

過酸化水素とグルコースを燃料として動くマイクロマシンの開発

神奈川大学 化学生命学部応用化学科
工学研究科工学専攻応用化学領域
松本 太

1. 緒言

近年、マイクロ・ナノメートルスケールもしくはそれに近いスケールの部品で構成されるマイクロ・ナノマシンが注目を集めている。この研究分野は、薬物送達システム、アクチュエータ、マイクロ・ナノロボットなど、日常生活のさまざまな場面で有用なツールとして応用できる可能性を秘めているからである¹⁻³⁾。その中でも、継続的にエネルギーを消費することで自立的に移動したり作業したりできるマイクロ・ナノロボットの製作においては、エネルギー源は何か、また、マイクロ・ナノマシンにエネルギーを継続的に供給するにはどうすればよいかという問題が依然として残っている。我々の知る限りでは、白金触媒による過酸化水素の分解 ($2\text{H}_2\text{O}_2(l) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$) によって生成される酸素 (O_2) の泡の衝撃でプレートが動くシステムを Ismagilov が初めて報告した⁴⁾。彼の研究の後、多くの研究やアイデアが報告されている⁵⁻⁷⁾。例えば、Wang らは、二分節ナノワイヤを備えた二金属触媒ナノモーターの自己推進のための「自己電気泳動」(バイポーラー電気化学)メカニズムという最も受け入れられているアイデアを提案し、ナノワイヤを囲む電気二重層内で金属端から他の金属端へのプロトンの移動を物体の移動のための推進力として誘発している⁸⁾。Ozin のグループは、Ismagilov の研究と同様に、 O_2 泡の衝撃に基づいて動作する触媒円錐管マイクロジェットエンジン (バブル駆動メカニズム)⁹⁾ を作製している。Wang は、さらにエッチングされた銀ワイヤをテンプレートに白金と金を順次堆積し、テンプレートを溶解することに基づいて移動する触媒円錐管マイクロジェット エンジン (中空型ボディ) を作製している⁵⁾。

本研究では、開発した機械やモータの未解決の問題である移動速度、材料として使用されている

金属の毒性、マイクロマシンが移動または動作するためのエネルギー源

(開発したマイクロマシンのほとんどは、機械を浸漬する試験溶液に H_2O_2 を溶解させることで移動できる) について、人体へのマイクロマシンの適用を考慮し、Fig. 1 に示すような 4 種類のマイクロマシンを作製した。金/白金 (Au/Pt, 外壁: Au, 内壁: Pt) 金属型マイクロマシン (Fig. 1-(a)) の作製と動作は、Wang⁵⁾ によって報告されている。私たちが、Au/Pt 金属型マイクロマシンを作製し、独自に作製した他の 3 つのマイクロマシンの移動速度と比較することを試みた。Au/Pt 金属型マイクロマシンは、Pt および Au 金属表面での H_2O_2 の電気化学反応によって動作する。つまり、 H_2O_2 は Au 金属表面で H_2O に還元されるが、その一方で Pt 上では、Pt 金属表面での H_2O_2 の酸化によってマイクロマシンの駆動力の役割を果たす O_2 バブルが継続的に生成される。2 番目のタイプ (Fig. 1-(b)) の Pt/Au/チオール/カタラーゼでは、Au/Pt 金属タイプ (a) と同様に、マイクロマシンの中空本体内の Au 内壁に固定されたカタラーゼ分子上の H_2O_2 の酸化によって O_2 バブルが継続的に生成され、マイクロマシンを動かすことができる。Au 表面に吸着したチオール化合物と吸着したチオール化合物と反応するグルタルアルデヒドリンカーが、内壁の Au 表面にカタラ

る金属の毒性、マイクロマシンが移動または動作するためのエネルギー源 (開発したマイクロマシンのほとんどは、機械を浸漬する試験溶液に H_2O_2 を溶解させることで移動できる) について、人体へのマイクロマシンの適用を考慮し、Fig. 1 に示すような 4 種類のマイクロマシンを作製した。金/白金 (Au/Pt, 外壁: Au, 内壁: Pt) 金属型マイクロマシン (Fig. 1-(a)) の作製と動作は、Wang⁵⁾ によって報告されている。私たちが、Au/Pt 金属型マイクロマシンを作製し、独自に作製した他の 3 つのマイクロマシンの移動速度と比較することを試みた。Au/Pt 金属型マイクロマシンは、Pt および Au 金属表面での H_2O_2 の電気化学反応によって動作する。つまり、 H_2O_2 は Au 金属表面で H_2O に還元されるが、その一方で Pt 上では、Pt 金属表面での H_2O_2 の酸化によってマイクロマシンの駆動力の役割を果たす O_2 バブルが継続的に生成される。2 番目のタイプ (Fig. 1-(b)) の Pt/Au/チオール/カタラーゼでは、Au/Pt 金属タイプ (a) と同様に、マイクロマシンの中空本体内の Au 内壁に固定されたカタラーゼ分子上の H_2O_2 の酸化によって O_2 バブルが継続的に生成され、マイクロマシンを動かすことができる。Au 表面に吸着したチオール化合物と吸着したチオール化合物と反応するグルタルアルデヒドリンカーが、内壁の Au 表面にカタラ

