

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 15 日現在

機関番号：82626  
 研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2011～2013  
 課題番号：23700568  
 研究課題名（和文） カーボンナノチューブを利用した生体内発電素子の開発  
 研究課題名（英文） A photo-thermal-electrical converter based on carbon nanotubes for bioelectronic applications  
 研究代表者  
 都 英次郎（MIYAKO EIJIRO）  
 独立行政法人産業技術総合研究所・健康工学研究部門・主任研究員  
 研究者番号：70443231

研究成果の概要（和文）：本研究では、生体内で光熱発電が可能なカーボンナノチューブ（CNT）を搭載した熱電変換素子の開発を行った。具体的には以下の通りである。まず、コア技術となる CNT-生体適合性ポリマー [シリコーン樹脂：ポリジメチルシロキサン（PDMS）] 複合体の開発を行った。このとき CNT を PDMS へ高濃度・均一分散化させるために、導電性ポリマー（ポリ 3-ヘキシルチオフェン：P3HT）を利用した CNT のナノ表面改質を行った。各種分光光度計（紫外・可視分光、ラマン分光）、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による評価の結果、P3HT-CNT 複合体は PDMS 中で極めて高い分散性を示すことがわかった。また、コントロール実験として、その他のカーボン材料（表面未改質 CNT、フラーレン、グラファイト）、種類の異なる CNT（単層 CNT および多層 CNT）の PDMS への複合化を行った。次に、当該複合体を表面にコーティングした熱電変換素子の開発を行った。上記 CNT-PDMS 複合体をビスマス-テルル系の小型熱電変換素子表面にコーティングし、目的の光熱発電モジュールを作製した。作製したモジュールに近赤外レーザーを照射し最大起電力を求めた。また、モジュールのサイズや各レーザー出力を検討することで最大起電力が得られる最適条件を決定した。次に、本光熱発電モジュールをラット体内に埋め込み、レーザー照射に伴う体内での発電効果を検討した。具体的には、作成した光熱発電モジュールをラット（Wister 系統）背面皮下に埋めさせ、近赤外レーザーを照射することで生体内での発電効果を検証した。さらに、解剖学的手法による本光熱発電モジュールの生体適合性評価を実施した。

研究成果の概要（英文）：There is currently substantial interest in creating bioelectronic devices that can be implanted in and attached to humans for sensing and control of organs and internal systems in order to prolong and improve the quality of life. In the present study, we demonstrate that 1) a well-dispersed single-walled CNT/poly(dimethylsiloxane) (SWNT-PDMS) composite can be formed, and a novel photo-thermal-electrical (PTE) converter fabricated with a CNT polymer composite can effectively convert the photothermal energy of CNTs into electricity; 2) the PTE converter can supply electrical power for stimulation of electrical activity in physiological tissues; and 3) the PTE converter was effective in the body of a rat. These results dramatically extend the concept of a PTE converter into new areas and applications.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：人間医工学、医用生体工学・生体材料学

キーワード：生体機能材料

### 1. 研究開始当初の背景

心臓ペースメーカーをはじめさまざまな体内埋め込み型医療機器の需要が世界中で高まっている。また、健康状態などを常時モニタリングできる生体貼り付け型のウェアラブルデバイスに注目が集まっている。しかし、このような機器を持続的に駆動させるための安定した電力供給システムが問題となっている。プルトニウムを使って半永久的に使用できる原子力電池は、被曝の恐れや多くの規制、法的な問題があり普及には至らなかった。現在は、リチウムイオン電池が主流となっているが、その寿命は10年程度であり、電池交換やデバイスメンテナンスのための大掛かりな外科的手術が患者への大きな負担となっている。また、手術を伴わない方法として電磁誘導によるワイヤレス充電があるが、電磁波による生体への影響や、医療機器内の電子回路の誤動作などが大きな問題となっている。そのため、生体内に埋め込まれたデバイスへの安全な遠隔電力供給システムが求められている。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、生体透過性の高い近赤外領域(700~1200 nm)のレーザー光線により容易に発熱するカーボンナノチューブ(CNT)の特性(光発熱特性)を、温度差を与えると発電する熱電変換素子に組み込むことで、生体内で機能する新しい発電技術を開発することである。本研究は、様々な体内埋め込み型医療機器への“光熱”による安定した電力供給を可能にする普遍的な技術の基礎になる。

