

## 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 8日現在

機関番号：32689

研究種目：特別推進研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20002006

研究課題名（和文） 電気化学デバイス工学の確立と深化

研究課題名（英文） Establishment of Electrochemical Device Engineering

研究代表者

逢坂 哲彌 (OSAKA TETSUYA)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：20097249

研究成果の概要（和文）：電気化学ナノテクノロジーに基づく「固液界面制御による新機能発現のための材料開発研究」と「界面構造や界面現象の実践的な活用によるデバイス開発研究」に総合的に取り組むことで、電気化学に立脚した材料およびデバイスの実用化研究の根源にあるものを事象ごとの経験論から抽出し、アウトプットとしてのデバイス（具体的にはエネルギーデバイス、センサデバイス、電子デバイス・磁気記録デバイス）を縦糸に、機能発現および界面設計の次元（3次元、2次元、0次元）を横糸に、「電気化学デバイス工学」という学理の構築を図った。

研究成果の概要（英文）：Based on the researches for development of functional materials with the control of solid-liquid interface and for development of devices with the practical use of nano- and meso-structures and phenomena at the interface, the establishment of Electrochemical Device Engineering was promoted. To establish Electrochemical Device Engineering on the basis of Electrochemical Nanotechnology, the practical devices utilizing the outcome of research and the dimensions for appearance of function and design of solid-liquid interface were set as the warp and weft of this academic discipline.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	89,700,000	26,910,000	116,610,000
2009年度	84,100,000	25,230,000	109,330,000
2010年度	90,200,000	27,060,000	117,260,000
2011年度	86,000,000	25,800,000	111,800,000
2012年度	88,800,000	26,640,000	115,440,000
総計	438,800,000	131,640,000	570,440,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：電気化学、ナノ界面制御、先端機能デバイス、電池、センサ、磁性

## 1. 研究開始当初の背景

研究代表者はこれまで、厳密な界面反応場設計と電気化学反応制御による材料創製概念として「電気化学ナノテクノロジー」を世界に先駆けて提唱し実践してきた。新材料の創製は、その特性を活用した新たな高機能デバイスの開発と実用化へと繋がり、実用化

されることで社会的・経済的な価値が創造される。しかしながら、実用化を掲げた研究開発のアプローチにおいて、産業界においても学界においても概して事象ごとの経験論に基づいた解決が図られることが多い現状があり、そこに存在する共通概念や普遍性を体系化した新たな学理の構築とその実践が求

められていた。

## 2. 研究の目的

電気化学ナノテクノロジーを機軸とした「固液界面制御による新機能発現のための材料開発研究」と「界面構造や界面現象の実践的な活用によるデバイス開発研究」とを包括する学問領域「電気化学デバイス工学」の確立と深化を目指す。

## 3. 研究の方法

電気化学に立脚した材料およびデバイスの実用化研究の根源にあるものを事象ごとの経験論から抽出し、「電気化学デバイス工学」という新たな学理構築を着実に推進するために、次の二つの方策のもと研究を展開することとした。一つは実践的な開発研究対象とする代表的かつ具体的なデバイスの設定であり、これを学問体系の『縦糸』とすることで研究ターゲットの明確化と研究成果の可視化を図った。もう一つは界面設計における普遍的因子として「次元」という視点を導入することであり、デバイス機能発現における特徴を「次元」から類別するとともに、それに基づく界面設計を学問体系の『横糸』に位置付けた。

