

令和元年6月20日現在

機関番号：13401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14130

研究課題名（和文）カーボンナノチューブの分子メッキによる導電性ナノワイヤの創製

研究課題名（英文）Development of conductive nanowire by CNT molecular plating

研究代表者

末 信一郎（Suye, Shin-ichiro）

福井大学・学術研究院工学系部門・教授

研究者番号：90206376

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：高分子材料は、ナノファイバー、フィルムと形状ごとに、材料を構成する分子の配向性が異なることが知られている。申請者は、エレクトロスピンニング法によりナノファイバーを形成した際、その分子ドメインが長軸方向に沿って配列していることを明らかにした。本研究では、ナノファイバー表面で長軸方向に分子ドメインが配列する機序解明、および、分子ドメインを制御した高機能ナノファイバーの創製手法の確立を目的とする。その結果、ナノ材料を繊維表面へ次元配列できることを確認し、これまでない高機能繊維材料の基盤技術を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ナノファイバーの形状ではなく、ナノファイバーを構成する分子ドメインの配向性に注目することで新しい機能を付与することを目指す点が特徴である。ポリウレタンを母材とするため伸縮性、柔軟性を有することから、形状と機能を分子レベルで制御することが可能である。本研究で提案する新規ナノ繊維材料はウェアブルデバイスの材料として、産業的にも重要な材料になると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The polymer material is known to differ in the orientation for each of the nanofibers and the film. The applicant revealed that when forming nanofibers by the electrospinning method, the molecular domains are arranged along the long axis direction. In this study, we aim to elucidate the mechanism by which molecular domains are arranged in the longitudinal direction on the surface of nanofibers, and to establish a method for fabricating highly functional nanofibers in which molecular domains are controlled. As a result, we confirmed that the nanomaterials can be arranged one-dimensionally on the fiber surface, and established a fundamental technology for highly functional fiber materials that has never been available.

研究分野：ナノバイオサイエンス

キーワード：バイオデバイス ナノファイバー エレクトロスピンニング 高機能ナノファイバー

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

サブミクロンの太さを有した高分子ナノファイバーを作製する技術として、エレクトロスピニング法がある。エレクトロスピニング法により作製された高分子ナノファイバーは、ナノサイズの太さ形状特性を利用した新たな機能発現や現象の解明といった基礎研究から、触媒担体、分離技術、ドラッグデリバリーシステム、細胞工学などの応用研究まで幅広い研究がなされている。高分子ナノファイバー応用のために新機能を付与するには、機能分子と高分子材料との複合化が必要である。しかし、現状では、材料同士が海島構造や相分離構造を形成するため、機能性ナノファイバーの材料設計・機能制御は困難である。

これまでに、研究代表者は、原子間力顕微鏡(AFM)により、高分子ナノファイバーが牽引されたことで、ナノファイバーの長軸方向に沿って、分子ドメインが規則的に配置されることを可視化した。(H. Sakamoto, H. Asakawa, T. Fukuma, S. Fujita, and S. Suye “Atomic Force Microscopy visualization of hard segment alignment in stretched polyurethane nanofiber prepared by electrospinning” *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15** (2014) 015008 (6pp))。フィルム形状では、分子ドメインが不均一に分布しているのに対し、ナノファイバーでは、長軸方向に配列していることを明らかにした。これは、相分離して不均一に分布していた分子ドメインがナノファイバーの形成過程において、ナノファイバーに沿って配列したと考えられる。本研究では、分子ドメインの長軸配列の機序解明とともに、これまで実現が困難であった分子レベルで制御した高機能ナノファイバーの開発を企図した。

### 2. 研究の目的

研究代表者が見出した高分子ナノファイバー表面における分子ドメインの長軸配列は、ナノファイバーへの引張応力が分子配向を変化させる要因であると考えられる。そこで、ナノファイバーへの引張応力と分子ドメインの密度(間隔)や長軸方向に対する直線性との関係を明らかにし、その知見に基づいた高機能ナノファイバーの創製手法の確立を目指す。従来の導電性ナノファイバーは、電子移動を担う導体を直線状に配置することができず、産業応用に至る導電性高分子ナノファイバーは実現していない。本研究では、分子ドメインの配置を応力により制御することで、修飾されたCNT配向を分子レベルでナノファイバー長軸方向に配置制御した導電性ナノファイバーの実現を目指す。

