

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820364

研究課題名(和文)印刷型ウェアラブルバイオ燃料電池の開発とマルチインピーダンス解析

研究課題名(英文)Development of Printable Wearable Biofuel Cell and Analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy

研究代表者

四反田 功(Shitanda, Isao)

東京理科大学・理工学部・講師

研究者番号：70434024

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、紙を利用した印刷型ウェアラブルバイオ燃料電池の開発を行った。燃料としては、尿中の糖もしくは発汗によって体外に放出される乳酸を利用するものを目指した。

前年度は、出力向上のためにMgO鑄型粒子を用いたバイオカソードの作製を行い、バイオ燃料電池の出力が大きく向上することがわかった。MgO鑄型炭素を用いた多孔質炭素インクを用いたおむつ搭載型および絆創膏型のウェアラブルバイオ燃料電池を開発した。アノードをKB、カソードをMgOCで作製した電極で組み合わせたおむつ電池を作製し、起電力3.2V、最高出力600μWが得られた。また、電池の出力の無線伝送試験に成功した。

研究成果の概要(英文)：In the present study, I introduce two paper-based wearable biofuel cells fabricated by screen-printing technique. One is used as a self-powered diaper sensor. The biofuel cell can generate electric power from glucose in urine. The maximum output power increase along with increase of glucose concentration. Thus, we can monitor the glucose concentration by measuring the maximum output power. The paper-based biofuel cell exhibited a maximum power density of 0.7 mW in 100 mM glucose solution. Our group also developed an adhesive bandage-type biofuel cell, which get a power from lactate in sweat. In the present study, we discuss the characteristics of the wearable biofuel cells in detail.

研究分野：電気分析化学

キーワード：バイオ燃料電池 バイオセンサー ウェアラブル 印刷 自己駆動

1. 研究開始当初の背景

バイオ燃料電池とは、酵素を電極触媒に利用し、糖やアルコールさらには有機物廃液などのバイオマス資源を燃料とし直接発電する発電デバイスである。酵素反応は反応物に選択性があるため、他の燃料電池と比較して燃料のクロスオーバーといった問題は少ない。また、シンプルな構造で、室温での作動が可能である、安全性が高いといった利点がある。酵素は工業的に生産可能であり、資源という観点からも環境に優しい。携帯電子機器の電源、生体内埋め込み型医療デバイス用電源、ナノスケール機械のバイオ分子電池といった次世代型電源として、情報、通信、環境、医療といった分野での活躍が期待される。

近年、バイオ燃料電池の研究は大きくわけて(i)高出力化、(ii)体内埋め込み型デバイス、(iii)小型かつフレキシブル化の3つの分野にわかれている。(i)の高出力化については、酒井らによって2007年に 10 mW cm^{-2} が達成されており、2013年度には 15 mW cm^{-2} まで出力が向上している。(ii)の体内埋め込み型デバイスについては、例えばマウスの生体内に埋め込むタイプなどが報告されている。(iii)の小型化、フレキシブル化については、ゲル電解質を用いたフレキシブルバイオ燃料電池や紙を基板としたものが報告されている。

バイオ燃料電池が次世代型電源として実用化されるために克服すべき技術的課題として、界面電子移動速度の向上が挙げられる。申請者らは、これまでにバイオ燃料電池の界面電子移動速度や電極構造を電気化学インピーダンス法によって詳細に解析可能なシステムについて検討してきた(科研費若手研究(B), 2009-2010年度)。バイオ燃料電池に用いられる酵素修飾電極の理論モデルを構築し、インピーダンスシミュレーションを行い、酵素修飾電極を評価した。上記で得た知見を生かして、申請者らは最近多孔質炭素を用いたフレキシブルかつ高出力な印刷型バイオ燃料電池の開発に成功した。開発したバイオ燃料電池の構造を示す。吸水性が高く、印刷性のよい和紙を基板に用いている。また、紙を基板としたフレキシブルなバイオセンサの開発にも成功している。

2. 研究の目的

申請者らがこれまでに開発したバイオ燃料電池は、主にグルコースを燃料とするものであった。一方で、アノード側の酵素を例えばラクトースオキシダーゼなどに変えることで、乳酸を燃料とする新たなバイオ燃料電池となる。また、紙基板はフレキシブルかつ生体親和性が高いため、肌への着脱も可能であり、人体から放出される汗を検出することも可能であるという着想に至った。これまでもウェアラブルなバイオ燃料電池が開発されているが、カソードに白金触媒を用いていること、出力が低いこと、安定性が低いことなどの課題があり、未だ解決されていない。