### 3. 研究の方法

本研究では、最終構想にラット体内で光熱発電が可能なCNTを搭載した熱電変換素子の開発を掲げており、本最終構想を達成するために、まず、コア技術となるCNT-生体適合性ポリマー(PDMS)複合体の開発と当該複合体を表面にコーティングした熱電変換素子の開発を目指した。また、作製した光熱発電モジュールに近赤外レーザーを照射することで発電効果を検証し、最大発電量が得られる最適条件を探索した。次に、本光熱発電モジュールをラット体内に埋め込み、レーザー照射に伴う体内での発電効果を検討した。さらに、解剖学的手法による本光熱発電モジュールの生体適合性評価を実施した。

### 4. 研究成果

生体内に埋め込まれたデバイスなどに電力を遠隔から供給するためには、周辺の臓器等へ影響が少なく、生体透過性の高い近赤外

光を利用することが望ましい。そのため、CNTを近赤外光で発熱させ、それによって生じる温度差で熱電変換素子に発電させるという新しいメカニズムによる光熱発電素子を作製した。光発熱層としてCNT-高分子複合材料を用いるが、CNTをそのまま高分子材料中に分散させようとする、CNT間の強い相互作用により、束状や粒状に凝集してしまう。高い光発熱特性をもつCNT-高分子複合材料を作製するためには、このような凝集を防いで、高分子中にCNTをナノメートルレベルで分散させる必要がある。今回、導電性ポリマー[ポリ(3-ヘキシルチオフェン); P3HT]を用いて、単層CNT(SWCNT)をシリコーン樹脂(ポリジメチルシロキサン、PDMS)中に分散させることに成功した。P3HTは、SWCNT表面との親和性が非常に高く、表面に吸着してSWCNT間の強い分子間相互作用による凝集を防ぎ、SWCNTをPDMS中に分散させる(図1a)。また、このCNT-高分子複合材料は柔軟性や加工性が非常に高いため、熱電変換素子表面への接合が容易である(図1b)。図1cに、PDMSに分散させたSWCNTの光発熱特性を示す。このようにして作製したP3HT-SWCNT-PDMS複合材料に近赤外レーザー光を照射するとCNTの光発熱特性によりレーザー光による温度上昇が観察できた(図1c)。なお、CNTを含まないPDMSでは、近赤外レーザー光による温度上昇が起らなかった。

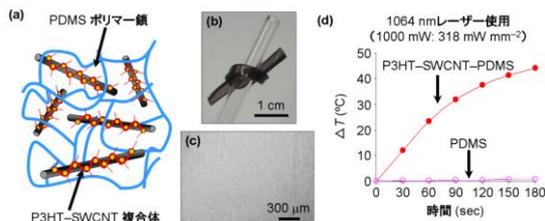


図1. CNT-高分子複合材料の特性

(a) P3HT-SWCNT-PDMS 複合材料の概念図、b: 作製した P3HT-SWCNT-PDMS フィルム、c: P3HT-SWCNT-PDMS の光発熱特性)

このようにして作製した P3HT-SWCNT-PDMS 複合材料をビスマス-テルル型熱電変換素子表面にコーティングして、最小で幅 4.0 mm×高さ 4.0 mm×厚さ 4.4 mm の小型光熱発電素子を作製し、レーザーによる発電量を検証した(図2)。試作した素子に各種レーザー光を30分間照射すると、熱電発電動作を示し、各レーザー出力に応じて効果的に電気エネルギーを得ることができた。また、SWCNT、多層CNT(MWCNT)、グラファイト、フラーレン(C60)などのさまざまな炭素材料を用いた場合の発電量を比較したところ、P3HTによってPDMS中に高分散化させた

