

# WO<sub>3</sub>電極の微細組織が薄膜素子型キャパシタの充放電反応に及ぼす影響

環境材料科学研究室 大坂 恵美  
指導教員 佐藤 一則

## 1. はじめに

現在、燃料電池車や電気自動車などの開発が盛んに行なわれている。これらは加速時に瞬時の大電流を必要とするが、燃料電池は瞬間的な放電を苦手としている。それを補うために使用されるのが電気化学キャパシタの1種である電気二重層キャパシタである<sup>1)</sup>。電気化学キャパシタには電気二重層キャパシタや二次電池などがあるが(Fig. 1-1、それらの特性を併せ持つものに擬似キャパシタがある。本研究室が着目したリチウムイオン伝導性ガラス電解質を WO<sub>3</sub> 電極と組み合わせた固体薄膜素子では<sup>2)</sup>、電解質・電極表面に擬似二重層容量発生が期待できる。このような全固体型薄膜素子は充放電を行う電気化学キャパシタとして有用であるが、電解質・電極表面の固体-固体間の反応・界面状態は解明されていない。そのため、リチウムガラス電解質に対する WO<sub>3</sub> 電極の形態が界面におけるリチウムイオンの電荷移行反応にどのように寄与するか、その影響を明らかにする必要がある。

本研究では、低圧マグネトロンスパッタ装置を用いて作製した WO<sub>3</sub> 薄膜電極の粒子形態・結晶配向性を明らかにし、擬似キャパシタの充放電反応にどのように影響するか検討することを目的とした。WO<sub>3</sub> 薄膜表面の配向性については、検討例がほとんど無くその解析が重要である。また、基板材料が薄膜形成に及ぼす影響についても検討した。

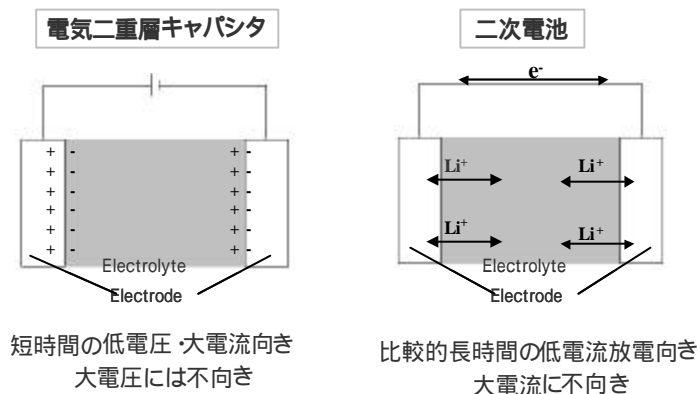


Fig. 1-1 電気化学キャパシタの構造

## 2. 電極および電解質の作製と特性評価

### 2-1 実験方法

#### 2-1-1 WO<sub>3</sub>/Pt 複合型電極の作製と特性評価

40 mm×40 mm の石英ガラス、多結晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に 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 WO<sub>3</sub> 薄膜を低圧マグネトロンスパッタリング法により成膜することで、WO<sub>3</sub>/Pt 複合型電極とした。基板表面形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察し、結晶相、配向性は XRD 測定により評価した。

#### 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、Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系・Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系の2種類を作製した。Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系では Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をモル比 26:74<sup>3)</sup>で混合して熔融ガラスを作製した後、抵抗加熱蒸着法を用いて薄膜化した。Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>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 39:13:48<sup>4)</sup>で混合し、スピニング法により薄膜化した。作製した薄膜電解質に対して X 線回折(XRD)測定を行い、薄膜試料の結晶構造および配向性を検討した。

## 2-2 結果および考察

Fig. 2-1 (a) に石英基板、Fig. 2-1 (b) に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板の表面 SEM 観察像を示す。石英基板表面が平滑であるのに対し、多結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板の表面は粗く、微細な粒子が集合していた。

