

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25249089

研究課題名(和文)フラックスコーティング法によるマテリアルイノベーション

研究課題名(英文)Materials innovation via flux coating method

研究代表者

手嶋 勝弥 (TESHIMA, Katsuya)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号：00402131

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,100,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者のオリジナル技術である『フラックスコーティング法』の基盤構築をめざし、単結晶薄膜の創成と応用に関するプロセスイノベーションに注力した。特に、フラックスコーティング技術を実現するスマートフラックス概念の確立、単結晶超薄膜(結晶層)のビルドアップ&オンデマンド成長モデルの解明、ならびに次世代グリーン&バイオイノベーションに資する単結晶超薄膜応用を中心課題とし、すべての課題に独自の解を提案した。これまでの経験と知見にもとづくフラックスプロセスに、計算科学の視点を新しく導入し、学理の体系化の端緒を踏み出すことに成功した。また、フラックス単結晶薄膜の特長を活かしたデバイス提案も実現した。

研究成果の概要(英文)：In the present research, based on the research stage of "On the creation of highly crystalline materials aiming for an energy and environmental device applications," we attempted to provide some examples of the concept of flux coating method. In the flux coating method, a principal investigator pioneers the leading edge, and introduced materials design for inorganic materials synthesis based on the knowledge of researchers and engineers. Flux crystal growth and coating method are the optimum technologies that connect computational science and experimental system, and highly efficient and highly crystalline materials (particles and layers) were fabricated by integrating with in-situ observation / analysis technologies. In addition, we proposed some kinds of energy and environmental devices utilizing the flux-grown crystals.

研究分野：無機材料科学

キーワード：フラックス コーティング 表面 結晶成長 計算科学 リチウムイオン二次電池 可視光応答型光触媒 バイオマテリアル

## 1. 研究開始当初の背景

近年のグリーン・バイオデバイスでは、単結晶超薄膜への要求がきわめて高い。裏返せば、材料の性能を最大限にまで引き出せる単結晶への期待の現れである。課題解決に向けては、単結晶あるいは超薄膜のいずれかの側面からアプローチした研究が一般的である。しかし最近では、これらを複合したドライプロセスによる単結晶超薄膜も研究開発・応用され始めている。ただし、高度な超薄膜を実現するために、成膜装置(設備)や条件(技術)は高度化&超複雑化の一途をきわめ、誰しもが単結晶超薄膜研究・開発に着手できる状況ではない。このような背景のもと、研究代表者らは『多岐に渡る単結晶薄膜(結晶層)を簡便に創成できる新しいプロセス：フラックスコーティング法』を提案する。ちなみに、溶液プロセスの一種であり、過飽和度制御を結晶育成の駆動力にするフラックス法により、我々は数々の単結晶育成に成功し、この分野を先導している。特に、フラックス概念を導入することで、さまざまな物質表面での結晶成長を実現できることを見出し、フラックスコーティング法の基盤確立への端緒にたった。フラックスコーティングへのアプローチを可能にするキーワードは、スマートフラックスの開発である。通常のフラックス法では、出発原料の粉末試薬(溶質+フラックス)を混合使用し、るつぽに充填して加熱(および冷却)することで単結晶粒子を育成する。しかし、研究代表者らは、出発原料粉末に水やエタノールなどの液体を添加することで、常温でインク化(あるいは溶液化)できるフラックスや溶質を見出した。その結果、印刷技術を活用して出発原料インクをさまざまな物質表面に塗布し、外部エネルギー(熱やプラズマ)を供給するだけというきわめて単純なプロセスで、結晶層を作製できた。本提案のフラックスコーティング法は、目的物質の融点よりもはるかに低温で結晶層を作製できるというフラックス法の最大の特長を活かした、他に比類ない技術である。

## 2. 研究の目的

研究代表者らのオリジナル技術の『フラックスコーティング法』(図1)を確立すべく、単結晶薄膜の創成と応用に関するプロセスイノベーションを以下の目標(研究課題)に従って推進する。



図1 新提案のフラックスコーティング法

(1) スマートフラックスを用いたフラックスコーティング技術の確立：フラックスコーティング法で高品質な結晶層を作製するため

に、①最適スマートフラックスの探索、②出発原料粉末のインク化(または液体化)、③物質表面への均一な原料塗布方法の検討、④結晶化エネルギーの最適化などを試みる。特に、フラックス表面サイエンスの学理体系化の端緒に触れる。

