

名古屋大学工学研究科 エネルギー理工学専攻
エネルギー材料工学講座

エネルギーソフトマテリアル科学研究グループ

鳴瀧彩絵(教授)、高橋倫太郎(助教)
博士後期課程1名、博士前期課程6名、学部4名(2022年度の実績)

研究分野と研究方針

【概要】

ソフトマテリアルとは、有機高分子、分子集合体、ゲル、コロイドなど、やわらかい物質の総称である。たとえば有機高分子は、軽量で加工しやすいという特徴に加え、物理化学的特性・電気的特性などを分子構造で任意に制御できるため、我々の身の回りで広く使われている。また、タンパク質のような分子集合体は、水素結合や疎水性相互作用のような比較的弱い力、あるいはイオン結合のように環境の変化でくっつきたり切れたりする動的な結合により、水中で自発的に立体構造をとり、分子機械とよばれるような精密な機能を生み出す。ソフトマテリアルが、周囲の環境を感じとり、自発的に秩序化する現象は、自己組織化(混沌とした状態から自発的に秩序が現れる現象)の一種といえる。

当研究グループでは、上記のようなソフトマテリアルの特徴に注目し、「ソフトマテリアル自己組織化を理解し、省エネルギープロセスで社会の役に立つ材料をつくる」「環境中の微小エネルギーから電力を得る」研究等に取り組んでいる。環境・エネルギー・医療分野での課題解決を目指し、未来社会を見据えた最先端の研究に挑戦したいと考えている。

【キーワード】

ソフトマテリアル、自己組織化、省エネルギー、環境発電、医用材料、高分子、タンパク質、ゲル、コロイド、ナノファイバー、ナノ粒子、イオン液体、レオロジー、小角 X 線散乱

【主な研究と内容】

(A) 自己組織化によるナノ材料の省エネルギー合成

無機ナノ粒子の配列体は従来の原理を超えた機能を発現することが理論的に予測されており、それらを省エネルギーで生産するプロセスの開発が求められている。我々は、単独では異方性を持たない無機ナノ粒子を、水中で1次元のチェーン状、2次元のリング状、あるいは3次元のベシクル状へと自在に自己組織化させる技術を確認している。ここでは両親媒性高分子と無機ナノ粒子の相互作用が重要な役割を果たしており、この現象のメカニズム解明と材料応用に関する研究を進めている。さらに、この多様な形態の無機ナノ粒子の自己組織化体は、樹脂やエラストマーなどにフィラーとして添加することによってその力学物性を大きく向上させると考えられる。このような応用の可能性についても探索している。

(B) 自己組織化タンパク質ナノファイバーのエネルギー・医用材料応用

我々は、生体組織に伸縮性を与えるタンパク質「エラスチン」に着想を得た人工タンパク質を開発しており、これを用いて再生医療のための細胞足場材料や小口径人工血管を構築する研究を進めている。さらに、このタンパク質が水中で良質なナノファイバーを形成できることに注目し、ファイバーに電子やイオンを輸送する機能を持たせることで、フレキシブルな導電性材料や、生体と機械をつなぐインターフェースへと発展させる研究を展開している。また、このタンパク質ゲルはひずみ硬化等の非線形粘弾性挙動を示すことが明らかになってきており、その機構の解明や細胞との力学的カップリング等に関する研究にも着手した。

(C) ウェアラブル・インプラントブル環境発電デバイスの構築

力学的エネルギーを電気エネルギーに変換する環境発電デバイスである「摩擦帯電型ナノ発電機 (Triboelectric Nanogenerator; TENG)」の構築に取り組んでいる。発電原理に誘電体同士の接触による摩擦帯電を利用する TENG では、誘電体に有機高分子を利用できるため、軽量性・柔軟性・設計性に優れたデバイスの構築が期待できる。我々は特に、誘電層に生分解性高分子を利用することで、ウェアラブル・インプラントブルなデバイスへ発展させることを目指している。これまでの検討により、誘電層となる高分子膜をエレクトロスピンニング法で作製すると、高分子の種類によっては残留電荷が生じることを見出した。この機構の解明と、残留電荷を長期間保持する方法の提案を併せて進めている。

(D) イオン液体中における種々の高分子の自己組織化

複数の異なるモノマーからなる高分子(共重合体)は溶液中で様々な形態の自己集合体を形成する。我々はイオン液体を溶媒に用いて、この自己集合現象を調べている。イオン液体は蒸気圧が極めて低いため、液体のまま透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行うことができる。液相 TEM 観察以外にも、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定やレオロジー測定を駆使して、イオン液体中における種々の高分子集合体の構造とダイナミクスを明らかにすることを目的としている。また、省プロセスでイオンゲルを作製する方法の開発および電子デバイスへの応用に適した高分子/イオン液体の系を探索にも取り組んでいる。

2022 年度の研究・教育の概要

【ナノ粒子自己組織化の機構解明と応用】

我々は、粒径 10~20 nm 程度のナノ粒子(シリカ、金など)が、両親媒性のブロック共重合体の存在下、液相でチェーン状、リング状、ベシクル状等に自己集合する珍しい現象を見出している。2022 年度は、シリカ粒子が形成するリング状の構造体において、リングのサイズ制御に関する研究を小角 X 線散乱 (SAXS) 法を用いて行い、液相自己組織化プロセスの理解を深めた。さらに、親水部と疎水部の鎖長が異なる 3 種類の両親媒性ブロックエラスチン類似ポリペプチドを遺伝子工学的に作製し、これらの存在下でシリカナノ粒子の配列制御を行った結果、ポリペプチド鎖長と粒子配列構造の相関を見出した。さらに、ベシクルをポリウレタンスポンジ (PUS) に固定化することで、オンゲスト ロームスケールからミリメートルスケールまでの 4 段階の階層構造を有する多孔体を作製し、水浄化材料として利用する応用研究を進めた。本研究は、リンショーピン大学の Dr. Emma Björk との共同研究として実施した。PUS をあらかじめプラズマ処理することで、PUS と SNV を共有結合させることに取り組み、プロセスの最適条件を見出した。

