

全固体型擬似キャパシタにおける WO₃ 電極の結晶配向性

環境材料科学講座 佐藤 賀基
指導教官 佐藤 一則

1.はじめに

近い将来に予見されているエネルギー危機および環境問題に対する備えとして、代替エネルギーの利用以外に新たなエネルギー貯蔵方式の開発が求められており、その1つとして電気化学キャパシタが注目されている。¹⁾ 本研究室では液体電解質と貴金属電極を組み合わせた従来型の擬似キャパシタに代わる、全固体型の擬似キャパシタ開発を目的として、Liイオンインターカレーションが可能なタングステン酸化物²⁾とリチウムイオン伝導ガラス電解質を組み合わせた薄膜キャパシタ素子に着目した。液体から固体、貴金属から酸化物へと構成材料を変換することによって、安全性・信頼性が向上し、更に薄膜化しスタック構成することで高いパワー密度とエネルギー密度が実現できる。作製素子の評価は、従来明らかでなかった固体同士の電極・電解質界面における電極反応の解析を目的として、サイクリックボルタメトリー (CV) 測定を中心とした電気化学的解析を試みた。また、WO₃電極については、反応性スパッタリング法による作製過程において最適結晶配向条件の決定を行ない、結晶相同定および化学結合状態のキャラクタリゼーションを行ない、キャパシタ特性に対する WO₃ 薄膜電極の結晶配向性の影響について考察した。また、3種類の組成の異なるガラス電解質を抵抗加熱蒸着法およびゾル-ゲル法を用いて作製し、それぞれの電解質についてキャパシタ特性を明らかにした。これらの結果を、本研究室の従来の研究結果である比表面積の大きな微粒子状 WO₃ 電極を用いた場合と比較検討した。以上の結果から、全固体型擬似キャパシタの実用化および新しいタイプのエネルギー貯蔵素子としての実現性について検討した。

2.電極および電解質の作製と特性評価

2-1 実験

2-1-1 配向性 WO₃/Pt 複合型電極の作製とキャパシタ特性評価

40 mm × 40 mmの石英ガラス基板の上に Pt 薄膜を電子ビーム蒸着法により 150 nm 接合し、その上に動作電極として WO₃ 薄膜を反応性スパッタリング法により 100 nm 接合することで、WO₃/Pt 複合型電極とした。スパッタリングに際して WO₃ Orthorhombic 系の結晶化温度範囲 623 K ~ 1013 K を考慮し、基板温度とプラズマ励起出力を設定した。各作製条件における結晶相の変化を X 線回折 (XRD) 測定により同定し、その化学結合状態を X 線光電子分光法 (XPS) により検討した。更に結晶表面状態を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。

2-1-2 Li イオン伝導性固体薄膜電解質の作製

固体薄膜電解質として、Li₂O-B₂O₃系、Li₂O-B₂O₃-SiO₂系、Li₂O-P₂O₅-SiO₂系の3種類を作製した。Li₂O-B₂O₃系では Li₂CO₃ と B₂O₃ をモル比 26:74³⁾ で混合して熔融ガラスを作製した後、それを抵抗加熱蒸着法を用いて薄膜化した。Li₂O-B₂O₃-SiO₂系はゾル-ゲル法によって作製した。溶媒を 2-メトキシエタノールとし、Li, B, Si 各元素の金属アルコキシドをモル比 39:13:48⁴⁾ で混合し、スピンコーティング法により薄膜化した。Li₂O-P₂O₅-SiO₂系もゾル-ゲル法によって作製し、溶媒をエタノールとし、LiCl, H₃PO₄ および Si アルコキシドをモル比 15:25:60⁵⁾ で混合し、スピンコート法により薄膜

