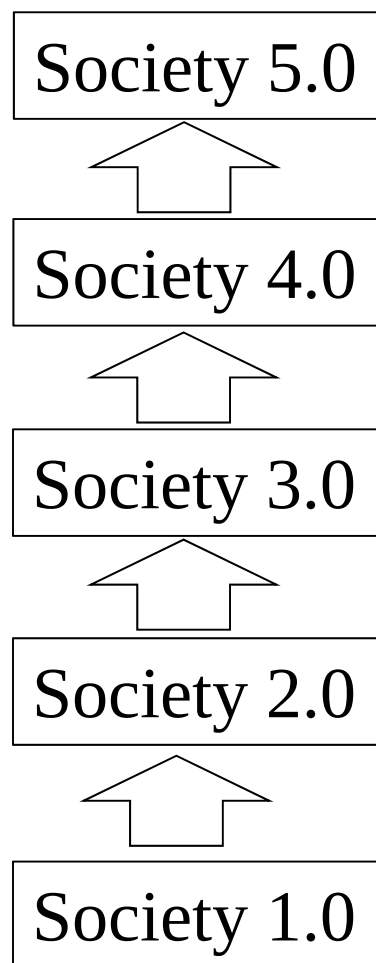


簡便な酵素修飾による バイオ発電技術

佐賀大学
理工学部機能物質化学科
教授 富永昌人

E-mail masato@cc.saga-u.ac.jp

研究開発のバックグラウンド



新たな社会

情報

工業

農耕

狩猟

1. センサ情報 >>
2. ビックデータ >>
3. 人工知能 >>
4. フィードバック

もとめられるセンサ

- ・いつでも
- ・どこでも
- ・さりげなく

センシングと情報送信

もとめられるセンサ

1. いつでも

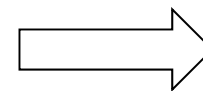
超小型、ウェアブル

2. どこでも

電源の心配が無い>>発電システムを有する

3. さりげなく

自動的に測定、自動的に診断



センサと送信機との
セットが望ましい

酵素を用いたセンシング

代表的な例

血糖値センサ

市場: 1兆円/年

電極チップ: 120億個 (約100円/枚)

使われている酵素

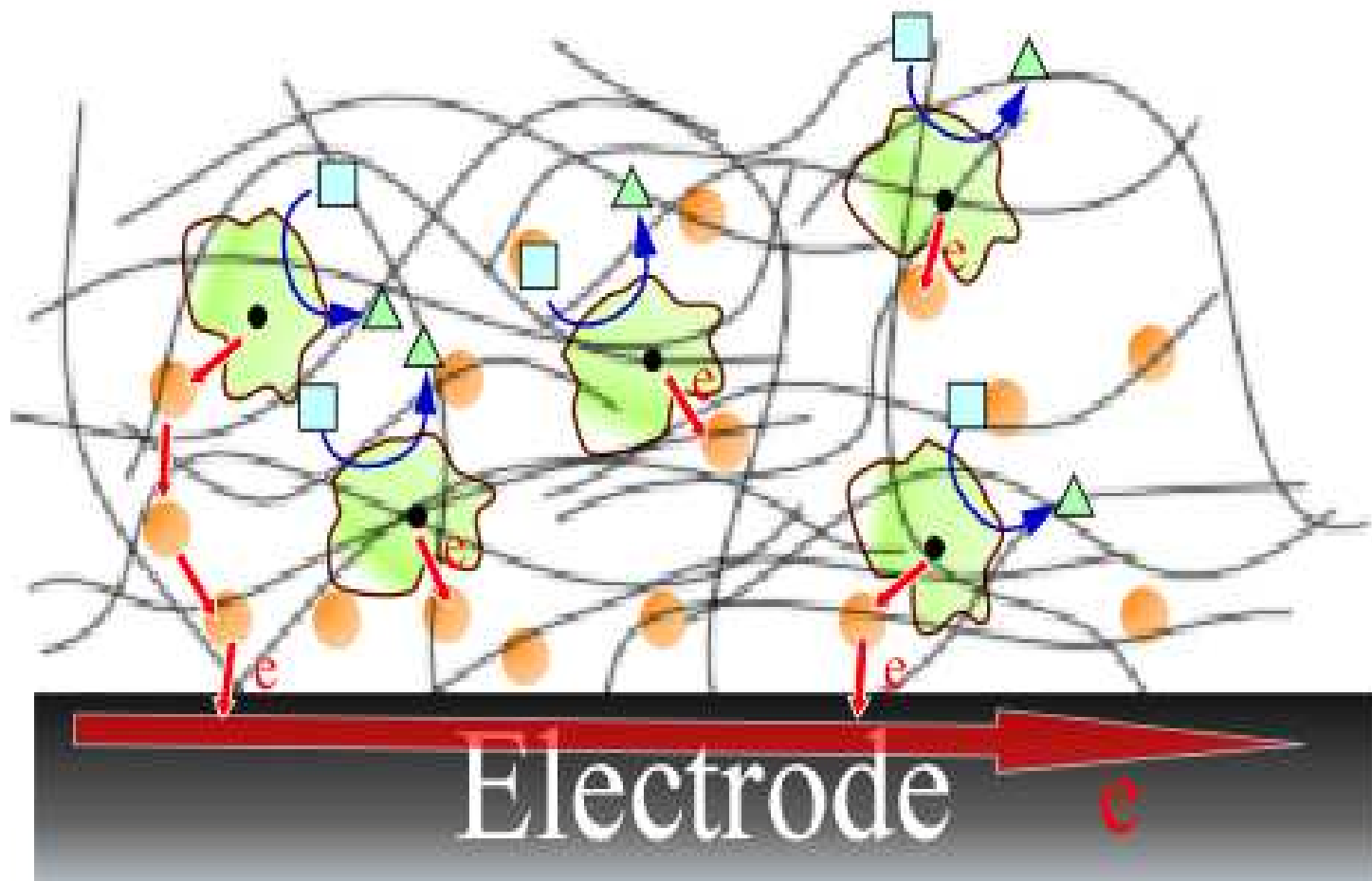
グルコースオキシダーゼ、グルコースデヒドロゲナーゼ

測定原理

1. 酵素がグルコースと反応 (電子授受)
2. 酵素が間接的に電極と反応 (電子授受)
3. 電流 (電子授受) 量を計測

酵素と電極の**間接的**な反応

間接型電子移動反応

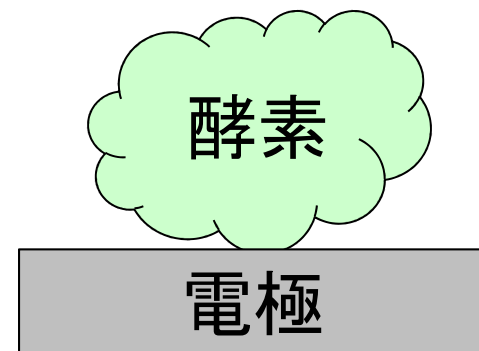
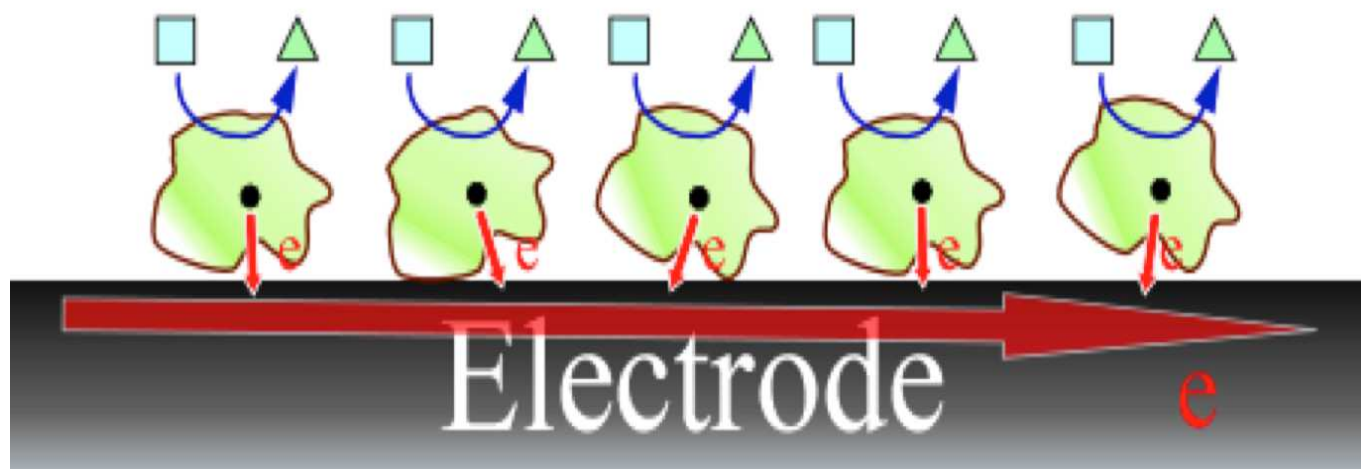


