

# 電気化学ナノテクノロジーの工学応用

研究代表者 逢坂 哲彌

(ナノ・ライフ創新研究機構 特任研究教授)

## 1. 研究課題

世界に先駆けて提唱し実践してきた「電気化学ナノテクノロジー」を機軸として、界面反応場を原子・分子界面単一層から設計し、その複合的な機能を発現させるデバイスの構築を図るだけでなく、実用化につながる実践的なデバイス開発研究を包括的に展開している。公的研究プロジェクトである革新的イノベーション創出プログラム (COI STREAM)、戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発 (ALCA) 特別重点技術領域「次世代蓄電池」、および RISING2 (NEDO 革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発) 等の研究遂行のための基礎的な共通部分・周辺部分の研究を進める。

## 2. 主な研究成果

### 2.1 電界効果型トランジスタ (FET) を用いたストレスマーカーの検出

COI STREAM 事業における 2019 年度の研究成果として、メンタルストレス状態と相関のあるコルチゾールを検出する FET センサの感度向上を達成した。本手法では、受容体としてアプタマーを選定し、コルチゾールの捕捉に伴う構造変化により FET ゲート絶縁膜表面の電荷密度の変化を検出するものである。特に、構造変化時の立体障害を緩和する 2 種類の方向を確立し、検出限界濃度を 3 桁向上させた。また、測定精度の向上のため、半導体特性の継時的変化 (ドリフト) を低減する新型 FET チップの開発を試みた。その結果、測定開始 1 時間後もほとんどドリフトが起こらないことが確認された。

### 2.2 高エネルギー密度電池の作製

ALCA 事業において、2019 年度は 250Wh/kg を有する硫黄系正極-リチウム負極からなる安定かつ大容量を有する全電池の作製に向けて作製条件を検討したところ、目標の 5 Ah 以上のセルにおいて電解量/硫黄量の最適化により 300Wh/kg を有する条件を見いだした。溶媒とイオン液体である電解液 [Li (G3) [TFSI]]-4.0HFE を用いた Li-S 電池の劣化解析の一環としてインピーダンス測定を実施した。その結果、中周波 (10 Hz~0.1 Hz) にみられる容量性半円 ( $\text{Li}_2\text{S}_x$  生成に寄与) が測定電圧に依存して変化することが認められた。放電中の硫黄の化学状態を調べるため K 端の XANES 測定を行ったところ  $\text{Li}_2\text{S}_x$  に起因するとみられる 2478 eV 付近のピークが第 2 プラトー直前まで増加した後、第 2 プラトー中で減少、その後、第 2 プラトー終了後に再び増加し、インピーダンス挙動と相関のある傾向が確認された。比較的挙動の確認が容易なポリスルフィド溶解系電解液 (DOL-DME) についても同様の検討を行っており、G3 系の特徴的な挙動を他の電解液と比較しながら反応素過程の解析を進めている。

### 2.3 高エネルギー密度電池の電気化学インピーダンス (EIS) 解析

RISING2 事業において Spring-8 などの放射光解析施設でのインピーダンスの同時測定で抽出さ

れた装置間通信の課題に対して、タイムシフト矩形波 EIS 測定システムの改良を行った。また、 $\text{FeF}_3$  正極に関して、これまでに設計した等価回路および  $\text{FeF}_3$  正極対称セルを用い、初期放電および充電時における活物質内の変化をインピーダンス変化から推定し、その結果は様々な破壊分析結果と概ね一致する結果を得た。

### 3. 共同研究者

門間 聡之（先進理工学部・応用化学科 教授）  
大橋 啓之（ナノ・ライフ創新研究機構・研究院教授）  
横島 時彦（ナノ・ライフ創新研究機構・研究院教授）  
向山 大吉（ナノ・ライフ創新研究機構・研究院准教授）  
奈良 洋希（ナノ・ライフ創新研究機構・研究院准教授）  
秀島 翔（信州大学准教授，ナノ・ライフ創新研究機構・招聘研究員兼任）

