

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) を用いたヒト由来試料中のストレスマーカー検出

COI STREAM 事業において、2020 年度の研究成果として、核酸分子であるアプタマーをセンサ表面に固定化した FET センサを用いて、健康者より採取した唾液中に含まれるストレスホルモンであるコルチゾールの検出を達成した。本手法は、対象分子の電荷またはアプタマーの立体構造変化に伴うゲート表面近傍の界面電位変化を測定するものであり、アプタマーの固定化密度を制御する方法を適用することで感度向上を実現した。また、糖鎖結合性タンパク質固定化 FET センサを用いて、ストレス関連免疫物質の検出も達成している。特に、汗試料を濾過処理することにより、夾雑物を除去することで、対象物質を特異的かつ定量的に検出することを可能にした。

2.2 高エネルギー密度電池の作製

ALCA 事業において、2020 年度は 300Wh/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、18650 円筒型電池において目標の 3 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。また、8 Ah のラミネート型セルにおいて電解量/硫黄担持量の最適化により 400Wh/kg 以上を有する条件を見いだした。Li-S 電池の劣化解析の一環として行っているインピーダンス測定では、ポリスルフィド不溶性である溶媒和イオン液体 (電解液 $[\text{Li}(\text{G3})[\text{TFSI}]]\cdot 4.0\text{HFE}$, $[\text{Li}(\text{SL})_2[\text{TFSI}]]\cdot 4.0\text{HFE}$) およびポリスルフィド溶解性である 1M LiTFSI/DOL-DME を用いて、各 SOC にて環境温度を変化させた測定を行った。その結果、容量性半円が示す反応素過程は、Li 負極由来および KB の接触抵抗/KB 表面の官能基由来である高周波 ($>300\text{ Hz}$)、 $\text{S}_8 \rightarrow \text{S}_2^{2-}$ への逐次反応を示す中周波 (100 Hz) 及び低周波 (100 mHz)、さらに $\text{Li}_2\text{S}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$ の反応を示す極低周波 ($<10\text{ mHz}$) の 4 つに大別されることが示唆された。低周波に認められる半円 (100 mHz) は、ポリスルフィドの溶解性の低い電解液でのみ認められ、電解液に溶解せずに表面に付着している粘土状塩状態の反応と考えられる。析出過程の違いを検出可能となったため、劣化過程を調べる上での基準となるデータを得た。

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、これまで進めてきた FeF_3 正極系に関して、バナジン酸ガラスの添加効果について、 FeF_3 のコンバージョン領域におけるインピーダンスの低減に効果があること、および反応時定数の高周波側へシフトする効果を明らかにした。さらに、本手法を高担持硫黄正極やフッ化物イオン電池の解析に展開し、電極設計の指針提案や未知の系に対する律速過程の明確化など革新型蓄電池開発を加速させる解析ツールとして深化させた。

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 (ナノ・ライフ創新研究機構・招聘研究員)

4. 研究業績

4.1 学術論文

- S. Ahn, T. Noguchi, T. Momma, H. Nara, T. Yokoshima, N. Togasaki, T. Osaka, “Facile fabrication of Sulfur/Ketjenblack-PEDOT:PSS composite as a cathode with improved cycling performance for lithium sulfur batteries”, *Chem. Phys. Lett.*, **749**, 137426 (2020).
- H. Hayashi, N. Sakamoto, S. Hideshima, Y. Harada, M. Tsuna, S. Kuroiwa, K. Ohashi, T. Momma, T. Osaka, “Tetrameric jacalin as a receptor for field effect transistor biosensor to detect secretory IgA in human sweat”, *J. Electroanal. Chem.*, **873**, 114371 (2020).
- N. Nakamura, T. Yokoshima, H. Nara, H. Mikuriya, A. Shiosaki, S. Ahn, T. Momma, T. Osaka, “High-rate and high sulfur-loaded lithium-sulfur batteries with a polypyrrole-coated sulfur cathode on a 3D aluminum foam current collector”, *Mater. Lett.*, **285**, 129115 (2021).
- H. Hayashi, R. Toyama, R. Takibuchi, S. Hideshima, S. Kuroiwa, N. Kaneko, K. Horii, K. Ohashi, T. Momma, T. Osaka, “Immobilization of Target-Bound Aptamer on FET Biosensor to Improve Sensitivity for Detection of Uncharged Cortisol”, *Electrochemistry*, **89** (2), 134-137 (2021).

4.2 総説・著書

- 黒岩繁樹, 大橋啓之, 逢坂哲彌, “電界効果トランジスタを用いたバイオセンサの展開”, *電気化学*, **88**, 317-325 (2020).

4.3 招待講演

- T. Osaka, H. Mikuriya, A. Seongki, N. Nakamura, “Challenge of High Energy Density and High Rate Li-S batterie” China International Battery Fair (CIBF) 2021, 2021.03.18.

4.4 受賞・表彰

なし

4.5 学会および社会的活動

- 黒岩繁樹, 林宏樹, 坂本尚輝, 原田義孝, 綱美香, 大橋啓之, 門間聰之, 逢坂哲彌, “非侵襲なストレスセンサに向けた半導体バイオセンサの作製” 第 3 回 COI 学術交流会, オンライン, 2020.07.02.
- T. Yokoshima, N. Togasaki, H. Nara, A. Nakao, T. Osaka, K. Hashizume, T. Hirayanagi, T. Momma, T. Yaji, “Dependence of Impedance Response of Li-S Battery on Polysulfide Solubility of Electrolyte II - Mid - End Stage of Discharge”, Pacific Rim meeting on Electrochemical & Solid-State Science (PRiME2020), Online, 2020.10.07.
- H. Mikuriya, A. Shiosaki, S. Ahn, H. Nara, N. Nakamura, T. Osaka, “300Wh/kg class high-energy Li-S laminated batteries using high-sulfur loading cathode on 3D mesh structured aluminum foam”, Pacific Rim meeting on Electrochemical & Solid-State Science (PRiME2020), Online, 2020.10.07.
- K. Hashizume, T. Momma, T. Yokoshima, N. Togasaki, S. Nakao, H. Nara, T. Osaka, T. Yaji, “Dependence of Impedance Response of Li-S Battery on Polysulfide Solubility of Electrolyte I - Initial Stage of Discharge” Pacific Rim meeting on Electrochemical & Solid-State Science (PRiME2020), Online, 2020.10.07.
- K. Ohashi, S. Kuroiwa, R. Toyama, H. Hayashi, T. Momma, T. Osaka, “Saliva Stress Marker Monitor Using Aptamer Immobilized FET Biosensor”, Pacific Rim meeting on Electrochemical & Solid-State Science (PRiME2020), Online, 2020.10.07.
- 黒岩繁樹, 林宏樹, 遠山良, 大橋啓之, 門間聰之, 逢坂哲彌, “受容体分子の変形に伴う電荷分布の変化を利用したコルチゾールアプタマー固定化電界効果トランジスタバイオセンサ”, 電気化学会第 88 回大会, 2020.03.22.

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、ヒト由来試料中のストレスマーカーを安定的に測定することを目的として、構築するセンサ界面の再現性向上を目指す。また、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健康状態の把握に繋がるため、複数素子から取得されるセンサデータの解析手法の確立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/工法の最適化等による知見からターゲットである 350 Wh/kg の達成が見込まれ、来年度以降関西大学、横浜国立大学との連携を密にして最終目標の高エネルギー密度 350Wh/kg、1/8 レートおよび高サイクル特性を有する大型電池に仕上げる。