

平成 21 年 4 月 23 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18360327
 研究課題名（和文） バイオ分子を活用した先進ナノ材料の新規室温合成と高次構造制御
 研究課題名（英文） Bioassisted Room-Temperature Synthesis and Structural Control of Advanced Nanomaterials
 研究代表者
 大原 智（OHARA SATOSHI）
 大阪大学・接合科学研究所・准教授
 研究者番号：00396532

研究成果の概要：

本研究では、DNA の折り畳み現象を利用したハイブリッドナノ構造の構築プロセスを系統的に検討し、新規三次元ナノマテリアルの創製を試みた。DNA 上に析出させハイブリッド化される無機材料として、パラジウムや白金等の電気導電性だけでなく触媒機能等を有する貴金属を積極的に検討した。また、貴金属だけでなく種々の機能を有する金属酸化物の析出も、本研究グループが発見したペプチド分子によるバイオミネラリゼーションを活用し検討した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,100,000	2,430,000	10,530,000
2007年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2008年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
年度			
年度			
総計	15,700,000	4,710,000	20,410,000

研究分野：ナノ材料

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：金属、セラミックス、DNA、ペプチド、ハイブリッド、ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

近年、生体分子のもつ自己秩序化能を用いたナノ粒子のアドレッシングやパターンニングの基礎研究が世界で行われており、DNA をナノユニットの接合やアセンブリーのテンプレートとした研究が報告されている。さらに近年では、DNA ネットワークテンプレートを用いた二次元アセンブリーも報告されており、化学的還元を利用することにより、銀ナノワイヤーや銀ナノメッシュの作製が、Nature 誌や Science 誌に報告されている。本研究グループも DNA を二次元テンプレートとして活用し、パラジウムナノワイヤーやナノ

メッシュの作製に成功している。

DNA は負電荷を帯びたポリマーであり、その表面に金属イオンを濃縮する性質がある。更に、DNA は通常ひも状だが、金属イオン濃度が増加することによりグロビュール構造と呼ばれる渦上構造を形成する。本研究グループは、この DNA の折り畳み転移を積極的に活用することにより、三次元テンプレートとして利用可能性を見出し、パラジウム - DNA ハイブリッドナノ粒子やナノネックスレスの作製に、ごく最近、世界で初めて成功した。

2. 研究の目的

そこで本基盤研究では、DNA の折り畳み現象を利用したハイブリッドナノ構造の構築プロセスを系統的に検討し、新規三次元ナノ材料の創製を目指した。また、種々の無機ナノ物質とナノ空間及びDNA から構成されるハイブリッド材料の三次元ナノ構造形成機構の体系化を目指した。更に、作製したハイブリッドナノ構造体を、触媒機能、電気特性、空間構造等の観点から検討し、燃料電池電極、センサー、ナノリアクター、ナノ触媒等への応用可能性を追求した。

3. 研究の方法

具体的には、金属イオンの濃度や価数がDNA の構造相転移に与える影響や、DNA 上への無機ナノ粒子の析出条件が、最終的なハイブリッドナノ構造に及ぼす影響等を系統的に検討した(図1)。また、本基盤研究ではDNA 上に析出させハイブリッド化される無機材料として、パラジウムや白金といった電気導電性だけではなく、触媒機能等を有する貴金属を積極的に検討した。更に、貴金属だけでなく種々の機能を有する金属酸化物の析出も、本研究グループが発見したペプチド分子によるバイオミネラル化を活用し検討した。