電気化学が扱う固液界面を対象とし、デバイスとしての機能の発現がどのような空間的な特徴（広がりや大きさ）を有するのかに着目することで、共通性や普遍性の議論への次のような「次元 (dimension)」による類別の導入を図った。機能が面内および面外方向への拡がりによって特徴付けられ、空間的な多様性や変化が高次のデバイス機能に繋がる場合、その機能発現は「3次元」と考えることができる。一方、機能が幾何的な面に沿った拡がりによって特徴付けられ、場としての均一性がデバイス機能の安定化に繋がる場合、その機能発現は「2次元」となる。これらに対し、機能が空間的な拡がりではなく点への凝集として特徴付けられ、単独でのほか、集合体としても機能する場合には、その単体は「0次元」の機能発現と考えられる。この機能発現の特徴と相関する界面設計と制御を、それぞれの次元がデバイス特性に最も顕著に反映される代表的デバイスの実践的研究を軸に展開することとした。

3次元の界面設計では、固液界面や界面物質層におけるナノ構造が主たる対象となり、反応場の多様性を空間的に制御することでデバイスの高機能化が図られる。3次元界面設計は、固液界面における電子移動や物質移動を伴う電気化学デバイスにおいて極めて重要な因子であり、その設計と制御が材料およびデバイス特性に特に大きく寄与するエネルギーデバイスを実践的な開発研究対象の中心とした。

2次元の界面設計では、固液界面の吸着層や超薄膜が焦点となり、面内の反応性や選択性を均質化することでデバイス機能の向上と安定化が図られる。理想的には平坦な固体表面を基板とし、タンパク質などの生体分子の配列や配向性を制御した超薄膜を分子認識と検出の場とするセンサデバイスは2次元界面設計の代表例であり、精密めっきプロセスによる高機能めっき膜は3次元・2次元複合と位置付けられる。

0次元の界面設計ではナノ粒子における固液界面やナノ粒子そのものが扱われ、界面設計による材料特性の均質化とその集合体における多様性による新機能の発現が図られる。ここで、ナノ粒子特性と高次集合構造の制御に基づく超高密度磁気記録デバイスへの応用には、2次元・0次元複合という視点を導入した。

上述の「次元」を踏まえ、「二次電池および燃料電池」、「バイオセンサおよび医用材料」、「磁気記録媒体およびエレクトロニクス材料」という具体的対象に研究を展開した。

## 4. 研究成果

### (1) リチウム二次電池用電極および電解質

新規負極用材料を Li イオンの移動、反応場、電子移動の観点から3次元微細構造を設計し、Sn 系および Si 系高容量負極材料を開発した。Sn 薄膜へのミクロンオーダーの3次元構造の導入による充放電サイクル特性の改善が確認され、体積変化の影響を緩和する構造の導入が有効であることを示した。また、3次元・2次元複合のアプローチとして、有機溶媒の還元分解を伴う有機電解液からの Si の電解析出（めっき）により、Si と 0 と C とが均一に分布する Si-0-C アモルファス材料を開発した（図1）。一般的な Si 負極では充放電に伴う体積変化によって数回のサイクルでも特性が劣化するのに対し、この Si-0-C 負極では充放電時の体積変化に伴う応力が緩和され（図2）、7,000 回以上の充放電サイクルが可能であり、高エネルギー密度を維持することを確認した（図3）。

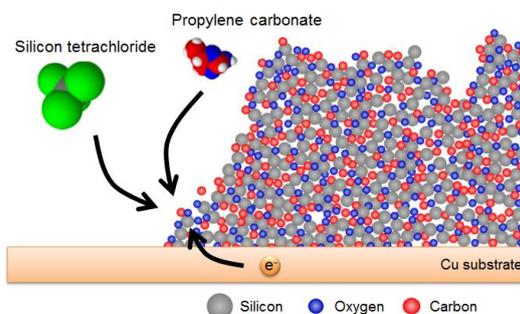


図1 有機電解液からの Si 析出の模式図(論文①④).

