

# 化学反応による Pt 触媒粒子の集団運動からの仕事の取り出し

大城 優作<sup>1</sup>, 松田 直樹<sup>1</sup>, 平野 研<sup>2</sup>, 塩井 章久<sup>1</sup>, 山本 大吾<sup>1\*</sup>

## Extraction of Mechanical Work from Collective Motion of Pt Catalytic Particles Induced by Chemical Reactions

Yusaku Oshiro<sup>1</sup>, Naoki Matsuda<sup>1</sup>, Ken Hirano<sup>2</sup>, Akihisa Shioi<sup>1</sup> and Daigo Yamamoto<sup>1\*</sup>

Received 18 March 2024; Accepted 2 May 2024

It has been previously reported that bacteria exhibiting a collective motion spin a gear-shaped particle that are much larger than themselves. Such a collective biological motion is expected to be useful for the development of novel energy conversion systems. In our laboratory, we observed that Pt catalytic particles, which have a simpler structure than living organisms, exhibit a unique collective motion (repeated cluster formation and collapse) in an aqueous ethanol solution. Herein, we demonstrate the extraction of mechanical work from this collective motion. We observed that the collective motion of the Pt particles causes translation for spherical particles and spinning motion for a gear-shaped particle. Furthermore, we estimated the energy conversion efficiency from chemical energy to mechanical work via collective motion of the Pt catalytic particles.

**Keywords:** Collective motion, Catalytic particle, Active matter, Ratchet motor, Non-equilibrium.

### 1. 緒 言

集団運動は生物界で広く見られる運動形態の一つであり、魚の群泳や鳥の群飛などが例として挙げられる。このようなマクロな高等生物以外にも、バクテリアやミドリムシなどのミクロな単細胞生物でさえ、複数個体が密集した環境下ではコロニーとよばれる特徴的な幾何学パターンを形成することが知られている。近年では、これらの特性を活かして、生物の集団運動から効率的に仕事を取り出す研究がなされている。例として、バクテリアは集団運動をすることで、自身よりもはるかに大きなラチェット構造をもつ歯車を一方向に回転させる現象が報告されている[1]。このような生物の集団運動から効率的に仕事を取り出す系を人工的な化学システムにより再現することができれば、プロセスの自由度が飛躍的に上が

り、今までにない革新的なエネルギー変換システムを構築できるのではないかと考えられる。

本研究室では、これまでに、生物よりも単純な構造を有する Pt 触媒粒子が、有機燃料を含む水溶液中において、Pt 粒子数濃度が低いサスペンションを用いた場合には、粒子形状に依存した指向的な運動（並進、自転、公転運動）を行うことを見出している。また、反応物質としてエタノールを使用した系と過酸化水素を使用した系とで、同一の Pt 粒子の運動方向が逆向きになることから、双方の化学反応式に共通する物質である、酸素分子の濃度勾配が駆動力として考えられている[2]。一方で、Pt 粒子数濃度が高いサスペンションを用いた場合では、初めは反応溶液中において均一に分散した Pt 粒子が、時間が経過するにつれてクラスターとよばれる粒子の集合体を形成したり、そのクラスターが崩壊したりするといった集団運動を行うことを見出している[3]。本研究では、この Pt 粒子の集団運動からの仕事の取り出しを目的に、エタノールを含んだ Pt 粒子サスペンション内に、Pt 粒子より数十～百倍ほど粒径が大きい不活性の球状粒子または歯車状粒子を配置し、それらの物体が Pt 粒子の集団運動によってどのような挙動をとるかを検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 球状粒子を含む Pt 粒子サスペンションの調製

Pt 触媒粒子として Pt 粉末 (PT-354015, ニラコ) (Fig. 1a)、不活性の球状粒子としてシリカ粒子 (ホワイトビー

粉体工学会 2023 年度秋期研究発表会, 2023 年 10 月 10 日, インテックス大阪, BP 賞受賞

<sup>1</sup> 同志社大学大学院 理工学研究科

(〒 610-0321 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3)

