

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18912

研究課題名（和文）カーボン系非白金酸素還元触媒のバイオ電気化学デバイスへの展開

研究課題名（英文）Development of Carbon-Based Non-Platinum Oxygen Reduction Catalysts for Bioelectrochemical Devices

研究代表者

辻村 清也（TSUJIMURA, Seiya）

筑波大学・数理工質系・准教授

研究者番号：30362429

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、バイオ電気化学デバイスの電源確保の課題を解決するために、外部電源不要の自立駆動型デバイスを開発した。アノードよりも貴な電位で酸素還元反応を促進するために、鉄-窒素-カーボン触媒を用い、中性 pH における最適なバインダーとしてポリテトラフルオロエチレンを採用した。微生物燃料電池では、撥水加工したカーボクロス上に触媒を担持し、安定かつ高活性な空気拡散型カソードを開発した。酵素バイオ燃料電池では、自己駆動型血糖測定チップ型センサを実現した。これらの成果は、適切な触媒環境をデザインすることで、生理環境でも高活性を發揮し、幅広い応用が可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

中性 pH での酸素還元反応の性能向上は、外部電源不要の自立駆動型バイオ電気化学デバイスの開発に直結し、環境に優しく、持続可能なエネルギー技術の確立に貢献する。微生物燃料電池や酵素バイオ燃料電池の実用化は、遠隔地や資源の乏しい地域での電力供給やヘルスケアに革命をもたらす。特に、自己駆動型血糖測定チップは、自己健康管理を支援し、医療コストの削減と生活の質の向上に繋がる。これらの技術革新は、エネルギー、環境、医療分野での持続可能な発展に大きく寄与する。

研究成果の概要（英文）：This study addresses the challenge of power supply in bioelectrochemical devices by developing self-powered devices that do not require external energy sources. To promote the oxygen reduction reaction at higher potential than the anode, iron-nitrogen-carbon catalysts were used, and polytetrafluoroethylene was adopted as the optimal binder at neutral pH. In microbial fuel cells, a stable and highly active air-diffusion cathode was developed by supporting the catalyst on a water-repellent carbon cloth. In enzymatic biofuel cells, a self-powered blood glucose monitoring chip sensor was realized. These findings demonstrate that designing an appropriate catalyst environment enables high activity even in physiological conditions, allowing for a wide range of applications.

研究分野：電気化学

キーワード：酸素還元触媒 燃料電池 酵素 微生物 バイオ燃料電池 水処理 血糖計測

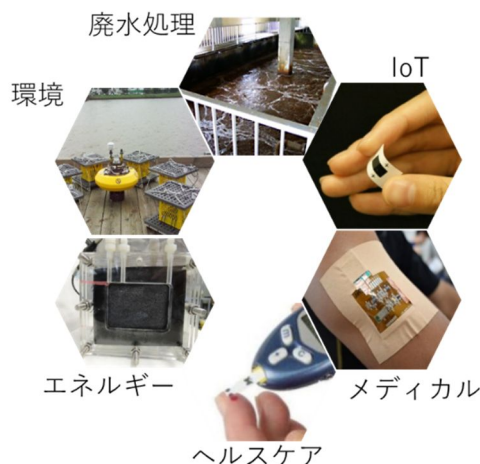
科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

生物機能と電気化学反応を結び付けた生物電気化学デバイス(図1)は、センシング(バイオセンサ)のみならず、発電(バイオ燃料電池)や物質変換あるいは有害物質除去(リアクタ)など、環境、エネルギー、健康・ヘルスケア、医療など幅広い分野での応用が期待できる。特に生体ウェアラブルデバイスや環境関連での応用が期待されるが、そうした場合、駆動させるための電源の確保が大きな課題となる。正極(カソード)における酸素の還元反応を負極(アノード)よりも高い(貴な)電位で進行させることで“外部電源不要(あるいは発電、自立駆動)型デバイス”を実現できる。

生体触媒を用いたアノードの性能が飛躍的に向上したことで、実現のボトルネックは酸素を還元するカソードである。アノードにおける生体触媒反応と同条件の非常に穏和な条件において作動する必要がある。Ptなどの貴金属触媒では被毒により容易にその活性を失い、Mn系などの卑金属触媒では活性が低い。一方で、酵素を用いたカソードは活性が高いものの、そのコスト、安定性、耐久性の問題のために、利用できる範囲は限定的である。

そこで本研究において、これまでの予備検討において様々な触媒を検討した中で、優れた活性を示したカーボン系非白金触媒(鉄 窒素 炭素系)に注目し、これをバイオ電気化学デバイスに適用させるための最適な条件を見出す必要がある。



