃料供給口110、および酸化剤供給口(酸化剤の供給手段)112を備えている。

【0032】

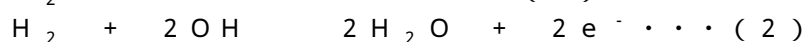
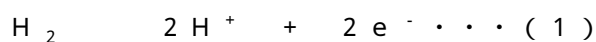
燃料供給口110は、燃料120をアノード電極101に供給する。燃料120は、プロトン生成反応の基質となり得る物質であればよく、例えば、水素(H₂)、メタノール、アスコルビン酸、ヒドラジン、グルコース、還元型ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(NADH)等を用いることができる。

【0033】

40

アノード電極101では、例えば、燃料120として水素を用いた場合、下記式(1)または(2)に示す反応が起こる。

【0034】



これにより、電子(e⁻)が生じ、アノード電極101から導線107を介してカソード電極102へと移動する。

【0035】

なお、燃料120として、水素以外の物質を用いた場合も、それぞれのプロトン生成反応によって電子およびプロトン121が生じる。

50

【 0 0 3 6 】

上記プロトン生成反応によって生じた電子およびプロトン 1 2 1 以外の物質は、排出口 1 1 1 から排出される。

【 0 0 3 7 】

水素の供給には、例えば、図 3 に示すような水電解セル 5 0 0 を用いることができる。水電解セル 5 0 0 は、ガラスボトル 5 0 6 中に濃硫酸水溶液 5 0 3 が充填されており、白金からなる水素発生極 5 0 1 および酸素発生極 5 0 2 に通電することにより、水素輸送管 5 0 4 および酸素輸送管 5 0 5 からそれぞれの気体を輸送することができる。

【 0 0 3 8 】

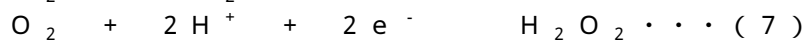
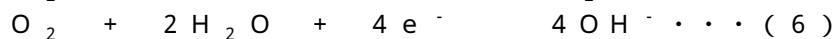
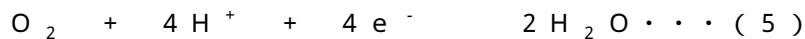
酸化剤供給手段 1 1 2 は、酸化剤 1 2 2 をカソード電極 1 0 2 に供給する。酸化剤 1 2 2 は、電子を受け取って還元され得る物質であればよく、例えば、酸素 (O_2) または過酸化水素 (H_2O_2) を用いることができ、一般的な燃料電池とは異なり、特に過酸化水素を好適に用いることができる。

10

【 0 0 3 9 】

カソード電極 1 0 2 では、例えば、酸化剤 1 2 2 として酸素を用いた場合、下記式 (5) ~ (8) の何れかに示す反応が起こる。

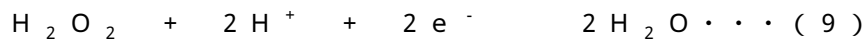
【 0 0 4 0 】



20

また、例えば、酸化剤 1 2 2 として過酸化水素を用いた場合、下記式 (9) ~ (1 1) の何れかに示す反応が起こる。

【 0 0 4 1 】



このように、カソード電極 1 0 2 では、酸化剤 1 2 2 が、電子を受け取って還元された酸化剤 1 2 3 となる。

【 0 0 4 2 】

このとき、アノード電極 1 0 1 と、カソード電極 1 0 2 との間は、図 1 に示すように、電解質 1 0 3 および導線 1 0 7 を介して接続されている。電子は、電解質 1 0 3 を通過することができないため、負荷 1 0 5 が設けられた導線 1 0 7 を通じて、アノード電極 1 0 1 からカソード電極 1 0 2 へと移動することになる。これにより、発電を行うことができる。

