

令和 7 年 11 月 20 日

高結晶性酸化タングステンを用いた 次世代蓄電池負極材料の開発に成功

【概要】

三酸化タングステン (WO_3) は、光触媒や顔料などに使用される無機材料です (図 1)。国立大学法人鳥取大学工学部の薄井洋行准教授、道見康弘准教授、坂口裕樹理事・副学長らの研究グループは、日本新金属株式会社 (以下、日本新金属) と共同で研究開発を行い、同社が有する WO_3 に対して適切な粒子サイズの選択と結晶性を高める工夫を行った結果、次世代蓄電池に相応しい優れた負極性能を引き出すことに成功しました。



図 1 .酸化タングステン粉末 .光触媒や顔料などの材料に利用されている .

【研究の背景】

現在のリチウムイオン電池の負極には黒鉛やチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) が使用されています。一方、鳥取大学のグループはこれらと同程度の Li 吸蔵 - 放出容量 (理論容量: 335 mAh g^{-1}) と放電電位 (1.6 V) を有するルチル型酸化チタン (TiO_2) に着目しており、不純物ドーピングによる電子伝導性の改善や結晶性向上による活物質利用率の増大が負極性能を高めるうえで有効であることを見出してきております。しかしながら、携帯電話や身に付けるタイプの電子機器 (ウェアラブルデバイス) への利用のためには、より大きいエネルギーを小さい体積に蓄えることができる次世代蓄電池の

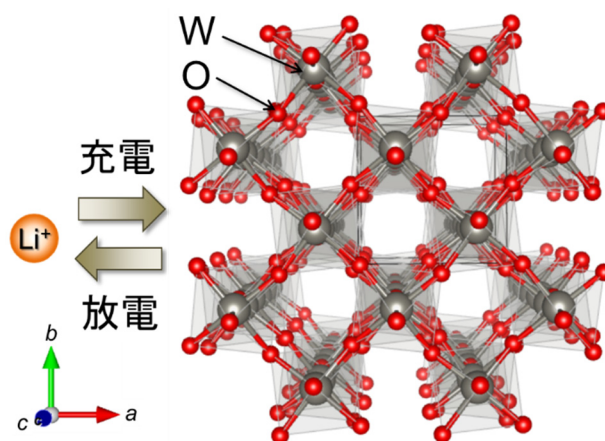


図 2 . 酸化レニウム型 WO_3 の結晶構造 .

登場が望まれています。そのためには、より高い充放電容量と低い放電電位を示す負極材料の開発が必要です。酸化レニウム型の WO_3 は比較的高い電子伝導性と低い放電電位を示すことが知られています（図2）。また、黒鉛や TiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ とは異なり、 Li^+ 吸蔵時に相分離をとともなうコンバージョン反応が進行することで 694 mA h g^{-1} もの高い理論容量を有する負極材料です。したがって、 WO_3 は使い方次第では高性能な次世代負極材料になり得ると期待されます。ただし、 WO_3 は Li^+ 吸蔵時に体積が元の 1.7 倍に膨張するため電極構造の崩壊が進みやすいことや、結晶性が低い場合には可逆的な充放電反応が進みづらいことが知られております。そこで、鳥取大学のグループはこれまでにルチル型 TiO_2 の研究で確立してきた材料化学的方法論（*ACS Appl. Energy Mater.*, **6** (2023) 4089.）を日本新金属の WO_3 に適用し、問題の解決に取り組んでおります。本研究では、まず適切な WO_3 の粒子サイズを調べたうえで、種々の温度で熱処理を実施し結晶性向上による負極性能の改善を試みました。また、次世代蓄電池の一つである酸化物系固体リチウム電池の負極においても WO_3 負極の適用を行いました。