●
メディエータ
(小分子)

電極

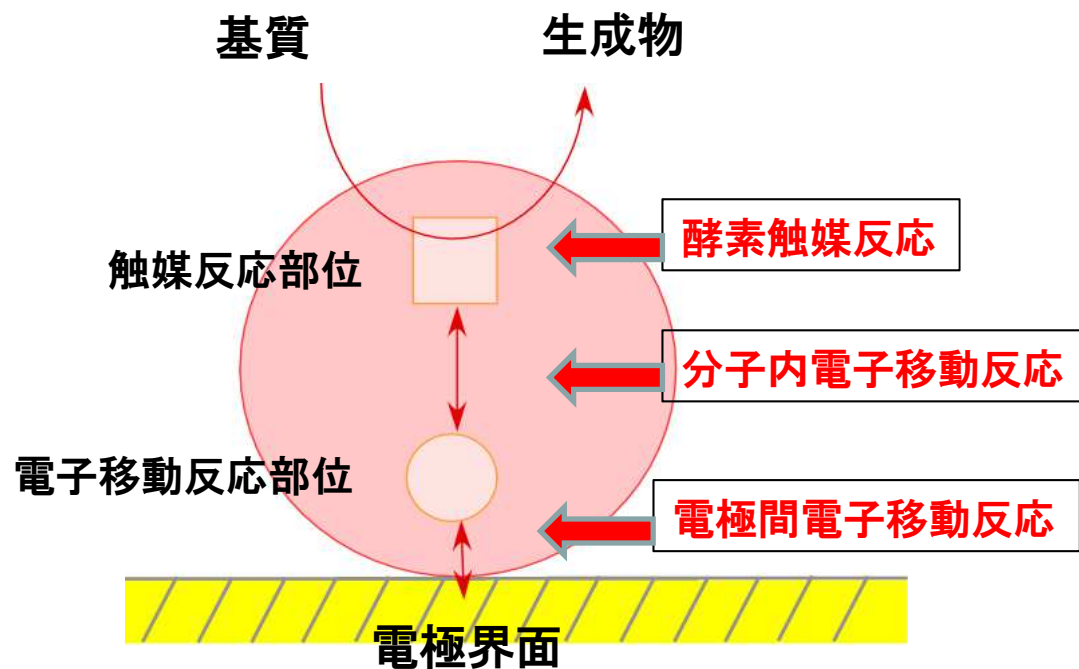
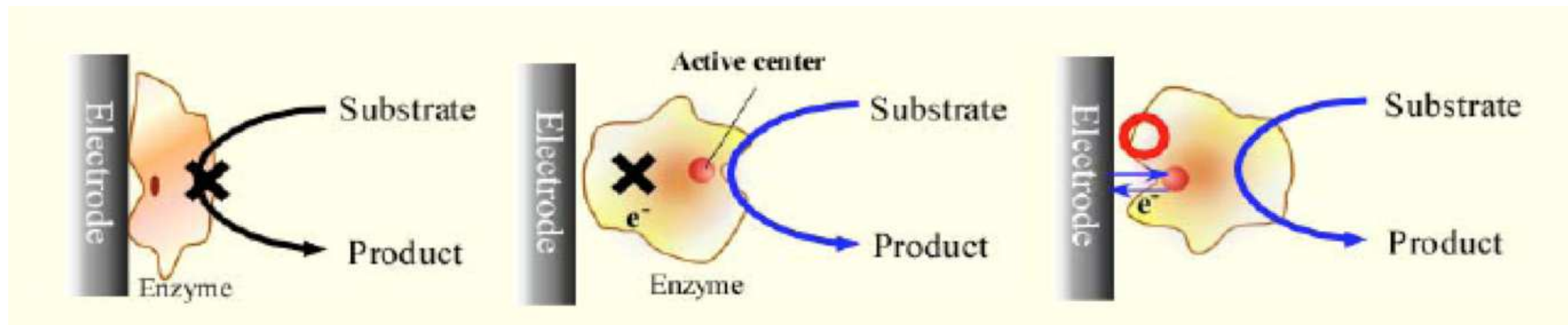
酵素と電極の直接的な反応

直接型電子移動反応



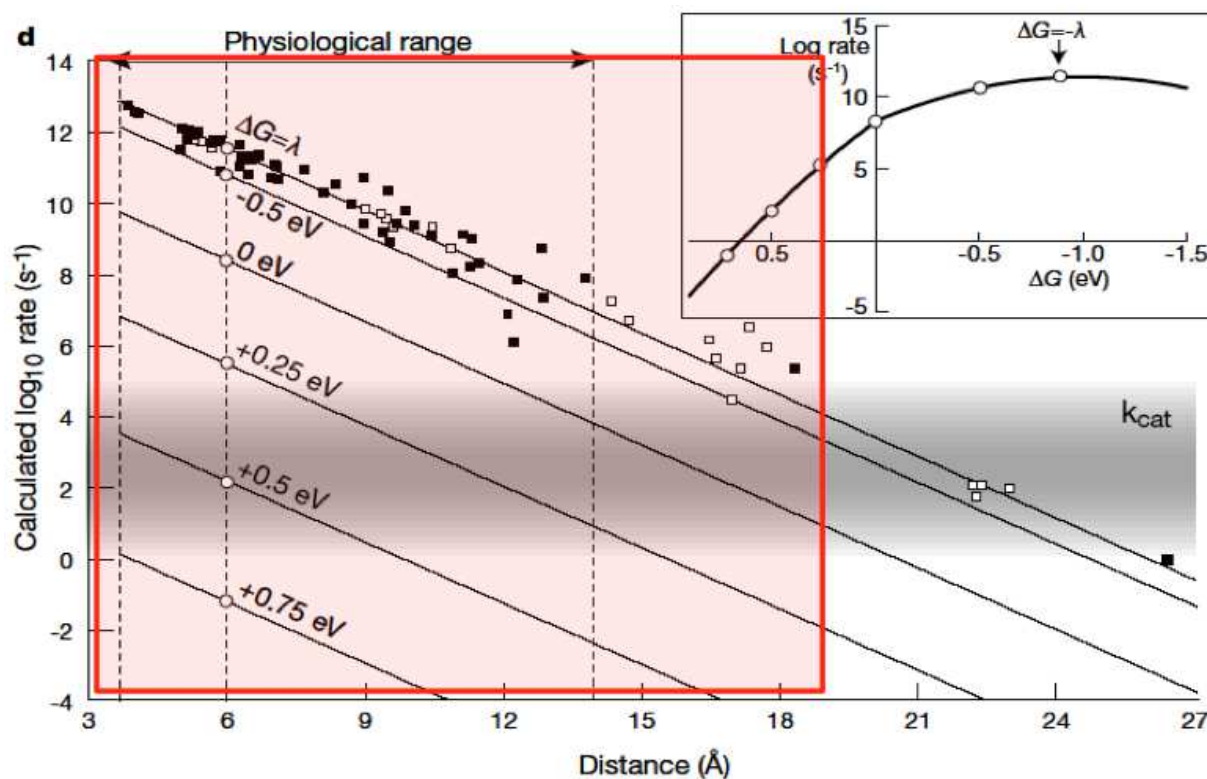
- シンプルな構造
- セパレーターが不要
- 電圧ロスがない

直接型の電子移動反応の難しさ



酵素の配向性が重要

直接型の電子移動反応の難しさ



$$k^o = k_{max} \exp [-\beta (d - d^o)]$$

β : 減衰係数 (およそ 11 nm^{-1})