る金属の毒性、マイクロマシンが移動または動作するためのエネルギー源 (開発したマイクロマシンのほとんどは、機械を浸漬する試験溶液に H_2O_2 を溶解させることで移動できる) について、人体へのマイクロマシンの適用を考慮し、Fig. 1 に示すような 4 種類のマイクロマシンを作製した。金/白金 (Au/Pt, 外壁: Au, 内壁: Pt) 金属型マイクロマシン (Fig. 1-(a)) の作製と動作は、Wang⁵⁾ によって報告されている。私たちが、Au/Pt 金属型マイクロマシンを作製し、独自に作製した他の 3 つのマイクロマシンの移動速度と比較することを試みた。Au/Pt 金属型マイクロマシンは、Pt および Au 金属表面での H_2O_2 の電気化学反応によって動作する。つまり、 H_2O_2 は Au 金属表面で H_2O に還元されるが、その一方で Pt 上では、Pt 金属表面での H_2O_2 の酸化によってマイクロマシンの駆動力の役割を果たす O_2 バブルが継続的に生成される。2 番目のタイプ (Fig. 1-(b)) の Pt/Au/チオール/カタラーゼでは、Au/Pt 金属タイプ (a) と同様に、マイクロマシンの中空本体内の Au 内壁に固定されたカタラーゼ分子上の H_2O_2 の酸化によって O_2 バブルが継続的に生成され、マイクロマシンを動かすことができる。Au 表面に吸着したチオール化合物と吸着したチオール化合物と反応するグルタルアルデヒドリンカーが、内壁の Au 表面にカタラ

る金属の毒性、マイクロマシンが移動または動作するためのエネルギー源 (開発したマイクロマシンのほとんどは、機械を浸漬する試験溶液に H_2O_2 を溶解させることで移動できる) について、人体へのマイクロマシンの適用を考慮し、Fig. 1 に示すような 4 種類のマイクロマシンを作製した。金/白金 (Au/Pt, 外壁: Au, 内壁: Pt) 金属型マイクロマシン (Fig. 1-(a)) の作製と動作は、Wang⁵⁾ によって報告されている。私たちが、Au/Pt 金属型マイクロマシンを作製し、独自に作製した他の 3 つのマイクロマシンの移動速度と比較することを試みた。Au/Pt 金属型マイクロマシンは、Pt および Au 金属表面での H_2O_2 の電気化学反応によって動作する。つまり、 H_2O_2 は Au 金属表面で H_2O に還元されるが、その一方で Pt 上では、Pt 金属表面での H_2O_2 の酸化によってマイクロマシンの駆動力の役割を果たす O_2 バブルが継続的に生成される。2 番目のタイプ (Fig. 1-(b)) の Pt/Au/チオール/カタラーゼでは、Au/Pt 金属タイプ (a) と同様に、マイクロマシンの中空本体内の Au 内壁に固定されたカタラーゼ分子上の H_2O_2 の酸化によって O_2 バブルが継続的に生成され、マイクロマシンを動かすことができる。Au 表面に吸着したチオール化合物と吸着したチオール化合物と反応するグルタルアルデヒドリンカーが、内壁の Au 表面にカタラ

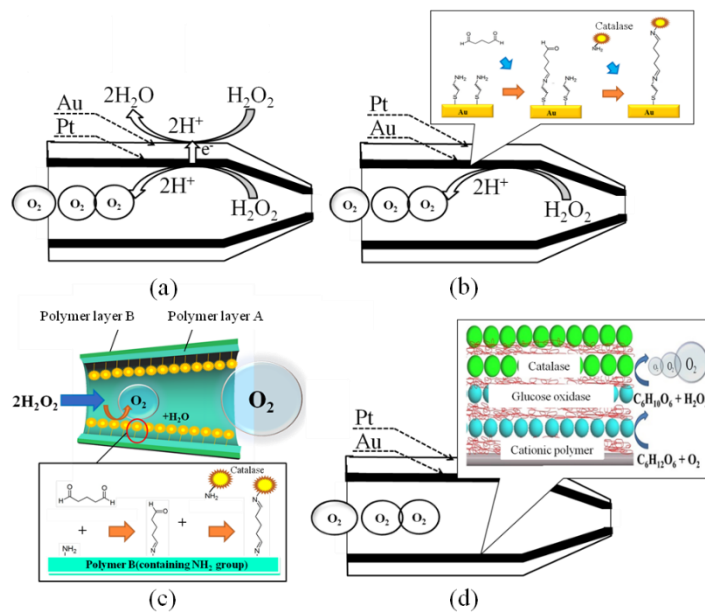
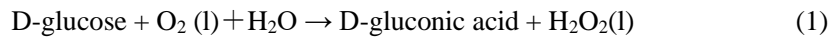


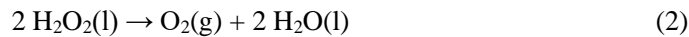
Fig. 1 Schematic depictions of four-type of micro-machines fabricated in this study. (a) Au/Pt metal type, (b) Pt/Au/thiol/catalase type, (c) Polymer/catalase type, (d) Au/Pt/cationic polymer/GOx/catalase type.

