研究成果報告書

金属酸化物のナノ構造制御による高速充 放電材料の研究

令和3年5月

東芝マテリアル株式会社

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研 究推進制度による委託業務として、東芝マテ リアル株式会社が実施した令和2年度「金属 酸化物のナノ構造制御による高速充放電材料 の研究」の成果を取りまとめたものです。

1. 委託業務の目的

(1)研究課題の最終目標

本研究では高いエネルギーを短時間で出力可能なパルス電源の達成を目的とした金属酸化物 電極材料の基礎研究を実施する。このため、3年間の業務において、まずはWMoOx複合酸化物の 精密結晶構造制御方法の確立を目指す。その後、複合酸化物電極材料の充放電メカニズムを明 らかにする。さらに、本材料を正極としたLiイオン電池セルを作製し、充放電特性等の評価を 行う。電極材料が満たすべき条件は以下の通りである。

・充放電特性:Liイオンの挿入脱離による繰り返し充放電が可能であり、活物質(複合酸化物) 当たりの容量として140 mAh/gを達成する。

・結晶構造と組成比制御: 複合酸化物の結晶構造や組成比と充放電容量の相関を明らかにし、 上記目標容量(140 mAh/g)を満たす複合酸化物の粉末合成方法を確立する。

(2) 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題は以下の通りである。

① WMoOx複合酸化物の成膜方法および粒子合成方法の確立

W0₃やMo0₃は正八面体構造を基本とする骨格をとり、酸素欠損を導入することで特異的な結晶 構造を形成できる。また、酸素欠損を導入することで電子伝導性が向上するため、蓄電デバイ ス用の高速充放電可能な材料として期待できる。これまでの研究例ではW0₃単体やMo0₃単体への 酸素欠損導入や複合酸化物としてW₂Mo_{1-y}O₃の成膜方法などが報告されている。しかし、酸素欠損 を導入したW₂Mo_{1-y}O_xについては研究例が少なく、結晶構造解析とLiイオンの挿入・脱離のメカニ ズム検討はほとんど行われていない。これはWO₃とMoO₃の複合酸化物の薄膜形成や粒子合成にお いて、モリブデン酸化物は昇華性が高く、特にWO_{2.72}、WO_{2.82}等の酸素欠損組成でのモリブデン 置換が困難であるためと考えられる。

② WMoOx複合酸化物の充放電メカニズムの解明と容量向上

WMo0xの充放電特性に関する先行研究は確認できていないため、結晶構造とLiイオンの挙動な ど、充放電メカニズムは明らかになっていない。そのため、上記①の課題を克服後WとMoの組成 比や酸素欠損量を制御した材料を用い、計算科学や高度な分析技術などを用いてメカニズム解 明と容量向上に向けた開発指針を得ることが必要である。

(3) 要素課題に対する攻略手段と実施項目及びそのための体制

これらの要素課題に取り組むために、東芝マテリアル株式会社では①~②を実施する。

① WMoOx複合酸化物の合成方法検証

WMo0x複合酸化物を合成するための非平衡プロセスとして、薄膜の形成にはスパッタ法、粒子の合成にはプラズマ法を導入し、これらによる合成方法の検証を行う。

スパッタ法における合成条件として、W:Mo比率、酸素分圧、成膜温度、成膜レート、添加物 等を制御する。

プラズマ法は原料を高温で昇華し、酸素や窒素雰囲気での急冷プロセスによって再結晶化さ せる技術である。WO₃やMoO₃等の2種以上の原料を同時に投入可能であるため、複合材料の合成が 可能である。プラズマ法における合成条件として、W:Mo原料の投入比率、圧力、冷却速度、酸 素分圧、添加物等を制御する。

合成した材料は必要に応じて水素や不活性ガス雰囲気での熱処理を行い、酸素欠損の導入を 図る。

さらに、合成した材料について、材料組成、結晶構造、トンネル構造などの微構造観察、及 び結合状態解析、電子伝導性の評価、及び電気化学測定によるLi挿入量の評価等を行う。これ らの結果から、Liイオンの挿入・脱離のメカニズムを検討するとともに、合成条件にフィード バックする。