$d - d^o = 0.21 \text{ nm}$ の差により、
電子移動速度は10倍変わる

水分子3個の厚みが1 nm

Christopher C. Page, Christopher C. Moser, Xiaoxi Chen & P. Leslie Dutton

NATURE | VOL 402 | 4 NOVEMBER 1999

直接型の電子移動反応の難しさ

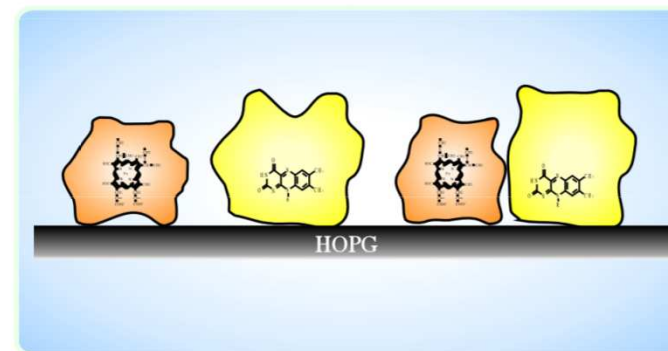
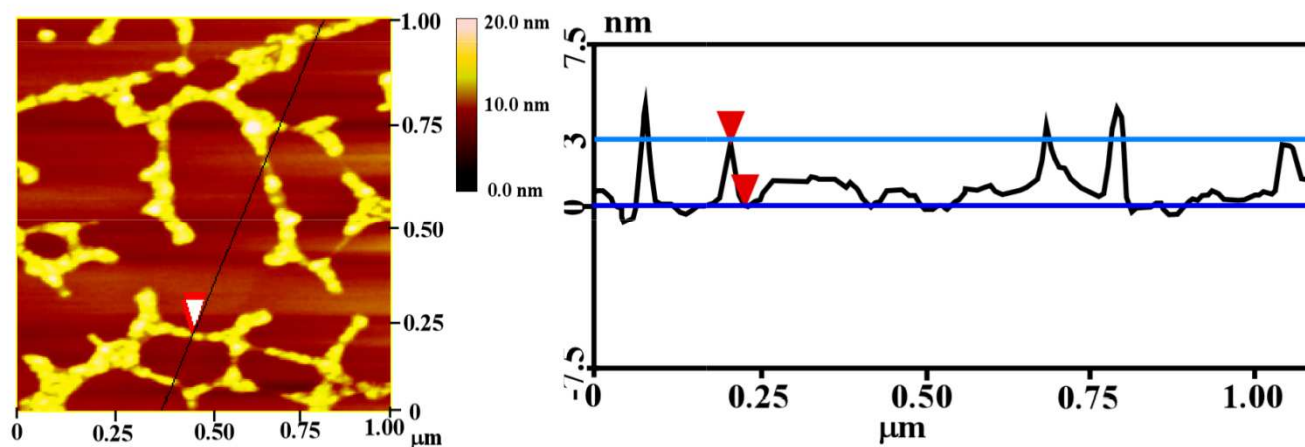
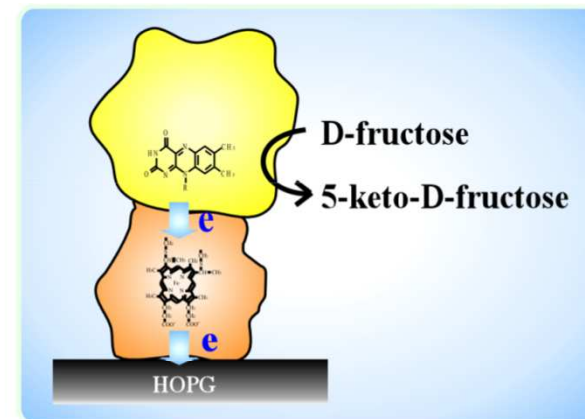
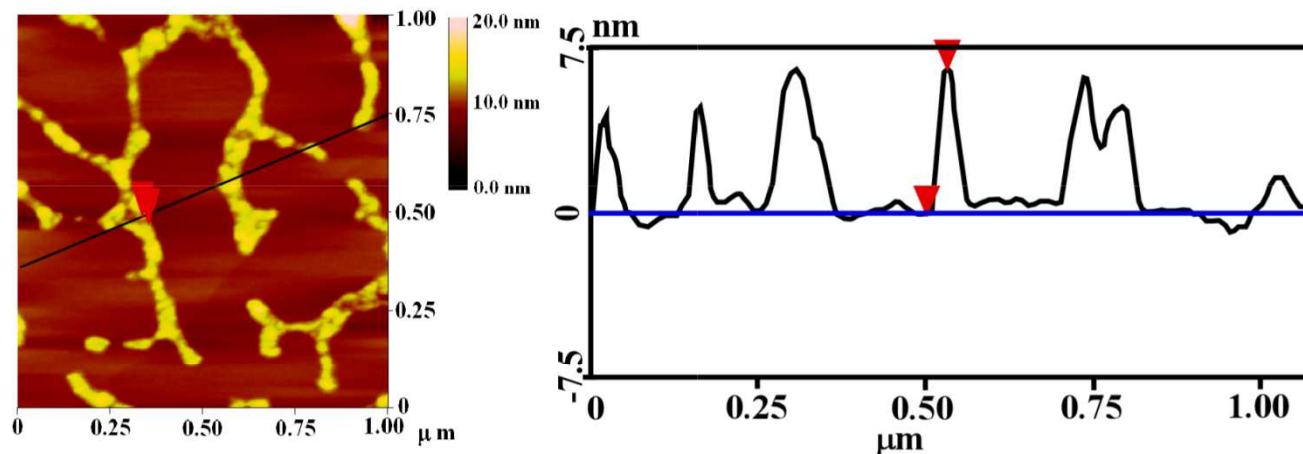


Fig. Tapping-mode AFM images of FDH molecules adsorbed on HOPG(basal) surface.

Fig. FDH subunit molecules adsorbed on HOPG(basal) surface.

酵素分子の配向制御

1. 酵素をいじる

酵素の特定位置にラベリングをつけて、電極にそのラベリングを認識させ、配向性を整える。

(代表的な手法として、酵素のC末端、N末端にヒスチジンタグを付加した組換えタンパク質を作成)

ちょっと
大変

2. 電極界面をいじる

酵素の分子配向性が適切になるように、電極界面を分子修飾する。

(例えば、自己組織化膜(SAM)、分子サイズに適した細孔を持つ電極)



3-Mercaptopropionic acid (C2-COOH)



3-Mercapto-1-propane sulfonic acid (C3-SO₃H)



6-Amino-1-hexanethiol, hydrochloride (C6-NH₂)



6-Hydroxy-1-hexanethiol (C6-OH)



1-Hexanethiol (C5-CH₃)

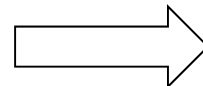
ナノカーボン界面の制御

通常の界面修飾法（電極が貴金属の場合）

1. 電極界面の清浄化
（強力な酸洗浄、水素炎、UV-オゾン処理）
2. 分子を界面に修飾
3. 目指す界面を作製

ナノカーボン界面の制御

1. 電極界面の清浄化
強力な酸洗浄 → カーボンが酸化される
水素炎 → カーボンが酸化される
UV-オゾン → カーボンが酸化される
2. ~~分子を界面に修飾~~

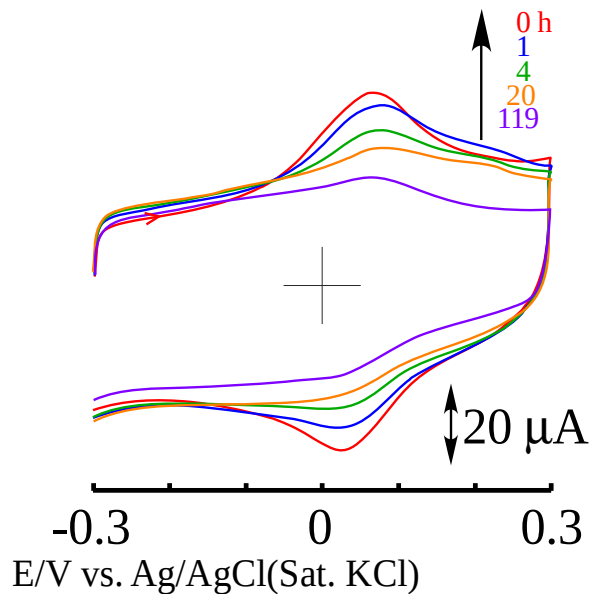


原則として、洗浄できない！

ナノカーボン界面の制御

本当に、ナノカーボンの界面は汚れているの？

実は汚れてても、あんまり関係ないんじゃないの？



Cyclic voltammograms of 0.1 mM cytochrome c at CNT/Au electrode with UV-ozone treatment in a phosphate buffer (pH 7). Potential sweep rate was 20 mV/s.