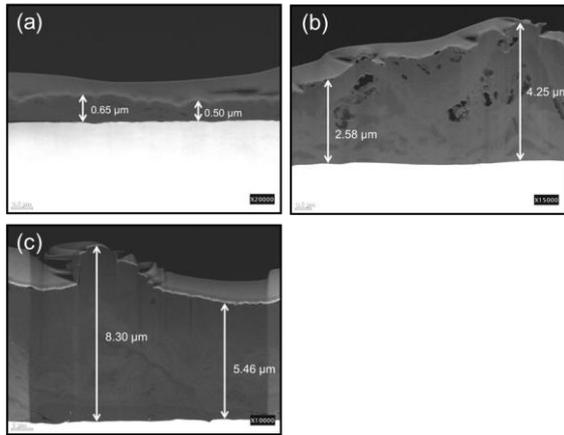


図2 Si-0-C アモルファス負極 (a) とその初回充電後 (b) および充放電 100 サイクル後 (c) の断面像。

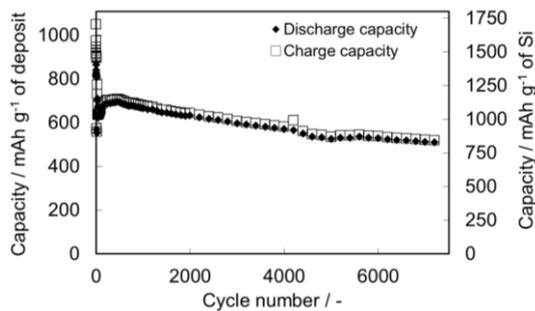


図3 Si-0-C アモルファス負極のサイクル特性 (論文①)

一方で、電極/電解質界面に対する多角的な評価を実施し、負極と電解質との界面安定化(2次元界面被膜の制御)を目的とした反応場雰囲気制御による負極寿命の延長と対不純物耐性の向上を実現したほか、3次元構造ゲル電解質の可塑剤としてイオン液体を適用し熱安定性の向上を実現した。

(2) 燃料電池触媒材料およびオンチップ燃料電池

Pd-Co 触媒の3次元界面設計を「電析法によるマクロな3次元形態の制御(活性サイトへの反応物質供給向上)」と「脱合金化によるミクロなポーラス構造の導入(活性サイトの増大)」の観点から行い、従来のPd-Co触媒の数十倍の電気化学表面積と階層構造の導入(図4)による電極触媒特性の向上を実証した。

また、メソポーラス触媒層を有する自吸式無隔膜微小燃料電池の作製を柔軟で安価な高分子材料上に実現(図5)するとともに、各種アルコール燃料や中性溶液の検討により安全で高出力な作動を達成した。

