DNA をテンプレートとした金属ナノ構造体の創製

DNA-based Metallic Nanostructures

大原 智

Satoshi Ohara

This review reports a new method for the fabrication of ordered metallic nanostructures such as nanowire, nanogrids and nanoparticles based on the use of DNA templates. DNA has negative charge on phosphate groups, so that the DNA conformation can be attempted to mineralize metals e. g., palladium (Pd) on its atructure at a relatively high concentration of metals. We were successful in the formation of unique Pd nanoparticles by controlling reductive reaction. We showed the utilization of the Pd nanoparticles for the highly-sensitive hydrogen sensor.

Keywords : Nanowire, Nanogrid, Nanoparticle, Palladium, Hydrogen sensor

1. はじめに

従来、製品に新しい機能を求める場合、新材料の創製に頼っていた。しかし、最近のナノテクノロジーの研究開発により、ナノ材料のサイズ、形状、高次構造を制御することで、新たな物性が発現することが分かってきた。そのため、材料開発における構造制御、すなわち、「ファブリケーション」の位置づけが極めて重要となりつつある。20世紀が新物質創製の「合成」の時代であったのに対して、21世紀は材料のサイズ、構造の制御が重要な「ファブリケーション」、「プロセッシング」の時代といえることができる¹⁾。例えば、CdSe等の半導体ナノ粒子のサイズを、オングストロームのオーダーで精密に制御し、量子効果に基

づいて発光色が変わる量子ドット²⁾は、ナノテクノロジーの代表といえる材料である。

高次に構造制御されたナノ材料の作製方法としては、ボトムアップ手法が期待されている。その中で、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2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る金属ナノ構造体の作製が、Nature誌やScience誌に報告されている。本解説では、これらのDNAを活用したフロンティア研究を、我々の最先端の研究成果を含め紹介する。また、作製されたパラジウムナノ構造体の水素センサーへの応用についても述べる。

2. 金属ナノ構造体

2.1 ナノワイヤー

DNAは、アデニン、チミン、グアニン、シトシンの4種類の塩基と、それらを連結するリン酸基から構成されている。DNAは、このリン酸基の解離によりマイナスに帯電しており、Fig. 1に示すように、表面に金属イオンを濃縮する性質がある。Braunらはこの特徴を利用し、リン酸基に銀イオンを配位させた後、化学的還元を起こすことにより、銀ナノワイ

2006年2月7日受付

東北大学多元物質科学研究所

(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1) TEL 022-217-5631

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced

Materials, Tohoku University

(Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan)

< 著者紹介 >

1995年長岡技術科学大学・大学院博士課程修了、同年(財)ファインセラミックスセンター入所。2005年より東北大学・多元物質科学研究所・助手。

専門：材料工学、粉体工学。現在は、超臨界水熱法を駆使したハイブリッドナノ粒子の合成、およびナノ粒子とバイオの融合を目指したナノバイオを研究。

Fig. 1 Scheme of the concentration of a metal ion on DNA

Fig. 2 Palladium nanowire

ヤーを世界で初めて作製した³⁾。その後、同様の原理により、ひも状DNAをテンプレートとして活用し、金⁴⁾、白金⁵⁾、パラジウム^{6, 7)}、銅⁸⁾、コバルト⁹⁾等の金属ナノワイヤーの作製が報告されている。Fig. 2は、筆者らが作製した直径が約100nm、長さが10 μm 程度のパラジウムナノワイヤーである¹⁰⁾。