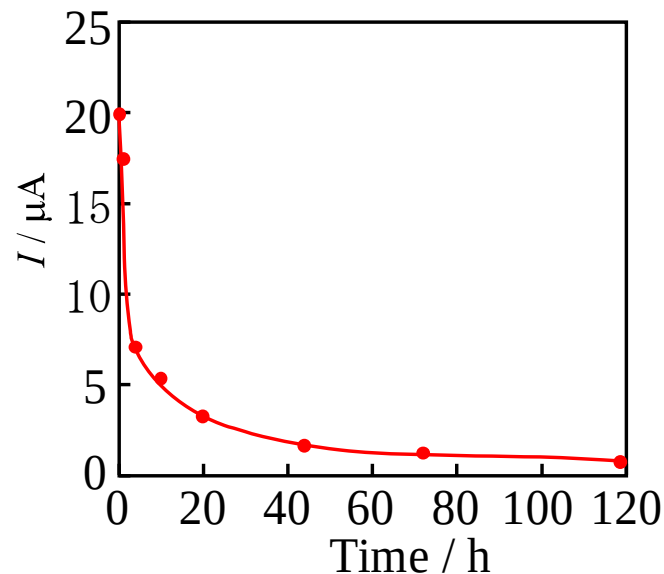
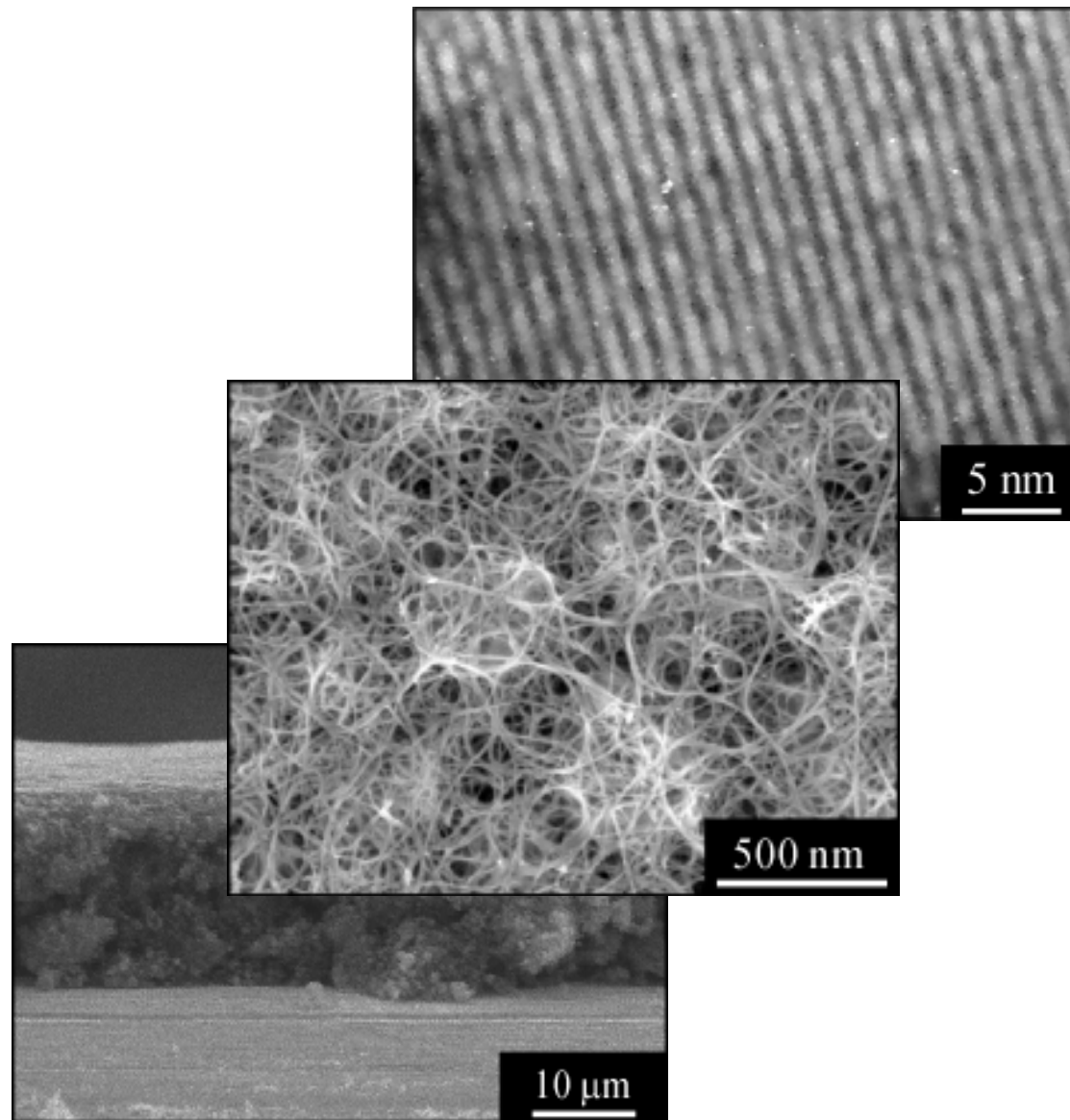
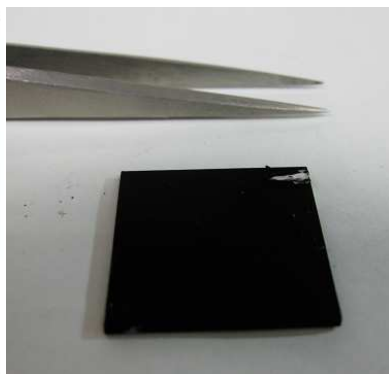
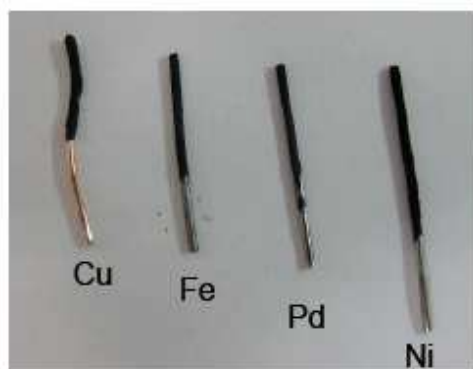
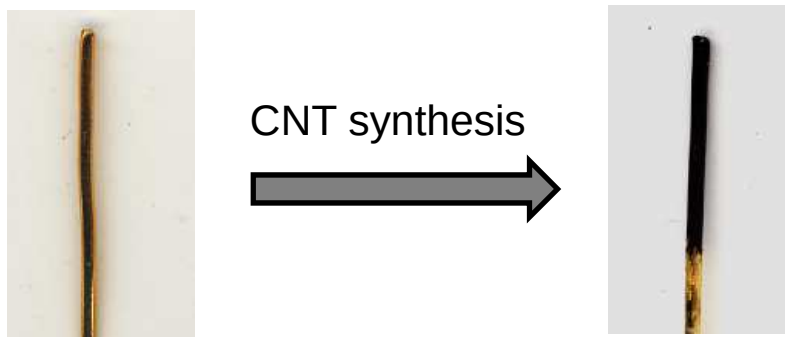


Fig. Plots of the oxidation peak current of cytochrome c as a function of exposure time under an atmosphere.

