

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 RISING3 (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) を用いた生体関連分子の検出

COI STREAM 事業において、2021 年度の研究成果として、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目指し、FET センサ表面への核酸分子であるアプタマーの安定的な固定化プロセスの開発を試みた。アプタマーの固定化を架橋する有機単分子膜の形成に対して、FET ゲート絶縁膜の表面改質手法を検討した。特に、半導体製造プロセスに基づき、半導体表面に残存する不純物を除去する手法を検討することで、安定した有機単分子膜を形成した。また、FET センサを用いて、血清中に含まれる抗がん剤濃度の測定も達成している。特に、界面活性剤を含む緩衝液で血清試料を希釈処理することにより、夾雑物の影響を低減し、抗がん剤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、2021 年度はエネルギー密度 350 Wh/kg を超える硫黄系正極・リチウム負極からなる全電池の作製に向けて作製条件を検討した。大型電池の作製・評価を効率的に進めるためには、より多くの電極材料を短期的に作製可能とするプロセス構築が不可欠である。この一環として、ハイエナジーボールミル装置を新調すると共に、更なる分散性向上を目的に評価を行った (旧タイプは装置型式 MM400 でメーカーはレッチェ、新タイプは装置型式 MM500nano でメーカーはレッチェ)。新調した装置は、従来機に比べ 5 倍の材料調合を一括で行うことが可能である (25ml → 125ml)。S/AC 複合体の混合・粉碎に関し、振幅 25Nz で従来条件の踏襲し、容器中の材料とジルコニアボール比を変化させて材料を調合し、溶媒和イオン液体 ((LiTFSI) 0.8 / (LiFSI) 0.2 : SL : HFE = 1 : 2 : 2) を用いて電池特性を評価したところ、従来条件と比較して、分散時間が 1/3 に短縮化し、初期放電容量が約 20% 増加することが明らかとなった (従来 : 1434mAh/g-s, 新規 : 1703mAh/g-s)。さらにサイクル特性も、従来プロセスと比較して約 70% の向上が認められている。

さらなるサイクル特性の向上には、負極の安定化がポイントであると考えている。Li 塩と ETPTA モノマーと架橋剤を混合した溶液を負極 Li に塗布し、UV 硬化 (lamp: LED, Wave length: 365nm,

intensity;1080 mW/cm², 20sec) した電極を検討した。また PP 不織布の表面にカーボンコートした膜を負極 Li に張り合わせた電極を用いた。双方ともにサイクル寿命が約 3 倍向上し、負極の充放電時の電流密度が従来より均一になり、デンドライト成長が緩和されたものと推測する。

上記検討により、マイクロ孔炭素（関西大学製／クラレ製）を用いた Li-S 電池にてエネルギー密度 350Wh/kg を超える大型電池の作製プロセス可能となった。一方で、サイクル特性に課題が残されている（1400mAh/g_sulfur@1st→350mAh/g_sulfur@10cycle）。課題解決の一環として、劣化機構を理解し、電池作製プロセスへフィードバックすることを目的としたインピーダンス解析を行っていく。インピーダンス解析の事前評価として、2cm²ラミネート型セルを用いた充放電試験を試行した。充放電測定は、セルをクリップで固定する従来型の方法（セル加圧無）に加え、拘束圧 3 水準（20cN・m／40cN・m／60cN・m）でセルを加圧した計 4 水準について行った。結果、拘束圧の有無にかかわらず、充放電容量はサイクルに伴いほぼ線形に減少していくことが確認された（劣化容量=100mAh/g_sulfur/cycle）。加圧に関わらず劣化挙動が類似していたため、劣化機構は活物質の集電体からの剥離に比べ、副反応による電解液の失活の可能性が疑われる。

