

リチウムイオン電池用新規高容量負極活物質材料 Li_4WO_5 の充放電性能

Charge-discharge Performance of Li_4WO_5 as Novel Negative Electrode Active Material with High Capacity for Lithium-ion Batteries

市川 慎之介* 遠藤 大輔* 佐々木 丈*

Shinnosuke Ichikawa Daisuke Endo Takeshi Sasaki

Abstract

Li_4WO_5 with high temperature phase (HT- Li_4WO_5) has been found to be attractive candidate as negative electrode active material for lithium-ion battery with high capacity. HT- Li_4WO_5 has different charge and discharge performance from that of other tungsten-based oxides such as WO_3 , $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, Li_2WO_4 , and Li_4WO_5 with low temperature phase. HT- Li_4WO_5 shows high discharge capacity (900 mAh cm^{-3}), low discharge voltage (0.7 V on HT- Li_4WO_5 / Li cell), and relatively small charge-discharge hysteresis (0.3 V), when the charge voltage is limited at 0.2 V. The discharge capacity per volume of HT- Li_4WO_5 is higher than 818 mAh cm^{-3} for graphite and 613 mAh cm^{-3} for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Crystal structure behavior of HT- Li_4WO_5 during charging and discharging supports its reversible charge and discharge reaction.

Key words: Lithium-ion battery, Negative electrode active material, Lithium tungsten oxide

1 緒言

現在、リチウムイオン電池の負極活物質として、黒鉛や $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) が実用化されているが、負極活物質のさらなる高容量化が求められている。この要求を満たす負極活物質として、Si や Sn などの金属系材料が候補として挙げられているが、これらは充電・放電時における体積膨張・収縮の程度が極めて大きいことなどから、寿命耐久性などを考慮すると使いこなすための技術的ハードルが高い。また、一部の酸化物系

材料の中では、コンバージョン反応を使用した高容量の負極活物質¹が知られており、体積変化は金属系と比較して小さいものの、充放電ヒステリシスが大きいなどの問題を有している。以上の背景から、充放電ヒステリシスが比較的小さく、かつ、高容量である新規負極活物質としての酸化物材料の探査をおこなっている。

本報告では、タングステンの多電子反応を期待し、種々のタングステン系酸化物を探査する中で、高温相の Li_4WO_5 が、上記のような充放電ヒステリシスが比較的小さく、かつ、高容量を発現する負極活物質となることを見出したので、報告する。

* 研究開発センター 第二開発部

2 実験方法

2.1 タングステン系酸化物の合成およびキャラクターリゼーション

リチウム源として Li_2CO_3 、タングステン源として WO_3 をそれぞれモル比 Li / W が 1.0, 2.0, および 4.0 となるように秤量し、ジルコニア製のボール、ミリング助剤としてのエタノールとともにジルコニア製ポットに投入し、遊星型ボールミルを用いて混合粉碎した。この混合物を乾燥した後、空気雰囲気下にて、常温から所定の温度まで 10 h かけて昇温し、4 h 保持することで、種々のタングステン系酸化物を合成した。これらの合成後の試料を Sample 2 ~ 9 と記載し、これらと合成条件との関係を Table 1 に示す。また、 WO_3 を Sample 1 とし、これもあわせて Table 1 に示す。

Sample 1 ~ 9 について、X 線源に $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いた X 線回折 (XRD) 測定をおこなった。Sample 9 (Li / W = 4.0, 焼成温度 950°C) について、文献に報告されている結晶構造モデル²を用いて、RIETAN-2000 によるリートベルト解析³をおこなった。さらに、Sample 4 ~ 9 (Li / W = 4.0, 焼成温度 450°C ~ 950°C) について、BET 比表面積を測定した。また、焼成前、および焼成後の試料の質量から、焼成時の質量維持率(焼成後質量 / 焼成前質量)を見積もった。

2.2 タングステン系酸化物の充放電性能評価

Sample 1 ~ 3, 5, および 9 と、導電剤としてのアセチレンブラック (AB) とをそれぞれ秤量し、ジルコニア製のボール、ミリング助剤としてのエタノールとともにジルコニア製ポットに投入し、遊星型ボールミルを用いて混合粉碎した。この混合物を乾燥した後、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) を加えて N-メチルピロリドン (NMP) 中に分散させたペーストを銅箔に塗布し、乾燥後、プレスすることで電極

を得た。タングステン系酸化物, AB, および PVdF の質量比は 65 : 20 : 15 とした。この電極を作用極, Li 金属を対極とし, 外装にアルミラミネートフィルムを用いた二極式の試験セルを作製した。電解液として, 1 mol dm^{-3} の LiPF_6 を含むエチレンカーボネート (EC), ジメチルカーボネート (DMC), およびエチルメチルカーボネート (EMC) を混合したもの, セパレータとして, ポリエチレン製の微多孔膜を用いた。

上記の試験セルについて, 50 mA g^{-1} の電流値で所定の電圧まで定電流充電し, 一定時間定電圧充電した後, 50 mA g^{-1} の電流値で所定の電圧まで定電流放電した。なお, 本報告では, 作用極が還元する過程を充電, 酸化する過程を放電と定義し, 充電から開始した。また, 本報告に記載する電流密度 (mA g^{-1}), および放電容量 (mAh g^{-1}) は, すべてタングステン系酸化物の質量当たりの値とした。

