

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：34310

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820341

研究課題名(和文) 制御性に優れた自律型ナノモーターの開発と化学システム設計への応用

研究課題名(英文) Development and applications of self-propelled micro/nanomotors that have high controllability

研究代表者

山本 大吾 (Yamamoto, Daigo)

同志社大学・理工学部・助教

研究者番号：90631911

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)：近年、化学反応のエネルギーを使用して、反応溶液中で自発的に運動を行う触媒型マイクロモーターの研究が盛んに行われている。本研究では、触媒反応としてアルコールなどの有機燃料の酸化反応を利用することで、新しい触媒型白金マイクロモーターの構築を行った。その結果、従来の燃料には無い以下の特筆すべき性質を有することを見出した。多様な有機燃料に関して広い濃度領域で指向的運動を発現できる。反応生成物として気相・固相が発生しないグリーンなシステムである。従来の燃料とは運動方向が逆である。これらの性質は、マイクロデバイスの動力源やドラッグデリバリーシステムなど広範な応用を強く期待させるものである。

研究成果の概要(英文)：Most catalytic micro/nanomotors that have been developed so far use hydrogen peroxide as fuel, while some use hydrazine. These fuels are difficult to apply because they can cause skin irritation, and often form and store disruptive bubbles. In this paper, we demonstrate a novel catalytic Pt micromotor that does not produce bubbles, and is driven by the oxidation of stable, non-toxic primary alcohols and aldehydes with dissolved oxygen. This use of organic oxidation mirrors living systems, and lends this new motor essentially the same characteristics, including decreased motility in low oxygen environments and the direct isothermal conversion of chemical energy into mechanical energy. Interestingly, motile direction is reversed by replacing the reducing fuels with hydrogen peroxide. Therefore, these micromotors not only provide a novel system in nanotechnology, but also help to further reveal the underlining mechanisms of motility of living organisms.

研究分野：コロイド・界面化学

キーワード：マイクロモーター 自発運動 触媒 アルコール燃料

1. 研究開始当初の背景

近年、生体内に遍在する微小モーターを、人工系で作製しようという研究が行われている。先駆けは Paxton らによって考案された白金/金複合ナノロッドである。白金と金の複合ロッドを過酸化水素水中に浸漬することで、過酸化水素の分解反応 ($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) によって自発運動が発生することが報告されている。Paxton らの考案した複合ロッドを皮切りに多数の触媒型微小モーターがここ十年で開発されてきたが、燃料として過酸化水素の分解反応を用いているものがほとんどである。興味深いことに、同じ過酸化水素を燃料としたシステムであっても、組成に非対称性を持たせた微小モーターは、触媒活性を示す白金と不活性元素の複合粒子の組み合わせ・形状によって、運動方向・速度が異なっており、様々な運動メカニズムがこれまでに提案されている。既存の研究では、過酸化水素を用いて微小モーターを緻密に設計することで運動のパフォーマンスを向上させるという研究が多く、メカニズムこそ諸説提案されているが、同一の反応経路から運動を生み出しているという点で質的な違いはない。そこで本研究では、過酸化水素とは異なる反応物質を用いた新規触媒型微小モーターの構築を目的とする。

2. 研究の目的

過酸化水素やヒドラジンを燃料として使用するデメリットとして、構造的不安定性、生体組織への刺激性、分解反応による気泡生成の三点が挙げられるが、これがナノバイオテクノロジーやマイクロフルイディクスなどの広範な応用への妨げになると考えられる。過酸化水素やヒドラジンの分解反応のエンタルピー変化は数百 kJ と非常に大きく、このエネルギーの一部を運動エネルギーに変換している訳であるが、大きい反応エネルギーを生み出す反応を用いれば、異なる燃料でも指向的な運動を発生させることができるかも知れない。このようなアイデアのもと、有機物の酸化反応に注目し、有機物を含む水溶液中での白金触媒粒子の運動を観察した。ここで、我々のシステムは、ありふれた反応溶液に市販の白金触媒粒子を加えて観察するという、研究室レベルなら簡単に再現可能なものであることを強調したい。

3. 研究の方法

各種有機燃料を含む水溶液中に市販の白金粒子 (公称値: $1\ \mu\text{m}$) を分散させ、その反応溶液中での白金粒子の凝集体の運動を光学顕微鏡で観察した。運動に寄与する反応経路を特定するために、1 vol% エタノール及びアセトアルデヒドを含む Pt 粒子サスペンションをシリンジに注入し、空気と触れない状態で攪拌させ、反応生成物の濃度を酵素分析により経時的に測定した。