Department of Chemical Engineering and Materials Science, Doshisha University

(1-3 Tatara Miyakodani, Kyotanabe, Kyoto 610-0321, Japan)

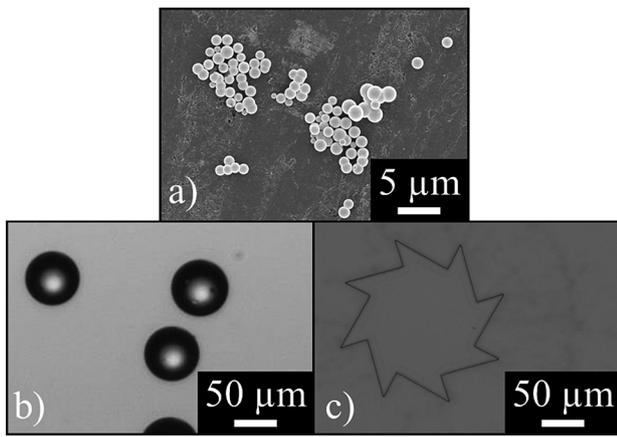
<sup>2</sup> 国立研究開発法人産業技術総合研究所 健康医工学研究部門

(〒 761-0395 香川県高松市林町 2217-14)

Health and Medical Research Institute, Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

(2217-14 Hayashi-cho, Takamatsu, Kagawa 761-0395, Japan)

\* Corresponding Author dyamamoto@mail.doshisha.ac.jp



**Fig. 1** Snapshots of particles used in our experimental (a) Pt catalytic particles (aggregates) (b) spherical silica particles (c) a gear-shaped particle

ズ No. 0.05, 粒径: 37~63  $\mu\text{m}$ , 東新理興) (Fig. 1b) を用いた。これらとエタノール (純度: 99.5%, 富士フィルム和光純薬), 超純水を混合して, 球状シリカ粒子 0.1 g/L を含む Pt 粒子 (粒子濃度 1.5 g/L) サスペンション (分散媒: 0.34 M エタノール水溶液) を調製した。

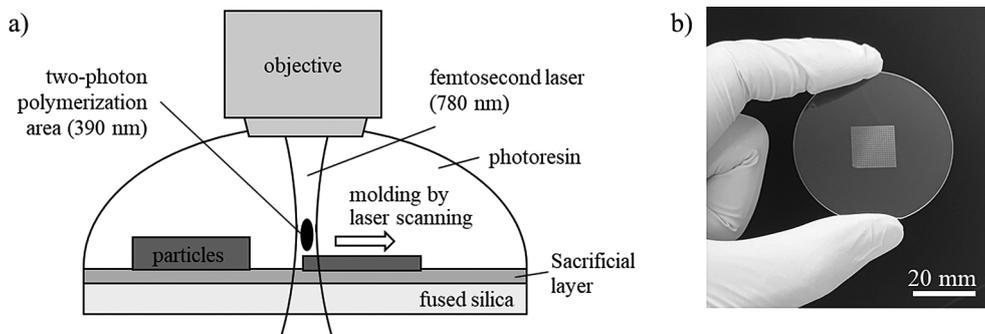
## 2.2 歯車状粒子を含む Pt 粒子サスペンションの調製

歯車状粒子 (歯先円直径:  $2.0 \times 10^2 \mu\text{m}$ , 厚み: 31  $\mu\text{m}$ , 粒子密度: 0.91~0.93  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 材質: アクリル系樹脂) (Fig. 1c) は, イエロークリーンルーム施設内で 2 光子重合を用いたナノスケール 3D プリンタ (Quantum X Bio, Nanoscribe) により作製した。洗浄処理を施した 2 インチ石英基板 (厚さ:  $500 \pm 25 \mu\text{m}$ , 光学グレード: JGS1, MicroChemicals) 上に犠牲層となるポリアクリル酸水溶液 (濃度: 25% (w/v), 分子量:  $\sim 5.0 \times 10^4$ , 溶媒: 超純水, Polyscience) をスピンコート (MS-A100, ミカサ) により  $2.0 \times 10^3 \text{rpm}$  で 30 秒間スピンコートし,  $95^\circ\text{C}$  で 2 分間バークした後, 静置して室温まで徐冷した。当該基板にネガ型の 2 光子重合用レジン IP-S (材質: アクリル系樹脂, Nanoscribe) を 100  $\mu\text{L}$  を滴下し, ナノスケール 3D プリンタにより歯車状粒子 (Fig. 1c) を造形した。造形はフェムト秒レーザー (波長 780 nm) を用いて, レーザー出力 115 mW, レーザー走査速度 250 mm/s の条

