(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2009-502456
(P2009-502456A)
(43)公表日　平成21年1月29日(2009.1.29)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
B01J 23/42	(2006.01)	B01J 23/42	M	4G169

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 18 頁）

(21)出願番号	特願2008-523124 (P2008-523124)
(86)(22)出願日	平成18年7月29日 (2006.7.29)
(85)翻訳文提出日	平成20年3月18日 (2008.3.18)
(86)国際出願番号	PCT/DE2006/001363
(87)国際公開番号	WO2007/012333
(87)国際公開日	平成19年2月1日 (2007.2.1)
(31)優先権主張番号	102005036684.8
(32)優先日	平成17年7月29日 (2005.7.29)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(71)出願人　508028221
ホーフィンガー・ユルゲン
ドイツ連邦共和国、０１１８７　ドレスデン、ペスティッツァー・ストラーセ、１２
(74)代理人　100069556
弁理士　江崎　光史
(74)代理人　100093919
弁理士　奥村　義道
(74)代理人　100111486
弁理士　鍛冶澤　實
(72)発明者　ホーフィンガー・ユルゲン
ドイツ連邦共和国、０１１８７　ドレスデン、ペスティッツァー・ストラーセ、１２

最終頁に続く

(54)【発明の名称】空間選択的な金属コーティングを有する担体、その製造法ならびにその使用

(57)【要約】
本発明は空間選択的な金属コーティングを有する担体、担体上の金属コーティングの部位に影響を与えられうる、これらの製造法に関する。さらに本発明はかかる担体の、触媒、固体電解質センサーあるいは光学的に透過性の伝導性層への使用に関する。部分的に、表面に金属コーティングを有する生物テンプレートを呈する、本発明に従った空間選択的な金属コーティングを有する担体は、金属コーティングが、担体上への生物テンプレートの堆積後に初めて生ずることによって得ることができる。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
空間選択的な金属コーティングを有する担体であって、表面が部分的に金属コーティングを有する生物テンプレートを呈し、金属コーティングが担体上への生物テンプレートの堆積後に初めて生ずることによって得られる、前記の担体。
【請求項２】
生物テンプレートが表層タンパク質（Ｓ層）であることを特徴とする、請求項１に記載の担体。
【請求項３】
金属コーティングが、金属クラスターおよび／または少なくとも１つの金属層からなることを特徴とする、請求項１または２のいずれか１つに記載の担体。
【請求項４】
金属コーティングが貴金属からなることを特徴とする、請求項１～３のいずれか１つに記載の担体。
【請求項５】
金属クラスターおよび金属層が異なった金属からなることを特徴とする、請求項３または４のいずれか１つに記載の担体。
【請求項６】
担体がAl_2O_3、ケイ素、炭素または固体電解質からなることを特徴とする、請求項１～５のいずれか１つに記載の担体。
【請求項７】
生物テンプレートが担体上に堆積し、引き続いて生物テンプレートが許容する条件下で金属化されるか、または、生物テンプレートが金属塩溶液中で活性化され、その後担体上に堆積し、引き続いて生物テンプレートが許容する条件下で金属化されることを特徴とする、担体上へ金属クラスターを空間選択的に堆積させる方法。
【請求項８】
金属クラスターおよび／または金属層が堆積することを特徴とする、請求項６に記載の方法。
【請求項９】
金属コーティングが、電気を用いない方法で、少なくとも１種の金属塩溶液中で生ずることを特徴とする、請求項７または８のいずれか１つに記載の方法。
【請求項１０】
生物テンプレートの堆積が、堆積に用いられる生物テンプレートを含有する溶液の濃度または流速の変化によって利用されることを特徴とする、請求項７～９のいずれか１つに記載の方法。
【請求項１１】
生物テンプレートのサイズおよびその結合機構が標的堆積に利用されることを特徴とする、請求項７～９のいずれか１つに記載の方法。
【請求項１２】
生物テンプレートの堆積が、電場の設定によって制御されることを特徴とする、請求項７～９のいずれか１つに記載の方法。
【請求項１３】
生物テンプレートがモノマーとして担体上に再結晶化されることを特徴とする、請求項７～１２のいずれか１つに記載の方法。
【請求項１４】
生物テンプレートとして表層タンパク質（Ｓ層）が使用され、貴金属によってコーティングされることを特徴とする、請求項７～９のいずれか１つに記載の方法。
【請求項１５】
請求項１～６のいずれか１つに記載の担体を触媒、固体電解質センサーまたは光学的に透過性な伝導性層に使用する方法。

