

令和元年6月7日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18992

研究課題名（和文）バイオ燃料電池用電極の分子デザイン

研究課題名（英文）Molecular design of electrodes for biofuel cells

研究代表者

仁科 勇太（Nishina, Yuta）

岡山大学・異分野融合先端研究コア・研究教授

研究者番号：50585940

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）：酵素を用いるバイオ燃料電池は中性条件下で作動するため、人工臓器の電源など生体内に埋め込んで使用することが可能なデバイスへの応用が期待されている。長期間にわたりエネルギーを供給できるバイオ燃料電池を開発することが望まれているが、実用化に耐えうる安定性と発電能力を有するものは開発されていない。本研究では、1)酵素からの電子移動を効率よく行うメディエーター分子の開発、2)酵素やメディエーター分子を電極に固定化する技術の確立、3)単位面積当たりの酵素やメディエーター分子の量を増やす技術の確立の3つのTaskを達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々はバイオ燃料電池が他の電池（リチウム電池等）と決定的に違う点に着目している。それは“サイズ”である。リチウム電池は、危険なリチウムや電解液の使用が避けられず、それらを完璧に保護するためにパッケージが大型化する。そのため、取り換えには大掛かりな開胸手術が避けられず、患者の負担は極めて大きい。一方、バイオ燃料電池は小型化が可能であり、注射針の先程度の大きさ（ $< 1.6\text{ mm}$ ）で劣化部位（酵素やメディエーター）を交換可能にすれば、開胸の必要なく永続的に使用できる可能性があり、挑戦するに値する課題だと考えている。

研究成果の概要（英文）：We achieved the following 3 tasks.

1) Development of mediator molecules that efficiently transfer electrons from enzymes, 2) Establishment of techniques to immobilize enzymes and mediator molecules on electrodes, 3) Establishment of techniques to increase the amount of enzymes and mediator molecules per unit area

研究分野：有機機能材料

キーワード：酵素 バイオ燃料電池 酸化還元

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

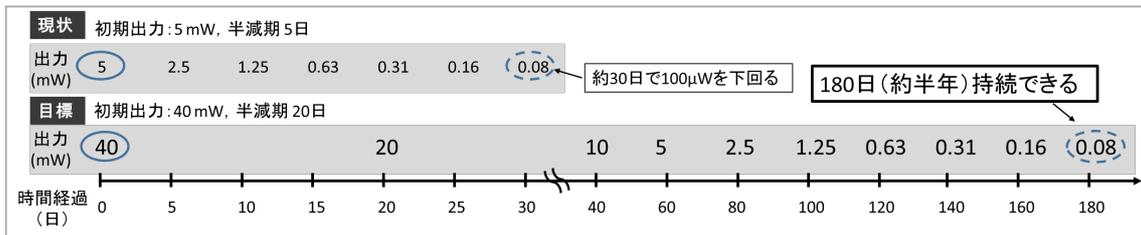
1. 研究開始当初の背景

酵素を用いるグルコースバイオ燃料電池は、生体に悪影響を及ぼす部材を用いず、中性条件下で作動するため、人工臓器の電源など生体内に埋め込んで使用するデバイスへの応用が期待されている。申請者らは、生体内で永続的に使用可能なバイオ燃料電池の実用化のために、中性条件および血糖値 (1g/L) 程度のグルコース濃度で作動する酵素電極の開発を目指している。

2. 研究の目的

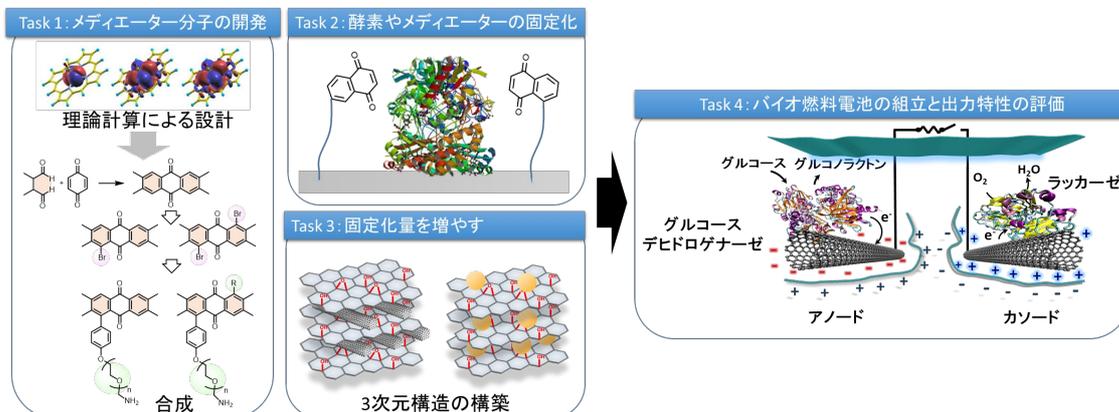
現状のバイオ燃料電池では、瞬間的には 5 mW の出力が達成できているものの、その半減期が 5 日間と極めて短く、デバイス駆動に必要な出力 (100 μW) は 1 ヶ月程度しか維持できない。実用化には少なくとも半年駆動する必要がある。これを達成するために、以下のような目標を立てた。

