

平成 30 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04711

研究課題名(和文) ナノカーボンプラズマプロセッシング駆使の革新的生体内発電法開発

研究課題名(英文) Development of an Innovative Method for In-Vivo Electric Power Generation by Making Excellent Use of Nanocarbon Plasma Processing

研究代表者

畠山 力三 (Hatakeyama, Rikizo)

東北大学・工学研究科・名誉教授

研究者番号：00108474

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマ生成・制御技術により構造制御成長及び機能化された単層カーボンナノチューブ(SWNT)が赤外波長領域で効率的に光電変換することを明らかにしてきた。次に、この新概念太陽電池をラット腹部生体内に埋め込み発電特性を測定した結果、生体内光応答に適した近赤外領域の波長1100 nm近傍において発電効率が最大となることが初めて実証された。さらに、生体外からの大気圧プラズマ照射実験を行った結果、埋め込み手術に伴う創傷部位の治癒促進効果が見出され、かつ皮膚組織の規則化による光透過の増進機構が解明された。以上の成果により、新規生体内ナノカーボン発電法の開発への道が拓かれた。

研究成果の概要(英文)：Structure-controlled single-walled carbon nanotubes (SWNT) grown and functionalized by plasma production and control techniques have been clarified to efficiently yield photoelectric conversion in the infrared region. According to measured electric-power-generation characteristics of the new-concept solar cells implanted in the rat abdomen, it is demonstrated for the first time that the power generation efficiency reaches a maximum around light wavelength 1100 nm in the near-infrared region, which is better suited for optical response within a living organism. In experiments of irradiating atmospheric-pressure plasmas to the cutaneous surface, healing of the region of wound from implantation is found to be accelerated and a mechanism of optical-penetration enhancement is figured out in terms of regularization of dermal tissues. The achievement outlined above offers an avenue for developing a novel method of electric power generation within a living organism using nanocarbons.

研究分野：プラズマ応用

キーワード：プラズマ応用 生体内発電 ナノバイオ・医療 ナノ材料 ナノカーボン

1. 研究開始当初の背景

現代国際社会は地球温暖化と超高齢化を抱え、グリーンイノベーションとライフイノベーションを創出する未来科学技術を希求していた。そこで、申請者等はプラズマ科学技術を基盤に、前者に関して新概念カーボンナノチューブ太陽電池の開発、後者に関してナノバイオメディシン学理を追究してきた。以上の研究展開に基づいて、上記二つの研究が交差し、グリーン・ライフが共存する未来医療対応体内自立電力創出の新領域研究として、プラズマ応用学とナノカーボン科学の融合による“革新的生体内発電素子創成”を目指した。

2. 研究の目的

先進的プラズマ生成・制御法による単層カーボンナノチューブ(SWNT)とグラフェンの成長・合成、原子・分子内包 SWNT 等を用いる新概念太陽電池作製、プラズマ刺激生体内光透過増強法の開発の三つの研究を統合して、ラット腹部等の生体に埋め込まれた SWNT 太陽電池が赤外光波長領域で高効率に光電変換することを実証する。この結果を基に、グラフェン電極を用いるオールカーボンや二次元層状物質とのハイブリッドによる革新的フレキシブル生体内発電素子創成に向けての「新規生体内ナノカーボン発電法」を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

始めに拡散プラズマ CVD 装置を用いて SWNT の構造制御成長とグラフェンの合成、イオン性プラズマを用いて原子や分子の部分内包(@)SWNT の創製を実現した後に、生体外で新概念の SWNT 太陽電池の光電変換最適条件を策定する。続いて、新概念太陽電池の生体内埋め込みを行い光波長-発電効率の関係を測定し、赤外波長領域での生体内発電を実証する。また、生体内への光透過度の増大等目的に、ラット皮膚への大気圧プラズマ照射を行い、その効果を解明する。さらに、グラフェン電極を搭載し革新的オールカーボン生体内発電素子創成の基盤を確立する。

