

化学的エネルギーの直接変換により運動する
機能性マイクロ／ナノモータの構築

吉 積 義 隆

2017年 2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

化学的エネルギーの直接変換により運動する
機能性マイクロ／ナノモータの構築

吉 積 義 隆

ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻

目次

要旨	1
第1章 緒言	
1.1 極小の世界に隠れた広大な可能性	3
1.2 人工のマイクロモータをいかにして動かすか	4
1.2.1 マイクロ／ナノスケールでの物理的制約	4
1.2.2 外場を利用した推進機構	4
1.2.3 自然界に見られるマイクロスケールの化学的推進機構	5
1.3 バイオツールとしてのマイクロモータ	5
1.3.1 触媒型マイクロ／ナノモータの研究例	5
1.3.2 触媒型マイクロ／ナノモータの駆動原理	8
1.3.3 燃料を必要としないマイクロモータ	10
1.3.4 溶液中を運動するマイクロ／ナノ粒子が受ける抵抗力	11
1.4 マイクロモータの応用的展開	12
1.4.1 外場を援用した運動方向制御	12
1.4.2 微小物体の捕獲と運搬	13
1.4.3 溶液環境の変化と運動挙動変化の共役を利用したセンシング	13
1.4.4 生体物質の分離	13
1.4.5 ドラッグデリバリーへの応用	14
1.5 本研究の目的と本論文の構成	15
参考文献	16
第2章 穏和な環境下で駆動するマイクロモータの構築と運動性評価	
2.1 はじめに	20
2.2 マイクロスケールのモータの物理的制約	20
2.2.1 ブラウン運動について	20
2.2.2 ブラウン運動とモータの自発運動の区別	22
2.2.3 粒子の慣性運動の持続時間	22
2.3 作製するモータが満たすべき条件	23
2.4 Zn/Pt モータの駆動モデル（プロトンが反応物となると仮定した場合）	23
2.5 分極曲線とバトラー・フォルマー式	24
2.6 Zn/Pt モータの作製方法の検討と形状設計	25
2.7 実験方法	25

2.7.1	使用資材・試薬・機器	25
2.7.2	モータの作製工程	26
2.7.3	亜鉛、白金電極間の短絡電流の測定	29
2.7.4	作製したモータの評価	30
2.7.5	運動評価	30
2.8	結果及び考察	30
2.8.1	モータの構造評価	30
2.8.2	Zn/Pt マイクロモータの運動挙動	30
2.8.3	Zn/Pt マイクロモータ上での電気化学反応式についての再考	34
2.8.4	磁力を用いた Zn/Ni/Pt モータの運動方向制御	36
2.9	まとめ	36
	参考文献	38

第3章 細胞輸送・脱離機能を有するマイクロモータの構築

3.1	はじめに	39
3.2	実験方法	39
3.2.1	使用資材・試薬・機器	39
3.2.2	大腸菌分散液の調製	40
3.2.3	Zn/Pt/SAM 複合電極の作製と白金表面の疎水化処理	40
3.2.4	Zn/Pt/SAM 複合電極への大腸菌吸着と脱離評価	40
3.2.5	Zn/Pt/SAM マイクロモータ表面への大腸菌吸着及び運搬・脱離観察	40
3.3	結果及び考察	40
3.3.1	Zn/Pt/SAM マイクロモータによる大腸菌の輸送と脱離	40
3.3.2	マイクロモータを用いた大腸菌捕獲・運搬・脱離	42
3.4	まとめ	46
	参考文献	48

第4章 簡便な外部装置による交流電場を用いた運動方向制御システムの構築

4.1	はじめに	51
4.2	交流電場が及ぼす力学的作用	51
4.2.1	誘電泳動	51
4.2.2	誘電泳動速度と Clausius-Mossotti Factor の実部の関係	57
4.2.3	電気流体力学効果 (electrohydrodynamic force (EHD))	57
4.3	実験方法	58
4.3.1	PS/Pt/Au マイクロモータの作製と評価	58

4.3.2	マイクロフルイディックデバイスの作製	58
4.3.3	交流電場印加装置・動画撮影機器のセットアップ	61
4.3.4	Clausius-Mossotti Factor の実部の測定方法	63
4.3.5	Pt/Au マイクロモータのランダムな自発運動と運動方向制御	63
4.4	結果及び考察	64
4.4.1	PS/Pt/Au マイクロモータの評価	64
4.4.2	マイクロモータの1次元運動制御	66
4.4.3	マイクロモータの2次元運動制御	69
4.5	まとめ	69
	参考文献	71

第5章 有機/無機ハイブリッド構造を有する自己伸張・回転型マイクロモータの構築

5.1	はじめに	74
5.2	実験方法	75
5.2.1	使用資材・試薬	75
5.2.2	マイクロモータの構造	75
5.2.3	マイクロモータの作製	75
5.2.4	単体マイクロモータと複合型マイクロモータの評価	77
5.3	結果及び考察	79
5.3.1	ジョイントの柔軟性の制御と複合型マイクロモータの開き角	79
5.3.2	単体マイクロモータの運動性に対するポリマー二重層の影響	79
5.3.3	屈曲した柔らかいジョイントを有するマイクロヒンジの伸長運動	81
5.3.4	屈曲した硬いジョイントを有するマイクロモータの回転運動	81
5.4	まとめ	81
	参考文献	84

第6章 総括

謝辞

業績一覧

付録

要旨

筋肉のダイナミックな動きを生み出し細胞内での物質輸送を担うアクチン・ミオシンや、体内のエネルギー通貨であるアデノシン三リン酸 (ATP) を合成・分解する F 型 ATP アーゼ等、生体中には目を見張るほどに巧緻なナノマシンが数多く存在する。このような天然のナノマシンの生体的な特徴を模倣し、自発的・自律的動作を行うマイクロ/ナノスケールの微小デバイスを実現する試みが、半導体微細加工技術等を援用することにより近年盛んになされている。

本博士論文では、高度な機能を発現する天然マイクロ/ナノマシンを特に電気化学的側面から模倣するアプローチによって、バイオツールとして応用可能な微小な人工モータを構築し、これへの高度な機能性の付与を試みた。有用な人工マイクロモータの構築にあたっては、モータの材料・燃料の生体毒性問題や、運動制御手法の確立等、克服すべき課題が多いが、以下に述べるアプローチを用いて課題解決を図ることによって、新たな機能性の創出を試みた。

まず、低濃度のアルコールという穏和な燃料中で電気化学的反応を利用して駆動する亜鉛/白金接合型マイクロモータを構築し、磁力による運動方向制御を試みた。このモータは、スパッタリングにより形成された亜鉛層と白金層により半面ずつが被覆された直径 5 μm の球状構造を有する。亜鉛/白金マイクロモータは、100 mM メタノールを含む水溶液中を駆動する。また、亜鉛層の下にニッケル層を設置すると、磁力を用いてマイクロモータの姿勢を制御できる。これを利用してマイクロモータの運動方向制御を行うことに成功した。

また、同じく亜鉛/白金マイクロモータを用いることによって、細胞運搬を可能とするシステムを提案した。1-デカンチオールの単分子層を形成し白金表面を疎水性とした亜鉛/白金マイクロモータは、疎水相互作用により大腸菌を捕獲することができ、それらを生きたままの状態で運搬することができた。さらに、亜鉛の強い還元力 ($< -0.7 \text{ V vs. SHE}$) を利用した白金-硫黄結合部位の還元脱離機能の付与を試みた。亜鉛の酸化溶出反応とチオールの還元脱離反応が同時進行するようにモータ表面の混成電位を調整することによって、捕獲した大腸菌を脱離させることに成功した。

次に、微小電極上で発生させた局所的な交流電場を用いた、マイクロモータの運動方向制御システムを確立した。マイクロモータをバイオツールとして扱うにあたって、それ自身の運動 (位置) を制御できる利点は大きい。そこで、微小流体デバイス内に生じさせた交流電場のアシストによる運動方向・領域を制御するシステムを構築した。この微小流体デバイス中には、電極がライン状、あるいは格子状にパターンされている。ここに交流電圧を印加すると、電極近傍に交流電気浸透流が生じるとともに、金属からなるマイクロモータは正の誘電泳動力を受ける。これら流体流れと誘電泳動力により、モータは電極上にトラップされるが、依然として 1 次元方向に動く自由度を有するため、電極ラインに沿った自発的駆動力による運動を行う。このようなアプローチを用いて、1 次元的コントロール、2 次元的コントロールを行うことに成功した。

マイクロモータのさらなる高機能化を目指し、複数のマイクロモータの複合化手法の確立を試み、自己伸張や回転挙動を示す複合型マイクロモータの構築を行った。2 本の剛直な白金/金マイクロロッドを柔軟な有機材料のジョイントで繋ぐことで、周囲の溶液環境に応じて回転運動といった高次な運動挙動を示す連結型マイクロモータの構築を試みた。ジョイントは複合高分子膜からなるチューブ状構造となっており、連結部の化学処理により、連結型マイクロモータの開き角が制御される。白金/金-金/白金連結型マイクロモータについては、燃料溶液中で構造が「開く」運動が観

察された。また、白金／金－白金／金連結型マイクロモータについては、燃料となる過酸化水素溶液中で回転運動を示した。さらに、この回転運動の軌跡の半径は開き角に依存して変化することが確認された。

このような、様々な機能性を有するマイクロモータの構築をさらに進めることによって、微小物体の精密操作等を行う高機能微小デバイスの開発のための要素技術が発展することが期待される。今後、さらなる高機能化が試みられるとともに、マイクロモータの有用性が検討されていくことを期待するものである。

第 1 章

緒言

1.1 極小の世界に隠れた広大な可能性

1966年に公開された映画「ミクロの決死圏（原題：Fantastic Voyage）」はその斬新な設定から多くの観衆の注目を集めた。主人公らは、微細手術を行うための装備を積み込んだ潜水艇ごと縮小されて患者の体内に送り込まれる。そして、敵ならぬ体内の免疫システムに行く手を阻まれながらも治療任務を遂行する。これらの場面では、近代科学技術で重要となる物質のスケール感覚が視覚的に描写されている。「ミクロの決死圏」は医療目的のマイクロマシンと言う概念を最も象徴的に描いた最初期の作品の一つと言えるだろう。

一方、現実の研究現場においても、同時代に先駆的な講演がなされている。American Physical Society meeting（1959年）でのFeynmanによる講演“*There’s Plenty of Room at the Bottom*”である。この講演のナノテクノロジーと言う概念形成への直接的な影響力は、Chris Toumeyによれば必ずしも大きいとは言えないと結論付けられたが、結果的にMEMSやナノテクノロジー研究の嚆矢であったということには違いない。実際、当時としてはかなり画期的であり、かつ示唆に富んだ指摘が数多くなされている。例えば、小さいながらも非常に強力なデータ処理・保存能力を有するコンピュータシステムの実現を予見し、その当時では想像できない程小さなスケールの物体を見ることができる高倍率の顕微鏡の可能性を考え、また、人間の思いのままに原子やその化学結合を操作する、微小な機械を原理的に実現することができると指摘した。また本講演において注目すべきは、「服用医師（swallowing the doctor）」という考え方が提案された点である。これは、マイクロスケールのロボットを薬のように服用するだけで、このロボットが体内で勝手に外科手術を行ってくれるというものである。当時Feynmanが指導する大学院生であったAlbert R. Hibbs（元カリフォルニア工科大学ジェット推進研究所所員）の発案と言われる。講演の終盤、ファインマンは2つの懸賞金問題を出したが、そのうちの 하나가「各辺が1/64インチ（0.40 mm）に収まる程の微小電動機（モータ）を作製せよ」というものであった。この課題は、技師William McLellanによって、既存の工具だけを用いて翌年1960年には実現されてしまうが、その後1980～1990年代にかけて、半導体関連技術としてのMEMS（Micro Electro Mechanical Systems）技術の発展を背景に静電型マイクロモータ等代表される「機械仕掛け」のマイクロモータが先行して行われていくことになる⁽¹⁾。これらは基板やそこに固定された軸の周りを回転する歯車状のマイクロモータである。

しかし「ミクロの決死圏」でも描かれた「服用医師」的なアイデアに見られる「バイオツール」という観点から、溶液中を3次元的に運動可能な生物的なマイクロモータが研究され始めるのは、2000年代以降のこととなる。2000年といえば、バイオテクノロジーを指向した「NNI（国家ナノテクノロジー計画）」が米国で提起された年である。ナノテクノロジーとバイオテクノロジーの融合を象徴する例の一つである、Lab on a chip バイオセンサーとその根幹をなすマイクロフルイディックデバイス技術をはじめとするバイオMEMS分野の研究開発、わずか数細胞レベルのがん細胞を狙い撃ちする薬剤（Drug Delivery System）の研究の活発化、カプセル内視鏡の臨床応用などの例から分かるように、マイクロ／ナノスケールデバイスが秘める潜在的な可能性が医療等にもたらすインパクトが研究者に認識され始めた意味でも重要な節目の時期であったと言える。

本研究でのマイクロモータとは、「バイオツールとしてのマイクロモータ」に該当するものであるが、その発祥の背景はおおよそ以上のようなものである。さらにいえば、ナノバイオテクノロジーの中でも比較的新しい分野として登場した生物模倣アプローチの概念もバイオツールとしてのマイクロモータを含めた新規なデバイス構築を促す素地となった。

1.2 人工のマイクロモータをいかにして動かすか

1.2.1 マイクロ/ナノスケールでの物理的制約

「機械仕掛けのマイクロモータ」や「バイオツールとしてのマイクロモータ」のいずれの場合も、マイクロ/ナノスケール特有の物理的制約をいかに克服するかという点が重要な課題の一つとなっていた。これはファインマンの講演で指摘されていた点であり、一言で言えば摩擦力をいかに克服するかと言う課題である。

分子サイズの構造体それ単体は、外部的なエネルギー供給が無い状況下では、分子の不規則的な衝突によるブラウン運動を示すのみである。つまり、私たちが普段目にする自動車やロケット、産業用ロボットやそれらの駆動力を生み出す外燃・内燃機関といった機械を構成する部品を分子サイズで作れたとしても、それらを組み上げた構造物は動かないと考えられる。これは、細胞レベルの微小世界において生じる(人間程度の大きさの世界では問題にならない)物理的な制約に起因する。

この物理的制約は粘性力(抗力)と慣性により説明される。抗力は物体の幅に比例し、慣性は質量に比例し、質量は幅の3乗に比例する。つまり、物体が大ききときは質量の寄与、すなわち慣性の効果が大きいが、物体が小さければ小さいほど粘性力の効果が優勢となる。このような物体のスケールによる慣性と粘性力の効果はレイノルズ数で表わされる。レイノルズ数が大きい場合は慣性力の寄与が大きく、レイノルズ数が小さい時は粘性力が優勢である⁽²⁾。レイノルズ数は、

$$\text{Re} = \frac{UL}{\eta/\rho} \quad (1.1)$$

と表わされ、 U 、 L 、 η 、 ρ はそれぞれ特性速度[LT^{-1}]、特性長さ[L]、粘度[$ML^{-1}T^{-1}$]、密度[ML^{-3}]である。

マイクロサイズの物体は一般的にレイノルズ数が小さい環境におかれることになる。このことはマイクロサイズのモータにとっては周囲の水はもはや我々のイメージする水ではなく、水飴のように感じられるということの意味する。第2章において述べるように、このような環境下での慣性運動は観察時間に比べ非常に短い時間しか持続せず、すなわち、慣性力が支配的であることを前提として開発された外燃・内燃機関は粘性などの摩擦力が大きすぎるためにうまく機能しないということである。このような制約のもとでの推進運動の難しさは、Purcellの帆立貝定理(scallop theorem)にも端的に示されている⁽²⁾。ナノ/マイクロサイズで持続的に動作するエンジンは、この粘性効果に打ち勝つ仕組みを持っていなければならない。

1.1節で述べたように、そのような仕組みとしては

① 外部エネルギーを利用するMEMS的アプローチ

② 生物模倣的アプローチ

という2つが主に注目されている。次節ではこの2つの仕組みについて、概説する。

1.2.2 外場を利用した推進機構

すでに触れたように、歴史的には外部からのエネルギー供給を受けて駆動する機械仕掛けの歯車型マイクロモータが、早くから研究されてきた。供給源としては、磁場や静電力を利用している⁽¹⁾(Figure 1.1)。駆動部分(ローター)を基板や軸(ステーター)から浮かせて摩擦を回避することがポイントである。原理的に外部装置が必要不



Figure 1.1 Si多結晶により構成されたマイクロモータ。
(Reprinted with permission from ref. 1. Copyright 1988 IEEE.)

可欠で、駆動部分は基板等に固定されているので運動の自由度は低くなってしまい、3次元的な運動は困難である。

同じく2次元駆動モータの例として、Feringa らが開発した超分子モータ⁽³⁾や、それを車輪として基板上を2次元的に駆動可能な「ナノカー」⁽⁴⁾ (Figure 1.2) が挙げられる。こういった外場駆動型超分子ナノモータに関連する研究については、2016年のノーベル化学賞を受賞するなど、潜在的な可能性に対して一定の評価を受けるに至っている。

1.2.3 自然界に見られるマイクロスケールの化学的推進機構

ここで、自然界に目を向けてみよう。自然界には低レイノルズ数の条件にも拘らず、高度な機能を持って動作するナノモータの実例が数多く見られる。例えば、動物が危険から逃れるべく全力疾走するとき、筋細胞内ではアクチンフィラメントのレール上をモータタンパク質であるミオシンが運動する。また細胞は、自らのナノモータを使って細胞分裂の際に染色体を分離したり、タンパク質の製造や栄養分の取り込みの際には、ナノスケールでの巧みな化学物質の輸送を行ったりしている。自然界は、モータタンパク質に代表される巧妙かつ効率的な生体ナノマシンを長い年月のうちに創り出し、それらを多くの生物学的過程や細胞活動に用いてきた。現在では、筋肉の収縮や鞭毛の回転運動を含め、こうしたモータの動作は全て同じ原理に基づいていることが分かっている。アデノシン三リン酸 (ATP) の分解を促す「触媒」を使って、ATP として蓄えられている化学的エネルギーを力学的エネルギーに変換しているのである。さらに、そのエネルギー効率は80%にも達する⁽⁵⁾。このような天然の動力源を人工的に再現することは非常に困難であるが、その構造が持つ次のような重要な性質が浮かび上がる。

- ① 分子モータ等の最小運動単位上の触媒部位の非対称な配置
- ② 局所的な化学的エネルギーの運動エネルギーへの変換

近年、このような外部操作に依らず高度な機能を有する自然界の生体ナノマシンの動作原理を模倣するというアプローチから、化学的エネルギーを運動エネルギーに変換して溶液中を自発的に「泳ぐ」触媒型マイクロ/ナノモータ⁽⁶⁻⁷⁾や、DNAの鎖の上を相補的なDNA鎖が「歩く」生体分子モータ⁽⁸⁾の構築に向けた研究が行われ始め、注目を集めている。またこのような微小モータは、原理的に駆動のための外部装置が不要で、その構造は基板等に固定されていないため3次元的に溶液中を泳ぎまわることができることがメリットとして挙げられる。「服用医師」のアイデアに一步近づいたという意味で、バイオツールとの親和性が高いアプローチといえる。

本研究ではこちらのアプローチによるマイクロ/ナノモータに主眼をおき、特に材料の安定性や取り扱いの比較的容易な無機材料をベースとしたマイクロモータに注目する。

1.3 バイオツールとしてのマイクロモータ

1.3.1 触媒型マイクロ/ナノモータの研究例

過酸化水素の化学的エネルギーを自発運動に変換することで水面上をひとりで運動するセンチメートルサイズのボート状の構造が、2002年 Ismagilov, Whitesides によって報告された⁽⁹⁾ (Figure 1.3)。過酸化水素が白金触媒によって酸素と水に分解された際に発生する酸素の気泡噴出力が利用されている。

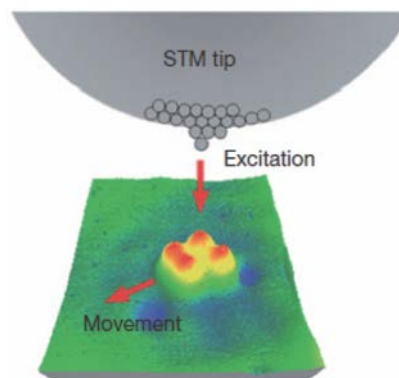


Figure 1.2 STMの探針によって基板上を駆動するナノカー。

(Reprinted with permission from ref. 4. Copyright 2011 American Chemical Society.)

これに続き、化学的なエネルギーを動力源とするナノスケールの触媒モータが報告された。彼ら Mallouk らは白金／金からなるナノロッド (Figure 1.4) ⁽¹⁰⁾、Ozin らはニッケル／金からなるナノロッド (Figure 1.5) ⁽¹¹⁾をそれぞれ独自に作製した。さらに Mallouk は他の様々な金属の組み合わせでナノロッド⁽¹²⁻¹³⁾を作製した (Figure 1.6)。

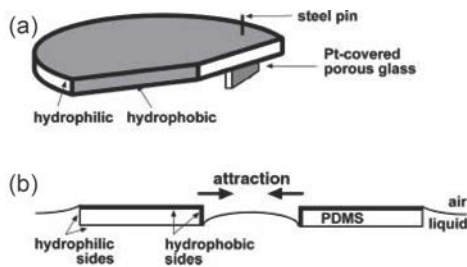


Figure 1.3 過酸化水素水溶液面上で自発運動するボート。(A) ボートの構造の模式図。下部に白金で被覆された多孔質ガラスが設置されており、これが過酸化水素を分解し、酸素ガスを生じる。(B) 親水性、疎水性の表面を有するボートが水面上で自己組織的に集合する様子を示す模式図。(Reprinted with permission from ref. 9. Copyright 2002 Wiley.)

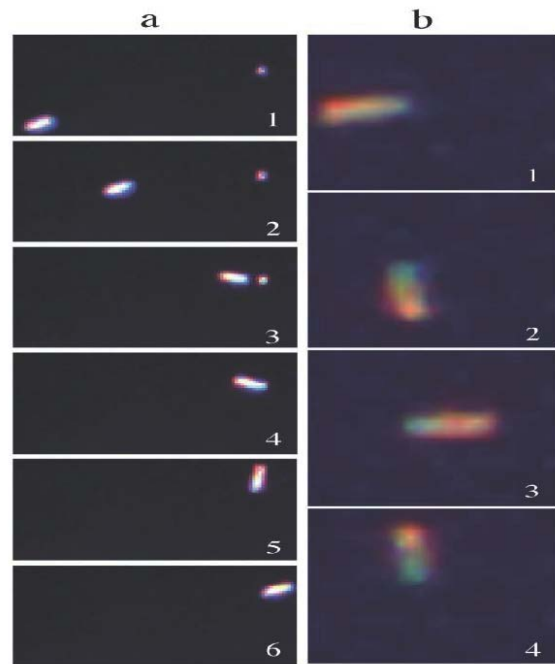


Figure 1.5 ニッケル、金からなるナノロッドの並進運動と回転運動。ここではニッケルセグメントが過酸化水素を分解する触媒として機能する。回転運動は、金セグメントが Si 基板に非特異的にアンカーされたときに生じる。

(Reprinted with permission from ref. 11. Copyright 2005 Royal Society of Chemistry.)

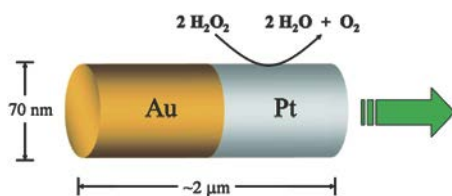


Figure 1.4 Au/Pt 接合ロッド型モータの模式図。(Reprinted with permission from ref. 10. Copyright 2004 American Chemical Society.)

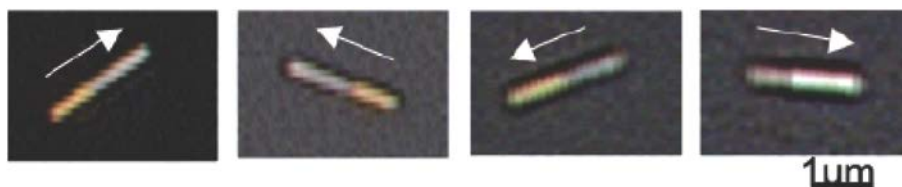


Figure 1.6 種々の金属の組み合わせからなるナノロッドの運動。左から Ni/Au ナノロッド、Au/Pd ナノロッド、Au/Ru ナノロッド、Rh/Pt ナノロッド。

(Reprinted with permission from ref. 12. Copyright 2006 American Chemical Society.)

これらのナノロッドは、直径数 100 nm の細孔を持つ陽極酸化ポーラスアルミナをテンプレートとして作製される。電解めっきにより細孔内に金属を堆積させ、最後にテンプレートを選択的に溶解させることでロッド型の構造が得られる。例えば、白金-金ナノロッドを作製するには、金と白金を順次堆積させればよい (Figure 1.7) ⁽¹⁴⁾。これらの触媒ナノロッドは、過酸化水素水中で自発的に回転あるいは並進運動をした。

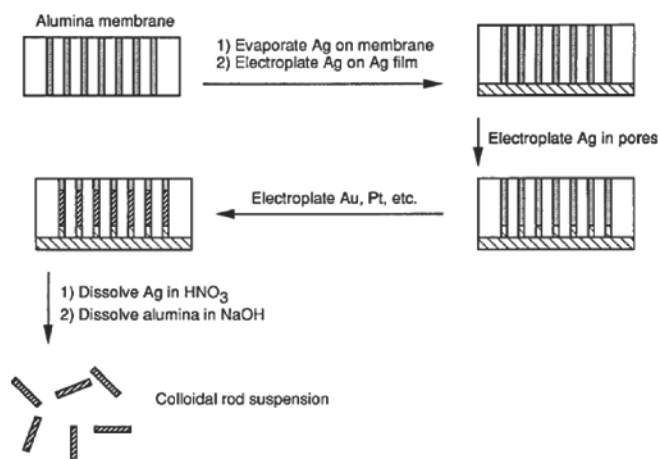


Figure 1.7 ポーラスアルミナを用いた金属ナノロッド作製のプロセス。
(Reprinted with permission from ref. 14. Copyright 1999 Wiley.)

非対称な白金/金マイクロロッド (Figure 1.8) ⁽¹⁵⁾や屈曲した白金/シリカマイクロロッドの回転挙動を観察したグループの報告 (Figure 1.9) ⁽¹⁶⁾によれば、これらのロッドは気泡によって推進している。屈曲したニッケル/金マイクロロッドは、界面活性剤を加えた過酸化水素中で、気泡により螺旋軌道を描きながら運動した (Figure 1.10) ⁽¹⁷⁾。

他にも白金のナノ球体とシリカのナノ球体の接合体が過酸化水素中での運動した例があり、2種類の球体のサイズの比率による挙動変化を定量的に示した。またこのグループは、大きなスケールでの分子やメソスコピックな粒子の衝突を流体力学的に考察し、溶液中あるいは溶液-基板界面付近でのナノ球体接合体の回転運動や並進運動についてのシミュレーションを行った⁽¹⁸⁾。

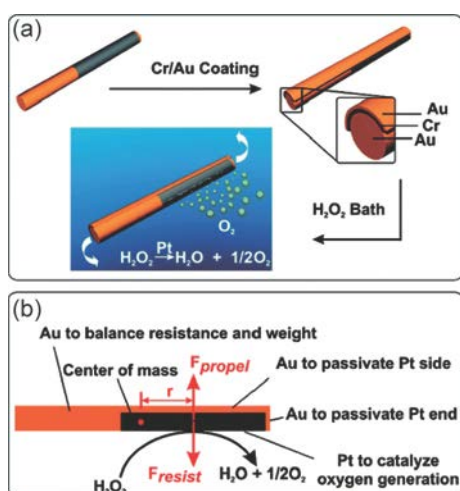


Figure 1.8 非対称な Pt/Au ナノロッド。
(Reprinted with permission from ref. 15. Copyright 2007 American Chemical Society.)

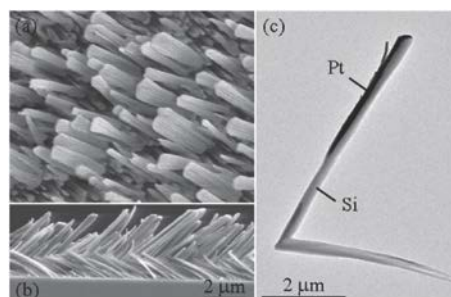


Figure 1.9 屈曲した Pt/Si マイクロロッド。
(Reprinted with permission from ref. 16. Copyright 2007 American Chemical Society.)

過酸化水素中で運動する半球面が白金で覆われたマイクロサイズの球体に関する研究⁽¹⁹⁾では、燃料の濃度と界面張力がこの球体の速度に与える影響について調べられた。この中で著者らは、気泡発生もこの系を支配するファクターとなっていると結論づけた。

酸素の気泡噴出に注目したマイクロメートルサイズのモータの研究も行われており、白金と金からなる漏斗形状のチューブ型のモータが Mei、Schmidt、Wang らによって作られた⁽²⁰⁻²³⁾。これらのモータは一般的に内側に白金（触媒）を有しており、長さ 50-100 μm、直径 5-10 μm のものがほとんどである。このチューブ型モータを過酸化水素溶液に混ぜ入れると、内側の白金によって過酸化水素が分解され酸素の気泡を形作る。円錐形のチューブで生じた気泡は、大きくなるにつれ、より広い場所に移動しようとして最終的にはより大きい方の穴から噴出する。この泡がモータから離れる時の反作用によってモータが運動する。少量の界面活性剤が気泡の成長とモータからの脱離を促進するために用いられることもある。

また、チューブ型モータはナノワイヤーモータに比ベイオン強度による速度低下の影響が少ないため、過酸化水素の濃度がある程度確保されていれば、生体サンプル中でも運動することができる。マイクロチューブモータは、その多くがトップダウン方式で作製される。まず、ポリマー上に電子ビーム蒸着などで金属薄膜を蒸着し、フォトリソグラフィの技術を用いてパターンニングする。ポリマーを溶解していくが、その過程で金属薄膜は自身が持つ張力により円錐状のチューブに巻き上がる。最近では、より小さなチューブ型マイクロモータを効率的に作製する手法として、ポリカーボネート薄膜のテンプレートを用いる方法が報告された (Figure 1.11)⁽²⁴⁾。

以上に挙げた研究報告等により、化学的エネルギーにより生じるナノスケールの運動の基礎的な原理に対する理解が深まりつつある。このことは、今後のマイクロ/ナノロボットの構築・機能化にとって重要なことである。

1.3.2 触媒型マイクロ/ナノモータの駆動原理

前節で挙げたような触媒型マイクロ/ナノモータには過酸化水素を燃料として運動するものが多いが、運動メカニズムで分類すると大きく以下の2つのタイプに分けられる⁽²⁵⁻²⁶⁾。

- ① 気泡の噴出の反動による駆動 (Figure 1.12A)
- ② 自らが発生させる電気浸透流による駆動 (Figure 1.12B)

①については比較的単純な原理であり、過酸化水素がモータ表面の触媒によって水と酸素に変換される (式 1.2) ときの酸素ガスの噴出力を利用する。



②はより複雑なメカニズムが働いている。Figure 1.12B に模式的に示されているように、アノードたる白金側では過酸化水素が酸化され、酸素とプロトンを生成する一方、カソードたる金側では

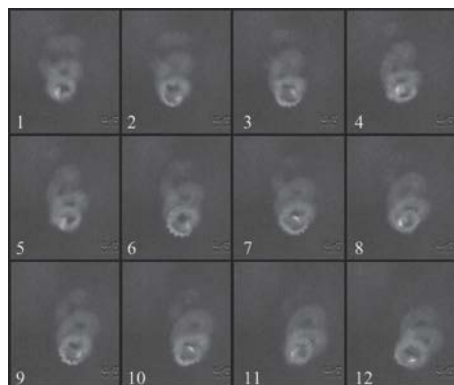


Figure 1.10 屈曲したNi/Auマイクロロッドの回転運動。
(Reprinted with permission from ref. 17. Copyright 2005 Wiley.)

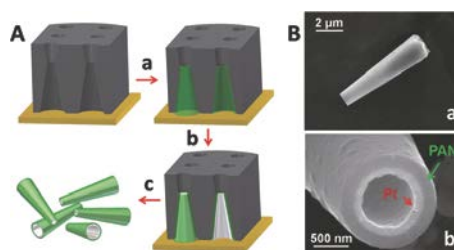


Figure 1.11 ポリカーボネート薄膜のテンプレートを用いたチューブ型モータ。
(Reprinted with permission from ref. 24. Copyright 2011 American Chemical Society.)

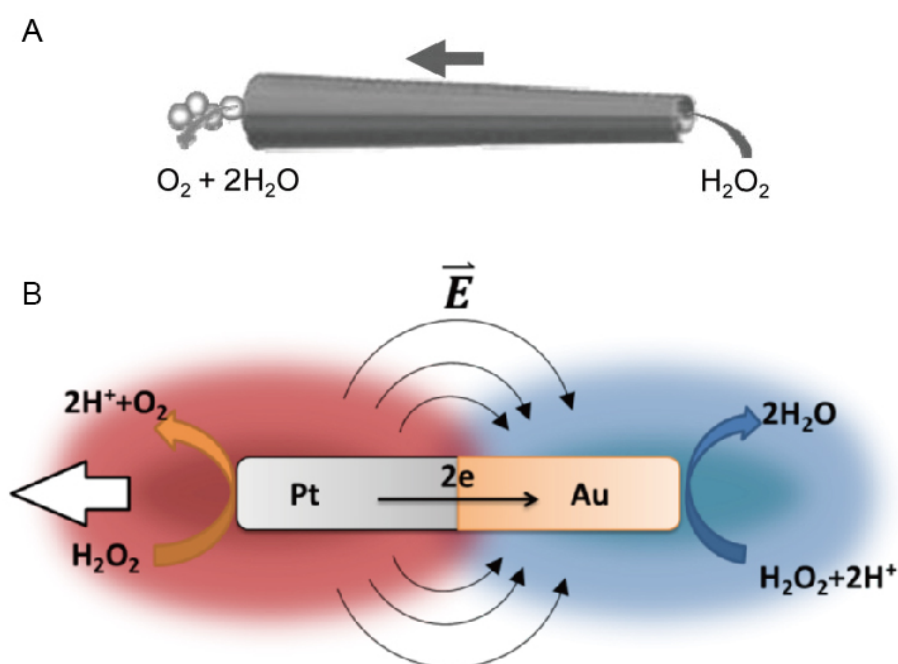


Figure 1.12 (A) 電気浸透流により駆動するモータ、(B) 気泡の噴出によって運動するモータ。

(A, reprinted with permission from ref. 25. Copyright 2011 Wiley; B, reprinted with permission from ref. 26. Copyright 2013 American Chemical Society.)

過酸化水素あるいは酸素が還元され、プロトンが消費される。その結果、プロトンがアノード側で過剰となり、カソード側では欠乏状態となる。このような電荷のアンバランスがモータ周囲の流体の流れ、及びその反作用としてのモータ自身の運動を引き起こしている。

この電荷のアンバランスが運動に変換されるメカニズムの説明には流体力学的・電磁気学的な考察を要する。流体力学的・電磁気学的観点からの物理的・定量的な説明は Posner らによって試みられている⁽²⁷⁾。以下では、マイクロモータ上でのイオンの挙動と、それに伴って生じる流体の運動について述べる。

まず、白金/金接合体を H^+ と OH^- が等量含まれる二元電解質溶液（純水や過酸化水素水溶液）に浸漬した状況を考える。白金、金はこのような水溶液中でおよそ $\zeta_0 = -25 \text{ mV}$ の表面電位（ゼータ電位）を有することが実験的に確かめられている⁽²⁸⁻²⁹⁾。そこで、モータ表面には負の表面電荷が存在しており、モータ全面が電位 ζ_0 を有すると考える。

ここで何も電気化学反応が生じないとすれば、白金/金接合体表面近傍にはこの表面電位を遮蔽するために溶液中の対イオンたるプロトン（カチオン）が集積し、表面電荷と集積イオンからなる電気二重層が形成される。このとき、Poisson 方程式に従って、電気二重層の拡散層ではプロトン濃度勾配がモータ表面に垂直な方向に発生する。また、電位 ϕ はモータ表面で $\phi = \zeta_0 < 0$ 、モータから無限遠の位置において $\phi = 0$ となる条件から、モータ表面に対して垂直方向を持つ電場 E_n が生じていることが分かる。一方、モータ表面の接線方向についてはプロトン濃度の勾配は無いため、電場の接線方向成分 E_t は 0 であり、モータ表面からの等距離面に等電位面が形成される。このような状況では流体の異方的な流れは生じない。

ここで、過酸化水素水溶液中の白金/金接合体で生じる電気化学反応を考慮する (Figure 1.12B)。アノード側ではプロトンが常に生産されているので、電気化学反応がない状態に比べ拡散層におけるプロトンによる電荷密度が高くなる。一方、カソード側では金属表面電荷を遮蔽するべく集積しているプロトンが消費され、プロトンによる電荷密度はより低くなる。つまりアノード側の拡散層

はカソード側のそれに比べ正に帯電することとなる。よって、モータ表面の接線方向の Poisson 方程式を考えれば E_t はアノードからカソードに向かう有限の電場が生じることが分かる。

この電場 E_t は拡散層を形成するプロトンの雲（電荷密度 ρ_e ）に作用し、アノードからカソードに向かう単位体積当たり $\rho_e E_t$ の電気力を及ぼし、粘性的な効果によってこれと同方向の溶媒分子の運動が生じる。白金／金複合体からなるモータはこの溶媒の運動の反作用として溶液中をアノード側を先頭にして運動する。

なお、以上の議論では OH^- に対する電気力の寄与は考えていない。これは拡散層内の OH^- の濃度が遮蔽イオンとして集積している H^+ に比べ小さく、また化学反応にも関与しないためである。

また、ここで、注目すべき点は、白金側では酸素が発生することであり、もし酸素が十分量発生すればモータは拡散泳動的な効果、あるいは気泡の噴出によって金側に推進するはずである。しかし、実際には白金側からの有意な気泡噴出は観察されず、白金側への推進が既往研究において確認されている。これは、数 μm あるいはそれより小さなオーダーのマイクロモータにおいては、気泡噴出は生じず、また拡散泳動の効果も無視できるほど小さく、イオンの流れがモータの運動を支配するということの証左である。このことは計算的にも確かめられており、拡散泳動の効果はイオンの流れの寄与に比べ数桁小さいことが分かっている⁽³⁰⁾。実際、気泡噴出型のモータは数 $10\sim 100\ \mu\text{m}$ の大きさが用いられることが多く、このオーダー以上では気泡の噴出が運動を支配すると考えられる。

以上で説明した駆動メカニズムに関しては、Posner らがシミュレーションによっても検討を行っている (Figure 1.13)⁽²⁷⁾。過酸化水素中の白金と金の電極が液体の流れを引き起こし、ポンプとして利用できるという報告例もある⁽³¹⁾。

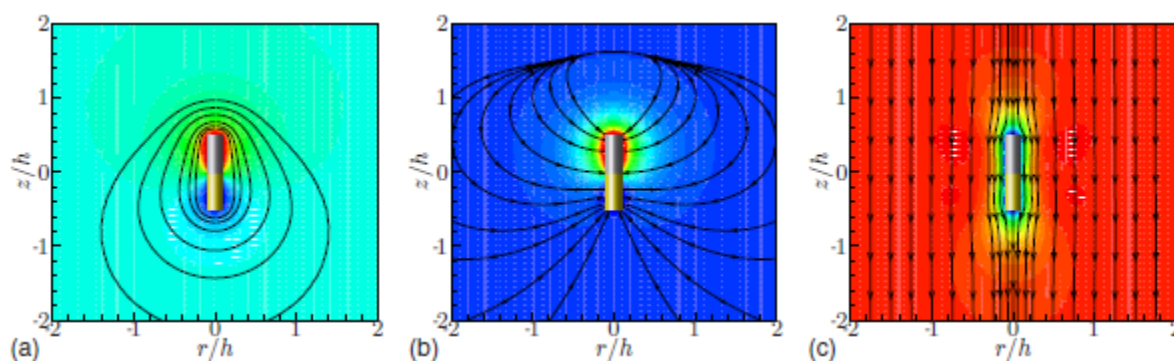


Figure 1.13 過酸化水素中の Au/Pt ロッド近傍でのイオン、溶液動態シミュレーション。(A) プロトン濃度の分布（紙面上の色分布）と電位分布（等高線）。(B) プロトン分布に対応した電荷密度（紙面上の色分布）と電場（矢印付き流線）。(C) 誘起される流体の流れの速度分布（紙面上の色分布）と流れの方向（矢印付き流線）。

(Reprinted with permission from ref. 27. Copyright 2010 American Physical Society.)

