# DNAとパラジウムによる ハイブリッドナノ構造体を水素センサーに応用 従来より高速・高感度での水素ガス検知を可能にする

水素エネルギー社会の実現に向け、水素ガスの漏れを高感度・高速で検知できる小型センサーは必要不可欠です。新規開発したパラジウム-DNAハイブリッドナノ構造体を用いたセンサーは、高速(検知に1秒以内)と高検知濃度 (濃度500ppm以上)をともに実現しました。



- 家庭用燃料電池、燃料電池自動車、燃料電池パソコンの実用化および普及に欠かせない水素ガスの漏れ検知が、 高速かつ高感度、さらに室温でできるようになります。
- 本研究で開発したハイブリッドナノ材料や高次構造制御技術が、従来のナノテクノロジーでは実現し得なかった 革新的なナノテクノロジー領域を開拓すると期待できます。

▲DNAにより高次構造制御した パラジウム-DNAハイブリッドナノ構造体

### 競合技術への強み

	応答速度	感度	検知濃度	ガス選択性	耐久性
パラジウム 薄膜型 (室温作動) (従来技術)	△ 数秒 (H2濃度=3%)	△ 電気抵抗 の増加現 象を利用	0.05% (500ppm)	△ 水素以外の ガスも検知	△ 繰り返し による劣 化が課題
メソワイヤー アレイ型 (注1) (室温作動) (競合技術)	1 秒以内 (H2濃度=3%)	<ul><li>○ オン・オフ (体積の増加 現象を利用)</li></ul>	0.5% (5000ppm)	○ 水素のみを 検知	△ 繰り返し による劣 化が課題
パラジウム- DNAハイブ リッドナノ 構造体型 (室温作動) (本技術)	○ 1秒以内 (H2濃度=3%)	○ オン・オフ (体積の増加 現象を利用)	0.05% (500ppm) 今後100ppm の検知感度の実 現を目指す予定。	○ 水素のみを 検知	○ 20回ま で安定 を確認

▲パラジウム室温作動型センサーに係る従来・競合技術と本技術 との比較表

- (注1)電気堆積法により電極間に数十本のバラジウムナノワイヤーを作製し、バラジウム堆積時に偶然できるナノワイヤーの切断部分をセンシング部として利用
- ①応答速度:水素濃度3%の条件下で、1秒以内という実験結果を得ています。
- ②感度:水素ガスに対するナノ構造体の体積変化型の電気応答性を示し、電気信号のオン・オフスイッチング機構による検知が可能なので、より高感度のセンサー特性が期待できます。また、室温での検知が可能です。
- ③検知濃度:500ppmという希薄な濃度での検知が可能です。
- ④ガス選択性:水素以外のガスを吸着しても電流変化が生じないため、ガス選択性に優れます。
- ⑤耐久性:繰り返し特性に優れます。

## ここがポイント

地球環境保全の見地から、水素エネルギーを利用する社会の実現は喫緊の課題となっています。そのためには、水素の製造技術、貯蔵・輸送技術、利用技術と並んで、安全性を確保するための水素検知技術が必要不可欠となります。水素は爆発の危険性が高く、しかも人間の五感では検知できません。にもかかわらず、その漏れを高感度かつ高速で検知できるセンサーは現状では実現されていません。

本研究は、DNAの折り畳み構造相転移を活用し、 新しく作製に成功したパラジウム-DNAハイブリッドナノ構造体を利用して、超高性能室温作動小型 水素センサーを開発するものです。

DNAは表面に金属イオンを濃縮する性質があり、この性質を利用することによって、金、白金、銅、コバルトなどの金属ナノワイヤーを作製できます。DNAは通常ひも状ですが、カウンターイオン(陽イオン)濃度が増すと折り畳み構造相転移を示し、この構造を活用することで、ナノパーティクル、ナノネックレス、ナノリングという構造体の作製