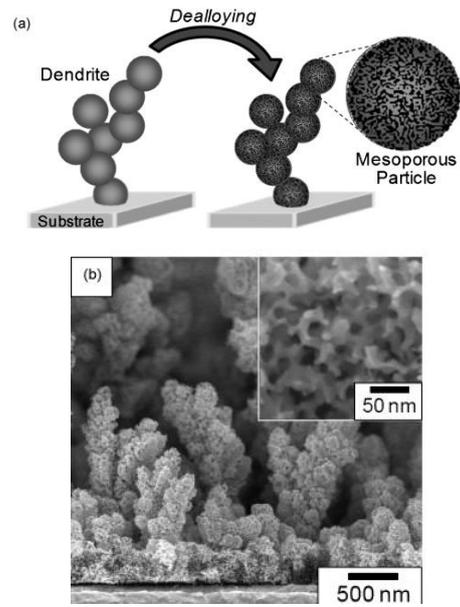


図4 合金電析とその脱合金化によって形成したナノ細孔を有するサブミクロンサイズの樹状PdCo合金(論文⑤)。

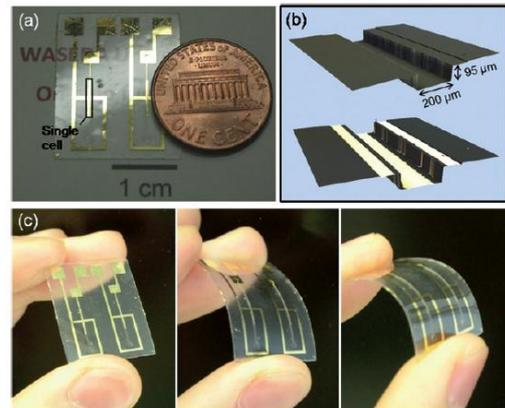


図5 高分子基板上に作製したオンチップ燃料電池(論文⑦)。

一方で0次元の視点からは、表面を硫酸化したプロトン供与性ジルコニア(硫酸化ジルコニア)粒子に着目し、そのナノ粒子を合成、イオン伝導体として評価することで、現行の高分子電解質に代わる長寿命電解質としての適用を検討した。

(3) 電界効果トランジスタ型バイオセンサ

電界効果トランジスタ(FET)を基幹デバイスとしたバイオセンサ構築を、SiO<sub>2</sub>絶縁ゲート/溶液界面での2次元的分子配列やナノ構造の制御に着目して推進した。固液界面から溶液側へのナノ空間におけるイオン分布と電荷遮蔽効果を考慮した3次元・2次元複合界面設計として最適な緩衝液濃度(イオ

ン強度)の検討を行ったほか、アミノプロピルシリル分子膜を介して抗体を固定化したゲート(図6)を認識場とする腫瘍マーカー検出センサの構築に取り組み、ゲート上での抗体の2次元配列制御や安定化に有効な処理法を見いだすとともに、夾雑物を含む血清中に存在させた腫瘍マーカーの検出が可能であることを示した(図7)。

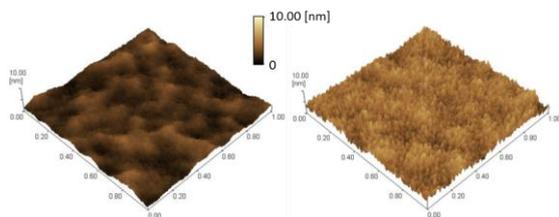


図6 抗体を固定化する前後の SiO<sub>2</sub> 基板表面の原子間力顕微鏡像 (1 μm 四方). 左: 固定化前、右: 固定化後 (論文②).

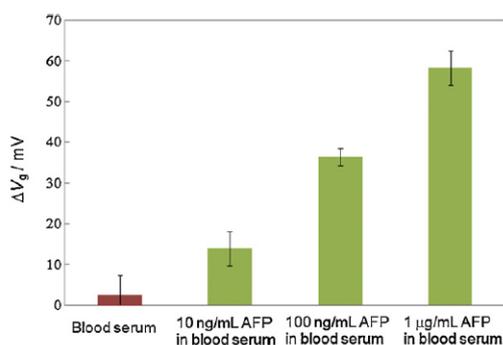


図7 α-フェトプロテイン (AFP; 腫瘍マーカーの一種) に対する抗 AFP 抗体固定化 FET の応答 (血清中の夾雑物の非特異吸着を界面相互作用の制御により抑制; 論文②)

また、ゲート表面の糖鎖修飾に基づく分子認識・検出界面の設計と構築に取り組み、レクチン (特定の糖鎖と特異的に結合するタンパク質) の FET を用いた検出を実現させた。

一方で、FET バイオセンサの参照デバイスとしての重要性から、特に不感応性の観点からオクタデシルシリル分子膜修飾 SiO<sub>2</sub> ゲートの応答特性を検証し、分子膜表面の3次元的なナノ形状制御の有用性を示した。

#### (4) 界面での錯形成に基づくキラルセンサ

固体基板の単分子膜形成分子と溶液中の対象分子との金属錯体 (ジアステレオマー錯体) 形成に基づくキラル識別に着目して、ホモシステイン単分子膜で修飾した Au 被覆 SiO<sub>2</sub> ゲートを有する FET を構築し、単分子層 (2次元的な分子配列) に特有な性質を効果的に活用することにより、界面での Cu(II) 錯体形成に基づくアラニンのキラルセンシング (一方の鏡像体に対する FET 応答) を実