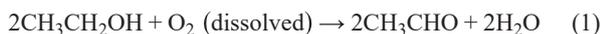
件で行い, 同一基板上に  $\sim 10^3$  個の歯車状粒子を作製した (Fig. 2)。造形後に, プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート ( $\geq 99.5\%$ , Sigma-Aldrich) に 10 分間浸漬して現像した後, イソプロピルアルコール ( $\geq 99.9\%$ , Sigma-Aldrich) に 1 分間浸漬することで洗浄し風乾した。その後,  $95^\circ\text{C}$  の超純水に浸漬して犠牲層から歯車状粒子を剥離し, 1.5 mL エッペンチューブへ回収した。卓上小型遠心分離機 (Mini Centrifuge, Fisher Scientific) により  $6.6 \times 10^3 \text{rpm}$ , 5 秒間遠心してチューブ内で歯車状粒子を沈降させ, 上澄み液をエタノールで置換して (3 回繰り返した), 歯車状粒子のエタノール分散液を得た。この未処理の歯車状粒子は, 粒子密度が 0.91~0.93  $\text{g}/\text{cm}^3$  であるため, 粒子挙動の観察実験で用いる 0.34 M エタノール水溶液 (約 1.0  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) には浮上してしまう。そこで, 歯車状粒子を容器底面に配置できるように, 金スパッタリングを施すことで粒子密度を調整した。未処理の歯車状粒子が分散したエタノールをボルテックスミキサー (VMX-3000V, アズワン) に 1 分間かけ十分分散させた後, スライドガラス (S1126, 松浪硝子工業) に滴下した。粒子を 30 分間自然乾燥させた後, 金スパッタリング装置 (E-1030, 日立サイエンスシステムズ) を用いて, 未処理の歯車状粒子に Au 膜厚が 5.0  $\mu\text{m}$  となるよう金スパッタリングを施すことで, Au 被覆歯車状粒子 (粒子密度: 3.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) を作製した。この不活性の Au 被覆歯車状粒子と Pt 粉末, エタノール, 超純水を混合して, 歯車状粒子を含む Pt 粒子 (粒子濃度 1.5 g/L) サスペンション (分散媒: 0.34 M エタノール水溶液) を調製した。

## 2.3 Pt 触媒粒子の集団運動による球状粒子および歯車状粒子の挙動の観察

2.1 および 2.2 で作製した Pt 粒子サスペンションを, 親水化処理装置 (CUTE-IMP/R, FEMTO SCIENCE) を用いて親水化したガラスベースディッシュ (3961-035, AGC テクノグラス) に 2 mL 注入した。その後, 円形ホール (直径 12 mm) 内の任意の箇所を光学顕微鏡 (IX71, オリジナル) で撮影し, ガラス底面に沈降した Pt 粒子 (二次粒子) と球状粒子または歯車状粒子の二次元的挙動を観察した。なお, 本実験で用いたエタノール燃料では, Pt を触媒として以下の式の酸化反応が起きる。



**Fig. 2** Fabrication of gear-shaped particles by nano-resolution 3D printer based on two-photon polymerization (a) schema of nano-resolution polymerization (b) photograph of fabricated particles on fused silica substrate



本実験では、Eq. (1) の限定反応物質となる溶存酸素を外気から連続的に供給するために、容器の蓋を開けた状態で実験を行った。実験後、画像解析ソフト ImageJ および Move-Tr/2D (ライブラリー) を用いて球状粒子および歯車状粒子の軌跡を追跡した。

