

Material Matters™

Volume 9, Number 4

ALDRICH
Materials Science

環境発電および
エネルギー
貯蔵用材料

Innovation to Reduce
Our Carbon Footprint

色素増感およびペロブスカイト太陽電池

酸化亜鉛ナノ材料を用いた
逆構造型有機太陽電池

環境振動発電

リチウムイオン電池特性に与える
材料合成法の影響

電気自動車用高性能正極材料の
スケールアップ



SAJ1895

SIGMA-ALDRICH®

はじめに

2014年の **Material Matters**™ 第4号は、環境発電およびエネルギー貯蔵用材料を特集してお届けします。周知のとおり、エネルギー源の確保は経済発展に必要不可欠であり、産業革命以降、炭素系化石燃料が経済と社会の発展を推進する主要なエネルギー源となっています。しかし、エネルギー需要は増大し続けており、従来の化石燃料資源に代わり、太陽、風力、および水素を利用した再生可能エネルギーによって将来のニーズに応えなければならないことが明らかになっています。このような状況の中、代替エネルギーが地球規模でのエネルギー供給に現実的に寄与するには、次の2つの課題をクリアしなければなりません。



Niraj K. Singh, Ph.D.
Aldrich Materials Science

第1の課題は、エネルギー生成効率を高め、コスト効率を上げなければならない点です。第2の課題は、多くの代替エネルギー源は散発的なエネルギー供給に頼っているため、高性能エネルギー貯蔵デバイスの開発が必要である点です。太陽エネルギーは非炭素系エネルギーの大半を占めているため、太陽光発電の開発が精力的に進められています。また、リチウムイオン電池 (LIB: lithium-ion battery) はエネルギー貯蔵容量が非常に大きいため、最も有望なエネルギー貯蔵デバイスの1つとして注目を集めています。本号では、環境発電デバイスの作製とエネルギー貯蔵に関する重要な課題について解説します。

最初の論文では、Mariadriana Creatore 教授 (オランダ、Eindhoven University of Technology) が、原子層堆積 (ALD: atomic layer deposition) 法を用いたメソ構造色素増感型およびハイブリッド有機金属ペロブスカイト太陽電池の作製について解説します。ALDによって電解液と高透明性対電極との界面に Pt ナノ粒子を蒸着させ、フレキシブル DSC での電荷移動効率を向上させました。

2番目の論文では、Bryce Nelson 博士 (米国、Aldrich Materials Science) が、逆型バルクヘテロ接合有機太陽電池の最近の開発についてレビューします。中でも、酸化亜鉛を電子輸送層 (ETL: electron-transporting layer) 材料として用いた高効率逆型ポリマー太陽電池の進展と、ZnO を用いた逆型 OPV の表面および電子特性を改善する新たな方法について述べます。

3番目の論文では、Daniele Davino 教授 (イタリア、University of Sannio) が、磁歪材料の巨視的特性について説明します。また、磁歪材料を用いた運動エネルギー回収原理とそれに関連する特性についても解説します。

4番目の論文では、Guozhong Cao 教授 (米国、University of Washington Seattle) が、リチウムイオン電極材料の性能 (容量、サイクル安定性など) をレビューします。電極材料の性能は、組成、モルフォロジー、結晶構造、および欠陥に強く依存することが示されています。

5番目の論文では、Gregory Krumdick 氏 (米国、Argonne National Laboratory) が、リチウムイオン電池材料のプロセス開発と量産の間の重要なつながりに焦点を当てます。量産プロセスと、電気化学特性に与える影響との複雑な関係について詳しく述べています。

表紙について

二酸化炭素排出量の削減には、代替エネルギー生成と貯蔵の両面で高性能材料を開発することが極めて重要です。本号の表紙は、代替エネルギーの生成および貯蔵デバイスの例を示しており、これら新技術が地球環境保護へつながることを表しています。

Material Matters™

Vol. 9, No. 4

環境発電および エネルギー貯蔵用材料

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 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 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 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 2015 年 6 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。



iPad版(英語)もご利用ください。
aldrich.com/mm

©2014 Sigma-Aldrich Co. LLC. All rights reserved. SIGMA, SAFC, SIGMA-ALDRICH, and ALDRICH, are trademarks of Sigma-Aldrich Co. LLC, registered in the US and other countries. Material Matters is a trademark of Sigma-Aldrich Co. LLC. iPad is a registered trademark of Apple Inc. ReagentPlus is a trademark of Sigma-Aldrich Co. LLC, registered in the US and other countries. Redi-Dri is a trademark of Sigma-Aldrich Co. LLC. Aerioxide is a registered trademark of Evonik Degussa GmbH. NanoSungard is a trademark of Buhler AG. Orgacon is a trademark of Agfa-Gevaert N.V. 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 and/or on the reverse side of the invoice or packing slip.

目次

Articles

色素増感およびペロブスカイト太陽電池:原子層堆積法による界面工学	2
酸化亜鉛ナノ複合体を電子輸送層材料に用いた逆構造型有機太陽電池	9
磁歪材料による環境振動発電	15
リチウムイオン電池特性に与える材料合成法及び後処理の影響	21
電気自動車用高性能正極材料のスケールアップ	30

Featured Products

シリンドー入りALD用前駆体材料 (A list of ready-to-use prepackaged precursors for thin film deposition)	5
気相および液相蒸着用前駆体材料 (A selection of deposition precursors for energy applications)	6
スパッタリングターゲット (A list of high-purity sputtering targets for energy applications)	7
薄膜作製用基板材料 (A list of substrates of varying dimensions for thin film deposition)	7
太陽電池用ナノ材料 (A selection of titanium- and zinc-based nanomaterials for photovoltaic applications)	11
PEDOT:PSS (A selection of PEDOT:PSS for use in organic electronics)	11
ITO透明導電性基板 (A list of ITO-coated PET and glass substrates)	12
FTO透明導電性基板 (A list of FTO-coated glass substrates)	12
太陽電池用p型半導体ポリマー (A selection of polymers for use in organic solar cells)	13
圧電材料 (A selection of piezoelectrics for energy harvesting)	19
磁性合金 (Permanent magnet alloys with varying magnetic properties)	19
希土類金属 (Rare earths for alloys synthesis)	19
リチウムイオン電池材料用前駆体化合物 (A selection of high-purity salts of lithium and transition metals for synthesis of LIB materials)	26
電極材料 (A selection of ready-to-use electrode sheets and electrode materials for LIBs)	34
電解液 (Ready-to-use electrolytes for LIBs)	35
溶媒および添加剤 (A selection of high purity and anhydrous solvents and additives for LIBs)	35

Your Materials Matter

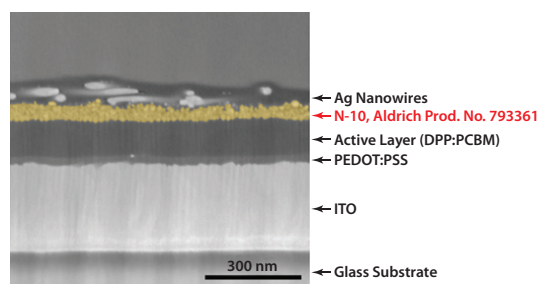


Bryce P. Nelson

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 までお気軽にお問い合わせください。

Christoph Brabec 教授（ドイツ、Friedrich-Alexander-University Erlangen-Nuremberg）から、有機エレクトロニクス用電子輸送または電子注入材料として、イソプロパノール分散 ZnO ナノ粒子（N-10、Aldrich 製品番号 793361）の製品化をご提案いただきました。N-10 は、100℃未満の極めて低いアニール温度で優れた印刷およびコーティングが可能です。得られる膜は均一で、非常に高い電子性能、および長寿命性を示します。また、N-10 は優れた濡れ性と再溶解に対する耐性を有するため、ロール to ロール印刷への応用にも大きな可能性を秘めています。下記の図は、有機太陽電池における N-10 層（銀ナノワイヤーと光活性ポリマー層に挟まれた金色の層）を示しています。



References

- (1) Li, N.; Stubhan, T.; Krantz, J.; Machui, F.; Turbiez, M.; Ameri, T.; Brabec, C.J. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 14896–14902.
- (2) Spyropoulos, G.D.; Kubis, P.; Li, N.; Baran, D.; Lucera, L.; Salvador, M.; Ameri, A.T.; Voigt, M.M.; Krebs, F.C.; Brabec, C.J. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 3284–3290.
- (3) Min, J.; Luponosov, Y.N.; Zhang, Z.; Ponomarenko, S.A.; Ameri, T.; Li, Y.; Brabec, C.J. *Adv. Energy Mater.* **2014**, 1400816

Zinc oxide nanoparticle ink

ZnO
Nanograde N-10; ZnO ink; ZnO nanoparticle ink

793361-5ML	5 mL
793361-25ML	25 mL

色素増感およびペロブスカイト太陽電池： 原子層堆積法による界面工学



Valerio Zardetto,¹ Francesco Di Giacomo,² Thomas M. Brown,² Aldo Di Carlo,²

Alessandra D'Epifanio,³ Silvia Licocchia,³ Erwin Kessels,¹ Mariadriana Creatore^{1*}

¹Department of Applied Physics, Eindhoven University of Technology

P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands

²Centre for Hybrid and Organic Solar Energy (CHOSE), Department of Electronic Engineering University of Rome "Tor Vergata," via del Politecnico 1, 00133, Rome, Italy

³Department of Chemical Science and Technologies, University of Rome "Tor Vergata,"

Via della Ricerca Scientifica, 00133, Rome, Italy

*Email: M.Creatore@tue.nl

はじめに

太陽電池が60年前に初めて実用化されて以降、新規材料の研究、太陽電池の設計構造の改良、革新的な製造プロセスの開発によって、光起電力(PV: photovoltaic)素子の効率は向上し続けています¹。材料探索の基礎研究では、主に光電流生成プロセス(電荷キャリア生成、電荷移動、接合界面での分離など)や、電極界面における電荷収集プロセスの解明に重点が置かれています。同様に、高い吸光性の薄膜活性層や透明導電性電極の合成・開発も重要です。また、高い電力変換効率を得るためには、太陽電池を構成する材料の各界面をナノスケールで精密に設計することが重要であることも報告されています^{2,3}。例えば、結晶シリコン(c-Si: crystalline silicon)型太陽電池において、極めて薄い酸化物質層をウエハの両面に作製すると、化学効果や電界効果による不活性化により電荷の表面再結合プロセスが著しく減少します²。最新の低コストPV技術、たとえば有機太陽電池(OPV: organic photovoltaic)や色素増感型太陽電池(DSC: dye-sensitized solar cell)、有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト太陽電池などでは、界面レベルでの精密な制御が最も重要であり、ナノおよびメソ構造の3D界面を有しています。このような界面に対する理解の進展が、近年におけるバルクヘテロ接合型(BHJ: bulk heterojunction)有機およびポリマー太陽電池の電力変換効率の向上に大きく寄与しています³。これら太陽電池の場合、光活性BHJ層は、電子受容体と電子供与体ポリマーのナノスケールでの相互貫入ネットワークに基づいて制御されます。このネットワークは励起子解離と電荷移動のプロセスを支配する一方、BHJと電極との界面は電荷抽出に影響し、

得られたOPVの性能は10%に近く^{3,4}、タンデム構造では10%を超えています⁵。

原子層堆積(ALD: atomic layer deposition)法は太陽電池分野で広く使用されている技術であり、膜の特性と厚さをサブナノメートル単位で制御することが可能です⁶。極めて薄いAl₂O₃層をALDによって結晶シリコン表面に蒸着することで、優れた不活性層の作製に成功しています⁷。吸収層とn型窓層との界面制御が不可欠なCIGS(copper gallium(di)-selenide)太陽電池では、(Zn, Mg)OやZn(O, S)などのカドミウムを含まないALDバッファ層がCIGS吸収層とのバンド配列の改善に用いられました⁸。本論文では、まず、メソ構造DSCやハイブリッド有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト太陽電池の作製にALDを用いた場合の利点について解説します。いずれの構造でも、金属酸化物薄膜のALD蒸着によって界面電荷再結合プロセスが抑制され、デバイスの光起電力および電流特性が改善されます。次に、ALDを用いたPtナノ粒子蒸着により、フレキシブルDSCの電解液と高透明性対電極(CE: counter electrode)との間の界面で電荷移動効率が向上した例を紹介します。

原子層堆積(ALD)

ALDは、自己停止機能を有する連続した表面反応(表面活性サイトのすべてが前駆体と反応するとプロセスが終了します)を利用して原子レベルで制御された薄膜の合成が可能な気相蒸着法です。図1に、2つの半反応を繰り返すALDプロセスを示します。自己停止反応が表面と前駆体の間で進行(第1の半反応)した後、反応性ガスとの間で進行(第2の半反応)します。化学蒸着(CVD: chemical vapor deposition)反応を防ぐために、前駆体と反応性ガスの直接的な接触を防ぐパージ工程が必要となります。したがって、膜厚はALDサイクル数に対して直線的に増加します。

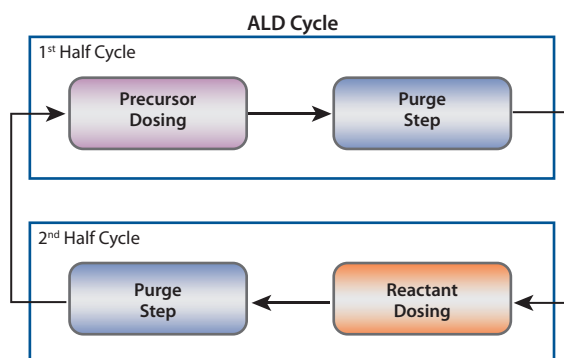


図1 ALDサイクルの概略

酸化物薄膜の作製では、第2の半反応での反応性ガスに水蒸気が用いられます。この場合、反応は表面/基板の温度によって促進されます（熱ALD）。熱ALD法は大面积に対する優れた均一性を示し、多孔性ナノ構造膜などのアスペクト比が高い構造体にもコンフォーマルな成膜が可能です。プラズマ支援ALD法は、反応性ガス供給のステップをプラズマへの曝露で置き換えた方法です。プラズマ支援ALD法には、熱ALD法にはない利点、特に低温での利点があります。プラズマ種（イオン、準安定種、およびラジカル）の高い反応性により、(1) 膜の化学組成の制御、(2) 高密度膜の成長（イオンのエネルギーと流束の精密な制御などによる）、および(3) 低温（場合によっては室温）での処理^{9,10}が可能になり、熱に弱い基板にも用いることができます。プラズマ支援ALD法の欠点の1つはコンフォーマル性が低いことであり、複雑な3D形状にコーティングする場合には他の手法と比べて特に大きな影響が見られます¹¹。

メソスコピック構造上の不活性層

従来の色素増感太陽電池（図2A）には、一般的に、透明導電性酸化物（TCO：transparent conductive oxide）が被覆されたガラス基板やポリマー基板上に堆積したナノ結晶TiO₂多孔性膜が用いられます。TiO₂表面に吸着した色素分子は、光を吸収する役割を果たします。さらに、レドックス電解液（I⁻/I₃⁻など）と対電極（Pt/TCO/基板）によって構造が完成します¹²。

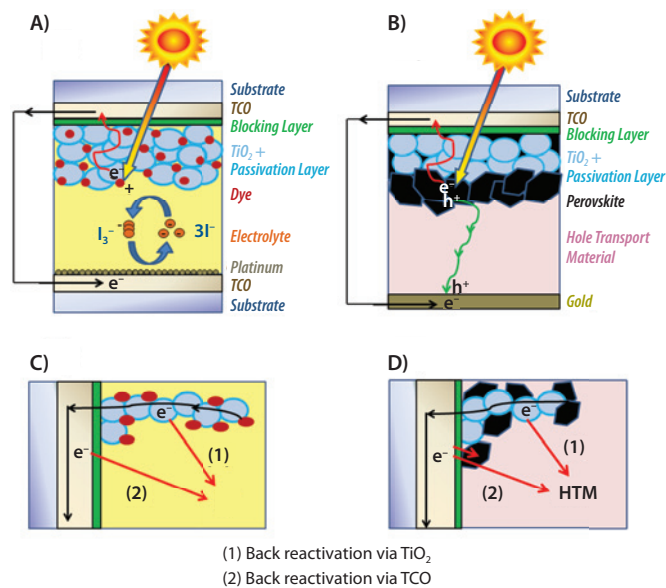
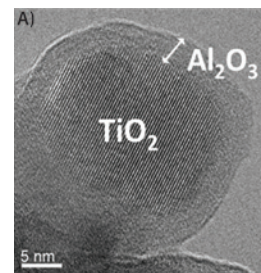


図2 ハイブリッドメソスコピック太陽電池の構造：A) 色素増感型太陽電池、B) ペロブスカイト太陽電池。不活性層とブロック層は、C) 色素増感型太陽電池とD) ペロブスカイト太陽電池での主な界面逆反応の抑制に用いられます。

メソポーラス構造は効率的な集光に有用ですが、内部表面積が大きいために、増感に寄与しないTiO₂マトリックスと電解液の界面での再結合プロセスも増加します。この場合、図2Cに示すように、電子と酸化種（I₃⁻）の間で逆電荷移動反応が発生します¹³。この再結合メカニズムを抑制するためによく知られているのは、極めて薄い誘電体層、一般的には

ワイドバンドギャップ金属酸化物（Al₂O₃、HfO₂、Ga₂O₃）¹⁴⁻¹⁶を用いて高い再結合エネルギー障壁（図3A）を形成する方法です。図3Aに、熱ALD法によるTiO₂ナノ粒子上へのAl₂O₃層のコーティングを示しました。色素分子からTiO₂伝導帯へのトンネル効果による電子注入効率を低下させずに十分にブロッキングするには、酸化物膜の厚さを精密に制御することが不可欠です。

Al₂O₃を1回のALDサイクルで蒸着することで、短絡電流（J_{sc}）や開放電圧（V_{oc}）、さらに電力変換効率（η、+17%）の点で優れた結果が得られています（図3B）。ALDサイクルを繰り返して（5回以上）Al₂O₃を厚くすると、短絡電流（J_{sc}）が減少するもののV_{oc}が高くなります。極めて薄いALD層によりAl₂O₃/TiO₂およびAl₂O₃/色素の界面でのエネルギー障壁の高さが変化し、再結合と電子電荷移動の各プロセスを制御することが可能となります¹⁷。Al₂O₃層が厚くなると、金属酸化物層でのトンネル効果が減少して逆反応が抑制される結果、J_{sc}値が減少します。



B)

ALD Cycles	η (%)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	V _{oc} (mV)	FF (%)
0	4.35 ± 0.10	-10.15 ± 0.25	703 ± 8	62.4 ± 0.1
1	5.08 ± 0.06	-11.21 ± 0.31	725 ± 7	62.5 ± 1.5
5	4.55 ± 0.02	-10.50 ± 0.07	712 ± 2	60.4 ± 0.1
10	4.15 ± 0.08	-9.25 ± 0.06	728 ± 3	59.8 ± 0.1
20	2.62 ± 0.09	-5.41 ± 0.21	760 ± 5	66.0 ± 0.7

図3 A) TiO₂ナノ結晶性メソポーラス薄膜上に熱ALDで蒸着したAl₂O₃の高解像TEM画像。B) DSC（active area：0.25 cm²）に1 Sun照射したときのALDサイクル数に対する光起電力特性（効率（η）、短絡電流（J_{sc}）、開放電圧（V_{oc}）、および曲線因子（FF：fill factor））

最近、電解液の代わりにホール輸送材料（HTM：hole transport material）を用い、有機鉛ハロゲン化物ペロブスカイト（通常はCH₃NH₃PbX₃、X=ハロゲン）を光吸収材料とすることで、効率が17.9%に達する全固体型デバイス（図2B）が開発されています¹⁸。ペロブスカイト結晶は両極性の電荷輸送挙動を示すため、薄膜太陽電池のような平面構造のデバイスも作製可能であるものの、メソ構造TiO₂骨格を用いることで優れた効率と安定性が得られることが分かっています¹⁹。この構造では、メソポーラスTiO₂膜とホール伝導体（ペロブスカイト/HTM）との界面における意図しない逆反応によって、デバイスのV_{oc}が制限されることが分かりました。また、ALDでメソスコピック構造に蒸着した極めて薄い（2 nm）コンフォーマルなTiO₂層は、高効率ペロブスカイト太陽電池の不活性層として有効であることも見出されています²⁰。

透明導電性酸化物上のブロック層

色素増感太陽電池における2つ目の再結合パスはTCOと電解液との界面にあり(図2C)、酸化種(I_3^-)へ電子が移動する反応です。固体型ペロブスカイト太陽電池におけるTCO／ホール伝導体(ペロブスカイトとHTL層)界面の特性は、素子の特性に影響を及ぼす逆輸送プロセスに左右されます(図2D)²⁰⁻²³。この再結合メカニズムを抑制するアプローチとして近年注目されているのが、両方の界面にブロック層(BL: blocking layer)を導入する方法です。整流挙動を示すには、この層を極めて薄くする必要があり、このような薄膜の形成には、スプレー熱分解法、スパッタリング、電着法、ゾルゲル法などの方法と比較してALD法が適しています^{22,23}。例えば、DSCのFTO／ガラス基板上への超薄膜TiO₂ブロック層(5～10 nm)の作製に熱ALD法がすでに使用されています²⁴。