② 充放電メカニズムの解明

上記①で作製したWMoOx複合酸化物の充放電特性を評価し、充放電時のLi挿入・脱離挙動やLi イオンの拡散速度を明らかにする。ハーフセルとしてLi対極としたセルで充放電評価を実施す る。充放電特性評価用の集電体にはアルミや銅を基材とし、複合酸化物の薄膜および粒子堆積 膜を作製する。評価項目としては充放電時の電圧範囲、容量、効率、内部抵抗である。さらに、 Liイオンの挙動を解明することを目的に、in-situ XRDによる充放電時の結晶構造変化の観察を 行う。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

本研究では高いエネルギーを短時間で出力可能なパルス電源の達成を目的とした金属酸化物電 極材料の基礎研究である。結晶構造の制御に対しては、W、Moに5価の金属元素を加えることで、 5角形または6角形のトンネル構造が積層した結晶構造を持つ針状粒子を合成することに成功した。 また、得られた多元系複合酸化物の充放電容量を評価し、研究目標である140 mAh/gを超える放電 容量を確認した。

3. 委託業務における研究の方法及び成果

高速充放電可能な材料を目指して、W-Mo-0系酸化物の適用を検討した。組成の異なる酸化物 を合成し、Liイオン電池の充放電試験を行った。以下に研究内容を示す。

3.1 WMoO_x 複合酸化物の合成方法検証

(1) 実験方法

WMo0_x 複合酸化物の合成方法として、スパッタ・薄膜法とプラズマ・粒子合成法の、両製法を 検討比較した結果、ここでは、より効率的に研究が進められるプラズマ・粒子合成法を選択し た。プラズマ法(高周波熱プラズマ法)は材料を10⁴℃の高温で昇華し、酸素雰囲気で再結晶化 させることで粒子を作製する技術である。2種以上の材料を同時に投入可能であるため、固溶体 などの複合酸化物の作製にも応用可能で、酸化物原料の仕込み量を調整することで、粒子合成を 試みた。

(1)-1 試料合成

原料の酸化物粉末を秤量し混合後、プラズマ法で昇華、凝結工程を経て元素レベルで混合し、 ナノ粒子前駆体を合成した。その後、ナノ粒子前駆体を、アルミナるつぼ内に充填し、750℃で 大気焼成することで結晶化した。

(1)-2 分析

ナノ粒子前駆体と大気焼成後の試料は、Field-Emission Scanning Electronmicroscopy (FE-SEM)による粒子の形状観察と、X-ray diffraction(XRD)による生成相の同定を行った。さらに、 一部の試料で、Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM)、Energy Dispersive Xray Spectroscopy (EDX) による観察を行った。また、ナノ粒子前駆体については高温 X 線によ り高温状態の結晶構造変化を観察した。

合成した試料を用いて、コインセル、ラミネートセルを作製し充放電評価を行った。コインセルは正極にLi、電解液には体積比1:2の PC/MEC に溶解した1M LipF6、0.5 M LiBF4、セパレータは25 μ mのポリプロピレンフィルムを用いた。ラミネートセルは、正極にLiCoO₂、電解液には体積比1:2の PC/MEC に溶解した1M LipF6、0.5 M LiBF4、セパレータは25 μ mのポリプロピレンフィルムを用い、電極面積は単層35 mm×30 mmである。電池の組立はアルゴン雰囲気のグローブボックス内で行い、充放電測定は充放電評価装置を用いた。

(2) 実験結果

(2) -1 ₩-Mo-0 三元系酸化物の検討

① プラズマ法で合成したナノ粒子前駆体

表1に作製した5種類のサンプル(P-1~P-5)の原料仕込み比と合成した粉末のBET比表面積を 示す。

サンプル No.	原料仕込み量		原料仕込み量		BET 比表面積	
	(wt%)		(atm%)		(m^2/g)	
	WO_3	MoO_3	WO_3	MoO ₃		
P-1	10	0	10	0	118.4	
P-2	8	2	7.1	2.9	111.7	
P-3	5	5	3.8	6.2	93.8	
P-4	2	8	1.3	8.7	55.6	
P-5	0	10	0	10	41.7	

