

酵素ナノフィルムを用いたバイオニック発電素子の開発

東北大学 工学研究科 バイオリボティクス専攻

三宅 文雄

要旨

本研究では、親水性を有する酵素と疎水性を有するカーボンナノチューブを有機的に統合させる異種材料融合技術の開発に加え、本酵素カーボン電極を基盤とする高出力なバイオニック発電素子の開発に挑戦した。さらに、開発したバイオニック発電素子を薬剤シートと一体化させることで、エネルギー自立型薬剤投与デバイス“電気パッチ”へと発展させる応用展開も実現させた。

1. 研究目的と成果

生体触媒である酵素は、一般に脆弱なため、高温や乾燥を避けるマイルドなプロセスを必要とするのに対し、カーボンナノチューブ(CNT)などの電子伝達ナノ素材は、水との親和性が悪いため、馴染みの改善が必要である。これまで、これら異種材料の統合にはCNTを焼き固めた多孔性のナノ電極を予め用意し、そこへ“後から”酵素を固定する手法が主流であった。しかし、既に出来上がったナノ構造の内部へ、サイズが同程度の酵素を導入するのは極めて困難であった。また、このような電極は、屈曲などの機械的ストレスに脆く、実用性に欠いた。そこで申請者は、新規ナノ構造体であるCNT Forest (CNTF)へ酵素を“先に”包含し、次に、溶液の界面張力を利用した“自己収縮現象”によってCNT自身で酵素をパッキングする新たなプロセス開発に取り組み、世界最高性能を有する酵素フィルムの開発に成功してきた。本研究では、界面活性剤を用いた表面改質技術に取り組み酵素/CNT間の電子伝達効率の向上および酵素カーボンナノ電極における基本性能の改善を実現させた。さらに、酵素電極と薬剤シートが一体化された“薬剤放出電気パッチ”への応用も実現させた。具体的な研究成果を以下に示す。

成果①「酵素包含カーボンナノ電極の基本性能の改善」

本研究では、種類の異なる5つの界面活性剤(ベンゼンスルホン酸 (SBS), ドデシル硫酸ナトリウム (SDS), オクチルベンゼンスルホン酸 (SOBS), ドデシルベンゼンスルホン酸 (SDBS), ドデシルアニリン (DA))を用いて酸素還元酵素の活性や電極性能を評価し、比較検討を行った。ナノチューブ表面での界面活性剤は、基本的に疎水基とナノチューブ表面の疎水性相互作用でランダムに吸着しており、親水基が溶液(酵素)との親和性を高める働きをする。図1に示す酵素カソードの出力結果より、疎水基にアルキル鎖を含み、かつ、ベンゼン環を有する官能基がより高い出力を示すことが分かる。一方、親水基が正電

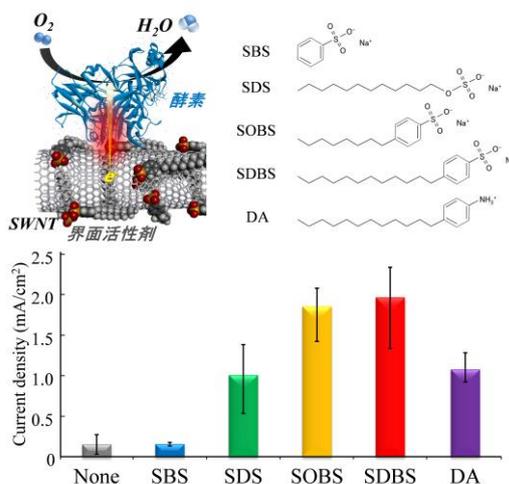


図1. 酵素カソードの概略および出力性能

荷を示すアミノ基を有するよりもスルホン基の負電荷の方が高い出力を示した。これは、正電荷を有する酵素の活性中心と相互作用したものと考えられる。結果として、一般的な酵素電極性能($\mu\text{A cm}^{-2}$)から mA cm^{-2} へと飛躍させることに成功した。これに伴い、これまでに申請者が作製した酵素アノード電極と組み合わせることで、 mW cm^{-2} の電力密度を得ることに成功した(国際論文：*Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 13059-13062 (2014).).

成果②「酵素反応で駆動する薬剤放出電気パッチへの応用」

湿布やニコチンパッチに代表される表皮を經由して薬剤投与する経皮吸収パッチは、肌に貼るだけで薬剤投与を可能にする簡便性を有しているが、薬剤の放出が自然拡散に依るために薬剤放出の制御性や適用可能な薬剤種の制限という欠点を有していた。一方で経皮吸収型の薬剤放出は皮膚への通電（イオントフォレシス）により制御できることが知られているが、重く硬い外部電源やそれらとパッチをつなぐ配線が必要である。そこで申請者は、我々が有する独自技術（バイオニック発電素子と導電性高分子配線）を組み合わせることで、オール有機物で構成されるエネルギー自立型薬剤投与デバイス“電気パッチ”の開発にも挑戦した。図2に薬剤放出電気パッチの構成、写真ならびに動作原理を示す。まず、バイオ燃料を含んだ電気パッチを皮膚に貼り付けると、皮膚に含まれる電解質によって回路が閉じ、発電が開始される。続いて、発電によって生じた電位差によりドーパント(薬剤)が皮下組織へと浸透する仕組みである。実際に美容整形で余った皮膚を使い薬剤投与を行った結果、バイオ電源を用いた方が、より多くの薬剤を皮膚の深部まで投与できることを確かめた。さらに、このような通電投与は、外部抵抗によって制御される電流量に応じて変化することが分かった。

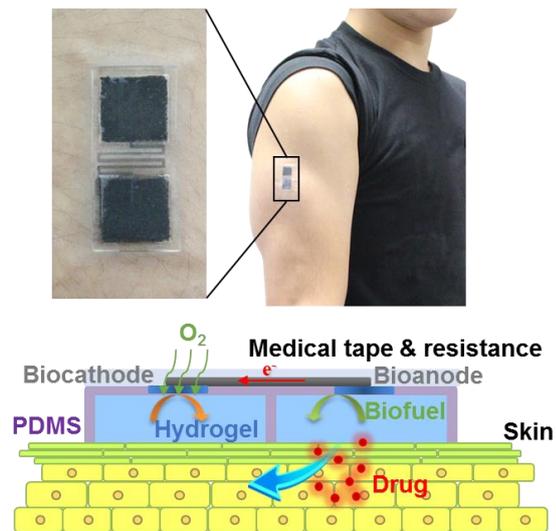


図2. 酵素反応で駆動する電気パッチの概略

2. まとめと今後の課題

本研究は、ミトコンドリアの仕組みに習い生化学エネルギーを電気エネルギーへと変換する革新的バイオエレクトロニクスを築く独創的研究であり、具体的には、酵素反応を利用したバイオニック発電素子を開発し、本発電素子とウェットな湿布とを組み合わせることで、オール有機物で構成される通電式薬剤投与デバイス“電気パッチ”へと発展させた世界に先駆けた取り組みと言える。さらに、開発したデバイスを発展させ、経皮投薬パッチの新規開発や薬剤投与の評価など具体的な応用展開を示す社会的意義を示した。今後の取り組みとしては、圧倒的に安全でヒトと馴染むバイオニック発電素子を利用した様々な医療応用に挑戦していきたいと考えている。具体的には、バイオニック発電素子とプロトンデバイスを融合させた酵素駆動によるバイオニック FET の開発に挑戦する予定である。