

整理番号	2024-J-042	報告者氏名	山田駿介
------	------------	-------	------

## 研究課題名

超分子イオンゲルを用いた自己修復性をもつ生体電極に関する研究

<代表研究者> 機関名：九州工業大学 職名： 氏名：山田 駿介

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

## &lt;研究内容・成果等の要約&gt;

本研究では、生体適合性と長期耐久性を両立するフレキシブル生体電極の実現を目的として、水素結合を基盤とした自己修復型超分子イオンゲルの開発と、そのデバイス応用を検討した。ウェアラブルおよびインプラントデバイスは、生体信号の長期安定取得において重要な役割を担うが、従来の柔軟材料では繰り返し変形に伴う電極破断が課題であった。本研究では、生体材料に見られる水素結合ネットワークに着目し、生体由来ポリマーとイオン液体の相互作用により可逆的な架橋構造を形成することで、機械的損傷後にも自己修復可能な材料設計を実現した。分光学的解析の結果、FTIR 測定において水素結合に起因するピークシフトが確認され、ポリマーとイオン液体間の強い相互作用の存在が明らかとなった。また、WAXS 測定によりナノスケールでの特徴的な構造 ( $d \approx 0.74 \text{ nm}$ ) が観測され、水素結合に基づく動的ネットワーク構造の形成が示唆された。これらの構造は、自己修復性の発現に寄与する重要な要因であると考えられる。材料探索により、特定の組成条件において自己修復性と高いイオン伝導性を両立可能であることが明らかとなり、分子間相互作用の制御による設計指針を確立した。電気化学インピーダンス測定においては、低周波領域での容量的応答および周波数依存のインピーダンス低下が観測され、イオン伝導体としての特性が明確に示された。また、微弱な生体信号を高精度に取得するため、増幅およびフィルタリング機能を有する周辺回路を設計・作製し、電極-回路-計測系の統合を実現した。本回路では、2段階増幅および帯域制御により外部ノイズを低減し、安定した信号取得が可能であることを確認した。以上の結果から、本研究で提案する自己修復型生体電極は、材料設計と回路設計を統合した新規なアプローチにより、長期信頼性の高い生体信号計測システムの実現に寄与することが示された。本成果は、ウェアラブル医療機器やインプラントデバイスに加え、ソフトロボティクスや環境センシングなど幅広い分野への応用展開が期待される。さらに今後は、生体環境下での長期安定性評価およびシステム統合の高度化を進めることで、実用化に向けた研究の深化が期待される。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

該当無し

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

### 【研究の目的】

体に貼り付けるウェアラブルデバイスや、体内埋め込みデバイスによるデータ収集と AI 技術による遠隔診療は、医師の診断を補完・代替する新規の治療・診断手法として注目されている（図 1）。これらの技術は、医療の高度化および持続可能性の観点からも重要性が高まっており、今後の医療システムにおいて中核的な役割を担うことが期待される。生体との親和性の観点から、貼り付け型デバイスにはヤング率が生体に近い（~MPa）ことや、柔軟性に起因する曲げ追従性（断面二次モーメントの低減）が求められる。そのため、従来の埋め込みセンサやフレキシブルデバイスは、柔らかい有機物基板上に作製されることが多く、本質的に柔軟な材料である有機半導体や導電性高分子が広く用いられてきた。しかしながら、これらの材料系においても、繰り返しの曲げ応力や伸縮変形にさらされることで、電極内部に微細なクラックが蓄積し、最終的には導電経路が断たれることでデバイスとしての機能を維持できなくなるという本質的な課題が存在する。特に、生体内や環境中など回収や交換が困難な

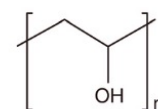
使用環境では、このような耐久性の問題が実用化の大きな障壁となっている。そこで申請者は、生体が有する自己修復機能に着目し、この機能をゲル材料に導入することで、機械的損傷を受けても自律的に機能回復可能なシステムを実現し、デバイスの長寿命化を達成できるのではないかと考えた（図 2）。もし自己修復性を有するデバイスが実現できれば、長期間にわたり安定して動作するウェアラブルセンサやインプラントデバイスに加え、環境中や生体内などアクセスが制限される領域においても、耐久性の高いソフトロボットや分散型センシングシステムの構築が可能となると期待される。本研究では、このような背景のもと、機能として「自己修復性」を発現する材料設計を目的とした。自然界においては、蚕や蜘蛛が材料の特性を巧みに利用し、高強度かつ柔軟な繊維を形成していることが知られている。シルクや蜘蛛の糸は細長いタンパク質鎖から構成されており、それらが水素結合により動的に結びつくことで、強靱性と柔軟性を両立した構造を形成している。本研究では、この生体由来の構造形成原理に着目し、水素結合を基盤とした自己修復性ゲルの実現を試みた。本研究の核となる自己修復機構には、申請者が見出した世界初の生体由来ポリマーと電解質（イオン液体）間の水素結合を利用することを着想した。2 つ以上の分子が相互作用することで新たな機能が創発する材料は超分子と呼ばれるが、本研究ではポリマーとイオン液体の組み合わせにより、動的かつ可逆的なネットワーク構造を有する超分子ゲルの作製に成功した。このゲルは曲げや伸びに伴う疲労や外部からの機械的刺激により一時的に破断した場合でも、水素結合の再形成に