【請求項１６】
請求項１～６のいずれか１つに記載の担体を少なくとも１つ含む触媒。
【請求項１７】
請求項１～６のいずれか１つに記載の担体を少なくとも１つ含む固体電解質センサー。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は空間選択的な金属コーティングを有する担体（Substrate）、その製造法に関し、この製造法においては担体上の金属コーティングの部位に影響を与えることが可能である。さらに本発明はかかる担体を、触媒、固体電解質センサーあるいは光学的に透過性の伝導性層に使用する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
触媒とは、反応で消費されることなく、特定の反応が起こるための活性化エネルギーを低減し、よって反応速度を増加させる物質を言う。触媒としては、金属塩または金属錯体の還元によって作製されるコロイド金属が公知である。
【０００３】
貴金属触媒の活性に顕著な影響を与えるものとしては一方でサイズ、金属性の活性クラスターの種類ならびに分布があり、他方で、それらの支持体構造内でのアクセシビリティ（Zugaenglichkeit）もある。
【０００４】
Ｓｌｅｙｔｒらによって、特許文献１で、支持体上への分子ないし物質の固定化ならびに蓄積のための方法が特許化されている。支持体はその際、少なくとも１層の、格子定数が１～５０ｎｍで配列されている結晶格子の形態をなす同一のタンパク質含有分子からなる。
【０００５】
特許文献２には、自己組織化された幾何学的高次タンパク質に基づく金属性のナノ構造およびその製造法が記載されている。組織化したタンパク質はその際金属塩または金属錯体によって活性化され、続いて、タンパク質が許容できる条件下において、電気を用いない方式でめっき浴にて金属化され得る。
【０００６】
同様にＳｌｅｙｔｒらによって、特許文献３に、Ｓ層タンパク質を堆積させる方法が記載されており、この方法ではＳ層タンパク質が正味電荷を呈しており、支持体表面の電位を設定することによって、溶液と支持体表面の間に電気化学的な電位差が作られ、この効果によってＳ層タンパク質が溶液から支持体表面へと濃縮される。
【０００７】
貴金属による表面の選択的な被覆には、マイクロエレクトロニクスの分野での応用に関する刊行物が公知である。特許文献４に無電解めっきのための方法が記載されており、この方法では、化学基での担体の前処理によって、金属の選択的な堆積が生じる。
【０００８】
特許文献５はそれに対して、ナノメートル領域で修飾された担体が作製される方法を記載している。この方法は、リソグラフィー技術によって構造化されたフォトレジスト層の深化におけるポリマーコアーシェルシステムのポジショニングに基づく。
【０００９】
文献に記載された全ての技術は、表面上への金属の選択的な堆積を、描画またはポジショニング操作によってポジショニング可能な装置を用いて連続的に達成するか、またはマスク法によって達成する。連続法は、特に小さな構造の製造において非常にゆっくりであり、よって大量に適用する場合はコストが高すぎる。マスク法では既製のパターンが、例えばリソグラフィーマスクを用いてまたはスタンプ技術によって表面上に媒介し得、よって何回も使用することができる。しかし、連続法およびマスク法は、構造化操作について

、表面のアクセサビリティを前提とする。
【００１０】
特許文献６は、支持体に固定された化学的水素化用の触媒として、島状に配置された、触媒活性を有する金属のクラスターで被占されている高次タンパク質の使用を開示しており、その際クラスターで被覆されたタンパク質は変化しない。高次タンパク質はその際、その上に様々な程度の規則性の形態で金属クラスターが堆積する支持体として機能し、すなわち、クラスターの構造化は最善の場合、自己組織化したタンパク質の規則的な構造によって達成される。不完全な被覆によってその下にある担体上への金属クラスターの選択的な堆積に、および所望でない部位への金属堆積の阻止にタンパク質を利用することは開示されていない。
【００１１】
特許文献７は、ＤＮＡ分子上への金属クラスターの選択的なヘテロ成長のための核形成中心（Nukleationszentren）の提供方法を含んでいる。ＤＮＡ分子はその際、水性の溶液中で金属塩および還元剤の存在下で金属化される。その際核形成中心は特に良好なテンプレートして機能し、よってプロセスを適切に進めた場合に、溶液中での金属クラスターの均一な核形成が阻止され得るようになっている。しかしながら、溶液中には同様に成核剤（Nukleationskeime）として想定し得るさらなる支持体材料は存在しない。特に、ＤＮＡ分子は金属化の前に支持体表面上へ堆積されない。従って、堆積の選択性は、均一な核形成の阻止、およびＤＮＡの塩基配列の影響によるＤＮＡ分子の部分的な金属化の可能性と関連している。
【００１２】
触媒的手法の新しい応用、例えば燃料電池技術におけるもの、および日々高まる触媒的手法の効率性に関する課題が、新規触媒支持体の開発を促した。これらは様々な程度で制御された内部マイクロ構造を有しており、よって触媒される気体および液体を、触媒の触媒活性中心と活発に接触させる。しかしながら、その際支持体に堆積した金属クラスターは全てが同程度に活性ではない。同様に、触媒される気体または液体にとって堆積した全てのクラスターが同じように接近し得るものではない。貴金属資源が高価格であること、ならびにその不足が予測されていることから、触媒で使用される貴金属をよりうまく利用することが求められている。
【特許文献１】国際公開第８９／０９４０６号パンフレット
【特許文献２】国際公開第９７／４８８３７号パンフレット
【特許文献３】オーストリア特許第　４１０　８０５　Ｂ明細書
【特許文献４】独国特許出願公表第　６９２　３１　８９３　Ｔ２明細書
【特許文献５】独国特許発明第　１９９　５２　０１８　Ｃ１明細書
【特許文献６】独国特許発明第　１９９　３０　８９３Ｂ４号明細書
【特許文献７】独国特許出願公開第　１０２　２８　０５６　Ａ１明細書
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１３】
従って、本発明の課題は空間選択的な金属コーティングを有する担体、および、担体上への金属コーティングの部位に影響を与えることが可能なこれらの製造法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１４】
この課題は本発明に従って、空間選択的な金属コーティングを有する担体によって解決され、この担体の表面は部分的に金属コーティングを有する生物テンプレートを呈し、そしてこの担体は、金属コーティングが担体上への生物テンプレートの堆積後に初めて生ずることによって得ることができるものである。
【００１５】
金属コーティングは、本発明に従って生物テンプレート上に存在する。

