

2011年3月31日現在

2010年度研究現況
(2010/4/1~2011/3/31)

橋本研究室

東京大学

大学院工学系研究科応用化学専攻
先端科学技術研究センター

目次=====

Polymer solar cells fabricated by aerosol jet printing	Chunhe Yang
Donor-acceptor type photovoltaic polymers	Erjun Zhou
Lyotropic liquid crystalline based electrochemical solar cells	Paweł Rowiński
フラーレン連結半導体ブロックコポリマーの合成と有機薄膜太陽電池への応用	宮西将史、張悦、但馬敬介、橋本和仁
Synthesis of Perylene Diimide Based n-Type Polymers	Mingxiu Zhao, Keisuke Tajima, Kazuhito Hashimoto
薄膜転写法による有機薄膜太陽電池の接合界面制御	多田亜喜良、衛慶碩、耿彦芳、但馬敬介、橋本和仁
Synthesis of Low Band Gap Dyad Molecules for High Photocurrent Generation in Organic Solar Cells	Seiichiro Izawa, Keisuke Tajima, Kazuhito Hashimoto
ヘテロフルオレン構造を持つポリマーの合成と有機薄膜太陽電池への応用	林崎匡宏、但馬敬介、橋本和仁
代謝条件下でのタンパク質—電極界面電子移動に関する分光電気化学的研究	河合智之、Huan Liu、松田翔一、中西周次、橋本和仁
電流生成微生物代謝の電気化学的制御	松田翔一、Huan Liu、中西周次、橋本和仁
<i>Shewanella loihica</i> PV-4株の細胞外電子移動における協同的集団挙動	木元裕紀
<i>Shewanella</i> を用いた燃料電池の高出力化	渡邊一哉、高妻篤志、Zhao Yong、橋本和仁
電流生産能力が向上した <i>Shewanella oneidensis</i> 変異株の単離と解析	高妻 篤史、渡邊一哉、橋本和仁
Microbial Fuel Cells with Conductive Nanowires Networks for Maximizing Anode Performance	Yong Zhao
微生物共生系を用いた光電変換システムの構築	西尾晃一、渡邊一哉、橋本和仁
微生物燃料電池の高効率化に向けた電流生産菌 <i>Shewanella</i> の分子育種	但馬望、高妻篤史、渡邊一哉、橋本和仁
微生物燃料電池の長期安定化のための条件検討とリアクター内での <i>Shewanella</i> の遺伝子発現解析	戸部輝彦、渡邊一哉、橋本和仁
微生物と（半）導体酸化鉄との電気化学的相互作用	加藤創一郎、中村龍平、渡邊一哉、橋本和仁
鉄還元細菌 <i>Shewanella</i> 細胞外電子移動過程の電気化学的同定	岡本章玄、中村龍平、橋本和仁
マンガン酸化物上での酸素発生反応における活性支配因子の検討	高嶋敏宏、中村龍平、橋本和仁

CO ₂ 還元へ向けたポリオキソメタレート触媒の電位制御	山口晃、高嶋敏宏、中村龍平、橋本和仁
二価鉄をエネルギー源とした微生物炭酸ガス固定に関する研究	中川広崇、中村龍平、橋本和仁
電極・化学独立鉄酸化細菌間の細胞外電子伝達に関する研究	石居拓己
鉄還元細菌/金属硫化鉄界面電子移動に関する研究	近藤徳仁、中村龍平、橋本和仁
微生物-電極間電子移動に対する合成電子伝達物質の添加効果	平川雄一郎、森重樹、中村龍平、石井和之、橋本和仁
抗菌・抗ウイルス能を有する金属酸化物の生体高分子への影響	蓑島維文、魯玥、砂田香矢乃、橋本和仁
抗ウイルス作用を示す金属酸化物のタンパク質の構造と機能への影響	魯玥、蓑島維文、砂田香弥乃、橋本和仁
光触媒シートを利用した汚染土壌浄化方法の検討と脱臭用光触媒シート	桐谷久恵、砂田香矢乃、磯和俊男、横山邦雄、橋本和仁

=====

Polymer solar cells fabricated by aerosol jet printing

Chunhe Yang

The application of the aerosol jet printing to the fabrication of the polymer solar cells was conducted. Two semiconducting polymers, poly(3-hexylthiophene (P3HT) and poly[*N*-9-heptadecanyl-2,7-carbazole-*alt*-3,6-bis(thiophen-5-yl)-2,5-diethylhexyl-2,5-dihydropyrrolo-[3,4-]pyrrole-1,4-dione] (PCBTDPP) were used as electron donor materials. Fullerene derivatives, [6, 6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester (PC₆₀BM) and [6, 6]-phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester (PC₇₀BM) were used as electron acceptor materials in the solar cells. Effects of the components of the organic solvents, thermal and solvent vapor annealing of the films on the device performance were investigated to improve the performance of the solar cells by the printing.

