T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報 Article / Book Information

題目(和文)	再生可能エネルギーシステムの実現に向けたバリウムシリサイド太陽 電池と酸化タングステン負極の蓄電デバイスに関する研究
Title(English)	
著者(和文)	佐々木亮人
Author(English)	Akito Sasaki
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10534号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:角嶋 邦之,筒井 一生,若林 整,渡辺 正裕,大見 俊一郎,岩井 洋
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10534号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
 学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士論文

再生可能エネルギーシステムの実現に向けた

バリウムシリサイド太陽電池と

酸化タングステン負極の蓄電デバイス

に関する研究

佐々木 亮人

指導教員:角嶋邦之准教授,

副指導教員:筒井一生教授

東京工業大学大学院

総合理工学研究科

物理電子システム創造専攻

博士後期課程

2017年2月

要約

近年,環境負荷物質を排出することがないクリーンなエネルギー源として, 太陽光発電に代表される再生可能エネルギーの導入が進められている.しかし, 代表的なシリコン太陽電池の効率は理論限界の 29%に近づいており,さらなる 普及拡大には新たな原理,材料に基づく高効率な太陽電池デバイスの実現が強 く望まれている.一方,太陽光エネルギーを使った発電は,日照変動など自然 環境の影響を受けて出力が変動することが知られている.将来,電力系統へ大 量に接続された場合,周波数変動や電圧上昇を引き起こすなどの悪影響が懸念 されている.この問題への対策として,出力変動をリチウムイオン電池等の蓄 電デバイスで抑制する技術が有望視されている.しかし,現在のリチウムイオ ン電池では急激な出力変動には対応できず,耐久性にも課題がある.そのため, 高速充放電特性の向上と高信頼性が求められている.このように,再生可能エ ネルギーの有効利用を行うためには,高効率太陽電池とエネルギーロスの少な い高速充放電特性と高信頼性を有する蓄電デバイスを組み合わせたシステムの 導入が必要である.

高効率発電が可能な太陽電池として、シリサイド半導体材料のひとつである バリウムシリサイド(BaSi2)に関する研究を行った. 分子線エピタキシ(MBE)法で 成膜した BaSi2 は太陽電池に最適な 1.4eV のバンドギャップに制御可能であり, 高い光吸収係数や長い少数キャリア拡散長など、高効率発電の太陽電池材料と して有望である. 不純物ドーピング技術による pn 制御も可能であるが, pn 接合 界面の形成技術が確立しておらず、太陽電池として光照射によって発電特性を 確認したという報告例は無い.そこで,我々は低コストで大面積化が可能なス パッタ法による成膜方法と,金属電極とのショットキー型太陽電池による発電 特性を検証した.スパッタ成膜はBaSi2多結晶のターゲットを用いた高周波マグ ネトロンスパッタ法にて行い, N2 雰囲気でアニールすることで結晶化を確認し た.また, BaSi2スパッタ薄膜は酸素との反応性が高いが, 酸化防止膜として Si3N4 薄膜の連続成膜によって膜中の酸素量を5%程度まで低減できた.作製したBaSi。 薄膜はホール効果測定によって n 型を示し, キャリア密度は 10²¹/cm³, 移動度は 0.06cm²/Vs と半導体の膜であることを確認した.この結果をもとに, Al-Nd 電極 とのショットキー接合と Al 添加 ZnO を電極とした Si₃N₄/BaSi₂の金属/絶縁体/ 半導体(MIS)型電極を有する太陽電池デバイスを作製したところ, BaSi2の太陽電 池として初めて室温で 0.1%の発電特性を確認した. さらに,発電特性の温度依 存性の解析から、高効率化にはキャリア密度の低減とライフタイムの長寿命化、

および MIS コンタクトの表面再結合速度の低下が重要であることを明らかにした.

他方,蓄電デバイスではリチウムイオン電池の負極として金属酸化物材料で ある酸化タングステン(WO₃)に関する研究を行った.六方晶 WO₃(h-WO₃)電極で は初回充放電時の不可逆容量や,サイクル試験時の容量低下の原因として結晶 構造,表面状態,電解液組成の変化を明らかにした.初回充放電時における 47.5mAh/gの不可逆容量は h-WO₃内のヘキサゴナルトンネル内に残存する Liイ オンの影響であることがわかった.さらに,結晶構造の膨張収縮をともなう充 放電反応を繰り返すことで,500 サイクル後には六方晶構造から一部単斜晶構造 に変化していることが明らかになった.このように,h-WO₃ を負極としたリチ ウムイオン電池の詳細な劣化機構を初めて明らかにし,耐久性向上や高速充放 電特性の向上にはナノ粒子化などの粒径制御や高い結晶性による Li イオン拡散 長制御の重要性を示した.

高速充放電特性の向上の指針に基づき,酸素欠損を導入した低抵抗な WO₃粉 末の合成と電極作製方法を新たに開発した.単斜晶構造の WO₃粉末を原料とし, N₂ と H₂ の混合ガス中で熱処理を行うことで酸素欠損を導入した単斜晶 W₁₈O₄₉(WO_{2.72})の粉末を合成した.合成した粉末の体積抵抗率は $4.3 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ であり,熱処理前と比較すると 7 桁低減できることがわかった.また,合成し た粉末を Al 箔上に導電助剤,バインダー成分と混合し,塗工した電極を作製し た.LiCoO₂を正極とした電池の特性を評価したところ,電圧範囲を 2.5-1.5V と した際の初回放電容量は 87mAh/g,不可逆容量は 31mAh/g であり,六方晶 WO₃ と比較すると不可逆容量を 35%低減できた.また,この電圧範囲での結晶構造 の体積膨張収縮を評価した結果, 2.5V 時に 2.7%の膨張を確認し,可逆的な変化 を確認した.さらに,交流インピーダンス測定で求めた内部抵抗は $3.7\Omega \cdot cm^{-2}$

(1kHz 時) と低く,100C レートの放電電流でも放電可能であった.このような 高速充放電が得られるメカニズムとして、W₁₈O₄₉の STEM 観察から,b 軸方向 に沿ったヘキサゴナルトンネルの存在を確認し、Li イオンの高速な拡散を可能 としていると推測された.得られた特性をもとに、ラミネート型セルのエネル ギー密度、パワー密度を試算すると19Wh/kg、9100W/kgとなり、業界最高水準 のパワー密度を有するデバイスを実現できることがわかった.

本研究によって太陽光エネルギーの有効利用が可能な再生可能エネルギーシ ステムの構築に向け,実用化の方向が示された. 目次

第1章 緒言	1
1.1 持続可能な社会の実現に向けた取組み	2
1.2 太陽電池の高効率化	5
1.2.1 太陽電池の種類と発電効率	6
1.2.2 太陽電池の高効率化に向けた取組み	7
1.3 太陽電池と蓄電デバイスによる再生可能エネルギーの拡大	10
1.3.1 蓄電デバイスの種類と特性	10
1.3.2 蓄電デバイスによる太陽光エネルギーの有効利用	16
1.4 自動車の燃費改善に向けた蓄電デバイスによるエネルギー回答	主技術
	22
1.5 本研究の目的	24
1.6 本論文の構成	25
参考文献	26
第2章 太陽電池と蓄電デバイスの新規材料応用における課題	28
2.1 はしめに	29
2.1 はしめに 2.2 太陽電池の現状とバリウムシリサイド(BaSi ₂)の優位性	29 29
2.1 はしめに 2.2 太陽電池の現状とバリウムシリサイド(BaSi ₂)の優位性 2.2.1 太陽電池の電極材料と構造	29 29 29
 2.1 はしめに 2.2 太陽電池の現状とバリウムシリサイド(BaSi₂)の優位性 2.2.1 太陽電池の電極材料と構造 2.2.2 BaSi₂太陽電池の研究現状とその課題 	29 29 29 30
 2.1 はしめに 2.2 太陽電池の現状とバリウムシリサイド(BaSi₂)の優位性 2.2.1 太陽電池の電極材料と構造 2.2.2 BaSi₂ 太陽電池の研究現状とその課題 2.3 蓄電デバイスの現状と酸化タングステン(WO₃)の電極応用 	29 29 29 30 39
 2.1 はしめに 2.2 太陽電池の現状とバリウムシリサイド(BaSi₂)の優位性 2.2.1 太陽電池の電極材料と構造 2.2.2 BaSi₂ 太陽電池の研究現状とその課題 2.3 蓄電デバイスの現状と酸化タングステン(WO₃)の電極応用 2.3.1 リチウムイオン電池の電極材料 	29 29 29 30 39 39
 2.1 はしめに 2.2 太陽電池の現状とバリウムシリサイド(BaSi₂)の優位性 2.2.1 太陽電池の電極材料と構造 2.2.2 BaSi₂ 太陽電池の研究現状とその課題 2.3 蓄電デバイスの現状と酸化タングステン(WO₃)の電極応用 2.3.1 リチウムイオン電池の電極材料 2.3.2 WO₃ の電極応用の利点とその課題 	29 29 30 39 39 42
 2.1 はしめに 2.2 太陽電池の現状とバリウムシリサイド(BaSi₂)の優位性 2.2.1 太陽電池の電極材料と構造 2.2.2 BaSi₂ 太陽電池の研究現状とその課題 2.3 蓄電デバイスの現状と酸化タングステン(WO₃)の電極応用 2.3.1 リチウムイオン電池の電極材料 2.3.2 WO₃ の電極応用の利点とその課題 2.4 本章のまとめ 	29 29 30 39 39 42 52
 2.1 はしめに 2.2 太陽電池の現状とバリウムシリサイド(BaSi₂)の優位性 2.2.1 太陽電池の電極材料と構造 2.2.2 BaSi₂ 太陽電池の研究現状とその課題 2.3 蓄電デバイスの現状と酸化タングステン(WO₃)の電極応用 2.3.1 リチウムイオン電池の電極材料 2.3.2 WO₃ の電極応用の利点とその課題 2.4 本章のまとめ 参考文献 	29 29 30 39 39 42 52 53
 2.1 はしめに 2.2 太陽電池の現状とバリウムシリサイド(BaSi₂)の優位性 2.2.1 太陽電池の電極材料と構造 2.2.2 BaSi₂ 太陽電池の研究現状とその課題 2.3 蓄電デバイスの現状と酸化タングステン(WO₃)の電極応用 2.3.1 リチウムイオン電池の電極材料 2.3.2 WO₃ の電極応用の利点とその課題 2.4 本章のまとめ 参考文献 	29 29 30 39 39 42 52 53
 2.1 はしめに 2.2 太陽電池の現状とバリウムシリサイド(BaSi₂)の優位性 2.2.1 太陽電池の電極材料と構造 2.2.2 BaSi₂ 太陽電池の研究現状とその課題 2.3 蓄電デバイスの現状と酸化タングステン(WO₃)の電極応用 2.3.1 リチウムイオン電池の電極材料 2.3.2 WO₃ の電極応用の利点とその課題 2.4 本章のまとめ 参考文献 第3章 BaSi₂を用いた太陽電池のための電極構造と発電特性 	29 29 30 39 39 42 52 53 56
 2.1 はじめに 2.2 太陽電池の現状とバリウムシリサイド(BaSi₂)の優位性 2.2.1 太陽電池の電極材料と構造 2.2.2 BaSi₂ 太陽電池の研究現状とその課題 2.3 蓄電デバイスの現状と酸化タングステン(WO₃)の電極応用 2.3.1 リチウムイオン電池の電極材料 2.3.2 WO₃ の電極応用の利点とその課題 2.4 本章のまとめ 参考文献 第3章 BaSi₂を用いた太陽電池のための電極構造と発電特性 3.1 はじめに 	29 29 30 39 39 42 52 53 56 57
 2.1 はじめに 2.2 太陽電池の現状とバリウムシリサイド(BaSi₂)の優位性 2.2.1 太陽電池の電極材料と構造 2.2.2 BaSi₂ 太陽電池の研究現状とその課題 2.3 蓄電デバイスの現状と酸化タングステン(WO₃)の電極応用 2.3.1 リチウムイオン電池の電極材料 2.3.2 WO₃ の電極応用の利点とその課題 2.4 本章のまとめ 参考文献 第3章 BaSi₂を用いた太陽電池のための電極構造と発電特性 3.1 はじめに 3.2 本研究で目指す BaSi₂太陽電池のデバイス構造 	29 29 30 39 42 52 53 56 57 57
 2.1 はじめに 2.2 太陽電池の現状とバリウムシリサイド(BaSi₂)の優位性 2.2.1 太陽電池の電極材料と構造 2.2.2 BaSi₂太陽電池の研究現状とその課題 2.3 蓄電デバイスの現状と酸化タングステン(WO₃)の電極応用 2.3.1 リチウムイオン電池の電極材料 2.3.2 WO₃の電極応用の利点とその課題 2.4 本章のまとめ 参考文献 第3章 BaSi₂を用いた太陽電池のための電極構造と発電特性 3.1 はじめに 3.2 本研究で目指す BaSi₂太陽電池のデバイス構造 3.3 スパッタ法による BaSi₂結晶化の予備実験 	29 29 30 39 42 52 53 56 57 57 57

3.4.1 スパッタ薄膜の物性評価と酸化防止プロセス	61
3.4.2 ショットキー接合用電極材料の選択と MIS 型電極による発電機	产性
	67
3.5 BaSi2太陽電池の高効率化への展望	74
3.6 本章のまとめ	78
参考文献	79

第4章 六方晶 WO3 電極を用いたリチウムイオン電池の劣化メカニズムの解明

4.1 はじめに	
	84
4.2 六方晶 WO3 電極を用いたリチウムイオン電池の作製方法	84
4.2.1 六方晶 WO ₃ 粉末の合成方法	84
4.2.2 リチウムイオン電池の作製方法	86
4.2.3 充放電特性の予備実験と評価・分析手法	88
4.3 六方晶 WO3 電極リチウムイオン電池の充放電サイクルによる電極の	D変化
	92
4.3.1 初回充放電における結晶構造の変化	92
4.3.2 充放電サイクル試験における結晶構造・表面状態・電解液組成の	の変化
	97
4.4 六方晶 WO3 電極リチウムイオン電池の耐久性向上と高速充放電特	生向上の
指針	102
4.5 本章のまとめ	103
参考文献	104
第5章 単斜晶 WO3 電極を用いたリチウムイオン電池の特性向上	105
第5章 単斜晶 WO3 電極を用いたリチウムイオン電池の特性向上 5.1 はじめに	105 106
第5章 単斜晶 WO3 電極を用いたリチウムイオン電池の特性向上 5.1 はじめに 5.2 本研究で目指す WO3 電極構造	105 106 106
 第5章 単斜晶 WO3 電極を用いたリチウムイオン電池の特性向上 5.1 はじめに 5.2 本研究で目指す WO3 電極構造 5.3 単斜晶 WO3 ナノ粒子を用いた電極材料の低抵抗化とリチウムイオン 	105 106 106 ン電池の
 第5章 単斜晶 WO3 電極を用いたリチウムイオン電池の特性向上 5.1 はじめに 5.2 本研究で目指す WO3 電極構造 5.3 単斜晶 WO3 ナノ粒子を用いた電極材料の低抵抗化とリチウムイオン 作製方法 	105 106 106 ン電池の 108
 第5章 単斜晶 WO3 電極を用いたリチウムイオン電池の特性向上 5.1 はじめに 5.2 本研究で目指す WO3 電極構造 5.3 単斜晶 WO3 ナノ粒子を用いた電極材料の低抵抗化とリチウムイオン 作製方法 5.3.1 単斜晶 WO3 ナノ粒子への熱処理による酸素欠損導入効果と低抵 	105 106 106 ン電池の 108 抗化
 第5章 単斜晶 WO3 電極を用いたリチウムイオン電池の特性向上 5.1 はじめに 5.2 本研究で目指す WO3 電極構造 5.3 単斜晶 WO3 ナノ粒子を用いた電極材料の低抵抗化とリチウムイオン 作製方法 5.3.1 単斜晶 WO3 ナノ粒子への熱処理による酸素欠損導入効果と低抵 	105 106 106 ン電池の 108 抗化 108
 第5章 単斜晶 WO3 電極を用いたリチウムイオン電池の特性向上 5.1 はじめに 5.2 本研究で目指す WO3 電極構造 5.3 単斜晶 WO3 ナノ粒子を用いた電極材料の低抵抗化とリチウムイオン 作製方法 5.3.1 単斜晶 WO3 ナノ粒子への熱処理による酸素欠損導入効果と低抵 5.3.2 リチウムイオン電池の作製方法と構造 	105 106 106 ン電池の 108 抗化 108 112
 第5章 単斜晶 WO3 電極を用いたリチウムイオン電池の特性向上 5.1 はじめに 5.2 本研究で目指す WO3 電極構造 5.3 単斜晶 WO3 ナノ粒子を用いた電極材料の低抵抗化とリチウムイオン 作製方法 5.3.1 単斜晶 WO3 ナノ粒子への熱処理による酸素欠損導入効果と低抵 5.3.2 リチウムイオン電池の作製方法と構造 5.3.3 充放電特性の評価および分析手法 	105 106 ン電池の 108 抗化 108 112 112
 第5章 単斜晶 WO3 電極を用いたリチウムイオン電池の特性向上 5.1 はじめに 5.2 本研究で目指す WO3 電極構造 5.3 単斜晶 WO3 ナノ粒子を用いた電極材料の低抵抗化とリチウムイオン 作製方法 5.3.1 単斜晶 WO3 ナノ粒子への熱処理による酸素欠損導入効果と低抵 5.3.2 リチウムイオン電池の作製方法と構造 5.3.3 充放電特性の評価および分析手法 5.4 単斜晶 W₁₈O₄₉ 電極リチウムイオン電池の充放電特性 	105 106 ン電池の 108 抗化 108 112 112 113
 第5章 単斜晶 WO3 電極を用いたリチウムイオン電池の特性向上 5.1 はじめに 5.2 本研究で目指す WO3 電極構造 5.3 単斜晶 WO3 ナノ粒子を用いた電極材料の低抵抗化とリチウムイオン 作製方法 5.3.1 単斜晶 WO3 ナノ粒子への熱処理による酸素欠損導入効果と低抵 5.3.2 リチウムイオン電池の作製方法と構造 5.3.3 充放電特性の評価および分析手法 5.4 単斜晶 W18O49 電極リチウムイオン電池の充放電特性 5.4.1 単斜晶 W18O49 電極リチウムイオン電池の充放電サイクル特性 	105 106 106 ン電池の 108 抗化 108 112 112 113 113

iv

5.4.3 単斜晶 W ₁₈ O ₄₉ 電極リチウムイオン電池の内部抵抗	117
5.5 本章のまとめ	121
参考文献	122

第6章 結論	124
6.1 本論文のまとめ	125
6.2 結論	128
6.2.1 BaSi ₂ 太陽電池の発電特性と高効率化への指針	128
6.2.2 WO3 リチウムイオン電池のさらなる充放電特性の向上	128
6.3 今後の各製品への応用展開	130
参考文献	132
研究業績	133

謝辞

135

第1章 緒言

1.1 持続可能な社会の実現に向けた取組み

1.2 太陽電池の高効率化

- 1.2.1 太陽電池の種類と発電効率
- 1.2.2 太陽電池の高効率化に向けた取組み

1.3 太陽電池と蓄電デバイスによる再生可能エネル ギーの拡大

- 1.3.1 蓄電デバイスの種類と特性
- 1.3.2 蓄電デバイスによる太陽光エネルギーの有効利用
- 1.4 自動車の燃費改善に向けた蓄電デバイスによる エネルギー回生技術
- **1.5**本研究の目的
- **1.6**本論文の構成

参考文献

1.1 持続可能な社会の実現に向けた取組み

18世紀に起こった産業革命以降,様々な技術革新により人類の生活は劇的に 変化し,医療技術の進展により平均寿命は増大している.その結果,世界の人 口は1900年で約20億人であったのに対し,現在は70億人にも達している.エ ネルギー消費構造も急激に変化し,近年では,化石燃料である石炭,石油,天 然ガスなどが増大するエネルギー消費を支えている.図1.1に世界のエネルギー 消費量の推移(エネルギー源別,一次エネルギー)を示す.石油は現在までエ ネルギー消費の中心であり,依然としてエネルギー消費全体で最も大きなシェ ア(2010年時点で32.3%)を占めている.同時期に石油以上に消費量が拡大し たのが石炭と天然ガスである.石炭は発電用の消費が堅調に増加し,特に近年 は,経済成長著しい中国など,安価な発電用燃料を求めるアジア地域において, 消費量が拡大している.また,天然ガスは,特に気候変動への対応が強く求め られる先進国を中心に,発電用のみならず,都市ガス用の消費が拡大している [1.1,1.2].



図 1.1 世界のエネルギー消費量の推移(エネルギー源別,一次エネルギー)[1.2]

この様に、人類の活動範囲の拡大はエネルギー消費の拡大と共にあり、人類 に生活の便利さ、快適さ、そしてゆとりを与えた.産業革命以後はまさに石炭、 石油、天然ガスなどの化石燃料によるエネルギーの大量消費時代といえる.た だし、今日では大量エネルギー消費により、地球環境を破壊する懸念がある. 図 1.2 には世界における化石燃料などからの CO₂ 排出量の推移と大気中の CO₂ 濃度の推移を示す.近年、化石燃料からの CO₂ 排出量が増大傾向にあり、大気 中 CO₂ 濃度も 2006 年時点で 382ppm まで増大している[1.3].



図 1.2 化石燃料などからの CO₂ 排出量と大気中の CO₂ 濃度の変化 [1.3]

日本における部門別 CO₂排出量(直接排出量)の割合を図 1.3 に示す[1.4]. 電 力事業者などのエネルギー転換部門で 40%と高く,次いで工場などの産業部門, 自動車などの運輸部門が大きな割合を占めている. 自動車においては CO₂ 排出 量を低減させるため,燃費規制が各国で設けられ,近年ではハイブリッド自動 車,プラグインハイブリッド自動車,電気自動車,燃料電池自動車など低負荷 環境自動車の普及と燃費改善技術の開発が進められている.



図 1.3 日本の部門別二酸化炭素排出量の割合 [1.4]

このように、人類とエネルギーの関係を見直し、持続可能な社会を実現する ためには化石燃料に替わる CO₂ 排出量の少ないエネルギーの開発,さらにはエ ネルギー貯蔵システムによるエネルギーの有効利用や自動車の燃費改善技術に よる原油使用量の削減が望まれている.

本章では第2節で再生可能なエネルギー源として期待される太陽光発電における太陽電池の種類と高効率化に向けた取組みについて述べる.第3節では太陽電池と蓄電デバイスを組み合わせた再生可能エネルギーシステムによるエネルギーの有効利用について述べる.第4節では特に CO₂排出量の大きい自動車を取り上げ,燃費改善に向けた蓄電デバイスによるエネルギー回生技術について述べる.第5,6節では本研究の目的と本論文の構成について述べる.

1.2 太陽電池の高効率化

再生可能エネルギーはエネルギーの自給率の向上や地球温暖化防止に効果的 であるほか,分散型エネルギーシステムとしてのメリットも期待できる貴重な エネルギー源である.日本における長期需給見通しでは 2030 年までに電力供給 の 10%相当の導入を目指している.現在,利用あるいは開発が進められている 再生可能エネルギー源としては,太陽光,風力,地熱,太陽熱,水力などが挙 げられる.中でも将来有望視されているのが太陽光発電である.図 1.4 に国内に おける太陽光発電導入目標(最大導入ケース:経済産業省 2010 年度概算要求) を示す[1.5].2005 年には住宅用と非住宅用を合わせて 140 万 kW 程度であるが, 2020 年には 20 倍の 2800 万 kW, 2030 年には 40 倍の 5300 万 kW が目標として 掲げられている.太陽光発電は,エネルギーが太陽光であるため,太陽光が当 たれば設置する地域,場所の制約は少ない.また,発電時に CO₂や硫黄酸化物, 窒素酸化物などの大気汚染物質を排出せずクリーンなエネルギーである.さら に,一度設置すると機器のメンテナンスをほとんど必要としないなどの特徴を 有する.本節では現状の太陽電池の種類と発電効率,高効率化に向けた課題に ついて述べる.