フレキシブルデバイス



図 1 本研究の目的

ポリビニルアルコール



イオン液体 [Ch][Lac]

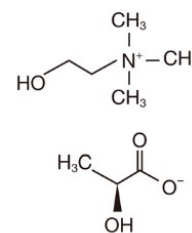


図 2 ゲルの材料

よりネットワークが再構築され、生体組織のように自己修復する特性を示した。これにより、従来材料では困難であった機械的損傷後の機能回復が可能となり、フレキシブルデバイスの長寿命化に向けた新たな材料設計指針を提示する結果となった。

### 【経過】

本研究では、自己修復性を発現する材料設計として、生体材料における水素結合ネットワークに着目した。蚕糸や蜘蛛糸に代表される天然材料は、一次元的な高分子鎖が水素結合により動的に架橋されることで、高強度と柔軟性を両立している。本研究ではこの機構を模倣し、ポリマーとイオン液体間の水素結合を利用した超分子イオンゲルを試みた。特に、申請者が見出した生体由来ポリマーとイオン液体系において、水素結合を介した可逆的な分子間相互作用が形成されることにより、自己修復性を有するゲル(SIG75)が得られることを確認した(図3)。

この材料は、外部からの応力により一時的にネットワークが破断した場合でも、分子間相互作用の再形成により構造が再構築される特徴を有する(図4)。さらに、材料設計の指針を確立するため、分子間相互作用および構造特性の評価を段階的に実施した。フーリエ変換赤外分光

(FTIR)を用いて水素結合状態の解析を行うとともに、X線回折(XRD)および小角・広角X線散乱(SAXS/WAXS)により、ゲル内部の階層構造および結晶性の評価を進めた。また、自己修復性の発現条件を明確化するため、生体由来ポリマーおよびイオン液体の組み合わせと組成比の最適化を行った。得られたSIG75について、機械特性(破断ひずみ、ヤング率)および電気化学特性(電位窓、イオン伝導度)を評価し、自己修復性と電気特性の両立条件を検討した(図5)。さらに、デバイス応用を見据え、自己修復性ゲルと組み合わせる電極材料として、生分解性金属(Mo)を導入した。これらのネットワーク構造は、機械的変形に対して構造的な冗長性を有し、自己修復後も導電経路を維持できることが期待される。封止材料については、生分解性および耐水性を有するポリマーを用い、その膜厚制御によりデバイスの長期安定性の向上を検討した。加えて、生体信号の取得を目的として、増幅およびフィルタリング機能を有する周辺回路の設計・作製を行い、電極-回路-計測系の統合を進めた。