It is found that the key points in the printing included the selection of proper mixed solvents leading to the drying of the thin liquid films with proper rates. The optimized device of P3HT:PCMB shows higher FF, and PCE of 2.53% without any thermal annealing. The solvent annealing was found effective to improve the PCE of the PCBTDPP-based devices. By using mixed solvent as the ink solvent and solvent annealing processing, the best PCE of the PCBTDPP device achieves 3.92% at small effective area and 3.14% at large effective area, under 100 mW/cm², AM1.5. The results indicate that the aerosol jet printing is a promising technology for the production of the large area polymer solar cells.

Donor-acceptor type photovoltaic polymers

Erjun Zhou

(1) Four donor-acceptor (D-A) type copolymers, were synthesized by Suzuki or Stille coupling reactions. By changing the donor segment, the band gaps and energy levels of these 5,8-dithien-2-yl-2,3-diphenylquinoxaline (DTQx)-based polymers could be finely tuned. The power conversion efficiency (PCE) of the PSCs was in the range of 1.17% to 3.23% under AM 1.5 illumination (100 mW/cm²).

(2) A novel donor-acceptor (D-A) type alternating copolymer based on dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole (DTP) and thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD) was synthesized. Bulk heterojunction type polymer solar cells based on PDTP-TPD and PC₇₀BM, showed power conversion efficiency (PCE) up to 1.6% with an open-circuit voltage of $V_{OC} = 0.66$ V, a short-circuit current of $I_{SC} = 4.98$ mA/cm², and a fill factor of $FF = 0.50$. The V_{OC} of 0.66 V is the highest value among DTP-based photovoltaic polymers.

(3) Six perylene diimide-based alternating copolymers, PX-PDIs, were synthesized. The absorption spectra, electrical properties and charge mobilities of the polymers were systematically investigated. All-polymer solar cells (all-PSCs) based on blends of PX-PDIs as the electron acceptor and two polythiophene derivatives (P3HT and PT1) as the electron donor were fabricated. After the optimization of the processing conditions, the power conversion efficiency (PCE) of all-PSC based on PT1:PC-PDI, which is one of the best polymer-polymer blend devices reported to date, reached 2.23%.

Lyotropic liquid crystalline based electrochemical solar cells

Paweł Rowiński

Lyotropic liquid crystalline cubic phases (LLC CPs) are thermodynamically stable, isotropic and transparent 3-dimensional structures formed spontaneously and reproducibly in mixtures of amphiphilic molecules and aqueous solutions. Their organic and aqueous phases are bicontinuous, forming an ultra-high surface area membrane in contact with interconnected aqueous channels of ~5 nm diameter. The LLC CPs are designed to form photovoltaic junctions: their amphiphile phase dissolves and spatially orients dye molecules, allowing electrons or electron vacancies propagate both by diffusing and by hopping through the organized structure to be collected by an electrode; and the aqueous part hosts a redox couple capturing the counter-charge, i.e. an electron or electron vacancy from the excited dye, and transporting it diffusionally or by self-exchange to the second electrode.

To form mesoporous LLC CP, I have used the didodecyldimethylammonium bromide

(DDAB)/water/o-xylene ternary system. The o-xylene improves the solubility of the dye molecules, while cationic headgroups of DDAB attract electrostatically at the aqueous/amphiphile boundary the anionic iodine/iodide redox couple, to form a rapidly electron exchanging pair. On the basis of preliminary experiments concerning the usability of various dyes in LLC CP, I have designed and synthesized an amphiphilic coumarin dye: 7-(dioctylamino)coumarin-3-carboxylic acid. Its two n-octyl chains prevent dissolution in the aqueous channels of the LLC CP, while its carboxylic group improves the electrical contact with the charge collecting electrode, consisting of 40 nm TiO₂ on fluorine-doped tin oxide. The DDAB phase of the amphiphile dissolved as much as 3.1 mol % of the 7-(dioctylamino)coumarin-3-carboxylic acid, and the combination of high solubility and interfacial alignment provided an I_{sc} of > 0.5 mA/cm². At present, I am trying to improve further the efficiency of studied system by synthetic approach aiming at increasing the concentration of a coumarin dye in the LLC CPs.

フラーレン連結半導体ブロックコポリマーの合成と有機薄膜太陽電池への応用

宮西将史、張悦、但馬敬介、橋本和仁

有機薄膜太陽電池は、ドナーとアクセプターの混合構造をナノスケールで制御することが効率的な電荷分離、電荷輸送の達成に重要である事がわかっている。現在ドナーとアクセプターを物理混合した系を用いて構造制御を行う手法が広く用いられているが、両者の相分離構造をナノスケールで適切に制御するのは容易ではない。また得られた膜の相分離構造は熱力学的に安定ではなく、熱によって構造が変化してしまう。本研究では分子構造がよく制御されたフラーレン連結半導体ブロックコポリマーを合成し、ドナーとアクセプターがナノスケールでマイクロ相分離した構造を自己組織化により得ることに成功した。その結果、このポリマー単体を用いて作製した光電変換素子は、非常に高い熱安定性を示し、単一材料から構成される系で最高となる光電変換効率を達成した。

