

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：13601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630331

研究課題名(和文)新次元フラックスの探求

研究課題名(英文)The pursuit of next-generation flux

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フラックス概念を覆す新次元フラックスを提案することを目標とした。通常のフラックス(溶媒)は結晶育成の反応場としてのみ働き、最終的には除去される。しかし、新次元フラックスは、それ自身が材料となるとともに、結晶と高度に複合化され、高機能材料をつくる。具体的には、イオン伝導性ガラスをフラックスとして用い、リチウムイオン二次電池用活物質結晶粒子(正極活物質/固体電解質複合体、負極活物質/固体電解質複合体など)や固体電解質粒子(複合固体電解質)の育成に成功した。特に、これらの複合体は優れた固-固界面をもつことがわかった。さらに、新次元フラックスによる結晶成長メカニズムの理解を深めた。

研究成果の概要(英文)：We propose a novel method, termed “glass-flux growth,” for fabrication of composite materials formed by crystals and glass matrices with different chemical phases, with well-connected and pure interfaces. In traditional flux method, the remaining fluxes are removed from the final products to isolate the target crystals. We expect that if the flux itself can form functional glass phases, the flux method can fabricate a variety of crystal-glass composites. Herein, we fabricated a composite of lithium transition metal oxide crystals and glass matrix by the glass-flux growth process. Their interfaces were well-connected and very smooth, without impurity phases. The glass-flux method is very simple, inexpensive, environmentally-friendly, like the traditional flux method. In future, the use of such “glass-flux growth” processes will become increasingly important in the fabrication of various functional material composites.

研究分野：無機工業材料

キーワード：フラックス 結晶育成 機能性複合材料 蓄電池 活物質

1. 研究開始当初の背景

材料合成において溶媒と言えば『反応場(空間)や担体(媒体)』であるという認識が一般的である。例えば、水中でナノ粒子を作製する場合や有機溶媒中でポリマーを合成する場合など、最終的に溶媒を除去し、目的材料を回収する。フラックス法による結晶育成でも、得られた結晶を回収するために、フラックス(溶媒と同義)を除去する。ところが、これら溶媒にデバイス性能を損なわない機能を付与できれば、単なる溶媒が新しい材料となる。産業的には、溶媒の分離・除去工程が不要となり(製造コストの削減)、単なる溶媒でないため原料コストも大幅に削減できる。さらに面白いことに、結晶が均一に分散した溶液を薄膜状に成形できれば、全く新しい薄膜製造プロセスになる。例えば、リチウムイオン二次電池(LIB)電極や光活性電極(太陽電池や光触媒層)など、通常はナノ粒子をバインダーで固めて薄膜にする。水を溶媒とした場合、溶液を薄膜状にできる条件は限られる(0 以下で氷にするなど)。一方、フラックス法の場合、無機塩や金属を溶媒とするため、一般に常温で固体である。つまり、フラックス法の場合、薄膜形状を維持できるデバイスに成り得る。ガラスのようにネットワークに柔軟性があれば、その網目構造にナノ結晶を取り込み、均一分散できる可能性もある。このような概念のもと、フラックスに溶媒以外の機能をもたせた材料創成研究(図1)は他に例がなく、斬新な研究アプローチとなる(図2)。