4. 研究成果

(1) ナノカーボンのプラズマ CVD 合成・機能化と新概念太陽電池の作製：低電子温度の拡散プラズマ CVD による生体内発電素子対応のナノカーボン合成実験を行い、キャリアリティ分布が極端に狭い半導体優先の単層カーボンナノチューブ(SWNT)を成長させること、及び H₂/CH₄ 混合ガス比の調整により、形状と位置の制御を目指した高品質グラフェンの合成を実現した。次に、イオン性プラズマ中基板バイアス法より創製された C₆₀ 内包(@)SWNT の電気特性を電界効果トランジスタ(FET)配位で測定した結果、強固な p 型半導体であることが判明した。そこで、この p 型“C₆₀@SWNT”薄膜と n 型半導体 Si によ

る pn 接合太陽電池を作成し、可視から赤外光領域の光源を用いて発電効率(η)の入射光波長(λ_{in})依存性を詳細に調べた。その結果、 $\lambda_{in} > 1000$ nm の生体透過性の赤外光領域でも高い η が維持され、バンドギャップが狭い SWNT が生体内発電に有効であることが実証された(図1)。

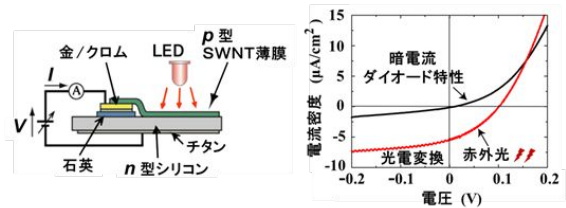


図1: p-SWNT 薄膜/n-Si の pn 接合太陽電池とその 1550 nm 光入射に伴う発電特性 (C₆₀@SWNT 薄膜)。

一方、空の SWNT 内部に半分だけ電子ドナーのアルカリ金属(A)を内包した“A 部分 @SWNT”を創製した。この pn 接合内蔵 SWNT 1 本に対して赤外光入射実験 (λ_{in} 1500 nm)を行った結果、高い (~10%) が確認された。この新概念太陽電池の出力電力の増大を目指して Cs 部分@SWNT 薄膜を形成し光入射を行った結果、pn 接合内蔵 SWNT 薄膜において初めて明確な太陽光発電特性の観測に成功した(図2)。さらに、上述の p-SWNT/n-Si 及び Cs、DNA 等の部分内包 SWNT 薄膜の FET 配位における太陽電池出力特性の測定を徹底し、光電変換最適条件の探究を行った。前者においては、出力の入射光エネルギー(波長)依存性を詳細に測定することにより、SWNT のバンドギャップの 2 倍以上の入射エネルギーで発電効率が急激に上昇し最大値に達することを確認できた。後者に関する Cs 部分内包 SWNT 薄膜 FET は大気暴露、純粋浸漬(図2)高温アニールに対して最も安定に動作することが判明した。また、高出力電流対応の pn 接合を形成する場合には、Cs イオンの最適エネルギーと照射時間は 20-60 eV と 20 分であることを明らかにした。

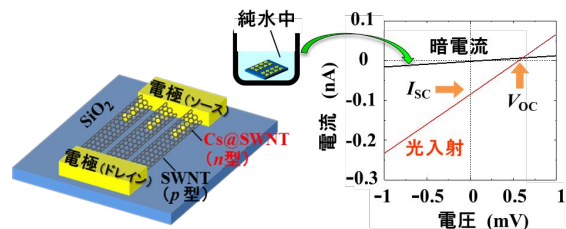


図2: Cs 部分@SWNT を用いた pn 接合内蔵 SWNT 薄膜太陽電池とその純水浸漬下での安定動作(整流特性)及び光入射に伴う発電特性 (Isc: 短絡電流、Voc: 開放電圧)。

