

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料 〔令和5（2023）年度 中間評価用〕

令和5年3月31日現在

研究期間：2021～2025
課題番号：21H05015
研究課題名：原子膜技術による革新的蓄電デバイスの創成
研究代表者氏名（ローマ字）：長田 実（OSADA Minoru）
所属研究機関・部局・職：名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
研究者番号：10312258

研究の概要：

次世代蓄電デバイスの開発を目指した新たな試みとして、層状酸化物の単層剥離により得られる酸化物原子膜「ナノシート」に注目し、ナノシートをベースとする革新的誘電材料・デバイスの開発を行う。原子層スケールからナノ・メソスケールに至るマルチスケールな誘電材料・デバイス開発を行うことで、2次元材料、ナノ誘電体の学理を探究し、次世代蓄電デバイスを構成しうる革新的材料技術の開発につなげる。

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：2次元材料、誘電体、原子膜技術、蓄電デバイス

1．研究開始当初の背景

温室効果ガス排出削減、SDGs 達成など、環境・エネルギー分野の長中期的課題の解決には、蓄電デバイスのイノベーションが必要となる。誘電体を用いた蓄電キャパシタは、リチウム二次電池などの「化学電池」と異なり、充放電に化学反応を伴わず、高速充電、高出力密度など優れた特性を有するため、古くから究極の安全、全固体蓄電デバイスとして注目されてきた。しかしながら、誘電体キャパシタには、エネルギー密度が低い、すなわち一度に多くのエネルギーを蓄積できないという本質的問題点があり、これが実用化のネックとなっていた。

2．研究の目的

本研究では、革新的蓄電デバイスの開発を目指した試みとして原子膜技術を提案し、原子膜誘電体をベースとする高性能蓄電デバイスの開発を目指す。特に、研究代表者らが独自に開発してきた「分子レベルの厚さで巨大誘電率を示す高誘電性ナノシート」を対象に、原子層からナノ・メソスケールに至るマルチスケールな誘電材料・デバイスの開発を行うことで、2次元材料、ナノ誘電体の学理を探究し、最終的には、次世代蓄電デバイスを構成しうる革新的材料技術の開発につなげる（図1）。

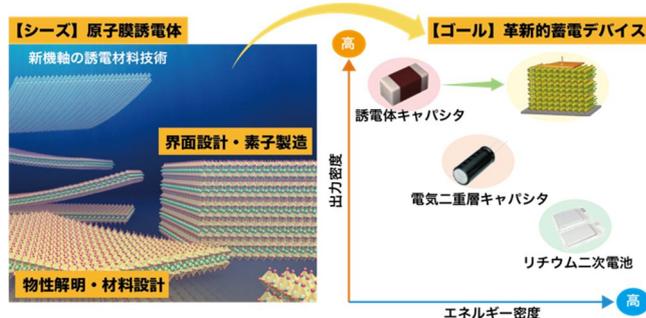


図1．研究構想図

3．研究の方法

本研究では、研究代表者らによるナノシート技術を発展させ、従来の材料では実現できない誘電・蓄電機能を持つ材料・デバイスの開発と、それを推進するために必要な基礎研究を進める。これまで開発してきた高誘電性ナノシート ($\text{Ca}_2\text{Na}_{m-3}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1}$; $m=3-6$) ($\epsilon_r=210\sim470$) をモデルケースに、ナノ領域で実現する特異的誘電物性の機構解明と特性制御を実現し、蓄電デバイスに好適な高誘電率 (>800) と高耐電圧を併せ持つ新規材料を開発する。さらに、ナノシートを1層ずつ精密集積する原子膜エンジニアリングにより、誘電体/電極界面を設計・制御した超薄膜キャパシタを構築し、従来の高誘電体、強誘電体で到達困難な高エネルギー密度の実現を目指す。以上、原子膜誘電体を対象に、物性解明、材料設計、界面設計、素子製造・評価など多角的な材料・デバイス研究を推進し、現行材料の性能限界を突破する革新的蓄電デバイスの開発につなげる。

