

# ラマン分光法による二次電池材料の状態解析

豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 櫻井 庸司、稲田 亮史

## 背景

### リチウムイオン電池(LIB)

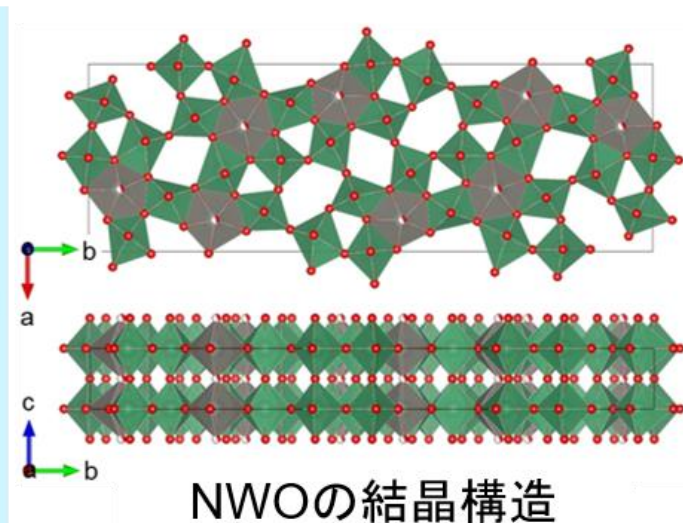
近年、電気自動車や蓄電システムなど大型用途での利用拡大  
→ 高速充放電可能(高レート特性)な負極材料の開発が必要

### 負極材料高レート化の手法・問題点

| 手法    | 問題点          |
|-------|--------------|
| ナノ粒子化 | 体積エネルギー密度の低下 |
| 多孔質化  | サイクル特性の低下    |
|       | 材料合成の高コスト化   |

### $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ (NWO)<sup>[1]</sup>

- 平均作動電位: 1.67 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$
- リチウム拡散係数:  $1.1 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
- ミクロン粒子使用の合剤電極による特性評価で  
**良好なサイクル特性・高レート特性**の報告有



[1] Kent J. Griffith et al., Nature, 559, 556-563 (2018).

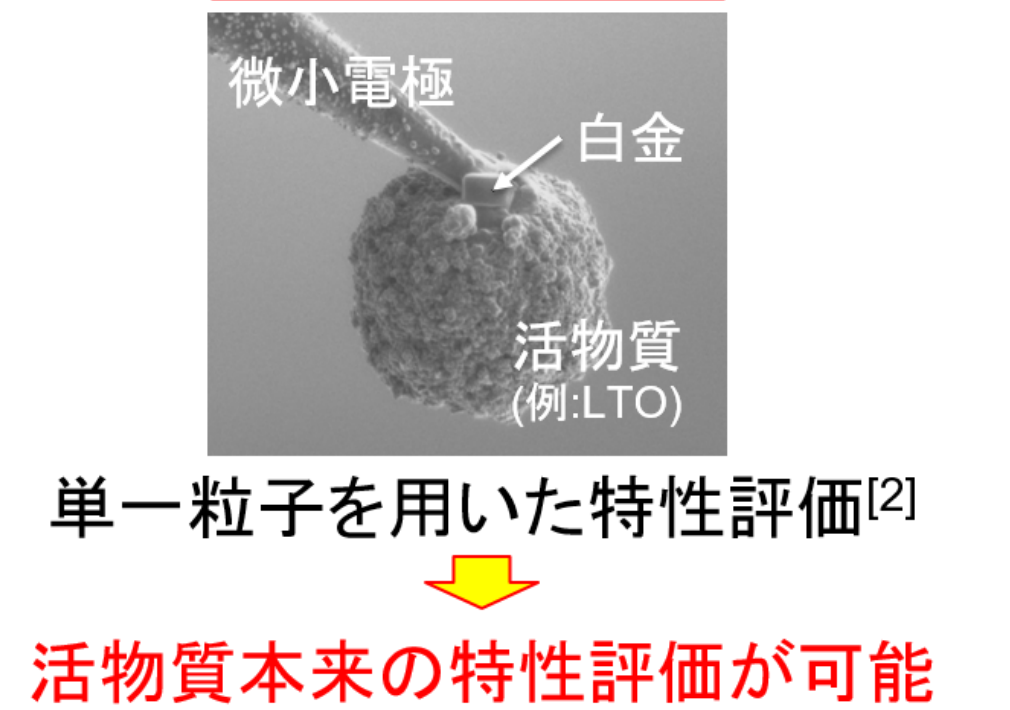
## 目的

### 測定手法

#### 合剤電極を用いた特性評価



#### 単一粒子測定



[2] 川尻 悠平 他, 第55回電池討論会要旨集(2014)