2.3 導電剤 AB の充放電性能評価

2.2 節の充放電試験で測定される放電容量などの値は, 導電剤 AB の寄与が含まれている。したがって, 純粋なタングステン系酸化物の性能を知るためには, AB の充放電性能を知る必要がある。そこで, 酸化アルミニウム Al_2O_3 , AB, および PVdF の質量比が 65 : 20 : 15 となる電極, およびそれを用いた試験電池を, 2.2 節と同様の方法で作製し, 2.2 節と同様の方法で充放電試験をおこなった。 Al_2O_3 が同様の試験条件での酸化・還元に対して不活性な材料であるため, この方法で AB の充放電性能を評価することが可能である。

2.4 ボールミル粉碎の効果の確認

2.1 節に記載の Sample 9 (Li / W = 4.0, 焼成温度 950°C), および Sample 9 と AB との混合物を 2.2 節に記載の手順でボールミル粉碎した試料について, XRD 測定および SEM 観察をおこない, ボールミル粉碎の効果を調べた。

2.5 初回充電過程, および 2 サイクル充放電後の電極の XRD 測定

Sample 9 (Li / W = 4.0, 焼成温度 950°C) について, 2.2 節で作製したペーストを発泡 Ni に塗布し, 乾燥後, プレスして電極を作製した。これを作用極とし, Li 金属を対極, および参照極とした三極式ビーカーセルを作製した。電解液は, 2.2 節に記載のものを用いた。上記三極式ビーカーセルについて, 10 mA g^{-1} の電流値で所定の電気量だけ充電したものを, 0.2 V vs. Li / Li⁺まで定電流充電した後, 一定時間定電位充電したものを, および, その後 10 mA g^{-1} の電流値で 3.0 V vs. Li / Li⁺まで定電流放電し, 同様の充放電をもう 1 サ

Table 1 Relation between several tungsten-based oxides (Samples 1-9) and these synthesis conditions.

Sample No.	Molar ratio of $\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{WO}_3$ as starting materials	Molar ratio of Li / W	Sintering temperature / °C
1	0.0	0.0	-
2	0.5	1.0	600
3	1.0	2.0	600
4	2.0	4.0	450
5	2.0	4.0	550
6	2.0	4.0	650
7	2.0	4.0	750
8	2.0	4.0	850
9	2.0	4.0	950

イクルおこなったものを用意した。充放電試験を終えたこれらのセルを解体し、作用極をDMCにて洗浄した後、十分に乾燥させ、XRD測定をおこなった。なお、上記のセルの作製、充放電試験、およびXRD測定は、アルゴン雰囲気下にておこなわれた。

3 結果と考察

3.1 タングステン系酸化物のキャラクタリゼーション

Fig. 1に、Sample 1～3 (Li/W = 0.0, 1.0, およ

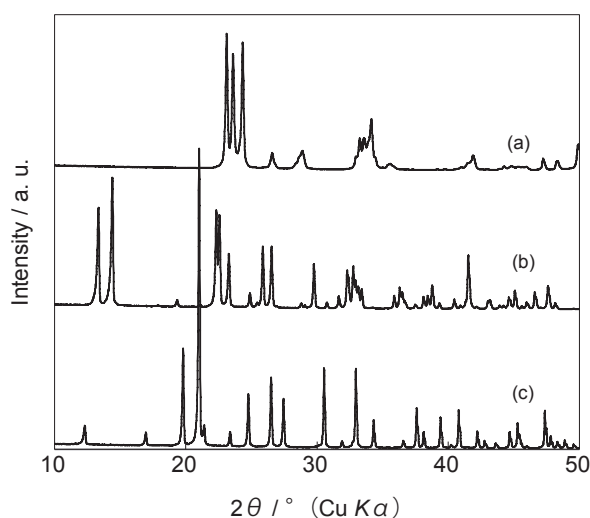


Fig. 1 XRD patterns of Samples 1-3. The molar ratio of Li/W is (a) 0.0, (b) 1.0, and (c) 2.0.