プラズマ支援ALD法は、軽量プラスチック基板上に適用できる温度範囲で高品質の膜を平面に蒸着することが可能で、連続ロールtoロール法などの低コスト製造法に適しています²⁵。プラズマ支援ALD法は、DSCのITO／PEN基板上にTiO₂と極めて薄いAl₂O₃およびSiO₂ブロック層を150℃で蒸着するために用いられました²⁶。薄膜BLは、照度レベルに依存する太陽電池性能に影響を与えます。図4にまとめたように、1 Sunでの発電量はわずかに変動するだけですが、低い照度では著しい改善が見られました(Al₂O₃: +26%, SiO₂: +33%, TiO₂: +40%)。

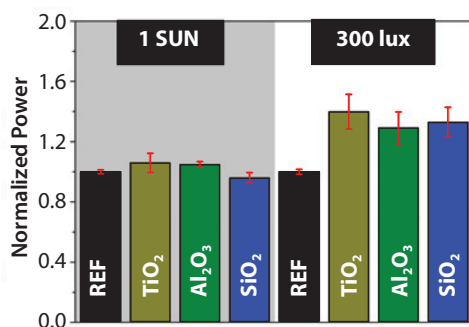


図4 プラズマ支援ALD法で蒸着したAl₂O₃(4 ALD サイクル)、SiO₂(6 ALD サイクル)、TiO₂(100 ALD サイクル)ブロック層を含むDSCと、ブロック層を持たない電池(REF: reference cell)の正規化された発電量を、異なる照射量(1 SunおよびCFLランプによって室内300ルクス)で比較

薄膜BLの導入は、光電流がmA/cm²ではなくμA/cm²のオーダーとなるような、低光量での利用に適しています。この性能向上は、フレキシブルDSCの室内用途や携帯型電子機器への展開に重要となる可能性があります。一方、高い照射レベルにおいてその変動が小さい理由は、光電荷収集に関連するITO／電解液界面での逆電荷移動プロセスの影響が小さいためで、FTO導電性ガラス基板を用いたデバイスでも報告されています²⁷。

TCO／ペロブスカイトおよびホール伝導体界面での電子再結合もまた、ペロブスカイト型固体デバイスにおけるロスの大いなる要因として知られています。プラスチック基板DSCでのITO／電解液界面や、ガラス基板ペロブスカイト太陽電池でのFTO／ホール伝導体界面で起こる同様

のプロセスと比較した場合、特に、ITO表面とホール伝導体の間の逆電荷移動プロセスが、再結合チャネルとして重要となります^{26,28}。ITO／PET基板上にブロック層がない場合はV_{oc}値が極めて低い値(50 mV)ですが、厚さ11 nmのTiO₂層の蒸着により再結合が大きく抑制され、7.4%効率のフレキシブル素子が作製されました(図5)。

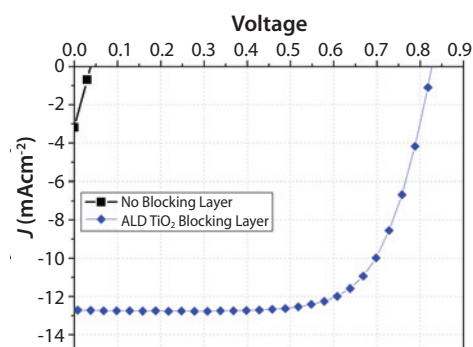


図5 TiO₂ブロック層の有無による、メゾスコピックペロブスカイト太陽電池の光電流密度-電圧曲線の違い

ITO／PEN基板上の白金ナノ粒子

湿式型DSCでは、酸化種である I_3^- から $3I^-$ への還元反応に関する電荷移動プロセスにおいて、通常はナノ粒子(NP: nanoparticle)から構成される白金層と電解液の間の界面(図2A)が重要な役割を果たします。最近、プラズマ支援ALD法を用いた低温処理によって、白金NPの合成²⁹やITO／PEN基板上への白金NPの堆積(図6)³⁰が行われています。対極の電気触媒特性は、Pt担持量だけでなくNP表面の活性域にも影響されることが明らかになっています³⁰。同時に、裏面から照射可能なタイプのフレキシブルDSCの場合、高効率で集光するための高い透明性を有する電極を得るには、Pt担持量を制限する必要があります。

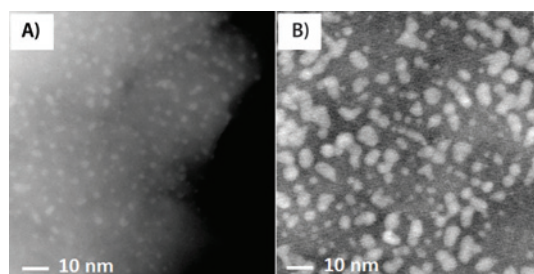


図6 50 サイクルと100 サイクルのALDで100℃にてITO／PEN基板上に調製した白金NPの高解像TEM画像

390 ng/cm²の白金担持量(平均粒径: 3 nm、透過率: 95%)に相当する、100 サイクルのALDを使用して最適な太陽電池出力効率が達成されました。また、ITO／ポリマー基板上に用いられる従来の方法(スパッタリングおよび電着法)と比較して、ALDで調製したNPは同等の電気触媒活性と高い透明性(+10%)を示すために、太陽電池効率は19%向上しました³⁰。

まとめ

太陽電池性能の改善には、界面の精密な設計と高度な制御が不可欠です。本稿では、色素増感型やペロブスカイト型などの新規太陽電池へのALD法の応用について紹介しました。熱ALD法とプラズマ支援ALD法のいずれの方法によっても、誘電体および半導体の超薄膜の作製や各種基板上への金属ナノ粒子の作製に成功しています。多孔質構造体上の Al_2O_3 不活性層やTCO上の薄膜ブロック層は、デバイス内部の複雑な界面における電荷再結合プロセスを抑制します。さらに、ITO／PEN基板上のPtナノ粒子の担持量とサイズを制御することで、光が背面から入射するタイプのDSCにおける対極での電荷移動特性とその光学的透明性との両立が可能となります。これらはすべて、メゾスコピック太陽電池をナノスケールで制御する上でALD法がいかに優れた手法であるかを示すものです。

謝辞

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。本論文に示したすべてのALDプロセスには、NanoLab@TU/eのクリーンルーム内にあるFlexAl reactorが用いられています。DSCとペロブスカイト太陽電池の製造は、University of Rome Tor Vergata、CHOSE (Centre for Hybrid and Organic Solar Energy)のクリーンルームにて行いました。ペロブスカイト前駆体の合成は、University of Rome Tor VergataのDepartment of Chemical Science and Technologiesで行いました。また、電子顕微鏡写真を提供していただいたM.A. Verheijen博士 (TU/e)に感謝します。ENERGY.2012.10.2.1 プロジェクト (NANOMATCELL, grant agreement no. 308997)からの資金援助に感謝します。

References

- (1) Green, M.A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E.D. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2014**, *22*, 701.
- (2) Green, M.A.; Zhao, J.; Wang, A.; Wenham, S.R. *IEEE Trans. Electron Dev.* **1999**, *46*, 1940.
- (3) Graetzel, M.; Janssen, R.A.J.; Mitzi, D.B.; Sargent, E.H. *Nature* **2012**, *488*, 304.
- (4) Chen, S.; Manders, J.R.; Tsang, S.W.; So, F. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24202.
- (5) You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C.C.; Gao, J.; Li, G.; Yang, Y. *Nature Commun.* **2013**, *4*, 1.
- (6) van Delft, J.A.; Garcia-Alonso, D.; Kessels, W.M.M. *Semicond. Sci. Technol.* **2012**, *27*, 074002.
- (7) Dingemans, G.; Kessels, W.M.M. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2012**, *30*, 040802.
- (8) Naghavi, M.; 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.; Menner, R.; Nakada, T.; Platzer-Björkman, C.; Spiering, S.; Tiwari, A.N.; Törndahl, T. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2003**, *11*, 437.
- (9) Potts, S.E.; Van den Elzen, L.R.; Dingemans, G.; Langereis, E.; Keuning, W.; Van de Sanden, M.C.M.; Kessels, W.M.M. *ECS Trans.* **2009**, *157*, 233.
- (10) Kessels, W.M.M.; Heil, S.B.S.; Langereis, E.; van Hemmen, J.L.; Knoops, H.C.M.; Keuning, W.; van de Sanden, M.C.M. *ECS Transactions* **2007**, *3*, 183.
- (11) Knoops, H.C.M.; Langereis, E.; van de Sanden, M. C. M.; Kessels, W.M.M. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, G88.
- (12) Grätzel, M., *J. Photochem. Photobiol. C*, **2003**, *4*, 145.
- (13) Bisquert, J.; Fabregat-Santiago, F.; Mora-Sero, I.; Garcia-Belmonte, G.; Gimenez, S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17278.
- (14) Shanmugam, M.; Baroughi, M.F.; Galipeau, D. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 2678.
- (15) Chandiran, A.K.; Tetreault, N.; Humphry-Baker, R.; Kessler, F.; Baranoff, E.; Yi, C.; Nazeeruddin, M.K.; Grätzel, M. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3941.
- (16) Liberatore, M.; Burtone, L.; Brown, T.M.; Reale, A.; Di Carlo, A.; Decker, F.; Caramori, F.; Bignozzi, C.A. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 173113.
- (17) Tien, T.C.; Pan, F.M.; Wang, L.P.; Lee, C.H.; Tung, Y.L.; Tsai, S.Y.; Lin, C.; Tsai, F.Y.; Chen, S.J. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 305201.
- (18) Green, M.A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H.J. *Nature Photonics* **2014**, *8*, 506.
- (19) Gao, P.; Nazeeruddin, M.K.; Grätzel, M. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2448.
- (20) Chandiran, A.K.; Yella, A.; Mayer, M.T.; Gao, P.; Nazeeruddin, M.K.; Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4309.
- (21) Juarez-Perez, E.J.; Wußler, M.; Fabregat-Santiago, F.; Lakus-Wollny, K.; Mankel, E.; Mayer, T.; Jaegermann, W.; Mora-Sero, I. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 680.
- (22) Kavan, L.; Tetreault, N.; Moehl, T.; Grätzel, M.; *J. Phys. Chem.*, **2014**, DOI: 10.1021/jp4103614.
- (23) Wu, Y.; Yang, X.; Chen, H.; Zhang, K.; Qin, C.; Liu, J.; Peng, W.; Islam, A.; Bi, E.; Ye, F. *Appl. Phys. Express* **2014**, *7*, 052301.
- (24) Kim, D.H.; Woodroof, M.; Lee, K.; Parsons, G.N. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1014.
- (25) Brown, T.M.; De Rossi, F.; Di Giacomo, F.; Mincuzzi, G.; Zardetto, V.; Reale, A.; Di Carlo, A. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 10788.
- (26) Zardetto, V.; Di Giacomo, F.; Garcia-Alonso, D.; Brown, T.M.; Di Carlo, A.; D'Epifanio, A.; Licoccia, S.; Kessels, W.M.M.; Creatore, M. *to be published*.
- (27) Cameron, P.J.; Peter, L.M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14394.
- (28) Di Giacomo, F.; Zardetto, V.; D'Epifanio, A.; Matteocci, F.; Razza, S.; Di Carlo, A.; Kessels, W.M.M.; Creatore, M.; Licoccia, S.; Brown, T.M.; *submitted*.
- (29) Mackus, A.J.M.; Garcia-Alonso, D.; Knoops, H.C.M.; Bol, A.A.; Kessels, W.M.M. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1769.
- (30) 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.

シリンダー入りALD用前駆体材料

CVDおよびALD用前駆体化合物の製品リストは aldrich.com/micronano-jp をご覧ください。

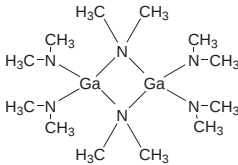
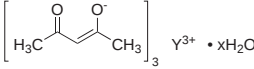
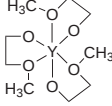
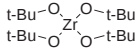
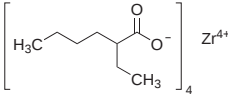
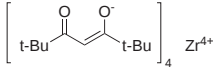
Name	Acronym	Structure	Form	Prod. No.
Tetrakis(diethylamido)titanium(IV)	TDEAT		liquid	725536-10G
Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV)	TDMAT		liquid	669008-25G
Tetrakis(dimethylamido)zirconium(IV)	TDMAZ		solid	669016-25G

Name	Acronym	Structure	Form	Prod. No.
Tetrakis(ethylmethylamido)zirconium(IV)	TEMAZ		liquid	725528-10G
Titanium(IV) isopropoxide	TTIP		liquid	687502-25G
Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV)	MeCpPtMe ₃		low-melting solid	697540-10G
Water	-	H ₂ O	liquid	697125-25ML
Zirconium(IV) <i>tert</i> -butoxide	ZTB		liquid	759554-25G

気相および液相蒸着用前駆体材料

CVDおよびALD用前駆体化合物の製品リストは aldrich.com/micronano-jp をご覧下さい。

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	I3300-5G
Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV)		99.999% trace metals basis	liquid	469858-5G 469858-25G
Tetrakis(dimethylamido)zirconium(IV)		≥99.99% trace metals basis	solid	579211-5G

Name	Structure	Purity	Form	Prod. No.
Tris(dimethylamido)gallium(III)		98%	solid	546534-5G
Yttrium(III) acetylacetonate hydrate		99.95% trace metals basis	powder or crystals	438790-5G
Yttrium 2-methoxyethoxide solution		~5 wt. % Y basis	liquid	771538-25G
Zirconium(IV) tert-butoxide		99.999% trace metals basis	liquid	560030-5G 560030-25G
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

スパッタリングターゲットや基板材料の製品リストは [aldrich.com/micronano-jp](https://www.aldrich.com/micronano-jp) をご覧ください。

Name	Composition	Dimensions (in.)	Purity	Prod. No.
Aluminum	Al	3.00 × 0.125	99.9995% trace metals basis	749036-1EA
Chromium	Cr	3.00 × 0.125	99.95% trace metals basis	749052-1EA
Indium tin oxide	In ₂ O ₃ / SnO ₂	3.00 × 0.125	99.99% trace metals basis	752657-1EA
Zinc	Zn	3.00 × 0.125	99.995% trace metals basis	749060-1EA
Zinc oxide	ZnO	3.00 × 0.125	99.99% trace metals basis	752681-1EA

薄膜作製用基板材料

Name	Composition	Dimensions	Orientation	Prod. No.
Aluminum oxide	Al ₂ O ₃	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	<0001>	634875-1EA 634875-5EA
Magnesium aluminate	MgO·Al ₂ O ₃	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	<100>	635073-1EA
Magnesium oxide	MgO	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	<100>	634646-1EA
Silicon	Si	diam. × thickness 2 in. × 0.5 mm	<100>	646687-1EA 646687-5EA
	Si	diam. × thickness 3 in. × 0.5 mm	<100>	647535-1EA 647535-5EA
	Si	diam. × thickness 2 in. × 0.5 mm	<111>	647101-1EA 647101-5EA
Silicon dioxide	SiO ₂	L × W × thickness 10 × 10 × 0.5 mm	<0001>	634867-5EA

CADMIUM-FREE QUANTUM DOTS

量子ドットは、高輝度、狭帯域発光などの優れたフォトルミネセンス、エレクトロルミネセンス特性を示します。毒性の心配されるカドミウムを含まないタイプの量子ドットは、下記の例をはじめとする、幅広い用途での応用が期待されています。

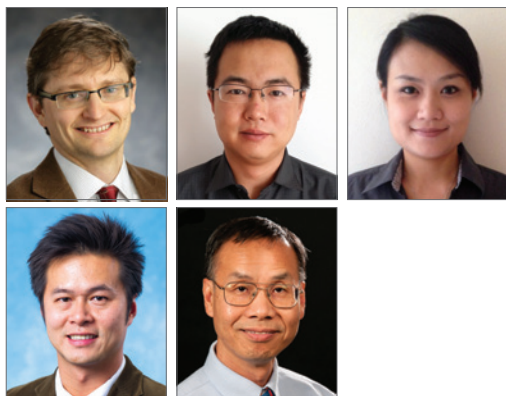
- LED
- ディスプレイ
- 固体照明
- 太陽電池
- トランジスタ、など

Name	Description	Fluorescence Emission (λ_{em})	Prod. No.
InP/ZnS Core-Shell Type Quantum Dots	Kit, 5 x 5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	530–650 nm	777285
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	530 nm	776750
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	560 nm	776793
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	590 nm	776769
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	620 nm	776777
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	650 nm	776785
PbS Core-type Quantum Dots	10 mg/mL in toluene, oleic acid coated	1,000 nm	747017
	10 mg/mL in toluene, oleic acid coated	1,200 nm	747025
	10 mg/mL in toluene, oleic acid coated	1,400 nm	747076
	10 mg/mL in toluene, oleic acid coated	1,600 nm	747084



量子ドット製品の最新製品リストは
aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

酸化亜鉛ナノ複合体を電子輸送層材料に用いた 逆構造型有機太陽電池



Bryce P. Nelson,^{1*} Pengjie Shi,¹ Wei Wei,¹ Sai-Wing Tsang² and Franky So³

¹Aldrich Materials Science, Sigma-Aldrich Co. LLC

6000 N. Teutonia Ave., Milwaukee, WI, USA 53209

²Sai-Wing Tsang, Department of Physics and Materials Science

City University of Hong Kong, Hong Kong SAR, China

³Department of Materials Science and Engineering, University of Florida, Gainesville, FL, USA

*Email: Bryce.nelson@sial.com

はじめに

有機太陽電池 (OPV : organic photovoltaic) は、従来の太陽電池に代わる低コスト、軽量、かつ拡張性の高い電池です。従来のバルクヘテロ接合型太陽電池の開発は著しく進歩していますが、OPV を商業的に成功させるために必要な性能と安定性を得るには新しいアプローチが必要です。このような中、逆構造型バルクヘテロ接合 OPV は 1 つの有望な手法として注目されています。本レビューでは、酸化亜鉛 (ZnO) を電子輸送層 (ETL : electron transporting layer) 材料に用いた高効率逆構造型ポリマー太陽電池の最近の進展と、ZnO を用いた逆構造型 OPV の表面および電子特性を改善する新規手法について解説します。

OPV 分野での最近の研究は、主に従来型バルクヘテロ接合太陽電池に用いられる新規光活性ポリマーや有機低分子の開発に重点が置かれています。電力変換効率 (PCE : power conversion efficiency) は、これらの取り組みによって最大 7 ~ 8% になりました。従来の OPV セル構成では、陽極層は一般に *p* 型 PEDOT : PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonate)) 層でコーティングされた ITO (indium tin oxide) 薄膜で構成されています。ITO は、導電性と透明性を持つ上に仕事関数が高いため、一般的に利用されている材料です。PEDOT : PSS はホール輸送層として ITO 膜のピンホールを埋め、光活性層とオーム接触を形成します。一方、陰極層には、カルシウム、アルミニウム、マグネシウムなど、一般的に仕事関数の小さい金属がこれまで用いられてきました。仕事関数の小さな金属は空気に触れると容易に酸化されるため、陰極を封止し、曝露を防ぐ必要があります。また、反応性の低い材料を用いた陰極の開発が試みられているものの、コストの上昇や性能への影響、または構造の複雑化といった問題が生じます。

逆構造型 OPV では、従来の積層構造の順序を逆にし、酸化しやすい金属の陰極への使用を避けることで、素子の安定性と全体の性能が改善されます。図 1A に逆構造型 OPV の概略図を示します。小さい仕事関数をもつ材料を ETL として ITO 電極上に作製し、陰極に使用します。逆構造型 OPV に用いられる代表的な ETL 材料には、炭酸セシウム (Cs_2CO_3)、*n* 型金属酸化物 (酸化チタン (TiO_x), 酸化亜鉛 (ZnO) など)、アルコールや水に可溶性の共役系高分子電解質などがあります。多くの場合、陽極中間層 (ホール輸送層) には、PEDOT : PSS や仕事関数の大きな MoO_3 、 WO_3 、 V_2O_5 などの多様な遷移金属酸化物が用いられます⁴。銀 (Ag) は大気中で安定な陽極を形成し、低コストのコーティングおよび印刷法によって塗布できるため、上部電極として広く用いられます。逆構造型 OPV に用いられる材料の多くは湿式法で処理できることから、今後の量産プロセスへの移行の見通しも大きく改善されます。

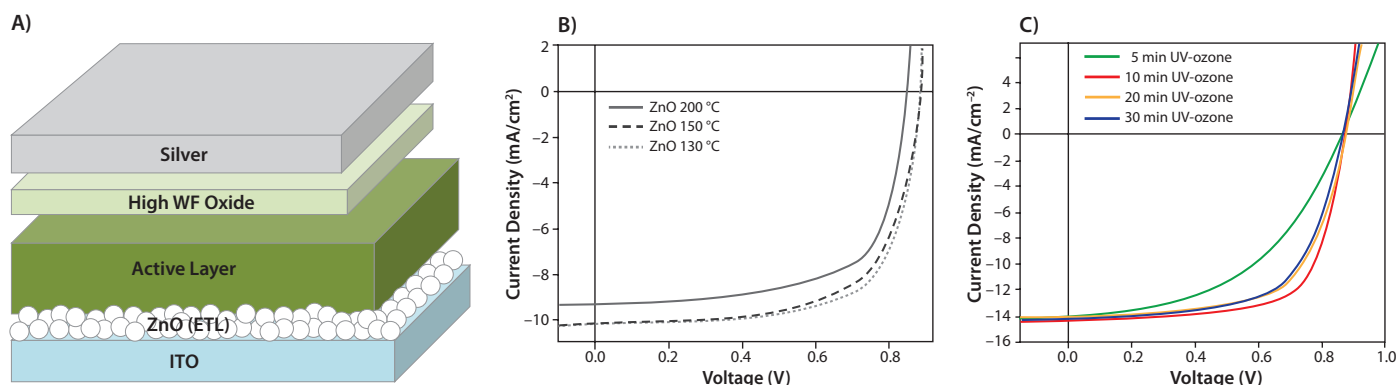


図 1 A) 代表的な逆構造型ポリマー太陽電池の素子構造 B) さまざまなアニール温度で ZnO 膜を導入した逆構造型 PCDTBT : PC₇₀BM 太陽電池の J-V 特性。参考文献 13 より転載。Copyright 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA C) ZnO-PVP ETL をさまざまな UV オゾン処理時間で処理した逆構造型 PDTG-TPD : PC₇₀BM 太陽電池の J-V 特性 (100 mW · cm⁻²、AM 1.5 G)。参考文献 17 より転載。Copyright 2011 Macmillan Publishers Limited