### 研究目的

合剤電極および単一粒子測定による  
NWOの電気化学特性評価

## 実験方法

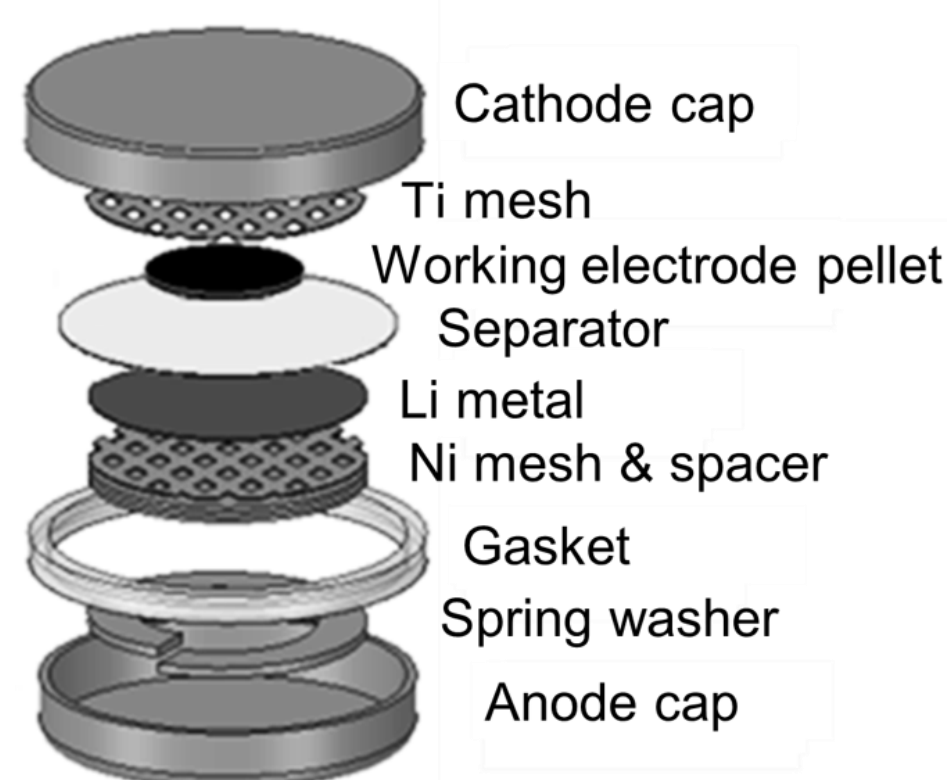
### コインセル(合剤電極)による評価

#### セル構成

|     |                                                    |
|-----|----------------------------------------------------|
| 作用極 | NWO(1200°C):AB:PTFE (80:10:10 wt.%)                |
| 対極  | リチウム金属                                             |
| 電解液 | 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ (1:1 v/v%) |