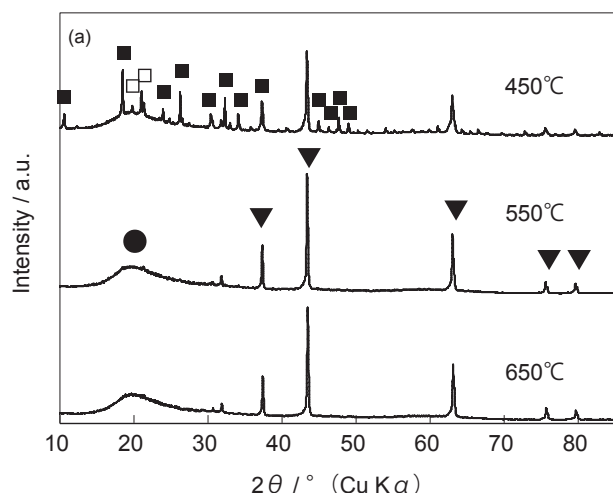


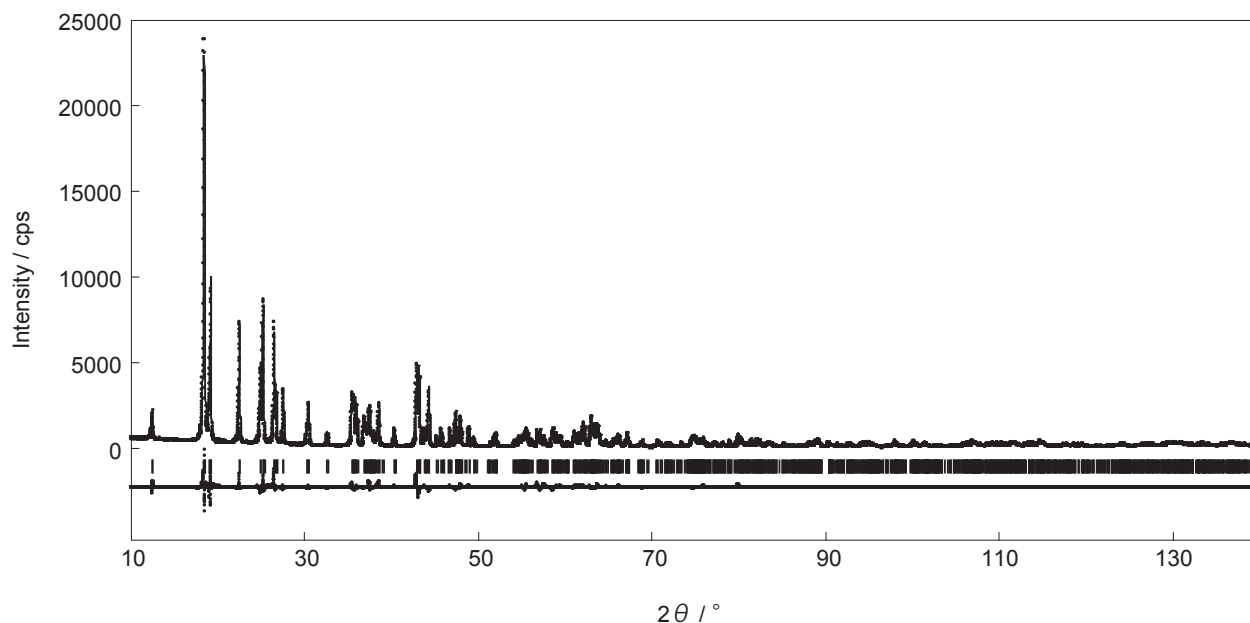
Fig. 2 XRD patterns of Samples 4-9. The molar ratio of Li/W is 4.0, and sintering temperature is (a) 450, 550, and 650°C, and (b) 750, 850, and 950°C. Triangles denote peaks of compound with NaCl-type structure, and circle belongs to amorphous structure. Closed and open squares show the peaks of $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_7$ and Li_2WO_4 , respectively.

び2.0)のXRD測定結果を示す。それぞれ、目的の WO_3 、 $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 、および Li_2WO_4 であることを確認した。Fig. 2に、Sample 4～9 (Li/W = 4.0, 焼成温度450°C～950°C)のXRD測定結果を示す。Sample 4 (焼成温度450°C)では、 $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$ 、 Li_2WO_4 などの反応中間体と推定される複数の相を確認した。Sample 5, および6 (焼成温度550°C, および650°C)は、NaCl型構造(空間群 $Fm-3m$)に帰属される比較的結晶性の高い相と、20°付近のブロードなピークに対応する非晶質領域とを含有すると考えられる。以後、これらの試料を低温相 Li_4WO_5 と記載する。Sample 7～9 (焼成温度750°C～950°C)では、空間群 $P-1$ に帰属される相を確認した。以後、これらの試料を高温相 Li_4WO_5 と記載する。Fig. 3に、Sample 9 (高温相 Li_4WO_5)のリートベルト解析の結果を示す。実測値と計算値とがよく一致しており、既報²の Li_4WO_5 の場合と同等の相が得られていること、および不純物相がほとんど含まれていないことを確認した。Table 2に、Sample 1～3, 5, および9のXRD測定結果を解析し、決定した空間群と格子定数とを示す。また、国際回折データセンター(International Centre for Diffraction Data, ICDD)が提供するデータベースで同定された試料のPDFカード番号も合わせて示す。

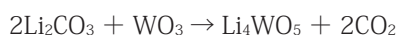
Fig. 4に、Sample 4～9 (Li/W = 4.0, 焼成温度450°C～950°C)の焼成時の質量維持率(焼成後質量/焼成前質量)、およびBET比表面積を示す。650°Cと750°Cとの間を境に、低温側と高温側とで異なる

Table 2 Lattice parameters and identification with ICDD PDF numbers of various tungsten-based oxides (Samples 1-3, 5, and 9).

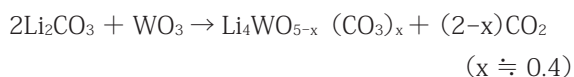
Sample No.	Space group	Lattice parameters						ICDD PDF number	Chemical composition
		a / Å	b / Å	c / Å	α / °	β / °	γ / °		
1	<i>P2-1/n</i>	7.325	7.548	7.709	90	90.5	90	00-000-8246	WO ₃
2	<i>P-1</i>	8.283	7.050	5.037	85.4	102.1	110.3	00-000-4878	Li ₂ W ₂ O ₇
3	<i>R-3</i>	14.361	14.361	9.602	90	90	120	01-079-2006	Li ₂ WO ₄
5	<i>Fm-3m</i>	4.167	4.167	4.167	90	90	90	-	-
9	<i>P-1</i>	5.125	7.746	5.082	101.6	101.5	108.5	01-088-0756	Li ₄ WO ₅

Fig. 3 Result of Rietveld analysis on the XRD patterns of Sample 9 (Li₄WO₅ sintered at 950°C) assuming space group symmetry of *P-1*. The observed (dots) and calculated (solid) patterns are shown at the top. The positions calculated for Bragg reflection are shown at the middle. Difference in intensity between the observed and calculated patterns is given at the bottom.