SWCNT が最も高い発電量（≒185 mV）を与えることが明らかとなった。

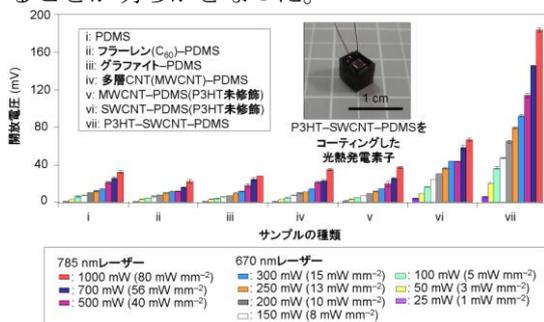


図2. 各種光熱発電素子の発電挙動

このCNT光熱発電素子を用いることで、生体外においてゼブラフィッシュの心筋を効果的に電気刺激できることを見いだした(図3a)。さらに、この光熱発電素子をラット背面に埋め込みレーザー光を30分間照射したところ生体内においても発電動作が起こることを実証できた。また、CNTの光熱特性により、ラット体表面(素子埋め込み部位)の温度が30℃から40℃付近まで上昇することがわかった。このとき、この光熱発電素子は、生体外と同様の発電挙動を示し、P3HT-SWCNT-PDMS複合材料を用いたときには、最大の発電量(≒8 mV)が得られることがわかった。

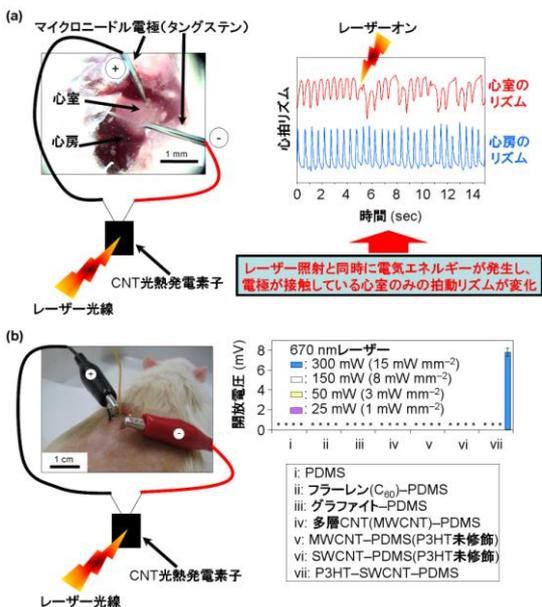


図3. CNT光熱発電素子を用いた生体外でのゼブラフィッシュ心筋への電気刺激(a)とラット生体内における発電挙動(b)

最後に、ラット背面に埋め込んだ当該CNT光熱発電素子の生体適合性評価(血液学的および解剖学的評価)を行った結果、少なくとも1ヶ月間は生体毒性を引き起こさないことが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① Eijiro Miyako\*, Kenji Kono, Eiji Yuba, Chie Hosokawa, Hidenori Nagai, Yoshihisa Hagihara, Carbon nanotube-liposome supramolecular nanotrains for intelligent molecular-transport systems, *Nature Commun.*, **3**, 1226 (2012). DOI:10.1038/ncomms2233.

② Eijiro Miyako\*, Tomonori Deguchi, Yoshihiro Nakajima, Masako Yudasaka, Yoshihisa Hagihara, Masanori Horie, Mototada Shichiri, Yuriko Higuchi, Fumiyoshi Yamashita, Mitsuru Hashida, Yasushi Shigeri, Yasukazu Yoshida, Sumio Iijima, Photothermic regulation of gene expression triggered by laser-induced carbon nanohorns, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **109**, 7523-7528 (2012).

③ Eijiro Miyako\*, Chie Hosokawa, Masami Kojima, Masako Yudasaka, Ryoji Funahashi, Isao Oishi, Yoshihisa Hagihara, Mototada Shichiri, Mizuki Takashima, Keiko Nishio, Yasukazu Yoshida, A photo-thermal-electrical converter based on carbon nanotubes for bioelectronic applications, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 12266-12270 (2011).

[学会発表] (計5件)

① Eijiro Miyako, Photothermic regulation of gene expression triggered by laser-induced carbon nanohorns, The 2nd symposium on Carbon Nanoforms, 9, July 2012, AIST Tsukuba center (Tsukuba).