ーゼ分子を固定する。次のタイプ (Fig. 1-(c)) では、中空体の軽量化による移動速度の向上とナノメートルおよびマイクロメートルサイズの Au および Pt 金属が人体に有毒であることを考慮して、ポリマー中空体設計が検討された。ポリマー中空体の壁は 2 種類のポリマー層で構成されている。内壁はアミノ基を持つ化合物を含むフォトレジストポリマー層 A で、外壁のポリマー層 B はフォトレジストポリマーのみで構成されている。ポリマー層 A に存在するアミノ基は、グルタルアルデヒドリンカーを使用してポリマー中空体の内壁表面にカタラーゼを固定するために使用された。Au/Pt/カチオンポリマー/グルコースオキシダーゼ (GOx)/カタラーゼ型マイクロマシン (Fig. 1-(d)) は、グルコースを燃料としてグルコース溶液中を移動し、次の一連の反応 (式 1 および 2) により、試験溶液中のグルコースからの酸化還元反応によってマイクロマシンの移動用の O₂ バブルを形成する。

GOx



Catalase



我々は、レイヤーバイレイヤー (LbL) 法を用いて、マイクロマシンの内壁に大量の GOx とカタラーゼ分子を固定した。LbL アセンブリは、静電相互作用または非静電相互作用を介して表面上に相補的な多価分子を順次吸着することから構成される¹⁰⁾。Au/Pt/カチオンポリマー/GOx/カタラーゼ型マイクロマシンでは、カチオンポリマーと酵素分子 (GOx またはカタラーゼ) 間の静電相互作用に基づいて、Fig. 1-(d) に示すように、カチオンポリマー層と酵素層の交互多層が Au 内壁に積み重ねられた。本研究の目的は、さまざまなタイプのマイクロマシンを構築するための材料の選択、マイクロマシンを構築する際の化学物質の濃度と反応時間の観点からの準備条件の最適化、および 4 種類のマイクロマシン間の移動速度と移動するマイクロマシンによって追跡される経路の比較である。さらに、グルコースを燃料としてヒトの血液中を移動するマイクロマシンとして設計された Au/Pt/カチオンポリマー/GOx/カタラーゼ型マイクロマシンの移動性能を本論文で初めて示す。

2. 実験

2.1 マイクロマシンの形状の準備

銀 (Ag) ワイヤ (直径 0.5 mm、Nilaco) を 25 wt% 硝酸水溶液に 5 秒間浸し、その後、硝酸溶液から引き上げた。浸漬と引き上げのプロセスは、Ag ワイヤの酸エッチングによって Ag ワイヤの先端が鋭く尖るまで繰り返された。Pt および Au 電着浴 (Pt の析出には PTP-6、Au の析出には Eco-gold、日新化成株式会社、日本) を使用して、エッチングされた Ag ワイヤに Pt、次に Au (または Au、次に Pt) を電析した。Ag ワイヤへの Pt および Au の電着では、0.5 Adm⁻² の定電流密度を用いた。Pt と Au (または Au の後に Pt) を析出した後、析出した Au/Pt/Ag ワイヤを顕微鏡で観察しながらカッターで 500 μm の長さに切断しました。500 μm の長さの Au/Pt/Ag ワイヤを再び

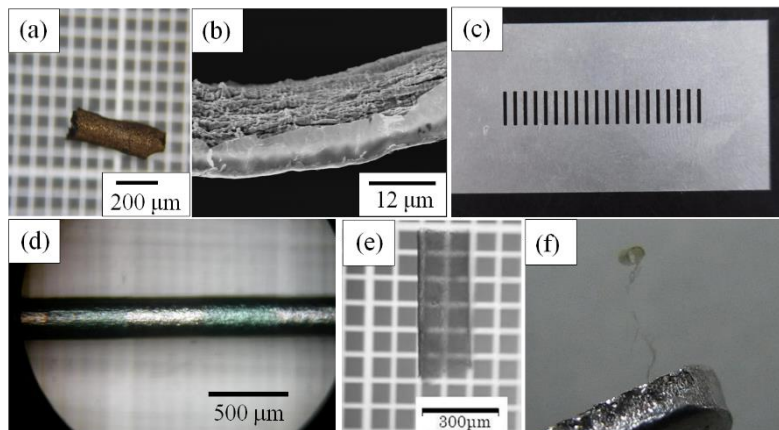


Fig. 2 Photographs of micro-machine: (a, b) Pt/Au/thiol/catalase type and (e, f) Polymer/catalase type. (b, f): cross-sectional image of Pt/Au/thiol/catalase type micro-machine. (c) the metal mask having 500 μm gaps to prepare thin resist layer (length: 500 μm) on the Ag wire. (d) a photograph of a Ag wire on which thin resist layers are formed with 500 μm length.