## 2. 研究の目的

本研究では Fe-N-C 系酸素還元触媒系に注目し、それを用いたバイオ電気化学デバイス開発を目的とする。様々な生体関連溶液中での、Fe-N-C 系酸素還元触媒の詳細な活性評価を行い、生体環境の電解液を用いても活性を維持できる触媒反応系を開発する。中性付近の pH でも効率よくプロトンを供給し、安定した酸素還元の実績を実現し、酵素型ウェアラブルセンサ、微生物型の排水処理装置や微生物燃料電池などのデバイスに最適な触媒系を提供し、次世代デバイス実現のブレイクスルーにつなげる。

(1) 触媒を電極上にとどめるためにバインダーと呼ばれる高分子が必要とされる。これまで、一般の燃料電池にならって Nafion がよく用いられてきたが、生理的な中性 pH の環境では著しく触媒活性が低下することが予備試験から明らかになった。その原因を解明し、より適したバインダーを見出す。

(2) (1)で見出されたカソード系をベースに微生物燃料電池へ応用し、その活性を評価する。

(3) (1)で見出されたカソード系を酵素型バイオ燃料電池へ応用し、その触媒活性を評価するとともに、自己駆動型バイオセンサチップを開発する。

## 3. 研究の方法

(1) Fe-N-C 系酸素還元触媒の中性溶液中での性能を最大限に引き出す電極触媒系の検討

カーボン系非白金触媒について、サイズやドーパントの量などの特性を変えた触媒のみならず、様々なバインダーを用意し、リン酸緩衝液や中性付近に緩衝能を有する他の緩衝液、さらには模擬体液(実験室で調製された人工の血漿、尿、汗)、微生物培養液、モデル排水(人工尿)などバイオ電気化学で用いられる環境で、回転ディスク電極を用い触媒活性を評価した。

(2) 微生物燃料電池への応用

(1)で見出された最適なカソード系を微生物燃料電池へ応用を検討した。PTFE による撥水加工を施したカーボンクロスへ触媒を導電性カーボンとともに PTFE バインダーを用いて担持し、空気拡散型カソードを作製した。これにカーボンフェルトを用いた微生物アノードを備える一室型の微生物燃料電池を作製し、その作動特性を調べた。対照実験としては、触媒を用いず、導電性炭素のみを PTFE バインダーで修飾したカソードを用意した。

(3) 酵素型バイオ燃料電池をベースにした自己駆動型センサデバイスの開発

スクリーン印刷にて作製されたセンサチップの対極部分(0.1 cm<sup>2</sup>)に PTFE をバインダーにした酸素還元触媒を塗布し、グルコース酸化極(0.1 cm<sup>2</sup>)にはグルコース脱水素酵素と、酵素と

電極間の電子移動を促進させるレドックスメディエーター(チオニン)を、架橋剤を用いて固定化した。グルコース濃度の異なる溶液を 5  $\mu\text{L}$  電極上に滴下し、両極を短絡させて得られる応答電流を計測した。

#### 4. 研究成果

(1) Fe-N-C 系酸素還元触媒の中性溶液中での性能を最大限に引き出す電極触媒系の検討  
 各種バインダーを検討したところ、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)が最適であることを見出した。中性 pH においては、実質的なプロトン運搬を緩衝液(多くの場合、リン酸イオン)が担っており、局所的な緩衝液の濃度がプロトン伝導に重要である。Nafion を用いた場合の性能低下の要因は、Nafion のもつ負電荷とリン酸イオンとの間の静電的な反発により、プロトン供給が十分でないためであると結論づけられた。

(2) 微生物燃料電池への応用  
 触媒を添加することで酸素還元反応の開始電位が約 0.3 V 高くなり(図 2: 黒線 触媒なし、赤線 触媒あり)それに伴い電池出力は向上した。微生物や培地に悪影響を与えず、長期間にわたって安定して作動した。0.15  $\text{mg cm}^{-2}$  の少量の触媒でも高い酸素還元活性を示し、耐久性、拡張性、触媒活性、費用対効果に優れていることを見出した。人工尿などの模擬廃水中においても活性を損なうことなく、安定に作動し、顕著な被毒は見出されなかった。

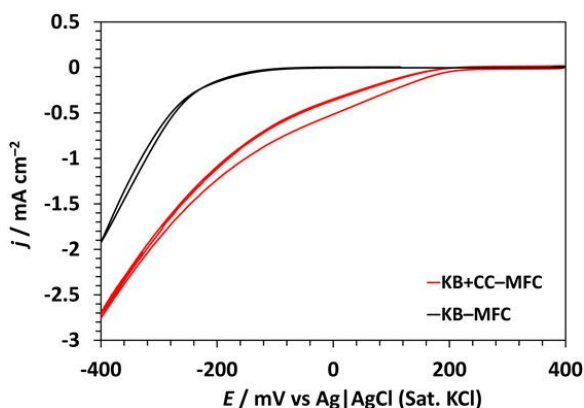


図 2 空気拡散電極のサイクリックボルタモグラム(黒線は導電性炭素コーティング、赤線は導電性炭素と触媒コーティング)

