

令和元年6月20日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06267

研究課題名(和文) 導電性高分子を用いた電気・化学信号変換素子に関する研究

研究課題名(英文) Device of electrical-chemical-electrical conversion using conducting polymer

研究代表者

藤井 雅治 (Fujii, Masaharu)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・教授

研究者番号：00127911

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：入力信号により2つの(一次側、二次側)導電性高分子間でイオンが放出・伝達・注入する方法を考察し、クロス電位法で、実際にこれが可能なことが示された。また、イオンとして神経伝達物質も可能であることが分かった。注入は二次側導電性高分子の電気的特性やエネルギー分散型X線分析(EDX)、吸収スペクトルで確認した。放出・注入過程に関してはサイクリックボルタンメトリー(CV)でスイッチを切り替えるながら電流変化から考察をした。電気-化学-電気変換素子が可能なことが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

導電性高分子を用いてイオンの伝達が出来るシステムあるいはデバイスを構築する方法を考察し、イオンとして神経伝達物質も可能なことを示した。これは化学物質が電気信号により一次回路の導電性高分子から放出され、二次側回路の導電性高分子に注入されるシステムで、これにより二次側導電性高分子の物理的特性が変化するので、これは電気-化学-電気信号変化が出来ることを示唆し、神経伝達物質を伝達できる人工シナプスが構築可能なことも示せた。この手法は、電子だけでなくイオンも制御することができ、次世代エレクトロニクス技術(有機イオンエレクトロニクス)として重要な位置を占めると期待される。

研究成果の概要(英文)：The method of release, transmittance and injection of ions between two(first and second) conducting polymers using electrical signal has been considered. This method is called cross-potential method. Neurotransmitters can be also used as transmitted ion. Injection of ions was estimated using electrical characteristics, EDX, and absorption spectrum. Release and injection process was estimated by switching CV. It was suggested that device of electrical, chemical and electrical signal conversion was possible.

研究分野：電気電子材料

キーワード：導電性高分子 神経伝達物質 クロス電位法 シナプス 電気-化学-電気信号変換 有機イオンエレクトロニクス

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

### 1. 研究開始当初の背景

電気-化学信号変換に関しては、電気化学ではイオンの流れの制御やサイクリックボルタメトリーを用いた電極での酸化還元解析は行われるが、その手法が電気信号を化学信号に変換していると一般には解釈されていない。また、電気化学的手法ではないが、神経細胞間（シナプス）では、軸索を伝わってきた電気パルスにより神経伝達物質が放出されるという説明で電気情報が化学情報に変換されると解釈されている。なお、単に電気化学的に神経伝達物質を供給することについての研究はなされていた[1]。

化学・電気信号変換に関しては、センサー開発はこの変換が行われていると考えられる。導電性高分子を用いたものでバイオエレクトロニクス分野で酵素のセンサー [2]や神経伝達物質を検出する報告[3]がある。しかし、信号変換素子として研究開発されているものはほとんどなかった。

当研究室では、導電性高分子を用いたニューロン型ネットワーク素子開発で、学習効果（重みの制御）としきい値の設定に関する研究を行っていた。導電性高分子の半導体的性質を主に利用して実現方法を検討していたが、電気化学的にシナプス構造そのものの機能に注目して実現する方法についても検討した。これはシナプス部の働きをモデル化したもので、電気信号が到達したとき、末端の導電性高分子（1次側）からイオンを溶液中に放出させ、それを次の末端である導電性高分子（2次側）に注入させるというものであった。当初、イオンの放出と2次側導電性高分子への注入は拡散を利用したものであったが、新たに電極を設けてドリフトも利用するようにした。この電極配置は1次側回路の電位が2次側回路の導電性高分子に対して横切らなっている。この方法を「クロス電位法」と名付けた。これにより2次側導電性高分子にイオンが注入され導電性高分子の導電率が上昇する。

### 2. 研究の目的

デバイス応用を考えたとき導電性高分子は固体物理学的に取り扱われるが、もう1つの側面として電気化学的に取り扱える材料でもある。電子だけでなくイオンも制御することができれば、次世代エレクトロニクス技術としての有機イオンエレクトロニクス("ion"+"electronics")の分野で、この手法は重要な位置を占めると期待される。この分野はスタートしたばかりであり、電気信号を化学信号（イオン濃度変化）に変換する技術、あるいは化学信号を電気信号に変換する技術が確定すれば基礎技術になる。

この変換技術で、イオンとして神経伝達物質を扱うことが出来ればシナプスの働きが再現できることになる。神経伝達物質の中でアミノ酸のような分子は双性イオンのため pH 値をコントロールすれば正あるいは負イオンになるので、従来の導電性高分子の脱ドーブあるいはドーブの方法が、神経伝達物質の導電性高分子内へ注入あるいは導電性高分子からの放出という方法になるため、神経伝達物質/化学物質の伝達機能に使えることになる。

