

省エネルギー向上のためのナノマテリアルに関する調査研究

静岡大学工学部 脇谷 尚樹

共同研究者:

氏名	所属組織名	職名
篠崎和夫	東京工業大学大学院理工学研究科	教授
増田 淳	産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター 産業化戦略チーム	研究グループ長
坂元尚紀	静岡大学工学部	助教

現在二酸化炭素の排出量の低減化や地球環境に優しい材料の開発が急務となっている。本研究課題では、材料（ナノマテリアル）の観点から特に①非鉛圧電体、②固体電解質型燃料電池、③太陽電池の3つの項目について調査を行った。

【① 非鉛圧電体について】

機械的なエネルギーを電気エネルギーに変換可能な圧電体は通常は利用することの難しい機械的な振動から発電する夢の材料である。現在使われている圧電体はそのほとんどがチタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)) であるが、これは PZT が約 200~570 pC/N という高い圧電 d_{33} 定数を有しているためである。しかしながら、PZT は毒性の高い鉛を含んでおり、PZT に代わる高い圧電定数を有する非鉛圧電体の開発が急務となっている。実際、RoHS 指令では電子機器における鉛の使用は厳しく制限されることとなったが、圧電体については PZT をしのぐ非鉛圧電体の探索が遅れているために、これが見つかるまでの期間に限り PZT の継続使用が認められている。

非鉛圧電体は概ね次の3種類に分類することができる。第1は新材料の探索、第2は第1で見つかった材料または既存の圧電体材料を種々の割合で固溶させてモルフォトピック相境界 (Morphotropic phase boundary (MPB)) の探索、第3は MPB に頼らない探索の手法の展開 (例えば応力誘起圧電性、人工超格子系など) である。MPB に注目する考え方は PZT において高い圧電特性が発現する組成がチタン酸鉛 (PbTiO_3) とジルコン酸鉛 (PbZrO_3) がそれぞれ 48mol% と 52mol% の固溶体であり、この組成が立方晶と正方晶と菱面体晶の3相の境界線 (MPB 組成) に相当するためである。第1と第2は厳密に分類することは難しい。これは新材料またはこれまであまり注目されてこなかった材料が見つかったとしてもこれらを単体として用いることは少なく、実際には固溶体を作製し、MPB 組成の検討が同時に行われてきたからである。特に2004年に豊田中研の斉藤らが $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN)系で極めて高い圧電定数を報告して以来、A サイトがアルカリ金属、B サイトがニオブまたはタンタル系のペロブスカイト型複酸化物の研究が精力的に行われてきた。最近、物質材料研究機構 (NIMS) より PZT を凌ぐ約 620pC/N という極めて高い d_{33} 圧電定数を有する新規圧電体 ($0.5\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3\cdot 0.5(\text{Ba},\text{Ca})\text{TiO}_3$) が報告され非常に注目を集めている。現時点までで報告されている非鉛圧電体を d_{33} の圧電定数の大きさという観点から検討するとこれ以外にも PZT に匹敵するものも見つかりつつあることがわか。しかしながら、PZT に匹敵する圧電定数を有する材料は概ね組成が複雑であったり、Li, Na, K 等の蒸気圧の極めて高いアルカリ金属を含むために合成時の熱処理で組成のずれが生じやすく、従って組成や特性の再現性を得ることが難しいという問題点を有している。また、現時点では非鉛圧電体を用いた圧電デバイスの試作品はいくつか報告例があるが、市販品はない。