化した。作製した薄膜電解質に対し XPS 測定による組成分析を行なうと共に、XRD 測定によって薄膜の結晶構造を検討した。

2-2 結果および考察

2-2-1 WO₃/Pt 複合型電極の表面携帯と微細構造

図 1 に基板温度 873 K プラズマ励起出力 150W で作製した WO₃ 薄膜の XRD パターン、図 2 に WO₃ Orthorhombic の標準 XRD パターンを示す。薄膜の XRD パターンでは 200 反射が著しく減少しているほか、その他のピークも強度の減衰が見られる。それにより、相対的に 001 面に配向していると言える。WO₃ Orthorhombic の結晶系において、001 面は結晶格子間のスペースが広く、Li イオンの拡散に有利であると考えられる。このような面に配向することで Li イオンの拡散量が増大し、電気的容量に寄与するものと考えられる。図 3 に WO₃ 薄膜表面の AFM 像を示す。配向していない WO₃ 薄膜の表面は平均粒子サイズが約 90 nm の微細結晶粒子の集合組織であり、表面起伏が少ない。配向した薄膜の表面はばらつきはあるが平均粒子サイズが約 130 nm の結晶粒子集合組織である。これに加え、図 4 に示す AFM 断面プロファイルから、配向していない場合個々の結晶粒子形状がほぼ紡錘状かつ結晶成長界面が平滑なファセット（切子面）状であるのに対し、配向した場合はコラム状に成長しつつも結晶成長界面がステップ状を保ったため、全体になだらかな起伏を形成している。また、代表的なコラム状粒子の断面形状において、露出面の交差角

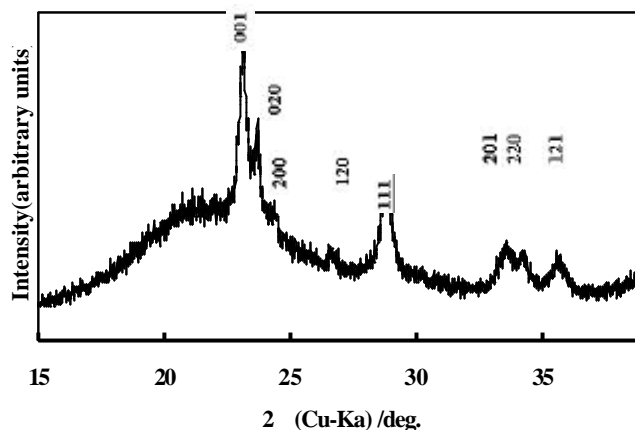


図 1 WO₃ 薄膜の XRD パターン

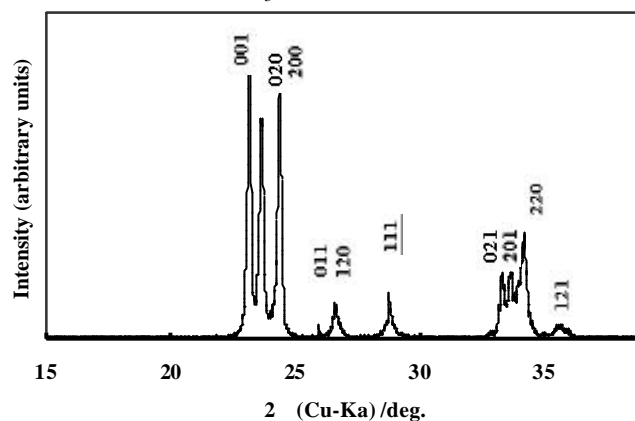


図 2 WO₃ Orthorhombic の標準 XRD パターン

を図上で測定するとおおむね 40° から 50° の角度で交わっている。特定の結晶面が電極膜表面に広く露出しており、X 線回折の結果から (001) 面への配向が確認されていることを踏まえ、WO₃ Orthorhombic の結晶モデルから上記の角度で (001) 面へ交差する結晶面を検討し、(121) 面がこの交差角に該当した。従って、WO₃ 薄膜の結晶粒子表面は (001) 面と {121} 面が交差するグルー