#### 2.4 エタノールの酸化反応の反応速度の検討

Pt 粉末とエタノール、超純水を混合して、Pt 粒子 (粒子濃度 1.5 g/L) サスペンション (分散媒: 0.34 M エタノール水溶液) を調製した。これを、スクリュウ管に注入し、外気からの酸素の直接的な供給を抑制するためにパラフィルム (PM-992, Bemis) で密閉した。そして、マグネティックスターラー (RSH-1DN, アズワン) を用いて 500 rpm で攪拌しながら、溶存酸素計 (HI98193, HANNA) を用いて溶存酸素濃度の経時変化を測定し、Eq. (1) の反応速度を見積もった。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 球状粒子の並進運動

Pt 粒子 (二次粒子) の集団運動の様子、およびそれによって誘起される球状シリカ粒子の挙動を Fig. 3a に示す。なお、図中の微小な黒点が Pt 粒子であり、直径数十  $\mu\text{m}$  の白色の球状物体がシリカ粒子である。Pt 粒子はガラス容器底面において数十~百  $\mu\text{m}$  のクラスターを無数に形成し、並進・合一を伴いながら、解散を行うという一連の特徴的な集団運動を繰り返し発現する[3]。この集

団運動に伴い、球状粒子近傍に形成したクラスター (Fig. 3a の破線枠、黒矢印はそれぞれクラスターの概形および運動方向を示す) が球状粒子に集まり (8 min)、球状粒子はそのクラスターの中に取り込まれて随伴するように運動した (9 min)。その後、クラスターが球状粒子から離れることで、球状粒子が減速した (10 min)。これら 8~10 min で見られた球状粒子周りの一連の過程が繰り返される (11~13 min) ことで、球状粒子は並進運動を維持した。この球状粒子の 30 min 間の軌跡を Fig. 3b に示す。なお、Fig. 3b 中の実線枠内の拡大図が Fig. 3a である。図より、Pt 粒子の集団運動に伴って、球状粒子は特定の時間帯だけでなく連続的に並進運動を行うことが見て取れる。また、観察視野内に存在したほかの球状粒子も、同様に並進運動を行った。さらに、Fig. 3b の軌跡で示した球状粒子の速さの時間変化を求めたものを Fig. 3c に示す。図より、球状粒子が加速と減速を繰り返しながら平均 0.7  $\mu\text{m/s}$  で並進運動を行うことが確認できた。なお、対照実験として、エタノールを含まない Pt 粒子サスペンションを用いた場合、Pt 粒子はブラウン運動のみを行い、粒径の大きい球状粒子はブラウン運動も視認できず静止した状態となることを確認している。また、Pt 粒子を含まないエタノール水溶液中においても、球状粒子は静止したままであったことから、球状粒子の運動は集団運動に誘起されたものであることがわかった。

