

## 学位論文の審査結果の要旨

本博士論文は高分子ナノファイバーにシリコンやタンパク質コーティングを施したものとカーボンナノチューブにタンパク質を複合したものを作製し機械特性や電気特性、光学特性を評価したものである。

エレクトロスピンニング法はナノファイバー作製手法の中では直径の制御性が比較的良好で、均質な材料が得られる手法である。また、比表面積も大きいことからエネルギーデバイスやセンサ材料として注目を浴びている。カーボンナノチューブはグラフェンシートの巻き方と直径によって電気特性が金属から半導体まで変化し、優れた機械的強度と特異な光学特性、高い電気伝導性と熱伝導性をもつ材料で、複合材のフィラーや透明導電膜、ビア配線、銅線の代替、エネルギーデバイス、センサなど多くの応用分野に利用されている。

これらの材料は医学分野では人工関節や DDS、バイオセンサー、スキャフォールドなどへの展開が期待されており、マイクロカテーテルなどのように利用が進んでいる分野もある。ナノファイバーやカーボンナノチューブの優れた特性を生体に利用可能な状態にするには生体親和性が重要になってくる。

しかし、この 2 つの材料は特性が大きく異なり、ナノファイバーの低い機械特性のため、ナノバイオ複合体としての応用は困難である。また、カーボンナノチューブは表面が疎水性であり、強固なバンドル構造をとることが知られている。そのため、分散性が劣り生体親和性が低いといった欠点を有する。これらの問題を解決し、優れた物理化学的特性を生物医学分野に応用することを視野に入れてナノファイバーの機械的・熱力学的性質を向上させる研究を行った。また、カーボンナノチューブ表面に生体適合性物質をコーティングすることで生体機能化させる研究を行った。

エレクトロスピンニングにより得られた PLLA(poly (L-lactide))ナノファイバーフィラメントおよび PCL(poly caprolactone) ナノファイバーフィラメントに対して Sylgard184 を用いてシリコンエラストマーコーティングを行った。その結果、PLLA ナノファイバーフィラメントに関してはコーティング前と比較し機械的が約 50%向上し、熱力学的特性が PLLA の熔融温度以上でも維持されることを明らかにした。これは PLLA ナノファイバーの細孔にまで入りこんだシリコンエラストマーが機械的強度と熱的特性を向上させる役割を果たしたと考えられる。更に、シリコンエラストマーをコーティングすることにより PLLA ナノファイバーの有する形状記憶性能も向上させることに成功した。PCL ナノファイバーフィラメントに関してはシリコンエラストマーコーティングにより形状記憶性能が向上することが示された。

二層カーボンナノチューブをイガイ(貝の種類)由来のタンパク質(MAP)と混合することで非常に効率よく分散させることが可能であることを見出した。これにより疎水性の二層カーボンナノチューブ表面に MAP が付着することで生体親和性を持たせることが可能となった。その際の共鳴 Raman 分光・紫外可視近赤外分光・蛍光分光分析により、ナノチューブ内層の光学特性が維持されていることが明らかになった。この分散体に鉄イオンを導入すると、導入量に応じて光学特性が抑制されることが分かった。これは鉄イオンが MAP の 3,4-dihydroxy-L-phenylalanine (DOPA)基と配位結合を形成し、3次元構造の複合体を形成し

たことが原因であることを解明した。これにより金属イオンのセンサとしての応用可能性を示した。また、この複合体を PVDF にコーティングすることで機械的特性を向上させ、電気伝導性を付与することが可能であることを示した。さらに、ゾル・ゲル法、凍結乾燥法を使用して MAP と single stranded DNA (ssDNA) のコアセルベーションから DWNT ベースのエアロゲルを作製した。得られた材料の機械・電気特性を評価した結果、優れた機械強度及び電気伝導性を有することを明らかにした。これは生体親和性を有する電気機械材料としての可能性を持っている。

以上より本論文ではナノファイバーおよびカーボンナノチューブに生体親和性を持たせつつ、機械特性を向上させたり分散性を向上させ、さらには形状記憶性能の向上や金属イオン感応性を付与することに成功し、その基礎的なメカニズムを解明した。さらに不導体にコーティングを施して電気伝導性を付与したり、高強度かつ導電性を有するエアロゲルの作製にも成功しており価値がある。申請学位論文は審査付き筆頭著者原著論文 3 編に基づいてまとめられている。本論文の学術的新規性及び貢献度は高く、本研究の成果はナノカーボン科学の基礎と応用に貢献するもので、審査委員全員一致で博士の学位に値するものと判断した。

#### 公表主要論文名

- (1) Yong-Il Ko, Cheon-Soo Kang, Eun-Ae Shin, Yong Chae Jung, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim,\* Mildred S. Dresselhaus, Optical sensitivity of mussel protein-coated double-walled carbon nanotubes on the iron-DOPA conjugation bond, RSC Advances, 2016, 6(20), 16308-16313
- (2) Yong-Il Ko, Yujin Lee, Kesavan Devarayan, Byoung-Suhk Kim, Takuya Hayashi, Ick-Soo Kim, Annealing effects on mechanical properties and shape memory behaviors of silicone-coated elastomeric polycaprolactone nanofiber filaments. Materials Letters. 2014, 131, 128-31.
- (3) Yong-Il Ko, Byoung-Suhk Kim, Jin-Seok Bae, Yoong-Ahm Kim and Ick-Soo Kim, Silicone-coated elastomeric polylactide nanofiber filaments: mechanical properties and shape memory behavior. RSC Advances. 2013, 3(43),