低温アニールした、電子輸送層としてのゾルゲルZnO膜

ZnOは電子移動度、安定性、および透明性の点において比較的優れているため、逆型OPV太陽電池用の陰極材料として特に有望です。さらに、ZnO薄膜は極めて拡張性の高いゾルゲル法で簡単に作製できます。OPVにゾルゲル法を用いる際の1つの欠点は、残留有機化合物の除去と酸化物の結晶化促進に高いアニール温度を必要とする点にあり、基板にポリマー材料を用いることが難しくなります。そのため、Heegerら¹³は、有機太陽電池作製に低温アニール処理によるゾルゲル法ZnO膜の利用を試みています。図1Bに、さまざまな温度でアニールしたZnO膜を含むPCDTBT (poly[N-9"-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]、Aldrich製品番号753998)とPC₇₀BM ([6,6]-phenyl C₇₀-butyric acid methyl ester、Aldrich製品番号684465)ベースの逆型太陽電池のJ-V特性を示しました。これら材料の組み合わせで、6.33%のPCEが得られています。Heegerらは、酢酸亜鉛の2-メトキシエタノール溶液をITO基板上にスピンキャストし、続いて熱アニールによって加水分解させることで緻密なZnO膜を作製しました。ゾルゲル法で調製したZnO薄膜は、一般に酸素欠乏であることが知られていますが、これらのZnO膜から得られたX線光電子分光法(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)データは、アニール温度の上昇によりZn-O結合が増加し、欠陥密度が下がることを示しています。さらに、200℃でアニールすると、電子移動度が 2.0×10^{-4} から $4.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に上昇しました。逆型セルはPCEが高いだけでなく安定性も改善され、30日を超えて大気中に曝露した後も安定したPCE性能を示しました。比較可能な従来型太陽電池を大気に16時間曝露した場合、PCEは30%以上の減少を示しました。

UVオゾン処理した、電子輸送層としてのZnOナノ複合体

ZnOコロイドナノ粒子は水熱法で容易に合成できるため、逆型OPVの開発に広く用いられてきました。しかし、ZnOナノ粒子を逆型OPVのETLとして用いると、合成後のナノ粒子が持つ高密度の欠陥によって曲線因子(FF: fill factor)が従来のデバイスより低下します。フロリダ大学のSoグループの研究によれば、ZnOナノ粒子をUVオゾン(UVO: UV-ozone)処理することによって逆型OPVの性能を向上させることが可能です。ZnO薄膜の定常状態フォトルミネセンス(PL: photoluminescence)測定では、519 nmにピークを有する、強度が372 nmのバンド間発光と同程度のブロードな発光が見られており、これはZnOナノ粒子の欠陥を示しています。この欠陥は主にZnOナノ粒子表面への酸素吸着によって誘起され、UVO処理によって大きく減少することが知られています。UVO処理後の欠陥減少は、ZnO薄膜のトラップ発光が大きく抑制され、OPV中のキャリア寿命が延びたことから確認されました。その結果、UVO処理したZnOをETLとして用いたOPVの短絡電流(J_{sc})が著しく改善され、UVO処理によってZnO表面が不動態化されることを意味しています。

Soらは、PDTG-TPD (dithienogermole-thienopyrrolodione)を用いた逆型ポリマー太陽電池のETLとして、ZnO-PVP (poly(vinyl

pyrrolidone))ナノ複合体も開発しています。ここでは、ITOの仕事関数の調整および活性層との結合強化のために、ZnOコロイドナノ粒子の代わりにZnO-PVPナノ複合体が用いられています。ゾルゲル法由来のZnO-PVPナノ複合体には、ZnOコロイドナノ粒子にない多くの利点があります。まず、PVPポリマーによるZnO表面の不動態化により安定性が向上します。そのため、空気中での作業が可能になり、ETLの作製が容易になります。次に、Zn²⁺/PVP比を制御することによってZnOナノクラスターの粒径と濃度の調整が可能となります。さらに、PVPの使用によってZnOナノクラスターの凝集が抑制され、より均一な薄膜を形成することができます。最後に、ZnOナノクラスターの不動態化により酸素が外部に拡散するのを防ぎ、無機-有機複合薄膜において一般的にみられる欠陥形成が抑制されます。

しかし、ZnO-PVPナノ複合体の1つの欠点として、PVPによるZnOと光活性層との結合の阻害が挙げられます。その結果、UVO処理していないZnO-PVPを用いて作製した素子の性能は一般に低いものの、複合膜のUVO処理によってZnOと活性層との結合が著しく改善され、性能が大幅に向上します。UVO処理膜の表面分析の結果、膜表面のPVPポリマーが効果的に除去され、ZnOが表面に露出していることが分かりました。そのため、ZnOと活性層の電子的結合が強化され、太陽電池の電荷収集効率が向上します。図1Cに示すように、FFは50%未満から68%に上昇し、素子の効率改善に直接影響していることがわかります。ZnO複合膜を使用することで、バンドギャップが低いPDTG-TPDポリマーでもPCEが8%を超える逆型OPVの実現が可能となります。

まとめ

高性能逆型OPVは大きな可能性を秘めています、その研究開発例はあまり多くありません。近年では、電子輸送層材料として酸化亜鉛ナノ複合体を用いた逆型ポリマー太陽電池の開発に大きな進展が見られています。実験室規模のプロセスをフレキシブル太陽電池の商業生産にどのように移行させるかに関しては課題が残るものの、これら研究によって高効率、軽量、低コストの有機太陽電池デバイスの明るい未来が切り開かれていくことが期待されます。

References

- (1) Wu, Y.; Li, Z.; Ma, W.; Huang, Y.; Huo, L.; Guo, X.; Zhang, M.; Ade, H.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 3449.
- (2) Dou, L.; Chen, C.-C.; Yoshimura, K.; Ohya, K.; Chang, W.-H.; Gao, J.; Liu, Y.; Richard, E.; Yang, Y. *Macromolecules* **2013**, 46, 3384.
- (3) Nikiforov, M.P.; Strzalka, J.; Jiang, Z.; Darling, S.B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 13052.
- (4) Hau, S.K.; Yip, H.-L.; Jen, A.K.-Y. *Polymer Reviews* **2010**, 50, 474.
- (5) Liao, H.-H.; Chen, L.-M.; Xu, Z.; Li, G.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 173303.
- (6) Park, S.H.; Roy, A.; Beaupre, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J.S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A.J. *Nat. Photonics* **2009**, 3, 297.
- (7) White, M.S.; Olson, D.C.; Shaheen, S.E.; Kopidakis, N.; Ginley, D.S. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 143517.
- (8) Norrman, K.; Madsen, M.V.; Gevorgyan, S.A.; Krebs, F.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16883.
- (9) He, Z.; Zhong, C.; Su, S.; Xu, M.; Wu, H.; Cao, Y. *Nat. Photonics* **2012**, 6, 591.
- (10) Chen, S.; Manders, J.R.; Tsang, S.-W.; So, F. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 24202.
- (11) Hau, S.K.; Yip, H.-L.; Leong, K.; Jen, A.K.-Y. *Org. Electron.* **2009**, 10, 719.
- (12) Cho, K.H.; Kang, M.G.; Oh, S.-M.; Kang, C.-Y.; Lee, Y.P.; Yoon, S.-J. *Thin Solid Films* **2010**, 518, 6277.
- (13) Sun, Y.; Seo, J.H.; Takacs, C.J.; Seifert, J.; Heeger, A.J. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1679.
- (14) Klenk, R. *Thin Solid Films* **2001**, 387, 135.
- (15) Chen, S.; Small, C.E.; Amb, C.M.; Subbiah, J.; Lai, T.H.; Tsang, S.W.; Reynolds, J.R.; So, F. *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 1333.
- (16) Hartel, M.; Chen, S.; Swedlow, B.; Hsu, H.-Y.; Manders, J.; Schanze, K.S.; So, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 7215.
- (17) Small, C.E.; Chen, S.; Subbiah, J.; Amb, C.M.; Tsang, S.W.; Lai, T.H.; Reynolds, J.R.; So, F. *Nature Photon.* **2012**, 6, 115.

太陽電池用ナノ材料

ナノ材料については、aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

Titanium

Name	Size	Description	Form	Prod. No.
Titania paste, active opaque	avg. part. size 20 nm (active) avg. part. size ≤450 nm (scatter)	Crystal Structure: >99% Anatase (Analysis carried out on starting material; prior to paste manufacture)	paste (cream)	791555-5G 791555-20G
Titania paste, reflector	avg. part. size 150 - 250 nm (scatter)	Crystal Structure: >99% Anatase (Analysis carried out on starting material; prior to paste manufacture)	paste (white)	791539-5G 791539-20G
Titania paste, transparent	avg. part. size 20 nm (active)	Crystal Structure: >99% Anatase (Analysis carried out on starting material; prior to paste manufacture)	paste (yellow)	791547-10G 791547-20G
Titanium(IV) oxide	particle size 21 nm (TEM)	≥99.5% trace metals basis	nanopowder	718467-100G
Titanium(IV) oxide, anatase	particle size <25 nm	99.7% trace metals basis	nanopowder	637254-50G 637254-100G 637254-500G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	particle size <100 nm (BET)	99.5% trace metals basis	nanopowder	634662-25G 634662-100G
	particle size <50 nm (XRD)			
	particle size <250 nm (DLS)	99.9% trace metals basis	nanoparticles	700355-25G
	particle size ~21 nm (primary particle size of starting nanopowder)		paste	
	particle size ~21 nm (primary particle size of starting nanopowder)	99.5% trace metals basis	dispersion	700347-25G 700347-100G
	particle size <150 nm (volume distribution, DLS)		nanoparticles	
	particle size ~15 nm (primary particle size of starting nanopowder)	99.9% trace metals basis	dispersion	700339-100G
	particle size <100 nm (DLS)		nanoparticles	
Titanium(IV) oxide, rutile	particle size <100 nm, diam. × L ~10 × ~40 nm	99.5% trace metals basis	nanopowder	637262-25G 637262-100G

Zinc

Name	Size	Description	Form	Prod. No.
Zinc iron oxide	particle size <100 nm (BET)	>99% trace metals basis	nanopowder	633844-10G
Zinc oxide	particle size <100 nm	~80% Zn basis	nanopowder	544906-10G 544906-50G
	particle size <50 nm (BET)	>97%	nanopowder	677450-5G
	diam. × L 90 nm × 1 μm	-	nanowires	773999-500MG
	diam. × L 50 × 300 nm	-	nanowires	773980-500MG
	diam. × L 300 nm × 4-5 μm	-	nanowires	774006-500MG
Zinc oxide, dispersion	avg. part. size <35 nm (APS) particle size <100 nm (DLS)	50 wt. % in H ₂ O	nanoparticles	721077-100G
	avg. part. size <35 nm (APS) particle size <130 nm (DLS)	40 wt. % in ethanol	nanoparticles	721085-100G
	avg. part. size <35 nm (APS) particle size <110 nm (DLS)	40 wt. % in butyl acetate	nanoparticles	721093-100G

PEDOT:PSS

最新製品リストは、aldrich.com/pedot-jp をご覧ください。

Name	Sheet Resistance	Viscosity (cP)	pH	Prod. No.
dry re-dispersible pellets	resistance 200-450 Ω/sq	-	-	768618-1G 768618-5G
0.8% in H ₂ O, conductive inkjet ink	-	7-12 at 22 °C	1.5 - 2.5	739316-25G
1.1% in H ₂ O, neutral pH, high-conductivity grade	resistance <100 Ω/sq (>70% visible light transmission, 40 μm wet)	<100 at 22 °C	5 - 7	739324-100G
1.1% in H ₂ O, surfactant-free, high-conductivity grade	resistance <100 Ω/sq (<80% visible light transmission, 40 μm wet)	<100 at 22 °C	<2.5	739332-100G
2.8 wt % dispersion in H ₂ O, low-conductivity grade	-	<20 at 20 °C	1.2 - 1.8	560596-25G 560596-100G

透明導電性基板

Indium Tin Oxide (ITO) Coated Substrates

透明導電性基板の全リストは、aldrich.com/oel-jp をご覧ください。

Name	L × W × Thickness (mm)	Surface Resistivity (Ω/sq)	Prod. No.
Indium tin oxide coated glass slide, rectangular	75 × 25 × 1.1	8-12	578274-10PAK 578274-25PAK
	75 × 25 × 1.1	15-25	636916-10PAK 636916-25PAK
	75 × 25 × 1.1	30-60	636908-10PAK 636908-25PAK
	75 × 25 × 1.1	70-100	576352-10PAK 576352-25PAK
Indium tin oxide coated glass slide, square	25 × 25 × 1.1	8-12	703192-10PAK
	25 × 25 × 1.1	70-100	703176-10PAK
	25 × 25 × 1.1	30-60	703184-10PAK
Indium tin oxide coated PET	1 ft × 1 ft × 5 mil	60	639303-1EA 639303-5EA
	1 ft × 1 ft × 5 mil	100	639281-1EA 639281-5EA
	1 ft × 1 ft × 5 mil	200	749745-1EA 749745-5EA
	1 ft × 1 ft × 5 mil	300	749796-1EA 749796-5EA
	1 ft × 1 ft × 5 mil	250	749761-1EA 749761-5EA
	1 ft × 1 ft × 5 mil		

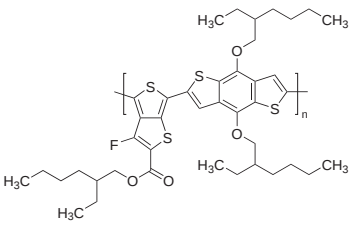
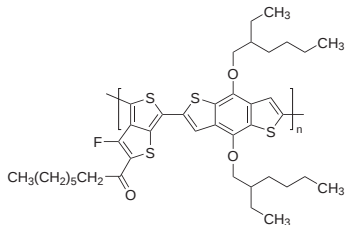
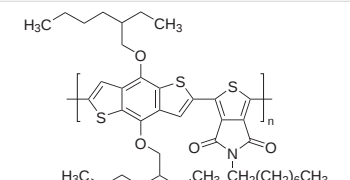
* 1 mil = 1/1000 inch = 25.4 μm

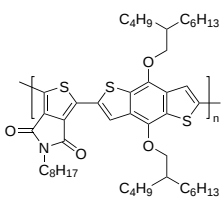
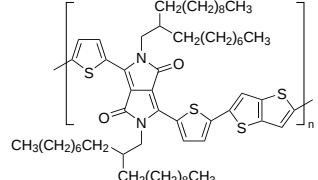
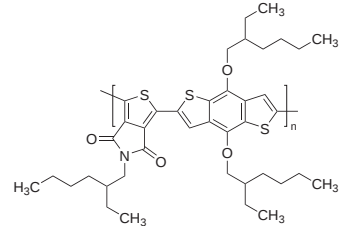
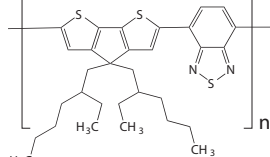
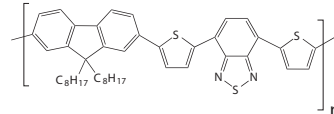
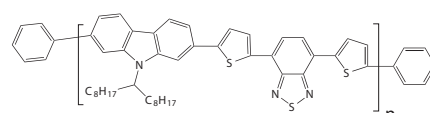
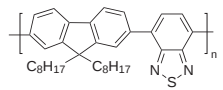
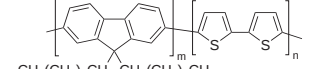
Fluorine-doped Tin Oxide (FTO) Coated Substrates

Name	L × W × D (mm)	Surface Resistivity (Ω/sq)	Prod. No.
Fluorine doped tin oxide coated glass slide	50 × 50 × 2.2	~7	735140-5EA
	100 × 100 × 2.3	~7	735159-5EA
	300 × 300 × 2	~7	735167-1EA
	50 × 50 × 2.2	~13	735248-5EA
	100 × 100 × 2	~13	735256-5EA
	300 × 300 × 2.3	~13	735264-1EA

太陽電池用p型半導体ポリマー

最新製品情報は、aldrich.com/ppoly をご覧ください。

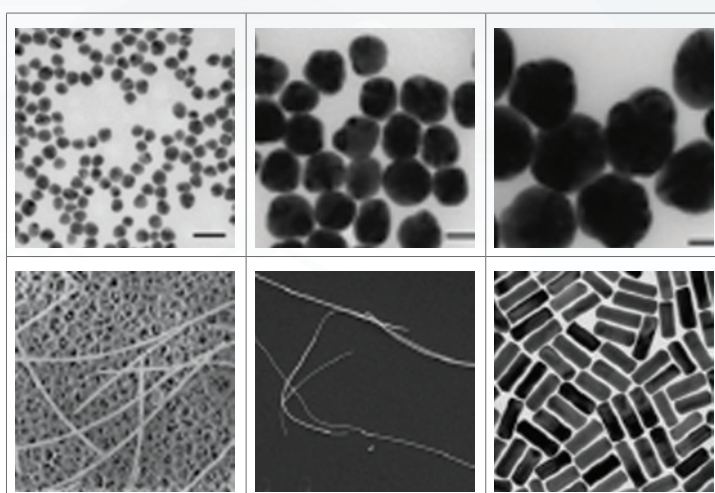
Structure	Name	Molecular Weight	Optical Properties/Mobility	Prod. No.
	PTB7	average M _w 80,000-200,000	λ _{max} 680 nm	772410-100MG
	PBDTTT-CF	average M _w 53,000-83,000 by GPC	7×10 ⁻⁴ cm ² /V·s	772402-100MG
	PBDT(EH)-TPD(Oct)	-	λ _{max} 627 nm	773514-100MG

Structure	Name	Molecular Weight	Optical Properties/Mobility	Prod. No.
	PBDTBO-TPDO	average M_n 10,000-50,000		777080-100MG
	PDPP2T-TT-OD	average M_w 40,000-60,000	λ_{max} 820 nm (thin film)	791989-100MG
	PBDT-TPD	average M_n 10,000-50,000	λ_{max} 608 nm	776300-100MG
	PCPDTBT	average M_w 7,000-20,000	λ_{max} 700 nm $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	754005-100MG
	PFO-DBT	average M_w 10,000-50,000	$3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	754013-100MG
	PCDTBT	average M_w 20,000-100,000	λ_{max} 576 nm $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	753998-100MG
	Poly[(9,9-di- <i>n</i> -octylfluorenyl-2,7-diyl)- <i>alt</i> -(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)]	average M_n 10,000-20,000	λ_{em} = 515-535 nm in chloroform $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	698687-250MG
	Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)- <i>co</i> -bithiophene]	average M_n >20,000	λ_{em} = 497 nm in chloroform (at M_n = 20,000) $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	685070-250MG

NANOMATERIALS FOR ENERGY APPLICATIONS

ナノ粒子や分散液、ナノロッド、ナノワイヤなど、様々なタイプのナノ材料を販売しており、以下の例をはじめとするさまざまなエネルギー用途でご利用いただけます。

- 太陽電池
- 燃料電池
- リチウムイオン電池
- 圧電素子
- エレクトロニクス



Name	Form	Specifications	Prod. No.
Barium titanate	Nanopowder	50 nm, 99.9% trace metals basis	745952
Boron nitride	Nanopowder	<150 nm, 99% trace metals basis	790532
Gold	Nanorods	25 nm diameter, absorption/650 nm, dispersion, >45 µg/mL in H ₂ O	771686
Iron carbon coated	Nanopowder	25 nm, 99.5% trace metals basis	746827
Platinum	Nanoparticle dispersion	3 nm, dispersion, 1,000 ppm in H ₂ O, 99.99% trace metals basis	773875
Silver	Nanowires	diam. x L 120–150 nm x 20–50 µm, dispersion, 0.5% in isopropyl alcohol	778095
Titanium oxide, brookite	Nanopowder	<100 nm, 99.99% trace metals basis	791326
Tungsten oxide	Nanowires	Powder, diam. x L ~50 nm x 10 µm	774537
Zinc oxide	Nanowires	Powder, diam. x L 90 nm x 1 µm	773999

ナノ材料については、
aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

磁歪材料による 環境振動発電



Daniele Davino
Department of Engineering
University of Sannio, 82100 Benevento, Italy
Email: davino@unisannio.it

はじめに

ウェアラブル電子機器やワイヤレスセンサの利用が制限されている大きな要因は、内蔵電池に蓄積できるエネルギー量に限りがある点にあります。現時点での最も一般的な対策としては、必要な時に充電／再充電する方法ですが、実用的にも経済的にも最適とはいえません。例えば、遠隔地やアクセスしにくい場所にあるリモートワイヤレスセンサの電池交換や再充電には、資格を有する技術者がセンサのある場所に行く必要があり、維持コストが著しく高くなってしまいます。