4. 研究成果

(1) 有機物を含む水溶液中の白金粒子の運動

図 1 に有機物を含む水溶液中の白金粒子の凝集体の運動を示す。過酸化水素水中と同様に凝集体は形状に応じて様々な指向的運動を行った。粒子の運動性については、第一級アルコール (エタノール, メタノール, 1-プロパノール, エチレングリコール) およびアルデヒド (アセトアルデヒド) は 1 vol% 中で運動が発現し、第二級アルコールである 2-プロパノールでは高濃度 ($\geq 10\ \text{vol}\%$) でのみ指向的運動を示した。また、第三級アルコール (*tert*-ブチルアルコール) を用いた場合には指向的な運動は見られず、水中と同じく単純なブラウン運動を示した。これらの燃料は、生成物として気体や固体を含まず、閉鎖空間でも 10 時間以上運動が持続した。また、人類にとって無害かつ安定なエタノールを例にとると、0.03–95 vol% と実に広範囲の濃度領域で指向的な運動が発現することを確認している。この最低濃度の値は飲酒時の血中

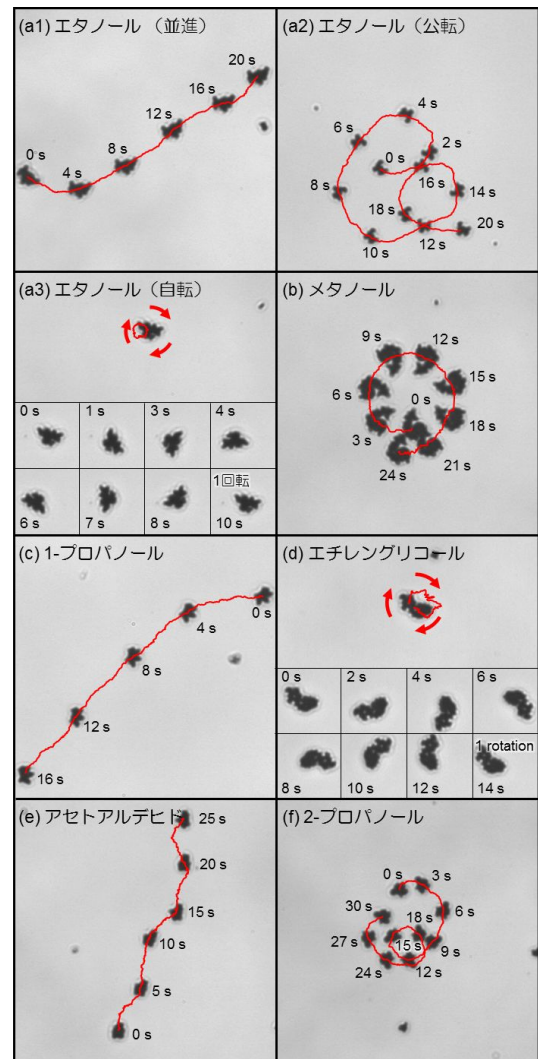
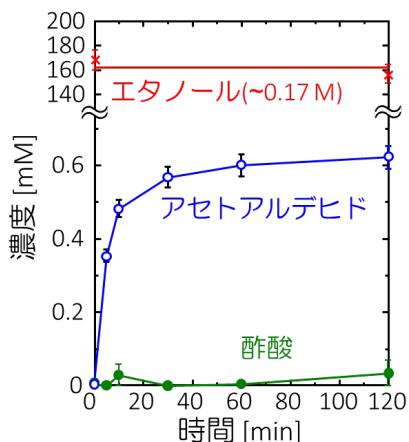


図 1: 有機物を含む水溶液中の白金粒子凝集体の指向的運動。スケールバーは $10\ \mu\text{m}$ を示す。ただし、有機物濃度は、(a-e) は 1 vol% で、(f) のみ 10 vol% である。