30

【 0 0 4 3 】

ここで、本発明では、アノード電極 1 0 1 およびカソード電極 1 0 2 の少なくとも何れか一方は、上述したような酸化還元反応を触媒するタンパク質触媒 1 0 4 が吸着された酸化インジウムスズ電極で構成される。酸化インジウムスズ電極と、タンパク質触媒との間では、メディエーター、プロモーター、および該電極の特別な表面処理の必要なしに電子の移動が可能である。そのため、簡素な構成で、燃料電池を構成することができるという効果を奏する。なお、本実施形態では、以降、上記酸化インジウムスズ電極を、カソード電極 1 0 2 として用いた場合について説明するが、上記効果は、タンパク質触媒と、酸化インジウムスズ電極と間で電子の移動が容易であるということに基づくものであり、該電極がアノード電極 1 0 1 またはカソード電極 1 0 2 の何れであっても奏される。

40

【 0 0 4 4 】

本実施形態において、カソード電極 1 0 2 は、電極基材として、酸化インジウムスズを、ガラス、石英等の基板上に蒸着法、スプレー法等によって被膜されたものを用いることができる。カソード電極 1 0 2 の表面は、アセトン、エタノール、純水等により洗浄することが好ましい。

50

【0045】

また、本実施形態において、アノード電極101は、白金電極を用いる。例えば、白金箔、または白金黒付き白金箔を用いることができる。アノード電極101の表面は、研磨、洗浄等されていることが好ましい。

【0046】

タンパク質触媒104は、上述するような酸化還元反応を触媒するタンパク質であれば特に限定されないが、鉄イオンまたは銅イオンのような遷移金属を補欠分子族として含む金属タンパク質であることが好ましく、ヘムタンパク質であることより好ましく、ヘモグロビン、シトクロムc、シトクロムP-450、ミオグロビン、カタラーゼ、ラッカーゼ、ペルオキシダーゼ、シトクロムcオキシダーゼ、シトクロムcリダクターゼ、ビリルビンオキシダーゼ、およびグルコースオキシダーゼからなる群より選ばれる一以上のタンパク質であることがさらに好ましい。このようなタンパク質であれば、上記酸化還元反応を好適に触媒することができる。また、これらのタンパク質は、微生物または酵素と電極との間の電子の受け渡しを担うメディエーターとしても働き得る。タンパク質触媒104をメディエーターとして用いる場合には、燃料電池100は、さらに、酸化還元反応を触媒する、大腸菌およびプロテウス・ブルガリス菌のような微生物、またはシトクロムcオキシダーゼ、マイクロペルオキシターゼ-11、およびラッカーゼのような酵素等を備えていることが好ましい。このとき、タンパク質触媒104は、該微生物または酵素が触媒した酸化還元反応において産生または消費される電子の上記電極との間の受け渡しを仲介する。

【0047】

本実施形態において、電解質103は、液体であり、pHおよび種類は限定されないが、タンパク質触媒104の変性を考慮すればリン酸緩衝生理食塩水(PBS、pH7.4)を用いることが好ましい。なお、本発明に係る電解質103は、必ずしも液体である必要はなく、後述するような条件を満たせば、固体の電解質を用いることも可能である。

【0048】

本実施形態において、電解質103には、タンパク質触媒104が溶解している。これにより、自然にタンパク質触媒104がカソード電極102に吸着した状態を形成することができる。なお、タンパク質触媒104としてシトクロムcを用いる場合、電解質103中のタンパク質濃度は、1 μ M以上50 μ M以下の範囲であることが好ましい。

【0049】

このとき、タンパク質触媒104がアノード電極101に吸着することを抑制するために、電解質103を、アノード電極101が配置されている電解質103aと、カソード電極が配置されている電解質103bとに、イオン交換膜108によって分離されていることが好ましい(図2参照)。

【0050】

イオン交換膜108は、プロトンは、通過させるが、タンパク質触媒104を通過させない。このようなイオン交換膜108としては、孔径1nm以上20nm以下の範囲のものを好適に用いることができる。また、イオン交換膜108は、アルカリ性雰囲気中では、アニオン交換膜を用いることが好ましく、酸性雰囲気中では、カチオン交換膜を用いることが好ましく、例えば「ナフィオン(登録商標)117」を好適に用いることができる。

【0051】

なお、本発明に係る燃料電池では、イオン交換膜108を用いない構成を取ることにも可能である。すなわち、酸化インジウムスズ電極表面に、タンパク質触媒104を含む電解質溶液を滴下して、タンパク質触媒104を吸着させ、タンパク質触媒104が吸着した酸化インジウムスズ表面をリン酸緩衝生理食塩水等で洗浄する。以上の操作でタンパク質触媒104が吸着したカソード電極101が作製される。この場合、電解質103として固体のものを用いてもよい。また、アノード電極101にタンパク質触媒104が吸着することがないため、イオン交換膜108は必要ない。