そこで、本研究では新たに、紙および転写シートを利用した高出力な印刷型ウェアラブルバイオ燃料電池の開発を行う。

3. 研究の方法

(1) MgO をテンプレートとした階層構造を有した多孔質炭素電極の作製

酵素触媒はソフトで巨大な分子であるので、酵素を安定に、高密度で固定化するためには酵素と同等のサイズのメソ孔が発達した炭素が必要となる。さらに、燃料遠供給のためのマクロ孔が必要である(図1)。このため、MgO 微粒子を用いた階層構造が制御された多孔質炭素を印刷用のインクとして調製した(図2)。本研究では、BFCCの更なる出力の向上をめざし、多孔質炭素材料の表面改質を行った。電極と酵素の物理吸着や、 H^+ の供給のためには、多孔質炭素材料表面に親水性を付与することが望ましいとされる。そこで、濃硫酸、濃硝酸からなる混酸を用いてMgO 鑄型炭素表面の親水化を行った。親水化処理を施したMgO 鑄型炭素をインクにし、スクリーン印刷することで多孔質炭素電極を作製した。電極上に酵素としてピリルピノキシダーゼ(BOD)を固定化することで、BFCCを作製した。サイクリックボルタムメトリー(CV)及びクロノアンペロメトリーによりBFCCの評価を行った。

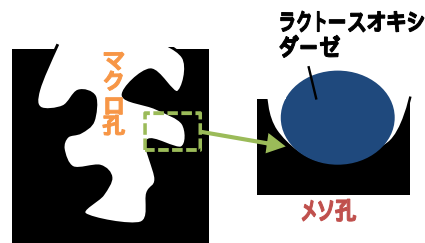


図1 階層構造を有する印刷型炭素電極

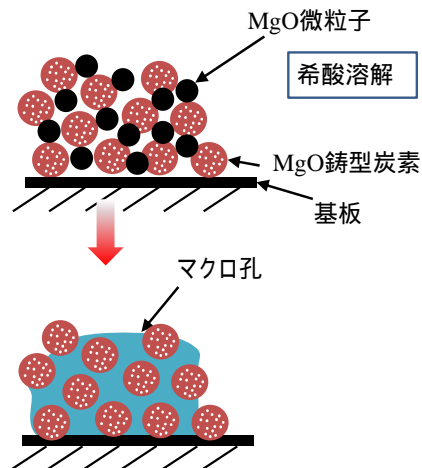


図2 MgO 鑄型炭素電極

MgO 鑄型炭素は東洋炭素製、細孔径 35 nm

のものを用いた .MgO 鑄型炭素とケッチェンブラック (KB) を 1:1 の割合で混合し、濃硫酸と濃硝酸を 3:1 の割合で混合した混酸中に入れることで酸化処理を行った。酸化処理した多孔質炭素材料を洗浄、乾燥後にポリテトラフルオロエチレンと共に溶媒であるイソホロンに混ぜることで、多孔質炭素インクとした。スクリーン印刷によって、カーボンペーパー上に多孔質インクを印刷し多孔質炭素電極を作製した。多孔質炭素電極に BOD を滴下することで酵素修飾電極とした。電気化学測定は全て 3 電極系で行い、参照極に飽和 KCl 銀-塩化銀電極(SSE)を用い、酸素を 150 ml/min の流量で通気した。CV は走査範囲 0.6 V vs. SSE ~ -0.2 V vs. SSE で行い、走査速度 10 mV/s で行った。

(2) MgO を鑄型とする多孔質炭素電極の電気化学インピーダンス評価

MgO 鑄型炭素および撥水性の高いポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を用いた多孔質炭素インクをカーボンクロス (CC) に塗布した電極を作製した。本研究では、作製した電極の特性評価をおこなうため、電気化学インピーダンス法による評価に着目した。電解液の濃度や、電解液の塩の種類、また酵素の固定化量などを変化させることで、インピーダンススペクトルにどのように変化があらわれるのか詳細に検討した。