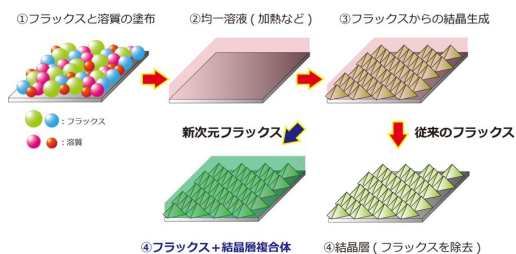


図1 新次元フラックスイメージ



図2 フラックスデザイン～知の融合～

2. 研究の目的

本研究の基盤技術は、溶液からの結晶育成手法の一種である『フラックス法』である。フラックス法の場合、溶媒として振る舞うフラックスを最終的に溶解・除去することで目的結晶を取り出す。例えば、水を溶媒に用いる水溶液法では、水溶液中で合成したナノ粒子などは、吸引過や遠心分離などの工程を経て、分離・回収される。液体からの分離・回収であるため、比較的容易に目的物質を得ることができる。ただし、水溶液中で合成できる化合物はごくわずかである。フラックス法の場合、フラックス(溶媒)として用いる無機塩・金属・ガラスなどは、分離・回収工程(常温・常圧)では一般に固体であり、生成結晶を容易に分離・回収できない。我々はこれまでに、水に易溶で、常温・常圧で分離可能なフラックス(我々はスーパーフラックスと呼ぶ)を開発し、生成結晶にダメージを与えることなく分離・回収することに努めてきた。しかし、LIB用正極・負極活物質などは、水中に浸漬することでリチウムイオンが溶出するため、水を排除した環境での分離・回収が熱望されている。次世代LIB開発に焦点を当てると、正極活物質の表面を固体電解質で覆い、電池性能を維持する研究が活発である。このように考えると、リチウムイオン伝導性物質(いわゆる固体電解質)をフラックスに用い、その反応場でLIB用活物質結晶を育成できれば、結晶/フラックス複合体を新材料として扱うことができ、フラックスの分離・除去工程を無くした新しい材料合成プロセスを提案できると考えたことに本研究の端を発す(図3)。もちろん、新材料として既存性能をはるかに凌ぐ、あるいは新しい機能を付与できるという利点を備える。リチウムイオン伝導性ガラスを正極活物質のバインダーに用いてLIBを動作できるという報告例が1件あり、ガラス/活物質界面を適切に形成すれば新材料となることは実証されている。この報告例では、ガラスは活物質の単なる接着剤に過ぎない。しかし、我々の基本コンセプトでは、さらにこれを進化&深化させ、材料合成までもガラス中で実施するという不連続なイノベーション『新次元の結晶育成』をめざす。本研究は、このような新次元フラックスの中で目的結晶を得て、高度に複合化された新材料をワンプロセスで創成するという斬新な発想である。このようなフラックスを本研究では『新次元フラックス』と呼ぶ。

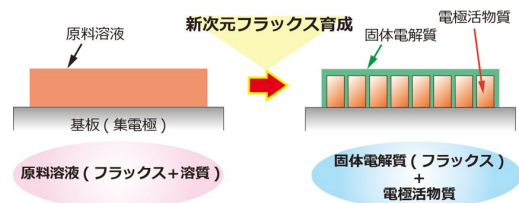


図3 LIB結晶複合体(新次元フラックス)

このようなワンプロセス合成では、例えば日本が隆盛を極める光触媒ナノ結晶を新次元フラックスから育成し、紫外から可視光まで応答できるマルチ光触媒ナノ結晶複合体を作製することも可能になるだろう。このような新次元フラックスの研究例は全く見当たらず、極めて挑戦的な研究課題となる。

3. 研究の方法

新次元フラックスを実現するためには、溶媒と材料機能化の両側面からのアプローチが不可避である。本研究では、平成 26 年度は萌芽研究の基盤技術確立と位置づけ、ガラスフラックス中で酸化物結晶粒子を育成し、本研究の妥当性を証明する(課題 1)。特に、バックキャストにより設定した LIB 用活物質 / 固体電解質をモデル材料(複合体)に据え、出口を見据えた研究を推進する。平成 27 年度は、課題 1 を深化させるとともに、得られた成果をもとに、高性能光触媒複合体をターゲットとしたフラックスデザインを試みる(課題 2)。さらに、新次元フラックス中での結晶成長様式を理解し、それをデザインするための指針を提案する(課題 3)。また、課題 1 や 2 と並行して、グリーンエネルギーやバイオマテリアル分野などに応用できる特長的な複合体創成をめざす。最終的に、本研究では、高機能(新機能)をもつ高次元複合材料をきわめて単純に合成する『産業化の視点に立ったマテリアル&プロセスイノベーション』の構築に挑む。

4. 研究成果

本研究では、上述の課題 1&2 をクリアし、課題 3 の指針を提案するために、以下の実験を遂行した。平成 26 年度は、ガラスマトリックスを活用した新次元フラックスを探求すること、さらに新次元フラックスとして最適にデザインすることに注力した。特に、LIB 用活物質 / 固体電解質をモデル材料とし、新次元フラックス結晶育成に努めた。

具体的には、 Li_3BO_3 単独あるいは $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 混合物をフラックスとして用い、LIB 正極活物質として知られる LiCoO_2 結晶粒子を育成した。 Li_2CO_3 や Co_3O_4 などの原料粉末を溶質源とし、 Li_3BO_3 粉末(あるいは

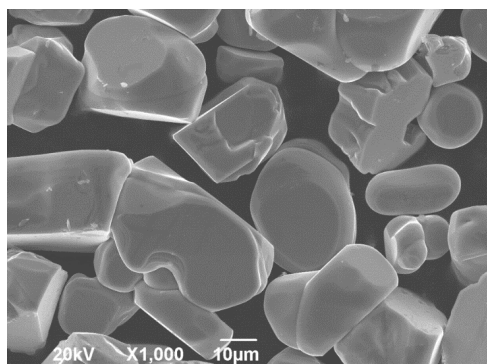


図 4 フラックス育成した LiCoO_2 結晶

$\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 混合物粉末)をガラスフラックスに用いることで、自形の発達した LiCoO_2 結晶(図 4)が得られた。

