Technical Report
報　文

リチウムイオン電池用新規高容量負極活物質材料 Li_4MoO_5 の充放電特性

Charge-discharge Property of Li_4MoO_5 as Novel Negative Electrode Active Material with High Capacity for Li-Ion Batteries

市　川　慎之介*　　遠　藤　大　輔*　　佐　々　木　丈*
殿　納　屋　剛**　　山　手　茂　樹**

Shinnosuke Ichikawa　　Daisuke Endo　　Takeshi Sasaki
Takeshi Tonoya　　Shigeki Yamate

Abstract

Li_4MoO_5, which crystallizes in the *P-1* space group, was evaluated for the first time as a negative electrode active material for lithium−ion batteries and exhibited high electrochemical performance. Li_4MoO_5 shows voltage plateaus between 0.8 and 1.2 V; this behavior is distinct from that of other molybdenum−based oxides such as MoO_3, $Li_4Mo_5O_{17}$, and Li_2MoO_4. When the charge voltage is limited to 0.4 V, Li_4MoO_5 exhibits a higher volumetric discharge capacity (1076 mAh cm^{-3}) than graphite (818 mAh cm^{-3}), a lower average discharge voltage (1.2 V on Li_4MoO_5 / Li cell) compared to $Li_4Ti_5O_{12}$ (1.6 V), and relatively small charge−discharge hysteresis (0.4 V) among the molybdenum−based oxides examined in this study. Furthermore, the volumetric expansion ratio at full charge, estimated from lattice volume changes, is relatively small at approximately 3%.

Key words : Lithium−ion battery, Negative electrode active material, Lithium molybdenum 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 $Li_4Ti_5O_{12}$ (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．当社はこれまで，新規の負極活物質材料として Li_4WO_5 [1] やビスマス系合金 [2] などを開発してきたが，本報では，資源的なリスクも考慮し，モリブデン系の材料に注目して探査をおこなった．

タングステンの場合と同様に，モリブデンも Mo(VI) から Mo(0) への還元を伴う多電子反応が可能であり，高容量が期待できる．一方で，NiO，CoO などの金属酸化物 [3] の場合と同様に，モリブデン系酸化物 [4] においてもコンバージョン反応が進行することが報告されている．したがって，高容量ではあるが，充

* 株式会社 GS ユアサ 研究開発センター LIB 開発部
** 株式会社 GS ユアサ 研究開発センター 高度解析推進部

© 2026 GS Yuasa International Ltd., All rights reserved.

放電ヒステリシスが大きく，同負極を適用した電池の充電時におけるエネルギーロスが大きくなる，すなわちエネルギー効率が低くなることが問題である．

この問題を受け，モリブデンの多電子反応を活用して高容量としつつ，充放電ヒステリシスを比較的小さくする負極活物質材料を探査した結果，0.8 ～ 1.2 V付近に電圧平坦部を有する Li_4MoO_5 [5] を見出したので，報告する．

2　実験方法

本報では，モリブデン系酸化物である MoO_3，$Li_4Mo_5O_{17}$，Li_2MoO_4 および Li_4MoO_5 をリチウムイオン電池用負極活物質として評価した．実験方法の詳細を以下に示す．

2.1 モリブデン系酸化物の合成およびX線回折（XRD）測定

リチウム源として Li_2CO_3，モリブデン源として MoO_3 または MoO_2 をそれぞれモル比 Li / Mo が所定の値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砕した．この混合物を乾燥した後，空気または窒素雰囲気下で，常温から所定の温度まで 10 h かけて昇温し，所定の時間だけ保持する焼成をおこなうことで，各種モリブデ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，一般試薬として入手した MoO_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 Cu Kα 線を用いた XRD 測定をおこなった．Sample 4 ～ 9 について，文献に報告されている結晶構造モデル [6] を用いて，RIETAN-2000 の Pearson Ⅶ関数によるリートベルト解析 [7] をおこなった．

2.2　モリブデン系酸化物の充放電特性評価

Sample 1 ～ 4 または 8 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砕した．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）で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．モリブデン系酸化物，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製作した．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} の電流密度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，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，充放電試験は 25℃環境下でおこなった．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 2.1 節で合成した試料の質量当たりの値とした．

2.3　導電剤 AB の充放電特性評価

2.2 節の充放電試験で測定される放電容量は，導電剤 AB の放電容量が含まれている．したがって，2.1

Table 1　Synthesis conditions for various molybdenum-based oxide samples (Samples 1–9).