生体分子である
シトクロムcの電極反
応は、SWCNT界面
の汚染が始まると急
速に反応が抑制され
た

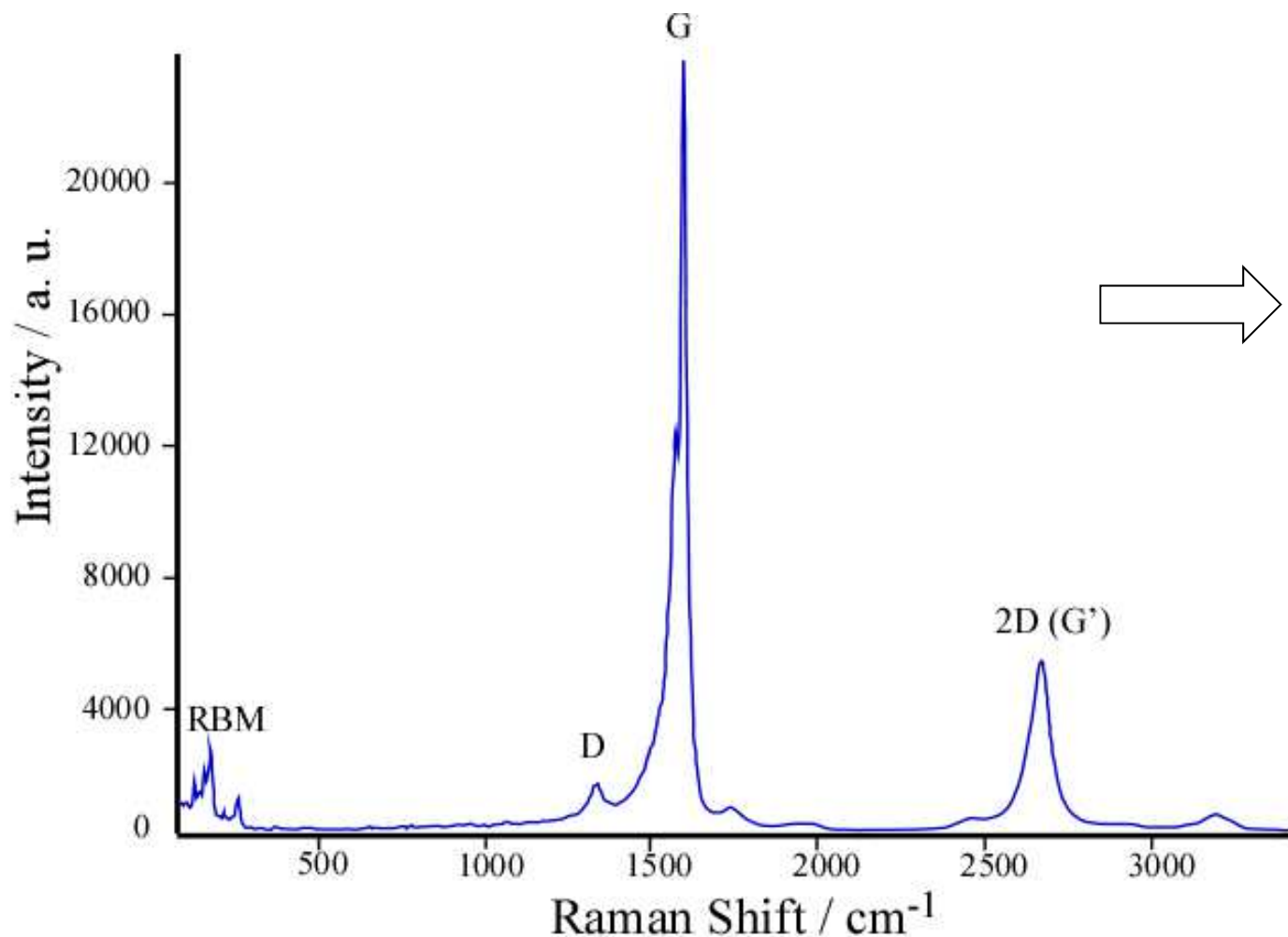
ナノカーボンの合成

SWCNTの作製



J. Phys. Chem. C, **116**, 9498 (2012)

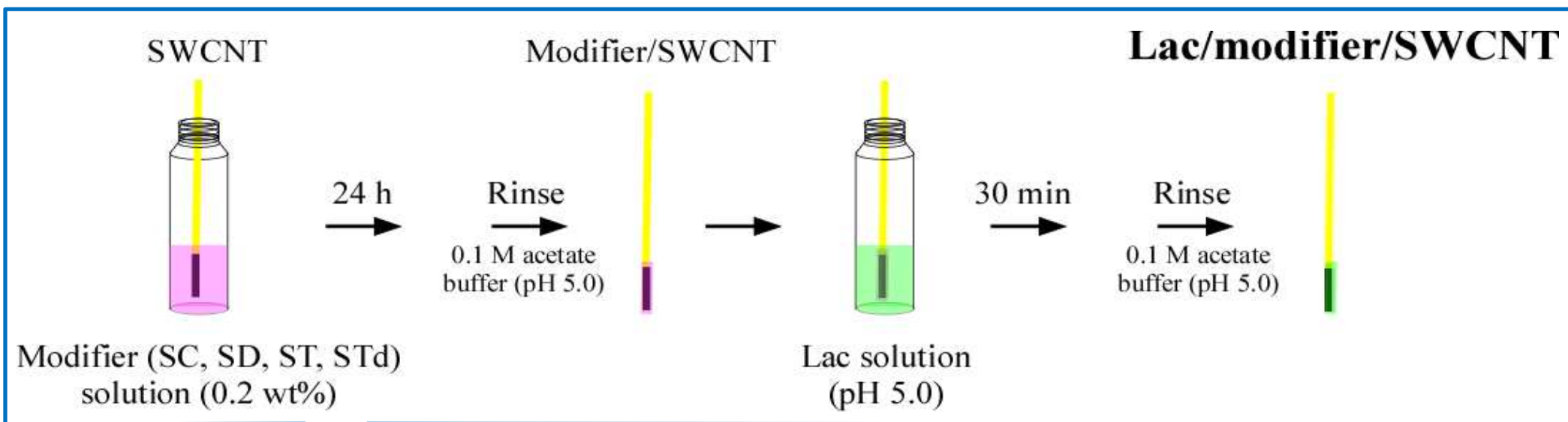
ナノカーボンの合成



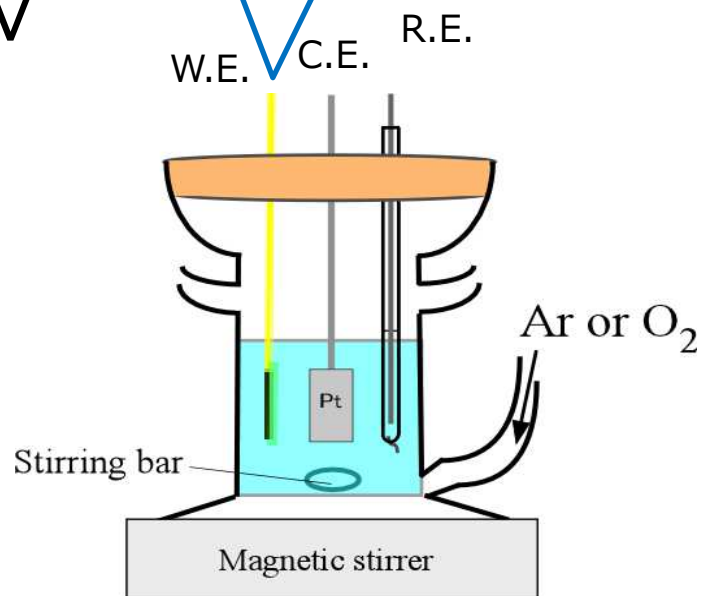
⇒ 界面が清浄な
高品質ナノカーボン

合成SWCNTのラマンスペクトラム

すべて浸けるだけのプロセス

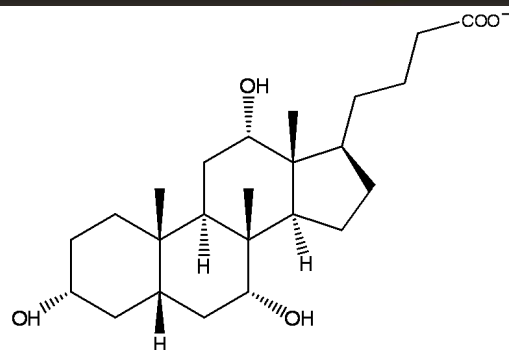
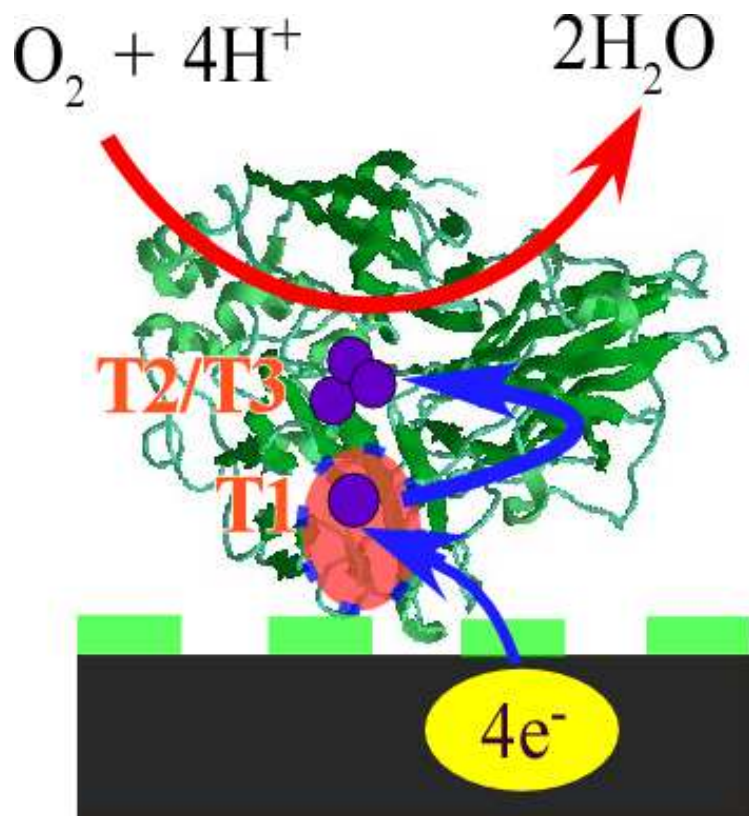