(a) 1 vol%エタノール水溶液



(b) 1 vol%アセトアルデヒド水溶液

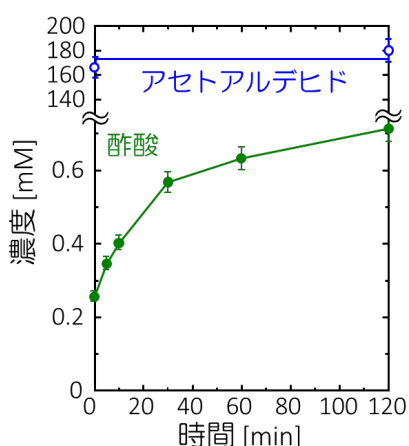


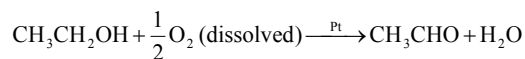
図 2: (a)エタノールおよび(b)アルデヒド (1 vol%) 水溶液中の反応物質の定量分析結果。

アルコール濃度程度であり、生体内への微小モーターの適用を強く印象付けるものである。例えば、現在、人体への埋め込み型のペースメーカーでは定期的に電池を交換する必要があり、患者の身体的な負担となっている。技術革新が進み、動力源として有機物を燃料とする微小モーターを使用できるようになれば、普段と同じ食事を摂るだけで、人間の組織と同じように運動エネルギーを自発的に取得し体内で駆動し続ける医療機器が開発されるかもしれない。

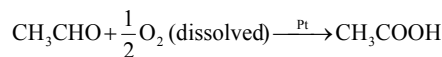
有機物酸化の反応経路を特定するために酵素法分析によって生成物を同定した。図 2 に、1 vol%のエタノール、およびアセトアルデヒドを含む白金粒子サスペンションにおいて、空気と接触しない状態で攪拌した時の反応後の生成物の濃度を測定した結果を示す。白金粒子の存在下でエタノールはアセトアルデヒドに、アセトアルデヒドは酢酸に酸化される反応が起きることがわかった。20 °C における水の飽和溶存酸素濃度が $\sim 3 \times 10^{-4}$ M であることを考慮すると、それぞれその濃度の約 2 倍にあたるアセトアルデヒドおよび酢酸が生成されていることがわかる。これより、それぞれの反応溶液において、次の i), ii) が

反応経路として推定される。

i) 1 vol%エタノール水溶液



ii) 1 vol%アセトアルデヒド水溶液



有機燃料の濃度が溶存酸素濃度のものより 1000 倍ほど高いため過剰酸化は行われない。同様に、第二級アルコールもアセトンに酸化される反応から運動エネルギーを取得していると考えられる。また、このような部分酸化は第三級アルコールでは起こらないため、第三級アルコールを含む水溶液中では指向的な運動が発生しなかったことも理解できる。大局的に見れば、溶存酸素を用いた有機物の酸化は水棲の微生物が生命活動を維持するために行っているものであり、非常に生物模倣的な運動機構を示しているといえる。また、バクテリアの仕事率が $\sim 10^{-17}$ W であるのに対し白金粒子の凝集体は $\sim 10^{-18}$ W と近いオーダーを持っており、ともに溶存酸素が少ない環境で運動能力が低下することも類似している。以上のことから、医療やマイクロデバイスへの応用のほか生物運動のモデルとしても有用であると考えられる。

(2) 白金触媒粒子の運動メカニズム

白金触媒粒子の凝集体はどのような運動機構で指向的な運動を発現させているのだろうか。同一の白金粒子の凝集体に関して、エタノール水溶液および過酸化水素水中での運動性の違いを観察したものが図 3 である。興味深いことに凝集体周りの燃料をエタノールから過酸化水素に転換すると、それぞれ並進、公転、自転運動を行う凝集体の並進方向、回転方向が逆になるという結果が得られた。

このことから、白金粒子の運動メカニズムを考察する。まず、過酸化水素の分解反応、および有機物の酸化反応に共通する化学種に着目すると、前者は酸素分子を生成する反応、後者は酸素分子を消費する反応となっている。そのため、凝集体周りの酸素分子の濃度勾配は両者の燃料で反対になる。ここで、仮想的に図 4 のようなブーメラン型の凝集体周りにできる酸素分子の濃度勾配を考える。過酸化水素が燃料の場合、凝集体の凸部と凹部で酸素分子の拡散速度に差が出る。すなわち、三次元方向に拡がりを持つ凸部では酸素分子は拡散しやすく、負の曲率を持つ凹部では拡散しにくく蓄積される。その結果、凝集体の左右で酸素分子の濃度勾配の対称性が破られる。本運動が酸素分子の自己拡散泳動によって誘起されると考えると、酸素分子と白金の相互作用エネルギーが他の化学種のものより大きければ凝集体は凸部側に進行することになる。一方、有機燃料の場合も同様

