

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620161

研究課題名(和文) DNA由来発光性カーボンナノワイヤを用いる広帯域波長光電エネルギー変換

研究課題名(英文) Broadband energy conversion with photoluminescent carbon nanowires originated from DNA

研究代表者

中尾 秀信 (NAKAO, Hidenobu)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・量子ビームユニット・主任研究員

研究者番号：80421395

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：DNAナノファイバの熱分解による発光性カーボンナノワイヤ・アレイの作製方法を開発した。作製されたCNWsの発光は励起波長に依存し、広帯域にわたる発光特性を有していた。さらに銀ナノ粒子が十分に結合されたDNAナノファイバ(金属ナノファイバ)を熱分解する事で、発光増強を示すAgNP-CNWsが得られた。AgNP-CNWsの最大発光増強はAgNPs-CNWsの局在プラズモン共鳴(LPR)波長と励起波長が一致したときに観察された。DNAナノファイバの熱分解より伴われる炭素化の様子がレーザーラマン顕微鏡を用いたSERSイメージングにより明らかにされた。

研究成果の概要(英文)：We report on a facile method for preparing fluorescent carbon nanowires (CNWs) with pyrolysis of highly aligned DNA nanofibers as carbon source. Silver nanoparticles (AgNPs)-doped CNWs were also produced using pyrolysis of DNA nanofibers with well-attached AgNPs, indicating emission enhancement assisted by localized plasmon resonances. Furthermore, surface enhanced Raman scattering (SERS) imaging of AgNPs-doped CNWs revealed the generation of carbonization involved in pyrolysis process of DNA molecules.

研究分野：表面分析

キーワード：DNA 局在プラズモン カーボンナノドット 光電変換

### 1. 研究開始当初の背景

近年、環境やエネルギー問題が深刻化する中、太陽電池、人口光合成など光エネルギーの利用、そして環境負荷の低いプロセスの開発が重要となってきている。高効率化が簡便・安価に達成できる色素増感太陽電池が注目されているが、現在、色素増感太陽電池の光電変換効率には飽和傾向が見られる。一方、半導体ナノ粒子は有機色素にはない新奇な増感機能を示すことが見出され、増感型太陽電池への適用が注目されるようになってきた。しかしながらこれら物質はセレンやカドミウムなどを含む無機半導体ナノ粒子で、毒性の高い成分元素が含まれているために生体適合性や環境安全性の点で問題がある。

### 2. 研究の目的

光エネルギーの利用は 21 世紀が直面する環境、エネルギー問題を解決する一つの方法と考えられる。次世代光電変材料には高効率、低コスト化、高耐久性が求められると同時に、環境に配慮した製造技術も重要である。本研究では DNA ナノファイバを熱処理し、発光特性に優れたカーボンナノワイヤ (CNW) へ変換し、これを広帯域においてエネルギー変換可能な光電変換材料として応用することを目的とする。発光性カーボンナノワイヤの先駆体となる DNA は生体分子であり、毒性は低く環境にやさしい材料である。本研究の発光性カーボンナノワイヤの作製法は特別な機械装置の使用を伴わず、一般的な研究設備を有する施設で実行可能で、きわめて環境負荷の少ない次世代の光電エネルギー変換素子の開発技術となる。

### 3. 研究の方法

本研究で用いた試薬は全て特級であり、水は Milli-Q 水を用いた。DNA 溶液は  $\lambda$ -DNA (Wako Nippon Gene, 450 ng/ $\mu$ L in 10 mM Tris-HCl/1 mM EDTA, pH 8) をバッファー水溶液 (1 mM Tris-HCl/10 mM EDTA/10 mM NaCl, pH 8) 中 4.5 ng/ $\mu$ L に希釈した。

はじめに既報に従い、整列固定化 DNA ナノファイバまたは銀ナノ粒子含有 DNA ナノファイバ (金属ナノファイバ) を PDMS 表面に作製し、その後カバーガラス表面に転写印刷した。カバーガラス (24 x 36 mm, Matsunami Glass) 上への転写印刷は、DNA ナノファイバまたは金属ナノファイバが作製された PDMS シート面をカバーガラスに 30 分間接触させ、その後注意深く取り除いた。DNA ナノファイバと金属ナノファイバの 2 次元パターンの作製は上記操作を同一表面に 2 度繰り返した。DNA ナノファイバまたは金属ナノファイバが固定されたガラス基板をガラスチューブオープン (Shibata) 中で 250 °C、30 分加熱し、CNWs または AgNP-CNWs を得た。

CNWs または AgNP-CNWs の蛍光顕微鏡観察は蛍光顕微鏡 (ECLIPSE 80i, NIKON) に接続したデジタルカメラ (DS-Ri1 digital camera,