傾向が確認され、それぞれ低温相、および高温相 Li₄WO₅ の特徴をあらわしていると考えられる。高温相 Li₄WO₅ の質量維持率 76.5% は、化学反応式



から見積もられる理論値 76.8% とほぼ同等であり、目的の Li₄WO₅ が得られていることを確認した。一方で、低温相 Li₄WO₅ の質量維持率 81.5% は、上記理論値と異なる値であった。550°C または 650°C で焼成したときの反応についての詳細は不明であるが、たとえば、化学反応式



が進行した場合の質量維持率の理論値が 81.5% であることから、炭酸塩を含有するタングステン系酸化物が生成している可能性がある。

Fig. 5 に、Sample 9 (高温相 Li₄WO₅)、および Sample 9 と AB との混合物をボールミル粉碎した試料の XRD 測定結果、Fig. 6 に、同試料の SEM 画像を示す。ボールミル粉碎により、高温相 Li₄WO₅ に由来する XRD ピークの半値全幅が増大していることから、結晶子サイズの減少または格子歪みの生成が示唆された。また、SEM 画像から 1 次粒子径が減少していることを確認した。

3.2 タングステン系酸化物の充放電特性

Fig. 7 に、Sample 1 ~ 3, 5, および 9 (WO₃, Li₂W₂O₇, Li₂WO₄, 低温相 Li₄WO₅, および高温相 Li₄WO₅) の充

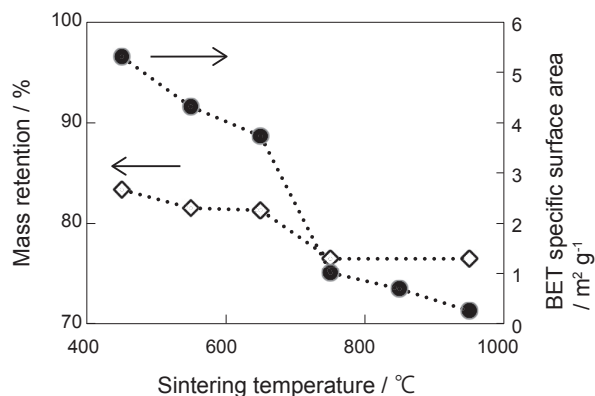


Fig. 4 Mass retention (after vs. before sintered) and BET specific surface area of Samples 4-9. The molar ratio of Li / W is 4.0 and sintering temperature is 450-950°C.

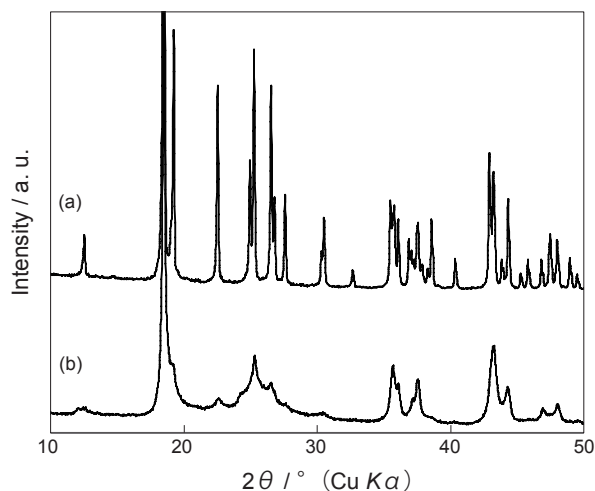


Fig. 5 XRD patterns of (a) Sample 9 (Li_4WO_5 sintered at 950°C) before ball-milling and (b) the mixture of Sample 9 and AB after ball-milling.

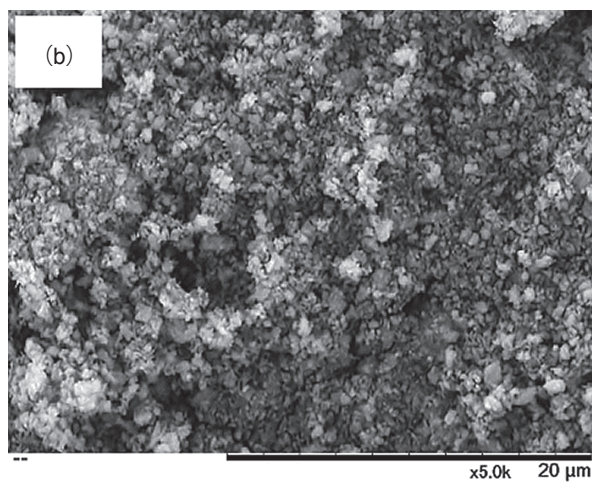
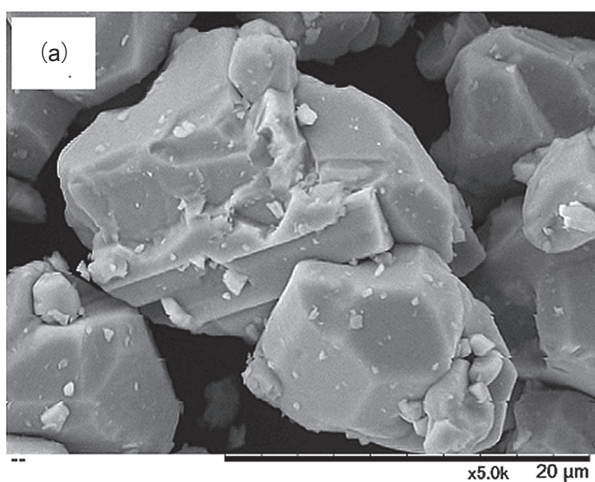


