

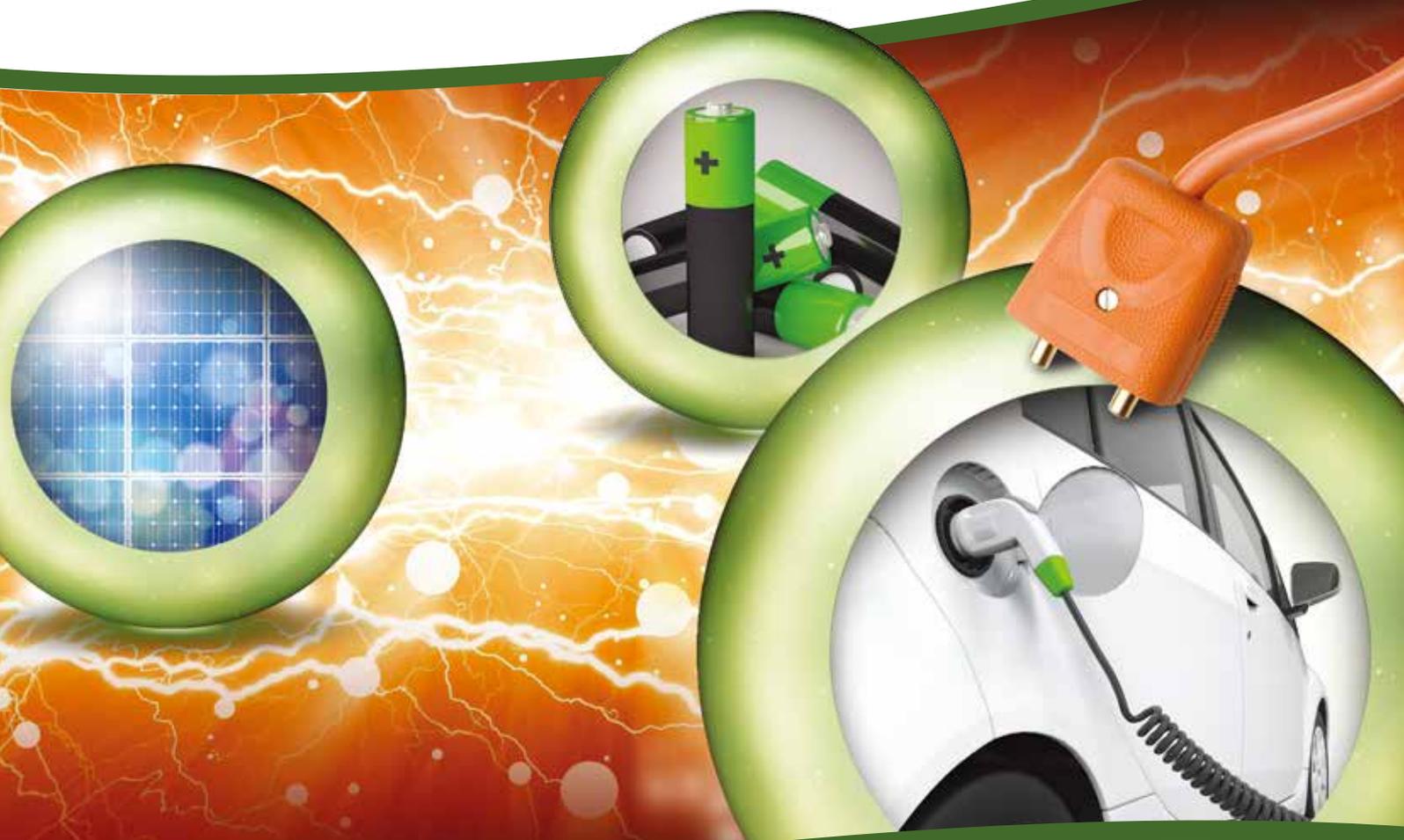
# Material Matters™

Volume 8, Number 4

**ALDRICH**  
Materials Science

## エネルギー貯蔵および効率化のための材料

Materials for Energy Storage and Efficiency



*Energizing Innovation*

リチウムイオン電池に用いられる、より安全な高性能電極、  
固体電解質および界面反応

高性能リチウムイオン電池用  
シリコン負極材料の進展

原子層堆積法によるリチウム  
イオン電池、燃料電池および  
太陽電池用ナノ材料の作製

色素増感太陽電池用高効率  
ナノスケール無機光吸収材料

SAJ1790

## はじめに

2013年第4号の **Material Matters**™ ではエネルギー貯蔵および効率化のための材料を特集します。エネルギーは経済成長にとって不可欠であり、産業革命以降、化石燃料が主要エネルギー源として経済と社会の成長の原動力となってきました。しかし、世界的なエネルギー需要は増加しており、化石燃料の供給に限りがあることや環境に及ぼす長期的影響を考慮すれば、代替エネルギー源が「エネルギーミックス」のより大きな部分を担う必要があることは明らかです。代替エネルギー源は、太陽エネルギー、水素エネルギー、バイオ燃料、風力、水力および地熱エネルギーをはじめとする、再生可能かつ環境に優しいクリーンなエネルギーです。しかし、代替エネルギーが世界的なエネルギー供給の主要な位置を占めるためには、2つの重要な課題を解決しなければなりません。第一に、少なくとも既存の化石燃料と競合する程度まで、エネルギー生産効率を向上させる必要があります。第二に、移動性を備え、風力や太陽エネルギーのような電力源の断続性を補うことのできる軽量で高性能なエネルギー貯蔵デバイスが必要です。



Meenakshi Hardi, Ph.D.  
Aldrich Materials Science

リチウムイオン電池は、高エネルギー密度で大きな貯蔵容量を有するため、近年最も有望なエネルギー貯蔵デバイスの1つとして期待されています。リチウムイオン電池は携帯用電子デバイスに広く使われており、現在、ハイブリッド自動車や電気自動車への大規模な実用化に重点を置いた多くの研究が行われています。しかし、こうした大規模輸送の用途では、電極/電解液材料および他の電池構成部品の性能や安全性、コストが主なハードルとなっています。

最初の論文では、安全性や価格の面で期待される次世代の正極材料および固体電解質用材料について、Yves Chabal、Kyeongjae Cho、Christopher Hinkle（米国）が論じます。また、電池性能および安定性を向上させる新たな電極と電解質材料との界面反応の研究に、最先端の化学分光法および第一原理計算がどのように利用されているかについても紹介します。

2番目の論文では、ハイブリッド車および電気自動車の分野での高いエネルギー需要を満たすことのできる高性能リチウムイオン電池のための次世代負極材料について、Xuefeng Song と Lian Gao 教授（中国）が概説します。ここでは、グラファイト負極の有望な代替材料として、シリコンが主に取り上げられています。シリコン負極の優れた点は、低コストや低毒性のみならず、高い理論容量と比較的低い作動電位などです。また、Si 負極をリチウムイオン電池に用いた場合によく見られる充放電サイクル中の体積変化の問題について、実現性の高い対策をいくつか紹介します。

3番目の論文では、ナノ材料の利用によってどのようにデバイス性能が改善され、代替エネルギー技術の大規模な実用化が実現するかを Kessels 教授（オランダ）が述べます。ナノ材料からデバイスを構築する際、大規模な実用化においてナノ材料の調製、修飾、機能化および安定化の面で特に多くの課題が生じます。本レビューでは、実例と共に、原子層堆積（ALD: atomic layer deposition）について取り上げ、様々なエネルギー用途（例えばリチウムイオン電池、燃料電池および太陽電池）に向けた薄膜やナノ構造材料などの高性能ナノ材料を製作するための方法を解説します。

最後に、色素増感太陽電池の効率・性能を向上させるための、ナノスケール無機光吸収物質および増感剤の使用における最近の進展を Nam-Gyu Park 教授（韓国）が概説します。金属カルコゲニドおよび有機金属ハロゲン化ペロブスカイトのような無機増感材料は、低コストで高性能な太陽電池を製作するのに有望な手法として注目されています。加えて、太陽電池の効率をさらに向上させる有望な増感剤である量子ドットについても概説します。高い吸収係数、調整可能なバンドギャップ、可視から赤外領域までの光を吸収する特性、およびマルチエキシトン生成（MEG: multi exciton generation）の可能性を取り上げます。

## 表紙について

代替エネルギーをはじめ、エネルギー変換、貯蔵ならびにエネルギー効率化技術の向上は、将来のエネルギー確保のために必要不可欠です。表紙の図は、太陽電池やその他の各種電池など、世界的なエネルギー需要を満たすためのエネルギー変換および貯蔵デバイスの例を表しています。

## Material Matters™

Vol. 8, No. 4

### エネルギー貯蔵および効率化のための材料

#### ご注文：

最寄の試薬代理店にご注文ください。代理店がご不明の場合は、弊社カスタマーサービス [sialjpcs@sial.com](mailto:sialjpcs@sial.com) へお問合せください。

#### お問合せ：

価格、納期については、弊社カスタマーサービスまでお問合せください。日本語 Web サイト [www.sigmaaldrich.com/japan](http://www.sigmaaldrich.com/japan) でも、各製品の価格や国内在庫の有無などをご確認いただけます。製品に関する技術的なお問い合わせは、テクニカルサポート [sialjpts@sial.com](mailto:sialjpts@sial.com) へお問合せください。

本カタログに掲載の製品及び情報は 2014 年 9 月現在の内容であり、掲載の品目、製品情報等は予告なく変更される場合がございます。予めご了承ください。

## モバイル

QR コードを読み取ると、Material Matters バックナンバーの PDF をご覧いただけます。



or visit  
[aldrich.com/mscatalog-jp](http://aldrich.com/mscatalog-jp)

## 目次

### Articles

リチウムイオン電池に用いられる、より安全な高性能電極、 固体電解質および界面反応 . . . . .	4
高性能リチウムイオン電池用 シリコン負極材料の進展 . . . . .	10
原子層堆積法によるリチウムイオン電池、 燃料電池および太陽電池用ナノ材料の作製 . . . . .	15
色素増感太陽電池用高効率ナノスケール 無機光吸収材料 . . . . .	23

### Featured Products

電極シート・電解質溶液 . . . . .	8
<i>Ready-to-use electrode and electrolyte components for lithium-ion batteries</i>	
電極・電解質材料 . . . . .	8
<i>A selection of electrode and electrolyte powders for lithium-ion batteries</i>	
溶媒および添加剤 . . . . .	9
<i>A selection of high purity and anhydrous solvents and additives for lithium-ion batteries</i>	
シリコン・シリカナノ材料 . . . . .	13
<i>A selection of Si-based nanomaterials for lithium-ion battery anodes</i>	
グラフェン・酸化グラフェン . . . . .	14
<i>A list of graphene and graphene oxide for lithium-ion battery anodes</i>	
CVD/ALD用前駆体材料 . . . . .	19
<i>A list of ready-to-use prepackaged precursors for thin film deposition</i>	
気相成長薄膜作製用・ゾルゲル法用前駆体 . . . . .	20
<i>A selection of deposition precursors for batteries, fuel cells, and solar cell applications</i>	
スパッタリングターゲット . . . . .	22
<i>A list of sputtering targets for fuel cells and solar cell applications</i>	
薄膜作製用基板 . . . . .	22
<i>A list of substrates for thin film deposition</i>	
コア型量子ドット . . . . .	25
<i>A selection of Cd-based and Cd-free quantum dots for solar cell applications</i>	
コアシェル型量子ドット . . . . .	26
<i>Cd-free and Cd-based quantum dots for energy and electronics applications</i>	
合金型量子ドット . . . . .	26
<i>A selection of semiconductor alloyed quantum dots for energy and electronics applications</i>	
ハロゲン化鉛系材料用前駆体 . . . . .	27
<i>A list of high purity lead starting materials</i>	
酸化チタンナノ材料 . . . . .	27
<i>A selection of titanium oxide nanopowders and nanoparticle dispersions for solar cell applications</i>	

## Your Materials Matter



*Bryce P. Nelson*

Bryce P. Nelson, Ph.D.  
Aldrich Materials Science Initiative Lead

「こんな化合物を探している」、「こんな製品があれば便利」といったお問い合わせやご要望はございませんか？皆様からの新製品のご提案をお待ちしております。 [sialjpts@sial.com](mailto:sialjpts@sial.com) までお気軽にお問い合わせください。

EMPA (Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology) の Anke Weidenkaff 博士から、熱電材料研究用高純度カルシウムコバルト酸化物 (Aldrich 製品番号: 791032) の製品化のご提案をいただきました<sup>1</sup>。Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (CCO) は、他の多くの酸化物と同様に、その低コスト、無毒性、軽量、耐熱性、化学的安定性、および高温での耐酸化性の点から、現在あらゆる熱電材料の中で最も大きな期待が寄せられている物質です<sup>2</sup>。CCO は、酸化物の中で最も高い熱電性能指数 (ZT) を有するミスフィット層状酸化物のグループの1つです。CCO の熱起電力は、異種元素のドーピングによって、さらに向上させることができます<sup>3,4</sup>。

### References

- (1) Karvonen, I.; Tomeš, P.; Weidenkaff, A.; *Material Matters* 2012, 2, 92.
- (2) Koumoto, K.; Terasaki, I.; Funahashi, R.; *MRS Bulletin* 2006, 31(3), 206.
- (3) Xu, G.; Funahashi, R.; Shikano, M.; Matsubara, I.; Zhou, Y.; *Applied Physics Letters* 2002, 80(20), 3760.
- (4) Tian, R.; Donelson, R.; Ling, C. D.; Blanchard, P. E. R.; Zhang, T.; Chu, D.; Tan, T. T.; Li, S.; *J. Phys. Chem. C* 2013, 117(26), 13382.

### Calcium cobalt oxide

[12514-78-2] Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> FW: 499.96

▶ Powder, ≥99.9% trace metals basis

791032

25g

## Material Matters™

Coming to Your Mobile Device



iPad版(英語)もご利用ください。

[aldrich.com/mm](http://aldrich.com/mm)



# リチウムイオン電池に用いられる、より安全な高性能電極、 固体電解質および界面反応



Yves J. Chabal, Kyeongjae Cho, and Christopher L. Hinkle\*  
(Roberto C. Longo, K. C. Santosh, Amandeep K. Sra, David E. Arreaga-Salas, and Katy Roodenko; not pictured)  
Department of Materials Science and Engineering,  
University of Texas at Dallas, Richardson, Texas 75082 USA  
\*Email: chris.hinkle@utdallas.edu

## はじめに

現在、リチウムイオン電池の分野では、炭素系化合物の排出削減、エネルギー貯蔵容量の向上を目的とした応用開発に関する研究が精力的に行われています<sup>1,2</sup>。リチウムイオン電池は、高エネルギー密度で大容量のデバイス実現可能性を有することから、ハイブリッド自動車や電気自動車、または太陽光や風力発電のエネルギー貯蔵への大規模な導入が検討されているきわめて有望なデバイスです<sup>3,4</sup>。リチウムイオン電池は化学エネルギーを貯蔵し、そのエネルギーを高効率かつ無排気電力として供給します<sup>5</sup>。リチウムイオン電池は携帯用電子デバイスに広く使用されていますが、電極材料と電解液の性能がまだ十分ではないために、より大規模な用途への実用化は遅れています<sup>1,5,6</sup>。

また、安全性もリチウムイオン電池技術の大きな懸念の一つであり、「熱暴走」と呼ばれる事例が多く報告されているため、より高い安定性を備えた最先端材料の研究が進められています。層状酸化物 (LiMO<sub>2</sub>) のような典型的な正極材料は、充電反応の最後で無視することのできない不安定性を示し、高温で分解します。市販されているほとんどの電解液はリチウム塩の溶解した有機溶媒ですが、正極からの酸素放出に対して極めて不安定です。これら安全上の問題を解決するために、安全性の向上 (短絡しても燃焼しない) と幅広い使用温度や動作温度における化学的安定性の向上を目的に、新規代替材料に関する研究が活発に行われています<sup>7,8</sup>。

本稿では、次世代正極材料および固体電解質として期待されている材料グループを取り上げます。また、電池性能および安定性向上において、界面反応が大きな障害の1つであり、化学分光法や第一原理計算の必要性について紹介します。

## ケイ酸塩を基盤とした正極材料

より安定かつ安全な正極材料の開発には、これまでオリビンリン酸鉄 (LiFePO<sub>4</sub>, Aldrich 製品番号: 759546) を用いた研究が主に行われており、1997年に正極材料として報告された化合物として知られています<sup>1</sup>。オリビン構造は、毒性がなく、潜在的には安価で、オキシアニオン基 (PO<sub>4</sub>四面体) が安定した骨格構造を形成するために過酷な使用条件下でもきわめて高い安定性を示す、などの理由から注目を集めています<sup>2,3</sup>。さらに近年では、LiFePO<sub>4</sub>

粒子のナノ構造化および炭素コーティングにより、性能が著しく向上し、商業的に利用可能なレベルに近いレート特性とサイクル特性が実証されています<sup>3</sup>。しかし、低いエネルギー密度 (平衡電位はわずかに約 3.4 V) と比較的低いイオン伝導性および電子伝導性から、高いエネルギー密度や電力密度が必要な用途 (ハイブリッド自動車など) での使用という点で大きな問題となります<sup>1</sup>。

安全かつ安価な正極材料としてのポリオキシアニオン化合物の潜在的可能性を考慮すると、ケイ酸塩はリン酸塩の代替化合物の一つと考えられます<sup>4,5</sup>。Si-O結合は、少なくとも他のポリオキシアニオングループと同様に安定であり、中規模から大規模のエネルギー用途に必要な熱安定性をもたらします。さらに、オルトケイ酸塩に属する化合物である Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub> (M = Fe, Mn または Ni などの遷移金属) は、2つの連続的な酸化還元反応で Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub> あたり 2つの Li 原子の脱離が可能であり、現在の正極材料のほぼ 2 倍の容量 (330 mAh/g) の実現可能性を秘めています<sup>5</sup>。しかし、この化学式あたり 2つの Li 原子の脱離には課題が多いため、まだ実験的に実現されてはいません<sup>5</sup>。実際、Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> において 2つ目の電子の脱離が起こる際の高い電圧、これら中程度のバンドギャップを有する絶縁体のもつ低い電子伝導性、およびリン酸鉄に匹敵する低いイオン伝導性の問題があります<sup>5</sup>。さらに重要な課題は構造安定性にあり、この四面体構造を有する化合物には形成エネルギーの近い、いくつかの結晶多形が存在するために<sup>5</sup>、最初の充放電サイクル後に相転移が報告されています。ケイ酸塩の潜在的可能性を十分に引き出すには、これら欠点すべてに対処する必要があります<sup>5</sup>。