【００１６】
本発明の有利な実施形態においては、生物テンプレートは表層タンパク質（Surface-Layer-Proteine）（Ｓ層）である。
【００１７】
金属コーティングは、金属クラスターおよび／または少なくとも１つの金属層からなり得る。その際金属クラスターおよび金属層は、異なった金属からなり得る。金属としては好ましくは例えばＰｔ、Ｐｄなどの貴金属が使用される。
【００１８】
担体は好ましくはAl_2O_3、ケイ素、炭素または固体電解質よりなる。
【００１９】
この課題は本発明に従って、空間選択的な金属コーティングを有する担体の製造法によって解決され、この方法では、生物テンプレートが担体上に堆積し、引き続いて生物テンプレートが許容する条件下で金属化されるか、または、生物テンプレートが金属塩溶液中で活性化され、その後担体上に堆積し、引き続いて生物テンプレートが許容する条件下で金属化される。
【００２０】
本発明においては、金属コーティングは直接担体上に生じるのではなく、事前に担体にコーティングされる生物テンプレート上に生じる。その際、生物テンプレートのサイズおよび化学的または物理学的特性が選択可能であることから、堆積部位の制御が可能となる。本発明の1つの実施形態においては、生物テンプレートは担体表面上への堆積の前に金属塩溶液中で活性化することができる。これによって担体のコーティング前の段階で、生物テンプレートの核形成中心の有効性を向上させ、担体での金属化プロセスを加速させることができる。その際、活性化は、生物テンプレート懸濁液と金属塩溶液との混合によって、数時間かけて達成される。
【００２１】
生物テンプレートとしては自己組織化生物テンプレート、中でも表層タンパク質（Ｓ層）が好ましい。
【００２２】
多くのバクテリアが、その細胞壁で周期的なタンパク質膜を形成している。これらでは、種依存的な結晶対称性で、高い規則性をもってナノ細孔が配列されている。隣り合う、同じ形態学上の単位間の距離は種によって５～３０ナノメートルである。構造単位が同一のタンパク質または糖タンパク質から作られているため、これらは物理化学的表面特性を空間的に正確に調節する。よってこれらは、人工的な超分子構造の作製に理想的な対象となる。これらには、規則的に配列されたナノメートル大の金属クラスター配列を形成することができる。モノマーの自己組織化能によって、水－空気界面において２次元のタンパク質配列が固体表面上に大面積タンパク質膜として再構成できる。これによって、Ｓ層を用いて、触媒支持体またはセンサーの表面上に金属性のナノ構造を定まった方式で堆積させることができる。
【００２３】
金属としては、好ましくは貴金属を堆積させる。生物テンプレート上に金属クラスターを金属堆積させる方法としては、無電解めっき（stromlose Metallisierung）が好ましい。その際、表面に金属錯体が結合し、引き続くプロセスによって金属へと還元され、金属クラスターが形成する。
【００２４】
本発明によれば、まず生物テンプレートが担体上、例えば触媒に適した担体上に堆積する。担体上への直接的な堆積に比して、生物テンプレート上への金属堆積はエネルギー的に有利であるため、生物テンプレートはその表面への好ましい貴金属クラスターの堆積の核として機能する。触媒にとって好ましい部位への膜の選択的な堆積によって、好適なプロセスの進行の下で、専ら、触媒活性を有する貴金属クラスターが、担体上へ所望の触媒反応に最適な形態で堆積する。

