

ナノブラシ技術が生み出す 新しいバイオ・エネルギーデバイス

研究代表者

辻井 敬亘

Yoshinobu Tsujii

京都大学化学研究所 教授



はじめに

金属、セラミックス、プラスチックなどの基材に高度な表面改質を施し、高機能性材料が開発されている。ポリマー(高分子)鎖の一端を材料表面に固定する高分子グラフト法は、接着性、潤滑性、ぬれ性、特定物質の吸着特性などを制御しうる有効な表面改質法である。生成するグラフトポリマー鎖は、表面密度に応じて、糸まり状から延伸した形態をとり、ポリマーブラシ(ナノブラシ)と称される。我々は、リビングラジカル重合法の適用をブレイクスルーとして、飛躍的な高密度化を達成し、新しいナノブラシ表面(図1)の構築に成功した^{1,2}。

新しいナノブラシの魅力

この新しいナノブラシ「濃厚ポリマーブラシ」は高伸張・配向構造を有し、従来の「準希薄ポリマーブラシ」とは大

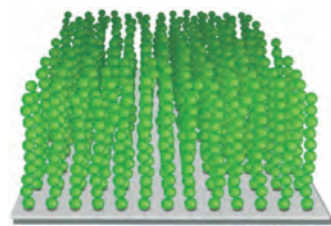


図1 新しいナノブラシ(濃厚ポリマーブラシ)の模式図

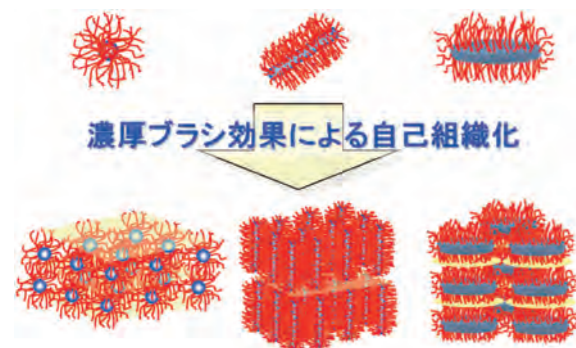


図2 濃厚ブラシ効果によるナノパーツ階層構造化

きく異なる、独自で斬新な性質—濃厚ブラシ効果;例えば、高弾性、極低摩擦特性、明確なサイズ排除効果—を発現すること、さらには、この特性ゆえに、濃厚ブラシを付与したナノ微粒子やナノロッドが自己組織化により高次構造(コロイド結晶や液晶)を形成すること(図2)を見出した。本プロジェクトでは、この高次構造形成能と濃厚ブラシ独自の機能を活かして、格段に優れたナノシステムの創製と高機能デバイス応用を目指している。

高潤滑デバイス応用

近年、バイオ系ナノ材料として、セルロースナノファイバー(CNF)が大きな注目を集めており、優れた力学特性を有する不織布(多孔質シート)に成形することができる(図3参照)。我々は、不織布シートのまま、その内部まで(均一に)CNF表面に、濃厚ブラシを付与することに成功した。見方を変えれば、ナノファイバーを基材として、濃厚ブラシの3次元積層化を実現できたといえる。濃厚ブラシ付与CNFシートの表面摩擦特性を評価したところ(良溶媒中)、未処理シートと比較して、摩擦係数は2桁程度も低下し、期待どおり、濃厚ブラシ効果が発現することが判明した(高強度と高潤滑性を両立した新しい高潤滑デバイス)。この濃厚ブラシ付与CNFシートには、濃厚ブラシ効果に由来して、生体適合性や高いイオン伝導性などの機能も期待される。

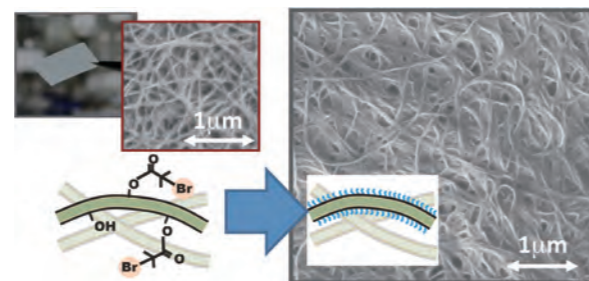


図3 濃厚ポリマーブラシ付与CNFシート

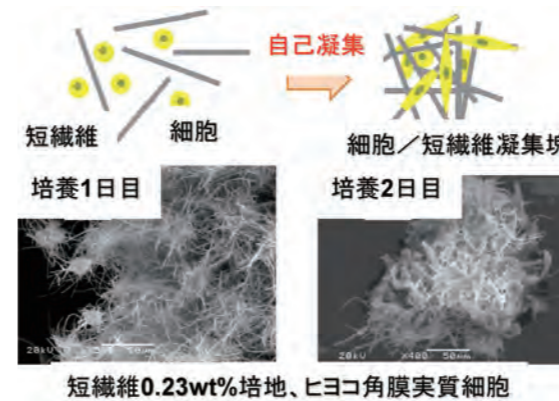


図4 機能性ナノファイバー/細胞の三次元凝集体
(by 物質・材料研究機構グループ)

