

平成 22 年 6 月 10 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20710073

研究課題名(和文) DNAプログラム自己組織化の触媒応用に関する研究

研究課題名(英文) Application of DNA self-assembly to nanoparticle-supported catalysts

研究代表者

前田 泰 (MAEDA YASUSHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・研究員

研究者番号：30357983

研究成果の概要(和文)：DNA プログラム自己組織化の微粒子担持触媒への応用を目的として、Au、Ag、Pt 微粒子について粉末担体上での配列制御を行った。Au-Au、Ag-Au、Pt-Au 複合体を作製した結果、異なる微粒子、担体を用いてもほぼ同じ条件・手順を適用できることが明らかになった。このことは、様々な粒子を同じスキームで取り扱えることを意味しており、本手法が触媒構造調整法として有効であることを強く示唆している。

研究成果の概要(英文)：To examine the applicability of DNA-programmed self-assembly to preparation of nanoparticle-supported catalysts, the authors performed the arrangement control of Au, Ag and Pt nanoparticles on powder supports. The Au-Au, Ag-Au and Pt-Au were successfully assembled with the same scheme, indicating that the DNA-programmed self-assembly can be used as a preparation method of novel catalysts with designed nanostructures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：表面科学、ナノ構造制御

科研費の分科・細目：ナノテク・材料(共通基礎研究)

キーワード：自己組織化、DNA、触媒、微粒子、金

1. 研究開始当初の背景

DNA プログラム自己組織化

ボトムアップ型ナノテクノロジーの一つとして DNA プログラム自己組織化が提案されている。これは、複雑なナノ構造を塩基配列によってプログラムするもので、あたかもレゴブロックを組み上げるような配列制御が可能になる(図1)。

DNA プログラム自己組織化の研究は 1990

年代後半から盛んになり、現在ではかなり複雑な構造まで作製できるようになっている。例えば、カリフォルニア工科大 Rothemund は、アメリカ大陸の地図やスマイルマークのような極めて複雑な構造を作製し、DNA プログラム自己組織化がナノ構造制御法として優れていることを強烈に印象づけた。一方、応用面では、バイオ応用、電子デバイス、ナノモータ・アクチュエータ、DNA コンピュ

ーティングなど様々な応用が提案されているが、実用に直結するような物性の測定例はまだ少なく、これからの発展が期待される。

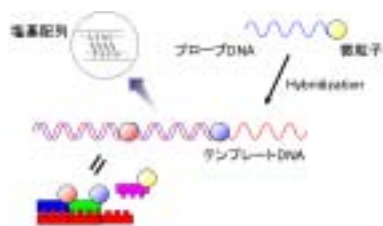


図1 プログラム自己組織化による微粒子配列制御の概念図

触媒への応用

微粒子担持触媒の開発は現時点においてもトライ・アンド・エラーの要素が大きい。その原因の一つは構造制御の不確かさにあり、これが理論的予測に基づく開発を困難にしている。研究代表者は、DNA プログラム自己組織化による微粒子配列制御を行ってきた実績を有するが、DNA プログラム自己組織化は、原理的に担体の構造に制約を受けないので、粉末のような高被表面積担体にも適用できるはずと考え、微粒子担持触媒の構造制御にDNA プログラム自己組織化を適用することを着想した。

特色・独創性及び意義

本研究は、「DNA プログラム自己組織化を粉末担体上での構造制御に適用すること」、「これを触媒調整に応用すること」に特徴と独創性がある。これらは、世界的にも初めての試みになる。また、従来の触媒調整法では、粒子のサイズや密度は制御できても、その配置までも制御することは難しい。DNA プログラム自己組織化によりこうした制御が可能になれば、例えば逐次的反応を効率よく進行させたり、電荷分離・移動を制御したりなど、触媒設計の可能性が飛躍的に広がる。最終的には、半導体におけるフォトリソのような、汎用的触媒開発システムの構築を目指す。これは、特に多元系の触媒開発に有効であり、構造最適化による性能向上だけでなく、添加元素の効率的な配置による貴金属使用量の削減なども期待できる。また、本手法は系統的なスクリーニングを可能にするため、触媒開発の迅速化にも寄与する。さらに、自己組織化は基本的に省エネであるため、大量生産に向いている。従って、燃料電池触媒のような高度な機能を要求される触媒の産業化に対して、より直接的な寄与が期待される。

