

# 金属イオンを含む生体由来のイオン液体を用いた 生分解性スーパーキャパシタの研究

山田 駿 介\*

## A Study on A Biodegradable Supercapacitor Using a Bio-derived Ionic Liquid with Metal Ions

Shunsuke YAMADA\*

We have developed a pseudo-capacitor with transient behavior that is applied in implantable, disposable, and bioresorbable devices, incorporating a Na ion-doped bioderived ionic liquid, molybdenum trioxide ( $\text{MoO}_3$ )-covered molybdenum foil, and silk sheet as the electrolyte, electrode, and separator, respectively. The Experimental results indicate that the Na ions are intercalated into the van der Waals gaps in  $\text{MoO}_3$ , and the pseudo-capacitor shows an areal capacitance ( $1.5 \text{ mF/cm}^2$ ) that is three times larger than that without the Na ion. Transient pseudo-capacitors offers the opportunity of electronics without the need for device retrieval after use, including smart agriculture, implantable, and wearable devices.

### 1. 背景

コロナウイルスの罹患者数は劇的に増大しており、コロナ対策病床数の圧迫を防ぐため、軽症者は自宅療養による治療が行われているが、単身者や高齢者は重症化しても医学的な判断ができずに、亡くなるケースが報告されている。そのため、体に貼り付けるデバイスや、体内埋め込みデバイスによるデータ収集と AI 技術によるきめ細やかな見守りや遠隔診療が、医師の診断に変わる新規の治療方法として注目を集めている。従来の埋め込みセンサの主要な材料である Si は、人体に無害であり、数多くのセンサ、半導体が報告されている<sup>1-3</sup>。一方、電源に必要な電解質には有害なものも多く、埋め込みデバイスの妨げになると考えられる。そのため、生分解性電解質をもちいた電解質を使用することで、埋め込み後に、体内に吸収・分解することで回収不要なデバイスが実現できるはずだと考えた。本研究では、生体由来の材料からなるイオン液体に、金属イオンをドーピングした新規の生分解性電解質を開発する。さらに、その電解質を用いて電気化学キャパシタを実現する。

### 2. 実験&考察

本研究では、金属イオンと電極に使用する金属酸化物  $\text{MoO}_x$  による反応 ( $\text{Mo}^{2x}\text{O}_x + \text{Na}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Mo}^{2x-1}\text{O}_x\text{Na}$ ) を利用したスーパーキャパシタを開発する。イオン液体の電気二重層による容量と、電気化学由来の容量により、従来よりも一桁大きな容量を実現する。イオン液体[Chol][Lac]に、乳酸ナトリウム[Na][Lac]を溶解したところ、最大 15wt%まで溶解することが判明した。この電解液を用いて、PVA に分散してゲル電解質を合成して、スーパーキャパシタを作製した。はじめに、明スターラーを用いてイオン液体と乳酸ナトリウム 10wt%を混合し、金属塩を分散したイオン液体を作製した。PVA を水に溶解し、その後イオン液体を混合した。イオンゲル前駆体をガラス上にバーコーティングし、室温で放置して乾燥した。

$\text{MoO}_3$  電極の作製に関しては、塩化ナトリウム水溶液に浸してリニアスリーブポルタンメトリーを用いて表面をアノダイズした。その後、電気オープンモリブデン電極をに入れ、 $500^\circ\text{C}$  3時間加熱して、表面に  $\text{MoO}_3$  を成膜した。その電極とゲル電解質をもちいて、図 2 に示すスーパーキャパシタ ( $\text{MoO}_3$ -IGNa-PC) を作製した。作製したスーパーキャパシタの電気化学特性を調査するためサイクリックポルタンメトリーを行った。スキャン速度を 5

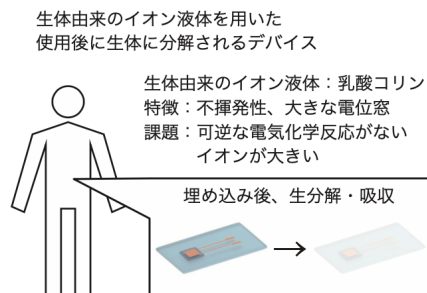


図 1 本研究で実現する生分解性蓄電素子。

mV/sから1 V/sに変化させた場合、MoO<sub>3</sub>-IGNa-PCのCV曲線は、図4aに示されるように、1 V/sまでほぼ矩形を示した。作製したMoO<sub>3</sub>-IGNa-PCは、水性電解質を用いたSCとは異なり、電圧範囲0 V～1.2 Vで電気化学的に安定であることが判明した。Naイオンを含まないスーパーキャパシタ (MoO<sub>3</sub>-IG-SC) とMo電極をもつスーパーキャパシタ (Mo-IGNa-SC) を作製し、その電気化学特性を評価した。図3に示すように、MoO<sub>3</sub>電極は10倍以上、Naイオンはスーパーキャパシタの性能を3倍以上にすることが判明した。MoO<sub>3</sub>は、二次元ナノシート構造がスタックした構造を持つため、そのギャップ (van der Waals gap, vdW gap) に、Naイオンが挿入されることで結晶構造変化し電気化学キャパシタの振る舞いを示す。これによりNaイオンがない場合と比較して場合と比較して3倍以上の容量を持つと考えられる。