### 【結果】

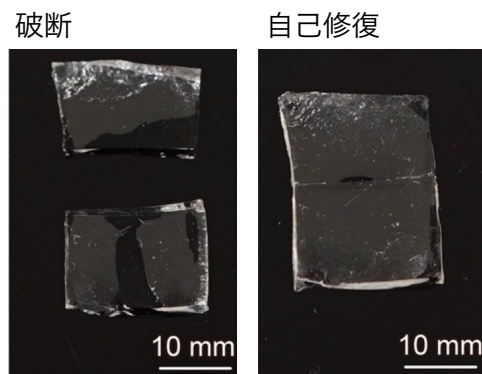


図3 超分子イオンゲルの自己修復

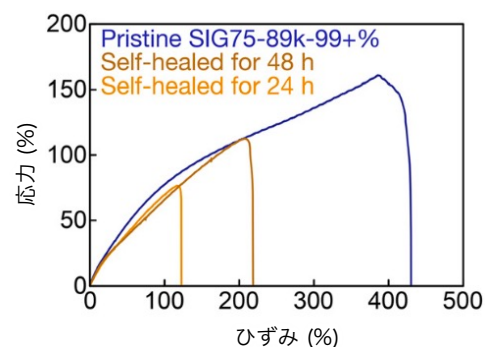


図4 ゲルの引張試験結果

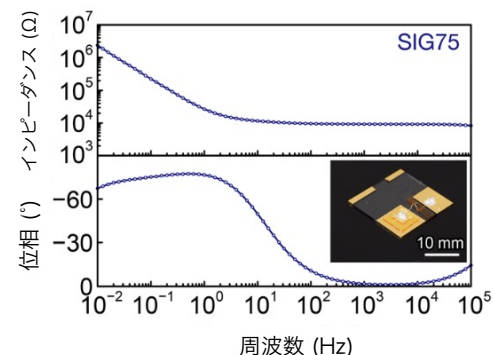


図5 ゲルの電気化学特性

化するため、生体由来ポリマーおよびイオン液体の組み合わせと組成比の最適化を行った。得られたSIG75について、機械特性(破断ひずみ、ヤング率)および電気化学特性(電位窓、イオン伝導度)を評価し、自己修復性と電気特性の両立条件を検討した(図5)。さらに、デバイス応用を見据え、自己修復性ゲルと組み合わせる電極材料として、生分解性金属(Mo)を導入した。これらのネットワーク構造は、機械的変形に対して構造的な冗長性を有し、自己修復後も導電経路を維持できることが期待される。封止材料については、生分解性および耐水性を有するポリマーを用い、その膜厚制御によりデバイスの長期安定性の向上を検討した。加えて、生体信号の取得を目的として、増幅およびフィルタリング機能を有する周辺回路の設計・作製を行い、電極-回路-計測系の統合を進めた。

SIG75において、水素結合を起点とした可逆的なネットワーク構造が形成されていることが分光学的解析により示唆された。特にFTIR測定において、PVA単体では約 $3309\text{ cm}^{-1}$ に観測されるOH伸縮振動ピークが、SIG75では $3367\text{ cm}^{-1}$ へとシフトしており、約 $58\text{ cm}^{-1}$ のピークシフトが確認された。このシフトは、ポリマー中の水酸基とイオン液体中のイオン種との間に水素結合が形成されていることを示すものである(図6)。また、カルボキシレート由来の吸収ピークもILおよびSIGにおいて観測されており、ポリマーとイオン液体間の相互作用の存在が明確に示された。これらの結果は、分子間相互作用に基づく動的なネットワーク構造の形成を強く支持するものである。さらに、WAXS測定において、SIG75では $q \approx 0.85\text{ \AA}^{-1}$ に対応する $d \approx 0.74\text{ nm}$ の特徴的なピークが観測され、この構造はPVAおよびIL単体には見られないことから、水素結合に起因したナノ結晶構造の形成を示唆している。また、PVA由来のピーク( $d \approx 0.45\text{ nm}$ )はSIGにおいてわずかにシフトし、分子間距離の変化および結晶構造の再編成が生じていることが確認された。

これらの結果から、SIG75内部にはナノスケールでの構

造不均一性と動的なネットワーク構造が共存しており、これが自己修復性の発現に寄与していると考えられる(図7)。材料探索の結果、特定のポリマー-イオン液体系において、自己修復性と高いイオン伝導性を両立する条件が存在することが確認された。組成比の最適化により、分子間相互作用の強度およびネットワーク密度を制御することで、機械的柔軟性を維持しつつ電気化学特性を損なわない材料設計が可能であることが示された。本研究では、生体電極により取得した微弱な生体信号を高精度に計測するため、周辺回路として増幅およびフィルタリング回路を設計・作製した。本回路は、電極(正極・負極・基準電極)から入力された信号を、プリアンプおよびメインアンプの2段階で増幅・処理し、最終的にPCへデータを送信する構成とした。まず、電極から得られる生体信号は数 $\mu\text{V}$ ~ $\text{mV}$ オーダーと非常に微弱であり、外部ノイズの影響を受けやすい。このため、初段には高入力インピーダンスを有するプリアンプを配置し、ゲイン100倍で信号を増幅した。また、低周波ドリフトや直流成分を除去するためにハイパスフィルタ(HPF:  $1\text{ Hz}$ )を設けるとともに、高周波ノイズを抑制するためローパスフィルタ(LPF:  $2\text{ kHz}$ )を実装した。これにより、生体信号の有効帯域を抽出しつつ、S/N比の向上を図った。次に、第2段のメインアンプでは、さらに10倍の増幅を行い、信号レベルをデータ取得に適した電圧範囲まで引き上げた。ここでは、バンドパスフィルタ(BPF:  $0.53\text{ Hz}$ ~ $2.2\text{ kHz}$ )を適用し、生体信号の周波数帯域に対応した成分のみを抽出した。