図 1.4 太陽光発電の普及見込み[1.5]

1.2.1 太陽電池の種類と発電効率

図 1.5 に太陽電池の種類を示す[1.6].



図 1.5 太陽電池の種類

現在最も利用されている太陽電池はシリコン太陽電池であり,90%以上を占め ている.太陽電池の種類を材料で分類すると,無機系材料と有機系材料に分け られる.無機系材料にはシリコン以外に化合物半導体材料がある.その中には GaAs, GaNなどのIII-V族系, CdTeなどのII-VI族系, Cu-In-Se系(CIS), Cu-In-Ga-Se 系(CIGS)と呼ばれる多元素化合物半導体が含まれる.有機材料としては,活物 質層が有機材料である有機薄膜太陽電池,TiO₂(もしくは酸化物半導体)ナノ粒子 をネッキングして有機色素を吸着させた光電極を利用する色素増感太陽電池 (DSC)が含まれる.厳密にはDSC は有機と無機のハイブリッドといえる.同様 な有機,無機ハイブリッド太陽電池として,有機ペロブスカイト太陽電池があ り,高い変換効率から急速に研究が進められている.これらの中で,電力用と して実用化されている大半はシリコン太陽電池の単結晶か多結晶である.一方, 電卓やゲーム機などにはアモルファスシリコンを利用した薄膜太陽電池が利用 されている.表 1.1 に太陽電池の現在の変換効率を示す[1.6,1.7].現在最も普及 している Si 太陽電池では単結晶で変換効率 25%が報告されているが,理論効率 に近づきつつある.集光型多接合 GaAs では 46%と最も高い変換効率であるが, 高コストなことから人工衛星などの宇宙用途に限られている[1.8].

種類	シリコン	/		化合物半	導体	有		有機系		
	単結晶	多結晶	アモル	単接合	集光型	CIGS	CdTe	色素増	有機ペ	有 機
			ファス	GaAs	多接合			感	ロブス	薄膜
					GaAs				カイト	
変換効	25.0	20.8	13.6	22.5	46.0	21.7	21.5	11.9	20.1	11.5
率(%)										

表 1.1 各種太陽電池の変換効率(2015年10月現在)

1.2.2 太陽電池の高効率化に向けた取組み

太陽電池の基本的な構造は pn 接合を利用した pn 接合型であるが,光吸収層 を大きくするために p 層と n 層の間に真性領域(i 層)を持った pin 型構造もよく 用いられる.図 1.6 は太陽電池の(a)電流-電圧特性と(b)等価回路を示す[1.7].



図 1.6 太陽電池セルの電流-電圧特性と電気的な等価回路

太陽電池に光を照射すると、図 1.6(a)に示すような電流-電圧特性が得られる. 太陽電池は pn 接合を有しており、光照射によって光電流が加えられるため、光 起電力分だけシフトしたような特性が得られる.太陽電池のプラス極とマイナ ス極を短絡したときに流れる電流を短絡電流 J_{sc}と言い、開放状態にしたときの 両極間の電圧を開放電圧 V_{oc}という.出力としての電力は電流と電圧の積なので、 変換効率を高くするためには、光短絡電流 J_{sc}を大きく、開放電圧 V_{oc}を大きく することが重要である.さらに、電流カーブが方形かを表すパラメータとして、 フィルファクター(Fill Factor,FF)が存在し、次式で定義される. $J_{sc} \cdot V_{oc}$ の積は理 想取り出し電力である.

$$FF = \frac{P_{MAX}}{J_{sc} \times V_{oc}}$$

FF は太陽電池の直列抵抗 R_sとシャント抵抗 R_{sh}と相関がある.理想的には直列 抵抗は0で,シャント抵抗は無限大である.直列抵抗の実験値は図 1.6の電流電 圧特性の開放電圧付近の傾きから,同じくシャント抵抗は短絡電流の傾きから 求められる.太陽電池の変換効率 η(%)は次の式で表される.

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \times 100 \ (\%)$$

ここで P_{in} は照射光のエネルギーであり, AM(エアマス)1.5 で 1kW/m² (100mW/cm²)が用いられることが多い.ここでAM とは太陽光のスペクトルを表し, AM1.5 は日本付近の緯度の地上における平均的なスペクトルとして用いられる. 光短絡電流は光吸収量に依存するので, バンドギャップが小さいほど J_{sc} は大きくなる. 一方, 開放電圧はバンドギャップと内臓電位に依存するので, 単にバンドギャップを小さくしていくと電流は増えるが, 開放電圧が小さくなり, 最適値が存在することになる. これを Shockley-Queisser の限界と呼ぶ[1.9].

図 1.7 に半導体のバンドギャップと発電効率の相関を示す[1.10]. Shockley ら によれば 1.34eV のバンドギャップを有する材料が最適であり、その理論変換効 率は 33.7% である.現在主流のシリコン太陽電池のバンドギャップは 1.1eV であ るため、最適ではない、単結晶シリコンの最大変換効率は 28.9%[1.11]と試算されている.



(参考文献 1.10 に筆者が追記)

太陽電池の普及に向けては高効率化に加え,低コスト化が必要である.日本 における太陽光発電に関するロードマップ NEDO PV Challenges によると, 2050 年の国内の一次エネルギー需要の 5~10%を太陽光発電で賄うことを目標にし、 海外に対しては必要量の1/3程度の供給が出来ることを想定している.そのため、 kWh 当たりの発電コストを 2020 年までには業務用電力並の 14 円/kWh, 2030 年 には事業用電力並の7円/kWhまで低減する必要がある[1.12]. さらに 2050年に は7円/kWhを下回る発電コストの目標を掲げている.この発電コストを低減す るには、太陽電池自体の発電効率を向上することが最も効果的である.また、 調達コストの高い材料や、高価なプロセスを用いることは避けなければならな い.現在のシリコン太陽電池の効率は理論限界に近づいており、さらなる高効 率化には新たな原理、材料に基づく太陽電池デバイスの実現が強く望まれてい る.近年、太陽電池の半導体層として金属シリサイド層を用いた太陽電池が研 究されている.中でも BaSi2 半導体は特定の原子をドープすることにより,太陽 電池に理想的なバンドギャップ(1.3~1.4eV)に調整可能であることが報告されて いる[1.13]. また、光吸収係数とキャリア拡散長がともに大きいという太陽電池 に有利な特性を有していることからも最も有望な材料である.しかしながら, BaSi2を発電層とした太陽電池において発電性能を報告した例は無い. その理由 は明らかではないが、ショットキー接合や pn 接合などを用いた、内蔵電位形成 のためのデバイス構造最適化や、それらの表面、界面などの再結合抑制のため の欠陥密度の低減を行うことが重要と思われる.このように BaSioの電極構造最 適化の研究を進め、高い発電効率を示す太陽電池の実現が期待される.

1.3 太陽電池と蓄電デバイスによる再生可能エネルギー

の拡大

1.2節では現状の太陽電池の効率と高効率化に向けた取組みを述べた.問題は 太陽光発電による再生可能エネルギーの普及が遅れていることである.この要 因として,太陽電池の発電効率の低さだけでなく,太陽光発電が大量に導入さ れた場合の新たな課題も明らかになっている.これに対する解決策として蓄電 デバイスの利用が有望視されている.本節では蓄電デバイスの種類と特性,蓄 電デバイスと太陽電池の組み合わせによる再生可能エネルギーシステムの有効 性について述べる.

1.3.1 蓄電デバイスの種類と特性

一般的に蓄電デバイスは、変換されるエネルギーの種類(化学エネルギー, 物理エネルギー,生物エネルギー)によって大きく分類できる.これらの蓄電 デバイスの中では化学エネルギーを変換する化学電池が多く,この電池は一般 的に蓄電池と呼ばれ、一次電池、二次電池、燃料電池に分類される.図1.8 に電 池の分類を示す[1.14].



図 1.8 電池の種類

化学反応のエネルギーを電気エネルギーに変換する化学電池は、①蓄えた化学 エネルギーを放出すれば使命を終える一次電池、②放出したエネルギーを充電 により回復して再び使用できる二次電池、③化学エネルギーとしての燃料を連 続的に供給して発電する燃料電池に大別される.太陽光発電と組み合わせたエ ネルギーシステムには充放電を繰り返すことから二次電池に分類される蓄電デ バイスが必要となる.現在では二次電池として鉛蓄電池、ニッケルーカドミウ ム蓄電池、ニッケルー水素蓄電池、リチウムイオン電池が利用され、さらに、 電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタといったデバイスが実用化 されている.日本においても生産個数で電池全体の1/4~1/3、販売金額で約8割 を占める.これらの実用化されている二次電池の構成概要を表1.2に示す.鉛蓄 電池は負極に Pb、正極に PbO2を用い、電解液には H2SO4を用いている.公称電 圧は単セルあたり 2V と、比較的高い電圧を取り出すことができる.また、電極 材料の鉛も安価であることから、二次電池の中では世界でも最も生産量が多い. リチウムイオン二次電池は負極に黒鉛、正極に LiCoO2などが用いられ、公称電圧 が高いことから、近年その用途が著しく拡大しているデバイスである.

蓄電デバイス名	負極 電解液 1		正極	公称
	活物質		活物質	電圧(V)
鉛蓄電池	Рb	希硫酸(H ₂ SO ₄)	PbO ₂	2.0
ニッケルーカドミウム蓄電池	Cd	アルカリ(KOH)水溶液	NiOOH	1.2
ニッケルー水素蓄電池	水素吸蔵合金	アルカリ(KOH)水溶液	NiOOH	1.2
リチウムイオン二次電池	С	リチウム塩, 有機電解液	LiCoO2,LiMn2O4など	3.6~3.7
ナトリウムー硫黄電池	Na	βもしくはβ"アルミナ	S	2
電気二重層キャパシタ	活性炭	非水溶液系,	活性炭	2.5
リチウムイオンキャパシタ	Li ドープ C	リチウム塩,非水溶液系	活性炭	4.2

表 1.2. 主な実用蓄電デバイスの構成概要

図 1.9 に主な蓄電デバイスの体積エネルギー密度(Wh/L)と重量エネルギー密 度(Wh/kg)を示す[1.15]. 体積エネルギー密度は単位体積当たりの電池の容量,重 量エネルギー密度は単位重量当たりの電池の容量をそれぞれ示す. これらは必 要なエネルギーを蓄える電池をいかに軽量,あるいは小型化できるかの指標で ある. リチウムイオン電池が他の二次電池と異なる最大の特徴は,上述した通 り,公称電圧が約 3.6~3.7V と高いことである. ニッケルーカドミウム,ニッケ ルー水素電池は 1.2V 程度,鉛電池でも 2V 程度である. そのため,電池の特性 指標のひとつである体積エネルギー密度や重量エネルギー密度を高くすること が可能である.



図 1.9 主な蓄電デバイスの体積エネルギー密度と重量エネルギー密度[1.15]

リチウムイオン二次電池はこれらの特徴を活かし,携帯電話やノートパソコン などの携帯型電子機器の中心的な電源としてその利用が拡大している.図 1.10 には蓄電池の世界市場を示す.図に示すように,リチウムイオン電池は今後の 蓄電池全体の世界市場を牽引していくものと考えられている[1.16].



図 1.10 蓄電池の世界市場 2013 年実績, 2020 年および 2025 年予測

さらに、電池のもうひとつの重要な基本的特性として、どれだけパワーが取り出せるかを示す出力特性がある.出力特性はレート特性や高速充放電特性と も呼ばれ、高速充放電特性向上を目的とした研究開発も盛んに行われている.

図 1.11 には主な蓄電デバイスの重量エネルギー密度と重量パワー密度を示す.



図 1.11 主な蓄電デバイスの重量エネルギー密度とパワー密度

リチウムイオン電池はエネルギー密度が大きく,民生用途,アシスト自転車, 電動工具,ハイブリッド自動車などに広く使用されている.一方,リチウムイ オンキャパシタや電気二重層キャパシタは瞬時に大電流を流せるので,パワー 密度や高耐久性を活かした無停電電源装置(UPS),自動車用アイドリングストッ プシステム(ISS),バックアップ電源などに採用されている.

リチウムイオン電池では電極材料として、負極に黒鉛、正極にコバルト酸リ チウム(LiCoO₂)などが用いられている.リチウムイオン電池の特性は負極、正極 の材料組合せによって決まる.従来の材料に替わるホスト・ゲスト系の活物質 を用いる電池も開発されており、特に遷移金属酸化物半導体材料を電極材料と した蓄電デバイスの実用化に向けた取組みが盛んである[1.17-1.20].中でもn型 半導体材料である酸化タングステン(WO₃)はエレクトロクロミックデバイス、ガ スセンサー、光触媒などに応用される材料である.また、キャリア密度は酸素 欠損量によって変化し、伝導度が変化することが知られている[1.21].さらに、1 価のカチオンである Li イオンを挿入可能な材料であるため、リチウムイオン電 池の負極材料として応用が可能である.本材料を用いることで高エネルギー密 度と高パワー密度を両立したデバイスを実現できる可能性があり、期待される 材料である.

1.3.2 蓄電デバイスによる太陽光エネルギーの有効利用

太陽光発電は気象条件で出力が変動する変動型電源であり、出力の制御が困難である.将来、太陽光発電が大量に導入された場合には次に示すような影響が懸念されている[1.22-1.24].

(1) 電力需給ギャップの発生(余剰電力の発生)

(2) 周波数変動

(3) 配電系統の電圧上昇

(1)の電力需給ギャップの発生(余剰電力の発生)は、電力消費量の少ない時期 に電力会社の発電量に太陽光発電を加えた合計発電量が電力需要を上回り、余 剰電力が発生する問題である(図 1.12). これは太陽光発電が需要に合わせて出力 制御できないことから生じる問題である.



図 1.12 余剰電力発生のイメージ[1.22]

(2)の周波数変動とは、太陽光発電の出力が天候に左右され、出力変動を予想することが困難であるため、周波数調整力が不足する問題である.太陽光発電の導入量が拡大すると、その出力変動に対して電力系統の供給エリアごとに確保されている調整力である LFC (Load Frequency Control)容量が不足する(図 1.13). 現状では電力需要の小刻みな変動(20分程度以内)に対しては、中央給電指令所が火力や水力などの発電力を自動的に調整し、周波数を維持しているが、太 陽光発電の導入拡大で、周波数が適正値を逸脱するなど、電力の安定供給に問 題が発生する懸念がある.



図 1.13 太陽光発電システムにおける出力変動と周波数調整力の不足[1.23] (参考文献 1.23 に筆者が追記)

(3)の配電系統の電圧上昇は、配電系統(配電線)に連系される住宅用太陽光発 電が増加すると、配電系統において電力が逆潮流し、連系点の電圧適正値を逸 脱する問題であり、既に深刻な問題を引き起こしている(図 1.14).



図 1.14 配電系統における電圧上昇のイメージ[1.22]

これらの課題への対策として太陽電池と蓄電デバイスによる再生可能エネルギ ーシステムの実現が強く望まれている.本システムに応用可能な蓄電デバイス の種類と特徴を表 1.3 に示す.既に国内では各種蓄電デバイスとの複合システム による検証試験も開始されている.

表 1.3 太陽光発電のエネルギーシステムに応用可能な蓄電デバイスの種類と 特徴

	リチウムイオン	リチウムイオン	電気二重層キャ	ナトリウム-硫黄
	電池(LIB)	キャパシタ(LIC)	パシタ(EDLC)	電池(NAS 電池)
エネルギー密度	Ø	0	\bigtriangleup	0
出力密度	\bigtriangleup	\bigcirc	Ô	\bigtriangleup
寿命(サイクル)	0	\bigcirc	Ô	Ø
コスト	0	\bigtriangleup	\bigtriangleup	O

大容量化(エネルギー密度)の視点ではリチウムイオン電池が有望であるが, ナトリウム-硫黄電池同様,現状では出力密度が小さく,急激な変動に伴う高速 充放電には不利である.一方,リチウムイオンキャパシタや電気二重層キャパ シタはサイクル特性が高く,出力密度も高いものの,低容量であることやコス トが課題となる.そのため,各種蓄電デバイスの特徴を活かし,太陽光発電な どの出力変動を平準化する技術として大容量の鉛電池やリチウムイオン電池と, 急峻な出力変動を抑制する高出力密度の蓄電デバイスを組合せたシステムに関 する研究も進められている[1.25-1.27].図1.15に電力平準化用ハイブリッド蓄電 システムの構成図を示す.鉛蓄電池,リチウムイオン電池,リチウムイオンキ ャパシタを並列に用いている.電力を安定的に高効率で供給するには、これらの蓄電デバイスは発電した電力を蓄電するだけでなく、電力出力時の波形を平準化する役割をもつ.図 1.15(a)の発電電力波形に模式的に示すような不安定な電力を、図 1.15(c)に示すような蓄電池の充放電パターン制御を行っている.これにより図 1.15(b)に示すような安定な電力として供給することができる.



図 1.15 電力平準化用ハイブリッド蓄電システムの構成図[1.25]

一般家庭においては太陽電池で発電した電力を家庭内で使用し、太陽光発電 が不足する場合は深夜に系統から充電した蓄電池の電力で賄う、ピーク電力の 回避システムが実用化されている.また、停電時などの非常時の電力供給源と しても有効である.しかしながら、大型の二次電池(数 kWh)の設置や蓄電システ ム用の分電盤の設置費用が高く、普及が進んでいない.

一方,太陽光パネルと蓄電デバイスとしてリチウムイオン電池を一体化した 電源システムも考案されている[1.28]. 図 1.16 に一体型複合電池パネルの断面図 を示す.100µmの薄板ガラス基板上に a-Si 太陽電池を形成し,その上に薄膜リ チウムイオン電池を積層する構造である.太陽電池による充電と定電流放電で 高い充放電効率や,3分の充電で80%の容量を確保している.このような一体型 複合電池は,住宅用や宇宙空間用パネルなどの補助蓄電方式として応用が期待 されている.



図 1.16 太陽電池とリチウムイオン電池の一体型複合電池パネルの断面図

本システムでは、長期信頼性が高い全固体型の薄膜リチウムイオン電池を一体化させているが、容量や高速充放電特性が低いといった課題がある.このようなシステムにおいては、蓄電デバイスのエネルギー密度やパワー密度を増大することで、さらなるエネルギー利用効率の向上や軽量化・小型化が可能となる.図 1.17 には太陽光パネルの裏面一部に小型の蓄電デバイスを取り付けたシステムイメージを示す.



図 1.17 小型蓄電デバイスの太陽光パネル裏面への設置イメージ

図に示すように、太陽光パネルの裏面一部に蓄電デバイスを設置することで 太陽光発電の出力変動を抑制し、周波数変動や系統の電圧上昇を抑制できる. 蓄電デバイスの性能を向上させることにより、太陽電池などの再生可能エネル ギーシステムのエネルギーをロスすることなく有効利用が可能となる.これは、 今後の太陽電池の普及を促進する有効な手段と考えられる.

1.4 自動車の燃費改善に向けた蓄電デバイスによるエネル

ギー回生技術

1.3節では太陽電池と蓄電デバイスの組み合わせによる再生可能エネルギーの 有効利用について述べた.エネルギーの有効利用による持続可能な社会の実現 に向けて,蓄電デバイスの担う役割は今後も大きくなると考えられる.特に, 自動車は原油使用量の1/3程度を占め,この自動車においても蓄電デバイスを搭 載したハイブリッド自動車,プラグインハイブリッド自動車,電気自動車など 低負荷環境自動車の普及と燃費改善技術の開発が進められている.図1.18には 2020年までの世界各地のCO₂排出量削減の傾向を示す[1.29].



図 1.18 世界各地の自動車における CO2 排出量の傾向[1.29]

欧州,米国,日本の各国において CO₂ 排出量の削減が進められ,日本において は 2020 年に 115g/km と規制が強化される見込みである.今後も世界各地で燃費 規制が強化され,自動車においては動力源の開発や改良,さらには車体の軽量 化などの燃費改善技術が重要になる.この燃費改善技術の一つとして期待され, 開発が加速されているのがエネルギー回生システムである.エネルギー回生シ ステムのイメージを図 1.19 に示す[1.30].



図 1.19 自動車のエネルギー回生システム例

本システムでは、本来熱エネルギーとして損失していた減速時の回転エネル ギーをオルタネータで電気エネルギーに変換し、蓄電デバイスであるキャパシ タ(EDLC)で吸収する.回収した電気エネルギーは DC-DC コンバータを介して、 鉛電池へ充電や、負荷に供給される.加速時はオルタネータの発電を休止し、 エンジンを走行に 100% 使用するできることから、自動車使用燃費が 10% 程度改 善することが報告されている.

この回生システムにおいては、オルタネータの出力と回生用の蓄電デバイスの性能は密接な関係がある。オルタネータの出力を増大すれば、回生可能なエネルギー量も増大するが、急激な大電流を吸収できる蓄電デバイスが必要となる.

さらに、蓄電デバイスの容量を増大できれば、1度の減速で蓄電可能なエネル ギー量も増大し、充放電サイクル数を低減できることから、鉛電池の長寿命化 も可能となる.また、エネルギー密度やパワー密度を向上させることで、自動 車における設計の自由度も増えると考えらる.これにより、減速時の大電力を 効率的、瞬間的に回生可能となり、さらなる燃費改善が可能である.

1.5本研究の目的

以上,再生可能エネルギーシステムの普及に向けた取り組みについて述べた. 電力系統に低負荷で太陽光エネルギーの最大利用を行うには,

発電効率の高い太陽電池

②高速充放電特性と高信頼性を有する蓄電デバイス

を実現する必要がある.本研究の目的は,(1)BaSi₂を用いた高効率太陽電池の実現,(2)WO₃を負極とした高速充放電が可能なリチウムイオン電池の実現である.

現状の太陽電池は、Si を発電層としたものがほとんどであるが、その発電効率は限界に近づきつつある。そのため、新たな電極材料、電極構造、メカニズムによる新規太陽電池の実現が期待されている。この候補として太陽電池に最適なバンドギャップを有する BaSi₂は高効率太陽電池の可能性を有するが、これまでに発電特性を確認した報告例は無い。その理由は明らかではないが、ショットキー接合や pn 接合などを用いた、内蔵電位形成のためのデバイス構造最適化や、それらの表面、界面などの再結合抑制のための欠陥密度の低減を行うことが重要と思われる。

一方,再生可能エネルギーシステムの構築に向けては太陽光発電の出力変動 を抑制する蓄電デバイスが必要である.しかし,現状のリチウムイオン電池で は急激な出力変動に対応できず,耐久性にも課題がある.そのため,蓄電デバ イスの特性向上に向けて新規材料や新規メカニズムを利用した研究が盛んであ る.我々はLiイオンを挿入可能で,パワー密度向上の可能性を有するWO₃に着 目した.WO₃は種々の結晶構造や酸素欠損量を有し,蓄電デバイスの電極とし て応用するには,これら材料物性と電極構造に関する詳細な研究が求められる.

以上,太陽電池,蓄電デバイスともに新たな電極材料による特性向上が望ま れている.このような新規材料を用いたデバイス開発にはその材料特有の物性 把握とデバイスの電極構造の最適化が必要である.以上の新規デバイスの実現 は,再生可能エネルギーを有効利用し,持続可能社会の構築のために効果的な な方法であるといえる.

1.6本論文の構成

本論文の構成は図 2.20 に示すように、6 章から構成されている.本章では、 本研究の背景について述べ、次に太陽光電池と蓄電デバイスの現状と課題につ いて説明した.さらに、高効率化や高性能化に向けた取組み、ならびに本研究 の目的と意義をまとめた.