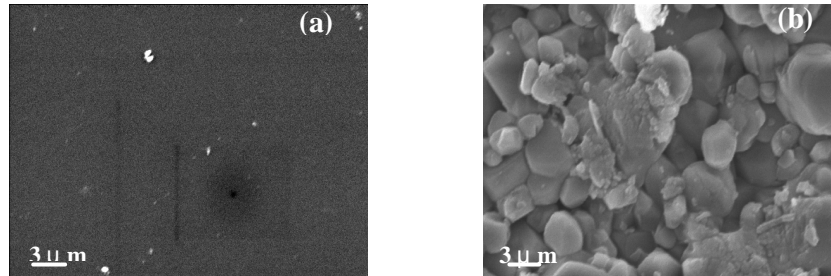


Fig. 2-1 基板表面 SEM 観察像

Fig. 2-2 に  $\text{WO}_3$  薄膜電極の XRD 測定結果を示す。(a) が多結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上的  $\text{WO}_3$  薄膜、(b) が石英ガラス基板上  $\text{WO}_3$  薄膜、(c) が標準  $\text{WO}_3$  試料粉末(斜方晶  $\text{WO}_3$ )である。

蒸着した  $\text{WO}_3$  電極は 150 nm の薄膜であるため、多結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の回折ピークが大きく、 $\text{WO}_3$  の回折ピークは確認できなかった。これは多結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  石英の表面の粗さや、 $\text{WO}_3$  膜の膜厚の薄さによるものと思われる。また、(b) の  $\text{WO}_3$  薄膜電極の X 線回折ピークには、石英ガラス基板の反射によるアモルファス構造に特有のブロードな回折パターンがバックグラウンドとして含まれていたが、 $2\theta = 23.1^\circ$ 、 $28.8^\circ$  付近にピークが見られた。そこで(c) に示す標準試料と比較を行なった結果、これらのピークの位置が一致し、本研究で作製した  $\text{WO}_3$  薄膜は、Orthorhombic と判定した。また、他のピーク強度の比較から (001) 面への配向を確認した。

作製した薄膜電解質に対する XRD 測定の結果、その回折パターンはガラスに特有のブロードな回折パターンを示した。このことから作製した薄膜電解質はいずれもアモルファス構造を有していることが判明した。固体電解質中でイオンが移動するためには、結晶と比べて原子の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、作製した薄膜電解質がイオン伝導に適した構造を有していることを示しているといえる。