CV

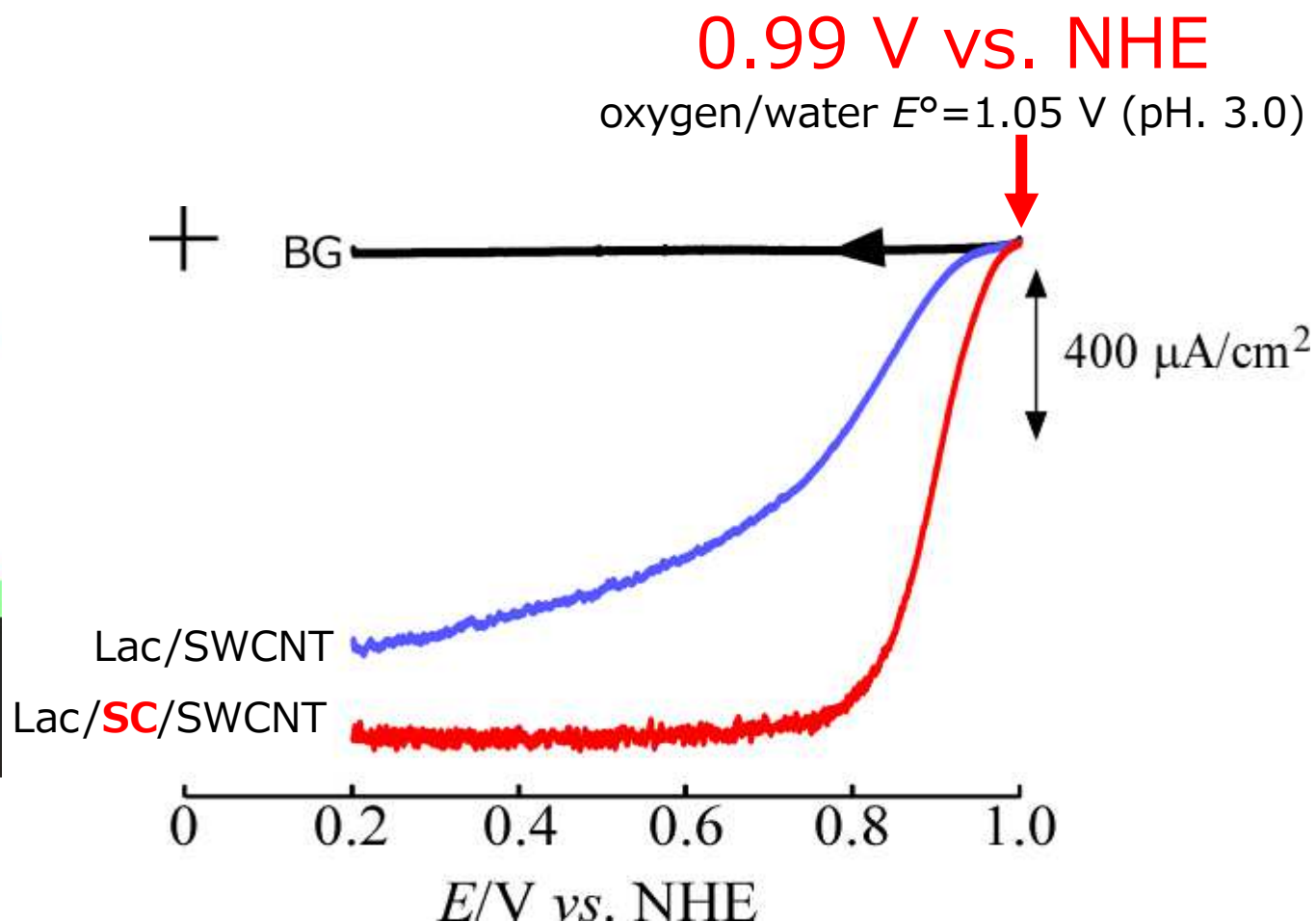


W.E. : Lac/modifier/SWCNT
 C.E. : Pt plate
 R.E. : Ag|AgCl|sat'd KCl
 Solution : 1.0 M citric acid and NaH₂PO₄ solution (pH 3.0)
 Scan rate : 10 mV s⁻¹
 Geometric electrode area : 0.25 cm²

見事な酵素修飾電極の完成



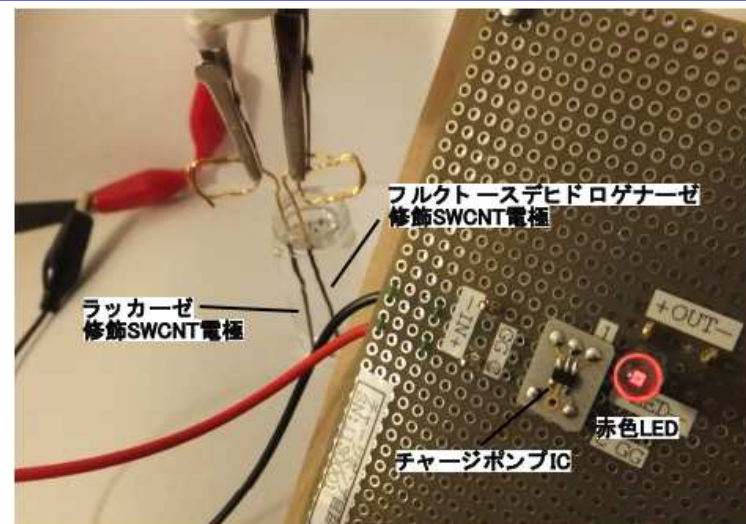
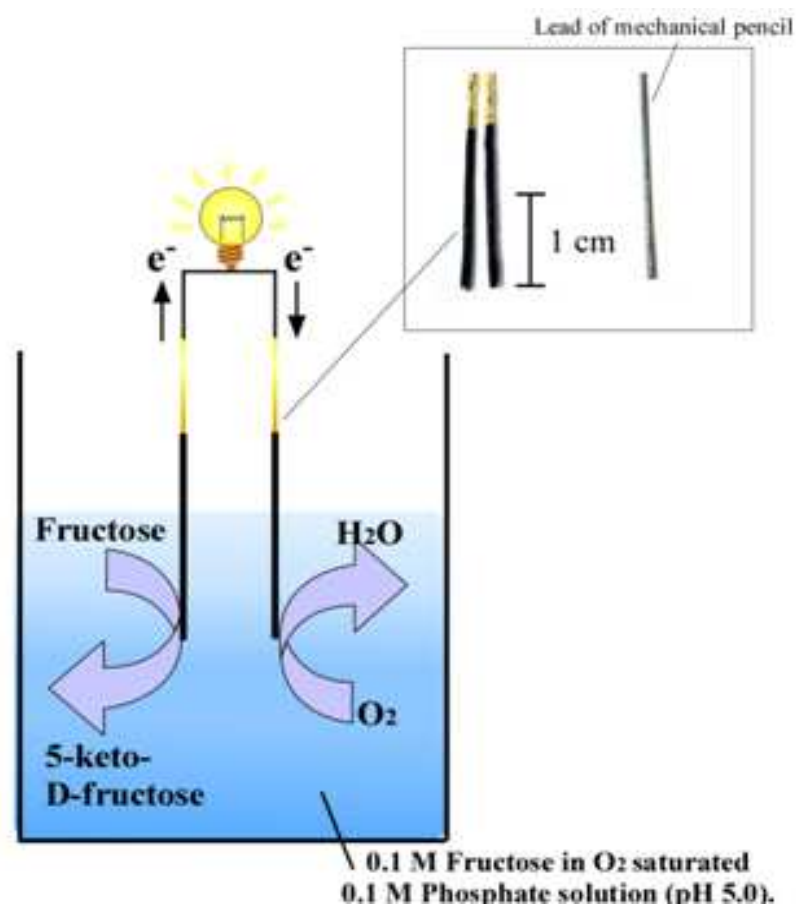
Sodium cholate (SC)