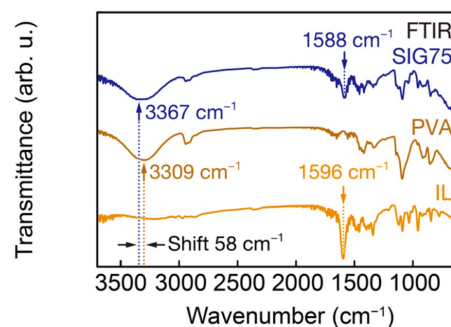


図6 FTIR 特性 超分子イオンゲル、イオン液体、PVA

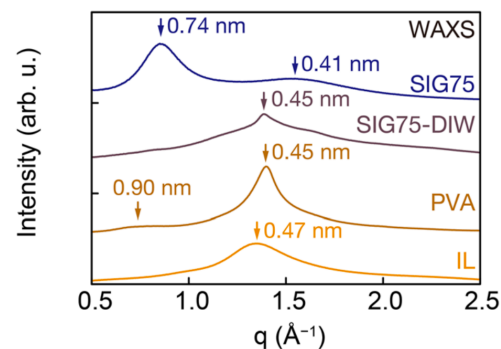


図7 WAXS 特性 超分子イオンゲル、水を含む超分子イオンゲル、イオン液体、PVA

加えて、商用電源由来のノイズを除去するため、ノッチフィルタ (NF : 60 Hz) を導入し、環境ノイズの低減を行った。最終的に、これらの増幅・フィルタ処理を経た信号はPCへ送信され、データ取得および解析に用いた。また、電気化学インピーダンス測定において、周波数の増加に伴いインピーダンスが減少し、低周波領域では電気二重層の形成に起因する容量的挙動が確認されるなど、イオン伝導性材料としての特性が明確に示された。本回路構成により、微弱な生体信号を高精度かつ安定に取得可能であることを確認した。以上の結果から、作製した自己修復型生体電極と本周辺回路を組み合わせることで、材料特性と回路設計の両面から高信頼な生体信号計測が可能となり、実用的な生体信号計測システムの構築が可能であることが示された (図8)。

#### 【考察】

本研究により、水素結合を基盤とした超分子ネットワークを導入することで、自己修復性と電気機能を両立した材料設計が可能であることが示された。従来の共有結合に基づく高分子材料とは異なり、動的かつ可逆的な分子間相互作用を利用することで、機械的損傷に対する自己修復機構を発現できる点が特徴であり、外部刺激に応じて構造が再編成されることで機能回復が可能となる新しい材料設計概念を提示するものである。特に、水素結合は結合エネルギーが中程度であるため、構造安定性と可逆性を両立できる点において、本研究の自己修復機構の中核を担っていると考えられる。また、材料組成の最適化により、自己修復性とイオン伝導性のトレードオフ関係を制御可能であることが明らかとなり、分子間相互作用の強度やネットワーク密度を調整することで、機械特性および電気化学特性を同時に最適化できる設計指針の確立に寄与する結果が得られた。これにより、従来のフレキシブルデバイスにおいて課題とされていた疲労破壊や断線に対して、構造的および材料的な両側面からアプローチ可能であることが示唆された。以上の結果から、本研究で提案する自己修復型フレキシブルデバイスは、長期使用が求められるウェアラブル・インプラントデバイスにおいて有効なアプローチとなり得ると考えられる。特に、回収や交換が困難な環境下においても安定した動作が期待できることから、医療用途のみならず、環境モニタリングやソフトロボティクスなど幅広い分野への展開可能性を有する。今後は、生体環境下での長期信頼性評価や繰り返し変形下における耐久性評価を進めるとともに、センシング機能や無線通信機能との統合を図ることで、実用化に向けたシステムレベルでの研究展開が期待される。

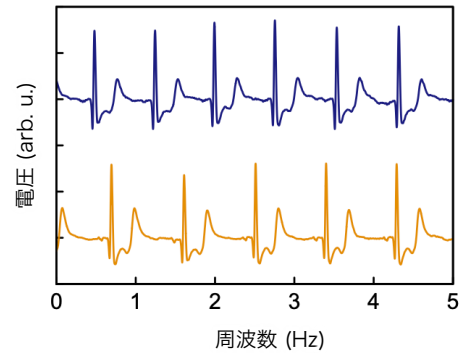


図8 本研究で作製したゲルを用いた心電図測定 (青) 市販、(黄色) 本研究