第2章では、太陽電池と蓄電デバイスの新規材料応用における課題として BaSi₂太陽電池やWO₃蓄電デバイスの詳細を説明する.

第3章では、BaSi₂を用いた太陽電池のための電極構造と発電特性ついて述べる.

第4章では、六方晶 WO3 電極を用いたリチウムイオン電池の劣化メカニズムの解明について述べる.

第5章では、単斜晶 WO3の酸素を欠損させた材料を電極としたリチウムイオン電池が業界最高水準の高速充放電特性を示した内容の詳細を述べる.

第6章では、本研究で得られた成果と結論をまとめ、今後の展望について述べる.



図 2.20 本論文の構成

参考文献

[1.1] 新エネルギーの技術 再生可能エネルギー大量導入社会の実現に向けて 東京電機大学出版局 p3,2013.

[1.2]経済産業省 資源エネルギー庁

http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2013html/2-2-1.html

[1.3] 日本原熱 http://www.jnfl.co.jp/recruit/energy/warming.html

[1.4] 温室効果ガスインベントリオフィス

全国地球温暖化防止活動推進センターウェブサイト(http://www.jccca.org/)

[1.5] 資源エネルギー庁「太陽光発電の導入拡大のためのアクションプランについて」

http://www.chugoku.meti.go.jp/info/densikoho/21fy/h2105/sum2/actionplan.pdf

[1.6] 環境調和型社会のためのエネルギー科学 コロナ社 p14,2016.

[1.7] NREL, Research Cell Efficiency Records, latest

chart:http://www.nrel.gov/ncpv/

[1.8] シャープ技報 「化合物多接合太陽電池の高効率化と応用」 第 107 号, p32, 2014.

[1.9] W. Shockley and H. J. Queisser "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells" J. Appl Phys. 32. 3, p510, 1961.

[1.10] green econometrics $\[$ Information and analysis on the economics of solar and alternative energies $\]$

http://greenecon.net/what%E2%80%99s-pushing-solar-energy-efficiency/energy_eco nomics.html

[1.11]R.M. Swanson "Approaching the 29% Limit Efficiency of Silicon Solar Cells" Proc, of the 31st IEEE PVSEC, p889, 2005.

[1.12] NEDO 太陽光発電開発戦略(NEDO PV Challenges)

[1.13] K. Toh, T. Saito, and T. Suemasu, Jpn. J. Appl. Phys. 50, p068001, 2011.

[1.14] 電池ハンドブック オーム社, p49, 2010.

[1.15] M. Yoshio, R. J. Brodd, and A. Kozawa, Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies. New York: Springer Science+Business Media, LLC, 2009.

[1.16] 富士経済 エネルギー・大型二次電池・材料の将来展望, 2014.

[1.17] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, Dupont L, Tarascon JM. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. Nature, 407, p496, 2000.

[1.18] Ohzuku T, Ueda A. Why transition metal (di) oxides are the most attractive

materials for batteries. Solid State Ionics, 69, p201, 1994.

[1.19] Dillon AC, Mahan AH, Deshpande R, Parilla PA, Jones KM, Lee SH. Metal oxide nano-particles for improved electrochromic and lithium-ion battery technologies. Thin Solid Films, 516, p794, 2008.

[1.20] Idota Y, Kubota T, Matsufuji A, Maekawa Y, Miyasaka T. Tin-Based Amorphous Oxide: A High-Capacity Lithium-Ion-Storage Material. Science, 276, p1395, 1997.

[1.21] W. Sahle, and N. Mats, Journal of Solid State Chemistry, 48. 2, p154, 1983.

[1.22] NEDO 再生可能エネルギー技術白書(第2版) 第9章系統サポート技術, p4

[1.23]東芝レビュー 「太陽光発電システムの出力変動抑制技術」Vol.65, No.9, p11, 2010.

[1.24] 東京電力パワーグリッド

http://www.tepco.co.jp/pg/technology/renewable.html

[1.25] 日立化成テクニカルレポート 「蓄電デバイス・システム」, No.55, 2013. [1.26] 日立化成テクニカルレポート 「電力平準化用大容量ハイブリッド蓄電 池システム」, No.57, 2014.

[1.27] シャープ技報 「太陽電池・蓄電池複合システムの開発」, 第 103 号, 2011.

[1.28] 独立行政法人 産業技術総合研究所 第6回太陽光発電研究センター 成果報告会資料「a-Si 太陽電池-Li イオン二次電池一体型複合電池」,2010. [1.29] 日経テクノロジーオンライン

http://techon.nikkeibp.co.jp/article/HONSHI/20090513/170049/

[1.30] マツダ技報「減速エネルギ回生システム"i-ELOOP"の開発」, No.30, p37, 2012.

第2章

太陽電池と蓄電デバイスの新規材料応用に おける課題

- 2.1 はじめに
- 2.2 太陽電池の現状とバリウムシリサイド(BaSi₂)の優位性
 - 2.2.1 太陽電池の電極材料と構造
 - 2.2.2 BaSi2太陽電池の研究現状とその課題
- 2.3 蓄電デバイスの現状と酸化タングステン(WO3)の

電極応用

- 2.3.1 リチウムイオン電池の電極材料
- 2.3.2 WO₃の電極応用の利点とその課題

2.4 本章のまとめ

参考文献

2.1 はじめに

第1章では再生可能エネルギーシステムの実現に向けた取り組みとして太陽 電池と蓄電デバイスを組み合わせたシステムの重要性を説明した.本システム の実現に向けては太陽電池の高効率化や蓄電デバイスの高性能化が重要であり, 研究が活発に行われている.本章では①現状の太陽電池電極材料や構造につい て,②太陽電池としてのBaSi2優位性と研究現状と課題を述べる.さらに,③リ チウムイオン電池の電極材料と課題,④WO3の電極応用の利点と課題について 詳細を記載する.

2.2 太陽電池の現状とバリウムシリサイド(BaSi₂)の優位性

2.2.1 太陽電池の電極材料と構造

第1章でも述べたように、太陽電池は用いる材料や構造などによって、多種 多様な種類が開発・製造されている.図2.1に無機系太陽電池のそれぞれのセル 構造を示す[2.1].



図 2.1 無機系太陽電池のセル構造
これらの太陽電池材料の中で、シリコンは、そのバンドギャップ付近の光吸 収係数は必ずしも大きくない、そのため、光をすべて吸収するには単結晶シリ コンの膜厚が150~300µm 程度必要である、従来型のシリコン単結晶太陽電池は 図 2.1(a)に示すように p 型基板をベースにドーピングにより n 層を形成して、表 面に櫛形電極と裏面電極を形成したものが多い. p 型基板を利用したほうが少数 キャリアである電子のキャリア寿命が長く、結果としてキャリアの拡散長が長 くなる、これにより、n 型界面まで電子が到達し、光キャリアとして取り出すこ とができ、有利な構造である、しかしながら、n 型基板を利用したほうが不純物 (酸素や不純物の鉄イオン)の耐性が高く、表面封止用の SiO₂や Si₃N₄に対して有 利である.

さらに、これまでは表面櫛形電極から電子を、裏面電極から正孔を取り出し ているが、この場合には櫛形電極形成部は光が入射しないため、面積当たりの 変換効率が低下する.これを改善したものが図 2.1(b)に示す.背面電極を利用し たバックコンタクト型シリコン太陽電池である.これまでの太陽電池では pn 接 合が膜厚方向に形成されていたが、バックコンタクト型ではバルク自体はほぼ 真性層で pn 接合は横方向に形成されている.そのため、従来よりも欠陥や不純 物の少ない結晶材料が要求される.また、従来型では、表面の電極は表面パッ シベーション層である SiO₂ や Si₃N₄ 膜に穴を開けて活性層とコンタクトしなけ ればならなかった.セルやパネルの劣化として電極部での接触不良や不純物の 侵入が挙げられるが、バックコンタクト型ではこうした発生要因が低減できる. これにより、最近では、実用レベルで 20%を超えるパネル変換効率が実現され、 寿命も改善されている.

単結晶化合物半導体を含めた結晶型太陽電池を除く,ほかの太陽電池では透明電極(TCO)側から光を取り込んで発電する.アモルファスシリコンではガラス 基板に透明電極を形成後,アモルファスシリコン層を CVD 法により形成し,さらに電極を形成する. CdTe 太陽電池はアモルファスシリコン太陽電池と同様の 構造であり,光吸収層を CdS と CdTe に置き換えた構造である. CIGS はガラス 基板上に電極を形成した後,活性層を形成し,上部に透明電極を形成する構造 で,従来型の単結晶シリコン太陽電池と同様の構造である.

2.2.2BaSi2太陽電池の研究現状とその課題

第1章で述べたように、従来の太陽電池の90%以上はSi半導体が用いられているが、変換効率は限界に近づきつつある.また、Si は光吸収係数が小さく、 十分な光吸収効率を得るためには100µm以上の膜厚が必要である.そのため、 光吸収係数の向上による薄膜化や材料やプロセスの低コスト化が必要である. この対策として半導体層として金属シリサイド層を用いた太陽電池が有望な候補として研究が行われてきた.図 2.2 にシリサイド系半導体材料のバンドギャップ(エネルギー準位図)と応用例を示す[2.2].



図 2.2 シリサイド半導体材料のエネルギー準位図と応用例

シリサイド系半導体材料には、遷移金属シリサイドとアルカリ土類金属シリ サイド(Mg₂Si など)が存在する.バンドギャップは0.06eV(FeSi)から2.3eV(Os₂Si₃) まで広く分布している. MgSi₂はバンドギャップが0.75eV であり、熱電材料, 発光素子,トンネル FET などへの応用について広く研究が進められている.FeSi₂ は0.83~0.85eV 程度のバンドギャップを持つ半導体で、中高温用熱電変換材料 や光ディテクタ、太陽電池、光エレクトロニクスデバイス用材用として注目さ れている.

BaSi₂のバンド構造については第一原理計算による斜方晶 BaSi₂について詳細 な報告がある[2.3]. BaSi₂は間接遷移型半導体材料であり,価電子帯の頂上は Γ 点から Y 点に向かう方向の 0.7 倍の位置に,また,伝導帯の下端は T 点にあり, 価電子帯頂上付近にも伝導体の極小点が存在する.図 2.3 に BaSi₂の状態密度と 軌道成分を示す.図中(a)は BaSi₂の状態密度,(b)は Si 3s, 3p, Ba 6s の散乱断面 積を考慮した状態密度,(c)は予測される光電子分光スペクトル,(d)は 6keV の X 線入射によって得られた光電子スペクトルをそれぞれ示す.この結果から価電 子帯の状態密度は主に Si の 3s および 3p 状態が支配的であり,また,伝導体は Si の 3p および Ba の 5d,6s 状態が支配的であることがわかる.このため,禁制帯 を挟んだ双極子遷移が生じやすく,理論計算からも大きな光吸収係数が予想さ れる.



図 2.3 BaSi2の状態密度と軌道成分[2.3]

これまでの BaSi₂ に関する研究はエピタキシャル成長を用いた結晶成長や材料物性の解明が主である. 筑波大学のグループは,反応性エピタキシャル成長 と分子線エピタキシャル成長を用いる 2 段階の成長法により,厚さ 2µm を超え るエピタキシャル膜の形成を実現している.

図 2.4 に分子線エピタキシー(MBE)法のエピタキシャル成長により得られた BaSi₂膜の XRD 測定結果を示す[2.4]. 上図は Si(111)基板上に形成した BaSi₂,下 図は SOI(Si(111)/石英)基板上に形成した BaSi₂の XRD パターンである. この結 果から,Si(111)面を有する基板上に BaSi₂膜が a 軸配向してエピタキシャル成長 していることが確認された. また,アンドープの BaSi₂エピタキシャル膜は,n 型半導体であり,低キャリア密度(約 10¹⁶ cm⁻³),高移動度(約 700 cm²/Vs)の特性 を持つことも報告されている. このため,ショットキー接合や pn 接合のデバイ ス化に際して,大きな内蔵電位の形成が期待されている.



図 2.4 BaSi₂エピタキシャル膜の $\theta - 2\theta$ XRD 回折パターン[2.4]

BaSi₂の光吸収特性については,エピタキシャル膜の透過率が測定され,光吸 収係数が 1.5eV で 3×10⁴cm⁻¹に達することが分かっている(図 2.5(a)) [2.4]. これ は光吸収係数の逆数の 3 倍となる厚さ 1µm あれば, 1.5eV より高エネルギーの 光はほとんど吸収されることを示している. さらに,図 2.5 (b)には光子エネルギ ー(hv)に対する(adhv)^{1/2} プロットを示す. これより,エピタキシャル成長した BaSi₂ ではフォノンエネルギーを含めた間接吸収端が約 1.34eV であると計算さ れる.



図 2.5 光子エネルギー(hv)に対する(a)光吸収係数と(b)(adhv)^{1/2}プロット[2.4]

BaSi₂薄膜を太陽電池の光吸収層に使う場合,受光特性に直結する少数キャリ ア拡散長が大きいことが求められる.少数キャリア拡散長に関しては,アンド ープ n-BaSi₂表面に Al 線でショットキー接合を形成し,電子線誘起電流(EBIC: Electron Beam Induced Current)法により評価した結果が報告されている[2.5].本 手法により, n-BaSi₂中の少数キャリア拡散長は 10µm となり,この値は BaSi₂ 多結晶膜の結晶粒サイズに比べて,格段に大きい.このように BaSi₂は光吸収係 数と少数キャリア拡散長がともに大きく,光キャリアの生成と収集に適した材 料であることが実験的に示されている.

図2.6には分光感度を測定したセル構造(a)と,分光感度スペクトル(b)を示す. この構造では光吸収層となるアンドープ n-BaSi₂層内には電場がない構造となっ ている.このため,表面と裏面にオーミック電極を形成し,直流電圧を印加し た状態でロックインアンプ方式で外部回路に流れる電流を測定し,量子効率に 換算している.分光感度スペクトルでは,BaSi₂の光学吸収端に近い1.25eV付近 で立ち上がり,1.5eVで最大となる.厚さ400nmのBaSi₂膜において,外部電圧 印加下ではあるが,1.0V印加時に量子効率が50%を超えている[2.6].



図 2.6 (a)分光感度を測定したセル構造と、(b)分光感度スペクトル[2.6]

太陽電池デバイスの実現に向けては、基本構造が pn 接合であるため、不純物 ドーピングによる伝導型およびキャリア密度の制御が必要である. Imai らの第 一原理計算によると、BaSi2内の Ba 原子を置換するよりも、Si 原子を置換した ほうがエネルギー的に安定になるとの報告例がある[2.2,2.7]. このため、Si と同 様に 13 族元素により p 型に、15 族元素により n 型になると予想される. BaSi2 への不純物ドーピングの実験は、MBE 法とイオン注入法で行われている. MBE 法では、B、In、Al、Ga、Cu、Ag、Sb のドーピングが行われていおり、Ga を除 き 13 族元素では p 型伝導が得られている. また、Sb および P では n 型伝導が得 られており、第一原理計算の予想とほぼ一致する結果となっている. また、Cu では n 型に、Ag は p 型になると報告されている. このようにドーピング技術に よる pn 制御も可能であるが、pn 接合界面の形成技術については未だ十分な研究 がなされていないのが現状である.

さらに、太陽電池として動作させるためには BaSi₂の酸化、吸湿性の高さが課題である. 図 2.7 に MBE 法で成膜した BaSi₂薄膜を大気開放し 24 時間経過後の断面 TEM 像を示す[2.8]. BaSi₂表面に自然酸化膜が約 8nm 形成していることがわかる.



図 2.7 BaSi2 薄膜を大気開放し 24 時間経過後の断面 TEM 像[2.8]

これらの酸化,吸湿反応は BaSi₂表面に限らず,バルク内においても起こり, 生成したキャリアの再結合や移動度の低下といった太陽電池特性を低下させる と考えられる.図 2.8 には自然酸化膜やバルク内酸化によってショットキー型太 陽電池デバイスに及ぼす影響をバンド構造で示した.ショットキー型太陽電池 では金属電極とのショットキー障壁による内蔵電位の形成が必要であるが,自 然酸化膜によって内蔵電位が緩和する可能性がある.また,生成した正孔の移 動も抑制され,光電流として取り出せなくなることも懸念される.バルク内酸 化は生成したキャリアの再結合サイトとして働くことや,移動度の低下の原因 となることが考えられる.



図 2.8 ショットキー型太陽電池における酸化の影響

このように BaSi₂は太陽電池として高効率が期待される材料であるが、これまで BaSi₂層のみを発電層とした太陽電池で発電特性を確認したという報告例は 無い.図 2.9には BaSi₂太陽電池の模式図を示す.BaSi₂太陽電池はガラス基板 上に下部電極/BaSi₂/透明導電膜/上部電極を形成した構造が考えられる.



太陽電池の実現に向けては①BaSi₂の p,n 制御と pn 接合の形成, ②キャリア密度の制御, ③酸化防止による光電流の増大, ④結晶性と配向性制御, ⑤不純物 欠陥準位の抑制, ⑥Ba/Si 組成比の制御など多くの課題がある.

また,太陽電池デバイスの作製や量産性を考慮した場合,MBE 法では生産性の低さやプロセスコストの増大が懸念され,より低コストで大面積化が可能なスパッタ法や蒸着法による成膜方法の確立が不可欠である.

以上から、ショットキー接合や pn 接合などを用いた、内蔵電位形成のための 電極構造最適化や、それらの表面、界面などの再結合抑制のための欠陥密度の 低減を行うことで、高い発電効率を示す太陽電池の実現が期待される.

以上, BaSi₂太陽電池の開発の現状について述べてきた.以下,第3節では, 蓄電デバイスの現状と酸化タングステン(WO₃)の電極応用について説明する.

2.3 蓄電デバイスの現状と酸化タングステン(WO3)の

電極応用

2.3.1 リチウムイオン電池の電極材料

第1章でも述べたように、リチウムイオン電池は高容量な特徴を活かし、民 生用途、アシスト自転車、電動工具、ハイブリッド自動車などに採用されてお り、今後も市場が拡大するデバイスである.太陽光発電平準化システムでは、 その高容量を活かし、ピークシフトなどによる出力平準化が期待されている.

現在実用化されているリチウムイオン電池の基本的な構成としては、負極に 黒鉛(*sp*² 混成軌道 C),正極にはコバルト酸リチウム(LiCoO₂)などが用いられ、そ の間のイオン伝導媒体にはリチウムイオン伝導性の有機電解液が用いられる. 図 2.10 にはリチウムイオン電池の原理模式図を示す[2.9,2.10].



図 2.10 リチウムイオン電池の充放電原理模式図[2.9]

充電すると、図に示すように負極では電解液中のリチウムイオンが外部回路からの電子とともに黒鉛の層間に挿入される.一方、正極ではLiCoO2中のリチウムが外部回路へ電子を放出しリチウムイオンとして電解液中に脱離する. LiCoO2も,主として共有結合性でできたCoO2のシートがリチウムを挟んで積層した層状化合物となっている.それぞれの電極における充電過程での反応式は

負極: $C_6 + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xC_6$ 正極: LiCoO₂ \rightarrow Li_{1-x}CoO₂ + xLi⁺ + xe⁻

と表される.ここで、黒鉛の層間が満たされた組成が LiC₆であることから、黒 鉛を C₆で示す.したがって全電池反応式は

 $C_6 + LiCoO_2 \rightarrow Li_xC_6 + Li_{1-x}CoO_2$

となる. これは図 2.10 に示すように LiCoO₂中の Li が電解液中を通り, 黒鉛層 間に移動することになる. リチウムが黒鉛層間に挿入されると, 負極の電位は 金属リチウムとほぼ等しくなる. また, LiCoO₂から Li が引き抜かれると高酸化 状態の Co⁴⁺が生じ, 正極の電位は金属リチウムに対して 4V 程度高くなる. その ため, 両極間には約 4V の起電力が生じる. この状態で(充電状態)両極に不可 を接続すれば, 上式と逆反応が起こる. これがリチウムイオン電池の原理であ る.

図 2.11 に典型的なリチウムイオン電池(負極:黒鉛,正極:LiCoO₂)のレート特性を示す. 横軸は放電時の C レート,縦軸は 1C 時を 100% とした容量維持率である.ここで C レートとは 1 時間で充放電可能な電流を 1C と定義し,その何倍かを表している. 1C(60 分)での放電容量に対し, 10C(6 分)では 48%の放電容量しか得られず,60C(1 分)ではほとんど放電できないことがわかる.一方で,太陽電池は数秒から数十秒単位での出力変動が起きるため,60C や 100C レートといった高速な充放電特性が要求される.



図 2.11 典型的なリチウムイオン電池(負極:黒鉛,正極:LiCoO₂)のレート特性

このように、現状のリチウムイオン電池では高速充放電特性(レート特性) が低く、大電流で充放電した際にロスが生じる.さらにサイクル特性も十分で なく、充放電回数が制限されるなど課題がある.これらの原因のひとつとして リチウムイオン電池の負極に使われる黒鉛材料の構造が考えられる.黒鉛は層 間にLiイオンが挿入することで充電するが、Liイオンの挿入方向は一方向に限 られる.そのため、Liイオンの高速な移動が制限される.また、黒鉛はLiイオ ン挿入によって層間距離が 0.335nm から 0.37nm 程度まで広がり、体積膨張する ことも報告されている[2.11].このような体積膨張によって良好なサイクル特性 が得られない可能性がある.そのため、黒鉛負極に替わる材料の開発も盛んに 行われている.

図 2.12 には各種負極材料の平均電位と容量密度を示す[2.12]. 図から容量密度 については Si 系や硫化物系が有利である.しかし,酸化物系は Li イオンの挿入 や酸素欠損による材料特性の変化など大きな可能性がある.その理論容量は黒 鉛と比較すると小さいが,安全性,寿命,レート特性に優れていると考えられ る.さらに,酸化物系負極の特徴としては高いパワー密度や安全性,耐久性が 挙げられ,この特徴を活かし,一部実用化がされている[2.13].



図 2.12 負極材料の平均電位と容量密度

2.3.2 WO3の電極応用の利点とその課題

酸化物半導体材料は通常,絶縁体になりやすい材料でありながら,ある条件 化で半導体的性質を示す.近年,遷移金属酸化物である,酸化タングステン, 酸化ニッケル,酸化イリジウム,酸化バナジウム,酸化チタン,酸化モリブデ ンなどは工業的応用のみならず,物性物理学上も注目を集めている材料である. 特に Cu 酸化物が高温超電導を示すことが 1986 年に発見されてからは,金属酸 化物の物性の多様性が再認識されている.図 2.13 に半導体材料のエネルギー準 位図と応用例を示す[2.14].



図 2.13 半導体材料のエネルギー準位図と応用例

酸化物半導体材料はバンドギャップ,伝導帯位置,価電子帯位置など多種多様である.それぞれの特徴を活かして,光触媒,光デバイス,電子デバイスなどに応用され,盛んに研究が進められている[2.15-2.18].中でもn型半導体材料である酸化タングステン(WO₃)はエレクトロクロミックデバイス,ガスセンサー,光触媒,二次電池などに応用が期待される材料である.

WO₃はバンドギャップが約 2.5~3.2eV と報告されており, 伝導帯は W の空の 5d 軌道, 価電子帯は O の 2p 軌道から構成されている[2.19].また, WO₃のバン ドギャップは作製方法によって変化することが報告されており,図 2.14 には WO₃薄膜の光学バンドギャップとアニール温度の相関を示す[2.20].アニール前 は約 2.92eV であるのに対し,アニール温度上昇に伴い光学バンドギャップは大 きくなり,500℃アニールでは約 3.15eV まで変化している.



