

電気化学反応を用いた WO₃ 薄膜へのリチウムイオン拡散の定量的評価 Quantitative evaluation of electrochemical lithium-ion diffusion in WO₃ thin films

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 イオン二次電池の動作機構に代表される電極活物質へのイオン挿入・脱離反応は、物性を可逆的に変化させるドーピング手法として近年注目されている。酸化タングステン (WO₃) は、薄膜への電気化学反応によるイオン挿入に伴った光学特性および電気伝導特性の変化が報告されていることから、系統的な物性変化の観測に適した材料である[1, 2]。しかしながら、この反応過程にはイオンの挿入に加え、電極表面での電気二重層形成も含まれている。薄膜材料は体積が小さいために表面の影響が無視できず、体積の十分大きなバルク体での定量評価法をそのまま適用することは難しい。そのため本研究では、薄膜への電気化学反応におけるイオン挿入の定量的評価を目的として、表面積と体積を様々に変化させた WO₃ 薄膜への Li イオン電気化学反応を行った。各薄膜で測定した電荷量を比較することで、電気二重層形成と Li イオン挿入に寄与する電荷量を分離し、薄膜中に挿入された Li イオン量について定量評価を試みた。

【実験】パルスレーザ堆積法により、基板温度 650°C、酸素分圧 1.0×10^{-1} Torr の条件下で LaAlO₃ (100) 基板上に WO₃ 薄膜の合成を行った。LiClO₄ のプロピレングリコール溶液 (0.1 M) を電解液として調製し、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。Ar 雰囲気下のグローブボックス中で WO₃ 薄膜と LiCoO₂/Al 箔の間に定電圧 (-1.3 V vs. Ag/AgClO₄) を印加し、薄膜への Li イオン挿入反応を行なった。

【結果と考察】クロノアンペロメトリーにて計測した電流値を時間積分することで、全反応に関与した総電荷量を算出した。続いて薄膜の表面積・体積と総電荷量の相関から Li イオン挿入に寄与する電荷量を抽出した。さらに得られた挿入反応由来の電荷量から、各膜厚で薄膜に挿入された Li イオンの平均組成を導出した(図 1 左軸)。図 1 から、膜厚の増加に伴ない Li イオンの平均組成が低下し、膜厚 300 nm では予測された組成の 70 % 程度しか膜中に Li イオンが存在しないことが明らかとなった(図 1 右軸)。この結果は、薄膜であっても拡散律速により深さ方向に明確なイオン濃度勾配をもち、総電荷量から平均組成を算出する単純な定量評価法では不十分なことを示唆している。

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

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

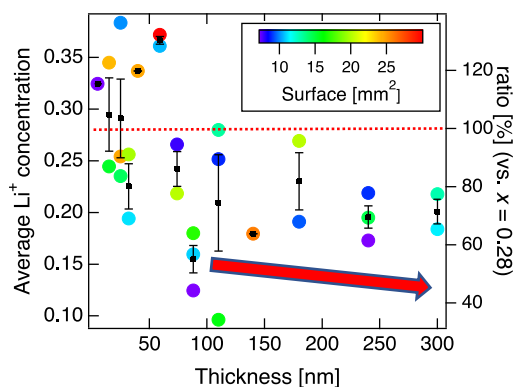


Fig. 1. Thickness dependence of the average Li ion concentration (left axis) and its ratio to $x = 0.28$ (right axis) in electrochemical Li_xWO₃ films.