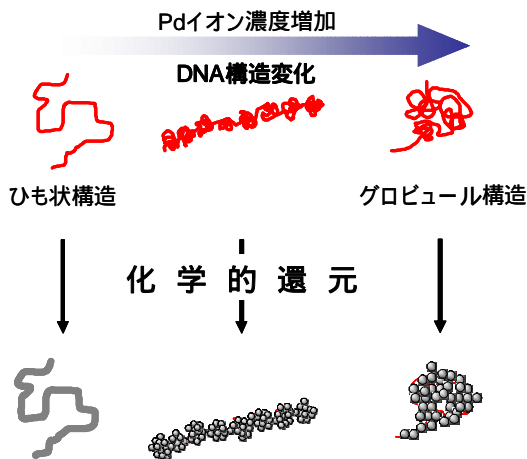


図1 ハイブリッドナノ構造体の形成方法

4. 研究成果

(1) DNA の高次構造制御

DNA のような高分子電解質の場合、カウンターイオンの活量係数が著しく小さくなるため、その表面にカウンターイオンが高濃度に濃縮される。カウンターイオンの濃度が十分ある場合は、DNA 表面の負電荷が中和され静電的反発が無くなる結果、グロビュール構造と呼ばれる渦上構造を形成する。本研究では、DNA 上へ金属イオンを濃縮させて還元・析出しハイブリッドナノ構造体を作製する場合、その基軸となるDNA 高次構造の形態が重要と考えた。そこで、まず初めに、パラジ

ウムイオン濃度変化により、DNA がどのように形態変化をするかを、蛍光顕微鏡技術を中心に追求した。次に、金属イオン種を変化(パラジウム、金、銀、白金、酸化亜鉛およびこれらの混合物)させ、同様の濃度依存性を系統的に検討し、金属イオンの濃度や種類(価数)が、DNA の構造相転移に与える影響を明らかにした(図2)。

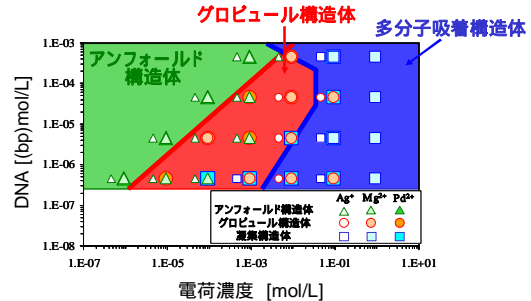


図2 DNA 構造体の状態図

(2) 金属 - DNA ハイブリッドナノ材料の高次構造制御

DNA 上へ濃縮した金属イオンを、還元剤を用いて析出させ、金属 - DNA ハイブリッドナノ構造体を作製した。これまでの本研究グループの研究で、(1)の還元処理前のDNA 高次構造だけでなく、還元条件も最終的に形成されるハイブリッドナノ材料の構造形態に影響を与えることが分かっている。そこで、還元条件(還元剤の種類、濃度、時間)を系統的に変化させ、作製された金属 - DNA ハイブリッドナノ構造体の形態を、電子顕微鏡技術を中心に観察した(図3~6)。またその際、新規ナノサイズ空間の創製可能性を併せて検討した。そして、(1)で得られた還元処理前のDNA 高次構造と(2)で得られる金属 - DNA ハイブリッドナノ構造を比較し、金属 - DNA ハイブリッドナノ材料の構造形成機構を体系化した。