本研究では、分子ドメインの長軸配列の機序解明とともに、これまで実現が困難であった分子レベルで制御した高機能ナノファイバーの開発を行う。

### 3. 研究の方法

本研究では、ナノファイバー材料として、ポリウレタンを用いた。ポリウレタンは、ソフトドメインとハードドメインと呼ばれる2種の分子ドメインから相分離構造を形成することが知られている。これまでに、研究代表者は、エレクトロスピニング法において、ポリウレタンナノファイバーが引張応力を受けることにより、ナノファイバーの長軸方向に沿ってこれら2種の分子ドメインが配列することを見出してきた。本研究では、この知見を工学的に応用し、配列してドメイン表面へCNTを修飾した導電性ナノファイバーへの創製手法の確立に繋げる。

#### (1) ナノファイバー表面における分子ドメイン配列の機序解明

ポリウレタンの相分離構造の内、剛直な分子ドメインであるハードドメインが、ナノファイバーとフィルム形状では配置が異なることをこれまでに明らかにしてきた。この現象を応用して行く上で、ドメインの配置に影響を与えている要因を解明することができれば、分子ドメインを制御したナノファイバー開発への知見に繋がる。

#### 1) ナノファイバーの作製

ナノファイバーの分子ドメイン配置が変化する要因としては、ファイバーへの引張応力、ポリウレタン濃度、ナノファイバーの形状(太さ)が考えられる。ポリウレタン溶液からエレクトロスピニング法によりナノファイバーを作製した。紡糸される基板を固定したコレクターの回転速度、印加電圧、樹脂濃度を变化させたナノファイバーを作製した。

#### 2) AFMによる分子ドメイン観察と物性評価

ナノファイバーを作製するための引張応力、印加電圧などの条件が、分子ドメインの密度(間隔)や長軸方向に対する直線性にどのような影響を及ぼすかAFMを用いてナノレベル解明する。さらに、カンチレバーへの力を検知することによる各分子ドメインの弾性率の計測や、液中における分子ドメインの挙動観察など、従来の分光学的な構造解析では得ることのできない物性評価を行うことで、分子ドメイン配置と物性の関係を明らかにする。

#### 3) 機能性ナノ材料を高配向修飾した高機能ナノ繊維の開発

ナノファイバー表面で観察された分子ドメイン配列は、ポリウレタン中の芳香族類が凝集した疎水的領域と考えられる。したがって、疎水性相互作用により強固に分子ドメイン上に1列

に配列することができると考えられる。作製したポリウレタンナノファイバーを直径 20 nm の CNT 溶液へ浸漬することによって、疎水性相互作用による強固な結合を形成し、ナノファイバー表面へ CNT を 1 列に配列すると考えられる。作製した CNT 修飾ナノファイバーの構造は、AFM および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて CNT の配列を観察する。

#### 4. 研究成果

エレクトロスピンニング法によって作製されたナノファイバー表面の分子ドメイン配向がどのような要因により起きるかを検証した。ナノファイバーの分子ドメイン配置が変化する要因としては、ファイバーへの引張応力、ポリウレタン濃度、ナノファイバーの形状(太さ)が考えられる。エレクトロスピンニングによる作成時のコレクターの回転速度、印加電圧、樹脂濃度を变化させた様々なナノファイバーを作製した。その結果、牽引力を高めるにつれて分子ドメインの並ぶ直線性が高まっていくことを明らかにした。したがって、分子ドメイン配列はナノファイバーへの牽引力が支配的な要因であることを明らかにした。

次に、本来タンパク質吸着を抑制する PU を、ナノファイバー形状にすることで、相分離構造の変化にとともに、PU の表面特性が変化するのではないかと考えた。本研究では、PU ナノファイバー表面へのタンパク質吸着挙動を評価した。PU ナノファイバー表面へのタンパク質の吸着量は、表面電荷の異なる BSA・Lyz どちらも牽引され径が細くなるにつれて増加した。また、タンパク質を吸着させた PU ナノファイバーを非イオン性界面活性剤で洗浄すると、吸着タンパク質が脱離した。以上の結果から、PU ナノファイバーは分子配向が高まることで、表面の疎水性が高まり、本来タンパク質吸着を抑制する PU にタンパク質吸着特性が発現したと考えられる。