2. 研究の目的

本研究は、微粒子担持触媒を対象として、

DNA プログラム自己組織化の触媒調整法としての有効性の実証を目的とする。そのために以下の2段階の達成目標を設定した。

(1) 技術の確立

DNA プログラム自己組織化による粉末担体上で金属微粒子の配列制御を行うための技術を確立する。これまでに実績のある Au 系を主な対象として、作製条件と構造との関係を調べ、構造制御技術のノウハウを蓄積する。また、効率化に向けた対策も行う。さらに、他元素の微粒子へ展開し、一般化していく。

(2) 効果の実証

多元系の粒子配列構造を作製し、構造と触媒活性との相関を調べ、触媒調整法としての有効性の実証を目指す。

3. 研究の方法

(1) 技術の確立

Au 微粒子系を対象として、DNA プログラム自己組織化を用いた粉末担体上での微粒子配列制御について、構造制御技術のノウハウを蓄積していく。DNA プログラム自己組織化の触媒応用を考えたときに、Rothemund のような複雑な構造まで作る必要はなく、粒子間距離、配位数、周期、構造全体のサイズなどの構造パラメータが制御出来れば良い。従って、DNA の長さ、Au 微粒子のサイズ、塩濃度などの作製条件について、こうした構造パラメータとの関係を調べる。

プロセス全体について、効率化のための対策も検討する。例えば、現状の酸素プラズマ処理は、一回ずつ手で攪拌するため、40 回処理を行うのに 8 時間程度かかっているのを、これを効率化するメリットは大きい。

Au 系で得られた結果を基に、他元素の微粒子へ展開する。微粒子として Au、Ag、Pt を用いる。材料ごとに作製条件の微調整を行いつつ構造との関係を調べ、手法として一般化していく。

(2) 効果の実証

DNA プログラム自己組織化による構造制御の触媒活性に対する効果を実証するために、構造と触媒活性との関係を調べる。本手法は、特に多元系の構造設計に有効であると考えられるので、二種類の微粒子の組合せにおいて、これを実施する。

4. 研究成果

(1) 試料作製条件

粒径 5, 10, 15nm の Au 微粒子を用いて試料作製条件の検討を行った(なお、ここでは 5nm の Au 微粒子を Au5 のように表記する)。複合体形成の確認は、目視による溶液色の観察、

UV-vis 分光光度計、SEM により行った。

DNA プログラム自己組織化による微粒子配列制御を行うためには、微粒子を DNA で修飾する。このときに使用した DNA を微粒子の表面積あたりの量 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) として示した(表 1)。DNA 量は 0.3-1.0 の範囲であり、これは DNA が垂直に吸着した場合の最大吸着量と同等の量であった。修飾後の微粒子はコロイド溶液として一ヶ月以上安定に分散していた。

微粒子	DNA量 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
Au5	0.3
Au10	0.6
Au15	1.0
Ag20	11.4
Pt3	0.2
AgPVP	0.01
Close packing	0.4

表 1 DNA 修飾に用いる DNA 量

次に複合体形成における塩濃度の影響を調べた。複合体が形成されると UV-vis スペクトル 520nm 付近の Au プラズモンピークが長波長側にシフトし、ピーク高さが減少する(図 2)。図 3 に、塩濃度を変えたときのピーク高さの時間変化を示す。DNA は 30 塩基塩。塩濃度 0.1M では反応はほとんど進行しないが、濃度が上がるに従って反応が進行し、0.74M 以上で反応速度は飽和する。従って、複合化時の塩濃度は 0.74M とした。なお、非相補的 DNA を用いたときは、高塩濃度でも反応は進行しないことから、これが DNA ハイブリダイゼーションによって起こることが確認された。さらに、15 塩基 DNA によっても同様の実験を行ったところ、30 塩基 DNA の場合と同様の傾向がみられた。しかしこの場合、反応がより速やかに進行し、二重鎖の安定性とは逆の傾向であった。これは、微粒子上の DNA 密度などの影響ではないかと思われる。