図 2.14 WO3 薄膜の光学バンドギャップとアニール温度の相関[2.20]

WO₃は[WO₆]八面体で形成する擬 ReO₃型の結晶構造をとる. 図 2.15 に示すように, ReO₃型結晶構造では酸素の八面体が互いに 6 個の頂点を共有して立方晶を形成する. これは, コーナーが空いたペロブスカイト構造でもあり, A_xBO₃の組成の A 元素が足りない構造である. W の 3 元系酸化物には, A_xWO₃となる一般式で表わされる. 組成によって黄色から黒色まで種々の色を呈して, 金属光沢を示す. また, 電気伝導度が変化し, 化学的に安定である. しかも基礎になる格子が安定なため組成領域が広いといった共通な性質を持つ酸化物が数多く存在し, 古くからタングステンブロンズと呼ばれている.



図 2.15 WO3 の ReO3 型結晶構造

図 2.16 にはタングステンブロンズにおける代表的な結晶構造模式図とイオン挿 入サイトを示す.



図 2.16 タングステンブロンズの代表的な結晶構造とイオン挿入サイト (a)単斜晶,(b)六方晶,(c)立方晶

ペロブスカイト構造(A_xWO₃)における A サイトに1価のカチオンが挿入され ることでエレクトロクロミックデバイスやリチウムイオン電池の電極材料とし て多くの研究が進められている.さまざまな結晶構造を有する WO₃において, 六方晶 WO₃(h-WO₃)はc軸方向に沿った大きな六角形のトンネル構造を有するこ とが知られている.そのため高速な Li イオンの挿入・脱離が可能である [2.21-2.25]. そして, A. Yu らは h-WO₃ へ電気化学的に Li イオンをインターカレ ーションさせ, Li イオン拡散速度を評価したところ, 単斜晶構造と比較すると 1 ~2 桁高い値が得られたことを報告している[2.21] (図 2.17).



図 2.17 六方晶 WO₃と単斜晶 WO₃の Li イオン拡散速度[2.21] (参考文献 2.21 に筆者が追記)

しかし,図 2.18 に示すように充放電(0.2mA/cm², 4.0V-1.5V vsLi/Li⁺)サイクル数 としては 20 サイクル程度(図中赤字で示す)と不十分な特性である.



このように、h-WO₃ はリチウムイオン電池の負極活物質として大容量化や高速 充放電特性の向上に向けた有望な材料である.しかしながら、リチウムイオン 電池の電極材料として使用するためには長寿命化が不可欠である.しかし、 h-WO₃ の充放電サイクル特性や容量低下の原因についてはまだ十分に研究され てはいない.

一方, WO₃ は酸素を欠損させることにより,結晶構造,キャリア密度,そして電子伝導機構などが大きく変化し,半導体としての性質を制御できる.図 2.19 に WO₃ と WO_{3-X}の伝導度と 1/T の関係を示す[2.26].酸素欠損量によって伝導度は数桁変化し,欠損量が多くなるほど伝導度が大きくなる.



図 2.19 WO₃ と WO_{3-X}の伝導度と 1/T の関係[2.26]

我々は、これまで WO₃の酸素欠損と電子伝導機構について詳細を調べてきた [2.27,2.28].気相プラズマ法で合成した単斜晶 WO₃ナノ粒子堆積膜を N₂雰囲気 で熱処理を行い、ネッキングさせ抵抗率測定を実施し、その活性化エネルギー から電子の伝導機構を調べた.図 2.20 に異なる熱処理温度における抵抗率の測 定温度依存性を示す.



図 2.20 異なる熱処理温度における抵抗率と測定温度の依存性[2.27]

これらの結果から,活性化エネルギー(E_a)の測定温度依存性を以下の式で求めた.

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \cdot \cdot \cdot (2.1)$$

ここで、ρは抵抗率、ρ₀は頻度因子、T は測定温度、k はボルツマン定数で ある. E_aは図 2.20 の傾きから求められる. 一般的に半導体材料はバンド伝導、 最近接ホッピング伝導、可変領域ホッピング伝導の 3 種類の電子伝導メカニズ ムが存在する. WO₃ は熱処理によって伝導帯準位から 0.2eV 程度低い位置にド ナー準位が形成される.本結果から、N₂雰囲気下、500℃までの比較的低温熱処 理ではバンド伝導が支配的であるのに対し、500℃以上での高温熱処理では最近 接ホッピング伝導が支配的になることを明らかにした. さらに、試作した WO₃ 材料をリチウムイオン電池の電極材料として特性を評価した. 図 2.21(a)には熱 処理なし、300℃熱処理、700℃熱処理した WO₃ 電極としたリチウムイオン電池 における交流インピーダンスの測定結果を示す. 図に示すように最近接ホッピ ング伝導時(700℃熱処理時)に電極の内部抵抗が最も低下したことがわかる. ま た,図 2.21(b)リチウムイオン電池のレート特性を示すが 700℃焼成時にレート特 性が向上することを初めて見出した.



図 2.21 熱処理無し, 300℃, 700℃熱処理で作製した WO₃ 電極リチウムイオン 電池の(a)交流インピーダンス測定結果, (b)レート特性(容量を 0.2C 時で規格 化)[2.28]

この WO3 電極は粒子同士の加熱融着させるネッキング法により作製したが, その電極作製方法と電極の TEM 像を図 2.22 に示す.



図 2.22 電極作製方法と電極の TEM 像

本実験で行ったネッキング法による膜形成では、WO₃ 凝集時の粒子増大に伴 い膜応力が発生し、クラックが発生する問題があり、量産プロセスとしては適 していない.また、基材としては 700℃程度の高温で酸素欠損を導入するため、 耐熱性の高い Ti 箔などを使用するなどが必要条件となり、一般に使われる Al 箔と比較するとコストが高くなってしまう.上記の課題から、本手法では酸素 欠損量の増大による特性向上や低コスト量産のためには新たな電極製造プロセ スが必要である.その方法として、あらかじめ酸素欠損を導入した WO₃ 粉末を 合成し、その後、この WO₃ と導電助剤との混合によるペースト作製、電極塗工 による製造プロセスを検討した.

以上のように、WO₃ はリチウムイオン電池の負極とすることで、一般的なリ チウムイオン電池と比較し、エネルギー密度やパワー密度を向上できる可能性 がある.リチウムイオン電池の電極は集電体上に活物質と電子伝導パスを形成 する導電助剤、それらを結合させる結着剤で構成される.この電極の空隙に電 解液が存在してイオン伝導パスを形成する極めて複雑な構造である[2.29].図 2.23 に合剤電極の模式図を示す.



図 2.23 リチウムイオン電池合剤電極の模式図

リチウムイオン電池の充放電反応は、電解質から供給されるイオンと外部回路から供給される電子とのダブルインジェクション反応により進行する.反応が起こる合剤電極内では電子伝導、イオン伝導ともに多数の抵抗成分が存在しており、電子抵抗とイオン抵抗のバランスによって、電池性能が左右される.現状は合剤電極の作製条件が特性に大きく影響を与えることが経験的に理解されており、電極構造を試行錯誤的な実験により適正条件を見出し、その性能向上が図られている[2.30].しかし、活物質自体の電子抵抗やイオン抵抗は用いる材料の特性によって決まり、リチウムイオン電池としての高速充放電特性を決める主要因であると考えられる.そのため、優れた特性を有する蓄電デバイスを実現するには、本研究で用いるWO3 自体の特性を十分に引き出し、電子抵抗とイオン抵抗を低減することが求められる.

2.4 本章のまとめ

本章ではすでに実用化されている太陽電池や蓄電デバイスの電極材料や電極構造について述べ,①太陽電池としての BaSi2 優位性と研究現状やその課題,② WO3 の蓄電デバイスへの電極応用の利点とその課題について説明した.

BaSi₂太陽電池に関する研究はこれまで MBE 法による材料物性評価が主であ り、太陽電池材料としての基本特性が明らかになりつつある.しかしながら、 太陽電池として発電特性を確認した報告は無い.今後、ショットキー接合や pn 接合などを用いた、内蔵電位形成のための電極構造最適化や、それらの表面、 界面などの再結合抑制のための欠陥密度の低減を行うことで、高い発電効率を 示す太陽電池の実現が期待される.さらに、太陽電池の量産性を考慮した場合、 MBE 法では生産性の低さやプロセスコストの増大が懸念され、より低コストで 大面積化が可能なスパッタ法や蒸着法によるデバイスプロセスの確立が重要で ある.

WO₃ 電極の蓄電デバイスでは一般的なリチウムイオン電池と比較し, エネル ギー密度やパワー密度を向上できる可能性があるが, 充放電試験におけるさら なる耐久性向上が不可欠である. そのためには劣化メカニズムを明らかにし, 開発指針を得ることが必要である. さらに, 高速充放電特性の向上には酸素欠 損導入による電子伝導性の向上が効果的であることが明らかになっている. 実 用化に向けてはネッキング法ではない量産プロセスに適した粉末へ酸素欠損導 入する方法や Al 電極上への合剤塗布が必要である.

以上,太陽電池や蓄電デバイスにおいて,性能向上が期待される新規材料の 課題について説明した.次章からは,具体的な課題解決のアプローチについて 述べる.

参考文献

[2.1] 環境調和型社会のためのエネルギー科学 コロナ社, p14, 2016.

[2.2] シリサイド系半導体の科学と技術 裳華房, p18, 2014.

[2.3] M. Baba, K. Ito, W. Du, T. Sanai, K. Okamoto, K Toko, S. Shigenori, Y. Imai, A. Kimura, and T. Suemasu, Hard x-ray photoelectron spectroscopy study on valence band structure of semiconducting BaSi₂. Journal of applied physics, 114(12), p123702, 2013.

[2.4] K. Toh, T. Saito, and T. Suemasu, Optical absorption properties of BaSi₂ epitaxial films grown on a transparent silicon-on-insulator substrate using molecular beam epitaxy. Japanese Journal of Applied Physics, 50, p068001, 2011.

[2.5] M. Baba, K. Toh, K. Toko, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Jiptner, T. Sekiguchi, K.O. Hara, N. Usami, and T. Suemas, Investigation of grain boundaries in $BaSi_2$ epitaxial films on Si(111) substrates using transmission electron microscopy and electron-beam-induced current technique, Journal of Crystal Growth, 348, p75, 2012.

[2.6] W. Du, M. Suzuno, M. A. Khan, K. Toh, M. Baba, N. Nakamura, K. Toko, N.Usami, and T. Suemasu, Improved photoresponsivity of semiconducting BaSi2 epitaxial films grown on a tunnel junction for thin-film solar cells, Applied Physics Letters, 100, p152114, 2012.

[2.7] Y. Imai and A. Watanabe, Energetic and the electronic structural consideration of the 13th Group element (Ga and In) impurity doping to control the conductivity of BaSi₂. Intermetallics, 15.10, p1291, 2007.

[2.8] R. Takabe, et al. Measurement of valence-band offset at native oxide/BaSi₂ interfaces by hard x-ray photoelectron spectroscopy. Journal of Applied Physics, 119.2, p025306, 2016.

[2.9] JST プレスリリース

http://www.jst.go.jp/pr/announce/20121002/#YOUGO1

[2.10]電池ハンドブック オーム,社 p59, 2010.

[2.11] リチウムイオン電池 材料と応用 日刊工業新聞社, p65, 1996.

[2.12] NEDO 二次電池技術ロードマップ 2013.

[2.13] 電池ハンドブック オーム社, p375, 2010.

[2.14]触媒·光触媒の科学入門 講談社, p32, 2006.

[2.15] C. G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. Elsevier, 1995.

[2.16] C.M. Lampert and C.G. Granqvist, Large-area chromogenics: Materials and devices for transmittance control, in Proc. The International Society for Optical

Engineering, Sep. 1988.

[2.17] D. T. Gillaspie, R. C. Tenent, and A. C. Dillon, Metal-oxide films for electrochromic applications: present technology and future directions, Journal of Materials Chemistry, vol. 20, p9585, 2010.

[2.18] R. D. Rauh, Electrochromic windows: an overview, Electrochimica Acta, vol. 44, p3165, 1999.

[2.19] C. G. Granqvist, Electrochromic tungsten oxide films: review of progress 1993–1998, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 60, no. 3, p201, 2000.

[2.20] Díaz-Reyes, Joel, et al. Characterization of WO₃ Thin Films Grown on Silicon by HFMOD. Advances in Condensed Matter Physics 2013.

[2.21] A. Yu, N. Kumagai, Z. Liu, JY. Lee. Electrochemical lithium intercalation into WO_3 and lithium tungstates $Li_xWO_{3+x/2}$ of various structures. Journal of Solid State Electrochemistry, 2, p394, 1998.

[2.22] K. Huang, Q. Pan, F. Yang, S. Ni, X. Wei, D. He. Controllable synthesis of hexagonal WO₃ nanostructures and their application in lithium batteries. Journal of Physics D: Applied Physics, 41, p155417, 2008.

[2.23] Zhong Q, Dahn JR, Colbow K. Lithium intercalation into WO_3 and the phase diagram of Li_xWO_3 . Physical Review B, 46, p2554, 1992.

[2.24] M. Hibino, W. Han, T. Kudo, Electrochemical lithium intercalation into a hexagonal WO₃ framework and its structural change. Solid State Ionics, 135, p61, 2000.
[2.25] S. Salmaoui, F. Sediri, N. Gharbi, C. Perruchot, S. Aeiyach, IA. Rutkowska et al. Hexagonal nanorods of tungsten trioxide: Synthesis, structure, electrochemical

properties and activity as supporting material in electrocatalysis. Applied Surface Science, 257, p8223, 2011.

[2.26] W. Sahle, and N. Mats, Electrical conductivity and high resolution electron microscopy studies of WO_{3-x} crystals with $0 \le x \le 0.28$. Journal of Solid State Chemistry, 48. 2, p154, 1983.

[2.27] W. Li, A. Sasaki, H. Oozu, K. Aoki, K. Kakushima, Y. Kataoka, A. Nishiyama, N. Sugii, H. Wakabayashi, K. Tsutsui, K. Natori, and H. Iwai, Electron transport mechanism of tungsten trioxide powder thin film studied by investigating effect of annealing on resistivity. Microelectronics Reliability, 55. 2, p407, 2015.

[2.28] W. Li, A. Sasaki, H. Oozu, K. Aoki, K. Kakushima, Y. Kataoka, A. Nishiyama, N. Sugii, H. Wakabayashi, K. Tsutsui, K. Natori, and H. Iwai, Improvement of charge/discharge performance for lithium ion batteries with tungsten trioxide electrodes. Microelectronics Reliability, 55. 2, p402, 2015.

[2.29] 産総研 HP:

http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2016/pr20160523/pr20160523.html [2.30] GS Yuasa Technical Report 2006.7月 第3巻 第1号「構造からみたリチ ウム電池電極材料」

第3章

BaSi₂を用いた太陽電池のための電極構造と 発電特性

- 3.1 はじめに
- 3.2 本研究で目指す BaSi₂太陽電池のデバイス構造
- **3.3** スパッタ法による BaSi₂結晶化の予備実験
- 3.4 ショットキー型 BaSi2 太陽電池の作製と発電特性
 - 3.4.1 スパッタ薄膜の物性評価と酸化防止プロセス
 - 3.4.2 ショットキー接合用電極材料の選択と

MIS 型電極による発電特性

3.5 BaSi₂太陽電池の高効率化への展望 3.6 本章のまとめ

参考文献

3.1 はじめに

第2章でも述べたように、MBE 法で成膜した BaSi₂は高い光吸収係数や少数 キャリア拡散長が大きいことなどから太陽電池の材料として有望であり、その 実現に向けて研究が進んでいる[3.1-3.4]. これまでの BaSi₂に関する研究はエピ タキシャル成長を用いた結晶成長や材料物性の解明が主であった[3.5-3.16]. し かし、一方で MBE 法では生産性の低さによるプロセスコストの増大が懸念され ている. このため、より低コストで大面積化が可能なスパッタ法による成膜技 術の開発が重要である[3.17-3.19]. 本章では、まず、スパッタ法による BaSi₂薄 膜の形成方法と作製した薄膜の評価から BaSi₂が結晶化できるかを調べた. 次に、 この結果に基づきショットキー型太陽電池の作製と特性評価を行った結果につ いて述べる.

3.2 本研究で目指す BaSi2 太陽電池のデバイス構造

太陽電池の基本構造は第1章でも説明した通り pn あるいは pin 型である.pn 接合は半導体の p型,n型を接合し,pn 接合界面にキャリアが存在しない領域(空 乏層)を形成することで,内蔵電位差が生じ,キャリアが分離する.このように 太陽電池では内蔵電位差が重要である.構造としては,pn型以外にもショット キー接合でも金属と半導体の接合でショットキー障壁ができ,バンドが曲がり 空乏層を形成できる.図 3.1 にそれぞれの模式図とバンド図を示す.pin型は pn の BaSi₂の間に真性半導体の BaSi₂を入れ,そこに空乏層を形成する.



図 3.1 BaSi2太陽電池の pn 型とショットキー型の構造とバンド模式図

pn型は開放電圧(V_{oc})が取りやすく,生成したキャリアは内蔵電位端まで移動で きれば発電に寄与するため,拡散長が重要なパラメータとなる. BaSi₂はドー ピング技術で p型, n型の制御も可能であるが, pn 接合界面の形成には多くの 課題がある. さらに,光吸収係数の高い材料では光照射側の p層(もしくは n 層)の光吸収率が高いため,光エネルギーのロスが発生する可能性がある. 一 方,ショットキー型は p型もしくは n型 BaSi₂層のみの形成で良く,金属電極と 半導体層の仕事関数を考慮すれば内蔵電位が形成できる. 金属電極には透明導 電膜を用いることで入射光のロスも低減できる. フェルミレベルピニングの懸 念や,透明導電膜による BaSi₂層の酸化などの問題があるが,構造的には簡単で 量産性に優れている.以上の理由から BaSi₂の太陽電池としての基本特性を評価 するにはショットキー型が適していおり,本研究ではショットキー型での太陽 電池作製を目的とし,発電特性を調べた.

3.3 スパッタ法による BaSi2 結晶化の予備実験

本節では BaSi₂のスパッタ法による成膜方法と作製した BaSi₂薄膜の結晶化について予備実験を行った結果について述べる.

BaSi₂の成膜は RF マグネトロンスパッタ法で行った. 基板には 20×20mm²の 石英基板を用い,ターゲットには BaSi₂ターゲット(高純度化学製)を用いた. 図 3.2 に RF マグネトロンスパッタ法の模式図を示す.また,表 3.1 にはターゲ ットの純度と金属不純物量を示す.



図 3.2 BaSi2の RF マグネトロンスパッタ法の模式図

BaSi ₂ (純度)	99
Sr	0.2
Al	0.02
Ca	0.02
Fe	0.005
Mn	0.003

表 3.1 BaSi2 ターゲットの純度と金属不純物量(%)

石英基板を洗浄後, RF スパッタ装置にて BaSi₂の膜形成を行った. ベース圧力 7.0×10⁻⁴Pa, RFパワー100W, 成膜温度 300℃,成膜圧力 0.2Pa の条件下で BaSi₂ の膜厚を 150nm に調整した. 次に N₂雰囲気下で 350℃, 400℃, 450℃, 500℃ とアニール温度を変化させて結晶性を X 線回折(XRD)で評価した. 図 3.3 に θ-20 XRD パターンの測定結果を示す. 成膜後のサンプルには回折パターンが確認 されなかったが,400℃以上のアニールで斜方晶 BaSi₂の回折ピークが観測され, BaSi₂の結晶化が進行していることが分かった.500℃アニールサンプルの結果 から結晶子サイズを算出すると約 20nm であり,この値は MBE 法で報告されて いる粒径より小さいが,他のスパッタ法での報告例とほぼ同程度であった[3.19]. 以上から,アモルファス石英基板上でのスパッタ成膜による BaSi₂の結晶化が確 認できた.



図 3.3 スパッタ成膜 BaSi₂の θ-2θ XRD パターン

3.4 ショットキー型 BaSi2 太陽電池の作製と発電特性

本節ではスパッタ法によって形成した BaSi₂ 薄膜の物性評価と酸化防止プロ セスについて述べる.次に,得られた結果から,ショットキー型太陽電池の電 極選定や MIS 構造電極を検討し,発電特性評価を行った結果について述べる.

3.4.1 スパッタ薄膜の物性評価と酸化防止プロセス

スパッタ法で成膜した BaSi₂ 薄膜のエネルギーバンド構造を明らかにするために、バンドギャップの測定は UV-vis 測定を行い、エネルギー準位は大気中光電子分光法と紫外光電子分光法(UPS)により行った.キャリア密度、移動度の評価にはホール効果測定(van der pauw 法)を用いた.太陽電池特性の評価はソーラーシミュレータを用い、光照射強度 100mW/cm²(AM1.5)で行った.

スパッタ法で作製した BaSi₂薄膜(500℃アニール)の UV-vis 測定を行い,光学 バンドギャップ(Eg)を求めた. 図 3.4 に光子エネルギー(hv)に対する(αdhv)^{1/2}プロ ットを示す. この結果から, BaSi₂薄膜のバンドギャップは約 1.2eV であり,こ の値はこれまでに報告されている値と同等である.



図 3.4 光子エネルギー(hv)に対する(adhv)1^{/2}プロット

以上のように、スパッタ法で成膜した BaSi₂は、N₂雰囲気中 500℃熱処理によって BaSi₂の結晶層を形成することができ、その光学バンドギャップとして 1.2eV が得られた.

次に、この条件で作製した BaSi₂ サンプルにてエネルギーバンド構造の評価を 行った結果を述べる.イオン化ポテンシャルの測定は大気中光電子分光(理研 計器,AC-2) 法で測定した. 図 3.5 に測定結果を示す. 図から, イオン化ポテン シャルは 4.56eV と見積もられる.



図 3.5 大気中光電子分光の測定結果

図 3.6 には UPS 測定結果を示す.この結果から,作製した BaSi₂ 薄膜のフェルミ 準位は価電子帯上端から 0.08eV 高く,伝導タイプは p 型であると予測された.



図 3.6 UPS 測定結果

次に作製した BaSi₂ 薄膜の断面 TEM-EDX 分析を行った. 図 3.7 に断面 TEM 像 と BaSi₂ 層中央部の EDX 測定によって求めた Ba, Si, O の組成比を示す.



図 3.7 BaSi2の断面 TEM 像と EDX 組成分析の結果

この結果から作製した $BaSi_2$ には酸素が 24.2%程度含まれていることがわかった. $BaSi_2$ は酸素と反応し, $BaO_x や SiO_x などを形成する. これら酸化物は <math>BaSi_2$ 層の キャリア密度や移動度に影響を与え,太陽電池として特性を低下させると考え られる.そこで, $BaSi_2$ 成膜後に大気開放せずに酸化防止膜として Si_3N_4 のスパ ッタ成膜を連続的に行った. 図 3.8 に Si_3N_4 膜を連続成膜した $BaSi_2$ 膜の断面 TEM 像と EDX 測定結果を示す.



図 3.8 Si₃N4 酸化防止層を形成した BaSi₂の断面 TEM 像と EDX 組成分析の結果

この結果から、Si₃N₄を BaSi₂成膜後に連続的に成膜することで BaSi₂層中の酸素 を低減できることがわかった.しかしながら、未だ酸素が 4.9%程度含まれてい る.この酸素の結合状態を明らかにするため、Ar エッチングにて XPS 測定を行 った.図 3.9 に XPS 測定で求めた(a) O(1*s*)、(b) Ba($3d_{5/2}$)、(c)Si(2*p*)のピークを示 す.図 3.9(a)の O (1*s*)のピークでは Ba-O の結合に由来するピークが観測された. 図(b)および(c)の Ba($3d_{5/2}$)、Si(2*p*)の結果では金属結合に由来するピークがそれぞ れ観測され、Ba-Ba、Ba-Si、Si-Si の結合状態で存在していると考えられる.