ついで、ポリウレタンを繊維化することにより生じる独特の構造を工学応用し、高機能繊維へ応用することを目指した。そこで、タンパク質などの生体分子や導電性の優れたカーボンナノチューブ・ナノ粒子を吸着試験した。その結果、繊維表面上に軸方向にそってナノ材料が吸着していることを見出した(図1)さらに、タンパク質のような生体分子の吸着評価も行った。同時に、吸着したタンパク質の構造や活性を評価したところ、ポリウレタンナノファイバーの太さによって吸着したタンパク質の構造や活性が異なることが明らかとなった。

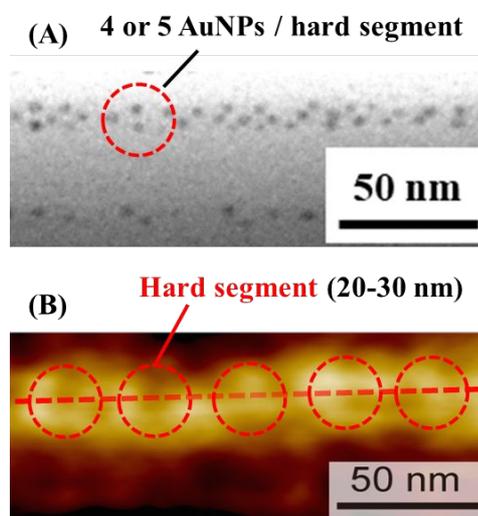


図1：延伸によって配列したセグメント表面への金ナノ粒子吸着

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

- (1) E. Takamura, H. Suzuki, T. Nakamura, H. Sakamoto, T. Satomura, H. Sakuraba, T. Ohshima, S. Suye, Improvement in electron transfer efficiency between multicopper oxidase and electrode by immobilization of directly oriented enzyme molecules, *J.Fiber Sci. Technol.*, 印刷中, <https://doi.org/10.2115/fiberst> 査読有
- (2) 坂元博昭, 目細太一, 末信一朗, 太さの異なるナノファイバーへのタンパク質吸着特性, 電気学会論文誌 E(センサ・マイクロマシン部門誌), 139 (2019) <https://doi.org/10.1541/> 査読有
- (3) E. Takamura, T. Nakamura, H. Sakamoto, T. Satomura, H. Sakuraba, T. Ohshima, S. Suye, Effect of multicopper oxidase orientation in multiwalled carbon nanotube biocathods on direct electron transfer, *Biotechnol. Appl. Biochem.*, 66 (2019) 137-141 DOI: 10.1002/bab.1710 査読有
- (4) H. Sakamoto, A. Koto, E. Takamura, H. Asakawa, T. Fukuma, T. Satomura S. Suye, Development of Biofuel Cell Using a Complex of Highly Oriented Immobilized His-Tagged Enzyme and Carbon Nanotube Surface Through a Pyrene Derivative, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19 (2019) 3551-3557 DOI: 10.1166/jnn.2019.16121 査読有
- (5) A. Tonooka, T. Komatus, S. Tanaka, H. Sakamoto, T. Satomura, S. Suye, A l-proline/O<sub>2</sub> biofuel cell using l-proline dehydrogenase (LPDH) from *Aeropyrum pernix*, *Mol. Biol. Rep.* 45 (2018) 1821-1825 DOI: 10.1007/s11033-018-4328-z 査読有