Sample No.	Starting materials and the nominal Li/Mo molar ratio in the precursor			Calcination temperature	Calcination time	Calcination atmosphere
1	–	MoO_3	0.00	–	–	–
2	Li_2CO_3	MoO_3	0.80	500℃	52h	Air
3	Li_2CO_3	MoO_3	2.00	600℃	4h	Air
4	Li_2CO_3	MoO_3	4.00	950℃	4h	Air
5	Li_2CO_3	MoO_3	4.50	950℃	4h	Air
6	Li_2CO_3	MoO_3	4.95	950℃	4h	Air
7	Li_2CO_3	MoO_2	4.00	950℃	4h	N_2
8	Li_2CO_3	MoO_2	4.40	950℃	4h	N_2
9	Li_2CO_3	MoO_2	4.80	950℃	4h	N_2

節で合成した負極活物質の純粋な特性を知るためには，ABの充放電特性を知る必要がある．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セルを，2.2節と同様の方法で製作し，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の充放電特性を評価することが可能である．

2.4　初回充電過程の電極のXRD測定

2.2節で製作したSample 8の試験セルについて，50 mA g^{-1} の電流値で10 mAh g^{-1} だけ充電し休止した後，20 mA g^{-1} の電流値で所定の電気量だけ充電したもの，および0.4 Vまで定電流充電した後，一定時間定電圧充電したものを用意した．充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，上記の解体作業およびXRD測定は，アルゴン雰囲気下にておこなった．

2.5　Matlantisによるモリブデン系酸化物のLi挿入初期電圧の計算

MoO_3，$Li_4Mo_5O_{17}$，Li_2MoO_4 および Li_4MoO_5 のLi挿入初期（充電開始直後）における電圧を見積もるためのエネルギー計算を，Matlantis[8] 上でPFP（Preferred Potential）[9] v7.0.0（PBE＋U）を用いておこなった．Unit cellをMaterials Projectから取得し，これを拡張して作成したSuper cellに対してボロノイ分割を適用することにより，Liが挿入される最安定サイトを探索した．Super cell 1個あたり1個のLiを挿入した場合のエネルギー変化を評価することで，各モリブデン系酸化物の電圧を算出した．本計算で使用したSuper cellおよび，それにLiを挿入した場合の理論容量をTable 2に示す．

3　結果と考察

3.1　モリブデン系酸化物のXRD測定結果

Fig. 1に，Sample 1 ～ 3（Li / Mo = 0.0, 0.8, 2.0）のXRD測定結果を示す．それぞれ，目的の MoO_3，$Li_4Mo_5O_{17}$，Li_2MoO_4 であることを確認した．Fig. 2に，Sample 4 ～ 9のXRD測定結果を示す．ほとんどのピークが Li_4MoO_5 に帰属されるものであったが，Fig. 2中の▼で示したピークは Li_4MoO_5 に帰属できないものであり，不純物相の存在が示唆された．そこで，Sample 4 ～ 9のリートベルト解析をおこなった結果，既報[6] の Li_4MoO_5 の場合と同等の相が得られていることを確認したが，一方で一定量の不純物相が含まれることを示唆する結果が得られた．Fig. 3に，代表としてSample 4および8のリートベルト解析結果を示す．Sample 4は，精密化の後においても計算値と実測値の差が大きく，不純物相が比較的多く存在することが示唆された．一方でSample 8は，精密化後の計算値と実測値の差が小さく，不純物相が少ないことが示唆された．Table 3に，信頼度因子を示す．

Table 2　Crystal structures used for reduction-potential calculations with one Li atom inserted per super cell. Unit-cell structures were obtained from the Materials Project and expanded to construct super cells.

Formula unit	MoO_3	$Li_4Mo_5O_{17}$	Li_2MoO_4	Li_4MoO_5
Materials Project id (reference structure)	mp-20589	mp-541578	mp-18050	mp-19117
Unit cell	Mo_4O_{12}	$Li_8Mo_{10}O_{34}$	$Li_{12}Mo_6O_{24}$	$Li_8Mo_2O_{10}$
Number of atoms	16	52	42	20
a / Å	3.681	6.905	8.831	5.032
b / Å	3.919	9.643	8.831	5.075
c / Å	14.229	11.081	8.831	7.653
Super cell	$Mo_{16}O_{48}$	$Li_8Mo_{10}O_{34}$	$Li_{24}Mo_{12}O_{48}$	$Li_{32}Mo_8O_{40}$
Number of atoms	64	52	84	80
a / Å	3.681 × 2	6.905	8.831 × 2	5.032 × 2
b / Å	3.919 × 2	9.643	8.831	5.075 × 2
c / Å	14.229	11.081	8.831	7.653
The theoretical capacity corresponding to one Li atom inserted into a super cell	11.64 mAh g^{-1}	17.19 mAh g^{-1}	12.85 mAh g^{-1}	16.45 mAh g^{-1}

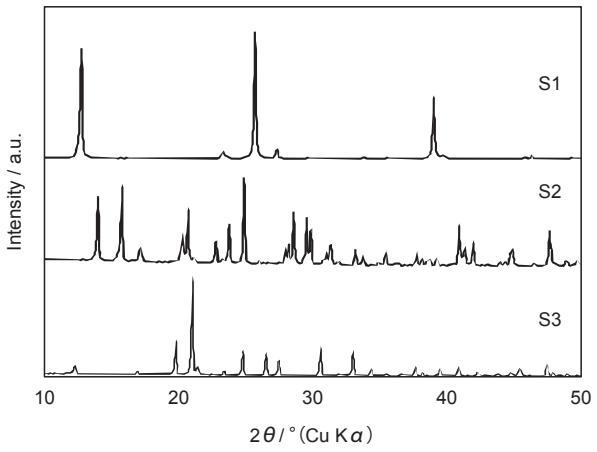

Fig. 1 XRD patterns of Samples 1–3 (S1–S3), corresponding to MoO_3, $Li_4Mo_5O_{17}$, and Li_2MoO_4, respectively.