(2) 単結晶超薄膜のビルドアップ&オンデマンド成長モデルの解明：通常のフラックス法と異なり、積極的に物質表面での不均一核形成を促すことで、単結晶超薄膜をビルドアップ形成できる。そのため、さまざまな溶液系[課題(1)のフィードバック]にて、物質表面での核発生・成長状態を In-situ 観察する。また、物質表面での原子・分子の吸脱着を表面自由エネルギーなどの観点から俯瞰し、結晶層成長モデルを考察する。最終的に、フラックス-溶質-基材表面の相関性を解析し、フラックス表面サイエンスの学理体系化の基盤を築く。

(3) 次世代グリーン&バイオイノベーションへの単結晶超薄膜の応用：上述の課題(1)や(2)でモデル物質に据えるグリーン電池やバイオマテリアルなどの単結晶超薄膜を次世代デバイスに応用し、独自性の高いマテリアル&プロセスイノベーションを提案する。

## 3. 研究の方法

本研究の最終目標は、さまざまな物質表面に単結晶超薄膜をダイレクト&オンデマンド成膜できるフラックスコーティング法を深化させ、その学理体系化の基盤を築くことである。はじめに、さまざまな材料系(①発電・蓄電系、②光半導体・エレクトロニクス系、③バイオ系など)の結晶層をフラックスコーティング形成するための成膜条件の探求・最適化に注力する[課題(1)]。つぎに、フラックスコーティング成膜した①~③のいずれかの結晶層において、その成長過程を In-situ 観察する方法を確立する[課題(2)]。また、フラックスコーティング技術をさまざまな物質表面(ポリマー、ガラス、金属、セラミックなど)に応用する[課題(1)]とともに、成長初期(核生成期)~後期(結晶層形成期)までを In-situ 観察・分析し、成長モデルを具現化する[課題(2)]。最後に、フラックスコーティング技術の確立をめざすとともに、グリーン&バイオイノベーションへのフラックス結晶層の応用(スピノフ)を通じて、フラックス表面サイエンスの学理構築の解を提案する[課題(3)]

## 4. 研究成果

(1) スマートフラックスを用いたフラックスコーティング技術の確立(独自基盤技術による差別化)

まず、①発電・蓄電系、②半導体・エレクトロニクス系、③バイオ系に応用する酸化物、(酸)窒化物、およびフッ化物単結晶超薄膜の作製をめざし、常温で水(酸やアルカリ含め)やエタノールなどの液体に完全に溶解・分散

する原料を探索した。特に硝酸塩や水酸化物をベースとした混合化合物をスマートフラックスに選定し、多元系金属酸化物(複酸化物)を育成した。例えば、水酸化物系フラックスを用い、①の応用をめざした $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (LLNO)結晶層を作製できる条件を見出した。Nb源として金属Nb基板を用い、その表面でフラックスコーティングを実施し、比較的低温(500°C)でLLNO結晶層を直接形成できた。この場合、Li源とLa源を適切に選択することで、LLNOを単一相として得た。また、加熱時間を増大することで、LLNO結晶が熟成され、基板全面を覆うように成長することも確認できた。個々の結晶粒は、フラックス結晶成長の特長どおり自形が良く発達し、高品質な結晶層であると期待できる(図2)。さらに、この結晶層の形成メカニズムの調査を目的として、さまざまな温度条件で生成した結晶相を解析したところ、金属Nbから $\text{NbO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiLa}_2\text{NbO}_6$ を経て、LLNO結晶層になることがわかった。これまでの $\text{NaTaO}_3$ 結晶層形成とは異なり、中間体の形成が明白となった。また、スマートフラックスを活用し、LIB応用に向けた正極活物質/固体電解質の各結晶層の積層化にチャレンジした。これにより、次世代LIBとして期待される酸化物系全固体型LIBのボトルネック解決の一端を拓いた。