(2) 太陽電池の生体埋め込みと電気特性の測定：最初に、生体の光透過特性と生体内における太陽電池の発電性能評価に向けた準備研究として、市販の Si 太陽電池について蛍光灯と赤外波長領域分光光源を用いて、その生体外における発電特性を計測した。次に、生体内発電効率の測定のために、まず麻酔下のラットの皮下に Si 球状太陽電池を埋め込み、500-1900 nm の光を体外から入射した。ここで、抵抗負荷時の電圧-電流特性を測定し最大発電電力を求めて、波長と発電電力の関係を明らかにした。その結果、皮下においては $\lambda_{in} = 600$ nm 以下及び 1000 nm 以上で発電量が低下する傾向が観測された。短波長側の低下は生体の吸光特性、長波長側の低下は使用した Si 太陽電池の分光発電特性と一致した結果であり、生体埋め込みに適した太陽電池は赤より長い波長における特性が重要であることが示唆された。



図 3: ラットへの埋め込み用発電デバイスの作製(a)と埋め込みプロセス(b)。

続いて、新概念太陽電池を用いる生体内発電デバイスの作製のために、まずラットへの埋め込みが可能かつ製作が容易な 20 mm x 20 mm サイズの n-Si 基板上に、一部に酸化膜 (SiO₂) 形成と電極 (Au) の蒸着を行った。この上に p 型半導体 SWNT を滴下塗布し、塗布面積と塗布量の関係及び誘電泳動法による SWNT 配向等の作製条件について検討しデバイスを完成させた (図 3(a))。その基本特性として電圧-電流特性を計測した結果、全てのデバイスが光入射時のみに開放電圧を発生し発電特性が確認された。次に、デバイスに体内埋め込み可能とするためのモールドを施した後、それをラット体内に埋め込み (図 3(b)、体外から入射する光 (1.85 μ W))



図 4: ラットへの埋め込み後の光入射に伴う発電特性の測定。

の波長を変化させた際の発電特性を測定し pW 台の発電電力を観測した (図 4)。その結果、上述のこれまでの太陽電池とは異なり、生体埋め込みに適した発電特性 (光波長-開放電圧) を持つことが初めて実証された (図 5)。すなわち、全てのデバイスにおいて開放電圧のピークが、水の吸収による光の減衰という負の効果を齎すより長波長領域ではなく、生体の光透過性に優れた近赤外領域の波長の 1100 nm 近傍にあることが明らかになった。

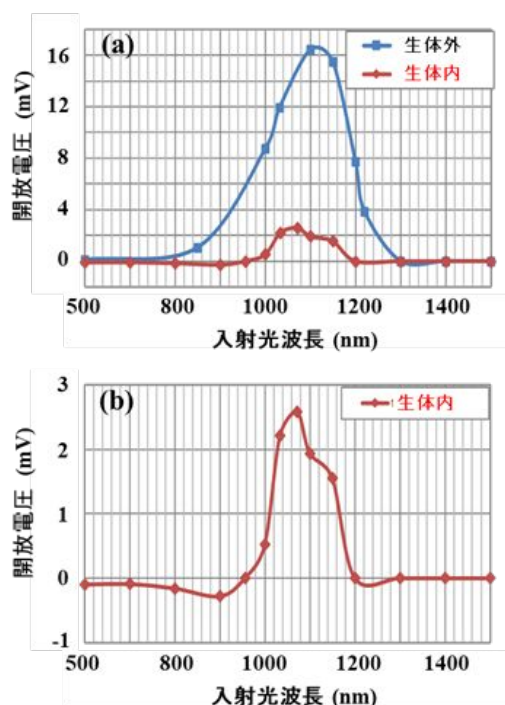


図 5: ラットへのデバイス埋め込み前後における開放電圧の入射光波長依存性(a)と埋め込み後の特性の縦軸拡大図(b)。

しかし、埋め込み後、日数を経ると発電電力が減少する現象が見出された。これは体内組織の変化に起因していると考えており、実際にラットの皮下組織とデバイスの間にはコラーゲン繊維性結合組織膜が形成されて、体液が溜まっているのが確認された。さらに、炎症反応の有無を確認するために血液中白血球値の測定を行った結果、炎症反応の初期段階であることが判明した。

