

タングステンブロンズ電極を用いた全固体型薄膜素子の擬似キャパシタ容量

環境材料科学研究室 佐々木 正寿
指導教官 佐藤 一則

1 はじめに

燃料電池自動車(FCEV)の駆動アシスト(急速放電)および、減速エネルギーの電気エネルギー変換蓄積(急速充電)には、ウルトラキャパシタ(電気二重層キャパシタ)が使用されている¹⁾。キャパシタはコンデンサとも呼ばれ、電極・電解質界面に発生する電気二重層容量により電荷蓄積を行っている。この電気二重層キャパシタとは別に、ルテニウムやイリジウムの酸化物電極における酸化還元反応に基づく擬似二重層容量を利用する擬似キャパシタでは大きな静電容量が期待できる。本研究では、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擬似キャパシタ開発を目的として、タングステン酸化物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。これらの金属酸化物電極と固体電解質を組み合わせることで、安全性・信頼性・コストパフォーマンスが向上し、さらに薄膜化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。作製した薄膜キャパシタ素子の評価は、従来の電気化学理論では十分に明らかにされていない固体電解質と固体電極との界面における電荷移行反応解析の一手法としてサイクリックボルタンメトリー(CV)法を用いた。本研究では、リチウムイオンの挿入(インターカレーション)が可能な WO_3 薄膜電極に着目し、その電極作製法として従来の反応性スパッタリング法ではなく、金属アルコキシドの一種であるタングステンペンタエトキサイド($W(C_2H_5O)_5$)を出発原料とするゾルゲル法を用いた²⁾。本ゾルゲル法において、作製条件(加熱温度、下地基板の影響、溶液濃度、および添加成分等)による生成 WO_3 膜の微細構造への影響を検討した。さらにPt集電極膜に対しては加熱処理による電極表面積の増大が作製擬似キャパシタセルのCV特性に与える影響を検討した。以上の検討に基づき、新規エネルギー貯蔵素子としての全固体型擬似キャパシタの性能を支配する材料組織的要因を明らかにした。

2 実験方法

2-1 WO_3/Pt 複合型電極作製と特性評価

40×40 mmに切断した石英ガラス基板上にPt薄膜集電極を電子ビーム蒸着法により150 nm接合し、さらに表面積増大のため、大気雰囲気下、1273 K、5 hで焼成を行った。この薄膜上に動作電極として WO_3 薄膜をゾルゲル法で、約100 nm接合し WO_3/Pt 複合型電極を作製した。本作製電極に対して大気雰囲気下873 K、4 hの加熱処理を施した。電極表面形態の変化は走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。電極および電解質の結晶相同定はX線回折法(XRD)により行った。

2-2 Liイオン伝導性固体薄膜電解質の作製

用いたLi-B系電解質は、 Li_2CO_3 と B_2O_3 を26:74(モル比)³⁾の割合で混合した熔融ガラスを抵抗加熱蒸着法により薄膜化した。

2-3 キャパシタセルにおける電極・電解質界面状態の検討

前述の手順で 2 つの WO_3/Pt 複合型電極を作製

し、さらに Pt 参照電極を加えて 3 電極系とし

た。同様の素子を 2 つ作製し、

一方は焼成を行ってない複合型

多面体電極とした。焼成前後の複合型電極に対し Li-

B 系電解質を前述の手順でそれぞれ接合し、キャパシ

タセルを作製した。図 1 に作製したセルの外観を示

す。作製したセルをマッフル型電気炉にセットし、

GP-IB を用いたコンピュータ制御化測定システムおよび制御用プログラムによって CV 測定

を行った。CV 測定は、 $-1000 \text{ mV} \sim 2000 \text{ mV}$ の範囲において掃引速度 20 mVs^{-1} で 10 サイク