【００２５】
さらに別の実施形態においては、金属塩溶液において金属錯体が膜様構造に結合する。担体上の所望の部位への、制御された堆積の後に、金属錯体を好適なプロセスによって金属クラスターへと還元させる。
【００２６】
メソまたはナノ細孔を有する担体表面への生物テンプレートの堆積においては、生物テンプレートのサイズおよび構造に基づいて堆積を制御することが可能であり、それによって、後続の金属コーティングにおいて、触媒にアクセス可能でありかつ有効である中心が提供される。多孔性の担体のかなり深くまで貴金属錯体が拡散によって侵入すること、ならびに貴金属クラスターが堆積することは、触媒される気体または液体にとってアクセシビリティが低いため有利ではない。生物テンプレート上への選択的な金属堆積は、効果的でない金属クラスターの生成を防ぎ、よって、高価な貴金属資源の制御されない損失を防ぐ。
【００２７】
別の好ましい実施形態においては、生物テンプレートはその核形成剤（Keimbildner）としての特性ならびにその幾何学的な形態に応じて規則的なナノ構造を有しており、これによって金属クラスターの堆積プロセスにおいて、狭いサイズ分布での均一かつ密な配置が促進される。
【００２８】
本発明においては、表面の被覆に生物テンプレートが用いられる。これまでに知られている構造化法とは対照的に、選択的な堆積にはさらなる技術を用いることができる。
・溶液中での、表面上への生物テンプレートの吸着への影響によって、局所的に異なった流体力学的条件により選択的な被覆が生じ得る。よって、内部表面を有する複雑な支持体構造中の灌流において、流れが触れた領域から異なった強さで選択的なコーティングが生じ得る。溶液中の対応する生物分子の濃度が低い場合には、灌流速度を高めること、および／または、灌流をより長くすることによって、灌流の強力な領域で、生物テンプレートを用いた表面の完全な被覆が達成される。同時に、流れの弱い領域では溶液から得られる生物分子が顕著に少なくなり、従って、堆積ははるかに少ない程度で生ずる。通常の槽コーティングでは、乾燥の際に、ちょうど弱い流れの領域でコーティング溶液がよく保持されるために、対照的な効果が観察される。
・生物テンプレートまたはその凝集体のサイズによって、コーティングしようとする表面の細孔への侵入が阻害され得る。この場合に、生物テンプレートは表面上または特定のサイズ以上の細孔にのみ選択的に堆積する。生物分子は画定された構造を有し、よって画定されたサイズを有する。さらに、生物分子のサイズは凝集物の生成によって制御され得る。その際、再び画定されたサイズを得るために、関与する生物分子の数を制御することが可能である。
・選択的な堆積に関して材料表面上の化学的および／または物理学的特性を変化させるために、生物テンプレートの特異的な結合機構を用いることができる。金属クラスターの直接的な堆積は、これに対してはるかに非特異的である。
・生物テンプレートの堆積は、電場によって制御することができる。この効果は、生物テンプレートによる表面の選択的なコーティングを目的としても用いることができる。金属クラスターとは異なり、生物分子では異なった表面電荷を用いることが可能であり、この場合には、好ましい担体表面の領域上への堆積を達成するために互いに反対の電荷が呈されており、静電引力が生じる。同様に、同じ符号によって、担体表面上の電荷が堆積を阻害することもある。表面電荷の可変性は、例えば帯電した表面の幾何学的な構造化によって非常に容易に達成できる。その際、電荷は、局所的な角および縁に集中する。
【００２９】
還元による金属を用いた表面の化学的コーティングでは通常、クラスターの形成がコーティングされる担体だけでなく溶液（均一な核形成）中でも起こる。表面の適切な前処理および対応するプロセスの実施によって、均一な核形成を大幅に抑制できることは公知で

ある。この場合、金属クラスターの形成は表面のみで起こり、様々な程度の均一性で被覆が生じる。本発明の生物テンプレートを用いた表面の選択的コーティングでは、溶液中の均一な核形成を阻止できるだけではなく、隣接し、生物テンプレートを呈しない領域の金属クラスターによるコーティングをも防ぐことができる。こうして初めて、生物テンプレートを用いた表面の選択的コーティングが、金属クラスターまたは層による選択的コーティングを媒介する。

【００３０】

この効果は従来の触媒用担体では生じないもので、期待し得ないものであった。

【００３１】

本発明の顕著な特徴は、応用上必要とされない、または応用上不利となる部位への金属の堆積を回避することにある。この例としては、触媒反応に関与しない貴金属の堆積が大きなコストファクターとなってしまう貴金属触媒、および層の構造化によって初めてセンサー機能が生じるセンサー表面が挙げられる。

【００３２】

生物テンプレート上には、金属クラスターおよび／または金属層のいずれを堆積させても良い。金属クラスターおよび金属コーティングは、異なった金属からなり得る。例えばプラチナ、パラジウムなどの貴金属が好ましい。

【００３３】

その際、金属クラスターの堆積はコーティングにおいて常に最初のステップである。連続的なクラスター堆積がまず、クラスター間の接触数を大きく増加させ、その結果として最終的に閉鎖された層が生じる。完全な伝導性が達成された後は、電気化学的なコーティング方法によってプロセスを続けることもできる。最初のステップで堆積したクラスターが十分な貴金属からなる場合は、さらなるコーティングを他の金属、例えばニッケル、コバルトまたは銅などを用いて続けることができる。これには、従来技術による無電解めっき法が使用される。