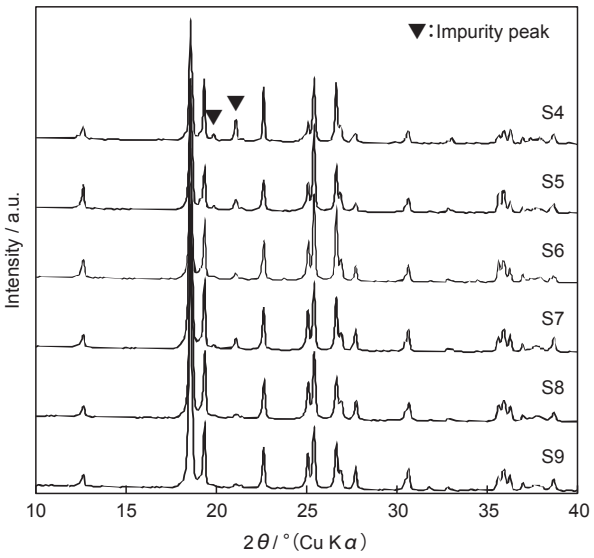

Fig. 2 XRD patterns of Samples 4–9 (S4–S9), which are Li_4MoO_5 synthesized with various precursors and Li/Mo ratios.

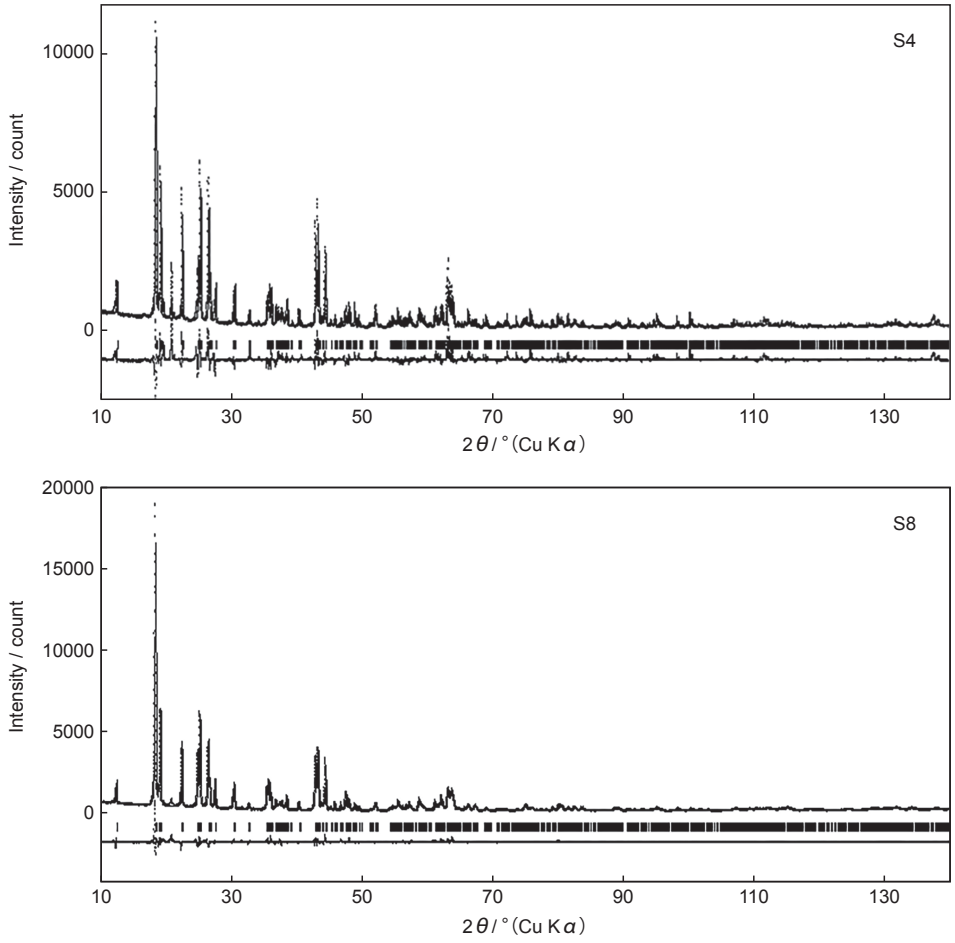

Fig. 3 Results of Rietveld analysis of the XRD patterns of Samples 4 and 8 (S4 and S8), Li_4MoO_5 synthesized with various precursors and Li/Mo ratios, assuming *P-1* symmetry. The observed (dots) and calculated (solid lines) patterns are shown at the top. The calculated positions of Bragg reflections are shown in the middle. The difference curve between the observed and calculated patterns is shown at the bottom.