層状酸化物およびオリビンリン酸塩の特性向上のために用いられた方法<sup>6</sup>と同様に、上述した問題のいくつかを解決するために、ケイ酸塩正極材料への異種遷移金属元素の導入が行われています。図 1 は密度汎関数理論 (DFT: density functional theory) を用いた第一原理計算によって得られた理論上の電圧で、いくつかのケイ酸塩および異なる遷移金属組成の結晶構造における、2電子の酸化還元反応の電位を示しています。これらの計算結果から、ケイ酸塩の材料設計で重要ないくつかの特徴が示唆されます。まず、作動電圧依存性について、遷移金属種の違いのほうが結晶多形の違いよりも強い傾向が見られます。次に、第 1 の酸化還元過程については、異種遷移金属の「ドーピング」濃度が高くなるにつれて (例えば、Fe<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub> から Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>) 電圧が増加し、33% の化学量論比で遷移金属カチオンを 3 元素含んだ組成 (Fe-Mn-Ni) の電圧は、この 2 元素組成の電圧範囲内の値を示します。さらに、最初の Li 脱離の電圧も予測どおり、外殻の d 電子数の増加とともに上昇しています<sup>4</sup>。重要となる第 2 の酸化還元過程については、第 1 の反応の傾向とは反対に、遷移金属のドーピング濃度や d 電子数の増加につれて電圧は減少しています。電圧の範囲は、第 1 の反応では 3.43 V (Li<sub>2</sub>Mn<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.75</sub>SiO<sub>4</sub>, Pmn2<sub>1</sub>) から 4.34 V (Li<sub>2</sub>Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>, Pmn2<sub>1</sub>)、第 2 の反応では 5.3 V (Li<sub>2</sub>Mn<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.75</sub>SiO<sub>4</sub>, Pmn2<sub>1</sub>) から 4.13 V (Li<sub>2</sub>Mn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.33</sub>Ni<sub>0.33</sub>SiO<sub>4</sub>, P2<sub>1</sub>/n) です。

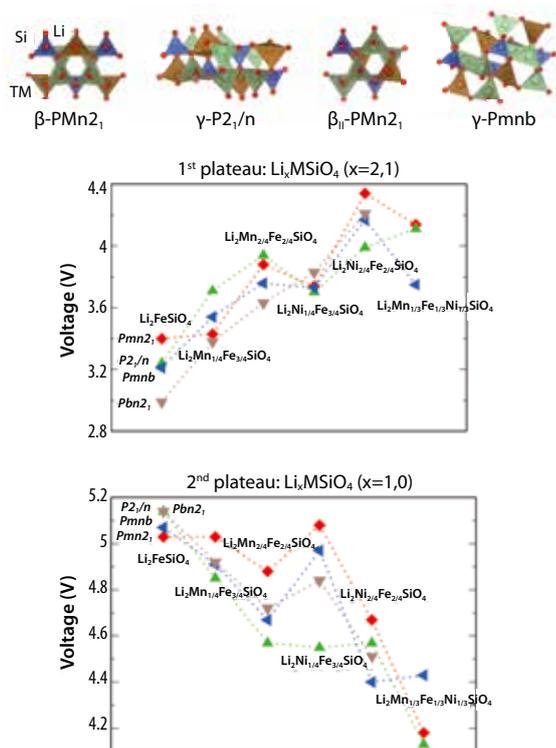


図 1. 様々なケイ酸塩結晶多形構造。ドーピングした  $\text{Li}_2\text{TMSiO}_4$  からの Li 脱離に関する酸化還元反応に由来する 2 つの電圧プラトー（平坦域）の値。

計算に用いたすべての多成分ケイ酸塩は負の形成エネルギーをもつことから、室温で熱力学的に安定であることを意味しています。遷移金属カチオンを複数含む固溶体のもつ構造のゆがみが、 $\text{LiMSiO}_4$  中間化合物（半脱リチウム化した化合物）の相対的な安定性を減少させるために第 1 の反応の作動電圧が上昇し、一方で第 2 の反応（完全な脱リチウム化反応となる二つ目の電子の酸化還元過程に対応）の電圧は低下します。これら電圧は、従来のリチウムイオン電池にて達成可能な範囲にあります。ドーピングによる Mn および Ni 添加により、Li 脱離の間に見られるカチオン性静電反発は減少しますが、これは各結晶多形が、純粋な鉄ケイ酸塩の 2 電子酸化還元過程に対してより安定であることを示唆しています。この安定性により、第 1 と第 2 の Li 脱離過程の間の電圧ステップが減少するため、これら化合物のレート容量特性が向上します。さらに、Ni の含有によりケイ酸塩のバンドギャップが減少し、電子伝導性が増加します。一方、我々の計算では、Fe に関連する、局在化した非混成の  $d$ -状態の存在が示されており、ポーラロン機構によって電子伝導性をさらに向上できる可能性があります。これらすべての知見は、多成分四面体ケイ酸塩の使用によって、正極材料の性能が改善する可能性があることを示しています。しかしながら、脱リチウム化による相転移の問題は未解決のままです。

複数の実験がすでに実施され、 $\text{Li}_2\text{Fe}_0.5\text{Mn}_0.5\text{SiO}_4$  固溶体が有望と考えられています。より高い Mn 含有量 ( $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{SiO}_4$ ) では、中間組成（半脱リチウム化された）段階の化合物において、 $\text{Mn}^{3+}$  イオンを有する安定かつ再現性の高い相が生成します<sup>7</sup>。なお、 $\text{Li}_2\text{Fe}_0.5\text{Mn}_0.5\text{SiO}_4$  では  $214 \text{ mAh g}^{-1}$  の容量が報告されていますが、充放電サイクルによって著しく減少します<sup>8</sup>。また、異なる化学量論比の材料 ( $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SiO}_4$ ) で良好な可逆性が示されましたが、単に  $\text{Fe}^{3+}$  への酸化によるものであり、4 価の Fe または Mn によるものではありませんでした。つまり、1 電子以上の交換が行われていないことを示唆しています<sup>5</sup>。

## 無機固体電解質

リチウムイオン電池（ペースメーカーのような医療デバイスの電池を含む）向け固体電解質の商業利用に関心が寄せられているのは、現在の液体有機電解質に比べて電気的、化学的および機械的安定性が高いからです。固体電解質は、衝撃や振動に強いために安全性および信頼性の面でより適しており、自己放電や熱暴走が見られず、より確実な充放電が可能で、従来の液体電解質に比べて小型化することができます<sup>9,10</sup>。30 年ほど前から固体電解質材料は研究され、電解質候補となる多くの材料が開発されています（図 2）<sup>11-14</sup>。例えば、リチウムランタンチタン酸塩（LLTO）、ガーネット型ジルコン酸塩（LLZO）、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系ガラスおよびリン酸リチウムオキシナイトライド（LiPON）<sup>8-13</sup> は、薄膜電池の固体電解質として商業的に用いられています<sup>8-11</sup>。しかし、現在利用可能な固体電解質はイオン伝導性が非常に低いため、実用化がかなり制限されています。LiPON のイオン伝導性は  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 、LLTO およびリチウムチオリン酸塩は約  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  で、有機液体電解質 ( $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ) と比べて非常に低い値です。正極材料の場合と同様に、固体電解質に多価イオンを用いると電荷移動度を高めることが容易になります。しかし、結晶格子とこれら多価イオンとの強い静電相互作用によってイオン移動のエネルギー障壁が高まるため、イオン伝導性は減少します。加えて、イオンの移動度とイオン半径には強い相関があるため、固体電解質の設計には、格子内の移動可能な経路の大きさに見合ったイオン種のサイズを検討する必要があります。

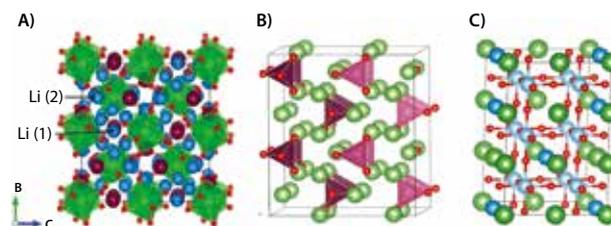


図 2. 各種固体電解質の結晶構造。A) ガーネット型立方晶  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  超格子。青、紫、緑および赤い球は、それぞれ Li、Zr、La および O 原子を表しています。B)  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$  超格子。Li 原子は緑の球、 $\text{PO}_4$  グループは紫の四面体（赤い球は酸素）で示しました。C) リチウムランタンチタン酸塩（LLTO、 $\text{Li}_{0.25}\text{La}_{0.583}\text{Ti}_{0.167}\text{O}_3$ ）。青、緑、水色および赤い球は、それぞれ Li、La、Ti および O 原子を表しています。参考文献 14 から引用。

固体電解質において、イオン輸送は原子の無秩序性（空孔や格子間イオンなど）から生じます。第一原理計算を用いた LiPON 固体電解質およびその電極界面に関する我々の研究からは、Li 欠陥伝導は格子間 Li を由来とし、電極の合金化により調整可能なフェルミ準位の位置に依存することが示されています<sup>14</sup>。すなわち、フェルミ準位を変えることにより、欠陥形成エネルギーを制御することができます。例えば、 $E_f$  が価電子帯の頂上（最大値）から約 3 eV 以内にある場合、その低い形成エネルギーにより  $\text{Li}^+$  格子間欠陥が容易に生じます（図 3）。

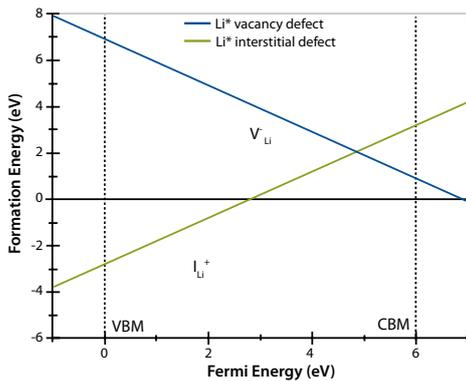


図3. バルク  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  のバンドギャップに対する、フェルミ準位と  $\text{Li}^+$  欠陥形成エネルギーとの関係

反対に、LLTO におけるイオン移動は Li 空孔を由来とし、Li イオンの部分的占有がこれら化合物群における高いイオン伝導性に寄与します。ペロブスカイト ( $\text{ABO}_3$ ) 構造 (A = Li, La または空孔 B = Ti) を有する LLTO は、室温でより高いリチウムイオン伝導性 (約  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ) を有するため、広く研究されています<sup>12</sup>。高いイオン伝導性は、Li 欠陥形成エネルギーおよび隣接した A サイト空孔へのホッピングの際の Li 移動障壁が共に低い点と関係しています。同様の伝導メカニズムが、ガーネット型固体電解質において予測されています。LLTO のもう一つの利点は、正極材料の保護コーティングとしても使用でき、充放電サイクル後の安定性が向上する点です。また、コンポジット電極における  $\text{Li}^+$  拡散のインピーダンス低下にも有用です<sup>15</sup>。しかし、LLTO 固体電解質は Li 金属と接した場合に不安定であることが明らかとなっており、一方のガーネット型固体電解質は、Li 金属に対する電気化学的な安定性が確認されています。

### 電極／電解液界面の分光学的分析<sup>19</sup>

ケイ酸塩正極、固体電解質および Si 負極といった新規材料の実用化に伴う、これら新しい構成材料すべてに共通する重要な問題は、界面の適合性および安定性です<sup>16</sup>。実際、電解液と活物質の間、もしくはその他材料との間の界面反応は、安全性および性能に極めて大きな影響を及ぼすため、詳細な研究が求められています。ここでは、水素化アモルファス Si 負極表面の固体電解質界面 (SEI: solid-electrolyte interphase) の形成を伴う、電極／電解液界面で起きる化学反応および形態変化を理解するために、分光学的分析がどのように役立つのかを説明します (電解液には、1 M  $\text{LiPF}_6$  エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート [EC/DEC] 1 : 1 混合溶液を使用しました)。

SEI は、電解液の分解を通して電極表面に不溶性の固体被膜として形成され、リチウムイオン電池の発電サイクルおよびサイクル寿命に関わる重要な要素です。再現性の高いリチウム化反応を維持するには、SEI の形成について十分に理解し、電極の不活性化、安定性およびインピーダンスを制御する必要があります。そのため、SEI 膜に含まれる化学種の組成および形成メカニズムを特定することが重要となります。

いくつかの研究グループが、FTIR、ラマンおよび XPS などの表面分析技術を用い、シリコン負極表面における SEI 形成について報告しています<sup>17-20</sup>。これら研究に用いた負極は、他の電極構成材料 (バインダーや導電剤) が SEI 形成に及ぼす影響を排除するように設計されています。また、いくつかのグループは、未ドープ

結晶シリコン (001) ウエハ、Si ナノ粒子の電気泳動堆積、および水素化アモルファス Si ( $\text{a-Si:H}$ ) 負極などの、バインダーを含まない電極の作製について報告しています<sup>19,20</sup>。特に  $\text{a-Si:H}$  負極を使用する利点は、Li との最初の反応でアモルファス化が進行する間、結晶 Si の場合生じるストレスを受けない点にあります。測定対象の SEI 層は、サイクリックボルタンメトリー (C-V) 測定中に、Si 電極表面に形成されます。サイクリックボルタンメトリーでは、リチウム化/脱リチウム化の速度論的知見のみならず (図 4A)、電解液および電極の電気化学的安定性や、副反応に関する有用な情報が得られます。開放電圧 (OCP: open-circuit potential) から 0.0 V へと掃引した際、最初のリチウム化反応を示す特徴的なピークが 1.3 ~ 1.5 V 付近で観察され (図 4A)、このピークは以降のサイクルでは見られません。これは、電極表面における SEI 形成の開始に相当します。

最初のリチウム化反応の後の、XPS 表面分析による Si 2p 領域の結果 (図 4B) から、Si-Si 結合の切断と、Li および F の  $\text{a-Si:H}$  マトリックス内への侵入が始まっていることがわかります。最初の脱リチウム化によって、Si-Li および Si-F のピーク強度は顕著に減少しますが、これは負極からの Li 脱離と整合しています。2 回目のリチウム化で Si-Li ピークは広がり、その強度は著しく増加していることから、最初のリチウム化と比較して電極における Li の取り込みがより進んでいることを示しています。このように、XPS 分析とサイクリックボルタンメトリー測定とを組み合わせることにより、主に最初のリチウム化サイクルで、電極自体に取り込まれる少量の Li により SEI 層が形成される一方、2 回目のリチウム化反応では  $\text{a-Si:H}$  負極への顕著な Li 挿入が起きることが示されました。ラマンデータ (図 4C) は、最初のサイクルの間は  $\text{a-Si:H}$  ネットワークがほぼ維持され、以降のサイクルで、Si-Si 結合の切断が大きく発生していることを示唆しています。

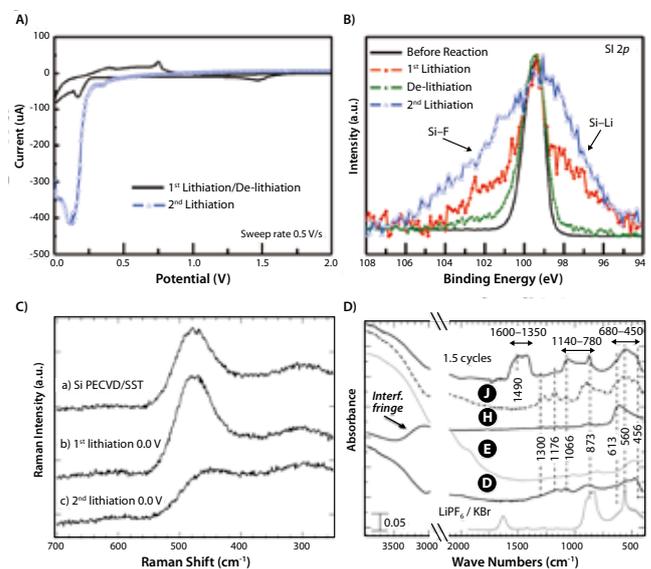


図4. A) 最初のリチウム化と脱リチウム化、および2回目のリチウム化サイクルのサイクリックボルタンメトリー曲線。B) 1回目および2回目のC-Vサイクルのリチウム化-脱リチウム化反応における電極のSi 2p XPS スペクトル。C) 未処理および各サイクル後の負極のラマンデータ。2回目のリチウム化サイクルで、高濃度のLiおよびF挿入による、 $\text{a-Si:H}$  に典型的な近距離の結合切断が見られます。D) FTIR データからは、Li-F、P-F および溶媒分解物が見られます (J: OCP to 0.0 V, H: 0.4 V, E: 1.0 V, D: 1.2 V)。参考文献 19 から引用。Copyright 2013 American Chemical Society.



最初のリチウム化サイクルにおける SEI 層の形成は、サイクリックボルタンメトリー測定を応用することで追跡することができます。最初のリチウム化反応において、OCP から電位を 0.2 V の間隔で増やしていき、各掃引ごとに負極をセルから引き抜き、表面分析を行いました。99.3 eV の結合エネルギーにおける Si 2p ピークの強度は、電解液分解および SEI 被膜形成に起因する減衰により減少します。完全なリチウム化で Li および F の Si マトリクスへの挿入が起こり、Si 2p ピークは大きく広がります。

さらに、電解液分解による界面での化学反応についてのデータが、F および Li の 1s 内殻準位の XPS スペクトルによって得られています (図 5A ~ 5B)。1.8 V のバイアスを印加したサンプルで見られる、687.8 eV の大きなピークは、電解液中の LiPF<sub>6</sub> の存在によるものであり、685.6 eV の比較的小さいピークは、LiPF<sub>6</sub> の主な分解生成物として知られる LiF の生成によるものです。よりリチウム化が進むにつれて、LiPF<sub>6</sub> ピーク強度の減少とそれに伴う LiF ピーク強度の増加が見られました (図 5C)。

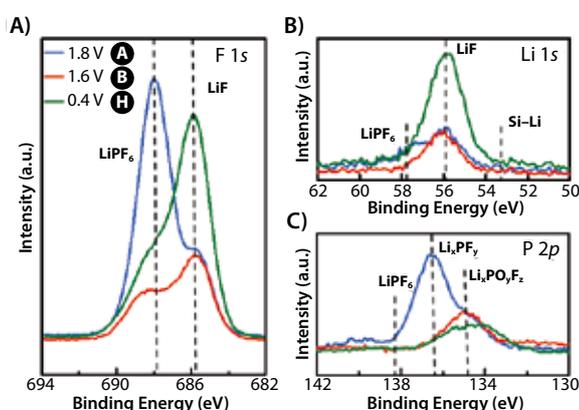


図 5. A) F 1s XPS スペクトル。バイアスの印加によって、LiPF<sub>6</sub> (687.8 eV) から LiF (685.6 eV) への分解が見られ、サンプル H (OCP から 0.4 V) のスロープの変化は、F-Si-Li<sub>n</sub> ネットワークの形成を示しています。B) Li 1s XPS スペクトルおよび C) P 2p XPS スペクトル。いずれからも LiPF<sub>6</sub> から LiF へ分解が進んでいることがわかります。参考文献 19 から引用。Copyright 2013 American Chemical Society.