非鉛圧電体を探索する第3の方法は既存の誘電体（圧電体）薄膜に基板から応力を印加することによって圧電性の向上を目指した研究で、例えば DyScO_3 単結晶上に作製したエピタキシャル成長 BaTiO_3 や SrTiO_3 では強誘電特性の増加（または発現）が報告されている（Haeni et al., Nature 430 (2004) 758）。また、 BaTiO_3 や SrTiO_3 および CaTiO_3 薄膜を交互に積層させた人工超格子では強誘電性が約 1.5 倍に増加することが報告されている（Lee et al., Nature 433(2005) 395, Li et al, Appl. Phys. Lett., 91 (2007) 252904）。さらに、私どもの研究グループでも磁場中で成膜するレーザーアブレーション法（ダイナミックオーロラ PLD 法）を用いることにより強誘電性を有さない SrTiO_3 に強誘電性を付与することが可能であることを見いだしている。強誘電体は同時に圧電性も示すことから、これらの薄膜プロセスを用いた新しい強誘電体合成方法や探索方法は新規の非鉛圧電体の探索に道を拓くものであると期待される。

【② 固体電解質型燃料電池について】

現在検討されている各種燃料電池は DM(Direct Methanol): ダイレクト・メタノール型, SO(Solid Oxide): 固体酸化物型、MC(Molten Carbonate): 熔融炭酸塩型、PA(Phosphoric Acid): リン酸電解質型、PE(Polymer Electrolyte): 固体高分子型に分類できる。

これまでの燃料電池の主役は低温動作可能な PTFC であった。一方、SOFC には高い耐久性や高い発電効率（45%以上）があるが、高い動作温度（800℃以上）が必要であり、急速な起動や停止が困難である。このため、SOFC は自動車や携帯用機器用ではなく、大規模な発電所向けの開発が中心に行われている。しかし、近年 Gd-添加 CeO_2 のような低温（約 500℃）で動作可能な固体電解質も開発されてきたことからシステムの小型化や急速な起動および停止も可能になりつつある。このため、数 kW 級の家庭用燃料電池や持ち運び可能な SOFC の開発にも期待が高まっている。

SOFC の開発動向としては下記の2点が現在もっとも注目を集めている。第1は高効率化である。例えば三菱マテリアルと関西電力は電解質としてランタンがレート系酸化物 $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg},\text{Co})\text{O}_3$ を採用することにより 56%の発電効率を達成している。東京ガス、京セラ、リンナイ、ガスターでは積層セル構造により高い起電力を発生させることに成功している。このため、セルの電解質を薄くすることにより電気抵抗の低下に成功している。この方式により 56.1%の発電効率を実現している。また、NTT では固体電解質として用いているスカンジウム安定化ジルコニアの高温相を安定化させるために少量のアルミナをドーピングした固体電解質を開発するとともに、燃料極（ニッケルサーメット）と空気極（ランタンみつける鉄酸化物）との熱膨張係数を近づけることにより焼成時の歪みを回避することにより発電効率 55%を達成している。第2は低温動作化である。例えば、三井金属は低温でイオン伝導性に優れる CeO_2 にサマリウムを 20%ドーピングした固体電解質を開発している。この固体電解質はジルコニアよりも耐久性が低いものの燃料極と電解質の同時焼成により変形による割れを回避することができる。この方式で 600℃での動作を可能としている。

【③ 太陽電池について】

太陽電池はその材料のシステムからシリコン系、化合物系、有機系の3種類に大別される。また、シリコン系と化合物系は結晶系と薄膜系に、有機系は湿式と固体に分類されている。この中で、結晶シリコン太陽電池が主流であるが、現在結晶シリコン系は原料であるシリコンの不足に直面している。この問題を解決するために現在原料を安価に製造する方法の開発、原料を有効に利用する方法の開発および薄膜太陽電池等の新材料を用いる電池の開発が行われている。原料を安価に製造する方法としては太陽電池用シリコンの開発が、原料を有効に利用する方法としてはウエハの薄化、カーブrossの低減、球状のシリコンやリボンシリコン、SLIVER の利用が行われている。新材料を用いる電池としてはアモルフ

アスシリコンを用いたものに加え、アモルファスシリコンと微結晶シリコンのタンデム型や CIGS (Cu(In,Ga)Se₂) 化合物薄膜を用いた電池が開発されている。