信頼度因子が小さいほど，計算値と実測値の差が小さいことを示していることから，最も信頼度因子の小さいSample 8において，もっとも不純物相が少なく，したがってもっとも純度の高いLi_4MoO_5が得られたものと考えられる．Table 4に，Sample 1～3および8のXRD測定結果を解析し，決定した空間群と格子定数を示す．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Table 4に示す．さらに，β相のLi_4MoO_5[10]が報告されており，この空間群と格子定数も合わせてTable 4に示す．このβ相は空間群$P2_1/c$に帰属される相であり，本報で合成した空間群$P\text{-}1$に帰属される相とは異なるものである．

Table 3　Reliability factors from Rietveld refinements of Li_4MoO_5 synthesized with various precursors and Li/Mo ratios (Samples 4–9).

Sample No.	Reliability factors（%）		
	R_{wp}	R_B	R_F
4	19.12	13.62	8.69
5	16.22	11.93	6.70
6	13.76	10.43	6.25
7	11.75	6.84	3.15
8	8.80	4.09	2.04
9	10.49	6.30	2.66

3.2　モリブデン系酸化物の充放電特性

Fig. 4に，Sample 1～4および8の充放電曲線を示す．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 5に，各試料の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導電剤ABの放電容量を除いた値も合わせて示す．Table 6に，Mo(VI)からMo(0)への還元を伴う6電子反応が進行した場合に得られる各モリブデン系酸化物の理論容量を示す．

3.2.1　Sample 1（MoO_3）の充放電特性

充電開始から約280 mAh g^{-1}（$\Delta x = 1.5$ in Li_xMoO_3）まで，2.75 Vおよび2.4 V付近で還元反応が進行し，2段階の電圧平坦部が観測された．さらに，0.5 Vにて還元反応が進行し，初回の下限電圧0 Vまでの充電で観測された充電電気量は1588 mAh g^{-1}（ABの充

Table 4　Space groups, lattice parameters, and identification by ICDD PDF numbers of various molybdenum-based oxides (Samples 1–3 and 8). The space group and lattice constants of β-Li_4MoO_5 are also listed.

Sample No.	Space group	Lattice parameters						ICDD PDF number	Chemical composition
		a / Å	b / Å	c / Å	α / °	β / °	γ / °		
1	*Pbnm*	3.960	13.850	3.697	90	90	90	00-000-1672	MoO_3
2	*P-1*	6.780	9.473	10.808	73.14	88.96	69.77	01-088-1122	$Li_4Mo_5O_{17}$
3	*R-3*	14.337	14.337	9.590	90	90	120	00-012-0763	Li_2MoO_4
8	*P-1*	5.120	7.722	5.065	101.59	101.58	108.50	01-088-0757	Li_4MoO_5
–	$P2_1/c$	6.424	8.370	6.608	90	90.63	90	–	Li_4MoO_5 (β-phase)[10]

Table 5　Electrochemical properties of various molybdenum-based oxides (Samples 1–4 and 8) obtained in the second cycle of Li-metal half-cells.

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	MoO_3	0.0-3.0	779	683	1.328	0.867
		0.6-3.0	281	267	2.371	0.809
2	$Li_4Mo_5O_{17}$	0.0-3.0	1088	992	1.386	0.902
		0.5-3.0	356	337	1.708	0.642
3	Li_2MoO_4	0.0-3.0	816	720	1.359	0.888
		0.4-3.0	424	400	1.270	0.572
4	Li_4MoO_5	0.0-3.0	646	550	1.286	0.850
		0.4-3.0	359	335	1.284	0.493
8	Li_4MoO_5	0.4-3.0	308	284	1.230	0.383

Table 6　Theoretical specific capacities of MoO_3, $Li_4Mo_5O_{17}$, Li_2MoO_4, and Li_4MoO_5, based on the six-electron redox reaction of Mo^{6+}/Mo^0.