本研究では、クロス電位法で電気信号からのイオンの放出・伝達・注入過程を調べ、電気-化学-電気信号変換法について考察するとともに、伝達物質として神経伝達物質が利用可能かも検討する。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 クロス電位法

クロス電位法を図 3.1 に示す。従来のクロス電位法で一次側回路内に溶液を含むセルがあり、ドーブした導電性高分子と対向電極が設置してある。溶液内にはこの二つの電極による電位勾配が存在する。この電位を横切るように脱ドーブした導電性高分子を設置し、これを含む二次側回路がある。一次側回路で電圧を印加すると導電性高分子からイオンが放出される。放出されたイオンは拡散とドリフトにより対向電極に移動し、設置された二次側の導電性高分子に注入されていく。この結果、二次側の導電性高分子の導電率は上昇する。これはある種の変換システムで、電気-化学-電気信号変換システムということができる。またこの方法をクロス電位法と呼ぶ。この二次側導電性高分子の物理特性の変化を利用して次のシステムへと情報が伝搬していくことになる。このとき神経伝達物質を用いれば、このシステムはシナプスの機能を再現しているということが出てくる。

これを小型化するために、二次側導電性高分子を水平から垂直にして設置し、全ての電極が平行になるようにした。図 3.2 に垂直型クロス電位法を示す。(a)は従来とほぼ同サイズとしたもので、1 cm 間隔で電極を設置した。(b)は電極間スペーサーとして PET フィルム(径 5mm の孔が開いている)を用い、電極間をさらに小さくしたものである(サンドイッチ構造)。

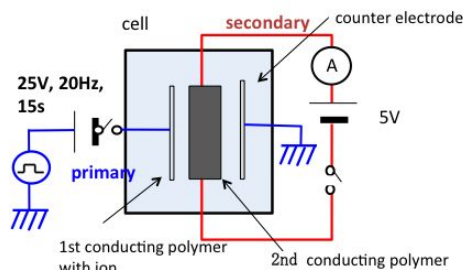


図 3.1 従来のクロス電位法

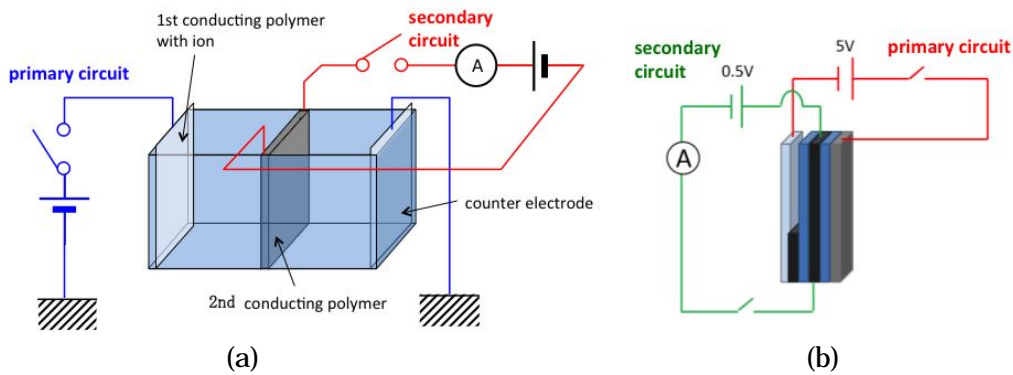


図 3.2 縦型クロス電位法

### 3.2 切替サイクリックボルタンメトリー法(切替 CV 法)

神経伝達物質の放出-伝達-注入を考えると、印加電圧下で導電性高分子に対して神経伝達物質がどのように振る舞うか知る必要がある。一次側導電性高分子と二次側導電性高分子をサイクリックボルタンメトリーでの作用電極とし、印加電圧（三角波）の極性が変わる時、導電性高分子の切り替えを行うと一方は放出のみ、他方は注入のみとなる。その時の電流-電圧特性から溶液と導電性高分子の界面での神経伝達物質の状態が推定される。この方法を切替 CV 法とよび、オートマッチックポラリゼーション(北斗電工 HSV-110)を用いて測定を行った。また、導電性高分子・溶液・電極間での電気的特性を知るため交流インピーダンス法を用いてこの等価回路についても評価した。