ル行った。測定 CV 曲線からキャパシタセルの静電容量を計算した。

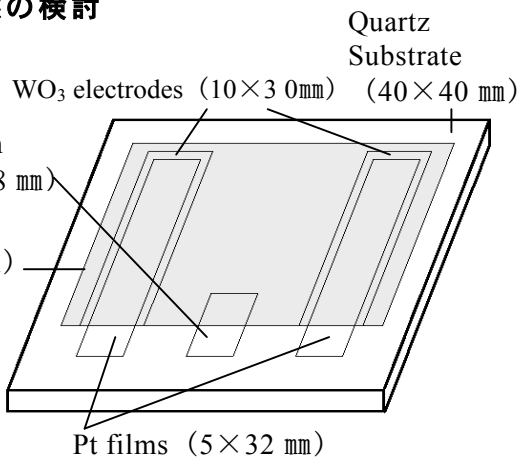


図 1 測定用セルの外観

3 結果及び考察

3-1 WO_3/Pt 複合型電極の表面形態と微細構造

図 2 に焼成前後の Pt 集電

極膜表面の 2 次電子像を示

す。また、図 3 に Pt 集電極

についての XRD パターンを

示す。焼成前は平

滑な Pt 薄膜であ

ったが、焼成によ

り電極表面に微細

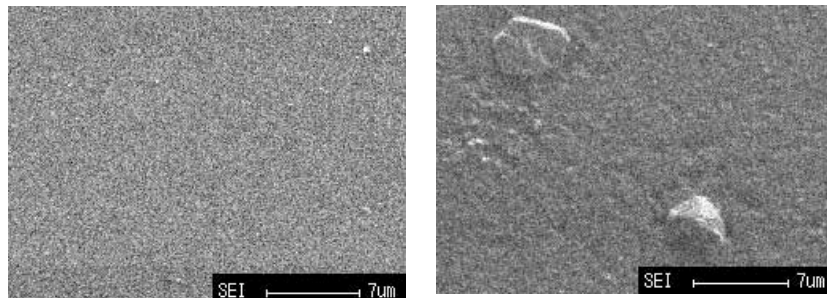
な凹凸が生じ、粗

大化した粒子が一

部に見られた。

XRD パターンは

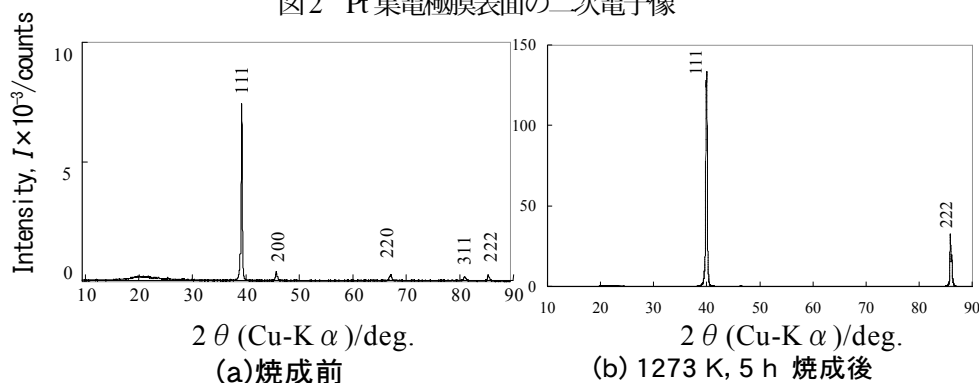
焼成後に(111)面からの回折



(a) 焼成前

(b) 1273 K, 5 h 焼成

図 2 Pt 集電極膜表面の二次電子像



(a) 焼成前

(b) 1273 K, 5 h 焼成後

図 3 Pt 集電極膜の X 線回折パターン

ピークが非常に強く現れた。これは面心立方構造で原子が最も密となる(111)面が石英基板上に形成されたことを示している。このような電極表面形態の変化による電極比表面積の増大は界面における電極反応サイトの増加をもたらし、電気的容量に寄与すると考えられる。

図 4 に焼成前後の WO_3 薄膜の SEM 像を示す。焼成前後とも連続した均一薄膜とはならず不均一薄膜状にうろこ状粒子が析出した。

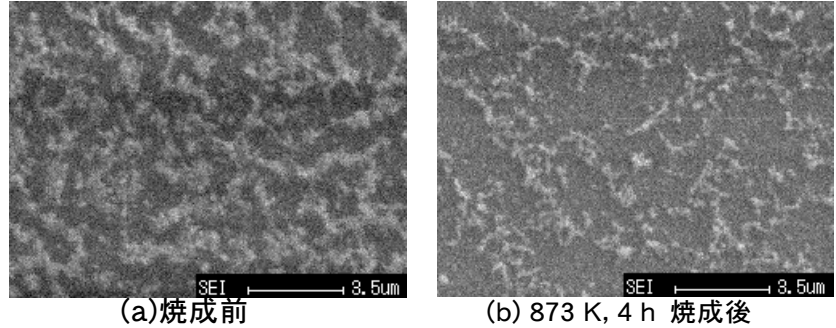


図 4 Pt 集電極膜表面の二次電子像

図 5 に WO_3 薄膜についての XRD パターンを示す。ゾルゲル溶液を乾燥させた後の膜はアモルファス構造を示し、873 K での焼成後は Monoclinic の結晶相であった。このようにうろこ

