13126

反応溶液中における触媒微粒子の自発運動系の構築 Self-Propelled Catalytic Particles with a Chemical Reaction

研究代表者 Research leader: 山本 大吾 Daigo YAMAMOTO

同志社大学大学院理工学研究科 助教

Department of Chemical Engineering and Materials Science,
Doshisha University, Assistant Professor

E-mail: dyamamoto@mail.doshisha.ac.jp

抄録

近年, 化学反応のエネルギーを使用して, 反応溶液中で自発的に運動を行う触媒型マイクロモーターの研究が盛んに行われている. ここで, 既存のほとんどの研究では, 燃料として過酸化水素の分解反応を用いているが, 過酸化水素の①高い皮膚刺激性, ②分解反応による気泡生成の二点が広範な応用への妨げとなっている. 本研究では, 過酸化水素の分解反応の代わりにアルコールやアルデヒドなどの有機燃料の酸化反応を利用することで, 新しい触媒型白金マイクロモーターの構築を行った. その結果, 従来の燃料には無い以下の特筆すべき性質を有することを見出した.

- 1) 多様な有機燃料に関して広い濃度領域で指向的運動を発現できる.
- 2) 反応生成物として気相・固相が発生しないグリーンなシステムである.
- 3) 従来の燃料とは運動方向が逆である.

これらの性質は, マイクロデバイスの動力源やドラッグデリバリーシステムなど広範な応用を強く期待させるものである.

ABSTRACT

Most catalytic micro/nanomotors that have been developed until now use hydrogen peroxide as fuel. The fuel is difficult to apply because they can cause skin irritation and often form disruptive bubbles. In this paper, we demonstrate a novel catalytic Pt micromotor that does not produce bubbles and is driven by the oxidation of stable and safe primary alcohols and aldehydes. We confirmed that primary alcohols and aldehydes are oxidized to aldehydes and carboxylic acids, respectively, using dissolved oxygen on the Pt surface. This use of organic oxidation mirrors living systems, and lends this new motor essentially the same characteristics, including decreased motility in low oxygen environments and the direct isothermal conversion of chemical energy into mechanical energy. In addition, the exerting power of the produced micromotor is roughly the same as that of a bacterium. These motors work even at fuel concentrations as low as 0.2 vol%, which is roughly equivalent to blood alcohol concentrations resulting from moderate drinking. Interestingly, motile direction is reversed by replacing the reducing fuels with oxidizers like hydrogen peroxide. Therefore, these micromotors not only provide a novel system in nanotechnology, but also help to further reveal the underlining mechanisms of the motion of smaller organisms.

研究背景と目的

生体系では、等温条件下、高効率で化学エネルギーをマクロな運動エネルギーに転換している。一方、人類がこれまでに開発してきた、ガソリンエンジンなどの運動機関では、化学エネルギーを一度熱エネルギーに転換し、そこで生じた温度差を利用して、マクロな仕事を取り出している。このために、等温系ではエネルギー変換効率は限りなくゼロに近づく（熱力学第二法則）。等温系で、化学エネルギーから仕事を取り出す仕組みとしては、電池でモーターを動かす系があるが、これは、生体系のようなウエットな条件では、全く働かなくなる。すなわち、生体内で日常的に行っているようなウエットな環境での等温系でのエネルギー変換は、人類にとっては未解明の課題であり、そのため技術としての有効利用も実現していない。例えば、体内に遍在しているたん白質の一種であるキネシンは生命活動に必要な物質を内包して、細胞内に張り巡らされた微小管をレールのように用いて目的の場所へ安全に輸送している^{[1],[2]}。これは、化学反応によって得られたエネルギーを効率よく一方向運動へと変換できるシステムが構築されているためであるが、能動的に運動を行うことで、明らかに拡散などの受動的輸送よりも高効率に目的を遂行できている。このキネシンのようなエネルギー変換システムを搭載した微小物質は微小モーターと呼ばれており、外部のポテンシャル場の勾配に沿って運動する受動的移動よりも遥かに複雑な運動を実現でき、従来の受動輸送に基づく人工的システムでは達成困難な反応や移動現象の実現に寄与している。筆者らは、このような微小モーターを工学的に実現し応用できれば化学システムの設計の考え方に質的な転換がもたらされると考える。

近年、このような生体内に遍在する微小モーターを、人工系で作製しようという研究が行われている。先駆けは Paxton らによって考案された白金/金複合ナノロッドである^{[3],[4]}。白金と金の複合ロッドを過酸化水素水中に浸漬す