## 4 . 研究成果

### 4.1 クロス電位法

縦型クロス電位法(図 3.2(a))の実験結果を図 4.1 に示す。導電性高分子としてポリピロール、電解質として *p*-トルエンスルホン酸ナトリウム、溶媒としてアセトニトリルを用いた場合の二次側の電流変化を示している。一次側の電圧印加が終わった後、二次側の回路を on にして電流値を測定している。最初の電圧印加により二次側の電流値は初期の値よりも上昇しているが、それ以降の電流値は減少していっている。これは二次側導電性高分子で脱ドーブが生じたためと考えられる。従来型のクロス電位法ではこのような変化は見られなかった。なお、従来型では横に置かれた二次側導電性高分子へのドーブは一次側導電性高分子側のエッジから起きていることが EDX の測定からわかった。このことを考慮すると、縦型にすることにより二次側導電性高分子が一次側の電位勾配を横切る距離が短くなったため、イオンは注入されるが、注入されたイオンは対向電極側から再び放出されるために二次側の電流は減少に転じたと考えられる。これは一次側電圧が印加されている時間が長いと溶液中で電位勾配が維持されるため起きると

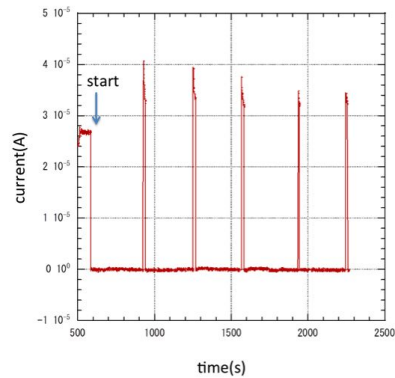


図 4.1 縦型クロス電位法での二次側電流

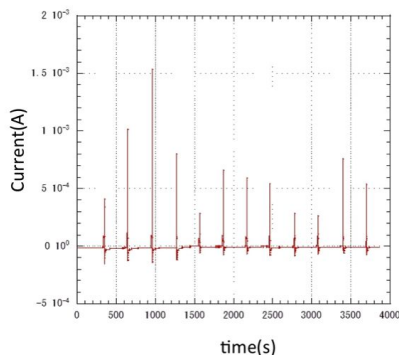


図 4.2 メッシュ電極を挿入したクロス電位法

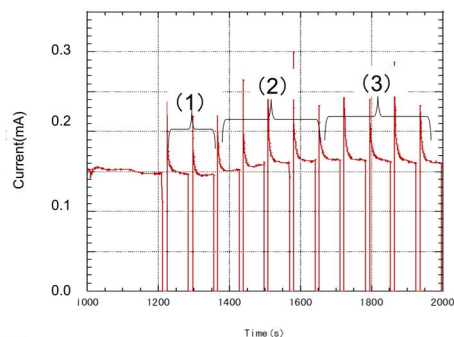


図 4.3 サンドイッチ構造クロス電位法

考えられる。これを防ぐためには二次側導電性高分子の位置を変更し、導電性高分子表面と裏面での電位勾配の対称性を変えることや一次側の印加時間を短くすることが考えられる。

図 4.2 は Ni メッシュ電極を両導電性高分子間に設置し、一次側導電性高分子からイオンを放出させた後、直ちにメッシュ電極とスイッチを切り替え、電位勾配を変更した場合の二次側の電流変化である。減衰は 3 回目の試行の後から生じている。また、一次側電圧印加の時間を短くするために一次側の電極間距離を小さくしたサンドイッチ構造クロス電位での二次側電流変化を図 4.3 に示す。電流は一定で変化せず(図中(1))、次に上昇(2)そして飽和(3)している。実験ではこの後、電流減少も見られた。これは(1)イオンの放出、伝達による遅れ、(2)イオン注入、(3)使用した一次側電圧下での注入限界による飽和を反映していると考えられることができる。なお、これに対応する吸収スペクトルによる明確な変化は得られていない。

イオンとして抑制性神経伝達物質として働くグリシンを用いて同様な実験を行った。二次側の電流変化は上記と同様に一定、上昇、飽和期間があり、さらに減少期間があった。これらのことから神経伝達物質の電気信号による導電性高分子からの放出、セル中伝達、もう一つの導電性高分子への注入が可能ながわかった。

#### 4.2 切替 CV 法

電解質としてグリシンを用い、2 枚の NESAG ガラスに重合した PEDOT を用意し、1 つを放出用としてドーブ、もう 1 つを注入用とし脱ドーブした。対向電極として Pt、参照電極として Ag/AgCl を用い、溶媒は蒸留水のみとした。放出・注入時の電流変化の結果を図 4.4 に示す。1 回目の試行(変化方向を矢印で示す)では放出(-)、注入(-)時ともに、印加電圧が上昇するときの方が戻るときに電流より高く、放出・注入が行われていることが示唆された。しかし、2 回目以降の試行では注入時のヒステリシスは見られず、グリシンの注入はされなかったと考えられる。この方法で導電性高分子への神経伝達物質の放出・注入過程が議論できることがわかった。