NIKON) を用いて撮影した。紫色励起フィルタ (EX: 380-420 nm, DM: 430 nm, BA: 450 nm, NIKON), 青色励起フィルタ (EX: 450-490 nm, DM: 505 nm, BA: 520nm, NIKON) そして緑色励起フィルタ (EX: 510-560 nm, DM: 575 nm, BA: 590 nm, NIKON) を用いて水銀ランプにより試料は励起された。顕微分光スペクトル測定は顕微鏡に接続されたコア直径 50  $\mu$ m の光ファイバを通して分光器 (オーシャン Optik, USB4000) により行った。

AFM 測定は Nanowizard II (JPK Instruments) を用い、タッピングモードで行った。AFM 探針は 42N/m のばね定数を持つオリンパス光学社製 OMCL-AC160TS を用いた。イメージングのためのスキャン速度は主に 0.5Hz で行った。

ラマンイメージングとラマンスペクトルの取得はレーザラマン顕微鏡 (ナノフォトン) を用い、レーザ波長 532nm, 出力 20 mW そして 100 倍の対物レンズを通して測定された。

### 4. 研究成果

蛍光顕微鏡による観察の結果、作製された CNWs は紫色励起 (360-420 nm)、青色励起 (450-490 nm) そして緑色励起 (510-560 nm) においてそれぞれシアン、黄色そして赤色の発光を示した。また観察されたイメージから熱分解後も DNA ナノファイバの配列は保たれていることがわかった。一方、銀ナノ粒子粒子含有カーボンナノワイヤ (AgNP-doped CNWs) は強い局在プラズモン共鳴を示し、ワイヤ上に沿って光場を局在することを示した。この結果、AgNP-doped CNWs は局在プラズモン共鳴周波数域の光吸収効率の増加による発光増強が生じた。AgNP-CNWs の発光強度は CNWs のそれらと比べより強く、青色励起においては約 2 倍そして緑色励起においては約 10 倍であった。この発光増強は AgNP-doped CNWs 内の銀ナノ粒子プラズモンの 1 次元カップリングと同調して、偏光依存する事も分かった。このように金属ナノ粒子を含有させた AgNP-CNWs はプラズモン共鳴を利用する事で長波長域における発光特性を飛躍的に向上させる事ができた。

250 °C 熱処理前後の AgNP-doped CNWs の形態変化を原子間力顕微鏡 (AFM) より観察した。AFM による観察の結果、熱処理によりワイヤの高さおよび幅の減少が認められ、処理前の体積から比べると処理前の約 40% に減少した。これはあらかじめ DNA 分子が含まれていた水分子の脱離および DNA 二重螺旋構造の大きな崩壊を意味する。一方、DNA ナノワイヤ内に内包されている銀ナノ粒子の配列は熱処理後の AgNP-CNWs においても大きな変化は見られず、少なくとも 250 nm 付近ではナノ粒子同士の融解は起こっていないと考えられる。この結果熱処理前の銀ナノ粒子配列は処理後も保たれており、DNA 分子のみ変性する事が分かった。

プラズモン共鳴を利用する事で、AgNP-doped CNWs は CNWs に比べ、緑励起 (510-560 nm) から赤励起 (590-660 nm) において発光増強が観測された。700 nm 以上の近赤外領域での励起発光を試みたが、肉眼および測定可能な感度においては観察されなかった。一方で 2 光子吸収発光と呼ばれる現象がある。2 光子吸収発光は同時に 2 個の光子が吸収されることによって、電子や原子の状態が励起され高いエネルギー準位に励起され発光する現象である。したがってエネルギーの低い光で、高い遷移エネルギーを作り出すことができるため、例えば通常紫外線によって生じるような励起発光を赤外線レーザーによって発生させることもできる。AgNP-doped CNWs は 700-800 nm 付近において最大プラズモン共鳴ピークを持つことから、この波長付近においての 2 光子吸収過程を促進できる可能性を有する。波長可変フェムト秒レーザーを用いて、800-1000 nm 励起における、CNWs および AgNP-doped CNWs の 2 光子励起発光観察を行った。レーザー励起波長 800、900 そして 1000nm において、銀ナノ粒子を含む AgNP-doped CNWs からのみ相対的に強い発光が観察された。プラズモン共鳴を利用する事で、AgNP-doped CNWs の 2 光子吸収発光も促進できる事が分かった。

DNA ナノファイバを 250 で加熱するだけで、広い可視域で発光特性を示すカーボンナノファイバの作製にはじめて成功した。転写印刷技術を用いて、PDMS 上の金属ナノファイバをマイクロ電極パターン上に配置した。これを 250 で熱処理する事で、マイクロ電極ギャップ間に多数配置した AgNP-doped CNWs を得た。現在このデバイスの様々な波長域における光電変換特性を検討している。