図 3.9 XPS 測定結果 (a) O(1s), (b) Ba(3d_{5/2}), (c)Si(2p)

以上のように、BaSi₂は酸素と反応性が高く、スパッタ法による BaSi₂形成後に酸化防止膜を連続形成することで酸化を抑制できていることがわかった.

次にスパッタ法で形成した BaSi₂層の伝導タイプとキャリア密度,移動度を明 らかにするために,ホール効果測定を実施した.ホール効果測定用のデバイス の構造模式図(断面図と上面図)および作製フローを図 3.10 に示す.



図 3.10 ホール効果測定用デバイスの模式図(断面図と上面図)と作製フロー

基板には n-Si/SiO₂を用い, BaSi₂層への酸素拡散防止に Si₃N₄をあらかじめ成膜 した. その上に, オーミック電極となる 2mm \Box の W 電極を 4 箇所形成した. BaSi₂ と Si₃N₄ は W 電極と四隅で接触するようにメタルマスクを配置し,連続的に成 膜した. 成膜後, BaSi₂の結晶性を向上させるために, N₂雰囲気で 500°C,30 分ア ニールを行った. ホール効果測定には van der Pauw 法を用いた. この方法で得 られた結果の比較のため MBE 法で成膜した BaSi₂の報告値を表 3.2 に示す. 表 から, スパッタ膜では伝導タイプは n 型を示し,キャリア密度は 10²¹/cm³,移動 度は 0.06cm²/Vs であった. MBE 膜と比べ,キャリア密度が高く,移動度が低く なっていることがわかった.

	スパッタ膜	MBE 膜
伝導タイプ	n	n
キャリア密度 (/cm ³)	$\sim 10^{21}$	$\sim 10^{16}$
移動度 (cm²/Vs)	$\sim \! 0.06$	\sim 700
シート抵抗 (Ω/sq)	~ 900	-

表 3.2 ホール効果測定結果
図 3.6 の UPS 測定結果から,酸素量を多く含む BaSi₂ 薄膜のフェルミ準位は価 電子帯上端から 0.08eV 高く,伝導タイプは p 型であると予測された.しかし, Si₃N₄ の酸化防止膜を形成した BaSi₂ 膜は n 型伝導を示す結果となった.BaSi₂は 酸化防止膜の形成有無で伝導タイプが変化する可能性が示唆された.BaSi₂や他 のシリサイド半導体材料は,成膜条件や,組成比,不純物量によって p 型や n 型に変化することが報告されている[3.6,3.9,3.14,3.20-3.30].Yoneyama らは BaSi₂ のスパッタ膜は n 型であり,キャリア密度が 5×10¹⁹/cm³ であるとの報告をして いる[3.19].一方,MBE 法で成膜した BaSi₂のキャリア密度は 10¹⁶/cm³ であり, 移動度は 700cm²/Vs と報告されている[3.31].スパッタ法では BaSi₂のターゲッ トに含まれる不純物によって,成膜後の伝導タイプ,キャリア密度,移動度に 影響を与えていることが考えられる.そこで,成膜後の BaSi₂ 膜における不純物 を誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)にて明らかにした.結果を図 3.11 に示す.



図 3.11 BaSi2 膜における不純物分析結果

スパッタ法による BaSi₂ 膜には Sr, Al, Ca などの不純物が多く存在し, 多いも ので 10¹⁵/cm² 程度であった. 不純物はスパッタに用いた BaSi₂ ターゲットにも含 まれている元素であり,高キャリア密度や低移動度の原因である可能性が高い. この不純物の低減には高純度の原料を用いたターゲットにまで遡った開発が必 要である.

3.4.2 ショットキー接合用電極材料の選択と MIS 型電極による発電特性

以上,スパッタ法で成膜した BaSi₂の結晶性,キャリア密度,移動度の評価結 果について説明した.スパッタ法で成膜した BaSi₂は n 型伝導を示すことから, ショットキー接合を形成するためには,n-BaSi₂の電子親和力 3.2eV より大きい 仕事関数を有する電極材料が必要である.さらに,スパッタ法では酸化を防止 するため,BaSi₂成膜後に連続的に Si₃N₄薄膜をスパッタ成膜する必要がある. そこで,本研究で作製を試みたデバイス構造と予測されるエネルギー準位図を 図 3.12 に,下部電極として選定した電極の種類と予測される内蔵電位を表 3.3 に示す.下部電極材料の選択指針として,①3.2eV 以上の仕事関数を有すること, ②BaSi₂層に酸素を供給しないこと,③500℃の熱処理で BaSi₂層に拡散しないこ と,④熱処理でヒロック(突起物)を形成しないことなどを考慮した.そこで, 材料として,Al-Nd(1%),Pt,TiN,Mo電極の4種類を選定した.



図 3.12 デバイス構造と予測されるエネルギー準位図

	仕 車問粉(31)	$arPhi_{ m bi}$ 内蔵電位
	让争送致(ℓⅤ)	予測(eV)
Al-Nd	4.2	1.0
Pt	5.3	2.1
TiN	4.7	1.5
Мо	4.6	1.4

表 3.3 下部電極の種類と予測される内蔵電位

これらを下部電極とし、Si₃N₄薄膜との MIS 構造電極としたショットキー型デバイスの作製フローとデバイス構造を図 3.13 に示す.



図 3.13 ショットキー型デバイスの作製フローとデバイス構造

Si 基板に熱酸化により SiO₂ を形成し, 基板洗浄後, 下部電極を 50nm 成膜した. 次に BaSi₂ をスパッタにより 200nm 成膜し, その後大気開放せずに酸化防止膜 として Si₃N₄ を 3nm 連続スパッタで形成した. さらに, その後大気開放し, N₂ 雰囲気で 500℃ 30 分アニール処理を行い BaSi₂ 多結晶膜を形成し, 最後に透明 導電膜として AZO(Al ドープ ZnO)を 470nm 成膜した. AZO は ITO(Sn ドープ InO₂) や ATO(Sb ドープ SnO₂)と比べ, BaSi₂ 膜中への酸素供給が少ない材料である. 図 3.14 に作製したデバイスの IV 特性(暗電流と明電流)の結果を示す.明電流は ソーラーシミュレータにて AM1.5 の光照射下で測定した.



図 3.14 (a)Mo, (b)Pt, (c)TiN の各種下部電極における IV 特性

暗電流の測定結果からすべての電極でショットキー特性が確認できた.しかし ながら,光照射時に明電流を確認できたのは下部電極として図 3.14(c)の TiN 電 極のみであった.図 3.14(a)の Mo 電極では電極中の残留酸素による BaSi₂層の酸 化により発電が確認できなかったと思われる.図 3.14(b)の Pt 電極では Pt 原子の BaSi₂中への拡散によって,PtSi が形成した可能性が考えられる.一方,TiN 電 極では明電流として数 µA/cm² が確認できたが,電流値が小さく,BaSi₂に存在 する残留酸素(5%程度)の影響が考えられる.以上のように,電極材料とBaやSi との反応性(下部電極中の酸素を引き抜く反応),ショットキー界面のフェルミレ ベルピニングや欠陥準位の形成などが太陽電池特性に大きな影響を与えると考 えられる.これらの原因は今後詳細を明らかにしていく予定である. 図 3.15 には下部電極として Al-Nd 電極を用いて作製した太陽電池の IV 特性を示す.実験結果では下部電極として Al-Nd 電極を用いたショットキー型デバイスにおいて, J_{sc} =1.01mA/cm², V_{oc} =0.43V, FF=0.23 が得られ, 効率にすると 0.1% であった. 効率は低いものの, BaSi₂ を用いた太陽電池として我々の知る限り, 初めて動作することを確認できた. Al-Nd 電極で発電特性が得られた理由は, Nd による酸素のゲッター効果の可能性がある.



図 3.15 Al-Nd 電極を用いた BaSi2 太陽電池の IV 特性

発電特性の結果から作製した太陽電池ではn-BaSi₂とAl-Nd電極の接合部にショットキー障壁が生成し、空乏層が形成されると予測される.空乏層幅は以下の式から算出できる.

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s \varepsilon_0 \phi_{bi}}{q N_D}} \quad \cdot \quad \cdot \quad (3.1)$$

$$\phi_{\rm bi} = \phi_{\rm m} - \phi_s \quad \cdot \quad \cdot \quad (3.2)$$

ここで q は電気素量, N_D はドナー濃度, ε_s は比誘電率(11.17)[3.32], ε_0 は真空の誘電率, φ_m は金属電極の仕事関数, φ_s は半導体層の仕事関数である.この式

より N_D をホール効果測定から求めた値(10^{21} /cm³)を入れ, 計算すると約 1.1nm となる. この結果から予測されるエネルギー準位図を図 3.16 に示す. MIS 構造においては Si_3N_4 膜が 3nm 存在するため、キャリアはトンネル効果によって AZO 電極に移動可能であると考えられ、バンドベンディングも緩和されていることが考えられる.



図 3.16 作製したショットキー型デバイスのエネルギー準位図

ショットキー型太陽電池では空乏層に光が照射することによってキャリアが発生し、電界によってキャリアが分離する.太陽電池の特性向上には空乏層を広げることや膜内に含まれる粒界、不純物や酸化による点欠陥での再結合を抑制しキャリアのライフタイムを増大することが効果的である.図 3.17 には BaSi2 におけるキャリア密度と空乏層幅の関係を式(3.1)から算出した結果を示す.この結果から空乏層幅を増大するにはキャリア密度の低減が効果的であり、光吸収層として十分な膜厚(200nm以上)を形成するにはキャリア密度として10¹⁶/cm³程度が必要と予測される.



図 3.17 BaSi2 におけるキャリア密度と空乏層幅の関係

BaSi2の真性キャリア密度(ni)は以下の式で求められる.

$$n_i(\text{BaSi}_2) = \left[N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right)\right]^{1/2} \cdot \cdot \cdot (3.3)$$

ここで、 N_c 、 N_v はそれぞれ BaSi₂における伝導帯の有効状態密度、価電子帯の有効状態密度であり、 E_g はバンドギャップ、 k_B はボルツマン定数、Tは温度である. N_c 、 N_v については以下の式で求められる.

$$N_{C} = 2 \times \left(\frac{2\pi m_{e}^{*} k_{B}T}{h^{2}}\right)^{3/2} \times 4 \qquad \cdots \qquad (3.4)$$
$$N_{V} = 2 \times \left(\frac{2\pi m_{h}^{*} k_{B}T}{h^{2}}\right)^{3/2} \times 2 \qquad \cdots \qquad (3.5)$$

ここで、 $m_e^* \ge m_h^*$ はそれぞれ電子とホールの状態密度有効質量、hはプランク定数である. BaSi₂においては m_e^* は 0.41、 m_h^* は 0.53 である[3.33].

これらの式から N_c =6.6×10¹⁸/cm³, N_v =9.7×10¹⁸/cm³となり, n_i =2.7×10⁸/cm³と求められる. 図 3.18 には BaSi₂ における真性キャリア密度(n_i)の温度依存性を示す.



図 3.18 BaSi₂における真性キャリア密度(n_i)の温度依存性

低温側で真性キャリア密度は低下し,空乏層幅も増大すると考えられる.そこで,今回作製したショットキー型太陽電池を低温にて IV 特性を評価した.J_{sc}, V_{oc}, 効率の評価結果を図 3.19 に示す.



図 3.19 低温における発電特性の評価結果

低温では J_{sc}や V_∞が増大し,効率が向上することを確認した.90K での測定で は効率として 0.68%が得られた.詳細なメカニズムは明らかになっていないが, 特に Jsc の増大が大きいことから空乏層の拡大が支配的と思われる.さらに 90K 以下では変化が少ないことから, MIS 電極における表面再結合の影響も考えら れる.この現象は将来の高効率化へのヒントがあると考えられ,今後,詳細な 検討が必要である.

3.5 BaSi2 太陽電池の高効率化への展望

以上, BaSi₂を用いたショットキー型太陽電池での発電特性について述べた. 本結果は BaSi₂を光吸収層として用いた太陽電池にて初めて発電効率を確認し たものである.しかしながら,その効率は 0.1%であり,さらなる効率向上が不 可欠である.本研究結果からスパッタ法による BaSi₂薄膜ではターゲットに含ま れる不純物が成膜後も存在し,キャリア密度や移動度に影響を与えることがわ かった.さらに,酸化を抑制するため,Si₃N₄薄膜の形成が効果的であるが,未 だ酸素量として 5%程度含有することが明らかになった.以上から,高効率化へ の展望として,不純物や酸素量の低減が可能な真空共蒸着やMBE法による BaSi₂ 膜による特性検証が求められる.

一方, MBE 法で成膜した $BaSi_2$ においてはキャリア密度 $10^{16}/cm^3$ であり,移 動度は 700cm²/Vs と報告されており、ショットキー型として高効率が期待され る. そこで, MBE 法で成膜した BaSi2 膜に対してショットキー電極を成膜し, 発電特性の検証を行った. MBE 法では基板として Si(111)をテンプレートとして 成膜した. 基板上に BaSiっは a 軸配向する. ショットキー接合を形成するには MBE 成膜後に一度大気開放し, 改めて金属電極を成膜する必要がある. しかし, 一度大気開放することで BaSi2 表面に自然酸化膜が生成し,24 時間後には約 8nm 程度となることが報告されている[3.35]. 厚い自然酸化膜が存在するとショット キー接合が形成されず、ホールの移動も阻害されると考えられる. そこで、自 然酸化膜を逆スパッタにてエッチングし、金属電極(Au 薄膜: $\Phi=4.7eV$ 、透過率 で約 60~70%)を連続的に形成するショットキー型デバイスの作製を試みた. 図 3.20 に作製フローとデバイスの模式図を示す. 比較のため、 逆スパッタなしで Au 電極を形成したデバイスも作製した. 逆スパッタは RF マグネトロンスパッ タにより, Ar 0.1Pa, 150W の条件で行い, スパッタレートから自然酸化膜の厚 みを試算した.作製したデバイスには透明導電膜として ITO を,裏面電極とし て Al をスパッタで形成した.



図 3.20 MBE 法 BaSi₂膜の逆スパッタによるショットキー電極の形成によるデバ イス作製フローとデバイス構造模式図

図 3.21 に作製したデバイスの IV 特性および量子効率評価結果を示す.



図 3.21 (a) 逆スパッタなし, (b) 逆スパッタありで作製したデバイスの断面構造模式図と IV 特性,量子効率(分光感度測定)の結果

図 3.21(a)から逆スパッタなしでは IV 特性としてショットキー特性が得られず, 量子効率も確認できなかった.一方,図 3.21(b)の逆スパッタにて自然酸化膜を 除去したデバイスではショットキー特性を確認できた.しかし,光照射時に明 電流を確認できず,太陽電池としての動作は確認できなかった.量子効率測定 結果ではバイアス印加時に量子効率が向上していることから,ショットキー障 壁は形成できているが,内蔵電位が小さいことが予測される.MBE 法で形成し た BaSi₂を用いたショットキー型太陽電池デバイスではオーミック電極やショ ットキー電極を形成する必要がある.しかし,自然酸化膜が存在することで電 流の取出し効率を低下することや,バンドベンディングが発生することが考え られる.BaSi₂太陽電池では内蔵電位の形成には酸化を抑制した真空装置内での pn 接合やショットキー接合形成が重要であるとの知見が得られた.

Tsukahara らは n-Si/p-BaSi₂のヘテロ pn 型太陽電池に関する発電特性を報告している[3.35]. n-Si(111)基板上に MBE 法でキャリア密度 2.2×10¹⁸/cm³の p-BaSi₂(B ドープ)を形成し,酸化防止膜として a-Si を 3nm 形成したデバイスにて効率 9% が得られている(図 3.22). この時, a-Si 無しでは効率が 0.2%であり,自然酸化膜

の形成を防止することが有効であることを確認している.これは. ヘテロ pn 型 構造であるが, BaSi₂を用いた太陽電池としては最高の効率であり, 今後の効率 向上が期待される.



図 3.22 n-Si/p-BaSi₂のヘテロ pn 型太陽電池の発電特性[3.35] (参考文献 3.35 に筆者が追記)

3.6 本章のまとめ

本章では太陽電池の新規材料として期待される BaSi₂ 太陽電池のショットキー型デバイスによる発電特性について述べた. BaSi₂多結晶のターゲットを用いた RF マグネトロンスパッタ法にて成膜し, N₂ 雰囲気でアニールすることで結晶化を確認した.また, BaSi₂スパッタ薄膜は酸素との反応性が高いが,酸化防止膜として Si₃N₄薄膜の連続成膜によって膜中の酸素量を 5%程度まで低減できることがわかった.作製した BaSi₂薄膜はホール効果測定によって n 型を示し,キャリア密度は 10^{21} /cm³,移動度は 0.06cm²/Vs であった.この結果をもとに,Al-Nd 電極とのショットキー接合と AZO/Si₃N₄/BaSi₂の MIS 型電極を有する太陽電池デバイスを作製し,発電特性を評価したところ,室温で 0.1%であるが,初めて発電特性を確認できた.さらに,低温特性の解析から高効率化にはキャリア密度の低減とライフタイム増大,および MIS コンタクトの表面再結合速度の低下が重要であることがわかった.今後,高効率化に向け,さらなる研究を進める.

参考文献

[3.1] K. Toh, T. Saito, and T. Suemasu, Optical absorption properties of $BaSi_2$ epitaxial films grown on a transparent silicon-on-insulator substrate using molecular beam epitaxy. Japanese Journal of Applied Physics 50, p068001, 2011.

[3.2] M. Baba, K. Toh, K. Toko, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Jiptner, T. Sekiguchi, K.O. Hara, N. Usami, and T. Suemas, Investigation of grain boundaries in BaSi₂ epitaxial films on Si(111) substrates using transmission electron microscopy and electron-beam-induced current technique. Journal of Crystal Growth 348, p75, 2012.

[3.3] W. Du, M. Suzuno, M. A. Khan, K. Toh, M. Baba, N. Nakamura, K. Toko, N.Usami, and T. Suemasu, Improved photoresponsivity of semiconducting BaSi₂ epitaxial films grown on a tunnel junction for thin-film solar cells. Applied Physics Letters 100, p152114, 2012.

[3.4] シリサイド系半導体の科学と技術 裳華房, 2014.

[3.5] M. Baba, K. Nakamura, W. Du, M. A. Khan, S. Koike, K. Toko, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, Molecular Beam Epitaxy of $BaSi_2$ Films with Grain Size over 4 μ m on Si(111). Jpn. J. Appl. Phys. 51, p098003, 2012.

[3.6] M. Ajmal Khan, T. Saito, K. Nakamura, M. Baba, W. Du, K. Toh, K. Toko, and T. Suemasu, Electrical characterization and conduction mechanism of impurity-doped BaSi₂ films grown on Si(111) by molecular beam epitaxy. Thin Solid Films 522, p95, 2012.

[3.7] T. Suemasu, K. Morita, M. Kobayashi, M. Saida, and M. Sasaki, Band diagrams of BaSi₂/Si structure by kelvin probe and current–voltage characteristics. Jpn. J. Appl. Phys. 45, pL519, 2006.

[3.8] K. Morita, Y. Inomata, and T. Suemasu, Optical and electrical properties of semiconducting $BaSi_2$ thin films on Si substrates grown by molecular beam epitaxy. Thin Solid Films 508, p363, 2006.

[3.9] M. Kobayashi, Y. Matsumoto, Y. Ichikawa, D. Tsukada, and T. Suemasu, Control of electron and hole concentrations in semiconducting silicide BaSi₂ with impurities grown by molecular beam epitaxyAppl. Phys. Express 1, p051403, 2008.

[3.10] D. Tsukada, Y. Matsumoto, R. Sasaki, M. Takeishi, T. Saito, N. Usami, and T. Suemasu, Photoresponse properties of polycrystalline $BaSi_2$ films grown on SiO_2 substrates using (111)-oriented Si layers by an aluminum-induced crystallization method. Appl. Phys. Express 2, p051601, 2009.

[3.11] Y. Matsumoto, D. Tsukada, R. Sasaki, M. Takeishi, and T. Suemasu,

Photoresponse properties of semiconducting BaSi₂ epitaxial films grown on Si (111) substrates by molecular beam epitaxy. Appl. Phys. Express 2, p021101, 2009.

[3.12] T. Saito, Y. Matsumoto, M. Suzuno, M. Takeishi, R. Sasaki, T. Suemasu, and N. Usami, Fabrication of n^+ -BaSi₂/ p^+ -Si tunnel junction on Si (111) surface by molecular beam epitaxy for photovoltaic applications. Appl. Phys. Express 3, p021301, 2010.

[3.13] K. O. Hara, N. Usami, K. Toh, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, Investigation of the recombination mechanism of excess carriers in undoped BaSi₂ films on silicon. J. Appl. Phys. 112, p083108, 2012.

[3.14] M. Ajmal Khan, K. O. Hara, W. Du, M. Baba, K. Nakamura, M. Suzuno, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, In-situ heavily p-type doping of over 10^{20} cm⁻³ in semiconducting BaSi₂ thin films for solar cells applications. Appl. Phys. Lett. 102, p112107, 2013.

[3.15] Y. Inomata, T. Nakamura, T. Suemasu, and F. Hasegawa, Epitaxial growth of semiconducting BaSi₂ films on Si (111) substrates by molecular beam epitaxyJpn. J. Appl. Phys. 43, pL478, 2004.

[3.16] M. Baba, S. Sadahiro, K. Watanabe, W. Du, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, T. Sekiguchi, and T. Suemasu, Evaluation of potential variations around grain boundaries in BaSi₂ epitaxial films by Kelvin probe force microscopy. Appl. Phys. Lett. 103, p142113, 2013.

[3.17] Z. Yang, Z. Hao, and Q. Xiea, Effects of annealing temperature on the structure and surface feature of BaSi₂ films grown on Si (111) substrates. Phys. Procedia 11, p118, 2011.

[3.18] N. A. A. Latiff, T. Yoneyama, T. Shibutami, K. Matsumaru, K. Toko, and T. Suemasu, Fabrication and characterization of polycrystalline BaSi₂ by RF sputtering. Phys. Status Solidi C 10, 12, p1759, 2013.

[3.19] T. Yoneyama, A. Okada, M. Suzuno, T. Shibutami, K. Matsumaru, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Toko, and T. Suemasu, Formation of polycrystalline BaSi₂ films by radio-frequency magnetron sputtering for thin-film solar cell applications. Thin Solid Films 534, p116, 2013.

[3.20] M. Takeishi, Y. Matsumoto, R. Sasaki, T. Saito, and T. Suemasu, Growth of Al-doped p-type $BaSi_2$ films by molecular beam epitaxy and the effect of high-temperature annealing on their electrical properties. Phys. Procedia 11, p27, 2011.

[3.21] M. Ajmal Khan, M. Takeishi, Y. Matsumoto, T. Saito, and T. Suemasu, Al-and Cu-doped $BaSi_2$ films on Si (111) substrate by molecular beam epitaxy and evaluation of depth profiles of Al and Cu atoms. Phys. Proceedia 11, p11, 2011.

[3.22] K. Takakura, T. Suemasu, Y. Ikura, and F. Hasegawa, Control of the Conduction

Type of Nondoped High Mobility β -FeSi₂ Films Grown from Si/Fe Multilayers by Change of Si/Fe Ratios. Jpn. J. Appl. Phys. 39, p789, 2000.

[3.23] N. Seki, K. Takakura, T. Suemasu, and F. Hasegawa, Conduction type and defect levels of β -FeSi₂ films grown by MBE with different Si/Fe ratios Mater. Sci. Semicond. Process. 6, p307, 2003.

[3.24] Y. Terai, K. Yoneda, K. Noda, N. Miura, and Y. Fujiwara, Effect of residual impurities on transport properties of β -FeSi₂ epitaxial films grown by molecular beam epitaxy. J. Appl. Phys. 112, p013702, 2012.