MgO 鑄型炭素と、バインダーとして PTFE を 1:1 の割合で混合し、2-プロパノールを溶媒として加えた後、超音波分散機によって 10 分間処理することで、多孔質炭素インクを調製した。電極の基板に CC を用いて、多孔質インクをキャストした後に、ヘラを用いて多孔質炭素を CC 内に押し込みながら塗布することで、多孔質炭素電極を作製した。作製した電極にビリルビンオキシダーゼとメディエーターである ABTS の混合溶液を滴下することで BOD 修飾電極とした。作製した電極を電気化学インピーダンス法により評価した。測定条件は、測定周波数 100 kHz ~ 10 mHz、対数掃引 5 桁、測定電位 0 V で行なった。

(3) 紙を基板としたウェアラブル電池の開発
今回作製したバイオ燃料電池アレイは、画仙紙出雲 (Keynote, Planning) を基板として用いた。撥水加工を施した基板に、スクリーン印刷機 (LS-150TV, ニューロング精密工業社製) を用いてリード部としてカーボンペースト (JELCON CH-10, 十条ケミカル) を印刷した。その後、印刷した電極は 120 °C で 30 分乾燥させた。さらにケッチェンブラック、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を混合し有機溶剤を用いてスラリー化した多孔質炭素インク、もしくは MgO 鑄型炭素 (MgOC)、ポリフッ

化ビニリデン (PVdF) を有機溶剤と混合しスラリー化した多孔質炭素インクを電極として 3 層積層印刷し、45 °C で 30 分乾燥させた。実際に作製した電極を図 1 に示す。

カソードについては、多孔質炭素電極に UV-オゾン処理を 15 分施した。酸素還元酵素であるビリルビンオキシダーゼ BOD と界面活性剤を含む pH7.0 のリン酸塩緩衝液中に分散させた酵素溶液 (1 unit/uL) を 1 電極あたり 20 uL 滴下した。この電極を 1 h 減圧乾燥することでカソードとした。

アノードについては、カソード同様に前処理を施した後、メディエーターとしてテトラチアフルバレン飽和メタノール溶液を滴下した。そして、グルコース還元酵素である GOD (和光純薬) を pH7.0 のリン酸塩緩衝液中に分散させた酵素溶液 (10 unit/uL) を電極あたり 20 uL 滴下した。この電極を減圧乾燥することでアノードとした。

電解液には 1 M リン酸緩衝液またはグルコース 100 mM を含む 1 M リン酸塩緩衝液を用いた。作製手順を以下に示す。リン酸水素二ナトリウム粉末 (和光純薬) とリン酸二水素ナトリウム粉末 (和光純薬) を超純水によってそれぞれ 1 mol dm⁻³ の溶液として調整した。調製したリン酸水素二ナトリウム溶液とリン酸二水素ナトリウム溶液を混合し、pH 7.0 の PBS を調製した。

バイオカソードとバイオアノードの評価は三電極法で行った。ポテンシオスタットを用い、参照極には銀/塩化銀飽和 KCl 電極、対極には Pt 線を用いた。サイクリックボルタメトリーは走査速度 10 mV/s で行った。測定範囲は、カソードについては -0.3 ~ 0.6 V、アノードについては -0.3 ~ 0.4 V とした。電池の評価は測定は二電極法で行い、測定範囲は開回路電圧から 0 V とした。電極上への溶液の供給は、紙に溶液を滴下する方法により行った。

4. 研究成果

(1) MgO をテンプレートとした階層構造を有した多孔質炭素電極の作製

混酸による酸化処理を 6 時間および 24 時間行った多孔質炭素材料を用いて作製した BFCC のサイクリックボルタモグラムを図 3 に示す。すべての BFCC で 0.6 V より卑な電位で還元電流値の増加が観察された。

酸化処理無しのものに比べて、酸化処理を行ったものでは電流値が増加することがわかった。

6 h 酸化処理を行ったものでは、-0.2 V で約 7 mA cm⁻² の値が得られた。一方で、24 h 酸化処理した電極では 6 h のものと比べて電流値が減少した。これは、親水化が進行すると、多孔質炭素内に電解液が浸透しやすくなる一方で、気相からの酸素の供給量が減少するためであると考えられた。

