

補助事業番号 2023M-302

補助事業名 2023年度 デュアル刺激応答性電極による

合律制御型電気化学センサへの応用補助事業

補助事業者名 近畿大学工学部 小森 喜久夫

## 1 研究の概要

温度応答性ポリマーを修飾したカーボンナノ材料を電極材料としてだけでなく、生体透過性の近赤外光を吸収すると発熱する光熱変換ヒーター材料としても活用することで、温度変化だけでなく近赤外光照射でも電気化学反応を制御できるデュアル刺激応答性の合律型電極界面を構築した。また、検出物質の選択性や感度を制御可能な電気化学センサへの応用を検討した。

## 2 研究の目的と背景

ヒューマンエラーを減らすため各分野において、自律型デバイスや自律型装置の導入が近年、注目されている。電気化学分野でも、温度やpHなどの外部環境変化に応答して機械的構造や化学的物性を可逆に変化する有機系インテリジェント材料を利用して、発電ON/OFFを可能とするバイオ電池や選択性を変更可能なバイオセンサなどの開発が検討されてきている。これらの長所は、外部環境変化に応じて自律的に駆動する点であるものの、逆の見方をすれば、外部環境変化が無いと駆動しないことは最大の欠点でもある。一方で、外部からの特定波長の光に応答する有機系インテリジェント材料を利用して、電気化学反応を他律的に制御する方法も検討されているものの、信号入力しないと制御できない問題がある。もし、外部環境変化によって自律的に電気化学反応を制御するだけでなく、状況によっては外部から強制的に刺激を入力して電気化学反応を他律的に制御できるデュアル刺激応答性の合律型電極界面を創成できれば、次世代自律型電気化学デバイスなどのブレークスルーにつながるものと期待される。これまでも、環境変化に応答する有機系インテリジェント材料と強制信号入力に応答する有機系インテリジェント材料を組み合わせ、2種類の刺激に応答する電極も開発されているものの、有機系インテリジェント材料間でのクロストークの問題があり、制御方法が複雑になる問題があった。

本研究では、有機系インテリジェント材料と無機系エネルギー変換材料を組み合わせた自律および他律的に電気化学反応を制御可能な電極界面を創生するとともに、次世代電気化学デバイスへの応用を目指している。具体的には、電極材料としても使用されるカーボンナノ材料が生体透過性の近赤外光を吸収すると発熱することに着目し、カーボンナノ材料電極と温度応答性ポリマーを組み合わせることで、環境的な温度変化だけでなく強制的な近赤外光照射でも電気化学反応を可逆に制御できるデュアル刺激応答性の合律制御型電極界面の構築を試みている。本申請研究では、検出物質の選択性や感度をデュアル刺激で制御可能な電気化学センサへの応用を検討した。

### 3 研究内容

#### (1) サイズの異なる検出物質の選択性制御に関する研究

(2023年度 補助事業概要:[sites.google.com/view/biophyschem-lab](https://sites.google.com/view/biophyschem-lab))

近赤外光 (> 940 nm) を照射すると少なくとも50 °Cまで温度上昇することを確認できているカップ積層型カーボンナノファイバーを電極材料として、その表面に、低温では水和して伸長し、高温では脱水和により凝集する下限臨界共溶温度(LCST)を約32 °Cにもつポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPA) を修飾した電極を作製した。カテコールを基本分子骨格とし、神経伝達物質の一つとして知られるドーパミン ( $M_w = 153$ ) との電子移動反応を調べたところ、LCSTを境にして低温側(25 °C)ではポリマーが水和して伸長状態であり、ドーパミンが電極表面近傍に容易に拡散できたために酸化電流応答が増大した。一方で高温側(45 °C)ではポリマーが疎水性水和により凝集し、立体障害によりドーパミンの電極表面近傍への拡散が抑制されたために酸化電流応答が減少することが明らかになった。また、電解溶液の温度が低温側(25 °C) のとき、電極表面に近赤外光を照射したところ、ドーパミンの酸化電流応答が抑制されることも明らかになった。ドーパミンの代わりにカテコール ( $M_w = 110$ ) の電気化学応答を調べたところ、高温時(45 °C) および低温時(25 °C) でも近赤外光照射時において、ドーパミンの場合とは異なり、酸化電流応答は抑制されないことが明らかになった。そこで、ドーパミンとカテコールの両方が共存する電解液中で電気化学計測を行ったところ、25 °Cでは両方の分子の酸化電流を計測でき、45 °Cおよび近赤外光照射時ではカテコールのみの酸化電流を選択的に計測できることを明らかにした(図1)。