表面分析データを総合すると、SEI 層の化学的形成的メカニズムは以下ようになります。最初の充電サイクルの 1.8 V において、電解質 LiPF<sub>6</sub> および溶媒が電極表面上で分解し始めます。1.8 ~ 0.6 V の間では、電解質および溶媒の分解は、電極表面上での SEI 被膜の形成に寄与します。最初のリチウム化で形成される SEI 層は、LiF を主要な化学種とし、その他に低濃度の電解質 LiPF<sub>6</sub>、電解質分解物の Li<sub>x</sub>PF<sub>y</sub> および PF<sub>y</sub> を含んでいます。最初のリチウム化反応の後期まで、Si は Li および F イオンと相互作用を起こしません。0.4 V 未満のバイアスの印加で、SEI 層を通過した Li および F の拡散により a-Si:H 負極のリチウム化が開始し、Si-Li、Si-F、および F-Si-Li<sub>n</sub> ネットワークが形成されます。電解液副生成物と Si が反応し始めると、(高容量につながる Li-Si ばかりでなく) 同時に F と Li が反応します。これら XPS の結果は、最初のリチウム化反応において主に Li-F および P-F 結合を含む化合物の存在を示す IR スペクトル (図 4D) により裏づけられます。また、高酸化状態の Si の存在を示す XPS データによれば、Si-F 結合に関連したスペクトル領域にも吸収が見られます。

2 回目のリチウム化サイクルの間、Li により Si-Si 結合の大きな切断が起こり、高濃度の Li<sub>x</sub>Si が形成されます。加えて、2 回目のリチウム化サイクルの後、IR スペクトル (図 4D) には、ROCO<sub>2</sub>Li や Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、R-CO<sub>2</sub>-M<sup>n+</sup> (R = アルキル基、M = Si/Li) などのカルボン酸塩に由来する 1,350 ~ 1,600 cm<sup>-1</sup> における吸収が見られます。これらの化学種は、炭酸塩系溶媒の典型的な分解生成物に相当します。IR 分析からは、SEI 層は、アルキル基を有する有機化合物を中心に、カルボン酸金属塩、Li-F や P-F 含有化合物などの無機化合物から構成されることが示唆されます。

これらの研究は、界面化学の複雑さと、電極開発のあらゆる面で研究を進めていくためには分光学的な特性評価が必要であることを示しています。この特性評価を第一原理計算や綿密な材料合成と結びつけることで、新規で安全性の高い、高性能電極/電解液の設計・開発、ならびにこれら新材料間の反応制御が可能となります。

## 謝辞

本稿は、著者らの成果をもとに執筆されました。米国エネルギー省の基礎エネルギー科学局 Division of Materials Sciences and Engineering の助成金 (DE-SC001951 for KR) およびエネルギー効率・再生可能エネルギー局の助成金 (DE-EE0004186 for CH) からの支援に感謝いたします。また DEA は、メキシコ国家科学技術審議会 (CONACYT: the Mexican Council of Science and Technology) の Graduate scholarship program for studies abroad による支援に感謝いたします。DFT 計算は、テキサス先端計算センター (TACC: Texas Advanced Computing Center) で行われました。

## References

- Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S. and Goodenough J. B., *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, 1188.
- Delacourt C., Poizat P., Morcrette M., Tarascon, J. M., Masquelier C., *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 93.
- Kang B., Ceder G., *Nature*, **2009**, *458*, 190.
- Larsson P., Ahuja R., Nyttén A. Thomas J. O., *Electrochem. Commun.*, **2006**, *8*, 797.
- Islam M. S., Dorninko R., Masquelier C., Sirisopanaporn C., Armstrong A. R., Bruce P. G., *J. Mater. Chem.*, **2011**, *27*, 9811.
- Gwon H., Seo D. H., Kim S. W., Kim J., Kang K., *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 3285.
- Kokalj A., Dominko R., Mali G., Meden A., Gaberscek M., Jamnik J., *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 3633.
- Gong Z. L., Li Y. X., Yang Y., *Electrochem. and Sol. State Lett.*, **2006**, *9*, A542.
- Patil V., Shin D. W., Choi J. W., Paik D. S., Yoon S. J., *Material Research Bulletin*, **2008**, *43*, 1913.
- Park M., Zhang X., Chung M., Less G. B., Sastry A. M., *J. Power Sources*, **2010**, *195*, 7904.
- Bates J. B., Dudney N. J., Neudecker B., Ueda A., Evans C. D., *Sol. State Ionics*, **2000**, *135*, 33.
- Salkus T., Kazakevicius E., Kezionis A., Orliukas A. F., Badot J. C., Bohnke O., *Solid State Ionics*, **2011**, *188*, 69.
- Murugan R., Thangarudai V., Weppner W., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 7778
- Santosh K. C., Xiong K., Longo R. C., Cho K., *J. of Power Sources*, **2013**, *244*, 136.
- Qian D., Xu B., Cho H.-M., Hatsukade T., Carroll K. J., Meng Y. S., *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2744.
- Chan C.K., Peng H., Liu G., McIlwrath K., Zhang X.F., Huggins R.A., Cui Y., *Nature Nanotechnology*, **2008**, *3*, 31.
- Philippe B., Dedryvère R., Gorgoi M., Rensmo H., Gonbeau D., Edström K., *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 394.
- Nie M., Abraham D. P., Chen Y., Bose A., Lucht B. L., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117* (26), 13403.
- Arreaga-Salas D. E., Sra A. K., Roodenko K., Chabal Y. J., Hinkle C. L., *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116* (16), 9072.
- Schroder K. W., Celio H., Webb L. J., Stevenson K. J., *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116* (37), 19737.

# リチウムイオン電池材料

## 電極シート

リチウムイオン電池材料の最新情報は、[aldrich.com/alternative-jp](http://aldrich.com/alternative-jp) をご覧ください。

Sheet size 5 × 10 in./80% active material on aluminum electrode substrate.

Product Name	Composition	Nominal Voltage (V)	Capacity (minimum)	Capacity (nominal)	Purity	Prod. No.
Lithium manganese nickel oxide, LMNO	Li <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> NiO <sub>8</sub>	4.7 (Li/Li <sup>+</sup> )	115 mAh/g	125 mAh/g	≥98%	765198-1EA
Lithium manganese oxide, LMO	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.7 (Li/Li <sup>+</sup> )	110 mAh/g	120 mAh/g	≥98%	765201-1EA
Lithium nickel cobalt aluminium oxide, NCA	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	3.7 (Li/Li <sup>+</sup> )	150 mAh/g	180 mAh/g	≥98%	765171-1EA
Lithium nickel manganese cobalt oxide, NMC	LiNi <sub>0.33</sub> Mn <sub>0.33</sub> Co <sub>0.33</sub> O <sub>2</sub>	3.5 (Li/Li <sup>+</sup> )	210 mAh/g	250 mAh/g	≥99%	765163-1EA
Lithium titanate, LTO	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1.5 (Li/Li <sup>+</sup> )	150 mAh/g	160 mAh/g	≥98%	765155-1EA

## 電解質溶液

Lithium Hexafluorophosphate Solutions, Battery Grade: H<sub>2</sub>O <15 ppm; HF <50 ppm; APHA <50

Product Name	Specifications	Prod. No.
1.0 M LiPF <sub>6</sub> in EC/DMC=50/50 (v/v)	in ethylene carbonate and dimethyl carbonate	746711-100ML
1.0 M LiPF <sub>6</sub> in EC/EMC=50/50 (v/v)	in ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate	746738-100ML
1.0 M LiPF <sub>6</sub> in EC/DEC=50/50 (v/v)	in ethylene carbonate and diethyl carbonate	746746-100ML
1.0 M LiPF <sub>6</sub> in DMC	in dimethyl carbonate	746754-100ML
1.0 M LiPF <sub>6</sub> in EMC	in ethyl methyl carbonate	746762-100ML
1.0 M LiPF <sub>6</sub> in DEC	in diethyl carbonate	746770-100ML
1.0 M LiPF <sub>6</sub> in PC	in propylene carbonate	746789-100ML

## カソード材料

Product Name	Composition	Description	Particle size	Prod. No.
Lithium iron(II) phosphate, LFP	LiFePO <sub>4</sub>	powder, >97% (XRF)	<5 μm (BET)	759546-5G
Lithium cobalt phosphate, LCP	LiCoPO <sub>4</sub>	powder, 99%	-	725145-25G
Lithium cobalt phosphate, LCP	LiCoPO <sub>4</sub>	powder, 99.9% trace metals basis	-	777110-25G
Lithium nickel manganese cobalt oxide, NMC	LiNi <sub>0.33</sub> Mn <sub>0.33</sub> Co <sub>0.33</sub> O <sub>2</sub>	powder, >98%	<0.5 μm	761001-10G
Lithium nickel cobalt aluminium oxide, NCA	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	powder, >98%	<0.5 μm	760994-10G
Lithium manganese nickel oxide, LMNO	Li <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> NiO <sub>8</sub>	powder, >99%	<0.5 μm (BET)	725110-25G
Lithium nickel cobalt oxide, LNCO	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	powder, >98%	<0.5 μm	760986-10G
Lithium manganese oxide, LMO	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	powder, >99%	<0.5 μm (BET)	725129-25G
Lithium manganese(III,IV) oxide, LMO	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	<5 μm	482277-25G
Lithium manganese dioxide	LiMnO <sub>2</sub>	powder, >99% trace metals basis	<1 μm	725137-25G
Lithium nickel dioxide, LNO	LiNiO <sub>2</sub>	powder, ≥98% trace metals basis	<3 μm (BET)	757365-10G
Lithium trivanadate, LTV	LiV <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	powder, 98%	-	771511-5G
Lithium iron(III) oxide	LiFeO <sub>2</sub>	powder, 95%	<1 μm	442712-100G-A
Lithium cobalt(III) oxide	LiCoO <sub>2</sub>	powder, 99.8% trace metals basis	-	442704-100G-A
Lithium molybdate	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	powder or crystals, 99.9% trace metals basis	-	400904-250G
Manganese nickel carbonate	Mn <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> CO <sub>3</sub>	powder, 99.99% trace metals basis (excluding Mg)	-	763608-25G

## アノード材料

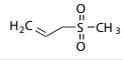
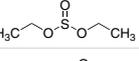
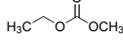
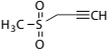
Product Name	Description	Purity	Form	Prod. No.
Lithium titanate, spinel, LTO nanopowder	particle size <200 nm (BET)	>99%	nanopowder	702277-25G
Lithium titanate, LTO	-325 mesh	-	powder	400939-100G
Tin(IV) oxide	particle size <100 nm (BET)	-	nanopowder	549657-5G 549657-25G
Lithium	particle size 4-10 mesh	99%, metals basis	granular	444456-10G 444456-50G
	thickness × W 1.5 × 100 mm	99.9% trace metals basis	ribbon	266000-25G 266000-100G
	thickness × W 0.75 × 45 mm	99.9% trace metals basis	ribbon	265993-25G 265993-100G
	thickness × W 0.38 × 23 mm	99.9% trace metals basis	ribbon	265985-25G 265985-100G
	diam. 3.2 mm	≥98%	wire	278327-25G 278327-100G
Carbon, mesoporous	particle size <500 nm (DLS)	>99.95% trace metals basis	nanopowder	699624-5G 699624-25G
Carbon	2 - 12 μm	99.95% trace metals basis	glassy, spherical powder	484164-10G 484164-50G
Silicon	-	99.95% trace metals basis	pieces	343250-50G 343250-500G
	-60 mesh	99.999% trace metals basis	powder	267414-25G
	-325 mesh	99% trace metals basis	powder	215619-50G 215619-250G 215619-1KG
	particle size <100 nm (TEM)	≥98% trace metals basis	nanopowder	633097-10G 633097-25G

リチウムイオン電池に用いられる、より安全な高性能電極、固体電解質および界面反応

## 電解質材料

Product Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Lithium aluminum titanium phosphate, LATP	$\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$	≥99.9% trace metals basis	powder	790516-10G
Lithium difluoro(oxalato)borate, LiF2OB; LIODFB; LIFOB	$\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$	-	powder	774138-25G
Lithium bis(oxalato)borate, LiBOB	$\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	-	powder or crystals	757136-25G
Lithium hexafluorophosphate	$\text{LiPF}_6$	≥99.99% trace metals basis	powder	450227-5G 450227-25G
Lithium trifluoromethanesulfonate, LiTf	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$	99.995% trace metals basis	powder	481548-5G 481548-25G
Lithium tetrachlorogallate	$\text{LiGaCl}_4$	99.99% trace metals basis	beads	736317-5G
Lithium tetrachloroaluminate	$\text{LiAlCl}_4$	99.99% trace metals basis	beads	451142-5G
Lithium tetrafluoroborate	$\text{LiBF}_4$	99.99% trace metals basis	powder	451622-5G 451622-25G
Lithium perchlorate	$\text{LiClO}_4$	99.99% trace metals basis	powder and chunks	634565-10G 634565-100G
Lithium hexafluoroarsenate(V)	$\text{LiAsF}_6$	98%	powder	308315-10G
Lithium phosphate monobasic	$\text{LiH}_2\text{PO}_4$	99%	powder or crystals	442682-500G-A

## 溶媒および添加剤

Product Name	Structure	Purity	Prod. No.
Allyl methyl sulfone, MAS		96%	718203-5G
Diethyl sulfite, DES		98%	774278-25G
1,5,2,4-Dioxadithiane-2,2,4,4-tetraoxide		-	774286-10G
Ethylene sulfite, ES		≥99.0%	774251-25G
Ethyl methyl carbonate, EMC		99%	754935-50ML
Fluoroethylene carbonate, FEC		99%	757349-25G
3-(Methylsulfonyl)-1-propyne		95%	718319-5G
1,2-Propyleneglycol sulfite, PS		≥98%	774456-10G
Propylene sulfite		≥99%	774294-10G
1,3-Propylene sulfite, TMS; PS		99.5%	774243-25G
Vinylene carbonate, VC		99%	757144-25G

リチウムイオン電池に用いられる、より安全な高性能電極、固体電解質および界面反応



## 高性能リチウムイオン電池用シリコン負極材料の進展



Xuefeng Song,<sup>1\*</sup> Xiaobing Wang,<sup>2</sup> Zhuang Sun,<sup>1</sup> Peng Zhang,<sup>1</sup> and Lian Gao<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>State Key Laboratory for Metallic Matrix Composite Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240, China  
<sup>2</sup>Baoshan Iron & Steel Co., Ltd. Tube, Pipe and Bar Business, Baoshan District, Shanghai, 201900, China  
<sup>\*</sup>Email: songxfeng@sjtu.edu.cn

## はじめに

リチウムイオン電池 (LIB: lithium-ion battery) は、電気自動車やハイブリッド自動車向けの需要が近年活発であることや、低価格化により、充電式電池技術としてますます一般的なものになっています。最新の「IHS Isuppli Rechargeable Batteries Special Report 2011」によれば、世界的なリチウムイオン電池の売上は、2010年の118億ドルから2020年には537億ドルに拡大すると予測されています<sup>1</sup>。しかし、典型的なリチウムイオン電池用負極材料であるグラファイトは、その理論的な比容量が約370 mAh g<sup>-1</sup>と限られているため、最先端の電気自動車やハイブリッド自動車市場における高いエネルギー需要を満たしてはなりません<sup>2</sup>。そのため、過去10年以上にわたり、高い貯蔵容量、高いエネルギー密度、改善されたサイクル特性を有する数多くのリチウムイオン電池用負極材料が報告されています<sup>3-7</sup>。いくつかの負極材料の特性を表1にまとめました。これら最先端の負極材料のなかで、Siはリチウムイオン電池用の代替材料として、主に以下の理由から大きな注目を集めています。1) 比容量が4,200 mAh g<sup>-1</sup>、容積容量が9,786 mAh cm<sup>-3</sup>であり、LIB負極材料として最もよく知られていること、2) 比較的低い作動電位 (0.5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) を有すること、3) Si元素は天然に豊富に存在し、環境に優しいことが挙げられます<sup>8-10</sup>。

しかし、Si負極の実用化にあたっては、次の3つの大きな課題を解決しなければなりません。第一に、リチウムイオンのインターカレーション (挿入) と脱離に伴って起きる大きな体積変化

(> 300%) によって分解が進むため、シリコン材料のサイクル寿命が短いことです。第二に、合金化/脱合金化プロセスでのSi負極の機械的破砕によって、急激かつ不可逆的な容量減少および低いクーロン効率が引き起こされることです。最後に、リチウムの脱離によるナノ構造の収縮に伴って固体電解質界面 (SEI: solid electrolyte interphase) が破損することです。そのため、シリコンの新しい表面が電解液に露出してSEIが形成され、SEIは充放電を繰り返すごとに厚くなります (図1)<sup>11,12</sup>。

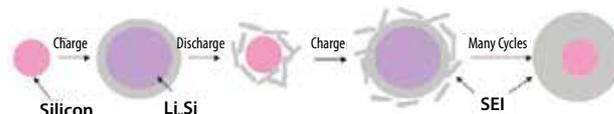


図1. 充放電サイクル中に新たなシリコン表面上で起きるSEI形成の概略図

## ナノ構造シリコン負極材料

これら大きな体積変化に関する課題の解決のために、いくつかの手法が開発されています。効果的な方法の一つに、活物質粒子のナノサイズ化があります。ナノ粒子は大きなストレスに対して亀裂を生じることなく適応可能であり、また、電子やイオンの輸送距離が短縮されます。さらに、ナノ材料の高密度結晶粒界が、Liイオンの高速拡散を可能とし、かつ付加的なLi貯蔵サイトとしても機能します<sup>13-16</sup>。Huangらは、構造的ストレスの解放に与えるSiナノ粒子のサイズ効果を *in situ* の透過型電子顕微鏡 (TEM) によって確認し、粒径が <150 nm の場合、電気化学反応によって蓄積された歪みエネルギーは、Siナノ粒子中の亀裂伝搬を引き起こすには不十分であることを明らかにしました (図2)<sup>17</sup>。最近では、Kim らが 380°C、高圧下で様々な界面活性物質を用いることにより、5、10、20 nm サイズのSiナノ粒子を合成したことを報告しています<sup>18</sup>。これらの材料を0~1.5 Vの範囲で、0.2 Cレートで充放電を繰り返した場合、40回を超えるサイクルの間で2,500 mAh g<sup>-1</sup>の容量が得られ、容量維持率はそれぞれ71、81、67%でした。