Synthesis of Perylene Diimide Based n-Type Polymers

Mingxiu Zhao, Keisuke Tajima, Kazuhito Hashimoto

Research on low-band-gap polymers as p-type materials has improved PCE of organic solar cells dramatically, but limited research has been carried out on n-type materials. Perylene diimide (PDI) derivatives are considered to be candidates of novel n-type materials for their high electron mobility, but low solubility and difficulty in control of aggregation limit the application of PDI molecules. In this research, perylene rings are connected with propyl linkers to yield soluble PDI oligomer. Comparing with the PDI monomers, characteristic broadening of the absorption and dramatic quenching were observed in UV-vis and fluorescence measurements, indicating a

possibility of pi-pi stacked structure in the oligomers. XRD measurements of the oligomer films showed an amorphous structure, which may also be the reason of the poor electronic properties. Low molecular weight could be a possible reason of low crystallinity, so attempts to enhance molecular weight is ongoing.

薄膜転写法による有機薄膜太陽電池の接合界面制御

多田亜喜良、衛慶碩、耿彦芳、但馬敬介、橋本和仁

有機物の電氣的接合界面の性質を理解し、それを精密に制御することは、高性能の有機太陽電池を作製する上で基礎的に非常に重要である。有機層間の界面を制御するには、有機層積層技術が必要であるが、現在製膜には主に溶液プロセスであるスピコート法が用いられているため、積層は容易ではない。当研究室では、薄膜転写法と呼ばれる積層法を用いた高性能有機薄膜トランジスタの作製に成功しており、この方法を用いることで P3HT と PCBM を用いた二層型有機太陽電池を作製することができた。この方法は常温・常圧下で行えるため、制御された平滑な界面が実現できる上に、2 つの有機層を積層前に表面分析および修飾することが可能である。したがって、有機接合界面を制御可能な有機太陽電池の作製に成功したと言える。さらにこのデバイス作成時に、フッ化アルキル鎖を有するフラーレン誘導体 (FC₈) あるいはフッ化アルキル鎖を有するポリチオフェン (P3DDFT) による電気双極子層を有機接合界面に挿入した。その結果、電気双極子層の大きさ、向きによって、デバイスの V_{oc} の値を連続的に制御することに成功し、P3HT/PCBM 系では VOC の世界最高値を達成することに成功した。

Synthesis of Low Band Gap Dyad Molecules for High Photocurrent Generation in Organic Solar Cells

Seiichiro Izawa, Keisuke Tajima, Kazuhito Hashimoto

To improve the efficiency in organic solar cells (OSCs), controlling the nanostructures by the design of conjugated molecules is important. Dyad molecules, i.e. covalently attached electron donor and acceptor, could be a promising molecular design for efficient charge separation due to the close proximity of the donor and the acceptor. We have previously reported that OPV-fullerene dyads showed high photoconversion efficiency of 1.28 % in OSC. To further improve the performance, the utilization of the photon fractions with longer wavelength in the solar spectrum by using low band gap molecules and C₇₀ fullerene instead of C₆₀ is a promising strategy. In this study, new low band gap dyad molecule (LBG-Dyad) containing C₇₀ fullerene was synthesized and OSC devices were fabricated. From the EQE spectra, photocurrent response extended to 800 nm and absorption of C₇₀ in visible region were observed. Thanks to this broader photocurrent response, short circuit current of the devices showed 4.4 mA cm⁻². This is one of the highest values in dyad molecular based OSCs. Atomic force microscopy (AFM) images showed more flat and uniform film

morphology in LBG-dyad films compared to the corresponding mixture films where large phase separations of the components were observed. Owing to this controlled nanostructure of the donor and the acceptor, J_{sc} of OSC drastically increases about 7 times from the mixture film to LBG-Dyad film. From these results, we concluded that the low band gap dyad molecule is a promising molecular design for higher J_{sc} .

ヘテロフルオレン構造を持つポリマーの合成と有機薄膜太陽電池への応用

林崎匡宏、但馬敬介、橋本和仁

有機薄膜太陽電池の高効率化において、電子ドナーのバンドギャップは重要なファクターである。電子ドナーに、電子供与性と電子受容性のモノマーユニットを交互に組み合わせ、低バンドギャップを実現する D-A タイプポリマーを用いることで、より長波長の太陽光まで吸収が可能となり、電流生成能が向上すると考えられる。ここで電子受容体の π 共役系にヘテロ原子、特にアクセプター性の高いホウ素を組み入れることによって、電荷移動吸収の寄与が増え、より長波長側の太陽光まで吸収できるポリマーが設計できると予想される。電子供与性原子との結合がなく、三配位構造でホウ素のアクセプター性を活かしたポリマーの合成、およびそれらを用いた有機薄膜太陽電池の例はこれまでに報告されていない。そこで本研究では、ホウ素を π 共役系に組み入れた低バンドギャップポリマーを設計、合成し、有機薄膜太陽電池に応用することを目標とした。DFT 計算によってポリマーの電子状態を予測したところ、ホウ素の空軌道の寄与によって LUMO 準位のエネルギーが低下していることが確認された。設計した分子の合成について、反応温度や当量比、水と酸素の除去方法などを検討した結果、ホウ素とシリコンを含むフルオレンモデル分子の合成に成功した。