Fig. 6 SEM images of (a) Sample 9 (Li_4WO_5 sintered at 950°C) before ball-milling and (b) the mixture of Sample 9 and AB after ball-milling.

放電曲線を示す。なお、これらの充放電曲線には、ABの寄与が含まれている。Table 3に、それぞれの2サイクル目の放電容量、平均放電電圧、および充放電ヒステリシス（平均充電電圧と平均放電電圧との差）を示す。放電容量については、2.3節の測定結果から見積もられたABの寄与を除いた値も合わせて示す。Fig. 8に、2.3節で作製した Al_2O_3 / AB / PVdF電極の充放電試験の結果を示す。Fig. 8の横軸は、AB質量あたりの電気量を示す。Table 4に、 $\text{W}^{0+} / \text{W}^{6+}$ の反応が進行した場合に得られる各タングステン系酸化物の理論容量を示す。

Sample 1 ~ 3 (WO_3 , $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, および Li_2WO_4) を 0.0-3.0 V の電圧範囲で充放電した場合、実測放電容量から AB の寄与を除いた値 692, 665, および 629 mAh g^{-1} が、それぞれの理論容量 694, 652, および 614 mAh g^{-1} と近い値を示していることから、これらの活物質において $\text{W}^{0+} / \text{W}^{6+}$ の酸化還元反応が進行していることを確認した。一方、Sample 5 (低温相 Li_4WO_5) の実測放電容量から AB の寄与を除いた値 517 mAh g^{-1} は、 Li_4WO_5 の理論容量 551 mAh g^{-1} を下回ったが、 $\text{Li}_4\text{WO}_{4.6}(\text{CO}_2)_{0.4}$ の理論容量 520 mAh g^{-1} に近い値であった。したがって、低温相 Li_4WO_5 は、