Chemical composition	Theoretical specific capacity / mAh g^{-1}
MoO_3	1117
$Li_4Mo_5O_{17}$	1031
Li_2MoO_4	925
Li_4MoO_5	789

電電気量を除いて 1281 mAh g^{-1}）であった．SEI 生成に由来する電気量が未知数であるものの，概ね Mo(VI) から Mo(0) への還元反応（$\Delta x = 6$ in Li_xMoO_3, 1117 mAh g^{-1}）が進行したものと推察される．以後の充放電曲線において 2.7 V および 2.4 V 付近の電圧平坦部の存在は認められず，2 サイクル目以降の充電開始電圧は 2 V 以下であった．2 サイクル目以降の充放電ヒステリシスが大きく，既報 [4] と同様のコンバージョン反応が進行しているものと推察される．一方で，充電下限電圧を 0.6 V として充放電した場合，2 サイクル目以降においても 2.4 V 付近の電圧平坦部が観測された．

3.2.2　Sample 2（$Li_4Mo_5O_{17}$）の充放電特性

充電開始から約 235 mAh g^{-1}（$\Delta x = 6.8$ in $Li_{4+x}Mo_5O_{17}$）まで，2.3 V および 1.75 V 付近で還元反応が進行し，２段階の電圧平坦部が観測された．その後，1 V 付近から緩やかな電圧低下をともなって還元反応が進行し，初回の下限電圧 0 V までの充電で観測された充電電気量は 1531 mAh g^{-1}（AB の充電電気量を除いて 1224 mAh g^{-1}）であった．SEI 生成に由来する電気量が未知数であるものの，概ね Mo(VI) から Mo(0) への還元反応（$\Delta x = 30$ in $Li_{4+x}Mo_5O_{17}$, 1031 mAh g^{-1}）が進行したものと推察される．以後の充放電曲線において 2.3 V および 1.7 V 付近の電圧平坦部の存在は認められず，2 サイクル目以降の充電開始電圧は 2 V 以下であった．2 サイクル目以降の充放電ヒステリシスが大きく，既報 [11] と同様のコンバージョン反応が進行しているものと推察される．一方で，充電下限電圧を 0.5 V として充放電した場合，2 サイクル目以降においても 2.3 V 付近の電圧平坦部が観測された．

3.2.3　Sample 3（Li_2MoO_4）の充放電特性

充電開始から約 230 mAh g^{-1}（$\Delta x = 1.5$ in $Li_{2+x}MoO_4$）まで，1.0 V 付近で還元反応が進行し，電圧平坦部が観測された．その後，0.8 V 付近から緩やかな電圧低下をともなって還元反応が進行し，初回の下限電圧 0 V までの充電で観測された充電電気量は 1317 mAh g^{-1}（AB の充電電気量を除いて 1010 mAh g^{-1}）であった．SEI 生成に由来する電気量が未知数であるものの，概ね Mo(VI) から Mo(0) への還元反応（$\Delta x = 6$ in $Li_{2+x}MoO_4$, 925 mAh g^{-1}）が進行したものと推察される．以後の充放電曲線において 1.0 V 付近の電圧平坦部の存在は認められず，充放電ヒステリシスが大きいことから，既報 [12] と同様のコンバージョン反応が進行しているものと推察される．また，充電下限電圧を 0.4 V として充放電した場合でも，2 サイクル目以降において 1.0 V 付近の電圧平坦部の存在は認められなかった．

3.2.4　Sample 4（不純物相を含む Li_4MoO_5）の充放電特性

充電開始から約 260 mAh g^{-1}（$\Delta x = 2.0$ in $Li_{4+x}MoO_5$）まで，1.0 V 付近で還元反応が進行し，電圧平坦部が観測された．その後，0.8 V 付近から緩やかな電圧低下をともなって還元反応が進行し，初回の下限電圧 0 V までの充電で観測された充電電気量は 965 mAh g^{-1}（AB の充電電気量を除いて 658 mAh g^{-1}）であった．Mo(VI) から Mo(I) への還元反応（$\Delta x = 5$ in $Li_{4+x}MoO_5$, 658 mAh g^{-1}）と同等の電気量であるが，SEI 生成に由来する電気量も考慮すると，満充電状態においても平均的な Mo の価数は 1 価には到達していないものと考えられる．2 サイクル目以降において充放電曲線形状が徐々に変化し，最終的には前述の他のモリブデン系酸化物の場合と同様のコンバージョン反応が進行するものと推察される．一方で，充電下限電圧を 0.4 V として充放電した場合，放電過程において 0.8 V および 1.2 V 付近に，充電過程において 1.0 V 付近に電圧平坦部が観測された．ただし，10 サイクルの放電容量維持率が低く，特に放電 1.2 V 付近の電圧平坦部に対応する容量が低下することを確認した．

3.2.5　Sample 8（不純物相の少ない Li_4MoO_5）の充放電特性および充電過程における構造変化

3.2.4 項で述べたように，充電下限電圧を 0 V 近傍に設定した場合，充放電ヒステリシスが大きくなることを確認した．これはコンバージョン反応の進行に起

因すると考えられる．そこで，充放電ヒステリシスの低減を目的として，充電下限電圧を 0.4 V とした充放電サイクルをおこなった．その結果，3.2.4 項に記載の Sample 4（Li_4MoO_5）と概ね同等の電圧プロファイルを示した．さらに，合成条件の改良により，Sample 4 の場合と比較して容量維持率が向上し，10 サイクル目においても，充電 1.0 V 付近および放電 1.2 V 付近の電圧平坦部に対応する容量が維持されていることを確認した．なお，Li_4MoO_5 の β 相の充放電特性[8]が報告されているが，1 V 近辺の電圧平坦部の存在は認められず，その結晶構造，充放電特性のどちらにおいても，本報の Li_4MoO_5 の場合と異なるものと考えられる．本報の Li_4MoO_5 について，2 サイクル目の放電容量 284 mAh g^{-1}（AB の放電容量を除く）および Li_4MoO_5