- (6) T. Satomura, J. Hayashi, H. Sakamoto, T. Nunoura, Y. Takaki, K. Takai, H. Takami, T. Ohshima, H. Sakuraba, S. Suye, D-Lactate electrochemical biosensor prepared by immobilization of thermostable dye-linked D-lactate dehydrogenase from *Candidatus Caldiarchoaeum subterraneum*, *J. Biosci. Bioeng.*, 126 (2018) 425-430, DOI: 10.1016/j.jbiosc.2018.04.002 査読有
- (7) H. Sakamoto, H. Kitanishi, S. Amaya, T. Saiki, Y. Utsumi and S. Suye. Development of a high-sensitive electrochemical detector with micro-stirrer driven by surface acoustic waves, *Sens. Actuat. B-Chem.* 260 (2018) 705-709 DOI <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.196> 査読有
- (8) H. Sakamoto, S. Amaya, Y. Sunahase and S. Suye, Fabrication and characterization of fe/polyurethane nanofiber actuator prepared by electrospinning, *J. Fiber. Sci. Technol.*, 73 (2017) 135-138 DOI <https://doi.org/10.2115/fiberst.2017-0019> 査読有
- (9) Y. Morita, H. Sakamoto and S. Suye, Characterization of protein adsorption on stretched polyurethane nanofibers prepared by electrospinning, *RSC Adv.* 7 (2017) 56484-56488 DOI 10.1039/C7RA11942A 査読有
- (10) Y. Morita, G. Koizumi, H. Sakamoto, S. Suye, Evaluation of protein adsorption onto a polyurethane nanofiber surface having different segment distributions, *Mater. Chem. Phys.*, 187 (2017) 1-4. 査読有

〔学会発表〕(計 10 件)

- (1) 砂長谷祐樹, 天谷 諭, 坂元 博昭, 末 信一朗, 電熱駆動型ナノファイバークチュエータの創成と駆動メカニズムの解明, 平成 30 年度繊維学会秋季研究発表会, (2018)
- (2) 坂元 博昭, 森田 祐子, 目細 太一, 末 信一朗, 延伸ナノ繊維表面に発現する直線状セグメントを利用した一次元分子修飾, 平成 30 年度繊維学会秋季研究発表会 (2018)
- (3) H. Sakamoto, K. Ichiki, S. Amaya, T. Satomura, S. Suye, Electrochemical DNA biosensing for Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* using nanoparticle modified probe, 2018 International Conference on Biotechnology and Bioengineering (2018)
- (4) E. Takamura, H. Sakamoto, T. Satomura, H. Sakuraba, T. Ohshima, S. Suye, Directed evolution of multicopper oxidase from hyperthermophilic archaeon for biofuel cells, 2018 International Conference on Biotechnology and Bioengineering (2018)
- (5) 藤原 郁也, 大池 智明, 松崎 祥平, 坂元 博昭, 末 信一朗, 高性能バイオデバイスを目指したカーボンナノチューブ配向電極の開発, 第 70 回生物工学会大会 (2018)
- (6) 砂長谷祐樹, 三井 翔太, 天谷 諭, 坂元 博昭, 末 信一朗, 高分子ナノファイバーを素子として用いたアクチュエータの電気刺激応答, 平成 30 年度繊維学会年次大会 (2018)
- (7) 坂元 博昭, 材料表面への分子修飾による機能材料の創出とその応用, 微細加工とその応用シンポジウム (2018) 招待講演
- (8) 森田祐子, 坂元博昭, 末信一朗, 吸着タンパク質の 2 次構造/活性が保持されたポリウレタンナノファイバー基材, 第 27 回インテリジェント材料/システムシンポジウム (2018)
- (9) 森田裕子, 坂元博昭, 末信一朗, ポリウレタンナノファイバー表面へのタンパク質吸着挙動の解析とその構造および活性変化の評価, 第 69 回日本生物工学会大会 (2017)
- (10) 藤原郁也, 森田裕子, 松崎祥平, 坂元博昭, 末信一朗, ナノファイバーをガイドとしたカーボンナノチューブ配向電極の開発とそのバイオデバイスへの応用, 第 69 回日本生物工学会大会 (2017)

〔図書〕(計 1 件)

- (1) “カーボン系バイオデバイスの電極界面設計”, 坂元 博昭, 末 信一朗, 紛体の表面処理・複合化技術集大成 - 基礎から応用まで -, テクノシステム (2018)

〔産業財産権〕

なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/bioeng/suye/>

(1)研究分担者

研究分担者氏名：坂元 博昭

ローマ字氏名：Sakamoto Hiroaki

所属研究機関名：福井大学

部局名：学術研究院工学系部門

職名：准教授

研究者番号(8桁): 70552454

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。