【自己組織化タンパク質ナノファイバーのエネルギー・医用材料応用】

我々が開発したエラスチン類似タンパク質は、37 °C の水中で自己集合してナノファイバーを形成する。2022 年度は、ナノファイバー薄膜の大気中二端子 I-V 測定および交流インピーダンス測定を実施した。湿度上昇により電気伝導性が向上したことから、ナノファイバー薄膜がプロトン伝導体であることを確認した。さらに、プロトン共役電子移動を発現し導電性を持つ組換えエラスチンの作製を目指し、従来のエラスチン類似タンパク質のフェニルアラニン残基をチロシン残基に配列変換した新規誘導体を作製した。円二色性スペクトル測定と透過型電子顕微鏡観察により、この誘導体がナノファイバー形成能を保持していることを確認した。また、タンパク質ゲルを用いた細胞培養基材の開発においては、ゲル内部で筋芽細胞の培養が可能であることを初めて実証した。さらに、エラスチン類似タンパク質を遺伝子工学によらず化学合成で得る研究を名大 ITbM の大石俊輔先生との共同研究で実施し、ナノファイバー形成能をもう短鎖の合成エラスチンを得ることに成功した。

【生分解性高分子を誘電層とする摩擦帯電型ナノ発電機の構築】

ポリ-L-乳酸 (poly L-lactic acid; PLLA) は生分解性と生体適合性を持つため、皮膚装着型や体内埋め込み型の TENG の誘電層として発展性を持つ。さらに、PLLA は成膜方法に依存して圧電性を持つため、摩擦帯電効果と圧電効果の重ね合わせによる高い出力が期待される。本研究では、エレクトロスピンニング法によって PLLA 膜を作製し、poly(methyl methacrylate) (PMMA) を対誘電層として TENG を構築し、出力評価を行った。その結果、エレクトロスピンニング法を用いてポリ L-乳酸の高分子膜を作製すると、膜へ圧電性が付与されるとともに、残留電荷が生じて発電特性が向上することを見出した。また、高分子膜をそのガラス転移温度以下で保持することにより、残留電荷がより長期間保持されることを明らかにした。以上の取り組みにより、これまでに最大 25 mW/m² の発電特性を得ている。

【イオン液体を媒質とするゲルの基礎物性】

液体の塩(イオン液体)をとネットワーク状高分子からなるゲルは、柔軟性と電気伝導性を併せ持つことから、エレクトロニクス分野において様々な応用が期待されている。しかしながら、その作製プロセスの煩雑さを改善することや、粘弾性・電気伝導性などの物性を制御することは、チャレンジングな研究課題である。当研究室では、(1)フッ化ビニリデン系高分子とイオン液体の間に働くイオン-双極子相互作用を利用して高分子を架橋し、ゲルを作製する研究、(2) モノマーをイオン液体に溶解させ、イオン液体中で重合を行い、ゲルを作製することで省プロセス化する研究を行っている。2022 年度は、特に、これらのゲルが形成される過程のメカニズムを解明することを目的として研究を行った。その結果、(1) の系では、高分子溶液やゲルの構造を特徴づける重要なパラメーターである相関長が、ゲル化点で発散し、その発散挙動を特徴づける臨界指数が、これまでに理論的に予測されてきた値とよく一致することを初めて実験的に示した。また (2) の系では、ネットワーク構造が形成される際の初期の時点で最終的な構造がほとんど決定されること、また従来のゲル化のメカニズムとは全く異なり、長い誘導期の後に急に弾性率が増加することを見出した。

【本年度の研究成果発表の概要】

| | 国内会議発表 | 国際会議発表 | 国際会議予稿 | 学術論文 |
|----|--------|--------|--------|------|
| 教員 | 12 | 2 | 2 | 12 |
| 学生 | 16 | 0 | 0 | 0 |

本年度の卒業論文・修士論文・博士論文のタイトル

【卒業論文】

- ・ナノ粒子と両親媒性高分子によるリング状自己集合構造の粒子径依存性: 小角 X 線散乱による観察
- ・自己修復性ハイドロゲルによる筋芽細胞の三次元培養
- ・コンビナトリアル化学を用いた化学合成エラスチンの開発
- ・重合誘起自己組織化を用いたイオンゲルの作製と形成メカニズムの解明

【修士論文】

- ・エラスチン類似タンパク質ナノファイバーの導電機構の解明
- ・生体適合性高分子を用いた摩擦帯電型ナノ発電機の出力における残留電荷の効果

その他・特記事項

- ・粉体粉末冶金協会 2022 年度春季大会 優秀講演発表賞 M1 小田木優斗「シリカナノベシクルを利用した階層構造を有する多孔体の調製」、2022 年 5 月 26 日
- ・日本原子力学会中部支部第 54 回研究発表会 奨励賞 M1 青樹昂太「溶媒が弱い架橋剤として振る舞う場合のイオンゲルの構造と粘弾性」、2022 年 12 月 16 日