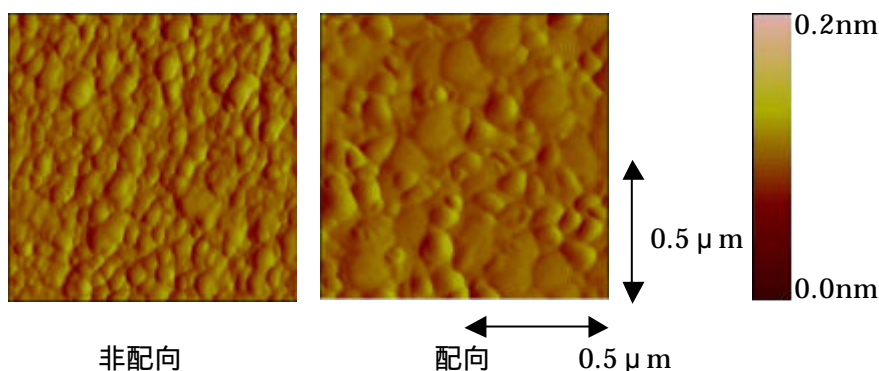


図 3 WO₃ 薄膜表面の AFM 像

を図上で測定するとおおむね 40° から 50° の角度で交わっている。特定の結晶面が電極膜表面に広く露出しており、X 線回折の結果から (001) 面への配向が確認されていることを踏まえ、WO₃ Orthorhombic の結晶モデルから上記の角度で (001) 面へ交差する結晶面を検討し、(121) 面がこの交差角に該当した。従って、WO₃ 薄膜の結晶粒子表面は (001) 面と {121} 面が交差するグルー

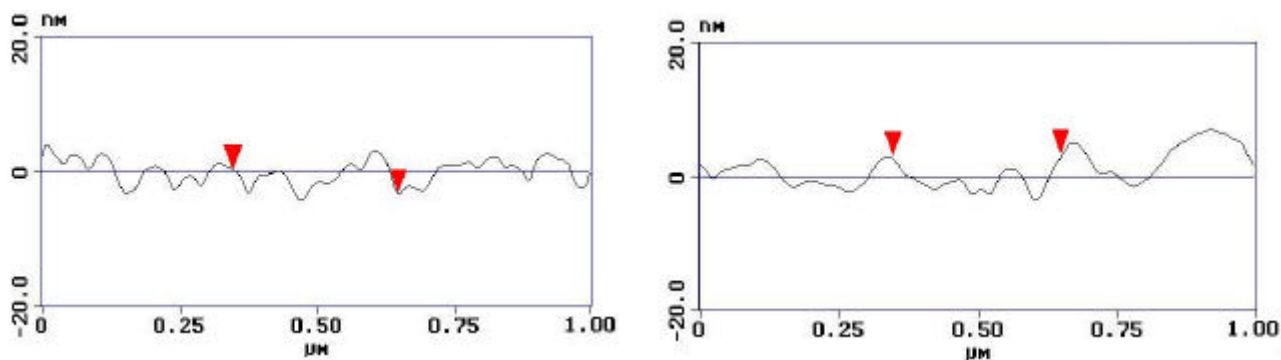


図4 WO₃膜電極の断面プロファイル(左:非配向,右:配向)

プからなっていると考えられる。図5に作製したWO₃薄膜と標準試料のW_{4f_{7/2}}およびW_{4f_{5/2}}それぞれのX線光電子スペクトルのBinding Energy値を示す。標準試料とほぼ同じ位置にピークが出現しており、WO₃におけるWの価電子状態に配向による変化は見られなかった。そのため、配向ではWO₃の化学結合状態に変化はなく、表面の物理的形状変化だけが起きたものと考えられる。

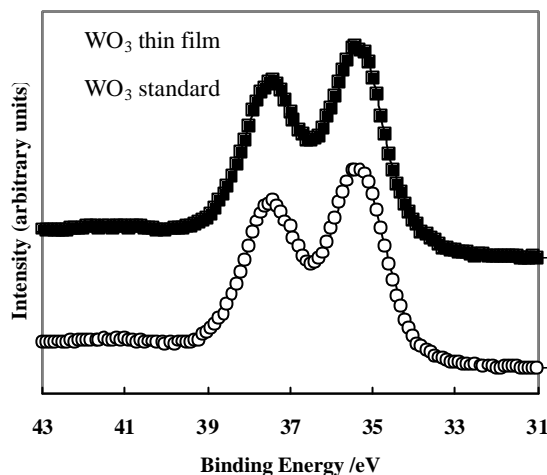


図5 WO₃におけるWの価電子状態

2-2-2 Liイオン伝導性固体電解質の特性評価

表1にLi₂O-B₂O₃系、Li₂O-B₂O₃-SiO₂系電解質のX線光電子スペクトルから求めた化学組成をそれぞれ示す。定量分析の誤差(10%~30%)を考慮すると作製した薄膜電解質の組成は目的の値に近いと考えられる。図6にLi₂O-B₂O₃系、Li₂O-B₂O₃-SiO₂系、Li₂O-P₂O₅-SiO₂系電解質のX線回折パターンを

表1 Liイオン伝導性電解質の化学特性

Li ₂ O-B ₂ O ₃ electrolyte (mol%)		Li ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂ electrolyte (mol%)	
Li ₂ O	31.0	Li ₂ O	23.6
B ₂ O ₃	69.0	B ₂ O ₃	14.8
		SiO ₂	61.6