【研究の特徴】

[1] 粒子サイズの最適化

日本新金属は、超硬製切削工具や耐摩工具に使用される炭化タングステン材料を製造する粉末メーカーとして、その生産量は国内最大規模を誇り、超硬スクラップのリサイクルから、炭化タングステンに至る一貫した量産工程を確立しています。 WO_3 は炭化タングステンを製造する際の中間生成物として得られますが、本研究では、日本新金属がパラタングステン酸アンモニウムの熱分解により合成した WO_3 を使用しました。粒子サイズの異なる3種類の WO_3 を導電材や結着材と混練し銅箔集電体に塗工して負極を作製し、有機溶媒電解液を用いて充放電試験を行いました。その結果を図3に示します。粒子サイズが最も小さい 10 nm の場合は、 WO_3 粒子が塗工の際に凝集してしまい電解液と反応しづらい電極となったため乏しい放電（ Li^+ 脱離）容量しか得られませんでした。粒子サイズを 20 nm とした場合は

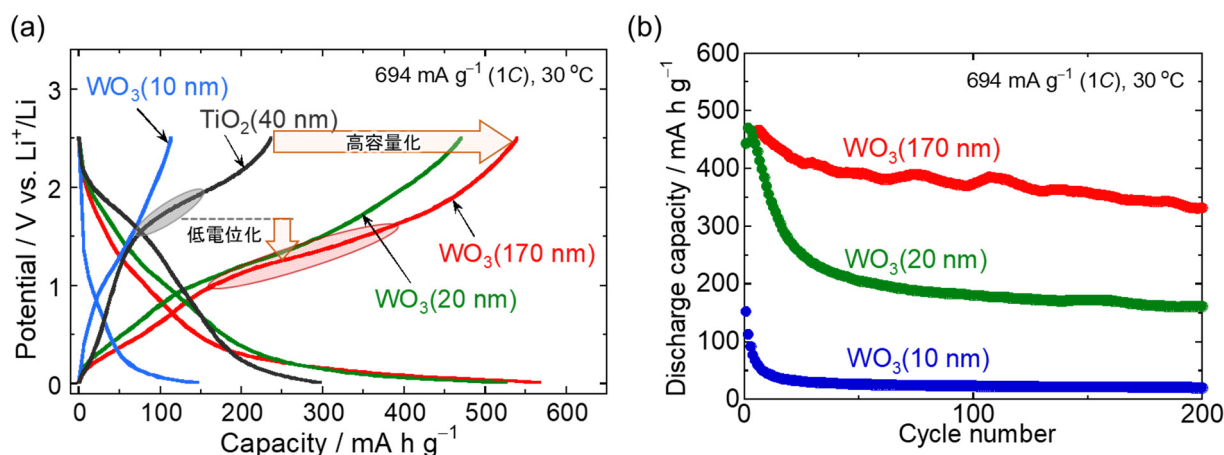


図3．粒子サイズの異なる WO_3 からなる負極の(a)定電流充放電曲線と(b)放電容量の充放電サイクル数依存性．

初回サイクルの放電容量が向上したものの、充放電サイクルを繰り返すと急激に放電容量が減少してしまいました。これに対し、170 nm のサイズの WO_3 粒子を用いると塗工時に凝集が起こらず比較的良好な負極性能が得られることがわかりました。この WO_3 負極は従来の TiO_2 負極と比較し、より低い放電電位 (1.0–1.4 V) と大きい放電容量 (540 mAh g^{-1}) を発揮することを確認しました。そこで、さらなる性能向上のため、このサイズの WO_3 に対して種々の温度において大気中で 2 時間の熱処理を行い、結晶性を高める工夫を行いました。

[2] 結晶性の向上

図 4 は 500 °C から 1100 °C までの種々の温度で熱処理を行った WO_3 の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示します。SEM 像から求めた粒子サイズ (D_p) と X 線回折測定の結果から得られた結晶子サイズ (D_c) の値を図中に示しております。熱処理温度が高くなるにつれて WO_3 の結晶子サイズが増大することを確認しました。温度が 700 °C より高くなると WO_3 粒子の焼結が顕著に進行し、粒子サイズが大幅に増大することがわかりました。一つの粒子における結晶性の高さを表すパラメータとして、粒子サイズに対する結晶子サイズの割合 ($R_s = D_c/D_p$) を算出したところ、900 °C および 1100 °C の場合は非常に低い値となりました。したがって、これらの WO_3 においては一つの粒子内に多数の結晶粒界が存在することが確かめられました。

