

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 22 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510145

研究課題名(和文) 高分子ゲルを用いた微小電気化学ポンプの開発

研究課題名(英文) Development of Electrochemical Pump Consisting of Cu<sup>2+</sup>-Poly(acrylic acid) Gel

研究代表者

高田 主岳 (TAKADA, Kazutake)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20361644

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,400,000円、(間接経費) 1,320,000円

研究成果の概要(和文)：銅を内包したポリアクリル酸ゲルの電気化学的酸化還元により動作する、新しい原理に基づいた微小ポンプを開発した。シリンダである金管を作用電極として銅イオンを還元することにより、ピストンであるゲルが膨潤し、ポンプは排水する。一方銅を酸化することによりゲルが収縮し、ポンプは吸水する。このポンプは数百pl s<sup>-1</sup>という極低流速で吸排水を制御できる。また数ボルトという低エネルギーで動作し、さらに構造が比較的簡単なため小型化も容易である。

研究成果の概要(英文)：An electrochemical pump consisting of poly(acrylic acid) gel incorporating Cu<sup>2+</sup> ion was developed. The pump discharges upon reduction of Cu<sup>2+</sup> as the gel (piston) in a Au pipe (cylinder) expands, whereas it charges upon oxidation of Cu as the gel collapses. The pump can precisely be operated at a flow rates in an order of a few hundreds pl s<sup>-1</sup>. The pump can operate at low energy and can readily be downsized.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、マイクロ・ナノデバイス

キーワード：微小ポンプ 電気化学ポンプ アクチュエータ 高分子ゲル エネルギー変換素子 酸化還元

### 1. 研究開始当初の背景

微小化学分析システムや精密合成システムなど、マイクロ・ナノ流路デバイスを用いた研究開発が活発に行われている。これらのデバイスの高性能化には優れた送液部(ポンプ)が必要不可欠であり、そのニーズは高まるばかりである。ここで求められるポンプの特徴としては、微小化が容易であることはもちろんのこと、構造の単純さ、流速の制御しやすさ、低エネルギーで動作することなどが挙げられる。また流路が細くなるほど、低流速で動作することが望まれている。

高分子ゲルは外部からの刺激により体積が大きく変化する体積相転移を起こすため、その特性を利用し、電気や光などの様々な入力エネルギーを機械エネルギーに変換するアクチュエータが数多く研究・開発されてきた。申請者はこれまでに  $\text{Cu}^{2+}$  イオンを内包したポリアクリル酸ゲルを合成し、これを電気化学的に酸化還元することにより動作する電気化学アクチュエータを開発した。さらに、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンと酸化チタンを内包したポリアクリル酸ゲルが、紫外光照射により動作する光電気化学アクチュエータとなることを明らかにした。ポリアクリル酸ゲルアクチュエータは、銅の酸化還元により  $\text{Cu}^{2+}$  イオンがゲルの  $-\text{COO}^-$  基と静電的あるいは配位結合を可逆的に形成・解離し、それによってゲルが収縮・膨潤することを原動力として動作する。また、ポリアクリル酸ゲルアクチュエータを用いて、カチオンに応答して自動的に開閉する分子バルブの開発も行った。

これらの研究で培って来た知見と技術を基に、銅イオンを導入したポリアクリル酸ゲルを金管内に導入し、銅イオンを電気化学的酸化還元してゲルを膨潤収縮させれば微小ポンプとなると考えられた。

### 2. 研究の目的

本研究ではポリアクリル酸ゲルの電気化学的酸化還元による膨潤収縮を利用し、吸排水量を電気量により制御可能な微小電気化学ゲルポンプの開発を目指した。電気量は容易かつ精度よく制御することができるため、微量の液体を精度よく送液できるポンプとなることが期待される。これまでに開発された微小ポンプには、圧電ポンプ、静電型ポンプ、温度感知型、電磁流体力学型ポンプなどがあるが、構造が比較的複雑である。本研究のポンプはゲルをピストンとして用いるため、小型化が比較的容易であり、構造も簡単である。このポンプの流速を  $\text{pl s}^{-1}$  のレベルまで下げ、トップクラスの流速制御を目指す。そのために、ポンプに印加する電流や電位と液体の吸排出挙動を詳細に検討し、ポンプの動作特性に関する巨視的な知見を得る。さらに、動作時におけるゲル内の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの分布や、ゲル