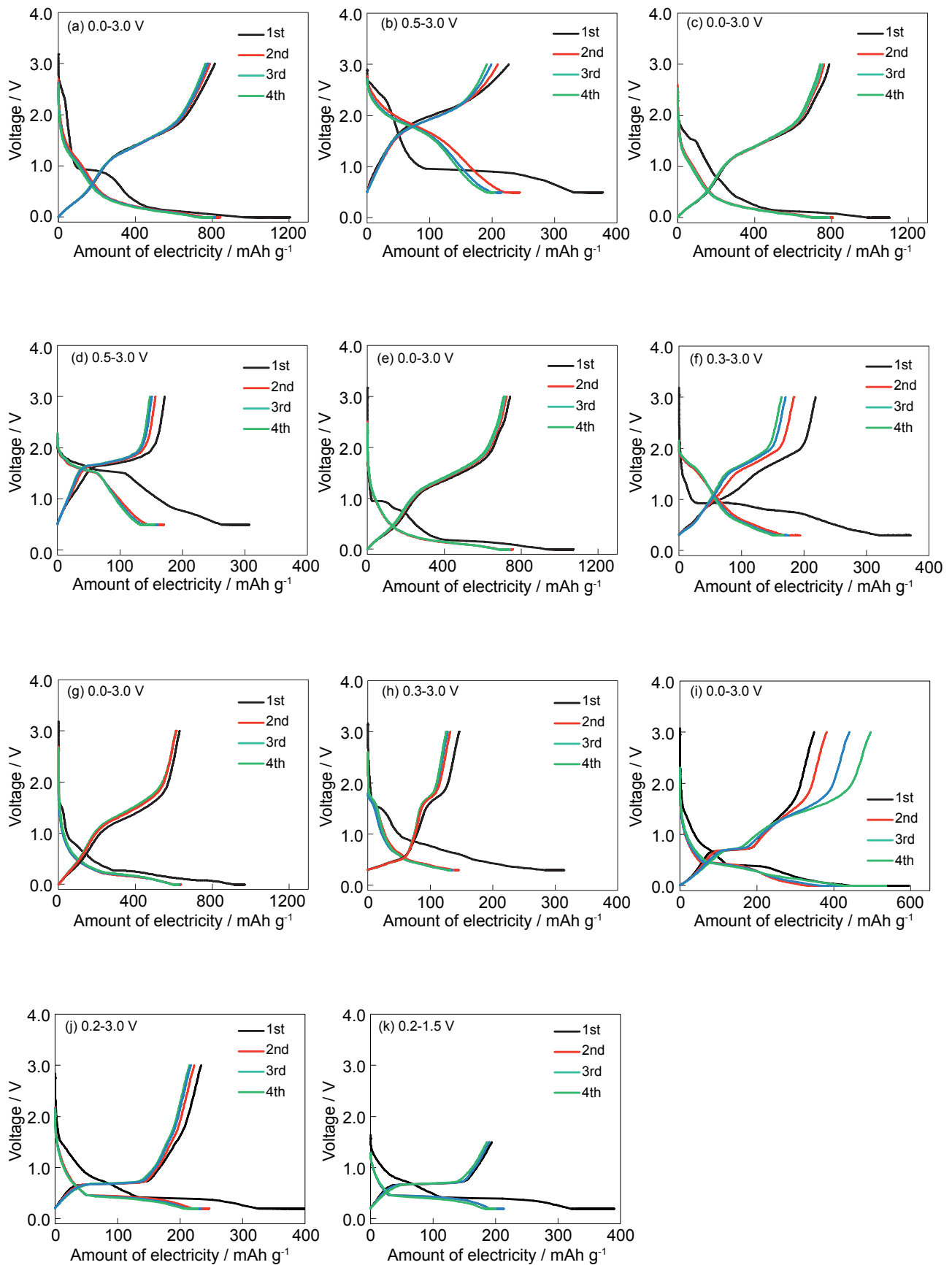


Fig. 7 Charge and discharge curves of (a) (b) Sample 1 (WO_3), (c) (d) Sample 2 ($\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$), (e) (f) Sample 3 (Li_2WO_4), (g) (h) Sample 5 (Li_4WO_5 with low temperature phase), and (i) (j) (k) Sample 9 (Li_4WO_5 with high temperature phase) using half-cells with Li-metal counter electrodes. The voltage range is also shown in Fig. 7 (a) - (k).

Table 3 Electrochemical properties of WO_3 , $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, Li_2WO_4 , Li_4WO_5 with low temperature (LT) phase, and Li_4WO_5 with high temperature (HT) phase (Samples 1-3, 5, and 9) at 2nd cycle using half-cells with Li-metal counter electrodes.

Sample No.	Chemical composition	Voltage range / V	Discharge capacity / mAh g^{-1}		Average discharge voltage / V	Charge-discharge hysteresis / V
			(with AB)	(without AB)		
1	WO_3	0.0-3.0	789	692	1.33	0.93
		0.5-3.0	209	190	1.90	0.50
2	$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$	0.0-3.0	761	665	1.29	0.96
		0.5-3.0	157	138	1.64	0.50
3	Li_2WO_4	0.0-3.0	725	629	1.24	0.98
		0.3-3.0	184	155	1.40	0.58
5	LT- Li_4WO_5	0.0-3.0	613	517	1.24	0.96
		0.3-3.0	132	103	1.07	0.40
9	HT- Li_4WO_5	0.0-3.0	382	286	1.04	0.76
		0.2-3.0	223	181	0.96	0.49
		0.2-1.5	194	168	0.72	0.30