【0052】

また、本実施形態に係る燃料電池は、図2に示すように、106a、106b、106c、および106dのブロックからなる電池槽106を備えており、これにより、電解質103を初めとする各部を保持している。電池槽106は、例えば、ポリテトラフルオロエチレンにより形成することができる。また、カソード電極と、電池槽106dとの間には、例えば、フッ素ゴムシート等の保護膜を設けてもよい。

【0053】

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

10

【0054】

また、本明細書中に記載された学術文献および特許文献の全てが、本明細書中において参考として援用される。

【0055】

以下、実施例および参考例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら限定されない。

【実施例】

【0056】

〔参考例1：酸化インジウムスズに吸着したヘモグロビンによる H_2O_2 還元反応の測定〕

20

20mm×20mmの石英基盤上に、酸化インジウムスズ(ITO)を蒸着法によって約20nmの厚さに被膜したものを電極として用いた。上記電極の表面を、アセトン、エタノール、純水(Milli-Q、抵抗>18MΩcm)の順で洗浄した。

【0057】

PBS溶液と3.6mM H_2O_2 溶液、およびPBS溶液で調製した100μMヘモグロビン(Hb)と3.6mM H_2O_2 溶液を同量混ぜて、1.8mM H_2O_2 /0.01M PBS溶液、および1.8mM H_2O_2 /50μM Hb/0.01M PBS溶液をそれぞれ調製した。

【0058】

測定は、以下の手順により行った。

30

【0059】

(a) 上記電極表面にシリコン製のセル(内径12mm)を載せて、セル内に0.01M PBS溶液1mLを満たした。上記電極を作用極、溶液内に浸漬した白金(Pt)線およびAg/AgCl飽和KCl電極を対極および参照極としてポテンショスタットに配線した。サイクリックボルタンメトリ(CV)測定を+0.6~-0.4Vの掃引範囲で、走査速度0.8V s⁻¹で行い、非ファラデー電流のみを測定した。

【0060】

(b) セル内の溶液を1.8mM H_2O_2 /0.01M PBS溶液約1mLに交換し、同様の条件でCV測定した。セル内の溶液を1.8mM H_2O_2 /50μM Hb/0.01M PBS溶液約1mLに交換し、CV測定を+0.2~-0.45Vの掃引範囲で走査速度0.8V s⁻¹で行った。

40

【0061】

図4に上記のような方法で測定したCV曲線を示した。ヘモグロビン(Hb)を含む溶液と含まない溶液を用いた場合を比較すると、 H_2O_2 の還元電流値が大きく異なった。したがって、ヘモグロビンによって H_2O_2 が還元されたことがわかった。還元電流の流れはじめの電位から、本条件での過酸化水素の還元電位は、およそ-0.1V vs. Ag/AgCl付近であることがわかった。

【0062】

〔参考例2：酸化インジウムスズに吸着したシトクロムcによる H_2O_2 還元反応の測定〕

50

20 mm × 20 mmの石英基盤上に、酸化インジウムスズ (ITO) を蒸着法によって約20 nmの厚さに被膜したものを電極として用いた。上記電極の表面を、アセトン、エタノール、純水 (Milli-Q、抵抗 > 18 MΩ cm) の順で洗浄した。

【0063】

PBS溶液と3.6 mM H₂O₂溶液、およびPBS溶液で調製した20 μMシトクロムc (Cyt c) と3.6 mM H₂O₂溶液を同量混ぜて、1.8 mM H₂O₂ / 0.01 M PBS溶液、および1.8 mM H₂O₂ / 10 μM Cyt c / 0.01 M PBS溶液をそれぞれ調製した。