(ピストン)の膨潤・収縮の挙動を評価し、ポンプ特性との相関性の評価を行う。これらの結果をポンプ構造の設計にフィードバックし、ポンプの精度の向上を目指す。

### 3. 研究の方法

(1) 電気化学ゲルポンプの特性評価および動作特性の向上

金管(内径 1 mm×長さ 14.4 mm)内にポリアクリル酸ゲルを、アクリル酸(モノマー、0.7 M)、 $N,N'$ -メチレンビスアクリルアミド(架橋剤、7 mM)、 $N,N,N',N'$ -テトラメチルエチレンジアミン(加速剤、8  $\mu\text{M}$ )から加熱によるラジカル重合で合成した(プレゲル溶液体積 8  $\mu\text{l}$ )。金管をポリカーボネート製のポンプに組み込み、管内のゲルを 0.1 mM 過塩素酸ナトリウムを含む 0.1 M 硝酸銅水溶液と 6 時間接触させることにより、ゲル中に  $\text{Cu}^{2+}$  イオンを内包させ、ポンプとした(Fig. 1)。ここで、金管はシリンダ、ゲルはピストンとして働く。なお、ゲルが電解質溶液のリザーバ側に膨潤しない様に、金管とリザーバとの間には、金メッシュ(100 mesh)を挿入した。銀塩化銀電極を参照電極、白金巻線を対極として金管(作用電極)に電位を印加し、銅を酸化還元することでゲルの収縮・膨潤を制御し、水の吸入および排出を行った。

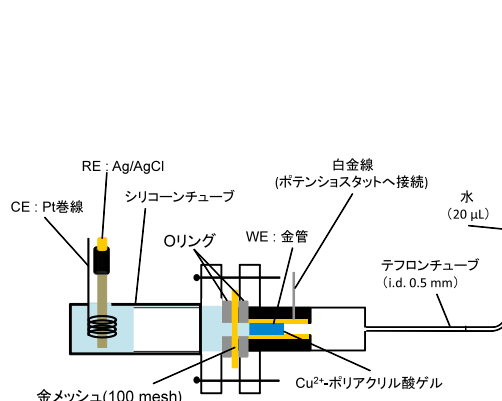


Fig. 1 電気化学微小ポンプの構造

(2) ゲル内における銅の分布評価

(1)と同様の方法で金管内にゲルを合成し(直径 1 mm×長さ約 12 mm)、銅イオンを内包させた。ゲルを金管内に入れたまま液体窒素で凍結させた後、取り出した。ゲルをメスにより直径方向に切断して 5 分割し、さらに凍結乾燥させた。エネルギー分散型 X 線分光法(EDS、日本電子 JXA-8530F)によりゲルの長さ方向の 2 点および直径方向の 3 点において銅の定量を行った。

### 4. 研究成果

(1) 電気化学ゲルポンプの特性評価および動作特性の向上

銅イオンを内包したポリアクリル酸ゲル

を用いた、微小電気化学ゲルポンプの基礎的特性評価を行った。ポンプ内の銅イオンを定電位および定電流電解により酸化還元した際の、ゲルの膨潤収縮にともなうポンプの排水・吸水特性を明らかにした。ゲルに還元電位(-1.3 V vs. Ag/AgCl)を印加したところ、金管(シリンダ)内のゲル(ピストン)は膨潤し、ポンプは水を排出した。一方、酸化電位(+0.6 V)を印加したところ、ゲルは収縮し、水を吸入した。同様に、電流密度を $-4.4 \mu\text{A cm}^{-2}$ として定電流還元したところ、ゲルは収縮し、水を排出した。電流密度を $+4.4 \mu\text{A cm}^{-2}$ とした酸化では、ゲルは膨潤し、水を排出した。定電位および定電流電解のどちらにおいても、水の吸排水量は消費した電気量にほぼ比例した。しかし、電解開始直後では反応が起こっているにも拘わらず、排出あるいは吸入は起こらなかった。これは金管との摩擦に打ち勝ってゲルが膨潤および収縮するには、過剰のエネルギーが必要なためと考えられた。

そこで金管とゲルとの摩擦を軽減し、動作初期における動作の改善を試みた。摩擦を軽減するために、金管内を3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸で修飾した。この分子はスルホン酸基を有するため負の電荷を持つ。ポリアクリル酸ゲルも負の電荷を持つため、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸と静電的に反発し、ゲルの膨潤収縮が起こり易くなると考えられた。実際にこの分子で修飾したポンプでは、還元電位印加直後から排水を始め、その量は電気量に比例することが示された。