現した (図8)。さらに、キラルセンシングにおける金属イオンおよび pH の影響や識別可能な対象物質について検証した。

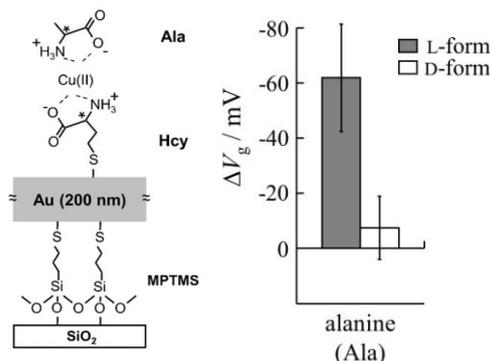


図8 界面での錯形成の模式図と L-ホモシステイン単分子膜修飾ゲートを有する FET の L-およびD-アラニンに対する応答 (論文⑥).

#### (5) 磁性ナノ粒子パターン配向・配列膜

2次元・0次元複合アプローチとして、ビットパターンメディアやグラニューラメディアへの応用を視野に、FePt ナノ粒子の均一配列パターン形成を検討した。ナノ粒子表面との相互作用が期待される官能基を有するシラン分子の単分子膜 (具体的にはメルカプトプロピルシリル分子膜) を Si(100) 基板上 (より具体的には表面の熱酸化膜上) に形成し、FePt ナノ粒子の固定化を実現した。さらに、FePt ナノ粒子の規則的2次元配列制御を目指し、インプリントナノリソグラフィにより形成されるサブミクロンレベルの物理的グリッドを基板に設けることで (図9)、基板の微小領域において 10 nm 間隔での粒子の均一配列化に成功した (図10)。

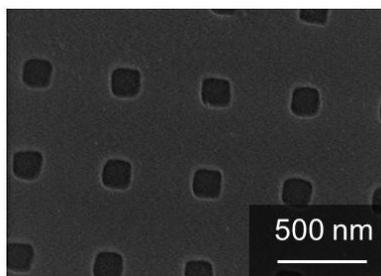
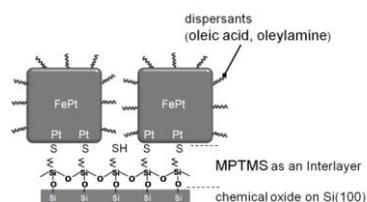


図9 単分子膜を介した FePt ナノ粒子の固定化の模式図 (上) および Si 基板上に形成された物理的グリッド (下).

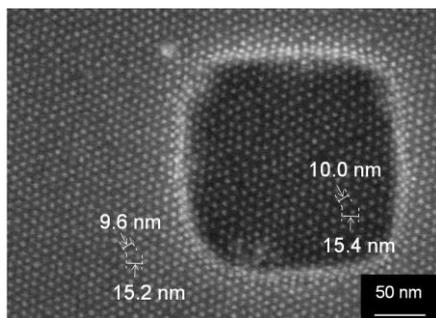


図10 物理的グリッド付 Si 基板上に形成された FePt ナノ粒子の規則配列 (論文③).

#### (6) バイオ・医療用ナノ粒子材料

マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ナノ粒子の合成条件の選択がナノ粒子/溶液界面特性、特にゼータ電位の制御に有用であることを見だし、ナノ粒子のがん細胞への取り込み効率(粒子を取り込んだ細胞の割合)の向上に繋がることを確認した(図11)。また、粒径の制御によって超常磁性および強磁性のいずれの特性の発現も可能なことから、磁気温熱療法への応用を視野に、交流磁場印加時の粒子の発熱によるがん細胞の死滅に関する評価を行った。また、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子の細胞毒性や細胞内動態に関する検証とその安全性評価システムとしての活用にも取り組んだ。