2.2 ナノグリッド

DNAは自己組織化能をもつ代表的分子であるが、近年、Seemanらによって非常に複雑な幾何学模様をもつDNAナノ構造体の構築が報告された¹¹⁾。その一つに、生体内の遺伝子交換の際に見られるホリデイ連結結合を利用した、約10nmの単位格子が規則配列した網目構造がある。この構造は、設計された塩基配列をもつ8本もしくは6本の1本鎖DNAが、四つのホリデイ連結結合を角にしたナノ単位格子を形成し、さらに末端部分に残している単鎖部分を利用して隣接する他の単位格子と2次元的に結合することにより形成される (Fig. 3)。また、この単位格子を2方向のみに展開した1次元構造体の形成も可能であることを、Maoらは示している¹²⁾。筆者らは、このDNA高次構造体をテンプレートとして活用することにより、Fig. 4に示すような、パラジウムナノグリッド¹⁰⁾の作製や、また、金ナノ粒子のアセンブリー¹³⁾にも成功している。同様のコンセプトのもと、Yanらはより複雑な銀ナノグリッドや銀ナノリボンの作製を報告して

Fig. 3 Scheme of the formation of a DNA plane conformation from the square units

Fig. 4 Palladium nanogrid

いる¹⁴⁾。

2.3 ナノパーティクル

先にも述べたが、DNAは負電荷を帯びたポリマーであり、その表面にカウンターイオンを濃縮する性質がある。さらに、DNAは通常ひも状だが、カウンターイオン濃度が増加することにより、グロビュール構造 (Fig. 5) と呼ばれる独特な渦上構造を形成し、折り畳み構造相転移を示す¹⁵⁾。筆者らは、このDNAのグロビュール化による独特な構造変化を積極的に活用し、パラジウムナノパーティクルやナノネックスレスの作製に、最近、世界で初めて成功した¹⁶⁾。Fig. 6に、 λ -DNAの存在下においてアスコルビン酸還元で作製したパラジウムナノパーティクルの電子顕微鏡写真

Fig. 5 Schematic representation of a DNA compaction

Fig. 6 Palladium nanoparticle

を示す。約 5nm の一次粒子が集合して形成された、約 70nm の単分散性に優れる球状粒子であることが分かる。また、 λ -DNA の存在下において NaBH_4 で還元した場合には、平均粒子径が約 25nm 程度の粒子が繋がったパラジウムナノネックレスが形成できた (Fig. 7)。現在、これらの詳細な構造形成メカニズムを検討中であるが、Fig. 8 に示すように、還元速度の違いが球状、もしくはネックレスといったナノ構造体形成に大きく影響を与えるものと考えている。またごく最近、グローブユル化した DNA をテンプレートとして、銀ナノリングの作製が Zinchenko らにより報告されている¹⁷⁾。

3. 応 用

最後に、金属ナノ構造体の応用例として、筆者らが取り組んでいるパラジウムナノパーティクルを用いた水素センサーについて紹介する。パラジウムは水素雰囲気中にさらすと、室温でも水素を吸蔵して PdH_x という化合物となり、それに伴い電気抵抗増加と体積膨張といった物性変化を引き起こす。そのため、パラジウムは室温作動水素センサーの中核的材料として検討されている。筆者らは、パラジウムを高次にナノ構造制御することにより、水素センサーの高性能化と小型化を実現できると考えている。2. 3 で紹介したパラジウムナノパーティクルを電極間に配置し、水素ガス検

Fig. 7 Palladium nanonecklace

Fig. 8 Scheme of the formation mechanism for nanoparticle and nanonecklace

知に関する予備実験を行ったところ、水素ガスに対して良好な応答速度と感度および安定性が確認できた (Fig. 9)。また、水素を吸蔵することによる体積膨張依存型のユニークな電気応答性¹⁸⁾を示した。従来型センサーの場合は、パラジウム中へ水素が吸蔵される際の電気抵抗の増加現象を利用しているのに対し、本センサーの場合、水素吸蔵時に生じる体積膨張を利用したものである。そのため、電気信号のオン・オフ (1・0) スイッチング機構 (Fig. 10) によるセンシングが原理的に可能であり、従来型と比較して、より高感度のセンサー特性が期待できる。さらに、水素ガスのみに対する優れたガス選択性も期待できる。そのため、超高性能な革新的な小型水素センサーの開発に繋がると期待できる。

4. おわりに

本稿ではまず、DNA をテンプレートとして用いた金属ナノワイヤーやナノグリッド等の 2 次元ナノ構造体の作製を紹介した。さらに、DNA の折り畳み構造相転移を積極的に利用した新しいコンセプトによる、