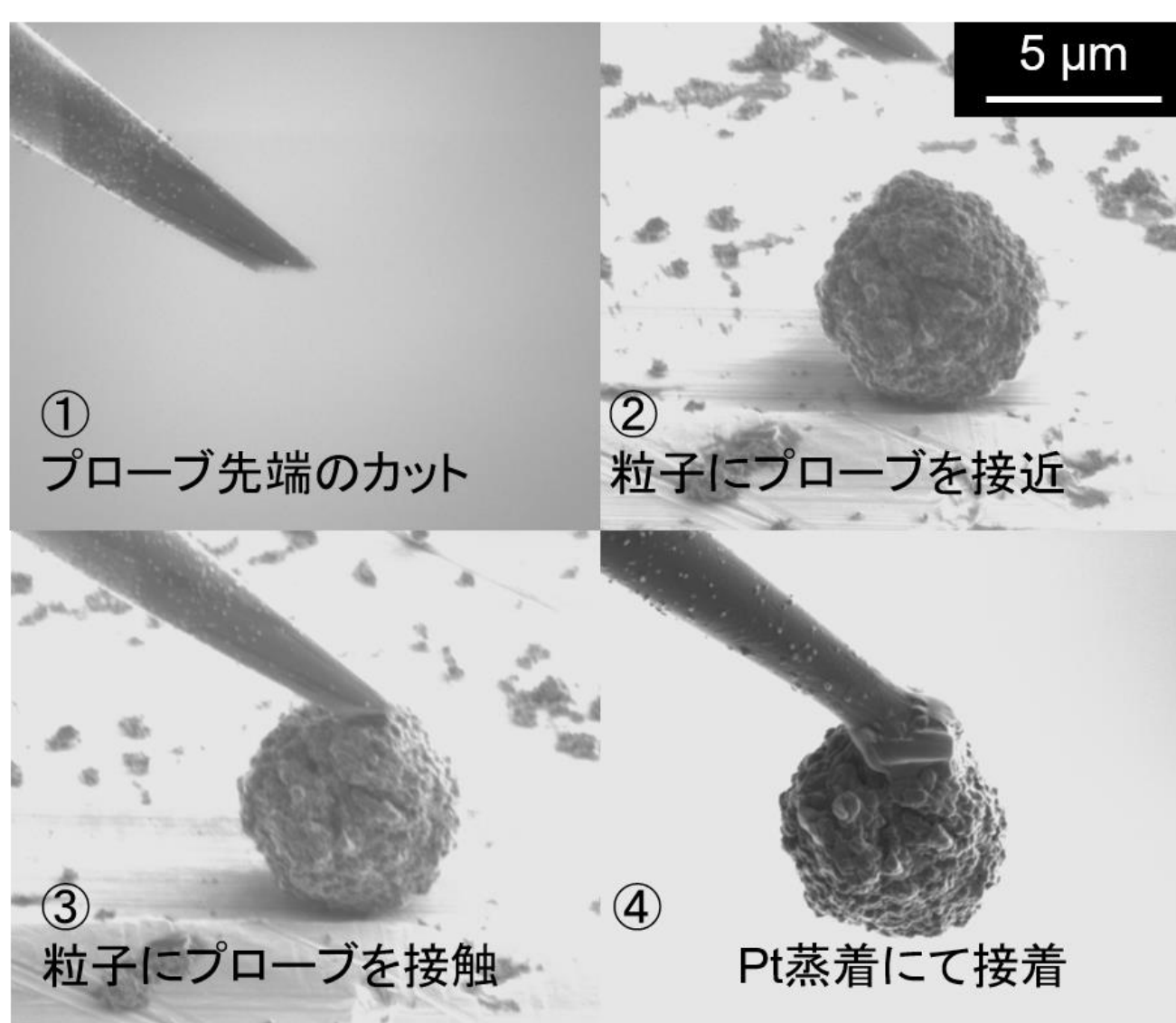
#### 充放電試験条件

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| 電位範囲[V]                    | 1~3   |
| 電流密度[ $\text{mA g}^{-1}$ ] | 7.467 |
| サイクル数                      | 3     |
| 環境温度[°C]                   | 25    |



### 単一粒子測定用電極の作製

#### 【プロセス例】 活物質: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)



### 単一粒子測定による評価

#### セル構成

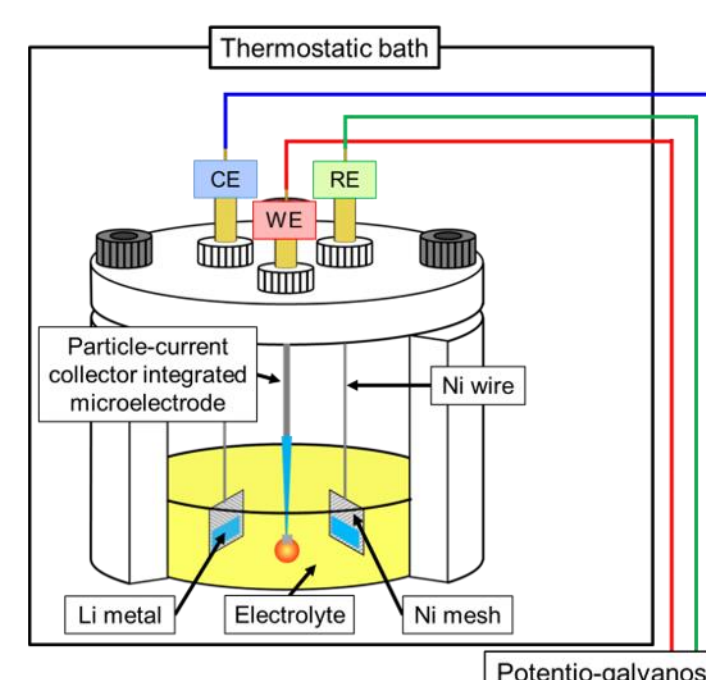
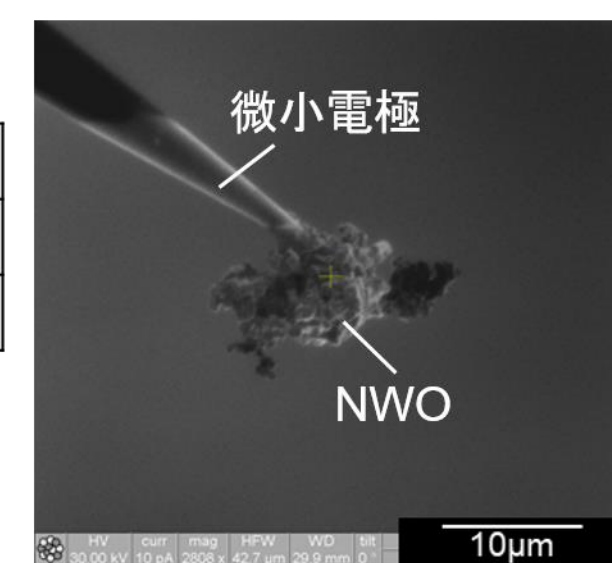
|        |                                                                        |
|--------|------------------------------------------------------------------------|
| 作用極    | NWO(1200°C)                                                            |
| 対極/参照極 | リチウム金属                                                                 |
| 電解液    | 1M $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)/\text{EC}:\text{PC}$ (1:1 v/v%) |