環境温度変化による**自律**制御

近赤外光照射による**他律**制御

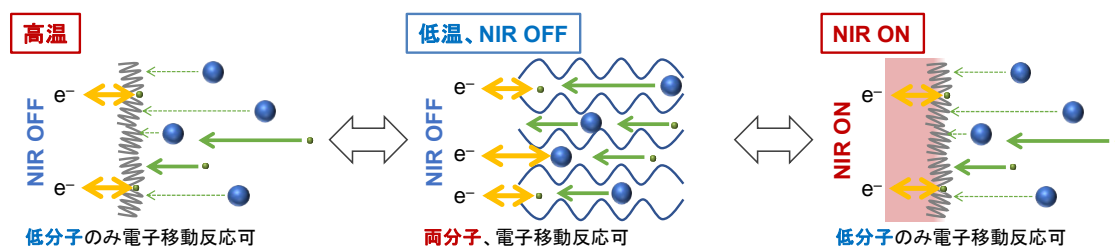


図1 温度応答性相転移ポリマーを修飾したカーボンナノファイバー電極での異なる分子サイズの物質に対する自律的および他律的な選択性制御のイメージ

LCST型相転移ポリマー以外にも、上限臨界共溶温度(UCST)をもつ相転移ポリマーでも検討した。カップ積層型カーボンナノファイバー電極表面にポリマーをグラフト重合できることは明らかになった。しかし、ポリマー密度や重合度を適切に調整できていないため、電気化学応答を精度良く制御することが困難であった。これについては継続課題として、研究を進めている予定である。

#### (2) 生体触媒をポリマー側鎖に導入して選択性を付与した電極の感度制御に関する研究

(2023年度 補助事業概要:[sites.google.com/view/biophyschem-lab](https://sites.google.com/view/biophyschem-lab))

N-イソプロピルアクリルアミドとアリルアミンの共重合ポリマーをカップ積層型カーボンナノファイバー電極表面に構築し、アリルアミノの側鎖に生体触媒の代表例として酵素ペルオキシダーゼモデル・ヘムペプチドを修飾したバイオ電極を作製した。LCSTを境にして低温側(25 °C)ではポリマーが伸長状態であるため、電極表面近傍のヘムペプチドの密度が低いために、基質の過酸化水素に対する触媒還元電流値は小さくなり、高温側(45 °C)ではポリマーが収縮状態になるため、ヘムペプチドの密度が上昇し、過酸化水素に対する触媒電流値も増大した。また、電解溶液の温度が低温側(25 °C)のとき、電極表面に近赤外光を照射した場合でも同様に、過酸化水素に対する触媒電流値が増大した。ポリマーが伸長状態のときと比べて収縮状態のときでは、電極表面近傍のヘムペプチドの密度が約30倍に増大したために、過酸化水素に対する触媒還元電流値も約30倍増大することが明らかになった。また、温度変化および近赤外光照射で、バイオ電極の電気化学応答を制御できることを明らかにした(図2)。

環境温度変化による**自律**制御

近赤外光照射による**他律**制御

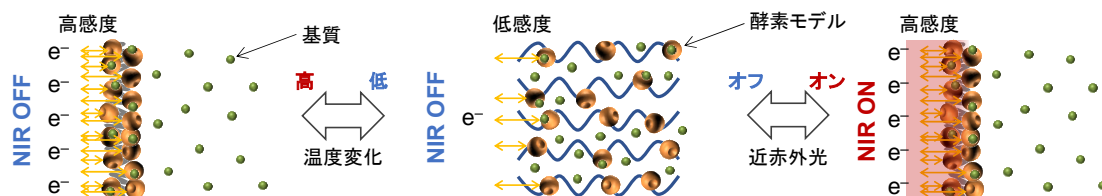


図2 酵素モデルを固定化した温度応答性相転移ポリマー修飾カーボンナノファイバー電極での検出物質に対する自律的および他律的な感度制御のイメージ

#### 4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究で得られた成果を活用できれば、体内埋込型の医療診断・治療デバイスや機能補助デバイスなどの開発の一技術になるもの期待される。とくに今回、外部からの入力信号として体内透過性の近赤外光を利用している。体内での環境温度変化によって自律的に、必要に応じて体外からの近赤外光入力によって他律的に生体内物質をセンシングしたり、分解・合成したりするなど、電気化学反応の制御を期待できる。これにより、クオリティ・オブ・ライフ(QOL)の向上に貢献できる。