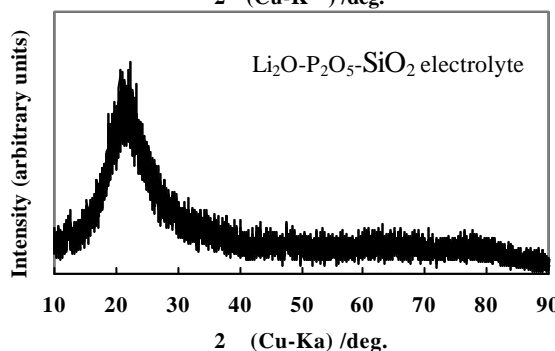
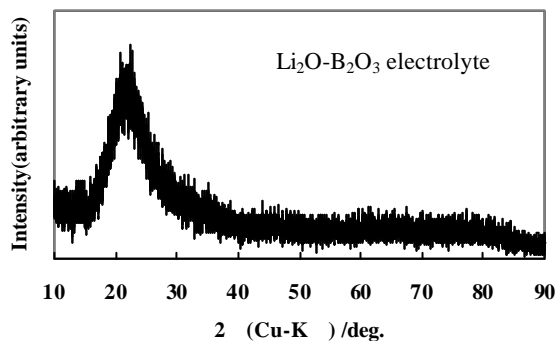
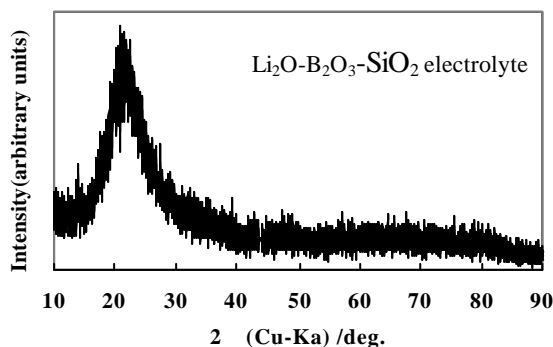


図6 Liイオン伝導性固体薄膜電解質のX線回折パターン

示す。いずれも明確なピークが存在せず、アモルファス構造を有していることが判明した。電解質中でイオンが移動するためには、結晶と比べて原子配列が不規則で開放的なアモルファス構造が有利であることはよく知られており、ゆえに作製した電解質は全固体型擬似キャパシタの電解質として適したものであると考えられる。

3 キャパシタセルにおける電極・電解質界面状態の検討

3-1 実験

2-1 で示した手順により、 WO_3/Pt 複合電極および Pt 参照電極からなる 3 電極系素子を作製した。さらに同様の素子を複数作製し、それぞれに電解質 ($\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$) を接合してキャパシタセルを作製した。図 7 に作製したセルの外観を示す。作製したセルをマッフル電気炉にセットし、CV 測定を行なった。測定に際してはコンピュータ制御化測定システムを用い、 $-1000\text{ mV} \sim 2000\text{ mV}$ あるいは $-6000\text{ mV} \sim 6000\text{ mV}$ の範囲で掃引速度 20 mVs^{-1} で 10 サイクル行なった。測定曲線からキャパシタセルの静電容量を計算した。またその結果を本研究室の従来の研究結果である多面体微粒子状電極を用いた結果と比較検討した。

3-2 結果および考察

～ 電極の表面形態と電解質が キャパシタ特性に及ぼす影響～

図 8 に $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系電解質を接合したセルの CV 曲線を示す。623K における測定では、微粒子電極を用いた場合明確な酸化還元ピークが発生する。立体的多面体構造を有する微粒子状電極は様々な結晶方位を持ち、Li イオンが WO_3 中に三次元的に拡散し反応する⁶⁾のが容易であり、電気的容量の増大に寄与する。それに対し配向性電極では最大電流値がさらに増大し、酸化ピークが低電位側にシフトしている。前述のように

Li イオンの拡散が容易な結晶格子間距離の広い結晶面に配向したことによって WO_3 のより深い位置まで拡散するようになり、Li イオンの拡散量が増大し最大電流値の向上に寄与したものと考えられる。また、双方とも CV 曲線は非対称形状を為しているが、特に配向性電極ではさらにプロ