#### 3.2 歯車状粒子の自転運動

Pt 粒子の集団運動によって、球状粒子でみられた並進運動だけでなく、自転仕事を取り出すことを目的に非対

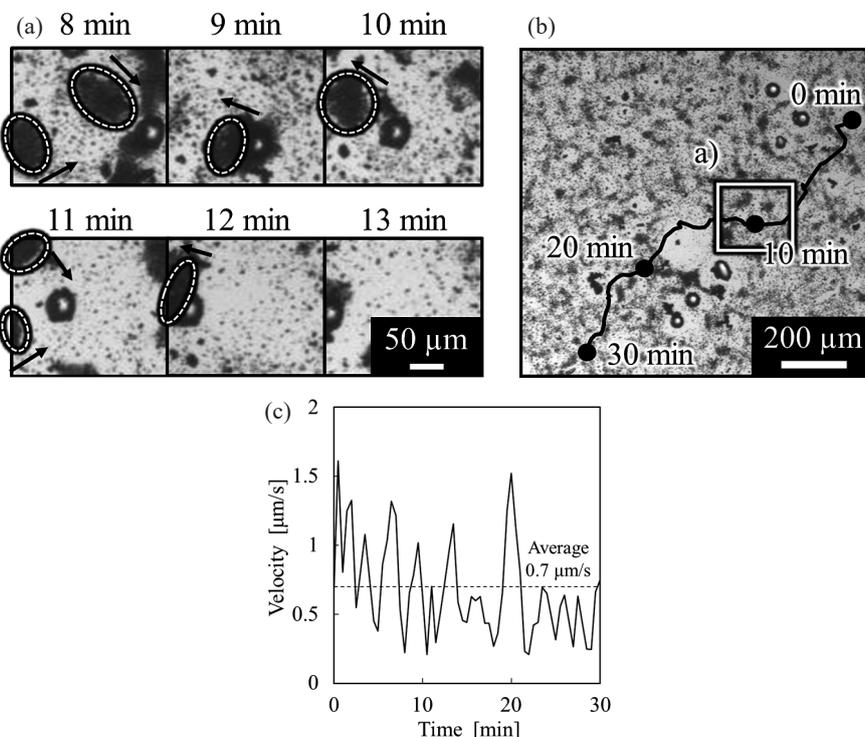


Fig. 3 (a) Snapshots of the collective motion of Pt particles and the active transport of a spherical particle induced by the collective motion (b) Trajectory of a spherical particle propelled by the collective motion of Pt particles (c) Velocity of a spherical particle propelled by the collective motion of Pt particles

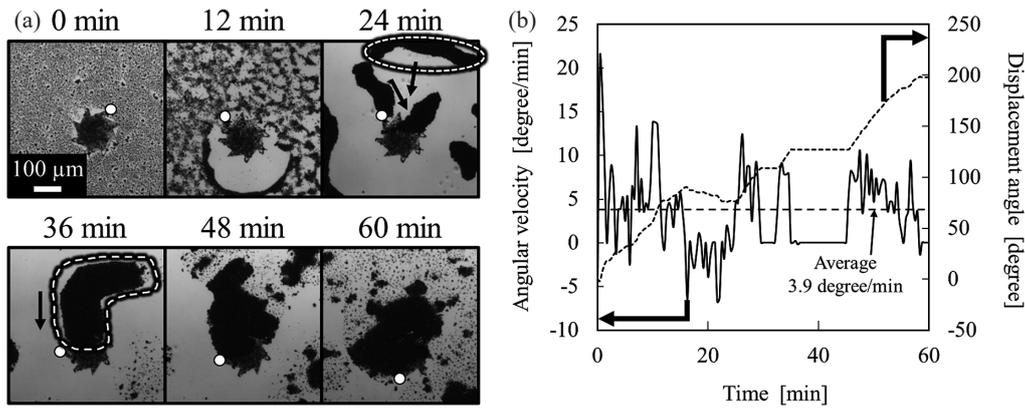


Fig. 4 (a) Snapshots of the collective motion of Pt particles and the spinning motion of a gear-shaped particle induced by the collective motion (b) Angular velocity and displacement angle of a gear-shaped particle rotated by the collective motion of Pt particles

称な形状の歯車状粒子を用いた。Pt 粒子の集団運動の様子、およびそれによって誘起される歯車状粒子の挙動を Fig. 4a に示す。なお、図中の白丸は歯車状粒子の一つの頂点を追跡したものである。図に示すように、初めは分散していた Pt 粒子 (0 min) が、徐々にクラスターを形成し (12 min)、歯車状粒子の観察視野内上方にクラスターを形成した (24 min)。さらにそれらのクラスター同士が合一し、クラスターに押される形で歯車状粒子が自転運動を行った (36~60 min)。Fig. 4a に示した歯車状粒子の角速度および変位角の時間変化を Fig. 4b に示す。なお、反時計回りを正とした。図より、揺らぎにより逆回転や静止の時間帯もみられたものの、0~60 min 間において、ほぼ一方に反時計回りに全体として約 200°回転していることを確認できた。また、変位角の絶対値の総和は、約 240°であった。ただし、上述の実験結果は同一の実験条件において複数回実験を行ったうち、良好に自転した場合の結果の一例である。実際、実験ごとに Pt 粒子の集団運動のパターンが異なるため、歯車状粒子の自転運動の運動方向および角速度に違いが生じたり、そもそも自転運動が発現しなかったりした場合もあった。複数回実験した結果、歯車状粒子の自転運動が観察できたのは 20%程度であった。一方で、球状粒子の並進運動の再現性はよく、ほぼ毎回確認することができた。今後、同一の実験条件における歯車状粒子の自転運動の再現性については検討する必要がある。なお、対照実験として、Pt 粒子を含まないエタノール水溶液中において同様の実験を行った結果、3.1 と同様に歯車状粒子は静止した状態であることを確認している。