環境発電（energy harvesting）は、現代のワイヤレス電子機器のコンセプトを実現するための重要な手法になる可能性を秘めています¹。適切な多機能材料の特性を利用することで、環境からエネルギーを「収穫、ハーベスト」することが可能です。例えば、磁歪（じわい）材料や圧電材料は、機械的もしくは熱的エネルギーを電気的・磁気的エネルギーに直接変換することができます。

本論文では、磁歪材料を用いた環境発電の物理、工学、および応用について解説します。これらのデバイスは、その性質が材料特性に強く依存しているため、概念的にはシンプルです。そのため、材料特性を最適化することによってデバイス性能を改善できます。

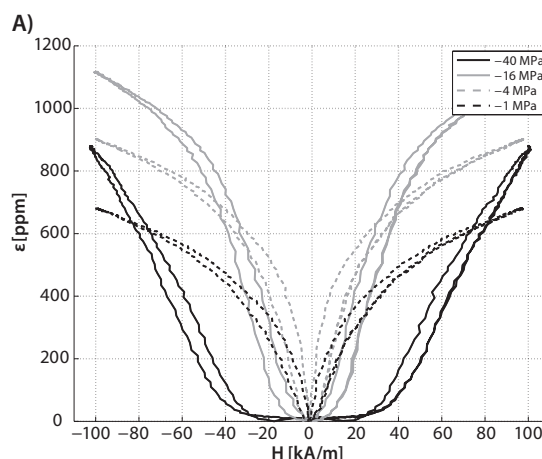
磁歪材料（もしくは、一般的には磁気弾性材料）は、巨視的な機械的変数（応力 σ と歪 ε ）、磁場 H および磁束密度 B の間に無視できない関係を示すという特異な特性を持っています^{2,3}。この特性はアクチュエーションを得るために利用され、「磁歪」と呼ばれる、適切な磁場の印加による巨視的な伸縮が得られます。磁歪効果は、鉄やニッケルなどの一般的な材料にも見られますが、それらの巨視的な効果（寸法変化）はそれぞれ約 12 ppm と -50 ppm と限られたものです。正の磁歪は伸び、負の磁歪は収縮を示します。Terfenol（テルビウム - ジスプロシウム - 鉄合金）^{5,6}、Galfenol（ガリウム - 鉄合金）⁷、Alfenol（アルミニウム - 鉄合金）⁸ のような合金は、変化量が最大 2,000 ppm もの超磁歪現象（*giant magnetostriction*）を示します。なお、磁歪材料の詳細については参考文献 2 をご覧ください。この磁気効果は逆方向にも利用され、「ビラリ効果（Villari effect）」⁴（もしくは逆磁気弾性効果）と呼ばれます。

この場合、周期的な機械的応力を磁歪材料に加えることによって周期的な磁化が発生します。この効果は、ファラデー - ノイマン誘導法則のために時間をかけて得られるため、材料の周りに巻いたピックアップコイルに誘導電圧が生じ、周期を速めると電圧が上昇します。この現象が、磁歪材料による環境振動発電（KEH：kinetic energy harvesting）の原理になります。周囲環境の振動を応力の変化にうまく変換することができた場合、この技術によって振動エネルギーを電気エネルギーに変換することができます。

本論文では、まず、磁歪材料の主だった巨視的特性について解説します。次に、磁歪材料を用いた KEH の原理、および関連する材料特性を紹介します。

磁歪材料の挙動

磁歪材料には、共通する巨視的特性がいくつかあります。図 1 に、Terfenol-d ロッドの単軸性磁歪挙動を示します。ここではロッドの軸方向に印加した磁場に沿った磁歪効果を測定しています。図 1A に磁歪曲線（ ε 対 H ）を示します。ここでは、1) ヒステリシス、2) H に対して対称な挙動（2 枚の蝶の羽根のような）、3) 印加した圧縮応力に応じて曲線の形状が依存するという 3 つの特徴が見られています。特に、印加した圧縮応力と曲線の関係がやや複雑な点に注意する必要があります。図 1B に、ビラリ効果のもたらす、さまざまな磁場を印加したときの B 対 σ のプロットを示します。ここでも、ヒステリシス（磁気誘導が極めて小さな $H = 0$ kA/m の場合を除く）と印加した応力および磁場に関する複雑な挙動に注意する必要があります。後者の特性は、材料のエネルギー一回収の可能性を推測する上で重要です。実際、ある応力変動 $\Delta\sigma$ での磁気誘導変動 ΔB が大きいほど、エネルギー変換が高くなります。条件が同じであれば、Galfenol のような異なる磁歪材料も同様の挙動を示します。



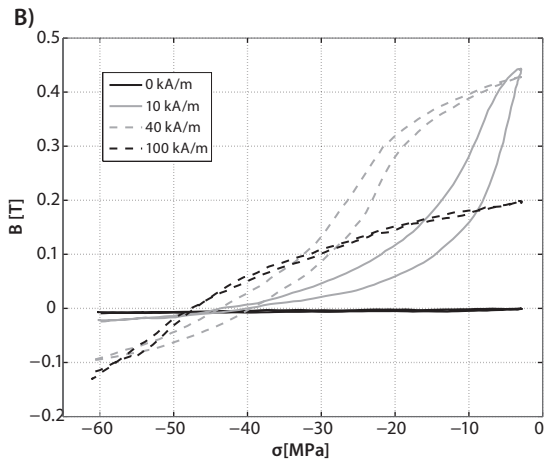


図1 A) さまざまな圧縮応力での Terfenol-d ロッドの磁歪特性。B) 異なる磁場における、周期的な圧縮応力による周期的磁気誘導（ピラリ効果）

デバイスの機械的インピーダンス整合も KEH 用磁歪材料の重要な特性です。Terfenol や Galfenol などの材料は非常に高い剛性を示し、バルク鉄に近い機械挙動を示します（図2）。その理想的な振動は、高い応力と低い歪（0～1,000 ppm の範囲）で得られます。より柔らかい磁気弾性材料であれば、ゴムのような挙動により、より低い応力と高い歪（0.1～1% の範囲）の振動エネルギーを回収できるはずです。

Metglass と呼ばれる磁気弾性材料も、環境発電用材料として検討されています^{9,10}。その主な利点は、積層することによってエネルギー密度が向上する点にあります。Metglass は、優れた軟磁気特性と弾性応答を示す Fe 系アモルファスリボンで、原理的には Fe-Ga 合金や Fe-Tb-Dy 合金より低コストで製造できます。

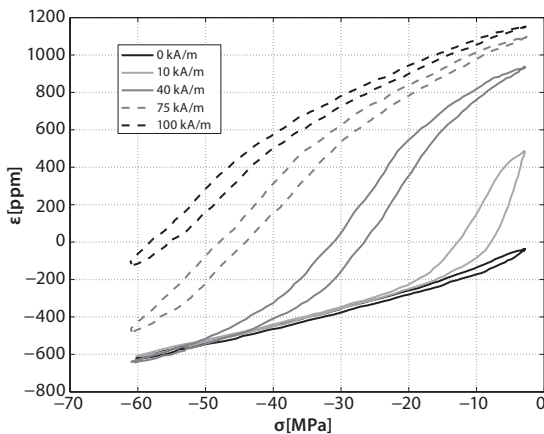


図2 さまざまな一定磁場における Terfenol-d ロッドの機械特性

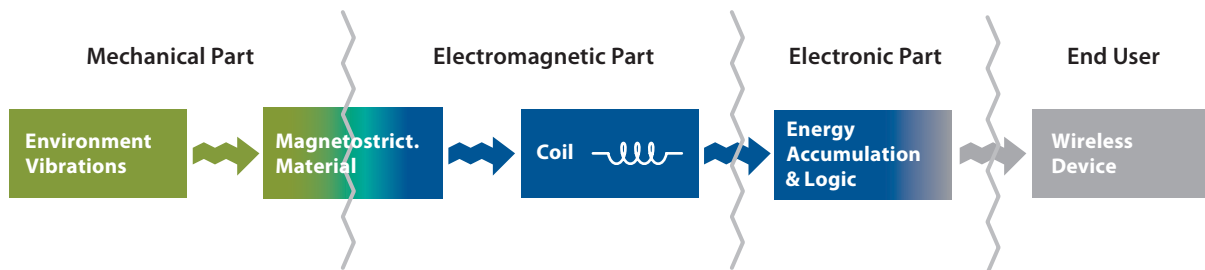


図3 磁歪材料による環境振動発電に関する各プロセスの概念図

環境振動発電デバイス

磁歪材料を基盤とした環境振動発電デバイスの動作原理はピラリ効果に由来しており、十分な効果を得るには、周囲環境からエンドユーザーまでの間にいくつかの機能性コンポーネントが必要になります（図3）。環境振動を磁歪材料に伝えるには適切な機械的構造が必要であり、力学的エネルギーの伝達を最大化するためにはその設計が極めて重要になります。

図4に、機械的パーツの実装についての2つのコンセプトを表した概念図を示します。図4Aは、振動源と固定部の間に活性材料を使用した方法です¹¹。磁歪材料ロッド（灰色）は固定部と接合され、時間変動する均一な力が軸方向に加わります。そのため、z 軸方向に圧縮応力が発生し、時間によって磁化量が変動します。図4Bは、振動する部品を用いる場合に適しています¹²。この場合、磁歪カンチレバー（梁）の一端は振動部と強固に結合され、一方の端はそれより重い物質と接合しています。この錘に振動が誘導されるため、梁に対して垂直方向の応力が働き、磁化量が時間によって変動します。なお、磁歪材料の周囲に巻かれたコイルと、磁束線の（閉じた）通路となる磁気回路（図4では省略）が、いずれの方法でも共通して必要となります。

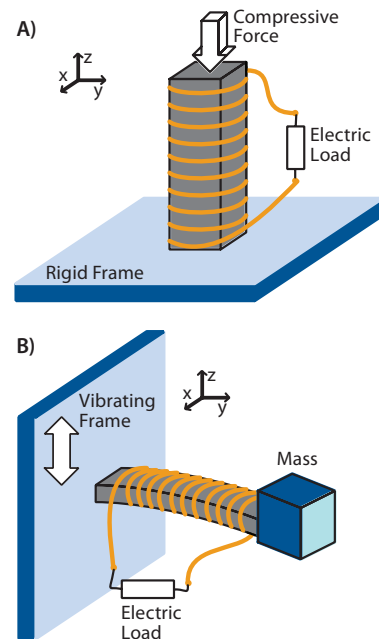


図4 磁歪材料による環境振動発電の2つの概念図：A) force-driven、B) velocity-driven

いずれの方法にも利点があります。図 4A 方式の場合、周波数に下限はないもの、一般的には図 4B 方式より大型のシステムになります。図 4B 方式の場合、梁と錘を用いたシステムに固有の共振挙動のためにパスバンド周波数を持ち、系の共振周波数周辺の振動において最も有効に作動します。もちろん、動作周波数帯の拡大によってこの問題を回避する試みがすでに行われています¹³。

図 3 は、電気エネルギーの最適化（安定化）と蓄積を目的とした電子回路部分（Electronic part）が、発電デバイスの「電気的負荷（electric load）」にあたることを示しています。磁歪材料を用いた KEH デバイスの開発はまだ初期段階にありますが、圧電物質ベースの KEH デバイスに関しては、すでに多くの研究と応用開発が行われています¹⁴。一般に、運動エネルギーを利用した環境発電デバイスは、電気エネルギー蓄積のために適切な回路技術と組み合わせる必要のある、不安定な AC 電源です。さらに、磁歪材料に特有の性質があるものの、原理的には、すでに圧電物質ベースのデバイスに対する開発に、必要な変更を加えることで開発が可能であると考えられます。

この系はまた、パネ - 質量 - 減衰系として考えることによって、電氣的 - 機械的観点から理解することもできます。ピラリ効果によっても機械的エネルギーの一部が消費されるため、減衰は機械的摩擦とエネルギー回収の両方において起こります¹⁵。磁歪材料は、一種の電気 - 機械エネルギーの変換器（一次側：相補的な力学量（力と速度）、二次側：コイル端子における相補的な量（電圧と電流））として動作します¹⁶。電圧 $v(t)$ は、磁気誘導の変化率 $\partial B / \partial t$ と一般的な幾何的および磁氣的のパラメータ（コイルの巻き数、コイルの面積、磁気回路特性など）に比例します。この特性を利用して次の関係が導かれます（式 1）。

$$v(t) \propto \frac{\partial B}{\partial t} = \frac{\partial B}{\partial \sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial t}$$

$\partial \sigma / \partial t$ の項は振動の周波数と関係し、振動源によって制御されます。初めの項は、「圧磁係数（piezo-magnetic coefficient）」と呼ばれる材料固有の特性であり、次のセクションで解説します。

圧磁係数

圧磁係数は次の式で定義されます（式 2）^{17,18}。

$$d_{33}^* = \left[\frac{\partial B}{\partial \sigma} \right]_H$$

つまり、この値は定数 H における σ に関する B の変化率です。このパラメータは通常、材料のデータシートや線形モデルでは一定とみなします¹⁸。このような近似が許容されるケースはいくつかあります。たとえば、最大許容外部応力より大きな機械的予応力（prestress：機械的な圧縮応力をあらかじめ与えておくこと）がデバイスに印加されているようなアクチュエータに磁歪材料が使われている場合です¹⁹。一方、環境発電用途のケースのように未知の動的条件を考慮する場合は一般的な定義を利用しなければなりません。圧磁パラメータは材料特性に固有の導関数であり、 (H, σ) 対に関して非線形である上、ヒステリシスを示します。それにもかかわらず、この値は実験で得られたヒステリシス・ループの数値微分から得ることができます¹⁷。この演算を Terfenol-d ロッドで行っ

た結果を図 5 に示します。この値は、文献 20 で報告されているように 10^{-8} m/A の領域にありますが、一定ではなく、 (H, σ) 対に強く依存しています。最大ピークは、高い σ ほど高い磁場（ H ）に移動していますが、これは非線形モデルの結果を裏付けるものです¹¹。 $\sigma \in (-10, 0)$ MPa と $H \in (10, 20)$ kA/m の範囲では、相対的に低い σ と H で最大値に達しています。これら値はデバイスの最適化に有用であり、最適な磁気バイアスおよび機械的予応力の選択に用いられます。このように、磁歪材料をベースとする KEH デバイスには、圧磁パラメータに関して最適な条件を得るために、磁気バイアス（たとえば磁気回路中の永久磁石）や、静的予応力を印加する装置²¹が必要であることを示しています。

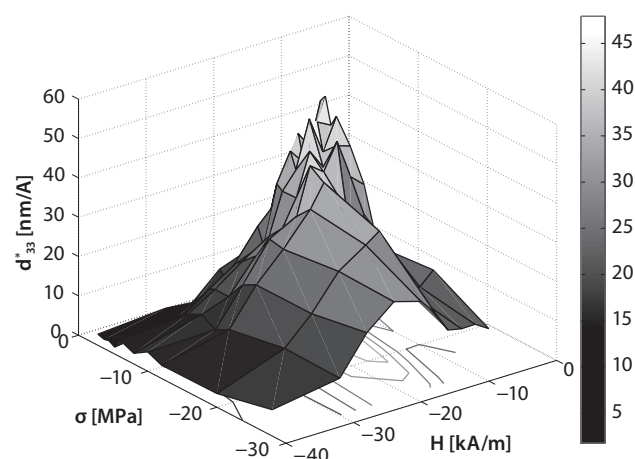


図 5 Terfenol-d ロッドの圧磁係数。参考文献 17 より転載

エネルギー回収サイクルの最適化

この面積は、時計回りのサイクルではエネルギー利得を、反時計回りのサイクルではエネルギー損失を表します。磁気バイアスや予応力などのパラメータを適切に選択し、B-H サイクルで囲まれた面積を最大化することによって、KEH デバイスを効果的に最適化できます。

一定応力下で得られた材料の磁気サイクルに関して、B-H 平面での時計回りのサイクル挙動を調べると興味深いことが分かります。図 6A のプロットは、1.58 MPa と 48.2 MPa の一定応力での Galfenol ロッドの反時計回りの磁気特性を示しています。また、サイクル内の線は、1 MΩ の単純な抵抗を電気負荷として用いた場合の発電テストで得られた、時計回りのループを表しており、周期的な応力変動は $\sigma = 1.58$ MPa ~ 48.2 MPa（周期は 1.25 s）、3 通りの磁場バイアス（8.7 kA/m：オレンジ、14.8 kA/m：茶色、および 23 kA/m：赤）の場合を示しています。さまざまなバイアス場で得られた B-H ループが、理論的に予測された磁気特性の範囲内にあることが分かります²²。さらにこれは、 $H = 14.8$ kA/m で異なる値の抵抗を用いた図 6B でも成り立ちます。抵抗が小さいほど、ピックアップコイルを循環する電流が増えて磁場変動も大きくなるため、B-H ループが広がります。この結果は、材料のエネルギー回収特性を改善するにあたって、限定されたサイクル内で利用可能な面積を大きくするために、さまざまな応力下での静的磁気特性にできるだけ集中すべきことを示しています。

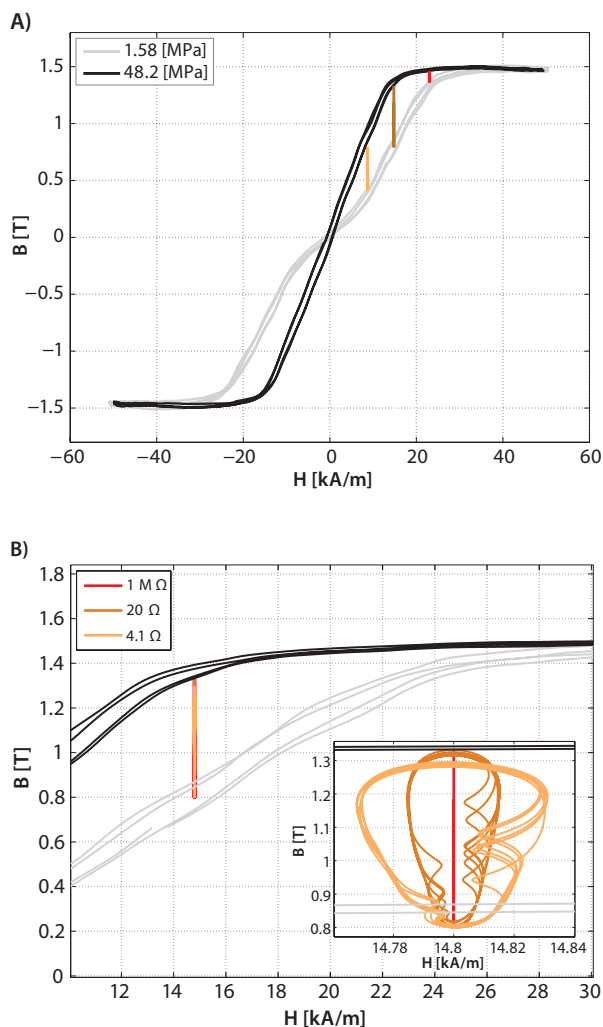


図6 1.58 MPa (黒)と48.2 MPa (グレー)の一定応力でのGalfenolロッドの磁気特性。A) エネルギー回収サイクル $T = 1.25$ s、 $H = 8.7$ kA/m : オレンジ、 $H = 14.8$ kA/m : 茶色、および $H = 23$ kA/m : 赤、 $R = 1$ M Ω B) エネルギー回収サイクル: $T = 1.25$ s、 $R = 4.1$ Ω : オレンジ、 $R = 20$ Ω : 茶色、および $R = 1$ M Ω : 赤

結論

磁歪材料を用いた環境振動発電デバイスは、一定応力の印加のもと、その性能は、圧磁係数やB-H磁気サイクル挙動といった特性から主に影響を受けるシンプルなデバイスです。改善された新規材料によって、環境発電性能を向上できる可能性があります。デバイスの巨視的分析から、研究の重点を圧磁係数の最大化に置き、B-H平面内の静的サイクルにおけるエネルギー回収サイクルの最適化が必要があることが示唆されます。

謝辞

本研究は、イタリア研究プロジェクトPON “Low Noise” grant (PON01-1878) の支援を受けました

References

- (1) Kazmierski, Beeby, Eds. *Energy Harvesting Systems* (Springer).
- (2) Engdahl, G., Ed. *Handbook of Giant Magnetostrictive Materials*, (Academic, New York) **2000**.
- (3) du Trémolet de Lacheisserie, Ed. *Magnetism – Materials and Applications, Vol. II*, (Springer).
- (4) Lee, E.W. *Reports on Progress in Physics* **1955**, 18, 184–227.
- (5) Clark, A.E.; Teter, J.P.; McMasters, O.D. *Journal of Applied Physics* **1988**, 63(8), 3910–3912.
- (6) Clark, A.E.; Wun-Fogle, M.; Restorff, J.B.; Lindberg, J.F. *IEEE Trans on Mag* **1992**, 28(5), 3156–3158.
- (7) Clark, A.E.; Hathaway, K.B.; Wun-Fogle, M.; Restorff, J.B.; Lograsso, T.A.; Keppens, V.M.; Petculescu, G.; Taylor, R.A. *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 8621.
- (8) Davis, C.M.; Ferebee, S.F. *J. Acoust. Soc. Am* **1956**, 28, 286.
- (9) Wang, L.; Yuan, F.G. *Smart Materials and Structures* **2008**, 17, 045009.
- (10) Zucca, M.; Bottauscio, O.; Beatrice, C.; Fiorillo, F. *IEEE Trans on Mag* **2011**, 47(10), 4421–4424.
- (11) Davino, D.; Giustiniani, A.; Visone, C. *IEEE Trans on Mag* **2009**, 45(10), 4108–4111.
- (12) Ueno, T.; Yamada, S. *IEEE Trans on Mag* **2011**, 47(10), 2407–2409.
- (13) Cottone, F.; Vocca, H.; Gammaitoni, L. *Phys Rev Lett* **2009**, 102, 080601.
- (14) Guyomar, D.; Lallart, M. *Micromachines* **2011**, 2, 274–294.
- (15) Davino, D.; Giustiniani, A.; Visone, C.; Adly, A.A. *J of App Phys* **2011**, 109, 07E509.
- (16) Davino, D.; Giustiniani, A.; Visone, C. *IEEE Trans on Ind Electronics* **2011**, 58(6), 2556–2564.
- (17) Davino, D.; Giustiniani, A.; Visone, C. *Physica B: Condensed Matter* **2011**, 407(9), 1427–1432.
- (18) Moffett, M.B.; Clark, A.E.; Wun-Fogle, M.; Linberg, J.; Teter, J.P.; McLaughlin, E.A. *J. Acoust. Soc. Am* **1991**, 89(3), 1448–1455.
- (19) Kellogg, R.; Flatau, A. *J of Intell. Mat. And Struct.* **2004**, 15.
- (20) Zhao, X.; Lord, D.G. *J of Appl. Phys.* **2006**, 99, 08M703.
- (21) Davino, D.; Giustiniani, A.; Visone, C. *Magnetoelastic Energy Harvesting: Modeling and Experiments, Smart Actuation and Sensing Systems - Recent Advances and Future Challenges*, Berselli, Dr. Giovanni, Ed., ISBN: 978-953-51-0798-9, InTech. **2012**.
- (22) Davino, D.; Giustiniani, A.; Visone, C. *J of App Phys* **2009**, 105, 07A939.

