

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 27 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22510080

研究課題名（和文）

生体機能物質自己組織化膜を用いた蓄電システムの開発

研究課題名（英文）

Development of Energy Storage Device Using Biochemicals Self-Assembled Monolayer

研究代表者

川口 俊一（KAWAGUCHI TOSHIKAZU）

北海道大学・大学院地球環境科学研究院・准教授

研究者番号：90448407

研究成果の概要（和文）：本研究では、自然エネルギーを有効に利用して高効率で蓄電する新しい素子を開発することを目的として、生体機能物質による自己組織化法や基板のナノ構造制御技術を駆使することにより、従来の技術では蓄電容量に限界のあった電気化学キャパシタを大容量かつ高速充放電・長寿命化することに成功した。炭素材料を基板として用いた新しい電極素子は、二次電池に替わる新しいエネルギー素子とすることを目指して、性能を評価した。

研究成果の概要（英文）：In this study, by aiming to develop a new device for storage with high efficiency by utilizing the renewable energy, the development of energy storage device prepared using the self-assembly method of biochemical materials was successful in high-speed charge-discharge, long life and high-capacity of electrochemical capacitors. Aiming to be a new energy device to replace the rechargeable battery, the performance of a new energy storage element that used the carbon as the substrate, was evaluated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・エネルギー関連化学

キーワード：環境技術・環境材料・エネルギー効率化・エネルギー全般・ナノ材料

## 1. 研究開始当初の背景

太陽光発電や風力発電は、弱い自然エネルギーの下では、十分な電力が得られないために、蓄電が行われていない。そのため、日着名自然エネルギーも蓄電し、高効率化を図る技術が求められている。このような蓄電システムとして注目されているのが、スーパーキャパシタと呼ばれる蓄電システムである。これまで報告された水酸化コバルトや水酸化マンガンをを使ったスーパーキャパシタでは、700 F/g で 1,000 回程度の充放電が限界だった。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、酸化還元特性を有する生体機能物質の自己組織化膜を使って、蓄電素子を構築し、これまで報告されたスーパーキャパシタの性能を向上させて、実用的に活用し得る新しいエネルギー素子を開発することを目指した。この目的のため、炭素材料への生体機能分子の自己組織化法を用いて固定化することを検討し、電解質溶液を工夫することにより、大容量化を目指す。また、多孔質炭素材料を用いることで、実用化を目指す。

### 3. 研究の方法

- (1) ナノメートルサイズで加工された多孔質炭素材料の物性を電気化学やXPS, SEM等を用いて評価を行い、基板の構造状態を見極める。
- (2) 炭素表面-電解質溶液の界面を用いて、生体機能物質による自己組織化単分子膜を作製し、それらの電気化学特性を評価し、特異的な電子移動挙動を見出すとともに、参加還元特性などを調べる。
- (3) 電気化学的酸化還元特性を有する生体機能物質の自己組織化膜と会合することができるマクロ分子の組み合わせを検討して、高速充放電を有する蓄電システムを構築する。
- (4) 充放電特性評価装置を用いて、長期安定性試験を行い、ナノメートルサイズで表面の再構築が起きない条件を見出して、従来の二次電池の長期安定性試験との比較を行う。
- (5) 実用化に向けた検討を行う。

### 4. 研究成果

(1) はじめに本研究では、炭素表面への生体機能物質による自己組織化単分子膜の構築方法を開発した。炭素基板は、ベーサル面とエッジ面から構成されており、これまでの研究では、エッジ面上の酸素を含んだ官能基へ機能性分子を結合させることしか報告がなかった。そこで、本研究では、Porterらが報告したベーサル面への官能基導入法をさらに工夫することで、炭素表面の大部分を占めるベーサル面上へ最密充填させた生体機能分子による単分子膜の成膜方法を検討した。

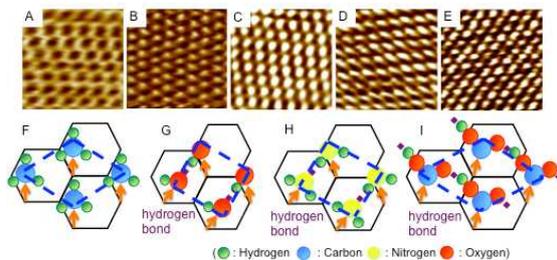


図1 STM(2 nm x 2nm)による各単分子膜の構造評価 (A)未修飾の炭素、(B)メチル末端単分子膜、(C)アミノ末端単分子膜、(D)水酸基末端単分子膜、(E)カルボキシ末端単分子膜

各官能基を有する生体機能分子の単分子膜の表面配列についてSTMを使って構造評価した結果を図1に示す。本研究では、超高分解能走査型トンネル顕微鏡を用いて、表面に固定化された分子の電子軌道を直接観察する手法を開発し、構造評価へ応用した。未修飾の炭素表面が六角形の炭素原子のπ軌道の電子雲を観測することができた。さ