### 3.3 Pt 触媒粒子の集団運動におけるエネルギー変換効率

一般的に、レイノルズ数が 1 よりもきわめて小さい粘性支配下において球状微小物体 (粒径  $d$  [m]) が並進運動 (並進速度  $v$  [m/s]) あるいは自転運動 (角速度  $\omega$  [rad/s]) を行う際、その駆動力は粘性抵抗と釣り合うため、並進仕事率  $W_T$  [J/s]、自転仕事率  $W_S$  [J/s] はそれぞれ、

$$W_T = 3\pi\mu d v^2 \quad (2)$$

$$W_S = \pi\mu d^3 \omega^2 \quad (3)$$

と書き表すことができる[4]。ここで、 $\mu$  は分散媒の粘度 [Pa·s] である。これらの式が本実験で用いた粒子の運動に対しても近似的に成り立つと仮定して、本系において触媒反応によって得られた反応エネルギーから、歯車状粒子の自転仕事までの各過程および総括のエネルギー変換効率  $E$  [-] を概算した。具体的には、Fig. 5 に示すように、過程①におけるエネルギー変換効率  $E_1$  (Pt 粒子の並進仕事率 / Pt 粒子の化学反応による入力仕事率)、過程②におけるエネルギー変換効率  $E_2$  (歯車状粒子の自転仕事率 / 歯車状粒子の運動に寄与する Pt 粒子の並進仕事率)、および、総括のエネルギー変換効率  $E_{Total}$  (歯車状粒子の自転仕事率 / 歯車状粒子の運動に寄与する Pt 粒子の化学反応による入力仕事率) を見積もった。なお、本系では同一実験条件であっても測定結果が大きく揺らぐため、以下のエネルギー変換効率の概算の信頼性はオーダー程度となることに注意されたい。

Pt 粒子 (二次粒子) の平均質量、粒子径、および並進速度をそれぞれ  $m_p$  [kg]、 $d_p$  [m]、 $v_p$  [m/s] とおくと、過程①のエネルギー変換効率  $E_1$  は、

$$E_1 = \frac{W_{T,p}}{W_{C,p}} = \frac{3\pi\mu d_p v_p^2}{r(-\Delta_r H) m_p} \quad (4)$$

で与えられる。ここで、 $W_{C,p}$  は Pt 粒子 (二次粒子) 1 個あたりの化学反応によって得られる入力仕事率 [J/s] であり、 $r$  および  $\Delta_r H$  は、それぞれ Eq. (1) の Pt 触媒粒子 1.0 kg あたりの反応速度 [mol/(kg·s)] および反応エンタルピー [J/mol] である。なお、 $m_p$  は以下の Eq. (5) により球形近似により見積もった。ここで、 $\rho_p$  は Pt の密度 [kg/m<sup>3</sup>] である。