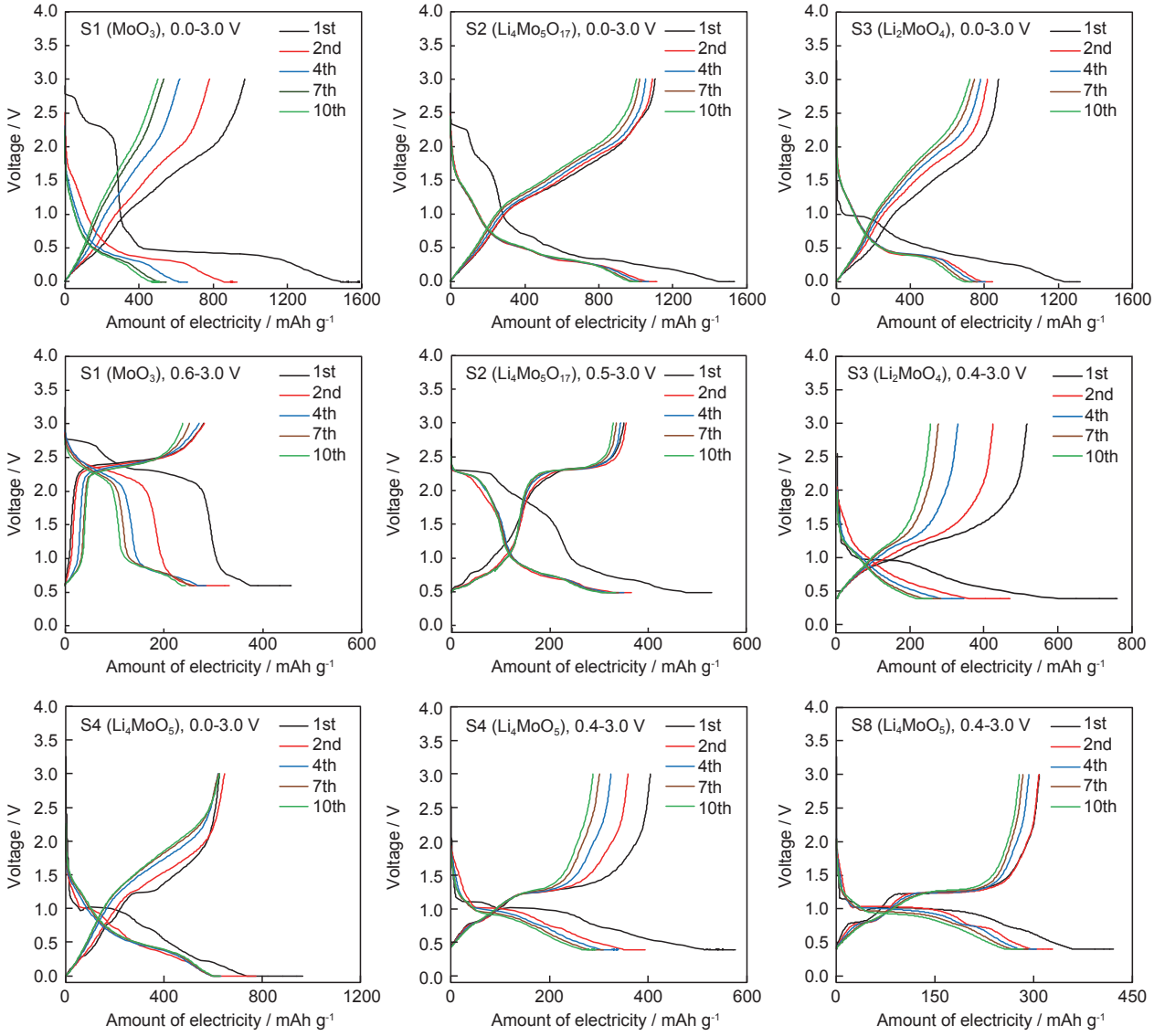

Fig. 4　Charge and discharge curves of Samples 1–4 and 8 (S1–S4 and S8), corresponding to MoO_3, $Li_4Mo_5O_{17}$, Li_2MoO_4, and two types of Li_4MoO_5 (Samples 4 and 8), respectively. The voltage range is indicated in the figure.