- ・メディエーター分子や酵素を固定化することで溶出を防ぐ。
- ・メディエーターの酸化還元電位の制御および電極の 3 次元化を行う。



3. 研究の方法

バイオ燃料電池の出力 (電位 × 電流) を著しく高めるためには、適切な酸化還元電位を有するメディエーターを用いて電極と酵素の間の電子移動をスムーズに行う (電位をロスしない) ことが必要である。理論計算に基づく実験を行うことで、無限に存在するメディエーター候補分子から適した分子を絞り込むことで、研究のスピードを加速する (Task 1)。さらに、電極材とメディエーター分子を化学結合させることで、メディエーター分子の溶出を防ぎ持続性と電子移動の効率を高める。また、酵素も電極上に固定化することで、持続性の向上を図る (Task 2)。出力特性の向上のために、メディエーター分子および酵素の固定化量を増やす。さらに、電極として用いるカーボンの間隙をうまくコントロールして、酵素がフィットする 3 次元構造を構築することを計画している (Task 3)。最終的に、バイオ燃料電池を組み上げて、出力特性を評価する (Task 4)。この Task 1~4 のサイクルを繰り返すことで、高性能化を達成する。



4. 研究成果

酵素からの電子移動を効率よく行うメディエーター分子の開発

酵素から電子を受け取るメディエーターとして、金属錯体および有機分子が開発されている。金属錯体は不安定である上、酸化還元電位の精密制御やサイズの制御が困難であるため、本研究では、官能基を変えることで酸化還元電位を精密に制御できるキノン骨格に着目した。酵素の酸化還元電位は約-0.3 Vであるため、できるだけ高い電位を得るためには、メディエーター分子の酸化還元電位も-0.3 V 近傍にあることが望ましい。そこで、望みの酸化還元電位(約-0.3V)を有するキノン類を分子軌道計算により抽出し、メディエーター候補化合物とした。また、候補化合物が物理的に酵素の活性中心ポケットに入り得るか否かを分子モデリングにより検証した(図2)。こうした計算により選別した分子を実際に合成し、酵素と電極間の電子メディエーターとして作用するかどうか、電気化学的評価により実証する。

酵素やメディエーター分子の電極への固定化

メディエーター分子の溶出は、リンカーをキノン骨格に結合し、その末端を電極(カーボン)と共有結合でつなぐことにより防ぐ。リンカーの長さが非常に重要であり、酵素のサイズ(グルコースデヒドロゲナーゼの場合は約7 nm)に比べて短い場合、酵素の活性中心近傍に届かない可能性がある。長すぎると、折りたたんで電極表面を覆い、電子移動を妨げる可能性がある(図3)。

電極表面にエポキシ基、リンカー末端にアミノ基を導入することで、エポキシ開環付加を伴う共有結合を形成した(図4)。カーボンのエポキシ化には、*m*-クロロ過安息香酸、ジメチルジオキソラン、過マンガン酸カリウムなどの酸化剤を用いた。

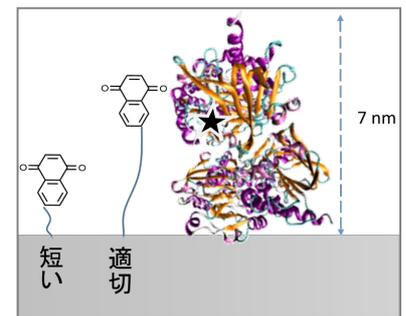


図 3. 酵素との相互作用に適切なリンカーの長さ

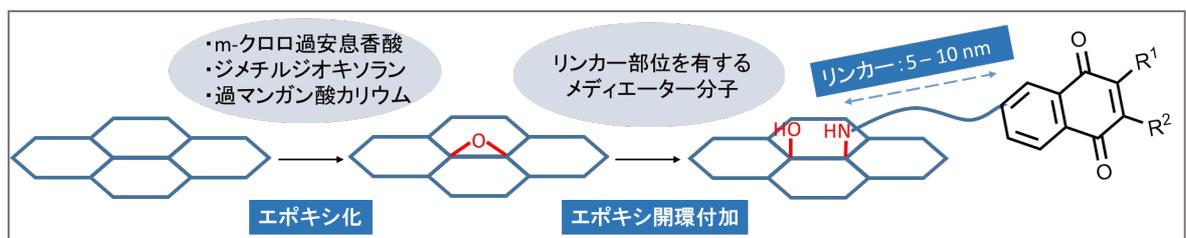


図 4. メディエーターと結合を形成できるエポキシ基の増加および共有結合の形成

単位面積当たりの酵素やメディエーター分子の量を増やす

電極として、比表面積が大きく、酵素やメディエーターを多く固定化できるグラフェン、カーボンナノチューブ、ポラスカーボンを用い、単位面積あたりの出力を向上させる試みがなされているが、想定されるほど十分な量の酵素やメディエーター分子を固定化できていない。固定化量を大きくするために、カーボンブラックを組み合わせることで μm オーダーの空間を構築した。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Tuning the redox potential of vitamin K3 derivatives by oxidative functionalization using a Ag(I)/GO catalyst

S. I. El-Hout, H. Suzuki, S. M. El-Sheikh, H. M. A. Hassan, F. A. Harraz, I. A. Ibrahim, E. A. El-Sharkawy, S. Tsujimura, M. Holzinger, Y. Nishina

Chem. Commun. 2017, 53, 8890-8893.

査読有

〔学会発表〕(計 10 件)

〔図書〕(計 1 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名:辻村 清也

ローマ字氏名:Seiya Tsujimura

所属研究機関名:筑波大学

部局名:数理物質科学研究科

職名:准教授

研究者番号(8桁):30362429

研究分担者氏名:富永 昌人

ローマ字氏名:Masato Tominaga

所属研究機関名:佐賀大学

部局名:工学研究科

職名:教授

研究者番号(8桁):70264207

(2)研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名：

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、研究者個人に帰属されます。