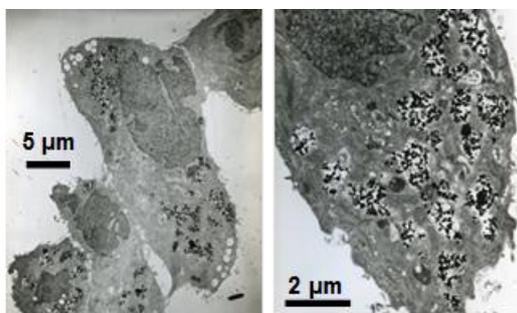


図11 正電荷を有する  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子のがん細胞への大量の取り込みを示す透過型電子顕微鏡像(右は高倍率像; 論文⑧)。

以上のように、実践的開発研究対象の各デバイスにおいて界面設計を基盤とする有用な成果が得られ、機能発現の次元とそれに基づく界面設計の視点から整理することで、デバイスに依らない根源的な因子の抽出と体系化を推進した。

#### 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 105 件)

- ① H. Nara, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, “Highly durable SiOC composite anode prepared by electrodeposition for lithium secondary batteries”, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 6500-6505; 査読有  
DOI: 10.1039/C2EE03278C
- ② S. Hideshima, R. Sato, S. Inoue, S. Kuroiwa, T. Osaka, “Detection of tumor marker in blood serum using antibody-modified field effect transistor with optimized BSA blocking”, *Sens. Actuators B*, **2012**, *161*, 146-150; 査読有  
DOI: 10.1016/j.snb.2011.10.001
- ③ T. Hachisu, W. Sato, S. Ishizuka, A. Sugiyama, J. Mizuno, T. Osaka, “Injection of synthesized FePt nanoparticles in hole-patterns for bit patterned media”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2012**, *324*, 303-308; 査読有 DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.12.023
- ④ T. Momma, S. Aoki, H. Nara, T. Yokoshima, T. Osaka, “Electrodeposited novel highly durable SiOC composite anode for Li battery above several thousands of cycles”, *Electrochem. Commun.*, **2011**, *13*, 969-972; 査読有  
DOI: 10.1016/j.elecom.2011.06.014
- ⑤ S. Tominaka, Y. Nakamura, T. Osaka, “Nanostructured catalyst with hierarchical porosity and large surface area for on-chip fuel cells”, *J. Power Sources*, **2010**, *195*, 1054-1058; 査読有  
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.082
- ⑥ M. Matsunaga, D. Yamamoto, T. Nakanishi, T. Osaka, “Chiral discrimination between alanine enantiomers by field effect transistor with a homocysteine monolayer-modified gate”, *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*, 4501-4505; 査読有  
DOI: 10.1016/j.electacta.2010.02.093
- ⑦ S. Tominaka, H. Nishizeko, J. Mizuno, T. Osaka, “Bendable fuel cells: on-chip fuel cell on a flexible polymer substrate”, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, *2*, 1074-1077; 査読有  
DOI: 10.1039/b915389f
- ⑧ T. Osaka, T. Nakanishi, S. Shanmugam, S. Takahama, H. Zhang, “Effect of surface charge of magnetite nanoparticles on their internalization into breast cancer and umbilical vein endothelial cells”, *Colloids Surf. B*, **2009**, *71*, 325-330; 査読有  
DOI: 10.1016/j.colsurfb.2009.03.004

[学会発表] (計 493 件)

- ① T. Osaka, “Highly Durable Si Anode More than Several Thousand Cycles and its

Properties”, *Invited Lecture*, The 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2012), June 19, 2012, Jeju, Korea.