代謝条件下でのタンパク質—電極界面電子移動に関する分光電気化学的研究

河合智之、Huan Liu、松田翔一、中西周次、橋本和仁

鉄還元細菌 *Shewanella* は細胞外膜に発現した電子伝達タンパク質シトクロムを介して、酸化鉄などの固体を呼吸の電子アクセプターとして利用できるという特性を持つ。この固体状アクセプターへの細胞外電子伝達および外膜シトクロムの電気化学特性は、電子アクセプターとして電位の適切に制御された電極を用いることで、電気化学的にその場追跡することができる。そこで本研究では、電気化学的手法と分光学的手法、さらには界面化学的な手法を組み合わせることによって、微生物が電流を生成している条件下での外膜シトクロム—電極界面における電子移動メカニズムを分子レベルで解明することを目的とした。

まず、*Shewanella* からの電流生成下におけるシトクロムの顕微共鳴ラマンスペクトル測定を行った。そして、微生物体内からの継続的な電子の流れを示唆する、還元体のシトクロムのヘム構造に帰属されるピークの観測に成功した。一方で、電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM) 法を用いて、

Shewanella 細胞の電極界面吸着特性の電極電位依存性を詳細に評価した。このとき、微生物と電極との物理的相互作用の強さを表す、水晶振動子の共振周波数、および微生物の代謝に由来する定常電流値はともに電極電位に応答して変化した。この結果とこれまでの知見を総合すると、外膜シトクロムの酸化還元状態とそれに応じた配座、電極との物理的相互作用、電気化学特性の全てが密接に関連していることが示唆される。

電流生成微生物代謝の電気化学的制御

松田翔一、Huan Liu、中西周次、橋本和仁

Shewanella や *Geobacter* などの電流生成菌は、細胞膜外膜シトクロムを介した電子伝達により、固体状の酸化鉄を電子アクセプターとして呼吸することができる。酸化鉄の代わりに電位の適切に制御された電極を用意すれば呼吸活性を電流として直接検出でき、さらに電子アクセプターの準位は電極電位の操作を介して自在に制御できることから、電気化学的手法はこれらの微生物の細胞外電子伝達機構を探る上で強力なツールである。本研究では、こうした電気化学的手法のもつ利点に着目して研究を進め、これらの微生物が外膜シトクロムの酸化還元状態を介して固体状電子アクセプターの電位を認識し、呼吸活性を変化させていることを見出した。

Shewanella loihica PV-4 株の細胞外電子移動における協同的集団挙動

木元裕紀

グラム陰性菌の一種である *Shewanella* は、細胞膜外膜に発現した電子伝達タンパク質シトクロムを介して、酸化鉄などの固体を呼吸の最終電子受容体として利用できるという特性を持つ。固体状電子受容体として電位の適切に制御された電極を用いることで、呼吸代謝電子を電流として取り出せることから、*Shewanella* は微生物を介した化学—電気エネルギー変換を考える上でのモデル微生物として幅広く研究が進められている。ごく最近、当研究室において *Shewanella* の呼吸活性の電極電位依存性を詳細に調べた結果、その細胞外電子移動活性が外膜シトクロムの酸化還元状態に応じて大きく変化する事を見出した。また、興味深いことに、この電極電位依存性は菌体密度が低い時にのみ観測されないが、菌体密度が高い場合、さらに低菌体密度系においても高菌体密度系から採取した上清を加えた場合には観測された。これらの結果から、*Shewanella* がシグナル伝達物質を分泌し、そのことが細胞外電子移動の菌体密度依存的性質を引き起こしていると推察し、現在研究を進めている。

*Shewanella*を用いた燃料電池の高出力化

渡邊一哉、高妻篤志、Zhao Yong、橋本和仁

微生物燃料電池は、生きた微生物を用いた燃料電池である。安全な化学物質（有機物等）を燃料とし

て利用できるもので、携帯・卓上電源としても期待されているが、実用化には出力の向上が必要である。本研究では、鉄還元菌 *Shewanella oneidensis* MR-1 をアノード触媒として用いた微生物燃料電池の高出力化の検討を行った。微生物燃料電池として、PTFE 拡散層と Pt 触媒層をもつ空気正極を装備した一槽型のリアクターを用いた。負極にはグラファイトフェルトを用い、負極と正極の間に接触防止のために濾紙を挟んだ。電解質溶液の組成（メディエータ、補助栄養素など）、微生物量、負極の修飾（グラファイトフェルトのカーボンナノチューブ修飾など）、空気正極の改良（触媒担持量や担持法）、リアクター構造など各種検討を行い、1リットル当たり2ワット以上の出力が得られるようになっている。さらなる高出力化を図るため、育種したMR-1の利用、非プラチナ高活性触媒の利用、等を検討している。