ることで、過酸化水素の分解反応（ $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ）によって自発運動が発生することが報告されている。Paxton らの考案した複合ロッドを皮切りに多数の触媒型微小モーターがここ十年で開発されてきたが、燃料として過酸化水素の分解反応を用いているものがほとんどである。興味深いことに、同じ過酸化水素を燃料としたシステムであっても、組成に非対称性を持たせた微小モーターは、触媒活性を示す白金と不活性元素の複合粒子の組み合わせ・形状によって、運動方向・速度が異なっており、様々な運動メカニズムがこれまでに提案されている。既存の研究では、過酸化水素を用いて微小モーターを緻密に設計することで運動のパフォーマンスを向上させるという研究が多く、メカニズムこそ諸説提案されているが、同一の反応経路から運動を生み出しているという点で質的な違いはない^[5]。それ以外の燃料としては、ヒドラジン^{[6]-[8]}が使用されている例はあるものの、過酸化水素に代わる燃料を用いた微小モーターの研究はほとんどなされていない。過酸化水素やヒドラジンを燃料として使用するデメリットとして、1. 構造の不安定性、2. 生体組織への刺激性、3. 分解反応による気泡生成の三点が挙げられるが、これがナノバイオテクノロジーやマイクロフルイディクスなどの広範な応用への妨げになると考えられる。過酸化水素やヒドラジンの分解反応のエンタルピー変化は数百 kJ と非常に大きく、このエネルギーの一部を運動エネルギーに変換している訳であるが、大きい反応エネルギーを生み出す反応を用いれば、異なる燃料でも指向的な運動を発生させることができるかも知れない。このようなアイデアのもと、本研究では、有機物の酸化反応に注目し、有機物を含む水溶液中での白金触媒粒子の運動を観察した。ここで、筆者らのシステムは、ありふれた反応溶液に市販の白金触媒粒子を加えて観察するという、研究室レベルで簡単に再現可能なものであることを強調したい^{[5],[9]}。

研究 方 法

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

研 究 成 果

有機物を含む水溶液中の白金触媒粒子の運動

図1に有機物を含む水溶液中の白金粒子の凝集体の運動を示す。過酸化水素水中と同様に凝集体は形状に応じて様々な指向的運動を行った。粒子の運動性については、第一級アルコール（エタノール、メタノール、1-プロパノール、エチレングリコール）およびアルデヒド（アセトアルデヒド）は1 vol% 中で運動が発現し、第二級アルコールである2-プロパノールでは高濃度（ ≥ 10 vol%）でのみ指向的運動を示した。また、第三級アルコール（*tert*-ブチルアルコール）を用いた場合には指向的な運動は見られず、水中と同じく単純なブラウン運動を示した。これらの燃料は、生成物として気体や固体を含まず、閉鎖空間でも10時間以上運動が持続した。また、人類にとって無害かつ安定なエタノールを例にとると、0.03–95 vol% と実に広範囲の濃度領域で指向的な運動が発現することを確認している。この最低濃度の値は飲酒時の血中アルコール濃度程度であり、生体内への微小モーターの適用を強く印象付けるものである。例えば、現在、人体への埋め込み型のペースメーカーでは定期的に電池を交換する必要があるが、患者の身体的な負担となっている。技術革新が進み、動力源として有機物を燃料とする微小モーターを使用できるようになれば、普段と同じ食事を摂るだけで、人間の組織と同じように運動エネ

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

ルギーを自発的に取得し体内で駆動し続ける医療機器が開発されるかもしれない。

有機物酸化の反応経路を特定するために酵素法分析によって生成物を同定した。図2に、1 vol% のエタノール、およびアセトアルデヒドを含む白金粒子サスペンションにおいて、空気と接触しない状態で攪拌した時の反応後の生成物の濃度を測定した結果を示す。白金粒子の存在下でエタノールはアセトアルデヒドに、ア

図2 (a) エタノールおよび (b) アルデヒド (1 vol%) 水溶液中の反応生成物の定量分析結果.

セトアルデヒドは酢酸に酸化される反応が起きていることがわかった. 20°C における水の飽和溶解酸素濃度が $\sim 3 \times 10^{-4} \text{ M}$ であることを考慮すると, それぞれその濃度の約 2 倍にあたるアセトアルデヒドおよび酢酸が生成されていることがわかる. これより, 次の (i), (ii) が反応経路として推定される.

i) 1 vol% エタノール水溶液

ii) 1 vol% アセトアルデヒド水溶液

有機燃料の濃度が溶解酸素濃度のものより 1000 倍ほど高いため過剰酸化は行われない. 同様に, 第二級アルコールもアセトンに酸化される反応から運動エネルギーを取得していると考えられる. また, このような部分酸化は第三級アルコールでは起こらないため, 第三級アルコールを含む水溶液中では指向的な運動が発生しなかったことも理解できる. 大局的に見れば, 溶解酸素を用いた有機物の酸化は水棲の微生物が生命活動を維持するために行っているもので

あり, 非常に生物模倣的な運動機構を示しているといえる. また, バクテリアの仕事率が $\sim 10^{-17} \text{ W}$ であるのに対し白金粒子の凝集体は $\sim 10^{-18} \text{ W}$ と近いオーダーを持っており, とともに溶解酸素が少ない環境で運動能力が低下することも類似している. 以上のことから, 医療やマイクロデバイスへの応用のほか生物運動のモデルとしても有用であると考えられる.