1.3.3 燃料を必要としないマイクロモータ

外部エネルギーの供給を受けて駆動する歯車型のマイクロモータではなく、スタンドアロンなマイクロ粒子を磁場や電場といった外場で駆動する例について紹介する。このアプローチは溶液環境に起因する制限（イオン強度など）を受けにくい利点があるが、一般的にコンピュータ制御された外部装置を必要とし、マイクロモータの作製プロセスが比較的煩雑である場合も多く、研究可能な環境が限られているのが現状である。

Dreyfus らは磁場によって駆動する柔軟なフィラメントを有するモータをはじめて実験的に実現した⁽³²⁾。フィラメント部分は DNA で数珠つなぎした超常磁性粒子からなり、これが赤血球に結合されている。フィラメント軸に対して垂直方向の磁場をかけると、超常磁性粒子からなるフィラメントは磁力線に沿って配列しようとするので、磁場の方向を正負に振ってやると、フィラメントは波打つような運動を見せる。この運動をマイクロモータの推進力としている。Nelson⁽³³⁾と Fischer⁽³⁴⁾はらせん状構造の人工鞭毛の磁場駆動を報告した (Figure 1.14)。

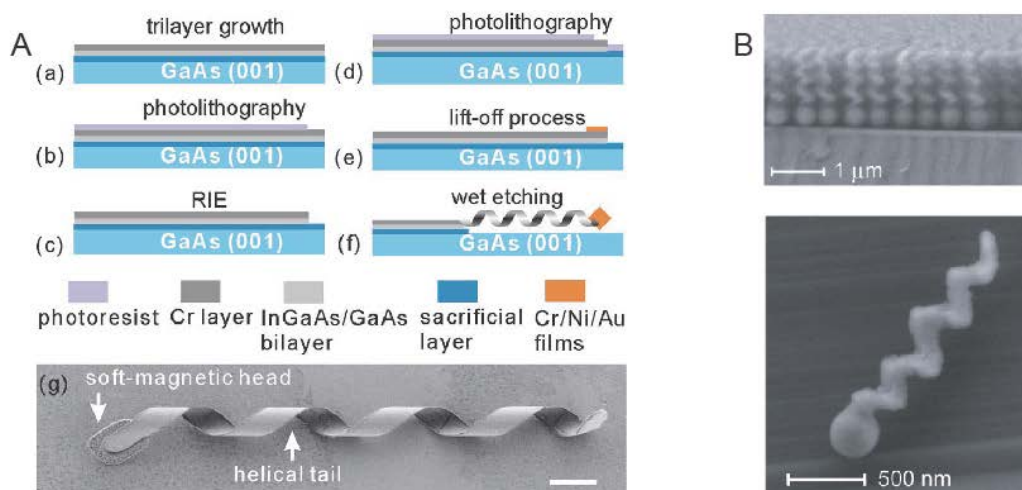


Figure 1.14 (A) Nelson、(B) Fischer らが作製した磁場中でモータとして機能するらせん状人工鞭毛。
(A, reprinted with permission from ref. 33. Copyright 2009 American Institute of Physics; B, reprinted with permission from ref. 34. Copyright 2009 American Chemical Society.)

電場による駆動例として、マイクロスケールのダイオード構造を有するマイクロモータがある⁽³⁵⁻³⁶⁾。また、誘電率の異なる2つの材料を接合した球状マイクロモータの報告例もある⁽³⁷⁾。これらは、メカニズムが異なるものの、いずれの場合も外部平行交流電場によってモータの表面に電気浸透流を発生させることで駆動している。Thibault らはマイクロフルイディックデバイス内に設置した電極パターンに発生させた交流電場と粒子の相互作用（正負の誘電泳動等）を用いた粒子位置の任意方向への操作を行った (Figure 1.15)⁽³⁸⁾。

また、ここ2、3年において、光触媒材料 (TiO₂など) をセグメントの一部として有する光駆動型マイクロモータの例が見られるようになり、UV 照射下での純水中での駆動を示唆する結果も報告されている⁽³⁹⁾。その他、超音波を使用する例も見られる⁽⁴⁰⁾。

1.3.4 溶液中を運動するマイクロ/ナノ粒子が受ける抵抗力

上で述べたマイクロ/ナノモータのうち、外部装置からのエネルギー供給に依存せず周囲環境から駆動力を得られる触媒型のロッド状、球状、チューブ状マイクロモータは自律的機能を実現できる可能性を有することから注目を集めるアプローチの一つとなっている。では、低レイノル

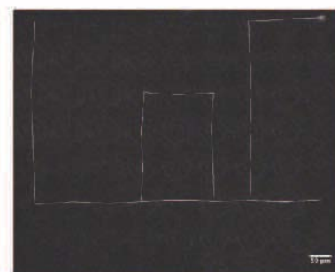


Figure 1.15 パルス状の交流電場による直径 10 μm のポリスチレンビーズの運動コントロール。
(Reprinted with permission from ref. 38. Copyright 2013 Royal Society of Chemistry.)

ズ数環境で駆動するこのようなマイクロモータの溶液中での推進力と運動速度にはどのような関係が成り立つのだろうか。Stokes' drag theory を用いると、球、ロッド形状についてはそれぞれ

$$F_{\text{prop}} = 6\pi a \eta v \quad (1.3)$$

$$F_{\text{prop}} = \frac{2\pi \eta L v}{\ln(L/a) - 0.5} \quad (1.4)$$

という関係が成り立つ⁽⁴¹⁾。ここで、 F は推進力、 v はマイクロモータの速さ、 η は溶液の粘度、 L はロッドの長軸の長さ、 a はロッド断面または球の半径である。マイクロモータの出力 (P) は普通 Fv に対応するから、推進力 F と P はそれぞれ v と v^2 に比例する。つまり、高速のマイクロモータはそのまま高出力であることを意味する。

1.4 マイクロモータの応用的展開

1.4.1 外場を援用した運動方向制御

ナノマシン開発の究極の目標は、完全にその動作を制御でき、ナノスケールで意味のある仕事をこなすことのできる intelligent なマシンの実現にある。その第一歩として、過酸化水素中ではあるものの運動するナノ/マイクロスケールの物体に機能を付与する試みも始まっている。

ナノロッドやチューブ型モータはブラウン運動のため、絶えず不規則な方向転換をしながら運動する。ナノマシンの実現には、目的地まで操縦するしくみが必要となる。この課題を解決する手段として、Sen らは磁場を用いたナノロッドの方向制御を試みた⁽¹³⁾。Figure 1.16 のようにロッドにニッケルの円盤を埋め込み、円盤が磁場の向きに応じて向きを変えるようにした。フェライト磁石を 2~3 mm 離れたところに置くと、ブラウン運動による不規則な方向転換に打ち勝つトルクを得ることができた。ロッドの長軸方向に沿った触媒反応による力のみが残り、ナノロッドは直線運動し、磁石の向きによって操縦することができる。チューブ型モータにおいても、作製時にニッケルや鉄、コバルトを蒸着しておくことで磁力による方向制御を可能とした^(22, 42)。

チューブ型モータの気泡噴出のオン・オフを試みた報告もある。Figure 1.17 は、白金をパターニングしたシリコン表面上の過酸化水素中を移動するチューブ型モータである⁽²³⁾。ここで、燃料に白色光を照射すると、チューブ型モータからの気泡噴出が弱まり、ストップする。これは、白色光の照射によりシリコン上にパターニングされた白金が周囲の過酸化水素を分解し濃度を低下させるからである。Wang らは電場によるロッドモータの速度コントロールを行った⁽⁴³⁾。

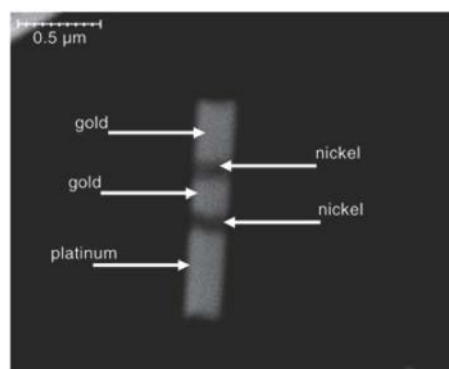


Figure 1.16 磁力によって操縦可能な Ni ディスクを有する Au/Pt ロッド。

(Reprinted with permission from ref. 13. Copyright 2005 Wiley.)

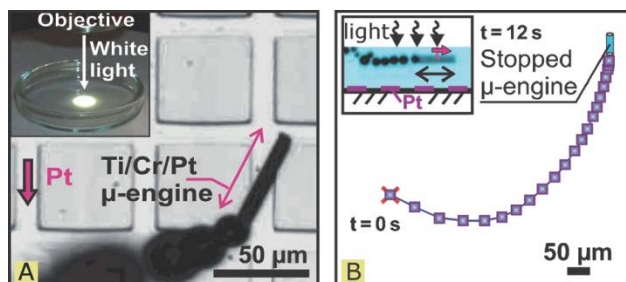


Figure 1.17 光量によって運動の ON/OFF ができるモータ。

(Reprinted with permission from ref. 23. Copyright 2011 Wiley.)

1.4.2 微小物体 of 捕獲と運搬

ここ 10 数年で、マイクロモータを用いた様々な微小物体の捕獲・脱離が試みられてきた^(22, 44-47)。Figure 1.18A1a は、負に帯電したポリピロールセグメントを有するモータによる正に帯電したポリマー球の静電引力を利用した捕獲例である。さらに、ストレプトアビジンを修飾したポリマー球をビオチンで修飾したナノモータで捕獲することができた (Figure 1.18A1b)⁽⁴⁶⁾。また、マイクロモータのニッケルセグメントと酸化鉄粒子の磁力相互作用を利用した微小物体の捕獲・運搬も行われた。Figure 1.18B⁽⁴⁷⁾では磁力による微小物体の捕獲が可能であることが示され、また磁力による方向制御を組み合わせた PDMS 微小流路ネットワーク内での粒子運搬がデモンストレーションされた。

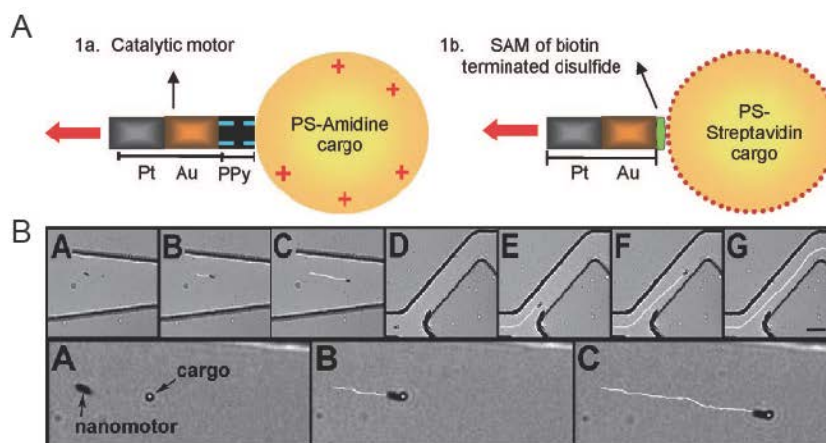


Figure 1.18 微小物体の捕獲・脱離の試み。(A) 負に帯電したポリピロールセグメントを有するモータによる正に帯電したポリマー球の静電引力を利用した捕獲例。(B) ニッケルセグメントと酸化鉄粒子の磁力相互作用を利用した微小物体の捕獲・運搬。

(A, reprinted with permission from ref. 46. Copyright 2008 American Chemical Society; B, reprinted with permission from ref. 47. Copyright 2008 American Chemical Society.)

1.4.3 溶液環境の変化と運動挙動変化の共役を利用したセンシング

これは、化学センシングにおけるシグナル変換装置としてマイクロモータを用いようというものである。触媒型マイクロモータは周囲の溶液の化学エネルギーを利用するゆえに、溶液環境の変化の影響により、運動性が敏感に変化する。そこで、この特性を積極的に利用して、周囲の溶液環境の変化をマイクロモータの運動速度の変化として捉えようというアプローチである。

まず毒性のある金属イオンを検出対象とした例を挙げる Figure 1.19A⁽⁴⁸⁾。ここで顕著なのは、白金上への銀のアンダーポテンシャル析出による触媒活性向上に由来する大幅な速度上昇である。例えば、銀イオンを検出しようとした場合、サンプル中でモータを泳がせ、その間のモータの速度変化を光学顕微鏡で追跡すれば良いのである。条件によっては、nM オーダーレベルの銀イオンの検出が可能であると示された。また、溶液中の銀イオン濃度の変化を DNA のハイブリダイゼーションと共役させることで、特定の DNA の濃度を fM オーダーで検出したとの報告がある Figure 1.19B⁽⁴⁹⁾。具体的には、まず検出対象 DNA を基板上のプローブ DNA に捕捉させ、さらに銀粒子タグ付の DNA 鎖を捕捉させる手法をとる。検出対象の DNA が存在する場合のみ基板近傍での銀イオン濃度の上昇が生じるのでマイクロモータでそれを検出できる。

1.4.4 生体物質の分離

Wang のグループや Schmidt のグループは微小な物体や動物細胞の運搬機能の付与を試みた⁽⁵⁰⁻⁵²⁾。Wang らは抗原抗体反応を利用したがん細胞の分離を試みた⁽⁵¹⁾。彼らは、生体サンプル中 (過酸化

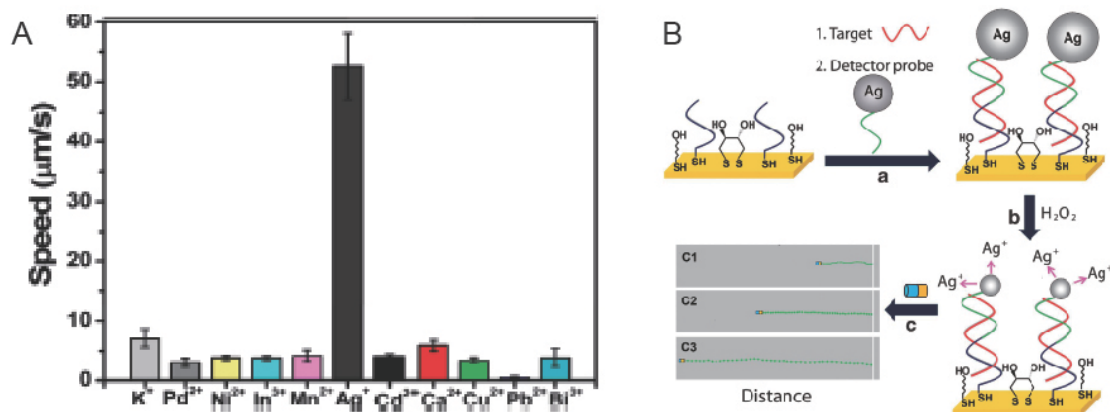


Figure 1.19 微小物体の捕獲・脱離の試み。(A) 金属イオンの検出。(B) 特定の DNA の濃度を fM オーダーでの検出。

(A, reprinted with permission from ref. 48. Copyright 2009 American Chemical Society; B, reprinted with permission from ref. 49. Copyright 2010 Nature Publishing Group.)

水素を添加)でも運動することが可能なチューブ型モータにがん細胞に特異的に結合する抗体を修飾した。Figure 1.20⁽⁵¹⁾のように正常細胞とがん細胞の混在サンプルからがん細胞のみを特異的に捕獲することができた。また、PDMS (poly-(dimethylsiloxane)) により作られた流路の片側にある非処理の生体サンプルから目的の DNA 鎖を捕獲し、流路のもう一方へと運搬することにも成功している⁽⁵²⁾。

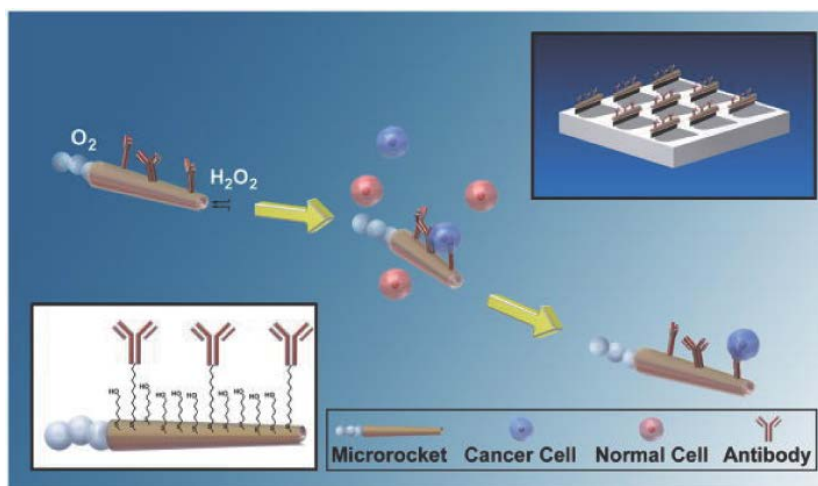


Figure 1.20 ガン細胞を特異的に捕獲・運搬するマイクロモータ。
(Reprinted with permission from ref. 51. Copyright 2011 Wiley.)

1.4.5 ドラッグデリバリーへの応用

従来の自発運動しないナノ粒子を用いたドラッグデリバリーステムのボトルネックは、あくまで薬剤を内包するナノ粒子の患部への集積は受動的に行われるという点にある。能動的な薬剤送達を実現するために薬剤キャリアとしてのナノ粒子の求められる性能は、血流に負けない力強い推進力と体内の意図した部位に到達するためのナビゲーション能力である。果たして、マイクロモータはそのような薬剤キャリアの候補となりうるのか。薬剤キャリアとしてのマイクロモータの研究例を紹介する。

概念実証的な研究は、5、6年程前から始まっている^(22, 44, 53)。Figure 1.21⁽⁴⁴⁾は、ニッケルセグメントを有するロッド状のマイクロモータによる薬剤送達の実験的デモンストレーションである。ここでも磁力による薬剤内包粒子の捕獲とモータの運動方向制御が用いられており、薬剤を内包した poly(D,L-lactic-co-glycolic acid) (PLGA)粒子を運搬できることを示した。また、カーボンナノチューブを複合化させて触媒活性を劇的に高めたマイクロモータを使えば、リポソームのようなより重い物体も輸送することができる⁽²²⁾。さらに、InGaAs/GaAs/(Cr)Pt チューブ型マイクロモータの構造に非対称性を導入し、ドリルのような運動をさせることで、基板に固定された細胞へ突き刺さる様子が観察されている (Figure 1.22)⁽⁵³⁾。これは、触媒型モータがマイクロツールとなりうることを示した例と言える。

以上のような研究はまた、毒性の高い薬剤による副作用を抑えるという本来のドラッグデリバリーシステムの利点を最大限に引き出す可能性を秘めている。

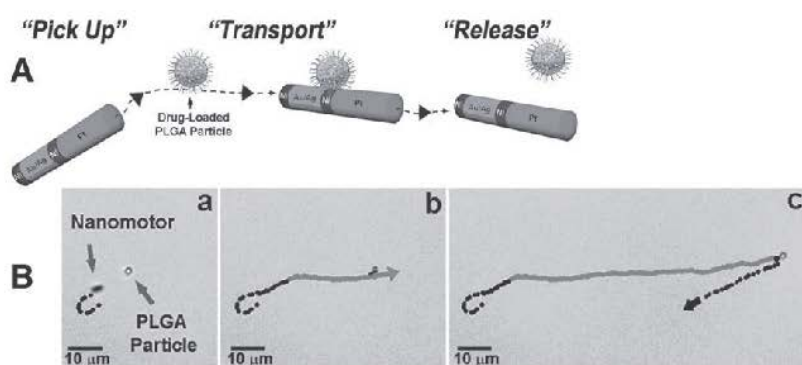


Figure 1.21 ガン細胞を特異的に捕獲・運搬するマイクロモータ。
(Reprinted with permission from ref. 44. Copyright 2010 Wiley.)

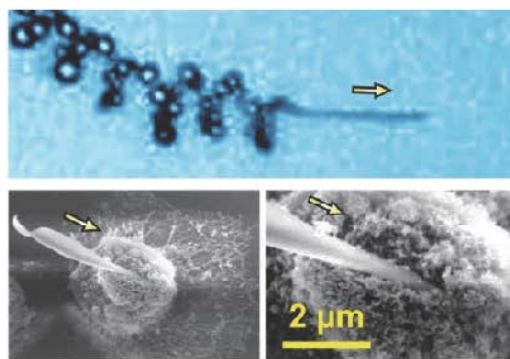


Figure 1.22 細胞へ突き刺さる程のパワーを有するマイクロモータによるビーズの細胞内への輸送。
(Reprinted with permission from ref. 53. Copyright 2012 American Chemical Society.)

1.5 本研究の目的と本論文の構成

このように、微小な構造体を構築する技術的発展を背景に、ナノ/マイクロスケールの物体の駆動メカニズムが考案・検証されており、また機能付与の試みも始まっている。しかしそれらの試みはあくまで発展途上の段階にあり、実用の域に達するには未だ相当の時間を要するものと思われる。そこで、本研究ではバイオツールとしてのマイクロモータに求められると考えられる要件を改めて以下のように定義した。

- ・細胞小器官程度の大きさ (数 100 nm~数 μ m)

- ・穏和な環境で駆動し、生体毒性が低いこと
- ・捕獲・輸送・脱離の制御が可能であること

これらの要件をクリアする上での課題として以下の4点を設定した。

- ① マイクロモータを構成する材料や燃料物質の毒性の問題の解決
- ② 対象物体の捕獲・運搬・脱離を自発的に行わせる機能の構築
- ③ 簡便な装置によるマイクロモータの運動方向制御手法の提案
- ④ 単純な並進運動以上の高度な運動挙動の実現

以上のような課題を解決し、より高機能なマイクロモータを実現するための新規アプローチを提案することが本研究の目的となる。

本論文の構成は以下の通りである。

まず、低濃度のアルコールという穏和な燃料中で電気化学的反応を利用して駆動する亜鉛／白金接合型マイクロモータを構築し（第2章）、細胞運搬を可能とするシステムを提案した（第3章）。

また、微小電極上で発生させた局所的な交流電場を用いた、マイクロモータの運動方向制御システムを確立した（第4章）。

さらに、マイクロモータのさらなる高機能化を目指し、複数のマイクロモータの複合化手法の確立を試み、自己伸張や回転挙動を示す複合型マイクロモータの構築を行った（第5章）。

本研究の究極的な目標は、生命現象の解明、ナノスケールでの化学反応や力学的相互作用への理解を深める一助になることとともに、こういった知見を活かした新規微小デバイスの構築にある。

なお、第2章、第3章の内容は筆者の論文⁽⁵⁴⁾ (Y. Yoshizumi, K. Okubo, M. Yokokawa, and H. Suzuki, “Programmed Transport and Release of Cells by Self-Propelled Micromotors,” *Langmuir*, 32, 9381-9388 (2016).) を再構成したものである。また、第4章は筆者の論文⁽⁵⁵⁾ (Y. Yoshizumi, T. Honegger, K. Berton, H. Suzuki, and D. Peyrade, “Trajectory Control of Self-Propelled Micromotors Using AC Electrokinetics,” *Small*, 11, 5630-5635 (2015).) をまとめたものである。

第2章 (Chapter 2) and 第3章 (Chapter 3) are based on ref. 54 (Copyright © 2016, Langmuir, American Chemical Society).

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.langmuir.5b04206>

第4章 (Chapter 4) is based on ref. 55 (Copyright © 2015, Small, Wiley).

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.201501557/full>

The dissertation author was the primary investigator and author of these papers.

参考文献

- (1) T.A. Lober, R. T. H. In *Surface-Micromachining Processes for Electrostatic Microactuator Fabrication* Solid-State Sensor and Actuator Workshop, 1988; IEEE.
- (2) Purcell, E. M. Life at Low Reynolds-Number. *Am. J. Phys.* **1977**, *45*, 3-11.
- (3) Koumura, N.; Zijlstra, R. W. J.; van Delden, R. A.; Harada, N.; Feringa, B. L. Light-Driven Monodirectional Molecular Rotor. *Nature* **1999**, *401*, 152-155.
- (4) Godoy, J.; Vives, G.; Tour, J. M. Toward Chemical Propulsion: Synthesis of ROMP-Propelled Nanocars. *ACS Nano* **2011**, *5*, 85-90.
- (5) Soong, R. K.; Bachand, G. D.; Neves, H. P.; Olkhovets, A. G.; Craighead, H. G.; Montemagno, C. D. Powering an Inorganic Nanodevice with a Biomolecular Motor. *Science* **2000**, *290*, 1555-1558.

- (6) Wang, H.; Pumera, M. Fabrication of Micro/Nanoscale Motors. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2015**, *115*, 8704-8735.
- (7) Wang, W.; Duan, W. T.; Ahmed, S.; Mallouk, T. E.; Sen, A. Small Power: Autonomous Nano- and Micromotors Propelled by Self-Generated Gradients. *Nano Today* **2013**, *8*, 531-554.
- (8) Bath, J.; Turberfield, A. J. DNA Nanomachines. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 275-284.
- (9) Ismagilov, R. F.; Schwartz, A.; Bowden, N.; Whitesides, G. M. Autonomous Movement and Self-Assembly. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 652-654.
- (10) Paxton, W. F.; Kistler, K. C.; Olmeda, C. C.; Sen, A.; St Angelo, S. K.; Cao, Y. Y.; Mallouk, T. E.; Lammert, P. E.; Crespi, V. H. Catalytic Nanomotors: Autonomous Movement of Striped Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13424-13431.
- (11) Fournier-Bidoz, S.; Arsenault, A. C.; Manners, I.; Ozin, G. A. Synthetic Self-Propelled Nanorotors. *Chem. Commun.* **2005**, 441-443.
- (12) Wang, Y.; Hernandez, R. M.; Bartlett, D. J.; Bingham, J. M.; Kline, T. R.; Sen, A.; Mallouk, T. E. Bipolar Electrochemical Mechanism for the Propulsion of Catalytic Nanomotors in Hydrogen Peroxide Solutions. *Langmuir* **2006**, *22*, 10451-10456.
- (13) Kline, T. R.; Paxton, W. F.; Mallouk, T. E.; Sen, A. Catalytic Nanomotors: Remote-Controlled Autonomous Movement of Striped Metallic Nanorods. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 744-746.
- (14) Martin, B. R.; Dermody, D. J.; Reiss, B. D.; Fang, M. M.; Lyon, L. A.; Natan, M. J.; Mallouk, T. E. Orthogonal Self-Assembly on Colloidal Gold-Platinum Nanorods. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **1999**, *11*, 1021-1025.
- (15) Qin, L. D.; Banholzer, M. J.; Xu, X. Y.; Huang, L.; Mirkin, C. A. Rational Design and Synthesis of Catalytically Driven Nanorotors. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14870-14871.
- (16) He, Y. P.; Wu, J. S.; Zhao, Y. P. Designing Catalytic Nanomotors by Dynamic Shadowing Growth. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1369-1375.
- (17) Ozin, G. A.; Manners, I.; Fournier-Bidoz, S.; Arsenault, A. Dream Nanomachines. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2005**, *17*, 3011-3018.
- (18) Valadares, L. F.; Tao, Y. G.; Zacharia, N. S.; Kitaev, V.; Galembeck, F.; Kapral, R.; Ozin, G. A. Catalytic Nanomotors: Self-Propelled Sphere Dimers. *Small* **2010**, *6*, 565-572.
- (19) Gibbs, J. G.; Zhao, Y. P. Autonomously Motile Catalytic Nanomotors by Bubble Propulsion. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 163104.
- (20) Manesh, K. M.; Cardona, M.; Yuan, R.; Clark, M.; Kagan, D.; Balasubramanian, S.; Wang, J. Template-Assisted Fabrication of Salt-Independent Catalytic Tubular Microengines. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1799-1804.
- (21) Mei, Y.; Solovev, A. A.; Sanchez, S.; Schmidt, O. G. Rolled-Up Nanotech on Polymers: From Basic Perception to Self-Propelled Catalytic Microengines. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2109-2119.
- (22) Solovev, A. A.; Sanchez, S.; Pumera, M.; Mei, Y. F.; Schmidt, O. G. Magnetic Control of Tubular Catalytic Microbots for the Transport, Assembly, and Delivery of Micro-Objects. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2430-2435.
- (23) Solovev, A. A.; Smith, E. J.; Bufon, C. C. B.; Sanchez, S.; Schmidt, O. G. Light-Controlled Propulsion of Catalytic Microengines. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 10875-10878.
- (24) Gao, W.; Sattayasamitsathit, S.; Orozco, J.; Wang, J. Highly Efficient Catalytic Microengines: Template Electrosynthesis of Polyaniline/Platinum Microtubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11862-11864.
- (25) Gao, W. Catalytically Propelled Micro-/Nanomotors: How Fast Can They Move? ; Chem. Rec., 2011.
- (26) Wang, W.; Chiang, T.-Y.; Velegol, D.; Mallouk, T. E. Understanding the Efficiency of Autonomous

Nano- and Microscale Motors. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10557-10565.

(27) Moran, J. L.; Wheat, P. M.; Posner, J. D. Locomotion of Electrocatalytic Nanomotors due to Reaction Induced Charge Autoelectrophoresis. *Phys. Rev. E* **2010**, *81*, 065302(R).

(28) Dougherty, G. M.; Rose, K. A.; Tok, J. B. H.; Pannu, S. S.; Chuang, F. Y. S.; Sha, M. Y.; Chakarova, G.; Penn, S. G. The zeta potential of surface-functionalized metallic nanorod particles in aqueous solution. *Electrophoresis* **2008**, *29*, 1131-1139.

(29) Du, H. Y.; Wang, C. H.; Hsu, H. C.; Chang, S. T.; Chen, U. S.; Yen, S. C.; Chen, L. C.; Shih, H. C.; Chen, K. H. Controlled platinum nanoparticles uniformly dispersed on nitrogen-doped carbon nanotubes for methanol oxidation. *Diamond and Related Materials* **2008**, *17*, 535-541.

(30) Paxton, W. F.; Sen, A.; Mallouk, T. E. Motility of catalytic nanoparticles through self-generated forces. *Chemistry-a European Journal* **2005**, *11*, 6462-6470.

(31) Paxton, W. F.; Baker, P. T.; Kline, T. R.; Wang, Y.; Mallouk, T. E.; Sen, A. Catalytically Induced Electrokinetics for Motors and Micropumps. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14881-14888.

(32) Dreyfus, R.; Baudry, J.; Roper, M. L.; Fermigier, M.; Stone, H. A.; Bibette, J. Microscopic Artificial Swimmers. *Nature* **2005**, *437*, 862-865.

(33) Zhang, L.; Abbott, J. J.; Dong, L. X.; Kratochvil, B. E.; Bell, D.; Nelson, B. J. Artificial Bacterial Flagella: Fabrication and Magnetic Control. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 064107.

(34) Ghosh, A.; Fischer, P. Controlled Propulsion of Artificial Magnetic Nanostructured Propellers. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2243-2245.

(35) Calvo-Marzal, P.; Sattayasamitsathit, S.; Balasubramanian, S.; Windmiller, J. R.; Dao, C.; Wang, J. Propulsion of Nanowire Diodes. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1623-1624.

(36) Chang, S. T.; Paunov, V. N.; Petsev, D. N.; Velev, O. D. Remotely Powered Self-Propelling Particles and Micropumps Based on Miniature Diodes. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 235-240.

(37) Gangwal, S.; Cayre, O. J.; Bazant, M. Z.; Velev, O. D. Induced-Charge Electrophoresis of Metallodielectric Particles. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 058302.

(38) Honegger, T.; Peyrade, D. Moving Pulsed Dielectrophoresis. *Lab Chip* **2013**, *13*, 1538-1545.

(39) Dong, R. F.; Zhang, Q. L.; Gao, W.; Pei, A.; Ren, B. Y. Highly Efficient Light-Driven TiO₂-Au Janus Micromotors. *ACS Nano* **2016**, *10*, 839-844.

(40) Xu, T. L.; Soto, F.; Gao, W.; Dong, R.; Garcia-Gradilla, V.; Magana, E.; Zhang, X. J.; Wang, J. Reversible Swarming and Separation of Self-Propelled Chemically Powered Nanomotors under Acoustic Fields. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2163-2166.

(41) Lauga, E.; Powers, T. R. The Hydrodynamics of Swimming Microorganisms. *Rep. Prog. Phys.* **2009**, *72*, 096601.

(42) Sanchez, S.; Solovev, A. A.; Harazim, S. M.; Schmidt, O. G. Microbots Swimming in the Flowing Streams of Microfluidic Channels. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 701-703.

(43) Calvo-Marzal, P.; Manesh, K. M.; Kagan, D.; Balasubramanian, S.; Cardona, M.; Flechsig, G. U.; Posner, J.; Wang, J. Electrochemically-Triggered Motion of Catalytic Nanomotors. *Chem. Commun.* **2009**, 4509-4511.

(44) Kagan, D.; Laocharoensuk, R.; Zimmerman, M.; Clawson, C.; Balasubramanian, S.; Kong, D.; Bishop, D.; Sattayasamitsathit, S.; Zhang, L. F.; Wang, J. Rapid Delivery of Drug Carriers Propelled and Navigated by Catalytic Nanoshuttles. *Small* **2010**, *6*, 2741-2747.

(45) Wang, J. Cargo-Towing Synthetic Nanomachines: Towards Active Transport in Microchip Devices. *Lab Chip* **2012**, *12*, 1944-1950.

(46) Sundararajan, S.; Lammert, P. E.; Zudans, A. W.; Crespi, V. H.; Sen, A. Catalytic Motors for Transport of Colloidal Cargo. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1271-1276.

- (47) Burdick, J.; Laocharoensuk, R.; Wheat, P. M.; Posner, J. D.; Wang, J. Synthetic Nanomotors in Microchannel Networks: Directional Microchip Motion and Controlled Manipulation of Cargo. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8164-8165.
- (48) Kagan, D.; Calvo-Marzal, P.; Balasubramanian, S.; Sattayasamitsathit, S.; Manesh, K. M.; Flechsig, G. U.; Wang, J. Chemical Sensing Based on Catalytic Nanomotors: Motion-Based Detection of Trace Silver. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12082-12083.
- (49) Wu, J.; Balasubramanian, S.; Kagan, D.; Manesh, K. M.; Campuzano, S.; Wang, J. Motion-Based DNA Detection Using Catalytic Nanomotors. *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 36.
- (50) Sanchez, S.; Solovev, A. A.; Schulze, S.; Schmidt, O. G. Controlled Manipulation of Multiple Cells Using Catalytic Microbots. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 698-700.
- (51) Balasubramanian, S.; Kagan, D.; Hu, C. M. J.; Campuzano, S.; Lobo-Castanon, M. J.; Lim, N.; Kang, D. Y.; Zimmerman, M.; Zhang, L. F.; Wang, J. Micromachine-Enabled Capture and Isolation of Cancer Cells in Complex Media. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4161-4164.
- (52) Kagan, D.; Campuzano, S.; Balasubramanian, S.; Kuralay, F.; Flechsig, G. U.; Wang, J. Functionalized Micromachines for Selective and Rapid Isolation of Nucleic Acid Targets from Complex Samples. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2083-2087.
- (53) Solovev, A. A.; Xi, W.; Gracias, D. H.; Harazim, S. M.; Deneke, C.; Sanchez, S.; Schmidt, O. G. Self-Propelled Nanotools. *ACS Nano* **2012**, *6*, 1751-1756.
- (54) Yoshizumi, Y.; Okubo, K.; Yokokawa, M.; Suzuki, H. Programmed Transport and Release of Cells by Self-Propelled Micromotors. *Langmuir* **2016**, *32*, 9381-9388.
- (55) Yoshizumi, Y.; Honegger, T.; Berton, K.; Suzuki, H.; Peyrade, D. Trajectory Control of Self-Propelled Micromotors Using AC Electrokinetics. *Small* **2015**, *11*, 5630-5635.