このように電気量によりほぼ吸排水量を制御できるようになったが、電気量当たりの還元時における排水量と、酸化時における吸入量とが一致しないことがあった。これは還元時にはゲルが下方へ膨潤するため、排水は容易であるが、酸化時には重力に打ち勝って収縮しなくてはならず、また、収縮時に放出する水が上部のリザーバに戻らず、金管の下部に残ってしまったり、またゲル自体が下方へ移動してしまうためと考えられた。そこで、これまでに垂直に保持していたポンプを水平に設置し、ゲルの膨潤収縮に与える重力の影響の緩和を試みた。

電流密度を $-4.4$  および $+4.4 \mu\text{A cm}^{-2}$ として60分間ずつ定電流電解したところ、1サイクル目では、還元および酸化で、排水量および吸水量は共に $1.1 \mu\text{l}$ となり、流速は約 $300 \text{ pl s}^{-1}$ であった。2サイクル目では排水量は $0.6 \mu\text{l}$ (約 $170 \text{ pl s}^{-1}$ )、吸水量は $0.7 \mu\text{l}$ (約 $190 \text{ pl s}^{-1}$ )となり、吸排水量を一致させることができた。サイクリックボルタンメトリによる制御においても、垂直ポンプでは還元による排水量が $2.5 \mu\text{l}$ 、酸化による吸水量が $0.4 \mu\text{l}$ であったのに対し、水平ポンプではそれぞれ $3.2 \mu\text{l}$ および $2.0 \mu\text{l}$ と大きく改善することができた。

さらにゲルをリザーバ側に設置してある金メッシュ上に掛かるように合成することでゲルの一端を固定し、電解中にゲルが金管内で動くことによるポンプ動作の再現性の低下を防いだ。以上の対策を施したポンプのサイクリックボルタンメトリによる動作をFig. 2に示す。還元時における排水量および酸化による吸水量は共に $3.5 \mu\text{l}$ となり、良好な動作の対象性が得られた。また $-1.1 \text{ V}$ および $+0.8 \text{ V}$ をそれぞれ3時間ずつ印加した際のポンプの電流応答と吸排水量の変化をFig. 3に示す。 $-1.1 \text{ V}$ を印加直後からポンプが動作して約 $3.5 \mu\text{l}$ 排水し、流速は約 $300 \text{ pl s}^{-1}$ であった。また、 $+0.8 \text{ V}$ の印加により約 $3.5 \mu\text{l}$ 吸水し、吸排水量は一致した。これらの結果が示すように、本ポンプの吸排水の対称性を大きく高めることができた。

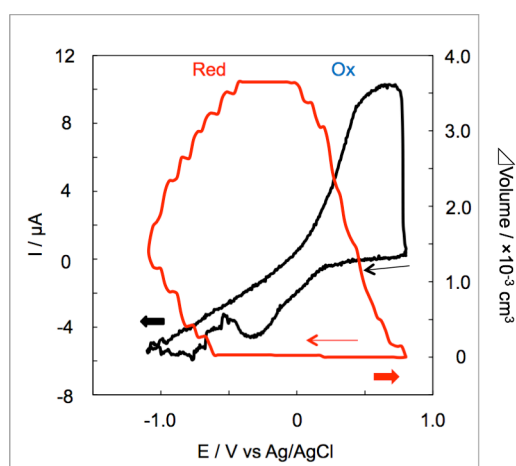


Fig. 2 CV による電気化学微小ポンプの動作

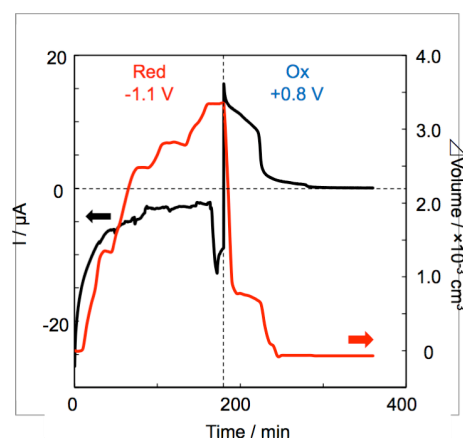


Fig. 3 電位規制法による電気化学微小ポンプの動作

## (2) ゲル内における銅の分布評価

EDS によりゲル内における銅の分布を評価した。 $0.1 \text{ mM}$  過塩素酸ナトリウムを含む $0.1 \text{ M}$  硝酸銅水溶液と6時間接触させた円