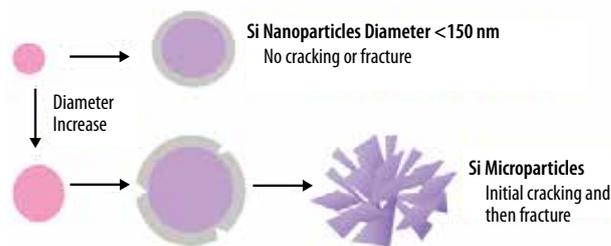


図2. 充放電サイクル中のシリコンの安定性に与える粒径の影響

表1. 様々な負極材料の特性比較

Anode Materials	C	Li	Si	Sn	Sb	Al	Mg	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Bi
Lithiated phase	LiC <sub>6</sub>	Li	Li <sub>x</sub> Si	Li <sub>x</sub> Sn	Li <sub>3</sub> Sb	LiAl	Li <sub>3</sub> Mg	Li <sub>12</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Li <sub>3</sub> Bi
Theoretical specific capacity (mAh g <sup>-1</sup> )	372	3,862	4,200	994	660	993	3,350	175	385
Theoretical volume capacity (mAh cm <sup>-3</sup> )	837	2,047	9,786	7,246	4,422	2,681	4,355	613	3,765
Volume change (%)	12	100	320	260	200	96	100	1	215
Potential vs. Li (~V)	0.05	0	0.4	0.6	0.9	0.3	0.1	1.6	0.8



さらに、Kim らは、強く相互接続した多孔質構造を有する、興味深い 3D パルク Si 構造も報告しています<sup>19</sup>。この Si 構造は細孔の壁の厚さが 40 nm であり、100 サイクル後も粉砕なく大きな歪みに適応でき、1 C レート (2,000 mA g<sup>-1</sup>) で 2,800 mAh g<sup>-1</sup> を超える充電容量を維持しました。スタンフォード大学の Cui グループは、シリコンナノワイヤとナノチューブを負極に用いた場合、約 3,200 mAh g<sup>-1</sup> (ナノワイヤ) と約 3,247 mAh g<sup>-1</sup> (ナノチューブ) という高い可逆容量を持ち、数十サイクルの間、高い放電容量および安定性を示すことを報告しています<sup>20,21</sup>。ナノワイヤおよびナノチューブを基盤にした電極は、サイクル中に生じる材料膨張に適応できると同時に、集電体に直接成長させた際には電流パスを直接形成することができます<sup>10</sup>。加えて、Si ナノチューブは電解液に接触する表面積が増加し、ナノチューブの内側および外側での Li イオンのインターカレーションが可能となります。

ナノ構造 Si 負極のこうした利点にもかかわらず、ナノ粒子には、広い表面積、高い製造コスト、および取り扱いの難しさといった欠点もあります<sup>22</sup>。それでも、ナノ構造シリコンは、次世代リチウムイオン電池用シリコン負極材料の持つ課題を解決するための最も有望な手法の 1 つと考えられています。

## Si 系炭素複合負極材料

充放電中の体積変化の問題を解決するためのもう一つのアプローチとして、複合材料の利用があります<sup>23</sup>。マトリックス材料は顕著な体積変化を起こさないため、シリコンの凝集または電気化学的焼結が減少することで、シリコンの膨張を抑え、電極構造を維持し、安定性を向上できる可能性があります<sup>10</sup>。

一つの手法としてシリコン系炭素複合材料があり、その利点として、電気伝導性の改善と炭素マトリックスの緩衝効果の向上が挙げられます<sup>24-27</sup>。加えて、炭素添加剤には、優れたイオン伝導性および Li 貯蔵能力という特長があります<sup>28,29</sup>。しかし、Si 活物質にコンフォーマルな炭素コーティングを行うと、充放電サイクル中に亀裂が生じるため、Si が電解液に露出してさらなる SEI の堆積が起こります。そのため、Si の大きな体積変動に適応できる炭素コーティング手法が必要です。

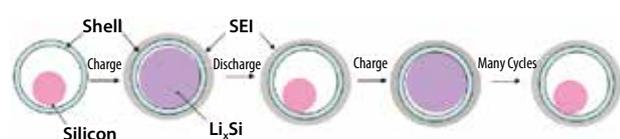


図 3. コア/シェル構造型の Si ハイブリッドの概略図。内部の空隙が、リチウムの吸蔵によるシリコン体積膨張の影響を緩和し、Si コアの表面を SEI の堆積から保護します。

その一つに、図 3 に示すような Si と炭素シェルとの間に大きな空隙を導入する方法があります<sup>30</sup>。Liu らは、優れた容量 (C/10 で 2,833 mAh g<sup>-1</sup>)、サイクル寿命 (1,000 サイクル後に容量維持率 74%)、およびクーロン効率 (99.84%) を有するコア/シェル構造型 Si@Carbon (図 4A) を報告しています<sup>31</sup>。Si ナノ粒子を、最初に SiO<sub>2</sub> 層、次にポリドーパミン (PDA: polydopamine) 層でコーティングし炭化させることで、窒素ドーパされた炭素被覆層が形成されます。その後、フッ化水素酸 (HF) 処理により SiO<sub>2</sub> 層を選択的に除去し、コア/シェル型 Si@Void@C 構造が得られました。ごく最近、Li らは 100 サイクル (電流密度: 1 A g<sup>-1</sup>) の後、容量維持率 86% に相当する可逆容量 650 mAh g<sup>-1</sup> の中空コア/シェル型ポーラス Si-C ナノ複合材料について報告しています<sup>32</sup>。

そのユニークな構造の利点は、以下の 2 つの側面にあります。1) Si コアと炭素シェルとの間の空隙により、リチウム化の際に Si ナノ粒子がシェルを壊すことなく膨張することが可能となります。2) 炭素シェルの電子伝導性およびイオン伝導性によってインターカレーションの速度が向上し、さらに、Si 表面への電解液の接触を防ぎます。

もう一つの方法は、多孔質の Si-C 複合材料を作製することで、Si-C 多孔質複合材料は容量が大きく (可逆容量: 1,950 mAh g<sup>-1</sup>)、サイクル寿命が長いことが Magasinski らにより報告されています<sup>33</sup>。多孔質 Si-C 構造の作製には、階層的ボトムアップ組織化手法が用いられました。この構造体は樹枝状の不規則なカーボンチャンネルを有するために、粒子バルク内部への Li イオンの迅速なアクセスが可能となるパスを含み、また、内部の多孔質構造によって充放電中の Si の大きな体積変化に適応することができます。

また、グラフェンも、その優れた電気伝導性、高表面積 (2,600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)、化学的安定性、および高い機械的強度により、体積変化を抑えて電子伝導性を改善するために Si 負極に使用されています<sup>34-38</sup>。Luo らは、「one-step aerosol-assisted capillary assembly technique」と呼ばれる手法で合成された、高い容量 (250 サイクル後に 940 mAh g<sup>-1</sup>) および良好なサイクル安定性 (容量維持率: 83%) を有する、潰れた形状のグラフェンで覆われた Si ナノ粒子のナノカプセルを報告しています<sup>30</sup>。このつぶれたグラフェン層のひだやしわは、リチウム化の際、破砕を伴わずに Si の体積膨張に適応でき、絶縁性 SEI の過剰な堆積から Si ナノ粒子を保護します。さらに最近では、Wen らが、Si をアミノプロピルトリメトキシシラン (APS, Aldrich 製品番号: 281778) で処理し、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース (CMC) の代わりにアルギン酸ナトリウムを用いることで、グラフェンでカプセル化された Si 負極の電気化学的性能が向上することを報告しています。APS とアルギン酸ナトリウムの利用によって、グラフェンと結合し、カプセル化された Si グループと集電体との間の相互作用の向上が見られました。このグラフェンカプセル化 Si ナノ粒子は、0.1 C で 2,250 mAh g<sup>-1</sup>、10 C で 1,000 mAh g<sup>-1</sup> の容量を示し、120 サイクル後も初期容量の 85% を維持しています。

3D グラフェン足場 (図 4B) に埋め込まれた Si ナノ粒子が Zhao らにより報告されています。その Si ナノ粒子は、約 3,200 mAh g<sup>-1</sup> (電流密度: 1 A g<sup>-1</sup>) の可逆容量を示し、150 サイクルの後で、理論容量の 83% を維持しました<sup>39</sup>。この場合、3D 導電性グラフェン足場は、簡便な湿式化学法による酸化グラフェンの剥離によって得られた配向したグラフェンシートを用いて作製されました。この負極材料が高い容量を維持できるのは、グラフェンの炭素欠陥を通してシートを横断してリチウムイオンが拡散可能であるためです。そのため、電極全体を通して Li の拡散パスが短縮され、構造体内部への十分なアクセスと、Si ナノ粒子における迅速なリチウム合金化/脱合金化が可能となります。また、Xin らも、一連の化学的プロセスを通して、3D 多孔質構造を有する Si/グラフェンナノ複合材料の合成を報告しています<sup>40</sup>。この構造は、1 A g<sup>-1</sup> の充電速度において 30 サイクル後にごくわずかな減少を伴う、900 mAh g<sup>-1</sup> の可逆容量をもたらします。3D グラフェン系複合材料は、その 3D グラフェンネットワークによる電極の導電性向上のため、優れたサイクル安定性および高いレート特性を示し、2D ナノ構造を上回るレート特性が実証されています。

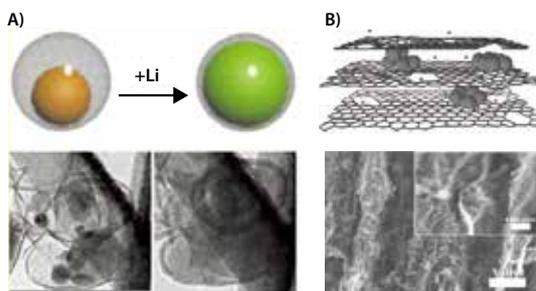


図 4. **A)** 個々の Si@Void@C 粒子の概略図 (上)、リチウム化および脱リチウム化の前後における、Si@Void@C 粉末の *in situ* TEM 像 (下)。許可を得て参考文献 31 から引用。Copyright 2012 American Chemical Society. **B)** 面内に炭素格子欠陥を有するグラフェン足場で構築された、複合電極材料の断面の概略図 (上) (Si : 大きな球、Li イオン : 小さな球)、および Si-3D グラフェン足場の断面の SEM 像 (下)。挿入写真は、グラフェンシートの間様に埋め込まれた Si ナノ粒子を示しています。参考文献 39 から引用。Copyright 2011 Wiley-VCH.

## 将来展望

ごく最近、Wu らは、比較的安定した可逆容量 (1,000 サイクルの後で  $1,600 \text{ mAh g}^{-1}$ )、および非常に安定した性能 (5,000 回の充放電サイクル後も顕著な容量減少が見られません) を有する、理想的な 3D 多孔性 Si / 導電性ポリマー・ヒドロゲル複合電極について報告しました<sup>2</sup>。多孔性で階層的なヒドロゲル構造体には大きな利点があり、導電性ポリマーの 3D ネットワークによって高速の電子輸送およびイオン輸送経路を可能とし、さらに、Si 粒子の体積膨張のための多孔性空隙も得られます。図 5 に示すように、この *in situ* 重合の作製手法によりスケールアップ可能性が示され、工業化に向けて有望であることが明らかとなりました。

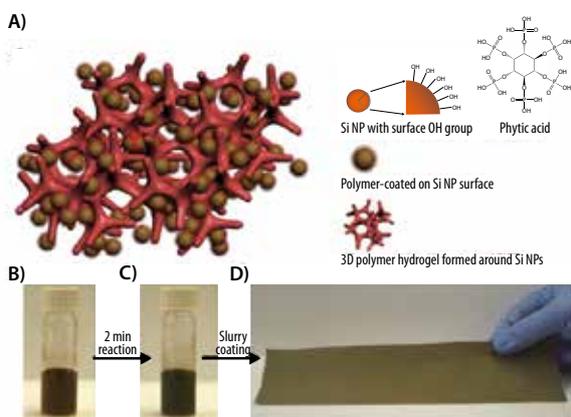


図 5. 3D 多孔性 Si ナノ粒子 / 導電性ポリマー・ヒドロゲル複合電極の概略図。(A) 導電性ポリマーにより各 Si ナノ粒子表面はコーティングされ、さらに多孔性のヒドロゲル構造体に接続しています。写真 (B ~ D) は、電極作製プロセス中の重要な工程を示しています。参考文献 2 から引用。Copyright 2013 Nature Publishing Group.

## 要約および課題

シリコンは、既知の材料の中で最も高い容量を有し、比較的低い作動電位を示すなどの利点があることから、リチウムイオン電池用の最も有望な負極材料の 1 つです。しかし、シリコン負極が実際のリチウム電池に利用されるには、極めて大きな体積変化の問題を解決しなければなりません。本稿では、電気化学的な性能が向上した様々なシリコン負極およびシリコン系複合負極について解説し、Si 負極に関する課題を解決するための 2 つの実行可能な方法を示しました。Si 負極に関する実用化に向けた条件、つまり高い出力密度、長期安定性、シンプルな製造方法および低コストなどに対処するためには、さらなる研究が必要です。

## 謝辞

上海市自然科学基金 (the Shanghai Municipal Natural Science Foundation, 12ZR1414300)、中国国家自然科学基金委员会 (the National Natural Science Foundation of China, NSFC, 51172142、51302169)、the Starting Foundation for New Teacher of Shanghai Jiao Tong University (上海交通大学, 12X100040119)、the Scientific Research Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry, and the Third Phase of 211 Project for Advanced Materials Science (WS3116205007) による支援に深く感謝いたします。

## References

- (1) "Lithium-Ion Battery Market Set for Boom Courtesy of Hybrid and Electric Vehicles" IHS Isuppli Market Research. <http://www.isuppli.com/semiconductor-value-chain/news/pages/lithium-ion-battery-market-set-for-boom-courtesy-of-hybrid-and-electric-vehicles.aspx>
- (2) Wu, H.; Yu, G.; Pan, L.; Liu, N.; McDowell, M. T.; Bao, Z.; Cui, Y., *Nature Communications* **2013**, *4*, 1943. doi: 10.1038/ncomms2941.
- (3) Song, X. F., *Nanotechnology*, **2013**, *24*, 205401.
- (4) Tang, K.; White, R. J.; Mu, X.; Titirici, M. M.; van Aken, P. A.; Maier, J., *ChemSusChem*, **2012**, *5*, 400.
- (5) Yi, T. F.; Jiang, L. J.; Shu, J.; Yue, C. B.; Zhu, R. S.; Qiao, H.-B., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2010**, *71*, 1236.
- (6) A. Trifonova; M. Wachtler; Winter, M.; Besenhard, J. O., *Ionics*, **2002**, *8*, 321.
- (7) Yan, J. M.; Huang, H. Z.; Zhang, J.; Liu, Z. J.; Yang, Y., *Journal of Power Sources*, **2005**, *146*, 264.
- (8) Zhang, W. J., *Journal of Power Sources*, **2011**, *196*, 13.
- (9) Wu, H.; Zheng, G.; Liu, N.; Carney, T. J.; Yang, Y.; Cui, Y., *Nano Letters*, **2012**, *12*, 904.
- (10) Szczech, J. R.; Jin, S., *Energy & Environmental Science*, **2011**, *4*, 56.
- (11) Wu, H.; Cui, Y., *Nano Today*, **2012**, *7*, 414.
- (12) Wu, H.; Chan, G.; Choi, J. W.; Ryu, I.; Yao, Y.; McDowell, M. T.; Lee, S. W.; Jackson, A.; Yang, Y.; Hu, L. B.; Cui, Y., *Nature Nanotechnology*, **2012**, *7*, 310.
- (13) Kim, I. S.; Blomgren, G. E.; Kumta, P. N., *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2003**, *6*, A157.
- (14) Beaulieu, L. Y.; Larcher, D.; Dunlap, R. A.; Dahn, J. R., *Journal of The Electrochemical Society*, **2000**, *147*, 3206.
- (15) Todd, A. D. W.; Ferguson, P. P.; Barker, J. G.; Fleischauer, M. D.; Dahn, J. R., *Journal of The Electrochemical Society*, **2009**, *156*, A1034.
- (16) Yang, J.; Winter, M.; Besenhard, J. O., *Solid State Ionics*, **1996**, *90*, 281.
- (17) Liu, X. H.; Zhong, L.; Huang, S.; Mao, S. X.; Zhu, T.; Huang, J. Y., *ACS NANO*, **2012**, *6*, 1522.
- (18) Kim, H.; Seo, M.; Park, M. H.; Cho, J., *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, *49*, 2146.
- (19) Kim, H.; Han, B.; Choo, J.; Cho, J., *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, *47*, 10151.
- (20) Chan, C. K.; Peng, H.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X. F.; Huggins, R. A.; Cui, Y., *Nature Nanotechnology*, **2007**, *3*, 31.
- (21) Park, M. H.; Kim, M. G.; Joo, J.; Kim, K.; Kim, J.; Ahn, S.; Cui, Y.; Cho, J., *Nano Letters*, **2009**, *9*, 3844.
- (22) Arico, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M.; Schalkwijk, W. V., *Review Article*, **2005**, *4*, 366.
- (23) Liu, H. K.; Guo, Z. P.; Wang, J. Z.; Konstantinov, K., *Journal of Materials Chemistry*, **2010**, *20*, 10055.
- (24) Dimov, N.; Kugino, S.; Yoshio, M., *Electrochimica Acta*, **2003**, *48*, 1579.
- (25) Yoshio, M.; Wang, H.; Fukuda, K.; Umeno, T.; Dimov, N.; Ogumi, Z., *Journal of The Electrochemical Society*, **2002**, *149*, A1598.
- (26) Chen, P. C.; Xu, J.; Chen, H.; Zhou, C., *Nano Research*, **2010**, *4*, 290.
- (27) Li, H.; Huang, X. J.; Chen, L. Q.; Wu, Z. G.; Liang, Y., *Electrochemical and Solid-State Letters*, **1999**, *2*, 547.
- (28) Lee, H. Y.; Lee, S. M., *Electrochemistry Communications*, **2004**, *6*, 465.
- (29) Saint, J.; Morcrette, M.; Larcher, D.; Laffont, L.; Beattie, S.; Pèrès, J. P.; Talaga, D.; Couzi, M.; Tarascon, J. M., *Advanced Functional Materials*, **2007**, *17*, 1765.
- (30) Luo, J.; Zhao, X.; Wu, J.; Jang, H. D.; Kung, H. H.; Huang, J., *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2012**, *3*, 1824.
- (31) Liu, N.; Wu, H.; McDowell, M. T.; Yao, Y.; Wang, C.; Cui, Y., *Nano Letters*, **2012**, *12*, 3315.
- (32) Li, X.; Meduri, P.; Chen, X.; Qi, W.; Engelhard, M. H.; Xu, W.; Ding, F.; Xiao, J.; Wang, W.; Wang, C.; Zhang, J. G.; Liu, J., *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, *22*, 11014.
- (33) Magasinski, A.; Dixon, P.; B. Hertzberg; A. Kvit; J. Ayala; Yushin, G., *Nature materials*, **2010**, *9*, 353.
- (34) Lee, J. K.; Smith, K. B.; Hayner, C. M.; Kung, H. H., *Chemical Communications*, **2010**, *46*, 2025.
- (35) Tao, H. C.; Fan, L. Z.; Mei, Y.; Qu, X., *Electrochemistry Communications*, **2011**, *13*, 1332.
- (36) Chou, S. L.; Wang, J. Z.; Choucair, M.; Liu, H. K.; Stride, J. A.; Dou, S. X., *Electrochemistry Communications*, **2010**, *12*, 303.
- (37) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., *Nature*, **2006**, *442*, 282.
- (38) Wen, Y.; Zhu, Y.; Langrock, A.; Manivannan, A.; Ehrman, S. H.; Wang, C., *Small*, **2013**, doi: 10.1002.
- (39) Zhao, X.; Hayner, C. M.; Kung, M. C.; Kung, H. H., *Advanced Energy Materials*, **2011**, *1*, 1079.
- (40) Xin, X.; Zhou, X.; Wang, F.; Yao, X.; Xu, X.; Zhu, Y.; Liu, Z., *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, *22*, 7724.