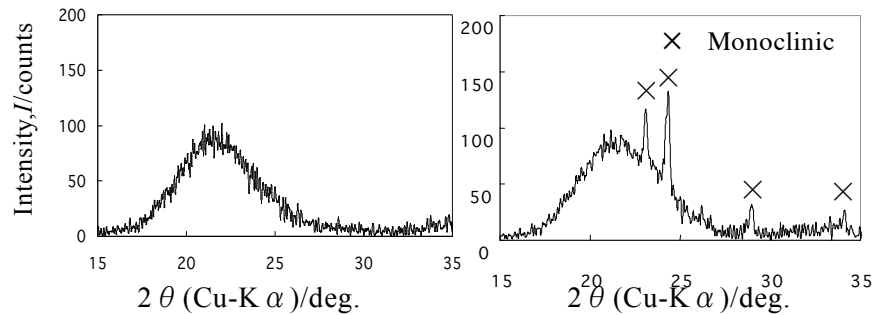


図 5 WO_3 電極表面の線回折パターン

状に粒子の析出はゾルゲル膜の厚さに起因すると考えられる。溶液中の溶媒や水分が蒸発する際に起こる収縮が通常

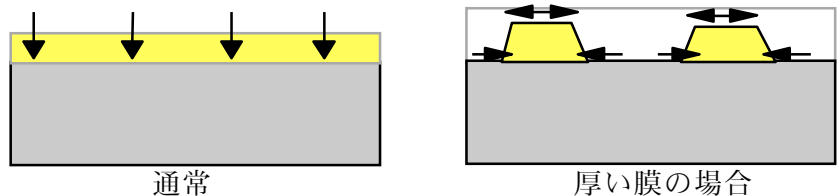


図 6 ゾルゲル膜の収縮

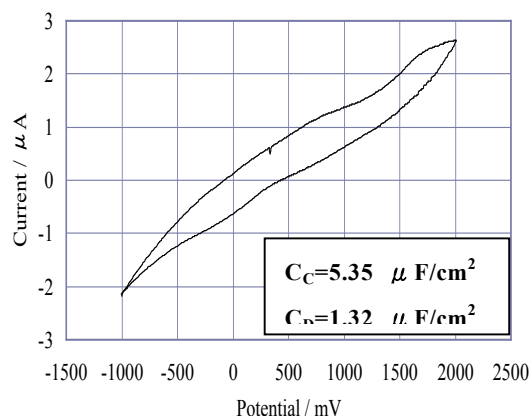
ならば基板に垂直方向に起こるが、膜が厚いとそれが水平方向で起こりやすくなってしまい、その結果うろこ状粒子が形成したと考えられる (図 6)。

3-2 電極の表面形態がキャパシタ特性に及ぼす影響

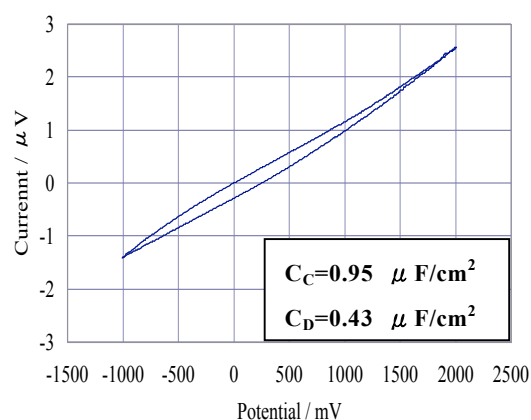
図 7 に Pt 集電極膜を焼成し、ゾルゲル法で WO_3 電極を作製し、Li-B 系電解質を接合したセルの CV 曲線を示す。アモルファス構造をした WO_3 電極のセルでは表 1 に示した配向性電極を接合したセルよりも桁高い最大電流値を示し、充電容量密度は 5 倍、放電容量密度は 2 倍以上増大した。しかし、結晶化させた WO_3 電極を使用し

た場合、CV 曲線はつぶれてしまい、容量が低下した。これはアモルファス構造をした WO_3 電極が微細粒子の集合組織となっていることで電極・電解質界面の面積が増大し界面における電極反応サイトの増加が疑似キャパシタ容量増加に寄与したためと考えられる。結晶化 WO_3 電極では焼成により微細粒子集合組織が焼結し、表面積が減少したため、容量が低下したと考えられる。しかしいずれの CV 曲線も明確な酸化還元ピークを示さなかった。これはゾルゲル法で作製した WO_3 電極と Pt 集電極膜の結合が弱かったため、スムーズな電荷移行が抑制されたためと考えられる。