② 都英次郎, 光で発熱する機能性カーボンナノチューブ-高分子複合材料の創製、日本化学会第92春季年会(2012)、2012年3月26日、慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス(横浜市)

③ 都英次郎, 革新的なナノバイオシステム構築のための機能性ナノカーボン高分子複合材料の開発、高分子同友会、2012年2月13日、公益社団法人高分子学会 高分子同友会(東京都)

④ 都英次郎, 光で発熱する機能化ナノカーボン高分子複合材料の開発、第57回高分子研究発表会、2011年7月15日、兵庫県民会館(神戸市)

⑤ 都英次郎、抗微生物剤としての光発熱カーボンナノホーン-ポリマー複合材料の開発、第60回高分子年次大会、2011年5月25日、大阪国際会議場（大阪市）

〔図書〕（計2件）

① 都英次郎、光を熱に！カーボンナノホーンを巧みに使う —抗微生物剤開発から遺伝子の発現制御へ—、現代化学、499巻10号、40-44（2012）。

② 都英次郎、光で発熱する機能化ナノカーボン複合材料の開発、化学と工業、64巻11号、891（2011）。

〔産業財産権〕

○出願状況（計3件）

名称：ナノ粒子の構造・機能制御法

発明者：都英次郎

権利者：産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願2012-34435

出願年月日：24年2月20日

国内外の別：国内

名称：ナノ粒子を利用した遺伝子発現調節法

発明者：都英次郎、出口友則、弓場俊輔、中島芳浩、萩原義久、七里元督

権利者：産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願2011-234286

出願年月日：23年10月25日

国内外の別：国内

名称：光熱発電素子及び該光熱発電素子を用いた光熱発電方法

発明者：都英次郎、細川千絵、小島正己、湯田坂雅子、舟橋良次、大石勲、萩原義久、七里元督、高島瑞紀、吉田康一

権利者：産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願2010-250781

出願年月日：22年11月9日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

雑誌論文①に関して：

・産業技術総合研究所プレスリリース  
（[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2012/pr20121128/pr20121128.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20121128/pr20121128.html)）

・Nature Japan 注目の論文  
（<http://www.natureasia.com/ja-jp/ncomms/abstracts/41063>）

・日経産業新聞 2012年12月7日 10面  
・WEB 日経バイオテク 2012年11月29日  
・化学工業日報 2012年11月29日 朝刊 5面（WEB 化学工業日報（2012.11.29））  
・WEB 日経プレスリリース（2012.11.28）  
・WEB マイナビニュース（2012.11.28）  
・日刊工業新聞 2012年11月28日 朝刊 27面（WEB 日刊工業新聞（2012.11.28））

雑誌論文②に関して：

・産業技術総合研究所プレスリリース  
（[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2012/pr20120424\\_2/pr20120424\\_2.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20120424_2/pr20120424_2.html)）

・読売新聞（大阪） 2012年6月4日 19面  
・朝日新聞（大阪） 2012年4月26日 28面  
・化学工業日報 2012年4月26日 13面  
・日本経済新聞 2012年4月25日 7面  
・WEB 日本経済新聞（2012.4.24）  
・WEB マイナビニュース（2012.4.24）

雑誌論文③に関して：

・産業技術総合研究所プレスリリース  
（[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2011/pr20111027/pr20111027.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2011/pr20111027/pr20111027.html)）

・Angew. Chem. Int. Ed. プレスリリース  
（[http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1521-3773/homepage/press/201147press.html](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1521-3773/homepage/press/201147press.html)）

・Nature（London）Research Highlights  
（<http://www.nature.com/nature/journal/v480/n7377/full/480295a.html>）

・Nanowerk Spotlight  
（<http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=23793.php>）

・毎日新聞 2011年10月31日 13版2面  
・電波新聞 2011年11月1日  
・日刊工業新聞 2011年11月8日 14版23面  
・科学新聞 2011年11月11日 4面  
・朝日新聞 2011年11月24日 13版29面  
・日経産業新聞 2011年11月30日 7面

6. 研究組織

(1) 研究代表者

都 英次郎 (MIYAKO EIJIRO)

独立行政法人産業技術総合研究所・健康工学研究部門・主任研究員

研究者番号：70443231