表1. プラズマ法で合成したナノ粒子前駆体の BET 比表面積

図1に P-1~P-5の XRD プロファイルを示す。



図 1. プラズマ法で合成した P-1~P-5の XRD プロファイル

図1より P-1~P-3 の3 サンプルは単斜晶 WO₃ (PDF 00-043-1035、図1 \blacktriangle)のピークが観察され、P-4、P-5 は単斜晶 MoO₃ (PDF 00-047-1081、図1 \bullet)のピークが観察された。Mo 量の増加とともに結晶性が向上し、BET 比表面積が低下する傾向にあった。これは、MoO₃の融点(795°C)が WO₃の融点(1473°C)より低く粒成長が促進したためと考えられる。

プラズマ法における W と Mo 原子の混合状態を確認するため、P-3 の粒子に対して、STEM を用いて形態観察および EDX による元素マッピングを行った(図中それぞれの EDX 像の左上にある記載は元素名を示している)。図2にその結果を示す。部分的に特性 X 線の強度差がみられるが、粒子中に W と Mo が原子レベルで混合していることが確認できた。



図 2. P-3 の TEM 像、EDX マッピング

② ナノ粒子前駆体の高温 XRD

ナノ粒子前駆体の大気中での焼成温度を決めるため、P-3のサンプルについて、昇温過程における結晶構造変化を高温 XRD で観察した。測定温度は室温、500℃、600℃、700℃、800℃とした。図 3 に XRD プロファイルを示す。



図 3. P-3 の高温 XRD プロファイル

25℃では、W_{0.71}Mo_{0.29}O₃ および WO₃ に同定されるピークが観察された。500℃から 700℃では W_{0.4}Mo_{0.6}O₃に同定されるピークが観察され、高温になるにつれて結晶化が進行していることが分 かる。700℃以降は、WO₃の結晶系が、三斜晶から斜方晶に変化し、800℃で MoO₃ が検出された。 以上の結果から W-Mo-O 3元系酸化物の安定相として、室温では W_{0.71}Mo_{0.29}O₃ が形成し、500℃ 以上では、W_{0.4}Mo_{0.6}O₃ が形成することが分かった。

大気焼成後の酸化物粒子

P-1~P-5の大気焼成による結晶構造の変化を XRD により観察した。図4、5に示す。



図 4. P-2 と P-3 の焼成温度と焼成時間に対する結晶構造の変化



図 5. P-4 の焼成温度と焼成時間に対する結晶構造の変化

P-1 は焼成前には単斜晶 WO₃ (PDF 00-043-1035) と三斜晶 WO₃ (PDF 00-020-1323) が確認さ れ、750℃、6 時間以上の焼成により単斜晶 WO₃の単相となった。P-2 と P-3 は焼成前には単斜晶 WO₃、三斜晶 WO₃、単斜晶の W_{0.71}Mo_{0.29}O₃ (PDF 01-076-1297) であったが、750℃、6 時間以上の焼 成により単斜晶 W_{0.71}Mo_{0.29}O₃ (PDF 01-076-1297) と直方晶 W_{0.4}Mo_{0.6}O₃ (PDF 01-076-1280) の 2 相と なった。P-4 は 750℃、24 時間の焼成までは、単斜晶 W_{0.71}Mo_{0.29}O₃ (PDF 01-076-1297) と直方晶 W_{0.4}Mo_{0.6}O₃ と単斜晶 MoO₃ が混在していたが、100 時間の焼成で MoO₃ のピークが消失し、単斜晶 W_{0.71}Mo_{0.29}O₃ と直方晶 W_{0.4}Mo_{0.6}O₃ が形成した。P-5 は、焼成前は単斜晶 MoO₃ (PDF 00-047-1081) であったが、6 時間以上の焼成後には層状構造を持つ直方晶 MoO₃ (PDF 03-065-2421) が 形成した。

図 6 に P-4 の 750℃100 時間大気焼成後の TEM 像と EDX 元素マッピングを示す。焼成前と同様 に W と Mo は粒子内に均一に分布していることが確認できた。