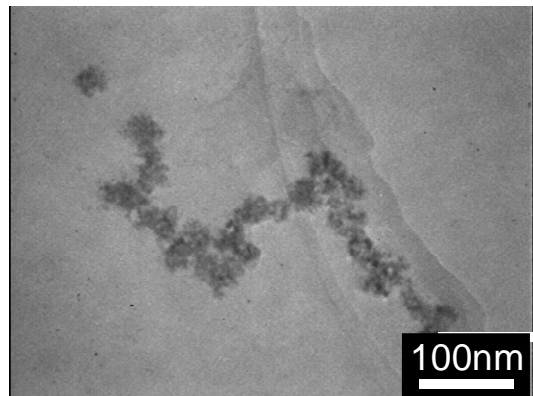


図3 ハイブリッドナノワイヤー

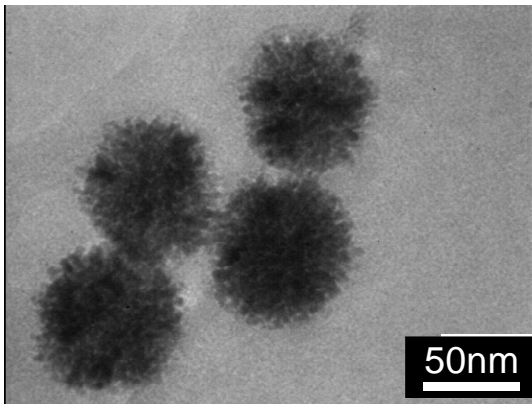


図4 ハイブリッドナノ粒子

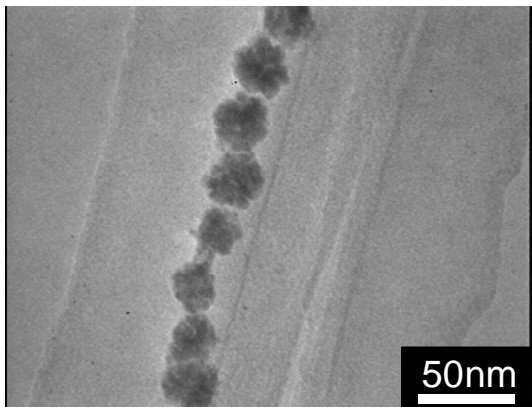


図5 ハイブリッドナノナックレス

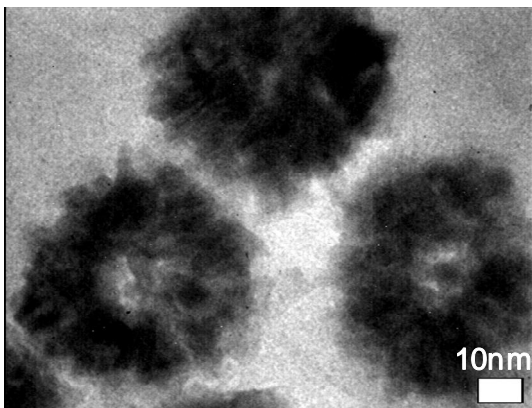


図6 ハイブリッドナノリング

(3) 金属酸化物 - DNA ハイブリッドナノマテリアルの高次構造制御

金属酸化物は、種々の物性（導電性、半導性、絶縁性、誘電性、磁性、蛍光特性等）を有する機能の宝庫である。また、その大きさをナノサイズ化することにより、様々の機能向上や新機能発現が期待できる。そのため、金属酸化物 - DNA ハイブリッドナノマテリアルは、ナノデバイス等の応用の観点から、非常に魅力的な材料である。しかしながら、金属酸化物は金属とは異なり、室温で溶液から粒子を析出することは、これまで一般的に不

可能であった。これに対し、本研究グループは、コンビナトリアル的手法であるファージディスプレイ法を駆使して、金属酸化物を室温で合成するペプチド分子の探索を行ってきた。その結果、多機能セラミックである酸化亜鉛ナノ粒子を、これまで報告されていなかった形態で室温形成できるペプチドを見出すことに成功した（図7）。ここでは、この発見したペプチドによるバイオミネラリゼーションを活用し、DNA 上への酸化亜鉛ナノ粒子の室温析出を試み、酸化亜鉛 - DNA ハイブリッドナノマテリアルを作製した。また、酸化亜鉛の析出条件を系統的に変化させ、ハイブリッドナノマテリアルの高次構造制御を検討した。

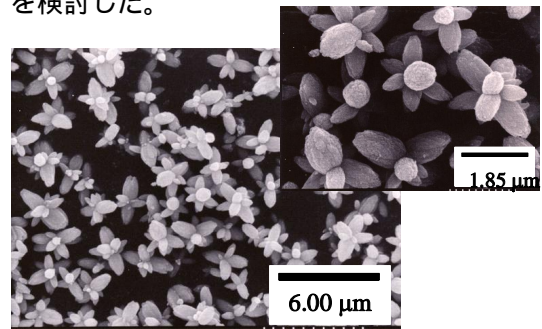


図7 バイオミネラリゼーション合成した酸化亜鉛

(4) ハイブリッドナノマテリアルからのミクロ構造体の作製

テンプレートに使用する DNA の長さや形状（ひも状、Y字状、+字状、これらの混合物）を変化させ、粒子サイズの異なる単分散金属 - DNA ハイブリッドナノ粒子やそれらが連結し構成させるハイブリッドミクロ構造体の作製を試みた。具体的には、ナノナックレス形成機構をベースに、ハイブリッドナノ粒子を三次元的に連結し、ミクロスケールの構造体の作製手法を検討した。このミクロ構造体は、種々の無機ナノ物質とナノ空間および DNA から構成されるハイブリッドマテリアルから組み上げられた集合体である。一般に、ナノマテリアルはそのハンドリングが非常に困難であるが、ここで作製される構造体はそのサイズがミクロスケールなため、この課題をクリアーし、ハイブリッドナノマテリアルの実用化に大きく貢献できる技術である。