【0064】

測定は、参考例1と同様の手順により行ったが、CV測定条件は、掃引範囲 + 0.3 ~ 0.45 Vおよび走査速度 0.1 V s⁻¹ で測定を行った。 10

【0065】

図5に上記のような方法で測定したCV曲線を示した。シトクロムcを含む溶液と含まない溶液を用いた場合を比較すると、H₂O₂の還元電流値が異なった。したがって、シトクロムcを用いてもH₂O₂が還元されることがわかった。また、還元電流の流れははじめの電位から、本条件での過酸化水素の還元電位は、およそ0.0 V vs. Ag / AgCl付近であることがわかった。

【0066】

さらに、酸化インジウムスズ電極に吸着したシトクロムcの電子移動活性の濃度依存を調べる目的でシトクロムcの濃度を5 ~ 100 μMと変えてCV測定を行った。このときのCV測定条件は、掃引範囲 + 0.3 ~ 0.23 V、走査速度 0.1 V s⁻¹ である。 20

【0067】

図6にPBSおよびPBSで調製した5 μM Cyt c溶液を用いて測定した酸化インジウムスズ電極のサイクリックボルタモグラムを示した。このグラフから約0.1及び0.05 V付近にシトクロムcのヘム鉄に由来する酸化還元電流が測定されており、シトクロムcは、酸化インジウムスズ電極表面で電子移動活性を維持していたことが確認できた。

【0068】

また、図7にシトクロムcの濃度を5 ~ 100 μMと変えて測定したCVを示した。5 ~ 50 μMの濃度では、濃度の増大とともにCVのピーク電流値が増大した (図7 (A) 参照)。一方、さらに濃度を100 μMと濃くして測定を行うと図7 (B) のCV結果が得られ、このような濃度では、シトクロムcの電子移動活性が失われている可能性が示唆された。したがって、バイオ燃料電池として利用するには、タンパク質濃度が非常に重要であることがわかった。 30

【0069】

〔参考例3：白金電極を用いたPBS (pH 7.4) 溶液中におけるCV測定〕

白金 (Pt) ディスク電極表面は、研磨布と0.05 μmのアルミナを用いて研磨し、水、アセトン、エタノールの順で超音波洗浄した。

【0070】

測定は、以下のように行った。電解質溶液として、0.01 M PBS (pH 7.4) 溶液を用い、上記Ptディスク電極を作用極、白金 (Pt) 線およびAg / AgCl飽和KCl電極を対極及び参照極としてポテンショスタットに配線した。Ptディスク電極の定電位洗浄を行った後、溶液を新しいものに交換した。+ 1.2 ~ - 0.9 Vの掃引範囲で走査速度 0.1 V s⁻¹ でCV測定を行った。 40

【0071】

図8に上記のような方法で測定したCV曲線を示した。約 - 0.8 V程度のところに水素発生電流が確認された。

【0072】

上記参考例1 ~ 3の結果より、Hb / ITOまたはシトクロムc / ITOを酸素極、H₂ / Ptを水素極として単セルを組むことにより、少なくとも約0.7 Vないし0.8 V 50

のOCVが得られることが期待できることがわかった。

【0073】

また、 H_2 / Pt 系での反応は十分速く、 $H_2O_2 / Hb / ITO$ 系での反応が律速と考えられるので、参考例1の実験結果から、少なくとも $10^{-5} W cm^{-2}$ 程度の発電が期待できることがわかった。

【0074】

〔実施例1〕

本発明のバイオ燃料電池が実際に発電することを証明する目的で、単セル発電実験を行った。

【0075】

ポリテトラフルオロエチレン製のブロック等を用いて、燃料電池単セルを作製した(図2参照)。単セルの構成材料は、エタノールで洗浄した後、50/50 H_2SO_4 / HNO_3 の混酸で浸漬洗浄し、水で洗った。Pt電極は、白金箔を用い、同様の洗浄を行った。ITO電極は、参考例1と同様の洗浄を行った。イオン交換膜(「ナフィオン(登録商標)117」)は、3%程度の H_2O_2 水溶液中で煮沸洗浄を行った後、希硫酸中で保管した。

【0076】

単セルは、以下の手順で組み立てた。図2のような構成で単セルを組み立てた。カソード極側の電解質及び電極触媒として、 $1.8 mM H_2O_2 / 50 \mu M Hb / 0.01 M PBS$ 溶液を満たし、ITO表面にHbを吸着させるとともに、 H_2O_2 を共存させた。アノード極側の電解質として、 $0.01 M PBS$ を満たした。