比較のため焼成前の Pt 集電極膜を使用したセルの CV 曲線を図 8 に示す。図 7 と比較して最大電流値が二分の一以下に減少し、静電容量も減少した。また、結晶化 WO_3 電極を用いたセルではさら容量が小さくなった。以上の結果は、Pt 集電極膜の焼成により電極表面積が増大したことで、電気二重層容量・疑似容量が増加し、疑似キャパシタ容量の増加に寄与したと考えられる。



アモルファス構造 WO_3 電極

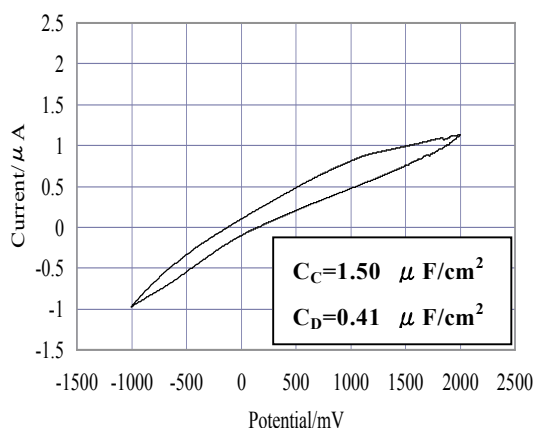


結晶化 WO_3 電極

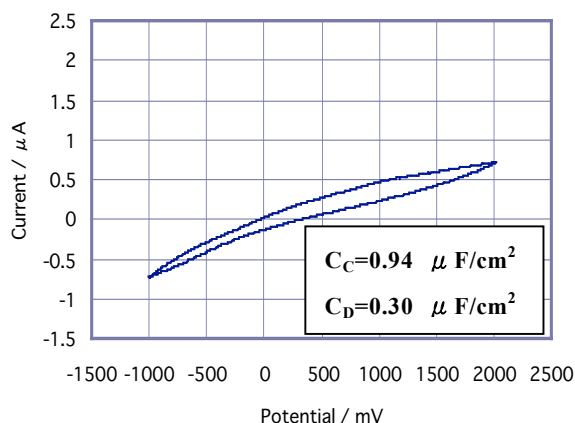
図 7 焼成した Pt 集電極を用いたセルの CV 曲線

表 1 配向性電極を接合したセルの性能

最大電流値 $I_{max} / \mu A$	0.4
充電容量密度 $C_c / \mu Fcm^{-2}$	1.06
放電容量密度 $C_D / \mu Fcm^{-2}$	0.49



アモルファス構造 WO_3 電極



結晶化 WO_3 電極

図 8 焼成する前の Pt 集電極を用いたセルの CV 曲線

3-3 全固体型キャパシタ実現の可能性

本研究室におけるこれまでの研究成果から、高性能なキャパシタセルの作製には、電極表面の配向性と比表面積、高いイオン伝導度と安定性を持った電解質が不可欠であることが判明した。しかしながら、本研究で用いたゾルゲル法では、連続膜の電極作製が困難であったため、電極・電解質界面での電極反応がほとんど進行しなかった。連続膜の作製のためにはゾルゲル法の作製条件の再検討、または反応性スパッタリング法との組み合わせが必要であると考えられる。

Li イオンの拡散挙動に影響する要素として WO_3 電極表面の結晶方位が挙げられるが、リチウムイオンの拡散が容易となる結晶構造は Orthorhombic、Monoclinic 以外にも考えられる (図 9,10)。図 11 に示すように、 WO_3 の Hexagonal は C 軸方向に 6 個の WO_6 の八面体に囲まれた六角形のトンネル構造を有している。そのため 4 個の WO_6 の八面体に囲まれた四角形のトンネル構造の Monoclinic よりもトンネル状の空間は広がっている。 WO_3 の Hexagonal の Li イオンの拡散は主にこの広いトンネル空間で起こっている⁴⁾。またゾルゲル法で作製した水和物でアモルファス構造をした $WO_3 \cdot xH_2O$ でもイオン伝導度が結晶化させた WO_3 よりもよくなることが考えられる。これらの構造を電極に反映出来れば、全固体キャパシタは十分に実用化が期待できる。電気二重層容量、疑似容量の両方の増大に関与する電極・電解質界面の接触面積を増大させていくことにより全固体型疑似キャパシタの容量を増大させていくことが出来ると考えられる。