(5) ハイブリッドナノマテリアルの機能探索

作製したハイブリッドナノマテリアルを、触媒機能、電気特性、空間構造等の観点から検討し、燃料電池電極、センサー、ナノリアクター、ナノ触媒等への応用可能性を探索した。特に、パラジウム - DNA 及び白金 - DNA ハイブリッドナノ構造体に関しては、固体高分子形燃料電池としての適用の目指し、パラ

ジウム及び白金ナノ粒子のサイズや分散状態、また、ナノからマイクロレベルでの空間サイズやその均一性等を、電極性能の高性能化の観点から評価した。

(6) 高分子電解質の適用検討

高分子電解質は解離基が多く連なった高分子で、水溶液中では電化の連なった高分子と反対符号の電荷をもつカウンターイオンに解離して存在する。そのため、DNA 同様、その表面に金属イオンを濃縮する性質がある、また、DNA のような折り畳み構造変化を示す。そこで本研究では、DNA の代わりに高分子電解質をテンプレートとした、金属 - 高分子ハイブリッドナノマテリアル創製に関する予備検討を実施した。具体的には、高分子電解質材料として、分子量の異なるポリエチレングリコールやポリカルボン酸を取り上げ、(1)及び(2)の研究で実施した結果をベースに、高分子電解質の高次構造制御や高分子 - DNA ハイブリッドナノマテリアルの高次構造制御を検討した(図8)。

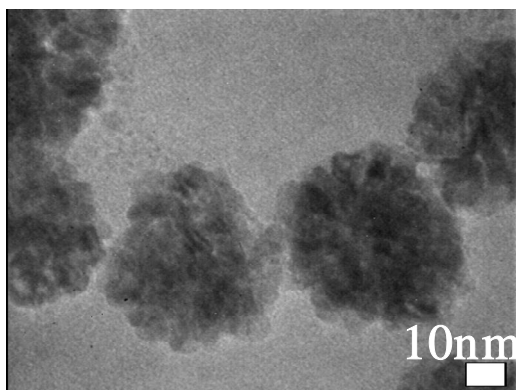


図8 高分子 - DNA ハイブリッドナノ粒子

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計13件)

S. Ohara, Y. Hatakeyama, M. Umetsu, K. Sato, T. Naka, and T. Adschiri, "Palladium-Polyelectrolyte Hybrid Nanoparticles for Hydrogen Sensor in Fuel Cells", Online, *J. Power Sources*, (2008) 査読有.

Y. Hatakeyama, M. Umetsu, M. Minami, S. Ohara, S. Takami, and T. Adschiri, "Temperature Control for the Expansion of Artificial DNA Motif", *J. Mat. Sci.*, **43**, p.2426-2430, (2008) 査読有.

Y. Hatakeyama, M. Umetsu, S. Ohara, F. Kawadai, S. Takami, T. Naka, and T. Adschiri, "Homogenous Spherical

Mosslike Assembly of Pd Nanoparticles by using DNA compaction Application of DNA-Pd Hybrid Materials to Volume-Expansion Hydrogen Switches -", *Adv. Mater.*, **20**, p.1122-1128, (2008) 査読有.

T. Hattori, M. Umetsu, T. Nakanishi, K. Tsumoto, S. Ohara, H. Abe, M. Naito, R. Asano, T. Adschiri, and I. Kumagai, "Grafting of Material-Binding Function into Antibodies -Functionalization by Peptide Grafting-", *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **365**, p.751-757, (2008) 査読有.

S. Takami, T. Sato, T. Mousavand, S. Ohara, M. Umetsu, and T. Adschiri, "Synthesis of Surface-modified Iron Oxide Nanoparticles", *Mater. Lett.*, **61**, p.4769-4772, (2007) 査読有.