第 2 章

穏和な環境下で駆動するマイクロモータの構築と運動性評価

2.1 はじめに

将来的に生体内で自律動作を行う多機能なロボットを実現する為には、穏和な環境下で周囲の化学的エネルギー等を運動エネルギーに変換するシステムが求められる。現実には生体中のナノマシンは、ATP 等の化学エネルギーやプロトン勾配を駆動力にしていることを考えれば、生体物質の化学的エネルギーの力学的エネルギーへの変換機構の模倣は有望なアプローチの一つと言えるであろう。第 1 章で述べたように、そのようなアプローチによる人工マイクロモータの構築が試みられており、過酸化水素等の燃料物質の白金、金上での電気化学的酸化及び還元反応を利用した化学的エネルギーの運動エネルギーへの変換により駆動するマイクロモータが報告されている。しかし、生体物質を有効活用して駆動するマイクロモータはほとんど報告例がなく、また先の人工マイクロモータの駆動条件は、燃料の毒性ゆえに穏和な環境とは程遠い条件に限られるのが現状であり、マイクロモータの多機能化の一つの障壁となっている。将来の生体物質利用の可能性を探ることは、多機能な人工マイクロモータ実現における重要な課題の一つと言える。

そこで、本章では穏和な環境下でのエネルギー変換を目指すべく、金属の腐食反応という日常的に見られる 1 電極反応に着目した。金属の腐食反応過程において形成される局部電池周囲には、局所的なイオンの濃度勾配が生じる。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亜鉛／白金 (Zn/Pt) モータの作製を試みた。ここでは標準電極電位の低い（還元力の強い）亜鉛 ($E^\circ = -0.762 \text{ V vs. SHE}$) の使用により、メタノールのようなアルコールをも燃料として使用可能であることが期待される。

本章では、マイクロモータの設計に際して用いた駆動モデルと亜鉛と白金をベースとしたマイクロモータの作製工程と実際に作製したモータの構造評価並びに燃料となる物質の探索と種々の燃料溶液中での運動評価について述べる。また、本マイクロモータに対する機能化の一環として、強磁性材料を組み込むことで外部磁場による駆動方向制御の試みについて触れる。

2.2 マイクロスケールのモータの物理的制約

第 1 章で述べたように、マイクロスケールのモータは、スケール効果によって我々の直観とは異なる（低レイノルズ数における）物理法則に支配された環境下にある。そのような環境下で駆動するマイクロモータの設計、さらには作製されたモータの性能評価においては、マイクロスケールの物理的条件・制約を考慮することが必須である。本節では、マイクロモータのような数マイクロメートルスケールの物体が置かれる物理的条件や制約に関して述べる。

2.2.1 ブラウン運動について

本モータは数マイクロメートルスケールの大きさであるため、熱運動している溶液中の多数の分子の衝突を絶えず受けている。それ故、例え駆動力を有していなくともランダムな運動、即ちブラウン運動による拡散運動を示す。流体中での単純な粒子のランダムな拡散運動については、その拡散の速さを規定する拡散係数がアインシュタイン・ストークスの関係式

$$D = \frac{RT}{6\pi a\eta N_A} \quad (2.1)$$

として知られている。ここで、 R 、 T 、 a 、 η 、 N_A は、気体定数、絶対温度、粒子半径、粘度、アボガドロ数を表す。また、 d 次元的にブラウン運動する粒子の平均二乗変位 (mean square displacement) MSD ($[L^2]$ の次元)

$$\text{MSD}(\Delta t) = \langle |\mathbf{r}(t_0 + \Delta t) - \mathbf{r}(t_0)|^2 \rangle \quad (2.2)$$

は拡散係数と

$$\text{MSD}(\Delta t) = 2dD\Delta t \quad (2.3)$$

の関係で結ばれる。ここで、 t_0 、 Δt 、 $\mathbf{r}(t)$ はそれぞれ、初期時間、初期時間からの経過時間、時刻 t における粒子の位置ベクトルを表す。以下ではこれらの関係式の成り立ちを概説する。

(2.3)式の成り立ちは、ブラウン粒子を力学的側面から考察することで理解される。まず、全体積 V の溶液中にある半透膜で仕切られた部分体積 V^* の溶液に懸濁している N 個の粒子系を考える。統計力学の議論から、 N 個の粒子系については、圧力 P が

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V^*} \right)_T = \frac{RT}{V^*} \frac{N}{N_A} = \frac{RT}{N_A} n \quad (2.4)$$

となることが導かれる⁽¹⁾。ここで、 F はヘルムホルツの自由エネルギー、 n は部分体積内の粒子数密度である。これは、希薄溶液において成り立つファン・ホッフの式と同じものである。

ここで、 x 方向の外力 F_e がはたらいているブラウン粒子を考えると、浸透圧 P の勾配と釣り合うはずだから、

$$F_e n - \frac{\partial P}{\partial x} = 0 \quad (2.5)$$

となり、(2-6)を用いると

$$F_e n - \frac{R}{N_A} T \frac{\partial n(x)}{\partial x} = 0 \quad (2.6)$$

が導かれる。

上記で考えた平衡状態を流体論の立場から捉え、外場 F_e による粒子の運動と、濃度勾配に起因する拡散運動の釣り合いと考える。ストークスの法則から、粘度 η の流体中にある半径 a の粒子に外力が作用すると、粒子の定常速度 v は

$$v = \frac{F_e}{6\pi a \eta} \quad (2.7)$$

である。粒子の数密度勾配に起因する拡散法則を表すフィックの法則を使うと、

$$\frac{F_e}{6\pi a \eta} n - D \frac{\partial n}{\partial x} = 0 \quad (2.8)$$

と表わされる（ここで第1項は外力による粒子のドリフトによる流れ、第2項はフィックの法則における拡散による流れである）。式2.6と式2.8を比較することで拡散係数に関する関係式2-2が導かれ、微粒子の拡散係数が液体の粘度と粒子半径のみで決まることが分かる。

次に、粒子の不規則運動と拡散運動の関係を考える。粒子の不規則な運動は各々独立した過程とみなせる。ある時間間隔 τ を観測時間よりは短く、お互い独立だとみなせるほど長い時間間隔であるとする。 τ の間の x の変位 l の確率分布 $p(l)$ を考える。 $p(l)$ は非常に小さな l に対してのみ有限な値を持ち、 $p(l) = p(-l)$ を満たすとする。ここで、 $n(x, t)$ の変化は

$$n(x, t + \tau) dx = dx \int_{-\infty}^{\infty} n(x-l, t) p(l) dl \quad (2.9)$$

であり、両辺の n を展開して

$$n(x, t) + \frac{\partial n}{\partial t} \tau = n \int_{-\infty}^{\infty} p(l) dl + \frac{\partial n}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} l p(l) dl + \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{l^2}{2} p(l) dl + \dots \quad (2.10)$$

となる。故に、 $n(x, t)$ について拡散方程式

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (2.11)$$

が得られる。 $t = 0$ において $x = 0$ から出発した N 個の粒子の時刻 t における分布を求めるには、初期条件

$$n(x, 0) = N\delta(x) \quad (2.12)$$

のもとで拡散方程式を解けばよく、解は

$$n(x, t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2.13)$$

となる。これは標準偏差が $\sqrt{2Dt}$ のガウス分布であるから x 方向の平均二乗変位 (MSD) として式 2-1 が得られる。

2.2.2 ブラウン運動とモータの自発運動の区別

本モータの解析において、モータが単なる拡散運動をしているのか駆動力をもって運動しているのかを示す指標として式 2.2 で表される平均二乗変位を用いることができる。

横軸に Δt 、縦軸に $MSD(\Delta t)$ をとり粒子の運動を追跡すると、粒子がブラウン運動に従ってランダム運動をする場合、グラフは Figure 2.1b のように直線を描き、式 2.3 に従ってその傾きから拡散係数が求まる。

一方、何らかの一定方向の外力を受ける、もしくは推進力を持つことによって等速直線運動する場合は Figure 2.1a のように時間に対する2次関数として振舞う。

$$MSD = \langle r^2 \rangle \propto t^2 \quad (2.14)$$

2.2.3 粒子の慣性運動の持続時間

ここでは粒子を特定方向に運動させる外力によって初期時間 t_0 に初期速度 v_0 で運動していた粒子の慣性運動の持続時間を求める方法について述べる。溶液中の粒子について外力の無い場合の運動方程式は

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + 6\pi a \eta \frac{dx}{dt} = 0 \quad (2.15)$$

である。ここでは慣性運動の摩擦による減衰のみに注目するため、ブラウン運動による揺動力を無視する (揺動力を考慮した場合はランジュバン方程式)。初期速度を v_0 として v について解くと

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{6\pi a \eta}{m} t\right) \quad (2.16)$$

が得られる。粒子の1個の密度を ρ とおくと、速度が $1/e$ になる時間 $t = \tau$ は、

$$\tau = 2a^2 \rho / 9\eta \quad (2.17)$$

と表わされる⁽²⁾。また、 τ の間に粒子が移動する距離 L は、

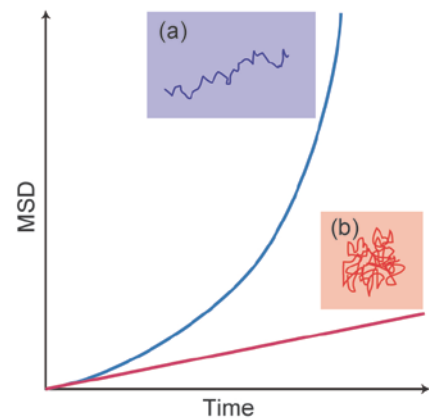


Figure 2.1 経過時間と MSD の関係。

(a) 直線的な運動をする場合。

(b) 拡散的な運動をする場合。

$$L = \nu_0(1 - 1/e) \quad (2.18)$$

で表される。

2.3 作製するモーターが満たすべき条件

本マイクロモーターが満たすべき条件としては

- ・穏やかな環境下で駆動すること
- ・サイズが細胞小器官程度であること

が挙げられる。また、物理的制約から慣性による運動がほとんど期待できないことから、

- ・持続的な運動エネルギー供給機構

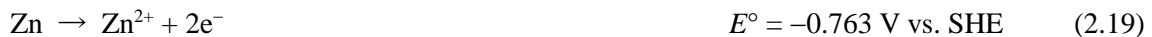
を有することが条件となる。

2.4 Zn/Pt モーターの駆動モデル（プロトンが反応物となると仮定した場合）

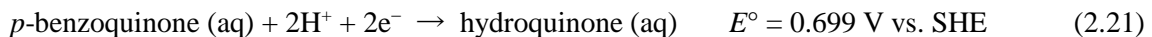
局所的な電気化学反応（酸化還元反応）に起因する物体の駆動メカニズムに関しては、第1章において触れた。マイクロモーターの駆動のためには、モーター本体の表面を駆動のための電気化学反応の場として提供し、そこにおいて周囲の溶液中の物質（燃料）あるいはモーターの材料自体を反応させればよい。これによって持続的にモーター上でのイオンの流動が起これば運動が生じる。本章ではそのようなアプローチを使って、いかに穏やかな環境下でマイクロスケールの物体をモーターとして運動させるかに重点を置いている。そこで、モーター表面で引き起こされる酸化反応と還元反応の対として最適なものを選ぶことが重要な点になる。

本研究では比較的低い標準電極電位を持つ腐食性の金属であり、かつ毒性は比較的低い亜鉛をモーターの材料として用いることで、この亜鉛の酸化溶出能力を基盤とした溶液中の物質種の還元を引き起こすというアプローチをとることとし、周囲物質の還元反応の場としては白金を選択した。つまり、亜鉛の酸化溶出と白金上での周囲物質の還元を組み合わせることとした。これによって溶液環境としては穏やかな条件を選択することができ、かつ幅広い物質種を燃料として選択できることが期待される。

Figure 2.2 に Zn/Pt マイクロモーターの駆動モデルの概念図を示す。ここでは、第1章で述べた従来の駆動モデルを基に駆動メカニズムを説明する。Zn/Pt マイクロモーターを燃料溶液中に浸漬すると、亜鉛上で生じる酸化反応



白金上で生じる還元反応⁽³⁾



によってモーター表面上では pH とイオンの勾配が発生する。この勾配（電荷のアンバランス）によって生じた電場はマイクロモーター表面に沿った電気浸透流を生じさせる^(4,6)。電気浸透流による流体

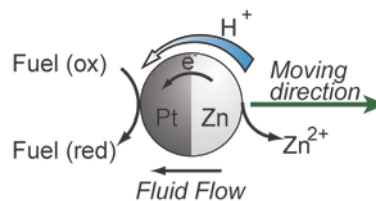


Figure 2.2 Zn/Pt モーターの駆動モデル図。

の流れの反作用として、モータは亜鉛面を先頭とした自発運動を行う。亜鉛は負に大きい酸化還元電位を有するため、幅広い酸化還元物質やイオン等を還元することができる可能性がある。

2.5 分極曲線とバトラー・フォルマー式

本モータの駆動においては亜鉛の酸化溶解と溶液中の酸化体が還元される反応が共役している。このような系の定性的な性質は、上記酸化・還元反応の反応量（電流密度）を電極電位に対して表示した分極曲線とそれを記述するバトラー・フォルマー式から説明される。以下では、バトラー・フォルマー式に関して簡単に示しておく。なお以下の内容は、単一電極上で生じる次の電極反応



に関するもので、電荷移動過程のみが系を流れる電流密度を規制する場合に成立する。

バトラー・フォルマー式は一般的に、

$$j = j_0 \left[\exp \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right] \quad (2.23)$$

で表わされる⁽⁷⁾。ここで、 j 、 j_0 、 α 、 n 、 F 、 η はそれぞれ電流密度、交換電流密度、移動係数（ここでは電極電位に依存しないとする）、粒子1個がやりとりする電子の数、ファラデー定数、過電圧である。過電圧は、電極電位、系の平衡電位（equilibrium potential）をそれぞれ E 、 E_e とすると、

$$\eta = E - E_e$$

である。また、交換電流密度は、順反応と逆反応の速度定数、電極表面での酸化体濃度（活量）、還元体濃度（活量）をそれぞれ k_f 、 k_b 、 c_{Ox} 、 c_{Red} とすると

$$j_0 = nFk_b c_{\text{Red}} \exp \frac{(1-\alpha)nFE_e}{RT} = nFk_f c_{\text{Ox}} \exp \frac{-\alpha nFE_e}{RT} \quad (2.24)$$

と表される。式2.23の第1項、第2項はそれぞれ酸化電流（アノード電流）、還元電流（カソード電流）と呼ばれる。式2.23について、濃度項を明示した表式は

$$j = nFk_b c_{\text{Red}} \exp \frac{(1-\alpha)nFE}{RT} - nFk_f c_{\text{Ox}} \exp \frac{-\alpha nFE}{RT} \quad (2.25)$$

となる。Figure 2.3A はバトラー・フォルマー式の概形線を図示したものである。外部電源等との電子のやり取りがなく、式2.22の反応が平衡状態にある場合、酸化電流と還元電流の大きさは等しくなっている（つまり $j=0$ ）。このようにして規制される電極電位が平衡電位 E_e である。

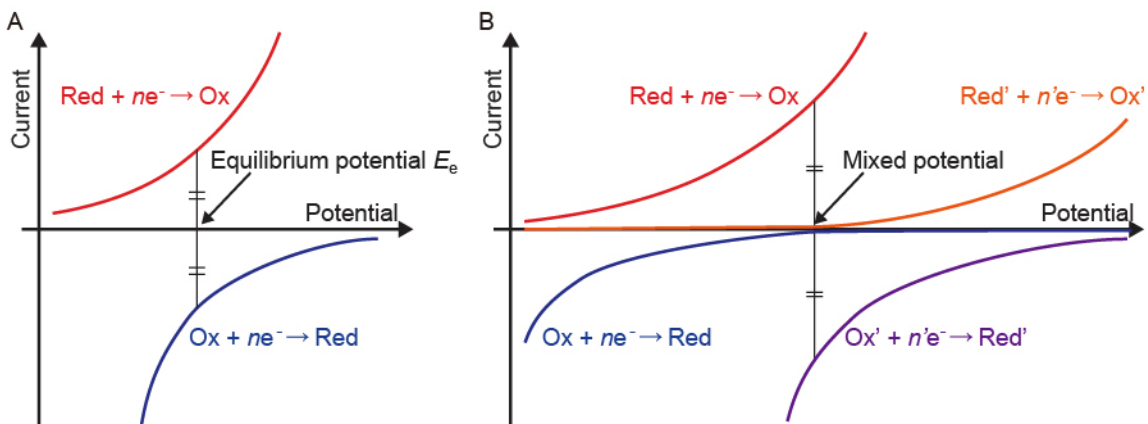


Figure 2.3 分極曲線の概形図。(A) 単一の電極反応 $\text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons \text{Red}$ についてのバトラー・フォルマー式のアノード電流項およびカソード電流項の過電圧に対する変化。(B) 複数の電極反応 ($\text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons \text{Red}$ 、 $\text{Ox}' + n'e^- \rightleftharpoons \text{Red}'$) が存在する場合の分極曲線の様子。

なお、普通は式 2.22 のような電極反応が単一電極上で複数共存している（例えば、 $\text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons \text{Red}$ と $\text{Ox}' + n'e^- \rightleftharpoons \text{Red}'$ が共存している）。その場合も、外部電源との電子のやり取りが無ければ、単一電極上で電子が過不足なくやり取りされることとなる。この場合、それぞれの反応について別途バトラー・フォルマー式を考え、トータルとしての電流密度が零になる電位に電極電位が規定されると考える (Figure 2.3B)。ただし、平衡状態が成り立っているわけではないため、ここで規定される電位は平衡電位ではなく、混成電位 (mixed potential) と呼ばれる。

2.6 Zn/Pt モータの作製方法の検討と形状設計

従来の 2 種金属接合体の作製法として、陽極酸化ポーラスアルミナをテンプレートとしたロッド構造の作製法がある⁽⁸⁾。この手法では、まず電解めっき法を用いてポーラスアルミナが持つ細孔に金属を堆積させていく。最後にポーラスアルミナを強塩基によって選択的に溶解することでロッド状の構造を得る。ポーラスアルミナの細孔の直径は数 100 nm 程度であり、この手法を用いれば、金、白金、銅等の金属からなるナノスケールのロッド構造の作製が可能である。しかし、電解めっきにより堆積させた金属がポーラスアルミナの溶解過程で用いる強塩基によってダメージを受ける場合、この手法は適切ではない。亜鉛は電解めっきにより細孔に堆積させることは可能だが、強塩基によって溶解してしまうため、亜鉛のロッドを作製することは困難である。そこで本研究では、ポリスチレンビーズを土台としてスパッタリング法あるいは真空蒸着法を用いて各種金属膜の形成を行った。この作製法では、ポーラスアルミナといった特別な材料を必要とせずに 2 種金属接合体を作製できる。つまり、ポーラスアルミナを除去するための強塩基溶液が不必要であるため、亜鉛等の金属材料も使用可能である。

加えて、モータの形状に関して、ロッド形構造と本研究で作製するモータが有する球構造の回転拡散係数を比較すると、球構造の方がランダム運動による方向転換の頻度が低い直進性の高いモータとなることが期待される⁽⁹⁾。回転楕円体の短軸を軸にした回転拡散係数の表式

$$D_{\theta, \text{rod}} = \frac{3kT}{8\pi\eta a^3} \left[\ln \frac{2a}{b} - \frac{1}{2} \right] \quad (2.26)$$

をロッド形構造の回転拡散係数とみなす。他方、球体の回転拡散係数の表式は

$$D_{\theta, \text{sphere}} = \frac{k_B T}{8\pi\eta a^3} \quad (2.27)$$

である。ここで、 D 、 k_B 、 T 、 a 、 b 、 η はそれぞれ、モータの回転拡散係数、ボルツマン定数、絶対温度、球構造の半径（あるいは楕円体長軸の半分の長さ）、楕円体短軸の半分の長さ、粘度を表す。両式から、例えば $a = 1 \mu\text{m}$ 、 $b = 0.15 \mu\text{m}$ のロッドの回転拡散係数は $1.0271 \text{ rad}^2/\text{s}$ であり、半径 $a = 1 \mu\text{m}$ の球体の拡散係数は $0.1638 \text{ rad}^2/\text{s}$ である。このように、同じオーダーの大きさで比べると球体であるほうが回転拡散係数は低くなり、回転による方向転換が生じにくくなると考えられる。

以上より作製方法と形状の両観点から、Figure 2.2 のような 2 種金属が接合した球構造が適した構造であると考えモータの作製を行った。

2.7 実験方法

2.7.1 使用資材・試薬・機器

本章の 2 種金属接合ビーズ作製で使用した薬品・資材・機器の一覧を記載する。

薬品・資材

- ・ポリスチレンビーズ（直径：5 μm 、5%(w/v)、型番：PP-50-10、Spherotech, Inc.）
- ・カバーガラス（松浪硝子工業株式会社）
- ・パラフィルム（パラフィンフィルム、厚さ：130 μm ）（Bemis Company Inc., Chicago, IL）
- ・メタノール（和光純薬工業株式会社）

- ・エタノール（和光純薬工業株式会社）
- ・*p*-ベンゾキノン（和光純薬工業株式会社）
- ・塩化亜鉛（ ZnCl_2 ）（和光純薬工業株式会社）
- ・Luria-Bertani (LB) medium（Sigma-Aldrich、Saint Louis、MO）
- ・Si 基板（信越半導体株式会社）

なお、試薬調整には全て Milli-Q 水（18.2 M Ω cm、Millipore、Billerica、MA）を使用した。

使用機器

- ・スパッタリング装置（芝浦メカトロニクス、型番：CFS-4ES-231）
- ・電子ビーム真空蒸着装置（エイコー）
- ・抵抗加熱真空蒸着装置（ビームトロン）
- ・卓上型超音波洗浄機（シャープマニファクチャリングシステム株式会社、型番：UT-105）
- ・卓上遠心分離機（倉敷紡績株式会社、型番：FB-4000）
- ・ボルテックスミキサー（サイエンティフィックインダストリーズ）
- ・走査電子顕微鏡（株式会社日立ハイテクノロジーズ、型番：S-3500N）
- ・エネルギー分散型 X 線分析器（株式会社堀場製作所、型番：EMAX300）
- ・ポテンシオスタット（北斗電工株式会社、型番：HA-151）
- ・蛍光顕微鏡（株式会社キーエンス、型番：VB-7010）
- ・蛍光顕微鏡（オリンパス株式会社、型番：BX51）

2.7.2 モータの作製工程

本節では、マイクロモータの作製工程について説明する。2 種金属接合ビーズの作製手順は以下の通りである（Figure 2.4）。

- ① ガラス基板上に市販のポリスチレンビーズを付着させる（Figure 2.4a）。
- ② その面に対して金属 1 をコーティングする（Figure 2.4b）。
- ③ ガラス基板の上のビーズを回収し再度、ガラス基板上に付着させる（Figure 2.4c）。
- ④ ②、③を繰り返すことで金属 1 が全面にコーティングされる（Figure 2.4d）。
- ⑤ 金属 2 を 1 回コーティングする（Figure 2.4e）。

金属原子がスパッタ装置や真空蒸着装置のチャンバ内で、基板に対して垂直に飛んでくるとすると、1 回のスパッタもしくは真空蒸着によってビーズはその半球面だけがコーティングされる。このことによって、①～⑤までのプロセスを経ることで 2 色ビーズが得られる。以下に 2 種金属接合ビーズ作製の具体的手順を説明する。

【Zn/Pt モータの場合】（Figure 2.5A,B）

①ポリスチレンビーズの分散液作製

直径 5 mm のポリスチレンビーズ分散液をエタノールで 10 倍に希釈し 0.5%(w/v)とした。

②カバーガラス上への滴下

①で希釈した液をカバーガラス上に滴下し、そのまま室温で静置することで、エタノールを蒸発させた。

③白金層スパッタリング（1 回目）

スパッタ装置を使用して、カバーガラス上のビーズに白金層を出力 100 W、アルゴン雰囲気（ 3.3×10^{-1} Pa）でスパッタした。膜厚は 50 nm とした。なお、アルゴン導入前のバックグラウンド圧力は 3.0×10^{-3} Pa としている。

④ビーズ回収

カバーガラスをビーカー内のエタノールに浸し、パラフィルムでふたをした後、超音波洗浄機に 10 秒間掛けた。そして、ビーカー内の液体をエッペンチューブに分注し遠心分離（7740g）

した後、上澄み液を除去した。

⑤カバーガラス上への再滴下

回収したビーズエタノールに再分散させ、ボルテックスで十分攪拌した後、清浄なカバーガラスに滴下した。

⑥白金層スパッタリング (2回目)

③と同様である。

⑦ビーズ回収

④と同様である。

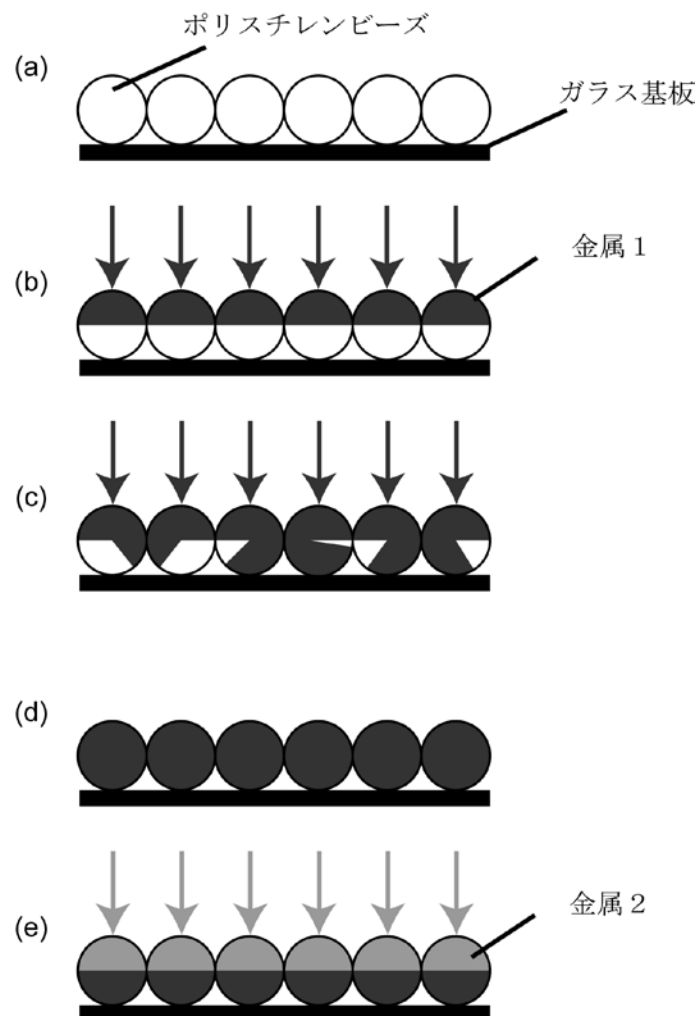


Figure 2.4 2種金属接合ビーズの作製手順。

- (a) ガラス基板の上に市販のポリスチレンビーズを附着させる。
- (b) ポリスチレンビーズに対して金属1をコーティングする。
- (c) ガラス基板上的ポリスチレンビーズを回収し再度、ガラス基板の上に附着させる。
- (d) (b)、(c)の繰り返しにより金属1がポリスチレンビーズの全面にコーティングされる。
- (e) (d)のポリスチレンビーズ上に金属2を1回コーティングする。

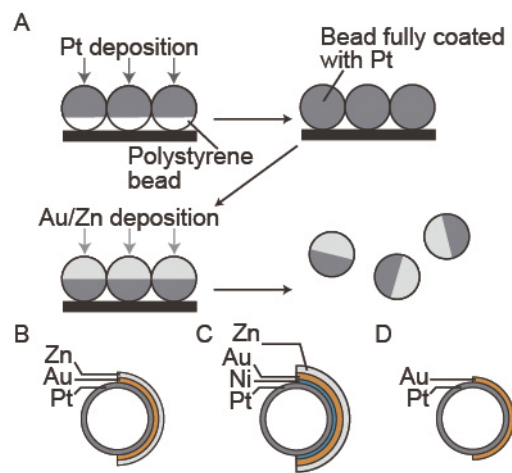


Figure 2.5 (A) Zn/Pt マイクロモータの作製手順。(B) Zn/Pt マイクロモータ、(C) Zn/Ni/Pt マイクロモータ、(D) Au/Pt マイクロモータの模式図。

⑧カバーガラス上への再滴下

⑤と同様である。

⑨金層真空蒸着

電子ビーム真空蒸着装置を使用して、カバーガラス上の白金層の上に金層を蒸着（成膜室圧力 $\sim 1.0 \times 10^{-5}$ Pa、成膜レート 0.3 nm/s、膜厚 50 nm）した。

⑩亜鉛層真空蒸着

抵抗加熱真空蒸着装置を使用して、カバーガラス上の金層の上に亜鉛層を蒸着（成膜室圧力 $\sim 1.0 \times 10^{-3}$ Pa、成膜レート 0.1 nm/s、膜厚 300 nm）した。

⑪ビーズ回収

カバーガラスをビーカー内の Milli-Q 水に浸し、パラフィルムでふたをした後、超音波洗浄機に 10 秒掛けた。そして、ビーカー内の液体をエッペンチューブに分注し遠心分離した後、上澄み液を除去した。

【Zn/Ni/Pt モータの場合】 (Figure 2.5C)

①白金層の形成

Zn/Pt ビーズの作り方の①～⑧までと同様である。

②ニッケル層真空蒸着

白金をあらかじめスパッタリング（出力 100 W、アルゴン雰囲気 3.3×10^{-1} Pa）した上で、電子ビーム真空蒸着装置を使用して、カバーガラス上のビーズに Ni 層を蒸着（成膜室圧力 $\sim 1.0 \times 10^{-5}$ Pa、成膜レート 0.1 nm/s、膜厚 50 nm）した。

③金層真空蒸着

電子ビーム真空蒸着装置を使用して、カバーガラス上のニッケル層の上に金層を蒸着（成膜室圧力 $\sim 7 \times 10^{-6}$ Pa、成膜レート 0.3 nm/s、膜厚 50 nm）した。

④亜鉛層真空蒸着

抵抗加熱真空蒸着装置を使用して、カバーガラス上の金層の上に亜鉛層を（成膜室圧力 $\sim 1.0 \times 10^{-3}$ Pa、成膜レート 0.1 nm/s、膜厚 300 nm）蒸着した。

⑤ビーズ回収

Zn/Pt モータの作り方の⑪と同様である。

【Au/Pt ビーズの場合】 (Figure 2.5D)

①白金層、金層の形成

Zn/Pt モータの作り方の①～⑨までと同様である。

②ビーズ回収

Zn/Pt モータの作り方の⑪と同様である。

2.7.3 亜鉛、白金電極間の短絡電流の測定

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って発生する短絡電流密度を、亜鉛、白金電極（各々 4.4 cm^2 ）を用いて測定した。電極は $22 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 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。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。各種燃料溶液（*p*-ベンゾキノン、メタノールの各水溶液）中での間の短絡電流測定においてはポテンシオスタット（HA-151、北斗電工製）を用い、電極を溶液に浸漬した 180 秒後の電流値を読み取った。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、白金電極を作製し、燃料溶液中での短絡電流を測定した。

2.7.4 作製したモータの評価

作製した Zn/Pt ビーズの構造を走査電子顕微鏡 (SEM) (Helios NanoLab 600i、FEI、Hillsboro、OR) で 10 kV の加速電圧のもと観察した。また本 SEM ユニットに装着されたエネルギー分散型 X 線分析 (EDX 分析) モジュール (Apollo XL、EDAX、Mahwah、NJ) によってビーズ表面の元素分析 (亜鉛原子のマッピング取得) を加速電圧 20 kV のもとで行った。

2.7.5 運動評価

マイクロモータの運動観察に際しては、光学顕微鏡下で倍率 40 倍の対物レンズ (開口数 0.9) を使用した。また、動画を CMOS カメラ (EOS 60D、キャノン製) で撮影した。厚さ 130 μm のパラフィンフィルムを介してスライドガラス (76 mm \times 26 mm) とカバーガラス (24 mm \times 24 mm) とを接合させることで作製した観察チャンバ (Figure 2.9A) 内に、様々な濃度の燃料溶液中に懸濁させた各種ビーズ (20 μL) を封入した。すべての観察は室温条件下で行った。撮影した動画の解析には、Image J (<http://www.nih.gov/>) を用いた。

また、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。

2.8 結果及び考察

2.8.1 モータの構造評価

Zn/Pt、Au/Pt 接合構造はスパッタリング法と真空蒸着法を用いて、Wheat らの方法⁹⁾を元に作製した (Figure 2.5)。1 回の白金のスパッタリングによってビーズ表面のおよそ 70% が被覆された。白金スパッタリングを 3 回繰り返すと、完全に白金で被覆されたビーズが得られ、このことは SEM 観察像により確認された。もし、ポリスチレン表面が露出していれば SEM 像にはチャージアップに起因するぼけが生じるはずだが、そのような箇所はほとんど見られなかった。一方、高真空蒸着による金、亜鉛の堆積においては、蒸着源から放出される金属クラスターの平均自由行程が大きいことに起因する強い陰影効果¹⁰⁾が確認された。ゆえに、金及び亜鉛は蒸着源に面する半球面のみ堆積した。Figure 2.6A-C に、Zn/Pt マイクロモータの SEM 像、亜鉛原子のマッピング像、EDX スペクトルを示す。EDX 分析の結果からも亜鉛層が半球面にのみ形成され、亜鉛/白金間の境界線がはっきりと確認されることが分かる。

2.8.2 Zn/Pt マイクロモータの運動挙動

Zn/Pt マイクロモータの運動挙動について、濃度の異なる燃料水溶液中で観察を行った。Figure 2.7A に 0.3 wt% メタノール水溶液中での運動軌跡を示す。Zn/Pt マイクロモータの自発駆動は、ブラウン運動とは異なるものであることが分かった (Figure 2.7A)。同様の運動挙動が *p*-ベンゾキノン水溶液においても確認された。比較として、Au/Pt ビーズの 0.3 wt% メタノール水溶液中での運動軌跡を示す (Figure 2.7A)。この場合、メタノールを還元するための適切な物質が存在しないため、ビーズはほとんど動くことが無かった。100 mM メタノール、100 mM *p*-ベンゾキノン水溶液における Zn/Pt マイクロモータの平均運動速度は、それぞれ $0.13 \pm 0.03 \mu\text{m/s}$ ($n = 50$)、 $0.15 \pm 0.02 \mu\text{m/s}$ ($n = 50$) であった。モータ上にはたらく推進力 F_{prop} はストークスの式によって計算される流体抵抗と釣り合うことから、 $F_{\text{prop}} = 6\pi\eta av$ により計算できる。ここで、 η は溶液の粘度、 a はモータの半径、 v はモータの平均速度である。この式から 100 mM メタノール水溶液内での Zn/Pt マイクロモータの推進力は、およそ 4 fN と求められた。

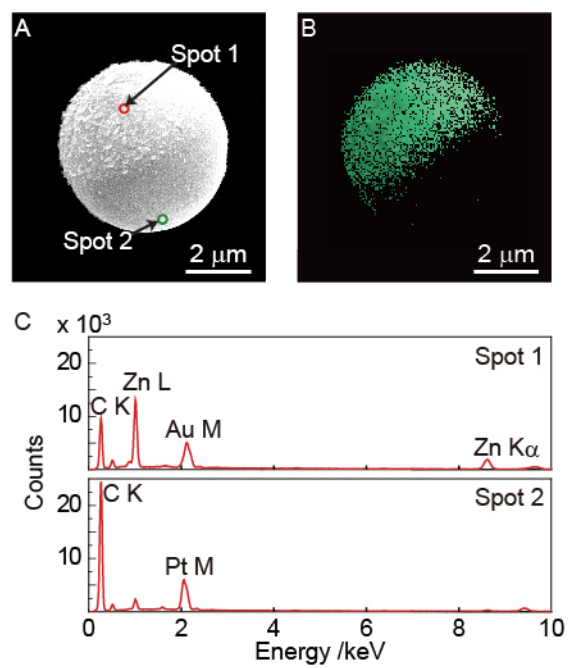


Figure 2.6 作製した Zn/Pt マイクロモータ。(A) 走査電子顕微鏡 (SEM) 像。(B) エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) により得られた亜鉛原子のマッピング像。(C) (A)内の Spot 1、Spot 2 における EDX スペクトル。

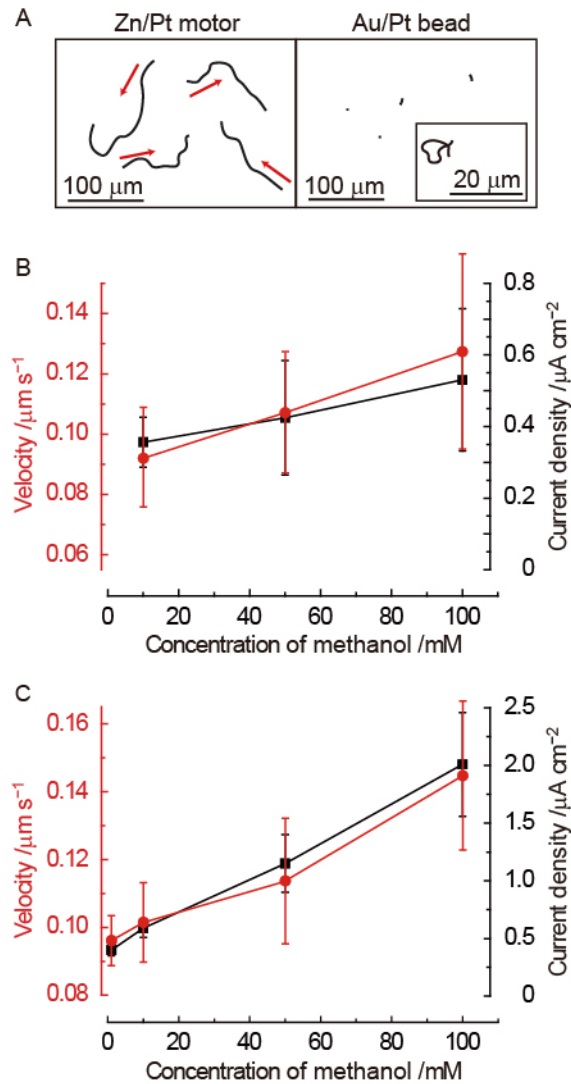


Figure 2.7 Zn/Pt マイクロモータの運動。(A) 100 mM メタノール水溶液中での Zn/Pt マイクロモータ (左、5 分間) と Au/Pt ビーズ (右、10 分間) の運動軌跡。(B、C) メタノール水溶液(B)と *p*-ベンゾキノン水溶液(C)における Zn/Pt マイクロモータの運動速度 (赤●) とマクロスケール亜鉛、白金電極 (各々 4.4 cm²) 間の定常短絡電流密度 (黒■) の燃料濃度依存性。電流値の測定は電極を短絡して 180 秒経過後に行った。エラーバーは速度 ($n = 50$) と電流値 ($n = 10$) の標準偏差を表す。

Zn/Pt マイクロモータの運動速度の燃料濃度依存性を Figure 2.7B,C に示す。速度はメタノール、*p*-ベンゾキノン濃度の増加に伴って上昇した。水溶液中の酸化体（燃料）が白金上で還元されたとき、電子は亜鉛から白金へ流れなければならない。実際にこの電子の流れが生じているのかを確かめるために、マクロスケールの亜鉛、白金平面電極間に流れる短絡電流を測定した (Figure 2.7B,C)。電流値はメタノール、*p*-ベンゾキノンの濃度の増加に伴って上昇し、速度に対して得られた依存性と同様の依存性が確認された。

なお、式 2.19、2.20、2.21 を可逆反応と見たときのそれぞれに対応するバトラー・フォルマー式は

$$j_{Zn} = j_{Zn,a} + j_{Zn,c} \quad (2.28)$$

$$j_{fuel} = j_{fuel,a} + j_{fuel,c} \quad (2.29)$$

である。ここで、第 1 項（添え字 a）、第 2 項（添え字 c）はそれぞれ酸化電流、還元電流に対応する。また、外部との電流のやり取りがなく $j_{Zn} + j_{fuel} = 0$ となる混成電位の状態にあることからモータ表面で

$$j_{Zn,a} + j_{Zn,c} + j_{fuel,a} + j_{fuel,c} = 0 \quad (2.30)$$

が成り立っていると考えられる。実験によって測定された短絡電流値は $|j_{Zn}| = |j_{fuel}|$ のことである。

また、Zn/Pt マイクロモータと Au/Pt ビーズの運動を

$$MSD(\Delta t) = \langle (r(t_0 + \Delta t) - r(t_0))^2 \rangle \quad (2.31)$$

で定義される平均二乗変位（mean square displacement (MSD)）を測定することで評価した。ここで t_0 、 Δt はそれぞれ初期時刻、初期時刻からの経過時間を表し、 $r(t)$ は時刻 t でのモータの位置を表す。

粒子の運動を引き起こしているのは、ブラウン運動と直進性のある運動（等速直線運動）であり、それぞれの運動に対して MSD は $MSD(\Delta t) = 4D\Delta t$ 、 $MSD(\Delta t) = v^2(\Delta t)^2$ のような依存性を有する⁽¹¹⁻¹²⁾。ここで、 v は等速直線運動の速度である。よって、MSD と Δt の両対数プロットの傾きが 1 であれば純粋なブラウン運動による拡散運動であり、傾きが 2 であれば純粋な等速直線運動である。このように、粒子の挙動（自発駆動性能の有無など）は上記関係の両対数プロットの傾きによって判別することができる。

実際の溶液中の粒子に当てはめて考えると、自発駆動力を持たない単純な粒子（Au/Pt ビーズ）の場合、MSD への寄与は常にブラウン運動による質点の拡散運動しかないため、両対数プロットの傾きは 1 となるはずである。

一方、自発駆動力を有する 2 種金属マイクロモータについては、ブラウン運動による質点の拡散運動とともに、自発駆動力が MSD への寄与分として加わる。この自発駆動力による等速直線運動の方向は、粒子の質点周りの自転運動（回転拡散運動）によって経時的に変化する点に注意しなければならない。つまり、粒子の自転が生じない短い時間間隔で見れば自発駆動力は等速直線運動とみなせるため、MSD には

$$MSD(\Delta t) = 4D\Delta t + v^2(\Delta t)^2 \quad (2.32)$$

という依存性が現れる⁽¹³⁾。しかし、粒子の自転運動が有意に現れる程度の長い時間スケールで見た時、自発駆動力によって生じるのはもはや等速直線運動ではなくランダム運動である。よって上式は当てはまらなくなり、拡散的な運動が観測されることになる。このように、単純な粒子の場合と異なり粒子の回転拡散運動の影響が MSD に現れるために、経過時間の範囲によって運動の様子が変化する。マイクロモータの向きを変化させる回転拡散運動が有意となる時間スケールは $\tau_R = 8\pi\eta a^3/k_B T$ で表され⁽¹³⁾、直径 5 μm の粒子の場合は 85 s 程度となる（計算の詳細は付録 A.1 を参照）。

ゆえに、この時間範囲内でのマイクロモータに対する両対数プロットの傾きは式 2.32 から 1 と 2 の間の値となると考えられる⁽¹⁴⁾。

Figure 2.8A に、 τ_R (~85 s) の時間範囲内で観測した Zn/Pt マイクロモータと Au/Pt ビーズに対する MSD の経過時間 Δt に対するプロットを示す。また、MSD の Δt に対する依存性を明確にするべく、Figure 2.8A のプロットを両対数プロットに変換した (Figure 2.8B) ところ、Zn/Pt マイクロモータと Au/Pt ビーズのプロットに対する傾きはそれぞれ 1.5 と 0.97 であった。

以上の議論から、Zn/Pt マイクロモータでは、拡散運動と等速直線運動の重ね合わせの結果として、両対数プロットの傾きは 1 と 2 の中間の値となったと考えられる。Au/Pt ビーズでは自発駆動力がなく、単純な拡散運動であるため傾きはほぼ 1 となったと考えられる。

