

超高速プロトン伝導高分子電解質に基づく ミトコンドリア模倣エネルギーデバイス

Mitochondria Mimic Energy Device Based on Ultrafast Proton Conduction Polyelectrolyte

M20助自93

代表研究者 松 井
Jun Matsui

淳 山形大学 理学部 教授
Professor, Faculty of Science, Yamagata University

In this study, we construct an energy storage device that mimics the energy production system in the mitochondria. It is well known that adenosine triphosphate (ATP), energy of our living cell is produced using proton concentration gradient between inner and outer area of biological membrane. Efficient proton conduction through the biomembrane surface is one of the key processes to produce ATP. Thus, mimicking the proton conduction at the biomembrane surface enables to produce efficient energy devices. We have found that the interlayer of polymer Langmuir-Blodgett (LB) multilayer film has a chemical and nano spatial structure similar to that of the biomembrane surface. Thus, in this study, we fabricate polymer LB film proton electrolyte, which can be apply as a solid electrolyte for energy devices. The polymer LB film was constructed using copolymer of dodecyl acrylamide and acrylic acid. The copolymer with acrylic acid content of 49% form a stable monolayer at the air-water interface. We fabricate the LB film polymer electrolyte by depositing the monolayer to a solid substrate. The proton conductivity of the LB film exhibited an order of 10^{-2} S/cm, which is comparable to state-of-art Nafion membrane. In general, strong acid is used as a proton source to achieve high proton conductivity. The high conductivity of our weak acid (carboxylic acid) based polymer LB film electrolyte indicates that an efficient proton conduction occurred at the interlayer of the LB film. Furthermore, we construct a planar energy storage device that uses the proton concentration gradient between the positive and negative electrodes for charging and discharging the electrons.

研究目的

本研究ではミトコンドリアの生体膜内で繰り返し広げられるエネルギー生産システムを模倣した蓄電デバイスを構築する。申請者はミトコンドリアに存在する脂質二分子膜と同様な化学・空間構造を示す高分子Langmuir-Blodgett (LB) 膜積層体層間が高いプロトン伝導を示すチャネルとして働く事を見いだした。そこで本研究ではこの高プロトン伝導高分子LB膜を電解質

とし、ミトコンドリアと同様にプロトン濃度差に基づくエネルギーデバイスを構築する。これまでミトコンドリアではプロトンが脂質二分子膜界面にそって効率的に輸送されることでATP生産に必要なプロトン濃度勾配を形成されていることが示唆されている。我々はこの脂質二分子膜界面における効率的なプロトン輸送に着目しこれを模倣することで新たなエネルギーデバイスを開発できると考え研究を進めた。具体的には、生体膜類似構造を有する高分子LB膜積

層体を用いた高分子電解質を創製することで、プロトンソースとして弱酸のカルボン酸を用いているにもかかわらず 10^{-2} S/cm以上の高プロトン伝導を実現した。さらに、この弱酸系プロトン電解質を用い、正-負極間でのプロトンの濃度勾配を利用して充放電を行う平面型プロトン蓄電デバイスを構築する事を目的とした。

概 要

1. はじめに

全ての生体のエネルギー源であるATPはミトコンドリアにおける二分子膜内外のプロトン濃度勾配を駆動力として生産されている。生体ではタンパク質の空孔や脂質膜界面といった1~2次元のナノ空間をプロトン伝導チャネルとして用い高速プロトン輸送を実現している。そこで我々は、Langmuir-Blodgett (LB) 膜が形成する2次元ナノ空間を利用した次元制御高分子電解質に関する研究を進めてきた。作製した高分子ナノシートは、脂質膜界面と類似構造を示し、プロトンソースとして弱酸のカルボン酸を用いているにもかかわらず超強酸性のNafionと同等の 10^{-2} S/cmという高いプロトン伝導度を示した。これは脂質膜界面と同様に高度に配列した2次元水素結合ネットワークを形成しているためと考えられる。さらに高分子ナノシート積層体を用いる事で積層数に比例して高速プロトン輸送を示す2次元空間を3次的に集積する事が出来る。すなわち、脂質膜界面という2次元現象を実在材料へと実現する事ができる。そこで、本研究では高分子ナノシート積層体が生体膜と類似の高速プロトン輸送を示す特徴をスーパーキャパシタの固体電解質として応用した。

