

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
筑波大学	准教授	辻村 清也

## 研究テーマ

バイオ系に幅広く適用可能な酸素還元カソードの開発

## 研究報告

## 1. 研究の背景と目的

生物機能と電気化学反応を結び付けたバイオ電気化学デバイスは、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が、駆動させるための電源の確保が大きな課題である。アノードよりも貴な電位で酸素の還元反応を進行させることで、“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。本研究では、バイオ電位化学デバイスに応用可能な鉄-窒素-カーボン系酸素還元触媒系、（すなわち、触媒活性に影響する不確定な夾雑物が多く含まれ、中性付近という水素イオン濃度が低いバイオ環境で作動する高活性酸素還元触媒反応系）を開発する。また開発した触媒を用い、自己駆動型デバイスの作動検証を行う。

## 2. 研究成果および考察

<自己駆動型のディスプレイセンサー>

糖尿病治療では、自己血糖計測（Self-Monitoring of Blood Glucose, SMBG）が推奨されている。日常生活の中での血糖値を知ることで、よりよい血糖コントロールを目指すことができる。最近では、連続血糖計測の普及も目覚ましく、こうした計測器は糖尿病患者の日々の血糖管理に欠かすことができなくなっている。国内の糖尿病推計患者数（糖尿病が強く疑われる者）は2016年に1000万人を超えた。また、糖尿病予備軍も1000万人程度おり、運動不足などによる糖尿病の増加も懸念される。健康診断などによる指導が行われているが、自覚症状のない糖尿病においては容易ではない。非患者に対する自宅での血糖簡易検査を普及させる上で障壁になるのは、どのように計測するかという点である。専用装置なしに、血液を付けるセンサチップだけを使い、だれもがどこでも血糖値を測ることができれば、糖尿病ではない人への普及につながると期待される。また、特定のタイミングで血糖検査（例えば、空腹時血糖値と食後血糖値の変動のモニタリング）ができれば、糖尿病の判定精度を格段に上げることができる。これにより、健康意識の向上を促し、糖尿病患者の増加を抑えることができると期待される。これまでも尿検査試験紙などの簡易検査法はあったが、精度の点で劣り、得られる情報が限定的であった。一方、研究代表者が取り組んできたバイオ燃料電池では、負極（アノード）でグルコースの酸化反応を、正極（カソード）で酸素の還元反応を行い、反応の化学エネルギーを電気に直接変換する。電池の出力値がサンプル濃度に依存するようにデザインすることで、検体濃度を連続計測できる。本研究では、その成果を生かし、スマートフォンのような汎用機器で読み取りができる、外部電源不要で自己駆動型の使い捨てSMBGセンサチップの開発を目指した。一般的なSMBG計測器は、血液を付けるセンサチップと専用の外部装置の組み合わせでできている。専用の外部装置は、電極電位を制御するとともに流れる電流を測るポテンショスタット、電源、メモリー、ディスプレイなどで構成されている。本研究ではこれらの機能をセンサチップに全て集約することで、自己駆動型SMBG計測を実現した。すなわち、センサチップの対極に非白金酸素還元触媒を塗布することで、自発的にアノードでグルコース酸化反応を進行させることが可能にした。外部からエネルギーを供給することなく、反応が進行する電極電位を制御しながら、グルコースの検出反応を行う。従来、バイオ燃料電池の酸素還元にはビルルビンオキシダーゼが用いられてきたが、これを非白金系の酸素還元触媒を用いることで、コストの大幅な低減、さらには、製造工程の簡素化が可能になる。従来のセンサの製造工程に、対極への触媒の付与だけで済む。この酸素還元触媒反応において、酸素還元触媒電流が流れだす反応開始電位は、触媒そのものだけではなく、反応環境（触媒周りのナノ環境）に大きく依存することが明らかになった。中性環境で最適な条件を見出すことで、反応過電圧を最小限に抑えることが可能になった。それでもビルルビンオキシダーゼを用いた系に対して、200 m

Vほど卑側であった。電池として作動させるうえで、重要となるのは、アノードでのグルコース酸化極の反応開始電位となる。アノードには、グルコースを酸化する酵素であるFAD依存性グルコース脱水素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(Thionine)を、架橋剤(PEGDGE)を用いて固定化した。それぞれを電極上にコートしたのちに、乾燥させてバイオセンサとした。センサにグルコース濃度の異なる溶液を5  $\mu\text{L}$ 滴下し、両極を結んで得られる短絡電流を計測したところ、グルコース濃度がゼロから30 mM (540 mg/dL) の市販のSMBGと同程度の広い範囲で比例しており、血糖値を計測するセンサとして使えることが確認した。

#### <微生物燃料電池カソード極への応用>

微生物燃料電池とは、アノードでは微生物の有機物などの酸化的な代謝反応と電極反応を結びつけ電子を電極に流し込み、カソードでは、酸素などの酸化剤の電気化学的還元反応が進行する。廃水処理などへの応用が期待されている。一室型微生物燃料電池では、カソードの触媒は、微生物の存在する溶液と接しており、その溶液特性が触媒活性に大きく影響する。非白金型酸素還元触媒の微生物燃料電池への応用を推進するために、この溶液特性と触媒活性を明らかにし、触媒の活性を引き出すことのできる電極構成を検討した。まず、空気中の酸素を効果的に取り込むことのできるガス拡散型カソードのデザインについて検討した。触媒を担持するためのカーボクロスにテフロンによる撥水加工をおこなうことで、空気中の酸素を効率よく触媒層へ取り込む。撥水層が厚いと酸素の供給速度が低下し性能が低下し、撥水層が薄い場合、水が漏れ、触媒が水で浸された状態になり触媒への効果的な酸素供給が行われず、性能が低下する。そこで、テフロンの濃度と塗布の回数を変えることで、最適なテフロン層を得た。この結果、テフロン懸濁液を水で40%程度になるまで希釈し、2~3回塗布とアニール処理の作業を繰り返すことで最適なテフロン撥水層が形成できることがわかった。さらに、非白金触媒を炭素とテフロンをもちいてインク化し、カーボクロスのテフロンコーティングしていない面に塗布し、ガス拡散電極を得た。得られる酸素還元電流密度は、60  $\text{A m}^{-2}$ であり、目標となる10  $\text{A m}^{-2}$ をクリアすることができた。安定性評価試験を行ったところ、200時間以上は安定に流せることを確認した。さらに、微生物や培地の成分の影響はほとんどうけないことがわかった。

### 3. 将来展望

本研究により、非白金系の酸素還元触媒がバイオ系に幅広く適用できることが明らかになった。これまで、ビリルビンオキシダーゼなどの酸素還元酵素が主に用いられてきたが、酵素を電極に担持させる際の作動ナノ環境を制御することで、中性という水素イオン濃度が低い環境でも十分な酸素還元触媒電流を安定して流すことができることがわかった。まだ酸素還元過電圧は酵素に比べると大きい。最小限に抑えることができるようになった。適切に設計された酵素や微生物を用いたアノードと組み合わせることで、自己駆動型のセンサやリアクタへの応用は可能になった。今後はさらに幅広い応用を検討する。

### 4. 研究発表

#### 論文

A disposable enzymatic biofuel cell for glucose sensing via short-circuit current  
Morshed, J., Hossain M., Zebda, A., Tsujimura, S.,  
Biosens. Bioelectron., 230, 115272 (2023)

#### 学会発表

Electrochemical SMBG sensor with low sample volume that generates high power from an enzyme-based biofuel cell  
Jannatul MORSHED, Seiya TSUJIMURA, 第32回日本MRS年次大会, 横浜, 2022年12月7日