また、観察時間を τ_R より長くすると、Figure 2.8C のような結果が得られる。 $\Delta t > \tau_R$ の範囲で傾きをとると Zn/Pt マイクロモータと Au/Pt ビーズそれぞれに対して 1.3 と 1.0 となった。 $\Delta t < \tau_R$ の場合と比べると、Au/Pt ビーズについては傾きに変化がない一方で、Zn/Pt マイクロモータについては傾きが減少している。これは、Zn/Pt マイクロモータの自発駆動力が回転拡散運動によりランダム性を帯び始めたことを示している。

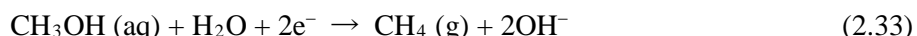
Figure 2.8C には、1.0 M 過酸化水素水溶液中で運動する Au/Pt マイクロモータ (平均速度 ~5 $\mu\text{m/s}$ で運動) についての結果も示されている。Zn/Pt マイクロモータの場合と同様、 $\Delta t = \tau_R$ の前後を比べると傾きは 1.8 から 1.3 に減少したことが分かる。

駆動に伴って亜鉛が消費されるためマイクロモータの自発駆動には寿命がある。今回の実験条件では、寿命はおよそ 1 時間であり、これ以降は自発運動がブラウン運動と区別できなくなる。一方、モータ内の短絡電流と亜鉛の総量から計算される寿命はおよそ 180 時間である (計算の詳細は付録 A.1 を参照)。このような違いが生じるのは、実際のマイクロモータでは、亜鉛の再析出等で亜鉛/白金境界線が不鮮明化することによる電気浸透流量の低下、亜鉛の酸化物の形成による反応率の鈍化といったことが起きるからであると考えられる。

2.8.3 Zn/Pt マイクロモータ上での電気化学反応式についての再考

本マイクロモータの駆動メカニズムを 2.4 節で述べたが、そこでは溶液中にプロトンが豊富に存在し、メタノールを還元させる際の反応物となりうると仮定した。しかし、本マイクロモータは中性の燃料水溶液を使用しており、プロトン濃度は $[\text{H}^+] \approx 10^{-7} \text{ M}$ であるから、これが反応物となるという考え方は現実的ではない。ある物質が化学反応の反応物となるには $\sim 10^{-3} \text{ M}$ オーダーでその物質が存在する必要があるからである⁽¹⁵⁾。そこで、マイクロモータ上で生じうる電気化学反応式について、いくつかの修正を加えなければならぬと考えられる。ここでは、中性条件 ($[\text{H}^+], [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_2\text{O}]$) 下でプロトンが反応物とならずとも本マイクロモータが駆動しうることを説明する。

まずメタノールの還元反応においては、周囲に多量に存在する水分子が反応物となり、 OH^- を生じる以下の反応が起きると考えられる。



また pH-電位図 (Pourbaix diagram) より、中性条件において亜鉛は亜鉛イオン (Zn^{2+}) ではなく水酸化亜鉛 ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) の形でより安定的に存在することが示唆される。ゆえに、亜鉛の酸化反応は $\text{Zn}(\text{OH})_2$ とプロトンの生成を伴う以下の反応式で表されると考えられる。



このように、中性条件において本マイクロモータ上では以上のような反応が進行すると考えるのが自然である。なお 2.8.2 節でモータの運動寿命について触れたが、上記のように $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が生じ亜鉛を被覆してしまう可能性があり、これも 180 時間よりも寿命が短くなる理由の一つとして考えられる。

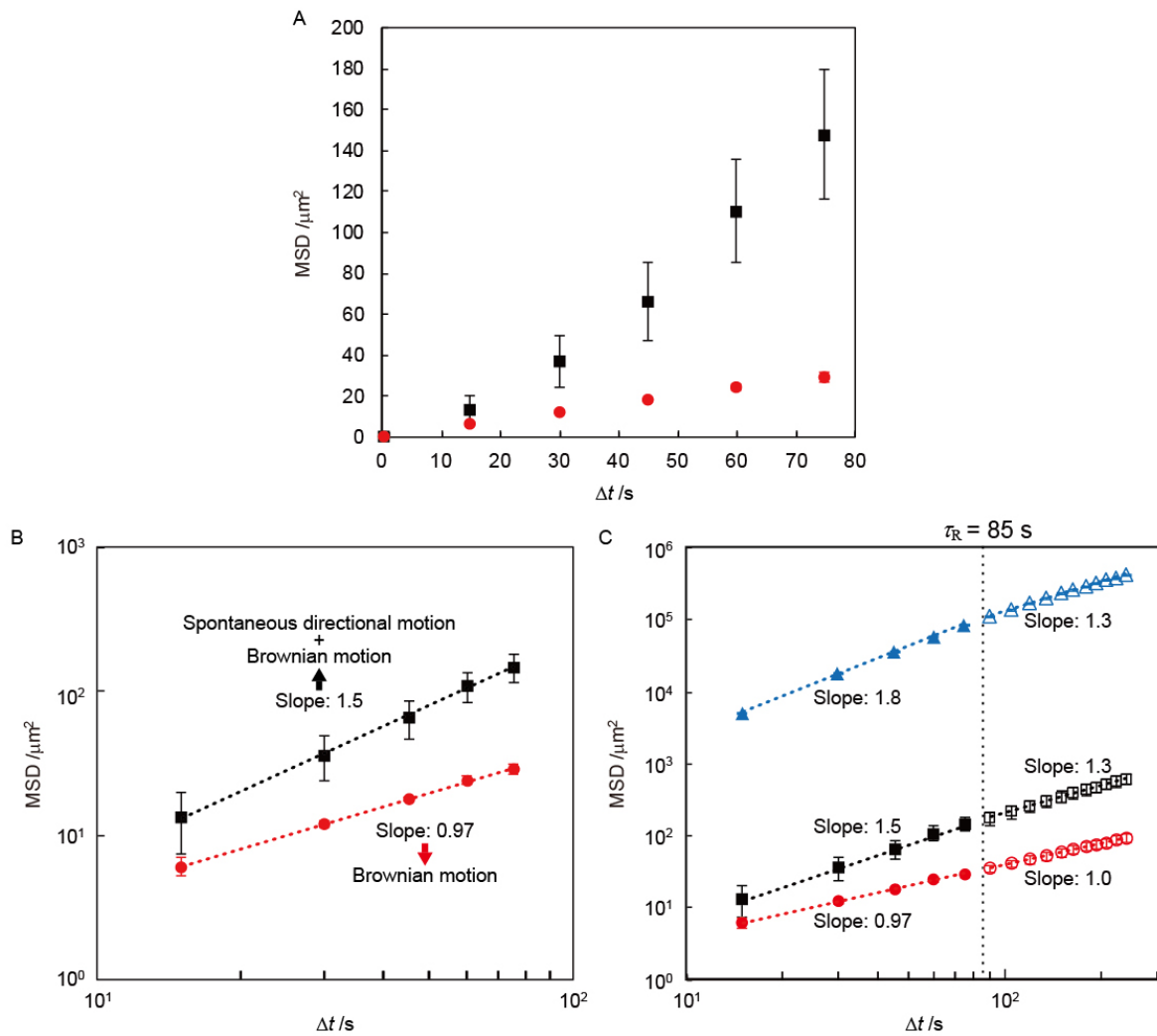


Figure 2.8 (A) 100 mM メタノール水溶液中の Zn/Pt マイクロモータ (■) と Au/Pt ビーズ (●) の平均二乗変位の経時変化 (各々 $n = 100$)。 (B) (A) のプロットを両対数グラフに変換したもの。 (C) 100 mM メタノール水溶液中の Zn/Pt マイクロモータ (■、□)、Au/Pt ビーズ (●、○) と 1.0 M 過酸化水素水溶液中の Au/Pt マイクロモータ (▲、△) の平均二乗変位の両対数プロット (各々 $n = 100$)。 $\Delta t = \tau_R \approx 85$ s の前後でそれぞれ傾きをとっている。

以上の反応式から、亜鉛側ではプロトンが、白金側ではヒドロキシドイオンが生成するため、亜鉛から白金側に向かう電場が形成され、これが運動に寄与するという考え方ができる。第1章での議論とは異なりカソード側ではヒドロキシドイオンが生成物に含まれているため、拡散層に無視できないレベルでヒドロキシドイオンが存在すると考えねばならない。この場合、プロトン、ヒドロキシドイオンがそれぞれ反対方向に移動するが、イオン半径がより小さい前者の方が水分子をひきつけやすく、両者のイオン移動度を比較するとプロトンの方が2倍近く大きい⁽¹⁵⁾ため、結局、亜鉛から白金に向かう溶液の流れが優勢となると考えられる。また、マイクロモータ自身は負のゼータ電位を有するため、周囲に形成された電場によりマイクロモータには亜鉛側に自身を運動させる方向の電気泳動力がはたらき、これが亜鉛側を先頭とする運動に寄与しているとも考えられる。

本節での考え方は、既往研究において多く用いられる過酸化水素を燃料として駆動する電気浸透流型 Pt/Au マイクロモータにも当てはまるものと考えられる。電気浸透流型 Pt/Au マイクロモータの燃料となる過酸化水素水溶液は、既往研究で明記されている例は少ないものの、通常中性となっているはずである。しかしながら、金側ではプロトンが反応するというモデルが記述されている場合がほとんどである。金側では



というような反応が生じていると考える方が自然である。

2.8.4 磁力を用いた Zn/Ni/Pt モータの運動方向制御

Zn/Pt 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ために、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。

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。

磁石を時計回りに順次設置・除去しながら運動の観察を行ったところ、Figure 2.9B のような運動軌跡が観察された。姿勢制御の際に、磁力によるビーズの運動が見られたが (Figure 2.9B 点線部)、式 2.17、2.18 より溶液中でのビーズの慣性運動は 1 nm 程度の距離、1 マイクロ秒程度の時間で終了し無視できるため、磁石除去後の運動はモータ自体が持つ推進力による運動とみなせる (計算の詳細は付録 A.1 を参照)。磁石除去後も同じ方向に運動している (Figure 2.9B 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。

以上の結果は、既に述べた運動原理を支持する結果でもある。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。

2.9 まとめ

穏やかな環境下において駆動するマイクロモータの構築を行った。スパッタと真空蒸着の使い分けにより、所望の Zn/Pt モータを得ることができた。

このモータをメタノール、*p*-ベンゾキノン⁽¹⁶⁾の水溶液に浸すと、拡散運動とは明らかに異なる運動を示すことが確認された。この運動について評価を行ったところ、系を流れる短絡電流密度とモータの運動速度の燃料濃度依存性には相関がみられた。また、ニッケル層を有するマイクロモータを用いた実験からこのモータの運動が亜鉛を先頭として起こるものであることが示され、また、磁力によるマイクロモータの運動方向制御が可能であることが示された。

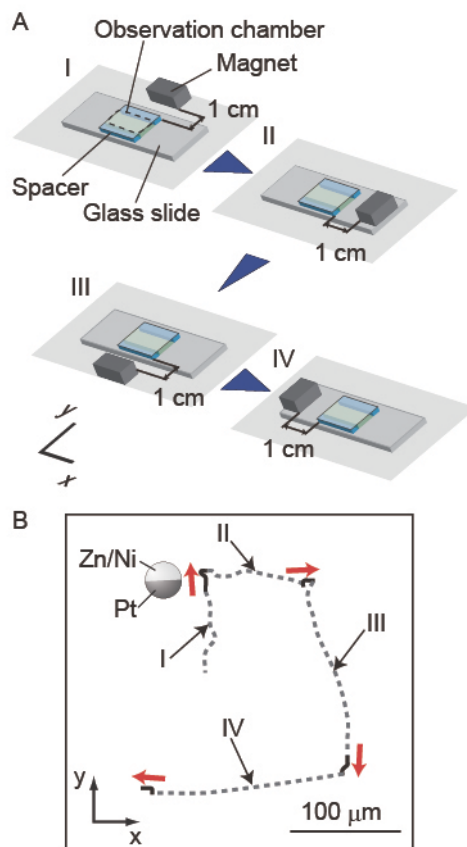


Figure 2.9 (A) Zn/Ni/Pt マイクロモータの運動方向制御の手順。(B) (A)のように磁石を移動させた際に観察された Zn/Ni/Pt マイクロモータの運動軌跡。

This chapter is based on the material as it appears in Langmuir, 2016, by Y. Yoshizumi, K. Okubo, M. Yokokawa, H. Suzuki (Copyright © 2016, Langmuir, American Chemical Society).

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.langmuir.5b04206>

参考文献

- (1) Einstein, A. Investigations on the Theory of the Brownian Movement. Dover Publications, 1956.
- (2) Oh, J.; Tsai, C. W. A Stochastic Jump Diffusion Particle-Tracking Model (SJD-PTM) for Sediment Transport in Open Channel Flows. *Water Resour. Res.* **2011**, *46*, W10508.
- (3) Haynes, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92th Edition*; CRC Press 2013.
- (4) Wang, Y.; Hernandez, R. M.; Bartlett, D. J.; Bingham, J. M.; Kline, T. R.; Sen, A.; Mallouk, T. E. Bipolar Electrochemical Mechanism for the Propulsion of Catalytic Nanomotors in Hydrogen Peroxide Solutions. *Langmuir* **2006**, *22*, 10451-10456.
- (5) Paxton, W. F.; Baker, P. T.; Kline, T. R.; Wang, Y.; Mallouk, T. E.; Sen, A. Catalytically Induced Electrokinetics for Motors and Micropumps. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14881-14888.
- (6) Paxton, W. F.; Kistler, K. C.; Olmeda, C. C.; Sen, A.; St Angelo, S. K.; Cao, Y. Y.; Mallouk, T. E.; Lammert, P. E.; Crespi, V. H. Catalytic Nanomotors: Autonomous Movement of Striped Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13424-13431.
- (7) Bockris, J. O. M.; Reddy, A. K. N. *Modern Electrochemistry: Ionics*; Springer 1998. p 1637-1645.
- (8) Martin, B. R.; Dermody, D. J.; Reiss, B. D.; Fang, M. M.; Lyon, L. A.; Natan, M. J.; Mallouk, T. E. Orthogonal Self-Assembly on Colloidal Gold-Platinum Nanorods. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **1999**, *11*, 1021-1025.
- (9) Wheat, P. M.; Marine, N. A.; Moran, J. L.; Posner, J. D. Rapid Fabrication of Bimetallic Spherical Motors. *Langmuir* **2010**, *26*, 13052-13055.
- (10) Stowell, W.; Foster, J.; Berner, W.; Wan, C.; Chambers, D.; Hanes, H. Throwing Power and Shadowing Effect in Planar Magnetron Sputtering Process. *J. Vac. Sci. Technol., A* **1985**, *3*, 572-575.
- (11) Einstein, A. The Motion of Elements Suspended in Static Liquids as Claimed in the Molecular Kinetic Theory of Heat. *Ann. Phys.* **1905**, *17*, 549-560.
- (12) Monnier, N.; Guo, S. M.; Mori, M.; He, J.; Lenart, P.; Bathe, M. Bayesian Approach to MSD-Based Analysis of Particle Motion in Live Cells. *Biophys. J.* **2012**, *103*, 616-626.
- (13) Howse, J. R.; Jones, R. A. L.; Ryan, A. J.; Gough, T.; Vafabakhsh, R.; Golestanian, R. Self-Motile Colloidal Particles: From Directed Propulsion to Random Walk. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 048102.
- (14) Zhou, D.; Li, Y. C.; Xu, P.; McCool, N. S.; Li, L.; Wang, W.; Mallouk, T. E. Visible-Light Controlled Catalytic Cu₂O–Au Micromotors. *Nanoscale* **2017**, *9*, 75-78.
- (15) 渡辺正、金村聖志、益田秀樹、渡辺正義. 基礎化学コース 電気化学, 丸善株式会社 2009.

第3章

細胞輸送・脱離機能を有するマイクロモータの構築

3.1 はじめに

単一細胞のマニピュレーションと解析の必要性はこの10年で飛躍的に高まり、人工授精や単一細胞トランスフェクション、マイクロバイオロジー、肝細胞・組織工学への応用が期待されている⁽¹⁻³⁾。単一細胞を取り扱う技術として、マイクロマニピュレータ⁽⁴⁻⁵⁾、光ピンセット⁽⁶⁻⁷⁾、動電的システム⁽⁸⁾やマイクロフルイディックデバイス⁽⁹⁻¹⁰⁾が報告され既に広く使用されている。それぞれの手法に利点、欠点が存在する。倒立顕微鏡を組み合わせたマイクロマニピュレータは細胞操作の典型的な手法であるが、熟練の手技を要し、操作にかかる時間により処理できる細胞数は限られる。一方で、マイクロフルイディックデバイスでは容易かつ高効率の細胞処理を微量サンプル中で行うことが可能であるが、外部装置としてポンプやバルブを必要とする。この点で、マイクロ/ナノモータはそれ自身が自ら駆動する能力を備えており、機能付与が可能であることから、これを素子とすることで従来のデバイスにない新たな利点を有する新規なデバイスを構築できる可能性がある。つまり、マイクロ/ナノモータは効率的な化学分析等を行う有用なツールの構築要素の一つとなる可能性がある。

人工のマイクロ/ナノモータに関連する研究の進展には、このような将来の高機能微小デバイス⁽¹¹⁻¹²⁾に向けた第1歩として大きな関心が背景にある。第1章で述べたように、様々なタイプのマイクロ/ナノモータが提案されており、細胞マニピュレーションのためのツールとしての検討も行われている⁽¹³⁻⁴⁰⁾。しかし、対象物体を捕獲する(掴む)ことはできても、捕獲・脱離する(掴んで離す)というマニピュレータとして必須の一連の動作をマイクロ/ナノモータに実装することは未だに困難な課題である。

第2章において得られた穏和な環境で駆動するZn/Ptマイクロモータについても、これに要求される一つの重要な機能は、物体あるいは分子の捕獲・運搬・脱離である。そこで、本章では生きた大腸菌 *Escherichia coli* (*E. coli*) 細胞を自動的に捕獲・運搬し、さらに脱離させる機能を有する新規マイクロモータの提案を行った。前章で作製したZn/Ptマイクロモータにアルカンチオール(self-assembled monolayer (SAM)) 修飾し、非特異的吸着による細胞の捕獲を行った。亜鉛の高い還元力(負の大きな酸化還元電位)を利用して、修飾したSAMを脱離させることが本モータのポイントである。SAMの脱離と同時にSAM上の*E. coli*を脱離させるのである。

3.2 実験方法

以下に、本章での実験方法について述べる。

3.2.1 使用資材・試薬・機器

薬品

- ・1-デカンチオール (和光純薬工業株式会社)
- ・メタノール (和光純薬工業株式会社)
- ・塩化亜鉛 (和光純薬工業株式会社)

資材

- ・カバーガラス (松浪硝子工業株式会社)
- ・パラフィルム (Pechiney Plastic Packaging Company)

使用機器

- ・スパッタリング装置 (芝浦メカトロニクス株式会社、型番: CFS-4ES-231)
- ・抵抗加熱真空蒸着装置 (株式会社ビームトロン)

- ・蛍光顕微鏡（オリンパス株式会社、型番：BX51）
- ・卓上遠心分離機（倉敷紡績株式会社、型番：FB-4000）

3.2.2 大腸菌分散液の調製

E. coli (K-12 strain MG1655) を 20 mL の Lysogeny Broth (LB) 培地 (37°C) 中で培養した。4°C の環境において 3000g で 10 分間遠心することで大腸菌を集め、氷冷した LB 培地に再分散させた。*E. coli* の数密度を光学濃度 (OD₆₀₀) を測定し、氷冷したリン酸緩衝生理食塩水 (phosphate buffered saline (PBS)) によって希釈することで OD₆₀₀ = 1.0 の大腸菌懸濁液を調整した。懸濁液は分注し、使用直前まで冷凍庫で保管した。

3.2.3 Zn/Pt/SAM 複合電極の作製と白金表面の疎水化処理

モータ表面での SAM 及び大腸菌の吸着・脱離挙動を評価するために、Zn/Pt 複合電極を作製した。Zn/Pt 複合電極は、スパッタによりクロム、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 (密着層)、亜鉛の順に積層することで作製した。電極は 22 mm × 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。

続いて、Zn/Pt 複合電極に対して 1-デカンチオール の修飾を行った。10 μM の 1-デカンチオール (あるいは 10 μM の 1-ヘキサチオール) を含む 1.0 mM の ZnCl₂ エタノール溶液をに複合電極を浸漬し 30 分静置することで白金表面を疎水化した。その後、エタノール、純水の順で複合電極を洗浄した。

3.2.4 Zn/Pt/SAM 複合電極への大腸菌吸着と脱離評価

OD₆₀₀ = 1.0 相当濃度の大腸菌を含む 1.0 mM の ZnCl₂ 水溶液に、白金電極側を疎水化した Zn/Pt/SAM 複合電極を 15 分間浸漬させることで大腸菌を吸着させた。1.0 mM の ZnCl₂ 水溶液で洗浄後、複合電極を 1.0 mM の ZnCl₂ 水溶液に浸漬し、5 分ごとに 1.0 mM の ZnCl₂ 水溶液を流し込み、白金表面上の大腸菌吸着密度を光学顕微鏡下で計測した。続いて、複合電極を純水に浸漬し、同様に 5 分ごとに純水を流し、脱離した大腸菌を洗い流した後の白金表面上の大腸菌数密度を計測した。同様の測定を 100 mM メタノール水溶液についても行った。

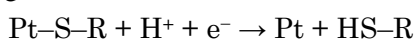
3.2.5 Zn/Pt/SAM マイクロモータ表面への大腸菌吸着及び運搬・脱離観察

Zn/Pt 複合電極の場合と同様の手順で、Zn/Pt マイクロモータの白金面に対して 1-デカンチオール の修飾を行った。7740g で 10 秒間遠心することで、液体をエタノールに交換する作業を 3 回繰り返した。続いて、OD₆₀₀ = 1.0 相当濃度の大腸菌を含む 1.0 mM の ZnCl₂ 水溶液にマイクロモータを分散させ、15 分間浸漬させた。その後、7740g で 10 秒間遠心してマイクロモータを取り出し、すぐさま 100 mM メタノール水溶液に分散させ、観察用チャンバに封入した。

3.3 結果及び考察

3.3.1 Zn/Pt/SAM マイクロモータによる大腸菌の輸送と脱離

対象細胞の自動的な捕獲・輸送・脱離は、マイクロモータに修飾したアルカンチオール SAM への疎水相互作用を介した大腸菌の吸着と、自発進行する SAM の還元的脱離⁽⁴¹⁻⁴³⁾による大腸菌脱離の組み合わせにより実現される。自動的な大腸菌脱離は、混成電位のシフトによって説明される。Figure 3.1A に亜鉛の酸化とアルカンチオールの還元



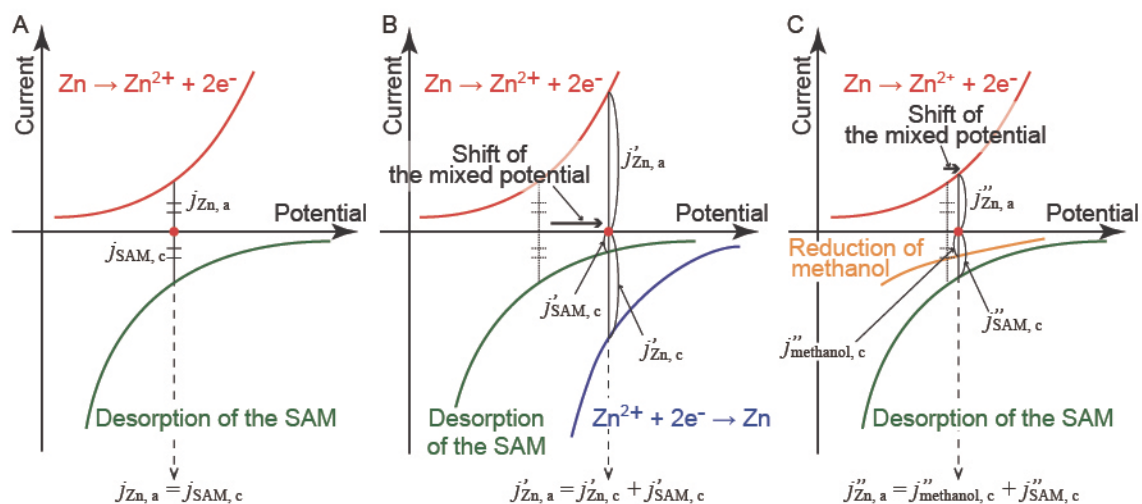


Figure 3.1 Zn/Pt/SAM マイクロモータの混成電位の変化。混成電位は赤点によって示されている。(A) 亜鉛の溶出と SAM の還元脱離についての分極曲線。(B) (A)に Zn^{2+} イオンを加えた時の分極曲線。このとき混成電位が正に移動し、本実験の時間スケールにおいては SAM の脱離が抑制される。(C) メタノールが存在し、かつ Zn^{2+} イオンが存在しない状況での分極曲線。亜鉛溶出 (赤線)、SAM 脱離 (緑線)、メタノールの還元 (橙線) に対する電流の合計が 0 となるように混成電位が規制される。

についての分極曲線を図示した。ここで、 R は炭素鎖を表す。混成電位は全ての酸化還元反応に由来する酸化電流と還元電流の合計がゼロになる電位として定義される。1-デカンチオールによって形成された Zn/Pt/SAM 複合電極は約 -0.9 V (vs Ag/AgCl)の混成電位を示す。SAM を構成するアルカンチオールはこの電位で還元的に脱離するが、溶液中に Zn^{2+} イオンが存在すると Zn^{2+} イオンの還元によって混成電位の正方向へのシフトが生じる (Figure 3.1B)。言い換えれば、 Zn^{2+} イオンが SAM の脱離を抑制するということである。燃料としてのメタノールが存在する状況を表したのが Figure 3.1C である。ここで、チオールの脱離と Zn/Pt マイクロモータを駆動させるメタノールの還元反応が同時に生じている。つまり、溶液組成と濃度を適切に変化させることで細胞の捕獲・運搬・脱離を制御できることを示している。

事前検討として、大腸菌の捕獲と脱離をマクロスケールの Zn/Pt/SAM 複合電極上で試験した。白金表面は疎水的な 1-デカンチオールの SAM で覆われており、 Zn^{2+} イオンを含む水溶液中で疎水性相互作用により大腸菌を吸着することが可能である⁽⁴⁴⁾。ここで、 $39 \mu m^2$ の SAM 表面あたり平均 2.3 個の大腸菌が吸着された。これは 1 個のマイクロモータあたり 2 個の大腸菌を捕獲できることを示唆する (1 個のマイクロモータ上の SAM 領域: $39 \mu m^2$)。大腸菌を吸着させた複合電極を純水と 100 mM のメタノール水溶液 (Zn^{2+} イオンを含まない) に浸漬すると、Figure 3.2A に模式的に描いたように、Zn/Pt/SAM 複合電極に吸着していた大腸菌が脱離し始めると期待される。Figure 3.2B に示すように、実際に 100 mM のメタノール水溶液において大腸菌の脱離が観察された。Pt/SAM 表面の大腸菌数の経時的な減少が、純水と 100 mM のメタノール水溶液中で確認された (Figure 3.2C)。

また、メタノールを含む場合と含まない場合 (それぞれ Figures 3.3 と Figure 3.2C) の 1.0 mM の $ZnCl_2$ 水溶液での大腸菌の脱離を測定した。しかし、この 2 条件における大腸菌脱離はほとんど見られなかった。つまり、メタノール自体に大腸菌の SAM への非特異吸着を阻害する作用はないことを意味する。

3.3.2 マイクロモータを用いた大腸菌捕獲・運搬・脱離

Zn/Pt/SAM 複合電極において見られたように、 Zn^{2+} イオンは混成電位を正にシフトさせ、見かけ上の亜鉛の酸化溶出反応と SAM の還元脱離反応の反応率を減少させる。このような条件下で、大腸菌が実際に Zn/Pt/SAM マイクロモータに捕獲されることが確認された。続いて、 Zn^{2+} イオンを除去し大腸菌を含む 100 mM のメタノール水溶液 (Zn^{2+} イオンを含まない) に浸漬すると、Zn/Pt/SAM マイクロモータは捕獲した大腸菌を引き連れて直線的な軌跡を描く運動を見せた (Figure 3.4A,B)。さらに、マクロスケールの Zn/Pt/SAM 複合電極についての実験結果 (Figure 3.2C) から期待されたように、 12 ± 1 分後にマイクロモータからの大腸菌の脱離が確認された ($n = 5$, Figure 3.4C)。この結果から、チオールの還元脱離はマイクロモータの駆動のためのメタノールの還元と共存可能であることが分かる。

メタノール水溶液中での大腸菌の生存可能性について調べるために、まず大腸菌を 100 mM のメタノール水溶液中に 1 時間浸漬した後、これを培地に移して培養し OD_{600} の経時変化測定を行った。得られたデータを培養培地のみで培養した大腸菌の OD_{600} のデータと比較した。加えて、大腸菌を 1.0 mM の $ZnCl_2$ 水溶液中に 1 時間浸漬した後、これを培地に移して培養したときの OD_{600} の経時変化も測定した。その結果、あらかじめメタノールや $ZnCl_2$ の水溶液に晒された場合であっても、大腸菌の成長速度は通常の場合と変わらなかった (Figure 3.5)。つまり、本研究では確かに生きて大腸菌が運搬できていることが分かる。

Zn^{2+} イオンを含む水溶液中で Zn/Pt マイクロモータを保存した場合、混成電位において生じるであろう亜鉛の再析出が白金表面で生じると考えられる。これは Zn^{2+} イオンを含まない燃料水溶液中でのマイクロモータの運動速度に影響すると考えられる。これを確かめるために、互いに 1 mm 隔てて 1.0 mM の $ZnCl_2$ 水溶液中に設置したマクロスケールの亜鉛、白金電極をリード線で短絡させた。1 時間後、 $1 cm^2$ の白金電極上でいくつかの白色の堆積物 ($< 1 mm$) が生じた。

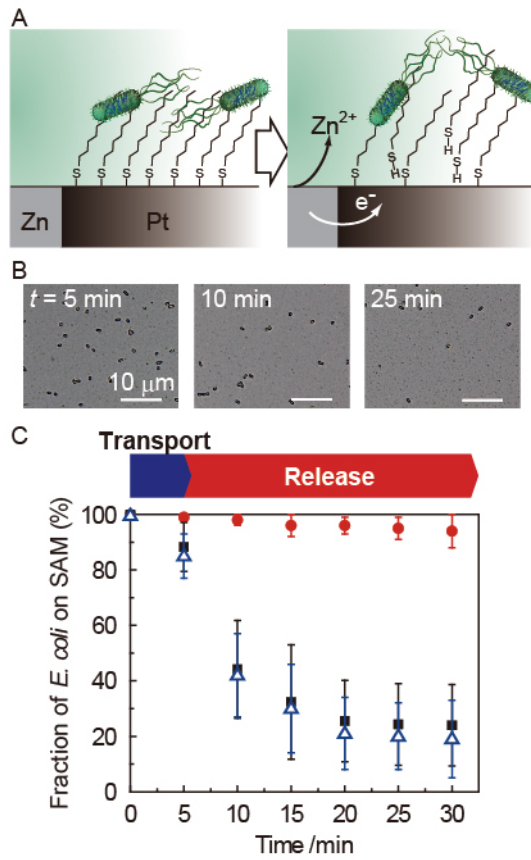


Figure 3.2 (A) Zn/Pt/SAM 複合電極からの大腸菌脱離の模式図。(B) 複合電極上の大腸菌の光学顕微鏡写真。(C) 1.0 mM の ZnCl₂ 水溶液中 (赤)、100 mM のメタノール水溶液中 (黒)、純水中(青)における複合電極の白金面上の大腸菌数の経時変化。

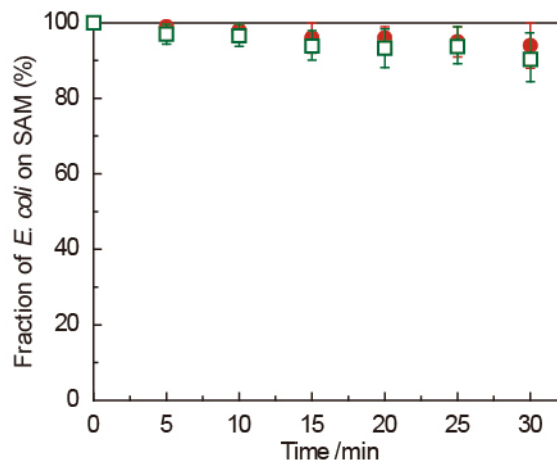


Figure 3.3 100 mM のメタノールを含む 1.0 mM ZnCl₂ 水溶液 (緑) とメタノールを含まない 1.0 mM ZnCl₂ 水溶液 (赤) (Figure 3.2C の赤のプロットと同じ) における Zn/Pt/SAM 複合電極からの大腸菌脱離。

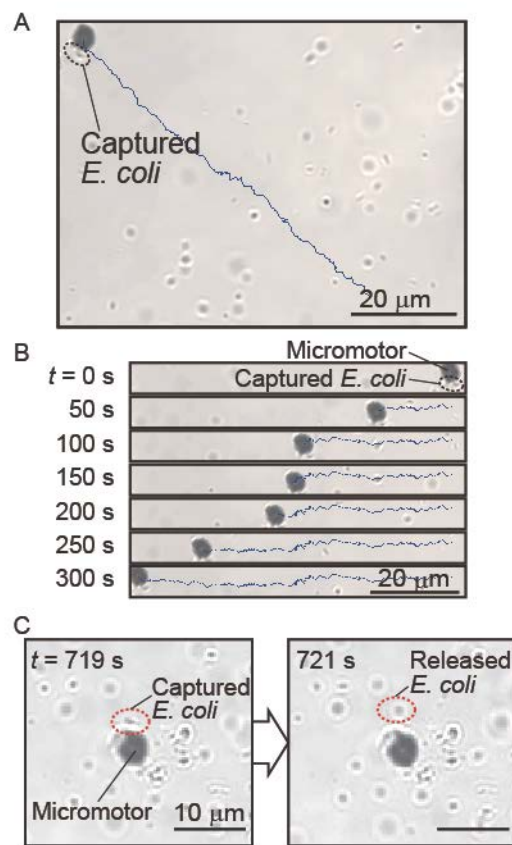


Figure 3.4 *E. coli* の運搬と脱離。(A) SAM により *E. coli* を捕獲した Zn/Pt/SAM マイクロモータの 100 mM メタノール水溶液中での運搬運動の軌跡。(B) (A) についての 50 秒ごとのタイムラプス画像。(C) Zn^{2+} イオン除去後 720 秒において観察された *E. coli* の脱離。

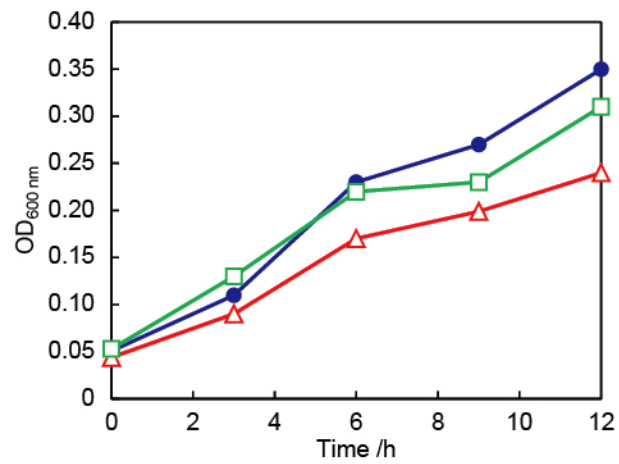


Figure 3.5 (赤) 100 mM のメタノール水溶液に浸漬した後の大腸菌の成長曲線。(青) 培養液に浸漬した後の大腸菌の成長曲線。(緑) 1.0 mM の ZnCl₂ 水溶液に浸漬した後の大腸菌の成長曲線。

ゆえに、Zn/Pt マイクロモータにおいても同様に亜鉛の再析出が生じると予想される。しかし、この再析出の進行速度は遅く、実際の Zn/Pt マイクロモータの Zn^{2+} イオンを含む水溶液中での保存時間が数十分程度であれば、運動速度にはほとんど影響しないと考えられる。また、1.0 mM の ZnCl_2 水溶液中に 1 時間浸漬した亜鉛、白金電極について、これらの電極間の短絡電流を Zn^{2+} イオンを含まない 100 mM のメタノール水溶液中で測定したところ、第 2 章の Figure 2.7B での測定値との有意な差は見られなかった。このことから、亜鉛の再析出がマイクロモータの運動速度に与える影響は限定的と言える。

マイクロモータの速度と細胞脱離のタイミング制御については、未だ改善の余地があるが、本研究は、自発駆動型マイクロモータによる物体の自動運搬と脱離において電気化学的な SAM の脱離を取り入れた初の例である。この機能は、亜鉛電極構造を追加することで他のマイクロ/ナノモータにも実装可能である。加えて、関連する酸化還元物質（燃料、燃料濃度、アルカンチオールの種類）を変更することで、細胞脱離のタイミングを調整できる可能性がある⁽⁴⁵⁾。このような試みとして、100 mM のメタノール水溶液中において、1-ヘキサチオールを修飾した Zn/Pt/SAM 複合電極からの大腸菌脱離を測定した。その結果、Figure 3.6 に示すように、大腸菌脱離は 1-デカチオールを修飾した Zn/Pt/SAM 複合電極の場合 (Figure 3.2C) に比べてより速く生じた。

実用的な応用のためには、抗体やアプタマー等の生体分子を使用することで大腸菌の捕獲を特異的に行わなければならない。さらに、実サンプルに含まれるタンパク質やポリサッカライドのような分子の非特異的な吸着を抑制するために、マイクロモータ表面を牛血清アルブミン (bovine serum albumin (BSA)) 等でブロッキングする方法も考えられる。このような技術をマイクロモータの自発的脱離機能と組み合わせることで、細胞等のより精密な処理が可能になると考えられる。

3.4 まとめ

本章の研究では、バクテリア細胞の捕獲・運搬・脱離を自発的に行う Zn/Pt/SAM マイクロモータを提案した。疎水的な SAM を白金表面上に形成し、疎水相互作用で大腸菌を捕獲させた。Zn/Pt マイクロモータのもつ混成電位をシフトさせることで SAM を脱離させ、同時に大腸菌を脱離させることができた。このような脱離は、例えば Zn/Pt マイクロモータを適切な濃度の Zn^{2+} イオンを含む水溶液に保存し、混成電位を正の方向にシフトさせることで停止させることが可能である。本マイクロモータの低い運動速度や高濃度の燃料を使う必要性など、解決すべき課題は未だに残されているが、本研究のアプローチは他のマイクロ/ナノモータに適用できると期待される。

それによって、基本素子としてのマイクロ/ナノモータの高機能化が一層図られ、*in vitro* な細胞のマニピュレーションやドラッグデリバリーシステム等の将来的な応用に一步でも近づくことが期待される。

This chapter is based on the material as it appears in Langmuir, 2016, by Y. Yoshizumi, K. Okubo, M. Yokokawa, H. Suzuki (Copyright © 2016, Langmuir, American Chemical Society).