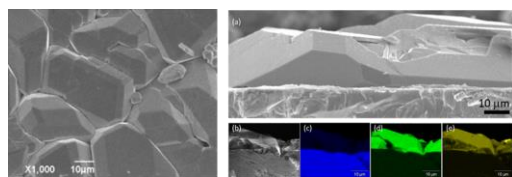


図2 フラックスコーティング形成したLLNO結晶層

## (2) 単結晶超薄膜のビルドアップ&オンデマンド成長モデルの解明(学理の体系化)

結晶面制御を施した金属Ptや単結晶 $\text{SrTiO}_3$ (STO)を基板に用い、単結晶超薄膜のエピタキシャル成長制御を試みた。はじめに、①の応用をめざし、高電位型LIB正極活物質の一種である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (LMO)結晶層をフラックスコーティング形成した。フラックスの蒸発を駆動力にしたコーティング法により、結晶面制御した基板に緻密な目的結晶層がヘテロエピタキシャル成長する様子を確認した。基板表面の結晶面やドメイン構造に応じて、目的結晶層の成長を制御できることがわかった。また、第一原理計算をフラックス結晶育成に導入し、成長環境、特に出発原料組成(溶質濃度など)と育成雰囲気(成長過程)までの概略を理解できた。さらに、LMO結晶層の成果をもとに、STO(100)基板表面で $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)結晶層を700°Cでフラッ

クスコーティング形成した。すると、結晶成長方位〈100〉および晶癖発達面{110}の単結晶薄膜がエピタキシャル成長した(図3)。なお、表面はLNMO結晶構造(スピネル構造)を反映した規則的凹凸形状となった。単結晶薄膜の成長状態を精査したところ、界面に転位形成が見られるものの、STOとLNMO相の整合性はきわめて高く、エピタキシャル成長する可能性を確認できた。TEM-SAEDパターンは基板界面から薄膜最表面までとてもシャープなスポットを示し、すべての領域で高品質な単結晶であるとともに、STO(100)とLNMO(110)平面上の330周期平面で一致することを示唆した。このようにエピタキシャル成長制御を実現できたため、成長方位と晶癖発達面を支配する因子の調査を開始した。具体的には、各表面の欠陥生成エネルギーから表面エネルギーを算出し、晶癖発達面を予測したところ、表面に酸素欠陥を導入することでウルフの平衡系を再現できた。このように作製したLNMO結晶層が正極活物質層として動作することをLIB性能評価(充放電曲線)にて確認した。また、第一原理計算などの計算科学を導入し、酸化物系全固体型LIB用の固体電解質の粒界接合に関する結晶面の依存性を導出できた。例えば、安定出現する結晶面よりも、準安定な結晶面の接合で優れたイオン伝導度を実現できる可能性が示唆された。これにより、固/固界面を最適設計できる可能性を見出した。これは、フラックス結晶成長の特長を活かす材料設計・製造に繋げると期待できる。

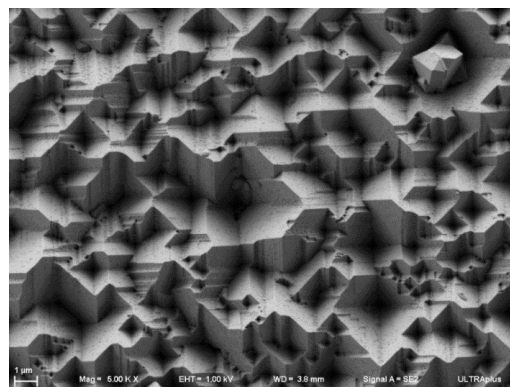


図3 STO表面に成長したLNMO結晶層

引き続き、②の応用として、 $\text{NaTaO}_3$ と $\text{Ta}_3\text{N}_5$ をモデル化合物に選択し、単結晶基板や金属基板でフラックスコーティングを試みた。成膜条件を制御することで、これまで得られていた島状成長した結晶層とは全く異なる単結晶エピタキシャル薄膜(粒界無)を作製できることを見出した(図4)。特に $\text{NaTaO}_3$ 結晶層の場合、基板に存在する成長ステップに起因するドメインが存在するだけのきわめて緻密な結晶層を作製できた。結晶層/基板界面にも欠陥などが無く、高品質な結晶層である可能性が示唆された。さらに、 $\text{NaTaO}_3$ 結晶層をアンモニア気流下で窒化処理したところ、結晶構造変化に起因する無数の微細孔