筒形ゲルの、銅溶液と接触させた面における直径方向の中心部、中間、表面(金管)付近の3点における全元素に対する銅の存在比はそれぞれ3.9、3.9、3.2 mol%であった。一方、電位規制法により-1.1および+0.8 Vで3時間ずつ還元および酸化した後では、銅の存在比はそれぞれ3.1、2.9、4.1 mol%となった。また電流規制法により-4.4および+4.4  $\mu\text{A cm}^{-2}$ で60分間ずつ還元および酸化した後のゲルでは、両端からそれぞれ1 mmのゲル表面における銅の存在比を評価した。銅溶液と接触させた側(吸排水側)では銅の存在比は5 mol%であり、それとは反対のリザーバ側では3.5 mol%であった。これらの結果は電解により銅の分布が初期状態とは異なることを示す。したがってポンプの繰り返し動作の再現性をさらに向上させるためには、酸化と還元を繰り返した際の銅イオンの分布変化が定常状態となる条件を明らかにすればよいと考えられた。

以上のように、高分子ゲルと酸化還元活性種を組み合わせることにより、新しい原理で動作する微小ポンプを開発した。このポンプは極低流速かつ精度よく液体の吸排出を制御できるため、ナノ・マイクロでバイスなどの送液部への応用が期待される。

#### 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 4 件)

(1) K. Takada, T. Ohra, K. Takaue, N. Ishikura, C. Kato, and A. Yuchi, "Electrochemical Control of Threshold Value of Molecular Valve Consisting of Poly(acrylic acid) Gel", *Chem. Lett.*, **40**, 1152-1154 (2011).

(2) K. Takada, T. Iida, Y. Kawanishi, T. Yasui, and A. Yuchi, "An electrochemical actuator based on reversible changes in volume of poly(acrylic acid) gel induced by quinone redox", *Sens. Actuators B*, **160**, 1586-1592 (2011).

(3) H. Faozia, N. Itadani, M. Nomura, K. Suzuki, T. Yasui, K. Takada, and A. Yuchi, "Potential changes during in situ formation of carriers for cationic surfactant ion-selective electrodes by conditioning", *J. Electroanal. Chem.*, **696**, 20-23 (2013).

(4) K. Takada, M. Takezaki, N. Hisamatsu, and A. Yuchi, "Anion responsive molecular valve consisting of poly(4-vinylpyridine) gel", *Sens. Actuators B*, **185**, 140-145 (2013)

[学会発表] (計 22 件)

(1) 高田主岳、飯田那也、安井孝志、湯地昭夫、キノン-ポリアクリル酸ゲルを用いた電気化学アクチュエータ、2011年電気化学秋季大会、新潟朱鷺メッセ、2011年9月10日

(2) 久松直樹、飯田那也、高田主岳、湯地昭夫、ポリアクリル酸ゲルを用いた電気化学アクチュエータ、日本分析化学会第60年会、名古屋大学、2011年9月14日

(3) 大原哲矢、竹上功起、石倉奈津美、加藤智絵、安井孝志、高田主岳、湯地昭夫、ポリアクリル酸ゲルを用いた電極分離型分子バルブ、日本分析化学会第60年会、名古屋大学、2011年9月14日

(4) 大原哲矢、竹上功起、石倉奈津美、加藤智絵、安井孝志、高田主岳、湯地昭夫、電気化学的手法による分子バルブの透過濃度制御、「分析中部・ゆめ21」若手交流会第11回高山フォーラム、高山市図書館、2011年11月12日

(5) 林淳志、山村直希、高田主岳、湯地昭夫、ゲルの膨潤収縮を利用した微小電気化学ポンプ、「分析中部・ゆめ21」若手交流会第11回高山フォーラム、高山市図書館、2011年11月12日

(6) 久松直樹、飯田那也、高田主岳、湯地昭夫、両面にポリアクリル酸ゲルを被覆した電気化学アクチュエータ、「分析中部・ゆめ21」若手交流会第11回高山フォーラム、高山市図書館、2011年11月12日

(7) 大原哲矢、竹上功起、安井孝志、高田主岳、湯地昭夫、ポリアクリル酸ゲルを利用した分子バルブの電気化学的な開閉制御、電気化学会第79回大会、アクトシティ浜松、2012年3月29日