CIGS (Cu(In,Ga)Se₂) 太陽電池はシリコンを使わない、変換効率が 19.5%と極めて高い、吸収係数 α がシリコンの約 100 倍と高いために薄膜化が可能 (吸収層約 2 μ m、全体で約 3 μ m) で省資源が達成できる、経年劣化がない、セルの直列接続工程が不要、組成比に自由度がある、Na や H₂O などの不純物を積極的に利用している、基板を選ばずフレキシブル化が容易かつ低コスト基板が使用可能、種々の方法で作成できるため性能と製造コストのバランスを様々に変えることができる、すなわち低価格品から高性能品まで作り分けることができる、優れた耐放射線性を有するという特徴がある。

最近 CdTe 化合物薄膜太陽電池も注目されている。これは CdTe が太陽光スペクトルに最適な 1.5eV のバンドギャップを有していること、CdTe は近接昇華法、真空蒸着法、電着法、スクリーン印刷法、スプレー法等の比較的簡便な方法で作製が可能であること、作製コストは薄膜シリコン太陽電池のそれよりも安いと考えられていること、近接昇華法や真空蒸着法では 15~16%の変換効率が得られることなど数多くの利点があるためである。しかしながら CdTe は毒性の高い Cd を含むため、これを用いた太陽電池を大面積に敷設した場合、重篤な環境問題を引き起こす可能性も指摘されている。この指摘に対し、この太陽電池は適正に管理、廃棄および回収を行えば安全性に問題がないとの意見もある。この太陽電池はすでに米国の最大の太陽電池メーカーであるファースト・ソーラー社が量産に入っており、今後この太陽電池が普及する可能性もある。

色素増感太陽電池アナターゼ型の二酸化チタン微粒子の表面にルテニウム系の色素を吸着させ、これを透明電極を形成したガラスやプラスチックでサンドイッチするという簡単な構造であるため、簡易な方法で安価に作製できる、シリコン系と比べて広い入射角度で高い光電変換が可能、低光量下においても高い変換効率が期待できるという利点がある。一方、ルテニウムの資源量が限られているために価格が今後さらに高騰する可能性があること、アセトニトリルなどの低沸点有機溶媒を使用しているため耐久性が期待できないという問題点も併せ持っている。色素増感太陽電池では原理的に必ずしもルテニウム系の色素を使用しなくても発電が可能であることから、例えば朝顔のような天然色素を使った電池を作製することも可能である。このため、種々の色の色素増感太陽電池を作製することが可能となる。

色素増感太陽電池と並ぶ有機系の太陽電池に有機薄膜太陽電池がある。この特徴として、低コストプロセスの可能性があると軽量で柔軟性が高いことがあげられ、新しい用途の可能性が広がっている。有機薄膜太陽電池の研究課題としてタンデム構造による高効率化の検討や超格子構造の作製のような新規デバイス構造の導入、高分子系の高効率化、耐久性の評価、サブモジュールの作製ならびに有機材料の基礎的な物性評価等を挙げるができる。すでにトッキ社と三菱商事との共同開発で等でのこの太陽電池はガラス基板上およびフィルム基材上への作製が行われている。有機薄膜太陽電池も色素増感太陽電池と同様種々の色の太陽電池を作製することが可能であるため、『発電するインテリア』としての用途も有しており今後の発展が期待されている。

【まとめ】

本調査研究では振動 (機械的エネルギー) を電気エネルギーに変換する非鉛圧電体、燃料 (化学エネルギー) を電気に変換する燃料電池ならびに太陽光 (光エネルギー) を電気に変換する太陽電池について最近の研究動向を調べた。いずれの電池もその性能を左右するのは『新材料の開発』と『ナノ構造の高次制御』が極めて重要であるという観点で共通項がある。

この調査研究により各分野の今後の発展の方向性が見えて来たと考えられる。今後、これらの分野のさらなる発展を期待したい。