白金触媒粒子の運動メカニズム

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

このことから, 白金粒子の運動メカニズムを考察する. まず, 過酸化水素の分解反応, および有機物の酸化反応に共通する化学種に着目すると, 前者は酸素分子を生成する反応, 後者は酸素分子を消費する反応となっている. そのため, 凝集体周りの酸素分子の濃度勾配は両者の燃料で反対になる. ここで, 仮想的に図4のようなブーメラン型の凝集体周りにできる酸素分

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

子の濃度勾配を考えよう。過酸化水素が燃料の場合、凝集体の凸部と凹部で酸素分子の拡散速度に差が出る。すなわち、三次元方向に拡がりを持つ凸部では酸素分子は拡散しやすく、負の曲率を持つ凹部では拡散しにくく蓄積される。その結果、凝集体の左右で酸素分子の濃度勾配の対称性が破られる。本運動が酸素分子の自己拡散泳動によって誘起されると考えると、酸素

分子と白金の相互作用エネルギーが他の化学種のものより大きければ凝集体は凸部側に進行することになる。一方、有機燃料の場合も同様に考えれば、今度は、凸部と凹部で酸素分子の供給速度に違いが現れ、凹部周辺の方が、酸素分子が欠乏した状態になる。そして、この場合には凝集体は凹部側に運動することになる。

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

図4 白金粒子凝集体の運動メカニズム。

参考文献

- [1] Y. Kanai, N. Dohmae & N. Hirokawa, Kinesin transports RNA: Isolation and characterization of an RNA-transporting granule, *Neuron*, **43**, 513–525 (2004).
- [2] R. D. Vale *et al.*, Direct observation of single kinesin molecules moving along microtubules, *Nature*, **380**, 451–453 (1996).
- [3] W. F. Paxton *et al.*, Catalytically induced electrokinetics for motors and micropumps, *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 14881–4888 (2006).
- [4] W. F. Paxton *et al.*, Catalytic nanomotors: Autonomous movement of striped nanorods, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13424–13431 (2004).
- [5] D. Yamamoto & A. Shioi, Self-Propelled Nano/Micromotors with a Chemical Reaction: Underlying Physics and Strategies of Motion Control, *KONA Powder and Particle Journal*, **32**, 2–22 (2015).
- [6] R. Laocharoensuk, J. Burdick & J. Wang, Carbon-Nanotube-Induced Acceleration of Catalytic Nanomotors, *ACS Nano*, **2**, 1069–1075 (2008).
- [7] W. Gao *et al.*, Polymer-based tubular microbots: role of composition and preparation, *Nanoscale*, **4**, 2447–2453 (2012).
- [8] W. Gao, A. Pei, R. Dong & J. Wang, Catalytic Iridium-Based Janus Micromotors Powered by Ultralow Levels of Chemical Fuels, *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 2276–2279 (2014).
- [9] D. Yamamoto, A. Mukai, N. Okita, K. Yoshikawa & A. Shioi, Catalytic micromotor generating self-propelled regular motion through random fluctuation, *Journal of Chemical Physics*, **139**, 034705 (2013).

外部発表成果

論文発表

- 1. D. Yamamoto & A. Shioi, Self-Propelled Nano/Micromotors with a Chemical Reaction: Underlying Physics and Strategies of Motion Control, *KONA Powder and Particle Journal*, **32**, 2–22 (2015).
- 2. D. Yamamoto *et al.*, Micromotors working in water through artificial aerobic metabolism, *Nanoscale*, **7**, 13186–13190 (2015).

口頭・ポスター発表

- 1. アルコールを燃料とした触媒型マイクロモーターの開発, 日本化学会第 95 春季年会 (2015 年 3 月).
- 2. 有機燃料によって駆動する等温化学マイクロモーター: 規則的運動の創発, 第 66 回コロイドおよび界面化学討論会 (2015 年 9 月).
- 3. 有機物を燃料とする白金触媒化学モーターの自発運動とその運動制御, 化学工学会第 47 回秋季大会 (2015 年 9 月).