#### 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

研究代表者は、分子と電極と間の電子移動反応の高効率化および電気化学デバイスへの応用に関する研究に従事してきている。近年は、電極材料としてカーボンナノ材料を活用し、酸化還元物質との電子移動反応の解明や理解、さらには電気化学センサへの応用に関するテーマに取り組んできている。今回の研究テーマでは、刺激応答性スマート材料を組み合わせることで、新たな機能を付与した電極に関する知見を得ることができ、合律発動型電気化学デバイス研究への展開の足がかりとなった。

## 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

### (1) 学会・シンポジウム等での発表

- ・ 劉 明昊、小森喜久夫、“UCST型温度応答性相転移ポリマー修飾カーボンナノファイバー電極の電気化学的合成の試み”、電気化学会第91回大会、名古屋大学・東山キャンパス、3月14日（2024年）（優秀学生講演賞受賞）
- ・ 劉 明昊、小森喜久夫、“温度と近赤外光によるデュアル刺激応答性PNIPA/カーボンナノファイバー電極のサイズ選択性制御”、2023年日本化学会中国四国支部大会 山口大会、山口大学・常盤キャンパス、11月12日（2023年）
- ・ K. Komori，“Toward the Development of Dual Stimuli-Responsive Electrochemical Interfaces with Tunable Activity and Selectivity for Energy Conversion and Chemical/Bio-sensing”，The 8th International Workshop on Advanced Nanoscience and Nanomaterials, Hankyong National University (Anseong, Korea), October 27th (2023).（招待講演）
- ・ 劉 明昊、小森喜久夫、“温度と近赤外光によるデュアル刺激応答性PNIPA/カーボンナノファイバー電極の電気化学的合成手法の解明”、2023年電気化学秋季大会、九州大学・伊都キャンパス、9月11日（2023年）

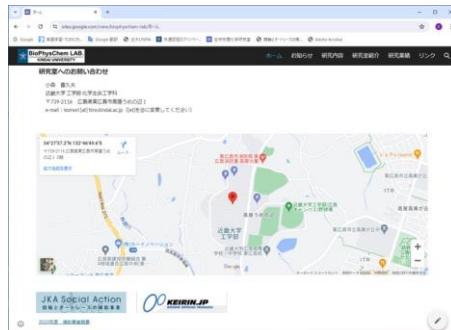
### (2) 原著論文等

- ・ M. Liu, Y. Tani, K. Shiraishi, and K. Komori\*，“Autonomous and Heteronomous Control of Selectivity to Pyrocatechol Derivatives for Cup-Stacked Carbon Nanofiber Electrodes Modified with Thermo-Responsive Polymers”，論文投稿中（4/30投稿）。

## 7 補助事業に係る成果物

### (1) 補助事業により作成したもの

2023年度 補助事業概要 ([sites.google.com/view/biophyschem-lab](https://sites.google.com/view/biophyschem-lab))



補助事業番号 2023M-202  
補助事業名 2023年度 デュアル刺激応答性電極による自律制御型電気化学センサへの応用補助事業  
補助事業実施 近畿大学工学部 小森 喜久夫

1 研究の概要  
温度応答性ポリマーを修飾したカーボンナノファイバー電極材料を用いて、自律制御型の電気化学センサを開発する。自律制御型の電気化学センサは、温度変化に応じて電気化学反応の速度を制御できる。本研究では、温度変化に応じて電気化学反応の速度を制御できるデュアル刺激応答性自律制御型電気化学センサを開発した。また、自律制御型の電気化学センサの応用を検討した。

2 研究の目的と意義  
カーボンナノファイバー電極材料を用いて、自律制御型の電気化学センサを開発すること。本研究では、温度変化に応じて電気化学反応の速度を制御できるデュアル刺激応答性自律制御型電気化学センサを開発した。また、自律制御型の電気化学センサの応用を検討した。

3 研究の進捗  
本研究では、温度応答性ポリマーを修飾したカーボンナノファイバー電極材料を用いて、自律制御型の電気化学センサを開発した。本研究では、温度変化に応じて電気化学反応の速度を制御できるデュアル刺激応答性自律制御型電気化学センサを開発した。また、自律制御型の電気化学センサの応用を検討した。

(2)(1)以外で当事業において作成したもの  
なし(参考:6(2)の原著論文を投稿中)

#### 8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 近畿大学工学部

(キンキダイガクコウガクブ)

住 所: 〒739-2116

広島県東広島市高屋うめの辺1

担 当 者: 准教授 小森 喜久夫(コモリ キクオ)

担 当 部 署: 化学生命工学科(カガクセイメイコウガクカ)

E - m a i l: komori@hiro.kindai.ac.jp

U R L: [sites.google.com/view/biophyschem-lab](https://sites.google.com/view/biophyschem-lab)