電流生産能力が向上した *Shewanella oneidensis* 変異株の単離と解析

高妻 篤史, 渡邊一哉, 橋本和仁

微生物燃料電池において通常よりも高い電流を生産する *Shewanella oneidensis* MR-1 株の育種をネオモルガン研究所(株)との共同研究により実施した。DNA複製時の校正機能を欠損した変異型DNAポリメラーゼ遺伝子をMR-1株に導入することにより、野生株よりも著しく突然変異頻度が向上した菌株（不均衡変異株）を作製した。同変異株を anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) を電子受容体として繰り返し嫌気培養することにより育種を行った結果、野生株よりも高いAQDS還元能を有する変異株を取得した。本変異株はAQDSを電子伝達メディエーターとして用いたMFCにおいて野生株の2倍程度高い電力を生産した。

Microbial Fuel Cells with Conductive Nanowires Networks for Maximizing Anode Performance

Yong Zhao

Microbial fuel cells (MFCs), which use waste organic compounds to generate electricity, have attracted great interest from fundamental research to industrial applications. In this year, we demonstrate the utility of hierarchical micro/nano structures of carbon composite as anodes for MFCs. Using the CNT-modified felts as anodes, power outputs from MFCs were increased ~7 folds compared to those with bare graphite-felt anodes. This power improvement is also sustainable even in MFCs operated with naturally occurring microbial communities, suggesting the wide utility of the hierarchical micro/nano structures for bio-electrochemical processes. The other research is related to the nitrogen and cobalt doped carbon materials for the oxygen reduction reaction in any types of fuel cells. Highly concentrated nitrogen and cobalt complex catalyst show promising catalytic activity to oxygen reduction, which will give a good future for the real application of fuel

cells and metal-air battery.

微生物共生系を用いた光電変換システムの構築

西尾晃一、渡邊一哉、橋本和仁

微生物太陽電池とは、光合成微生物を用いた光電変換デバイスである。これまでの我々の研究において、環境サンプル由来のバイオフィルム微生物群集を用いることで、自律的微生物太陽電池（電子メディエーターを添加しなくても光電変換が起こるシステム）が構築できることが示されたが、その光電変換効率は0.03%と低いことが課題として残った。一方、このバイオフィルムは主に藻類と従属栄養細菌から構成されていたことから、光合成により作られた有機物を介した共生関係により光電変換が起こると考えられた。そこで本研究では、モデル微生物を用いた微生物太陽電池の構築を試み、光電変換効率の向上を目指した。本研究ではまず、光合成微生物として *Chlamydomonas*、細胞外電子伝達能をもつ鉄還元細菌として *Geobacter* を用いた二者系システムの構築を試みた。これらの微生物を微生物太陽電池リアクターに導入し、間欠的に光を照射すると、光をエネルギー源として電流が発生し、明暗サイクルの暗期に電流が多く流れた。その時の変換効率は最大で0.17%と自然微生物群集に比べ6倍程度に上昇した。*Chlamydomonas* は暗条件でギ酸や酢酸を生成することから、これらをエネルギー源として *Geobacter* が発電していると考えられた。さらに、光合成微生物のバイオマスを資化するような微生物 *Lactobacillus* を添加した三者系光電変換システムを構築し、光電変換効率のさらなる向上を試みた。その結果、光電変換効率が平均で0.56%、最大で1.1%を示し、大幅な効率向上を達成することができた。今後、本研究の光電変換システムはアオコ処理発電システムとしても応用できるものと期待される。

微生物燃料電池の高効率化に向けた電流生産菌 *Shewanella* の分子育種

但馬望、高妻篤史、渡邊一哉、橋本和仁

Shewanella oneidensis MR-1株は、細胞表面の電子伝達タンパク質などを介して、固体の金属酸化物や微生物燃料電池の電極を電子受容体と用いることから、MR-1株は電流生産システムの構築や機構の解明研究のモデル微生物として注目を集めており、特に電子伝達タンパク質に関する研究が盛んに行われている。本研究では、MR-1株において電流生産に影響を与える遺伝子を広範囲にわたって探索するために、トランスポゾン(Tn)のランダム挿入による変異株を用いて解析を行った。まず、Tn挿入による変異株ライブラリーを作製し、それを0.2 V vs. Ag/AgCl(sat)を印加した電気化学セル中でおよそ1か月程度培養することで、電極呼吸により適応した変異株の集積を試みた。培養後変異株を単離し、Tnの挿入位置を調べた結果、細胞表面の多糖合成遺伝子や繊毛に関する遺伝子にTnが挿入されている変異株が多く単離されたことから、選択的な増殖が確認された。また、単離された変異株の中には野生株に比べ