LiCoO_2 結晶粒子とガラスフラックスはとても良好な界面を形成し、その界面には異相が存在しないことを確認した。この界面を透過型電子顕微鏡にて詳細に分析したところ、結晶最表面は良く配列した原子から成ることがわかった(図 5)。

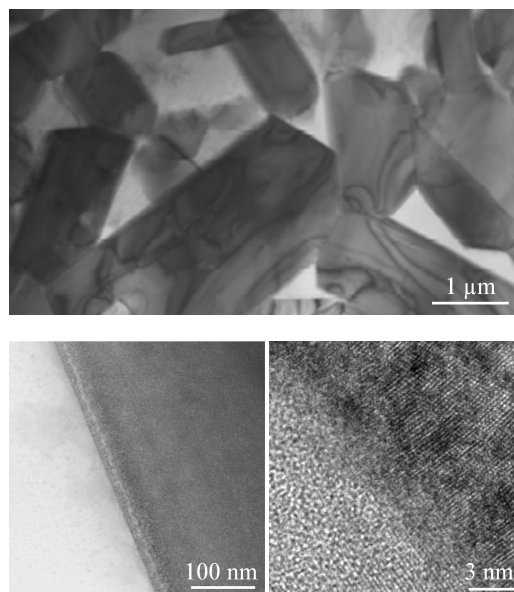


図 5 LiCoO_2 結晶 / ガラスフラックス界面の格子像(透過型電子顕微鏡観察)

ガラスフラックスを温水で溶解し、 LiCoO_2 結晶粒子を分離し、それを LIB 用正極活物質として用いてコイン電池を作製し、その電池特性を評価したところ、市販の LiCoO_2 粒子や通常のフラックス育成した LiCoO_2 結晶粒子と同程度の充放電特性を発現することを確認した(図 6)。このように、さまざまな分析・解析を通じて、得られた LiCoO_2 結晶粒子が高品質であるとわかった。

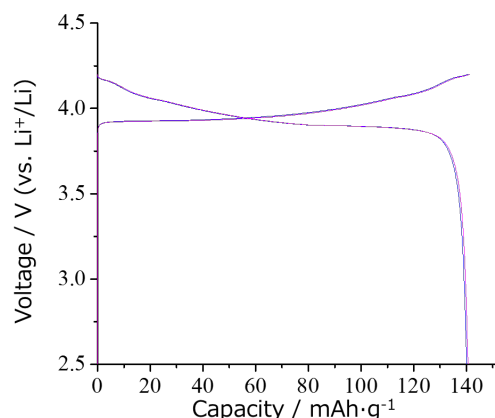


図 6 ガラスフラックス育成した LiCoO_2 結晶粒子の LIB 電池特性評価

さらに、正極活物質の一種である LiMn_2O_4 結晶粒子のガラスフラックス育成を試みたところ、 LiCoO_2 結晶粒子複合体と同様の複合体が得られた(図7)。

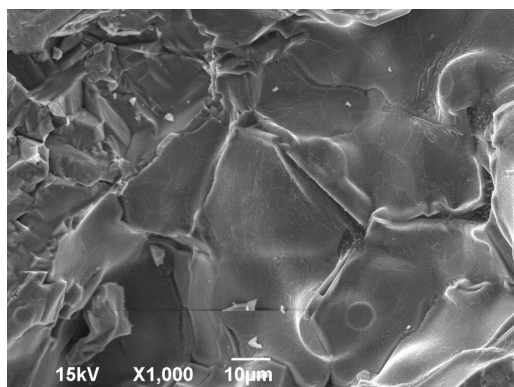


図7 LiMn_2O_4 結晶粒子/ガラスフラックス複合体

引き続き、正極活物質のガラスフラックス育成で得られた知見をもとに、負極活物質の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 結晶粒子や固体電解質の $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶粒子や $\text{Li}_7\text{La}_5\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 結晶粒子のガラスフラックス育成を実施した。その結果、それぞれの結晶育成条件を適切に設定することで、いずれの場合もフラックス育成の特長を備えた結晶粒子を育成できた(図8)。