【0077】

アノードに H_2 ガスを供給する目的で、図3のような水電解セルを組み立てた。水電解セルで $0.1 A$ 程度で水電解反応を行い、発生した H_2 ガスを燃料電池単セルのアノード側へ供給した。

【0078】

単セル発電実験の測定は、以下の手順で行った。電池起電力が一定となるまで開回路電圧(OCV)測定を行った。OCV測定の後、 $0 A$ から $2 \times 10^{-9} A s^{-1}$ の走査速度で電流スイープ測定を行い、電流電位曲線を得た。

【0079】

図9に上記のような方法で測定した単セル発電の電流電位曲線を示した。Y軸の切片から、およそ $0.3 V$ の開回路電圧(OCV、起電力)が得られた。

【0080】

また、図10に出力密度特性を示した。最大出力密度は、 $5.5 \times 10^{-8} W / cm^2$ 程度の性能であった。

【0081】

以上のように、本発明に係るバイオ燃料電池が発電することが実証された。

【産業上の利用可能性】

【0082】

本発明は、発電装置の製造分野、または、自動車、携帯機器、生体埋め込み機器等、発電装置が組み込まれた装置の製造分野において利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0083】

【図1】本発明の一実施形態に係る燃料電池の概略構成を示す模式図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る燃料電池の詳細構造を示す模式図である。

【図3】水素ガス供給用の水電解セルの概略構成を示す模式図である。

【図4】酸化インジウムスズに吸着したヘモグロビンによる H_2O_2 還元反応のサイクリックボルタモグラムを示すグラフである。

【図5】酸化インジウムスズに吸着したシトクロムcによる H_2O_2 還元反応のサイクリックボルタモグラムを示すグラフである。

10

20

30

40

50

【図6】PBS及びPBSで調製した $10\ \mu\text{M}$ Cytc溶液を用いて測定した酸化インジウムスズのサイクリックボルタモグラムを示すグラフである。