て鉄還元速度が速い変異株も単離され、それらの微生物燃料電池での電流生産能力の評価も行っている。

微生物燃料電池の長期安定化のための条件検討とリアクター内での *Shewanella* の遺伝子発現解析

戸部輝彦、渡邊一哉、橋本和仁

微生物燃料電池は生きた微生物を触媒として用いた新しいタイプの燃料電池である。微生物燃料電池は微生物の持つ自己修復・自己増殖能力を利用することにより、長寿命であることが期待されている。しかし、我々のこれまでの研究から従来の運転条件では運転中に出力の低下が見られ、長期安定化のためには適切な運転条件の設定が必要であると考えられた。

本研究では、微生物燃料電池の長期安定化のための条件検討を行った。実験には電流生産菌として *Shewanella oneidensis* MR-1 を用い、リアクター毎に電流生産量を変え、安定性の評価を行った。その結果、定期的にリアクターを開回路にして電流生産を制限することで長期安定運転が可能となることを発見した。

また、電流制限による安定化要因解明のために、各電流量において、リアクター内の *Shewanella* に対しマイクロアレイによる遺伝子発現変動解析を行った。その結果から、細胞外電子伝達系遺伝子群の発現が電流生産によるネガティブフィードバック制御されていることが示唆され、そのために電流制限によって出力が安定すると考えられた。さらに、メナキノンの酸化還元状態の恒常性を保とうとする機構の存在が示唆され、“Menaquinone Redox Homeostasis (MRH)” という新しい説を提唱するに至った。MRH のより詳細な解明は、未だ明らかにされていない *Shewanella* のエネルギー代謝系の発現制御機構の解明に新しい視点をもたらし、また、微生物燃料電池の性能向上につながり得ると期待される。

微生物と（半）導体酸化鉄との電気化学的相互作用

加藤創一郎、中村龍平、渡邊一哉、橋本和仁

異種微生物間電子伝達 (interspecies electron transfer, IET) は嫌気環境下において非常に重要な微生物代謝反応の一つである。我々のグループは、自然界に豊富に存在する導電性の鉱物を流れる電流が電極還元・酸化微生物間の IET を媒介しうることを報告している。この電流を介した IET は熱力学的に可能なあらゆる反応 (例えば共生的メタン生成) を媒介しうると考えられた。土壌微生物群集を利用した実験により、(半)導電性の酸化鉄粒子 (ヘマタイト・マグネタイト) の存在が酢酸・エタノールなどからのメタン生成を促進することが示された。またこのとき、電極還元微生物 *Geobacter* が酸化鉄・およびメタン生成アーキアの存在に依存して増殖することが確認された。以上の結果は (半)導電性の酸化鉄粒子が *Geobacter* とメタン生成アーキア間の IET を媒介し、共生的メタン生成の効率化に寄与していることを意味する。

鉄還元細菌 *Shewanella* 細胞外電子移動過程の電気化学的同定

岡本章玄、中村龍平、橋本和仁

鉄還元細菌 *Shewanella* は、細胞膜表面に局在化した酸化還元タンパク質シトクロムを介して、代謝によって得た還元力を細胞外に電子として放出すると考えられている。しかしながら、生細胞は種々の生体酸化還元分子を分泌するため、生細胞から得られる電気化学シグナルを細胞膜シトクロムに帰属し、その電気化学的特性を検討することは困難であった。そこで、本研究ではシトクロム蛋白質の活性中心へム鉄に高い特異性を持って反応する NO 分子の軸配位反応に着目し、シトクロム酸化還元シグナルのシフトを誘起することで、電気化学シグナルの帰属に成功した。さらに、種々の細胞膜タンパク質 (OmcA/MtrC, MtrB, MtrA, CymA)、ならびに細胞外多糖類やキノン分子生合成酵素のコード遺伝子を破壊した遺伝子変異株を電気化学測定に適用した。その結果、細胞膜に局在化している OmcA-MtrCAB タンパク質複合体が、電極表面への直接型電子移動過程を有すること、ならびにその電子移動過程が酵素電極と同程度の速度定数を有することを明らかにした。

マンガン酸化物上での酸素発生反応における活性支配因子の検討

高嶋敏宏、中村龍平、橋本和仁

酸素発生反応は人工光合成において二酸化炭素固定や水素発生反応と対をなす重要な反応である。そのため本反応はコペキタス元素からなる触媒を用いて効率良く駆動することが望まれており、本研究ではマンガン酸化物を利用して高活性な酸素発生触媒を開発することを目的としている。その上で我々はマンガン酸化物電極上での酸素発生反応について電気化学的および分光学的な手法を用いて検討することにより中間生成物の捕捉・同定を行っており、現在は中間生成物の制御に基づく酸素発生反応の活性向上を目指して研究を進めている。