[3.25] Y. Murakami, Y. Tsukahara, A. Kenjo, T. Sadoh, Y. Maeda, and M. Miyao, Impurity conduction in ion beam synthesized β -FeSi₂/Si. Thin Solid Films 461, p198, 2004.

[3.26] K. Gotoh, H. Suzuki, H. Udono, I. Kikuma, F. Esaka, M. Uchikoshi, and M. Isshiki, Single crystalline β -FeSi₂ grown using high-purity FeSi₂ source. Thin Solid Films 515, p8263, 2007.

[3.27] Y. Imai, M. Mukaida, and T. Tsunoda, Calculation of electronic energy and density of state of iron-disilicides using a total-energy pseudopotential method, CASTEP. Thin Solid Films 381, p176, 2001.

[3.28] T. Miki, Y. Matsui, K. Matsubara, and K. Kishimoto, Electron paramagnetic resonance of defects in β -iron disilicide ceramics. J. Appl. Phys. 75, p1693, 1994.

[3.29] U. Birkholz and J. Schelm, Mechanism of Electrical Conduction in β -FeSi₂. Phys. Status Solidi B 27, p413, 1968.

[3.30] R. G. Morris, R. D. Redin, and G. C. Danielson, Semiconducting properties of Mg₂Si single crystals. Phys. Rev. 109, p1909, 1958.

[3.31] W. Du, M. Baba, K. Toko, O. Hara, K. Watanabe, T. Sekiguchi, N. Usami, and T. Suemasu, Analysis of the electrical properties of Cr/n-BaSi₂ Schottky junction and n-BaSi₂/p-Si heterojunction diodes for solar cell applications. Journal of Applied Physics, 115, p223701, 2014.

[3.32] FJ. Zhao, Q. Xie, Q. Chen, and CH. Yang, First-principles calculations on the electronic structure and optical properties of BaSi₂. Sci. China, Ser. G 52, p580, 2009.

[3.33] Migas, D. B., V. L. Shaposhnikov, and V. E. Borisenko. Isostructural BaSi₂, BaGe₂ and SrGe₂: electronic and optical properties. physica status solidi (b) 244.7, p2611, 2007.

[3.34] R. Takabe, H. Takeuchi, W. Du, K. Ito, K. Toko, S. Ueda, A. Kimura, and T. Suemasu, Evaluation of band offset at amorphous-Si/BaSi₂ interfaces by hard x-ray photoelectron spectroscopy. Journal of Applied Physics, 119, p165304, 2016.

[3.35] D. Tsukahara, S. Yachi, H. Takeuchi, R. Takabe, W. Du, M. Baba, Y. Li, K. Toko,

N. Usami, and T. Suemasu, p-BaSi₂/n-Si heterojunction solar cells with conversion efficiency reaching 9.0%. Applied Physics Letters, 108, p152101, 2016.

第4章 六方晶 WO3 電極を用いたリチウム イオン電池の劣化メカニズムの解明

4.1 はじめに

4.2 六方晶 WO3 電極を用いたリチウムイオン電池の 作製方法

4.2.1 六方晶 WO₃ 粉末の合成方法

4.2.2 リチウムイオン電池の作製方法

4.2.3 充放電特性の予備実験と評価・分析手法

4.3 六方晶 WO3 電極リチウムイオン電池の充放電サ イクルによる電極の変化

4.3.1 初回充放電における結晶構造の変化

4.3.2 充放電サイクル試験における結晶構造・表面状態・電 解液組成の変化

4.4 六方晶 WO3 電極リチウムイオン電池の耐久性向上の指針

4.5 本章のまとめ

参考文献

4.1 はじめに

第2章でも説明したように、WO₃の結晶構造はWO₆八面体が頂点を共有し、 単斜晶、三斜晶、立方晶、六方晶など、さまざまな結晶構造をとる。中でも六 方晶WO₃(h-WO₃)はc軸方向に沿った大きな六角形のトンネル構造を有すること が知られている[4.1,4.2]. この六角形トンネル構造にはリチウムイオンなどの1 価のカチオンをインターカレートすることが可能であることから、リチウムイ オ電池の電極材料やエレクトロクロミック材料として研究が進められている [4.3-4.9]. さらに、単斜晶構造のLiイオンの拡散係数が10⁻¹¹cm²/s に対し、h-WO₃ では10⁻⁹cm²/s と2桁大きいため、高速な充放電も期待できる.

しかしながら、リチウムイオン電池の電極材料として使用するためには長期 信頼性が要求される.h-WO₃の結晶構造は準安定相であるため、充放電サイク ルによる容量低下や高速充放電特性の劣化が懸念される.以上のように h-WO₃ は魅力的な材料であるが、耐久性に関しては十分な研究がなされていない.そ こで、リチウムイオン電池への応用の指針を得るために、実際の正極材と組み 合わせたリチウムイオン電池を作製し、充放電サイクルにおける結晶構造や、 表面状態、そして電解液組成などの変化を詳細に調べた.本章ではこれら劣化 機構を明らかにし、長期信頼性向上や高速充放電特性の向上に関する指針を得 ることを目的に行った実験の詳細を述べる.

4.2 六方晶 WO3 電極を用いたリチウムイオン電池の作製方

法

本節では実験方法について述べる.最初に,h-WO₃ 粉末合成方法,次に評価 に用いたリチウムイオン電池の作製方法,最後に評価・分析手法について説明 する.

4.2.1 六方晶 WO₃ 粉末の合成方法

h-WO₃の合成は以下の方法で行った[4.10]. W の原料としてパラタングステン酸アンモニウム(APT)溶液を使用した.まず,塩酸を APT 溶液に添加し,pH を 7.3 に調整する. その後, 2℃で 48h 静置し,さらに室温で 24h 攪拌し六方晶 WO₃

の前駆体を作製する.作製した粉末は順にろ過,純水洗浄,120℃2hの乾燥を行い,最後に大気中390℃30分,もしくは500℃30分の焼成によりWO₃を得た. 合成したWO₃粉末のXRDパターンを図4.1に示す.390℃焼成では六方晶構造に由来する(002),(110),(111),(102),(200)面の回折ピークが観測され,結晶構造は六方晶構造であることを確認した.一方,500℃焼成では単斜晶構造に由来するピークが観測された.六方晶は準安定相であるため,500℃の高温アニールでは安定相である単斜晶構造に変化すると考えられる.以下h-WO₃粉末は390℃焼成品を用いた.



図 4.1 合成した WO3 粉末の XRD パターン

図 4.2 には h-WO₃ 粉末の SEM 像を示す. 合成した h-WO₃ はアスペクト比を有す る長辺が数 10μm~数 100μm, 短辺が数 μm~数 10μm の長方形の粒子であった. また, BET 比表面積測定の結果, 4.4m²/g の比表面積を有していた.



図 4.2 合成した h-WO₃ 粉末の SEM 像

4.2.2 リチウムイオン電池の作製方法

合成した h-WO₃を活物質としたリチウムイオン電池を作製するにあたり,合 剤電極の作製を行った.図 4.3 に WO₃ 電極の作製プロセスフローを示す.活物 質である h-WO₃粉末,導電助剤としてアセチレンブラック(AB),バインダー成 分であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)を N-メチルピロリドン溶剤(NMP)に重量 比で 100:5:5 となるように分散させた.分散には薄膜旋回型ミキサー (FILMIX40, プライミクス製)を用いた.得られたペーストはフィルムアプリケータでアル ミ基材上に塗布し,その後 120℃で乾燥行い,厚さ 50µm の電極を形成した.電 解液にはエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒 (50:50 vol%)に1M LiPF₆を溶解させたものを使用した.セパレータには厚み25µm のポリプロピレン(PP)の多孔質フィルム,正極材には LiCoO₂電極(1.5mAh/cm²) を用いた.電極面積は φ16mm の 2cm² とし,Ar 置換のグローブボックス内 110℃ で 12h 乾燥させ、リチウムイオン電池の組立を行った.図 4.4 に評価に使用した 試験用デバイスと電極構成の概略図をそれぞれ示す.AI 製の治具に正極,セパ レータ,負極を重ね,電極おさえとバネにて挟み込み構造となる.



図 4.3 h-WO3 電極の作製プロセスフロー



図 4.4 評価に使用した試験用デバイスと電極構成の概略図

作製した電極の断面 SEM 像を図 4.5 に示す. 活物質である h-WO₃粒子は 10 μ m 程度の粒径であり, 導電助剤である AB 中に分散していることが確認できる. さらに, 膜内部は数十 nm の空孔が存在する多孔質であり, 電解液の浸透や Li イオンの拡散が可能である.



図 4.5 作製した h-WO3 電極の断面 SEM 像

4.2.3 充放電特性の予備実験と評価・分析手法

本研究で用いたリチウムイオン電池の充電時の反応式は以下の通りである.

正極: LiCoO₂ \rightarrow Li_{1-x}CoO₂ + xLi⁺+ xe⁻ 負極: h-WO₃ + xLi⁺ + xe⁻ \rightarrow Li_xWO₃

充電時には負極のh-WO₃内にLiが挿入され,正極のLiCoO₂からLiが脱離する, 放電時には逆にh-WO₃からLiが脱離し,LiCoO₂にLiが挿入される.図4.6に 初期の充放電特性を示す.電圧範囲は2.5V-1.0Vとし,充放電電流0.22mA/cm² で行った.2.5V-1.0Vの電圧範囲では初期の充電容量は131mAh/gであり,放電 容量は約83.5mAh/gであった.この結果から初回充放電時には不可逆容量が 47.5mAh/g存在し,初回の充放電効率は約70%であった.



図 4.6 充放電特性(電圧範囲 2.5V-1.0V)

次に、耐久性を評価するために、電圧範囲を 2.5V-1.0V および 2.0V-1.0V の 2 条件とし、充放電電流 0.8mA/cm² で充放電サイクルを 500 回行った. 放電容量 の変化を図 4.7(a)に示す. 電圧範囲が 2.5V-1.0V の場合, 100 サイクルまでに容 量が急激に減少し、その後、500 サイクルでは初期放電容量と比較し 73%低下し ている. 一方、2.0V-1.0V の電圧範囲では 500 サイクルでも放電容量はほとんど 変化せず、高い耐久性を示した. 図 4.7(b)には 2.5V-1.0V の電圧範囲における充 放電試験 1 回目から 10 回目までの充電容量と放電容量、および充放電効率の結 果を示す. 1 回目の充放電効率は約 70%と低く、2 回目以降は充放電効率が増加 していることがわかる.



図 4.7 (a) サイクル特性, (b)2.5V-1.0V での充放電効率

初回充放電時における不可逆容量の存在や電圧範囲によってサイクル特性に 違いがあり、これらの原因を明らかにするため各種分析を行った.充放電に伴 う結晶構造解析には in-situ XRD 測定によって、それぞれの充放電状態における 結晶構造を解析した.また、充放電サイクル試験前後における構造変化を STEM 観察(JEOL 製, JEM-ARM200F)で明らかにし、電極表面の状態解析には XPS 測 定(PHI 製, Quantera SXM)を行った. さらに, サイクル試験による電解液の組成 変化を分析する手法として, 原子吸光分析法(日立ハイテクノロジーズ製, Z2300) で Li 量を, ICP 発光分光分析法(SII 製, SPS4000)で P 量を測定し, P に対する Li の原子数比を求めた.

4.3 六方晶 WO3 電極リチウムイオン電池の充放 電サイクルによる電極の変化

4.2.3 で述べたように h-WO₃ を負極, LiCoO₂ を正極としたリチウムイオン電池 では初回の充放電時に不可逆容量が存在し充放電効率は 70%と低いことがわか った. さらに,電圧範囲によってサイクル特性が異なり, 2.5V-1.0V では 500 サ イクル後には 73%程度放電容量が低下した. これらの原因を明らかにするため に,各種分析手法を用いて劣化解析を行った.本章では分析および解析結果を 述べる.

4.3.1 初回充放電における結晶構造の変化

一般的なリチウムイオン電池では、充放電時における結晶構造や格子定数の 変化は、活物質自体および電極が膨張と収縮を繰り返すために生じる.これは、 劣化に大きな影響を与えると考えられる.h-WO3の充放電時における結晶構造 や格子定数の変化を解析するため、初期の充放電過程における種々の SOC (State Of Charge)にて in-situ XRD 測定を行い、結晶構造や格子定数の変化を分析した. XRD 測定条件を表 4.1 に示す. in-situ XRD はリチウムイオ電池を Be 窓のつい た特性セルで組立、Be 窓越しに X 線を照射し、回折パターンを得る手法である. 本セルに充放電試験機を接続することで充放電を実施しながらの XRD の測定が 可能となる(図 4.8).

装置	リガク製 SmartLab
X線源	Cu
管電圧	45kV
管電流	200mA
スリット幅	5.0°
ステップ幅	0.02°
走査速度	50°/min
走查幅	20~30°
充放電電流	0.22mA/cm ²

表 4.1 in-situ XRD 測定条件



初回充放電特性において, 測定した種々の SOC と XRD パターンの結果を図 4.9(a),(b)に示す.





図 4.9 (a) XRD 測定箇所, (b) XRD パターン

図 4.9(b)から初期状態から充電し,電圧を 2.5V に変化させていくにつれて各ピークが低角側にシフトしていくことが確認できる.この結果から六方晶構造における面間隔 *d*,ミラー指数(*hkl*),格子定数 *a,b,c* の以下の関係式から格子定数 を計算した.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2} \left(h^2 + k^2 + hk \right) + \frac{1}{c^2}$$

 $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 120^{\circ}$

求めた a(=b)と c の格子定数と格子定数の変化をそれぞれ表 4.2 と図 4.10(a),(b) に示す.

表 4.2 測定箇所と格子定数の関係

測定箇所 SOC	a (Å) (=b)	c (Å)
0%(初期)	7.3138	7.6100
25%	7.3495	7.5274
50%	7.4160	7.6035
75%	7.4099	7.6617
100%(満充電)	7.4211	7.7208
75%	7.4160	7.6552
50%	7.4160	7.6035
25%	7.4099	7.5652
0%(放電後)	7.4221	7.5526



図 4.10 (a) 格子定数 a(=b)の変化, (b)格子定数 c の変化

a軸, b軸の格子定数はLiイオンが挿入されていない未充電時には7.3138Åで ある.これに対し,SOCを100%まで充電すると7.4211Åまで伸張し,その後一 定であった.一方, c軸の格子定数に関しては初期7.6100Åに対し,一度7.5274 Åまで収縮するが,その後7.7208Åまで伸張した.Liイオンの脱離(放電)時には, a軸, b軸の格子定数はほとんど変化が見られなかったが, c軸の格子定数につ いては7.5526Åまで収縮し,ほぼ未充電時の値まで低下した.これらの結果か ら,Liイオンがh-WO₃の結晶構造内に挿入すると,a軸,b軸,c軸すべての格 子が伸張する.また,Liイオンが脱離時にはc軸のみ可逆的に収縮し,a軸,b 軸は不可逆的であることがわかる. 次に,結晶構造変化を観察するために初回充放電後の h-WO₃ 電極をイオンミ リング法により薄膜化し,STEM 観察を行った.図 4.11 に初回充放電後の h-WO₃ の(a)HAADE-STEM 像,(b)BF-STEM 像,(c)ABF-STEM 像と(d)に h-WO₃の結晶 構造モデルを示す.STEM 像の,HAADF-は高角度環状暗視野(High Angle Annular Dark Field),BF-は明視野(Blight Field),ABF-は環状明視野(Annular Dark Field)を それぞれ示す.HAADF-STEM 法は原子番号(Z)に起因する高角度散乱された電 子を環状の検出器で受け,その強度を像として表す手法である.HAADF-STEM 像は原子番号の2乗に比例する.

STEM 像では六角形を形成している粒状のコントラストが,Wの原子列に対応しており,六方晶構造を形成していることが明らかになった.図4.11(a),(b)から初回充放電後のHAADF-STEM像,BF-STEM像では六角形中央にコントラストは観測されない.一方,図4.11(c)のABF-STEM像では,六角形中央にコントラストが観測された.HAADF法やBF法は,軽元素の存在は確認しにくい手法である.一方,ABF法は軽元素に敏感な手法であることから,Wの六角形構造の中央にLiが存在していると考えられる.



六角形構造の中央に コントラストなし

結晶構造モデル(h-WO₄)

(d)



六角形構造の中央に コントラストなし

(c) ABF-STEM像



六角形構造の中央に コントラストあり





図 4.11 初回充放電後の h-WO₃の(a)HAADE-STEM 像, (b)BF-STEM 像, (c)ABF-STEM 像と(b)h-WO₃の結晶構造モデル

以上の結果から,初回充放電時にはLiイオンが図4.11(d)に示すWO₃のa軸, b軸平面に存在するヘキサゴナルトンネル内,もしくはトリゴナルトンネル内に 挿入され,a軸,b軸の伸張を引き起こし,放電時にはLiイオンが脱離せずに結 晶格子内に残存していると思われる.すなわち,1回目の充放電時に結晶構造内 にLiイオンが残存するために,2回目以降,Liイオンを挿入可能なサイトが減 少する.このため充電容量が低下していると考えられる.

4.3.2 充放電サイクル試験における結晶構造・表面状態・電解液組成の変化

次に,電圧範囲を 2.5V-1.0V で 500 サイクル充放電を行い,容量が低下した h-WO₃電極の結晶構造変化を XRD, STEM 観察で分析した.図 4.12 に初回充放 電後と 500 サイクル後の XRD 測定結果を示す.



図 4.12 初回充放電後と 500 サイクル後の XRD 測定結果(電圧範囲 2.5V-1.0V)

初回充放電後には図 4.12 に示すように, h-WO₃構造由来の回折ピークが確認で きたのに対し, 500 サイクル後には単斜晶構造由来の(002), (020), (200)面のピ ークが観測された. さらに, 六方晶構造の変化を STEM にて分析した結果を図 4.13 に示す. 図 4.13(a)は初回充放電後, (b)は 500 サイクル後の HAADF-STEM 像である.図 4.13(a)の初回充放電後ではヘキサゴナルトンネル構造が粒子全般 に観察された.しかし,図 4.13(b)の 500 サイクル後の粒子では一部,ヘキサゴ ナルトンネル構造が崩れ,単斜晶ライクな構造に変化していることが確認され た(赤枠部分).さらに、W の六角形構造の中央にコントラストが確認され、W 原子の配置が崩れ,構造が変化している可能性がある.

さらに 500 サイクル後において充電状態(2.5V)で観察したところ, 粒子全般に わたって単斜晶ライクな構造に変化していることがわかった(図 4.14). これら の結果から, 2.5V-1.0V の充放電電圧範囲で充放電を繰り返すことによって, Li イオンが過剰に挿入され, 一部六方晶構造を維持できず, 単斜晶に構造変化し, 容量も低下していることが示唆された.



図 4.13 HAADF-STEM 観察結果(a)初期, (b)2.5V-1.0V 500 サイクル後



図 4.14 2.5V-1.0V 500 サイクル後の充電状態(2.5V)での HAADF-STEM 観察結果

次に,サイクル前後における h-WO₃ 粒子表面状態の変化を明らかにするため で XPS 測定を行った.図 4.15 (a)~(c)に C(1s),O(1s),W(4f)の測定結果をそれ ぞれ示す.C(1s)の結果においてサイクル前の電極では 284.6eV, 286.2eV, 290.7eV にそれぞれ C-C, C-O, C-F 結合に由来するピークが観測された.一方,500 サイクル後の電極では 286.2eV の C-O 結合や C-F 結合を示す 290.7eV のピーク強 度が増大していた.これらは充放電過程において電解液成分と反応した反応生 成物が WO₃ 電極表面に付着しているためと考えられる.

一方, O(1s)の結果では初期状態では 531.0eV 付近に W-O 結合に由来するピークが観測されたのに対し, 500 サイクル後では 533.0eV 付近に C=O 結合由来の ピークが, 534eV 付近に C-O-C 結合由来のピークが観測された. これらの生成 物は C(1s)同様, 充放電過程における電解液成分との反応生成物によるものと考 えられる.

また, W(4f)の測定結果では, 初期品では 37.6eV(4f_{5/2})と 33.5eV(4f_{7/2})に W⁶⁺の酸 化状態を示すピークが観測された.一方, 500 サイクル後には W⁶⁺のピーク以外 にも, 34.3eV や 37.5eV 付近に W の低価数成分と思われるピークが観測された. これら低価数成分は充放電過程で WO₃ 粒子内に残存した Li により形成された Li_xWO₃ 成分に由来するものと考えられる.





図 4.15 サイクル試験前後の電極における XPS 測定結果 (a) C 1s, (b) O 1s, (c) W 4f.

次に、充放電サイクル後の電解液成分の組成変化を原子吸光分析で Li 量を求め、ICP 発光分光分析で P 量を明らかにした.本実験では電解液として 1M の LiPF₆を EC/DEC(50/50vol%)混合溶媒に溶解させたものを用いている.電解液中 では LiPF₆ → Li⁺ + PF₆ となり、電解液に由来する P 濃度は一定と仮定する.結果を表 4.3 に示す.電解液中の電解質に由来する P で規格化した結果、Li 量が 500 サイクル後に 1.6 倍まで増加していることが分かる.一般的に、リチウムイ

オン電池で使用される LiCoO₂の正極剤は充放電サイクルによって Li 量が減少 し,電解液中もしくは負極に移動することで組成変化が起きることが報告され ている.今回,サイクル試験を行ったセルでも同様に,電解液中や WO₃ 負極へ 正極剤由来の Li が移動していることが示唆された.

	Li 量 (µg)	P量(µg)	Li / P
初期	53	230	0.23
500 サイクル後	85	240	0.35

表 4.3 電解液中における Li 量, P 量
4.4 六方晶 WO3 電極リチウムイオン電池の耐久

性向上と高速充放特性電向上の指針

以上, h-WO₃ 電極リチウムイオン電池の初回充放電での結晶構造の変化や Li イオンの残存を明らかにした. さらにサイクル試験前後の結晶構造観察から不 可逆的な構造変化を繰り返すことで,六方晶構造から単斜晶構造へと変化する ことが初めて明らかになった. 耐久性向上にはこのような不可逆的な結晶構造 の変化を抑制することが重要である. 方法としては①Li イオンが残存しない小 粒径化, ②電圧範囲の制御による体積膨張収縮の抑制が効果的であると言える. さらに, h-WO₃ 電極リチウムイオン電池のレート特性を評価した結果を図 4.16 に示す. 60C の放電容量は 1C と比較すると 18%程度とレート特性が低い. h-WO₃ の Li イオン拡散係数(10⁹ cm²/s)から 60C(60 秒)での Li イオンの拡散長(L)を見積 もると 2.5µm 程度である. 本研究で用いた h-WO₃ の粒径はアスペクト比を有す るが数 µm~10µm 程度であり, 60C の高速レートでは h-WO₃ 内に挿入された Li イオンが取り出せない可能性がある. まとめると,高速充放電特性や耐久性向 上には Li イオン拡散長と粒径の最適化が必要であると考えられる.



図 4.16 h-WO3 電極リチウムイオン電池のレート特性

4.5 本章のまとめ

本章では h-WO₃ を負極材料としたリチウムイオン電池において,耐久性向上 を目的に初回充放電時における結晶構造の変化や,サイクル試験の結晶構造, 表面状態,電解液組成などの変化を詳細に調べた.

その結果, 2.5V-1.0V(vs LiCoO₂)の電圧範囲での初回充放電における不可逆容 量はWO₃内のヘキサゴナルトンネル内に残存するLiイオンの影響であることが わかった. さらに, ヘキサゴナルトンネルに沿った方向(c 軸)では可逆的な格子 定数の変化であるのに対し, a 軸, b 軸では残存Liイオンの影響で不可逆的に変 化することが明らかになった. さらに, このような結晶構造の膨張収縮をとも なう充放電反応を繰り返すことで, 500 サイクル後には六方晶構造が一部単斜晶 構造に変化していることが XRD 測定や STEM 観察から明らかになった. また, 500 サイクル後には電解液成分との反応による変性物が WO₃粒子表面に付着し ていることや, 電解液中に正極由来のLiイオンが過剰に溶出していることも明 らかになった.