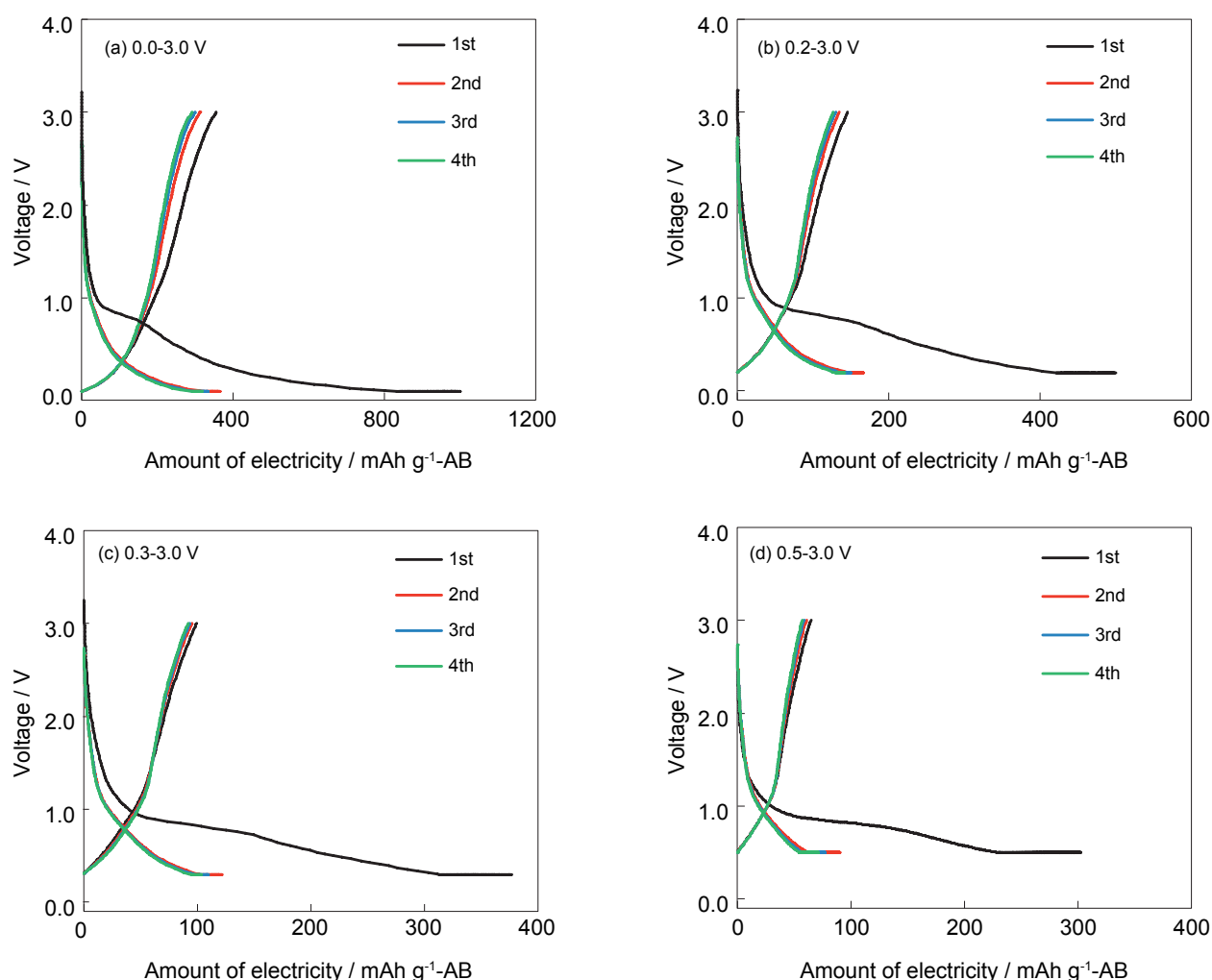


Fig. 8 Charge and discharge curves of AB. The voltage range is also shown in Fig. 8 (a) - (d).

炭酸塩を含有する $\text{Li}_4\text{WO}_{4.6}(\text{CO}_2)_{0.4}$ であり、 $\text{W}^{0+} / \text{W}^{6+}$ の酸化還元反応が進行している可能性がある。なお、Sample 1～3、および5 (WO_3 , $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, Li_2WO_4 , および低温相 Li_4WO_5) の充放電ヒステリシスは0.9 V以上あり、極めて大きかった。「充電により酸化還元種が0価まで還元されること」および「充放電ヒステリシスが大きいこと」は、NiO, CoOなどの金属

Table 4 Theoretical capacities of WO_3 , $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, Li_2WO_4 , Li_4WO_5 , and $\text{Li}_4\text{WO}_{4.6}(\text{CO}_2)_{0.4}$.

Chemical composition	Theoretical capacity ($\text{W}^{0+} / \text{W}^{6+}$) / mAh g^{-1}
WO_3	694
$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$	652
Li_2WO_4	614
Li_4WO_5	551
$\text{Li}_4\text{WO}_{4.6}(\text{CO}_2)_{0.4}$	520

酸化物で報告されている充放電挙動¹と類似の特徴であることから、これらタングステン系酸化物の充放電反応はコンバージョン反応であることが推察される。上記と異なり、充電下限電圧を0.3 Vまたは0.5 Vに設定して充放電することで、Sample 1～3、および5 (WO_3 , $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, Li_2WO_4 , および低温相 Li_4WO_5) の充放電ヒステリシスは比較的小さくなった。しかしながら、 WO_3 , $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, および Li_2WO_4 の平均放電電圧はそれぞれ1.90, 1.64, および1.40 Vと高い値となったことから、エネルギー密度の点で不利な結果となった。低温相 Li_4WO_5 の平均放電電圧1.07 Vは他と比較して低く、負極活物質として適した値となるが、ABの寄与を除いた放電容量が103 mAh g^{-1} と低かった。

Sample 9 (高温相 Li_4WO_5) を0.0–3.0 Vの電圧範囲で充放電した場合、実測放電容量からABの寄与を除いた値286 mAh g^{-1} は、理論容量551 mAh g^{-1} を大きく下回った。また、充放電サイクルの進行に伴い、充放電曲線の形状が徐々に変化した。一方で、0.2–3.0 Vの電圧範囲で充放電した場合、放電容量、平均放電電圧、および充放電ヒステリシスはそれぞれ181 mAh g^{-1} , 0.96 V, および0.49 Vであり、0.2–1.5 Vの場合、それぞれ168 mAh g^{-1} , 0.72 V, および0.30 Vであり、いずれも良好な充放電性能を示した。高温相 Li_4WO_5 の真密度が5.4 g cm^{-3} であることから、その体積あたりの放電容量(電圧範囲0.2–1.5 V)は