Table 7　Space groups, lattice parameters, and lattice volumes of Li_4MoO_5 (Sample 8) in the pristine state and the charged state to 0.4 V.

State	Space group	Lattice parameters						Lattice volume	
		a / Å	b / Å	c / Å	α / °	β / °	γ / °	V / Å^3	–
pristine	*P*–*1*	5.120	7.722	5.065	101.59	101.58	108.50	178.2	100.0%
charged	*P*–*1*	4.779	7.827	5.390	99.90	99.50	108.60	183.0	102.7%

の真密度 3.79 g cm^{-3} から，その体積あたりの放電容量は 1076 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．また，Li_4MoO_5 の平均放電電圧は約 1.2 V であり，LTO の場合の約 1.6 V よりも低い．さらに，Li_4MoO_5 の充放電ヒステリシスは約 0.4 V であり，本報で検討した他のモリブデン系酸化物の場合と比較しても小さいことが明らかとなった．このことから，本報の Li_4MoO_5 は高容量負極活物質の候補材料として有望であると考えられる．

また，本報の Li_4MoO_5 に特徴的な充電 1.0 V の電圧平坦部に対応する反応を調査するために，2.4 節に記載の要領で XRD 測定をおこなった．Fig. 5 に，充電過程の XRD プロファイルを示す．充電の進行にともなって，初期構造に由来する代表的なピーク（図中●）の強度が徐々に小さくなり，新相ピーク（図中▼）の強度が徐々に大きくなることを確認した．充電状態の詳細な結晶構造は明らかではないが，Table 7 に示すような空間群および格子定数に帰属することが可能であった．充電前後の格子体積変化から，0.4 V まで充電した場合の体積膨張率は約 3% であると見積もられた．

3.3　Matlantis によるモリブデン系酸化物の Li 挿入初期電圧の計算結果

前述したように，Li_2MoO_4 および Li_4MoO_5 の充電開始直後の電圧は約 1 V であり，MoO_3 や $Li_4Mo_5O_{17}$ の場合の約 2.75 V あるいは約 2.3 V よりも低い．これは，活物質におけるリチウムの電子供与効果 (electron-donor effect of Li) によるものと推察され，経験的には，Li_3VO_4 [13] 等のような一部の Li 過剰型酸化物において確認されている現象である（V_2O_5 / Li_3VO_4 の充電開始直後の電圧：3.4 V / 1.0 V）．したがって，遷移金属種や価数とともに，Li/Me 比も電圧に影響を与え得る重要なパラメータであると考えられる．本報では，Li_2MoO_4 および Li_4MoO_5 の充電開始直後の電圧が低いことの妥当性を示すアプローチの 1 つとして，2.5 節に記載の要領で，Matlantis によるエネルギー計算により Li 挿入初期電圧を見積もり，MoO_3 あるいは $Li_4Mo_5O_{17}$ の場合との比較をおこなった．その結果，MoO_3 の電圧 3.32 V に対して，$Li_4Mo_5O_{17}$ の電圧 2.73 V がやや低く，Li_2MoO_4 および Li_4MoO_5 の電圧 1.48 V，1.31 V が約 2 V 低いことが見積もられ，前述の実験値と概ね対応する結果が得られた．