図 6. 750℃100 時間大気焼成した P-4 の TEM 像、EDX マッピング

プラズマ法によりナノ粒子を合成し、大気焼成することで W と Mo の複合酸化物を合成した。 焼成前では P-1~P-3 が単斜晶 WO₃、P-4、P-5 が単斜晶 MoO₃を形成していた。P-3 の高温 XRD に よる評価により W-Mo-O 3元系酸化物としては、室温で W_{0.4}Mo_{0.6}O_{3、}500℃以上では W_{0.71}Mo_{0.29}O₃ が 形成することが分かった。さらに、750℃の大気焼成では、P-2~P-4 は室温での安定相である単 斜晶 W_{0.71}Mo_{0.29}O₃ と高温安定相である直方晶 W_{0.4}Mo_{0.6}O₃ の 2 つの相が観察された。

本実験により W-Mo-0 3 元系の広い組成域における安定相を確認することができた。それぞれの組成域における電池特性を評価した。結果は「3.2 充放電メカニズムの解明」に記載する。

(2)-2 多元系酸化物の検討

電池特性の向上を目指し、W-Mo-0系にさらに金属元素を添加した多元系酸化物の検討を行った。選択した金属元素は、WやMoとイオン半径が近く、WO₃やMoO₃と同様に金属元素の周囲に6つの酸素が配置した八面体構造を形成する5価金属元素である。さらに、5価金属元素の添加には、Liイオン電池の活物質として、Nb⁵⁺→Nb³⁺の2価の価数変化による理論容量の向上が期待される。

W、Mo、Vを主用元素としたW-Mo-V-0多元系酸化物の結果を述べる。SEMによる形状観察から 針状の単相粒子であることが分かった。STEM観察により、長手方向と直交する方向に原子が並 び5角形と6角形のトンネル構造を持つ結晶構造であることが分かった。STEM EDX分析から図7 に示すように、W-Mo-V-0多元系酸化物は各元素が結晶中に均一に分布していることを確認し た。



図 7. W-Mo-V-0 多元系酸化物の EDX マッピング (上 側面方向から観察した像、下 断面方向から観察した像)

次に、W、Mo、Nbを主用元素としたW-Mo-Nb-0多元系酸化物の結果を述べる。SEMによる形状 観察から針状の単相粒子であることが分かった。さらにSTEM観察により、長手方向と直交する 方向に原子が並び5角形のトンネル構造を持つ結晶構造であることが分かった。STEM EDX分析 から、図8に示すようにW-Mo-Nb-0多元系酸化物は各元素が結晶中に均一に分布していることを 確認した。



図 8. W-Mo-Nb-0 多元系酸化物の EDX マッピング (上 側面方向から観察した像、下 断面方向から観察した像)

高周波熱プラズマ法により W-Mo-V または W-Mo-Nb をベースとした多元系酸化物を合成した。 材料観察の結果、いずれの物質も、WO_{2.72}と同様にトンネル構造を有し、かつ c 面が積層した構 造である事が確認された。いずれの物質も、高い電池特性が期待されるため次に電池特性の評価 を行った。

3.2 充放電メカニズムの解明

「3.1 WMoOx 複合酸化物の合成方法検証」で作製した W-Mo-O 3元系酸化物、W-Mo-V-O 多元系酸化物、W-Mo-Nb-O 多元系酸化物の充放電特性を評価した。

(1) 測定結果

(1)-1 ₩-Mo-0 3元系酸化物の電池特性評価

図9にプラズマ法で合成した W-Mo-0ナノ粒子(P-1~P-5)を用いて作製した電池の充電容量 を示す。充放電試験は0.1 C相当の電流で電圧範囲は1.55 V - 3V で3サイクル測定を行った。



図 9. W-Mo-0 系酸化物ナノ粒子の充電容量

ナノ粒子前駆体を用いた試験では、P-4を用いて作製した電池が最も大きな充電容量を有し、 すべての組成で1サイクル目の充電では、150 mAh/g以上の高い充電容量が測定された。しか し、2サイクル目以降では充電容量が低下し、それぞれの充放電効率(クーロン効率)はP-1: 31%、P-2:24%、P-3:28%、P-4:31%、P-5:17%であった。

図 10 に 750℃100 時間大気焼成したサンプルで作製した電池の充電容量を示す。充放電試験は 前測定と同じ 0.1 C 相当の電流で電圧範囲は 1.55 V - 3V で 3 サイクル測定を行った。MoO₃の 充電容量が大きく、2 サイクル目で 200 mAh/g 以上の高い充電容量を示した。他のサンプルは、 ナノ粒子前駆体より充電容量が低下した。