CO₂還元へ向けたポリオキソメタレート触媒の電位制御

山口晃、高嶋敏宏、中村龍平、橋本和仁

本研究では光に対する耐久性が高く、かつデザイン性の高い無機分子を用いての CO₂還元を目指している。その中で、CO₂還元の駆動の際に有利となる多電子移動の誘起を期待し、複数の電子を貯蔵する能力のある金属酸化物クラスター、ポリオキソメタレートに着目した。ポリオキソメタレート触媒はその全体の負電荷を増加させることで活性サイトの酸化還元電位が負にシフトすることが報告されており、このことを利用すればより還元力の高い分子をデザインすることが可能である。本研究の系においても実際にこの電位のシフトが起こることが、電気化学測定において確認された。また、構造により有機溶媒中における CO₂との相互作用が異なることも報告されている。本研究では不均一系、すなわちメソポーラスシリカ上に担持したポリオキソメタレートと気相の CO₂が、活性サイトとして導入した Ni(II)上において電子的に相互作用していることが紫外可視吸収分光法により見出された。以上のように

な知見の下、CO₂還元に適した触媒の設計を行っている。

二価鉄をエネルギー源とした微生物炭酸ガス固定に関する研究

中川広崇、中村龍平、橋本和仁

温室効果ガスの一つである二酸化炭素の削減を目的とし、シアノバクテリアや藻類ならびに高等植物の光合成反応を利用した太陽エネルギー変換研究が現在盛んに行われている。一方で、太陽光が全く当たらない地中や海底などにおいては、二酸化炭素の固定化反応は、水素やメタン、硫化水素や二価鉄などの還元型無機物をエネルギー源とした化学独立栄養細菌により進行している。その中でも、化学独立栄養・鉄酸化細菌はプロトン濃度勾配を利用した uphill 電子伝達機構 (uphill ET) を用いることで、熱力学的に低いエネルギー状態にある二価鉄を唯一のエネルギー源として二酸化炭素の固定化反応を行う。その結果生成されるバイオマスは、海底全体の 50%程度を占めることが地質学分野の研究より明らかになってきている。二価鉄は自然に豊富に存在し、かつ光化学的または電気化学的に容易に再生可能な物質である。したがって我々は、鉄酸化細菌の uphill ET を利用することで、これまでエネルギー源として見なされてこなかった二価鉄をエネルギー媒体とした炭酸ガス固定化プロセスの構築が可能になると考えている。鉄酸化細菌が持つ uphill ET に関しては、全ゲノム配列の解読ならびに単離タンパク質を用いた in vitro 実験により議論がなされてきた。一方で、生きた細胞そのものを用い uphill ET の機構に迫った研究はこれまでに全くない。そこで本研究では生細胞の uphill ET を理解し、その炭酸ガス固定能を向上させることを目的とし、電気化学的手法を用いた in vivo 電子伝達反応の追跡に焦点を当て研究を進めた。その結果、uphill ET の in vivo 追跡に初めて成功し、その効率が細胞外部の酸化還元雰囲気により大きく変動することを明らかにした。

電極・化学独立鉄酸化細菌間の細胞外電子伝達に関する研究

石居拓己

化学独立細菌は H₂, S, Fe²⁺などを電子ドナーとして CO₂固定を行う。化学独立細菌の中でも特に Fe²⁺をエネルギー源として利用出来る菌体(*Acidithiobacillus ferrooxidans*)は、Fe³⁺/Fe²⁺(0.77V vs SHE)という非常に低いエネルギーの電子を用いているため、新しい CO₂ 固定技術としての可能性がある。*A. ferrooxidans* を電気化学的に培養する技術は既に報告されているが、電気化学的に CO₂ 固定を制御する観点からの培養報告はない。本研究では Fe²⁺を含まない系で電気化学培養を行うことで、鉄に仲介されない電極への直接型電子伝達が可能であることを示唆した。また、*A. ferrooxidans* の代謝メカニズムの研究の為に、分子生物学的知見を利用して、GFP ミュータント、トランスポゾンミュータントを作成した。

鉄還元細菌/金属硫化鉄界面電子移動に関する研究

近藤徳仁、中村龍平、橋本和仁

硫化鉄は、土壌や海底などの嫌気環境に豊富に存在する鉱物である。当研究室では、鉄還元細菌の一種である *Shewanella* を用いて電気化学セル内部において硫化鉄ナノコロイドの生合成を行うことで、代謝電子電流が 100 倍以上と飛躍的に向上することを見いだしている。この現象は硫化鉄の生合成を介して電気化学セル内部に自然界に近い環境が形成し細胞が硫化鉄の金属性を利用して電気伝導ネットワークを構築したことに起因する。しかし、微生物/金属硫化鉄の界面における電子移動機構に関しては未解明であった。この電子移動機構を明らかにすることは微生物燃料電池の性能向上のみならず、自然界における微生物と硫化鉄鉱物の電気化学的相互作用を考える上でも重要である。そこで本研究では、電気化学的手法と分子生物学的手法を用い、界面電子移動機構の解明を目指した。その結果、微生物/金属硫化鉄界面においてはこれまで細胞外電子伝達に本質的役割を果たすとされていた外膜シトクロムタンパク質に依存しない、高エネルギーな電子移動が硫黄還元タンパク質を介して進行していることが明らかとなった。