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.langmuir.5b04206>

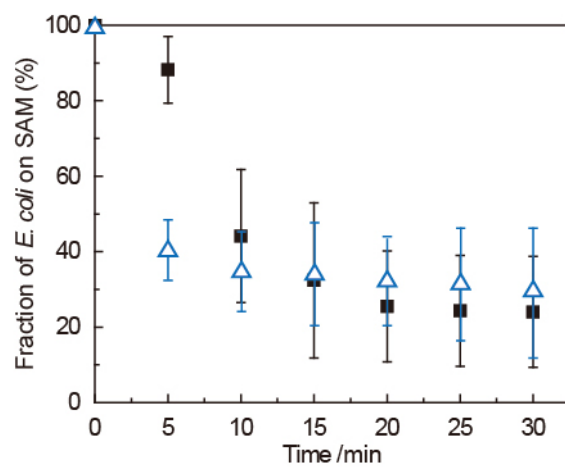


Figure 3.6 1-デカンチオール(黒) (Figure 3.2C の黒のプロットと同じ) と 1-ヘキサチオール(青)の 100 mM のメタノール水溶液での Zn/Pt/SAM 複合電極からの大腸菌脱離を測定。

参考文献

- (1) Lu, X.; Huang, W. H.; Wang, Z. L.; Cheng, H. K. Recent Developments in Single-Cell Analysis. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *510*, 127-138.
- (2) Todd, R.; Margolin, D. H. Challenges of Single-Cell Diagnostics: Analysis of Gene Expression. *Trends Mol. Med.* **2002**, *8*, 254-257.
- (3) Lutolf, M. P.; Hubbell, J. A. Synthetic Biomaterials as Instructive Extracellular Microenvironments for Morphogenesis in Tissue Engineering. *Nat. Biotechnol.* **2005**, *23*, 47-55.
- (4) El-Badry, H. M. Micromanipulators. In *Micromanipulators and Micromanipulation*, 1 ed.; Springer-Verlag Wien: New York, 2012, pp 22-71.
- (5) Wakayama, T.; Perry, A. C. F.; Zuccotti, M.; Johnson, K. R.; Yanagimachi, R. Full-Term Development of Mice from Enucleated Oocytes Injected with Cumulus Cell Nuclei. *Nature* **1998**, *394*, 369-374.
- (6) Chiou, P. Y.; Ohta, A. T.; Wu, M. C. Massively Parallel Manipulation of Single Cells and Microparticles Using Optical Images. *Nature* **2005**, *436*, 370-372.
- (7) Ashkin, A.; Dziedzic, J. M. Optical Trapping and Manipulation of Viruses and Bacteria. *Science* **1987**, *235*, 1517-1520.
- (8) Voldman, J. Electrical Forces for Microscale Cell Manipulation. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2006**, *8*, 425-454.
- (9) Yi, C. Q.; Li, C. W.; Ji, S. L.; Yang, M. S. Microfluidics Technology for Manipulation and Analysis of Biological Cells. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *560*, 1-23.
- (10) Nilsson, J.; Evander, M.; Hammarstrom, B.; Laurell, T. Review of Cell and Particle Trapping in Microfluidic Systems. *Anal. Chim. Acta* **2009**, *649*, 141-157.
- (11) Wang, J. Can Man-Made Nanomachines Compete with Nature Biomotors? *ACS Nano* **2009**, *3*, 4-9.
- (12) Wu, Z.; Lin, X.; Si, T.; He, Q. Recent Progress on Bioinspired Self-Propelled Micro/Nanomotors via Controlled Molecular Self-Assembly. *Small* **2016**, *12*, 3080-93.
- (13) Paxton, W. F.; Kistler, K. C.; Olmeda, C. C.; Sen, A.; St Angelo, S. K.; Cao, Y. Y.; Mallouk, T. E.; Lammert, P. E.; Crespi, V. H. Catalytic Nanomotors: Autonomous Movement of Striped Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13424-13431.
- (14) Kline, T. R.; Paxton, W. F.; Mallouk, T. E.; Sen, A. Catalytic Nanomotors: Remote-Controlled Autonomous Movement of Striped Metallic Nanorods. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 744-746.
- (15) Fournier-Bidoz, S.; Arsenault, A. C.; Manners, I.; Ozin, G. A. Synthetic Self-Propelled Nanomotors. *Chem. Commun.* **2005**, 441-443.
- (16) He, Y.; Wu, J.; Zhao, Y. Designing catalytic nanomotors by dynamic shadowing growth. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1369-1375.
- (17) Manesh, K. M.; Cardona, M.; Yuan, R.; Clark, M.; Kagan, D.; Balasubramanian, S.; Wang, J. Template-Assisted Fabrication of Salt-Independent Catalytic Tubular Microengines. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1799-1804.
- (18) Mei, Y.; Solovev, A. A.; Sanchez, S.; Schmidt, O. G. Rolled-Up Nanotech on Polymers: From Basic Perception to Self-Propelled Catalytic Microengines. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2109-2119.
- (19) Orozco, J.; Garcia-Gradilla, V.; D'Agostino, M.; Gao, W.; Cortes, A.; Wang, J. Artificial Enzyme-Powered Microfish for Water-Quality Testing. *ACS Nano* **2013**, *7*, 818-824.
- (20) Orozco, J.; Cortes, A.; Cheng, G.; Sattayasamitsathit, S.; Gao, W.; Feng, X.; Shen, Y.; Wang, J. Molecularly Imprinted Polymer-Based Catalytic Micromotors for Selective Protein Transport. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5336-5339.
- (21) Sanchez, S.; Solovev, A. A.; Schulze, S.; Schmidt, O. G. Controlled Manipulation of Multiple Cells

Using Catalytic Microbots. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 698-700.

(22) Wu, Z.; Wu, Y.; He, W.; Lin, X.; Sun, J.; He, Q. Self-Propelled Polymer-Based Multilayer Nanorockets for Transportation and Drug Release. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 7000-7003.

(23) Gao, W.; Pei, A.; Feng, X.; Hennessy, C.; Wang, J. Organized Self-Assembly of Janus Micromotors with Hydrophobic Hemispheres. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 998-1001.

(24) Wheat, P. M.; Marine, N. A.; Moran, J. L.; Posner, J. D. Rapid Fabrication of Bimetallic Spherical Motors. *Langmuir* **2010**, *26*, 13052-13055.

(25) Gao, W.; Pei, A.; Dong, R.; Wang, J. Catalytic Iridium-Based Janus Micromotors Powered by Ultralow Levels of Chemical Fuels. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2276-2279.

(26) Wu, Y.; Wu, Z.; Lin, X.; He, Q.; Li, J. Autonomous Movement of Controllable Assembled Janus Capsule Motors. *ACS Nano* **2012**, *6*, 10910-10916.

(27) Liu, M.; Liu, L.; Gao, W.; Su, M.; Ge, Y.; Shi, L.; Zhang, H.; Dong, B.; Li, C. Y. Nanoparticle Mediated Micromotor Motion. *Nanoscale* **2015**, *7*, 4949-4955.

(28) Paxton, W. F.; Sundararajan, S.; Mallouk, T. E.; Sen, A. Chemical Locomotion. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5420-5429.

(29) Gao, W.; Sattayasamitsathit, S.; Wang, J. Catalytically Propelled Micro-/Nanomotors: How Fast Can They Move? *Chem. Rec.* **2012**, *12*, 224-231.

(30) Wang, W.; Chiang, T.-Y.; Velegol, D.; Mallouk, T. E. Understanding the Efficiency of Autonomous Nano- and Microscale Motors. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10557-10565.

(31) Liu, R.; Sen, A. Autonomous Nanomotor Based on Copper-Platinum Segmented Nanobattery. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20064-20067.

(32) Wang, Y.; Hernandez, R. M.; Bartlett, D. J.; Bingham, J. M.; Kline, T. R.; Sen, A.; Mallouk, T. E. Bipolar Electrochemical Mechanism for the Propulsion of Catalytic Nanomotors in Hydrogen Peroxide Solutions. *Langmuir* **2006**, *22*, 10451-10456.

(33) Mano, N.; Heller, A. Bioelectrochemical Propulsion. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11574-11575.

(34) Gao, W.; Pei, A.; Wang, J. Water-Driven Micromotors. *ACS Nano* **2012**, *6*, 8432-8438.

(35) Gao, W.; Sattayasamitsathit, S.; Orozco, J.; Wang, J. Highly Efficient Catalytic Microengines: Template Electrosynthesis of Polyaniline/Platinum Microtubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11862-11864.

(36) Campuzano, S.; Orozco, J.; Kagan, D.; Guix, M.; Gao, W.; Sattayasamitsathit, S.; Claussen, J. C.; Merkoci, A.; Wang, J. Bacterial Isolation by Lectin-Modified Microengines. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 396-401.

(37) Orozco, J.; Campuzano, S.; Kagan, D.; Zhou, M.; Gao, W.; Wang, J. Dynamic Isolation and Unloading of Target Proteins by Aptamer-Modified Microtransporters. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 7962-7969.

(38) Balasubramanian, S.; Kagan, D.; Hu, C. M. J.; Campuzano, S.; Lobo-Castanon, M. J.; Lim, N.; Kang, D. Y.; Zimmerman, M.; Zhang, L. F.; Wang, J. Micromachine-Enabled Capture and Isolation of Cancer Cells in Complex Media. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4161-4164.

(39) Dong, B.; Zhou, T.; Zhang, H.; Li, C. Y. Directed Self-Assembly of Nanoparticles for Nanomotors. *ACS Nano* **2013**, *7*, 5192-5198.

(40) Liu, M.; Liu, L.; Gao, W.; Su, M.; Ge, Y.; Shi, L.; Zhang, H.; Dong, B.; Li, C. Y. A Micromotor Based on Polymer Single Crystals and Nanoparticles: toward Functional Versatility. *Nanoscale* **2014**, *6*, 8601-8605.

(41) Jiang, X. Y.; Ferrigno, R.; Mrksich, M.; Whitesides, G. M. Electrochemical desorption of self-assembled monolayers noninvasively releases patterned cells from geometrical confinements. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2366-2367.

(42) Inaba, R.; Khademhosseini, A.; Suzuki, H.; Fukuda, J. Electrochemical desorption of

self-assembled monolayers for engineering cellular tissues. *Biomaterials* **2009**, *30*, 3573-3579.

(43) Wildt, B.; Wirtz, D.; Searson, P. C. Programmed subcellular release for studying the dynamics of cell detachment. *Nat. Methods* **2009**, *6*, 211-213.

(44) Rowan, B.; Wheeler, M. A.; Crooks, R. M. Patterning bacteria within hyperbranched polymer film templates. *Langmuir* **2002**, *18*, 9914-9917.

(45) Williams, J. A.; Gorman, C. B. Alkanethiol Reductive Desorption from Self-Assembled Monolayers on Gold, Platinum, and Palladium Substrates. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12804-12810.

第 4 章

簡便な外部装置による

交流電場を用いた運動方向制御システムの構築

4.1 はじめに

溶液環境下でマイクロ／ナノマシンを操作するための人工マイクロ／ナノモータの構築は、ナノテクノロジーにおける挑戦的課題の一つである。特に、過酸化水素、酸、ヒドラジンや水を燃料として自発駆動力を示す触媒型マイクロ／ナノモータへの注目が高まっている⁽¹⁻⁴⁾近年の自発駆動マイクロ／ナノモータの発展における中心的課題は、特異的 DNA プローブや抗原抗体反応を利用した、マイクロ／ナノスケールの薬剤、タンパク質や細胞等の物体の効率的な捕獲と輸送⁽⁵⁻⁷⁾の実現にあった。このような機能の実現できれば、対象物体の制御輸送、精密な組織化やパターンニング、ドラッグデリバリーシステムといったマイクロ／ナノモータが有する潜在的な可能性に近づくことができるからである。

しかし依然として、個々のマイクロ／ナノモータの個別的な位置の精密制御は困難な課題として残されている。これまでは、外部力場を利用したマイクロ／ナノモータ集団の一括的制御が報告されてきた⁽⁸⁻⁹⁾。例えば、磁場を用いたニッケルセグメントを組み込んだマイクロロッドの姿勢制御⁽¹⁰⁾、微小流路内での対象物体の捕獲・輸送⁽¹¹⁻¹²⁾、回転運動の制御⁽¹³⁻¹⁴⁾が挙げられる。ヤヌス粒子型ナノモータ⁽¹⁵⁾やチューブ型マイクロモータ⁽¹⁶⁾についても、磁場による運動制御の試みが報告されている。さらに、燃料がより高濃度に存在する領域にマイクロモータが引き寄せられること（正の走化性）を利用した、並進運動や回転運動の制御が報告された⁽¹⁷⁾。マイクロモータの構造に積極的に構造的非対称性を導入し規則的な運動をさせた例も見られる⁽¹⁸⁻²²⁾。温度制御⁽²³⁾、白色光照射による燃料濃度制御⁽²⁴⁾、超音波強度の制御⁽²⁵⁾による速度可変チューブ型マイクロモータや、表面張力制御⁽²⁶⁾、音響場制御⁽²⁷⁾によるロッド型ナノモータの運動速度制御も報告されている。

以上のアプローチにおいて、一般的に外部的な力場がマイクロ／ナノモータの構造より非常に大きいため、集団を一括して制御することはできるが、個々のマイクロ／ナノモータを個別的に制御することは困難である。もし制御しようとするれば、非常に精密な外部力場の操作、または、マイクロモータの構造自体の精密な制御が必要となる可能性がある。つまり、制御しなければならないファクターが多くなってしまう⁽²⁸⁾。

そこで、本章では自発駆動型球状マイクロモータの 2 次元的な個別的運動制御の試みについて述べる。力場としては、マイクロフルイディックデバイス内に設置した電極上で発生させる交流電場に起因する静電誘導交流電気浸透流（ACEO）と正の誘電泳動（pDEP）を利用した。マイクロモータとしては、金／白金接合型ヤヌスマイクロモータを使用した。電極を格子状に配置することで、多軸マニピュレータのような外部装置を必要とせずマイクロモータの自発駆動を個別的に制御することができる。

4.2 交流電場が及ぼす力学的作用

溶液とそこに分散した粒子の系に対して、外部から交流電場を印加すると、粒子や水溶液の物性と交流周波数に応じて、誘電泳動や交流電気浸透流といった動電現象が発生する。

4.2.1 誘電泳動

不均一電場下に存在する溶液、及び物質の界面には分極電荷が発生し、粒子上に双極子モーメントが誘起される。静電的に誘起された双極子モーメントとその不均一電場との相互作用によって粒

子が受ける力が誘電泳動である。帯電粒子に対して誘起される電気泳動力と異なり、誘電泳動力は電氣的に中性な粒子に対しても生じる。本節では、物体に生じる分極、双極子モーメントに関して述べ、不均一電場において分極性粒子上に生じる誘電泳動力の表式を示す。

絶縁体（誘電体）、半導体に生じる分極と誘電特性

絶縁体（誘電体）、半導体といった物質に外部電場 \mathbf{E} を印加すると、種々の要因で電荷分布のずれである分極 \mathbf{P} が生じ、物質表面には分極電荷が誘起される。このような分極の要因は、原子・分子の束縛電荷（電子雲やイオン結晶内のイオン等）の相対位置の変化と、伝導電荷（自由電荷）の物質内での長距離移動に大別される。なお、伝導電荷が分極に寄与するためには、その物質とそれに接する異種物質とで伝導率の差があり、界面で伝導電荷が滞留する必要がある。以下では、単一の物質における誘電特性について概説する。

束縛電荷による分極としては以下の3種類が挙げられる。

- ① 電子分極：電場による電子雲の変形によって生じる。
- ② イオン分極：結晶中でのイオン（イオン結晶等の原子）や異種原子からなる分子内の原子の相対的変位によって生じる場合がある。
- ③ 配向分極：水分子等の極性分子が有する永久双極子の電場による配向（回転）によって生じる。

これら電子分極、原子分極、配向分極の振る舞いは、外部変動電場の周波数や物質を構成する原子・分子の種類によって多様に変化する。このような誘電体の分極特性は、任意の周波数における \mathbf{E} と \mathbf{P} の関係性 ($\mathbf{P} = (\tilde{\epsilon}(\omega) - \epsilon_0)\mathbf{E}$) で説明され、 $\tilde{\epsilon}(\omega)$ の周波数依存性（誘電分散）として捉えられる。 $\tilde{\epsilon}(\omega)$ 、 ϵ_0 はそれぞれ誘電率、真空の誘電率 ($\sim 8.85 \times 10^{-12}$ F m) である。一般的に、 $\tilde{\epsilon}(\omega)$ は複素数で表される。

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (4.1)$$

ここで、 $\omega = 2\pi f$ であり、 j は虚数単位である。上式の実部は誘電率であり、虚部は \mathbf{E} に対する \mathbf{P} の位相の遅れを表す誘電損率である。種々の分極に対して、適切なモデルを適用することで、それぞれの分極にかかわる複素誘電率の実部 $\epsilon'(\omega)$ と虚部 $\epsilon''(\omega)$ の周波数依存性を求めることができ、模式的に示すと Figure 4.1A のようになる。外部電場周波数が増加するにつれ、一般的にまず一番動きの遅い配向分極が電場変化に追従できなくなり、誘電率に寄与できなくなるため $\epsilon'(\omega)$ の減少がみられる（このときの虚部の $\epsilon''(\omega)$ の上昇が水分子のマイクロ波加熱（電子レンジのマイクロ波による加熱）に相当する）。次いでイオン分極、電子分極の順に追従できなくなるため、段階的に $\epsilon'(\omega)$ が減少していき、電子分極が追従できなくなると最終的に真空の誘電率と等しくなる。電子分極とイオン分極による誘電分散は Lorentz モデルで説明される振動子的な挙動を示す。一方、配向分極による分散は、Debye 型の緩和関数で表される緩和型の分散を示す。この図から分かるように、一般的にそれぞれの分極の動的な特性は、紫外線領域、赤外線領域、マイクロ波領域に特徴的に現れる。ただし、非極性分子の場合、永久双極子が無いため配向分極は生じない。

絶縁体において伝導電荷は存在しない（伝導帯と価電子帯のバンドギャップが非常に大きいことに対応する）ため、生じる分極には束縛電荷のみが寄与し、電子分極、イオン分極、配向分極に起因する誘電率の周波数依存性を示す。なお、このように外部電場に応じた束縛電荷の変位のみが分極に寄与する物質を誘電体という。本研究で用いる周波数は、ごく低周波領域 ($f < \sim 1$ MHz)、すなわち、上記の3種類の分極が外部電場と位相差なく生じている領域である。よって、実部 $\epsilon'(\omega)$ については周波数依存性がない一定値であり、誘電損失のない領域を考えているため虚部は $\epsilon''(\omega) = 0$ とみなすことができる。つまり誘電率 $\tilde{\epsilon}(\omega)$ を実数とみなすことができ、 $\omega = 0$ （直流）での実部 $\epsilon'(0)$ をその一定値として採用することができる。

一方、より一般的には絶縁体とされる物質であってもわずかながら伝導電荷（伝導帯の自由電子、価電子帯の正孔）が存在するため、半導体の一種とみなすことができる。半導体において生じる分

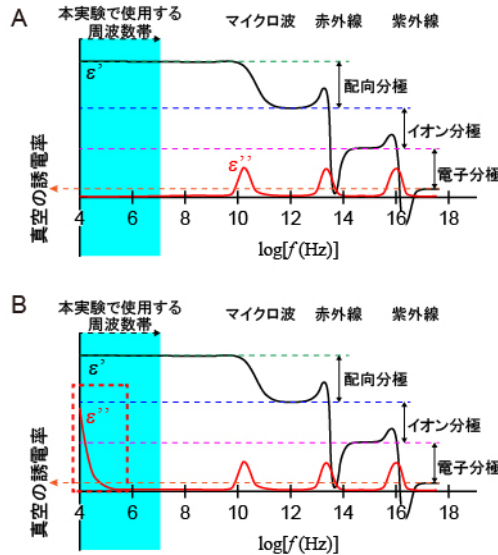


Figure 4.1 (A) 自由電荷のない絶縁体 ($\sigma=0$) の誘電率の周波数依存性。(B) 自由電荷を持つ一般的な物質 ($\sigma>0$) の誘電率の周波数依存性。<1 MHz の低周波領域には自由電荷の長距離移動に由来する虚部 ϵ'' の上昇が見られる。

極には、束縛電荷、伝導電荷（金属中での自由電子や半導体中での伝導帯中の電子、価電子帯の正孔）の両者が寄与している。例えば伝導率の高い粒子が伝導率の低い水溶液中で囲まれているような状態では、束縛電荷、伝導電荷による分極が観測される。また、一般的に水溶液はイオンを有するため、純粋な誘電体ではなく、束縛電荷、伝導電荷による分極が生じる物質として考える。このように実用的には、誘電体は伝導電荷を持ち伝導率 σ に起因する損失成分を持つ損失性媒質（lossy dielectric）として扱う必要がある。このとき、誘電率 $\tilde{\epsilon}(\omega)$ は物質を流れる伝導電流密度 $\mathbf{i} = \sigma\mathbf{E}$ （ σ は温度が一定で対象物質の状態が変化せず、かつ低周波領域を考える場合には $\omega=0$ （直流）での値を持つ一定値とみなせる）を考慮する必要から、

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) + j\epsilon''(\omega) - j\frac{\sigma}{\omega} = \epsilon'(\omega) + j\left\{\epsilon''(\omega) - \frac{\sigma}{\omega}\right\}$$

と表される⁽²⁹⁾。上式の虚部を改めて $\epsilon''(\omega)$ とおくと、実部、虚部の周波数依存性は Figure 4.1B のようになる。本実験で用いる低周波数領域 ($f < \sim 1$ MHz) では、絶縁体の場合と同じく $\epsilon''(\omega) = 0$ であるから、

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\frac{\sigma}{\omega}$$

と表される。よって、例えば $\omega=0$ で誘電率 ϵ_p 、電気伝導率 σ_p を有する粒子（半径 a ）の低周波領域での複素誘電率は以下のように表される。

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_p - j\frac{\sigma_p}{\omega} \quad (4.2)$$

ここで、

$$\sigma_p = \sigma_{\text{bulk}} + 2\frac{K_s}{a} \quad (4.3)$$

であり、 σ_{bulk} は粒子のバルクの直流電気伝導率、 K_s は粒子周囲の拡散電気二重層における電気伝導を表す表面電気伝導度（単位：S）である。同様にして、 $\omega=0$ で誘電率 ϵ_m 、電気伝導率 σ_m を有する溶液についても複素誘電率を表すことができ、以下のように表される。

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_m - j\frac{\sigma_m}{\omega} \quad (4.4)$$

低周波領域での金属の誘電特性

金属においては自由電子が豊富に含まれるため、低周波領域では複素誘電率における伝導率の寄与が非常に大きくなる。これは金属内自由電子についての Drude モデルにより説明される。Drude モデルによれば、分散式 $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_0 \left[1 - \frac{\omega_{\text{Plasma}}^2}{\omega(\omega - j/\tau)} \right]$ が得られるが、低周波極限 ($\omega \rightarrow 0$) を考えることで複素誘電率が、

$$\tilde{\epsilon}(\omega) \approx \epsilon_0 - j \frac{\epsilon_0 \omega_{\text{Plasma}}^2 \tau}{\omega} \approx -j \frac{\epsilon_0 \omega_{\text{Plasma}}^2 \tau}{\omega} \quad (4.5)$$

となることが示される⁽³⁰⁻³¹⁾。ここで、 ω_{Plasma} は金属のプラズマ振動数、 τ は電子運動の緩和時間である。式 4.5 において、 $\epsilon_0 \omega_{\text{Plasma}}^2 \tau \approx \sigma(0)$ である。また、低周波領域においては伝導率は周波数に依存しない一定値 $\sigma(0)$ とみなせる。このように、実部 ($\epsilon'(0) = \epsilon_0$) と比べ伝導率 σ が大きく、さらに分母の周波数 ω の項が効いてくるため、金属の誘電率は純虚数に非常に近くなる⁽³¹⁾。以上から、本研究で使用する周波数領域における金属の誘電特性を表すには、直流の伝導率 $\sigma(0)$ が分かれば十分であると言える。低周波領域を考える上では、金属を特別扱いする必要はなく、伝導率 σ が誘電率 $\epsilon(0)$ に比べ非常に大きいという条件の下で式 4.2 と同様の表式を使用することが可能である。

溶液中の粒子に対して低周波電場を印加した際に生じる分極

以上では、単一の誘電体についての誘電関数について述べた。一方、本研究で対象とする系は、水溶液とそこに分散する粒子という誘電特性の異なる物質の複合系である。このような複合系に外部電場を印加すると、溶液と粒子の界面には、それぞれの物質の束縛電荷による分極（電子分極、原子分極、配向分極の総和としての分極電荷）のみならず、伝導度の異なる界面における伝導電荷の滞留が起きることによる分極が誘起される。外部電場により、物質界面に誘起される分極は特に Maxwell-Wagner 界面分極と称す。溶液と粒子の誘電特性が異なり、溶液側、粒子側で分極電荷密度が異なる場合には、粒子上に双極子モーメント \mathbf{p} が生じることになる。この双極子モーメント \mathbf{p} と外部電場の相互作用が誘電泳動力を誘起する。そこで、誘電泳動力の周波数特性を調べる上では個々の誘電体の複素誘電率として式 4.2 の形を用いて、一様な外部電場 \mathbf{E} に対する界面分極の双極子モーメント \mathbf{p} の関係を求めればよい⁽³²⁾。

Figure 4.2A に示すように、複素誘電率 $\tilde{\epsilon}_m(\omega)$ の溶液中に複素誘電率 $\tilde{\epsilon}_p(\omega)$ の球状粒子（半径 a ）が存在し、その外部から一様な電場 \mathbf{E} が印加された場合の双極子モーメント \mathbf{p} を考える。粒子外部 ($r > a$) の電位 ϕ_{out} は、電場 \mathbf{E} による電位と双極子モーメント \mathbf{p} が作る電位の重ね合わせであると仮定すれば、

$$\phi_{\text{out}} = -Er \cos \theta + \frac{p \cos \theta}{4\pi \epsilon_m r^2} \quad (4.6)$$

で表される。一方、粒子内 ($r \leq a$) では \mathbf{E} と平行な一様電場 \mathbf{E}_p が生じると仮定すると、粒子内外での電位 ϕ_{in} は

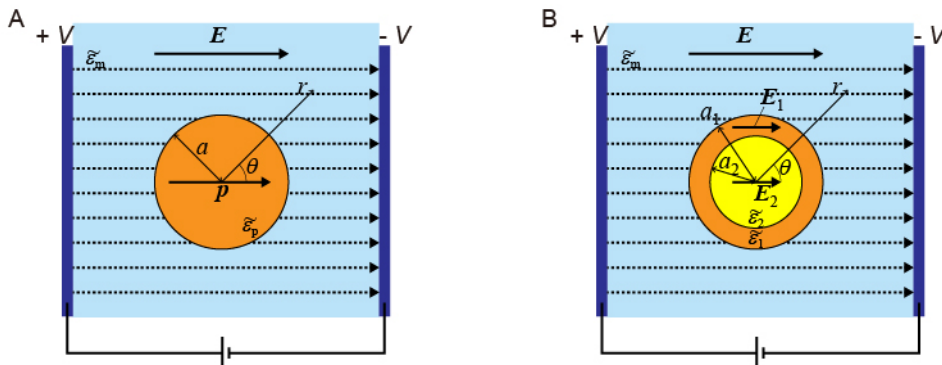


Figure 4.2 溶液中の(A) 均一粒子と(B) Single-shell 構造。

$$\phi_{\text{in}} = -E_p r \cos \theta \quad (4.7)$$

と表される。ここで、溶液と球状粒子の境界 ($r = a$) では、境界条件として

$$\phi_{\text{out}} = \phi_{\text{in}} \quad (4.8)$$

$$\tilde{\epsilon}_m \frac{\partial \phi_{\text{out}}}{\partial r} = \tilde{\epsilon}_p \frac{\partial \phi_{\text{in}}}{\partial r} \quad (4.9)$$

が成り立つ。式 4.9 は、界面における伝導電荷による電流の保存条件と、界面に滞留する伝導電荷 (真電荷) の密度と電束密度が満たす条件を組み合わせた境界条件式である。それぞれの条件から、

$$-\mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{4\pi\epsilon_m a^3} = -\mathbf{E}_p \quad (4.10)$$

$$\tilde{\epsilon}_m \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{2\pi\epsilon_m a^3} \right) = \tilde{\epsilon}_p \mathbf{E}_p \quad (4.11)$$

が得られる。よって、粒子に生じる電気双極子モーメントと外部電場の関係は

$$\mathbf{p} = 4\pi\epsilon_m a^3 \tilde{f}_{\text{CM}} \mathbf{E} \quad (4.12)$$

となる。ここで、

$$\tilde{f}_{\text{CM}} = \frac{\tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_p + 2\tilde{\epsilon}_m} \quad (4.13)$$

であり、これを Clausius-Mossotti Factor という。以上のように、溶液とそこに含まれる球状粒子の界面で生じる界面分極の周波数特性は、Clausius-Mossotti Factor を指標にして表される。

溶液中の single-shell 粒子に生じる分極

球状粒子が外球殻 ($\tilde{\epsilon}_1(\omega)$) 核 ($\tilde{\epsilon}_2(\omega)$) からなる single-shell 構造 (Figure 4.2B) を有する場合を考える。上記の議論と同様に、single-shell 構造の粒子内部の双極子モーメントの総和 \mathbf{p} と外部電場 \mathbf{E} の関係を求めると、

$$\mathbf{p} = 4\pi\epsilon_m a_1^3 \frac{\tilde{\epsilon}_{12} - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_{12} + 2\tilde{\epsilon}_m} \mathbf{E} \quad (4.14)$$

となる。ここで、 a_1 は外球核の半径、 $\tilde{\epsilon}_{12}$ は外殻と核の見かけの複素誘電率

$$\tilde{\epsilon}_{12} = \tilde{\epsilon}_1 \left[\left(\frac{a_1}{a_2} \right)^3 + 2 \left(\frac{\tilde{\epsilon}_2 - \tilde{\epsilon}_1}{\tilde{\epsilon}_2 + 2\tilde{\epsilon}_1} \right) \right] \left[\left(\frac{a_1}{a_2} \right)^3 - \left(\frac{\tilde{\epsilon}_2 - \tilde{\epsilon}_1}{\tilde{\epsilon}_2 + 2\tilde{\epsilon}_1} \right) \right]^{-1} \quad (4.15)$$

を表す。

誘電泳動力

均一電場 \mathbf{E} を受けて界面分極によって溶液/粒子界面に生じた電気双極子には、正負の電荷についてそれぞれ力 $\mathbf{F} = \pm q\mathbf{E}$ が生じる。これら 2 力は大きさが同じで逆向きであるから、電気双極子に力は発生しない。一方で、双極子に不均一電場 \mathbf{E} を印加すると、正負の電荷に生じる力は不均一になり、双極子には合計として $\mathbf{F} = q\mathbf{E}(\mathbf{r} + \mathbf{d}) - q\mathbf{E}(\mathbf{r})$ で表される力が発生する。これが誘電泳動力である。 \mathbf{d} が不均一電場領域より十分に小さいとすれば、 \mathbf{E} は \mathbf{r} についてテイラー展開され、

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E}(\mathbf{r}) + q(\mathbf{d} \cdot \nabla)\mathbf{E} + (\text{高次項}) - q\mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (4.16)$$

となるため、高次項を無視すれば誘電泳動力 \mathbf{F}_{DEP} の表式として

$$\mathbf{F}_{\text{DEP}} = q(\mathbf{d} \cdot \nabla)\mathbf{E} = (\mathbf{p} \cdot \nabla)\mathbf{E} \quad (4.17)$$

が得られる。ここで、誘電泳動力の時間平均をとると、電場と双極子モーメントの複素表示を用いて

$$\langle \mathbf{F}_{\text{DEP}} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \left[(\tilde{\mathbf{p}} \cdot \nabla) \tilde{\mathbf{E}}^* \right] \quad (4.18)$$

と表すことができる。ここで、 $\tilde{\mathbf{E}} = \mathbf{E} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ であり、空間的に位相の変動があることを示している。 $*$ は複素共役を表す。ここでは、電場の位相の空間的な変動がないと考える ($\tilde{\mathbf{E}} = \mathbf{E}$) と、式 4.12 から

$$\langle \mathbf{F}_{\text{DEP}} \rangle = 2\pi a^3 \epsilon_m \text{Re} \left[\tilde{f}_{\text{CM}}(\omega) \right] (\mathbf{E} \cdot \nabla) \mathbf{E} \quad (4.19)$$

となる。ベクトル恒等式 $\nabla(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) = (\mathbf{A} \cdot \nabla)\mathbf{B} + (\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{A} + \mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{A}) + \mathbf{A} \times (\nabla \times \mathbf{B})$ と静電場の回転がゼロである性質 $\nabla \times \mathbf{E} = 0$ を用いると、

$$\langle \mathbf{F}_{\text{DEP}} \rangle = \pi a^3 \epsilon_m \text{Re} \left[\tilde{f}_{\text{CM}}(\omega) \right] \nabla(\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) \quad (4.20)$$

となる。よって、電場を実効値 \mathbf{E}_{rms} で表すことにすれば、誘電泳動力の時間平均は

$$\langle \mathbf{F}_{\text{DEP}} \rangle = 2\pi a^3 \epsilon_m \text{Re} \left[\tilde{f}_{\text{CM}}(\omega) \right] \nabla |\mathbf{E}_{\text{rms}}|^2 \quad (4.21)$$

となる。つまり、誘電泳動力の方向は Clausius-Mossotti Factor の実部の正負によって決定される。粒子が溶液より分極するとき ($\text{Re}[\tilde{f}_{\text{CM}}(\omega)] > 0$) は、粒子が電場の大きい領域に引き寄せられる正の誘電泳動が生じ (Figure 4.3A)、逆に溶液が粒子より分極しやすいとき ($\text{Re}[\tilde{f}_{\text{CM}}(\omega)] < 0$) は、粒子が電場の小さい領域へと逃げていく負の誘電泳動 (Figure 4.3B) が生じる。このことを詳細を述べるために、Clausius-Mossotti Factor の具体的な表式

$$\tilde{f}_{\text{CM}}(\omega) = \frac{\epsilon_p - \epsilon_m - \frac{j}{\omega}(\sigma_p - \sigma_m)}{\epsilon_p + 2\epsilon_m - \frac{j}{\omega}(\sigma_p + 2\sigma_m)} \quad (4.22)$$

を改めて示す。もし、ここで溶液、もしくは粒子が完全な誘電体 (絶縁体、 $\sigma = 0$) であれば、使用する周波数領域にわたって各誘電体の複素誘電率に変化はないため、Clausius-Mossotti Factor の周波数依存性は失われ、外部電場の振幅に変化がない限り常に分極の大きさは一定値を示す。一般的な物質では $\sigma > 0$ であるが、このとき、異種誘電体界面では各誘電体の伝導電荷の滞留が起こり、界面分極への追加の寄与分となる。この電荷の滞留は伝導電荷の長距離移動に基づくため、低周波側で顕著となり高周波側ではこの寄与分は小さい。ゆえに、Clausius-Mossotti Factor には周波数依存性が現れる。式 4.22 において一般的に低周波側では導電率の項が支配的になり、高周波側では誘電率の項が支配的となるのはその周波数依存性を反映している。つまり、低周波側では $\sigma_p > \sigma_m$ の

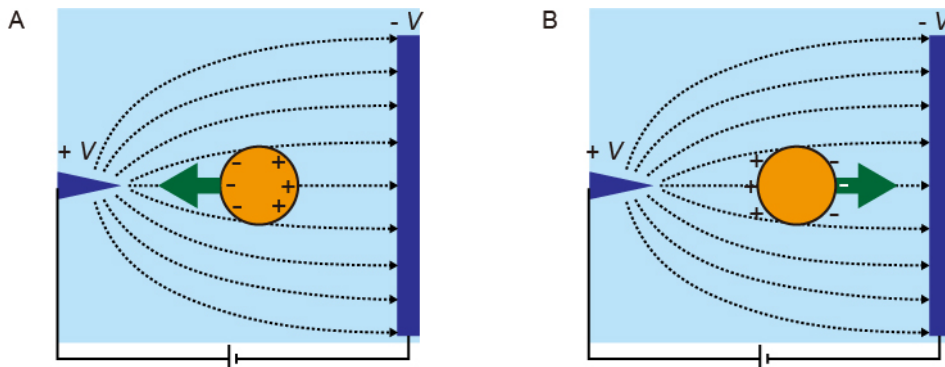


Figure 4.3 (A) 正の誘電泳動。(B) 負の誘電泳動。

とき、高周波側では $\epsilon_p > \epsilon_m$ のときに Clausius-Mossotti Factor の実部は正となり、正の誘電泳動が生じることになる。逆に、低周波側では $\sigma_p < \sigma_m$ のとき、高周波側では $\epsilon_p < \epsilon_m$ のときに負の誘電泳動が生じる。誘電体の組み合わせによっては、 $\sigma_p > \sigma_m$ 、 $\epsilon_p < \epsilon_m$ という関係が成り立つ場合があるが、このとき周波数を低周波側から高周波側に変化させる途上で $\text{Re}[\tilde{f}_{CM}(\omega)]$ が正から負に切り替わる（正の誘電泳動から負の誘電泳動に変化する）ことがありうる。この切り替わりの点 $\text{Re}[\tilde{f}_{CM}(\omega)] = 0$ に対応する周波数をクロスオーバー周波数と呼ぶ。

4.2.2 誘電泳動速度と Clausius-Mossotti Factor の実部の関係

本節では Clausius-Mossotti Factor の実部を実験的に求める方法を紹介する⁽³³⁾。粒子が粘度 η を持つ溶液中を誘電泳動力 $\langle \mathbf{F}_{DEP} \rangle$ を受けて速度 \mathbf{v} で運動しており、溶液からの抵抗力 \mathbf{F}_{drag} として

$$\mathbf{F}_{drag} = -6\pi a \eta \mathbf{v} \quad (4.23)$$

を受けているとする。第2章で述べたように、低レイノルズ数環境下ではこれら2力の釣り合い

$$\langle \mathbf{F}_{DEP} \rangle + \mathbf{F}_{drag} = 0 \quad (4.24)$$

が速やかに達成され、速度はこの釣り合いに規定される終端速度 \mathbf{v}_f に収束する。このとき、例えば x 成分の釣り合いに着目すると、

$$\text{Re}[\tilde{f}_{CM}(\omega)] = \frac{3\eta}{a^2 \epsilon_m \frac{\partial}{\partial x} (|\mathbf{E}_{rms}|^2)} v_{f,x} \quad (4.25)$$

という関係が成り立つ。つまり、誘電泳動する粒子について、ある位置で測定された速度が終端速度 \mathbf{v}_f であると仮定すれば、その位置での電場の二乗勾配 $\nabla |\mathbf{E}_{rms}|^2$ を用いて式 4.25 から Clausius-Mossotti Factor の実部が導かれる。実際には、速度ベクトルと電場の二乗勾配ベクトルについての任意軸 n に対する射影成分 $\mathbf{v}_f \cdot \mathbf{e}_n$ 、 $(\nabla |\mathbf{E}_{rms}|^2) \cdot \mathbf{e}_n$ をそれぞれ測定とシミュレーションによって求め、Clausius-Mossotti Factor の実部を計算するという手順を踏む。ここで、 \mathbf{e}_n は軸 n の単位ベクトルである。

4.2.3 電気流体力学効果 (Electrohydrodynamic force (EHD))

誘電泳動 (DEP) は粒子自体に力が誘起される現象であるが、交流電場は溶液自体の流動も誘起する。そのような電気流体力学的効果 (EHD) の代表例として、交流電気浸透流 (ACEO) が知られている。つまり交流電場中での粒子の運動は DEP のみならず、EHD による流体の流れによっても影響を受けることになる。

交流電気浸透流 (AC electroosmosis (ACEO))

ACEO は交流電場下での電極表面近傍での流体運動をさす。この流れは主に低周波 (<100 kHz)、低導電率 (<0.1 S/m) の条件で現れる。ここで、電極は基板と同一平面上に μm 間隔で配置され、バルク溶液が直に接している状況を考える。また、交流電圧印加時のある瞬間に注目し、電極はそれぞれ負および正の電位にあるとする (Figure 4.4)。電圧を印加すると、電極界面では電荷が集積し電気二重層が誘起される。また溶液中ではアーチ状の不均一電場が形成され、電極表面近傍においては電極と平行な電場成分 E_x が生じる。この電場が電極上の誘起電荷にクーロン力 $F = qE_x$ を及ぼすことで電荷の移動が生じると同時に、周囲の溶媒分子 (水分子) が引きずられて電気浸透流が生じる。電気二重層内に誘起される電荷の正負と電場の向きから、流れは電極中央に向かう方向に生じる。ここで、印加電圧の極性が反転すると同時に、集積電荷の正負、電場の向きも反転するため、生じる電気浸透流の向きは常に一定となる。