(8) 久松直樹、飯田那也、安井孝志、高田主岳、湯地昭夫、ポリアクリル酸ゲルを両面に被覆した電気化学アクチュエータ、電気化学会第79回大会、アクトシティ浜松、2012年3月30日

(9) 大原哲矢、竹上功起、安井孝志、湯地昭夫、高田主岳、ポリアクリル酸ゲルを用いた分子バルブの電気化学的な開閉制御、第31回分析化学中部夏期セミナー、信州大学理学部、2012年9月1日

(10) 大原哲矢、竹上功起、安井孝志、湯地昭夫、高田主岳、ポリアクリル酸ゲルを用いた分子バルブの電気化学的な開閉制御、第31回分析化学中部夏期セミナー、信州大学理学部、2012年9月1日

(11) 久松直樹、飯田那也、原田寛之、安井孝志、高田主岳、湯地昭夫、キノンの酸化還元を利用した高分子ゲルアクチュエータ、第31回分析化学中部夏期セミナー、信州大学理学部、2012年9月1日

(12) K. Takada, N. Yamamura, A. Hayashi, T. Yasui, and A. Yuchi, Electrochemical Pump Consisting of  $\text{Cu}^{2+}$ -Poly(acrylic acid) Gel, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Sciences 2012, Hawaii Convention Center and the Hilton Hawaiian Village, Hawaii, USA, 2012年10月9日

(13) 沼田悠貴、林淳志、山村直希、高田主岳、湯地昭夫、銅イオンポリアクリル酸ゲルを用いた微小電気化学ポンプの吸排出量制御、第

43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、名古屋工業大学、2012 年 11 月 10 日

(14) 末田朋与、竹村匡弘、安井孝志、高田主岳、湯地昭夫、Pd 電極によるポリアクリル酸ゲルの膨潤収縮制御、第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、名古屋工業大学、2012 年 11 月 10 日

(15) 沼田悠貴、林淳志、山村直希、高田主岳、湯地昭夫、ポリアクリル酸ゲルの膨潤収縮で駆動する微小電気化学ポンプ、「分析中部・ゆめ 21」若手交流会 第 12 回高山フォーラム、高山市図書館、2012 年 11 月 17 日

(16) 沼田悠貴、林淳志、山村直希、高田主岳、湯地昭夫、Cu<sup>2+</sup>-ポリアクリル酸ゲルの酸化還元で駆動する微小ポンプ、電気化学会創立 80 周年記念大会、東北大学、2013 年 3 月 29 日

(17) 沼田悠貴、高田主岳、湯地昭夫、キノンの酸化還元で動作する微小電気化学ポンプ、第 32 回分析化学中部夏期セミナー、休暇村能登千里浜、2013 年 8 月 30 日

(18) 久松直樹、飯田那也、安井孝志、高田主岳、湯地昭夫、キノン-ポリアクリル酸ゲルアクチュエータにおけるゲル特性の評価、2013 年電気化学秋季大会、東京工業大学、2013 年 9 月 27 日

(19) 沼田悠貴、林淳志、山村直希、高田主岳、湯地昭夫、キノン-ポリアクリル酸ゲルを用いた微小電気ポンプの開発、2013 年電気化学秋季大会、東京工業大学、2013 年 9 月 27 日

(20) 内藤久実、原田寛之、久松直樹、高田主岳、湯地昭夫、ポリアクリル酸ゲルを利用した複屈曲運動する電気化学アクチュエータ、「分析中部・ゆめ 21」若手交流会 第 13 回高山フォーラム、高山市図書館、2013 年 11 月 16 日

(21) 沼田悠貴、林淳志、山村直希、高田主岳、湯地昭夫、ポリアクリル酸ゲルを用いた微小電気化学ポンプ、電気化学会第 81 回大会、関西大学、2014 年 3 月 29 日

(22) 内藤久実、久松直樹、原田寛之、高田主岳、湯地昭夫、キノン-ポリアクリル酸ゲルを用いた両面被覆型電気化学アクチュエータ、電気化学会第 81 回大会、関西大学、2014 年 3 月 30 日

[その他]

ホームページ等

<http://yty.ach.nitech.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高田 主岳 (TAKADA, Kazutake)

名古屋工業大学大学院・物質工学専攻・准教授

研究者番号：20361644

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：