圧電材料

無機材料については aldrich.com/metalceramic-jp をご覧ください。

Name	Purity (%)	Particle Size	Form	Prod. No.
Barium strontium titanium oxide	>99	<100 nm (APS)	nanopowder	633828-25G
				633828-100G
	99.995	-	powder	256552-10G
	99.5	<2 μm	powder	338842-100G
Barium titanate(IV)	99.5	<2 μm	powder	338842-500G
				745952-100G
	99.9	50 nm (SEM)	nanopowder (cubic)	383309-250G
Barium zirconate	-	<10 μm	powder	772666-25G
Lanthanum calcium borate	99.9	-200 mesh	powder	672874-25G
Lead magnesium niobate	≥99	-	powder	215805-250G
Lead(II) titanate	≥99	<5 μm	powder	398888-50G
Lead(II) zirconate	99	-325 mesh	powder	541206-25G
Potassium niobate	-	-	powder	548588-50G
Zinc niobate	97	-	powder	

磁性合金

Name	Composition	Size (L x W) (mm)	Form	Prod. No.
Aluminum nickel cobalt alloy 11	Al / Ni / Co	13 × 6	disc	692867-2EA
Aluminum nickel cobalt alloy 5	Al / Ni / Co	13 × 6	disc	692875-3EA
Aluminum nickel cobalt alloy 1	Al / Ni / Co	13 × 6	disc	692883-3EA
Neodymium-iron-boron alloy 30/150	Nd / Fe / B	13 × 6	disc	693782-3EA
Samarium cobalt	Sm ₂ Co ₇	-	powder	339229-50G
Samarium-cobalt alloy 18	SmCo ₅	10 × 6	disc	692859-3EA
Samarium-cobalt alloy 24	Sm ₂ Co ₁₇	10 × 6	disc	692840-3EA
Samarium-cobalt alloy 30	Sm ₂ Co ₁₇	10 × 6	disc	692832-3EA

希土類金属

Name	Purity (%)	Resistivity (μΩ-cm)	Form	Prod. No.
Cerium, Ce	99.9 trace rare earth metals basis	73 (20 °C)	chips chunks	461210-50G
	99.9 trace rare earth metals basis	73 (20 °C)	ingot	261041-25G
	99.9 trace rare earth metals basis	73 (20 °C)	powder	261041-100G
Dysprosium, Dy	99.9 trace rare earth metals basis	73 (20 °C)	powder	263001-10G
	99.9 trace rare earth metals basis	89 (20 °C)	chips	263028-5G
	99.9 trace rare earth metals basis	89 (20 °C)	ingot	261076-10G
Erbium, Er	99.9 trace rare earth metals basis	86 (20 °C)	chips	263052-10G
	99.9 trace rare earth metals basis	86 (20 °C)	foil	693685-1EA
	99.9 trace rare earth metals basis	86 (20 °C)	ingot	261084-10G
	99.9 trace rare earth metals basis	86 (20 °C)	powder	263044-5G
	99.9 trace rare earth metals basis	86 (20 °C)	chips in mineral oil	457965-5G
Europium, Eu	99.9 trace rare earth metals basis	81 (20 °C)	chips in mineral oil	457965-5G
	99.9 trace rare earth metals basis	81 (20 °C)	ingot	261092-1G
Gadolinium, Gd	99.9 trace rare earth metals basis	126 (20 °C)	chips	263087-10G
	99.9 trace rare earth metals basis	126 (20 °C)	foil	693723-1EA
	99.99 trace rare earth metals basis	126 (20 °C)	ingot	691771-10G
	99.9 trace rare earth metals basis	126 (20 °C)	ingot	261114-10G
	99 trace rare earth metals basis	126 (20 °C)	powder	263060-5G

Name	Purity (%)	Resistivity ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Form	Prod. No.
Holmium, Ho	99.9 trace metals basis	-	chips	457957-5G
	99.9 trace rare earth metals basis	-	foil	693693-1EA
	99.99 trace rare earth metals basis	-	dendritic pieces	755974-1G
Lanthanum, La	99.9 trace rare earth metals basis	54	ingot (under oil)	261130-25G
	99.9 trace rare earth metals basis	54	pieces	263117-25G
	99.9 trace rare earth metals basis	54	powder	263109-25G
Lutetium, Lu	99.9 trace rare earth metals basis	54 (20 °C)	ingot	261149-1G
	99.9 trace rare earth metals basis	54 (20 °C)	foil	693650-1EA
Neodymium, Nd	99.9 trace rare earth metals basis	64.0 (20 °C)	chips	263141-25G
	99.9 trace rare earth metals basis	64.0 (20 °C)	ingot (in mineral oil)	261157-25G
	≥99.9 trace rare earth metals basis	64.0 (20 °C)	powder	460877-10G
Praseodymium, Pr	99.9 trace rare earth metals basis	68 (20 °C)	ingot	261173-10G
	99.9 trace metals basis	68 (20 °C)	powder	263176-5G
Samarium, Sm	99.9 trace rare earth metals basis	91.4 (0 °C)	chips	261211-10G
	99.9 trace rare earth metals basis	91.4 (0 °C)	foil	693731-1EA
	99.9 trace rare earth metals basis	91.4 (0 °C)	ingot	263184-10G
	99 trace rare earth metals basis	91.4 (0 °C)	(powder or filings)	261203-1G 261203-10G 261203-50G
Scandium, Sc	99.9 trace rare earth metals basis	50.5 (0 °C)	dendritic pieces	261246-1G
	99.9 trace rare earth metals basis	50.5 (0 °C)	powder	261262-250MG 261262-1G
Terbium, Tb	99.9 trace rare earth metals basis	116 (20 °C)	chips	263206-5G
	99.9 trace rare earth metals basis	116 (20 °C)	foil	693715-1EA
Thulium, Tm	99.9 trace metals basis	90 (20 °C)	chips	262978-1G
Ytterbium, Yb	99.9 trace rare earth metals basis	28 (20 °C)	chips	262986-5G
	99.9 trace metals basis	28 (20 °C)	chunks	548804-5G
	99.9 trace rare earth metals basis	28 (20 °C)	foil	693669-1EA
	99.9 trace rare earth metals basis	28 (20 °C)	ingot	261300-5G
	≥99.9 trace rare earth metals basis	28 (20 °C)	powder	466069-2G
Yttrium, Y	99.9 trace metals basis	57 (20 °C)	chips	262994-5G
	99.9 trace metals basis	57 (20 °C)	dendritic pieces	451347-1G
	99.8 trace rare earth metals basis	57 (20 °C)	foil	693642-1EA
	99.9 trace rare earth metals basis	57 (20 °C)	ingot	261319-10G 261319-50G
	99.5 trace rare earth metals basis	57 (20 °C)	powder	261327-5G 261327-25G

ALDRICH®
 Materials Science



Now Available for Your iPad®



Download our free app!
aldrich.com/mm

※英語版のみ

リチウムイオン電池特性に与える 材料合成法及び後処理の影響



Dr. Qifeng Zhang, Mr. Evan Uchaker, and Dr. Guozhong Cao*
Department of Materials Science and Engineering
University of Washington
Seattle, WA 98195-2120
*Email: gzc@u.washington.edu

はじめに

リチウムイオン電池は電力貯蔵に用いられる電気化学デバイスの1つであり、優れた携帯性と充放電特性、および低コストである点で、過去20年の間、多くの注目を集めています。現在、リチウムイオン電池（LIB：lithium-ion battery）の開発は、正極および負極薄膜材料の最適化によってリチウムイオンの挿入と脱離に関するサイクル安定性を向上させ、電池容量を理論的な上限に近づける研究が中心となっています。これまでに、LIBの容量と安定性は、電極を形成する材料と密接に関係することが見出されています。具体的には、電池容量と安定性は、電極材料の化学組成、微細構造、結晶性、および欠陥に大きく依存します。本レビューでは、我々がLIB研究で扱った材料を取り上げます。LIBの性能は、(1) 微細構造の調整、(2) 電極材料の結晶化度の制御、もしくは(3) 材料に適した欠陥導入、による電子と物質の移動の促進によって電池安定性を改良することで、大きく改善が可能です。

MnO₂ ナノウォール配列

ナノ構造材料の優れた利点の1つに、極めて大きな内部表面積を持つ多孔性膜を形成できる点があります。これは、電極膜と電解液からなる固液界面でファラデー反応が起きるLIBなどの電気化学デバイスで特に重要です。MnO₂はLIBによく使用される材料の1つですが、従来のスラリー法で作製した電極膜用のマイクロサイズMnO₂粒子の放電容量は比較的小さく、約120 mAh/gに過ぎません¹。MnO₂ ナノウォール配列は新規ナノ構造材料で、表面積が大きく、リチウムイオン拡散のパスが短いため、極めて高い放電容量と良好なサイクル安定性を示すことが報告されています。ナノウォールのアモルファス相に近い構造は、電極膜作製に用いられる電着法に由来します²。

MnO₂ ナノウォール配列は、0.1 Mの酢酸マンガン（Aldrich 製品番号330825）と硫酸ナトリウム（Sigma-Aldrich 製品番号793531）を含む溶液を、一定電圧（-1.2 ~ 2.2 Vの範囲）で15分間電着させて作製しました。MnO₂ ナノウォール配列は常に正極側の白金箔基板上で成長し、装置の負極には異なる白金箔を用いました。析出した薄膜は脱イオン水で洗浄した後、そのまま空气中で乾燥させました。図1に、作製後未処理のMnO₂ ナノウォール配列膜の代表的なSEM画像を示します。電極膜の多孔性構造が、厚さ50 ~ 100 nmの垂直に成長した壁状のMnO₂ から構成されていることが分かります。XRDで評価したところ、 ϵ -MnO₂ に一致したピークがわずかに見られたものの、ほぼアモルファス構造であることを確認しました²。熱重量分析によれば、作製後未処理のナノウォール配列の化学組成はMnO₂·nH₂O（n ≈ 0.5）でした。

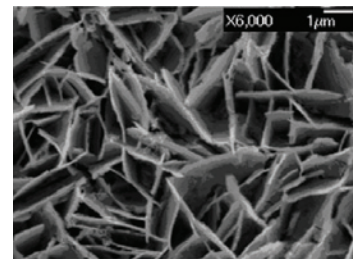


図1 電着法で作製したMnO₂ ナノウォール配列の形態と構造²

ナノウォール構造の生成は、正極側におけるMnO₂の沈殿による水の電気分解のためであり、電気分解で生成したH₂ガスの泡が多孔性ナノウォール構造の成長に重要な役割を果たします^{2,3}。ナノウォールの高さは印加電圧と電着時間によって決まります。例えば、-1.2 Vを15分間印加した場合のナノウォールの高さは約500 nmで、-1.8 Vを15分間印加すると2.5 μmに増加します。しかし、ナノウォールの高さが上昇すると共に厚みが増すため、電極膜の内部表面積が増えることはありませんでした。また、ナノウォールの厚さは溶液濃度に比例し、高濃度ほど厚くなり、内部表面積は減少します³。

MnO₂ ナノウォール配列の電気化学的特性評価から、結晶性の低いナノウォール構造ほど充放電特性に優れていることが分かっています。-1.8 Vで析出させた約2.5 μmの高さ（つまり膜の厚さ）のナノウォール配列は、0.1 mA/cm²の電流密度（C/2、76 mA/gに相当）で270 mAh/gの初期放電容量を示しました。容量は、50サイクルを超えても220 mAh/gを維持しており、従来のMnO₂電極で得られる代表的な容量である120 mAh/gをはるかに上回っています。このように、大容量かつ優れた安定性のため、MnO₂ ナノウォール配列はリチウムイオンの挿入／脱離に

有望な材料と言えます²。この特性は、(1) 多孔質ナノウォール構造の高い表面積、(2) リチウムイオンの短い拡散経路、(3) ナノウォールがほぼアモルファス構造のため電極膜の結晶充填密度が低下、といった点に起因し、リチウムイオンの挿入／脱離サイクルの体積変化に対する耐久性が高くなるためです。

TiO₂ ナノチューブ配列

アニール温度の影響

TiO₂ ナノチューブ配列は、その規則的な一次元構造が大きな内部表面積を有する点と、イオンと電子の直接的な輸送パスになる可能性がある点から^{4,5}、電気化学や光電気化学デバイスでの利用に大きな関心が集まっています。TiO₂ ナノチューブ配列が大きな関心を集めているもう1つの理由は、単純な陽極酸化法で容易に作製できる点にあります。ナノチューブの直径、長さ、および壁の厚さは、陽極酸化に用いる電解液、印加電圧、および電解時間の調整によって容易に制御できます。LIB 用途の場合、TiO₂ ナノチューブ配列からなる電極膜の容量とサイクル安定性は、ナノチューブの直径、長さ、分布密度といった構造パラメーターに加えて、後処理パラメーターの影響も受けることが見出されています^{6,7}。

図 2A に、0.1 M の KF と 1.0 M の NaHSO₄ を含む電解液を用い、20 V の定電位で 1 時間陽極酸化して作製した TiO₂ ナノチューブ配列の代表的な SEM 画像を示します。ナノチューブの直径は約 100 nm、長さは 1.1 μm です。得られた TiO₂ ナノチューブ配列をそのままリチウムイオン電池に用いた場合の初期放電容量は約 202 mAh/g ですが、50 サイクル後には急激に劣化し、40 mAh/g になります⁷。サイクル安定性に乏しいのは、作製後未処理の TiO₂ ナノチューブ配列がアモルファス相であることが原因で、アモルファス TiO₂ に関してすでに報告されているリチウムイオンの不可逆的な挿入／脱離が起きるためです⁸。TiO₂ ナノチューブの熱処理によって、電極膜の容量とサイクル安定性を効果的に向上させることができます。図 2B に、N₂ 中で 300℃、400℃、および 500℃ でアニールした試料の結果を示します。アニールしたいずれの試料も、未処理の試料よりはるかに優れたサイクル安定性を示しています。400℃ と 500℃ でアニールした試料の初期容量はアニールしていない材料より劣っていますが、50 サイクル後の容量ははるかに高くなっています。最適な熱処理温度は 300℃ で、高い初期容量（約 240 mAh/g）を示し、50 サイクル後も高い容量（148 mAh/g）を維持しました。400℃ と 500℃ でアニールした試料が 300℃ で処理した試料より容量が減少したのは、内部表面積が減ったためです⁶。このように、陽極酸化で作製した TiO₂ ナノチューブ配列で高い LIB 性能を得るには、高温でのアニールによってサイクル安定性を向上させる必要があります。しかし、ナノチューブ配列が結晶性を得るのに最適な温度がある一方で、効率の高いファラデー反応に必要な高内部表面積を得るための最適な温度があります。

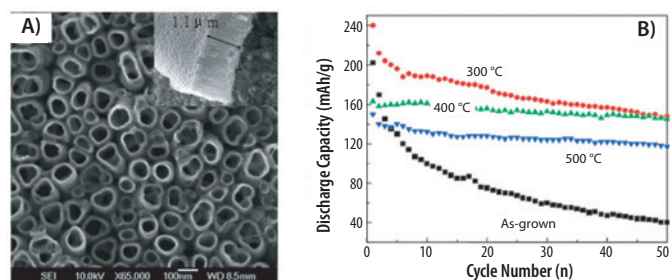


図 2 A) TiO₂ ナノチューブ配列の SEM 画像 B) TiO₂ ナノチューブ配列のアニール温度に対する放電容量とサイクル安定性の依存性⁶

アニール雰囲気の影響

TiO₂ ナノチューブ配列の LIB 性能は、アニール温度の他にアニール雰囲気からも影響を受けます。前述の N₂ 中でのアニールと比較して、陽極酸化で作製した TiO₂ ナノチューブ配列を CO 中でアニールすると電池容量が改善されます。

N₂ および CO 中において、それぞれ 400℃ で 3 時間アニールした TiO₂ ナノチューブ配列試料の充放電特性とサイクル安定性を示します (図 3)。CO 中でアニールした TiO₂ ナノチューブ配列からなる電極膜の初期容量は、N₂ 中でアニールした試料より大きい (CO 中: 約 223 mAh/g, N₂ 中: 164 mAh/g) ことが分かります。サイクル安定性は共に同程度であるため、CO 中でアニールした試料の 50 サイクル後の放電容量は、N₂ 中のものよりかなり大きな値を維持しています。XPS 分析によれば、CO の還元能によって、TiO₂ に Ti³⁺ 状態の表面欠陥と Ti-炭素種が生成していることが明らかであり、この表面欠陥と Ti-炭素種によって TiO₂ ナノチューブの電子輸送性が向上し、リチウムイオンの挿入／脱離に関する電気化学反応が促進されると考えられます。インピーダンススペクトルは、CO 中でアニールした試料の方が N₂ 中のものより著しく抵抗が小さいことを示しており⁷、XPS 分析の結果と一致しています。

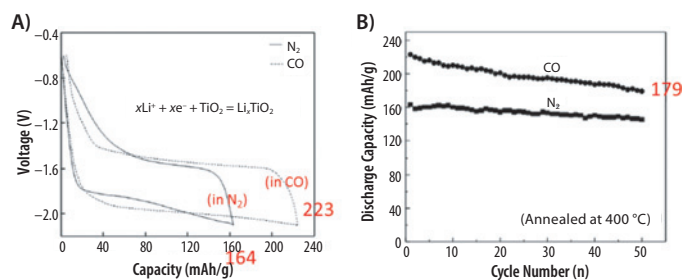


図 3 異なる雰囲気 (N₂, CO) でアニールした TiO₂ ナノチューブ配列を用いた LIB の性能比較⁷。A) 最初のサイクルでの充放電特性、B) サイクル安定性

V₂O₅ キセロゲル膜

V₂O₅ は層構造を持つため、LIB への応用において非常に注目されている材料です。V₂O₅ キセロゲル膜は、V₂O₅ 粉末を H₂O₂ 水溶液に溶かして V₂O₅ 溶液にし、基板上にドロップキャストしてウェット膜にすることで容易に作製できます⁹。さらに、ウェット膜の熱処理によって V₂O₅ キセロゲル膜が得られます。この熱処理雰囲気によって、LIB 性能が大きく変化する可能性があることが明らかになっています。図 4 に、空気中と N₂ 中でアニールした V₂O₅ 膜の違いを示します。なお、いずれの V₂O₅ 膜も、同じ前駆体溶液とドロップキャスト法を用いて FTO ガラス基板に調製したものを使用しています¹⁰。光吸収スペクトル分析によれば、図 4A に示すように空気中でアニールした試料より N₂ 中でアニールした膜の方がカットオフ波長が長い（後者のバンドギャップがやや狭い）ことが分かりました（N₂ 中での処理膜：2.28 eV、空気中での処理膜：2.37 eV）。また、空気中でアニールした試料は黄色、N₂ 中でアニールした試料は深緑色を呈することから、前者は主に V⁵⁺ を含み、後者は V⁴⁺ や V³⁺ などの原子価の低いバナジウムをいくらか含んでいると考えられます。