電極で生じる電場と界面での電位 (ゼータ電位 ζ) の積には最大となる交流周波数が存在し、こ

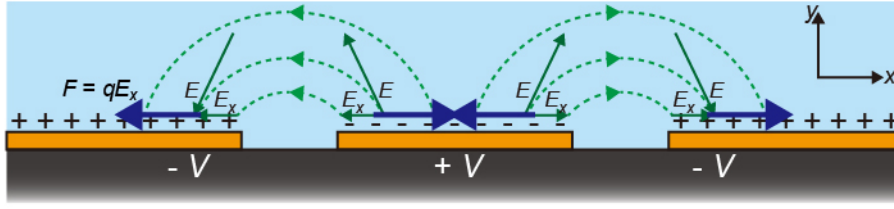


Figure 4.4 交流電気浸透流の模式図。緑の矢印は電極近傍での電場の方向を表し、青の矢印は電気二重層内に誘起された電荷が受けるクーロン力の向きを表す。

のとき交流電浸透流の流速も最大となる。複数の電極が平行に配置された電極パターンにおける ACEO の周波数依存性は、電極表面から十分に離れ、電位 V がほぼ 0 になる場所での流速（すべり速度 u_{ACEO} ）を用いて、

$$u_{ACEO} = \frac{\epsilon_m}{\eta_m} \zeta E_t \quad (4.26)$$

と表される。ここで、

$$\zeta = -\frac{\sigma_{qd} \lambda_d}{\epsilon_m} \quad (4.27)$$

であり、 σ_{qd} は電気二重層内の電荷密度、 λ_d はデバイ長である。また、無次元の周波数 Ω_{ACEO}

$$\Omega_{ACEO} = \Lambda \frac{\omega \epsilon_m \pi L}{2 \sigma_m \lambda_d} \quad \left(\text{ここで、} \Lambda = \frac{C_s}{C_s + C_D}, C_D = \frac{\epsilon_m}{\lambda_d}, \lambda_d = \sqrt{D \frac{\epsilon_m}{\sigma_m}} \right)$$

はシュテルン層 (Stern layer) のキャパシタンス)

を用いると、駆動電圧 1 周期の時間平均すべり速度は以下の式で表せる。

$$\langle u_{ACEO} \rangle = \frac{\epsilon_m}{\eta_m} \zeta \frac{\Omega_{ACEO}^2}{(1 + \Omega_{ACEO}^2)^2} E_t \quad (4.28)$$

4.3 実験方法

4.3.1 PS/Pt/Au マイクロモータの作製と評価

マイクロモータとして PS/Pt/Au ビーズの作製を行った。作製法は第 2 章 2.7 節における PS/Pt/Au ビーズの作製法と同様である。以下では概説にとどめる (Figure 4.5)。マイクロモータの母材としては、ポリスチレンビーズ (直径 $5 \mu\text{m}$ 、Duke 製) を用いた。まず、白金真空蒸着を 3 回行い、ポリスチレンビーズの全面を白金により被覆した。以下、これを PS/Pt ビーズと称す。

4.3.2 マイクロフルイディックデバイスの作製

本実験では透明電極のパターンを有するマイクロフルイディックデバイス内で、マイクロモータの挙動を観察した。本デバイスは、スペーサー (流路) としての SU-8 層が、インジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明電極のパターンを有するスライドガラスで挟まれた構造となっている。形成した流路の断面の寸法は $500 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ であり、ITO 電極 (厚み 150nm) はサンプル溶液とじかに接触する。ITO 電極のパターンの作製方法の模式図を Figure 4.6A に示す。まず、ITO の薄膜がコーティングされたスライドガラスにポジ型フォトレジスト AZ1512HS をスピコートし、マスクを介してマスクアライナーで紫外線露光した。ITO の露出部分をイオンビームエッチングによって除去し、レジスト層をアセトンで洗浄・除去することによって、ITO 電極パターンを形成した。コンタクトパッドを含めた ITO 電極パターンを分かりやすくするために、同パターンを金で作製したものを Figure 4.6B に示す。また、上面の ITO 電極付スライドガラスにドリルを用いて溶液導入口を設けた。

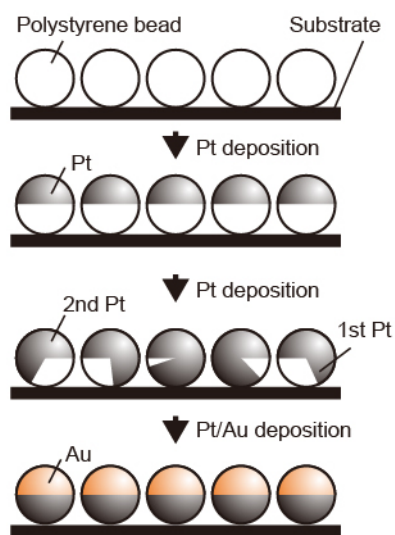


Figure 4.5 PS/Pt/Au ビーズの作製。

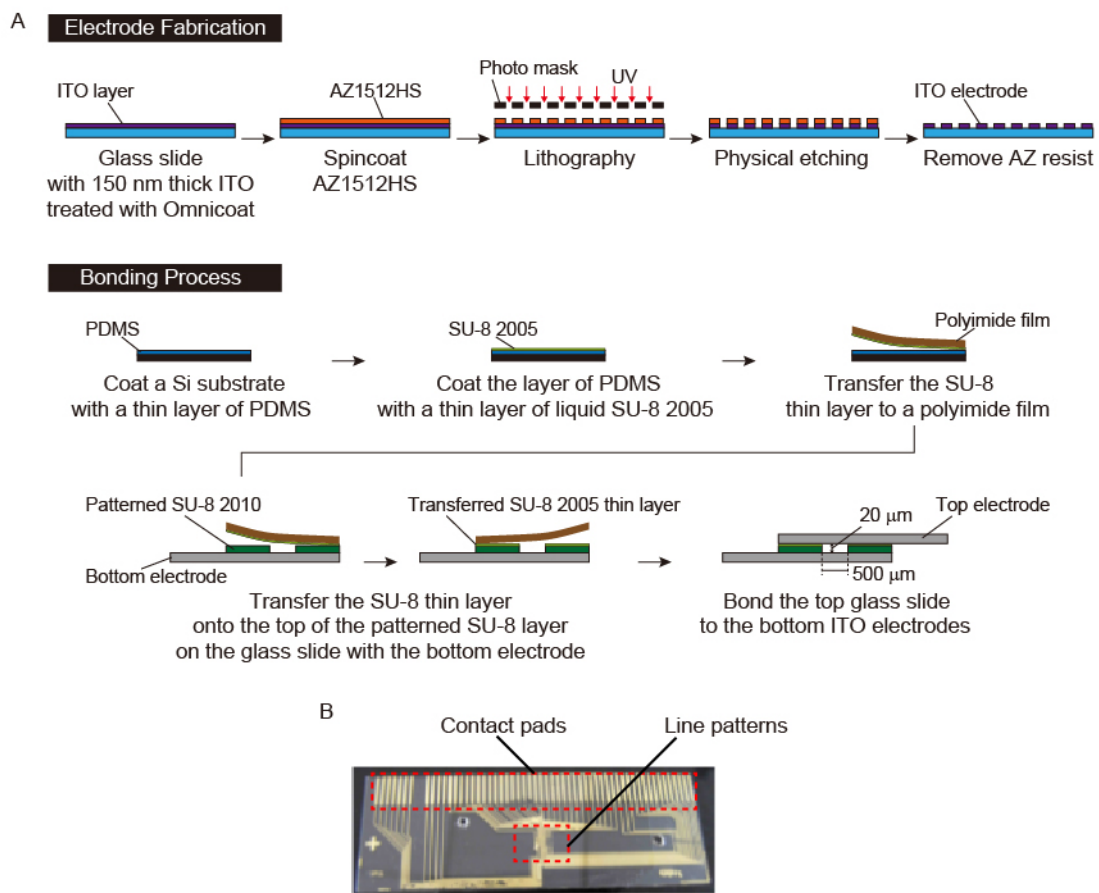


Figure 4.6 (A) マイクロfluidティックデバイスの作製手順。(B) 電極パターン。

続いて、ネガ型フォトリソ SU-8 2010 を下面の ITO 電極付スライドガラスにスピコートし、高さ 20 μm の流路構造をパターンニングした。流路構造を配置した下面スライドガラスと上面スライドガラスの貼り合わせに際しては、SU-8 2005 の薄層を接着剤とした。この薄層はポリイミドフィルムに SU-8 2005 をスピコートすることで形成し、既に形成した SU-8 流路構造の上面に転写した。ここに上面スライドガラスを熱圧着して貼り合わせた。本実験では、以下のような 2 種類の ITO 電極配置を有するマイクロフルイディックデバイスを作製した。

① 下面スライドガラスにのみ平行ラインパターン ITO 電極を有するデバイス (平行ライン電極デバイス)

② 上面・下面スライドガラス上の平行ラインパターン ITO 電極を直角に配置したデバイス (格子状電極デバイス)

平行電極デバイスにおけるライン幅とライン同士の間隔はそれぞれ 10 μm であり、格子状電極デバイスにおけるライン幅とライン同士の間隔はそれぞれ 5 μm である。なお、コンタクトパッドはデバイスの両脇にそれぞれ 56 個ずつ配置されることになる。

デバイス内での電場分布のシミュレーション

作製したライン状電極に対する電場分布をシミュレーションによって計算する際の手法を説明する。計算の際には Figure 4.7A に示すように 2 次元的な計算領域を設定し、 $x > 0$ 側の電極に $+V$ 、 $x < 0$ 側の電極に $-V$ の電位を印加する状況を考える。基本的には、電位 $\pm V$ を与えた電極の周囲に発生する電場をラプラス方程式

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (4.29)$$

を解くことによって計算するが、計算領域は無限に取れないため境界条件を工夫する必要がある。Figure 4.7A の場合、対象性から $x = 0$ において $\phi = 0$ 、 $\partial\phi/\partial x = 0$ (ノイマン型境界条件) を設定し、 $x > 0$ 側のみを計算すればよい。さらに、その他電極部以外の 3 辺での境界条件は、 x 軸と平行な辺については $\partial\phi/\partial y = 0$ 、 y 軸と平行な辺については $\partial\phi/\partial x = 0$ と設定する。

また、電極表面では電気二重層による電位降下の影響を考慮し、境界条件として電極からデバイス長 λ_d だけ離れた部分での電位 ϕ_{EP}

$$\phi_{EP} = V + \sigma_{DL} Z_{DL} \frac{\partial\phi}{\partial y} \quad (4.30)$$

を設定している。ここで、線形 Debye-Hückel モデルを適用すれば、電気二重層インピーダンスは $Z_{DL} = 1/i\omega C_{DL}$ となる。ただし、 $C_{DL} = \epsilon_{DL}/\lambda_d$ であり電気二重層キャパシタンスを表し、 ϵ_{DL} 、 σ_{DL} はそれぞれ電気二重層内の誘電率、導電率である。

以上の境界条件のもとでラプラス方程式を有限要素解析法でシミュレーションする。2 次元の解析空間の場合、空間を三角形の要素に区切り、それぞれの要素において各種変数を 2 次または 3 次の多項式で近似する。このようにして、シミュレーションされた電場分布を Figure 4.7B に示す。例えば、ここから $y = 0$ (x 軸) 上での電場 \mathbf{E} の x 成分 $E_x(x, 0)$ の x 軸方向の 2 乗勾配 dE_x^2/dx (単位: $\text{V}^2 \text{m}^{-3}$) も知ることができる。

4.3.3 交流電場印加装置・動画撮影機器のセットアップ

本実験で用いた装置について述べる。外観写真を Figure 4.8A に示す。主にデバイス固定部、ファンクションジェネレータ、電極切替ユニット、光学顕微鏡からなる。デバイス固定部には、上面スライドガラス、下面スライドガラスに設置した ITO 電極コンタクトパッドを外部電源の導線と接続するための 56 個のコネクタが両脇に並んでいる。作製したマイクロフルイディックデバイスをセットすると、ちょうどコンタクトパッドがコネクタに挿入される。

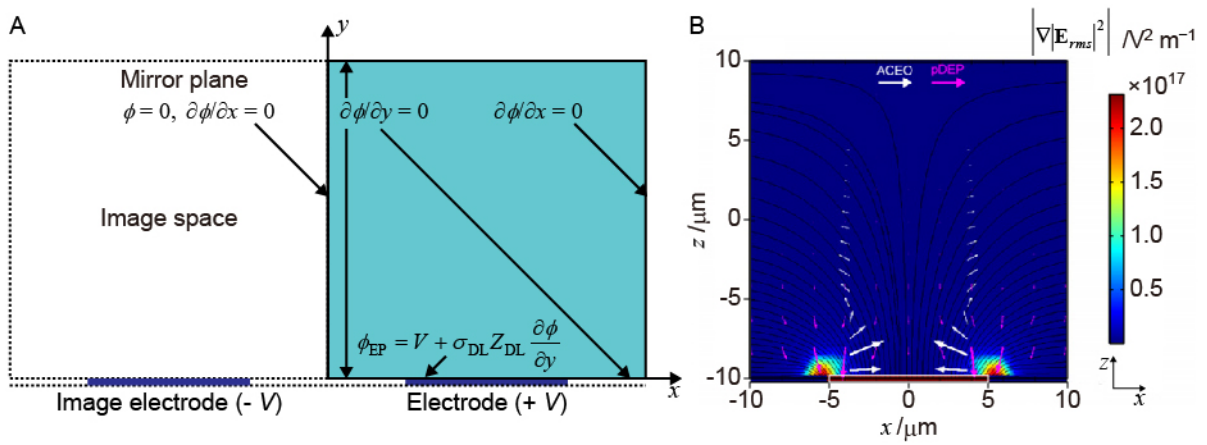


Figure 4.7 (A) シミュレーションの境界条件。(B) 電場の二乗勾配のシミュレーション結果。

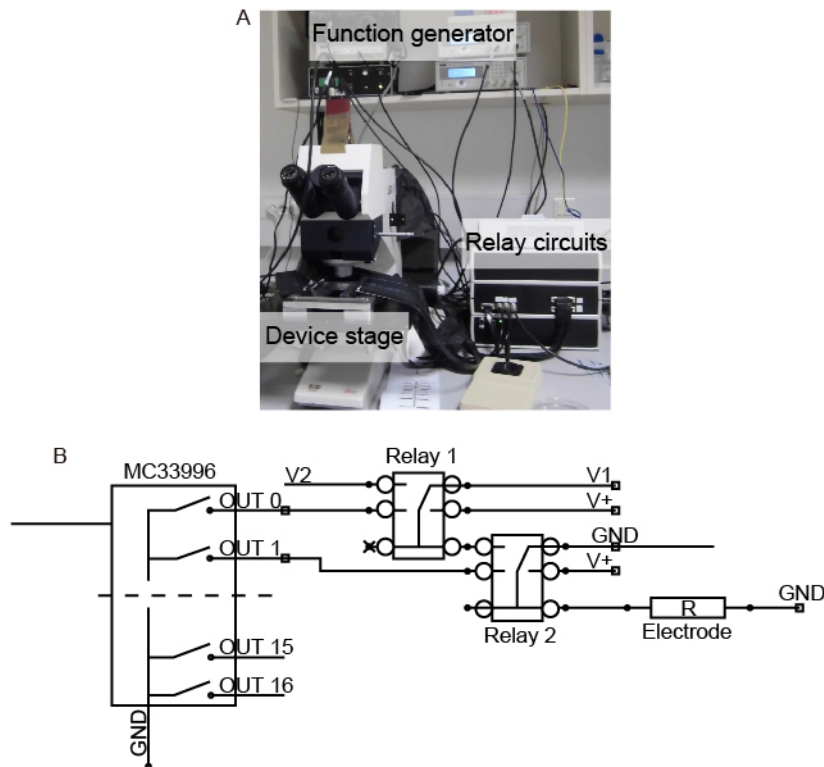


Figure 4.8 (A) 周辺機器の外観。(B) 電極切替回路の内部構成模式図。

デバイス内の合計 112 個のコネクタは電極切替ユニットに接続され、複数の電極のアドレッシングを行う。電極切替ユニットは電磁リレー (HRA-S-DC5V, Multicom) とそれを駆動させるマイクロコントローラ (MC33996, Freescale Semiconductor) から構成される。さらに、制御用の PC からの制御信号を MC33996 が認識できる信号に書き換えるプログラムカード (VM1, MicroRobotics LTD) を内蔵している。1つの電極当たり 2 個のリレーで信号切替を行うため、合計 224 個の HRA-S-DC5V を 14 個の MC33996 が必要となる。そこで、Figure 4.8B に示すように HRA-S-DC5V と MC33996 が並列化された回路となっている。

4.3.4 Clausius-Mossotti Factor の実部の測定方法

各種ビーズの誘電挙動の観察に際しては、4.3.2 節で作製した平行ライン電極デバイスにこれらの粒子の懸濁液を注入し、光学顕微鏡下で挙動の動画撮影 (4.7 フレーム/秒) を行った。各条件下で、最低 15 個のマイクロモータの運動軌跡を撮影し ImageJ (アメリカ国立衛生研究所) によって解析した。ここでは、ポリスチレン (PS) ビーズ、PS/Pt ビーズ及び PS/Pt/Au ビーズについて、Clausius-Mossotti Factor の実部を実験的に求める手順を説明する。

正の誘電泳動について

- ① 1 kHz の交流周波数で生じさせた ACEO によって、ビーズをライン電極の中央線にはき寄せた。PS ビーズについては $3 V_{p-p}$ 、PS/Pt ビーズ及び PS/Pt/Au ビーズについては $8 V_{p-p}$ の電圧を用いた。
- ② Clausius-Mossotti Factor の実部を求めたい周波数 (>1 kHz) に切り替え、ビーズが電極の端へ移動すれば、そのビーズには pDEP が生じていることになるため、その移動速度を測定した。
- ③ 式 4.25 を用いて測定された速度を Clausius-Mossotti Factor の実部に変換した。

負の誘電泳動について

- ① 1 kHz の交流周波数で生じさせた ACEO によって、ビーズをライン電極の中央線にはき寄せた。PS ビーズについては $3 V_{p-p}$ 、PS/Pt ビーズ及び PS/Pt/Au ビーズについては $8 V_{p-p}$ の電圧を用いた。
- ② pDEP の効果を生じさせるために >1 kHz の周波数に変更し、ビーズが電極の端へ移動させた。直径 $5 \mu\text{m}$ の PS ビーズの場合、典型的には 10 kHz を用いた。
- ③ Clausius-Mossotti Factor の実部を求めたい周波数 (>1 kHz) に切り替え、ビーズが電極から離れていけば、そのビーズには nDEP が生じていることになるため、その移動速度を測定した。撮影はビーズが電極の端から十分に離れ、ブラウン運動が支配的となるまで行った。
- ③ 式 4.25 を用いて測定された速度を Clausius-Mossotti Factor の実部に変換した。

以上のステップを純水、塩化ナトリウム水溶液 ($10 \times 10^{-6} \text{ M}$ 、 $1 \times 10^{-3} \text{ M}$) 中に懸濁させた各種ビーズについて行った。

4.3.5 Pt/Au マイクロモータのランダムな自発運動と運動方向制御

Pt/Au マイクロモータの観察に際しては、4.3.2 節で作製した平行ライン電極デバイスまたは格子状電極デバイスにモータの懸濁液を注入した。電極に交流電場を印加し、光学顕微鏡下で制御挙動の動画撮影 (4.7 フレーム/秒) を行った。以下のそれぞれの実験において、各条件下最低 15 個のマイクロモータの運動軌跡を撮影し ImageJ (アメリカ国立衛生研究所) によって解析した。

PS/Pt/Au マイクロモータの自発運動

Pt/Au マイクロモータのランダムな自発的運動を $1 \text{ M H}_2\text{O}_2$ 水溶液中で観察した。

PS/Pt/Au マイクロモータの 1 次元的運動制御

PS/Pt/Au マイクロモータの 1 次元的運動制御については、0.1、1.0、2.0、5.0 M の H_2O_2 水溶液を満たした平行ライン電極デバイス内で実験を行った。制御に際しては、周波数 1 kHz、電圧 4、8、12 V_{p-p} の交流電位を電極に対して印加した。

PS/Pt/Au マイクロモータの 2 次元的運動制御

2 次元的運動制御については、1.0 M の H_2O_2 水溶液を満たした格子状電極デバイス内で実験を行った。制御に際しては、対象となる電極に 1 kHz/8 V_{p-p} の交流電位を印加した。Figure 4.9 に示すように、電極 1 に沿った運動をしているマイクロモータを方向転換させたい際は、電極 1 をオフにすると同時に電極 2 をオンにする。

4.4 結果及び考察

4.4.1 PS/Pt/Au マイクロモータの評価

マイクロモータの構造

Figure 4.10A に金を真空蒸着する前の PS/Pt ビーズの電子顕微鏡像を示す。1 回目の白金真空蒸着で、ビーズの上半面が被覆される。その後、ビーズを清浄なカバーガラス上に再配置すると、白金面の向く方向はランダムとなるため、2、3 回目の白金真空蒸着によって、ビーズの全面が被覆されとは限らない。しかし、実際に白金を 3 回真空蒸着した白金ビーズを観察すると、ほぼ全面が被覆されている様子が見られた (Figure 4.10A)。最後に金を半面に真空蒸着すると、下層の白金を覆う形となるため、金と白金の電氣的導通が確保される (Figure 4.10B)。各金属層は 30 nm の厚さであるため最も厚みを持った箇所は 120 nm 程となるが、これはポリスチレン球の直径 5 μm と比べ 100 分の 1 以下であるため、白金、金スパッタリング膜のぼらつき (0~120 nm) がマイクロモータの形状へ与える影響は限定的と言える。

マイクロモータの自発運動

PS/Pt/Au マイクロモータの金属表面は溶液中で一般に負のゼータ電位を有するため、正電荷が表面に集積することで電気二重層が形成される⁽³⁴⁾。さらに、マイクロモータを燃料となる水溶液に浸漬すると、金、白金表面上での過酸化水素の還元・酸化反応に起因するプロトン濃度の勾配が生じる。このプロトン濃度勾配によって生じた電場が電気二重層内の正電荷に作用することによって、白金から金に向かう電気浸透流が発生する。電気浸透流の反作用としてマイクロモータは白金側を先頭とする自発駆動を示すと考えられる^(1, 34-36)。実際に、作製した PS/Pt/Au マイクロモータの純水中、および 1.0 M 過酸化水素水溶液中での運動挙動を観察した。

Figure 4.10C,D はそれぞれの場合のマイクロモータの運動軌跡である。PS/Pt/Au マイクロモータの過酸化水素中での自発駆動が確認され、その運動速度は~7 $\mu\text{m/s}$ であった。

Clausius-Mossotti Factor の測定

ポリスチレン (PS)、PS/Pt、PS/Pt/Au の各ビーズについて、平行ライン電極デバイス内で Clausius-Mossotti Factor の測定を行った。金属層を持たない PS ビーズについては、高周波領域 (>20 kHz) で負の誘電泳動 (nDEP) を示したのに対し、PS/Pt、PS/Pt/Au ビーズは実験に用いた全周波数領域 (20-1000 kHz) において、正の誘電泳動 (pDEP) のみを示した (Figure 4.11)。即ちクロスオーバー周波数は~20 kHz であった。

PS ビーズについての結果を定性的に説明する。粒子として直径 5 μm ($a = 2.5 \times 10^{-6} \text{ m}$) のポリスチレンビーズ ($\epsilon_p = 2.55\epsilon_0$ 、 $\sigma_p = \sigma_{\text{bulk}} + 2K_s/a \approx 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$)、溶液として純水 ($\epsilon_m = 80\epsilon_0$ 、 $\sigma_m = 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$) を用いているから、 $\sigma_p > \sigma_m$ 、 $\epsilon_p < \epsilon_m$ という関係が成り立つ。ここで、ポリスチレンについて $\sigma_{\text{bulk}} = 10^{-16} \text{ S m}^{-1}$ 、 $K_s \approx 3 \times 10^{-9} \text{ S}$ であることを用いている⁽³³⁾。

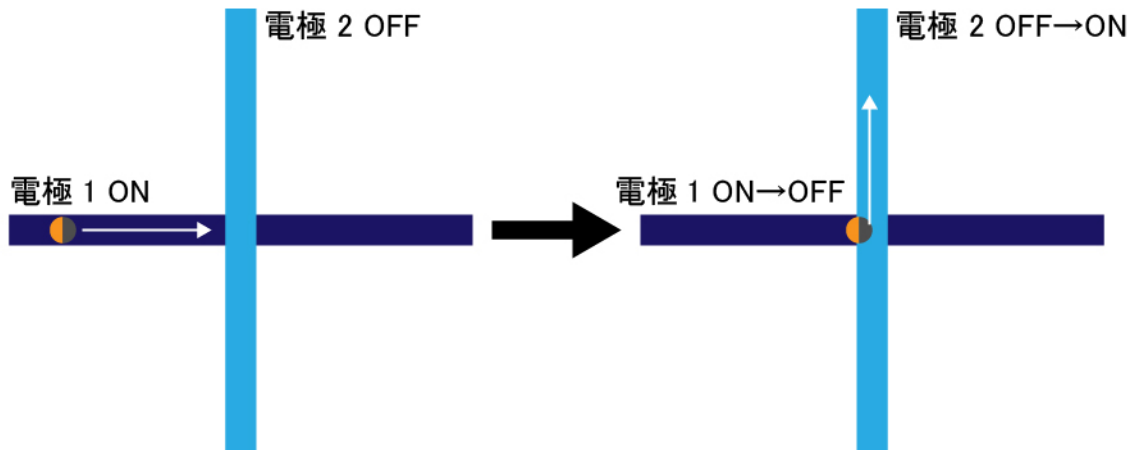


Figure 4.9 2次元制御のスキーム。左図では電極1上でモータの運動を規制するために、電極1に交流を印加している。モータが電極2との交差点に到達した所で電極1の交流印加を停止し、電極2に交流を印加すると、モータは電極2上で運動を開始する。

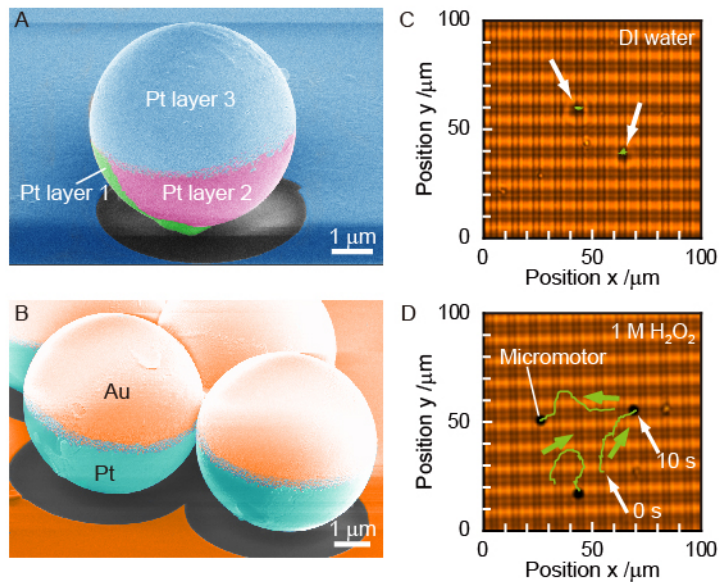


Figure 4.10 (A) PS/Pt ビーズの SEM 像。(B) PS/Pt/Au ビーズの SEM 像。(C) 純水中での PS/Pt/Au マイクロモータの軌跡。(D) 1.0 M 過酸化水素水溶液中での PS/Pt/Au マイクロモータの軌跡。

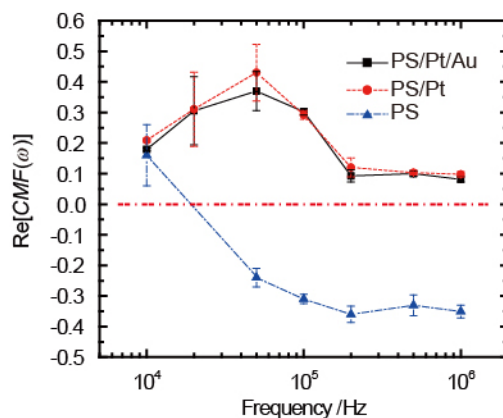


Figure 4.11 各種ビーズについての Clausius-Mossotti Factor の測定。

4.2.1 節の議論に従えば、低周波側では正の誘電泳動、高周波側では負の誘電泳動が生じることが予想されるが、実験結果はそれと整合する。

次に PS/Pt、PS/Pt/Au ビーズの結果を定性的に説明する。金属によって完全に被覆された粒子の挙動は、10 GHz 以下の周波数領域で金属が純水より分極しやすい（電気伝導率が非常に大きく（ $\sigma_p \rightarrow \infty$ （典型的にはおよそ $\sigma_p \approx 10^6 \sim 10^7 \text{ S m}^{-1}$ ））であり、誘電率 ϵ_p の項を無視できる）ことから説明される^(33, 37)。 $\sigma_p \gg \sigma_m$ であるから、計算上は $\text{Re}[\tilde{f}_{CM}(\omega)]$ は $f < 10 \text{ GHz}$ の範囲で周波数によらずほぼ 1 となる⁽³⁷⁻³⁸⁾。故に、常に正の誘電泳動を示し、周波数による $\text{Re}[\tilde{f}_{CM}(\omega)]$ の変化は見られないと予想されるが、実際には Figure 4.11 のようにピークを持つグラフとなった。高周波側での減少は、球面上に誘電体と金属が両方露出している場合のグラフと類似している⁽³⁸⁾。すなわち、本モータにおいても実際にはポリスチレンが表面に露出しているものが存在すること、すなわち構造的欠陥が存在することを反映しているものと考えられる。金属成膜におけるスパッタリングの際、隣り合っているビーズの接触面には金属膜が形成されず、また、本研究では 3~4 回の金属成膜によりビーズは全面が金属で被覆されているとみなしているが、確率的に全面が被覆されていないものは一定数存在すると考えられる。ポリスチレン表面が露出している場合、ポリスチレンと純水の間の誘電率の大小関係 $\epsilon_p < \epsilon_m$ に由来する負の $\text{Re}[\tilde{f}_{CM}(\omega)]$ が重畳し、その効果は高周波側でより顕著になるために、PS/Pt、PS/Pt/Au ビーズの $\text{Re}[\tilde{f}_{CM}(\omega)]$ は 1 より小さく、また高周波側で 0 に近い値となったと考えられる。一方、Figure 4.11 の低周波側の減少は ACEO の効果の重畳により生じたものと考えられる。

交流電気浸透流と正の誘電泳動の共役によるマイクロモータの電極上への束縛

低周波数領域（~1 kHz）では、交流電気浸透流（ACEO）が支配的となるが、PS、PS/Pt、PS/Pt/Au ビーズの全てが ITO 電極ラインの中央に引き寄せられた。ACEO だけでは粒子は旋回運動してしまうが、同時にこの周波数領域ではビーズに pDEP が発生しているために粒子は電極中央でつなぎとめられる状態となっていると考えられる。~1 kHz の周波数領域で生じる ACEO と pDEP の共役による PS/Pt/Au ビーズのこのような動電挙動は、マイクロモータの自発運動を ITO ライン電極上に限定させるために利用できると考えられる。1.0 M 過酸化水素水溶液の伝導率（ $\sim 2 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ ）は純水のそれ（ $\sim 3 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ ）と比べほとんど変わらないため、同様の 1 次元的固定効果は 1.0 M 過酸化水素水溶液中でも利用できると思われる。

動電挙動やマイクロモータの挙動に対する塩の影響

マイクロモータの挙動に対する塩化ナトリウム（NaCl）濃度の影響を調べた。1 M 過酸化水素水溶液中での自発運動速度は、NaCl 濃度の増加に伴い減少した（Figure 4.12A）。この効果は、マイクロモータの金属表面でのデバイ長の減少に起因すると考えられる。つまり、デバイ長の減少はゼータ電位の減少とそれに伴う表面反応率の低下を引き起こし⁽³⁹⁾、マイクロモータの速度低下を招く⁽⁴⁰⁾。さらに、塩濃度の増加による溶液の電気伝導率上昇によって、pDEP 力は小さくなり（Figure 4.12B）、ACEO の流速も減少する⁽⁴¹⁾。そのため、以降の実験では塩を含まない水溶液のみを用いた。

4.4.2 マイクロモータの 1 次元的運動制御

ACEO を用いたマイクロモータの制御を平行ライン電極デバイス内で試みた。1.0 M 過酸化水素水溶液を満たしたデバイスにおいて、マイクロモータが自発駆動によるランダムな軌跡を描いている状態で、1 kHz/8 V_{pp} の交流電場を印加した。その結果、交流を印加した電極の中央線にマイクロモータが 1 秒以内にはき寄せられると同時に、電極に沿った 1 次元的な自発運動が観察された。

これは Figure 4.13A に模式的に示すように、ACEO と pDEP によりマイクロモータの駆動域が電極軸方向に 1 次元的に制約されると同時に、マイクロモータの自発駆動方向がこの軸を向いた結果として生じたものと考えられる。ここでは、一視野内の 3 個のマイクロモータが 1 kHz/8 V_{pp} の交流が印加された 3 本の電極ライン上を 1 次元的に運動する様子を捉えた（Figure 4.13B）。

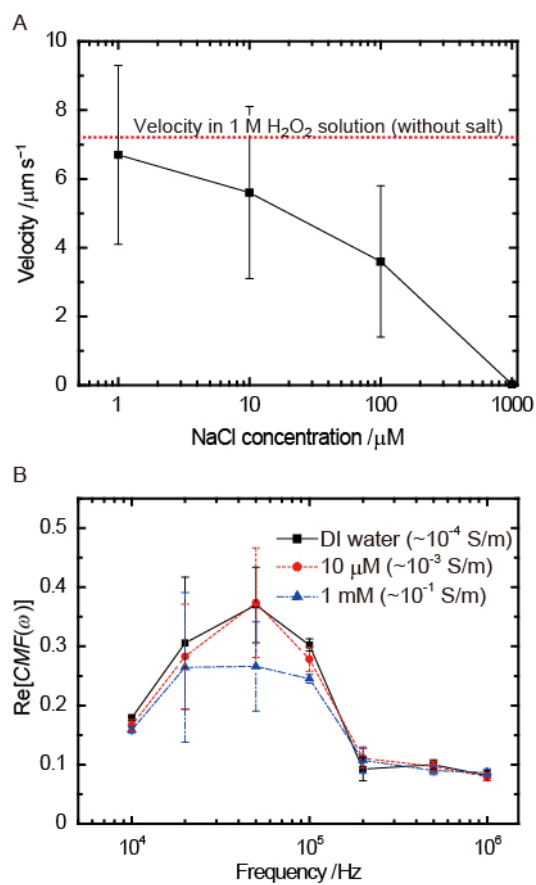


Figure 4.12 (A) PS/Pt/Au マイクロモータの塩水溶液中での運動速度。(B) 溶液伝導率を変化させたときの PS/Pt/Au マイクロモータについての Clausius-Mossotti Factor の周波数依存性。

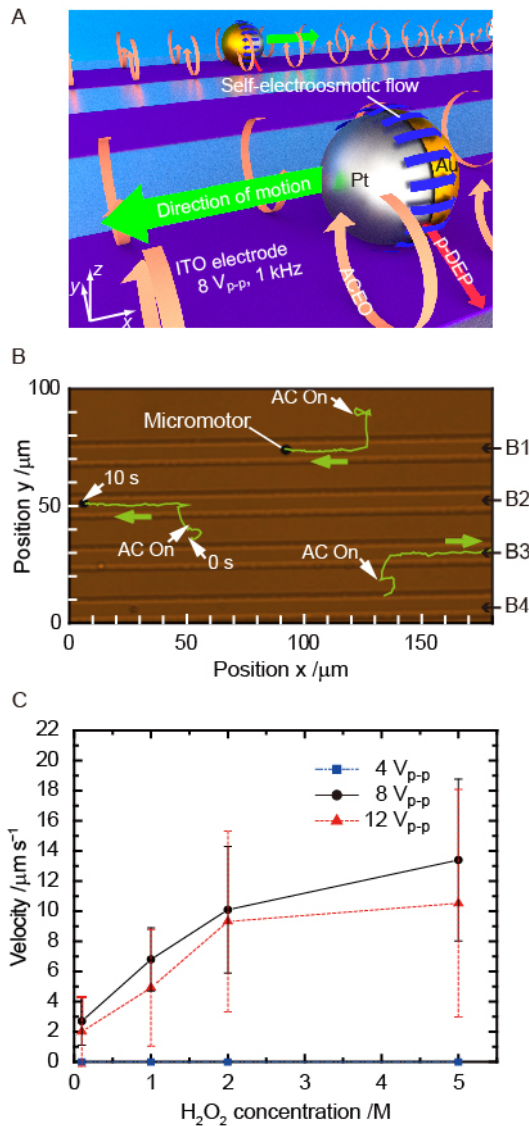


Figure 4.13 Pt/Au マイクロモータの1次元方向の運動制御。(A) 下面にのみ平行電極パターンを有するデバイス内における ACEO/pDEP によるマイクロモータの運動挙動制御の模式図。(B) 電極に 1 kHz、8 V_{p-p} の交流電場を印加した際のマイクロモータの運動軌跡。(C) 交流印加電圧を変化させたときのライン電極上でのマイクロモータの運動速度。

交流印加時のマイクロモータの電極上 1 次元的運動の方向は、電極にはき寄せられた直後のマイクロモータの姿勢によって変化する。例えば、マイクロモータの白金面が+x 方向を向いたとき、マイクロモータの 1 次元運動の方向は+x 方向となる。また、x 方向の運動の向きは反転する可能性もある。マイクロモータの運動中、ブラウン運動の回転成分が影響し白金面の向きが変わりうるからである。しかし、10 秒程度の観察時間においてそのような移動方向の反転は観察されなかった。第 2 章でも述べたように、マイクロモータの形状が球状である場合、ロッド形状のものより回転拡散係数が小さく、回転しにくいことが考えられる⁽⁴⁾。

電極上の 1 次元的運動の速度を燃料濃度と印加電圧を変えながら観察した。Figure 4.13C に示すように、8、12 V_{p-p} の場合、燃料濃度の増加に従って運動速度が上昇したが、同じ燃料濃度で比較すると電圧による速度変化はほとんど見られなかった。このことは、マイクロモータの 1 次元運動の速度は、ランダム運動時⁽⁴⁾と同様、燃料濃度によってのみ変化することを示す。一方で印加電圧が 4 V_{p-p} の場合、マイクロモータは電極の端に引き寄せられ自発駆動は示さなかった。この場合、pDEP が ACEO よりも支配的になるためであると考えられる。

4.4.3 マイクロモータの 2 次元的運動制御

1 次元的運動制御の場合と同様、ACEO と pDEP の組み合わせによる方法を用いることで、格子状電極デバイス内での 2 次元的運動制御を試みた。Figure 4.14A は制御の様子を模式的に示したものである。マイクロモータの 2 次元的な方向転換は、交流電場を印加する電極を次々に切り替えていくことで達成された (Figure 4.14B)。初めに下面ライン電極 (y 軸と平行) に交流電場を印加した場合、方向転換したい箇所で交差する上面ライン電極 (x 軸と平行) に交流電場を切り替えると方向転換が観察された。上面ライン電極に電圧を印加して方向転換する際、マイクロモータは即座にこの上面ライン電極近傍に引き寄せられ、pDEP (+z 方向) と ACEO (-z 方向) が釣り合う位置で安定していると考えられる。

方向転換においてはマイクロモータの z 方向の高さも変化しており、その変位量はデバイスの高さが 20 μm、マイクロモータの直径が 5 μm であることを考えれば、最大 15 μm 程となるはずである。下面、上面電極に印加する電圧を調整することで、z 方向の位置も制御できる可能性がある。

なお、1.0 M 過酸化水素水溶液中での 2 次元的運動制御の際の運動速度は、1.0 M 過酸化水素水溶液中でのマイクロモータのランダム自発運動 (~7 μm/s) と 1 次元的運動制御の際の運動速度 (5-7 μm/s) とほぼ同じであった。

さらに、2 個のマイクロモータの個別制御を試みた際の運動軌跡を Figure 4.15 に示した。ACEO と pDEP の作用範囲が空間的に限定されている結果⁽⁴¹⁾として、このような個別的制御が実現される。

4.5 まとめ

交流動電現象を用いた PS/Pt/Au 自発駆動型マイクロモータの運動制御を試み、また誘電挙動を特徴づける因子である Clausius-Mossotti Factor を測定した。1 kHz の交流電場を電極に印加することによって生じる ACEO と pDEP の効果を用いると、マイクロモータは ITO 電極の中央線に 1 次元的に固定され、さらに自発駆動力をもって電極の軸上を運動することが確認された。これら動電現象の効果は、交流を印加している電極近傍の空間的に限定された場所でのみ生じる。そのためこの手法を用いると、1 個のみならず複数個のマイクロモータの個別的制御が可能となる。

しばしば大規模な外部制御ユニットが必要となる他の手法と比べて、本研究で提案した手法に必要なのは交流電源と微細電極構造のみである。また本手法は、マイクロモータの構造作製過程で化学的な修飾を援用することによって、複雑な外部装置が不要な *in vitro* における細胞マニピュレーションやドラッグデリバリーシステムに応用できる可能性がある。

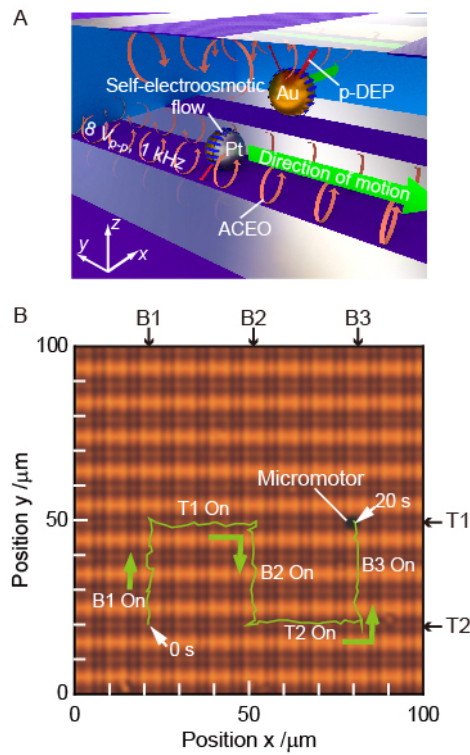


Figure 4.14 Pt/Au マイクロモータの2次元方向の運動制御。(A) 上下面に互いに直行する平行電極パターンを有するデバイス内における ACEO/pDEP によるマイクロモータの運動挙動制御の模式図。(B) 電極に 1 kHz、8 V_{p-p} の交流電場を印加し、次々に切り替えた際のマイクロモータの運動軌跡。

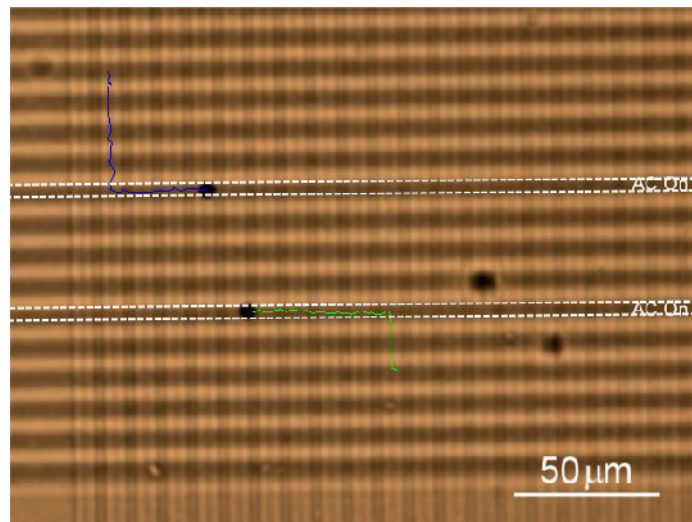


Figure 4.15 2次元運動制御における複数マイクロモータの個別的制御の際の運動軌跡。

This chapter is based on the material as it appears in Small, 2015, by Y. Yoshizumi, T. Honegger, K. Berton, H. Suzuki, D. Peyrade (Copyright © 2015, Small, Wiley).