$$m_p = \frac{\pi d_p^3 \rho_p}{6} \quad (5)$$

また、歯車状粒子の粒子径および平均角速度を  $d_g$  [m]、

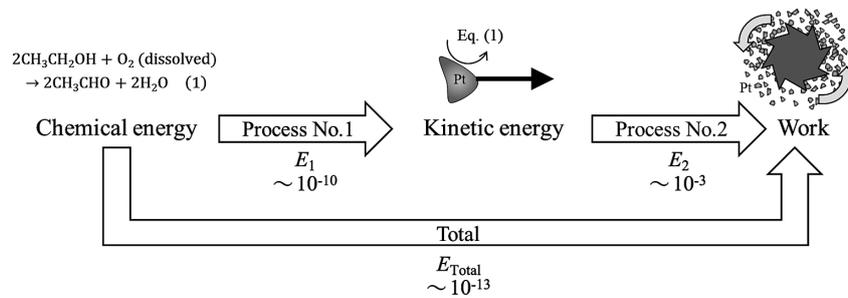


Fig. 5 Energy conversion efficiency from chemical energy to mechanical work via collective motion of the Pt catalytic particles

$\omega_g$  [rad/s]とし、歯車状粒子の運動に寄与する Pt 粒子（二次粒子）の個数を  $n_p$  [-]とすると、

$$E_2 = \frac{W_{S,g}}{n_p W_{T,p}} = \frac{\pi \mu d_g^3 \omega_g^2}{n_p \cdot 3\pi \mu d_p v_p^2} \quad (6)$$

また、総括のエネルギー変換効率は、

$$E_{Total} = \frac{W_{S,g}}{n_p W_{C,p}} = \frac{\pi \mu d_g^3 \omega_g^2}{n_p r (-\Delta_r H) m_p} \quad (7)$$

と表される。

まず、Pt 触媒粒子 1.0 kg あたりの Eq. (1) の反応速度を求めるために、0.34 M エタノールを含む Pt 粒子（粒子濃度：1.5 g/L）サスペンションの溶存酸素濃度の経時変化を測定した（Fig. 6）。初期時間における傾きより、酸素

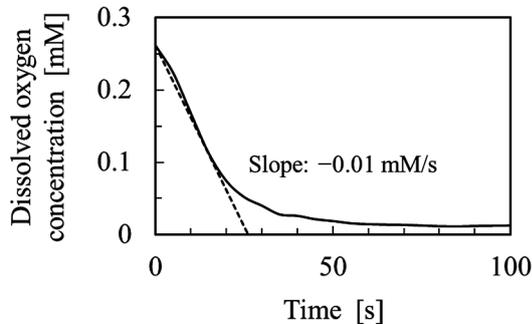


Fig. 6 Time course of dissolved oxygen concentration in Pt particle suspension (particle concentration: 1.5 g/L) containing 0.34 M ethanol

消費速度を見積もると  $-0.01$  mM/s、すなわち、 $r$  は  $7 \times 10^{-3}$  mol/(kg·s) となった。そのほか、エネルギー変換効率の概算に必要な変数の推算値・文献値を Table 1 にまとめて示す。これらの値を Eqs. (4), (6), (7) に代入したところ、化学エネルギーから運動エネルギーへの変換効率  $E_1$  は  $\sim 10^{-10}$ 、運動エネルギーから仕事の取り出しの効率  $E_2$  は  $\sim 10^{-3}$ 、総括のエネルギー変換効率  $E_{Total}$  は  $\sim 10^{-13}$  となった（Fig. 5）。これは、生体システムと比較して著しく小さい値である。実際、生体分子モーターの一種である  $F_1$  モーター（ $F_1$ -ATPase）は ATP（アデノシン 3 リン酸）の分解反応で得られた化学エネルギーを利用することで、ほぼ 100% の変換効率で回転運動を行うことができる[6]。しかしながら、本研究によって、非生物の微小アクティブマターから仕事を取り出すことを実験的に示せたことから、生物系でのモデルの一例となることが期待できる。

#### 4. 結 言

エタノール水溶液中において発現する Pt 触媒粒子の集団運動によって、球状粒子の並進運動および歯車状粒子の自転運動がみられることを確認した。これより、生物系にみられる集団運動による仕事の取り出しの挙動を人工的な化学システムにより再現することができたといえる。また、Pt 触媒粒子の集団運動におけるエネルギー変換効率を概算したが、生体システムと比較すると著しく小さな値であった。今後、化学エネルギーから運動エネルギーへの効率的な変換（ $E_1$ ）が可能となれば化学エネ