D. Rangappa, S. Ohara, T. Naka, A. Kondo, M. Ishii, T. Kobayashi, and T. Adschiri, "Synthesis and Organic Modification of CoAl₂O₄ Nanocrystals under Supercritical Water Conditions", *J. Mater. Chem.*, **17**, p.4426-4429, (2007) 査読有.

T. Mousavand, S. Ohara, M. Umetsu, J. Zhang, T. Naka, and T. Adschiri, "One-Pot Supercritical Hydrothermal Synthesis of Spontaneously Oil-Phase-Dispersed Titanium Oxide Nanoparticles", *J. Nanoparticles Research*, **9**, p.1067-1071, (2007) 査読有.

K. Kaneko, K. Inoke, B. Freitag, A. B. Hungria, P. A. Midgley, T. W. Hansen, J. Zhang, S. Ohara, and T. Adschiri, "Structural and Morphological Characterization of Cerium Oxide Nanocrystals Prepared by Hydrothermal Synthesis", *Nano Lett.*, **7**, p.421-425, (2007) 査読有.

J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama, and T. Adschiri, "Novel Approach to Colloidal Ceria Nanocrystals: Tailor-made Crystal Shape in Supercritical Water", *Adv. Mater.*, **19**, p.203-206, (2007) 査読有.

M. Umetsu, X. Man, K. Okuda, T. Mousavand, S. Ohara, J. Zhang, S. Takami, and T. Adschiri, "Biomass-Assisted Hydrothermal Synthesis of Ceria Nanoparticle -A New Application of Lignin as a Bio-Nanopool -", *Chem. Lett.*, **35**, p.732-733, (2006) 査読有.

T. Togashi, M. Umetsu, H. Tsuchizaki, S. Ohara, T. Naka, and T. Adschiri, " Simultaneous Synthesis and Self-assembly of Cyclic Diphenylalanine at Hydrothermal Condition ", Chem. Lett., **35**, p.636-637, (2006) 査読有.

佐々木隆史, 大原智, 梅津光央, 名嘉節, 阿尻雅文, 鍋田千賀, 市川秀喜, 福森義信, " 超臨界水熱法によるGd中性子捕捉療法用新規無機ナノ粒子の調製 ", 粉体工学会誌, **43**, p.440-444, (2006) 査読有.

T. Mousavand, S. Takami, M. Umetsu, S. Ohara, and T. Adschiri, " Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles ", J. Mat. Sci., **41**, p.1445-1448, (2006) 査読有.

〔学会発表〕(計3件)

S. Ohara, " DNA Templated Fabrication of Metal Nanomaterials ", The IUMRS international Conference in Asia 2008, 2008年12月12日, Nagoya, Japan.

S. Ohara, " Palladium Polymer Hybrid Nanoparticles for Hydrogen Sensors in Fuel Cells ", Fuel Cells Science and Technology 2008, 2008年10月9日, Copenhagen, Denmark.

S. Ohara, " Polymer Electrolyte Templated Fabrication of Metal Nanomaterials ", 32nd International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites, 2008年1月31日, Florida, USA.

〔図書〕(計1件)

大原智, 梅津光央, 名嘉節, 阿尻雅文, " 水素利用技術集成 vol.3 加速する実用化技術開発 ", 株式会社エヌ・ティー・エス, 第2章 2.1, p.539-546, (2007).

〔その他〕

<http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/division/sprc1-aphm.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大原 智 (OHARA SATOSHI)
大阪大学・接合科学研究所・准教授
研究者番号：00396532

(2) 研究分担者

阿尻 雅文 (ADSCHIRI TADAFUMI)
東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：60182995

名嘉 節 (NAKA TAKASHI)
東北大学・多元物質科学研究所・助教授
研究者番号：30344089

梅津 光央 (UMETSU MITSUO)
東北大学・多元物質科学研究所・助手
研究者番号：70333846

佐藤 和好 (SATO KAZUYOSHI)
大阪大学・接合科学研究所・助教
研究者番号：40437299