【００３４】

本方法に使用する担体としては、Al_2O_3、ケイ素、炭素、固体電解質または透過性の導電性層から選択される担体が使用される。

【００３５】

本発明には、本発明の担体を触媒、固定電解質センサーまたは光透過性、導電性層に使用する方法も含まれる。

【００３６】

不均一系触媒は支持体からなり、この支持体の中を触媒される気体または液体が通る。支持体は触媒活性を有する材料からなるか、または貴金属触媒の場合は、触媒活性を有する貴金属の粒子によってコーティングされている。閉鎖された金属のコーティングとは異なり、典型的には１～５０ｎｍの範囲の微細なクラスターの堆積は、同様な貴金属体積を使用した場合に表面積がより大きくなるという利点を有する。表面積をさらに大きくするためには、通常、大抵は粒状の形態であり、元々の支持体上にコーティングとして堆積されている中間支持体上に、金属クラスターを堆積させる。この中間支持体は大きな内部表面積を有する（例えばガンマアルミニウム酸化物または活性炭）。従って、この上に、元々の支持体表面上と比べて非常に多くの貴金属粒子が堆積することができ、よって触媒活性が向上する。しかし、金属塩溶液は、比較的制御されずに中間支持体の細孔構造へ侵入する。しかし、これらの材料の全空孔量のうち高い割合は、非常に小さな空孔である。よって、このような使用においては、高い流れ抵抗のために、触媒される気体または液体の曝露が難しくなるか、または全く不可能となる。本発明における生物テンプレートの使用により、このような場合に、テンプレートサイズに基づいた堆積部位の選択が可能とあんる。従って、引き続いておこる金属クラスターの生物学的構造体上への堆積は、触媒活性を同じに保ちながら、高価な貴金属資源の制御されない損失を防ぐものである。

【００３７】

本発明のコーティングによって、担体表面に高い割合で三相界面（金属コーティング／

担体－気相／液相）が提供される。かかる担体は固体電解質センサーに適する。

【００３８】

本発明の担体はまた、光透過性の導電性層、例えばディスプレイにも適する。光透過性で導電性の担体上に生物テンプレートが堆積し、その後これが金属化される。ディスプレイの組み立てには、電荷を放電できる層が必要とされる。しかしながら、これらの層はその本質から、その光学的機能を損なわないように同時に高い光透過性を有していなければならない。同様に、導電性を有さない担体のコーティングに使用する方法も数多く存在し、この場合は静電気の帯電を回避することが有利である。しかし、同様に、外観は変化しないことが望ましい。

【００３９】

添付した図面を参照して、本発明の実施形態をより詳しく記載する。

【実施例】

【００４０】

実施例１

生物テンプレート（バチルススパリカス（Ｂａｃｉｌｌｕｓ　ｓｐｈａｅｒｉｃｕｓ）ＮＣＴＣ　９６０２から得たＳ層パッチ）を用いた制御されたコーティングによる、金属クラスターでの表面の標的被覆

Ｓ層の調製は「Engelhard H.; Saxton, W.; Baumeister, W., "Three-dimensional structure of tetragonal surface layer of Sporosarcina urea", J. Bacteriol. 168 (1), 309, 1986」に準じた。単離および精製したＳ層の、４℃下での保存用標準バッファーは３ｍＭ　ＮａＮ$_3$および１ｍＭ　ＭｇＣｌ$_2$を添加した５０ｍＭ　ＴＲＩＳ／ＨＣｌ溶液からなる。

【００４１】

この後の全ての実験操作に用いたＳ層溶液の標準濃度は１０ｍｇ／ｍｌである。

【００４２】

少なくとも２４時間前に調製した３ｍＭ　Ｋ$_2$ＰｔＣｌ$_4$溶液を、計算結果に準じて、タンパク質の金属クラスターでの被覆のために、１３μｌのタンパク質溶液と混合した。遮光下で２４時間、Ｓ層溶液と金属錯体溶液との間で相互作用させる。このインキュベーション時間後には既に、クラスター形成に必要な数の金属錯体がテンプレートに結合している。担体としてＡｌ$_2$Ｏ$_3$粒子を添加し、活性化された生物分子が担体に堆積するように再び２４時間の吸着時間をおいた後、担体材料を溶液から除き、多数の洗浄ステップを実施した。引き続いて、コーティングされた担体の還元剤としてヒドラジンを添加することによって、結合した金属錯体が貴金属クラスターへと還元される。

【００４３】

このようにして製造し、特に触媒活性を有する材料を、解析ならびに観察のために伝導性のフイルム上に置き、走査型電子顕微鏡によって観察した。図１はこのようにして作製したサンプルの電子顕微鏡写真を示している。生物材料を有する領域への金属クラスターの排他的な堆積が、はっきりと見て取れる。従って、この例は、担体上への金属クラスターの選択的な堆積が可能であることを証明している。従来技術による化学的な金属コーティングをさらに用いれば、得たクラスターを閉鎖された金属層へと移行させることができる。従って、このようにして作製した表面は、三相界面（金属コーティング－担体－気相、または金属コーティング－担体－液相）において、導電性の特性を高い割合で同時に有する。このようにして作製した担体は特に高い感度を有する固体電解質センサーとして使用することができる。

【００４４】

実施例２

実施例１に記載したような、生物テンプレートを用いた制御されたコーティングによる、金属クラスターでの表面の標的被覆であるが、それぞれの担体へのタンパク質モノマーの再結晶化によるもの