図 10. W-Mo-0 系酸化物を 750℃100 時間焼成した粒子の充電容量

W0₃や Mo0₃は金属の周囲に 6 つの 0 が配位した八面体が周期的に連続した結晶構造を有する。 単斜晶 W0₃は八面体の頂点にある 0 が 2 つの八面体で共有され、隙間なく 3 次元に連なった構造 である。P-1~P-4 では、焼成前後でも前述の構造に変化は見られず、焼成によりさらに結晶性 が向上し、粒径の増大が確認された。一方で P-5 では、焼成前の粉末は前記組成と同様に八面体 の頂点を共有する基本構造を有していたが、焼成により構造が変化し、八面体の一部が陵を共有 し、2 次元に連なる層状構造に変化することが分かった。P-5 では、構造変化に伴い充電容量の 向上が確認され、P-1~P-4 では層状構造が確認されないことから、この層状構造が充放電容量 の増加に寄与していることが確認できた [1]。また、焼成前の P-1~P-4 はナノ粒子に起因する 欠陥および表面の効果により充電容量が大きくなったものと考えている。

図11にP-5と比較のためWO_{2.72}を用いた電池の放電レートを変化させたときの放電容量を示す。測定 は電圧範囲1.55~3 V、放電レート1C、5C、10C、20C、30Cで行った[2]。



図 11. P-5 と WO2.72の放電レートと放電容量

P-5 は、W02.72と比較すると低レート側では放電容量が大きいが、高レート側では放電容量が低下 する。これは、層状構造である P-5 の直方晶 MoO3にはトンネル構造が観られず、粒子内の Li の拡散 速度が遅いためと考えている。

3元系 W-Mo-0 ナノ粒子前駆体と焼成後の粒子の充放電試験を行った結果、層状構造を有する 直方晶 MoO₃を超える充電容量は確認できなかった。一方で直方晶 MoO₃は WO_{2.72}と比較しレート特 性が劣るため、電極材料としてはレート特性の向上につながる結晶中の Li 拡散パス(トンネル 構造)と容量向上につながる Li の充填構造(層状構造)の両方を持つことの重要性があらため て確認された。このことから、トンネル構造と層状構造を併せ持つ材料を探索するため、W-Mo-O 3元系をベースに、さらなる多元系化合物の検討を行った。

(1)-2 多元系酸化物の電池特性の評価

図 12 に電圧範囲 1 V - 3 V で評価した W-Mo-V-0 多元系酸化物の放電容量と放電レートの関係を示す。1 V - 3 V の電圧範囲では 1C で 162 mAh/g であり、30 C でも 86 mAh/g の高い放電容量を確認した。



図 12. W-Mo-V-0 多元系酸化物の放電レートと放電容量

図 13 に電圧範囲 1 V - 3 V で評価した W-Mo-Nb-0 多元系酸化物の放電容量を示す。1C では 172 mAh/g で W-Mo-V-0 多元系酸化物よりも大きな放電容量を示したが、放電レートを上げると 容量は減少し、30 C では 37 mAh/g であった。



図 13. W-Mo-Nb-0 多元系酸化物の放電レートと放電容量

W-Mo-V-0 多元系酸化物とW-Mo-Nb-0 多元系酸化物の電池特性を評価するため、それぞれのラ ミネートセルを作製し、サイクル特性を評価した。試験条件はコインセルの電圧範囲 1.55 V -3 Vと同じ放電容量となるように、電圧範囲 1.5 V - 2.8 Vとし、放電速度は 1Cとした。図 14 に結果を示す。100 回のサイクル試験後の容量維持率は W-Mo-V-0 多元系酸化物は 83%、W-Mo-Nb-0 多元系酸化物は 71%であり、容量維持率の面でも、W-Mo-V-0 多元系酸化物が優れた特性を 有していた。



図 14. W-Mo-V-0 多元系酸化物と W-Mo-Nb-0 多元系酸化物の容量維持率

作製した多元系酸化物の中でトンネル構造と層状構造を併せ持つ結晶構造を形成した W-Mo-V-0多元系酸化物と W-Mo-Nb-0多元系酸化物の充放電特性を評価した。W-Mo-V-0多元系酸化物は電 圧範囲1V-3Vでも動作し、1Cで目標である140 mAh/g以上の放電容量で、30CでもWO_{2.72}より優れた放電容量であることを確認した。