- ② T. Osaka, T. Momma, H. Nara, “High Durability Si Anode for Li Battery”, *Invited Lecture*, The 4th International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automobile Application (ABAA-4), September 23, 2011, Beijing, China.
- ③ T. Osaka, T. Momma, H. Nara, “Development of LIB and its New Role in Future Society”, *Keynote Lecture*, The 5th Asian Conference on Electrochemical Power Source (ACEPS-5), September 20, 2010, Singapore.
- ④ T. Osaka, “Establishment of Electrochemical Device Engineering”, *Keynote Lecture*, The 217th Meeting of The Electrochemical Society, April 27, 2010, Vancouver, Canada.
- ⑤ T. Osaka, “The New Developments in Electrochemical Nano-Technology”, *Plenary Lecture*, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME) 2008, October 13, 2008, Honolulu, Hawaii, USA.

[図書] (計 24 件)

- ① 逢坂哲彌 (編著), 直井勝彦 (著), 門間聰之 (著), 「実力がつく電気化学－基礎と応用－」, 朝倉書店, 2012 年, 総ページ数 168 ページ.
- ② H. Mukaibo, T. Momma, “Nanotechnologies for Li Batteries”, in “Electrochemical Nanotechnologies” (edited by T. Osaka, M. Datta, Y. Shacham-Diamand), pp. 7-22, Springer, 2010.
- ③ S. Shoji, M. Ishizuka, H. Sato, T. Arakawa, J. Mizuno, “Micro/Nano Fabrication Technologies and Micro Flow Devices for Future Energy Devices”, in “Electrochemical Nanotechnologies” (edited by T. Osaka, M. Datta, Y. Shacham-Diamand), pp. 49-64, Springer, 2010.

[産業財産権]

○出願状況 (計 18 件)

名称: リチウム二次電池用活物質、リチウム二次電池用負極、およびリチウム二次電池  
発明者: 逢坂哲彌, 門間聰之, 横島時彦, 奈良洋希  
権利者: 学校法人早稲田大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2010-232941 (特開 2012-89267)  
出願年月日: 平成 22 年 10 月 5 日  
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

<http://www.ec.appchem.waseda.ac.jp/INDEX.HTM>

パンフレット (全 10 号を発行; 下記から閲覧可能)

<http://www.ec.appchem.waseda.ac.jp/tokusui/tokusui-library.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

逢坂 哲彌 (OSAKA TETSUYA)  
早稲田大学・理工学術院・教授  
研究者番号: 20097249

### (2) 研究分担者

門間 聰之 (MOMMA TOSHIYUKI)  
早稲田大学・理工学術院・准教授  
研究者番号: 10277840  
庄子 習一 (SHOJI SHUICHI)  
早稲田大学・理工学術院・教授  
(H22-H24 ← H20-H21: 連携研究者)  
研究者番号: 00171017  
杉山 敦史 (SUGIYAMA ATSUSHI)  
早稲田大学・理工学術院・准教授  
研究者番号: 90386631  
(H20-H21 → H22-H24: 研究協力者)  
中西 卓也 (NAKANISHI TAKUYA)  
早稲田大学・理工学術院・准教授  
研究者番号: 30312078  
(H20 → H21-H24: 研究協力者)

### (3) 連携研究者

本間 敬之 (HOMMA TAKAYUKI)  
早稲田大学・理工学術院・教授  
研究者番号: 80238823  
松方 正彦 (MATSUKATA MASAHIKO)  
早稲田大学・理工学術院・教授  
研究者番号: 00219411  
水野 潤 (MIZUNO JUN)  
早稲田大学・ナノ理工学研究機構・准教授  
研究者番号: 60386737  
(H23-H24)  
関口 哲志 (SEKIGUCHI TETSUSHI)  
早稲田大学・ナノ理工学研究機構・准教授  
研究者番号: 70424819  
(H23-H24)  
吉野 正洋 (YOSHINO MASAHIRO)  
早稲田大学・理工学術院・講師  
研究者番号: 90454107  
(H23-H24)  
富中 悟史 (TOMINAKA SATOSHI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・研究員  
研究者番号: 90468869  
(H23-H24)