標準的に使用されるＳ層溶液を凍結乾燥し、続いて０．８Ｍ　ＴＲＩＳで緩衝した塩酸

グアニジン溶液に懸濁することによって、タンパク質溶液の最終濃度が１０ｍｇ／ｍｌとなるようにした。３０分の試薬間の相互作用時間の後、溶液を用意した透析チューブ（ヴィスキング（ＶＩＳＫＩＮＧ）社、タイプ２７／３２）または透析セルに移し、水、および引き続いて$MgCl_2$を含有しない標準緩衝液に対して透析する。このステップの後に透析チューブに存在する溶液を好適な反応容器に移し、４℃、２０，０００ｇで１０分間遠心分離に付す。このステップの後に生じたペレットは廃棄し、上精のモノマー溶液を、この後の操作に使用した（モノマー溶液はこれまでの知見によれば、およそ５日間保存可能である。その後は自己組織化生成物が生じる）。

【００４５】

新たに作製したモノマー溶液を$MgCl_2$の添加の下（最終濃度１ｍＭ）、直接Ｓｉ担体に再結晶化させる。３０℃および非常に高い湿度の下で、タンパク質モノマーは２４時間以内に、Ｓｉ担体に単層で再結晶化した。多数の洗浄ステップの後、機能化されたＳｉ担体を、引き続いて実施例１と同様に金属クラスターで被覆するために、金属錯体溶液に曝露した。

【００４６】

Ｓ層パッチの堆積に比して、タンパク質モノマーをＳｉ担体へ直接再結晶化させることの利点は、タンパク質が単層で形成すること、およびこれに関連して生物材料の使用が少量であること、にある。生物テンプレートで被覆された表面の割合は、溶液の外部パラメータ（例えば温度、ｐＨ値）によって影響を受けうる。このようにして作製された担体は、実施例１と同様に固体電解質センサーの三相界面に適する。

【００４７】

実施例３

塩化物ならびにヒドラジンの使用を伴わない、生物テンプレート（バチルススパリカス（Ｂａｃｉｌｌｕｓ　ｓｐｈａｅｒｉｃｕｓ）ＮＣＴＣ　９６０２から得たＳ層パッチ）を用いた制御されたコーティングによる、排ガス触媒として有効な表面の貴金属クラスターでの標的被覆

Ｓ層の調製は「Engelhard H.; Saxton, W.; Baumeister, W., "Three-dimensional structure of tetragonal surface layer of Sporosarcina urea", J. Bacteriol. 168 (1), 309, 1986」に準じた。単離および精製を行ったＳ層の保存用（４℃下）の標準バッファーは３ｍＭ　NaN_3および１ｍＭ　$MgCl_2$を添加した５０ｍＭ　ＴＲＩＳ／ＨＣｌ溶液からなる。

【００４８】

この後の全ての実験操作に用いたＳ層溶液の標準濃度は１０ｍｇ／ｌである。

【００４９】

酸化アルミニウム粒子（各１００ｍｇ）を活性化したＳ層溶液８２５μｌと混合し、２４時間相互作用させた。この後２回蒸留水で洗浄した。

【００５０】

Ｓ層で被覆された粒子は、今度は１０．８３ｍｌ　$Pt(NO_3)_2$溶液を加えて混合し、遮光下で７２時間、室温でインキュベーションを行った。この間に、クラスター形成に必要なＰｔ－錯体のＳ層タンパク質への結合が生じる。

【００５１】

余分量を廃棄し、粒子をさらに２回蒸留水で洗浄した。

【００５２】

酸化アルミニウム粒子への$NaBH_4$　２．４ｍｌの添加によって、引き続く金属プラチナへの還元が誘導される。還元の完了を示す指標としては、気体の発生を観察することができる。これは、通常３０～６０分後に完了する。

【００５３】

新たに、余分量を廃棄する。その後各々蒸留水１０ｍｌでの洗浄ステップを２回行い、調製物を４０℃で乾燥させた。

【００５４】

Ｐｔクラスター堆積の視覚的な解析には、走査型電子顕微鏡による観察が適している。触媒活性の評価には、生物テンプレートを使用しなかった以外は同じ方法を用いた対照調製物を使用する。図２は、触媒活性の評価のためのＤＳＣ測定（示差熱分析）の結果を示している。生物テンプレートを使用した触媒は同程度の触媒効果（対照触媒に対し、開始温度の増加は１０℃のみ）を示している。含有プラチナの定量は、これに対し、顕著な節約（プラチナ含有率が１．１％から０．２４％にまで低減）を示している。生物テンプレート使用下において、濃度を変えたプラチナ溶液を用いて行った再実験では、触媒活性ならびに触媒に含有されるプラチナ量はいずれも、プロセスで使用したプラチナ濃度に依存しないことが示された。これは、堆積したプラチナの量が、生物テンプレートによってのみ決定され、生物テンプレートによってのみ制御されていることを明確に示している（図３）。