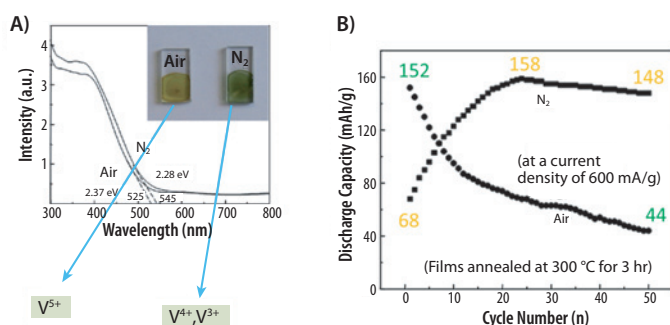


図 4 空気中および N₂ 中でアニールした V₂O₅ 膜の A) 光吸収スペクトル、B) リチウムイオン電池のサイクル特性¹⁰

図 4B では、空気中および N₂ 中でアニールした試料の最初の 50 サイクルのサイクル特性を比較しました。空気中でアニールした試料の初期放電容量は約 152 mAh/g ですが、急激に劣化し、50 サイクル後にわずか 44 mAh/g になります。対照的に、N₂ 中でアニールした試料の初期放電容量は約 68 mAh/g という低い値でしたが、最初の 24 サイクルの間に大幅に増加して 158 mAh/g に達しました。その後も容量は高いレベルで推移し、50 サイクル後の低下は 10 mAh/g に留まりました。これは、N₂ でアニールした試料が良好なサイクル安定性を持つことを示しています。

N₂ 中でアニールした V₂O₅ 膜の方が空気中でアニールした膜より高い性能が示したのは、原子価の低い V イオンが存在することによって V₂O₅ のバンドギャップ中に不純物レベルが形成され、電子輸送能が向上したと考えられます。これは、前述の CO 中でアニールした TiO₂ ナノチューブの場合と同様の理由です。さまざまな雰囲気下でアニールした膜の電気化学インピーダンススペクトルの結果から、N₂ 中でアニールした膜の電極抵抗は、空気中でアニールした膜のものより約 30% 低いことが分かっています¹⁰。

N₂ 中でのアニール処理の他に、Mn ドープによっても V₂O₅ 膜中に原子価の低い V イオンが生成されるため、LIB 性能の向上が見られます¹¹。V₂O₅ への Mn の導入には、溶解性の Mn 塩（酢酸マンガンなど）を前述の V₂O₅ 溶液に加えます。図 5 に、非ドープの V₂O₅ 膜と Mn ドープ V₂O₅ 膜の最初の 50 サイクルでの放電容量を示します。どちらの膜も、空気中において 250 °C で 3 時間アニールしたものです。初期容量は、ドープ膜では 138 mAh/g、非ドープ膜では 145 mAh/g と非常に近い値ですが、Mn ドープ膜は非ドープ膜よりはるかに高いサイクル安定性を示します。50 サイクル後の Mn ドープ膜の容量は 135 mAh/g に留まったのに対して、非ドープ膜では 86 mAh/g まで低下しました。サイクル安定性が改善されたのは、V₂O₅ への Mn ドープのためです。XPS 分析の結果、Mn ドープした V₂O₅ には V⁵⁺ と V⁴⁺ が含まれていることが分かっているものの、Mn ドーパントによる V 原子価の減少について、理由ははっきりしていません。

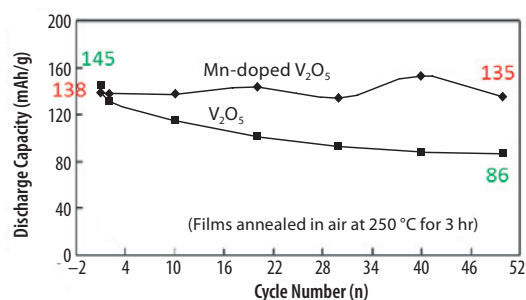


図 5 Mn ドープした V₂O₅ 膜でのサイクル安定性の向上¹¹

ナノ構造 V₂O₅

V₂O₅ ナノファイバー

エレクトロスピンニング法は、一次元（1D）ナノ構造を作製するのに幅広く用いられている手法です。LIB 用に開発された 1D ナノ構造の注目すべき特徴として、作製された電極膜の内部表面積と多孔性のバランスに優れている点が挙げられます。1D ナノ構造を有する電極膜は、（一般にナノ粒子からなる膜よりは小さいものの）大きな内部表面積、適切な多孔質構造、およびナノ粒子膜より高い多孔性を備えています。電解液の効率的な拡散の面から、多孔性は重要となります。ナノファイバー形状のナノ構造化 V₂O₅ は、1D ナノ構造電極膜が高密度膜やナノ粒子膜の特性を上回ることを示す 1 つの例です。

V₂O₅ ナノファイバーは、V₂O₅ 溶液からエレクトロスピンニング法で作製されます。ファイバー構造を得るために、多くの場合、高分子添加剤を用いて V₂O₅ 溶液の粘度を上げます。ポリ（ビニルピロリドン）（PVP、Aldrich 製品番号 234257、856568、および 437190）は、この添加剤に適した容易に入手可能なポリマーです¹²。添加剤は、空気中でのナノファイバー粒子の焼結（約 500 °C）により生成物から除去されます。図 6A に、エレクトロスピンニング法で作製した V₂O₅ ナノファイバーの SEM 画像を示します。この画像は、ナノファイバーが (1) 焼結後の長さは数十マイクロメートル、直径は約 350 nm、(2) 相互に連結した V₂O₅ ナノ結晶からなり、(3) 作製された膜は大きな内部表面積と多孔性を持つのに適した構造であることを示しています。BET 分析の結果、作製後未処理の V₂O₅ ナノファイバーの表面積は 97 m²/g でした。

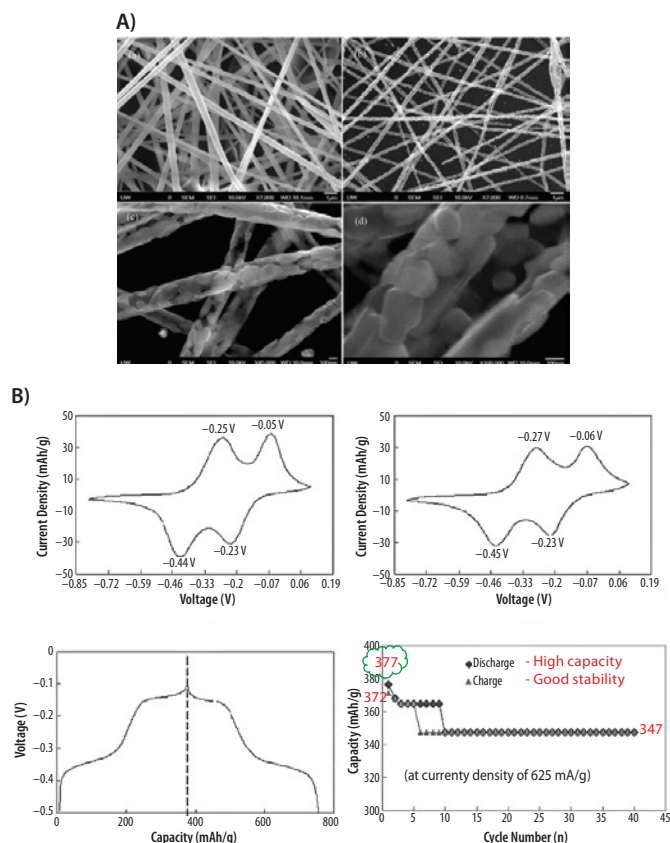


図6 リチウムイオン電池用にエレクトロスピンニング法で作製した V₂O₅ ナノファイバー。A) アニール (500℃の空气中で1時間) 前後の V₂O₅ ナノファイバーのSEM画像。B) 電流密度 625 mA/g での V₂O₅ ナノファイバーのサイクリックボルタムメトリー曲線と充放電特性¹²

図6Bに、V₂O₅ ナノファイバーのLIB特性を示します。Li⁺の脱離に対応する、-0.25 Vと-0.05 V (対 Ag/AgCl) にある2つの陽極酸化ピークと、Li⁺の挿入に対応する、-0.44 Vと-0.23 Vにある2つの陰極還元ピークがサイクリックボルタムメトリー曲線に見られ¹²、いずれの酸化還元ピークも明瞭に確認できます。酸化還元ピークの電圧は、40サイクルを過ぎてほぼほとんどシフトせず、電流密度もわずかに変化しているだけです。サイクルテストの結果、放電容量は第9サイクル以降も高い値 (約 347 mAh/g) を保っていますが、これは V₂O₅ ナノファイバーの電極膜のサイクル安定性と可逆性が優れていることを示します。V₂O₅ ナノファイバー電極の性能が前述の V₂O₅ キセロゲル膜やその他 V₂O₅ ナノ構造 (ナノチューブ配列、ナノケーブル配列、ナノロッド配列など^{13,14}) よりはるかに優れているのは、ナノファイバーが持つ大きな内部表面積とこの電極膜の理想的な多孔性によるものと考えられ、高い多孔性から、効率的なリチウムイオンの挿入と脱離が可能となります。

ナノ多孔性 V₂O₅ 膜

LIB用ナノ構造材料の利点をさらに示すため、前述のドロップキャスト法^{10,11}に用いた V₂O₅ 溶液から陰極析出法¹⁵で作製した V₂O₅ 膜の例を取り上げます。この膜は、-2.4 Vの電圧でFTOガラス基板上に析出させました。この電圧では水の電気分解により正極において H₂ ガスの気泡が発生し、膜内にナノサイズの細孔が形成されると考えられます。結晶性を向上させるために、膜を 500℃でアニールしました。

図7Aに、作製後未処理のナノ多孔性 V₂O₅ 膜の代表的なSEM画像を示します。この画像から、膜が直径 20 ~ 30 nm のナノサイズの結晶からなり、10 nm 程度の細孔を含んでいることがわかります。この膜にはその他の特別な構造的特徴は見られませんが、興味深いことに初期容量が約 402 mAh/g と極めて高く、200 サイクル後も 240 mAh/g の値を維持しています (図7B)¹⁵。この容量は V₂O₅ キセロゲル膜の2倍を超えており¹⁰、エレクトロスピンニング法で作製した V₂O₅ ナノファイバー¹² よりもいくぶん高い値です。この陰極析出法は非常に簡便かつ低コストで、信頼性の高い手法であり、量産に適しています。また、膜は高い電流密度でも良好な容量を示し、例えば、10.5 A/g (70℃) での容量は約 120 mAh/g です (図7C)。V₂O₅ ナノ多孔性膜の大きな内部表面積が、LIB性能の優れている主な理由であると考えられます。しかし、表面積が大きいうえに、析出後 (アニール前) の膜におけるバナジウムイオン (V⁴⁺) の存在も、電気化学析出プロセスでの V₂O₅ 膜成長の触媒となり、V₂O₅ ナノ粒子からなる薄片が積層することで階層構造を持つ電極膜が形成され、V₂O₅ ナノ多孔性膜の性能向上に寄与している可能性があります¹⁵。

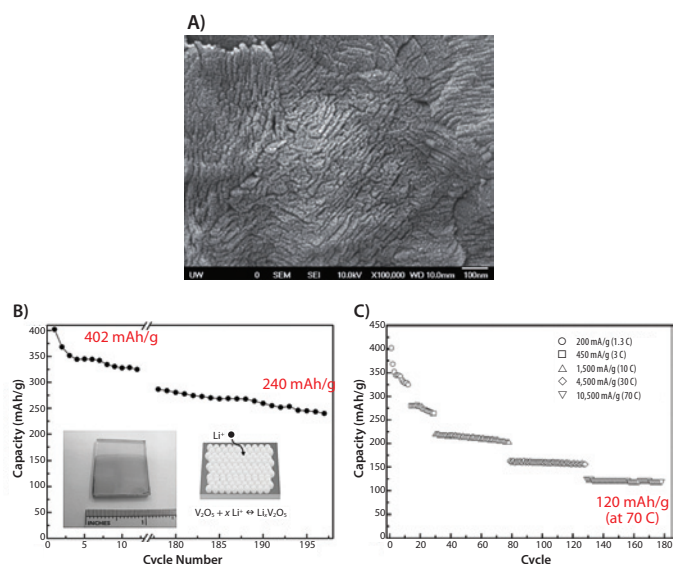


図7 リチウムイオン電池用ナノ多孔性 V₂O₅ 薄膜。A) SEM画像、B) 200 mA/g (1.3C)の電流密度でのサイクル容量 C) さまざまな電流密度 (最大 10.5 A/g (70℃)) でのサイクル容量

LiFePO₄/C ナノ複合材料

LiFePO₄/C ナノ複合材料は、高性能 LIB を得るために後処理条件の最適化が極めて重要であることを示すもう1つの例です。LiFePO₄/C ナノ複合体は、(1) 水酸化リチウム一水和物 (LiOH·H₂O, Aldrich 製品番号 254274)、硝酸第二鉄 (Fe(NO₃)₃·9H₂O, Aldrich 製品番号 529303)、およびリン酸 H₃PO₄ を含む溶液に L-アスコルビン酸 (C₆H₈O₆) を加え、(2) この溶液を 60℃で1時間還流させて炭素含有 LiFePO₄ 溶液を調製し、(3) ドロップキャスト法により作製した膜を N₂ 中でアニールすることで得ました¹⁶。L-アスコルビン酸は、Fe³⁺ を Fe²⁺ に還元する役割を果たすとともに炭素源としても働きます。

図 8 に、さまざまな温度（500℃、600℃、および 700℃）でアニールした LiFePO_4/C ナノ複合膜の SEM 画像と各アニール温度での XRD パターンを示します。合成後の LiFePO_4 はアモルファス構造であり、温度が 600℃に達したときに結晶子サイズが約 20 nm のオリビン相を持つことが分かりました。800℃では結晶子サイズが約 30 nm に成長しています。また、XRD には炭素に相当するピークが見られなかったことから、炭素がアモルファスであり、 LiFePO_4 結晶構造の検出に影響を与えないことを示しています。EDX 分析によって、薄膜中の炭素は LiFePO_4 結晶子の表面に均一に分布した、粒子の形状であることが明らかになっています¹⁶。

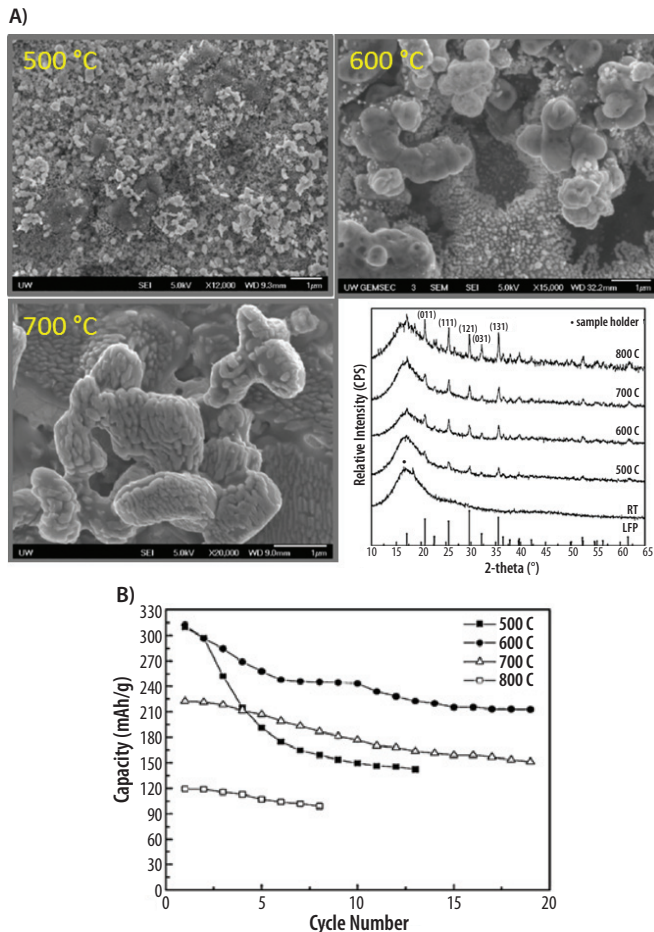


図 8 リチウムイオン電池用 LiFePO_4/C ナノ複合材料。A) SEM 画像と XRD パターン、および B) さまざまな温度でアニールした LiFePO_4/C ナノ複合膜のサイクル放電容量¹⁶

図 8B に、さまざまな温度でアニールした LiFePO_4/C ナノ複合膜のサイクル放電容量を比較しました。500℃でアニールした試料は初期容量が高いにもかかわらず、サイクル安定性には優れていません。13 サイクルを越えると急激に低下し、139 mAh/g になりました。これは、500℃でアニールした膜の結晶性が不十分であったためです。600℃でアニールした試料が最も高い値を示し、最初のサイクルで約 312 mAh/g の最大容量を示し、20 サイクル以降もおよそ 218 mAh/g の値を維持しました。これより高い 700℃、800℃でアニールした場合の容量は大幅に（最初のサイクル：それぞれ 228 mAh/g と 120 mAh/g、20 サイクル後：148 mAh/g と 99 mAh/g）低下しました。これらの結果から、より多くのリチウムイオンの脱離／挿入と拡散を容易にする、結晶性と緻密性の点では若干劣る構造の得られる 600℃が、 LiFePO_4/C ナノ複合膜のアニール温度には最適であると考えられます。より高温（700℃や 800℃

など）でアニールした膜は結晶性に優れているものの、緻密な構造と内部表面積の減少により、容量が小さくなったと考えられます。この結果は、前述した陽極酸化法で作製した TiO_2 ナノチューブ配列での傾向とも一致しています。

結論と所見

以上の結果から、LIB の容量とサイクル安定性は、電極膜を形成する材料の組成、形態、結晶構造、および欠陥に大きく依存していると結論付けることができます。また、これらのパラメーターは、固液界面で起こるファラデー反応と電池内での電子／イオン輸送に本質的に影響し、合成法と後処理法に依存します。

内部表面積

MnO_2 ナノウォール配列、 TiO_2 ナノチューブ配列、 V_2O_5 ナノファイバー、および V_2O_5 ナノ多孔性膜で得られた結果から、主に合成方法に依存する材料の形態が、内部表面積を決定する上で重要な役割を果たしていることが明らかです。通常、高表面積である点が LIB 材料の性能を決定する主な要因ですが、これは電極膜／電解質間の固液界面が大きくなることでファラデー反応が効率化されるためです。合成法のほかに、アニール温度や雰囲気などの後処理方法も材料の形態を調整する方法として有効です。大きな内部表面積と適切な多孔性は、リチウムイオンの拡散と効率的な挿入／脱離を可能にし、LIB の性能向上及び大容量化に寄与します。

電子とイオンの輸送経路

電池に使用される材料の形態は、電子とリチウムイオンの輸送経路にも影響を及ぼします。この点では、1D ナノ構造の電極膜の場合、電子やイオン輸送の妨げになる粒界の数が大幅に減るため、ナノ粒子より明らかに有利です。さらに、リチウムイオンの挿入／脱離に係る酸化還元反応がより効率化され、電池が大容量化されます。しかし、1D ナノ材料を用いた電極膜では、一般に 1D 構造による極めて効率的な輸送に寄与する直線経路と、内部表面積の減少とのトレードオフに対するバランスを考慮する必要があります。

結晶性

結晶構造（結晶性）も、合成法と後処理法に密接に関係したもう 1 つの課題です。LIB へのアモルファス材料の利用には、まだ議論の余地があると思われます。前述した MnO_2 ナノウォール配列と TiO_2 ナノチューブ配列の例は、アモルファス材料の方が結晶性材料よりも大容量を得ることができる可能性を示しています。これは、結晶性材料と比較して緻密性に劣る構造であるアモルファス材料の方が、多くのリチウムイオンを収容するためです。しかし、 TiO_2 ナノチューブ配列のケースで示したように、熱処理をしていないアモルファス材料には非常に低いサイクル安定性を示すものがあります。通常、高結晶性材料ほどサイクル安定性に優れている一方、結晶性の低い材料ほど容量が大きくなる傾向が見られます。例えば、前述の LiFePO_4/C ナノ複合膜の場合、600℃でアニールした試料は 700℃と 800℃でアニールしたものより大きい容量を示しました。一般的には、材料の結晶性は電気伝導度に関係します。結晶性の低い材料には酸素欠損などの欠陥がある場合があり、バンドギャップ内における不純物エネルギー準位の形成により、完全に結晶化した材料より電気伝導率が高くなります。そのため、電池容量が増加します。高温での熱処理は電気伝導率を下げるだけでなく、形態も変化させることに注意する必要があります。これは結晶子サイズの増大を意味しますが、その結果、電極膜の内部表面積が減少して電池容量を低下させるマイナス要因となります。

欠陥

前述の通り、電極膜の電気伝導率は、欠陥による不純物エネルギー準位に起因する電極膜の結晶性と関係します。材料中に形成される欠陥の度合は、アニール温度と雰囲気との双方から影響を受けます。TiO₂ ナノチューブと V₂O₅ キセロゲル膜のアニールをそれぞれ CO と N₂ 雰囲気下で行った場合、欠陥の生成により原子価の低いイオン (Ti³⁺、V⁴⁺、V³⁺ など) が形成され、電極の電気伝導率が上昇し電池容量の改善が見られます。Mn ドープ V₂O₅ 膜の例からは、アニール雰囲気の制御に加えて、材料合成中におけるドーパントの利用も、低原子価イオンの形成と電池性能の改善につながる方法であることが明らかになりました。

References

(1) Johnson, C.; Dees, D.; Mansuetto, M.; Thackeray, M.; Vissers, D.; Argyriou, D.; Loong, C.-K.; Christensen, L. *Journal of power sources* **1997**, *68*, 570–577.
(2) Liu, D. W.; Zhang, Q. F.; Xiao, P.; Garcia, B. B.; Guo, Q.; Champion, R.; Cao, G. Z. *Chem. Mat.* **2008**, *20*, 1376–1380.
(3) Liu, D. W.; Garcia, B. B.; Zhang, Q. F.; Guo, Q.; Zhang, Y. H.; Sepehri, S.; Cao, G. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1015–1023.
(4) Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Shankar, K.; Grimes, C. A. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90*, 2011–2075.
(5) Roy, P.; Berger, S.; Schmuki, P. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 2904–2939.
(6) Liu, D.; Xiao, P.; Zhang, Y.; Garcia, B. B.; Zhang, Q.; Guo, Q.; Champion, R.; Cao, G. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 11175–11180.
(7) Liu, D.; Zhang, Y.; Xiao, P.; Garcia, B. B.; Zhang, Q.; Zhou, X.; Jeong, Y.-H.; Cao, G. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 6816–6820.
(8) Kim, D.; Ryu, H.; Moon, J.; Kim, J. *Journal of power sources* **2006**, *163*, 196–200.
(9) Fontenot, C. J.; Wiench, J. W.; Pruski, M.; Schrader, G. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 11622–11631.
(10) Liu, D.; Liu, Y.; Garcia, B. B.; Zhang, Q.; Pan, A.; Jeong, Y.-H.; Cao, G. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 8789–8795.
(11) Yu, D.; Zhang, S.; Liu, D.; Zhou, X.; Xie, S.; Zhang, Q.; Liu, Y.; Cao, G. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 10841–10846.
(12) Yu, D.; Chen, C.; Xie, S.; Liu, Y.; Park, K.; Zhou, X.; Zhang, Q.; Li, J.; Cao, G. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 858–861.
(13) Takahashi, K.; Wang, Y.; Cao, G. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 48–51.
(14) Wang, Y.; Cao, G. *Chem. Mat.* **2006**, *18*, 2787–2804.
(15) Liu, Y.; Clark, M.; Zhang, Q.; Yu, D.; Liu, D.; Liu, J.; Cao, G. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 194–202.
(16) Liu, Y.; Liu, D.; Zhang, Q.; Yu, D.; Liu, J.; Cao, G. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 2559–2565.

