14108

細孔径制御型炭素インクによるウェアラブルバイオ電池

Fabrication of Wearable Biofuel Cell using
Size-controlled Mesoporous Carbon Ink

研究代表者 Research leader: 四反田 功 Isao SHITANDA

東京理科大学理工学部工業化学科 講師

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science,

Junior Associate Professor

E-mail: shitanda@rs.noda.tus.ac.jp

抄録

本研究は、体液などを燃料とし、ウェアラブル電源として用いることを想定した高出力薄膜型バイオ燃料電池アレイを開発することを目的とした。出力向上のために、電極構造の検討、基板および多孔質炭素電極の検討、および燃料供給方法の検討を行った。これらの検討から、紙を基板としたバイオ燃料電池アレイを設計・作製し、電気化学的測定法により評価した。MgO 鋳型炭素を用いて作製した多孔質炭素電極を適用することで最も大きな電流値を得た。本電極をアノード・カソードに用いて、直列に4つ、並列に4つセルを並べたバイオ燃料電池アレイを作製し、最高出力で約1 mW を得た。

ABSTRACT

Paper-based biofuel cell have been attracted as a potential application as energy harvesting power sources in Internet of things (IoT) field. In the present study, we newly developed screen-printed paper-based wearable biofuel cell array fabricated by using MgO-templated carbon ink. The paper-based biofuel cell array exhibited a maximum power density of 1 mW. The present flexible paper-based biofuel cell is highly applicable to the development of low cost, flexible, ubiquitous energy devices.

研究背景と目的

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^{[1],[2]}。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 10 mW cm^{-2} が達成されている^[3]。(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^[4]。(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基板が報告されている^[5]。

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^[6]。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^[7]。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^[8]。開発したバイオ燃料電池の構造を図1に示す。

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^[9]。

紙基板はフレキシブルかつ生体親和性が高い

図1 紙基板に多孔質炭素を印刷したバイオ燃料電池の模式図。

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。そこで、本研究では新たに、紙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った。

研究方法

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、燃料運供給のためのマクロ孔が必要である。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。MgO 鋳型炭素は細孔径 38 nm のものを用いた。

電極評価は電気化学インピーダンス法によって行った。MgO 鋳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 鋳型炭素と、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。作製した電極にピ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

図2 ウェアラブル化を想定した紙基板バイオ燃料電池アレイの模式図。

波数 100 kHz ~ 10 mHz, 対数掃引 5 桁, 測定電位 0 V で行なった。

今回作製したバイオ燃料電池アレイ (図2) 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 鋳型炭素 (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。

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ピリルビンオキシダーゼ BOD と界面活性剤を含む pH 7.0 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、メディエータとしてテトラシ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 pH 7.0 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ンメトリーは走査速度 10 mV/s で行なった。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なった。

研 究 成 果

図3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の図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

図3 緩衝液の違いによるバイオカソードの性能評価。

図4 インピーダンススペクトルによる多孔質炭素評価.

では最大電流密度が約 $-0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 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4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。

次に、リニアスイープボルタンメトリーによりウェアラブル BFC アレイの出力評価を行った。測定は二電極法で行い、グルコースを溶解させた電解液を紙に含ませる方法で燃料を供給した。測定条件は、走査電位開回路電圧 $\sim 0 \text{ V}$ 、走査速度 1 mV/s 、電解液はグルコース 0.1 mol dm^{-3} を含む 1 mol dm^{-3} リン酸緩衝液 (pH 7.0) とした。図5にウェアラブル BFC アレイ (1×1 と 4×4) の電流-電圧曲線および出力曲線を示す。 1×1 のセルでは、開回路電圧 0.57 V 、最高出力 0.064 mW が得られた。また、 4×4 のセルで開回路電圧 2.21 V 、最高出力 0.94 mW となった。ウェアラブル BFC アレイ (4×4) において、オールカーボンでの

図5 ウェアラブル BFC アレイの電流-電圧曲線と出力曲線. 赤: 4×4 , 青: 4×1 カソード: BOD/MgOC 電極, アノード: GOD/TTF/MgOC 電極, 測定溶液: グルコース 0.1 mol dm^{-3} 含むリン酸緩衝液 (1 mol dm^{-3} , pH 7.0)

電池作製で目標としていた約 1 mW の出力が得られた。

参考文献

- [1] Heller, A. Miniature biofuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, 6(2), 209.
- [2] Kamitaka, Y.; Tsujimura, S.; Setoyama, N.; Kajino, T.; Kano, K. Fructose/dioxygen biofuel cell based on direct electron transfer-type bioelectrocatalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9(15), 1793.
- [3] Sakai, H.; Nakagawa, T.; Tokita, Y.; Hatazawa, T.; Ikeda, T.; Tsujimura, S.; Kano, K. A high-power glucose/oxygen biofuel cell operating under quiescent conditions. *Energy & Environmental Science* **2009**, 2(1), 133.
- [4] Katz, E.; MacVittie, K. Implanted biofuel cells operating in vivo—methods, applications and perspectives—feature article. *Energy & Environmental Science* **2013**, 6(10), 2791.
- [5] Miyake, T.; Haneda, K.; Yoshino, S.; Nishizawa, M. Flexible, layered biofuel cells. *Biosensors & Bioelectronics* **2013**, 40(1), 45.
- [6] Shitanda, I.; Tsujimura, S.; Yanai, H.; Hoshi, Y.; Itagaki, M. Electrochemical Impedance Simulation of Branch Structure Porous Carbon Electrode Using Transmission Line Model. *Electrochemistry* **2015**, 83(5), 335.
- [7] Shitanda, I.; Ohta, N.; Konya, M.; Hoshino, K.; Nakanishi, J.; Itagaki, M. Faradaic impedance simulation of mediator-type enzyme-functional electrode. *Electrochimica Acta* **2012**, 60, 287.
- [8] Shitanda, I.; Kato, S.; Hoshi, Y.; Itagaki, M.; Tsujimura, S. Flexible and high-performance paper-based biofuel cells using printed porous carbon electrodes. *Chemical Communications* **2013**, 49(94), 11110.

- [9] Shitanda, I.; Yamaguchi, T.; Hoshi, Y.; Itagaki, M. Fully Screen-printed Paper-based Electrode Chip for Glucose

Detection. *Chemistry Letters* **2013**, 42(11), 1369.

外部発表成果

論文発表

1. Isao Shitanda, Seiya Kato, Seiya Tsujimura, Yoshinao Hoshi, Masayuki Itagaki, Screen-printed, Paper-based, Array-type, Origami Biofuel Cell, *Chemistry Letters*, 46 (2017) 726-728.
2. Isao Shitanda, Seiya Tsujimura, Misaki Momiyama, Yoshinao Hoshi, Masayuki Itagaki, A Paper-based, mW Power, Biofuel Cell Array using Printable Porous Carbon Electrodes, submitted.

口頭・ポスター発表

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 Thunghai 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一次世代エネルギーデバイス固体界面の解析・評価技術」), 東京理科大学神楽坂キャンパス1号館17階記念講堂, 2015年11月2日.
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, イーアスつくば (イーアスホール), 2015年12月7日.
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” 次世代プリンテッ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, 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, 平成28年2月12日.
6. 岩下 梨沙, 星 芳直, 四反田 功, 村田 一樹, 辻村 清也, 板垣 昌幸, カーボクロスとMgO 鋳型炭素を用いたバイオカソードの電気化学インピーダンス測定による特性評価, 2015年電気化学会秋季大会, 埼玉工大, 平成28年9月11日.