Fig. 9 Current response of palladium particle sensor to hydrogen/nitrogen mixture

Fig. 10 Proposed mechanism for a new sensor to hydrogen

新規な金属ナノパーティクルやナノネックレス等の創製に関して、最新の研究結果を紹介した。これらの高次構造制御されたナノ構造体は、ガスセンサー以外にも、燃料電池電極、ナノリアクター、ナノ触媒等の様々な応用分野のキー素材として有望である。

〔謝辞〕本研究は東北大学・多元物質科学研究所・

阿尻研究室で行なわれた。阿尻雅文教授、高見誠一助教授、梅津光央助手、および実際に実験を行なった学生の畠山義治氏、川代文彦氏に感謝します。また、本研究の一部は、平成17年度産業技術研究助成事業（NEDO 技術開発機構）の支援の下、実施された。関係各位に感謝します。

References

- 1) Adschiri, T., *Kagaku Kogaku*, **66**, 554 (2002)
- 2) Sutherland, A. J., *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **6**, 365 (2002)
- 3) Braun, E., Y. Eichen, U. Siban and G. Ben-Yoseph: "DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire", *Nature*, **391**, 775 (1998)
- 4) Richter, J.: "Metallization of DNA", *Physica E*, **16**, 157 (2003)
- 5) Ford, W. E., O. Hamack, A. Yasda and J. M. Wessels: "Platinated DNA as precursors to templated chains of metal nanoparticles", *Adv. Mater.*, **13**, 1793 (2001)
- 6) Richter, J., R. Seidel, R. Kirsch, M. Mertig, W. Pompe, J. Plaschke and H. K. Schackert: "Nanoscale palladium metallization of DNA", *Adv. Mater.*, **12**, 507 (2000)
- 7) Dang, Z. and C. Mao: "DNA-templated fabrication of 1D parallel and 2D crossed metallic nanowire arrays", *Nano Lett.*, **3**, 1545 (2003)
- 8) Stoltenberg, R. M. and A. T. Woolley: "DNA-templated nanowire fabrication", *Biomed. Microdevices*, **6**, 105 (2004)
- 9) Gu, Q., C. Cheng and D. T. Haynie: "Cobalt metallization of DNA: toward magnetic nanowires", *Nanotechnology*, **16**, 1358 (2005)
- 10) Hatakeyama, Y., S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka and T. Adschiri, (unpublished work)
- 11) Seeman, N. C.: "DNA nanotechnology: Novel DNA constructions", *Ann. Rev. Biophys. and Biomol. Struct.*, **27**, 225-248 (1998)
- 12) Mao, C., W. Sun and N. C. Seeman: "Designed two-dimensional DNA holliday junction arrays visualized by atomic force microscopy", *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5437 (1999)
- 13) Hatakeyama, Y., M. Minami, S. Ohara, M. Umetsu, S. Takami and T. Adschiri: "Control of designed high-order DNA conformation as a template for nano particle assembly", *Kobunshi Ronbunshu*, **61**, 617-622 (2004)
- 14) Yan, H., S. H. Park, G. Finkelstein, J. H. Reif and T. H. LaBean: "DNA-templated self-assembly of protein arrays and highly conductive nanowires", *Science*, **301**, 1882 (2003)
- 15) Zinchenko, A. A., V. G. Sergeyev, V. A. Kabanov, S. Murata and K. Yoshikawa: "Stereoisomeric discrimination in DNA compaction", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2378 (2004)
- 16) Hatakeyama, Y., M. Umetsu, F. Kawadai, S. Ohara, S. Takami and T. Adschiri: (unpublished work)
- 17) Zinchenko, A. A., K. Yoshikawa and D. Baigl: "DNA-templated silver nanorings", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **17**, 2820 (2005)
- 18) Favier, F., E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter and R. M. Penner: "Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays", *Science*, **293**, 2227 (2001)