本研究では、WとMoを主要元素とした酸化物の合成方法を検討し、電極材料への応用を検討 した。W-Mo-0 3元系酸化物では、広い組成域における安定相を確認した。次に、WとMoに5価 金属を添加した多元系酸化物を検討し、トンネル構造と層状構造を持つ多元系酸化物を合成し た。W-Mo-V-0多元系酸化物は電圧範囲1V-3Vでも動作し、1Cで162mAh/g放電容量を有し ており、本プロジェクトの研究目標である140mAh/gの放電容量が確認できた。

3.3 プロジェクトの総合的推進

本委託業務の実施により得られた成果を、公益社団法人電気化学会主催の電気化学会第87回 大会で発表した。発表題目は「W-Mo-O複合酸化物の合成と評価」(Web 討論)である。

参考文献

- [1] Meduri, Praveen, et al., Nano let. 12 4 (2012) 1784.
- [2] A. Sasaki, et al., *Electrochemistry*, **85** (2017) 310.

4. 委託業務全体の成果

4.1 計画時に想定していなかった成果(副次的成果)や、目標を超える成果

W-Mo-0を主要成分とした多元系の複合酸化物相を新たに見出した。得られた複合酸化物はトンネル構造と層状構造を持つ針状粒子であり、その結晶構造と組成、粒子形状から触媒、電気化学デバイスなどへの応用も期待できる。

4.2 研究課題の発展性(間接的成果を含む)

本研究課題により得られた成果は、高速充放電可能で、放電容量の大きなリチウムイオン電 池の材料として期待されるものである。東芝マテリアル株式会社では、同用途の電極材料とし てWO_{2.72}の拡販活動を行っている。本課題で得られた材料は、さらに基礎研究を継続しポスト WO_{2.72}材料としての開発を検討している。また、得られた多元系酸化物は電極材料の他にも触媒 用途などで、多くの研究者に期待されている構造である。今回検討した多元系酸化物の組成域 については、他の研究報告には見られないため、有意義な知見と考えている。

4.3 研究成果の発表・発信に関する活動

W-Mo-03元系酸化物について電気化学会で口頭発表を行った(Web討論形式)。また、多元系酸化物について1件の特許を出願済みである。さらに、多元系酸化物の投稿論文を現在執筆中であり、W-Mo-V-0多元系酸化物については6月投稿予定、W-Mo-Nb-0多元系酸化物については9月までに投稿予定である。

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

コロナ禍において、プロジェクト全体の連携を密にし、円滑に運営していくため、在宅勤務 を使いながら定期的に打ち合わせを開催した。株式会社東芝の指針に基づき、コンプライアン ス教育を行い、定期的に実施体制の確認が行われた。

5.2 経費の効率的執行

経費の執行にあたっては、社内規則はもちろん、本委託規則も遵守するように、社内の調達 部門や経理部門と密に連絡を取り、適切な執行を心がけた。

6. まとめ、今後の予定

本研究で得られた多元系酸化物は社内で材料開発を継続する。客先情報から製品化へ向けた技術課題を明確にし、開発にフィードバックする。

また、大学との交流を通じ、蓄電デバイスに限らず他の電気化学デバイスや触媒用途等新しい 分野へ展開を検討する。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1)研究発表等の状況

種別	件数		
学術論文	該当なし		
学会発表	1件		
展示・講演	該当なし		
雑誌・図書	該当なし		
プレス	該当なし		
その他	該当なし		

(2) 知的財産権等の状況

発明の名称	発明者	出願登録区	出願番号	(出願	出願区分	出願国	登録番号
		分	日)				(登録日)
多元系複合	東芝マ	出願	特 願	2021-	特許	日本	
酸化物粉	テリア		087628				
末、それを	ル株式						
用いた電気	会社						
化学デバイ	末 永 誠						
ス及び触							
媒、並びに	福士大						
多元系複合	輔						
酸化物粉末	佐々木						
の製造方法	亮人						
	豊島						
	正規						

(3)その他特記事項

該当なし