#### サイクリックボルタンメトリー(CV)測定条件

|                                      |                                   |
|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 電位範囲[V vs. $\text{Li}/\text{Li}^+$ ] | 1~3                               |
| 電位スキャンレート [ $\text{mV s}^{-1}$ ]     | 1, 0.1, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 2, 4, 8 |
| サイクル数                                | 3                                 |
| 環境温度[°C]                             | 20                                |

#### 充放電試験条件

|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| 電位範囲[V vs. $\text{Li}/\text{Li}^+$ ] | 1~3   |
| 電流値[pA]                              | 38.58 |
| サイクル数                                | 3     |
| 環境温度[°C]                             | 20    |



## 実験結果・考察

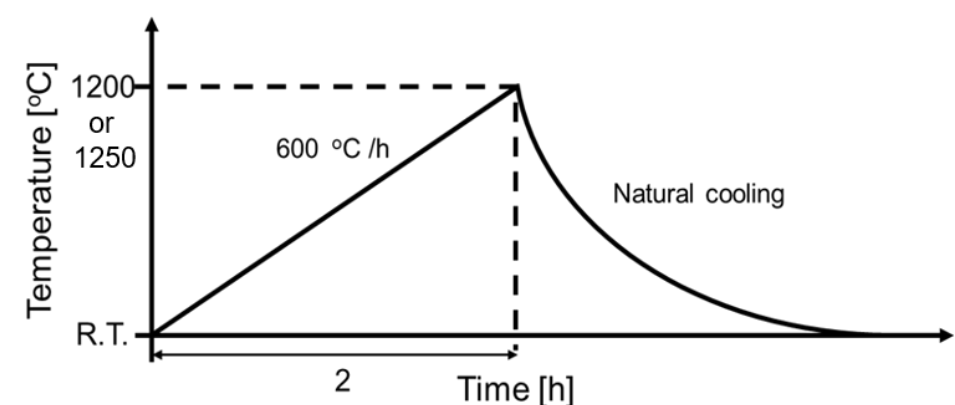
### NWOの合成と構造評価

#### NWOの合成(固相法)<sup>[1]</sup>

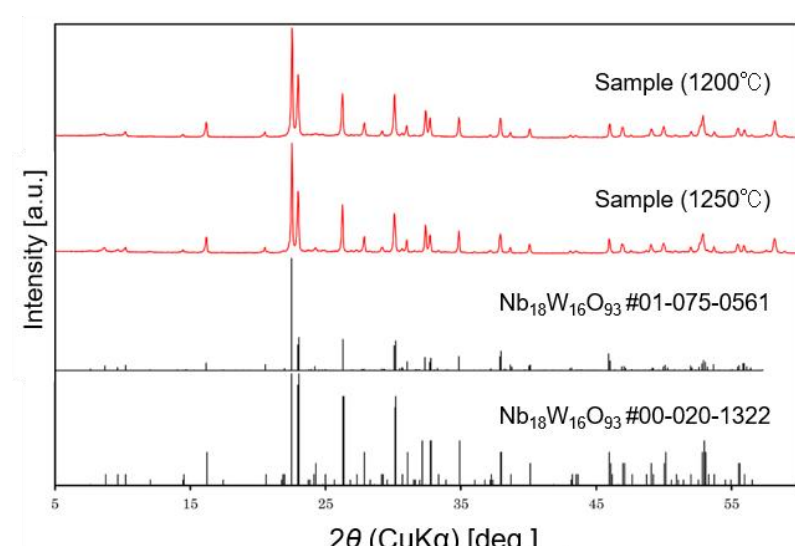
[1] Kent J. Griffith et al., Nature, 559, 556-563 (2018).