(3) プラズマ刺激生体内光透過増強効果の解明：生体への大気圧プラズマ照射は、光透過増進と埋め込み部位の創傷治療等の複数の効果を期待できるが、上述の生体内組織変化が判明したので後者に関する直接的な実験を優先した。プラズマの発生条件は、同軸構造電極への印加電圧：8 kVpp、周波数：3 kHz(矩形波)、ヘリウム(He)ガス流量：1 L/min、照射距離：5 mm、照射時間：90 s である (図 6(a))。最初にラットの背面に人為的に熱傷部位を形成し、それに対して 1 日 1 回プラズマ照射を 30 日間に亘って行った。

観察開始 21 日経過後には、プラズマ照射を行った創傷部は瘡蓋も殆どが剥離し、その下に新たな表皮が再生し熱湯治癒促進が観察された(図 6(b))。この結果より、プラズマ源から輸送されたイオン種、ラジカル種、及

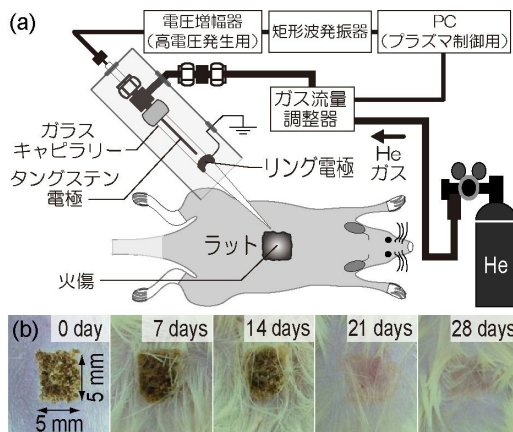


図 6: プラズマ照射実験概要図(a)と火傷観察結果(b)。

び大気由来の副生成物による電気化学的刺激を含む組織表面反応が、成長因子を活性化して血管新生を促進し、熱傷の治癒を促進させているものと考えている。

そこで、この埋め込み手術に伴うラット皮膚創傷へのプラズマ照射による組織再生に関して詳細な実験を行った。予めラット皮膚にデバイスの埋め込みを想定した創傷を形成させてラット皮膚の病理的評価を行った結果、プラズマ未照射では皮膚表層の歪みが目立っているのみならず、毛包(毛を産生する哺乳類の皮膚付属器官: 皮膚表面から確認できる部分は一般に毛穴と呼ばれている)間に結合組織の結節状的な増殖が目立ち、毛包の配列に不整が見られた(図 7(a))。一方、プラズマ照射の場合には毛包が規則正しく配列しており、ケロイドにならないことが観測された(図 7(b))。

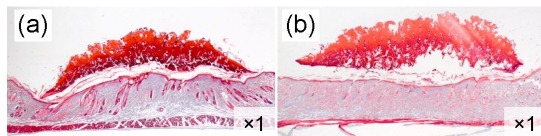


図 7: ラット皮膚の病理標本[(a)未照射、(b)プラズマ照射]

従って、プラズマ照射により皮膚の組織が規則的になり、生体外から入射された光の拡散及び吸収(光学的"曇り")を最小限に留めて、光透過性すなわち生体内発電効率を向上させることが可能であることが判明した。さらに、創傷部位の治癒も促進させるため、埋め込み手術に必須の治療の行程を短縮できるという利点があることから、プラズマ照射は本生体内発電法において有効な手段