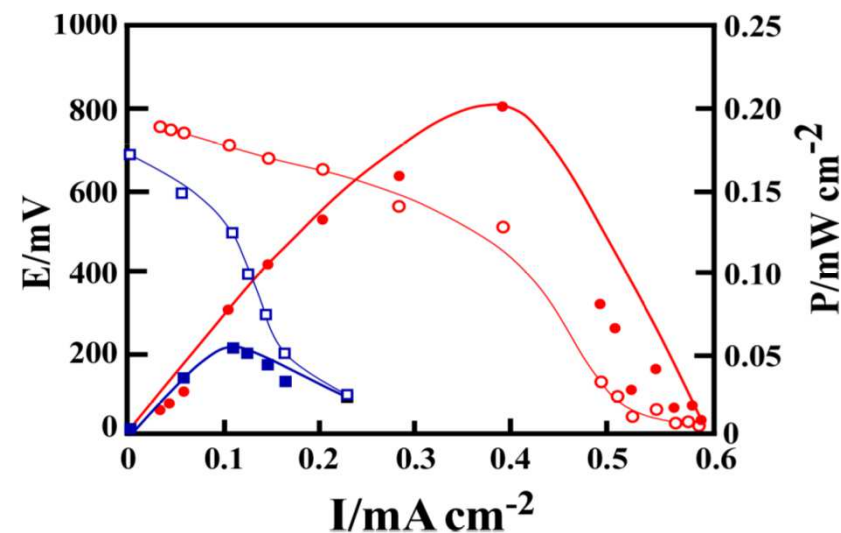
酵素バイオ燃料電池

酸化極: フルクトースデヒドロゲナーゼ(FDH)修飾SWCNT複合電極

還元極: ラッカーゼ修飾SWCNT複合電極

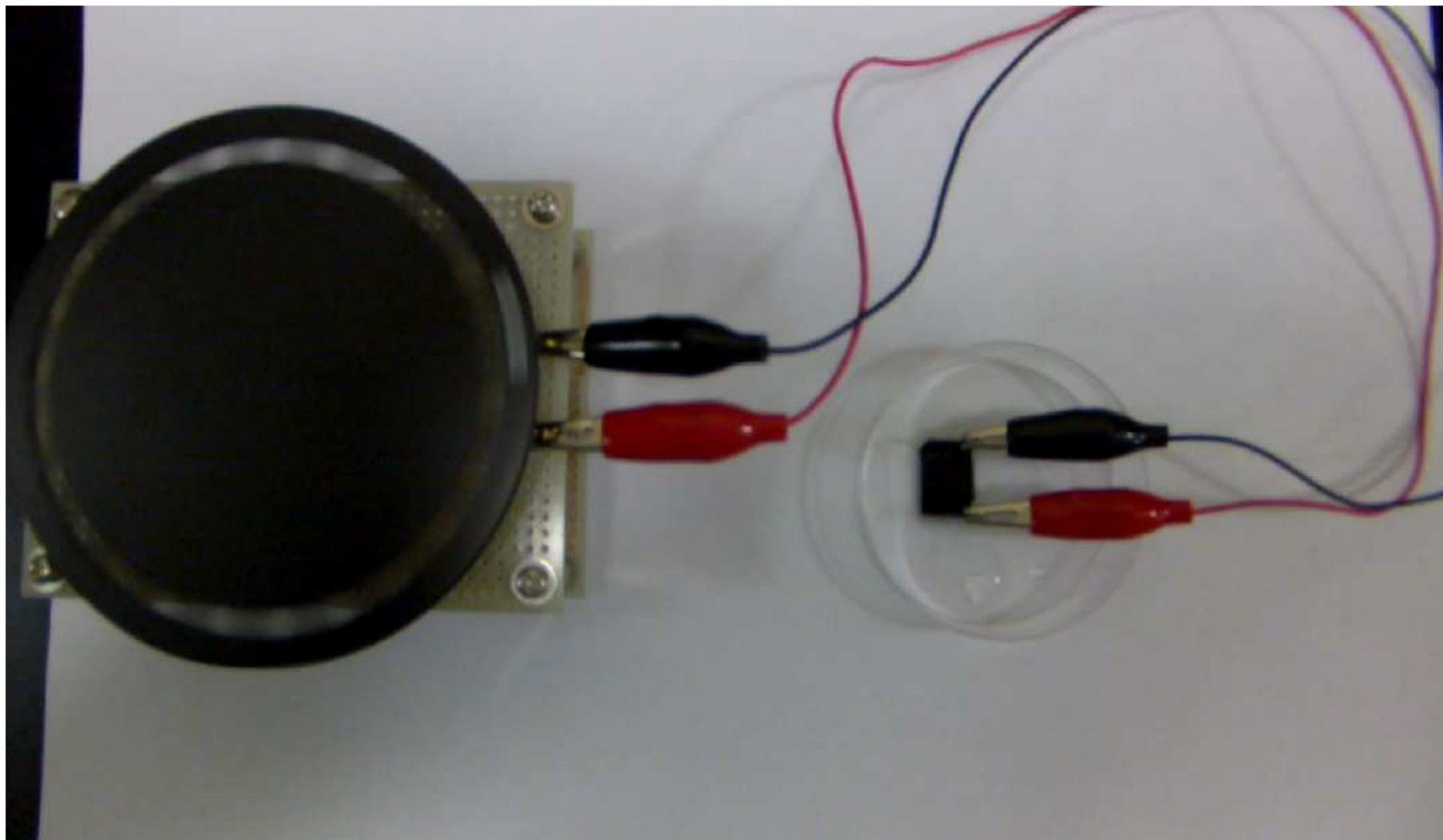


カーボンナノチューブ複合電極を用いた場合、出力は約10倍程度に向上！



○: カーボンナノチューブ複合電極
□: 炭素粉末固形化電極

酵素バイオ燃料電池



モータ: マブチRF- 330TK

起動最小電圧: 0.45 V, 起動電流: 7.4 mA, 消費電流: 3.5 mA, 消費電力: 1.6 mW

特徴・従来技術との違い

1. 時間経過したナノカーボンは清浄な界面ではなかった。
2. 清浄なナノカーボンを用いることで、**浸漬プロセスのみ**で容易に酵素をナノカーボン界面に、配向性よく固定化できるようになった。
3. また、配向性の向上が期待できる分子を容易に界面上に修飾可能となった。
4. 結果として、酵素燃料電池の発電効率も向上