に成功しました。

作製したパラジウム-DNAハイブリッドナノ構造体は、水素ガスに対して良好な応答速度と感度および安定性を持つことが確認できました。また、水素を吸蔵することで体積膨張依存型の電気応答性を持つこと、水素以外のガスは検知に影響しないことなどから、従来型に比べ、より高感度で優れたガス選択性を有する水素センサーを実現することができました。

# Pd 薄膜 Pd-DNAハイブリッドナノ粒子 N2 N2 Metal N2 H2 N2 電気抵抗 → 増加 Time ・感度の向上が課題・抵抗が他のガスの吸着により変化 水素ガスに対してのみ完全スイッチング(ON-OFF)式センシングが可能

▲水素ガスセンシング原理の比較

## ブレイクスルーへの道のり

2003年:ナノバイオという融合領域が注目され始め、共同分担者と相談し、金属とDNAの組み合わせ、すなわちナノハイブリッドによる水素センサーの開発を目標に研究をスタート。無機材料と生化学と、専門分野がまったく異なっていたため、当初は議論がかみ合わず。

2004年:ナノワイヤーの作製にとりかかるが、マリモのように丸い粒子状のものばかりができる。失敗作と思っていたが、当時たまたまDNAの勉強会で読んでいた専門書に丸い粒子状DNAの記述があり、実はこれがDNAの折り畳み構造相転移によるものであることに偶然気づく。このようなDNAの折り畳み構造を利用した金属ナノ構造制御は例がないことを知る。

2005年:マリモ状のハイブリッドナノバーティクルが、水素ガスに対して応答性を示すことを確認。 構造制御により新しい機能を発現できたのは世界初と思い、平成17年度第1回産業技術研究助成に応募し採択される。

2006年: 最終目標をクリアできないことがわかり、方針を大きく転換する。基礎研究を地道に続け、DNAの折り畳み構造相転移に関する状態図を作成した。

2007年: 状態図をもとに、DNAを三次元テンプレートとした金属ナノ構造制御技術を確立、最終目標をほぼ達成できる見通しを得る。東北大学から大阪大学への異動により、新しい連携企業と出会えた。

## ■サクセス・キー

東北大学の助手時代に梅津と出会い、材料工学とバイオ工学という専門分野のまったく異なる研究者間の研究体制を緻密に構築できたことと、可能な限り異分野を含む様々な学会で発表し、異分野の研究者から多数コメントを受け、それを素直に聞き、参考としたことが成功の鍵です。また、東北大学在籍当時の指導教授(阿尻教授)から学んだ「20世紀が新物質創成——合成——の時代で

あったのに対し、21世紀は材料のサイズや構造の制御――ナノプロセシング、ナノファブリケーション――が重要な時代となる」という方向性を受け、常にこれを研究開発遂行上のバックボーンとしたこと。

## ■ネクスト・ストーリー

本研究を応用したパラジウム-ポリマーハイブリッドナノ粒子の作製とそれを用いた水素センサーは特許を取得済みです。今後は実用化に向け、パラジウム-DNAハイブリッドナノ材料のパッケージ・素子化を進めています。その後、水素ボンベストッカーやカートに搭載して実証実験を行います。また、数万円以下での販売という低コスト化を実現する必要があり、従来製品に関するコスト分析に取り組む予定です。また性能としては今後、100ppmの検知感度(現状、500ppm~4%以上)と実用レベルでの耐久性の実現を目指します。

将来的には、DNA三次元テンプレートプロセスをもとにした機能性セラミックスナノ粒子の構造・集積化技術基盤の確立や、ハイブリッドナノ材料のドラッグデリバリーシステム等、医療分野への応用も視野に入れ、研究を進めていきます。



プロジェクトID・研究テーマ名・年度

05A50004c「パラジウム-DNAハイブリッドナノワイヤーを用いた超高性能室温作動小型水素センサー」 (平成17年度第1回公募)

代表研究者・所属機関・所属部署名・役職名

大原智 大阪大学 接合科学研究所 准教授