であると考えている。

(4) 今後の展望: 革新的オールカーボンフレキシブル生体内発電素子創成の基盤確立に向けて、グラフェンを新概念 SWNT 太陽電池の発電出力電極として使用するために、生体適合性(プラスチック等の)絶縁体上へのグラフェン直接合成を目指した。急速加熱拡散プラズマ CVD 法により、先ずは SiO_2 基板上に高品質の単層グラフェンを合成することができた。

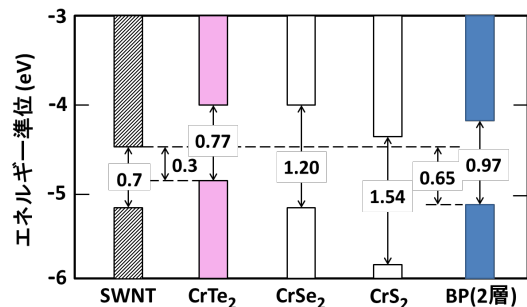


図 8: 単層カーボンナノチューブ、各種遷移金属ダイカルコゲナイド(単層)、BP(黒リン/2層)のエネルギー準位の理論値。但し、BP のみは計算精度が他より低い方法で求められている。

また、ごく近年の二次元層状物質・材料開発研究の急速展開を背景に、革新的フレキシブル生体内発電素子の構成として、SWNT 薄膜と n-Si 代替としての遷移金属ダイカルコゲナイドの組み合わせを文献参照して追究した(例: F. A. Rasmussen and K. S. Thygesen, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 119, No. 23, pp. 13169-13183, 2015)。その結果、第一原理 GW (Green function-Vertex approximation) 計算法に依ると、バンドオフセットの観点から SWNT (バンドギャップ $E_G=0.70$ eV) / 層状化合物 CrTe_2 ($E_G=0.77$ eV) が適しており、開放電圧 $V_{oc}=0.3-0.6$ V が期待できることが分かった(図 8)。一方、SWNT / 2 層 BP(黒リン: $E_G=0.97$ eV)の組み合わせにおいては、 $V_{oc}=0.65$ V となり最適であるが、BP の電子構造計算が GW 近似法を用いない結果であるので、今後検討の余地が残っている。

以上の 3 年間の研究成果に基づくと、実験過程と条件の最適化を図ることによるプラズマ機能化 SWNT とグラフェンを用いるオールカーボン生体内発電素子の発電効率の上昇、及びナノカーボンと二次元層状物質のハイブリッドによる高効率フレキシブル生体内発電素子の開発が今後の展開となる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7 件)

K. Ohno, A. Manjanath, Y. Kawazoe, R. Hatakeyama, 他 12 名, "Extensive

First-Principles Molecular Dynamics Study on Li Encapsulation into C₆₀ and Its Experimental Confirmation", *Nanoscale*, 査読有, Vol. 10, No. 4, pp. 1825-1836, 2018, DOI: 10.1039/c7nr07237f.

R. Hatakeyama, "Nanocarbon Materials Fabricated Using Plasmas", *Reviews of Modern Plasma Physics*, 査読有, Vol. 1, No.1, pp. 7-1 – 7-110, 2017, DOI: 10.1007/s41614-017-0009-y.

C. Moon, T. Kaneko, K. Itoh, K. Ida, T. Kobayashi, S. Inagaki, S. –I. Itoh, and R. Hatakeyama, "Effects of Radial Electric Field on Suppression of Electron-Temperature-Gradient Mode through Multiscale Nonlinear Interactions", *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 査読有, Vol. 58, No. 10, pp. 105007-1-6, 2016, DOI: 10.1088/0741-3335/58/10/105007.

D. Matsui, S. Oga, M. Kyoso, S. Kiryu, and Y. Shimatani, "Effects of Saline Solution on the Electrical Characteristics of Spiral Coils for Implantable Wireless Power Transfer", *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 査読有, Vol. 52, No.3-4, pp.1385-1391, 2016), DOI: 10.3233/JAE-162160.