### 4. 研究業績

#### 4.1 学術論文

N. Togasaki, T. Naruse, T. Momma and T. Osaka, "Communication—Solvate Ionic Liquid Incorporating Lithium Nitrate as a Redox Mediator for Lithium-Oxygen Batteries", J. Electrochem. Soc., 166, A3391-A3393 (2019).  
S. Ahn, Y. Nakamura, H. Nara, T. Momma, W. Sugimoto and T. Osaka, "Application of Sn-Ni Alloy as an Anode for Lithium-Ion Capacitors with Improved Volumetric Energy and Power Density", J. Electrochem. Soc., 166, A3615-A3619 (2019).  
Y. Wu, T. Momma, H. Nara, T. Hang, M. Li and T. Osaka, "Synthesis of Lithium Sulfide ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) Wrapped Carbon Nano Composite for Binder-Free  $\text{Li}_2\text{S}$  Cathode", J. Electrochem. Soc., 167, 020531 (2020).  
S. Ahn, Y. Haniu, H. Nara, T. Momma, W. Sugimoto and T. Osaka, "Synthesis of stacked graphene-Sn composite as a high-performance anode for lithium-ion capacitors", J. Electrochem. Soc., 167, 040519 (2020).

#### 4.2 総説・著書

H. Nara, T. Yokoshima and T. Osaka, "Technology of Electrochemical Impedance Spectroscopy for an Energy-Sustainable Society", Curr. Opin. Electrochem, (2020).

#### 4.3 招待講演

T. Osaka, H. Nara, "Equivalent Circuit Modeling for EIS on Structured Electrode in LIB", 235th Meetnigs of the Electrochemical Society (235th ECS Meeting), Dallas, 2019.05.26-30.  
T. Osaka, "Academic-Industry Collaboration in Japan", Standards and Protocols for Accelerating the Process from Discovery to Deployment, Richland, 2016.06.26.

他, 7 件

#### 4.4 受賞・表彰（MS 明朝体、11 ポイント）

#### 4.5 学会および社会的活動

逢坂哲彌, “バイオチップとその応用展開”, 第 8 回研究交流フォーラムプログラム, 東京, 2019.05.10.

S. Hideshima, S. Kuroiwa, H. Hayashi, Y. Harada, M. Tsuna, T. Momma, T. Osaka, “Semiconductor-Based Portable Biosensor for Food Allergen Detection”, The IEEE International Symposium on Circuits and Systems 2019 (ISCAS2019), Sapporo, 2019.05.26-29.

T. Osaka, K. Ohashi, D. Mukoyama, “Trial of realization of electrochemical nanotechnologies to advanced manufacturing”, 70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Durban, 2019.08.04-09.

H. Nara, T. Sasaki, H. Sench, M. Shikano, H. Sakabe, T. Momma, T. Osaka, “Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis of FeF<sub>3</sub> Cathode for Lithium-ion Battery in Initial Discharge and Charge”, 70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Durban, 2019.08.04-09.

横島時彦, 向山大吉, 前田富士夫, 逢坂哲彌, 高澤孝次, 小岩馨, 五十崎義之, 江草俊, “高速 X 線スキャナを用いた LIB 内部短絡試験における電極挙動の *operando* 詳細観察”, 第 60 回電池討論会, 京都, 2019.11.13-15.

向山大吉, 横島時彦, 逢坂哲彌, 小岩馨, 高澤孝次, 五十崎義之, 内古閑修一, 江草俊, “EV 急速充電器の矩形波重畳充電における電池パック内部状態の周波数応答解析”, 第 60 回電池討論会, 京都, 2019.11.13-15.

他, 多数

### 5. 研究活動の課題と展望

本研究課題において, 実用化に資するセンシングデバイスやエネルギーストレージデバイスの開発研究を包括的に進めてきた. COI STREAM 事業において開発している FET バイオセンサに関しては, 実際にヒトから採取した唾液サンプル中に含まれるストレスマーカー濃度の測定を試みる. 将来的には, 複数種のストレスマーカーを 1 つのセンサチップで測定することが簡便かつ正確なストレス状態の把握に繋がるため, 複数素子に対して異なる受容体の塗布手法の開発も並行して着手する. ALCA 事業にて実施している高エネルギー密度電池の作製に関しては, 今年度までに得られた電解液/硫黄比率や正極処方最適化等による知見からターゲットである 300 Wh/kg の達成が見込まれるため, 来年度以降レート特性およびサイクル特性を含めた評価が必要となる. RISING2 事業においてはこれまでに開発した解析技術を基盤として, 革新型蓄電池の過電圧の起源解明についてアプローチを行っていくことに加え, 新たな革新電池系の解析もスタートする.