想定される用途と今後の課題

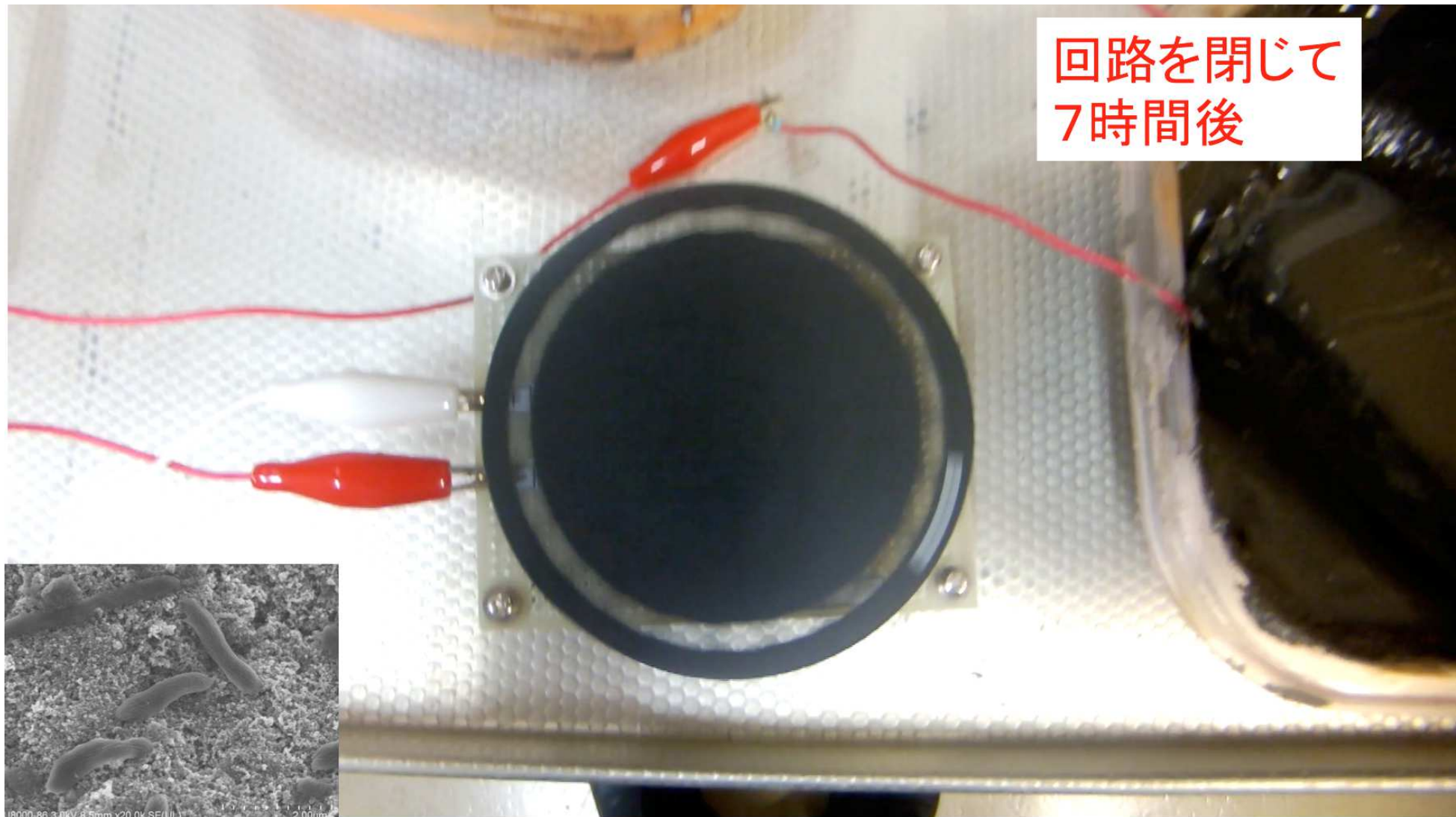
想定される用途

- ディスポーザブル酵素修飾電極チップ
(ヘルスセンサ、ウェアブルタイプの電極チップ交換式)
- 界面電位応答型のガスセンサ
- (微生物)燃料電池用のアノード、カソード
- 研究用の電極としての販売

今後の課題

- 酵素の安定性 ==> 共同研究により解決法の模索中
- コスト

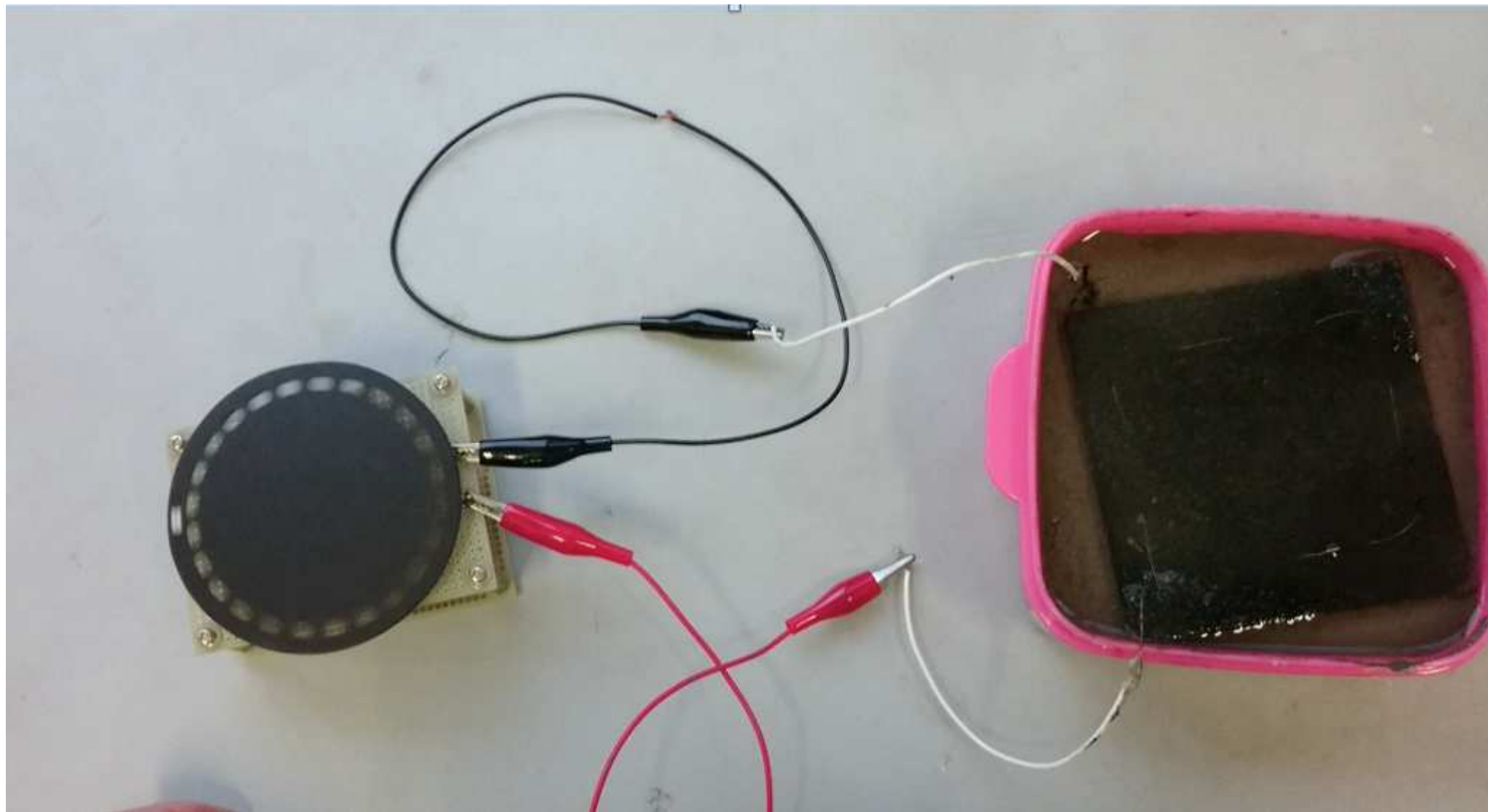
泥の電池



モータ: マブチRF- 330TK

起動最小電圧: 0.45 V, 起動電流: 7.4 mA, 消費電流: 3.5 mA, 消費電力: 1.6 mW

泥の電池



産学連携の経歴

2018年～現在	〇〇〇〇〇〇〇社と共同研究
2018年～現在	〇〇〇〇〇〇〇〇〇社と共同研究
2018年度	JSTイノベーション・ジャパン出展
2017年度	JSTイノベーション・ジャパン出展
2014年度	JSTイノベーション・ジャパン出展
2011年-2013年度	〇〇〇〇社と共同研究

企業様への期待

- エネルギーハーベスティングの技術をもつ企業様との共同研究開発を希望
- 酵素センサを用いたヘルスセンサ開発を進めている企業様、今後開発予定の企業様との共同開発を希望
- ガスセンサへの応用を考えられている企業様
- 燃料電池への電極としての応用を考えられている企業様

知的財産権の紹介

- 発明の名称 カーボンナノチューブ複合電極及びその製造方法
- 特許番号 6016036
- 代表発明者 富永昌人

- 発明の名称 微生物燃料電池
- 特許番号 6547998
- 代表発明者 富永昌人

問合せ先

国立大学法人 佐賀大学
リージョナルイノベーションセンター
知財戦略・技術移転部門

TEL: 0952-28-8151

FAX: 0952-28-8186

e-mail: tlo@mail.admin.saga-u.ac.jp