25 wt% 硝酸水溶液に 1 日間浸漬し、Ag コアを溶解した。最終

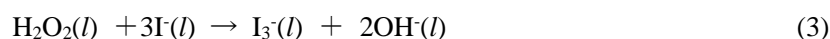
的に、内壁が Pt、外壁が Au（またはその逆）の中空体が得られた (Fig. 2-(a)および(b))。Fig. 2-(b)からわかるように、中空体の内壁には Pt ブラック、外壁には Au 層がそれぞれ析出されている。カタラーゼ固定中空体の場合、Au 表面に自発的に吸着するチオール化合物を使用してカタラーゼ分子を固定するために、内壁として Au 層が形成される。ポリマー材料で中空体を作製するために、まずエッチングされた Ag ワイヤーを、1,10-ジアミノデカン(1 wt%、和光純薬)を含むフォトレジスト(FPPR-200、富士化学工業株式会社、日本) 溶液に浸し、空気乾燥させてアミノ基を含むポリマー層 A を形成した。次のステップでは、ポリマー層でコーティングされた A ワイヤーを1,10-ジアミノデカンを含まないフォトレジスト溶液に浸し、ポリマー層 A の上にポリマー層 B を形成し、空気乾燥させた。各ステップでは、フォトレジスト層を低温で焼成して残留溶媒を蒸発させた。フォトレジスト層でコーティングされた Ag ワイヤーを、金属マスクを通して紫外線にさらした (Fig. 2-(c))。露光されたレジスト部分はリンス溶剤 (FPPR-D、富士化学工業株式会社製) でリンスして除去し、長さ 500 μm のフォトレジスト層を Ag ワイヤー表面に残した (Fig. 2-(d))。フォトレジストポリマー/Ag ワイヤーを再び 25wt%硝酸水溶液に浸し、Ag コアを 1 日間溶解させた。ポリマー中空体が形成された (Fig. 2-(e)および(f))。写真 (f) はポリマー材料による中空体の形成を示している。

2.2 中空体マイクロマシンの修飾

Pt/Au 金属中空体 (外側: Pt、内側: Au)を 0.024 wt% 11-アミノ-1-ウンデカンチオール (11A1UT、和光、日本)/エタノール溶液に 24 時間浸漬し、11-アミノ-1-ウンデカンチオールを Au 表面に吸着させた。比較のため、2-アミノエタンチオールと 7-アミノ-1-ヘプタンチオール(和光)の修飾も、Au 表面にカタラーゼを固定するための出発物質として検討した。エタノールですすいだ後、1%グルタルアルデヒド水溶液を 11A1UT 吸着 Pt/Au と 2 時間反応させ、11A1UT 分子のアミノ基を修飾した。Au 表面に吸着した 11A1UT 分子の修飾末端をカタラーゼ分子表面に存在するアミノ基と 1 時間反応させ、カタラーゼ分子を Pt/Au 中空体の Au 内壁に固定した。ポリマー型中空体では、アミノ基を有するポリマー層 A からなる内壁に存在するアミノ基を利用してカタラーゼ分子を固定した。11A1UT による修飾の場合と同様に、グルタルアルデヒドをリンカーとして使用して、カタラーゼ分子をポリマー層 A に結合させた。Au/Pt/カチオンポリマー/GOx/カタラーゼ型マイクロマシンの製造は、カチオンポリマー(ポリエチレンジアミン(PEI、和光)、ポリアリルアミン(PAMN、日東紡メディカル株式会社)、ポリアクリルアミド(PAMD、和光)を使用した LbL 法で検討され、Au/Pt 中空体の Pt 内層に GOx とカタラーゼ層が組み立てられた。50 mg mL^{-1} GOx とカタラーゼのリン酸緩衝水溶液 (pH 7.4)を調製した。PEI、PAMN、PAMD のカチオンポリマー溶液は、50 mg のカチオンポリマーを 1 mL の水に溶解して調製した。Au/Pt 中空体を 5 分間カチオンポリマー溶液に浸漬した。Au/Pt 中空体をカチオン性ポリマー溶液から引き上げ、Au/Pt 中空体を GOx 溶液に 5 分間浸漬した後、溶液から引き上げた。カチオン性ポリマーまたは GOx 溶液への浸漬プロセスを 10 回繰り返して、Pt 内壁に GOx/カチオン性ポリマー多層膜を形成した。Pt 表面の GOx/カチオン性ポリマー多層膜上に、カタラーゼとカチオン性ポリマーの吸着プロセスを 10 回繰り返して、カタラーゼ/カチオン性ポリマー多層膜を形成した。