## リチウムイオン電池用アノード材料

リチウムイオン電池材料の最新情報は、[aldrich.com/alternative-jp](http://aldrich.com/alternative-jp) をご覧ください。

Product Name	Composition	Dimensions	Purity	Form	Prod. No.
Lithium titanate, spinel, LTO nanopowder	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	particle size <200 nm (BET)	>99%	nanopowder	702277-25G
Lithium titanate, LTO	Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	-325 mesh	-	powder	400939-100G
Tin(IV) oxide	SnO <sub>2</sub>	particle size <100 nm (BET)	-	nanopowder	549657-5G 549657-25G
Lithium	Li	particle size 4-10 mesh	99%, metals basis	granular	444456-10G 444456-50G
		thickness × W 1.5 × 100 mm	99.9% trace metals basis	ribbon	266000-25G 266000-100G
		thickness × W 0.75 × 45 mm	99.9% trace metals basis	ribbon	265993-25G 265993-100G
		thickness × W 0.38 × 23 mm	99.9% trace metals basis	ribbon	265985-25G 265985-100G
		diam. 3.2 mm	≥98%	wire	278327-25G 278327-100G
Carbon, mesoporous	C	particle size <500 nm (DLS)	>99.95% trace metals basis	nanopowder	699624-5G 699624-25G
Carbon	C	2 - 12 μm	99.95% trace metals basis	glassy, spherical powder	484164-10G 484164-50G

## シリコン

無機材料の検索は、[aldrich.com/metalceramic-jp](http://aldrich.com/metalceramic-jp) の「周期表検索」をご利用ください。

Product Name	Description	Purity	Form	Prod. No.
Silicon	-	99.95% trace metals basis	pieces	343250-50G 343250-500G
		99.999% trace metals basis	powder	267414-25G
		99% trace metals basis	powder	215619-50G 215619-250G 215619-1KG
		≥98% trace metals basis	nanopowder	633097-10G 633097-25G
		particle size <100 nm (TEM)		

## 二酸化ケイ素(ナノ材料)

Product Name	Particle Size and Pore Dimensions	Form	Prod. No.
Silica	primary particle size 12 nm (TEM)	nanopowder	718483-100G
	particle size 200 nm pore size 4 nm	mesoporous nanoparticles	748161-5G
Silica, mesostructured	pore volume 2.31 cm <sup>3</sup> /g	powder	560979-10G
	pore size 2-4 nm	powder	541036-5G
	pore volume 1-2 cm <sup>3</sup> /g		541036-25G
	pore size ~ 7.1 nm	powder	643637-5G
	pore volume 0.91 cm <sup>3</sup> /g		643637-25G
	pore size 2.1-2.7 nm pore volume 0.98 cm <sup>3</sup> /g	powder	643645-5G 643645-25G
Silicon dioxide	particle size 10 - 20 nm (BET)	nanopowder	637238-50G 637238-250G 637238-500G
	particle size 5 - 15 nm (TEM)	nanopowder (spherical, porous)	637246-50G 637246-250G 637246-500G
Silicon dioxide, alumina doped	particle size <50 nm	dispersion nanoparticles	701491-25ML 701491-100ML



高性能リチウムイオン電池用シリコン負極材料の進展



## グラフェン関連製品

ナノ炭素材料の最新情報は、[aldrich.com/nano-jp](http://aldrich.com/nano-jp) をご覧ください。

### グラフェン

グラフェンの最新製品リストは [aldrich.com/graphene](http://aldrich.com/graphene) をご覧ください。

Name	Sheet Resistance	Prod. No.
Monolayer graphene film, 1 cm x 1 cm on copper foil	600 Ω/sq	773697-4EA
Monolayer graphene film, 1 cm x 1 cm on quartz	600 Ω/sq	773719-4EA
Monolayer graphene film, 1 cm x 1 cm on SiO <sub>2</sub> /Si substrate	600 Ω/sq	773700-4EA
Monolayer graphene film, 1 in. x 1 in. on PET film	700 Ω/sq	745863-1EA 745863-5EA
Monolayer graphene film, 2 in. x 2 in. on PET film	700 Ω/sq	745871-1EA

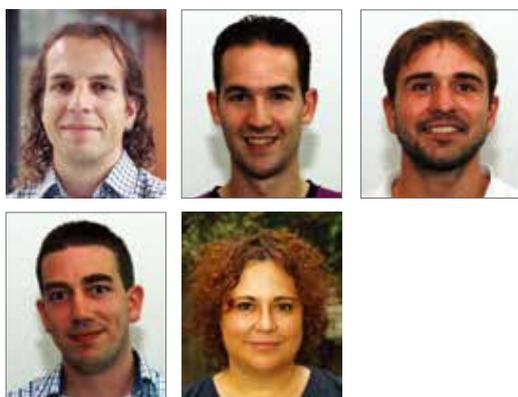
### 酸化グラフェン(GO)

Name	Concentration	Form	Prod. No.
Reduced graphene oxide	-	powder	777684-250MG 777684-500MG
Graphene oxide	2 mg/mL	dispersion in H <sub>2</sub> O	763705-25ML 763705-100ML
Graphene oxide	4 mg/mL	dispersion in H <sub>2</sub> O	777676-50ML 777676-200ML
Graphene oxide, ammonia functionalized	1 mg/mL	dispersion in H <sub>2</sub> O	791520-25ML 791520-100ML

### シリコンナノ材料作製用前駆体

Product Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
(3-Aminopropyl)triethoxysilane	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	≥98.0%	liquid	741442-100ML 741442-500ML
Hexamethyldisilane	(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	98%	liquid	217069-5G 217069-10G 217069-50G
Tetraethyl orthosilicate	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	99.999% trace metals basis	liquid	333859-25ML 333859-100ML
Tetramethylammonium silicate solution	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N(OH) · 2SiO <sub>2</sub>	≥99.99% trace metals basis	liquid 15-20 wt. % in H <sub>2</sub> O	438669-100ML 438669-500ML
Tetramethyl orthosilicate	Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	≥98% ≥99.9% trace metals basis, deposition grade	liquid	679259-50G

# 原子層堆積法によるリチウムイオン電池、燃料電池および太陽電池用ナノ材料の作製



Erwin Kessels,\* Harm Knoops, Matthieu Weber, Adrie Mackus, and Mariadriana Creatore  
Department of Applied Physics, Eindhoven University of Technology  
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands  
\*Email: w.m.kessels@tue.nl

## はじめに

ナノ材料は、持続可能な生活を実現するための再生可能エネルギー技術の実用化に必要な、技術革新をもたらすことが期待されています。その技術には、環境発電（energy harvesting）およびエネルギー貯蔵デバイスが含まれます。近年、ナノ材料分野では、0D 材料（ナノ粒子）、1D 材料（ナノワイヤ、ナノチューブ）、および 2D 材料（グラフェンなど）に関する研究が盛んに進められており、これらはデバイス素子のビルディングブロックとして機能します。一方で、3D ナノ構造についても多くの関心が集まっています。ナノ材料からデバイスを構築する際には、その修飾、機能化および安定化のみならず、特に作製方法において多くの課題が生じます。

これら課題に対する解決策の 1 つに気相堆積プロセスの利用があります。例えば、ナノ粒子、ナノワイヤ、ナノチューブおよびグラフェンは、すべて気相から成長させることが可能です。また、薄膜についても同様であり、ナノ材料の修飾、機能化、安定化、またはナノ構造材料の構築に用いられます。現在注目を集めている気相堆積技術は原子層堆積（ALD：atomic layer deposition）法であり、本稿では、環境発電およびエネルギー貯蔵デバイスの構築へのその応用について取り上げます。ALD 技術による薄膜およびナノ粒子の作製を紹介し、さらに、それらナノ材料のリチウムイオン電池、燃料電池および太陽電池への応用に関する最近の進展を簡単に概説します。

## 薄膜およびナノ粒子の作製に用いられる原子層堆積法

ALD 法では、前駆体および反応性ガスが反応チャンバーに交互に供給され（図 1A）、熱分解ではなく表面での化学反応によって堆積が進みます<sup>1</sup>。ALD サイクルの半反応において、その表面の化学反応が自己停止（self-limiting）機能を有する必要があり、これにより、薄膜形成の難しい基板形状に対する優れた均一性およびコンフォーマルな被覆のみならず、オングストロームレベルの膜厚を高い精度で制御することが可能となります。加えて、ALD では比較的低い基板温度で高品質な薄膜が得られます。典型的な基板温度は 400°C から室温までの範囲で、材料やプロセスによって決まります。さらに、ALD は拡張性の高い技術であり、すでに、ハードディスクの読み取りヘッド、メモリおよび論理デバイスの製造で実際に利用されています。

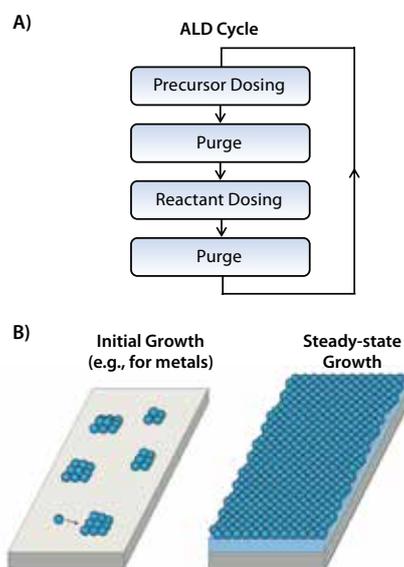


図 1. A) 2つの半反応からなる ALD サイクルの概略。ALD サイクルでは、前駆体および反応性ガスが交互に供給され、その間にパージ工程が入ります。B) ALD プロセスの初期および定常状態。ナノ粒子（左、たとえば金属）および緻密でコンフォーマルな膜（右）の作製を可能とします。

ALD 法の場合、通常的环境下ではアモルファスまたは多結晶薄膜（図 1B）の層状成長（layer-by-layer growth）形式の成長が起きます。各サイクルでこうした層が 1 層ずつ堆積されますが、典型的な「サイクルあたりの成長（growth-per-cycle）」値は 0.25 ~ 1.5 Å であり、目的の物質の単分子層よりも小さな値を示します。また、成長初期のプロセスは、定常期の成長状態とは大きく異なります。さらに、基板やその前処理状態、堆積させる材料の種類によっては成長が阻害されることや、時には促進される場合もあります<sup>2</sup>。例えば、酸化物基板または酸化膜を有する基板状

原子層堆積法によるリチウムイオン電池、燃料電池および太陽電池用ナノ材料の作製



に金属を堆積させる場合、初期成長が layer-by-layer 型ではなく Volmer-Weber 型で起こることが知られています。これは、最初に金属原子の島が形成される (図 1B) ことを意味しており、原子が気相から直接飛来して吸着、または表面拡散プロセスによって間接的に吸着することにより、ALD サイクルごとに大きく成長します<sup>3</sup>。一定回数のサイクルの後、アイランドは合体し始め、連続した膜が得られます。これは、ALD の初期成長期におけるアイランド成長を利用することにより、金属ナノ粒子も ALD によって堆積が可能であることを意味しています。島の合体が起きる前に ALD サイクルを停止させる必要がありますが、サイクル数を慎重に選択することでナノ粒子の粒径を正確に制御できます。図 2 は、ALD によって得られた、平面基板上ならびにカーボンナノチューブ、ナノワイヤおよび 3D 構造を持つ基板におけるナノ粒子やコンフォーマルな膜の堆積を示しています。

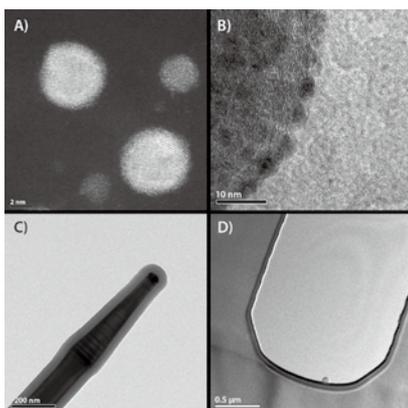


図 2. ALD 法により様々な基板材料上に堆積したナノ粒子および薄膜の例。A) 酸化物平面基板上的 Pd/Pt コア/シェルナノ粒子。B) 多層カーボンナノチューブ上の Pd ナノ粒子。C) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜で被覆された GaP ナノワイヤ。D) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN 積層構造に覆われたシリコンの溝。A) ~ D) のスケールバーはそれぞれ 2 nm, 10 nm, 200 nm および 0.5 μm。

## リチウムイオン電池、燃料電池および太陽電池 リチウムイオン電池

リチウムイオン電池は現在、電気自動車からマイクロシステムに至る広範囲の用途において、エネルギー貯蔵デバイスとして広く使用されています。容量、出力および耐用年数の向上には、電極材料のナノ構造化が用いられる傾向にあります。一方で電池構造を変える取り組みも精力的に行われています<sup>4</sup>。後者には、例えば薄膜から作られる全固体型リチウムイオン電池が含まれ、3D 構造化も提唱されています。ALD は、ナノ構造リチウムイオン電池の幾つかのコンセプトを実現可能にする技術と考えられています<sup>5</sup>。

図 3 に、その 3 つのコンセプト (粒子型電極、3D 構造型電極、3D 全固体型マイクロ電池) に対する ALD の持つ可能性を図解しました。市販されている電池の電極は、多くの場合マイクロサイズの粒子状活物質を基盤にしており、バインダーおよび導電助剤と混合されます。図 3A は粒子状物質からなる正極を図解したもので、液体電解質が多孔性ネットワークに深く入り込み、Li<sup>+</sup> 輸送を容易にします。体積当たりの表面積比、つまり容量を増加させるために粒径をより小さくした場合、電解液の分解、いわゆる SEI (solid electrolyte interface) 膜の形成も増加します。この影響は、被膜 (passivating film) もしくは保護膜を適用して粒子表面を修飾することにより、減少または防止することが可能です。こうした膜に対しては、高い Li<sup>+</sup> および電子伝導性のために極めて薄い

厚さが要求される一方で、十分に保護するためにコンフォーマルな被覆も必要です。コロラド大学ボルダー校および米国国立再生エネルギー研究所 (NREL) の研究グループが、ALD で堆積した膜による粒子の保護に成功しています。例えば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を LiCoO<sub>2</sub> (Aldrich 製品番号: 442704) 粒子上に堆積させることによって安定性が向上することが示され<sup>6</sup>、また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> による天然グラファイト負極のサイクル寿命の向上も報告されています<sup>7</sup>。後者の場合、個々の粒子を直接コーティングするのではなく、電極を最初に構築したのちに Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> および H<sub>2</sub>O 添加による ALD サイクルを実行することにより、最も長いサイクル寿命が得られることが明らかとなりました。さらに、非常に薄い層 (ほんの数回の ALD サイクルによる) で安定性の向上が見られることから、効果を得るために緻密な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜が必ずしも必要ではない可能性が示唆されました<sup>7</sup>。

ALD は 3D 構造型電極にも用いられています。この電極は材料内の拡散パスが短縮され、電子および Li<sup>+</sup> 輸送が向上するようにデザインされています。図 3B は、このような構造の一つの例を示しています。Al のナノワイヤは集電体として働き、ナノワイヤ上に堆積した活物質への電子輸送が容易になります。さらに、電解液が接触し易い開放構造のために Li<sup>+</sup> 輸送が促進されます。実際にこの構造は、ALD を用いて Al ナノワイヤを TiO<sub>2</sub> でコーティングすることで Cheah らによって実施されました<sup>8</sup>。負極材料として用いられた TiO<sub>2</sub> は比較的高い酸化還元電位を有するため、電解液分解に関する問題が軽減されます。同様に、Kim らは、ペプチド集合体に TiO<sub>2</sub> 薄膜を堆積させることにより、中空の TiO<sub>2</sub> ナノリボンネットワークを作製しました。TiO<sub>2</sub> の堆積後に高温処理することでこのペプチドテンプレート除去し、TiO<sub>2</sub> 膜のアナターゼ相への結晶化を行いました<sup>9</sup>。両事例ともに、高い容量およびレート特性が認められました。

