

LiTi₂O₄ エピタキシャル薄膜を利用した全固体 Li 電池における Li イオン伝導制御

Control of Li-ion conduction in solid-state Li batteries using LiTi₂O₄ epitaxial thin films

東工大物質理工¹, 東工大理学院², JST さきがけ³,

○西尾 和記¹, 一ノ倉 聖², 小林 安貴¹, 中村 直人¹, 今関 大輔¹, 枝村 紅依¹,

中山 亮¹, 清水 亮太^{1,3}, 平原 徹², 一杉 太郎¹

School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Tech¹,

Department of Physics, Tokyo Tech², JST-PRESTO³,

○Kazunori Nishio¹, Satoru Ichinokura², Yasutaka Kobayashi¹, Naoto Nakamura¹, Daisuke Imazeki¹,

Kurei Edamura¹, Ryo Nakayama¹, Ryota Shimizu^{1,2}, Toru Hirahara¹, and Taro Hitosugi¹

E-mail: nishio.k.ag@m.titech.ac.jp

[序] 次世代型蓄電デバイスとして期待される全固体 Li 電池のさらなる高出力化には、固体電解質/電極の界面における抵抗の起源を明らかにし、それを低抵抗化することが重要である。本研究ではサイクル特性や電子伝導性に優れる LiTi₂O₄ に着目し、固体電解質/電極界面抵抗の定量的な研究に向けて、エピタキシャル薄膜モデル電極を作製した。その際、Nb ドープ SrTiO₃(Nb:STO)上に作製した LiTi₂O₄ 薄膜電池素子は異常動作を示し、その原因として電池素子作製直後に Li₂Ti₂O₄ 相が形成されていることを明らかにした。しかし、LiTi₂O₄ 薄膜と Nb:STO 基板の界面に SrZrO₃ ナノ層絶縁体を導入することで異常動作を抑制することに成功したので報告する。

[実験] LiTi₂O₄ エピタキシャル薄膜はパルスレーザー堆積法により作製した。薄膜電池素子を全真空プロセスにより作製した[1-3]。薄膜電池素子は MgAl₂O₄(100)と Nb:STO(100)単結晶基板上に作製した(図 1a)。Nb:STO(100)上の場合、LiTi₂O₄/Nb:STO(100)界面に SrZrO₃ を 10 ユニットセル挿入した LiTi₂O₄ 薄膜電池素子も作製した(図 1b)。

[結果] 図 1c に作製した電池素子における充放電試験の結果を示す(電流密度 5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)。MgAl₂O₄ 上の電池素子は初期反応が放電から始まる(黒線)。すなわち、電気化学反応は LiTi₂O₄ + Li⁺ + e⁻ $\rightarrow$ Li₂Ti₂O₄ の Li イオン挿入に対応している。一方で、Nb:STO 上の電池素子は初期反応が逆転し、Li₂Ti₂O₄ $\rightarrow$ LiTi₂O₄ + Li⁺ + e⁻ に対応する充電反応から始まる(青線)。これは、電池素子作製の過程で自発的に Li イオンが LiTi₂O₄ 側へ移動し Li₂Ti₂O₄ の相に変化していることを意味している。しかし、LiTi₂O₄/Nb:STO 界面に SrZrO₃ 絶縁体を 10 ユニットセル導入することで、正常な電気化学反応(LiTi₂O₄ + Li⁺ + e⁻ $\rightarrow$ Li₂Ti₂O₄)となることを見出した(赤線)。この結果は、LiTi₂O₄/Nb:STO 間の電子移動が LiTi₂O₄ に対する Li⁺ケミカルポテンシャル制御に寄与していることを意味している。

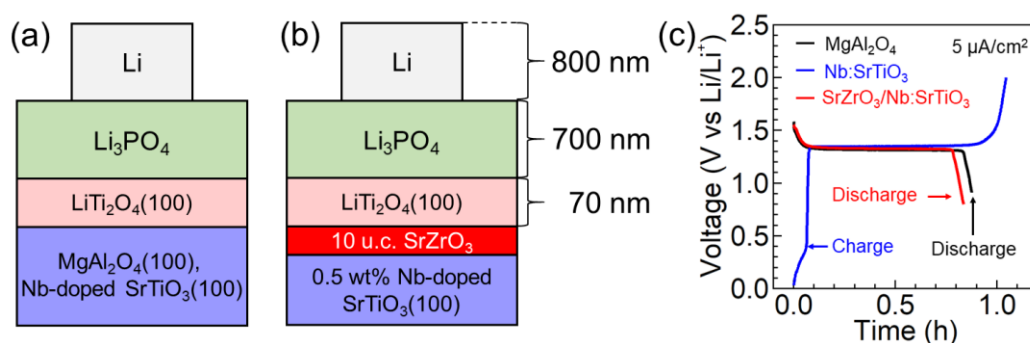


Fig. 1 Schematics of the side view of the fabricated thin film batteries using (a) MgAl₂O₄(100) and Nb-doped SrTiO₃(100) substrates, and (b) a 10-unit-cell SrZrO₃ insertion. (c) Initial charge and discharge curves for the thin-film batteries.

[1] M. Haruta, T. Hitosugi *et al.*, Solid State Ionics. **285**, 118 (2016).

[2] H. Kawasoko, T. Hitosugi *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, **10**, 27498-27502 (2018)

[3] K. Nishio, T. Hitosugi *et al.*, J. Power Sources, **416**, 56-61 (2019)