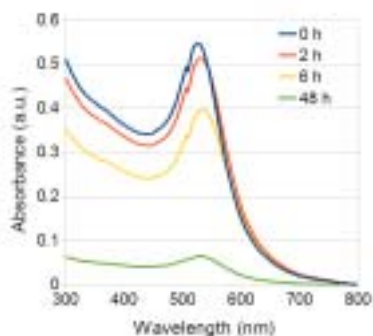


図 2 複合化時の UV-vis スペクトル

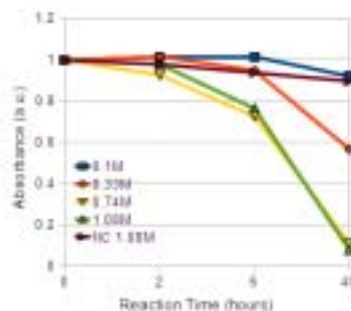


図 3 Au プラズモンピークの時間変化

作製した構造を SEM により確認した。図 4 に直径 $1\mu\text{m}$ のガラスビーズを担体としたときの Au10-Au15 複合体の SEM 像を示す。はじめに設計したとおり Au10 と Au15 が互いに隣り合うように配列しており、こうした粉末担体においても DNA プログラム自己組織化による構造制御が可能であることがわかる。また、微粒子は 3 次的に複合化すると予想されたが、実際には 2 次的な構造が多くみられた。これは、乾燥時の溶媒の表面張力によるものと思われる。さらに、DNA 長さや粒子間隔との関係を測定した。その結果、30 塩基 DNA を用いた方が 15 塩基 DNA を用いた場合よりも粒子間隔が長く、DNA 長により粒子間隔制御が可能であることが明らかになった。

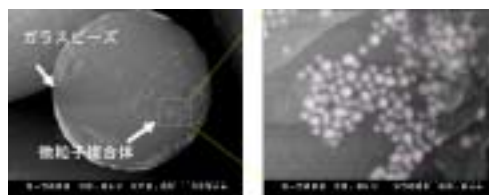


図 4 ガラスビーズ上の Au10-Au15 複合体の SEM 像

(2) 酸素プラズマ処理

作製した触媒は酸素プラズマにより活性化される。これまでに活性化効果が認められたのは、短時間の処理を多数回行う処理であったが、これは非常に手間のかかる作業なので、手順の見直しを行った。はじめに、トータルの処理時間を固定して処理回数を減らした。しかしこの場合は活性化効果が無くなってしまった。その原因としては、1 回あたりの処理時間が長くなることによる昇温の影響や攪拌不足による処理ムラの影響などが考えられる。次に、プラズマ処理装置に回転導入機を取り付け連続処理を行った。プラズマエネルギーや処理時間を調整することにより、触媒活性を回復させることができた。この改良により従来に比べて 10 倍以上作業時間を短縮することが可能になった。

(3) 他元素への適用

まず、Ag、Pt (粒径はそれぞれ 20、3nm)

について DNA 修飾条件を検討した。表 1 にあるように、Pt については Au の場合とほぼ同等の条件で DNA 修飾が可能であった。しかし、Ag については、Au の場合の 10 倍程度の DNA 量と、さらに 2 倍以上の反応時間が必需であった。また、得られた試料の安定性も Au や Pt に比べて低かった。Ag については PVP 保護コロイドの修飾も行った。この場合は DNA 量が少なくても比較的安定な修飾が可能であった。PVP 保護コロイドは無保護コロイドに比べて、高濃度で、市販される金属種も多いことから、多様な複合体を作製することが可能となる。

次にこれらを Au 微粒子と複合化した。図 5 および図 6 に Ag-Au、Pt-Au それぞれの系の UV-vis スペクトルを示す。DNA は 30 塩基、塩濃度は 0.74M。Ag-Au、Pt-Au とともにこの条件で複合体が形成されることがわかる。なお、Au15-Ag20 の場合については、Ag による増感作用により Au のプラズモンピークの増加がみられる。