Table 1 List of variables for estimation of each energy conversion efficiency ( $E_1$ ,  $E_2$ , and  $E_{Total}$ )

Variabe	Value [Unit]	Note
$\mu$	$8.9 \times 10^{-4}$ Pa·s	cited from Table 7. 1-9 (pure water (25°C)) in Ref. [5]
$m_p$	$7 \times 10^{-13}$ kg	calculated from Eq. (5)
$d_p$	$4 \times 10^{-6}$ m	measured from Fig. 1a and other snapshots
$v_p$	$3 \times 10^{-6}$ m/s	estimated from Fig. 1 in Ref. [2]
$r$	$7 \times 10^{-3}$ mol/(kg·s)	estimated from Fig. 6
$\Delta_r H$	$-4.0 \times 10^5$ J/mol	calculated from Table 10. 10-1, 10-3 in Ref. [5]
$\rho$	$2.1 \times 10^4$ kg/m <sup>3</sup>	cited from Table 4. 1-1 in Ref. [5]
$d_g$	$2.0 \times 10^{-4}$ m	measured from Fig. 1c
$\omega_g$	$1.1 \times 10^{-3}$ rad/s ( $\approx 3.9$ degree/min)	estimated from Fig. 4b
$n_p$	$\sim 10^2$ [-]	estimated from Fig. 4a

ルギーから熱エネルギーを介さずに仕事を取り出すことができる革新的なエネルギー変換システムの創成につながることを期待できる。

[謝辞] 本研究は科研費（20H01878, 22K06095, 22K03560）の助成を受けて行われたものである。ここに記して謝意を表す。

### Nomenclature

$d$	: particle diameter	[m]	$\omega$	: angular velocity of a particle	[rad/s]
$E$	: energy conversion efficiency	[-]			
$m$	: mass of a particle	[kg]		Subscript	
$n$	: number of particles contributing to energy conversion	[-]	1	: Process No. 1	
$r$	: catalytic reaction rate of Eq. (1)	[mol/(kg·s)]	2	: Process No. 2	
$v$	: translational velocity of a particle	[m/s]	C	: input by the chemical reaction (Eq. (1))	
$W$	: work rate	[J/s]	g	: gear-shaped particle	
$\Delta_r H$	: enthalpy of reaction of Eq. (1)	[J/mol]	p	: Pt particle (aggregate)	
$\mu$	: viscosity of dispersant	[Pa·s]	S	: spinning	
$\rho$	: density	[kg/m <sup>3</sup> ]	T	: translational	

### References

- [1] R. Di Leonardo, L. Angelani, D. Dell’Arciprete, G. Ruocco, V. Iebba, S. Schippa, M. P. Conte, F. Mecarini, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, Bacterial ratchet motors, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 107 (2010) 9541–9545.
- [2] D. Yamamoto, T. Takada, M. Tachibana, Y. Iijima, A. Shioi, K. Yoshikawa, Micromotors working in water through artificial aerobic metabolism, *Nanoscale* 7 (2015) 13186–13190.
- [3] D. Yamamoto, T. Takada, Y. Io, M. Kubouchi, Y. Okamoto, E. Okita, K. Yoshikawa, A. Shioi, Collective motion of catalytic particles driven by abiotic aerobic metabolism, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 698 (2024) 134580.
- [4] W. Zhang, K. Ohara, Y. Okamoto, E. Nawa-Okita, D. Yamamoto, A. Shioi, Energy flux on a micromotor operating under stationary direct current voltage, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 627 (2021) 127197.
- [5] *Nihon Kagakukai, Kagaku Binran Kisohen* 6th ed., Maruzen Shuppan (2021) p. 116, 606, 797, 801.
- [6] S. Toyabe, Biological molecular motor—Super nanomachine created by evolution—, *J. Jpn. Soc. Prec. Eng.* 84 (2018) 905–908.