近年、リチウムイオンマイクロ電池に関心が集まっていますが、その課題は小さなデバイス寸法で高いエネルギー密度を達成する点にあります<sup>4</sup>。このようなマイクロ電池の場合、一般に全固体型構造であり、従来のパッケージング方法をそのまま適用することは困難です。さらに、全固体型電池では電解液の分解に関する問題が非常に少ないため、サイクル寿命が長くなります。また、固体材料中での Li<sup>+</sup> および電子の拡散距離が短いため、薄膜で構成される電池は厚みを抑える必要があります。出力特性を損なうことなく貯蔵容量を増加させるには、3D 構造が必要であると考えられており、Notten らは、3D 形状がエッチングされた Si 基板に電池スタックが堆積した「システム・イン・パッケージ」を提唱しました<sup>10</sup> (図 3C)。このスタックでは、電解質が両電極に挟まれた構造をとり、各電極は集電体によって電気回路と接続されます。さらに、電池スタックは周囲から保護する必要があり、また Si 基板中への Li の損失を避けるために Li 拡散バリア層が必要です。これらすべての層を薄膜として 3D 形状に堆積する必要があるため、その作製には ALD もしくは非常にコンフォーマルな CVD プロセスが必要です。このマイクロ電池の研究の初期段階では、passive 材料 (集電体やバリア層) の堆積に重点が置かれました。例えば、TiCl<sub>4</sub> (Aldrich 製品番号: 697079) および H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> プラズマから ALD によって堆積した TiN は、完全にコンフォーマルな膜でない場合でも、Li 拡散バリアおよび集電体として十分に適していることが明らかになっています<sup>11</sup>。さらに、Pt の良好な接着には特別な表面処理が必要ですが、ALD によって、MeCpPtMe<sub>3</sub> (Aldrich 製品番号: 697540) および O<sub>2</sub> ガスから Pt 集電体が作製されています<sup>5</sup>。

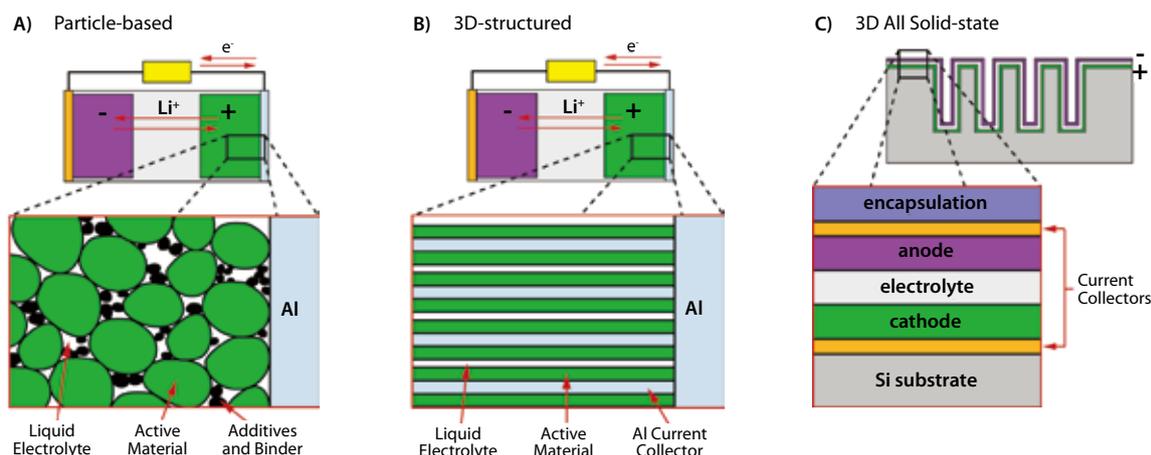


図 3. ALD 法で作製した薄膜を利用したリチウムイオン電池の構造。A) 液体電解質に対する保護/安定化のため、ALD 超薄膜に覆われた粒子を基盤とした電極を有するリチウムイオン電池。B) ナノ構造を有する電極。Li および電子の拡散距離の減少、材料の亀裂や破砕を避けるための体積変化の緩和、ナノサイズ効果による貯蔵容量の増加、を目的としています。A) および B) では、液体電解質がポラス電極構造の中に浸透することができます。C) 活物質および passive 材料の薄膜が堆積した構造を有する全固体型リチウムイオン電池。3D 構造基板は単位表面積あたりの貯蔵容量の向上に用いられ、その作製には ALD 法のようなコンフォーマルな堆積技術が必要となります。

研究の第 2 段階では、活物質の成膜が検討されました。例えば、 $\text{CoCp}_2$  (Aldrich 製品番号 : 339164) および  $\text{O}_2$  プラズマから ALD によって堆積した  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が、良好な薄膜負極材料であることが明らかとなりました<sup>12</sup>。続いて、ALD で調製された  $\text{LiCoO}_2$  が、負極材料として電気化学的に活性であることが報告されました<sup>13</sup>。この材料は、( $\text{CoCp}_2$ 、 $\text{LiO } t\text{-Bu}$  および  $\text{O}_2$  プラズマの組み合わせから)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の ALD サイクルの組み合わせによる、いわゆる「supercycle」で堆積したものであり、電気化学的活性は、高温アニールによる材料の結晶化後に得られました。近年、さらにいくつかの Li 系材料が ALD プロセスによって堆積されていますが、電気化学的に活性な薄膜が生成することは、まだ稀です。このことは、負極材料のみならず、Li を含む正極材料や電解質材料についても同様です。その他にも、3D 形状でのこれら材料の堆積や、マイクロ電池デバイスの動作実証が課題として挙げられます。

## 燃料電池および太陽電池

リチウムイオン電池で用いられたナノ構造化手法と同様の方法が、燃料電池や太陽電池などの他のエネルギーデバイスでも検討されています。電解質として固体金属酸化物を含む、固体酸化物形燃料電池 (SOFC : solid oxide fuel cell) の研究では、動作温度を  $1,000^\circ\text{C}$  に近い従来の温度から、より低い  $500 \sim 800^\circ\text{C}$  まで下げることが大きな課題になっています。こうした高い温度は、電解質膜として働く金属酸化物中を酸素イオンが通過するために必要です。1 つのアプローチは、薄膜化によって電解質の抵抗を下げることです。ナノサイズの厚さで電解質を研究するために、いくつかの研究グループが、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  および  $\text{ZrO}_2$  の ALD supercycle によりイットリア安定化ジルコニア (YSZ : yttria-stabilized zirconia) 薄膜の堆積を行っています<sup>14</sup>。また、太陽電池に関しても、さまざまなタイプのデバイスへの ALD による薄膜の使用が多く検討されています<sup>15,16</sup>。結晶シリコン太陽電池表面の不動態化が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の ALD 堆積により行われており、ハイスループット製造が要求されることから、Spatial ALD 法に基づく工業用 ALD 装置がすでに導入されています<sup>17</sup>。CIGS ( $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ) 太陽電池

では、Cd を含まないバッファ層が求められており、ALD による ( $\text{Zn,Mg})\text{O}$  や  $\text{Zn}(\text{O,S})$  などの酸化亜鉛化合物や  $\text{In}_2\text{S}_3$  の薄膜形成が主に検討されています<sup>18</sup>。色素増感太陽電池の場合、透明導電性酸化物 (TCO : transparent conductive oxide) から電解液への逆電子移動を防ぐ緻密層として ALD 膜が用いられています<sup>19</sup>。さらに、種々の光アノード構造におけるバリア層として多くの研究が行われています。例えば、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子 (Aldrich 製品番号 : 700347, 700355, 700339) を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不動態薄膜で均一にコーティングすることにより太陽電池性能が向上しますが、これは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  界面の高い再結合エネルギー障壁、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  バリアの高い仕事関数、および色素と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  間の低いエネルギー障壁に関連しています<sup>19,20</sup>。さらに、ALD 膜はフレキシブル CIGS や有機太陽電池用の封止に使用され、優れた防湿バリアでもあります<sup>21</sup>。

上述した燃料電池や太陽電池における ALD の使用例は、すべて薄膜に関するものでした。しかし、ALD 法で合成されたナノ粒子がこれらのデバイスに用いられる場合もあります。例えば、燃料電池では、電極/電解液界面の還元および酸化反応のために触媒層が必要です。ALD で作製した Pt は、超薄膜<sup>22</sup> としてだけでなく、ナノ粒子としても用いられます。触媒としてナノ粒子を用いた直接メタノール燃料電池 (DMFC : direct methanol fuel cell) の例を図 4A に示します。この DMFC では、触媒粒子上でメタノールが酸化、 $\text{O}_2$  が還元されて、 $\text{CO}_2$  および  $\text{H}_2\text{O}$  が生成します。触媒には、Pt、Ru、もしくはそれら合金が使用されます。一般的には、ナノ粒子はカーボンブラックに担持されていますが、代わりにカーボンナノチューブネットワーク構造を用いることもできます。ALD 技術によって、このカーボンナノチューブ・ネットワーク構造の外側および内部にナノ粒子を堆積することが可能です<sup>23</sup>。同様に、色素増感太陽電池に、ALD 技術により調製された Pt ナノ粒子も使用できます。通常、Pt は、スパッタリングまたは電析により対極 (TCO など) 上に作製され、外部回路からの電子によって  $\text{I}_3^-$  が  $\text{I}^-$  となる電解質還元プロセスの触媒として機能します。しかし、フレキシブル色素増感太陽電池では、温度に敏感な薄い透明ポリマー基板へのナノ結晶  $\text{TiO}_2$  光アノードの調製が難しいた



めに、電池の裏側からの光入射を可能とする透明な対極が必要となります。このことは、対極の Pt 層が高い触媒活性と透明性の両方を有する必要があることを意味しており、高分散ナノ粒子の少量かつ効率的な担持が求められます。実際に、低温でのプロセスが可能な ALD 技術を用いて堆積させることが可能です<sup>24</sup>。

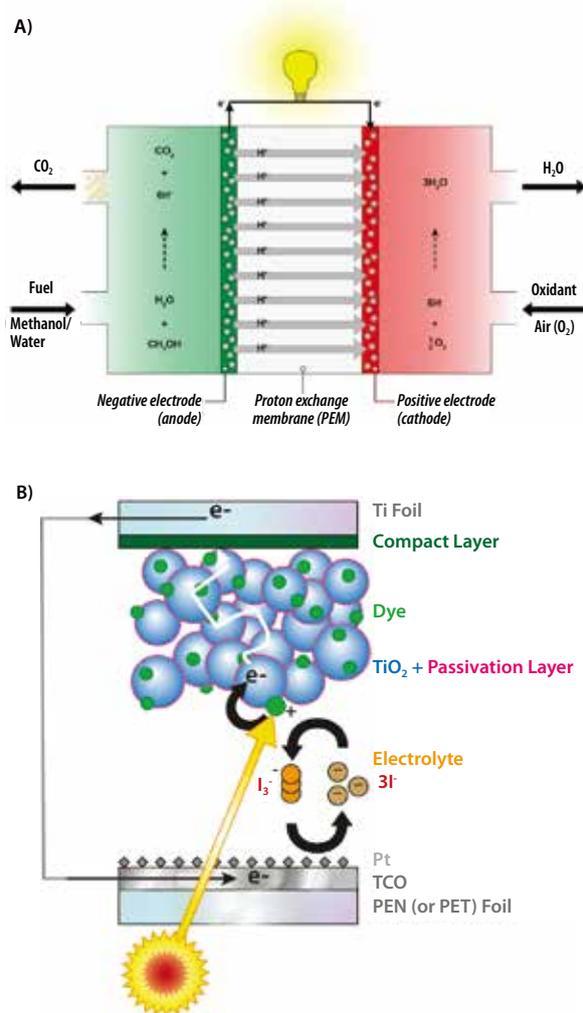


図 4. ALD 技術による貴金属ナノ粒子の応用例。A) 貴金属ナノ粒子を含む電極からなる直接メタノール燃料電池。ナノ粒子は、ALD により電極材料の外側および内部に堆積されます。B) ポリマーおよび金属薄膜から構成されるフレキシブル色素増感太陽電池。光は対極を通過して電池の「裏側」から入射します。ALD による Pt ナノ粒子が塗布された透明導電性酸化物からなる対極により、高い透明性が実現します。

## 要約

本稿では、リチウムイオン電池、燃料電池および太陽電池における ALD 技術の最近の進展について、幾つかの例を紹介しました。ALD は、環境発電デバイスおよびエネルギー貯蔵デバイスに用いられる高性能ナノ材料の合成、修飾、機能化、安定化に必要な技術であり、また、単に薄膜の堆積のみならず、金属ナノ粒子の合成にも有望な技術であることが明らかです。さらに、ALD は高い拡張性を有しており、エネルギー技術への ALD の実用化を目指すには重要な要素です。しかし、ALD 法には低コストかつハイスループットプロセスとしての実績が未だないため、他の有望な代替技術が登場した場合には、その技術が代わりに利用される可能性はあります。仮にそうなった場合でも、デバイス実現可能性の技術的な検証や、モデル研究のための出発点として、ALD は極めて重要な技術であることに変わりありません。

## 謝辞

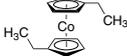
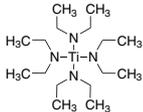
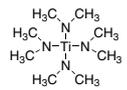
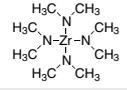
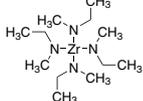
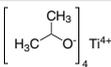
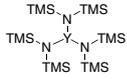
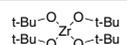
Eindhoven University of Technology (TU/e) の Peter Notten 教授、Danish Technological Institute (DTI) の Leif Christensen 博士、University of Rome Tor Vergata の Thomas Brown 博士、およびそのメンバーとの有益な議論およびその協力に対し、感謝いたします。本研究に貢献して頂いた Plasma & Materials Processing group (TU/e) のメンバーに感謝します。また、電子顕微鏡画像を提供していただいた Marcel Verheijen 博士 (TU/e) に深く感謝いたします。

## References

- (1) George, S.M., *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 111.
- (2) Puurunen, R.L., *J. Appl. Phys.*, **2005**, *97*, 121301.
- (3) Mackus, A.J.M., Verheijen, M.A., Leick, N., Bol, A.A., Kessels, W.M.M., *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1905.
- (4) Armand, M., Tarascon, J.M., *Nature*, **2008**, *451*, 652.
- (5) Knoops, H.C.M., Donders, M.E., van de Sanden, M.C.M., Notten, P.H.L., Kessels, W.M.M., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2012**, *30*, 010801-1.
- (6) Scott, I.D., Jung, Y.S., Cavanagh, A.S., Yan, Y., Dillon, A.C., George, S.M., Lee, S.H., *Nano Lett.* **2011**, *11*, 414.
- (7) Jung, Y.S., Cavanagh, A.S., Riley, L.A., Kang, S.-H., Dillon, A.C., Groner, M.D., George, S.M., Lee, S.-H., *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2172.
- (8) Cheah, S.K., Perre, E., Rooth, M., Fondell, M., Hårsta, A., Nyholm, L., Boman, M., Gustafsson, T., Lu, J., Simon, P., Edström, K., *Nano Letters* **2009**, *9*, 3230.
- (9) Kim, S.W., Han, T.H., Kim, J., Gwon, H., Moon, H.S., Kang, S.W., Kim, S.O., Kang, K., *ACS Nano* **2009**, *3*, 1085.
- (10) Notten, P.H.L., Roozeboom, F., Niessen, R.A.H., and Baggetto, L., *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4564.
- (11) Baggetto, L., Knoops, H. C. M., Niessen, R.A.H., Kessels, W.M.M., Notten, P.H.L., *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3703.
- (12) Donders, M.E., Knoops, H.C.M., Kessels, W.M.M., Notten, P.H.L., *J. Power Sources* **2012**, *203*, 72.
- (13) Donders, M.E., Arnoldbik, W.M., Knoops, H.C.M., Kessels, W.M.M., Notten, P.H.L., *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, *160*, A3066.
- (14) Prinz, F.B., *ECS Trans.*, **2008**, *16*, 15.
- (15) Bakke, J.R., Pickrahn, K.L., Brennan, T.P., Bent, S.F., *Nanoscale* **2011**, *3*, 3482.
- (16) van Delft, J.A., Garcia-Alonso, D., Kessels, W.M.M., *Semicond. Sci. Technol.*, **2012**, *27*, 074002.
- (17) Dingemans, G., Kessels, W.M.M., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2012**, *30*, 040802.
- (18) Naghavi, N., Abou-Ras, D., Allsop, N., Barreau, N., Bücheler, S., Ennaoui, A., Fischer, C.-H., Guillen, C., Hariskos, D., Herrero, J., Klenk, R., Kushiya, K., Lincot, D., Mennier, R., Nakada, T., Platzer-Björkman, C., Spiering, S., Tiwari, A.N., Törndahl, T., *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, **2003**, *11*, 437.
- (19) Choi, H., Nahm, C., Kim, J., Kim, C., Kang, S., Hwang, T., Park, B., *Curr. Appl. Phys.* **2013**, *13*, 52.
- (20) Tien T.C., Pan F.M., Wang L.P., Tsai F.Y., Lin C., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 10048.
- (21) Potsavage, W.J., Yoo, S., Domercq, B., Kippelen, B., *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 253511.
- (22) Jiang, X., Huang, H., Prinz, F.B., Bent, S.F., *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3897.
- (23) Johansson, A.-C., Yang, R.B., Haugshøj, K.B., Larsen, J.V., Christensen, L.H., Thomsen, E.V., *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 11406.
- (24) Garcia-Alonso, D., Zardetto, V., Mackus, A.J.M., De Rossi, F., Verheijen, M.A., Brown, T.M., Kessels, W.M.M., Creatore, M., *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1300831.