【図7】PBSで調製した(A)5、20、50、(B)100 μM Cytc溶液を用いて測定した酸化インジウムスズのサイクリックボルタモグラムを示すグラフである。

【図8】白金電極のサイクリックボルタモグラムを示すグラフである。

【図9】本発明の一実施形態に係る燃料電池の電流電位曲線を示すグラフである。

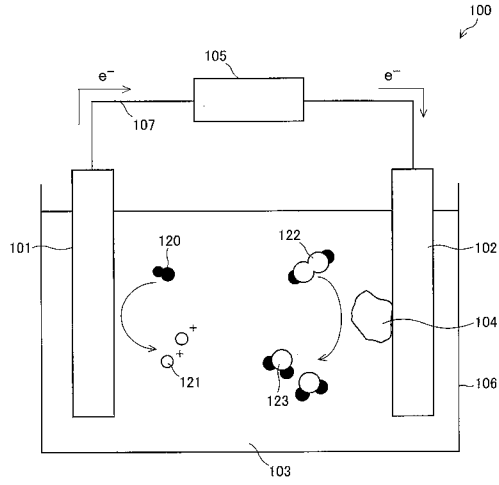
【図10】本発明の一実施形態に係る燃料電池の出力密度特性を示すグラフである。

【符号の説明】

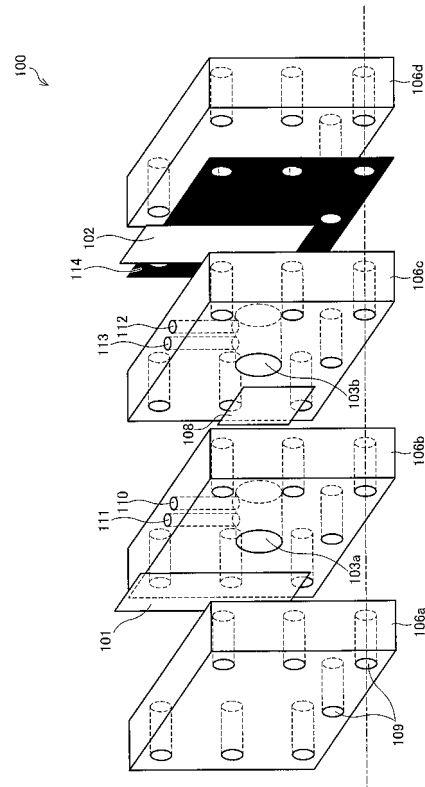
【0084】

100	燃料電池	10
101	アノード電極	
102	カソード電極	
103	電解質	
104	タンパク質触媒	
105	負荷	
106	電池槽	
107	導線	
108	イオン交換膜	
109	ネジ締め用穴	
110	燃料供給口	20
111	排出口	
112	酸化剤供給口(酸化剤の供給手段)	
113	排出口	
114	保護膜	
120	燃料	
121	プロトン	
122	酸化剤	
123	還元された酸化剤	
500	水電解セル	30
501	水素発生極	
502	酸素発生極	
503	濃硫酸水溶液	
504	水素輸送管	
505	酸素輸送管	
506	ガラスボトル	