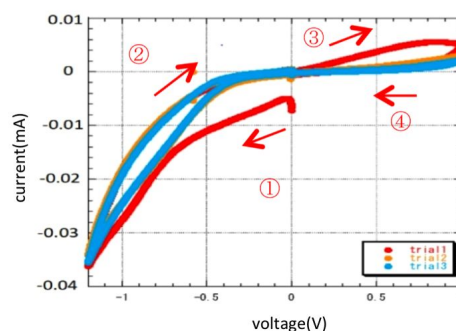


図 4.4 切替 CV 法での電流変化

導電性高分子を含む溶液中での等価回路を知るために交流インピーダンス法を用いたが、このとき溶液中で導電性高分子を回路素子として使う場合、脱ドーブ現象が起きることが示唆され、導電性高分子両端の電位差に注意する必要があることがわかった。

#### 参考文献

- [1] J.Moral-Vico *et al*: *Electrochimica Acta*,111,250 (2013).
- [2] M.J.Swann *et al*: *Biosensors and Bioelectronics*,12,1169 (1997).
- [3] G.Fabregat : *J.Phys.Chem.C*, 115, 1493(2011).

#### 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 20 件)

藤井雅治、井堀春生、JEON Hyeon Gu、サンドイッチ型クロス電位を用いた神経伝達物質の伝達について、電気学会全国大会、2019

豊福大地、藤井雅治、井堀春生、谷口裕一、浜崎新一、JEON Hyeon Gu、三角電圧波を用いた導電性高分子膜間の神経伝達物質伝搬、電気学会全国大会、2019

M. Fujii, H.Ihori and H.-G.Jeon, Modified method of transmission of ion between conducting polymers, 第 27 回日本 MRS 年次大会、2018

谷口裕一、藤井雅治、井堀春生、JEON H G、電気回路素子としての溶液中における導電性高分子の脱ドーブ現象、電気関係学会四国支部連合大会、2018

豊福大地、藤井雅治、井堀春生、JEON H G、導電性高分子を用いた電気 化学信号変換システム構築のためのクロス電位法の改良、電気関係学会四国支部連合大会、2018

岡島洋介、藤井雅治、井堀春生、複合導電性高分子/紙を用いたイオン伝達方法、電気関係学会四国支部連合大会、2018

豊福大地、藤井雅治、井堀春生、JEON Hyeon Gu、導電性高分子を用いた電気 化学信号変換システム構築のためのクロス電位法の改良、電気電子絶縁材料システムシンポジウム、2018

藤井雅治、岡島洋介、豊福大地、井堀春生、JEON Hyeon Gu、導電性高分子間のイオン伝達方法に関する研究、電気学会基礎・材料・共通部門大会、2018

Masaharu Fujii, Shinichi Hamasaki, Daichi Toyofuku, Haruo Ihori, and Hyeon-Gu Jeon,

Transmission of Neurotransmitter Using Two-Conducting-Polymers System, The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 2018

浜崎新一、藤井雅治、井堀春生、JEON Hyeon Gu、パルス電圧を用いた導電性高分子へのグリシンイオンの注入、電気学会全国大会、2018

藤井雅治、豊福大地、井堀春生、全現九、導電性高分子を用いた神経伝達物質注入のためのクロス電位法の改良、平成30年電気学会全国大会、2018

M. Fujii, H. Ihori, H.-G. Jeon, Cross Potential Method for Artificial Synapse Device using Conducting Polymer, International Conference on Electrical and Electronic Material Engineering, 2017

M. Fujii, H. Shinichi, H. Ihori and H.-G. Jeon, Transmission of neurotransmitter between conducting polymers, 第27回日本MRS年次大会、2017

浜崎新一、藤井雅治、井堀春生、全現九、人工シナプスによる神経伝達物質(グリシン)の放出と取り込み、平成29年度電気関係学会四国支部連合大会、2017

加藤竜策、相田健太郎、井堀春夫、全現九、藤井雅治、人工シナプス素子のためのクロス電法の有効性、平成29年度電気関係学会四国支部連合大会、2017

谷口裕一、藤井雅治、井堀春生、全現九、人工シナプス形成用導電性高分子の交流インピーダンス測定、平成29年度電気関係学会四国支部連合大会、2017

浜崎新一、藤井雅治、井堀春生、谷口裕一、全現九、補助電極を用いた導電性高分子へのL-グルタミン酸の伝達、電気学会全国大会、2017

田中弘志郎、藤井雅治、井堀春生、全現九、導電性高分子を用いた神経伝達物質の放出・回収とクロス電位法による出力、電気関係学会四国支部連合大会、2016

藤井雅治、加藤竜策、谷口裕一、井堀春生、全現九、導電性高分子を用いた電気-化学電気信号変換のためのイオン伝達、電気関係学会四国支部連合大会、2016

Masaharu Fujii, Haruo Ihori, Hyeon-Gu Jeon, Release and injection of neurotransmitter using conducting polymer by cross-potential method. The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 2016

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

なし

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：井堀 春生

ローマ字氏名：IHORI Haruo

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。