2.3 マイクロマシンの移動評価

作製したマイクロマシンを、移動テストのために直径 9 cm のペトリ皿に入れ、3 wt% H_2O_2 (関東化学株式会社) または 1 MD(+)-グルコース(純正化学株式会社)水溶液に入れた。ペトリ皿は防振台の上に置き、テスト溶液の振動によってマイクロマシンが動かないようにした。移動するマイクロマシンがたどった経路は、デジタルカメラで 30 分間記録した。Au/Pt 金属型マイクロマシンの移動テストでは、中空金属体の表面から O_2 気泡を除去するために、ポリ (オキシエチレン) オクチルフェニルエーテル(TritonX-100、Dow Chemicals)界面活性剤をテスト溶液(1 wt% Triton X-100 溶液)に加えた。マイクロマシンの内壁に固定された GOx 上でのグルコースと O_2 の反応で生成される H_2O_2 の量を比較するために、GOx 分子のみをマイクロマシンの内壁に固定したマイクロマシンで生成される H_2O_2 の定量分析を、次の反応(3)に基づいて行った。



ヨウ素の濃度はヨウ素の吸収係数 (350 nm で $2.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) で決定した。ヨウ素の濃度から H_2O_2 の濃度を推定した。

3. 結果及び考察

Pt/Au/チオール/カタラーゼ型マイクロマシンに使用するチオール化合物の選択と Au 内壁のチオール化合物の修飾時間の最適化を、2-アミノエタンチオール、7-アミノ-1-ヘプタンチオールおよび 11A1UT で検討し、修飾時間を 3~24 時間にした。最適化された条件は、作製したマイクロマシンを H_2O_2 溶液中で 5 分間移動させたときの平均速度で決定した。11A1UT と 11A1UT の修飾時間 24 時間を選択した。ポリマー/カタラーゼ型マイクロマシンの内壁のポリマー層 A に混合されたアミノ基を有する化合物 (2-アミノエタンチオール、1,10-ジアミノデカン、3-フェニルプロピルアミン、n-ドデシルアミン) も調べ、Au/Pt/カチオンポリマー/GOx/カタラーゼマイクロマシンの移動速度の評価には 1,10-ジアミノデカンを選択しました。

Fig. 3 は、Au/Pt 金属型マイクロマシンが移動してたどった軌跡を示しており、デジタルカメラで 1 分間記録された。

Au/Pt 金属型マイクロマシンが Pt 内壁および Au 外壁上での H_2O_2 の電気化学反応により移動することを確認し、 H_2O_2 試験水溶液への界面活性剤 Triton X-100 の添加がマイクロマシンの移動速度に及ぼす効果を調べるために、 H_2O_2 および H_2O_2 を含まない溶液および/または Triton X-100 界面活性剤の有無での H_2O_2 溶液中での Au 中空型マイクロマシンおよび Au/Pt 型マイクロマシンの移動度を評価した。Fig.3 からわかるように、1 分間で最大の移動距離を示す条件は、Au/Pt 型マイクロマシン、 H_2O_2 溶液および試験溶液への界面活性剤の添加の組み合わせであり、マイクロマシンをより速く移動させる必要があることが示された。

Fig. 4 は、30wt% H_2O_2 水溶液中における(a)従来の Au/Pt 金属型、(b)Pt/Au/チオール/カタラーゼ型、(c)ポリマー/カタラーゼ型マイクロマシンの 1 分間の移動距離の比較を示している。3 種類のマイクロマシンはいずれも H_2O_2 試験溶液中をランダムに移動していた。移動するマイクロマシンが描く軌跡の差はわずかであるが、 H_2O_2 溶液中における Pt/Au/チオール/カタラーゼ型およびポリマー/カタラーゼ型マイクロマシンの軌跡は、Au/Pt 型マイクロマシンの軌跡と比較すると周期を描いている。酵素反応を伴う

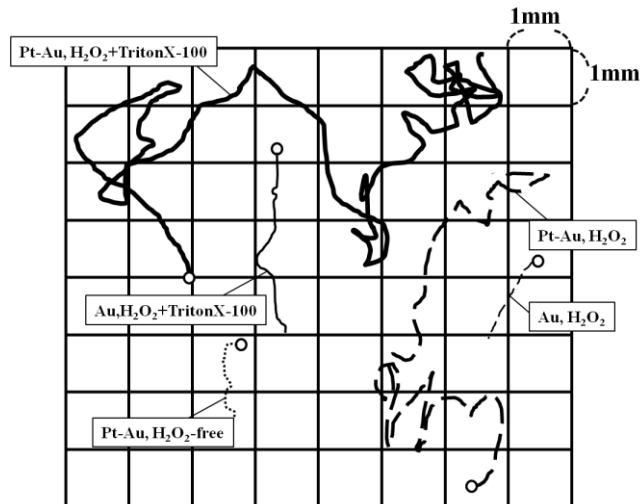


Fig. 3 Time courses of the fabricated micro-machine of Au/Pt and Au metal type for 1 min under various conditions. Circle (○) is the starting points for each micro-machine. The concentration of H_2O_2 in the test solution is 30 wt%.