【図面の簡単な説明】

【００５５】

【図１】実施例１における担体のＲＥＭ写真。

【図２】ＤＳＣダイアグラム

【図３】ＤＳＣダイアグラム

【図１】

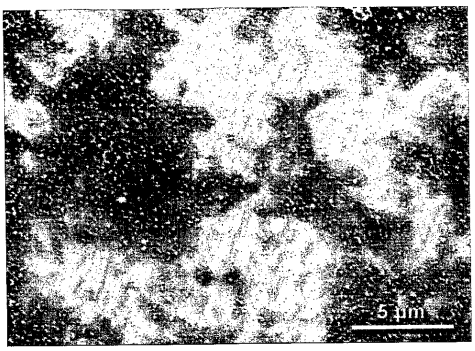
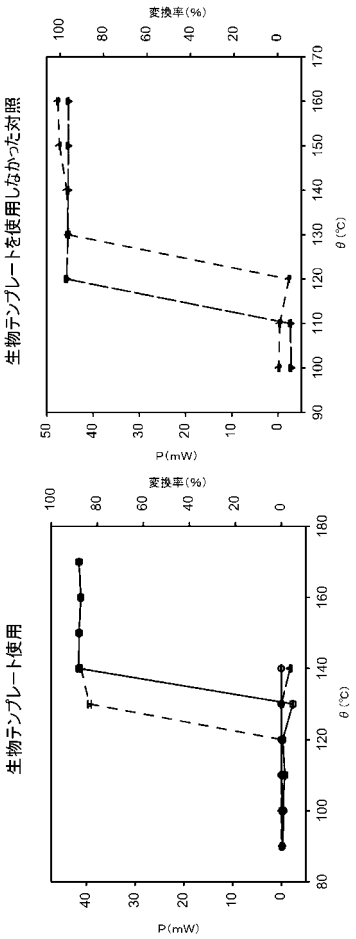
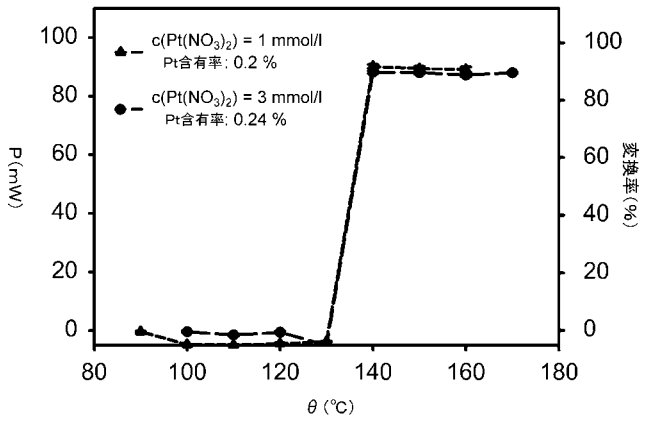


Fig. 1

【図２】



【図３】


c(Pt(NO3)2) = 1 mmol/l
Pt含有率: 0.2 %
c(Pt(NO3)2) = 3 mmol/l
Pt含有率: 0.24 %
P (mW)
変換率 (%)
θ (℃)
100
80
60
40
20
0
80
100
120
140
160
180

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2006/001363

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C18/31 C23C18/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 89/09406 A (SLEYTR UWE B [AT]; SARA MARGIT [AT]) 5 October 1989 (1989-10-05) cited in the application Ansprüche 12-14,19; Seite 12, Zeilen 13-14; Seite 5, Zeilen 25-27.	1-17
X	EP 0 510 711 A2 (CALVERT JEFFREY M [US]; DRESSICK WALTER J [US]; CALABRESE GARY S [US];) 28 October 1992 (1992-10-28) cited in the application Ansprüche; Seite 5, Zeilen 6-45.	1-17

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 April 2007	23/04/2007

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Ramos Flores, Cruz

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2006/001363

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	POMPE W ET AL: "FORMATION OF METALLIC NANOSTRUCTURES ON BIOMOLECULAR TEMPLATES ERZEUGUNG METALLISCHER NANOSTRUKTUREN AUF BIOMOLEKULAREN TEMPLATEN" ZEITSCHRIFT FUR METALLKUNDE, CARL HANSER, MUNICH, DE, vol. 90, no. 12, 1999, pages 1085-1091, XP000992857 ISSN: 0044-3093 Seite 1089, Abb. 5	1-17
X	EP 1 209 695 A1 (SONY INT EUROP GMBH [DE]) 29 May 2002 (2002-05-29) Ansprüche 2,12,14-16; Beispiel 4.	1-17
X	EP 1 283 526 A1 (SONY INT EUROP GMBH [DE]) 12 February 2003 (2003-02-12) Ansprüche; Beispiele 1-3.	1-17
X	EP 1 215 199 A (SONY INT EUROP GMBH [DE]) 19 June 2002 (2002-06-19) Ansprüche; Beispiele.	1-17

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2006)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/DE2006/001363

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8909406 A	05-10-1989	AT 123339 T	15-06-1995
		AU 634960 B2	11-03-1993
		AU 3435789 A	16-10-1989
		DE 58909265 D1	06-07-1995
		EP 0362339 A1	11-04-1990
		JP 2504282 T	06-12-1990
		JP 2708590 B2	04-02-1998
EP 0510711 A2	28-10-1992	DE 69231893 D1	02-08-2001
		DE 69231893 T2	28-03-2002
		JP 5202483 A	10-08-1993
		US 6348240 B1	19-02-2002
EP 1209695 A1	29-05-2002	CN 1356336 A	03-07-2002
		DE 60014678 D1	11-11-2004
		DE 60014678 T2	13-10-2005
		JP 2002371094 A	26-12-2002
		KR 20020040650 A	30-05-2002
		US 2002065242 A1	30-05-2002
EP 1283526 A1	12-02-2003	CN 1402363 A	12-03-2003
		DE 60106425 D1	18-11-2004
		DE 60106425 T2	17-02-2005
		JP 2003133541 A	09-05-2003
		KR 20030011721 A	11-02-2003
		US 2003027195 A1	06-02-2003
EP 1215199 A	19-06-2002	CN 1357536 A	10-07-2002
		JP 2003026643 A	29-01-2003
		US 2002072069 A1	13-06-2002
		US 2006246482 A1	02-11-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2006/001363