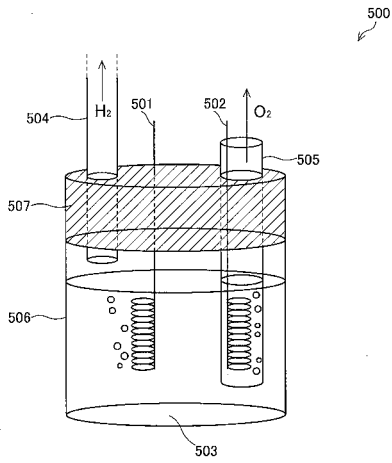
【 図 1 】



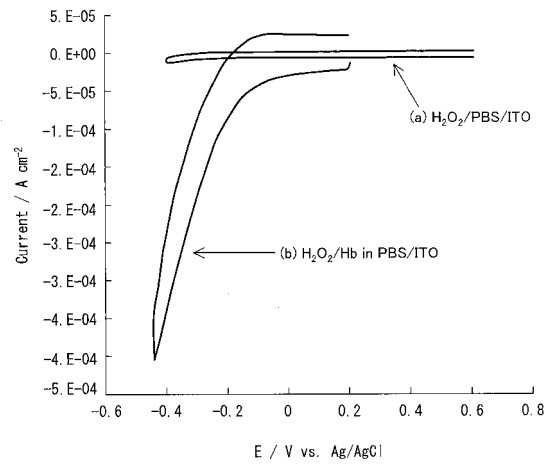
【 図 2 】



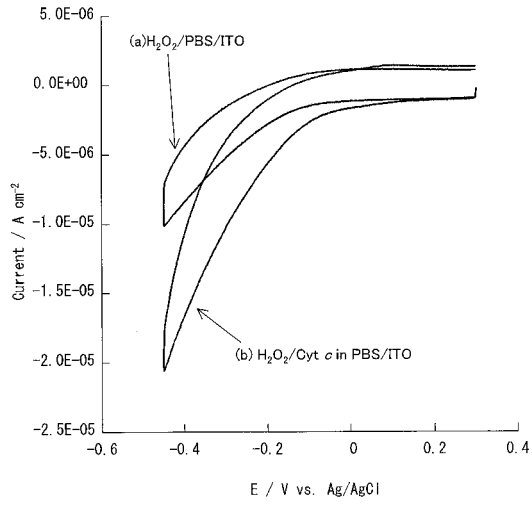
【 図 3 】



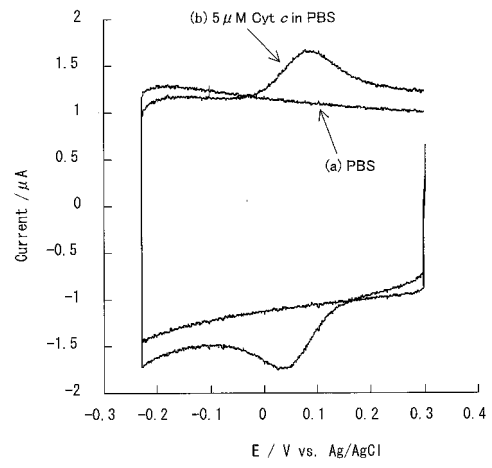
【 図 4 】



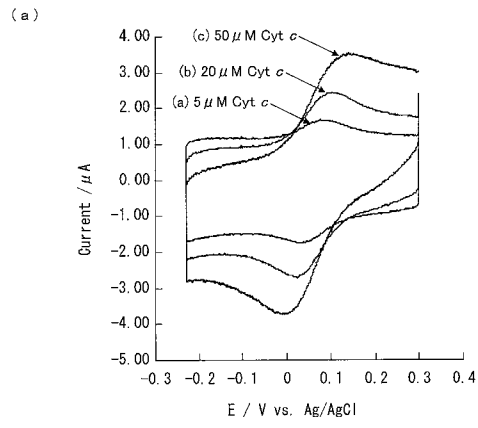
【 図 5 】



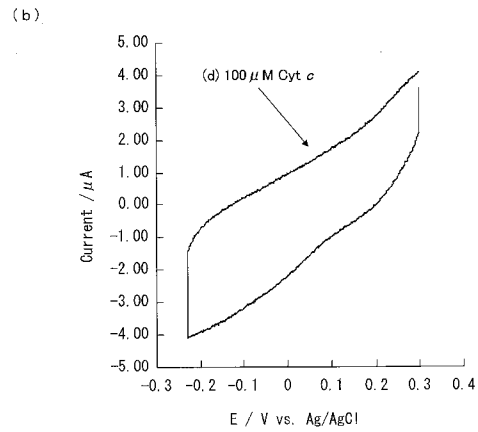
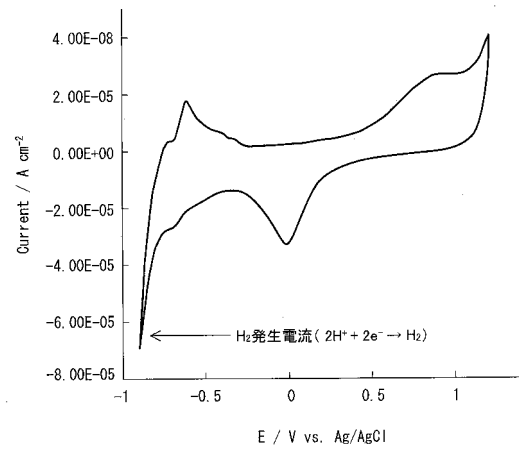
【 図 6 】



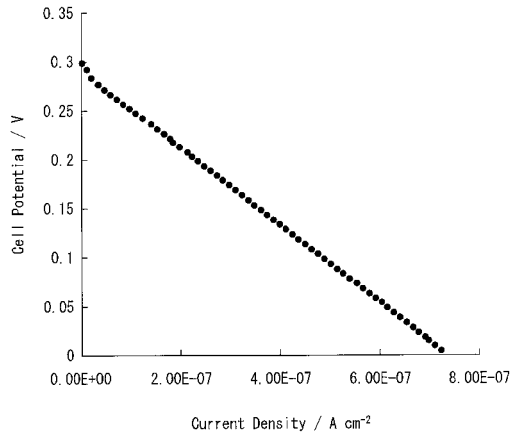
【 図 7 】



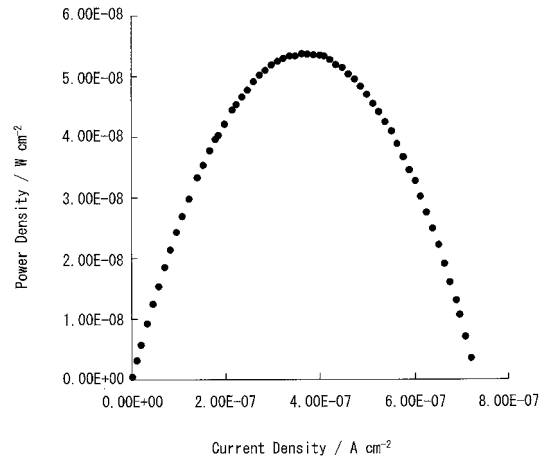
【 図 8 】



【 9 】



【 10 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-058289(JP,A)
特表2009-515303(JP,A)
特開2005-079001(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 8/16