

全固体電池の開発に向けた $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3(\text{LTO-STO})$ 薄膜の作成と伝導性評価

Fabrication and evaluation conductivity of $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3(\text{LTO-STO})$ thin films for the all-solid-state battery

鶴岡工業高等専門学校 [○](B) 星川 輝, 内山 潔*

National Institute of Technology, Tsuruoka College, [○]Hikaru Hoshikawa, Kiyoshi Uchiyama*

*E-mail: uchiyama@tsuruoka-nct.ac.jp

1. はじめに

近年、固体電解質を用いた Li イオン電池 (LIB) は全固体電池と呼ばれ、従来型 LIB に比べ高い電力密度や作動温度範囲の広さ、非常に長いサイクル寿命等を有することが、安全性と信頼性を改善した次世代の LIB として注目を集めている^[1]。LIB の電解質の固体化には、従来の溶液系電解質と同等またはそれ以上の高いイオン伝導度が固体電解質に求められる^[2]。現在、全固体電池の開発は主に硫化物系電解質で行われているが、本研究では硫化物系に比べ大気中での安定性に優れるペロブスカイト型酸化物^[3]に着目し、研究を行っている。

一方、最近、ペロブスカイト酸化物である SrTiO_3 (STO) 基板を用いた Li 酸化物薄膜作製において、成膜中に STO 中に Li が拡散すると報告された。この報告を受け本研究では、Li は STO 中を容易に伝導する可能性が示唆された。よって、本研究では実際に Li を添加した STO を作製し、Li 添加の伝導性に与える効果について評価を行った。添加する Li としては、STO へ Li 添加で生じる B サイト空孔を Ti で補填する目的として $\text{Li}_2\text{TiO}_3(\text{LTO})$ を添加した。

2. 実験方法

本研究では RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて、 $\text{LaNiO}_3/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板 (LNO 基板) 上に LTO-STO 薄膜を成膜した。ターゲットは LTO と STO のモル質量を基準に LTO:STO の比が 0.2 : 1 となるよう合成した。スパッタの成膜条件は、ガス流量比 $\text{Ar}:\text{O}_2=8.0:2.0$ [ccm]、基板温度 560 [°C]、成膜圧力 10 [Pa]、成膜時間 1200 [min]、電力 60 [W]、膜厚 300 [nm] とした。成膜後は 700-800 [°C] でアニール処理を行った。結晶性は X 線回折 (X-ray Diffraction : XRD) を用いて評価した。また、薄膜の伝導度は交流インピーダンス法で測定して値を導出し、アレニウスプロットの作成を行って伝導度の評価を行った。交流インピーダンス測定の場合は基板温度: R.T.-450 [°C]、測定周波数 100 [Hz] -5.5 [MHz] とした。

3. 実験結果

Fig.1 に LNO 基板上に作製した LTO-STO 薄膜の X 線回折結果を示す。出現した STO のピークはアニール温度 800 [°C] において 100, 110, 200, 211 とランダムなピークが出現したことから多結晶で成膜されたことがわかる。アニール温度 700 [°C]、As-depo においても出現したピークは比較して弱いランダムにピークが現れているため多結晶で成膜された。また、アニール処理をすると温度が高温になるにつれピークが高角側にシフトしていることが確認された。

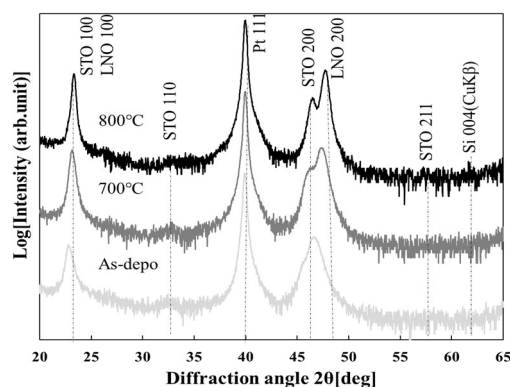


Fig.1 Annealing temperature dependence of LTO-STO thin films

4. まとめ

STO 薄膜はランダム配向性を持ち結晶成長していることが示唆された。また、高温でアニール処理を施したところピークシフトが確認された。

5. 参考文献

- [1] Zhangfeng Zheng et al., Journal of the Electrochemical Society, **162**(1), (2015)A244
- [2] Frederic Aguesse et al., Solid State Ionics, **272**, (2015)1-8
- [3] Jennifer Fowlie et al, Advanced Materials, **29**, (2017)1605197-1605202