4. これまでの成果

原子膜の材料設計、合成、評価、集積加工、デバイスにかかわる多角的な検討を行ったことにより、革新的誘電材料・デバイスの基盤構築につながった。

材料面では、高誘電性ナノシート ($\text{Ca}_2\text{Na}_{m-3}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1}$; $m=3-6$) ($\epsilon_r=210\sim 470$) をベースに、第一原理計算を援用した材料設計により特性制御を実現し、Ti, Bi置換体 ($(\text{Ca}_2\text{Bi})(\text{Nb}_2\text{Ti}_2)\text{O}_{13}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Nb}_3\text{TiO}_{13}$ など) において、当初目標値を上回る高誘電率 (>1000) を有する新規材料の開発に成功した。これにより、蓄電デバイスに好適な高誘電率 (>800) と高耐電圧 ($>4\text{ MV/cm}$) を併せ持つ新規材料の利用が可能となり、蓄電デバイスの高エネルギー化に向けた道筋が拓けた。さらに、典型誘電体におけるナノシート技術の適用や電極ナノシートの開発を目指し、ボトムアップ合成技術による非層状材料のナノシート化に挑戦した。その結果、 BaTiO_3 強誘電体原子膜、高絶縁性アモルファスシリカ、白金ナノシートの精密合成など、材料合成、機能開拓において当初の研究計画において予見していなかった新たな展開がみられた。特に、今回合成に成功した単位格子3個の BaTiO_3 強誘電体は、自立膜としては最も薄い膜厚であり、超薄膜における臨界物性の解明やデバイスの小型化に重要な指針を与えるものと期待される。

他方、デバイス面では、 $\text{Ca}_2\text{Na}_{m-3}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1}$ ナノシートのキャパシタを作製し、蓄電デバイスの特性評価を実施した。その結果、ナノシートキャパシタでは、高誘電率化と高耐電圧化が同時に実現し、従来の高誘電体、強誘電体薄膜 (BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_3$ - PbTiO_3 など) で到達困難な高エネルギー密度 ($150\sim 270\text{ J/cm}^3$) を実現した。以上の研究を通し、蓄電キャパシタの開発におけるナノシート技術の有効性を確認した。

さらに、蓄電デバイス製造に向けた集積加工、デバイス技術の開発も進め、高速自動製膜、ダメージフリーリソグラフィなどの周辺技術も充実させ、2次元材料分野の発展に貢献した。

5. 今後の計画

これまでの研究を通し、ペロブスカイトナノシートでは、巨大分極（高誘電率化）と高耐電圧化が同時に実現し、現行材料の性能限界を突破する蓄電デバイスの設計・開発が可能となることが明らかになりつつある。令和5年度以降は、材料開拓、デバイス応用に注力し、

【ナノ誘電体の学理探究】ナノシートはどこまで高誘電率化できるか？

【蓄電デバイスの革新】ナノシートの誘電キャパシタにより、従来の誘電材料の性能を凌駕し、リチウム二次電池に匹敵する高エネルギー密度を実現できるか？

という【学術的問い】を探究し、2次元物質、誘電体分野の新しい材料フロンティア開拓、蓄電デバイスの革新の実現を目指す。

6. これまでの発表論文等（受賞等も含む）

- 1) Molecularly thin BaTiO_3 nanosheets with stable ferroelectric response, K. Hagiwara, S. Morita, K-N. Byun, E. Yamamoto, M. Kobayashi, X. Liu, M. Osada, *Adv. Electron. Mater.*, **19**, 202201239 (2023) 査読有.
- 2) Automated one-drop assembly for facile 2D film deposition, Y. Shi, E. Yamamoto, M. Kobayashi, M. Osada, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 印刷中 (DOI: 10.1021/acsami.3c02250)(2023) 査読有.
- 3) Free-standing molecularly thin amorphous silica nanosheets, E. Yamamoto, K. Fujihara, Y. Takezaki, K. Ito, Y. Shi, M. Kobayashi, M. Osada, *Small*, 印刷中 (DOI: 10.1002/sml.202300022) (2023) 査読有.
- 4) Damage-free LED lithography for atomically thin 2D material devices, Y. Shi, T. Taniguchi, K-N. Byun, D. Kurimoto, E. Yamamoto, M. Kobayashi, K. Tsukagoshi, M. Osada, *Sci. Rep.*, **13**, 2583 (2023) 査読有.
- 5) Improved energy storage performance of PVDF nanocapacitors by utilizing 2D inorganic barrier, K-N. Byun, E. Yamamoto, M. Kobayashi, M. Osada, *Chem. Lett.*, **13**, 51–54 (2023) 査読有.
- 6) Tailored synthesis of molecularly thin platinum nanosheets using designed 2D surfactant solids, *E. Yamamoto, A. Suzuki, M. Kobayashi, M. Osada, *Nanoscale*, **14**, 11561–11567 (2022) 査読有.

7. ホームページ等

<https://mosada-lab-nagoya.com>