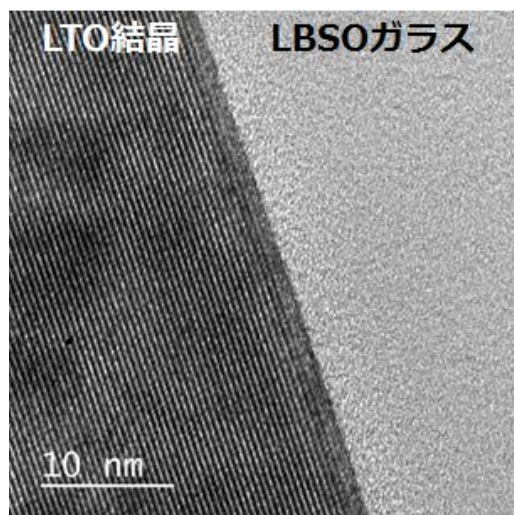
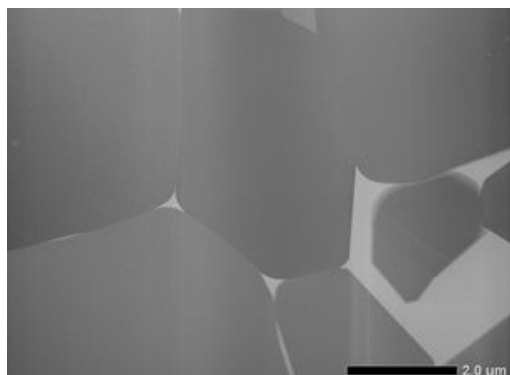


図8 ガラスフラックス育成した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 結晶粒子

このようにして得られた正極活物質あるいは負極活物質結晶粒子は、通常の固相反応法やフラックス法で作製した粒子と同様の電池性能を発現した。活物質材料をガラスフラックス法で育成することで、先述のように、リチウム欠損を防ぐとともに、製造プロセスを簡略化できる優れたプロセスイノベーションになる。また、電池性能面においても、負荷特性をはじめとする特長を発現することが期待できる。これら電池性能のさらなる評価は今後の研究を待たれたい。さらに、活物質/固体電解質複合体として期待するペレット電極体の作製も可能となる道筋を見出した。メッキプロセスと組み合わせることで、活物質/固体電解質デザイン電極を作製できるヒントも得た。このように、リチウムイオン二次電池応用分野にて、挑戦的萌芽研究にふさわしい数々の成果を挙げることができ、今後の基盤研究につながると期待する。

引き続き、限られた期間で、LIB 用正極・負極活物質のガラスフラックス育成や複合体形成で得られた知見をもとに、光触媒結晶やアップコンバージョン蛍光体ナノ結晶の育成に着手した。しかし、本研究期間では、最適条件の確立には至らなかった。

最後に、結晶成長メカニズムの理解を LIB 材料合成で深めた。特に、目的結晶相とガラスフラックス種の相性などの評価に、遷移金属イオンの影響が大きいことを見出した。その結果、相溶性に影響が現れ、目的結晶/ガラスマトリックス混合割合に影響を及ぼすことがわかった。この割合が LIB 性能を支配するため、引き続き最適化に努める。

このように、ガラスフラックス法というフラックス概念を覆す新しい結晶育成(複合体形成)技術を提案できた。LIB 分野においては画期的なプロセスに成り得るため、全固体型 LIB 創成という目的に向かって本技術の深化に注力する。

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2件)

Hiromasa Shiiba, Nobuyuki Zettsu, Masanobu Nakayama, Katsuya Teshima, Defect formation energy in spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}$ using ab initio DFT calculations, The Journal of Physical Chemistry C, 19 (2015) 9117-9124. (査読有)

Xiong Xiao, Hajime Wagata, Fumitaka Hayashi, Hitoshi Onodera, Kunio Yubuta, Nobuyuki Zettsu, Shuji Oishi, Katsuya Teshima, Unique growth manner of $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ crystals from lithium hydroxide flux at low temperature, Crystal Growth & Design, 15 (2015) 4863-4868. (査読有)

〔学会発表〕(計4件)

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(2016)年度春季大会, 2016年3月28日, 東京大学.

金子咲南, 小野寺仁志, 山田哲也, 是津信行, 手嶋勝弥, 混合固体電解質結晶複合体 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}-\text{Li}_3\text{BO}_3$ のガラスフラックス育成とその電気化学特性, 日本セラミックス協会2016年年会, 2016年3月16日, 早稲田大学.

是津信行, 小野寺仁志, 宮越達也, 金子咲南, 山田哲也, 手嶋勝弥, ガラスフラックス法による電池材料単結晶育成と全固体電池特性評価, 2015年電気化学秋季大会, 2015年9月12日, 埼玉工業大学.

手嶋勝弥, 是津信行, 超イオン伝導パスを拓く階層構造による結晶相界面デザインの全固体電池への応用, 第17回化学電池材料研究会ミーティング, 2015年6月16日, 日本化学会館(東京都千代田区).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.kankyo.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

(3) 研究分担者

我田 元 (WAGATA, Hajime)
信州大学・学術研究院工学系・助教
研究者番号: 40633722