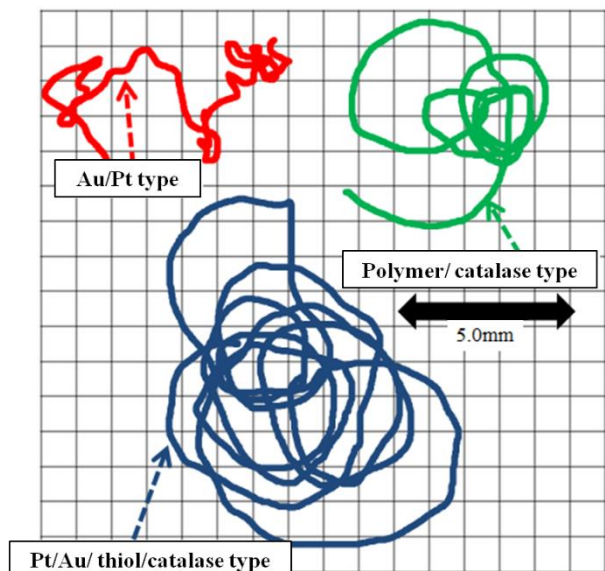


Fig. 4 Time courses of the fabricated micro-machine of (a) Au/Pt metal type, (b) Pt/Au/thiol/catalase type and (c) Polymer/catalase type for 1 min in 30 wt% H_2O_2 aqueous solutions. Circle (○) is the starting points for each micro-machine.

Pt/Au/チオール/カタラーゼ型およびポリマー/カタラーゼ型マイクロマシンの内壁からの O_2 気泡形成でさえ、円軌道を実現する。Fig. 4 の結果から、内壁の気泡形成の均一性をさらに向上させることで、マイクロマシンが試験溶液中を直進できると考えられる。1 分間の移動距離で見ると、3 種類のマイクロマシンの中で、Pt/Au/チオール/カタラーゼ型マイクロマシンが最も長い距離を移動した。2 番目に長い距離を移動したマイクロマシンは、ポリマー/カタラーゼ型マイクロマシンである。マイクロマシンの移動には酵素反応を利用するのが最善の選択であることがわかる。ポリマー/カタラーゼ型マイクロマシンは、ポリマー材料とポリマー層 A の側壁に含まれる化合物をさらに最適化することにより、ポリマー/カタラーゼ型マイクロマシンの内壁に固定されたカタラーゼの量が増えるにつれて、より長い距離を移動できるであろう。次の実験では、マイクロマシンの移動方向の制御を Fig. 5 で調べた。Fig. 5 では、濃縮 H_2O_2 溶液を H_2O_2 を含まない水溶液に注入して、試験溶液中に H_2O_2 の濃度勾配を作った。Pt/Au/チオール/カタラーゼ型マイクロマシンは、 H_2O_2 の低濃度領域から高濃度領域までの H_2O_2 濃度勾配を利用することができた。ブランクサンプルとしてのカタラーゼで修飾されていない Pt/Au/チオール型マイクロマシンは、濃縮 H_2O_2 溶液の注入点の方向に移動することができなかった。Pt/Au/チオール/カタラーゼと Pt/Au/チオール型マイクロマシンの挙動の違いは、Pt/Au/チオール/カタラーゼ型マイクロマシンの移動方向を制御できることを明確に示唆している。

最後に、我々が設計した酵素反応ベースのマイクロマシンを用いて、グルコースを燃料として動くことができるマイクロマシンの作製に挑戦した。序論で述べたように、マイクロマシンの内壁にある O_2 泡の衝撃の燃料としてグルコース分子をより有効に利用するための GOx とカタラーゼとの連続反応が検討され、LbL 法が適用されて GOx とカタラーゼが内壁に固定された。内壁として最適なカチオン性ポリマーと材料を見つけるために、マイクロマシンの Pt, Au, Ag 中空体タイプの内壁にある GOx とカチオン性ポリマーの多層で生成される H_2O_2 の量の比較を Fig. 6 に示す。Fig. 6 の点線は、Pt/Au/チオール/カタラーゼ中空体によって 5 分間に消費される H_2O_2 の量に対応する。すなわち、 $H_2O_2:0.9 \mu\text{mol}$ の量は、中空体が移動するために必要な H_2O_2 の量であり、GOx とグルコースの反応によって内壁に生成されるはずである。0.9 μmol 以上の H_2O_2 を生成できるカチオン性ポリマーと内壁材料の組み合わせを検討した。カチオン性ポリマーと金属の 9 つの組み合わせの中で、PAM と Pt の組み合わせでのみ、5 分