これらの知見から,耐久性向上には不可逆的な結晶構造変化の無い電圧範囲 での使用が重要であると考えられる.さらに,不可逆容量を減少させるために はWO₃粒子の粒径制御や高い結晶性によるLiイオン拡散長の制御が必要である. このように,h-WO₃をリチウムイオン電池の負極としたデバイスの詳細な劣化 機構を初めて明らかにすることができた.

以上から、今後の WO3 電極の長寿命化や高速充放電特性向上に関する指針が 得られた.次章では、この指針に基づき、優れた充放電特性やサイクル特性を 有するリチウムイオン電池を開発した内容の詳細を述べる.

参考文献

[4.1] M. Hibino, W. Han, T. Kudo, Electrochemical lithium intercalation into a hexagonal WO₃ framework and its structural change. Solid State Ionics 135, p61, 2000.
[4.2] S. Salmaoui, F. Sediri, N. Gharbi, C. Perruchot, S. Aeiyach, I. A. Rutkowska, P. J. Kulesza, M. Jouini, Hexagonal nanorods of tungsten trioxide: Synthesis, structure, electrochemical properties and activity as supporting material in electrocatalysis. Applied Surface Science 257, p8223, 2011.

[4.3] C. Guo, S. Yin, Y. Huang, Q. Dong, and T. Sato, Synthesis of $W_{18}O_{49}$ nanorod via ammonium tungsten oxide and its interesting optical properties. Langmuir, 27. 19, p12172, 2011.

[4.4] Y. Tian, S. Cong, W. Su, H. Chen, Q. Li, F. Geng, and Z. Zhao, Synergy of $W_{18}O_{49}$ and polyaniline for smart supercapacitor electrode integrated with energy level indicating functionality. Nano Lett. 14, p2150, 2014.

[4.5] F. Liu, F. Y. Mo, S. Y. Jin, L. Li, Z. S. Chen, R. Sun, J. Chen, S. Z. Deng, and N. S. Xu, A novel lift-off method for fabricating patterned and vertically-aligned $W_{18}O_{49}$ nanowire arrays with good field emission performance. Nanoscale, 3, p1850, 2011.

[4.6] L. F. Zhu, J. C. She, J. Y. Luo, S. Z. Deng, J. Chen, X. Y. Ji, and N. S. Xu, Self-heated hydrogen gas sensors based on Pt-coated $W_{18}O_{49}$ nanowire networks with high sensitivity, good selectivity and low power consumption. Sensors and Actuators B: Chemical, 153. 2, p354, 2011.

[4.7] A. Yu, N. Kumagai, Z. Liu, and J. Y. Lee, Electrochemical lithium intercalation into WO₃ and lithium tungstates $Li_xWO_{3+x/2}$ of various structures. Journal of Solid State Electrochemistry, 2, p394, 1998.

[4.8] Q. Zhong, J.R. Dahn, and K. Colbow, Lithium intercalation into WO_3 and the phase diagram of Li_xWO_3 . Physical Review B, 46, p2554, 1992.

[4.9] K. Huang, Q. Pan, F. Yang, S. Ni, X. Wei, and D. He, Controllable synthesis of hexagonal WO₃ nanostructures and their application in lithium batteries. Journal of Physics D: Applied Physics, 41, p155417, 2008.

[4.10] I. M. Szilágyi, L. Wang, P.I. Gouma, C. Balázsi, J. Madarász, and G. Pokol, Preparation of hexagonal WO₃ from hexagonal ammonium tungsten bronze for sensing NH₃. Materials Research Bulletin, 44(3), p505, 2009. 第5章 単斜晶 WO3 電極を用いたリチウム イオン電池の特性向上

5.1 はじめに

5.2 本研究で目指す WO3 電極構造

5.3 単斜晶 WO3 電極を用いた電極材料の低抵抗化と リチウムイオン電池の作製方法

5.3.1 単斜晶 WO₃ナノ粒子への熱処理による酸素欠損導入 効果と低抵抗化

5.3.2 リチウムイオン電池の作製方法と構造

5.3.3 充放電特性の評価および分析手法

5.4 単斜晶 W₁₈O₄₉ 電極リチウムイオン電池の 充放電特性

5.4.1 単斜晶 W₁₈O₄₉ 電極リチウムイオン電池の充放電サイ クル特性

5.4.2 単斜晶 W₁₈O₄₉ 電極リチウムイオン電池のレート特性
5.4.3 単斜晶 W₁₈O₄₉ 電極リチウムイオン電池の内部抵抗
5.5 本章のまとめ

参考文献

5.1 はじめに

第4章では, 六方晶構造の WO₃(h-WO₃)を負極としたリチウムイオン電池の充 放電サイクルにおける劣化メカニズムの解明と高速充放電特性向上に向けた指 針について述べた. h-WO3 は充放電サイクルによって, 不可逆的に六方晶から 安定相である単斜晶に構造変化を起こすことが明らかとなり、耐久性向上には 不可逆的な結晶構造変化の無い電圧範囲制御が重要であることが確認できた. さらに、不可逆変化を抑制するためには WO3粒子の粒径制御や高い結晶性によ る Li イオン拡散長の制御が必要である.これらの制御は高速充放電特性向上に も効果的であると考えられる. さらに, 第2章でも述べたように WO3 は酸素欠 損を導入することで電子伝導性が向上し、リチウムイオン電池、エレクトロク ロミックデバイス,電界放出電子源,ガスセンサーなどへの広い応用が期待さ れている[5.1-5.13]. 酸素欠損導入 WO3 ではリチウムイオン電池の高速充放電特 性が向上することも明らかになっているが[5.14,5.15], 電極作製プロセスは WO3 粒子同士の加熱融着させるネッキング法であり,酸素欠損量,クラックの発生, 量産性に課題がある.本章では酸素欠損を導入した低抵抗な WO₃粉末の合成と 電極作製方法を開発し、リチウムイオン電池の電極とすることで高速充放電特 性の向上と量産性向上を目的とした研究結果について述べる.

5.2 本研究で目指す WO3 電極構造

第2章で説明したとおり,WO₃粒子同士の加熱融着させるネッキング法では, WO₃ 凝集時の粒子増大に伴う膜応力が発生し,最終的にクラックとなることか ら厚膜化や酸素欠損量を増大させることが困難である.また,基材は700℃程度 の高温で焼成するため,耐熱性の高いTi 箔などを適用することが必要条件とな り,一般的なAI 箔と比較するとコストが高くなり,量産プロセスには適してい ない.図5.1 に従来の電極構造と本研究で目指すWO₃ 電極構造の模式図を示す. WO₃ 電極のリチウムイオン電池の低コスト量産のためには,あらかじめ酸素欠 損を導入したWO₃を合成し,その後,このWO₃と導電助剤との混合によるペー スト作製,電極塗工による製造プロセスが適している.本研究では単斜晶WO₃ 粉末への熱処理による酸素欠損導入効果と低抵抗化,および電極応用における リチウムイオン電池の充放電特性について詳細を調べた.



図 5.1 従来の電極構造と本研究で目指す WO3 電極構造

5.3 単斜晶 WO₃ ナノ粒子を用いた電極材料の低抵抗化とリ

チウムイオン電池の作製方法

本節では実験方法について、まず、酸素欠損導入 WO₃ 粉末の合成方法と低抵 抗化について述べ、次にリチウムイオン電池の作製方法、最後に充放電特性の 評価および分析手法について記述する.

5.3.1 単斜晶 WO3 ナノ粒子への熱処理による酸素欠損導入効果と低抵抗化

本実験では原料として BET 比表面積 $49m^2/g(平均粒径 20nm)の単斜晶 WO_3 ナ ノ粒子を用いた. この単斜晶 WO_3 ナノ粒子へ酸素欠損を導入するため、水素ガス(H₂)を 10%添加した窒素ガス(N₂)中でのアニールを行った. アニール温度は <math>600^{\circ}$ 、700^{\circ}C、800^oC(昇温 10^oC/min、5min 保持、自然冷却)とした. 合成した 粉末は結晶構造評価としてX線回折測定(D8 Advance、ブルカー・エイエックス)、体積抵抗率測定として粉体抵抗測定(Loresta-GX と MCP-PD51、三菱化学アナリ テック)、形状観察には SEM 観察(VE-9800、キーエンス)および STEM 観察 (JEM-ARM200F、日本電子)、比表面積にはガス吸着法(Macsorb HM-1208、マウ ンテック)による測定を行った.

図 5.2 に XRD の測定結果を示す. 比較のため, 焼成前の粉末 XRD パターン も示す. 原料粉末や 600℃焼成粉末の結晶構造は単斜晶構造に由来する WO₃の ピークが観測された.一方, 700℃の焼成時には結晶構造として単斜晶 W₁₈O₄₉(WO_{2.72}),単斜晶 W₂₄O₆₈(WO_{2.83})および立方晶 WO₃に由来するピークが観 測され,これら酸素欠損量や結晶構造の異なる混晶状態であると考えられる. さらに, 800℃焼成では単斜晶 W₁₈O₄₉(WO_{2.72})構造に由来するピークのみ観測さ れた.また, 800℃焼成粉末では (010) や (020)の回折ピークの半値幅が小さ く観測されていることから, b 軸方向に異方成長していると考えられる. 以上か ら,ネッキング法で作製し, N₂中で 700℃焼成した WO₃は立方晶 WO₃構造であ るが,本結果から水素ガスを添加することで酸素欠損量を O/W=2.83, 2.72 まで 増大できることを確認した.



図 5.2 XRD 測定結果

次に,SEM 観察とBET 比表面積測定を行った.図 5.3 (a)600℃,(b)700℃, (c)800℃でそれぞれ熱処理した粉末のSEM 観察結果とBET 比表面積の値を示す. 図 5.3 (a)の 600℃焼成時には凝集体が観測されるが,図 5.3(b)の 700℃焼成では 一部,アスペクト比を有するファイバー状に成長していることが確認できた. さらに,図 5.3(c)の 800℃焼成ではこれらファイバー状の粒子が増加,凝集して いる様子が観察された.このファイバー状の粒子はXRD で観測されたb 軸方向 の異方成長であると考えられる.さらに,熱処理前の比表面積は 49m²/g であっ たが,熱処理温度を増加させると比表面積が減少し,600℃で 36m²/g,700℃で 32m²/g,800℃で 6m²/g まで減少した.これは,熱処理により,ナノ粒子が増粒 したためと考えられる.



図 5.3 SEM 観察結果と BET 比表面積(a)600℃, (b)700℃, (c)800℃

次に、合成した粉末の体積抵抗率測定を行った結果を図 5.4 に示す. 熱処理前の原料粉末の体積抵抗率は $2.7 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であったが、 $600 \degree$ 焼成した粉末では $2.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ まで低下した. さらに酸素欠損量を増大した $700 \degree$ 焼成粉末は $5.3 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, $800 \degree$ 焼成粉末では $4.3 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ まで大きく抵抗率が減少して いる. WO₃ は酸素欠損導入で体積抵抗率が減少することが報告されており[5.16], 今回の結果も熱処理時に酸素欠損が生成されたことによると考えられる.



図 5.4 体積抵抗率の測定結果

酸素欠損を導入した単斜晶 W₁₈O₄₉(WO_{2.72})の結晶構造を明らかにするため STEM 観察を行った結果を図 5.5 に示す. この結果から, b 軸方向に沿った約 0.5nm 程 度のナノ孔が存在していることがわかる.



タングステン酸化物は WO₆八面体構造の隣り合う酸素原子とタングステン原 子の間に電気的な偏りがある場合,その電荷に対して電気的な引力や反発が生 じ,結晶格子に歪みが生じる.酸素欠損の導入によって結晶内に剪断構造が形 成された,Crystallographic shear(CS 構造)であることが報告されている[5.17,5.18]. この W₁₈O₄₉(WO_{2.72})の CS 構造では結晶内に,ヘキサゴナルトンネルが形成され る(図 5.6).このヘキサゴナルトンネルを有する W₁₈O₄₉の合成ついては,いくつ かの報告例がある[5.9-5.13].しかし,ナノ粒子を出発材料とし,規則的なヘキ サゴナルトンネル構造が得られたのは初めてである.すなわち,気相法で合成 した単斜晶 WO₃ナノ粒子から出発したため,一方向への粒成長が規則的であっ たと推定される.



図 5.6 m-W₁₈O₄₉の結晶構造モデル[5.18]

以上,単斜晶 WO₃ナノ粒子への熱処理による酸素欠損導入効果と低抵抗化について述べた.次に,合成した粉末を負極としたリチウムイオン電池の作製方法について記載する.

5.3.2 リチウムイオン電池の作製方法と構造

電極作成は以下の方法で行った.活物質である m-W₁₈O₄₉(WO₂₇₂)粉末,導電助 剤であるアセチレンブラック(AB),バインダー成分であるポリフッ化ビニリデ ン(PVDF)を N-メチルピロリドン溶剤(NMP)に重量比で 100:5:5 となるように分 散させた.分散には薄膜旋回型ミキサー(FILMIX40,プライミクス製)を用いて 25m/sec.45sec で分散させた. 得られたペーストはフィルムアプリケータで、カ ーボンコートした Al 基材上に塗布し、その後 120℃で乾燥行うことで電極を形 成した. 正極用のスラリーは、活物質である LiCoO2、導電助剤として AB、バ インダーとして PVDF を NMP に重量比で 100:10:3 となるように分散させた.分 散には薄膜旋回型ミキサー(FILMIX40,プライミクス製)を用いて 25m/sec.45sec で分散させた.得られたペーストはフィルムアプリケータを使用しカーボンコー トした AI 基材上に塗布し、120℃10min 乾燥することで得た. 正極、負極ともに 乾燥後,ロールプレスの圧力を変化させ,活物質層の密度が負極では 2.60g/cm³, 正極では 2.65g/cm³となるよう電極膜密度を調整した. 作製した電極の活物質量 は負極では 1.9mg/cm², 正極では 5.62mg/cm² であり, 電極面積は負極, 正極とも に 2cm²とした. 電池の組立はアルゴン雰囲気のグローブボックスで行い, 電極 は一晩 110℃で乾燥させ、水分を除去した. 電解液にはエチレンカーボネート (EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒(50:50 vol%)に 1M LiPF6を溶解さ せたものを使用した. セパレータには厚み 25μm のポリプロピレン(PP)の多孔質 フィルムを用いた.作製した試験用デバイスの構造は、先に述べた図図4.4と同 じである.

5.3.3 充放電特性の評価および分析手法

作製したリチウムイオン電池の充放電測定は充放電評価装置(TOSCAT-3000, 東洋システム),交流インピーダンス測定はポテンショスタット/ガルバノスタッ ト(SI 1287,東陽テクニカ)と周波数応答アナライザ(FRA 1252A,東陽テクニ カ)で行った.初期の充放電特性評価は充放電電流を 0.05mA/cm²とし,電圧範 囲を 2.5V-1.5V として 3 回充放電を行った.

5.4 単斜晶 W₁₈O₄₉ 電極リチウムイオン電池の充放電 特性

5.4.1 単斜晶 W₁₈O₄₉ 電極リチウムイオン電池の充放電サイクル特性

初期充放電特性として3回充放電を行った結果を図5.7に示す.初回充放電時には充電容量が118mAh/g,放電容量が87mAh/gであり,不可逆容量は31mAh/gであった.この値は第4章で負極に用いた六方晶WO3電極での不可逆容量47.5mAh/gより35%改善している.第4章でも考察したように,不可逆容量の原因としては電解液成分の分解反応におけるm-W₁₈O₄₉粒子表面への皮膜の生成や,m-W₁₈O₄₉粒子内部へのLiイオン残存が考えられる.2回目以降の充放電では不可逆容量も減少していることからも上記が裏付けられる.



図 5.7 初期 3 サイクルの充放電特性(2.5-1.5V vs LiCoO₂)

次に,初回充放電時における結晶構造の変化を in-situ XRD 測定によって評価 した.結果を図 5.8 に示す.初期(SOC 0%)から 2.5V(vs LiCoO₂)まで充電する(SOC 100%)ことで,m-W₁₈O₄₉に由来する回折ピークが低角側にシフトすることが確 認できた.その後,1.5V(vs LiCoO₂)まで放電すると回折ピークは高角側にシフト



し、初期の回折ピークとほぼ等しくなった.

図 5.8 初回充放電時の in-situ XRD 測定結果

この結果をもとに、格子定数 a,b,c と体積膨張・収縮率を求めた結果をそれぞ れ図 5.9(a), (b)に示す.青線が充電過程、赤線が放電過程である. a 軸, b 軸, c 軸の格子定数は Li イオンが挿入されていない未充電時にはそれぞれ、18.31 Å, 3.79 Å, 14.02 Åであった. SOC を 100%まで満充電すると a 軸, b 軸, c 軸の格 子定数はそれぞれ 18.50 Å, 3.83 Å, 14.1 Åまで伸張した. さらに SOC を 0%ま で放電すると、ほぼ初期の格子定数まで可逆的に収縮することがわかった. 体 積膨張収縮率の結果からも、充電時(SOC 100%)には 2.7%の体積膨張が確認され たが、放電時(SOC 0%)には初期と同等の体積まで戻ることを確認した. これら の結果から、2.5V-1.5V (vs LiCoO₂)の電圧範囲にて Li イオンが m-W₁₈O₄₉の結晶 構造内に挿入されると、a 軸、b 軸、c 軸すべての格子が伸張するが、Li イオン の脱離時には可逆的に収縮することが明らかになった.



図 5.9 初回充放電における格子定数の変化(a)と体積膨張収縮率(b)

次に, m-W₁₈O₄₉を負極としたリチウムイオン電池のサイクル特性を測定した. 電圧範囲は 2.3V-1.7V とし,電流レートを 10C として 1000 サイクル実施した結 果を図 5.10 に示す. この結果から 10C のような高いレートでのサイクル試験で も 1000 サイクル後の容量維持率は 90% と良好なサイクル特性を示すことがわか る. これは充放電時の可逆的な結晶構造変化の寄与によるものと考えられる.



図 5.10 m-W₁₈O₄₉を負極としたリチウムイオン電池のサイクル特性

5.4.2 単斜晶 W18O49 電極リチウムイオン電池のレート特性

次に、レート特性試験として放電電流を 0.15mA/cm² (1C) ~15mA/cm² (100C) まで変化させて測定を行った.図 5.11(a)には放電特性の結果を、(b)には 0.15mA/cm² (1C) での放電容量を 100%とした際の放電電流値と維持率の関係を 示す(比較のため一般的なリチウムイオン電池の負極である黒鉛でのレート特性 も記載した).図 5.11に示すように 15mA/cm² (100C) のようなハイレートでも 65.7%の容量維持率を示し、m-W₁₈O₄₉を活物質とした蓄電デバイスでは高速充放 電特性が良好なことが確認できた.



図 5.11 (a) 放電レートと放電特性, (b) 放電レートと容量維持率

5.4.3 単斜晶 W18O49 電極リチウムイオン電池の内部抵抗

高速充放電特性にはリチウムイオン電池における内部抵抗が重要なパラメー タである.内部抵抗を測定する手法としては交流インピーダンス測定や直流抵 抗法があるが、本研究では交流インピーダンス測定を実施した.測定結果と等 価回路モデルを図 5.12 に示す.測定条件としては、電圧を 2.5V に設定し、振幅 電圧を 10mV,周波数域を 100kHz~0.1Hz とした.その結果、1kHz において 3.7 Ω ・ cm^2 であり $R_1+R_2+R_3$ の合計した内部抵抗は 5.4 Ω ・ cm^2 であった.この値は先行 研究でネッキング法により作製した酸素欠損導入 WO_3 電極の $R_1+R_2+R_3$ の値(110 $\Omega \cdot cm^2$)より大幅に低減していることが明らかになった.さらに黒鉛を負極とし た一般的なリチウムイオン電池の交流インピーダンス測定における 1kHz の値(9 ~40 $\Omega \cdot cm^2$)と比較しても小さい[5.19,5.20].



図 5.12 交流インピーダンス測定結果と等価回路モデル

以上, m-W₁₈O₄₉ 電極のリチウムイオン電池特性についてレート特性や内部抵抗について述べた.合成した粉末はファイバー状であり, b 軸方向に異方成長し, 3~5µm の大きさを有する.m-W₁₈O₄₉ は体積抵抗率が低く,酸素欠損によってホッピング伝導機構による高い電子伝導性が予測されるが,Li イオンの拡散係数 は単斜晶構造であるため 10^{-11} cm²/s 程度であると考えられる.h-WO₃ と比較する と 2 桁程度低いが,100C のような高速レートでも充放電が可能であり,内部抵抗も低い結果が得られた.このメカニズムとして以下が考えられる.m-W₁₈O₄₉ は図 5.5 の STEM 観察結果からも明らかなように,結晶構造内にヘキサゴナルトンネルが生成している.ヘキサゴナルトンネルを有する六方晶 WO₃ ではLi イオン拡散係数が m-WO₃ より 2 桁高い.h-WO₃ と m-WO₃ の Li イオン拡散係数(D_{Li}) から拡散長(L)と C レート(拡散時間 τ)の相関を以下の式を用いて算出した.

$L = (D_{Li}\tau)^{1/2}$

図 5.13 に拡散長と C レートの相関を示す. 青線が h-WO₃, 緑線が m-WO₃である. リチウムイオン拡散長は h-WO₃ で m-WO₃より 10 倍大きい. m-W₁₈O₄₉でも ヘキサゴナルトンネルを有することから, 高速充放電特性に優れていることが

推測される.



図 5.13 h-WO₃ と m-WO₃の拡散長と C レートの相関

以上, m-W₁₈O₄₉ 電極リチウムイオン電池の充放電特性とメカニズムについて 述べた.得られた結果をもとに,実際の製品として使用されているラミネート 型セルを作製した場合のエネルギー密度(Wh/kg),パワー密度(W/kg)の特性 試算を行った.ラミネート型セルの設計値は電極総面積 2903cm²(有効電極面積 80.64cm²を 36 組積層)とした場合で試算し,その際の重量は m-W₁₈O₄₉ 負極, LiCoO₂正極,セパレータ,電解液,タブ電極,外装材全て含めると 64g が見込 まれる.その際のエネルギー密度,パワー密度の試算方法は以下の通りである. ①エネルギー密度

電極面積 2903cm², 負極の目付量 3mg/cm², 放電容量 70mAh/g (2.5V-1.5V) と すると約 0.6Ah となる. また, 放電平均電圧が 2V であるため, エネルギーは 1.2Wh となり, セル重量 0.064kg であるため, エネルギー密度として約 20Wh/kg が見込める.

②パワー密度

最大パワー密度算出方法としてはキャパシタでの以下計算式を用いた.

パワー密度 = $((V_1^2 - V_2^2) / 4R) / M$

V₁=放電開始電圧 (2.5V), V₂=放電終了電圧 (1.5V), R=内部抵抗 (0.0017Ω:5Ω・ cm²/2903cm²), M=セル重量 (0.064kg). 上記で計算すると約 9100W/kg が見込め る. 試算した値を他の公表されている蓄電デバイスと比較したものを図 5.14 に 示す. 図中★印が、今回開発した蓄電デバイスである. m-W₁₈O₄₉ を活物質とし た蓄電デバイスとしては業界最高水準のパワー密度を有するデバイスが開発で きた.



図 5.14 本研究で得られた結果から試算したエネルギー密度,パワー密度の比較

5.5 本章のまとめ

本章では酸素欠損を導入した低抵抗な WO₃粉末の合成と電極作製方法を新た に開発した.これをリチウムイオン電池の電極とすることで高速充放電特性が 向上できることを述べてきた.