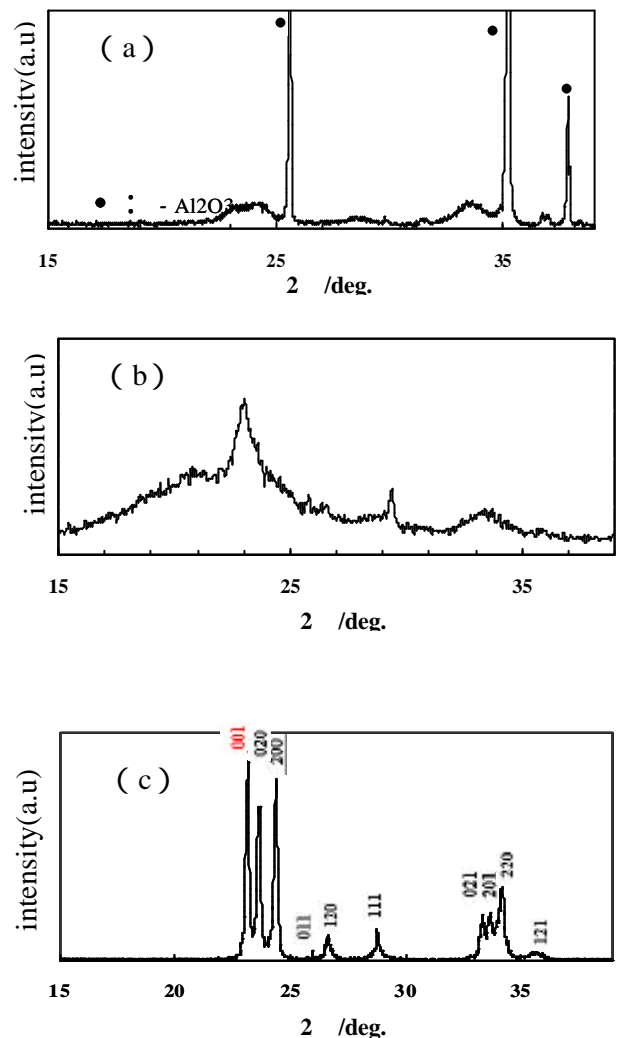


Fig. 2-2  $\text{WO}_3$  薄膜の X 線回折パターン

### 3. 全固体型擬似キャパシタにおける電極・電解質界面状態の検討

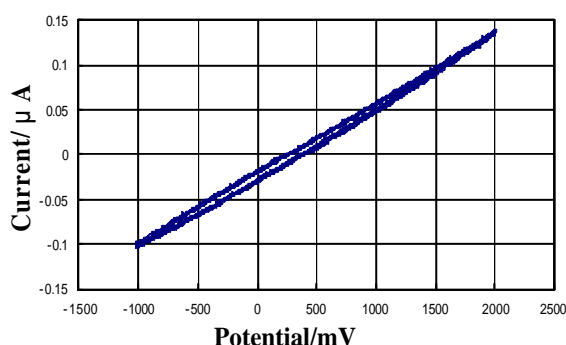
#### 3-1 実験方法

2-1 に示した手順により、 $\text{WO}_3/\text{Pt}$  複合電極、Pt 参照電極からなる 3 電極素子を作製した。同様の素子を基板材料 (石英ガラス、多結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、電解質 ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  系・ $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系) を変えてそれぞれ接合し、キャパシタセルを作製した。作製したセルに対してはサイクリック・ボルタンメトリ (CV) 測定を行ない、測定はコンピュータ制御測定システムにより  $-1000 \text{ mV} \sim 2000 \text{ mV}$  の範囲で走査速度  $20 \text{ mVs}^{-1}$  で 10 サイクル行なった。

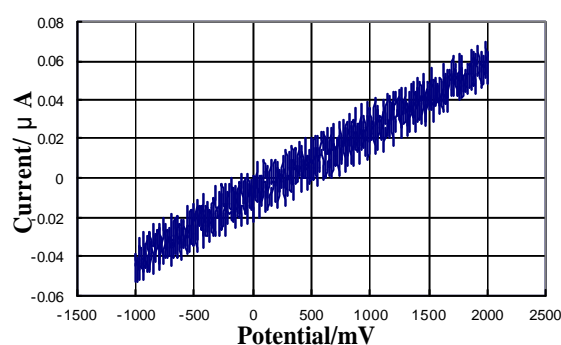
#### 3-2 結果および考察

Fig. 3-1 に石英ガラス基板、多結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  系電解質を接合したキャパシタセルの CV 曲線を示す。(a) が石英ガラス基板上、(b) が多結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に作製したセルの CV 測定結果である。理想的なキャパシタの CV 曲線は対称な形をとるとされているが、作製したセルでは曲線が非対称なブロード形状をとり、キャパシタとしての十分な性能を示さなかった。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系については電流値の増加が見られたものの、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  系使用時とほぼ同じ CV 曲線を示した。