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.201501557/full>

参考文献

- (1) Wheat, P. M.; Marine, N. A.; Moran, J. L.; Posner, J. D. Rapid Fabrication of Bimetallic Spherical Motors. *Langmuir* **2010**, *26*, 13052-13055.
- (2) Gao, W.; D'Agostino, M.; Garcia-Gradilla, V.; Orozco, J.; Wang, J. Multi-Fuel Driven Janus Micromotors. *Small* **2013**, *9*, 467-471.
- (3) Gao, W.; Pei, A.; Dong, R.; Wang, J. Catalytic Iridium-Based Janus Micromotors Powered by Ultralow Levels of Chemical Fuels. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2276-2279.
- (4) Mou, F.; Chen, C.; Zhong, Q.; Yin, Y.; Ma, H.; Guan, J. Autonomous Motion and Temperature-Controlled Drug Delivery of Mg/Pt-Poly(N-isopropylacrylamide) Janus Micromotors Driven by Simulated Body Fluid and Blood Plasma. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 9897-9903.
- (5) Campuzano, S.; Orozco, J.; Kagan, D.; Guix, M.; Gao, W.; Sattayasamitsathit, S.; Claussen, J. C.; Merkoci, A.; Wang, J. Bacterial Isolation by Lectin-Modified Microengines. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 396-401.
- (6) Sanchez, S.; Solovev, A. A.; Schulze, S.; Schmidt, O. G. Controlled Manipulation of Multiple Cells Using Catalytic Microbots. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 698-700.
- (7) Orozco, J.; Campuzano, S.; Kagan, D.; Zhou, M.; Gao, W.; Wang, J. Dynamic Isolation and Unloading of Target Proteins by Aptamer-Modified Microtransporters. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 7962-7969.
- (8) Wang, J. Can Man-Made Nanomachines Compete with Nature Biomotors? *ACS Nano* **2009**, *3*, 4-9.
- (9) Sanchez, S.; Soler, L.; Katuri, J. Chemically Powered Micro- and Nanomotors. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 1414-1444.
- (10) Laocharoensuk, R.; Burdick, J.; Wang, J. Carbon-Nanotube-Induced Acceleration of Catalytic Nanomotors. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1069-1075.
- (11) Burdick, J.; Laocharoensuk, R.; Wheat, P. M.; Posner, J. D.; Wang, J. Synthetic Nanomotors in Microchannel Networks: Directional Microchip Motion and Controlled Manipulation of Cargo. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8164-8165.
- (12) Kagan, D.; Laocharoensuk, R.; Zimmerman, M.; Clawson, C.; Balasubramanian, S.; Kong, D.; Bishop, D.; Sattayasamitsathit, S.; Zhang, L. F.; Wang, J. Rapid Delivery of Drug Carriers Propelled and Navigated by Catalytic Nanoshuttles. *Small* **2010**, *6*, 2741-2747.
- (13) Solovev, A. A.; Mei, Y. F.; Urena, E. B.; Huang, G. S.; Schmidt, O. G. Catalytic Microtubular Jet Engines Self-Propelled by Accumulated Gas Bubbles. *Small* **2009**, *5*, 1688-1692.
- (14) Mei, Y. F.; Huang, G. S.; Solovev, A. A.; Urena, E. B.; Moench, I.; Ding, F.; Reindl, T.; Fu, R. K. Y.; Chu, P. K.; Schmidt, O. G. Versatile Approach for Integrative and Functionalized Tubes by Strain Engineering of Nanomembranes on Polymers. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2008**, *20*, 4085-4090.
- (15) Baraban, L.; Makarov, D.; Streubel, R.; Monch, I.; Grimm, D.; Sanchez, S.; Schmidt, O. G. Catalytic Janus Motors on Microfluidic Chip: Deterministic Motion for Targeted Cargo Delivery. *ACS Nano* **2012**, *6*, 3383-3389.
- (16) Solovev, A. A.; Sanchez, S.; Pumera, M.; Mei, Y. F.; Schmidt, O. G. Magnetic Control of Tubular Catalytic Microbots for the Transport, Assembly, and Delivery of Micro-Objects. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2430-2435.
- (17) Hong, Y.; Blackman, N. M. K.; Kopp, N. D.; Sen, A.; Velegol, D. Chemotaxis of Nonbiological Colloidal Rods. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 178103.
- (18) Fournier-Bidoz, S.; Arsenault, A. C.; Manners, I.; Ozin, G. A. Synthetic Self-Propelled Nanorotors.

Chem. Commun. **2005**, 441-443.

(19) Qin, L. D.; Banholzer, M. J.; Xu, X. Y.; Huang, L.; Mirkin, C. A. Rational Design and Synthesis of Catalytically Driven Nanorotors. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14870-14871.

(20) Wang, Y.; Fei, S. T.; Byun, Y. M.; Lammert, P. E.; Crespi, V. H.; Sen, A.; Mallouk, T. E. Dynamic Interactions between Fast Microscale Rotors. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9926-9927.

(21) Gibbs, J. G.; Zhao, Y. P. Design and Characterization of Rotational Multicomponent Catalytic Nanomotors. *Small* **2009**, *5*, 2304-2308.

(22) Catchmark, J. M.; Subramanian, S.; Sen, A. Directed Rotational Motion of Microscale Objects Using Interfacial Tension Gradients Continually Generated via Catalytic Reactions. *Small* **2005**, *1*, 202-206.

(23) Sanchez, S.; Ananth, A. N.; Fomin, V. M.; Viehrig, M.; Schmidt, O. G. Superfast Motion of Catalytic Microjet Engines at Physiological Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14860-14863.

(24) Solovev, A. A.; Smith, E. J.; Bufon, C. C. B.; Sanchez, S.; Schmidt, O. G. Light-Controlled Propulsion of Catalytic Microengines. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 10875-10878.

(25) Xu, T. L.; Soto, F.; Gao, W.; Garcia-Gradilla, V.; Li, J. X.; Zhang, X. J.; Wang, J. Ultrasound-Modulated Bubble Propulsion of Chemically Powered Microengines. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8552-8555.

(26) Calvo-Marzal, P.; Manesh, K. M.; Kagan, D.; Balasubramanian, S.; Cardona, M.; Flechsig, G. U.; Posner, J.; Wang, J. Electrochemically-Triggered Motion of Catalytic Nanomotors. *Chem. Commun.* **2009**, 4509-4511.

(27) Xu, T. L.; Soto, F.; Gao, W.; Dong, R.; Garcia-Gradilla, V.; Magana, E.; Zhang, X. J.; Wang, J. Reversible Swarming and Separation of Self-Propelled Chemically Powered Nanomotors under Acoustic Fields. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2163-2166.

(28) Yamamoto, D.; Shioi, A. Self-Propelled Nano/Micromotors with a Chemical Reaction: Underlying Physics and Strategies of Motion Control. *KONA Powder Part. J.* **2015**, *32*, 2-22.

(29) Fujino, K. Dielectric Properties of Sea Ice. *Contrib. Inst. Low Temp. Sci., Hokkaido Univ., Ser. A* **1967**, *25*, 127-169.

(30) Lourtioz, J.-M.; Gerard, J.-M.; Benisty, H.; Berger, V.; Maystre, D.; Tchel'nikov, A.; Pagnoux, D. フォトニック結晶ナノ光デバイスを目指して; オーム社 2012.

(31) Kraus, J. D.; Carver, K. R. *Electromagnetics*; 2nd ed.; McGraw-Hill Inc.: New York, 1973.

(32) Gagnon, Z. R. Cellular Dielectrophoresis: Applications to the Characterization, Manipulation, Separation and Patterning of Cells. *Electrophoresis* **2011**, *32*, 2466-2487.

(33) Honegger, T.; Berton, K.; Picard, E.; Peyrade, D. Determination of Clausius-Mossotti Factors and Surface Capacitances for Colloidal Particles. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 181906.

(34) Paxton, W. F.; Baker, P. T.; Kline, T. R.; Wang, Y.; Mallouk, T. E.; Sen, A. Catalytically Induced Electrokinetics for Motors and Micropumps. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14881-14888.

(35) Paxton, W. F.; Kistler, K. C.; Olmeda, C. C.; Sen, A.; St Angelo, S. K.; Cao, Y. Y.; Mallouk, T. E.; Lammert, P. E.; Crespi, V. H. Catalytic Nanomotors: Autonomous Movement of Striped Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13424-13431.

(36) Wang, Y.; Hernandez, R. M.; Bartlett, D. J.; Bingham, J. M.; Kline, T. R.; Sen, A.; Mallouk, T. E. Bipolar Electrochemical Mechanism for the Propulsion of Catalytic Nanomotors in Hydrogen Peroxide Solutions. *Langmuir* **2006**, *22*, 10451-10456.

(37) Gierhart, B. C.; Howitt, D. G.; Chen, S. J.; Smith, R. L.; Collins, S. D. Frequency dependence of gold nanoparticle superassembly by dielectrophoresis. *Langmuir* **2007**, *23*, 12450-12456.

(38) Honegger, T. Electrocinétique Tridimensionnelle de Particules Colloïdales en Géométrie Microfluidique et Application à la Manipulation de Cellules. Doctoral dissertation, Université Grenoble

Alpes2011.

(39) H. Morgan, N. G. G. *AC Electrokinetics: Colloids and Nanoparticles*; Research Studies Press: Baldock, Hertfordshire, England, 2003.

(40) Sabass, B.; Seifert, U. Nonlinear, Electrocatalytic Swimming in the Presence of Salt. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 13.

(41) Oh, J.; Hart, R.; Capurro, J.; Noh, H. Comprehensive Analysis of Particle Motion Under Non-Uniform AC Electric Fields in a Microchannel. *Lab Chip* **2009**, *9*, 62-78.

第 5 章

有機／無機ハイブリッド構造を有する

自己伸張・回転型マイクロモータの構築

5.1 はじめに

第 1 章でも触れたように、生体システムには様々な機能を持った巧緻なナノマシンとも言える ATP 合成酵素⁽¹⁾、アクチン／ミオシン複合体⁽²⁻³⁾、キネシン、ダイニンのような微小管を歩行する分子モータ⁽⁴⁾といった天然分子モータが存在する。これら天然のナノマシンについて改めて注目すると、マイクロ／ナノスケールでの分子の輸送、変換や複製、細胞分裂から、マイクロスケールでの筋肉のダイナミックな運動まで様々なスケールで生命現象を支えている⁽⁵⁾。このような天然ナノマシンの機能を模倣するバイオミメティクスの考えから、人工の微小デバイスの開発の試みが数多く行われてきており、生体分子システムの深いレベルでの理解につながることを期待されると同時に、細胞工学や低侵襲外科手術⁽⁶⁾に対する有用な知見をもたらすものと考えられている。

そのような人工のマイクロ／ナノマシン開発に向けた第一歩として、水溶液中を自発駆動する微小モータの構築が試みられてきた⁽⁷⁻¹⁴⁾。このような人工マイクロ／ナノモータは、DNA の相補的結合力や抗原抗体反応を利用して対象物体（例えば、薬剤分子、タンパク質や細胞）の捕捉や輸送能力を行うことができる⁽¹⁵⁻¹⁸⁾。ゆえに、人工マイクロ／ナノモータを積極的に用いることで、対象物体の精密な輸送・配置、細胞のパターニングや自発的なドラッグデリバリーシステムが可能になると期待されている^(14, 16-17, 19)。しかし、これまでの自発駆動型マイクロモータは、それ自身では運動方向といった運動挙動を規定できないものがほとんどである。マイクロモータを物体の精密輸送やパターニングに利用するためには、単純な並進運動以上の高度な運動挙動（例えば、回転運動や自己変形運動といった非並進運動）をマイクロモータに実装する必要がある。回転運動に関しては、非対称な構造⁽²⁰⁾と超音波⁽²¹⁻²³⁾等の外部力場を用いて実現されているが、作製法の制約により形状の調整が困難であるために回転運動の制御の柔軟性は低いのが現状である。また、自己変形に注目するとマイクロスケールで大きな変形を示すマイクロモータの報告例は見られない。このように、回転運動や自己変形のような非並進運動を示す自発駆動型マイクロモータの構築は、主に作製法による限界からほとんど試みられていない。

天然の生体システムに注目すると、その複雑な機械的運動は、単純な自発運動を行う基本構造の組み合わせで成り立っている⁽²⁴⁾。そのような天然のシステムの機械的構造について、Purcell らはジョイントによって繋がれた複数の基本構造の集合体の運動挙動について考察を行った⁽²⁵⁾。また、そのような構造に対して、いくつかの理論モデルの提案がなされている⁽²⁶⁻²⁸⁾。しかし、そのようなモデルは、柔軟なジョイントによって結合した自発駆動する基本構造を対象としたものではなく、理論面においても、自己変形を示す自発駆動マイクロ構造の検討はほとんど行われていないのが現状である。

そこで本章では、このような天然の生体システムの構造に着目し、特に非並進運動を示す自発駆動マイクロモータの作製面での検討について述べる。作製したマイクロモータは、エンジンとしての 2 個の Au/Pt ロッド型マイクロモータと、layer-by-layer (LbL) 法により作製したポリマージョイントより構成される。ポリマージョイントの柔軟性はポリマー層の厚みで制御され、平衡状態での屈曲角は熱的・化学的処理によって調整できる。以下では、Pt/Au-Au/Pt、Pt/Au-Pt/Au 構造を用いた変形運動、および回転運動の実現を試みた結果について述べる。

5.2 実験方法

5.2.1 使用資材・試薬

試薬類と資材は以下に挙げる市販品を用いた。

- ・陽極酸化ポーラスアルミナ (Anodisc 13、厚さ：60 μm 、細孔直径：200 nm) (GEヘルスケア、東京、日本)
- ・銅箔テープ (Chomerics、Woburn、MA)
- ・パラフィルム (パラフィンフィルム) (Pechiney Plastic Packaging、Chicago、IL)
- ・30%過酸化水素 (H_2O_2) (和光純薬工業、大阪、日本)
- ・水酸化ナトリウム (NaOH) (和光純薬工業、大阪、日本)
- ・硝酸 (HNO_3) (和光純薬工業、大阪、日本)
- ・ジクロロメタン (和光純薬工業、大阪、日本)
- ・1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride (EDC) (和光純薬工業、大阪、日本)
- ・Poly(acrylic acid) (PAA、 $M_w \approx 2,000$) (和光純薬工業、大阪、日本)
- ・Poly(allylamine hydrochloride) (PAH、 $M_w = 120,000\text{--}200,000$) (Alfa Aesar、Lancashire、UK)
- ・メッキ液 (銀、金、白金) (日進化成、東京、日本)

なお、溶液調整には Milli-Q 水 (18.2 $M\Omega\text{ cm}$) (Millipore、Billerica、MA) を使用した。

5.2.2 マイクロモータの構造

非並進運動のためのマイクロモータにおいて、2本の剛直な Pt/Au マイクロロッドは、ポリマーフィルムのチューブ状ジョイントによってある角度を持って結合される。伸長運動と回転運動の切り替えは、2本のマイクロロッドの方向を変えることによって行う。Pt/Au-Au/Pt (Figure 5.1A) と Pt/Au-Pt/Au (Figure 5.1B) 構造は、それぞれ伸長運動と回転運動を生じさせるための構造となる。白金と金のセグメントとジョイントの長さは、各々1 μm ずつとなっている。金属セグメント、およびジョイントの長さは電解メッキ時間の長さで調節することが可能である。ジョイントは、PAA と PAH の2種類の高分子電解質の bilayer (二重層) からなるチューブ状ポリマー膜で形成される。以下の議論では、 n 層の二重層からなるジョイントを(PAA/PAH) $\times n$ と表記する。伸長運動を実現する上で、Pt/Au-Au/Pt 構造 (Figure 5.1A) 内のジョイントは柔らかくしなければならない。一方で、回転運動を実現する上では、開き角 θ の経時変化を最小化するために、Pt/Au-Pt/Au 構造 (Figure 5.1B) 内のジョイントは硬くしなければならない。ここで、開き角 θ とは2本のロッドの軸がなす鋭角のことである。

5.2.3 マイクロモータの作製

複合型マイクロモータの作製は、直径 200 nm の細孔が規則正しく並んだ陽極酸化ポーラスアルミナをテンプレートとして行った (Figure 5.2)。まず、スパッタリングによって 20 nm の金薄膜をテンプレートの片面に形成した。この金層は電解メッキ工程におけるカソード (陰極) として機能するものである。

続いて、細孔の内壁面に LbL 法によりポリマー層を形成し、チューブ状のポリマー膜を得た⁽²⁹⁻³⁵⁾。具体的には、正に帯電したアルミナテンプレートを PAA (高分子アニオン) 水溶液と PAH (高分子カチオン) 水溶液 (共に 1.0 mg/mL) に交互に浸漬した。それぞれの水溶液への浸漬時間は 30 分とした。なお、各浸漬における初めの 2 分間は、ポリマー分子を細孔内に拡散させるために浸漬チャンバを超音波洗浄機にかけた。また各浸漬作業の後、純水中で 3 回洗浄を行った。上記の LbL プロセスを n 回繰り返すことで、望みの層数を有するチューブ状ポリマー二重層(PAA/PAH) $\times n$ を得た。最後に、ポリマー二重層内でアミド結合を形成させるために、テンプレートを EDC 水溶液 (100 mg/mL) に 2 時間浸漬した。

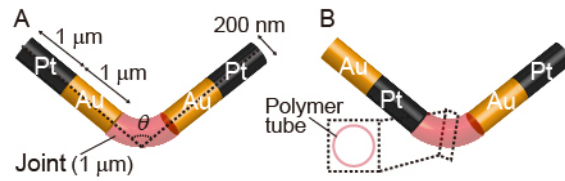


Figure 5.1 (A) Pt/Au-Au/Pt マイクロモータ。(B) Pt/Au-Pt/Au マイクロモータ。

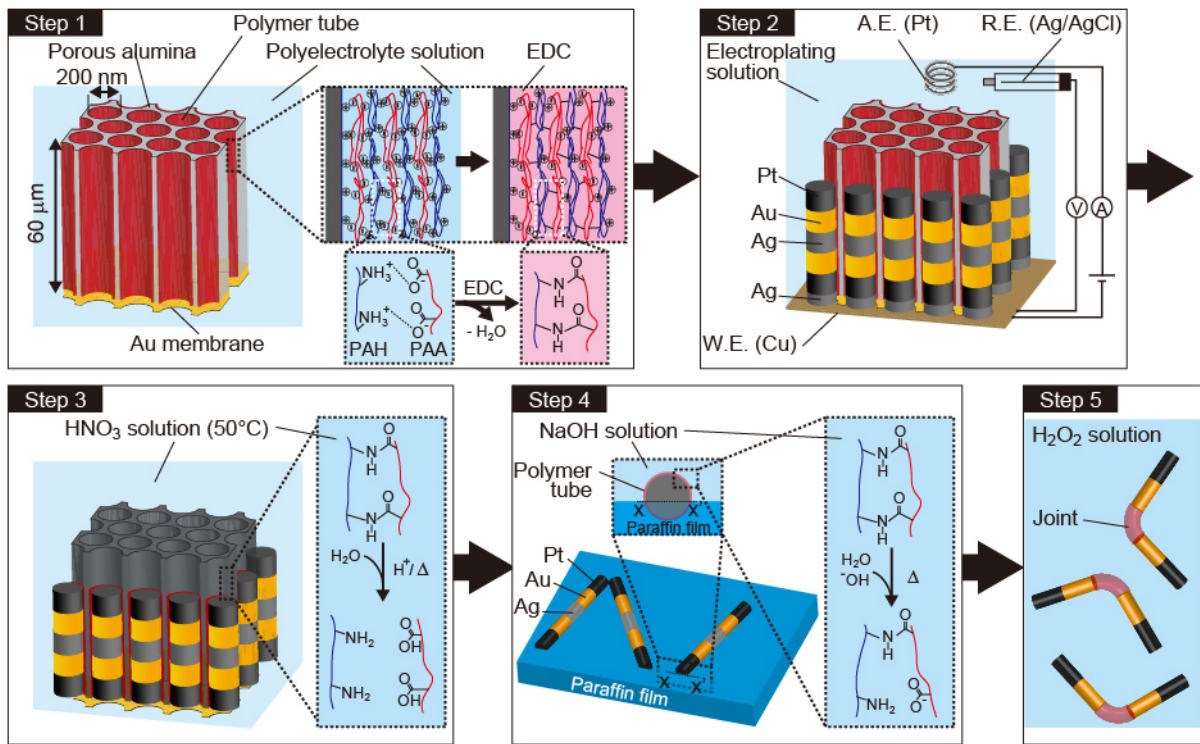


Figure 5.2 複合型マイクロモータの作製手順。

テンプレートを純水中で洗浄し、乾燥させた後、治具を用いて銅箔テープの非接着クロム面上にテンプレートを固定した。このとき、テンプレート片面の金薄膜とクロム面が接触し、電気的な導通が確保されるようにした。続いて、ポテンショスタット/ガルバノスタット (HA151、北斗電工製) を使用して、銀、金、白金を細孔内にメッキし、Ag/Pt/Au/Ag/Au/Pt または Ag/Pt/Au/Ag/Pt/Au の配列を有するマイクロロッドを形成させた。均質構造が形成できる条件として、銀と金のメッキでは $-0.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の定電圧条件を使用した。白金メッキは、 -0.4 mA/cm^2 の定電流条件を使用した。電解めっき工程の終了後、テンプレートを銅箔から取り外し、室温の 2.0 M HNO_3 水溶液に 5 分間浸漬した。細孔末端部に積層した銀セグメントが溶解除去された後、テンプレートを純水で洗浄し乾燥させた。続いてテンプレートを 50°C の 2.0 M HNO_3 水溶液に 30 秒間浸漬し、マイクロロッドと接していない余分なポリマー膜を除去した。最後に、 3.0 M NaOH 水溶液を用いてアルミナテンプレートを溶解除去した。超音波による分散と遠心機によるロッドの沈殿過程で、スパッタリングにより形成された金属層は粉碎されロッドとは分別される。1 枚のテンプレートから得られたポリマーチューブ付マイクロロッドを 1 mL の純水中で保存した。

このマイクロロッドの懸濁液を 100% エタノールで 50 倍希釈し、希釈懸濁液 $100 \mu\text{L}$ を 1 枚のスライドガラスに滴下した。エタノールを蒸発させた後、パラフィンフィルムをそのスライドガラスに被せ、 80°C で加熱することで溶解させた。さらに別の清浄なスライドガラスを貼り合わせ、 80°C で 20 分間加熱した (Figure 5.3)。この工程によって、(PAA/PAH) $\times n$ ($n = 1, 3$ and 5) で覆われた Pt/Au/Ag/Au/Pt、Pt/Au/Ag/Pt/Au マイクロロッドをパラフィンフィルムに部分的に埋没させ、電子顕微鏡観察でこれを確かめた。表面に露出している部分のポリマー膜のアミド結合を加水分解によって切断するために、マイクロロッドが埋没したパラフィンフィルムを 50°C の 3.0 M NaOH 水溶液に 15 秒間浸漬した。(PAA/PAH) $\times 5$ で覆われたマイクロロッドを埋没させたパラフィンフィルムについては、加えて 5、25 秒間の塩基処理も行った。パラフィンフィルムをジクロロメタンに 2 時間浸漬することで部分的に溶解させた後、超音波照射によりマイクロロッドを単離した。単離したマイクロロッドをジクロロメタン、純水の順で洗浄した後、 $0.10 \text{ M H}_2\text{O}_2$ に浸漬することで 2 本の Pt/Au マイクロロッド間の犠牲銀層を溶解除去した。以上のようにして、中空かつ屈曲したジョイントを有する Pt/Au-Au/Pt、Pt/Au-Pt/Au 構造を得た。

また、ポリマーチューブを持つ単体 Pt/Au マイクロモータとポリマーチューブを持たない裸の単体 Pt/Au マイクロモータを作製した。ポリマーチューブを持つ単体 Pt/Au マイクロモータについては、LbL 法によるチューブ状ポリマー膜の形成後、銀 (犠牲セグメント)、白金、金の順で電解メッキを行うことで作製した。

5.2.4 単体マイクロモータと複合型マイクロモータの評価

作製した構造について、電子顕微鏡 (SEM) (Helios NanoLab 600i system、FEI、Hillsboro、OR) による構造観察を行った。観察時の電子銃の加速電圧は 1 kV とした。水溶液中におけるマイクロモータの挙動観察に際しては、2 本の短冊状パラフィルムをスペーサとしてスライドガラス ($76 \text{ mm} \times 26 \text{ mm}$) とカバーガラス ($24 \text{ mm} \times 24 \text{ mm}$) を貼り合わせた観察用チャンバ (Figure 5.4) を使用した。純水または 1.0 M 過酸化水素水溶液にマイクロモータを分散させた懸濁液 $20 \mu\text{L}$ を観察用チャンバに注入した。マイクロモータの挙動と、複合型マイクロモータの開き角を光学顕微鏡 (BX51、オリンパス製) の 40 倍対物レンズ (開口数: 0.9) を用いて観察した。3 フレーム/秒の動画を CMOS カメラ (EOS 60D、キャノン製) によって撮影し、ImageJ (アメリカ国立衛生研究所) で各種処理、解析を行った。複合型マイクロモータの開き角の時間平均値は、10 秒にわたって撮影された 33 フレームの画像における同一マイクロモータの開き角の平均値として算出した。以上の全ての実験は室温で行った。

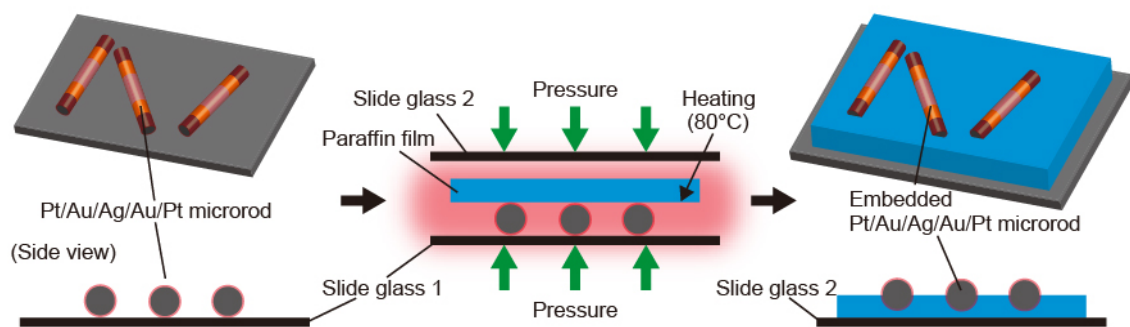


Figure 5.3 屈曲構造を持つ複合型マイクロモータの作製のための塩基処理。

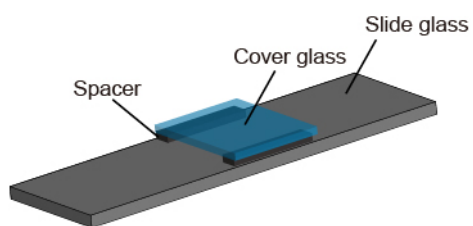


Figure 5.4 観察用チャンバの模式図。

5.3 結果および考察

5.3.1 ジョイントの柔軟性の制御と複合型マイクロモータの開き角

もし単体のマイクロモータを別個に作製し、それを後からジョイントで繋ごうとしてもそれは困難である。ジョイントで接合されたマイクロスケールの構造を作製する方法としては、①犠牲銀とPAAの複合メッキ⁽³⁶⁾、②犠牲銀セグメントの部分的溶解による柔軟化⁽³⁷⁻³⁹⁾、③あらかじめ作製した金属マイクロロッドのポリマーによる被覆⁽⁴⁰⁾等のアプローチが報告されている。これらの手法と比較して、本研究のPt/Au-Au/Pt、Pt/Au-Pt/Au構造は、テンプレートを用いてより簡便に一括形成される。また、高分子カチオンと高分子アニオンのLbL法による膜形成においては、均質かつ望みの膜厚（ナノメートルスケール）を有するポリマー膜を得ることが可能である⁽⁴¹⁻⁴⁷⁾。(PAA/PAH) × n からなる二重層は溶液透過性を持つため、犠牲銀セグメントの溶解除去においてもエッチング液が銀表層にまで浸透することができ、また、溶解しイオン化した銀が外部水溶液中に拡散することができる。銀の除去後、長さ1 μm の架橋ポリマーの中空筒状構造が残り、2本のマイクロロッドを繋げる役割を果たす。本研究で提案した手法による意図した構造の収率は、約50%であった。ジョイントの柔軟性と開き角 θ は、二重層の層数 n と膨潤の度合いによってそれぞれ依存すると期待される。

屈曲した(PAA/PAH) × 5を有するPt/Au-Au/PtマイクロモータのSEM像をFigure 5.5Aに示す。塩基処理によりダメージを受けた⁽⁴⁸⁾ポリマーチューブの半面が部分的に大きな膨潤を示すことで、チューブの屈曲が生じていると考えられる。(PAA/PAH) × n ($n = 1, 3$ and 5)からなる屈曲したジョイントを持つ複合型マイクロモータについて、ブラウン運動により生じる開き角の経時的変動を純水中で観察した。開き角の変動は180°よりも小さな角度を中心として生じ、その変動量はFigure 5.5Bに示されるように n の減少に伴って増加した。これは、 n の制御によってジョイントの柔軟性を調節できることを示す。また、 $n = 5, 3, 1$ のジョイントに対する開き角の平均値の分布(Figure 5.5C)のピークは、それぞれ $\theta \approx 90^\circ, 100^\circ, 150^\circ$ となった。この理由として、ポリマー層が薄い場合には塩基処理でダメージを受けた部分の膨潤量が少なく、ジョイントの屈曲量が小さくなる（開き角が増加する）ことが考えられる。同様の理由から、同じ n でも塩基処理の度合いが大きければ開き角が減少することが予想されるが、実際に塩基処理の時間を変えることによって開き角のピークは40-140°の範囲で変化した(Figure 5.5D)。

5.3.2 単体マイクロモータの運動性に対するポリマー二重層の影響

単体のPt/Auマイクロモータは水溶液中で一般に負のゼータ電位を有する。その結果、プロトンなどのカチオンがモータ表面に集積し、電気二重層が形成される。マイクロモータが燃料溶液中に浸漬されると、白金と金上での過酸化水素の酸化と還元とそれに伴うプロトンの発生と消費によって、電気二重層内で電荷のアンバランスが生じる⁽⁴⁹⁾。電荷のアンバランスによって生じた電場は、モータ表面で白金から金に向かう電気浸透流を発生させる。この流れの反作用と自己電気泳動の効果によって、モータは白金セグメントを先頭とする自発運動を行う^(7, 50-51)。

本研究のマイクロモータの場合、モータ表面が高分子電解質ポリマーに覆われているために、その運動性や電気浸透流の阻害要因となる可能性がある。この影響を確認するために、(PAA/PAH) × n ($n = 1, 3$ and 5)を持つ単体マイクロモータと持たないマイクロモータについて、過酸化水素水溶液中での運動速度を比較した。その結果、 n の増加に伴って単体マイクロモータの速度は減少した(Figure 5.6)。しかし、二重層が最も厚い場合($n = 5$)においても、その速度は裸の単体マイクロモータの速度に比べ30%程度減少したに過ぎなかった。この結果は、ポリマー二重層を通したイオンの透過は容易に生じ、電気浸透流の有意な阻害にまでは至らないことを示す。

単体マイクロモータの推進力の大きさ F_{prop} は、長さ L 、半径 a を有するロッドがその軸と平行な速度 v で運動するとき流体から受ける抵抗力の大きさ F_{drag} と等しい。ゆえに、 F_{prop} はストークスの式⁽⁵²⁾により、

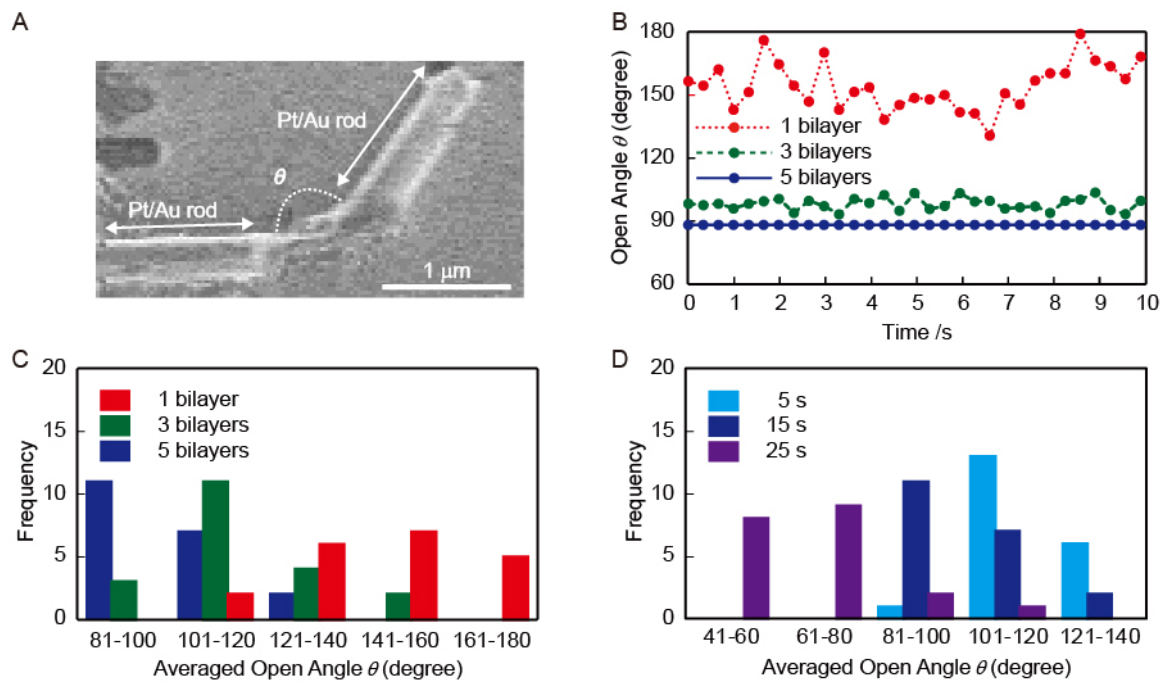


Figure 5.5 (A) 複合型マイクロモータの走査電子顕微鏡像。(B) 開き角の経時変化。(C) 開き角の分布。(D) 塩基処理の時間の違いによる開き角の分布。

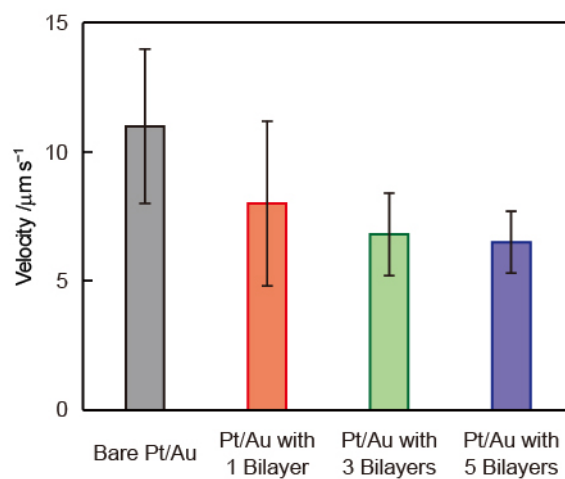


Figure 5.6 ポリマー二重層の層数による単体 Pt/Au マイクロモータの運動速度の変化。

$$F_{\text{prop}} = F_{\text{drag}} = \frac{2\pi\eta Lv}{\ln(L/a) - 0.5} \quad (5.1)$$

と表される。ここで、 η は周囲溶液の粘度である。この式から、単体マイクロモータの軸方向の運動速度の実験値 ($\sim 10 \mu\text{m/s}$) を使って推進力を計算すると $\sim 0.05 \text{ pN}$ となる (計算の詳細は付録 A.2 を参照)。

5.3.3 屈曲した柔らかいジョイントを有するマイクロヒンジの伸長運動

1.0 M 過酸化水素水溶液中において、屈曲した柔らかいジョイント ((PAA/PAH) \times 1, $\theta \approx 150^\circ$) を有する Pt/Au-Au/Pt マイクロモータの挙動を観察した。模式図 Figure 5.7A に示すように、2本の Pt/Au マイクロモータの並進運動がジョイントの変形を引き起こすことが期待される。当初2本の単体マイクロモータはそれぞれの軸方向に独立に運動し、またこのとき初期開き角 θ_i が保たれている (Figure 5.7A 左)。続いて、点 N においてジョイントからの張力 T が生じ、それぞれのロッドに逆方向きの回転モーメント τ が誘起される (Figure 5.7A 右)。その結果、屈曲していた構造は、 τ が消滅する直線状構造 (Figure 5.7B, $\theta_f = 180^\circ$) にまで伸長する。