単斜晶構造の WO₃ 粉末を原料とし, N₂と H₂の混合ガス中で熱処理を行うこ とで酸素欠損を導入した W₁₈O₄₉(WO_{2.72})の粉末を合成した. 合成した粉末の体積 抵抗率は 4.3×10⁻²Ω・cm であり, 熱処理前と比較すると 7 桁低減できることがわ かった.また,合成した粉末を Al 箔上に導電助剤,バインダー成分と混合し, 塗工した電極を作製した. LiCoOっを正極とした電池の特性を評価したところ、 電圧範囲を 2.5-1.5V とした際の初回放電容量は 87mAh/g で, 六方晶 WO3 と比較 すると不可逆容量を 35%低減できた. さらに、この電圧範囲での結晶構造の体 積膨張収縮を評価した結果、2.5V時に2.7%の膨張を確認し、可逆的な変化を確 認した. さらに, 交流インピーダンス測定で求めた内部抵抗は 3.7Ω・cm² (1kHz 時)と低く,100C レートの放電電流でも放電可能であった.このような高速充放 電が得られるメカニズムとして、m-W18O49の STEM 観察から、b 軸方向に沿っ たヘキサゴナルトンネルの存在を確認し, Li イオンの高速な拡散を可能として いると推測された.得られた特性をもとに、ラミネート型セルのエネルギー密 度,パワー密度を試算すると19Wh/kg,9100W/kgとなり,業界最高水準のパワ 一密度を有するデバイスを実現できることがわかった.今後、高速充放電特性 に優れた蓄電デバイスの実現に向けて、耐久性、温度特性などのさらなる改善 を目指す.

参考文献

[5.1] D. Chen, J. Ye, Hierarchical WO₃ hollow shells: dendrite, sphere, dumbbell, and their photocatalytic properties. Advanced Functional Materials. 18, p1922, 2008.

[5.2] J. Kim, C.W. Lee, W. Choi. Platinized WO₃ as an environmental photocatalyst that generates OH radicals under visible light. Environmental science & technology, 44, p6849, 2010.

[5.3] C. Cantalini, M.Z. Atashbar, Y. Li, M.K. Ghantasala, S. Santucci, W. Wlodarski, M. Passacantando. Characterization of sol-gel prepared WO₃ thin films as a gas sensor. Journal of Vacuum Science & Technology A, 17, p1873, 1999.

[5.4] K. Aguir, C. Lemire, D.B.B. Lollman. Electrical properties of reactively sputtered WO₃ thin films as ozone gas sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, 84, p1, 2008.

[5.5] D. Dini, F. Decker, E. Masetti. A comparison of the electrochromic properties of WO_3 films intercalated with H⁺, Li⁺ and Na⁺. Journal of applied electrochemistry, 26, p647, 1996.

[5.6] S. Hashimoto, H. Matsuoka. Mechanism of electrochromism for amorphous WO_3 thin films. Journal of applied physics, 69, p933, 1991.

[5.7] J.G. Zhang, E.C. Tracy, D.K. Benson, S.K. Deb. The influence of microstructure on the electrochromic properties of Li_xWO_3 thin films: Part I. Ion diffusion and electrochromic properties. Journal of materials research, 8, p2649, 1993.

[5.8] J.G. Zhang, E.C. Tracy, D.K. Benson, S.K. Deb. The influence of microstructure on the electrochromic properties of $LixWO_3$ films: Part II. Limiting mechanisms in coloring and bleaching processes. Journal of materials research, 8, p2657, 1993.

[5.9] C. Guo, S. Yin, Y. Huang, Q. Dong, and T. Sato, Synthesis of $W_{18}O_{49}$ nanorod via ammonium tungsten oxide and its interesting optical properties. Langmuir, 27. 19, p12172, 2011.

[5.10]Y. Tian, S. Cong, W. Su, H. Chen, Q. Li, F. Geng, and Z. Zhao. Synergy of $W_{18}O_{49}$ and polyaniline for smart supercapacitor electrode integrated with energy level indicating functionality. Nano Lett., 14, p2150, 2014.

[5.11] F. Liu, F. Y. Mo, S. Y. Jin, L. Li, Z. S. Chen, R. Sun, J. Chen, S. Z. Deng, and N. S. Xu. A novel lift-off method for fabricating patterned and vertically-aligned $W_{18}O_{49}$ nanowire arrays with good field emission performance. Nanoscale, 3, p1850, 2011.

[5.12] L. F. Zhu, J. C. She, J. Y. Luo, S. Z. Deng, J. Chen, X. Y. Ji, and N. S. Xu. Self-heated hydrogen gas sensors based on Pt-coated $W_{18}O_{49}$ nanowire networks with high sensitivity, good selectivity and low power consumptionSensors and Actuators B:

Chemical, 153. 2, p354, 2011.

[5.13] Y. Sun, W. Wang, J. Qin, D. Zhao, B. Mao, Y. Xiao, and M. Cao. Oxygen vacancy-rich mesoporous $W_{18}O_{49}$ nanobelts with ultrahigh initial Coulombic efficiency toward high-performance lithium storage. Electrochimica Acta, 187, p329, 2016.

[5.14] W. Li, A. Sasaki, H. Oozu, K. Aoki, K. Kakushima, Y. Kataoka, A. Nishiyama, N. Sugii, H. Wakabayashi, K. Tsutsui, K. Natori, and H. Iwai, Electron transport mechanism of tungsten trioxide powder thin film studied by investigating effect of annealing on resistivity. Microelectronics Reliability, 55. 2, p407, 2015.

[5.15] W. Li, A. Sasaki, H. Oozu, K. Aoki, K. Kakushima, Y. Kataoka, A. Nishiyama, N. Sugii, H. Wakabayashi, K. Tsutsui, K. Natori, and H. Iwai, Improvement of charge/discharge performance for lithium ion batteries with tungsten trioxide electrodes. Microelectronics Reliability, 55. 2, p402, 2015.

[5.16] W. Sahle, and N. Mats. Electrical conductivity and high resolution electron microscopy studies of WO_{3-x} crystals with $0 \le x \le 0.28$. Journal of Solid State Chemistry, 48, 2, p154, 1983.

[5.17] M. Schiavello, R. J. D. Tilley, S. D. Rossi, and E. Iguchi. The Catalytic Decomposition of N_2O over Tungsten Oxides. Z. Phyk. Chem. (N. F), 104, p165, 1977.

[5.18] S. Cong, Y. Yuan, Z. Chen, J. Hou, M. Yang, Y. Su, Y. Zhang, L. Li, Q. Li, F. Geng and Z. Zhao. Noble metal-comparable SERS enhancement from semiconducting metal oxides by making oxygen vacancies. Nature communications, 6, 2015.

[5.19] A. N. Jansen, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, P. A. Nelson, K. Amine, D. W. Dees, D.R. Vissers, and M. M. Thackeray. Development of a high-power lithium-ion battery.Journal of power sources, 81, p902, 1999.

[5.20] J. Yao, G. X. Wang, J. H. Ahn, H. K. Liu, and S. X. Dou, Electrochemical studies of graphitized mesocarbon microbeads as an anode in lithium-ion cells. Journal of power sources, 114. 2, p292, 2003.

第6章 結論

- 6.1 本論文のまとめ
- 6.2 結論

6.2.1 BaSi₂太陽電池の発電特性と高効率化への指針
6.2.2 WO₃ リチウムイオン電池のさらなる充放電特
性の向上

6.3 今後の各製品への応用展開

参考文献

6.1 本論文のまとめ

本論文では,再生可能エネルギーシステムの実現に向けた BaSi₂ 太陽電池と WO₃ 負極の蓄電デバイスに関する研究について述べてきた.

第1章では太陽光発電による再生可能エネルギーシステムの普及に向けた課題と、太陽電池の高効率化や出力変動を抑制する蓄電デバイスを組み合わせた 高効率なエネルギーシステムの有効性を述べた.シリコン太陽電池の効率は理 論限界に近づいており、さらなる普及拡大には新たな原理、材料に基づく高効 率な太陽電池デバイスの実現が強く望まれている.一方、太陽光エネルギーを 使った発電は、日照変動の影響を受けて出力が変動する.将来、電力系統へ大 量に接続された場合、周波数変動や電圧上昇を引き起こすなどの悪影響が懸念 されている.この問題への対策として、出力変動をリチウムイオン電池等の蓄 電デバイスで抑制する技術が有望視されている.しかし、現在のリチウムイオ ン電池では急激な出力変動には対応できず、耐久性にも課題がある.そのため、 高速充放電特性の向上と高信頼性が求められている.このように、再生可能エ ネルギーの有効利用を行うためには高効率太陽電池と高信頼性の蓄電デバイス を組み合わせたシステムの導入が必要である.

第2章ではすでに実用化されている太陽電池や蓄電デバイスの電極材料や電 極構造について述べた.太陽電池としての BaSi2 優位性と研究現状やその課題, WO3 の蓄電デバイスへの電極応用の利点とその課題について説明した.太陽電 池に最適なバンドギャップを有する BaSi2 は高効率太陽電池の可能性を有する が,これまでに発電特性を確認した報告例は無い.その理由は明らかではない が,ショットキー接合や pn 接合などを用いた,内蔵電位形成のためのデバイス 構造最適化や,それらの表面,界面などの再結合抑制のための欠陥密度の低減 を行うことが重要と思われる.一方,蓄電デバイスの特性向上に向けて新規材 料や新規メカニズムを利用した研究が盛んである.我々は Li イオンを挿入可能 で,パワー密度向上の可能性を有する WO3 に着目した.WO3 は種々の結晶構造 や酸素欠損量を有し,蓄電デバイスの電極として応用するには,これら材料物 性と電極構造に関する詳細な研究が求められる.

第3章ではBaSi₂太陽電池のスパッタ成膜とショットキー型デバイスによる発 電特性の実験結果について述べた.BaSi₂多結晶のターゲットを用いた RF マグ ネトロンスパッタ法にて成膜し,N₂雰囲気でアニールすることで結晶化を確認 した.また,BaSi₂スパッタ薄膜は酸素との反応性が高いが,酸化防止膜として Si₃N₄ 薄膜の連続成膜によって膜中の酸素量を 5%程度まで低減できることがわ かった.作製したBaSi₂薄膜はホール効果測定によってn型を示し,キャリア密 度は10²¹/cm³,移動度は0.06cm²/Vsであった.この結果をもとに,Al-Nd 電極と のショットキー接合とAZO/Si₃N₄/BaSi₂のMIS型電極を有する太陽電池デバイス を作製し,発電特性を評価したところ,室温で 0.1%であるが,我々の知る限り 初めて発電特性を確認できた.さらに,低温特性の解析から高効率化にはキャ リア密度の低減とライフタイム増大,および MIS コンタクトの表面再結合速度 の低下が重要であることがわかった.本研究結果から太陽電池材料としての可 能性を示した.

第4章では六方晶 WO3 電極のリチウムイオン電池の劣化メカニズムを明らか にした結果について述べた. h-WO3 を負極材料としたリチウムイオン電池にお いて,初回充放電時における結晶構造の変化や、サイクル試験の結晶構造,表 面状態,電解液組成などの変化を詳細に調べた.

その結果,初回充放電における不可逆容量は WO₃内のヘキサゴナルトンネル 内に残存する Li イオンの影響であることがわかった.さらに,ヘキサゴナルト ンネルに沿った方向(c 軸)では可逆的な格子定数の変化であるのに対し,a 軸,b 軸では残存 Li イオンの影響で不可逆的に変化することが明らかになった.また, このような結晶構造の膨張収縮をともなう充放電反応を繰り返すことで,六方 晶構造が一部単斜晶構造に変化していることが明らかになった.これらの知見 から,耐久性向上には不可逆的な結晶構造変化の無い電圧範囲での使用が重要 であると考えられる.さらに,不可逆容量を減少させるためにはナノ粒子化な どの粒径制御や高い結晶性による Li イオン拡散長制御が必要であることがわか った.このように,h-WO₃ をリチウムイオン電池の負極としたデバイスの詳細 な劣化機構を初めて明らかにし,今後の WO₃ 電極の長寿命化や高速充放電特性 向上に関する指針が得られた.

第5章では酸素欠損を導入した低抵抗な WO_3 粉末の合成と電極作製方法を新たに開発した.これをリチウムイオン電池の電極とすることで高速充放電特性が向上できることを述べた.単斜晶構造の WO_3 ナノ粒子を原料とし, N_2 と H_2 の混合ガス中で熱処理を行うことで酸素欠損を導入した単斜晶 $W_{18}O_{49}(WO_{2.72})$ の粉末を合成した.合成した粉末の体積抵抗率は $4.3 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ であり,熱処理前と比較すると7桁低減できることがわかった.また,合剤電極を作製し,LiCoO₂を正極とした電池の特性を評価したところ,六方晶 WO_3 と比較すると不可逆容量を 35%低減できた.さらに,結晶構造の体積膨張収縮を評価した結果,2.5V

時に 2.7%の膨張を確認し,可逆的な変化を確認した.交流インピーダンス測定 で求めた内部抵抗は 3.7Ω・cm² (1kHz 時) と低く,100C レートの放電電流でも 放電可能であった.このような高速充放電が得られるメカニズムとして, m-W₁₈O₄₉の STEM 観察から,b軸方向に沿ったヘキサゴナルトンネルの存在を 確認し,Li イオンの高速な拡散を可能としていると推測された.得られた特性 をもとに,ラミネート型セルのエネルギー密度,パワー密度を試算すると 19Wh/kg,9100W/kg となり,業界最高水準のパワー密度を有するデバイスを実 現できることがわかった.

6.2 結論

6.2.1 BaSi2太陽電池の発電特性と高効率化への指針

●本研究では BaSi,を光吸収層として用いた太陽電池で初めて発電効率を確認し たものである.しかしながら、その効率は 0.1%であり、さらなる効率向上が望 まれる.本研究結果からスパッタ法による BaSi2 薄膜ではターゲットに含まれる 不純物が成膜後も存在し、キャリア密度やライフタイムに影響を与えることが わかった. さらに,酸化を抑制するため, BaSi2 上に Si3N4 薄膜形成することが 効果的であることが明らかになった.しかし、未だ酸素量として 5%程度含有す る. そのため、高効率化への方向性として、不純物や酸素量の低減が可能な真 空共蒸着や MBE 法による BaSi2 膜による特性検証が求められる. MBE 法で形成 した BaSi2 を用いた太陽電池デバイスではオーミック電極やショットキー電極 を形成する必要がある.しかし、自然酸化膜が存在することで電流の取出し効 率を低下することや、バンドベンディングの発生が考えられる. BaSi2 太陽電池 では内蔵電位の形成には酸化を抑制した真空装置内での pn 接合やショットキー 接合形成が必要である. その後の研究結果として Tsukahara らは B ドープした p-BaSi₂/n-Siのヘテロジャンクションの pn 太陽電池で効率 9%を達成したとの報 告がある[6.1]. この効率はシリサイド半導体材料を用いた太陽電池の報告では最 も高い. さらに効率向上に向けては,酸素を供給しにくい透明導電膜の開発, 結晶性向上と大粒径化が可能なテンプレート下部電極の選定、テクスチャー構 造による反射防止構造の検証などが必要となる.今後、これら研究開発による 高効率化を検証していく.

6.2.2 WO3 リチウムイオン電池のさらなる充放電特性の向上

•本研究では酸素欠損を導入した m-W₁₈O₄₉(WO_{2.72})粉末を負極に用いたリチウム イオン電池の高速充放電特性について述べた.特性評価ではこれまでの蓄電デ バイスのパワー密度を大幅に向上できた.さらに、充放電にともなう体積膨張 収縮のメカニズムを明らかにし、高信頼性に関する知見も得られた.さらなる 高速充放電特性の向上には、高結晶性を有するナノ粒子粉末の合成と熱処理に より酸素欠損を導入し、Li イオン拡散長を小さくすること、およびへキサゴナ ルトンネルの密度を増大することが重要であると考えられる.高信頼性に向け ては不可逆容量を低減することが重要であり,そのためには前述したようなナ ノ粒子化やヘキサゴナルトンネルの形成も効果的である.さらに不可逆容量の 原因として電解液成分との反応も予測され,表面被膜の形成による影響を詳細 に検討する必要がある.このような研究を進め,充放電特性の向上と高信頼性 の蓄電デバイスの実現が期待される.

6.3 今後の各製品への応用展開

BaSia 太陽電池は Si 太陽電池に替わる高効率かつ低コスト太陽電池として実 用化を目指す.再生可能エネルギーの普及には不可欠な技術であるが,現状で は MBE 法による基本特性の検証と発電効率の向上が急がれる. BaSi, はバンド ギャップが 1.4eV 程度であるが, さらなる高効率化にはより長波長の光を利用す ることが必要となる. そのために, よりバンドギャップの小さい Si(1.1eV)や β-FeSi₂(0.8eV)とのタンデム型構造も有効である. β-FeSi₂ とのタンデム型では効 率として 40%が達成できると報告されている[6.2]. タンデム型構造の実現には 低抵抗なヘテロ接合界面の形成技術や透過率や光電流の最適化が求められる. さらに低コスト化に向けた量産化技術開発も重要である.太陽光発電のkWh 当 たりの発電コストは2025年までに7円/kWhまで低減する必要がある[6.3]. MBE 法では大面積化が困難であると考えられ、蒸着法などのプロセスの確立も並行 して進める. 蒸着法においてもスパッタ法同様にキャリア密度の低減, 酸化お よび吸湿対策が重要課題である。キャリア発生源を解明し、粒界や結晶欠陥の 除去,あるいは不活性化(水素アニールなど)によってキャリア密度を低減で きるか検証を進める. 最終的には、エピタキシャル膜と同等の高品質な BaSia 膜をスパッタ法や蒸着法で形成する技術を開発して行く.

一方,酸素欠損を導入した WO₃を活物質とした蓄電デバイスでは,高速充放 電特性に優れることが明らかになった.今後,実用化に向けては,実際の製品 形態である、ラミネート型セル,円筒型セル,角型セルなどの開発が必要であ る.そのためには,他の構成部材(正極材,セパレータ,電解液など)の最適 化が不可欠となる.セル開発後,充放電特性の評価,耐久性(充放電サイクル, カレンダー寿命,温度特性,安全性)などの評価と改善を行う.さらに,セル を直列および並列に接続し,制御回路も一体化したモジュール化技術の開発も 必要である.これらは用途によって使用方法が異なるため,用途ごとの設計が 求められる.

第1章でも説明したように、太陽電池と組み合わせた再生可能エネルギーシ ステムでは、太陽光パネル自体に高速充放電蓄電デバイスを設置した一体型の 電源が考案されている.このようなシステムによって、蓄電池の設置面積の省 スペース化と変動型電源による系統への影響を低減するシステムが実現できる.

さらに、高速充放電特性に優れる蓄電デバイスは自動車のエネルギー回生技術においても重要な役割を担う.減速時のエネルギーをオルタネータで電気エネルギーに変換し、蓄電デバイスで回収する.内部抵抗の小さい蓄電デバイスでは、回収時の熱損失を低減可能であり、自動車の燃費改善効果が期待できる.

このようなエネルギー回生技術は自動車のみならず,その他の用途への展開が 可能である.具体的には,エレベーター,電車,油圧ショベル,フォークリフ ト,天井用クレーンなどが考えられる.

以上,高効率太陽電池による発電コストの低減と電力系統に適した太陽光発 電システムへの蓄電デバイスの応用,さらに,エネルギー回生用途での有効性 について述べてきた.今後,再生可能エネルギーを有効利用し,持続可能な社 会を構築できるシステムの構築に向けた研究を加速していきたい.

参考文献

[6.1] D. Tsukahara, S. Yachi, H. Takeuchi, R. Takabe, W. Du, M. Baba, Y. Li, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, p-BaSi₂/n-Si heterojunction solar cells with conversion efficiency reaching 9.0%. Applied Physics Letters, 108, p152101, 2016.

[6.2] T. Inamura. A study on silicide semiconductors for high efficiency thin film photovoltaic devices. Master Thesis, Tokyo Institute of Technology, 2014.[6.3] NEDO 太陽光発電開発戦略(NEDO PV Challenges)

研究業績

論文

1. <u>A. Sasaki</u>, Y. Kataoka, K. Aoki, S. Saito, K. Kobayashi, T. Ito, K. Kakushima, H. Iwai, "Power generation characteristics of Schottky-type solar cells fabricated using barium silicide", Japanese Journal of Applied Physics. 54, p031202, 2015.

2. <u>A. Sasaki</u>, H. Oozu, M. Nakamura, K. Aoki, Y. Kataoka, S. Saito, K. Kobayashi, W. Li, K. Kakushima, K. Tsutsui, H. Iwai, "Durability evaluation of hexagonal WO₃ electrode for lithium ion secondary batteries", Microelectronics Reliability. 68, p86, 2017.

3. <u>A. Sasaki</u>, A. Sasaki, Y. Kataoka, S. Saito, K. Kobayashi, K. Kakushima, K. Tsutsui , H. Iwai, "Improvement of the charge / discharge rate by introducing oxygen vacancies in WO_3 negative electrodes for LIBs", Electrochemistry (in press).

国際会議

1. <u>A. Sasaki</u>, Y. Kataoka, K. Aoki, S. Saito, K. Kobayashi, K. Kakushima, and H. Iwai, "Power generation characteristics of Schottky-type solar cells fabricated using barium silicide", IEEE EDS Mini-Colloquium WIMNACT-45, Tokyo Institute of Technology, Japan, February 19, 2015.

2. <u>A. Sasaki</u>, M. Nakamura, H. Oozu, Y. Kataoka, K. Aoki, K. Kobayashi, K. Tsutsui, H. Iwai, and K. Kakushima, "Durability of hexagonal WO_3 electrode for lithium ion secondary battery", TOEO-9, Epocal Tsukuba, Japan, October 19, 2015.

国内学会

1. 佐々木亮人,青木克明,片岡好則,小林薫平,稲村太一,角嶋邦之,岩井洋, 「バリウムシリサイド半導体を用いたショットキー型太陽電池に関する研究」, 第61 回応用物理学会春季学術講演会,青山学院大学,20a-D3-9,2014・3.

謝辞

この博士論文を作成するにあたり,多くの方々のご支援ご協力を賜りました. 謹んで御礼申し上げます.

本研究は岩井洋教授と角嶋邦之准教授の指導の下に行われたものであり、お 忙しい中,熱心な御指導をいただけたことに心から深く感謝致します.

本論文の作成にあたり、終始適切な助言を賜り、また丁寧に指導して下さった筒井一生教授に感謝します.

また,論文の作成にあたり,お忙しい中論文の審査をして下さった若林整教 授,渡辺正裕准教授,大見俊一郎准教授に深く感謝致します.

社会人過程での入学をご許可いただくとともに、多大なるご支援をいただい た東芝マテリアル株式会社の皆様にも心から感謝いたします.小林薫平様には 社会人博士課程への入学を快諾していただき、研究と仕事の両立を支援してい ただきました.心から感謝いたします.片岡好則様には、研究への取組み姿勢 や、投稿論文、学会等の原稿校正には丁寧にご指導いただきました.また、入 学から在学中の活動において全面的にご支援いただいた青木克明様、齊藤秀一 様、平林英明様、本当にありがとうございました.さらに、本研究においては、 東京工業大学の李蔚様(現日産自動車株式会社)、東芝マテリアルの大図秀行様

(現科学技術振興機構),市川浩様,佐藤光様,中村美保様,佐々木敦也様にご協力いただきました.右も左も分からない私に様々な面で手を差し伸べて下さり,公私に渡って私を支えてくださった東芝マテリアルの皆様に深く感謝致します.

最後になりますが、2011年3月11日に永眠した父にこの論文を捧げるととも に、これまで支えてくれた母に心から感謝します.そして、30歳を過ぎてから の博士課程入学を快く承諾し、精神的に常に私を支え続けてきてくれた妻の早 苗と2人の子供たちに心から感謝します.

> 佐々木亮人 2017年2月

135