リチウムイオン電池材料用前駆体化合物

Cobalt

無機材料については aldrich.com/metalceramic-jp をご覧ください

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Cobalt(II) bromide, anhydrous	CoBr ₂	99.99% trace metals basis	beads, –10 mesh	427136-1G 427136-5G
Cobalt(II) bromide	CoBr ₂	99%	powder	334022-50G 334022-250G
Cobalt(II) carbonate hydrate	CoCO ₃ ·xH ₂ O	99.99% trace metals basis	powder	379956-5G
Cobalt(II) chloride, anhydrous	CoCl ₂	99.9% trace metals basis	beads, –10 mesh	449776-5G 449776-25G
Cobalt(II) chloride hydrate	CoCl ₂ ·xH ₂ O, Degree of hydration 5-6	99.999% trace metals basis	powder and chunks	203084-10G
Cobalt(II) fluoride	CoF ₂	-	powder	236128-25G
Cobalt(II) fluoride tetrahydrate	CoF ₂ ·4H ₂ O	99.99% trace metals basis	powder	399876-5G
Cobalt(II) hydroxide, technical grade	Co(OH) ₂	95%	powder	342440-250G
Cobalt(II) iodide, anhydrous	CoI ₂	99.999%	powder	499129-1G
Cobalt(II) nitrate hexahydrate	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	203106-10G 203106-50G
Cobalt(II) oxalate dihydrate	CoC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	-	powder	401285-10G 401285-50G
Cobalt(II) perchlorate hexahydrate	Co(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	-	crystals and lumps	401404-25G
Cobalt(II) sulfate hydrate	CoSO ₄ ·xH ₂ O	99.998% trace metals basis	crystals and lumps	229598-10G

Iron

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Iron(II) bromide, anhydrous	FeBr ₂	99.999% trace metals basis	beads, -10 mesh	434000-1G
Iron(III) bromide	FeBr ₃	98%	powder	217883-10G 217883-50G
Iron(II) chloride, anhydrous	FeCl ₂	99.998% trace metals basis	beads, -10 mesh	429368-1G 429368-10G
	FeCl ₂	99.9% trace metals basis	beads, -10 mesh	450944-10G 450944-50G
Iron(II) chloride tetrahydrate	FeCl ₂ · 4H ₂ O	99.99% trace metals basis	crystals and lumps	380024-5G 380024-25G
Iron(III) chloride, anhydrous	FeCl ₃	≥99.99% trace metals basis	powder	451649-1G 451649-5G
Iron(III) chloride, sublimed grade	FeCl ₃	≥99.9% trace metals basis	powder or crystals	701122-1G 701122-5G 701122-25G
Iron(II) fluoride	FeF ₂	98%	powder	399841-10G
Iron(III) fluoride	FeF ₃	98%	powder	288659-10G
Iron(III) fluoride trihydrate	FeF ₃ · 3H ₂ O	-	powder	334499-25G
Iron(II) iodide, anhydrous	FeI ₂	≥99.99% trace metals basis	beads, -10 mesh	400858-1G 400858-10G
Iron(III) nitrate nonahydrate	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	≥99.999% trace metals basis	solid	529303-25G
Iron(II) oxalate dihydrate	FeC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	99%	powder	307726-25G 307726-500G
Iron(III) oxalate hexahydrate	Fe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 6H ₂ O	-	powder and chunks	381446-5G 381446-25G
Iron(III) phosphate tetrahydrate	FePO ₄ · 4H ₂ O, Fe 24%	-	powder	436038-100G

Lithium

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Lithium bromide	LiBr	≥99.995% trace metals basis	powder and chunks	229733-25G 229733-125G
Lithium carbonate	Li ₂ CO ₃	99.997% trace metals basis	powder	203629-10G 203629-50G
Lithium chloride	LiCl	≥99.99% trace metals basis	powder	203637-10G 203637-50G 203637-100G
Lithium fluoride	LiF	-	powder, -300 mesh	237965-100G 237965-1KG
Lithium hydroxide monohydrate	LiOH · H ₂ O	99.95% trace metals basis	crystalline	254274-10G 254274-50G 254274-250G
Lithium iodide	LiI	99.9% trace metals basis	crystalline powder	518018-10G 518018-50G
Lithium nitrate	LiNO ₃	99.99% trace metals basis	crystalline powder	229741-25G 229741-125G
Lithium phosphate	Li ₃ PO ₄	-	powder	338893-100G
Lithium sulfate	Li ₂ SO ₄	≥99.99% trace metals basis	solid	203653-10G

Manganese

無機材料については aldrich.com/metalceramic-jp をご覧ください。

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Manganese(II) chloride, anhydrous	MnCl ₂	99.99% trace metals basis	beads, -10 mesh	429449-5G 429449-25G
Manganese(II) chloride	MnCl ₂	≥99% trace metals basis	powder and chunks	244589-10G 244589-50G 244589-250G
Manganese(II) fluoride, anhydrous	MnF ₂	99.99% trace metals basis	powder	771619-5G
Manganese(III) fluoride	MnF ₃	99.9% trace metals basis	powder	339296-10G
Manganese(II) iodide, anhydrous	MnI ₂	99.9%	powder	551619-1G
Manganese(II) nitrate hydrate	Mn(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O, Degree of hydration 4-6	99.99% trace metals basis	crystals and lumps	203742-25G 203742-100G
Manganese(II) perchlorate hydrate	Mn(ClO ₄) ₂ ·xH ₂ O	99%	crystalline	359386-100G
Manganese(II) sulfate hydrate	MnSO ₄ ·xH ₂ O	≥99.99% trace metals basis	solid	229784-25G 229784-100G

Nickel

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Nickel(II) acetate tetrahydrate	Ni(OCOCH ₃) ₂ · 4H ₂ O	≥99.0%, KT	powder or crystals	72225-250G 72225-1KG
Nickel carbonate, basic hydrate	NiCO ₃ · 2Ni(OH) ₂ · xH ₂ O	99.9% trace metals basis	powder	544183-250G-A 544183-1KG-A
Nickel(II) chloride, anhydrous	NiCl ₂	99.99% trace metals basis	powder	451193-5G 451193-25G
Nickel(II) chloride	NiCl ₂	98%	powder	339350-50G 339350-250G
Nickel(II) chloride hexahydrate	NiCl ₂ · 6H ₂ O	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	203866-5G 203866-25G
Nickel(II) hydroxide	Ni(OH) ₂	-	powder	283622-250G 283622-1KG
Nickel(II) nitrate hexahydrate	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	99.999% trace metals basis	solid	203874-20G 203874-100G 203874-500G
Nickel(II) sulfamate tetrahydrate	Ni(SO ₃ NH ₂) ₂ · 4H ₂ O	98%	solid	262277-500G
Nickel(II) sulfate, anhydrous	NiSO ₄	99.99% trace metals basis	solid	656895-10G 656895-50G
Nickel(II) sulfate heptahydrate	NiSO ₄ · 7H ₂ O	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	203890-10G 203890-50G

「Redi-Dri™」新登場！ 新開発のボトルで試薬の 「さらさら」をキープします。



—— 現在 42 種類のラインナップ 価格もお手頃です！ ——



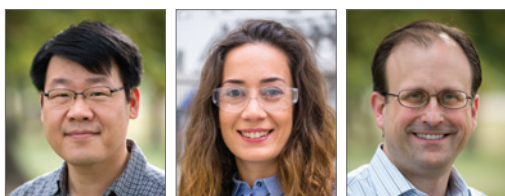
Redi-Dri の特長

- **Reduced costs** : 固化した粉末を粉砕する労力および時間を削減
- **Safer to use** : 粉砕作業の際の怪我および不純物混入のリスクを軽減
- **Longer shelf life** : 空気中での作業を繰り返しても、粉末状態を維持
- **Less waste** : 固化して使用できない試薬の廃棄を低減

Aldrich.com/rdri-jp

製品番号	製品名	化学式
795445-500G	Calcium carbonate, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri, ACS reagent, ≥99% NEW!	CaCO ₃
746495-500G	Calcium chloride, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri, ≥97%	CaCl ₂
746487-500G	Cesium chloride, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri, ReagentPlus, 99.9%	CsCl
746479-500G	Lithium bromide, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri, ACS reagent, ≥99%	LiBr
746460-500G	Lithium chloride, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri, ACS reagent, ≥99%	LiCl
746452-500G	Magnesium sulfate, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri, ReagentPlus, ≥99.5%	MgSO ₄
791733-500G	Potassium acetate, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri, ACS reagent, ≥99.0%	CH ₃ COOK
746444-500G	Potassium bromide, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri, ACS reagent, ≥99%	KBr
791776-500G	Potassium carbonate, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri, ACS reagent, ≥99%	K ₂ CO ₃
746436-500G	Potassium chloride, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri, ACS reagent, ≥99%	KCl
746428-500G	Potassium iodide, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri, ACS reagent, ≥99%	KI
791741-500G	Sodium acetate, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri, ACS reagent, ≥99.0%	CH ₃ COONa
792519-500G	Sodium bicarbonate, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri, ACS reagent, ≥99.7% NEW!	NaHCO ₃
793574-500G	Sodium bromide, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri, ACS reagent, ≥99%	NaBr
791768-500G	Sodium carbonate, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri, ACS reagent, ≥99.5%	Na ₂ CO ₃
746398-500G	Sodium chloride, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri, ACS reagent, ≥99%	NaCl
795429-500G	Sodium hydroxide, anhydrous, free-flowing, pellets, Redi-Dri, ACS reagent, ≥97% NEW!	NaOH
746371-500G	Sodium iodide, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri, ACS reagent, ≥99.5%	NaI
746363-500G	Sodium sulfate, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri, ACS reagent, ≥99%	Na ₂ SO ₄
746355-500G	Zinc chloride, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri, ACS reagent, ≥97%	ZnCl ₂

電気自動車用 高性能正極材料のスケールアップ



Young Ho Shin, Ozgenur Kahvecioglu Feridun, Gregory Krumdick
Materials Engineering Research Facility, Energy Systems Division, Argonne National Laboratory
9700 S. Cass Avenue, Argonne, IL, 60439
Email: gkrumdick@anl.gov

はじめに

電気自動車用電池の商用化に付随する重要な技術的課題には、コスト、性能、誤用に対する安全性、寿命などがあります。最適な正極活性材料の選択は、電気自動車用電池の性能と材料コストを決める重要な要因です。そのため、多くの研究グループが、各電池の正極材料のコスト、体積、および重量の低減を目指して高効率正極材料の開発に取り組んでいます¹。最近開発された正極材料であるリチウム及びマンガン過剰金属酸化物（LMR-NMC: lithium and manganese-rich metal oxide）はエネルギー密度が 200 mAh/g を超え、電気自動車用電池のコストを下げる可能性がある有望な材料グループです。

一般に、研究開発段階において新規材料はグラム単位で合成、評価されます。しかし、材料を大きなバッチサイズで製造した際の特性とその一貫性は、合成プロセスの開発が終わるまで不確定なままです。また、未評価材料のスケールアップは、財務上のリスク回避の点から行われることはまずありません。そのため、先端電池材料のプロセス開発及びスケールアップは、材料の探索、市場評価、量産の各段階をつなぐ非常に重要な要素となります²⁻⁴。アルゴンヌ国立研究所の Materials Engineering Research Facility（MERF）では、高エネルギー正極材料の研究と商用化を橋渡すための体系的な工学研究が行われており、高エネルギーボールミリング、炭酸塩と水酸化物の共沈法、その他次世代反応などを用いて、各候補材料に適した合成とスケールアップの開発が進められています。これらの合成法によって、我々は $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{CO}_3$ 、 MnCO_3 、 $\text{Ni}_{0.16}\text{Mn}_{0.67}\text{Co}_{0.16}\text{CO}_3$ 、 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.19}(\text{OH})_2$ 、 Li_2MnO_3 、 $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ など、多くの正極材料と前駆体のスケールアップに成功しています。

本稿では、アルゴンヌ国立研究所が電気自動車用途に研究室レベルで開発したいくつかの有望な正極材料の 1 つである $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ のプロセス開発とスケールアップについて詳しく述べます。開発したプロセスは再現性が高く、生成メカニズムの検討や表面コーティング、パウチセル試験などの評価をさらに進めるための高品質材料を製造することができます。このリチウム及びマンガン過剰金属酸化物の前駆体化合物は炭酸塩共沈法によって製造され、球状粒子の作製、 Mn^{2+} から Mn^{3+} への酸化防止、すべての遷移金属の酸化状態を 2 価に維持することが可能です⁵⁻⁶。また、スケールアップした材料の電気化学特性についても述べます。

合成法

キログラム量のリチウム及びマンガン過剰高エネルギー正極材料（具体的には、 $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ ）を製造するために、我々はまず共沈法を用いて最初の炭酸塩前駆体（ $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{CO}_3$ ）を合成しました。硫酸ニッケル六水和物（ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、Sigma-Aldrich 製品番号 [227676](#)）と硫酸マンガン一水和物（ $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、Sigma-Aldrich 製品番号 [M7634](#)）を出発材料として、濃度 1 M の遷移金属水溶液を調製しました。この溶液と炭酸ナトリウム（Sigma-Aldrich 製品番号 [S7795](#)）溶液、および水酸化アンモニウム（Sigma-Aldrich 製品番号 [320145](#)）溶液の各供給流量を調整し、共沈液の pH を 8.0 ± 0.1 に維持しながら反応を行いました。共沈反応中、前駆体材料を 30 分ごとに回収し、粒子の成長、形態および粒度分布を測定しました。得られた前駆体生成物をろ過洗浄し、真空炉にて 24 時間、40℃ で乾燥させました。最後に、乾燥させた前駆体粉末を Li_2CO_3 （Sigma-Aldrich 製品番号 [255823](#)）とよく混合し、900℃ で焼成しました。

合成した材料の電気化学特性はコイン型半セル（CR2032）で評価しました。正極は 84 wt.% の活物質、8 wt.% のスーパー C65 カーボンブラック、および NMP に溶解した 8 wt.% の PVDF を混合し、アルミ箔に塗布して作製しました。正極膜の厚さは約 40 μm でした。セパレーターには Celgard 2325 膜、電解液にはエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの 3:7（wt.%）混合溶媒に溶解した 1.2 M の LiPF_6 を用いました。

連続共沈プロセスの開発

正極材料の製造において商用化および最適な品質管理を行うには、高い拡張性と経済的に実現可能な連続合成プロセスが不可欠です。連続共沈による定常状態での生産は、前駆体のサイズ、形態、サイズ分布、粒子密度といった生成物の特性が製造中に変化しないことを意味します。したがって、連続共沈法によって低い製造コストで極めて安定した品質の生成物が得られ、この品質が電池パックの性能とコストを決める重要なキーとなります。

従来の連続攪拌タンク反応器（CSTR: continuous stirred-tank reactor）を用いた場合、粒子成長を制御できないために $30\text{ }\mu\text{m}$ を超える比較的大きな粒子になり、電池の安全性と性能に悪影響を及ぼします⁶。これは、反応器の形状、反応温度、反応媒体の pH、滞留時間、供給物の濃度、供給流量、攪拌速度、攪拌羽根のタイプなど、極めて多くの複合的要素が寄与しているためで、核生成、粒子成長、形態、密度などに大きく影響します。CSTR システムは品質の一貫性と経済的実現性には優れているものの、生成物の特性制御の点ではバッチプロセスと比較してかなり困難を伴い、規格範囲内の前駆体を連続稼働で生産するには課題が残っています。Argonne MERF での体系的なプロセス工学研究により、サイズを制御した球形炭酸塩前駆体を共沈法で生産する先進的な 20L CSTR システムが開発されました。

図 1A および 1B に、Argonne MERF で開発された 20L CSTR システムを用いて炭酸塩前駆体を製造した際の、30 時間にわたる共沈反応中の前駆体の典型的な成長傾向を示します。非定常状態である共沈初期は前駆体粒子はゆっくり成長し、25 時間後の定常状態では、前駆体の粒径、形態、粒径分布、および密度が長時間にわたって一定になります。図 1A に示すように、スラリー生成物の平均粒径（D50）は安定し、定常状態で前駆体粒子がそれ以上成長することはありません。

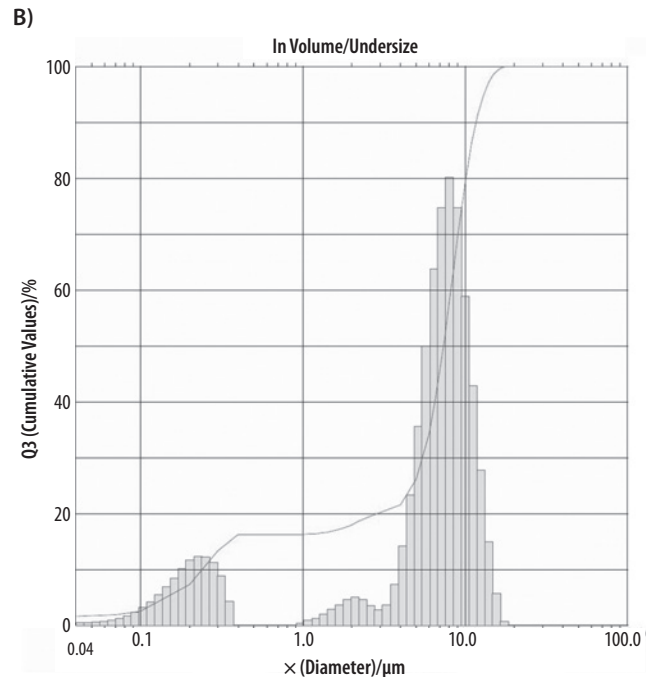
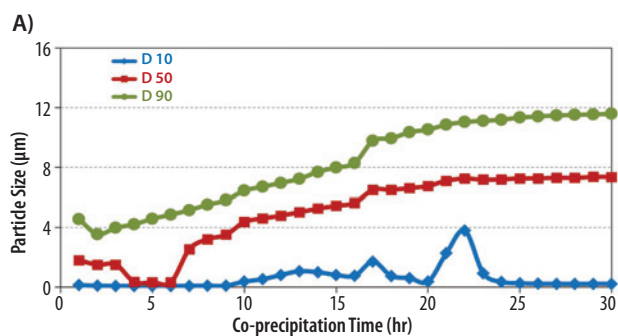


図 1 A) 非定常状態での前駆体の成長（0 ～ 25 時間）および定常状態での前駆体の生成（25 ～ 30 時間）。B) 30 時間の共沈反応で得られた前駆体スラリーの粒度分析

図 2 に、定常状態で得られた $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{CO}_3$ 炭酸塩前駆体の代表的な走査電子顕微鏡（SEM）画像を示します。平均粒径は $7\text{ }\mu\text{m}$ で、これは図 1 の粒度分析の結果と一致します。画像からは、前駆体粒子が滑らかな表面とわずかに歪んだ球状の形態であることもわかります。

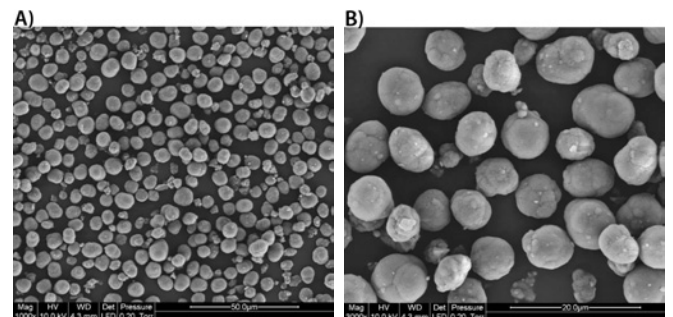


図 2 定常状態での共沈反応中（25 ～ 30 時間）に採取した、 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{CO}_3$ 前駆体の SEM 写真