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

RISING3 事業において、フッ化物電池、亜鉛負極電池という 2 種類のターゲットに対して、それぞれ電極作製や構造設計を進めた。フッ化物電池では、Cu 正極と Al 負極各電極の反応性といった基礎的な評価と組成・構造の最適化を進め、それらを組み合わせてフッ化物電池の問題点抽出を行った。亜鉛負極電池についても、Zn 負極の基礎的な評価や添加剤による充放電特性向上また、電解液の検討を進め、課題抽出を行った。

3. 共同研究者

門間 聰之（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）
奈良 洋希（ナノ・ライフ創新研究機構・研究院准教授）

4. 研究業績

4.1 学術論文

- S. Kuroiwa, H. Hayashi, R. Toyama, N. Kaneko, K. Horii, K. Ohashi, T. Momma and T. Osaka, "Potassium-regulated Immobilization of Cortisol Aptamer for Field-effect Transistor Biosensor to Detect Changes in Charge Distribution with Aptamer Transformation", *Chem. Lett.*, 50 (5), 892-895 (2021).
- N. Togasaki, T. Yokoshima, Y. Oguma and T. Osaka, "Detection of Unbalanced Voltage Cells in Series-connected Lithium-ion Batteries Using Single-frequency Electrochemical Impedance Spectroscopy", *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 12 (4), 415-423 (2021).
- N. Togasaki, T. Yokoshima and T. Osaka, "Detection of Over-Discharged Nickel Cobalt Aluminum Oxide Lithium Ion Cells Using Electrochemical Impedance Spectroscopy and Differential Voltage Analysis", *J. Electrochem. Soc.*, 168 (7), 070525 (2021).

4.2 総説・著書

- 横島時彦, 逢坂哲彌, “矩形波インピーダンス測定法の開発と電気化学デバイスへの応用”, 表面技術 (J. Surf. Finish. Soc. Jpn.), 72 (9), 467-474 (2021).

4.3 招待講演

- T. Osaka, N. Togasaki, “Prospective View of Battery Energy Systems for Carbon Neutral-Role of Electrochemists”, 72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE 2021), Online, 2021.09.02.

4.4 受賞・表彰

なし

4.5 学会および社会的活動

- H. Nara, M. Hirata, M. Shikano, T. Miyazaki, H. Sakaebe, T. Momma, T. Osaka, “Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis of V_2O_5 - P_2O_5 Glass Additive for FeF_3 Cathode for Lithium-ion Battery”, 72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE 2021), Online, 2021.08.29.
- H. Nara, N. Togasaki, T. Furuta, U. Harada, T. Kaburagi, H. Yasuda, T. Osaka, “Electrochemical Impedance Spectroscopy with Discrete Transmission Line Model and Electric Circuit Simulation for Current Distribution in Electrode of All Solid-State Battery”, 240th Meetings of the Electrochemical Society (240th ECS Meeting), Online, 2021.10.10-14 (On-demand).
- 横島時彦, 前田富士夫, 逢坂哲彌, 高澤孝次, 小岩馨, 五十崎義之, 江草俊, “超高速 X 線スキャナを用いた微小金属片混入 LIB による内部強制短絡試験の operando 詳細観察”, 第 62 回電池討論会, 神奈川 (オンライン併用), 2021.12.01.
- 林宏樹, 藤田真佑里, 黒岩繁樹, 大橋啓之, 門間聰之, 岡田政久, 芝崎太, 逢坂哲彌, “疑似抗原との競合を利用した半導体型バイオセンサによる血清中 5-フルオロウラシルの検出”, 電気化学会第 89 回大会, オンライン, 2022.03.16.

他 11 件

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. 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, 350 Wh/kg を超える電池の試作に成功した. 一方で, サイクル特性および C-rate 特性のさらなる向上が求められる. 来年度も引き続き以降関西大学, 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. RISING3 事業で実施しているフッ化物電池, 亜鉛負極電池に関して, 前年度蓄積した電極作製や構造設計に基づき実現可能性のある電池設計・開発を進める. また, 並行して抽出された問題点についてインピーダンス解析を取り入れ改善案を模索する.