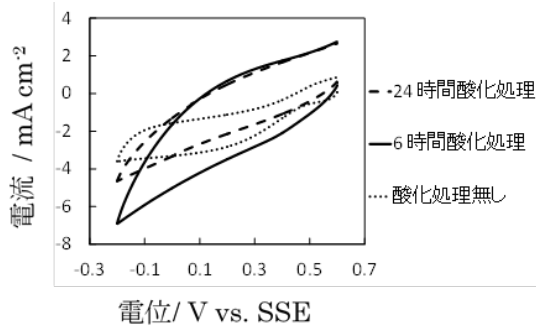


図3 図2で作製したMgO 鑄型炭素を用いたバイオカソードのサイクリックボルタモグラム

(2) MgO を鑄型とする多孔質炭素電極の電気化学インピーダンス評価

図4に、作製したBOD 修飾電極のリン酸塩緩衝液中におけるサイクリックボルタモグラムを図1に示す。リン酸塩緩衝液の調製には、ナトリウム塩およびカリウム塩を用いたカリウム塩を用いたサイクリックボルタモグラムでは最大電流密度が約-0.2 V vs. Ag/AgCl で-18.2 mA cm⁻² となり、ナトリウム塩を用いたものと比較して約 1.34 倍大きな値となった。

図5にナトリウム塩とカリウム塩を用いた電極のインピーダンススペクトルを示す。カリウム塩を用いて測定した結果はナトリウム塩のものより、溶液抵抗が約9Ωほど小さいことがわかった。またそれぞれのスペクトルには多孔質に起因する45°の立ち上がりが見られた。さらに低周波側でみられる容量性半円は、酵素の酸素還元反応に起因すると考えられた。このスペクトルをフィッティングすることで酵素反応および電極構造についてのパラメーターを求めることができた。

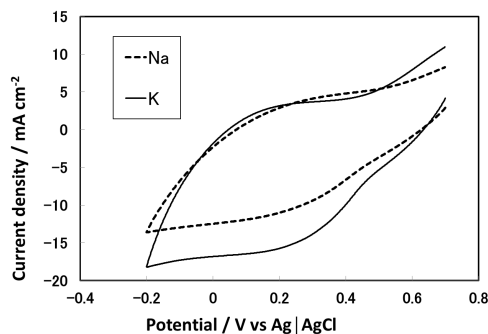


図4 緩衝液の違いによるバイオカソードの性能評価

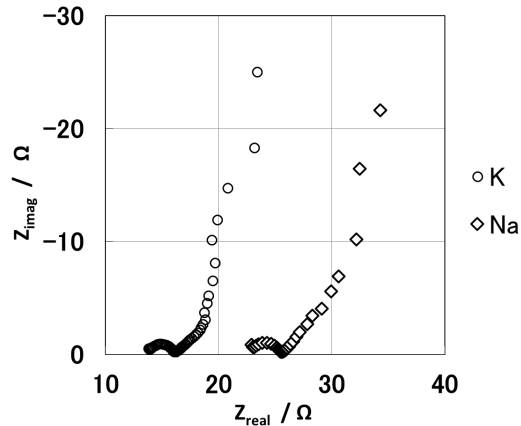


図5 インピーダンススペクトルによる多孔質炭素評価

(3) 紙を基板としたウェアラブル電池の開発

バイオ燃料電池を高出力化するため電極を直列にアレイ化させた円盤状バイオ燃料電池アレイを開発した。円盤状バイオ燃料電池をおむつに搭載し、尿中の糖により発電させることで糖尿病診断に活用させることを目的としている。本研究では、単セルの出力向上、グルコース濃度変化による電流値の変化や最適な酵素量、pH や保存期間による出力の変化を評価した。

図6に作製したバイオ燃料電池アレイの模式図を示す。アレイは、5つの紙基板酵素バイオ燃料電池(単セル)が直列に接合した構造とした。

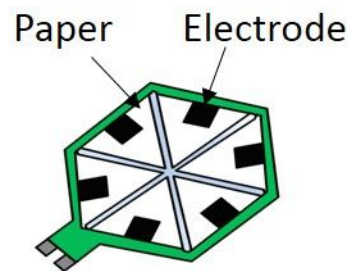


図6 オムツ電池の模式図

正極で酸素還元を行う酵素であるピリルビンオキシダーゼは、電子伝達物質を用いずに直接電極と電子授受を行うことができる。しかし、酵素-電極間の電子授受はそれほど行われやすくないため、酵素の酸化還元部位と電極の距離をできる限り近くし、電子の移動をより行われやすくする必要がある。このための手段として、酵素が電極の細孔に収まり、電極-酵素間の接触面積が大きくなるような、酵素サイズに適した大きさのメソ孔を形