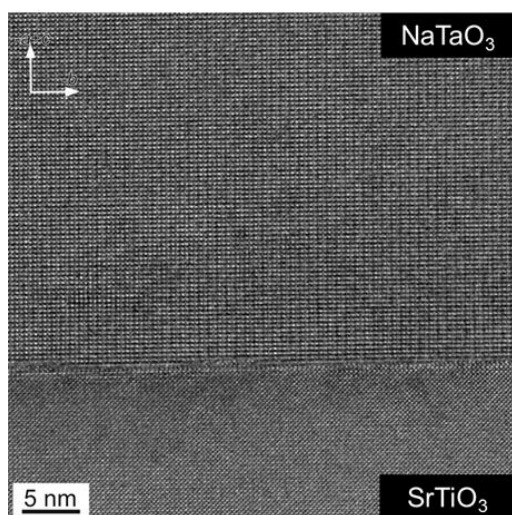


図 4 STO 表面にエピタキシャル成長した NaTaO<sub>3</sub> 結晶層

をもつ結晶層となることがわかった。この結果は、これまでの結晶粒子の二段階窒化と同じである。そこで、上述の LNMO 結晶層作製に用いた蒸発を駆動力にしたフラックスコーティング法を活用し、Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 結晶層の直接形成を試みた。すると、滑らかな表面形状をもつ柱状の Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 単結晶からなる結晶層を作製できた(図 5)。結晶層と集電体基板の界面は比較的良好であった。この結晶層の光電極特性を評価したところ、無修飾状態でも比較的高い光電流値を得た。これは、フラックスコーティング法で直接形成することで、結晶層と基板間に比較的シームレスな界面が形成できたためと考える。この光電流値は、結晶層の膜厚や解明状態、さらには不純物層(界面近傍に形成)にも大きく依存することがわかった。ここで、ユニークな形状の Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 結晶層の直接形成過程を詳細に観察した。炭酸塩-塩化物混合フラックスを用いることで、フラックス蒸発時の炭酸塩と塩化物のそれぞれの役割を理解できた。特に、Ta 系化合物が Ta 金属表面にヘテロエピタキシャル成長すべく、濡れ広がる役割と溶質源を輸送する役割をそれぞれ考察できた。

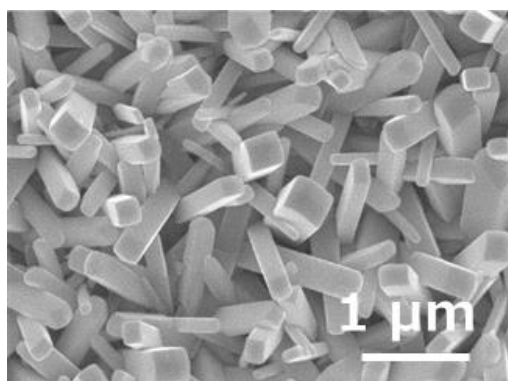


図 5 フラックスコーティング法で直接形成した Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 結晶層

最後に、エピタキシャル成長に関する基礎的知見の獲得と深化を見据え、異なる結晶面での成長様式を観察するために、切り欠きを導入した透明サファイア(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)基板表面での赤色ルビー(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr)エピタキシャル成長を実施し、結晶面に依存する成長様式を観察した。この実験により、最表面の原子配列とフラックスの相関性、ならびに原子再配列(結晶析出)を考察できる実験環境を実現できた。

### (3) 次世代グリーン&バイオイノベーションへの単結晶超薄膜の応用

上述(2)の成果をもとに、①の応用として、厚さ 4μm のフラックスコーティング形成 LNMO 結晶層を正極とし、固体電解質に LiPON を、負極に金属 Li を用いて全固体型ハーフセルを作製し、その LIB 特性を評価した。この全固体型ハーフセルは理論容量の約 70% の充放電を実現でき、その電極体エネルギー密度は約 835Wh/L となり、電池動作することを確認した。さらに、この LNMO 結晶層の LIB 性能を向上するために、遷移金属元素で部分置換した。具体的には、0.01~0.05at% の Cu で部分置換した LNMO 結晶層をフラックス形成した。Cu で部分置換することで、酸素欠陥 LNMO でも、金属過剰混入により規則構造を安定化できることを見出した。

このように、次世代 LIB 用結晶電極や可視光応答光触媒用結晶電極の各種電気化学特性を評価し、高結晶性材料の特長を示す結晶電極であると結論づけた。また、生体内で活用する特殊高分子表面やナノファイバー表面でのリン酸カルシウム系結晶層(バイオマテリアル)の作製も実現でき、バイオ応用の第一歩を踏み出し始めた。