## CVD/ALD用前駆体材料

ステンレススチールシリンダーでお届けします。前駆体化合物の最新情報は[aldrich.com/micronano-jp](http://aldrich.com/micronano-jp) をご覧下さい。

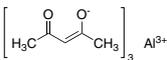
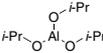
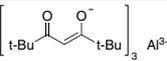
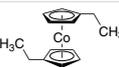
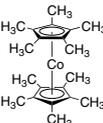
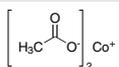
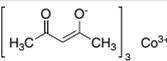
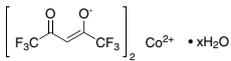
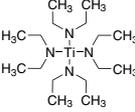
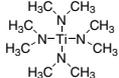
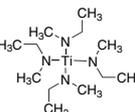
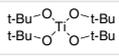
Product Name	Acronym	Structure	Form	Prod. No.
Bis(ethylcyclopentadienyl)cobalt(II)	(EtCp) <sub>2</sub> Co		liquid	753076-10G
Bis(methyl-η <sup>5</sup> -cyclopentadienyl)methoxymethyl-zirconium	ZrD-CO <sub>2</sub> ; ZRCMMM		liquid	725471-10G
Tetrakis(diethylamido)titanium(IV)	TDEAT		liquid	725536-10G
Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV)	TDMAT		liquid	669008-25G
Tetrakis(dimethylamido)zirconium(IV)	TDMAZ		solid	669016-25G
Tetrakis(ethylmethylamido)zirconium(IV)	TEMAZ		liquid	725528-10G
Titanium(IV) isopropoxide	TTIP		liquid	687502-25G
Titanium tetrachloride	TTC	TiCl <sub>4</sub>	liquid	697079-25G
Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV)	MeCpPtMe <sub>3</sub>		low-melting solid	697540-10G
Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amide]yttrium	YDTMSA		powder	702021-10G
Water	-	H <sub>2</sub> O	liquid	697125-25ML
Zirconium(IV) tert-butoxide	ZTB		liquid	759554-25G

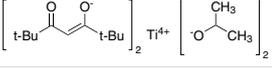
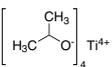
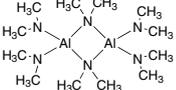
原子層堆積法によるリチウムイオン電池、燃料電池および太陽電池用ナノ材料の作製

## 気相および液相成長薄膜作製用前駆体

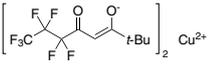
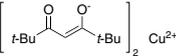
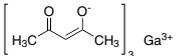
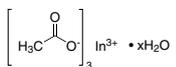
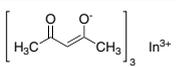
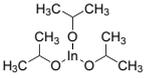
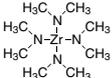
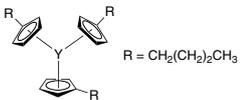
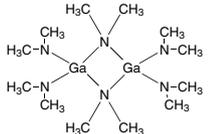
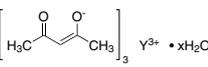
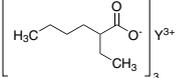
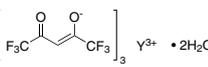
前駆体化合物の最新情報は[aldrich.com/micronano-jp](http://aldrich.com/micronano-jp)をご覧ください。

### 電池

Product Name	Structure	Purity	Form	Prod. No.
Aluminum acetylacetonate		99.999% trace metals basis	solid powder	674753-5G 674753-25G
Aluminum isopropoxide		≥99.99% trace metals basis	solid powder and chunks	229407-10G 229407-50G 229407-250G
Aluminum tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)		98%	solid	397288-5G
Bis(cyclopentadienyl)cobalt(II)		-	solid powder or crystals	339164-2G 339164-10G
Bis(ethylcyclopentadienyl)cobalt(II)		-	liquid	510645-1G
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(II)		-	solid	401781-1G
Cobalt(II) acetate		99.995% trace metals basis	solid crystals and lumps	399973-1G 399973-10G
Cobalt(III) acetylacetonate		99.99% trace metals basis	granular powder or crystals	494534-5G 494534-25G
Cobalt(II) hexafluoroacetylacetonate hydrate		98%	solid powder or crystals	339695-5G
Lithium acetate		99.95% trace metals basis	powder or crystals	517992-100G
Lithium tert-butoxide		97%	powder and chunks	400173-25G 400173-100G
Lithium tert-butoxide solution		-	liquid 1.0 M in hexanes	398209-50ML 398209-250ML
Lithium tert-butoxide solution		-	liquid 1.0 M in THF	398195-50ML 398195-250ML
Lithium methoxide	$CH_3OLi$	98%	powder	344370-25G 344370-100G
Tetrakis(diethylamido)titanium(IV)		99.999% trace metals basis	liquid	469866-5G 469866-25G
Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV)		99.999%	liquid	469858-5G 469858-25G
Tetrakis(ethylmethylamido)titanium(IV)		≥99.99%	liquid	473537-5G
Titanium(IV) tert-butoxide		-	liquid	462551-25ML 462551-50ML

Product Name	Structure	Purity	Form	Prod. No.
Titanium(IV) diisopropoxidebis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)		99.99%	solid	494143-5G
Titanium(IV) isopropoxide		99.999% trace metals basis	liquid	377996-5ML 377996-25ML 377996-100ML
Tris(dimethylamido)aluminum(III)		-	solid	469947-10G

## 燃料電池・太陽電池

Product Name	Structure	Purity	Form	Prod. No.
Copper bis(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octanedionate)		≥99.99% trace metals basis	solid	541761-1G 541761-5G
Copper bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)		99%	solid	345083-1G
Gallium(III) acetylacetonate		99.99% trace metals basis	solid	393541-5G 393541-25G
Indium(III) acetate hydrate		99.99% trace metals basis	powder and chunks	342378-5G 342378-25G
Indium(III) acetylacetonate		≥99.99% trace metals basis	solid	13300-5G
Indium(III) isopropoxide solution		≥99% trace metals basis	liquid 5 % (w/v) in isopropanol	760285-SML
Tetrakis(dimethylamido)zirconium(IV)		≥99.99%	solid	579211-5G
Tris(butylcyclopentadienyl)yttrium(III)		99.9% trace metals basis	liquid	524522-SML
Tris(dimethylamido)gallium(III)		98%	solid	546534-5G
Yttrium(III) acetylacetonate hydrate		99.95% trace metals basis	powder or crystals	438790-5G
Yttrium(III) 2-ethylhexanoate		99.9% trace metals basis	powder or crystals	347086-10G
Yttrium(III) hexafluoroacetylacetonate dihydrate		98%	powder or crystals	345601-5G

原子層堆積法によるリチウムイオン電池、燃料電池および太陽電池用ナノ材料の作製



Product Name	Structure	Purity	Form	Prod. No.
Yttrium 2-methoxyethoxide solution		-	liquid 15-20 wt. % in 2-methoxyethanol	771538-25G
Yttrium(III) tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)		99.9% trace metals basis	solid	373826-1G
Zirconium(IV) tert-butoxide		99.999% trace metals basis	liquid	560030-5G 560030-25G
Zirconium(IV) dibutoxide(bis-2,4-pentanedionate) solution		99.9% trace metals basis	liquid 25 wt. % in 1-butanol/ toluene	771600-100G
Zirconium(IV) diisopropoxidebis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)		≥99.99%	solid	494151-25G
Zirconium(IV) 2-ethylhexanoate in mineral spirits		~6% Zr basis	liquid	768634-50G
Zirconium tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)		≥99.99%	solid	478865-5G

## スパッタリングターゲット

最新情報は[aldrich.com/pvd](http://aldrich.com/pvd)をご覧ください。

Product Name	Composition	Dimensions	Purity	Prod. No.
Aluminum	Al	diam. x thickness 3.00 x 0.125 in.	99.9995% trace metals basis	749036-1EA
Aluminum zinc oxide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO	diam. x thickness 3.00 x 0.125 in.	99.99% trace metals basis	752665-1EA
Chromium	Cr	diam. x thickness 3.00 x 0.125 in.	99.95% trace metals basis	749052-1EA
Gallium zinc oxide	ZnO/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	diam. x thickness 3.00 x 0.125 in.	99.99% trace metals basis	752673-1EA
Indium oxide	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	diam. x thickness 3.00 x 0.125 in.	99.99% trace metals basis	752649-1EA
Indium tin oxide	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SnO <sub>2</sub>	diam. x thickness 3.00 x 0.125 in.	99.99% trace metals basis	752657-1EA
Indium zinc oxide	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO	diam. x thickness 3.00 x 0.125 in.	99.99% trace metals basis	752703-1EA
Titanium	Ti	diam. x thickness 3.00 x 0.125 in.	99.995% trace metals basis	749044-1EA
Zinc	Zn	diam. x thickness 3.00 x 0.125 in.	99.995% trace metals basis	749060-1EA
Zinc oxide	ZnO	diam. x thickness 3.00 x 0.125 in.	99.99% trace metals basis	752681-1EA

## 薄膜作製用基板

最新情報は[aldrich.com/substrates](http://aldrich.com/substrates)をご覧ください。

Product Name	Composition	Dimensions	Orientation	Prod. No.
Aluminum oxide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	L x W x thickness 10 x 10 x 0.5 mm	<0001>	634875-1EA 634875-5EA
Magnesium aluminate	MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	L x W x thickness 10 x 10 x 0.5 mm	<100>	635073-1EA
Magnesium oxide	MgO	L x W x thickness 10 x 10 x 0.5 mm	<100>	634646-1EA
Silicon	Si	diam. x thickness 2 in. x 0.5 mm	<100>	646687-1EA 646687-5EA
		diam. x thickness 3 in. x 0.5 mm	<100>	647535-1EA 647535-5EA
		diam. x thickness 2 in. x 0.5 mm	<111>	647101-1EA 647101-5EA
Silicon dioxide	SiO <sub>2</sub>	L x W x thickness 10 x 10 x 0.5 mm	<0001>	634867-5EA
Strontium titanate	SrTiO <sub>3</sub>	L x W x thickness 10 x 10 x 0.5 mm	<110>	634670-1EA
Titanium(IV) oxide, rutile	TiO <sub>2</sub>	L x W x thickness 10 x 10 x 0.5 mm	<001>	635057-1EA
	TiO <sub>2</sub>	L x W x thickness 10 x 10 x 0.5 mm	<100>	635049-1EA

# 色素増感太陽電池用高効率ナノスケール無機光吸収材料



Nam-Gyu Park  
School of Chemical Engineering and Department of Energy Science  
Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Republic of Korea  
Email: npark@skku.edu  
Phone: +82-31-290-7241. Fax: +82-31-290-7272

## はじめに

1991年にGratzelらが低コストの色素増感太陽電池(DSSC: dye-sensitized solar cell)を最初に報告して以来<sup>1</sup>, DSSCは、低コストであるのみならず透明性や高い意匠性を有するため、最も有望な太陽電池技術の1つとされています。半導体*p-n*接合型太陽電池と異なり、DSSCはレドックス電解液を含むために湿式タイプに分類されています。しかし、DSSCは、液体電解液の代わりに固体のホール伝導体を用いることで、固体構造を持つ電池として作製することもできます。DSSCは、FTO (fluorine-doped tin oxide) 基板上に堆積したナノ結晶TiO<sub>2</sub>膜、レドックス電解液またはホール伝導体、および対極からなります。TiO<sub>2</sub>表面上に吸着した光吸収材料は、電子およびホールを生成します。対電極としては、湿式デバイスの場合Ptまたは炭素が、固体型デバイスではAuまたはAgが使用されます。過去20年間の間に、DSSC研究はかなりの進展を見せており、その結果、ポルフィリン色素、コバルト錯体レドックス電解質、および10 μmのメソポーラスTiO<sub>2</sub>膜を用いたDSSCにおいて、12%という高い光電変換効率が達成されています<sup>2</sup>。一方、固体型DSSCは、ホール伝導体として液体電解質の代わりに2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-*p*-dimethoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (spiro-MeOTAD, Aldrich製品番号: 792071)を用いて1998年に開発されました<sup>3</sup>。しかし、変換効率は1%と低いものでした。変換効率の向上を目指し、固体型DSSC用の高い吸光係数の有機色素が設計・合成されているものの、未だ大きな改善は見られていません。また、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>やCdSeのような無機量子ドット材料が増感剤として用いられており、有機増感剤に比べて良好な効率が得られています<sup>4,5</sup>。さらに、固体型DSSCにおける画期的な技術が、2012年にParkグループにより開発されました。厚さ0.6 μmのTiO<sub>2</sub>薄膜上に吸着したCH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>ペロブスカイト増感剤によって、9.7%の変換効率が達成されています<sup>6</sup>。この我々の報告の直後に、ペロブスカイト型増感剤を基盤にしたDSSCでは、15%の変換効率が報告されました<sup>7</sup>。本稿では、ナノスケールの無機増感剤を用いたDSSCにおける進展について紹介します。

## メソポーラスTiO<sub>2</sub>薄膜の重要性

DSSCには3つの重要な構成要素(メソポーラス*n*型酸化物層、増感剤、レドックス電解液または*p*型ホール伝導体)がありますが、太陽電池の性能は酸化物層の結晶相、バンド構造、形態、細孔径および多孔性に大きく依存するため、メソポーラス酸化物膜をまず検討する必要があります。同じ増感剤および電解液を用いても、使用されるTiO<sub>2</sub>薄膜の結晶相が異なると、光起電力特性が異なったものとなります。例えば、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>(Aldrich製品番号: 637254)が、ルチル型TiO<sub>2</sub>(Aldrich製品番号: 637262)に比べて優れていることが知られています<sup>8</sup>。電子移動の速度論的特性はナノ粒子充填構造に影響され、高密度充填されたアナターゼTiO<sub>2</sub>膜では、低密度充填されたルチルTiO<sub>2</sub>膜よりも速い電子移動が見られました<sup>8</sup>。また、入射光をより効果的に利用する目的で、半透明のナノ結晶薄膜と、その上に形成された光散乱層からなる2層構造が、TiO<sub>2</sub>ナノ粒子の単層構造よりも優れているという報告があります。散乱効果は、散乱粒子のサイズ、屈折率またはその位置によって決まるものとされています。2層構造での粒子サイズに対する散乱効率が研究され、光散乱は波長依存する反射に関係していることが明らかとなりました<sup>9</sup>。通常、散乱層にはサイズの大きな球形のTiO<sub>2</sub>粒子が用いられます。大きな粒子が光散乱で重要な役割を果たしているにもかかわらず、こうした表面積の小さい散乱粒子からは、電子生成のような付加的な効果がほとんど得られません。これは、色素吸着が、ナノ結晶TiO<sub>2</sub>に比べて非常に低いためであると考えられています。この問題を解決するために、ナノサイズのエンボス加工された表面、および中空構造を有する球状の(nano-embossed hollow spherical, NeHS)二官能性TiO<sub>2</sub>が開発され、サイズの大きな通常のTiO<sub>2</sub>と比較して優れた効果が確認されています<sup>10</sup>。さらに、TiO<sub>2</sub>膜におけるポーラス構造の制御も、色素吸着、酸化還元対移動およびホール伝導体の浸漬の点で重要です。たとえば、細孔径の制御により、異なる3つの色素の選択的な吸着が実現しています<sup>11</sup>。また、I<sub>3</sub>/I<sup>-</sup>に比べて、コバルト錯体のようなより大きな酸化還元対の移動では、TiO<sub>2</sub>膜の細孔径および多孔性が非常に重要となります<sup>12</sup>。そのため、高性能DSSCの作製には、十分制御されたメソポーラスTiO<sub>2</sub>膜が特に要求されます。

## CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> ペロブスカイト光吸収材料を基盤とした固体型 DSSC

固体型 DSSC は一種の *pin* 接合型であり、光吸収物質 (*i*) を吸着した TiO<sub>2</sub> (*n*) が、*p* 型 (*p*) ホール輸送材料 (HTM: hole transport material) と接しています。図 1 は、実際のデバイス断面の SEM 像を示しています。ブロック層は FTO ガラス表面に堆積し、FTO と HTM が直接接触するのを妨ぎます。メソポーラス TiO<sub>2</sub> 膜はブロック層の上に形成されますが、ペロブスカイトを増感剤とした場合には、その膜厚はサブミクロン単位が推奨されます。また、Spiro-MeOTAD HTM 材料は、メソポーラス膜中へ浸透します。次に、金または銀などの金属層を、HTM 層の表面に堆積させます。

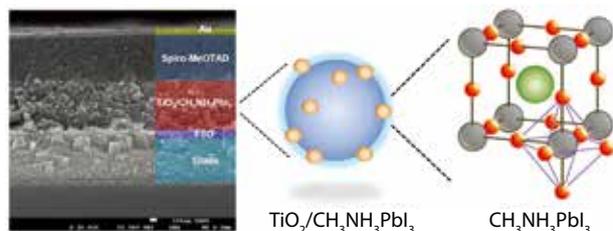


図 1. 固体型 DSSC の実際のデバイス断面 (左)、ペロブスカイト CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> が吸着した TiO<sub>2</sub> (中央)、および CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> ペロブスカイトの結晶構造 (右)。図の球は、それぞれ CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (緑) Pb<sup>2+</sup> (灰色) および I<sup>-</sup> (赤) を表します。

固体型 DSSC の研究は、2012 年にハロゲン化鉛系ペロブスカイト CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> を用いることで大きな飛躍を遂げ、疑似太陽光照射 (AM1.5G, 1Sun) で 9.7% のエネルギー変換効率 (PCE) が示されました<sup>6</sup>。ペロブスカイト増感剤は、1 ステップ<sup>6</sup> または 2 ステップ<sup>7</sup> のコーティングにより TiO<sub>2</sub> 表面に堆積させることができます。1 ステップコーティングでは、まず CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> と HI (Aldrich 製品番号: 752851) を反応させて CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I を調製し、これを  $\gamma$ -ブチロラクトン (GBL, Aldrich 製品番号: B103608) またはジメチルホルムアミド (DMF) 中で PbI<sub>2</sub> (Aldrich 製品番号: 203602) と混合した溶液を用いてコーティングします。2 ステップコーティングでは、最初に PbI<sub>2</sub> を TiO<sub>2</sub> 表面にコーティングし、続いて CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 溶液に浸漬します。ペロブスカイト型太陽電池も、長期安定性を示します。9.7% の PCE が報告された 2 ヶ月後には、ドーパ型ハロゲン化ペロブスカイト (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>) を用いてより高い変換効率が報告され、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>2</sub>Cl を吸着した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を使用することで 10% を超える PCE が達成されました<sup>13</sup>。このデバイスに用いられた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は単に足場の役割を果たし、電子アクセプタとしては機能しません。2013 年に PCE はさらに向上し、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 増感剤およびポリトリアルリルアミン (PTAA, Aldrich 製品番号: 702471) HTM を用いて 12.3% が得られ<sup>14</sup>、さらに 14.1% の認定された変換効率も報告されています<sup>7</sup>。ペロブスカイト太陽電池は、有機色素太陽電池では一般に見られない 1V 前後の非常に高い光起電力を示します。加えて、高い光電流がサブミクロンの厚さの TiO<sub>2</sub> 層から得られます。このペロブスカイト太陽電池の示す極めて優れた太陽電池特性の要因の 1 つは、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> の吸光係数が N719 色素に比べて一桁高い点にあります<sup>15</sup>。もう一つの重要な理由は、ペロブスカイト化合物の電荷蓄積能にあり (図 2)、インピーダンス分光法での静電容量測定で確認されています<sup>16</sup>。ペロブスカイト増感剤の持つ特有のオプトエレクトロニクス特性のため、有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト太陽電池では 20% という高い変換効率の可能性が現実的な値として予測されています<sup>17</sup>。

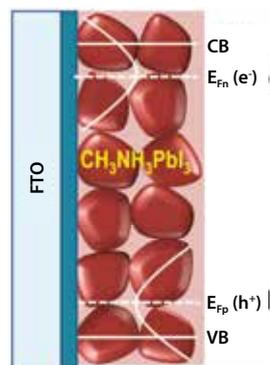


図 2. ペロブスカイト CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> の密度状態 (density of state、電荷蓄積に関連) を表す図。FTO とペロブスカイトの間にあるのがブロック層です。