$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{WO}_2 = 9:16$  (化学量論比)

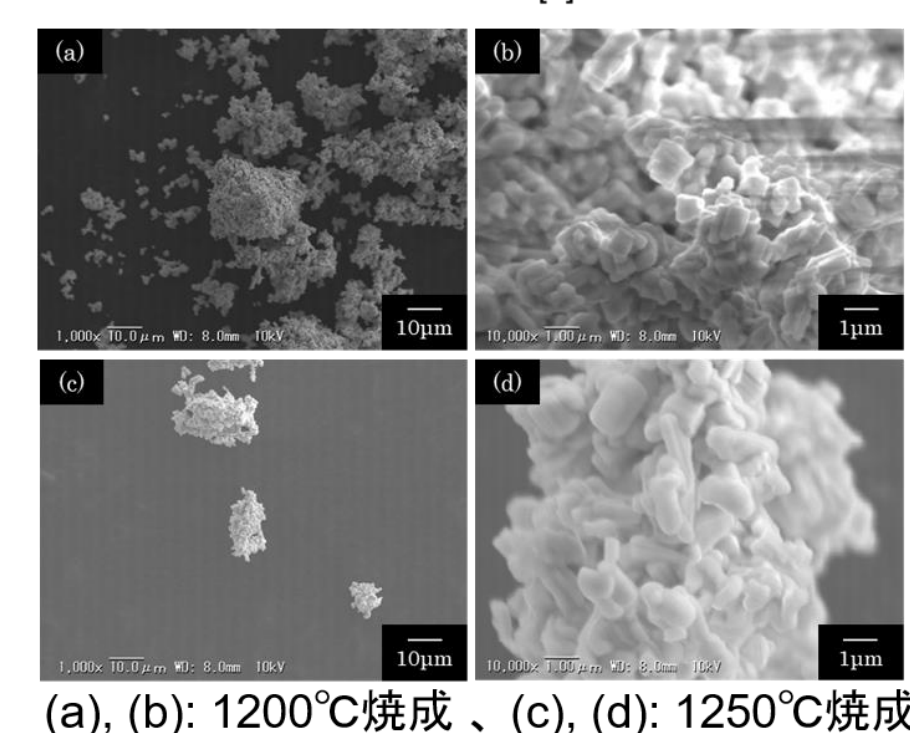
混合 → ペレット化 → 焼成