### 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 24 件)

- ① Tetsuya Yamada, Yukinori Murata, Sayaka Suzuki, Hajime Wagata, Shuji Oishi, Katsuya Teshima, Template-assisted size control of polycrystalline BaNbO<sub>2</sub>N particles and effects of their characteristics on photocatalytic water oxidation performances, Journal of Physical Chemistry C, 122 (2018) 8037-8044. (査読有)
- ② Tomohito Sudare, Daiki Kawaura, Kunio Yubuta, Katsuya Teshima, Growth of {100}-faced NaFeTiO<sub>4</sub> crystals with tunable aspect ratio from a NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> binary flux, CrystEngComm, 20 (2018) 873-878. (査読有) 表紙採用
- ③ Katsuya Teshima, Yuki Hara, Kunio Yubuta, Shuji Oishi, Kazunari Domen, Hojamberdiev Mirabbos, Application of

flux method to the fabrication of  $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{Sr}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  and  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  polycrystalline films on Ta substrate, *Crystal Growth & Design*, 17 (2017) 1583-1588. (査読有)

- ④ Tetsuya Yamada, Nobuyuki Zettsu, Shota Nozaki, Katsuya Teshima, Growth of idiomorphic  $\text{LiMnPO}_4$  crystals in molten
- ⑤ *CrystEngComm*, 19 (2017) 93-98. (査読有)
- ⑥ Nobuyuki Zettsu, Satoru Kida, Shuhei Uchida, Katsuya Teshima, Sub-2nm thick fluoroalkylsilane self-assembled monolayer-coated high voltage spinel crystals as promising cathode materials for lithium ion batteries, *Scientific Reports*, 6 (2017) 31999/1-8. (査読有)
- ⑦ 手嶋勝弥, 是津信行, リチウムイオン二次電池の高電圧作動を可能にする電極表面処理技術, *車載テクノロジー*, 4 (2017) 41-45. (査読無, 解説)
- ⑧ 手嶋勝弥, 大石修治, 是津信行, フラックス概念を導入した環境調和プロセスによる機能性結晶薄膜の創成, *セラミックス*, 51 (2016) 478-482. (査読無, 解説)

[学会発表] (計 97 件)

- ① Katsuya Teshima, Nobuyuki Zettsu, Highly crystalline materials innovation: A challenge for the future of all-oxide crystal-state lithium ion rechargeable batteries, VIth World Materials Summit, 2017. **Invited Lecture**
- ② Katsuya Teshima, Fumitaka Hayashi, Tetsuya Yamada, Sayaka Suzuki, Tomohito Sudare, Nobuyuki Zettsu, Flux crystal growth innovation for next-generation energy and environmental materials, The 4<sup>th</sup> International Symposium on Hybrid Materials and Processing, 2017. **Invited Lecture**
- ③ Katsuya Teshima, Flux growth concept as new approaches to highly crystalline materials: A challenge for next-generation energy devices, 2017-Sustainable Industrial Processing Summit & Exhibition, 2017. **Invited Lecture**
- ④ Katsuya Teshima, Nobuyuki Zettsu, Full picture discovery for flux-grown crystals and interface designs on next-generation all-solid-state LIB, The 15<sup>th</sup> Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, 2017. **Invited Lecture**
- ⑤ Katsuya Teshima, A challenge for super-ion conduction path in

all-solid-state LIBs: Flux crystal growth concept as new approaches to material fabrication & design, 14<sup>th</sup> International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies, 2017.

**Invited Lecture**

- ⑥ 手嶋勝弥, 是津信行, フラックス結晶育成プロセスによる LIB 材料イノベーション~優れた界面&伝導デザインをめざして~, 固体イオニクス学会第 12 回固体イオニクスセミナー, 2016. **招待講演**
- ⑦ 手嶋勝弥, 是津信行, フラックス法による環境・エネルギーデバイス用結晶粒子・結晶薄膜の創成, 資源・素材学会平成 28 年度春季大会, 2016. **招待講演**

[その他]

ホームページ等

<http://www.kankyو. shinshu-u. ac. jp/~teshimalab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

手嶋 勝弥 (TESHIMA, Katsuya)  
信州大学・学術研究院工学系・教授  
研究者番号：00402131

### (2) 研究分担者

是津 信行 (ZETTSU, Nobuyuki)  
信州大学・学術研究院工学系・准教授  
研究者番号：10432519

石崎 貴裕 (ISHIZAKI, Takahiro)  
芝浦工業大学・工学部・教授  
研究者番号：50397486