

WO₃ 単結晶薄膜の合成と Li イオン電気化学反応

Growth of WO₃ single-crystalline films and their Li-ion electrochemical reactions

東北大多元研 °徳永 凌祐, 吉松 公平, 組頭 広志

IMRAM, Tohoku Univ. °Ryosuke Tokunaga, Kohei Yoshimatsu, Hiroshi Kumigashira

E-mail: ryosuke.tokunaga.t5@dc.tohoku.ac.jp

【序論】Li イオン電気化学反応は Li イオン二次電池で使われる要素技術である。我々は、この Li イオン電気化学反応を電池ではなく酸化物薄膜の物性を可逆的に変化させるドーピング手法の1つとして検討している。絶縁体酸化物の酸化タングステン (WO₃) は A サイト欠陥ペロブスカイト型の結晶構造をとり、その空隙位置に Li⁺イオンを挿入できることが知られている[1]。また、Li⁺イオンの挿入量により、電気伝導性や結晶構造が系統的に変化するため、電気化学反応に伴う変化を多角的に評価できる最適な材料と考えられる。本研究では高品質な WO₃ 単結晶薄膜を合成し、Li イオン電気化学反応に伴う電気伝導性の変化を評価した。

【実験】WO₃ 薄膜はパルスレーザー堆積法により合成した。WO₃ 粉末焼成体ターゲットを用い、LaAlO₃ (100)基板上に、基板温度 650°C、酸素分圧 1.0×10^{-1} Torr の条件下で成膜を行った。LiClO₄ 粉末をプロピレングリコールに溶かした 0.1 M の電解液を調製し、WO₃ 薄膜、LiCoO₂/Al 箔、Ag 線をそれぞれ作用電極、対極、参照電極として電気化学セルを作製した。大気中で WO₃ 薄膜と LiCoO₂/Al 箔の間に定電圧を印加し、薄膜への Li イオン挿入反応を行なった。

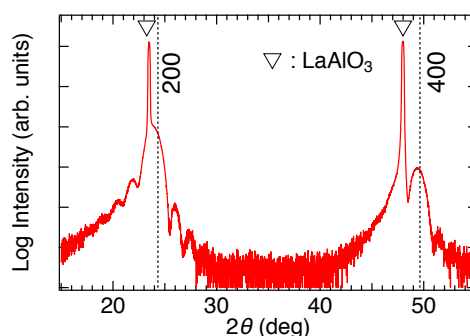


Fig. 1. Out-of-plane XRD pattern of the WO₃ film grown on the LaAlO₃ (100) substrate.

【結果と考察】対称面 X 線回折測定によりラウエフリンジを伴う薄膜回折ピークが観測されたことから、(100)配向した WO₃ 単結晶薄膜が得られたことを確認した (Fig. 1)。電気化学反応では、電圧印加により流れる還元電流が減衰飽和した後に、電圧印加を停止した。この反応により、WO₃ 薄膜の電気抵抗が反応前よりもおよそ 3 桁減少した。同時に WO₃ 薄膜の色が透明から薄青へと変化する様子も観測された。これらは WO₃ へのプロトン挿入に伴う金属絶縁体転移[2]でも同様に観測されており、電気化学による WO₃ 薄膜への Li イオンの挿入反応が進行したことを示している。当日は Li イオン電気化学反応に伴う詳細な電気伝導性変化について報告する。

[1] K. Yoshimatsu *et al.*, Appl. Phys. Express **9**, 075802 (2016).

[2] T. Katase *et al.*, Scientific Reports **6**, 25819 (2016).