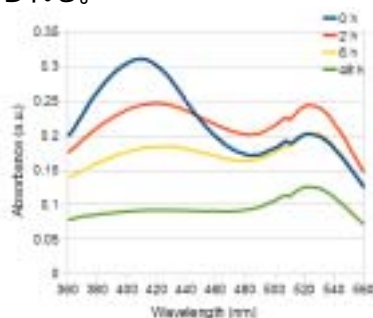


図 5 Ag-Au の UV-vis スペクトル

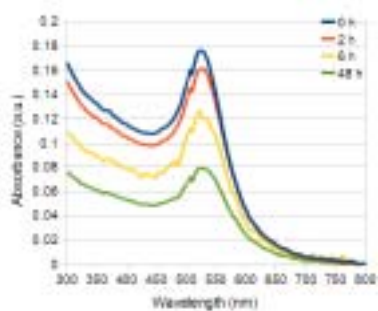


図 6 Pt-Au の UV-vis スペクトル

図 7、8 は複合体の SEM 像を示す。Ag-Au は、直径 20nm の Ag 粒子の周囲に直径 10nm の Au 粒子が配置しており、あらかじめ設計したとおりの構造が得られた。Pt-Au についても、複合体の形成が確認された。ただしこの場合は、Pt 粒子同士が非特異的に凝集していった。

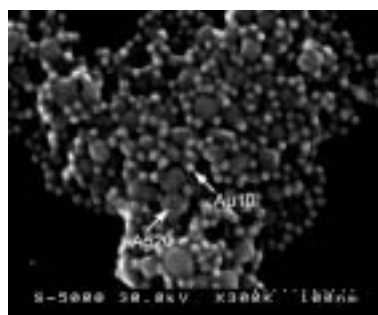


図 7 Ag-Au の SEM 像

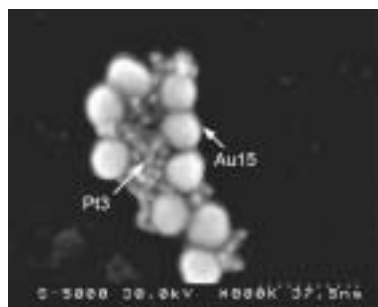


図 8 Pt-Au の SEM 像

以上の結果、DNA 修飾については微粒子の種類によって条件を変える必要があったが、それ以降のプロセスでは同じ条件・手順を適用できることが明らかになった。このことは、様々な粒子を同じスキームで取り扱えることを意味しており、本手法が触媒構造調整法として有効であることを強く示唆している。

(4) 触媒活性測定

Pt-Au 複合体を TiO_2 に担持した触媒について CO 酸化活性を測定した。測定は閉鎖系にて行い、図 9 には反応ガス中の CO の割合を示してある。複合化した Au-Pt (緑)、複合化しない Au-Pt (赤)、Au (濃緑) について比較したところ、複合化した試料の活性は複合化させないものに比べてかなり小さくなった。この結果は、プログラム自己組織化による構造制御が触媒活性に影響を及ぼすことを示唆している。ただし、触媒特性に対しては負の効果であることから、プログラム自己組織化の触媒応用の有効性を示すためには、正の効果を示すような物質・反応系の探索が必要である。

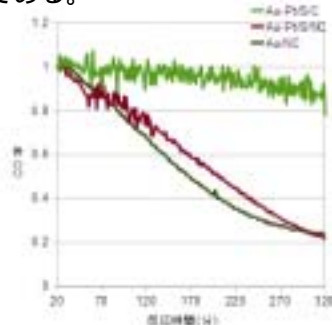


図 9 CO 酸化活性

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)

[学会発表] (計 5 件)

(1)前田泰、DNA プログラム自己組織化の微粒子担持触媒への応用、ナノ学会、2010/5/13、岡崎コンファレンスセンター

(2)前田泰、DNA プログラム自己組織化の微粒子担持触媒への応用、応用物理学会、2010/3/19、東海大学

(3)前田泰、DNA プログラム自己組織化を用いた触媒構造の制御、日本金属学会、2009/9/15、京都大学

(4)前田泰、DNA プログラム自己組織化の微粒子担持触媒への応用、触媒討論会、2008/9/25、名古屋大学

(5)前田泰、DNA 自己組織化の微粒子担持触媒への応用 - 構造制御と活性化処理 - 、ナノ学会、2008/5/7、九州大学

6 . 研究組織

(1)研究代表者

前田 泰 (MAEDA YASUSHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・研究員

研究者番号 : 30357983