作製したスーパーキャパシタをPBS 100 mLに浸し、37°Cに加熱したオープンに入れて、その生分解性を調査した。図4にスーパーキャパシタの光学写真と質量の変化を示す。最初の日 (day 1) には、MoとMoO<sub>x</sub>の光沢ある灰色と青色を示した。その後、Mo電極は暗灰色になり (day 11)、徐々に破片に分解し、中央に穴を形成した (day 58, 79)。本研究で作製したスーパーキャパシタは水溶性材料を用いているため、実験開始直後、材料の溶解により、質量は半分以下になる事が判明した。その後モリブデンが徐々に溶解して、約85日後にはシルクとMoの一部を除いてほぼ全てが溶解することが判明した。Moの溶解速度は320 µg/dayであり、Food and Nutrition Boardが定めるMoの1日あたりの推奨摂取量 (女：425 µg/day, 男：550 µg/day) とほぼ同じである。さらに乳酸はアメリカ食品医薬品局 (FDA) によって一般的に安全な材料として認識されている。上記の規制および先行研究を考慮すると、MoO<sub>3</sub>-IGNa-PCは人体に有害な影響を与えることなく、体内装置の電源として使用することができる。以上より、本件中で作成したスーパーキャパシタは体内埋め込んだ場合、安全に分解吸収されることが判明した。

### 3. 結論

本研究では、生分解性の材料を使用した電気化学キャパシタを作製し、その電気化学特性と生分解性を評価した。イオン液体中に溶解したNaイオンがMo電極上に成長したMoO<sub>3</sub>層のvdWギャップに繰り返し挿入と脱離を示し容量がNaイオンがない場合と比較して3倍以上になることが判明した。vdWギャップへのNaイオン挿入による電気化学容量特性は、高い充電放電特性を示すことが判明した。MoO<sub>3</sub>-IGNa-PCは、シルクのエパレーターと少量のMo電極を残し、101日後にPBS中に溶解することが判明した。この生分解性をもつ電気化学キャパシタの応用として、生体埋め込みデバイスや使用後に分解される環境に優しいデバイスの電源が期待できる。

### REFERENCES

- 1) L. Yin, H. Cheng, S. Mao, R. Haasch, Y. Liu, X. Xie, S. W. Hwang, H. Jain, S. K. Kang, Y. Su, R. Li, Y. Huang and J. A. Rogers, *Advanced Functional Materials*, **24** (2013) 645.
- 2) Q. Yang, T. Wei, R. T. Yin, M. Wu, Y. Xu, J. Koo, Y. S. Choi, Z. Xie, S. W. Chen, I. Kandela, S. Yao, Y. Deng, R. Avila, T. L. Liu, W. Bai, Y. Yang, M. Han, Q. Zhang, C. R. Haney, K. B. Lee, K. Aras, T. Wang, M. H. Seo, H. Luan, S. M. Lee, A. Brikha, N. Ghoreishi-Haack, L. Tran, I. Stepien, F. Aird, E. A. Waters, X. Yu, A. Banks, G. D. Trachiotis, J. M. Torkelson, Y. Huang, Y. Kozorovitskiy, I. R. Efimov and J. A. Rogers, *Nat. Mater.*, **20** (2021) 1559.
- 3) S. W. Hwang, H. Tao, D. H. Kim, H. Y. Cheng, J. K. Song, E. Rill, M. A. Brenckle, B. Panilaitis, S. M. Won, Y. S. Kim, Y. M. Song, K. J. Yu, A. Ameen, R. Li, Y. W. Su, M. M. Yang, D. L. Kaplan, M. R. Zakin, M. J. Slepian, Y. G. Huang, F. G. Omenetto and J. A. Rogers, *Science*, **337** (2012) 1640.

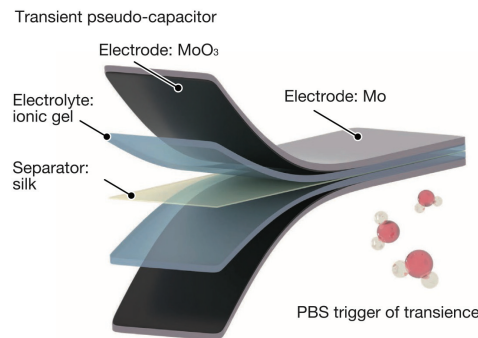


図2 生分解性蓄電素子の概念図。

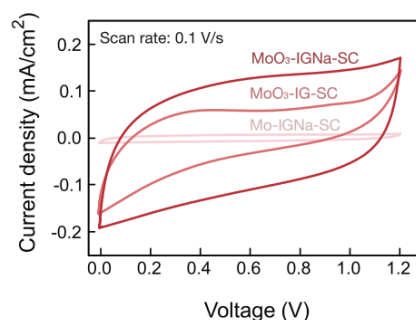


図3 サイクリックボルタンメトリー曲線の比較。

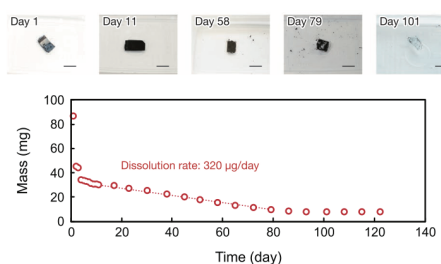


図4 生分解性蓄電素子の分解試験。