高エネルギー密度正極材料 ($\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$) のスケールアップ

コバルトフリーのリチウム及びマンガン過剰金属酸化物はエネルギー密度が高いため、魅力的な正極材料です。我々は、電気自動車用途に $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ をスケールアップ用材料として選択し、カスタマイズした 20L CSTR 共沈システムを用いてその前駆体化合物 ($\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{CO}_3$) を製造しました。前駆体の物理特性 (粒径、形態、粒径分布、粒子密度など) は正極材料の電気化学性能に大きく影響することから⁷⁻⁹、電池性能を最大化するために、この前駆体化合物の合成条件の最適化を試みました。

図 3 に、表面積が $3.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の多孔質構造を持つ球形の $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ 正極材料の SEM 画像を示しました。前駆体表面は図 2 に示したように滑らかであるものの、 $176.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の表面積を有しています。これは、前駆体がナノサイズの一次粒子から構成されていることを示しています。このナノサイズ一次粒子とリチウム塩を混合し 900°C で焼成することで、大きな一次粒子に成長したと考えられます。

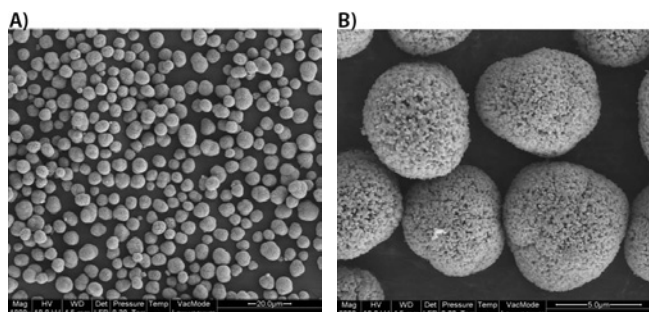


図 3 スケールアップした $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ の SEM 画像

合成した正極材料の結晶相を XRD で確認したところ、 $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ 構造中に第 2 成分 (Li_2MnO_3 類似相、回折角: $20^\circ \sim 25^\circ$) が含まれていることがわかりました (図 4)。これは代表的な六方晶系の m 空間群に主に帰属され、同様の化合物に見られるような層状化合物です¹⁰⁻¹¹。XRD パターンには選択配向による明確なピーク分裂も見られますが、これは材料の結晶化が十分進んでいることを示しています。

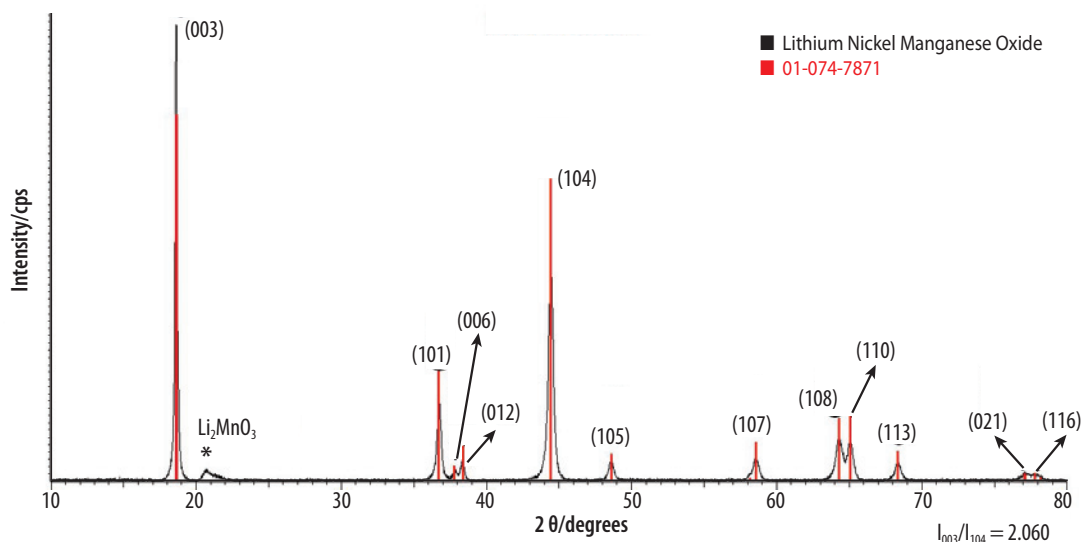


図 4 $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ の X 線回折パターン

図 5 に、 $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ の 1 回目および 2 回目の充放電プロファイルを示します。1 C レートで 250 mAh g^{-1} の容量が得られ、セルを 2.0 V と 4.75 V の間でサイクルさせると仮定した場合に、電流密度は C/10 に相当しました。スケールアップした材料の最初の放電容量は 250 mAh g^{-1} で、クーロン効率は 83.9% です。この容量は、研究段階の材料 (229 mAh g^{-1}) より大きな値です。スケールアップ材料の 2 回目の放電容量は 248 mAh g^{-1} でした。

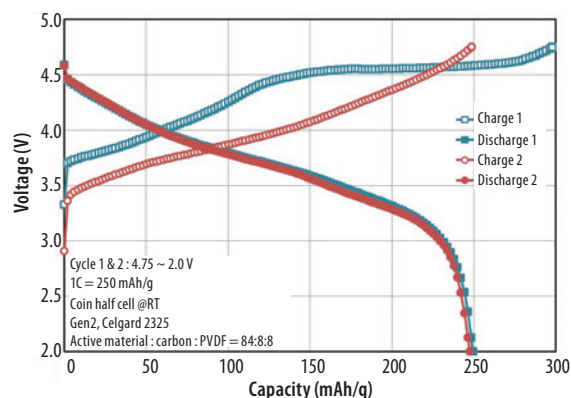


図 5 $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ の 1 回目と 2 回目の充放電プロファイル

図 6A に、 $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ について研究段階とスケールアップの材料のサイクル特性を比較しました。最初の 2 回の充放電サイクルは C/10 レートで 2.4 V と 4.75 V の電圧範囲で得ました。それ以後のサイクルは、2.4 V と 4.5 V の間で C/3 の放電レートで測定しました。スケールアップした材料は高い放電容量と優れたサイクル特性を示し、140 サイクル後に C/3 レートで 180 mAh g^{-1} の容量を維持しています。図 6B に示すように、スケールアップした材料の C/10、C/5、C/3、C/2、1 C、2 C、3 C、4 C および 5 C でのレート特性は、研究段階の材料よりはるかに優れています。この比較から、スケールアップした材料の粒径の方が研究段階の材料の粒径より小さく、粒度分布が狭いために $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ のレート特性が向上していることが示唆されます。スケールアップした $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ は高い放電容量を持ち、優れたサイクル安定性とレート特性を示します。

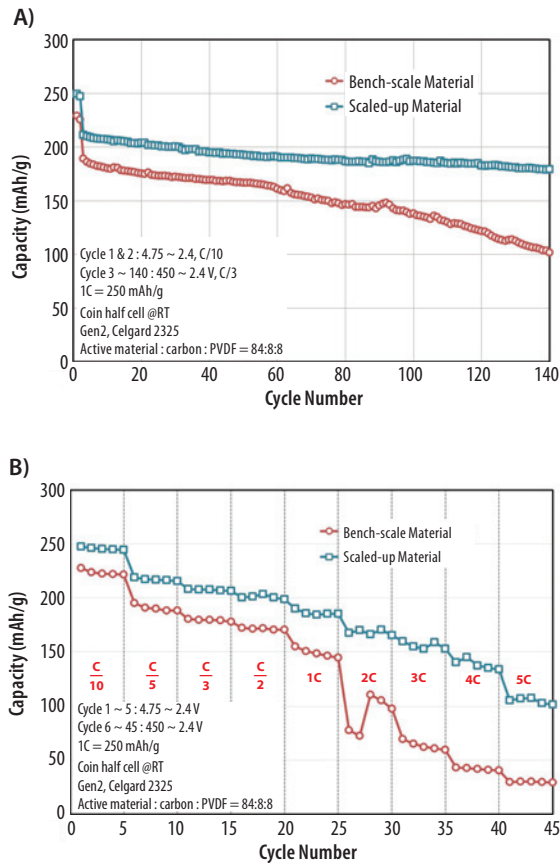


図6 $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ の研究段階の材料とスケールアップした材料の A) サイクル特性と B) レート特性の比較

まとめ

30 時間の共沈反応の結果は、我々の開発した 20L CSTR システムを用いることで $7\ \mu\text{m}$ の球状前駆体化合物の連続的な製造が可能であることを示しており、高エネルギー正極材料のキログラム量での量産に成功しました。正極材料の電気化学性能（容量、エネルギー密度、サイクル寿命など）は合成およびスケールアップ法に大きな影響を受けるため、経済的な実現可能性を維持しながら、ターゲットとする正極材料に特化した合成プロセスを開発することが量産化に不可欠です。このプロセス開発とスケールアップ研究が、電気自動車に用いられる高エネルギー材料の研究開発と商用化をつなぐ重要な足がかりになります。

謝辞

米国エネルギー省の Vehicle Technologies Program、特に David Howell 氏と Peter Faguy 氏の支援に感謝します。

電子顕微鏡撮影は、(Contract No. DE-AC02-06CH11357 の下で UChicago Argonne, LLC が運営する、米国エネルギー省科学局傘下の) Argonne National Laboratory の Electron Microscopy Center にて行われました。また、材料の特性評価について、Gerald Jeka 氏と Mike Kras 氏に感謝します。

The submitted manuscript has been created by UChicago Argonne, LLC, Operator of Argonne National Laboratory ("Argonne"). Argonne, a U.S. Department of Energy Office of Science laboratory, is operated under Contract No. DE-AC02-06CH11357.

References

- (1) Xu, B.; Qian, D.; Wang, Z.; Meng, Y.S. *Mater. Sci. Eng., R* **2012**, *73*, 51.
- (2) Cheng, F.; Xin, Y.; Chen, J.; Lu, L.; Zhang, X.; Zhou, H. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5301.
- (3) Scrosati, B.; Garche, J. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2419.
- (4) Brodd, R.J.; Helou, C. *J. Power Sources* **2013**, *231*, 293.
- (5) Lee, D.K.; Park, S.H.; Amine, K.; Bang, H.J.; Parakash, J.; Sun, Y.K. *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1346.
- (6) Wang, D.; Belhaourak, I.; Koenig, G.M.; Zhou, G.; Amine, K. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9290.
- (7) Lee, K.S.; Myung, S.T.; Moon, J.S.; Sun, Y.K. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6033.
- (8) Lee, M.H.; Kang, Y.J.; Myung, S.T.; Sun, Y.K. *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 939.
- (9) Noh, M.; Cho, J. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (1), A105.
- (10) He, P.; Yu, H.; Li, D.; Zhou, H. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3680.
- (11) Thackeray, M.M.; Kang, S.H.; Johnson, C.S.; Vaughey, J.T.; Benedek, R.; Hackney, S.A. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3112.

電極材料

電池材料の最新情報は、aldrich.com/alternative-jp をご覧ください。

Electrode Sheets

Name	Composition	Purity	Nominal Voltage (V)	Capacity (minimum)	Capacity (nominal)	Prod. No.
Lithium manganese nickel oxide, LMNO	$\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{NiO}_8$	≥98%	4.7 (Li/Li ⁺)	125 mAh/g	115 mAh/g	765198-1EA
Lithium manganese oxide, LMO	LiMn_2O_4	≥98%	4.7 (Li/Li ⁺)	120 mAh/g	110 mAh/g	765201-1EA
Lithium nickel cobalt aluminium oxide, NCA	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	≥98%	3.7 (Li/Li ⁺)	150 mAh/g	180 mAh/g	765171-1EA
Lithium nickel manganese cobalt oxide, NMC	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	-	3.5 (Li/Li ⁺)	210 mAh/g	-	765163-1EA
Lithium titanate, LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	≥98%	1.5 (Li/Li ⁺)	150 mAh/g	160 mAh/g	765155-1EA

Cathode Materials

Name	Composition	Particle Size	Description	Prod. No.
Cobalt monoantimonide	CoSb	-80 mesh	99.9% trace metals basis	746320-5G
Lithium cobalt(III) oxide	LiCoO_2	-	powder, 99.8% trace metals basis	442704-100G-A
Lithium cobalt phosphate, LCP	LiCoPO_4	-	powder, 99%	725145-25G
Lithium iron(III) oxide	LiFeO_2	particle size <1 μm	powder, 95%	442712-100G-A
Lithium iron(II) phosphate, LFP	LiFePO_4	particle size <5 μm (BET)	powder, >97% (XRF)	759546-5G
Lithium manganese dioxide	LiMnO_2	particle size <1 μm	powder, >99% trace metals basis	725137-25G
Lithium manganese nickel oxide, LMNO	$\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{NiO}_8$	particle size <0.5 μm (BET)	powder, >99%	725110-25G
Lithium manganese oxide, LMO	LiMn_2O_4	particle size <0.5 μm (BET)	powder, >99%	725129-25G
Lithium manganese(III,IV) oxide, LMO	LiMn_2O_4	particle size <5 μm	-	482277-25G
Lithium molybdate	Li_2MoO_4	-	powder or crystals, 99.9% trace metals basis	400904-250G
Lithium nickel cobalt aluminium oxide, NCA	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	particle size <0.5 μm	powder, >98%	760994-10G
Lithium nickel cobalt oxide, LNCO	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	particle size <0.5 μm	powder, >98%	760986-10G
Lithium nickel dioxide, LNO	LiNiO_2	particle size <3 μm (BET)	powder, ≥98% trace metals basis	757365-10G
Lithium nickel manganese cobalt oxide, NMC	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	particle size <0.5 μm	powder, >98%	761001-10G
Manganese nickel carbonate	$\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{CO}_3$	-	powder, 99.99% trace metals basis (excluding Mg)	763608-25G

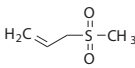
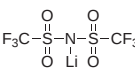
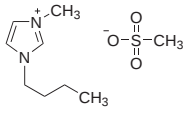
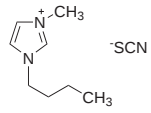
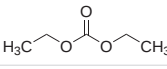
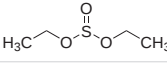
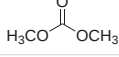
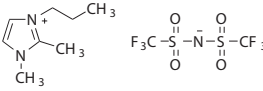
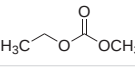
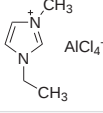
Anode Materials

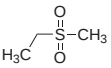
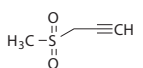
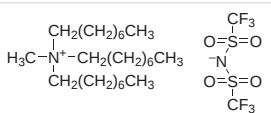
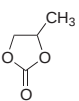
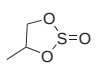
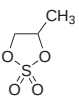
Name	Purity	Description	Form	Prod. No.
Lithium	99%, metals basis	particle size 4-10 mesh	granular	444456-10G 444456-50G
	99.9% trace metals basis	thickness × W 1.5 × 100 mm	ribbon	266000-25G 266000-100G
	99.9% trace metals basis	thickness × W 0.75 × 45 mm	ribbon	265993-25G 265993-100G
	99.9% trace metals basis	thickness × W 0.75 × 19 mm	ribbon	320080-25G 320080-100G
	99.9% trace metals basis	thickness × W 0.38 × 23 mm	ribbon	265985-25G 265985-100G
	≥98%	diam. 3.2 mm	wire	278327-25G 278327-100G
Lithium titanate, LTO	-	–325 mesh	powder	400939-100G
Lithium titanate, spinel, LTO nanopowder	>99%	particle size <200 nm (BET)	nanopowder	702277-25G
Tin(IV) oxide	-	particle size <100 nm (BET)	nanopowder	549657-5G 549657-25G

電解液

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

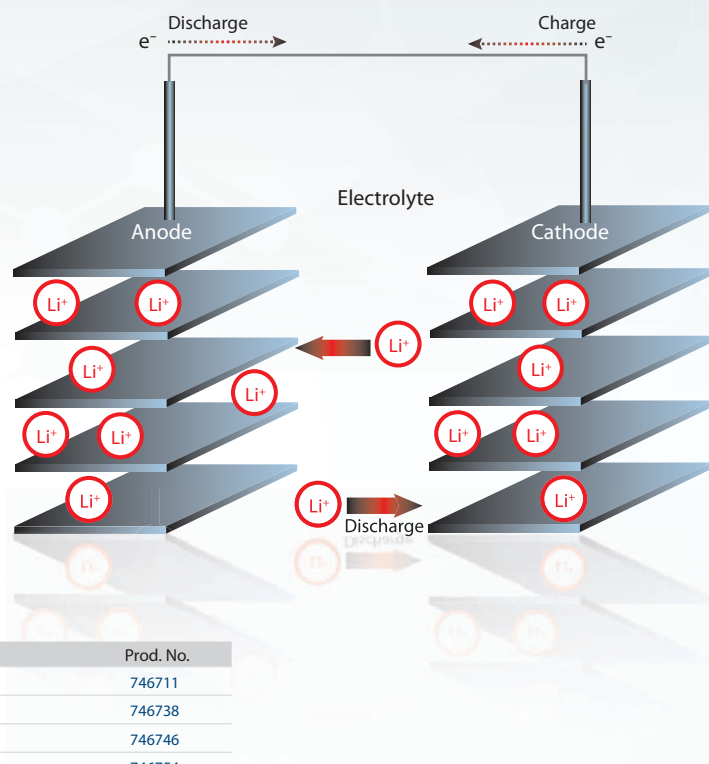
溶媒および添加剤

Name	Structure	Purity	Prod. No.
Acetonitrile, ACN	CH ₃ CN	99.999% trace metals basis	733466-1L 733466-4L
Allyl methyl sulfone, MAS		96%	718203-5G
Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt		-	449504-10G 449504-50G
1-Butyl-3-methylimidazolium methanesulfonate		99.9% trace metals basis	724394-5G
1-Butyl-3-methylimidazolium thiocyanate		≥95%	724408-5G
Diethyl carbonate		≥99%	517135-100ML 517135-1L
Diethyl sulfite, DES		98%	774278-25G
Dimethyl carbonate, DMC		≥99%	517127-100ML 517127-1L 517127-2L
1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, DMPilm		99.9% trace metals basis	724416-1G
Ethylene sulfite, ES		≥99.0%	774251-25G
Ethyl methyl carbonate, EMC		99%	754935-50ML
1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate		99.9% trace metals basis	724424-5G

Name	Structure	Purity	Prod. No.
Ethyl methyl sulfone		97%	709980-5G
Fluoroethylene carbonate, FEC		99%	757349-25G
Lithium bis(oxalato)borate, LiBOB	$\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	-	757136-25G
Lithium difluoro(oxalato)borate, LiODFB; LiF2OB; LiFOB	$\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$	99%	774138-25G
Lithium perchlorate	LiClO_4	99.99% trace metals basis	634565-10G 634565-100G
3-(Methylsulfonyl)-1-propyne		95%	718319-5G
Methyl-trioctylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		99.9% trace metals basis	724432-1G
Phosphoric acid	H_3PO_4	≥99.999% trace metals basis	452289-50ML 452289-250ML
Propylene carbonate		99.7%	310328-100ML 310328-500ML 310328-1L 310328-2L
1,2-Propyleneglycol sulfite, PS		≥98%	774456-10G
Propylene sulfate		≥99%	774294-10G
1,3-Propylene sulfite, TMS; PS		99.5%	774243-25G
Vinylene carbonate, VC		99%	757144-25G

MAKE YOUR OWN LITHIUM-ION BATTERIES

リチウムイオン電池は、携帯端末から自動車まで、幅広い用途で利用されています。アルドリッチで販売している、溶媒組成を自由に調整可能なready to use電解液や電極シートを使えば、お好みのリチウムイオン電池を作製することができます。



Electrolyte Solutions

Name	Specifications	Prod. No.
1.0 M LiPF ₆ in EC/DMC=50/50 (v/v)	in ethylene carbonate and dimethyl carbonate, battery grade	746711
1.0 M LiPF ₆ in EC/EMC=50/50 (v/v)	in ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate, battery grade	746738
1.0 M LiPF ₆ in EC/DEC=50/50 (v/v)	in ethylene carbonate and diethyl carbonate, battery grade	746746
1.0 M LiPF ₆ in DMC	in dimethyl carbonate, battery grade	746754
1.0 M LiPF ₆ in EMC	in ethyl methyl carbonate, battery grade	746762
1.0 M LiPF ₆ in DEC	in diethyl carbonate, battery grade	746770
1.0 M LiPF ₆ in PC	in propylene carbonate, battery grade	746789

Electrode Sheets

Name	Specifications	Composition	Prod. No.
Lithium nickel manganese cobalt oxide	aluminum substrate, size 5 in. × 10 in, loading >80%, thickness 25-50 μm	LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂	765163
Lithium nickel cobalt aluminum oxide	aluminum substrate, size 5 in. × 10 in, loading >80%, thickness 12-25 μm	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	765171
Lithium manganese nickel oxide	aluminum substrate, size 5 in. × 10 in, loading >80%, thickness 25-50 μm	Li ₂ Mn ₃ NiO ₈	765198
Lithium manganese oxide	aluminum substrate, size 5 in. × 10 in, loading >80%, thickness 25-40 μm	LiMn ₂ O ₄	765201
Lithium titanate spinel	aluminum substrate, size 5 in. × 10 in, loading >80%, thickness 25-50 μm	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	765155

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

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

©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

本記載の製品および情報は2015年6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。／最新の情報は、弊社Webサイト (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) 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

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

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

お問い合わせは下記代理店へ

SAJ1895 2015.6