らに、その炭素表面へ各可能器を末端に有するアルキルアミン分子(アミノ酸)を電気化学的手法で固定化した。それぞれの官能基の表面密度は、いずれも $3.3 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ であることがわかった。この表面密度は金基板上に構築したアルカンチオール $7.6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ よりも高い値であり、非常に高密度の集積体になっている。電気化学的手法を用いて、この単分子膜の欠損を評価したところ、フェリシアン化物イオンの酸化還元挙動を完全に阻害することがわかった。炭素表面へ官能基を固定化したこれまでの研究では、いずれの場合も、フェリシアン化物イオンの酸化還元挙動を防ぐことができなかったが、本研究ではじめて最密充填した単分子膜を実現することができた。XPSを使って膜の組成を評価したところ、N1sの相対比がアミン末端のもので2倍になっていることから、本研究で開発した手法で構築した膜が単分子膜であることがわかった。さらに、ラマン測定を行って炭素基板の構造変化を調べたところ、基板の炭素が $sp^2$ の炭素(グラファイト)から $sp^3$ の炭素(ダイヤモンド)に変わっていることがわかった。また、この基板の構造変化は、電気化学反応だけでは生じず、電気化学によって励起されたアミンラジカルが構造変化を引き起こすことがわかった。

このようにして構築した炭素基板上の生体機能分子単分子膜がエネルギー貯蔵素子として用いることができるかを評価したところ、0.2秒間で完全に充電できる超高速充放電特性を有することがわかった。また、そのエネルギー出力容量は $368 \text{ kWg}^{-1}$ であり、これまで報告されている電気化学キャパシタの300倍の性能を有することがわかった。また、長期安定性試験を行ったところ、1000,000回以上繰り返し充放電を行っても全く劣化しないことがわかった。また、これまで、有機溶媒やイオン性液体などを使って作られてきた電気化学キャパシタだが、このエネルギー素子は、中性の水溶液でも上記のような性能を発揮することがわかった。

以上の結果は、炭素表面の高機能化の研究では、グラフェンやカーボンナノチューブ、フラーレンなどへの応用が期待できることから、非常に画期的な成果であったため、炭素学会や電気化学学会などで報告を行ったところ、この研究が引き起こす影響の大きさから、多くの研究者から様々な視点から深く検討をするように指示を受け、現在、Science誌に投稿を行っている。

(2) 炭素表面上に構築した酸化還元能を有する生体機能性分子単分子膜による新しいエネルギー貯蔵素子を開発した。はじめの研究で、炭素基板上にカルボキシ末端を有するアミノ酸を最密充填させて固定化すること

ができたことから、アミドカップリング反応を使って様々な官能基を導入することができることがわかった。そこで、エネルギー貯蔵素子への応用を目指して、電気化学的に酸化還元することができるアミノフェロセンをアミドカップリング反応を使って固定化することを試みた。

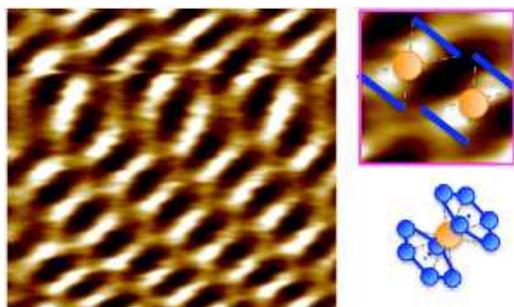


図 2 STM(2 nm x 2nm)によるフェロセン固定化単分子膜の構造評価

超高分解能走査型トンネル顕微鏡を用いて、表面に固定化されたフェロセンの電子軌道を評価した結果を図 2 に示す。フェロセンの五員環のπ軌道と中心の鉄原子の d 軌道が新しい分子軌道を構築して、ツイストした分子軌道をとることが HOMO-LUMO の計算から予測されていたが、本研究でその分子軌道を観察することができた。これは、最密充填した単分子膜の中にフェロセンが入り込む隙間がなかったために、フェロセンが表面に横向きに配列したため、フェロセンの内部構造を観察することができたためである。さらに、フェロセンが横向きに配向したことにより、蓄電へ応用したところ、 $2,000 \text{ Fg}^{-1}$  の超巨大静電容量を有するスーパーキャパシタへ応用することができた。