バイオデバイス応用

バイオセンサーなどの医療デバイスにおいて、特に、蛋白質の非特異的吸着により連鎖的な免疫反応が誘起され、表面変性によるデバイスの機能不全が問題となる。我々は、親水性濃厚ブラシが、この非特異的蛋白吸着とそれに続く細胞接着を効果的に抑制しうることを実証した³。これを基盤として、新たな相互作用を組み込むことで、より高度な機能の発現が可能となる。これまでに、電解糸ナノファイバーの表面に荷電濃厚ブラシを付与することに成功し、これが新規な細胞足場材料となることを見出した。具体的には、図4に示すように、角膜実質細胞が、短繊維化した機能性ナノファイバーを巻き込む形で細胞凝集体を形成し、内部まで細胞が生着した大きな三次元組織体が形成した。この結果は、新規再生足場材料やバイオリアクターキャリアの可能性を示唆する。

エネルギーデバイス応用

現在のリチウムイオン電池の多くは、有機溶媒を含む電解液を用いており、液漏れによる発火などの危険性を完全には排除できないことに加え、(セル当りの駆動電圧を高められる)パイポーラ型電池の実用化を困難にしている。我々は、難燃性とイオン伝導性を有するイオン液体に着目して、イオン液体型濃厚ブラシを有する複合微粒子(PSiP)を合成し、少量のイオン液体の添加により、PSiPが三次元規則配列した固体膜の作製に成功した。この階層構造化された固体電解質膜は、ナノブラシ層がイオン伝導チャンネルを形成することにより、高いイオン伝導性

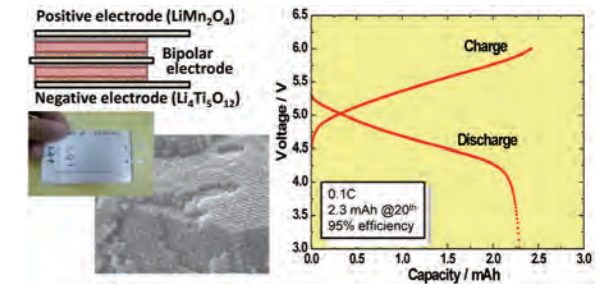


図5 微粒子積層型固体電解質膜を利用したリチウムイオン電池
(by 鶴岡高専グループ)

と積層パイポーラ電池設計を可能にする機械強度と保液性を有することが明らかとなった。実際に、この固体電解質を用いてパイポーラ型積層高電圧リチウムイオン電池の駆動に成功した(6V⇄3V充放電、50サイクル充放電効率98%)⁴。このシステムは、安全性に加えて、ウェットプロセスによる薄膜積層型パイポーラ電池の実用化を拓くものと期待される。

今後の展開

本プロジェクトのもう一つの柱として、簡便性、汎用性、制御性に優れた精密重合法、さらには、これを用いた機能性ナノブラシ合成法を研究・開発している⁵。これにより、ナノブラシの設計範囲(機能性の付与)が大幅に広がっており、ナノブラシの新しいサイエンスの追究とともに、実用的にも有用な階層化ナノシステムの構築に向けて、メンバー一同、さらに研究を加速していきたいと考えている。

参考文献

- [1] Y. Tsujii, et al., *Adv. Polymer Sci.* **197**, 1 (2006).
- [2] A. Nomura, et al., *Macromolecules*, **44**, 5013 (2011); *Polym. Chem.*, **3**, 148 (2012); *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **49**, 5284 (2011).
- [3] C. Yoshikawa et al., *Chem. Letters* **39**, 142-143 (2010); *Materials letter*, **83**, 140-143 (2012).
- [4] T. Sato, et al., *Adv. Mater.*, **23**, 4868-4872 (2011).
- [5] S. Yamago, et al., *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology & Materials*, C. Chatgililoglu, et al., Eds, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 1931-1964 (2012).