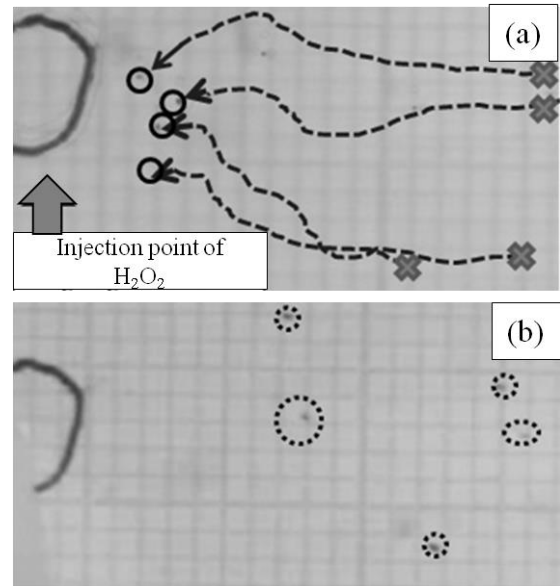


Fig. 5 Photographs to indicate the time courses of the fabricated micro-machine of Pt/Au/thiol/catalase type after injecting H_2O_2 solution at the point. Examination with (a) Pt/Au/thiol/catalase micro-machine and (b) Pt/Au/thiol micro-machine. X and O are the starting points and the position after 1 min for each micro-machine.

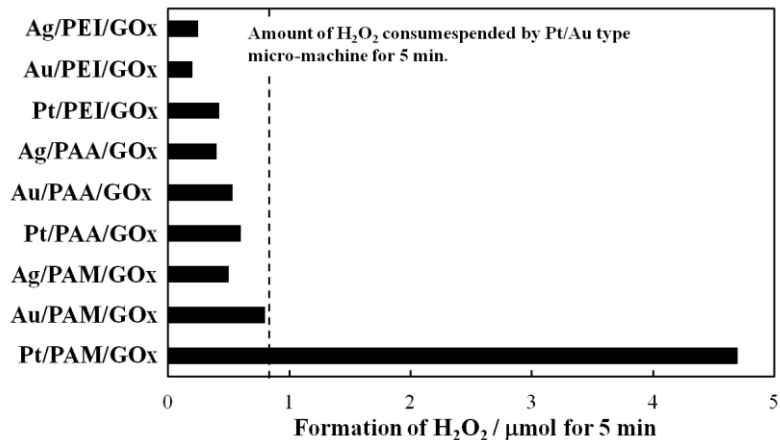


Fig. 6 The amount of H_2O_2 formed on the micro-machine in which glucose oxidase was fixed with PEI, PAA and PAM cationic polymers. The inside walls were prepared with Ag, Au and Pt metal. The concentration of glucose is 0.1 M in aqueous solutions.

間で $0.9\ \mu\text{m}$ 以上の H_2O_2 の生成が観察された。また、PAM と Au の組み合わせでは、PAM と Pt のいずれか一方と比較して大量の H_2O_2 を生成できなかったため、外壁表面からの気泡生成を抑制するために Au 金属を外壁材料として使用した。PAM と GOx で修飾した Au/Pt 中空体を、LbL 法で PAM/GOx 多層膜上に順次 PAM とカタラーゼで修飾し、カチオン性ポリマーとカタラーゼ層の多層膜を形成した。 H_2O_2 を燃料とする Au/Pt/カチオン性ポリマー/GOx/カタラーゼ型マイクロマシンの移動を確認できた。Au/Pt/カチオン性ポリマー/GOx/カタラーゼ型マイクロマシンは、 H_2O_2 を使用して Pt/Au/チオール/カタラーゼ型マイクロマシンと同等の移動速度で移動できた。PAM と GOx で修飾した Au/Pt 中空体がグルコースと O_2 との酵素反応でマイクロマシンが H_2O_2 で動くのに十分な量の H_2O_2 を生成できたこと、および Pt/Au/カチオンポリマー/GOx/カタラーゼ型マイクロマシンが H_2O_2 で動いたという 2 つの結果は、Au/Pt/カチオンポリマー/GOx/カタラーゼ型マイクロマシンが試験溶液中に溶解したグルコース分子を燃料として動けることを示している。Au/Pt/カチオンポリマー/GOx/カタラーゼ型マイクロマシンの動きの検査では、残念ながら Pt/Au/チオール/カタラーゼ型マイクロマシンで観察されたような動的動きを示すことができなかったが、Au/Pt/カチオンポリマー/GOx/カタラーゼ型マイクロマシンは H_2O_2 が存在しないグルコース溶液中での動きを示すことができた。