## 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 7 件)

T. Kinoshita, T. D. Q. Nguyen, DQ, T. Nishino, H. Nakao, H. Shiigi and T. Nagaoka. Fluorescence Enhancement of Nanoraspberry Hot-spot Source Composed of Gold Nanoparticles and Aniline Oligomers. *Anal. Sci.*, 査読あり, 31, 487-493 (2015).  
DOI: 10.2116/analsci.31.487

中尾秀信, 床波志保, 山本陽二郎, 椎木弘, 武田良彦  
熱分解 DNA ナノファイバのフォトルミネセンス特性  
*表面科学*, 査読あり, 36, 357-362 (2015).  
DOI: 10.1380/jsssj.36.357

Fluorescent carbon nanowires made by pyrolysis of DNA nanofibers and plasmon-assisted emission enhancement of their fluorescence

H. Nakao, S. Tokonami, Y. Yamamoto, H. Shiigi and Y. Takeda  
*Chem. Commun.*, 査読あり, 50, 11887-11890 (2014).  
DOI: 10.1039/c4cc04647a  
Construction of nanoantennas on the bacterial outer membrane  
H. Shiigi, M. Fukuda, T. Tono, K. Takada, T. Okada, L. Q. Dung, Y. Hatsuoka, T. Kinoshita, M. Takai, S. Tokonami, H. Nakao, T. Nishino, Y. Yamamoto and T. Nagaoka  
*Chem Commun.*, 査読あり, 50, 6252-6255 (2014).  
DOI: 10.1039/c4cc01204f  
Enhanced collective optical response of vast numbers of silver nanoparticles assembled on a microbead  
S. Tokonami, K. Nishida, Y. Nishimura, S. Hidaka, Y. Yamamoto, H. Nakao, and T. Iida  
*Res. Chem. Intermed.* 査読あり, 40, 2337-2346 (2014).  
DOI: 10.1021/jp4028244  
DNA-Mediated Anomalous Optical Coupling of Heterogeneous Metallic Nanostructures  
S. Tokonami, K. Nishida, S. Hidaka, Y. Yamamoto, H. Nakao, and T. Iida  
*J. Phys. Chem. C*, 査読あり, 118, 7235-7241 (2014).  
DOI:10.1021/jp501613b  
Three-dimensional microfabrication using local electrophoresis deposition and a laser trapping technique  
T. Takai, H. Nakao and F. Iwata  
*Optics Exp.*, 22, 28109-28117 (2014)  
DOI:10.1364/OE.22.028109

〔学会発表〕(計 7 件)

中尾秀信, 椎木 弘, 武田良彦 : “DNA ナノファイバ・アレイのオンチップ転写印刷” 第 14 回 産官学接着若手フォーラム 2015 年 12 月 18 日 名古屋工業大学(名古屋市)

中尾秀信, 椎木 弘, 徳永明, 関本周, 武田良彦 : “熱分解銀ナノ粒・DNA ナノファイバのフォトルミネセンスの励起波長依存性” 第 35 回表面科学学会講演会 2015 年 12 月 1 日 つくばエポカル(つくば市)

Nakao, H., TOKONAMI S, SHIIGI H, Takeda, Y : “Fluorescence Imaging Spectroscopy of Pyrolytic DNA Nanofibers” NIMS カンファレンス 2015 2015 年 7 月 15 日 つくばエポカル(つくば市)

中尾秀信, 床波志保, 椎木 弘, 武田良彦 : “熱分解 DNA ナノファイバからの発光の顕微分光測定” 平成 27 年度日本分光学会 年次講演会 2015 年 6 月 1

日 東京工業大学(東京)  
中尾秀信, 床波志保, 椎木 弘, 武田良彦: “熱分解 DNA ナノファイバのフォトルミネセンス特性” 第34回表面科学学術講演会 2014年11月7日 くにびきメッセ(松江市)  
中尾秀信, 床波志保, 山本陽二郎, 椎木 弘, 武田良彦: “DNA ナノファイバの熱分解により生成する発光性カーボンナノワイヤ” 日本分析化学会 第63年会 2014年9月19日 広島大学(東広島市)  
Nakao, H, TOKONAMI S, SHIIGI H, Takeda, Y: “One-Dimensional Plasmon Coupling in Metallic Nanofibers Prepared by Evaporation-Induced Self-Assembly with DNA” 13th European Vacuum Conference 2014年9月9日 アペイロ大学(ポルトガル)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)  
取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://samurai.nims.go.jp/NAKAO\\_Hidenobu-e.html](http://samurai.nims.go.jp/NAKAO_Hidenobu-e.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中尾 秀信 (NAKAO, Hidenobu)  
国立研究開発法人物質・材料研究機構 量子ビームユニット・主任研究員  
研究者番号: 80421395