C. Moon, T. Kobayashi, K. Itoh, R. Hatakeyama, T. Kaneko, "Ion Scale Nonlinear Interaction Triggered by Disparate Scale Electron Temperature Gradient Mode", *Physics of Plasmas*, 査読有, Vol. 22, No. 5, pp. 052301-1-6, 2015, DOI: 10.1063/1.4919856.

T. Kato, E. C. Neyts, Y. Abiko, T. Akama, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, "Kinetics of Energy Selective Cs Encapsulation in Single-Walled Carbon Nanotubes for Damage-Free and Position-Selective Doping", *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, Vol. 119, No. 21, pp. 11903-11908, 2015, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00300.

S. C. Cho, T. Kaneko, H. Ishida, R. Hatakeyama, "Nitrogen-Atom Endohedral Fullerene Synthesis with High Efficiency by Controlling Plasma-Ion Irradiation Energy and C₆₀ Internal Energy", *Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol. 117, No. 12, pp. 123301-1-5, 2015, DOI: 10.1063/1.4916247.

[学会発表](計 33 件)

小澤裕太, 平河内蓮, 峯村康平, 島谷祐一, 京相雅樹, 桐生昭吾, "体内埋め込み医療機器向け共振結合型無線電力伝送システムにおける生体内環境の影響", 第18回システムインテグレーション部門講演会(SI2017), 2017.

Y. Oki, S. Tsurubayashi, T. Yoshikawa, C. Kobayashi, and T. Hirata, "Biocompatibility Evaluation with Amino Group-Modified Carbon Nanotube Films and Rats", *TOIN*

International Symposium on Biomedical Engineering (BME 2017), 2017.

T. Yoshikawa, Y. Oki, S. Tsurubayashi, C. Kobayashi, and T. Hirata, "Investigation of Relationship between Healing Effect by Plasma Irradiation and NO Concentration", *TOIN International Symposium on Biomedical Engineering (BME 2017)*, 2017.

C. Kobayashi, T. Yoshikawa, A. Mori, and T. Hirata, "Promotion of Angiogenesis Using Atmospheric Pressure Plasma Derived FGF-2/VEGF", *The 70th Annual Gaseous Electronics Conference*, 2017.

R. Tanaka, S. Shigekuni, S. Matsuda, T. Tamura, C. Kobayashi, A. Mori, and T. Hirata, "Healing Mechanism Clarification of Plasma Irradiated Wound by Quantification and Detection of Superoxide Dismutase (SOD) Activity", *The 70th Annual Gaseous Electronics Conference*, 2017.

小澤裕太, 峯村康平, 島谷祐一, 京相雅樹, 桐生昭吾, "小電力体内埋め込み型電子医療機器向け磁場共振結合型非接触電力伝送システムの設計と最適化", *生体医工学シンポジウム 2017 (JBMES2017)*, 2017.

田中莉沙子, 松田清香, 重國聖羅, 小林千尋, 森晃, 平田孝道, "プラズマ照射による火傷部位の治癒メカニズム解明を目的とした酸化ストレス測定", *生体医工学シンポジウム 2017 (JBMES2017)*, 2017.

Y. Ozawa, Y. Shimatani, M. Kyoso, and S. Kiryu, "Design and Optimization of Resonant Coupling Wireless Power Transfer System for Small Power Implantable Medical Devices", *The 39th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society*, 2017.

K. Matsumoto, R. Hirakochi, T. Ishii, Y. Shimatani, and M. Kyoso, "Simultaneous Measurements of Cortical Somatosensory and Spinal Cord Evoked Potential Before and After Spinal Cord Injury in Rat", *The 39th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society*, 2017.

R. Hatakeyama and T. Kaneko, "Simulation-Assisted Plasma Processing Power for Highly-Efficient Synthesis of Endohedral Fullerenes", *Asian Consortium on Computational Materials Science – Virtual Organization (ACCMS-VO11)*, 2016.