(3) 酵素型バイオ燃料電池をベースにした自己駆動型センサデバイスの開発

アノードでの反応電位を卑側にすることができ、酸素還元触媒活性を高めることができたために、バイオ燃料電池の要領でアノードでのグルコース酸化反応を自発的に進行させることができ、外部電源およびポテンショスタットを必要としない自己駆動型自己血糖計測を実現した(図 3 左)。このセンサは、0 ~ 30mM (540  $\text{mg/dL}$ ) の広い範囲のグルコース濃度で短絡電流に基づく検出が可能であることが示された(図 3 中と右)。さらに、バイオ燃料電池をエネルギーハーベスターとして利用する場合の最大電力密度は  $0.036 \pm 3 \text{ mW cm}^{-2}$  であった。酵素(ピリルピノキシダーゼ)を用いた場合に比べ、酸素還元反応開始電位が低いために、電池の出力(特に電圧)は低下するが、最大電流は酸素供給で決まるために大きく変わらない。むしろ、Fe-N-C 系酸素還元触媒にはコストや生産性に大きなメリットをもたらす非常に有望な触媒系であることを明らかにした。

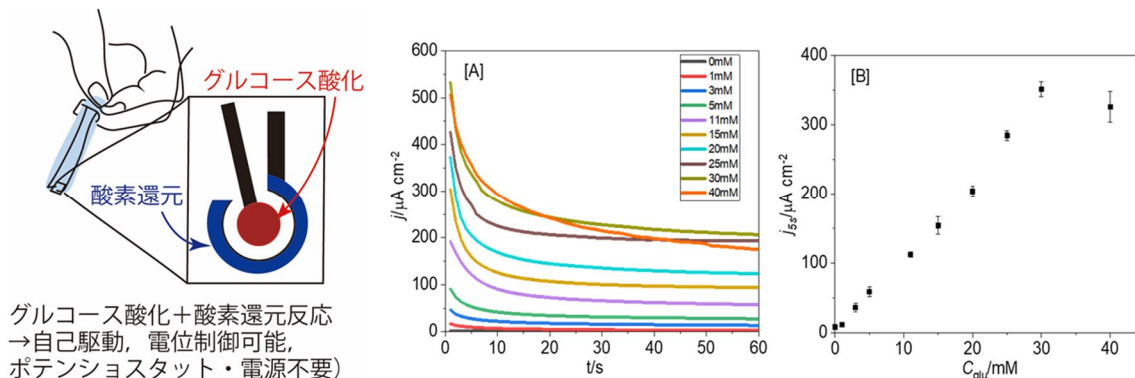


図 3 左 チップ型自己駆動型グルコースセンサ、中 様々なグルコース濃度における応答電流の時間依存性(グルコース濃度、0-40 mM)、右 5 秒における応答電流のグルコース濃度依存性

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Nakagawa Yuto, Tsujimura Seiya, Zelsmann Marc, Zebda Abdelkader	4. 巻 13
2. 論文標題 Hierarchical Structure of Gold and Carbon Electrode for Bilirubin Oxidase-Biocathode	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Biosensors	6. 最初と最後の頁 482 ~ 482
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/bios13040482	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Morshed Jannatul, Hossain Motaher M., Zebda Abdelkader, Tsujimura Seiya	4. 巻 230
2. 論文標題 A disposable enzymatic biofuel cell for glucose sensing via short-circuit current	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Biosensors and Bioelectronics	6. 最初と最後の頁 115272 ~ 115272
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.bios.2023.115272	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 BEN TAHAR Awatef, SUHERMAN Alex L., BOUALAM Abderrahim, TSUJIMURA Seiya, SHITANDA Isao, ZEBDA Abdelkader	4. 巻 92
2. 論文標題 Adsorption of Laccase on Multi-walled Carbon Nanotubes	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 022010 ~ 022010
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.23-68122	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Hossain Md Motaher, Tsujimura Seiya	4. 巻 594
2. 論文標題 Effect of pore size of MgO-templated porous carbon electrode on immobilized crosslinked enzyme-mediator redox network	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 233992 ~ 233992
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2023.233992	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 SATO-SOTO Silvia, SATO Shota, TSUJIMURA Seiya	4. 巻 92
2. 論文標題 Performance of a Fe-N-C Catalyst in Single-chamber MFC Air-cathode at Neutral Media	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 022016 - 022016
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.23-68141	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<a href="https://www.ims.tsukuba.ac.jp/~tsujimura_lab/index.html">https://www.ims.tsukuba.ac.jp/~tsujimura_lab/index.html</a>
---

#### 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	難波江 裕太 (Nabae Yuta)  (40514881)	東京工業大学・物質理工学院・准教授  (12608)	
研究分担者	四反田 功 (Shitanda Isao)  (70434024)	東京理科大学・創域理工学部先端化学科・准教授  (32660)	

#### 7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	University of Grenoble Alps			