成することで大きな出力が得られると考えた。本研究では多孔質炭素材料として MgO を鋳型とした多孔質炭素を電極材料として用いた。

KB 電極に比べ MgOC 電極の方がより高い電流値を示し、最大で -2.4 mA cm^{-2} の還元電流値が得られた。これは、MgOC を用いることで、酵素に適した細孔構造が形成されることで酵素が安定に吸着され、かつ炭素との接触表面積が増加したことに起因すると考えられた。

アノードについてもカソード同様、KB 電極に比べ MgOC を用いたほうがより大きな電流値が得られた。アノードはメディエータを用いていることから、メディエータの溶出が電流値の低下につながる。よってサイクリックボルタンメトリーにおいて安定性の評価を行った。アノードにおいて電圧掃引を 50 回行った結果 KB 電極と MgOC 電極の両者に大きな差異はなく、安定した電流値が得られた。

単セルの出力評価を行った結果よりアノードを KB、カソードを MgOC で作製した電極で組み合わせた電池が一番高い出力を得られることがわかった。おむつ電池を作製し、100 mM グルコース溶液を電池の中心部に 5 mL キャストし測定を行った。図 7 に、おむつ電池の出力および電流の測定結果を示す。起電力 3.2 V、最高出力 600 μW が得られた。これよりアレイ化構造から起電力が増加し、出力の向上につながったと考えられる。また今回のデザインを用いることで電池の中心部に測定溶液を供給させるだけで電極全体に溶液がいきわたることが確認できた。これより、電極数を増やしても小型でかつ、将来的におむつに装着することが容易となる電池の構造となった。

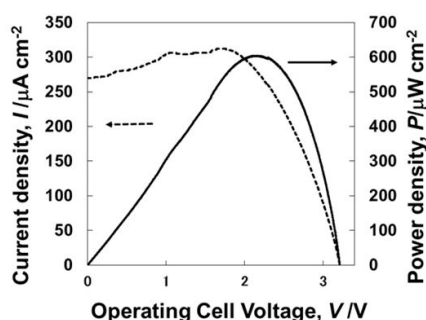


図 7 おむつ電池の性能評価試験

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文(査読有)〕(計 2 件)

1. Isao Shitanda, Seiya Tsujimura, Hiroki Yanai, Yoshinao Hoshi, Masayuki Itagaki
"Electrochemical Impedance Simulation of Branch Structure Porous Carbon Electrode using

Transmission Line Model"
Electrochemistry, 83(5), 335-338 (2015).

2. Isao Shitanda, Hiroki Nakafuji, Seiya Tsujimura, Yoshinao Hoshi, Masayuki Itagaki
"Electrochemical Impedance Study of Screen-printed Branch Structure Porous Carbon Electrode using MgO-templated Carbon and MgO Particle and its Application for Bilirubin Oxidase-immobilized Biocathode"
Electrochemistry, 83(5), 329-331 (2015).

〔学会発表〕(計 26 件)

1. Isao Shitanda,
"Bio-inspired Electrochemical Devices -Wearable Biofuel Cell and Nanomotor-"
Japanese-Chinese Symposium on Photochemistry and Biochemistry
National Taiwan University, Taipei, 2015/10/7.

2. Isao Shitanda
"Printable Electrochemistry with Electrochemical impedance analysis and Nanomotor"
Mini-workshop on Tunghai University.
Tunghai University, Taichun, 2015/10/8.

3. 四反田功
"プリンタブルエレクトロケミストリーによるウェアラブルバイオ電池"
電気化学会普及委員会セミナー 4 (「研究・開発のための電気化学測定 - 次世代エネルギーデバイス固体界面の解析・評価技術 -)
2015 年 11 月 2 日 東京理科大学 神楽坂キャンパス 1 号館 17 階記念講堂。

4. 四反田功
"ウェアラブルバイオ燃料電池を搭載した自己駆動型センシングシステム"
化学工学会関東支部第 22 回旬の技術・見学講演会
2015 年 12 月 7 日 イーアスつくば (イーアスホール)。

5. 四反田功

“紙を基板とした印刷型バイオセンサおよびバイオ燃料電池を用いた自己駆動型センサの開発”

次世代プリントドエレクトロニクスコンソーシアム平成27年度 第4回研究会
平成28年2月12日(金), 産業技術総合研究所・臨海副都心センター別館11F 第2・3会議室

他21件(省略)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

四反田 功 (SHITANDA Isao)

東京理科大学・理工学部・工業化学科・

講師

研究者番号：70434024