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C23C18/31 C23C18/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C23C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 89/09406 A (SLEYTR UWE B [AT]; SARA MARGIT [AT]) 5. Oktober 1989 (1989-10-05) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 12-14,19; Seite 12, Zeilen 13-14; Seite 5, Zeilen 25-27.	1-17
X	EP 0 510 711 A2 (CALVERT JEFFREY M [US]; DRESSICK WALTER J [US]; CALABRESE GARY S [US];) 28. Oktober 1992 (1992-10-28) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Seite 5, Zeilen 6-45.	1-17

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
11. April 2007	23/04/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Ramos Flores, Cruz

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2006/001363

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	POMPE W ET AL: "FORMATION OF METALLIC NANOSTRUCTURES ON BIOMOLECULAR TEMPLATES ERZEUGUNG METALLISCHER NANOSTRUKTUREN AUF BIOMOLEKULAREN TEMPLATEN" ZEITSCHRIFT FUR METALLKUNDE, CARL HANSER, MUNICH, DE, Bd. 90, Nr. 12, 1999, Seiten 1085-1091, XP000992857 ISSN: 0044-3093 Seite 1089, Abb. 5	1-17
X	EP 1 209 695 A1 (SONY INT EUROP GMBH [DE]) 29. Mai 2002 (2002-05-29) Ansprüche 2,12,14-16; Beispiel 4.	1-17
X	EP 1 283 526 A1 (SONY INT EUROP GMBH [DE]) 12. Februar 2003 (2003-02-12) Ansprüche; Beispiele 1-3.	1-17
X	EP 1 215 199 A (SONY INT EUROP GMBH [DE]) 19. Juni 2002 (2002-06-19) Ansprüche; Beispiele.	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2006/001363

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 8909406	A	05-10-1989	AT	123339 T	15-06-1995
			AU	634960 B2	11-03-1993
			AU	3435789 A	16-10-1989
			DE	58909265 D1	06-07-1995
			EP	0362339 A1	11-04-1990
			JP	2504282 T	06-12-1990
			JP	2708590 B2	04-02-1998
EP 0510711	A2	28-10-1992	DE	69231893 D1	02-08-2001
			DE	69231893 T2	28-03-2002
			JP	5202483 A	10-08-1993
			US	6348240 B1	19-02-2002
EP 1209695	A1	29-05-2002	CN	1356336 A	03-07-2002
			DE	60014678 D1	11-11-2004
			DE	60014678 T2	13-10-2005
			JP	2002371094 A	26-12-2002
			KR	20020040650 A	30-05-2002
			US	2002065242 A1	30-05-2002
EP 1283526	A1	12-02-2003	CN	1402363 A	12-03-2003
			DE	60106425 D1	18-11-2004
			DE	60106425 T2	17-02-2005
			JP	2003133541 A	09-05-2003
			KR	20030011721 A	11-02-2003
			US	2003027195 A1	06-02-2003
EP 1215199	A	19-06-2002	CN	1357536 A	10-07-2002
			JP	2003026643 A	29-01-2003
			US	2002072069 A1	13-06-2002
			US	2006246482 A1	02-11-2006

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ポンペ・ヴォルフガング
ドイツ連邦共和国、０１７３７ ハルタ、ブーヘンヴェーク、１５
(72)発明者 メルティク・ミヒャエル
ドイツ連邦共和国、０１１６９ ドレスデン、アルトヴェルフニッツ、６
(72)発明者 キルヒナー・アレクサンデル
ドイツ連邦共和国、０２９０６ ニースキィ、モースヴェーク
(72)発明者 シュライバー・ニーナ
ドイツ連邦共和国、０１１８９ ドレスデン、ドルフハイナー・ストラーセ、３６／１０１
(72)発明者 ブリューアー・アンヤ
ドイツ連邦共和国、０１１８７ ドレスデン、バイロイター・ストラーセ、２
(72)発明者 ロース・シュテフェン
ドイツ連邦共和国、０１２７７ ドレスデン、ローゼンベルクストラーセ、４
(72)発明者 ケック・ダーニエーラ
ドイツ連邦共和国、０１１５９ ドレスデン、ガンブリーヌスストラーセ、１６
(72)発明者 カッチュナー・ベアーテ
ドイツ連邦共和国、０１８１４ ラインハルツドルフ、アム・フィービクト、８９エフ

Ｆターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA01B BC69A BC75B CD08 EA08 FA02 FA06 FB23
FB46 FB59