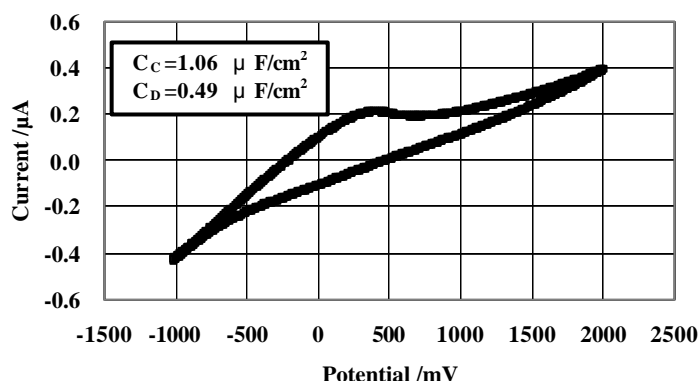
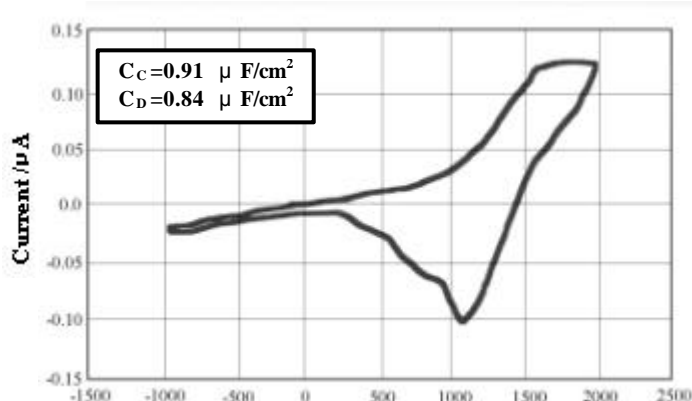
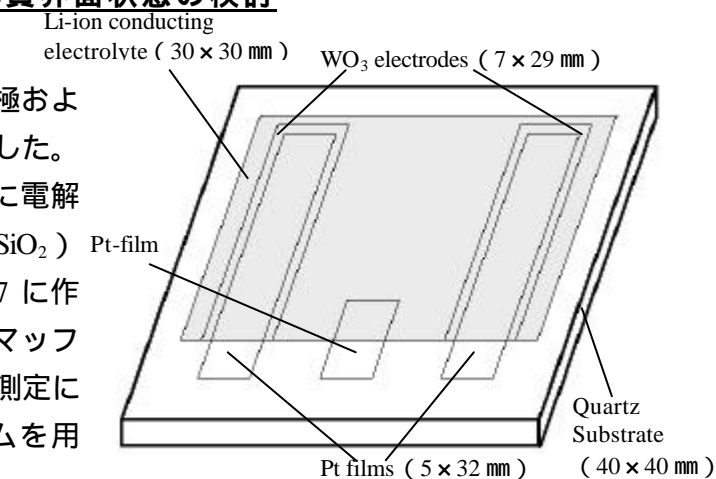


図 8 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系電解質を接合したセルの CV 曲線
(上) 微粒子状電極 (下) 配向性電極

ド化している。Liイオンの拡散挙動にはLiイオンとWイオン間のクーロン力が影響を及ぼしており、電極表面近傍におけるWイオンの物理的な配列がLiイオンの拡散を支配する。ゆえに、様々な結晶方位を持つ微粒子状電極ではLiイオンの拡散量の増大をもたらすと同時に反応サイトのばらつきが大きくなるため、イオン放出時の時間的ずれが顕著となり、CV曲線が非対称形状となると考えられる。配向性電極の場合、特定の結晶方位に配向しているため影響は少ないと考えられるが、電極・電解質界面の比表面積が少ないため、比較的深い位置に拡散したLiイオンのために拡散律速が特に放電時の電極反応を支配するため、CV曲線がブロード形状になったものと考えられる。さらに図10に掃引範囲を拡大したCV曲線を示す。酸化側に新たなピークが発生したほか還元ピークが負方向の高電位側に発生するブロード形状であることから、拡散律速による影響は極めて大きいと言える。図11に配向性電極に $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系電解質を接合したセルを673 Kで測定したCV曲線を示す。混合アニオン効果⁷⁾によって高いイオン伝導度を示す電解質に変換したことでより最大電流値が向上し、キャパシタ容量に寄与している。しかし、図8と同様にCV曲線は非対称なブロード形状であり、図8で示した結果に対する考察を裏付けるものとなっている。電解質として $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系を用いた場合については、酸化還元に明確なピークが出現しなかった。これは電解質に電子伝導性があるため、Liインターカレーションがスムーズに行なわれなかったためであると考えられる。以上のように放電に時間がかかることを示す一連の結果は、キャパシタ性能としては致命的であり、実用上望ましくない。この問題は電極を立体的に成形し、電極・電解質界面の比表面積を増大させることで解決できると考えられる。比表面積の増大により界面における接触抵抗を軽減し、反応に必要な過電圧を理論値に近づけることでより低電位での大電流の取り扱いを可能とするだけでなく、拡散律速の解消によって放電速度が増加することによりLiイオンの拡散をより容易なものとし、充放電特性を改善するとともに拡散量の増大によってキャパシタ容量に寄与できると考えられる。手法としては集電体電極に従来の電極成形技術であるテンプレート法やフォトリソ法を用いることで立体的な形状とし、その上に反応性スパッタリング法によって配向性 WO_3 膜を作製することにより、配向性 WO_3 /金属複合型電極を作製で