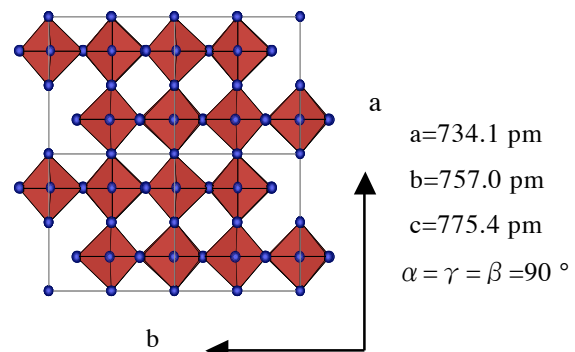


図9 Orthorhombic WO_3 view along the [001]

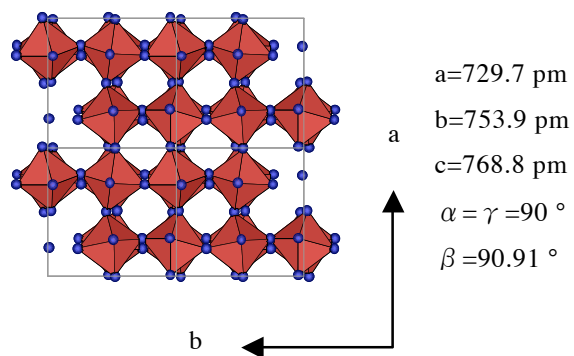


図10 Monoclinic WO_3 view along the [001]

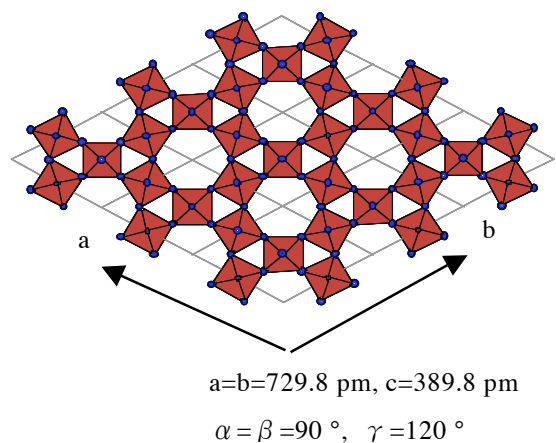


図11 Hexagonal WO_3 view along the [001]

4 結論

本研究で Pt 集電極膜を大気雰囲気下で 1273 K, 5 h 焼成することで(111)結晶面の優先配向が起こり、Pt 集電極膜の表面積を増大させることが可能であった。ゾルゲル法でアモルファス構造の WO₃ 電極を作製し、焼成した Pt 集電極との組み合わせにより、RuO₂ 電極と H₂SO₄ 系液体電解質を使用した従来の擬似キャパシタの CV 曲線と類似の挙動を示した。スパッタ法により作製した WO₃ 電極を用いた擬似キャパシタセルよりも本セルでは、容量が増大し、最大電流値も増大した。しかしゾルゲル法により作製した WO₃ 電極は下地 Pt 集電極との結合が弱く連続した薄膜とはならなかった。そのため電極反応による疑似容量発現が抑制された。この対策としては反応性スパッタリング法とゾルゲル法を組み合わせた連続膜を形成し、さらに Li イオン拡散に有利である結晶構造の WO₃ 電極を作製する必要性を指摘した。このようにして作製した WO₃ 電極を焼成 Pt 集電極と組み合わせることで、より大きな容量を持った全固体型擬似キャパシタの作製が可能である。従って本研究では全固体型擬似キャパシタを試作し、電極・電解質界面の比表面積増大により、擬似キャパシタ容量の増加が可能であることを示した。

参考文献

- 1) 参考 URL : <http://www.honda.co.jp/factbook/auto/fcx/200212/>
- 2) H. Unuma, K. Tonooka, Y. Suzuki, T. Furusaki, K. Kodaira, T. Matsushita : J. Sci. Lett, **5** pp.1248-1250,(1986)
- 3) H. Jain, H. L. Downing and N. L. Peterson : J. Non-Crystalline Solids., **64**, pp.335-349, (1984)
- 4) N. Kumagai, A. Yu, N. Kumagai and H. Yashiro : Thermochemica Acta, **299**, pp.19-5,(1997)