Figure 5.8A に示すように、燃料溶液中での屈曲したジョイント ((PAA/PAH) \times 1) を有する Pt/Au-Au/Pt マイクロモータの伸長運動が直接観察された。燃料を添加する前後での開き角の分布の測定結果 (Figure 5.8B) と併せ、上記モデルによる伸長運動を支持する結果となった。

5.3.4 屈曲した硬いジョイントを有するマイクロモータの回転運動

前節の伸長運動に加え、マイクロモータの結合順を変更し (Pt/Au-Au/Pt \rightarrow Pt/Au-Pt/Au)、硬いジョイント ((PAA/PAH) \times 5) を用いることで回転運動が観察された。Figure 5.9A, B に屈曲した複合型マイクロモータ ($\theta \approx 60^\circ, 120^\circ$) の運動の軌跡を示す。点曲線は、実測された軌跡を最小二乗法で円に近似したものを表している。このように軌跡は円に近いもので、回転運動中、円の中心点に平行移動がほとんど見られなかった。これは、マイクロモータの安定的な駆動を反映している。

回転運動を Figure 5.9C のモデルを元に解析した。ここでは、長さ L の2本の Pt/Au マイクロモータと、それらの中点 M、M' に内接する半径 R 、中心点 S の円が描かれている。このモデルではこの内接円をモータの軌跡と仮定している。長さ L' のポリマージョイント NPN' は、半径 r 、中心点 Q の円弧形状を有していると仮定している。Figure 5.9D における点は、マイクロモータが描く軌跡の半径 R と角速度 ω ($\omega = v/R$) をそのモータの開き角 θ に対してプロットしたものである。 R とマイクロモータの回転周期 T の実験値から求められた回転速度のアンサンブル平均 v は $3.2 \mu\text{m/s}$ であった。この速度の実験値 v とモデルから計算された R を用いて ω の θ 依存性を計算した (計算の詳細は付録 A.2 を参照)。Figure 5.9D において示されるように、計算値と実験値は良い一致を示した。 θ が大きくなるほど R の実験値は計算値より大きくなる傾向にあるが、これはモデルにおいて仮定した条件に由来するものと考えられる。モデルは $\theta = 0^\circ$ の時に正しいため、それより角度が大きい領域ではずれが大きくなると考えられる。

5.4 まとめ

柔らかいジョイントあるいは硬いジョイントを有する自発駆動触媒型マイクロモータを構築した。ジョイントは LbL 法によるポリマー層の逐次形成により作製し、触媒となる金属ロッドは電解メッキにより作製した。犠牲銀セグメントをロッド形成後に溶解除去することによって所望の構造を得た。ジョイントの柔軟性はポリマー二重層の層数を変えることで制御することができる。屈曲角 (開き角) についても、ポリマーチューブの片側面の塩基処理によって膨潤性を変化させることで調整が可能である。燃料溶液中で、柔らかいジョイントを持つ Pt/Au-Au/Pt マイクロモータは伸長運動を、硬いジョイントを持つ Pt/Au-Pt/Au マイクロモータは回転運動をそれぞれ示した。伸長の幅や、回転の速度・半径はジョイント部の調整によって容易に変化させることが可能である。

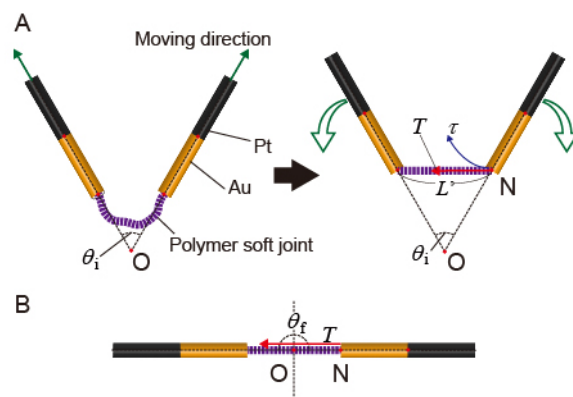


Figure 5.7 1層のPAA/PAH二重層（柔らかいジョイント）を有するPt/Au-Au/Pt屈曲型マイクロモータの伸長運動の模式図。(A)伸長前（左）と伸長後（右）のPt/Au-Au/Pt屈曲型マイクロモータの暗視野光学顕微鏡像。(B)燃料（過酸化水素）添加前後でのPt/Au-Au/Pt屈曲型マイクロモータの開き角の分布。

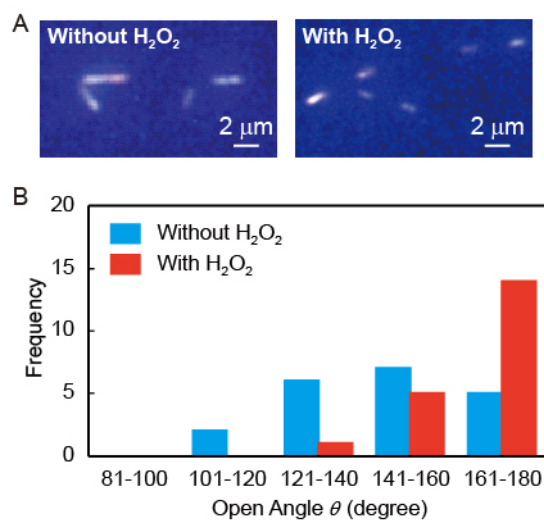


Figure 5.8 (A) 暗視野光学顕微鏡観察による伸長運動のスナップショット。(B) 燃料の有り（赤）、無し（青）による開き角の分布。

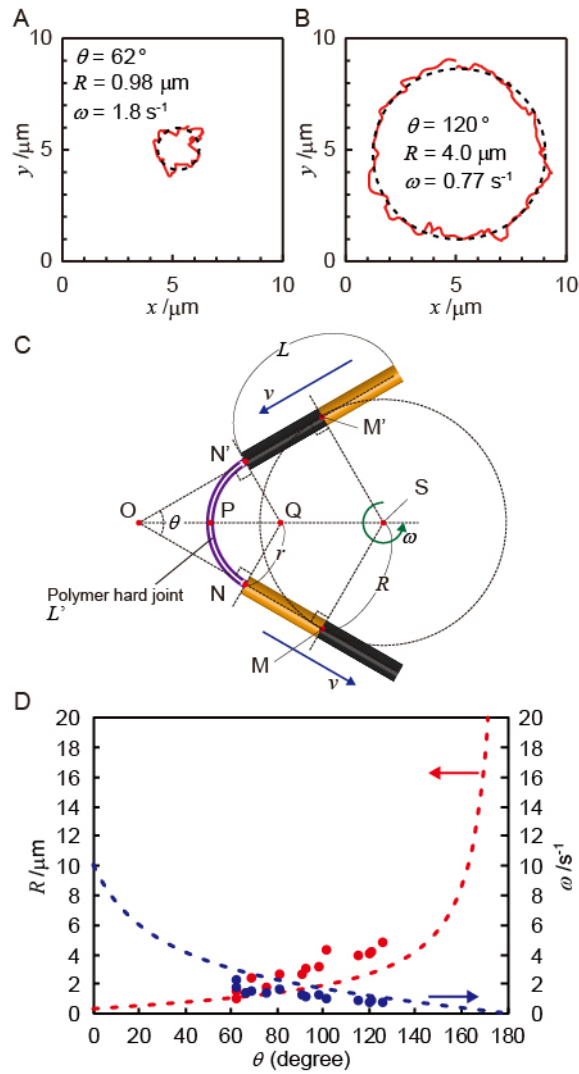


Figure 5.9 5層のPAA/PAH二重層を有するPt/Au-Pt/Au屈曲型マイクロモータの回転運動。(A、B) $\theta \approx 60^\circ$ (A)、 120° (B)の開き角を有するPt/Au-Pt/Au屈曲型マイクロモータの運動軌跡。(C) Pt/Au-Pt/Au屈曲型マイクロモータの運動モデル。(D) 運動軌跡の半径 R (赤) と回転角速度 ω (青) の角度依存性。点線と点はそれぞれ計算値と実験値を表す。

そのような柔軟な構造による非並進運動の制御によって、自発駆動型マイクロモータの応用の可能性の幅が広がることが期待される。

参考文献

- (1) Noji, H.; Yasuda, R.; Yoshida, M.; Kinosita, K. Direct Observation of the Rotation of F-1-ATPase. *Nature* **1997**, *386*, 299-302.
- (2) Rayment, I.; Rypniewski, W. R.; Schmidtbase, K.; Smith, R.; Tomchick, D. R.; Benning, M. M.; Winkelmann, D. A.; Wesenberg, G.; Holden, H. M. 3-Dimensional Structure of Myosin Subfragment-1 - A Molecular Motor. *Science* **1993**, *261*, 50-58.
- (3) Reck-Peterson, S. L.; Provance, D. W.; Mooseker, M. S.; Mercer, J. A. Class V myosins. *Biochim. Biophys. Acta, Mol. Cell Res.* **2000**, *1496*, 36-51.
- (4) Berg, J. M.; Tymoczko, J. L.; Stryer, L. Kinesin and Dynein Move Along Microtubules. In *Biochemistry*, 5 ed.; W. H. Freeman and Company, 2002.
- (5) Vale, R. D.; Milligan, R. A. The Way Things Move: Looking Under the Hood of Molecular Motor Proteins. *Science* **2000**, *288*, 88-95.
- (6) Nelson, B. J.; Kaliakatsos, I. K.; Abbott, J. J. Microrobots for Minimally Invasive Medicine. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2010**, *12*, 55-85.
- (7) Wheat, P. M.; Marine, N. A.; Moran, J. L.; Posner, J. D. Rapid Fabrication of Bimetallic Spherical Motors. *Langmuir* **2010**, *26*, 13052-13055.
- (8) Gao, W.; D'Agostino, M.; Garcia-Gradilla, V.; Orozco, J.; Wang, J. Multi-Fuel Driven Janus Micromotors. *Small* **2013**, *9*, 467-471.
- (9) Gao, W.; Pei, A.; Dong, R.; Wang, J. Catalytic Iridium-Based Janus Micromotors Powered by Ultralow Levels of Chemical Fuels. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2276-2279.
- (10) Manesh, K. M.; Cardona, M.; Yuan, R.; Clark, M.; Kagan, D.; Balasubramanian, S.; Wang, J. Template-Assisted Fabrication of Salt-Independent Catalytic Tubular Microengines. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1799-1804.
- (11) Mei, Y.; Solovev, A. A.; Sanchez, S.; Schmidt, O. G. Rolled-Up Nanotech on Polymers: From Basic Perception to Self-Propelled Catalytic Microengines. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2109-2119.
- (12) Orozco, J.; Garcia-Gradilla, V.; D'Agostino, M.; Gao, W.; Cortes, A.; Wang, J. Artificial Enzyme-Powered Microfish for Water-Quality Testing. *ACS Nano* **2013**, *7*, 818-824.
- (13) Orozco, J.; Cortes, A.; Cheng, G.; Sattayasamitsathit, S.; Gao, W.; Feng, X.; Shen, Y.; Wang, J. Molecularly Imprinted Polymer-Based Catalytic Micromotors for Selective Protein Transport. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5336-5339.
- (14) Sanchez, S.; Solovev, A. A.; Schulze, S.; Schmidt, O. G. Controlled Manipulation of Multiple Cells Using Catalytic Microbots. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 698-700.
- (15) Mou, F.; Chen, C.; Zhong, Q.; Yin, Y.; Ma, H.; Guan, J. Autonomous Motion and Temperature-Controlled Drug Delivery of Mg/Pt-Poly(N-isopropylacrylamide) Janus Micromotors Driven by Simulated Body Fluid and Blood Plasma. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 9897-9903.
- (16) Campuzano, S.; Orozco, J.; Kagan, D.; Guix, M.; Gao, W.; Sattayasamitsathit, S.; Claussen, J. C.; Merkoci, A.; Wang, J. Bacterial Isolation by Lectin-Modified Microengines. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 396-401.
- (17) Orozco, J.; Campuzano, S.; Kagan, D.; Zhou, M.; Gao, W.; Wang, J. Dynamic Isolation and Unloading of Target Proteins by Aptamer-Modified Microtransporters. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 7962-7969.
- (18) Yoshizumi, Y.; Okubo, K.; Yokokawa, M.; Suzuki, H. Programmed Transport and Release of Cells by Self-Propelled Micromotors. *Langmuir* **2016**, *32*, 9381-9388.

- (19) Balasubramanian, S.; Kagan, D.; Hu, C. M. J.; Campuzano, S.; Lobo-Castanon, M. J.; Lim, N.; Kang, D. Y.; Zimmerman, M.; Zhang, L. F.; Wang, J. Micromachine-Enabled Capture and Isolation of Cancer Cells in Complex Media. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4161-4164.
- (20) Fattah, Z.; Loget, G.; Lapeyre, V.; Garrigue, P.; Warakulwit, C.; Limtrakul, J.; Bouffier, L.; Kuhn, A. Straightforward Single-Step Generation of Microswimmers by Bipolar Electrochemistry. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 10562-10566.
- (21) Wang, W.; Castro, L. A.; Hoyos, M.; Mallouk, T. E. Autonomous Motion of Metallic Microrods Propelled by Ultrasound. *ACS Nano* **2012**, *6*, 6122-6132.
- (22) Loget, G.; Larcade, G.; Lapeyre, V.; Garrigue, P.; Warakulwit, C.; Limtrakul, J.; Delville, M. H.; Ravaine, V.; Kuhn, A. Single Point Electrodeposition of Nickel for the Dissymmetric Decoration of Carbon Tubes. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 8116-8120.
- (23) Loget, G.; Kuhn, A. Electric Field-Induced Chemical Locomotion of Conducting Objects. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 535.
- (24) Shingyoji, C.; Higuchi, H.; Yoshimura, M.; Katayama, E.; Yanagida, T. Dynein Arms Are Oscillating Force Generators. *Nature* **1998**, *393*, 711-714.
- (25) Purcell, E. M. Life at Low Reynolds-Number. *Am. J. Phys.* **1977**, *45*, 3-11.
- (26) Becker, L. E.; Koehler, S. A.; Stone, H. A. On Self-Propulsion of Micro-Machines at Low Reynolds Number: Purcell's Three-Link Swimmer. *J. Fluid Mech.* **2003**, *490*, 15-35.
- (27) Tam, D.; Hosoi, A. E. Optimal Stroke Patterns for Purcell's Three-Link Swimmer. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 068105.
- (28) Passov, E.; Or, Y. Dynamics of Purcell's Three-Link Microswimmer with a Passive Elastic Tail. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* **2012**, *35*, 78.
- (29) Meng, X. X.; Yang, N. T.; Tan, X. Y. Preparation of Polyelectrolyte Nanotubes by a Pressure-Filter-Template Technique Using Microporous Anodic Aluminum Oxide (AAO) as the Template. *Chin. J. Chem.* **2009**, *27*, 1925-1928.
- (30) Sung, C.; Vidyasagar, A.; Hearn, K.; Lutkenhaus, J. L. Temperature-Triggered Shape-Transformations in Layer-by-Layer Microtubes. *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 2088-2092.
- (31) Ai, S. F.; Lu, G.; He, Q.; Li, J. B. Highly Flexible Polyelectrolyte Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11140-11141.
- (32) Raoufi, M.; Schonherr, H. Fabrication of Complex Free-Standing Nanostructures with Concave and Convex Curvature via the Layer-by-Layer Approach. *Langmuir* **2014**, *30*, 1723-1728.
- (33) Raoufi, M.; Tranchida, D.; Schonherr, H. Pushing the Size Limits in the Replication of Nanopores in Anodized Aluminum Oxide via the Layer-by-Layer Deposition of Polyelectrolytes. *Langmuir* **2012**, *28*, 10091-10096.
- (34) Roy, C. J.; Dupont-Gillain, C.; Demoustier-Champagne, S.; Jonas, A. M.; Landoulsi, J. Growth Mechanism of Confined Polyelectrolyte Multilayers in Nanoporous Templates. *Langmuir* **2010**, *26*, 3350-3355.
- (35) Liang, Z. J.; Susha, A. S.; Yu, A. M.; Caruso, F. Nanotubes Prepared by Layer-by-Layer Coating of Porous Membrane Templates. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2003**, *15*, 1849-1853.
- (36) Ibele, M. E.; Liu, R.; Beiswenger, K.; Sen, A. Synthesis and Characterization of Flexible, Composite, Nanorod Nunchucks. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14410-14413.
- (37) Gao, W.; Manesh, K. M.; Hua, J.; Sattayasamitsathit, S.; Wang, J. Hybrid Nanomotor: A Catalytically/Magnetically Powered Adaptive Nanowire Swimmer. *Small* **2011**, *7*, 2047-2051.
- (38) Gao, W.; Sattayasamitsathit, S.; Manesh, K. M.; Weihs, D.; Wang, J. Magnetically Powered Flexible Metal Nanowire Motors. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14403-14405.

- (39) Li, T.; Li, J.; Zhang, H.; Chang, X.; Song, W.; Hu, Y.; Shao, G.; Sandraz, E.; Zhang, G.; Li, L.; Wang, J. Magnetically Propelled Fish-Like Nanoswimmers. *Small* **2016**, *12*, 6098–6105.
- (40) Mirkovic, T.; Foo, M. L.; Arsenault, A. C.; Fournier-Bidoz, S.; Zacharia, N. S.; Ozin, G. A. Hinged Nanorods Made Using a Chemical Approach to Flexible Nanostructures. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 565-569.
- (41) Ma, Y.; Dong, J.; Bhattacharjee, S.; Wijeratne, S.; Bruening, M. L.; Baker, G. L. Increased Protein Sorption in Poly(acrylic acid)-Containing Films through Incorporation of Comb-Like Polymers and Film Adsorption at Low pH and High Ionic Strength. *Langmuir* **2013**, *29*, 2946-2954.
- (42) Chen, D.; Chen, J.; Wu, M.; Tian, H.; Chen, X.; Sun, J. Robust and Flexible Free-Standing Films for Unidirectional Drug Delivery. *Langmuir* **2013**, *29*, 8328-8334.
- (43) Lavalle, P.; Voegel, J.-C.; Vautier, D.; Senger, B.; Schaaf, P.; Ball, V. Dynamic Aspects of Films Prepared by a Sequential Deposition of Species: Perspectives for Smart and Responsive Materials. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2011**, *23*, 1191-1221.
- (44) Zhang, X.; Chen, H.; Zhang, H. Layer-by-Layer Assembly: From Conventional to Unconventional Methods. *Chem. Commun.* **2007**, 1395-1405.
- (45) Cortez, C.; Quinn, J. F.; Hao, X.; Gudipati, C. S.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Caruso, F. Multilayer Buildup and Biofouling Characteristics of PSS-b-PEG Containing Films. *Langmuir* **2010**, *26*, 9720-9727.
- (46) Hammond, P. T. Form and Function in Multilayer Assembly: New Applications at the Nanoscale. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2004**, *16*, 1271-1293.
- (47) Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science* **1997**, *277*, 1232-1237.
- (48) Gestos, A.; Whitten, P. G.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G. Crosslinking Neat Ultrathin Films and Nanofibres of pH-Responsive Poly(acrylic acid) by UV Radiation. *Soft Matter* **2010**, *6*, 1045-1052.
- (49) Paxton, W. F.; Kistler, K. C.; Olmeda, C. C.; Sen, A.; St Angelo, S. K.; Cao, Y. Y.; Mallouk, T. E.; Lammert, P. E.; Crespi, V. H. Catalytic Nanomotors: Autonomous Movement of Striped Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13424-13431.
- (50) Paxton, W. F.; Baker, P. T.; Kline, T. R.; Wang, Y.; Mallouk, T. E.; Sen, A. Catalytically Induced Electrokinetics for Motors and Micropumps. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14881-14888.
- (51) Wang, Y.; Hernandez, R. M.; Bartlett, D. J.; Bingham, J. M.; Kline, T. R.; Sen, A.; Mallouk, T. E. Bipolar Electrochemical Mechanism for the Propulsion of Catalytic Nanomotors in Hydrogen Peroxide Solutions. *Langmuir* **2006**, *22*, 10451-10456.
- (52) Lauga, E.; Powers, T. R. The Hydrodynamics of Swimming Microorganisms. *Rep. Prog. Phys.* **2009**, *72*, 096601.

第6章

総括

本博士論文では、高度な機能を発現する天然マイクロ／ナノマシンを特に電気化学的側面から模倣するアプローチによって、微小な人工自発駆動型モータを構築し、これへの高度な機能性の付与を試みた。有用な機能性を有する人工マイクロモータの構築にあたっては、モータの材料・燃料の生体毒性問題や、運動制御手法の確立等、克服すべき課題が多いが、

- ・マイクロモータを構成する材料や燃料物質の毒性の問題の解決
- ・対象物体の捕獲・運搬・脱離を自発的に行わせる機能の構築
- ・簡便な装置によるマイクロモータの運動方向制御手法の提案
- ・単純な並進運動以上の高度な運動挙動の実現課題解決

を行うことによって、新たな機能性の創出を行った。

第1章では、マイクロ／ナノマシン開発に向けた研究の端緒から現在の動向までを概説した。未だ発展途上にあるマイクロ／ナノモータ構築の現状を述べ、解決すべき課題を明らかにすることで本研究の背景について述べ、本研究の設定課題を提示した。

第2章では、低濃度のアルコールという穏和な燃料中で電気化学的反応を利用して駆動する亜鉛／白金接合型マイクロモータを構築し、磁力による運動方向制御を試みた。このモータは、スパッタリングにより形成された亜鉛層と白金層により半面ずつが被覆された直径5 μm の球状構造をとる。亜鉛／白金マイクロモータは、100 mM メタノールを含む水溶液中を駆動する。また、亜鉛層の下にニッケル層を設置すると、磁力を用いてマイクロモータの姿勢を制御できる。これを利用してマイクロモータの運動方向制御を行うことに成功した。

第3章では、同じく亜鉛／白金マイクロモータを用いることによって、細胞運搬を可能とするシステムを提案した。1-デカンチオールの単分子層を形成し白金表面を疎水性にしたZn/Ptモータは、疎水相互作用により大腸菌を捕獲することができ、それらを生きたままの状態に運搬することができた。さらに、亜鉛の強い還元力($< -0.7\text{ V vs. SHE}$)を利用した白金-硫黄結合部位の還元脱離機能の付与を試みた。亜鉛の酸化溶出反応とチオールの還元脱離反応が同時進行するようにモータ表面の混成電位を調整することによって、捕獲した大腸菌を脱離させることに成功した。

第4章では、微小電極上で発生させた局所的な交流電場を用いた、マイクロモータの運動方向制御システムを確立した。マイクロモータをバイオツールとして扱うにあたって、それ自身の運動(位置)を制御できる利点は大きい。そこで、微小流体デバイス内に生じさせた交流電場による運動方向・領域を制御するシステムを構築した。この微小流体デバイス中には、電極がライン状、あるいは格子状にパターンされている。ここに交流電圧を印加すると、電極近傍に交流電気浸透流が生じるとともに、金属からなるマイクロモータは正の誘電泳動力を受ける。これら流体流れと誘電泳動力により、モータは電極上にトラップされるが、依然として1次元方向に動く自由度を有するため、電極ラインに沿った自発的駆動力による運動を行う。このようなアプローチを用いて、1次元的控制、2次元的控制を行うことに成功した。

第5章では、マイクロモータのさらなる高機能化を目指し、複数のマイクロモータの複合化手法の確立を試み、自己伸張や回転挙動を示す複合型マイクロモータの構築を行った。2本の剛直な白

金／金マイクロロッドを柔軟な有機材料のジョイントで接続することで、周囲の溶液環境に応じて回転運動等の高次な運動挙動を示す連結型マイクロモータの構築を試みた。ジョイントは複合高分子膜からなるチューブ状構造となっており、連結部の化学処理により、連結型マイクロモータの開き角が制御される。白金／金－金／白金連結型マイクロモータについては、燃料溶液中で構造が「開く」運動が観察された。また、白金／金－白金／金連結型マイクロモータについては、燃料となる1.0 M 過酸化水素溶液中で回転運動を示した。さらに、この回転運動の軌跡の半径は開き角に依存して変化することが確認された。

このような、様々な機能性を有するマイクロモータの構築をさらに進めることによって、微小物体の精密操作等を行う高機能微小デバイスの開発のための要素技術が発展することが期待される。しかしながら、亜鉛／白金マイクロモータを始めとするマイクロモータの駆動原理について、未だ不明瞭な点が多いのが現状である。ミクロレベルでの物質移動の様子や、その物質移動がいかにして運動を引き起こすのかという点が今後の研究において明らかになることが期待される。これが明らかになることで、マイクロスケールにおける物理的挙動に関する理解が深まり、今後、さらなるマイクロモータの高機能化が試みられるとともに、このような高機能微小デバイスの有用性が実証されていくことを期待するものである。

謝辞

本研究を進めるに当たり、多くの方々に御協力・御支援を頂きました。研究室生活や博士論文執筆を通して非常に多くのことを学ぶ機会に恵まれたことは、感謝に堪えません。

指導教員の筑波大学数理物質系 鈴木博章 教授におかれましては、研究方針から大学生活全般において、6年にわたり懇切丁寧なご指導を頂きました。特に数多くの海外経験のチャンスを頂き、非常に有意義かつ密度の高い研究生活を送ることができました。篤く御礼申し上げます。

筑波大学数理物質系 横川雅俊 助教、Edwin Thomas Carlen 准教授、横浜国立大学 福田淳二 准教授におかれましては、研究遂行に関することのみならず研究室生活全般において多くの助言を頂きました。深く感謝致します。

筑波大学数理物質系 山部紀久夫 教授、佐野伸行 教授、小林正美 准教授、山本洋平 准教授におかれましては、御多忙の中、本博士論文の審査をお引き受け頂き、ご助言、ご指導を賜りました。心より御礼申し上げます。

本研究の遂行に当たっては、「つくばナノテク拠点産学独連携人材育成プログラム」のオーナーズプログラムの多大な御支援を頂きました。特に、連携コーディネータの堀池靖浩 先生、北島正弘 先生、山田啓作 先生におかれましては、産業技術総合研究所 山口智彦 首席研究員、青柳将 研究員をはじめ、諸先生方とのディスカッションの場を設けて頂きました。折に触れ大変有益な助言、提案を賜りました諸先生方に篤く御礼申し上げます。

加えて同プログラムの御支援の下、フランス原子力庁の電子・情報技術研究所 (CEA-Leti) に滞在し、共同研究を実施する機会にも恵まれました。本博士論文第4章関連の実験は、CEA-Leti 所属の David Peyrade 博士、Thibault Honegger 博士、Kevin Berton 技術員と共同で実施されたものです。3氏におかれましては実験及び成果の取り纏めのみならず、研究員としての姿勢や考え方についても御指導頂きました。心より御礼申し上げます。

有意義な研究生活を共にしました鈴木・横川研究室の先輩・後輩及び在学生の皆様我心より御礼申し上げます。特に、折に触れサジェスションを下された佐々文洋さん (現 九州大学システム情報科学研究院助教)、研究室内マイクロ・ナノモータグループとしてアイデアを共有してきた伊達雄亮さん、渡部郁巴さん、横手生成さん、Md. Mohosin Rana さんには感謝致します。そして研究テーマは異なるものの、同期生として切磋琢磨し、支え合ってきた大久保喬平さんには感謝の言葉ありません。

本研究は日本学術振興会科研費 23656501、26-2405 の助成を受けたものです。日本学術振興会からは経済面においても多大なご支援を頂きました。心より御礼申し上げます。また、本研究の一部は、文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」事業の支援を受けて、独立行政法人産業技術総合研究所ナノプロセッシング施設、及び筑波大学微細加工プラットフォームにおいて実施されました。

最後に、私の9年間にわたる筑波大学での学生生活を支え、また最後まで研究に専念できる環境を与えてくれた両親はじめ家族への心からの敬意と感謝を表し、謝辞と致します。

2017年2月 吉積義隆

業績一覧

公表論文

(国際誌)

- Kyohei Okubo, Yoshitaka Yoshizumi, Kiyoshi Asakawa, Hiroaki Suzuki, Masatoshi Yokokawa, On-Chip Processing of Droplets for Surface Plasmon Resonance Analysis, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **190**, pp. 975-981, 2014.
- Yoshitaka Yoshizumi, Thibault Honegger, Kevin Berton, Hiroaki Suzuki, David Peyrade, Trajectory Control of Self-Propelled Micromotors Using AC Electrokinetics, *Small*, **11**, pp. 5630-5635, 2015. **【Selected as frontispiece】**
- Yoshitaka Yoshizumi, Kyohei Okubo, Masatoshi Yokokawa, Hiroaki Suzuki, Programmed Transport and Release of Cells by Self-Propelled Micromotors, *Langmuir*, **32**, pp. 9381-9388, 2016.

(国際会議 Proceedings paper)

- Yoshitaka Yoshizumi, Yusuke Date, Kyohei Ohkubo, Masatoshi Yokokawa, Hiroaki Suzuki, Bimetallic Micromotor Autonomously Movable in Biofuels, 2013 IEEE 26th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), Taipei, Taiwan, pp. 540-543, 2013.
- Yoshitaka Yoshizumi, Masatoshi Yokokawa, Hiroaki Suzuki, Self-Deformable Micro/Nanomotors with Organic-Inorganic Hybrid Structures, 2016 IEEE 11th Annual International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS), Sendai, Japan, pp. 275-278, 2016.

(国内誌)

- 吉積義隆、伊達雄亮、大久保喬平、横川雅俊、鈴木博章、マイクロモータを用いた細胞分離システムの構築、化学とマイクロ・ナノシステム学会会誌、13、pp. 35-36、2014年
- 渡邊恭拓、佐々文洋、吉積義隆、鈴木博章、オンチップ化学センシングのためのマイクロフルイディックデバイスに関するレビュー、電気学会論文誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌)、136、pp. 244-249、2016年
- 田邊皓司、吉積義隆、土谷信之介、薄葉亮、鈴木博章、細胞機能および生体試料の評価を目的とした電気化学マイクロデバイスに関するレビュー、電気学会論文誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌)、136、pp. 250-255、2016年

国際会議

(口頭発表)

- Yoshitaka Yoshizumi, Hiroaki Suzuki, Self-Powered Micromotors with Tethered Hybrid Structures for Sophisticated Mechanical Motion, EMN Meeting on Bioenergy, Invited talk, Phuket, Thailand (April 4-7 2016) **【招待講演】**
- Yoshitaka Yoshizumi, Masatoshi Yokokawa, Hiroaki Suzuki, Self-Deformable Micro/Nanomotors with Organic-Inorganic Hybrid Structures, The 11th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered & Molecular Systems, 1132, Matsushima, Japan (April 17-20 2016)

(ポスター発表)

- Yoshitaka Yoshizumi, Yusuke Date, Kyohei Ohkubo, Masatoshi Yokokawa, Hiroaki Suzuki, Bimetallic Micromotor Autonomously Movable in Biofuels, The 26th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 2013), 070-Tu, Taipei, Taiwan (January 20-24 2013)
- Yoshitaka Yoshizumi, Masatoshi Yokokawa, Hiroaki Suzuki, Development of Functional Micromotors That Move by Direct Conversion of Chemical Energy, 2013 Tsukuba Nanotechnology Symposium (TNS' 13),

24, Tsukuba, Japan (July 26-27 2013) **【Poster Award】**

- Kyohei Okubo, Yoshitaka Yoshizumi, Kiyoshi Asakawa, Hiroaki Suzuki, Masatoshi Yokokawa, On-Chip Processing of Droplets for Surface Plasmon Resonance Analysis, The 3rd German-Japan Nano-Workshop, Tsukuba, Japan (September 3 2013)
- Yoshitaka Yoshizumi, Masatoshi Yokokawa, Hiroaki Suzuki, Development of Functional Micromotors Actuated by Electrochemical Reactions, 2014 Tsukuba Nanotechnology Symposium (TNS' 14), 15, Tsukuba, Japan (July 25-26 2014) **【Poster Award】**
- Yoshitaka Yoshizumi, Masatoshi Yokokawa, Hiroaki Suzuki, Self-Deformable Micromotors Actuated by Electrochemical Reactions, Interdisciplinary Workshop on Science and Patents (IWP) 2015, IWP88, Tsukuba, Japan (September 4 2015)
- Yoshitaka Yoshizumi, Masatoshi Yokokawa, Hiroaki Suzuki, Self-Stretchable Micromotors Powered by Electrochemical Reactions, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM), BIOL 1125, Honolulu, Hawaii, USA (December 15-20 2015)
- Yoshitaka Yoshizumi, Masatoshi Yokokawa, Hiroaki Suzuki, Self-Deformable Micromotors with Organic-Inorganic Hybrid Structures, 2016 MRS Spring Meeting & Exhibit, #SM2.8.07, Phoenix, Arizona, USA (March 28-April 1 2016) **【Best Poster Award Nominee】**

国内学会

(口頭発表)

- 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、1030、北九州国際会議場および西日本総合展示場、2012 年 10 月 22 日～24 日
- 大久保喬平、吉積義隆、横川雅俊、浅川潔、鈴木博章、表面プラズモン共鳴センサと結合したプラグ型分析デバイス、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、1031、北九州国際会議場および西日本総合展示場、2012 年 10 月 22 日～24 日
- 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、1K11、東北大学川内キャンパス、2013 年 3 月 29 日～31 日
- 大久保喬平、吉積義隆、横川雅俊、浅川潔、鈴木博章、微小液体プラグ送液機構を備えた表面プラズモン共鳴分析デバイス、電気化学会創立 80 周年記念大会、3I24、東北大学川内キャンパス、2013 年 3 月 29 日～31 日
- 伊達雄亮、吉積義隆、大久保喬平、横川雅俊、鈴木博章、半球状ナノ構造を有するバブル型ナノモータとバイオセンシング、2013 年電気化学秋季大会、2B03、東京工業大学大岡山キャンパス、2013 年 9 月 27 日～28 日
- 伊達雄亮、吉積義隆、大久保喬平、横川雅俊、鈴木博章、ナノロボットを利用したバイオセンシングシステムの構築、第 30 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、5AM2-B-4、仙台国際センター、2013 年 11 月 5 日～7 日
- 伊達雄亮、吉積義隆、大久保喬平、横川雅俊、鈴木博章、ナノロボットを利用したオンチップ DNA センシング、第 31 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、20pm1-A3、くまもと県民体育館、2014 年 10 月 20 日～22 日
- 吉積義隆、伊達雄亮、横川雅俊、鈴木博章、細胞輸送・脱離機能を有するマイクロモータの構築、平成 27 年 電気学会全国大会、3-100、東京都市大学世田谷キャンパス、2015 年 3 月 24 日～26 日 **【優秀論文発表賞】**
- 吉積義隆、横川雅俊、鈴木博章、柔軟構造を有する自己伸張マイクロモータの構築、2015 年電

気化学秋季大会、1E28、埼玉工業大学、2015年9月11日～12日

- ・吉積義隆、横川雅俊、鈴木博章、有機／無機ハイブリッド構造を有する自己伸張型マイクロモータ、第32回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、28pm3-C-7、新潟市、2015年10月28日～30日
- ・吉積義隆、横川雅俊、鈴木博章、高次な運動挙動発現を目指した柔軟構造を有するマイクロモータの構築、平成28年電気学会全国大会、3-107、東北大学川内北キャンパス、2016年3月16日～18日
- ・渡部郁巴、吉積義隆、横川雅俊、鈴木博章、光エネルギーにより駆動するリン酸銀／金マイクロモータ、第33回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、25pm3-C-4、平戸市、2016年10月24日～26日

(ポスター発表)

- ・吉積義隆、伊達雄亮、大久保喬平、横川雅俊、鈴木博章、マイクロモータを用いた細胞分離システムの構築、化学とマイクロ・ナノシステム学会第28回研究会、3P09、イーグレ姫路 あいめつせホール、2013年12月5日～6日 **【優秀ポスター賞】**
- ・吉積義隆、化学的エネルギーの直接変換により運動するマイクロモータの構築、第8回つくばナノテク拠点シンポジウム、#16、東京国際フォーラムガラス棟、2014年3月6日
- ・鈴木駿介、吉積義隆、横川雅俊、鈴木博章、金ナノアンテナ構造の電場増強による蛍光増強効果、化学とマイクロ・ナノシステム学会第30回研究会、2P31、北海道大学、2014年10月2日～3日
- ・吉積義隆、化学的エネルギーにより自発駆動する機能性マイクロモータの構築、第10回つくばナノテク拠点シンポジウム、筑波大学、2015年3月6日

付録

A.1 第2章関連

マイクロモータの運動寿命の概算

亜鉛の酸化溶出の反応式 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ と式 $T = 2N_{Zn}/n_e$ より、運動寿命 T の概算を行った。ここで、 N_{Zn} と n_e はそれぞれ Zn/Pt マイクロモータの亜鉛原子のモル数と単位時間あたりに反応に寄与する電子の数を表す。マイクロモータの半径 (2.5 μm)、亜鉛層の厚さ (300 nm)、亜鉛の密度 (7.14 g/cm^3) と原子量 (65.4) から、 N_{Zn} は 5.1×10^{-13} mol と計算される。Figure 2B において示された電流密度 ($\sim 1 \times 10^{-6}$ A/cm^2)、亜鉛層の面積 ($2\pi(2.5 \times 10^{-4})^2$ cm^2)、ファラデー定数 (9.65×10^4 C/mol) から、 n_e は 1.6×10^{-18} mol/s と計算される。以上から、 $T = 6.4 \times 10^5$ s or ~ 180 h となる。

マイクロモータの慣性運動の緩和時間

緩和時間 τ は、粘度 η の液体中での初期速度 v_0 を有する半径 a 、質量 m の球形粒子の運動方程式 $m(d^2x/dt^2) = -6\pi\eta a (dx/dt)$ から求められる。この運動方程式を解くことにより、緩和時間は $\tau = 2a^2\rho/(9\eta)$ 、慣性運動による粒子の移動距離は $L = \tau v_0 (1 - 1/e)$ と表される。緩和時間を計算すると、 $L = 3.7 \times 10^{-12}$ m となる。ここで、 $v_0 = 1.0$ $\mu\text{m/s}$ 、 $a = 2.5$ μm 、 $m = 2.5 \times 10^{-13}$ kg、純水の粘度 $\eta = 0.89 \times 10^{-3}$ Pa s、ポリスチレンの密度 (1.05 g/cm^3)、白金の密度 (21.5 g/cm^3)、金の密度 (19.3 g/cm^3)、ニッケルの密度 8.90 g/cm^3 、亜鉛の密度 (7.14 g/cm^3)、白金層の厚さ (50 nm)、金層の厚さ (50 nm)、ニッケル層の厚さ (50 nm)、亜鉛層の厚さ (300 nm) を用いた。

回転拡散運動が有意となる時間スケール

25°C におけるボルツマン定数と絶対温度の積 $k_B T = 4.11 \times 10^{-21}$ J、マイクロモータの半径 $a = 2.5$ μm 、純水の粘度 $\eta = 0.89 \times 10^{-3}$ Pa s を用いた。

A.2 第5章関連

Pt/Au マイクロモータの推進力

ロッド型マイクロモータの長さ $L = 2$ μm 、半径 $a = 0.1$ μm 、純水の粘度 $\eta = 0.89 \times 10^{-3}$ Pa s、 $v = 10$ $\mu\text{m/s}$ を用いて計算を行った。ここで、 v は単体の Pt/Au マイクロモータの運動速度の実測値を採用している。式 5.1 に従って推進力 F_{prop} は ~ 0.045 pN と計算される。

屈曲した Pt/Au-Pt/Au マイクロモータの回転半径

本文中の仮定に従えば、Pt/Au-Pt/Au マイクロモータの回転半径 R は

$$R = r + \frac{L}{2} \tan \frac{\theta}{2} = \frac{L'}{\pi - \theta} + \frac{L}{2} \tan \frac{\theta}{2}$$

と表される。計算には $L = 2$ μm 、 $L' = 1$ μm 、 $0^\circ < \theta < 180^\circ$ を使用した。