CV が直線的な形状を示す場合、その主な原因として電極電解質間の界面電気抵抗による電圧降下が挙げられる。一般的な金属、あるいは電解液と比較しても固体電解質は高い電気抵抗を持つ。物質に電気を流す際、オームの法則に従って電圧降下が発生し、その度合いは物質の電気的抵抗に比例する。これにより反応に必要な過電圧以上の電圧を印加しなければならず、それによって酸化・還元双方のピークはより高電位側にシフトしてしまう。しかし、電解質そのものは同じものを使用しているため、電極電解質界面における電荷移行が鍵となると考えられる。本研究で使用した配向性のある  $\text{WO}_3$  電極は、配向性の無い電極よりも比較的平坦で、電極・電解質が接する面積が少ないことが考察されている<sup>5)</sup>。このことから接する面積が少ないほど電気抵抗が大きくなるため、電圧降下の影響を受けやすいと考えられる。また、電極作製時の基板温度変化、電解質の膜厚の違いによって電解質電極・電解質界面における電荷移行がスムーズに行なわれなかったためではないかとも考えられる。多結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板では、電極・電解質界面の有効接触面積の増大を期待したが、作製セルはキャパシタとして十分な性能を発揮できなかった。多結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面は粗く、ところどころに空隙も見受けられた。スパッタ法や蒸着法では一方向に膜を構成していくためにそれらの空隙が埋められなかった。また、ゾルゲル液をスピンコート法にて広げる際に表面の凹凸が障害になり、作製した電解質の膜厚では電極表面に電解質が均一に広がらなかったことが考えられる。しかしながら、基板表面の凹凸の研磨、電解質の膜厚などの条件適正化は、配向性  $\text{WO}_3$  電極を用いたセルの容量増加に効果的である。



(a) 石英基板使用



(b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板使用

Fig.3-1 CV 測定結果 ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  電解質使用)

#### 4.総括

本研究は、電解質材料に Li イオン伝導性固体薄膜ガラスを、電極材料に WO<sub>3</sub> 薄膜を用いた全固体型擬似キャパシタの開発を目的としている。そのために、WO<sub>3</sub> 薄膜電極表面層の結晶方位を揃えた配向性薄膜とすること、配向性薄膜の表面積を増大させることに着目し、検討を行なった。WO<sub>3</sub> 薄膜の配向成長については、不明点が多く、配向膜作成条件に関する知見が重要である。そこで、低圧マグネトロンスパッタリング法を用いて WO<sub>3</sub> 薄膜を作製し、結晶相同定および WO<sub>3</sub> 薄膜の結晶配向性についても検討を行なった。さらに、WO<sub>3</sub> 電極の状態がキャパシタ特性に及ぼす影響について、本研究室においてこれまで得られた結果と比較検討を行なった。電極・電解質界面において起こる電極反応を把握するためにサイクリックボルタンメトリー (CV) 法による測定を行なった。

ヘリコン反応性スパッタリング法により基板温度 873 K、プラズマ励起出力 150 W、コイル出力 50 W にて成膜した (001) 配向 WO<sub>3</sub> 薄膜の構造は Orthorhombic であることを示した。Li イオンの拡散挙動は結晶方位の影響を受けることから、この WO<sub>3</sub> 薄膜は Li イオンの拡散に有利であると考えられる。しかし、電極・電解質界面接触が不十分な場合、界面に発生する電気抵抗の影響を受けるために充放電反応が阻害された。したがって界面における接触面積の増大と配向性 WO<sub>3</sub> 薄膜電極の形成が、本薄膜素子型キャパシタにおけるスムーズな充放電反応に不可欠であることを示した。

#### 参考文献

- 1) S. Trasatti and G. Buzzanca : *J. Electroanal. Chem.* **29**, 1-5 (1971) .
- 2) 中島貴志 : 長岡技術科学大学 工学研究科修士論文, (2001) .
- 3) H. Jain, H. L. Downing and N. L. Peterson : *J. Non-Crystalline Solids* **64**, 335-349 (1984) .
- 4) R. M. Biefeld, R. T. Johnson and R. J. Baughman : *J. Electrochem. Soc.* **128**, 179-185 (1978) .
- 5) 佐藤賀基 : 長岡技術科学大学 工学研究科修士論文, (2002) .