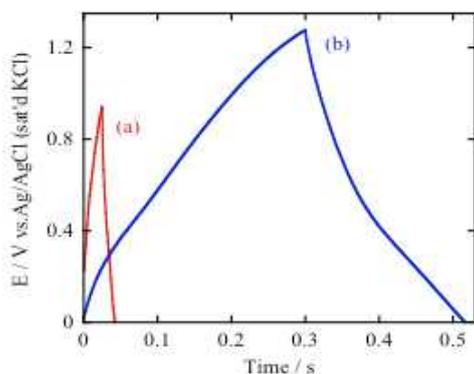


図 3 (a) 未修飾炭素基板を使った電気二重層型キャパシタとフェロセン固定化単分子膜を使ったスーパーキャパシタの充放電特性

充放電特性を図 3 に示す。未修飾の炭素基板は、電気二重層へ蓄えることができる電氣量が少ないために、超高速で充電することがで

きるが、エネルギー密度は極端に少ない。しかし、フェロセン固定化単分子膜を使ったスーパーキャパシタでは、充電に 0.3 秒間を要するが、そのエネルギー密度は、 $445.7 \text{ kWh kg}^{-1}$  の巨大なものとなり、このエネルギー貯蔵量は、これまで報告されたリチウム電池の最大値の  $300 \text{ kWh kg}^{-1}$  をも超えている。さらに、長期安定性試験を行ったところ、100,000 回使用しても全く劣化しない結果を得ることができた。このスーパーキャパシタはこれまでに報告されている酸化ニッケルを使った  $900 \text{ Fg}^{-1}$  よりも 2 倍以上の性能を有し、1,000 回程度の安定性の限界をはるかに上回る安定性を有することから、リチウム電池に替わる新しい蓄電素子として十分に成立するものになっていると考えられる。そのため、社会的な影響を考慮して、本研究の発表は非常に慎重に行う必要があった。本研究内容は、Journal of American Chemical Society 誌に投稿している。

(3) フェロセン固定化単分子膜を使ったスーパーキャパシタの電解質溶液へ添加剤を加えて、さらなる性能向上を目指した。フェロセンは酸性溶液でしか酸化還元応答を示さない。そのため、実用化を目指すためには、安全な中性の水溶液で使うことを検討する必要がある。そこで、電解質溶液にフェリシアン化カリウム・フェロシアン化カリウムを同量添加して蓄電性能を評価した。その結果、0.1 M 塩化カリウム水溶液でも酸性溶液とほぼ同等の性能を示すことがわかった。この結果については、Langmuir 誌に投稿している。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 12 件)

- ① 佐藤祐輔, 川口俊一, 嶋津克明, キノン固定化単分子膜修飾炭素電極を用いたスーパーキャパシタ, 電気化学会創立第 80 周年記念大会. 2013 年 3 月 29 日, 東北大(仙台)
- ② 飯嶋洋平, 川口俊一, 嶋津克明, 金ナノ粒子固定化電極を用いた蓄電素子, 化学系学北海道支部 2013 年冬季研究発表会, 2013 年 1 月 30 日, 北大(札幌)
- ③ 佐藤祐輔, 川口俊一, 嶋津克明, Electrochemical Properties and Surface Structures of Closest-Packed Alkylamine Monolayer on Carbon Electrode, 北海道大学サステイナビリティウィーク 2012, 2012 年 10 月 16 日,

- 北大 (札幌)
- ④ 佐藤祐輔, 川口俊一, 嶋津克明, Capacitor Property of Ferrocene Terminated Monolayer modified Carbon Electrode, PRiME 2012 (222nd ECS), 2012年10月8日, ヒルトンコンベンションセンター (アメリカ)
  - ⑤ 佐藤祐輔, 川口俊一, 嶋津克明, フェロセン末端単分子層修飾カーボン電極の蓄電容量増幅法, 北海道支部2012夏季研究発表会, 2012年8月4日, 旭川高専(旭川)
  - ⑥ 佐藤祐輔, 川口俊一, 嶋津克明, 炭素電極上に修飾した最密充填単分子層の表面構造と電気化学特性, 第28回ライラックセミナー・第18回若手研究者交流会, 2012年6月18日, おこばち山荘(小樽)
  - ⑦ 佐藤祐輔, 川口俊一, 嶋津克明, フェロセン末端単分子層修飾炭素電極の添加剤による高蓄電容量化, 電気化学会第79回大会, 2012年3月29日, 浜松コンベンションセンター(浜松)
  - ⑧ 佐藤祐輔, 川口俊一, 嶋津克明, 炭素電極上に構築した種々の機能性官能基を有する最密充填単分子層の電気化学キャパシタ特性, 電気化学会第79回大会, 2012年3月29日, 浜松コンベンションセンター(浜松)
  - ⑨ 佐藤祐輔, 川口俊一, 嶋津克明, 炭素電極上へ最密充填させた機能性分子による単分子層の構築と表面特性, 第38回炭素材料学会年会, 2011年11月29日, 名大(名古屋)
  - ⑩ 佐藤祐輔, 川口俊一, 嶋津克明, 機能性単分子層修飾カーボン電極の電気化学キャパシタへの応用, 2011年電気化学秋季大会, 2011年9月9日, トキメッセ(新潟)
  - ⑪ 佐藤祐輔, 川口俊一, 嶋津克明, フェロセン末端単分子膜修飾カーボン電極の電気化学特性, 北海道支部2011夏季研究発表会, 2011年7月23日, 室蘭工大(室蘭)
  - ⑫ 佐藤祐輔, 川口俊一, 嶋津克明, 炭素電極上へ構築したフェロセン固定化単分子層のキャラクタリゼーション, 電気化学会第78回大会, 2011年3月29日, 横浜国大(横浜)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

[その他]

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

川口 俊一 (KAWAGUCHI TOSHIKAZU)

北海道大学・大学院地球環境科学研究院・准

教授

研究者番号 : 90448407

(2) 研究分担者 ( )

研究者番号 :

(3) 連携研究者 ( )

研究者番号 :