2. 実験

弱酸性高分子p (DDA/AA) (図1) は、既報に基づき合成した。AAの含有量は元素分析によ

り49mol%と決定した。気液界面上に形成させたp (DDA/AA) をLB法を用いて櫛形金電極に積層し、その伝導度をインピーダンス測定により決定した。また、導電性テープを銀ペーストを用い貼り付けた。2電極セル型サイクリックボルタンメトリー測定は、ポテンショスタット (ECstat-400、ECフロンティア) を用いて、室温、飽和湿度条件下で実施した。測定は一方を作用電極とし、他方を対極および参照電極として行った。

3. 結果と考察

3.1. 多層膜の特性評価

p (DDA/AA) が気水界面で安定な単分子膜を形成する事を表面圧-面積等温線測定より確認した。そこで表面圧を40 mN/mに保ち、単分子膜を固体基板上にLB法により積層した。高分子ナノシート積層体の相構造をXRD測定により確認したところ、 $q=1.63$ と 3.32 nm^{-1} に鋭いブラッグ散乱が観測され、p (DDA/AA) の多層膜は高配向のラメラ構造を形成していることが示唆された。さらに、明確なケーシヒフリンジが現れたことから、多層膜の表面が高い平坦性を持つことが示唆された。

3.2. ポリマーナノシートマイクロスーパーキャパシタの性能

ポリマーナノシートを固体電解質として用いた面内マイクロスーパーキャパシタのキャパシタ特性をサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定により検討した。図2は、異なる電圧掃

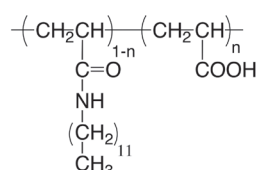


図1 p (DDA/AA) の化学構造

引速度で測定したCVカーブを示している。CVカーブの安定した準矩形形状は、電気化学的二重層容量特性を示唆している。この二重層は、負極でのプロトンの移動によって形成されたものである。面内マイクロスーパーキャパシタの比容量(CA)は、CVの結果を用いて、以下の式を用いて算出した。

$$CA = \frac{1}{2 \times S \times v \times (V_f - V_i)} \int_{V_i}^{V_f} I(V) dV$$

ここで、Sは電極の有効面積、vは電圧掃引速度、 V_i と V_f はCV曲線の初期および最終電圧($V_i = 0$ 、 $V_f = 0.8$ V)、 $I(V)$ はボルタメトリー電流である。積分項は1サイクルの電荷の総量に相当する。ここで電極の形状よりそのは 0.738 cm^2 と算出された。これらの値を用いる事で面内マイクロスーパーキャパシタの静電容量は、 33 F/cm^2 (1 mV/sec) から 2.8 F/cm^2 (100 mV/sec) の範囲であった(表1)。この値は、カーボン電極を用いたマイクロスーパーキャパシタの値より

も3桁も小さい。この小さな静電容量の理由の1つは、ポリマーナノシート多層膜の異方的なプロトン伝導性である。多層膜は、膜厚方向には絶縁体である。そのため、電極の側面部分しか蓄電に寄与しない。このことは、高分子ナノシートの積層数が蓄電量を決定する事を示している。本研究では30層(60nm)の積層数であるがより多層積層することで、十分に高い静電容量が実現できると考えている。

4. まとめ

楕形金電極と高分子ナノシート多層膜固体電解質を用いて、面内マイクロスーパーキャパシタを作製した。マイクロスーパーキャパシタのCV曲線は準矩形形状を示し、電極上に電気化学的二重層が形成され、電荷が蓄積されていることが示唆された。 100 mV/sec で 2.8 F/cm^2 の静電容量が得られた。

— 以下割愛 —

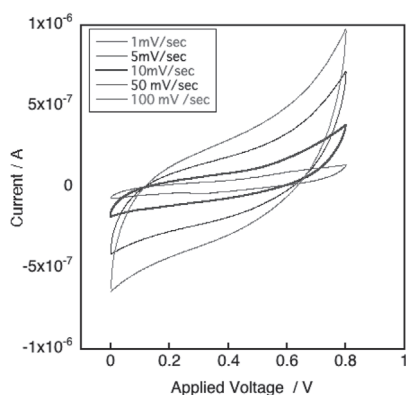


図2 p(DDA/AA)を固体電解質とする平面型キャパシタのCV曲線

表1 平面型キャパシタの出力特性

掃引速度/ mV sec^{-1}	静電容量/ $\mu\text{F cm}^{-2}$
1	33
5	16
10	7.9
50	3.6
100	2.8