#### 合成試料の構造評価

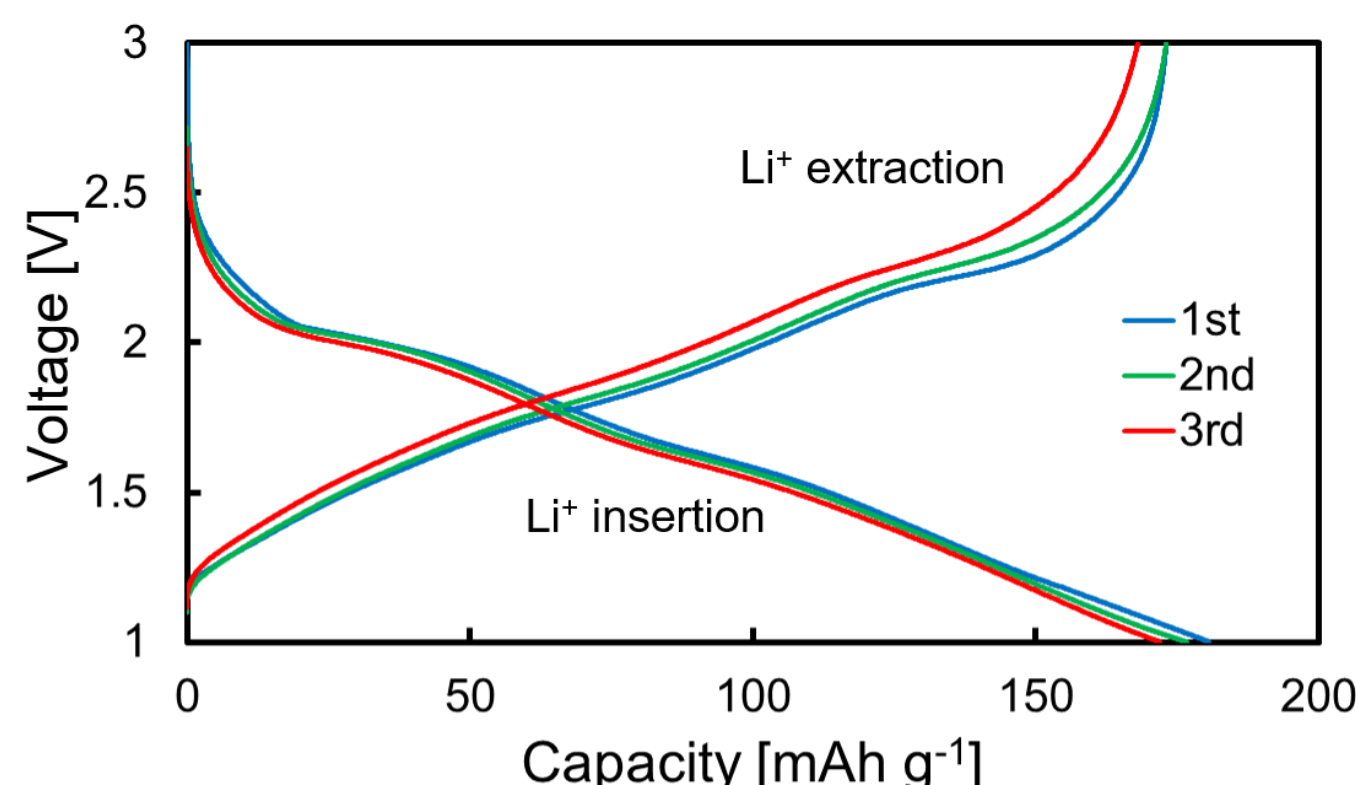


ほぼ単一相の試料



1 μm程度の一次粒子からなる凝集粒

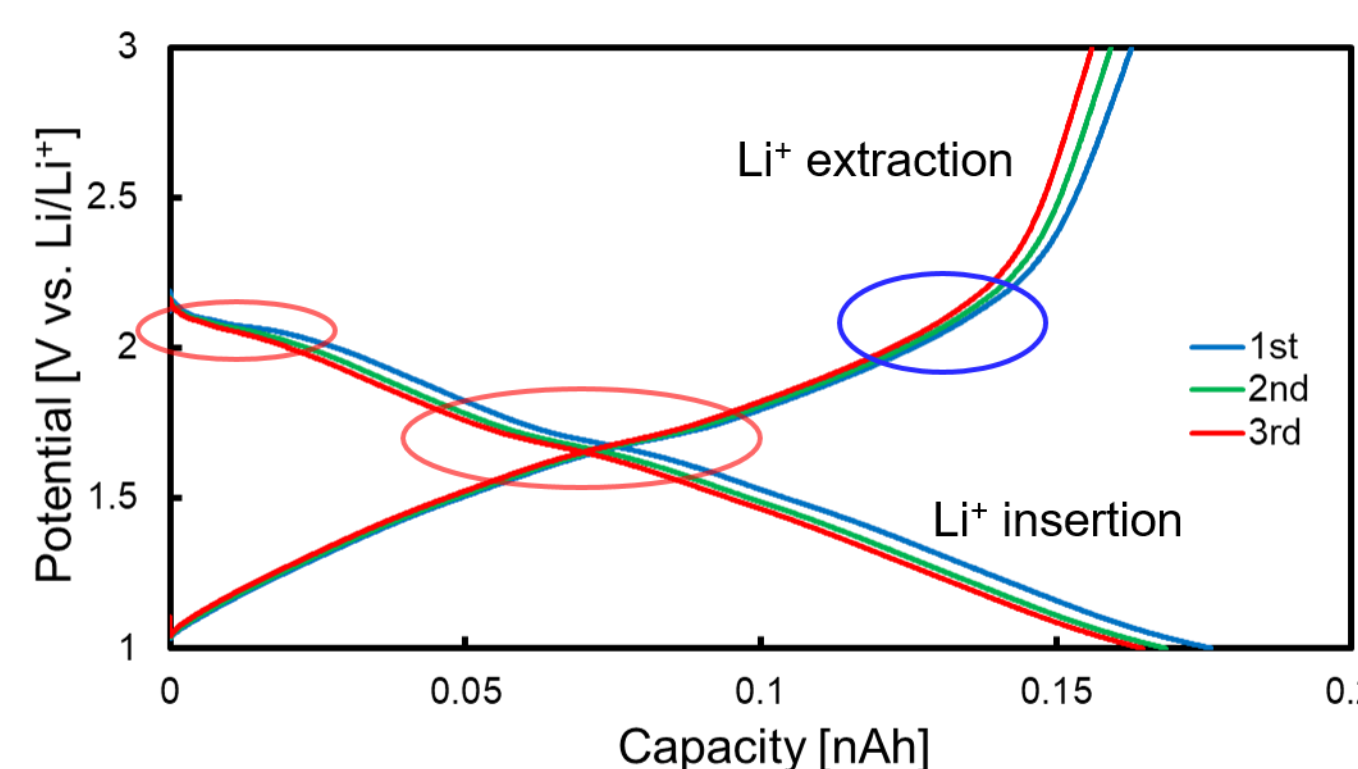
### 充放電試験結果(合剤電極)