に考えれば、今度は、凸部と凹部で酸素分子の供給速度に違いが現れ、凹部周辺の方が、酸素分子が欠乏した状態になる。そして、この場合には凝集体は凹部側に運動することになる。

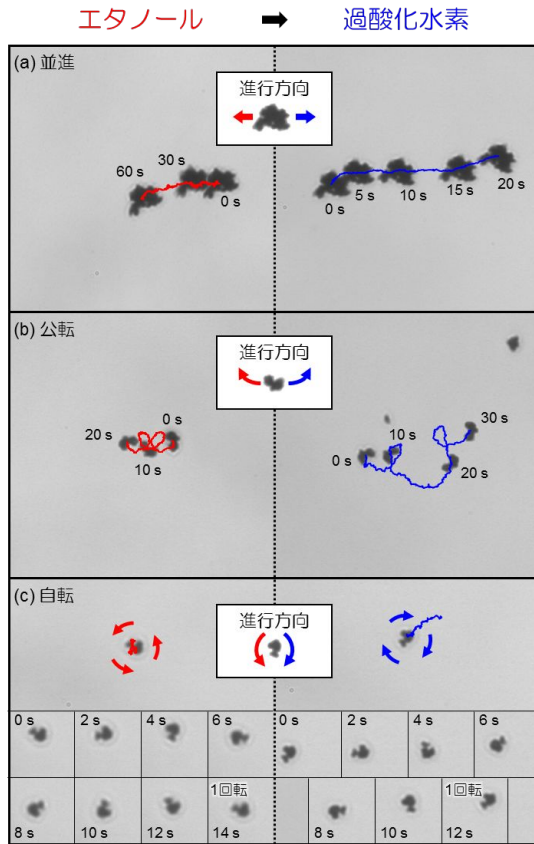


図 3：エタノールおよび過酸化水素を燃料に用いたときの白金粒子の凝集体の運動方向の違い。スケールバーは 10 μm を示す。

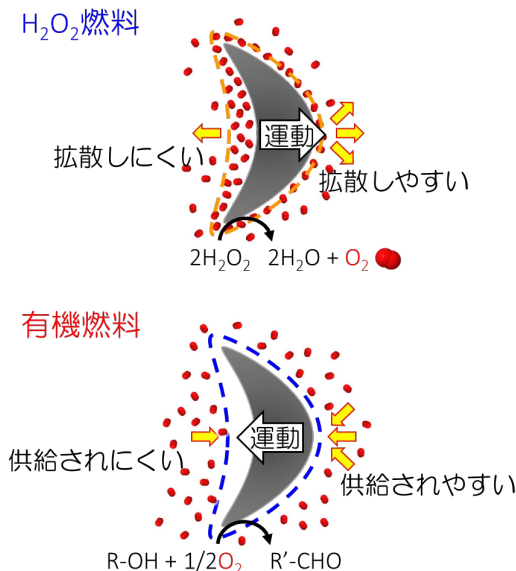


図 4：白金粒子凝集体の運動メカニズム

本研究結果の様に、ブラウン運動とは異なるこれらの特徴的な運動はありふれた単成分の触媒粒子でも見られるものである。化学プラントなどでは触媒反応を利用して製品を製造することがよくあるが、その際には反応エネルギーは当たり前のように系内の顕熱の蓄積に使用されている。熱力学第二法則に則れば、熱エネルギーは質が低く、等温状態では仕事を生み出すことはできない。しかしながら、実際にその触媒反応プロセスを注視すれば、我々が気付いていないだけで、反応エネルギー 運動エネルギー 熱エネルギーというように中間的なエネルギー状態を経て、熱エネルギーへと変換されている場合があるのではないだろうか。反応エネルギーから電気エネルギーを取り出す技術は二百年以上前から発展してきたのに対し、この中間的な運動エネルギーが存在しえるかどうかについては、あまり検討されておらず、有効利用されていないことに勿体なさを感じる。本節のような研究が発展し、反応エネルギーから効率的に運動エネルギーを取り出し仕事へと直接変換できるようになれば、従来の温度差を利用して仕事を取り出す手法に代わる革新的なエネルギー変換プロセスが創成されるのではないかと期待される。

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 3 件)

D. Yamamoto, T. Takada, M. Tachibana, Y. Iijima, A. Shioi, and K. Yoshikawa, Micromotors working in water through artificial aerobic metabolism, *Nanoscale*, 査読有, vol. 7, pp. 13186-13190, 2015

D. Yamamoto, and A. Shioi, Self-propelled nano/micro motors with a chemical reaction: Underlying physics and strategies of motion control, *KONA Powder and Part. Journal*, 査読有, vol. 32, pp. 2-22, 2015

山本亮太, 山本大吾, 塩井章久, 藤井秀司, 栗村 朋, 吉川研一, 定常直流電場下における平板電極間での油中マイクロ粒子の配列と周期運動, *J. Soc. Powder Technol. Japan*, 査読有, vol. 51, pp. 19-23, 2014

〔学会発表〕(計 14 件)

山本大吾, 非平衡現象と化学工学, 化学工学会第 81 年会, 関西大学(大阪), 2016 年 3 月

山本大吾, 微小モータ: 反応や電気で規則運動が創発!, APPIE 産学官連携フェア 2015, インテックス大阪(大阪), 2015 年 10 月

立花優志, 高田剛, 山本大吾, 塩井章久, 吉川研一, 有機物を燃料とする白金触媒化学モーターの自発運動とその運動制

御, 化学工学会第 47 回秋季大会, 北海道大学 (北海道), 2015 年 9 月

高田剛, 立花優志, 山本大吾, 塩井章久, 吉川研一, 有機燃料によって駆動する等温化学マイクロモーター: 規則的運動の創発, 第 66 回コロイドおよび界面化学討論会, 鹿児島大学 (鹿児島), 2015 年 9 月

山本大吾, 直流電場下で駆動するマイクロモーターおよびポンプの開発, イノベーション・ジャパン 2015, 東京ビッグサイト (東京), 2015 年 8 月

D. Yamamoto, Micromotors powered by organic oxidation in water without disruptive byproduct production, International Symposium Hierarchical Structures and Dynamics at Soft Interfaces -from surfactants, cells to peacock's train-, Shiran Kaikan (Kyoto), May 2015

森世織, 山本亮太, 三木真湖, 山本大吾, 塩井章久, 吉川研一, 直流駆動型無接点マイクロモーター構築の試み, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学 (千葉), 2015 年 3 月

山本大吾, 高田 剛, 立花優志, 塩井章久, 吉川研一, アルコールを燃料とした触媒型マイクロモーターの開発, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学 (千葉), 2015 年 3 月

山本亮太, 山本大吾, 塩井章久, 新型直流モータ構築の試み: 無接点、非スイッチングのマイクロ運動, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, タワーホール船堀 (東京), 2014 年 10 月

山本大吾, 山本亮太, 塩井章久, 吉川研一, 定常直流電場下で駆動する直流マイクロモーターの構築, 化学工学会第 46 回秋季大会, 九州大学 (福岡), 2014 年 9 月

山本大吾, 界面を利用した自己運動系の構築 ~ 非平衡現象と化学工学 ~ (招待講演), 材料化学システム工学討論会 2014, 東京工業大学 (東京), 2014 年 9 月

山本大吾, “動きもの” いろいろ - 非平衡下で起こる界面現象 - (招待講演), 2014 年度粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会, ハートピア熱海 (熱海), 2014 年 8 月

D. Yamamoto, A. Shioi, and K. Yoshikawa, Catalytic micromotor exhibiting shape-dependent regular motion, 2014 "Oscillations & Dynamic Instabilities in Chemical Systems" Gordon Research Conference, Melia Golf Vichy Catalan Business & Convention Center in Girona (Spain), July 2014

山本亮太, 山本大吾, 塩井章久, 吉川研一, 定常直流電場下での油中粒子の周期運動, 2014 年度粉体工学会春期大会, メルパルク京都 (京都), 2014 年 5 月

〔図書〕(計 1 件)

D. Yamamoto, E. Nawa, and A. Shioi, Royal Society of Chemistry, RSC Smart Materials Chemoresponsive Materials, 担当箇所 Chapter 17 Autonomously Moving Interface and Colloidal Objects, pp. 483-515, 2015

〔その他〕

ホームページ等

<http://www1.doshisha.ac.jp/~molcheng/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本大吾 (YAMAMOTO, Daigo)

同志社大学・理工学部・助教

研究者番号: 90631911