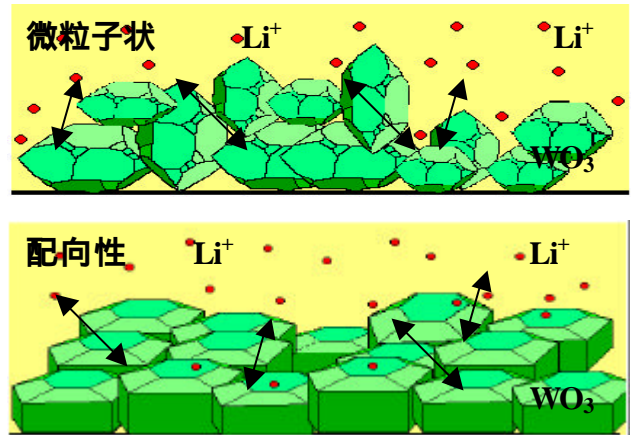


図9 界面における電荷移行反応

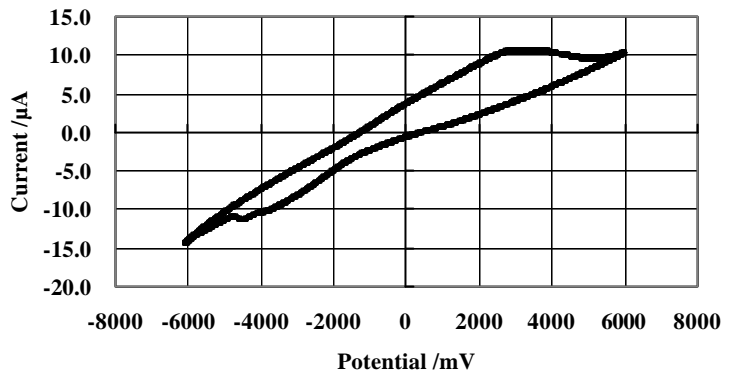


図10 $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系電解質を接合したセルの掃引範囲を拡大したCV曲線