- NWO由来の電位プラトーを確認
- サイクル毎に容量低下
- 既報と異なるサイクル特性を確認

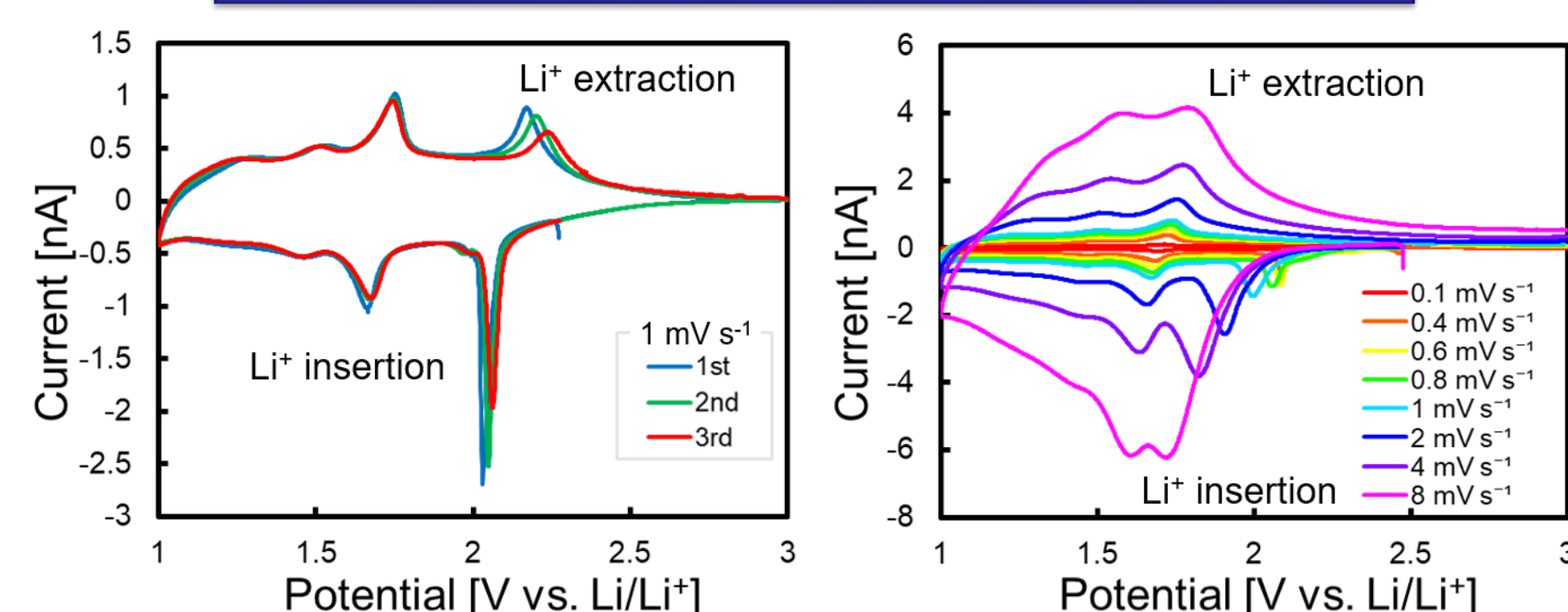
特性不良の原因調査のため  
単一粒子測定を実施

### 充放電試験結果(単一粒子測定)



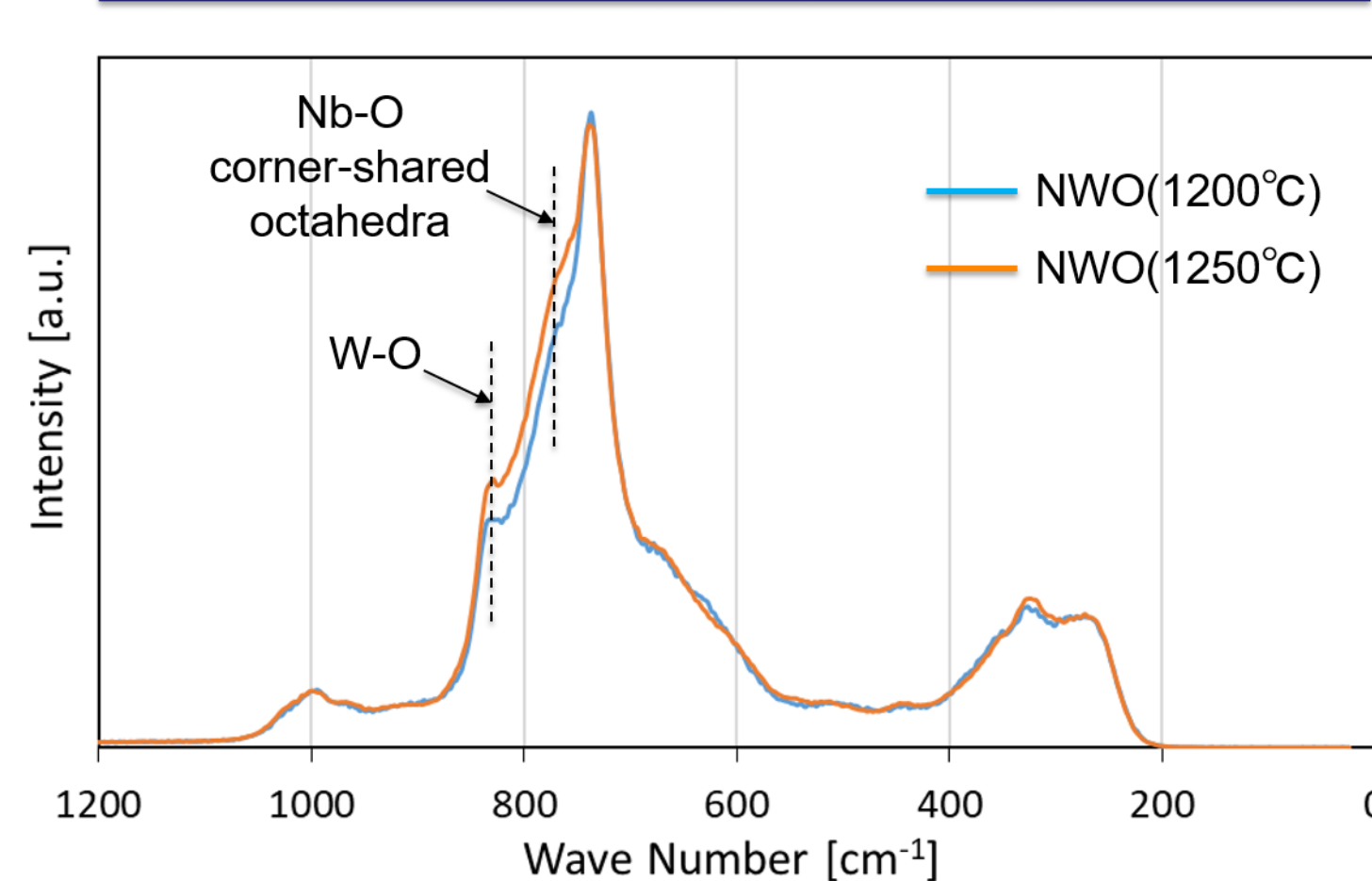
- サイクル毎に容量低下
- 低電位側:  $\text{Li}^+$ 挿入・脱離ともに電位プラトーを確認
- 高電位側:  $\text{Li}^+$ 挿入では電位プラトーを確認,  $\text{Li}^+$ 脱離では電位プラトーが消滅
- $\text{Li}^+$ 脱離での反応遅れが合成したNWOの特性低下に寄与

### CV測定結果(単一粒子測定)



- 低電位側: サイクルによるピークの電位シフトが無い, 電位スキャンレートの増加によるピークの電位シフト少 → 低電位側では良好なサイクル特性・高いレート特性
- 高電位側: サイクルによるピークの電位シフトが発生, 電位スキャンレート増加によるピークの電位シフト増大, ピークの消滅 → 高電位側ではサイクル・レート特性が共に不良

### NWOのラマン分光分析結果



- 結晶骨格は同様でも、焼成温度の違いで結晶構造中の原子配置・サイト占有率が変化している模様
- 焼成条件最適化で特性向上の可能性を示唆

## まとめ

- リチウムイオン電池用負極材料として期待されている $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ の電気化学特性を調査
- 一般的な合剤電極を用いた特性評価に加えて、当研究室独自の手法による単一粒子測定を実施
- 既報ほどの良好なサイクル特性・高レート特性は、今回の焼成条件下で合成した試料では確認できず
- ラマン分光測定より、結晶構造中の原子配置・サイト占有率の影響が示唆
- 今後、焼成温度等材料合成条件を種々検討し、材料本来の電気化学特性を明確化する予定