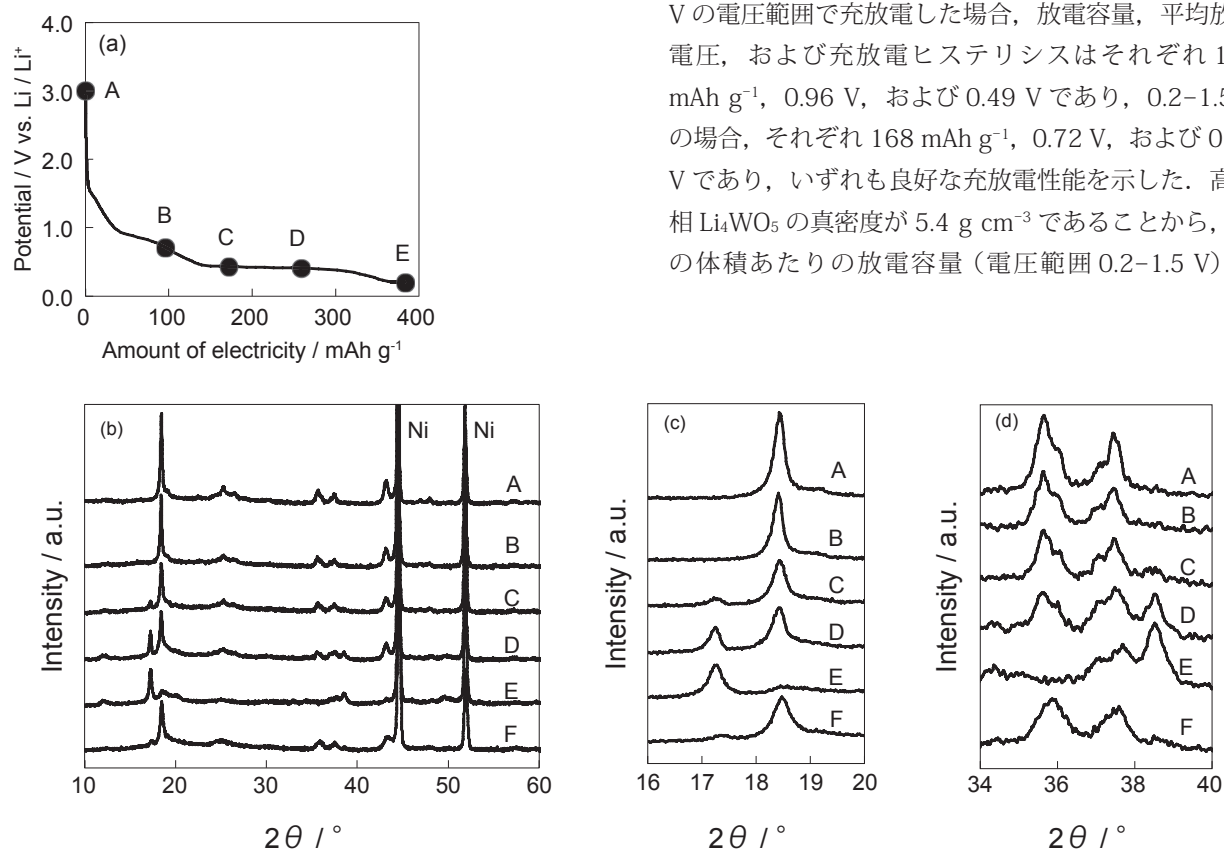


Fig. 9 (a) Charge curve and (b) XRD patterns of Sample 9 (Li_4WO_5 sintered at 950°C). XRD is measured (A–E) at the points during 1st charging process and (F) at discharge state after 2nd cycle. Magnified XRD patterns are also shown in Fig. 9 (c) and (d).

907 mAh cm⁻³と見積もられる。これは、LTOの理論容量 613 mAh cm⁻³ (真密度 3.5 g cm⁻³, 理論容量 175 mAh g⁻¹), 黒鉛の理論容量 818 mAh cm⁻³ (真密度 2.2 g cm⁻³, 理論容量 372 mAh g⁻¹) よりも高いことから、高温相 Li₄WO₅は高容量負極活物質の候補材料として有望である。

3.3 高温相 Li₄WO₅の充放電メカニズム

Fig. 9に、Sample 9 (高温相 Li₄WO₅)の初回の充電曲線、XRD測定点、およびXRD測定結果を示す。なお、この充電曲線にはABの寄与が含まれ、XRDパターンにおいては集電体である発泡Niによる回折ピークが含まれる。充電の進行(図中A→E)に伴い、18.5°付近、および35.8°付近のXRDピークの強度が徐々に減少するとともに、17.2°付近、および38.5°付近のピークの強度が徐々に増加した。したがって、充電過程で2相共存反応が進行していることが示された。これは、充電曲線が0.4 V vs. Li / Li⁺付近に電位平坦部を有していることと対応している。また、2サイクル後放電状態のXRDパターン(図中F)は、電位平坦部での低SOC (State of charge) 側(図中C)の状態に近く、このことから電位平坦部において可逆な2相共存反応が進行していることが示唆された。

4 結論

種々のタングステン系酸化物の中で、高温相 Li₄WO₅を充電下限電圧 0.2 V に設定して使用することで、他のタングステン系酸化物の場合とは異なる、体積当たりで約 900 mAh cm⁻³ の高い放電容量、負極活物質として好ましい約 0.7 V の平均放電電圧、および約 0.3 V の比較的小さな充放電ヒステリシスを兼ね備えた充放電性能を発現することを見出した。その放電容量は、従来の黒鉛やLTOの場合を上回った。また、2サイクル目以降も可逆な充放電反応の進行が確認されており、充放電中の結晶構造の変化からも可逆な充放電反応の進行が示唆された。以上の結果から、高温相 Li₄WO₅は、充放電ヒステリシスが比較的小さく、かつ、高容量を発現する負極活物質の候補材料として期待できる。

参考文献

1. P. G. Bruce, B. Scrosati, and J. -M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2930 (2008).
2. R. Hoffmann and R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **573**, 157 (1989).
3. F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324**, 198 (2000).