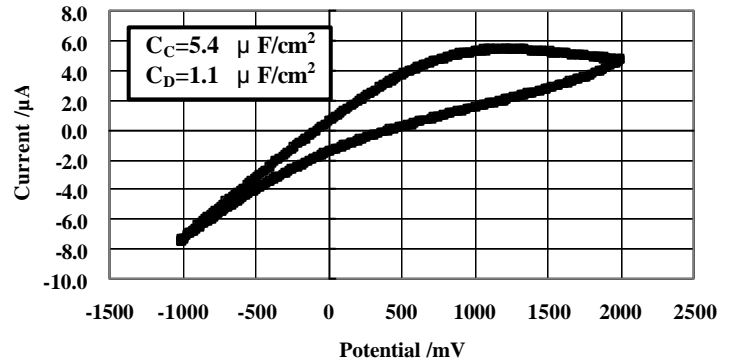


図11 $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系電解質を接合したセルのCV曲線

については、酸化還元に明確なピークが出現しなかった。これは電解質に電子伝導性があるため、Liインターカレーションがスムーズに行なわれなかったためであると考えられる。以上のように放電に時間がかかることを示す一連の結果は、キャパシタ性能としては致命的であり、実用上望ましくない。この問題は電極を立体的に成形し、電極・電解質界面の比表面積を増大させることで解決できると考えられる。比表面積の増大により界面における接触抵抗を軽減し、反応に必要な過電圧を理論値に近づけることでより低電位での大電流の取り扱いを可能とするだけでなく、拡散律速の解消によって放電速度が増加することによりLiイオンの拡散をより容易なものとし、充放電特性を改善するとともに拡散量の増大によってキャパシタ容量に寄与できると考えられる。手法としては集電体電極に従来の電極成形技術であるテンプレート法やフォトリソ法を用いることで立体的な形状とし、その上に反応性スパッタリング法によって配向性 WO_3 膜を作製することにより、配向性 WO_3 /金属複合型電極を作製で

できると考えられる。

4 全固体型擬似キャパシタ実現の可能性

本研究で作製したキャパシタでは、最大 $5\mu\text{Fcm}^{-2}$ オーダーの電気的容量を得た。 WO_3 と同種の金属酸化物電極を用いた例としては RuO_2 を用い、約 $300\mu\text{Fcm}^{-2}$ という容量を達成した報告例⁸⁾があり、これと比較してもずば抜けた値と言うわけではない。しかしながら、薄膜構成によってスタック化が可能であり、電極やセル構造の改良によって更なるエネルギー密度・パワー密度の向上が期待できる。また、形状自由度など全固体型ゆえのメリットは多岐にわたり、 RuO_2 と比較してコスト面における WO_3 の優位性もある。以上から、Li イオン伝導性固体薄膜電解質と W 酸化物の組み合わせによる全固体型擬似キャパシタは十分に実用化の可能性があると考えられる。

5 結論

- (1) WO_3 薄膜は反応性スパッタリング法による作製過程において、orthorhombic (001) 面への配向性を付加することができる。薄膜表面は (001) 面と {121} 面が交差するグループから構成されるステップ構造によって形成され、(001) 面方向にコラム状粒子として成長する。この粒子の集合である薄膜表面は全体的になだらかで、広いドメイン構造を為す。結晶格子間距離の大きい面に配向することで Li イオンの拡散が容易となり、電極構造内の比較的深い位置まで Li イオンが拡散することでキャパシタ容量の増大に寄与する。その反面、電極・電解質界面の比表面積が微粒子状電極と比較して減少したことにより、放電時の拡散律速の影響が大きくなった。それによるイオン放出の時間的なずれが顕著となったことで、充電から放電への迅速な切り替えがより困難なものとなった。しかしながら、電極表面の構造をドメイン構造から立体的構造にすることで電気的抵抗を軽減し過電圧を下げ、反応サイトの数を増やして拡散律速を解消することで、Li イオン放出時の時間的なずれが解消できることを示した。
- (2) 本研究で作製した全固体型キャパシタの電気的容量は飛び抜けて大きなものではなく、種々の問題を抱えてはいる。しかしながら本キャパシタは薄膜化が可能であり、スタック化によるエネルギー密度・パワー密度の向上が可能である。また、電極形状の改良やより高イオン伝導性を示す固体薄膜電解質の採用などによって更なる性能の向上が可能である。以上のことから、本研究対象の全固体型擬似キャパシタは新しいエネルギー貯蔵素子として十分に期待できる。

参考文献

- 1) 電気化学会：特集～注目を集める電気化学キャパシタ, 電気化学, **66**, (1998), pp.884-911
- 2) C. Ho, I. D. Raistrick and R. A. Huggins : J. Electrochem. Soc., **127** (1980), pp.343-350
- 3) H. Jain, H. L. Downing and N. L. Peterson : J. Non-Crystalline Solids, **64** (1984), pp.335-349
- 4) R. M. Biefield, R. T. Johnson and R. J. Baughman : J. Electrochem. Soc., **125** (1978), pp.179-185
- 5) E. A. Hayri and M. Greenblatt : J. Non-Crystalline Solids, **94** (1987), pp.387-401
- 6) D. T. Kulp and S. H. Garofalini : J. Electrochem. Soc., **143** (1996), pp.2211-2219
- 7) B. Carette, M. Ribes and J. L. Souquet : Solid State Ionics, **9-10** (1983), pp.735-738
- 8) T. R. Jow : HBC99, **4-7** January (1999), pp.1-10