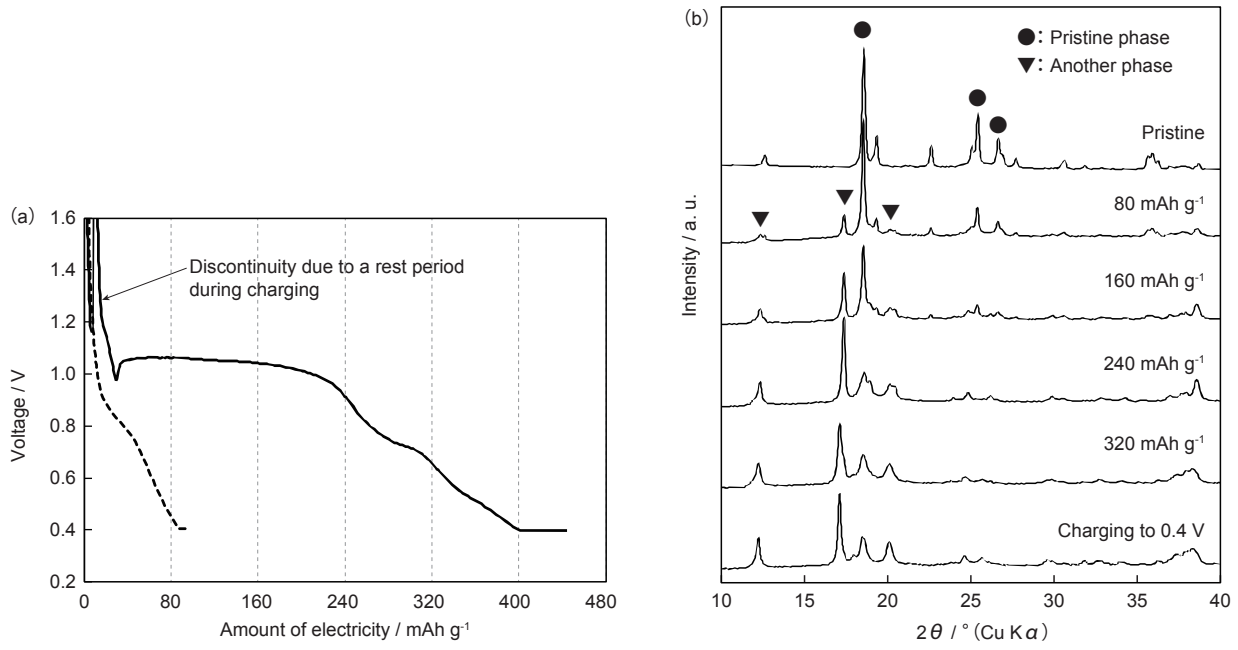

Fig. 5　(a) Charge curve and (b) XRD patterns of Sample 8 (Li_4MoO_5). The estimated charge curve of AB is also shown as a dashed line in Fig. 5(a). The XRD patterns in Fig. 5(b) were collected during the first charge at the pristine state, at charged states with specific capacities of 80, 160, 240, and 320 mAh g^{-1}, and after CC–CV charging to 0.4 V. ● and ▼ in Fig. 5(b) indicate representative diffraction peaks corresponding to strong reflections.

4　結論

種々のモリブデン系酸化物の中で，空間群 *P-1* に帰属される Li_4MoO_5 負極は，0.8 ～ 1.2 V 付近に特徴的な電圧平坦部を示すことを確認した．また，Li_4MoO_5 の充電開始直後（Li 挿入初期）における電圧が MoO_3 の場合よりも低いという実験結果は，Matlantis により計算された Li 挿入初期電圧と概ね対応していた．さらに，Li_4MoO_5 負極を充電下限電圧 0.4 V に設定して使用することで，他のモリブデン系酸化物とは異なる電気化学的特性を見出した．すなわち，体積当たりで約 1076 mAh cm^{-3} の高い放電容量を示すとともに，LTO 負極よりも低い約 1.2 V の平均放電電圧および，約 0.4 V の比較的小さな充放電ヒステリシスを併せ持つ特性が得られた．この放電容量は，従来の黒鉛および LTO 負極を上回る値であった．さらに，満充電状態における体積膨張率は約 3%と比較的小さいことを確認した．以上の結果より，Li_4MoO_5 は高容量負極活物質材料として有望であると考えられる．

参考文献

1. 市川慎之介 , 遠藤大輔 , 佐々木丈 , *GS Yuasa Technical Report*, **14(2)**, 1–9 (2017).
2. 市川慎之介 , 遠藤大輔 , 佐々木丈 , *GS Yuasa Technical Report*, **17(2)**, 27–35 (2020).
3. P. G. Bruce, B. Scrosati, and J.–M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2930–2946 (2008).
4. L. Cao, J. He, J. Li, J. Yan, J. Huang, Y. Qi, and L. Feng, *J. Power Sources*, **392**, 87–93 (2018).
5. 市川慎之介 , 日本国特許第 7024386 号 (2022).
6. R. Hoffmann and R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **573**, 157–169 (1989).
7. F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321–324**, 198–205 (2000).
8. Matlantis (https://matlantis.com/), software as a service style material discovery tool.
9. S. Takamoto, C. Shinagawa, D. Motoki, K. Nakago, W. Li, I. Kurata, T. Watanabe, Y. Yayama, H. Iriguchi, Y. Asano, T. Onodera, T Ishii, T. Kudo, H. Ono, R. Sawada, R. Ishitani, M. Ong, T. Yamaguchi, T. Kataoka, A. Hayashi, N. Charoenphakdee, and T. Ibuka, *Nat. Commun.*, **13**, 2991 (2022).
10. K. Zhang, Q. Kuang, X. Zeng, N. Wen, Z. Zhou, Q. Fan, Y. Dong, and Y. Zhao, *Electrochim. Acta*, **348**, 136309 (2020).
11. H. Liu, X. Shi, Y. Zhang, A. Song, J. Chai, L. Zhang, and J. Zhang, *Mater. Lett.*, **305**, 130803 (2021).
12. X. Liu, Y. Lyu, Z. Zhang, H. Li, Y.–S. Hu, Z. Wang, Y. Zhao, Q. Kuang, Y. Dong, Z. Liang, Q. Fan and L. Chen, *Nanoscale*, **6**, 13660–13667 (2014).
13. P. Rozier, E. Iwama, N. Nishio, K. Baba, K. Matsumura, K. Kisu, J. Miyamoto, W. Naoi, Y. Orikasa, P. Simon, and K. Naoi, *Chem. Mater.*, **30(15)**, 4926–4934 (2018).