松本佳奈, 京相雅樹, "ラットを用いた複数誘発電位の同時計測による脊髄を含まない伝導路の評価", *日本生体医工学学会関東支部若手研究者発表会*, 2016.

沖佑花, 松本佳奈, 脇田諭, 小林千尋, 平田孝道, "官能基修飾カーボンナノチューブフィルムと細胞及びラットとの生体適合性の評価", *日本生体医工学学会関東支*

部若手研究者発表会, 2016.

S. Tsurubayashi, T. Yoshikawa, Y. Oki, C. Kobayashi, and T. Hirata, "Fabrication and Biocompatibility Evaluation of the Functional Group Modified CNTs Film for Bio Devices", TOIN International Symposium on Biomedical Engineering (BME 2016), 2016.

K. Matsumoto and M. Kyoso, "Simultaneous Measurements of Somatosensory and Spinal Cord Evoked Potential in Rat", The 38th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, 2016.

T. Kaneko and R. Hatakeyama, "Highly-Efficient Synthesis of Nitrogen Encapsulated Fullerene Using Plasma Technology", International Workshop on Fundamental and Applied Research of Nobel Nanocarbon Derivatives: Toward Bottom-Up Approach to Nanotechnology Era, 2016.

畠山力三, "ナノ-アトム制御プラズマ材料科学の基礎", (独)日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会 プラズマ材料科学基礎講座(第3回), 2016.

T. Kaneko, T. Akama, T. Kato, and R. Hatakeyama, "Novel Infrared Solar Cells Using Plasma Processed Single-Walled Carbon Nanotubes", Workshop on Nanomaterials for Energy Applications", 2015.

赤間俊紀, 加藤俊顕, 畠山力三, 金子俊郎, "単層カーボンナノチューブ/遷移金属ダイカルコゲナイドヘテロ接合太陽電池", 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015.

T. Akama, T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, "Performance of Solar Cell Fabricated with Cs Encapsulated Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Films", The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT 15), 2015.

鈴木康平, 島谷祐一, 京相雅樹, "埋込型生体回路への電源供給を目的とした光エネルギーハーベスト技術に関する基礎的検討", 第54回日本生体医工学会大会, 2015.

外13件.

〔図書〕(計5件)

畠山力三, 金子俊郎, 加藤俊顕, 森北出版株式会社, "ナノ材料の基板成長と構造制御", 「プラズマプロセス技術 - ナノ材料作製・加工のためのアトムテクノロジー」, pp. 147-183, 2017.

畠山力三, 金子俊郎, 加藤俊顕, 森北出版株式会社, "ナノ粒子の気相合成", 「プラズマプロセス技術 - ナノ材料作製・加工のためのアトムテクノロジー」, pp. 191-205, 2017.

清水鉄司, 平田孝道, 養賢堂, "高度物理刺激と生体応答 - プラズマ刺激による細胞応答と応用 その2 - ", 「機械の研究」第68巻/第3号, pp. p228-233, 2016.

T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, Springer, Springer, "Direct Growth of Graphene and Graphene Nanoribbon on an Insulating Substrate by Rapid-Heating Plasma CVD", 「Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes」, pp. 37-52, 2015.

R. Hatakeyama, T. Kato, Y. F. Li, and T. Kaneko, Springer, "Plasma Doping Processes for CNT Devices", 「Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes」, pp. 143-164, 2015.

〔その他〕

機関リポジトリ

<http://ir.library.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

畠山 力三 (HATAKEYAMA, Rikizo)
東北大学・大学院工学研究科・名誉教授
研究者番号: 00108474

(2) 研究分担者

京相 雅樹 (KYOSO, Masaki)
東京都市大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 20277825

平田 孝道 (HIRATA, Takamichi)
東京都市大学・工学研究科・教授
研究者番号: 80260420

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし