

## 化学的エネルギーの直接変換により運動するマイクロ/ナノマシンの構築

|          |   |
|----------|---|
| 著者       | 鈴木 博章   |
| 著者別名     | Suzuki Hiroaki  |
| 発行年      | 2013  |
| その他のタイトル | Development of micro/nanomachines that move by direct conversion of chemical energy |
| URL      | <a href="http://hdl.handle.net/2241/120954">http://hdl.handle.net/2241/120954</a>   |

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 24 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656501

研究課題名（和文）化学的エネルギーの直接変換により運動するマイクロ／ナノマシンの構築

研究課題名（英文）Development of micro/nanomachines that move by direct conversion of chemical energy

研究代表者

鈴木 博章（SUZUKI HIROAKI）

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：20282337

研究成果の概要（和文）：

ポリスチレンビーズ表面に白金・亜鉛層を形成することにより、自律的に運動するマイクロロボットを作製した。白金、亜鉛上で同時進行する酸化・還元反応に伴って発生する pH 勾配により、電気浸透流が発生し、その反動で運動する。臭素、*p*-ベンゾキノン、メタノールを燃料とすることにより、ブラウン運動とは明らかに異なる、方向性のある運動を確認した。また、大腸菌を捕獲して運動させることができた。

研究成果の概要（英文）：

Spherical motors consisting of zinc and platinum parts formed on the surface were fabricated. The very negative redox potential of  $Zn^{2+}/Zn$  caused spontaneous and simultaneous redox reactions on the zinc and platinum parts. As a result, a pH gradient was formed on the two sides, and the motor moved to the opposite direction with respect to generated electroosmotic flow. The motors moved in solutions of bromine, *p*-benzoquinone, and methanol. Furthermore, the motors could trap bacteria (*E. Coli*) while they were in motion.

交付決定額

（金額単位：円）

|       | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 2,700,000 | 810,000 | 3,510,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：ナノロボット、白金、亜鉛、電気浸透流、混成電位、大腸菌

## 1. 研究開始当初の背景

我々の体内を含め、自然界には高機能、高性能な無数のナノマシンが存在する。微小管上を 1 方向に運動するキネシン、ダイニンなどの分子モータや、イオン勾配を利用して回転運動する F 型 ATP 酵素などのモータタンパク質はその例である。このようなナノマシンに匹敵するものを人工的に実現する試みは極めてハードルが高いが、これを意図した通りに実現できれば、特に医療方面への応用において、重要なツールとなることが期待される。

このような遠大な目標に向けての第一歩として、自律的に運動するマイクロ／ナノモ

ータの研究が近年報告されている。例えば、新しいタイプの分子モータとして一本鎖 DNA のレール上を相補鎖が移動するナノロボットが報告されている。一方で、周囲の環境中の化学的エネルギーを運動エネルギーに変換することで運動するモータの研究が盛んに行われており、周囲の溶液中の過酸化水素を分解することで運動する、白金／金を接合したロッド型モータの報告例がある。このモータは、過酸化水素が白金上、金上でそれぞれ酸化、還元されることで運動する。

## 2. 研究の目的

本研究では、化学的エネルギーの運動エネ

ルギーへの直接変換により運動するマイクロモータを実現することを目的とした。これまでの研究例では、高濃度の過酸化水素等が燃料として用いられてきたが、本研究では亜鉛と白金の電極の組み合わせにより、特に温和な材料、濃度でも運動可能なモータに重点を置いた。さらに、物体の運搬機能の付加についても試みた。

### 3. 研究の方法

#### (1) 亜鉛／白金モータの構造と作製

ポリスチレンビーズに金属コーティングを施すことにより、亜鉛と白金とで半面ずつ覆われた金属接合型マイクロモータを作製した(図1(a))。まず、粒径5 $\mu\text{m}$ (PP-50-10、Spherotech Inc.)、500 nm(PP-05-10、Spherotech Inc.)のポリスチレンビーズをそれぞれエタノール中に懸濁させ、これをガラス基板上に30 $\mu\text{L}$ 滴下した。エタノールを完全に蒸発させたのち、スパッタリングにより、基板上的ビーズに白金薄膜を形成した。このガラス基板をエタノール中に浸漬して超音波をかけることにより、ビーズを基板から遊離させ、回収した。同様の操作を繰り返し、白金で全面が覆われたビーズを作製した。次に、この白金層上に、真空蒸着により金50 nm、亜鉛300 nmを順に成膜し、亜鉛／白金(Zn/Pt)ビーズを得た(図2)。また、白金ビーズに金、ニ

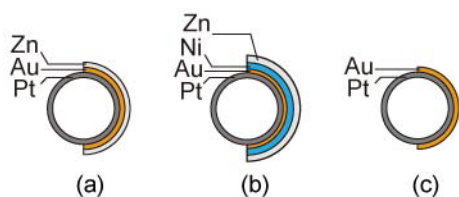


図1 各種マイクロモータの断面(a)Zn/Pt ビーズ、(b)Zn/Ni/Pt ビーズ、(c)Au/Pt ビーズ。

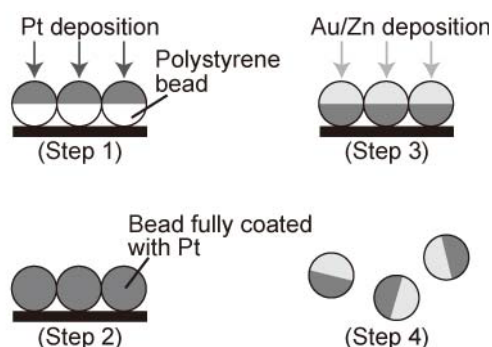


図2 Zn/Pt マイクロモータの作製手順。Step 1: ガラス基板上的のポリスチレンビーズに白金スパッタ。Step 2: 全面が白金により被覆されたビーズ。Step 3: 基板上的の白金ビーズに亜鉛蒸着。Step 4: 亜鉛／白金ビーズを回収。

ッケル、金、亜鉛を順に成膜することで、亜鉛層下に強磁性のニッケル層を有する亜鉛／ニッケル／白金(Zn/Ni/Pt)ビーズを作製した(図1(b))。さらに、比較用として、金／白金(Au/Pt)ビーズを作製した(図1(c))。

作製されたマイクロモータは、電子顕微鏡(LEO1550、Zeiss)を用いて表面構造観察を行い、エネルギー分散X線分光法(EDX)

(EMAX-300、堀場製作所)によりその表面元素解析を行った。

#### (2) マクロ電極による酸化・還元反応の実験

ビーズ上の電極で進行する、燃料物質の還元と亜鉛の酸化に伴う変化を、ガラス基板上に形成した電極を用いて調べた。各種燃料溶液(臭素、*p*-ベンゾキノン、メタノールの各水溶液)中での亜鉛、白金電極間の短絡電流と複合電極の電位(混成電位)を測定した。測定にはポテンシオスタット(HA-151、北斗電工)とエレクトロメータ(HE-104、北斗電工)を使用した。

電極は22 mm $\times$ 40 mmのカバーガラス上にこれらの金属層を形成することで作製した。亜鉛、白金電極は、それぞれの面積が4.4 cm<sup>2</sup>となるようにした。白金電極作製の際は、ガラス上にクロムを密着層として形成した後、白金層を成膜した。亜鉛電極は、クロムと金を密着層として順に積層した後、亜鉛を積層した。また、亜鉛／白金複合電極は、まず、クロム、白金層を順に全面に形成し、続いて真空蒸着により白金面のうち半分のみを金、亜鉛の順に積層した。

また、亜鉛の溶解が反応に寄与していることを示すためのネガティブコントロールとして、同様の方法を用いて金電極、白金電極、金／白金複合電極を作製し、燃料溶液中での短絡電流・混成電位を測定した。

#### (3) モータの運動観察

パラフィルムを介してスライドガラスとカバーガラスとを接合させることで作製したフローセル内に、各種燃料溶液(100 mM)中に懸濁させたZn/Ptマイクロモータを封入し、光学顕微鏡下でその運動観察を行った。撮影した動画の解析には、Image J(<http://www.nih.gov>)を用いた。ネガティブコントロールとしてAu/Ptビーズについても同様の観察を行った。さらに、Zn/Ni/Ptビーズを用いた同様の実験では、観察開始30秒後にフローセルの下側1 cmの距離にネオジム磁石を30秒間設置し、その後磁石を除去し30秒間の間隔を空けて、磁石を右側1 cmの距離に30秒間設置した。さらに同様に30秒間隔で上側、左側1 cmに磁石を30秒間ずつ設置した。

#### (4) 大腸菌の捕獲、運搬

作製した Zn/Pt マイクロモータの白金部分を疎水化することにより大腸菌捕獲を行った。モータを 50  $\mu\text{M}$  の 1-デカンチオール溶液に 1 時間浸漬し、白金表面の疎水化を行った。その後、回収、洗浄したモータを大腸菌液に分散させた。その後 10 分経過した後燃料となるメタノールを最終濃度が 100 mM となるように加えた。

#### 4. 研究成果

##### (1) Zn/Pt モータの構造とその動作原理

本研究では、Au/Pt ナノマシンに代表される金属接合体表面で進行する酸化還元反応に着目し、その局所的イオン濃度勾配（電位勾配）形成によって生じる電気浸透流を運動エネルギーとして取り出す Zn/Pt マイクロモータの作製を試みた。

水溶液中における Zn/Pt マイクロモータ上では、亜鉛の酸化溶出に伴い、白金表面上で燃料物質の還元反応が進行する。この還元反応によって溶液中のプロトンが消費されれば、亜鉛-白金界面上にプロトンの濃度勾配が形成され、亜鉛側から白金側へ向かう電気浸透流が生じる。一方、その反作用として、亜鉛を先頭とする向きに Zn/Pt マイクロモータが進行すると期待される（図 3）。ここに於いて、Zn/Pt マイクロモータの作製にあたっては、亜鉛と白金の境界線の位置が重要となる。すなわち、境界線がビーズの赤道に近い程、電気浸透流を効率的にモータの運動エネルギーへと変換する上で有利であると考えられる。実際に、過酸化水素中で運動する Au/Pt マイクロモータについて、境界線が赤道線からずれていると、運動速度が遅くなる現象が確認された。そこで、スパッタリングと真空蒸着を使い分け、各種金属コーティングを施すことにより、Zn/Pt マイクロモータの作製を行った。一般に、スパッタリング法による成膜においては、金属の密着強度が強く、また、段差側面への付き廻りが良い。図 4 (a) は基板上に散布したポリスチレンビーズに対しスパッタ装置で白金を 1 回被覆した後のビーズの SEM 像である。このように白金面が半面側のみならず、ターゲットから見て影となる部分にまで回り込んで形成されていることが確認された。この回り込みを利用し、白金によるビーズの全面コーティングを行った。これに対し、真空蒸着法は陰影効

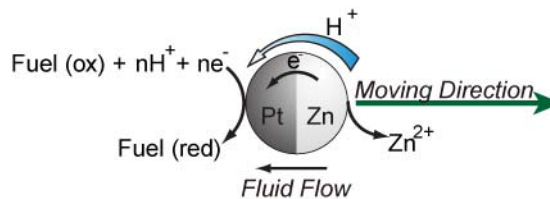


図 3 Zn/Pt マイクロモータの運動原理

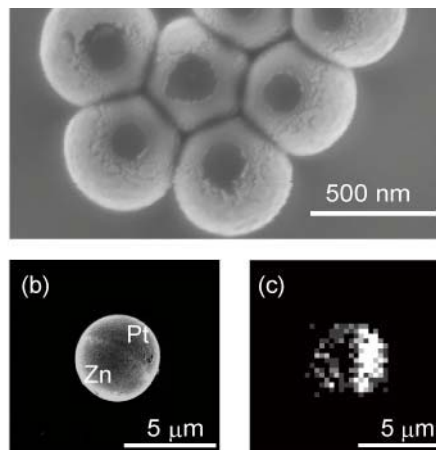


図 4 作製したビーズの観察像。(a)スパッタ装置による白金成膜時の回り込み。(b)SEM 画像。(c)エネルギー分散型 X 線分析による亜鉛由来の特性 X 線マッピング。

果が大きく、影となる部分には金属が成膜されにくい。そこで、密着層として電気化学的に不活性な金を蒸着した上で亜鉛を蒸着した。このようにして得られた Zn/Pt ビーズの SEM 像と EDX による表面元素分析結果（図 4 (b), (c)）から、モータが亜鉛と白金によって半面ずつコーティングされていることが確認された。

##### (2) 亜鉛、白金電極上での反応

本マイクロモータが動作するためには、亜鉛部分、白金部分において次に示す様な反応が起こる必要がある。

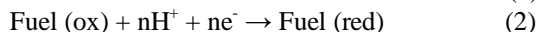


表 1 臭素、*p*-ベンゾキノン、メタノールの反応式と標準酸化還元電位。

| Solution               | Half-reaction equations   | $E^\circ$<br>(V vs. SHE) |
|------------------------|---|--------------------------|
| $\text{Br}_2$          | $\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$                           | 1.331                    |
| <i>p</i> -benzoquinone | <i>p</i> -benzoquinone + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ hydroquinone                                 | 0.699                    |
| Methanol               | $\text{CH}_3\text{OH(aq)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ | 0.588                    |

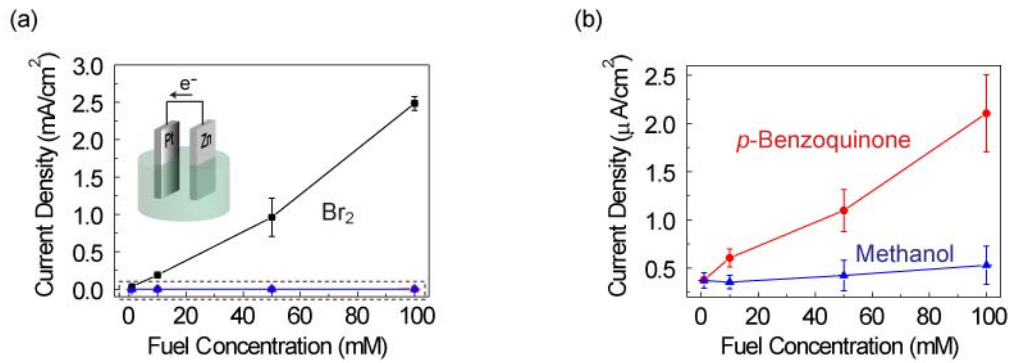


図5 燃料濃度と、亜鉛電極と白金電極間の短絡電流密度の関係。(a)各溶液中での結果。臭素(■)。(b)(a)内の破線の範囲の拡大図。*p*-ベンゾキノン(●)、メタノール(▲)。

亜鉛の標準酸化還元電位は $-0.762\text{ V}$  (vs. SHE)であるから、この電位よりも正の方向に大きい標準酸化還元電位をもつ物質が、燃料の候補となる。そこで、本研究では、表1に示す臭素、*p*-ベンゾキノン、メタノールに注目した。各燃料溶液中で亜鉛、白金電極間に流れる短絡電流の測定を行った。その結果を図5に示す。燃料濃度の増加と共に、短絡電流が増大し、亜鉛電極の酸化溶出と白金電極側での燃料物質の還元が同時進行していることが確認された。その際、臭素溶液中では他の燃料溶液中の場合と比較して約1000倍の短絡電流密度が計測された。一方、金電極、白金電極については有意な電流値は測定さ

れなかった。

### (3) Zn/Pt マイクロモータの運動の解析

各種燃料溶液(100 mM)中に浸漬したときのZn/Pt ビーズ、およびAu/Pt ビーズの運動軌跡を図6にまとめた。それぞれの燃料溶液中でZn/Pt ビーズの運動は確認されたが、Au/Pt ビーズについては運動が確認されなかった。さらに、Zn/Pt ビーズとAu/Pt ビーズについて、臭素溶液中での初期位置からの平均変位を時間に対してプロットしたものを、図7に示す。Zn/Pt ビーズの変位が時間に対して増加したのに対し、Au/Pt ビーズでは変位が認められず、拡散運動が支配的であることが示された。ここで、Au/Pt ビーズについてはビーズの運動を2次元的なものと考えたとき、拡散係数を

$$D = \frac{\langle r^2 \rangle}{4t} \quad (3)$$

から求めることが出来る。計算の結果、 $0.09\ \mu\text{m}^2/\text{s}$  ( $n=5$ )であった。また、溶液中の球体

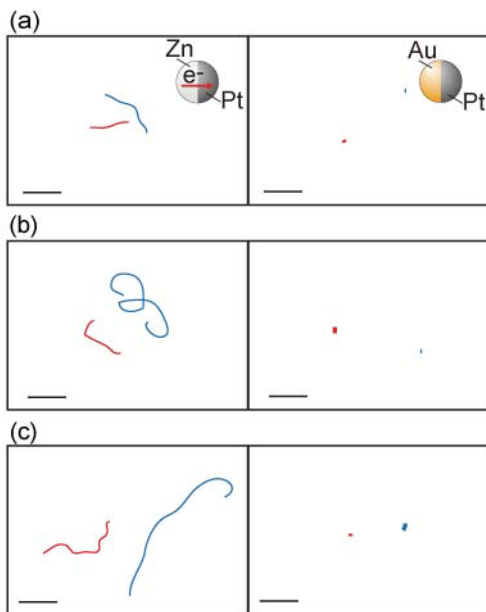


図6 溶液中の各ビーズの軌跡。Zn/Pt ビーズ(直径  $5\ \mu\text{m}$ 、左)と Au/Pt ビーズ(直径  $5\ \mu\text{m}$ 、右)の100 mMの臭素(a)、*p*-ベンゾキノン(b)、メタノール(c)溶液中での軌跡。観察時間:5 min。スケールバー:  $50\ \mu\text{m}$ 。

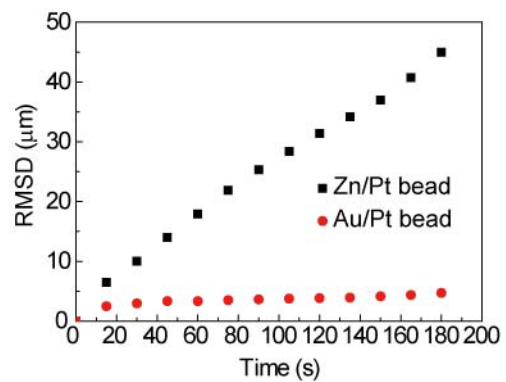


図7 臭素水溶液中(100 mM)での各ビーズのある時間からの根平均二乗変位(RMSD)の時間プロット。Zn/Pt モータ(直径  $5\ \mu\text{m}$ 、■)と Au/Pt ビーズ(直径  $5\ \mu\text{m}$ 、●)についての結果。

表 2 各溶液 (100 mM) に対する亜鉛、白金電極の混成電位、短絡電流、亜鉛/白金ビーズ (直径 5  $\mu\text{m}$ ) の平均速度。サンプル数  $n = 5$  の結果。

| solution               | mixed potential<br>(V vs. Ag/AgCl) | current density<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | velocity<br>( $\mu\text{m/s}$ ) |
|------------------------|------------------------------------|--|---------------------------------|
| Br <sub>2</sub>        | 0.43                               | 2.5                                      | 0.13                            |
| <i>p</i> -benzoquinone | -0.13                              | $2.1 \times 10^{-3}$                     | 0.11                            |
| methanol               | -0.10                              | $5.3 \times 10^{-4}$                     | 0.12                            |

の拡散係数は次のアインシュタイン-ストークスの関係

$$D = \frac{RT}{6\pi a \eta N_A} \quad (4)$$

から理論的に計算され、直径 5  $\mu\text{m}$  のビーズの拡散係数は 0.1  $\mu\text{m}^2/\text{s}$  である。ここで、 $r$ 、 $D$ 、 $t$ 、 $R$ 、 $T$ 、 $a$ 、 $\eta$ 、 $N_A$  はそれぞれ、ビーズの初期位置からの変位、拡散係数、時間、気体定数、絶対温度、ビーズ半径、粘性係数、アボガドロ数を表す。実験値と理論値の良い一致が見られたことにより、Au/Pt ビーズが拡散運動をしていることが示唆された。それに対して、Zn/Pt マイクロモータについては、時間に比例して変位が増大していることから、より直進性の高い運動をとっていることが確認された。これは、Zn/Pt マイクロモータが推進力を持って自発的に運動していることを示している。更に、ストークスの式を用いると、このときのモータの推進力  $F$  を

$$F = 6\pi\eta av \quad (5)$$

と表すことが出来る。これは、溶液の流れの反作用としてはたらく推進力であり、ビーズの運動速度  $v$  に比例する。式(5)から導かれる Zn/Pt マイクロモータの推進力は、約 4 fN であった。

さらに、臭素以外の燃料溶液についても解析を行い、電極を用いた実験から得られた混成電位、短絡電流密度、ビーズの平均速度を表 2 にまとめた。特筆すべき点として、過激な試薬のみならず、電位的に不利なメタノール中でも臭素や *p*-ベンゾキノン中での速度と同等の約 0.1  $\mu\text{m/s}$  の速度を得ることが出来た。

混成電位は燃料間での大差がないのに対して、電流密度に関しては、特に臭素は他の燃料に比べて約 1000 倍の値を示した。運動原理から、ビーズ上での電気化学反応量 (電流量) がビーズの運動速度に大きく寄与することが予想されるが、他の燃料中での運動速度と有意な差は認められなかった。

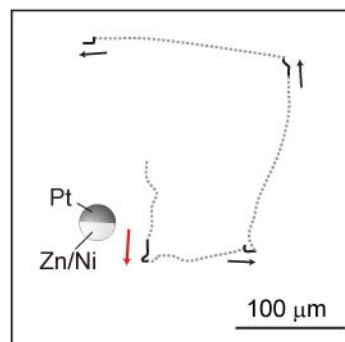


図 8 Zn/Ni/Pt マイクロモータの軌跡。点線部：磁力による姿勢制御時の軌跡。実線部：磁石除去後のマイクロモータの軌跡。

#### (4) 亜鉛/白金マイクロモータの運動方向

Zn/Pt マイクロモータがどちらの面を先頭として運動しているかを確認することを目的に、亜鉛層下にニッケル層を有する Zn/Ni/Pt マイクロモータを用いた実験を行った。なお、ニッケル層と亜鉛層との間には金層がコーティングされており、ニッケルが燃料と反応しないようにしてある。このモータは亜鉛側にのみニッケル層を有するため、外部からの磁場を用いて、その姿勢を制御することが可能である。すなわち、磁石を近づけることにより、磁石のある方向にモータの亜鉛側を向けさせて方向を揃えることが出来る。ここでは、磁力によってモータの方向を揃えた上で、磁石を取り除き、その後の運動方向を見ることでどちらの面を先頭として運動するか判断した。まず、磁石を紙面下部に置き姿勢制御した後、磁石を除去し運動を観察した。その後、磁石を紙面右、上、左の順に置き、同様の観察を行った。その観察結果を図 8 に示す。姿勢制御の際に、磁力によるビーズの運動が見られたが (図 8 点線部)、溶液中でのビーズの慣性運動は無視できるため、磁石除去後の運動はモータ自身が持つ推進力による運動とみなせる。磁石除去後も同じ方向に運動している (図 8 実線部) ことから、モータは亜鉛側を先頭として運動していることが分かる。これは、既に述べた運動原理を支持する結果である。また同時に、モータの磁場による運動方向の制御が可能であることが示された。

#### (5) 大腸菌の捕獲と輸送

この種のモータに要求される一つの重要な機能は、物体あるいは分子の運搬である。そこで、作製したモータを用いて、大腸菌の捕獲・運搬を試みた。ここでは白金表面が 1-デカンチオールによって疎水化処理が施された Zn/Pt マイクロモータを使用した。これを大腸菌分散液に 10 分浸すと、モータの白金部分に大腸菌が捕獲された。さらに、ここ

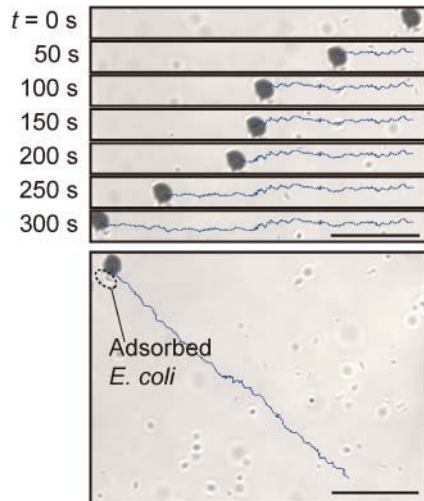


図9 大腸菌の輸送のスナップ写真。スケールバー：20  $\mu\text{m}$ 。

に燃料としてメタノールを最終濃度が 100 mM となるように加えると、大腸菌を捕獲したモータが運動を開始し、大腸菌を輸送する様子（図 9）が確認された。また、運動中のモータを見ると、大腸菌が進行方向とは反対側の面にのみ付着していることが分かる。このことはこのモータが亜鉛側を先頭にして運動しているという結果とも一致する。

## 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）

〔学会発表〕（計 3 件）

1. 吉積義隆、伊達雄亮、大久保喬平、横川雅俊、鈴木博章、化学的エネルギーにより自発的に運動するマイクロロボットの構築、電気化学会創立 80 周年記念大会、東北大学川内キャンパス、pp. 308-308、2013 年 3 月 29 日

2. Y. Yoshizumi, Y. Date, K. Ohkubo, M. Yokokawa, H. Suzuki, Bimetallic micromotor autonomously movable in mofuels, The 26th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 2013), Taipei, Taiwan, pp. 540-543, January 22, 2013

3. 吉積義隆、大久保喬平、横川雅俊、鈴木博章、化学的エネルギーの直接変換により運動する亜鉛／白金接合体マイクロモータの構築、第 29 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、北九州国際会議場および西日本総合展示場、pp. 330-334、2012 年 10 月 24 日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鈴木 博章 (SUZUKI HIROAKI)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：20282337