微生物—電極間電子移動に対する合成電子伝達物質の添加効果

平川雄一郎、森重樹、中村龍平、石井和之、橋本和仁

Shewanella などの金属還元微生物は、細胞膜に高濃度で局在するシトクロム *c* を用いた電子移動によって、固体鉱物を還元する能力をもっている。この固体鉱物還元能を燃料電池のアノード反応に用いて電流を得るシステムが、微生物燃料電池である。我々は、これまでシトクロム *c* 活性中心の鉄ポルフィリンに着目し、金属ポルフィリンによる、微生物電流増幅効果を検討してきた。本研究では、酸化還元電位、酸化還元反応安定性や電荷に着目し、ポルフィリンおよび他の人工金属錯体について、微生物の電子伝達に及ぼす効果を調べている。特に著しい微生物電流の増大を示した、水溶性のカチオン性マンガンポルフィリンが機能するメカニズムの検討を行った。具体的には、分光、電気化学、時間分解測定などを生細胞—ポルフィリン系に適用して詳細に調べた。その結果、生細胞とカチオン性マンガンポルフィリンのハイブリッドシステムが構築され、微生物から効率よく電子が捕集され、微生物—電極間の電子伝達経路が増大したことが微生物電流向上の主要因であると解った。

抗菌・抗ウイルス能を有する金属酸化物の生体高分子への影響

蓑島維文、魯玥、砂田香矢乃、橋本和仁

抗菌、抗ウイルスを示す材料は環境中に存在する病原性の細菌やウイルスの活性を減らし、感染に対するリスクを低減することができる。最近当研究室ではさまざまな菌やウイルスに強い活性を示す金属酸化物を発見した。その抗菌、抗ウイルス効果を明らかにするため、核酸やタンパク質などの生体高分子への影響を調べた。その結果、タンパク質の変性、核酸の切断が行われていることが分かった。また、

この効果は遊離したイオンによる効果、活性酸素種の発生による効果とは全く異なることを示していた。

抗ウイルス作用を示す金属酸化物のタンパク質の構造と機能への影響

魯玥、蓑島維文、砂田香弥乃、橋本和仁

ウイルスは我々の健康に大きな被害を与えており、その拡散防止に関わる科学・技術は強く求められている。当研究室ではごく最近、インフルエンザウイルスをはじめ、ファージやバクテリアを短時間で失活する金属酸化物を発見した。ウイルスの表面にあるタンパク質は核酸の保護や感染の促進などの重要な役割をしている。そこで本研究では、その金属酸化物のタンパク質の構造と機能に対する影響を調べ、抗ウイルス性の発現機構を明らかにすることを目的とした。まず非変性電気泳動、変性電気泳動とCDスペクトルを用いて一般的なタンパク質の構造変化を調べた。金属酸化物で処理したタンパク質は非変性電気泳動ではぼやけたバンドが観察され、変性電気泳動では長時間の処理後タンパク質の切断が観察された。さらに金属酸化物はヘマグルチニン（HA）とノイラミニダーゼ（NA）の活性を有効に抑えた。HAとNAはインフルエンザウイルスの表面にあり、ウイルスの感染において重要な役割をしている。従って両タンパク質の失活はインフルエンザウイルスの失活の重要な原因だと考えられる。

光触媒シートを利用した汚染土壌浄化方法の検討と脱臭用光触媒シート

桐谷久恵、砂田香矢乃、磯和俊男、横山邦雄、橋本和仁

簡易な吸引装置に光触媒シートを装着し、地下の汚染VOCガスを吸着・除去かつ太陽光下に光触媒シートを干すことでVOCを分解するシステムで、原位置かつ低コストで浄化をめざす実証試験を行っている。

試験を開始した2008年では、PCE(テトラクロロエチレン)ガス濃度が最も高かったときは1000vppmを超えていたが、2010年で最も高かったときは90vppmであった。これより、地下に存在するVOC総量も減少していると考えられる。また、光触媒シートに吸着したVOCガスは天日干しにより分解・無害化する。本現場では汚染物質が揮発しやすい夏季は2週間、冬季は4週間間隔で光触媒シートの交換を行っており、「天日干しをしながらくり返し使用」ができることも確認した。

脱臭用光触媒シートは従来、紫外応答型光触媒を用いて、B5版用紙程度の大きさで天日干しをすることを前提としていた。しかし、可視光応答型光触媒を用いることで、紫外線が弱くても使用可能かどうかを評価した。その結果、直射日光が当たる窓際であれば、におい物質を吸着・除去しつつ、分解できることが示唆された。