Fig. 7 は、本研究で検討した 4 つのマイクロマシンの移動速度をまとめたものです。本論文の結果は、グルコース燃料で移動するマイクロマシンに関する最初の報告であると考えている。ただし、Au/Pt/カチオンポリマー/GOx/カタラーゼ型マイクロマシンは、検討した 4 つのマイクロマシンの中で最も低いパフォーマンスを示しました。カチオンポリマー/GOx/カタラーゼ多層膜の各 GOx とカタラーゼの機能は、Pt/Au/チオール/カタラーゼ型マイクロマシンと同様に、能動的に動くようにうまく機能することが確認されたが、予期しない結果が観察された理由は、GOx とカタラーゼの逐次反応 (式 (1) および (2)) が Au/Pt/カチオンポリマー/GOx/カタラーゼ型マイクロマシンの内壁に大量の O_2 バブルを形成するのに効果的に協力しなかったためと考えられる。次のステップでは、内壁に固定された GOx とカタラーゼの量とそれらの多層構造における GOx とカタラーゼ層の順序 (例えば、カチオン性ポリマー/GOx/カチオン性ポリマー/カタラーゼ/カチオン性ポリマーが形成) の最適化を検討する必要がある。

4. 結論

本研究では、中空体型マイクロマシンを作製するために、Ag ワイヤ、金属堆積、コア Ag ワイヤの溶解という温かな方法を用いて 3 種類のマイクロマシンを独自に作製した。Pt/Au/チオール/カタラーゼおよびポリマー/カタラーゼ型マイクロマシンは、従来の Au/Pt 型マイクロマシンよりも高い移動速度を示した。 H_2O_2 を O_2 に分解する酵素反応の採用は、中空体型マイクロマシンの作製に効果的であった。酵素反応型マイクロマシンは、 H_2O_2 が存在しない状態でグルコース溶液を使用した中空体型マイクロマシンの移動の検討に適用された。グルコースを使用したマイクロマシンの移動は初めて確認できた。しかし、移動速度は他の 3 つのマイクロマシンの速度よりもはるかに遅い。中空体型マイクロマシンの GOx およびカタラーゼ層の修正設計は、次の研究で詳細に検討する必要がある。

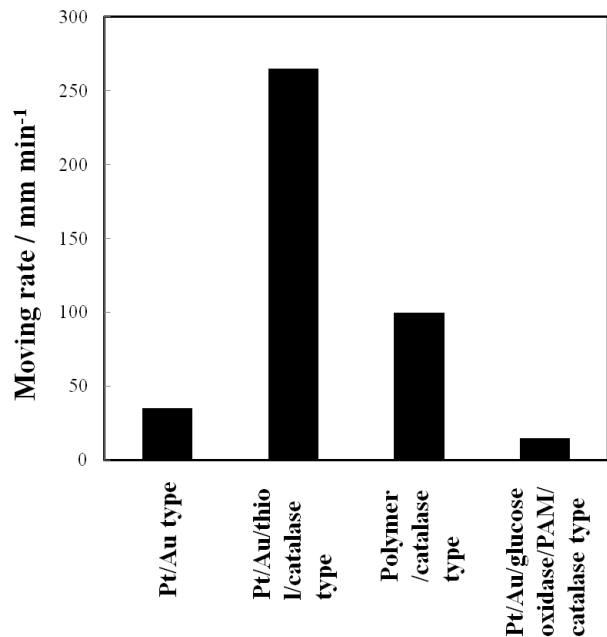


Fig. 7 Summary of moving rate of Au/Pt, Pt/Au/thiol/catalase, Polymer/catalase and Au/Pt/PAM/GOx/catalase type micro-machines in 30 wt% H_2O_2 aqueous solutions.

文献

- 1) S.M. Oja, M. Wood, B. Zhang, *Anal. Chem.*, 85, 473 (2013).
- 2) A. Rajendran, M. Endo, K. Hidaka, H. Sugiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 1117 (2013).
- 3) G. Bottari, O. Trukhina, M. Ince, T. Torres, *Coord. Chem. Rev.*, 256, 2453 (2012).
- 4) R.F. Ismagilov, A. Schwartz, N. Bowden, G.M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 652 (2002).
- 5) K.M. Manesh, M. Cardona, R. Yuan, M. Clark, D. Kagan, S. Balasubramanian, J. Wang, *ACS Nano*, 4, 1799 (2010).
- 6) J. Wang, *ACS Nano*, 3, 4 (2009).
- 7) Y. Hong, M. Diaz, U.M.C-Figueroa, A. Sen, *Adv. Funct. Mater.*, 20, 1568 (2010).
- 8) Y. Wang, R.M. Hernandez, D.J. Bartlett, J.M. Bingham, T.R. Kline, A. Sen, T.E. Mallouk, *Langmuir*, 22, 10451 (2006).
- 9) S. Fournier-Bidoz, A.C. Arsenault, I. Manners, G.A. Ozin, *Chem. Commun.*, 4, 441 (2005).
- 10) J. Borges, *J. Inorg. Chem.*, 114, 8883 (2014).

その他の関連文献

- Takuya Kuzuoka, Tomohiro Kouno, Tomohiro Koyama, Yuji Morita, Keitaro Yamazaki, Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Ben Nanzai, Futoshi Matsumoto, Development of Moving Micro-Machines That Use Hydrogen Peroxide and Glucose as Fuels, *ECS Transactions*, 69(39),17-26 (2015).
- 「光応答性微小移動体」, 特開 2014-24139(P2014-24139A).