## 量子ドット増感太陽電池

量子ドット (QD: quantum dot、半導体ナノ結晶) は、高い吸光係数や調整可能なバンドギャップの他に、MEG (multiple exciton generation、マルチエキシトン生成) の可能性を有するため、有望な DSSC 増感剤の 1 つです。可視光のみならず近赤外光 (NIR) も利用するためには、低バンドギャップ QD の設計が必要です。様々な低バンドギャップ QD の中で、PbS は、18 nm という大きな励起子ボーア半径により高い吸光係数を有し、また広範囲にわたってバンドギャップの調整が可能のため、最も精力的に研究されている QD の 1 つです<sup>18</sup>。PbS QD は DSSC に利用され、18.84 mA/cm<sup>2</sup> の光電流で 3.82% の高い PCE が報告されています<sup>19</sup>。しかし、観測された光電流は理論値をはるかに下回るものでした。これは、PbS から TiO<sub>2</sub> への電子注入の速度が遅いことや PbS が再結合サイトとして機能してしまう点が、非効率的な電荷分離および回収につながり、PbS QD の性能を限定的なものにしていると考えられています。最近、我々はドーピングの方法を検討することでこの問題を解決しました<sup>5</sup>。SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction) 法を用いて TiO<sub>2</sub> 表面に QD を堆積させ、Pb および Hg イオンの共堆積により、Hg がドーパされた PbS QD を作製しました。PbS QD と比較して、Hg をドーパした PbS QD は非常に優れた太陽電池特性を示し、特に光電流は 30 mA/cm<sup>2</sup> と高い値が得られました。広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS: Extended x-ray absorption fine structure) 解析およびフェムト秒過渡吸収測定により、この光学特性の顕著な向上は、構造変化および Pb と S 間の化学結合性の強化と関係していることが明らかとなりました。

図 3 は、Hg をドーパした PbS QD 増感太陽電池の I-V 特性を示しています。最近、我々は溶液 pH の調整により表面電荷を制御することにより、酸化物表面上での QD 数を増加させる新たな手法を提案しました<sup>20</sup>。Pb<sup>2+</sup> および Hg<sup>2+</sup> を含む溶液の pH を 3.2 にした場合、TiO<sub>2</sub> 表面は、TiO<sub>2</sub> の電荷ゼロ点 (pH = 6) よりも低いいため、正に帯電します。しかし、トリエタノールアミン (TEA: triethanolamine) を添加することで、pH が 3.2 から 8.5 に変化し、表面は負の電荷を帯びます。陽イオンと負に帯電した TiO<sub>2</sub> 表面との強い相互作用のため、QD の吸着量は、TEA の添加により 2.3 × 10<sup>4</sup> μm<sup>-2</sup> から 5.0 × 10<sup>4</sup> μm<sup>-2</sup> まで増加しました。表面電荷を制御する方法により、TiO<sub>2</sub> 薄膜上の QD 濃度が大きく増加したことで 6 倍の強さの光電流が得られました。現在、この PbS QD とは別に、InP、CdS、CdSe および Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> などの量子ドットが、増感剤もしくは *p-n* 接合型太陽電池の *p* 型光吸収材料として研究されています。無機ナノ結晶の多くが有機増感物質と比較してより高い吸光係数を示すため、QD 材料は薄膜太陽電池の有望な光吸収物質として期待されます。

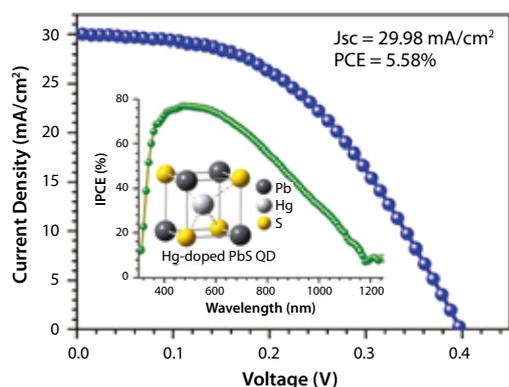


図 3. Hg をドーピングした PbS QD 増感太陽電池の光電流密度 - 電圧曲線。挿入図は、Hg をドーピングした PbS QD の IPCE スペクトルおよび結晶構造を示しています。

### 要約および今後の展望

有機金属ハロゲン化物ペロブスカイトおよび金属カルコゲニドの無機増感材料についてレビューしました。メチルアンモニウム鉛ハロゲン化物ペロブスカイトにより、色素増感太陽電池の分野に大きな進展が見られました。長期安定性が確認されたこと、および酸化物表面にて数秒以内に作製できるため、ペロブスカイト太陽電池は商業化される可能性が高いでしょう。加えて、ペロブスカイト太陽電池は、20% の PCE が現実的に達成可能であることから、低コストかつ高性能な太陽電池技術になることが期待されます。QD については、量子サイズ効果を利用したバンドギャップの調整により、可視光から近赤外光までの光吸収が可能であり、きわめて高い光電流密度が得られます。今後は、ペロブスカイト化合物と NIR 域を吸収する QD との組み合わせによる超高性能太陽電池の開発が課題となります。

### コア型量子ドット

量子ドットの最新情報は [aldrich.com/quantumdots](http://aldrich.com/quantumdots) をご覧ください。

#### PbS

Product Name	Description	Fluorescence Emission	Prod. No.
PbS core-type quantum dots	10 mg/mL in toluene oleic acid coated	$\lambda_{em} = 1000$ nm	747017-10ML
	10 mg/mL in toluene oleic acid coated	$\lambda_{em} = 1200$ nm	747025-10ML
	10 mg/mL in toluene oleic acid coated	$\lambda_{em} = 1400$ nm	747076-10ML
	10 mg/mL in toluene oleic acid coated	$\lambda_{em} = 1600$ nm	747084-10ML

#### CdTe

Product Name	Description	Fluorescence Emission	Prod. No.
CdTe core-type quantum dots	powder, COOH functionalized	$\lambda_{em} = 510$ nm	777986-10MG 777986-25MG
	powder, COOH functionalized	$\lambda_{em} = 520$ nm	777935-10MG 777935-25MG
	powder, COOH functionalized	$\lambda_{em} = 570$ nm	777943-10MG 777943-25MG
	powder, COOH functionalized	$\lambda_{em} = 610$ nm	777951-10MG 777951-25MG
	powder, COOH functionalized	$\lambda_{em} = 710$ nm	777978-10MG 777978-25MG
	powder, COOH functionalized	$\lambda_{em} = 770$ nm	777994-10MG 777994-25MG

#### CdSe and CdS

Product Name	Description	Fluorescence Emission	Prod. No.
CdSe-6, quantum dots kit	5 mg/mL in toluene	$\lambda_{em} = 480, 520, 560, 590, 610, 640$ nm	662550-1KT
CdS-6, quantum dots kit	5 mg/mL in toluene	$\lambda_{em} = 380, 400, 420, 440, 460, 480$ nm	662593-1KT

### 謝辞

本研究は、韓国未来創造科学部 (MSIP : the Ministry of Science, ICT & Future Planning) が出資する韓国研究財団 (NRF : National Research Foundation of Korea) の支援を受けました。(Contract No. NRF-2010- 0014992, NRF-2012M1A2A2671721, NRF-2012M3A6A7054861 (Nano Material Technology Development Program) and NRF- 2012M3A6A7054861 (Global Frontier R&D Program on Center for Multiscale Energy System))

### References

- O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, Md. K.; Diao, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, *334*, 629.
- Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Weissörtel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Grätzel, M. *Nature* **1998**, *395*, 583.
- Chang, J. A.; Im, S. H.; Lee, Y. H.; Kim, H.-j.; Lim, C.-S.; Heo, J. H.; Seok, S. I. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1863.
- Lee, J.-W.; Son, D.-Y.; Ahn, T. K.; Shin, H.-W.; Kim, I. Y.; Hwang, S.-J.; Ko, M. J.; Sul, S.; Han, H.; Park, N.-G. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1050.
- Kim, H.-S.; Lee, C.-R.; Im, J.-H.; Lee, K.-B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J.-H.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Park, N.-G. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 591.
- Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nature* **2013**, *499*, 316.
- Park, N.-G.; van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8989.
- Koo, H.-J.; Park, J.; Yoo, B.; Yoo, K.; Kim, K.; Park, N.-G. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 677.
- Koo, H.-J.; Kim, Y. J.; Lee, Y. H.; Lee, W. I.; Kim, K.; Park, N.-G. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 195.
- Lee, K.; Park, S. W.; Ko, M. J.; Kim, K.; Park, N.-G. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 665.
- Kim, H.-S.; Ko, S.-B.; Jang, I.-H.; Park, N.-G. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12637.
- Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. *Science* **2012**, *338*, 643.
- Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Seok, S. I. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1764.
- Im, J.-H.; Lee, C.-R.; Lee, J.-W.; Park, S.-W.; Park, N.-G. *Nanoscale* **2011**, *3*, 4088.
- Kim, H.-S.; Mora-Sero, I.; Gonzalez-Pedro, V.; Fabregat-Santiago, F.; Juarez-Perez, E. J.; Park, N.-G.; Bisquert, J. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2242.
- Park, N.-G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2423.
- Scholes, G. D.; Rumbles, G. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 683.
- Zhou, N. *et al. Electrochem. Commun.* **2012**, *20*, 97.
- Lee, J.-W.; Hong, J.-D.; Park, N.-G. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6448.



## コアシェル型量子ドット

### InP/ZnS

Product Name	Description	Fluorescence Emission	Prod. No.
InP/ZnS-5 Quantum dots kit	5 × 5mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	$\lambda_{em} = 530-650$ nm	777285-1KT
InP/ZnS quantum dots	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	$\lambda_{em} = 530$ nm	776750-5ML
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	$\lambda_{em} = 560$ nm	776793-5ML
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	$\lambda_{em} = 590$ nm	776769-5ML
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	$\lambda_{em} = 620$ nm	776777-5ML
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	$\lambda_{em} = 650$ nm	776785-5ML

### CdSe/ZnS

Product Name	Description	Fluorescence Emission	Prod. No.
CdSe/ZnS core-shell type quantum dots	stabilized with octadecylamine ligands, solid	$\lambda_{em} = 520$ nm	748021-10MG 748021-25MG
	stabilized with octadecylamine ligands, solid	$\lambda_{em} = 540$ nm	748056-25MG 748056-10MG
	stabilized with octadecylamine ligands, solid	$\lambda_{em} = 560$ nm	748080-25MG 748080-10MG
	stabilized with octadecylamine ligands, solid	$\lambda_{em} = 580$ nm	748129-10MG 748129-25MG
	stabilized with octadecylamine ligands, solid	$\lambda_{em} = 600$ nm	748099-25MG 748099-10MG
	stabilized with octadecylamine ligands, solid	$\lambda_{em} = 620$ nm	790192-25MG 790192-10MG
	stabilized with octadecylamine ligands, solid	$\lambda_{em} = 630$ nm	790206-25MG 790206-10MG

## 合金型量子ドット

Product Name	Description	Fluorescence Emission	Prod. No.
CdSeS/ZnS alloyed quantum dots kit	5 × 1 mg/mL in toluene, diameter 6 nm	$\lambda_{em} = 490, 525, 575, 630, 665$ nm	753823-1KT
	5 × 1 mg/mL in H <sub>2</sub> O, diameter 6 nm, COOH functionalized	$\lambda_{em} = 490, 525, 575, 630, 665$ nm	753904-1KT
CdSeS/ZnS alloyed quantum dots	1 mg/mL in toluene, diameter 6 nm	$\lambda_{em} = 450$ nm	753742-5ML 753742-25ML
	1 mg/mL in toluene, diameter 6 nm	$\lambda_{em} = 490$ nm	753750-5ML 753750-25ML
	1 mg/mL in toluene, diameter 6 nm	$\lambda_{em} = 525$ nm	753769-5ML 753769-25ML
	1 mg/mL in toluene, diameter 6 nm	$\lambda_{em} = 540$ nm	753777-5ML 753777-25ML
	1 mg/mL in toluene, diameter 6 nm	$\lambda_{em} = 575$ nm	753785-5ML 753785-25ML
	1 mg/mL in toluene, diameter 6 nm	$\lambda_{em} = 630$ nm	753793-5ML 753793-25ML
	1 mg/mL in toluene, diameter 6 nm	$\lambda_{em} = 665$ nm	753807-5ML 753807-25ML
	1 mg/mL in H <sub>2</sub> O, diameter 6 nm, COOH functionalized	$\lambda_{em} = 490$ nm	754226-1ML 754226-5ML
	1 mg/mL in H <sub>2</sub> O, diameter 6 nm, COOH functionalized	$\lambda_{em} = 525$ nm	753831-1ML 753831-5ML
	1 mg/mL in H <sub>2</sub> O, diameter 6 nm, COOH functionalized	$\lambda_{em} = 540$ nm	753866-1ML 753866-5ML
	1 mg/mL in H <sub>2</sub> O, diameter 6 nm, COOH functionalized	$\lambda_{em} = 575$ nm	753874-1ML 753874-5ML
	1 mg/mL in H <sub>2</sub> O, diameter 6 nm, COOH functionalized	$\lambda_{em} = 630$ nm	753882-1ML 753882-5ML
	1 mg/mL in H <sub>2</sub> O, diameter 6 nm, COOH functionalized	$\lambda_{em} = 665$ nm	753890-1ML 753890-5ML

## ハロゲン化鉛系材料用前駆体

無機材料の検索は、[aldrich.com/metalceramic-jp](http://aldrich.com/metalceramic-jp) の「周期表検索」をご利用ください。

Product Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Lead(II) acetate trihydrate	Pb(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	≥99.99% trace metals basis	solid	467863-50G 467863-250G
Lead(II) bromide	PbBr <sub>2</sub>	99.999% trace metals basis	powder	398853-5G
Lead(II) carbonate	PbCO <sub>3</sub>	≥99.99% trace metals basis	powder and chunks	335169-25G
Lead(II) carbonate basic	(PbCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>	-	powder	243582-100G 243582-2.5KG
Lead(II) chloride	PbCl <sub>2</sub>	99.999%	beads	449865-5G
Lead(II) iodide	PbI <sub>2</sub>	99.999% trace metals basis	beads	554359-5G
Lead(II) iodide	PbI <sub>2</sub>	99.999% trace metals basis	solid	203602-50G
Lead(II) sulfate	PbSO <sub>4</sub>	99.995% trace metals basis	powder and chunks	254258-10G 254258-50G

## 酸化チタンナノ材料

ナノ材料の最新情報は、[aldrich.com/nano-jp](http://aldrich.com/nano-jp) をご覧ください。

Product Name	Description	Purity	Form	Prod. No.
Titanium(IV) oxide	particle size 21 nm (TEM) surface area 35-65 m <sup>2</sup> /g (BET)	≥99.5% trace metals basis	nanopowder	718467-100G
Titanium(IV) oxide, anatase	particle size <25 nm spec. surface area 45-55 m <sup>2</sup> /g	99.7% trace metals basis	nanopowder	637254-50G 637254-100G 637254-500G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	particle size <50 nm (XRD) particle size <100 nm (BET)	99.5% trace metals basis	nanopowder	634662-25G 634662-100G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	particle size ~21 nm (primary particle size of starting nanopowder) particle size <250 nm (DLS) BET surf. area 50 m <sup>2</sup> /g (BET surface area of starting nanopowder)	99.9% trace metals basis	nanoparticles paste	700355-25G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	particle size <150 nm (DLS) particle size ~21 nm (primary particle size of starting nanopowder)	99.9% trace metals basis	dispersion nanoparticles	700347-25G 700347-100G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	particle size ~15 nm (primary particle size of starting nanopowder) particle size <100 nm (DLS) BET surf. area 90 m <sup>2</sup> /g (BET surface area of starting nanopowder)	99.9% trace metals basis	dispersion nanoparticles	700339-100G
Titanium(IV) oxide, rutile	particle size <100 nm spec. surface area 130-190 m <sup>2</sup> /g	99.5% trace metals basis	nanopowder	637262-25G 637262-100G 637262-500G
Titanium(IV) oxide, brookite	particle size <100 nm	99.99% trace metals basis	nanopowder	791326-5G
Titanium(IV) oxide nanowires	diam. × L: ~10 nm × 10 μm	-	powder (nanowires)	774529-500MG
Titanium(IV) oxide nanowires	diam. × L: ~100 nm × 10 μm	-	powder (nanowires)	774510-500MG

色素増感太陽電池用高効率ナノスケール無機光吸収材料

# Aldrich Materials Science Web Portal

- 新製品情報、最新テクノロジーの解説
- ニュースレター「Material Matters™」、「材料科学の基礎」のダウンロード
- 製品検索(構造式、化学名、CAS 番号など)
- Web製品カタログ
- ニュースレター、E-mailニュース定期配信の申し込み

## Energy

リチウムイオン電池・燃料電池用材料、水素貯蔵材料、金属有機構造体(MOF) 蛍光材料、熱電材料、ナノ材料

## Electronics

ナノワイヤ、プリンテッドエレクトロニクス用インク、OPV・OFET・OLED用材料  
ナノ粒子分散液、カーボンナノチューブ、グラフェン、PVD・CVD用前駆体材料

## Biomedical

薬物送達、組織工学用材料、PEG、生分解性ポリマー、機能性ナノ材料、ブロック共重合体、デンドリマー、ナノクレイ



[www.aldrich.com/ms-jp](http://www.aldrich.com/ms-jp)

©2014 Sigma-Aldrich Co. LLC. All rights reserved. SIGMA, SAFC, SIGMA-ALDRICH, ALDRICH, SUPELCO, and SAFC Hitech are trademarks of Sigma-Aldrich Co. LLC, registered in the US and other countries. FLUKA is a trademark of Sigma-Aldrich GmbH, registered in the US and other countries. Material Matters is a trademark of Sigma-Aldrich Co. LLC. Sigma brand products are sold through Sigma-Aldrich, Inc. Purchaser must determine the suitability of the product(s) for their particular use. Additional terms and conditions may apply. Please see product information on the Sigma-Aldrich website at [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)

本記載の製品および情報は2014年9月1日現在の情報であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。最新の情報、弊社Webサイト ([sigma-aldrich.com/japan](http://sigma-aldrich.com/japan)) をご覧ください。掲載価格は希望納入価格(税別)です。詳細は販売代理店様へご確認ください。弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売しております。医薬品原料並びに工業用原料等としてご購入の際は、こちらのWebサイト ([sigma.com/safc-jp](http://sigma.com/safc-jp)) をご覧ください。

**SIGMA-ALDRICH®**

**シグマ アルドリッチ ジャパン**

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL:03-5796-7330 FAX:03-5796-7335

E-mail: [sialjpts@sial.com](mailto:sialjpts@sial.com)

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL:03-5796-7320 FAX:03-5796-7325

E-mail: [sialjpcs@sial.com](mailto:sialjpcs@sial.com)

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