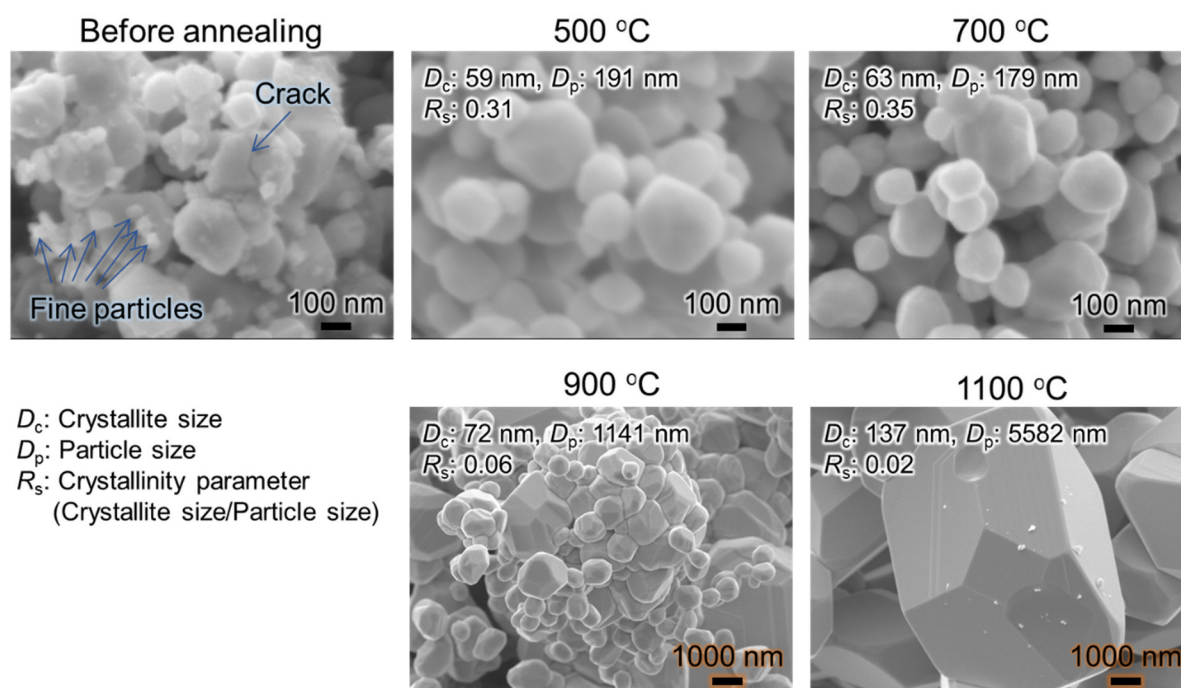


図 4 . 種々の温度で熱処理を行った WO_3 粒子の走査型電子顕微鏡像。粒子サイズ (D_p)、X 線回折測定から求めた結晶子サイズ (D_c) および粒子サイズに対する結晶子サイズの割合 (R_s) も併せて図中に示す。熱処理前の WO_3 については粒子のひび割れや微細粒子の存在が多数確認されたため、 D_p や R_s の評価には至らなかった。900 °C と 1100 °C の場合では焼結が顕著に進行し、粒子サイズが大幅に増大したため、10 倍の 1 の倍率で撮影した。

図 5 (a)はこれらの WO_3 からなる電極の充放電サイクル試験評価の結果であり、縦軸は単位体積当たりの放電容量を示します。熱処理無しの WO_3 の場合では 30 サイクル程度で容量衰退が起こり、短いサイクル寿命しか示さないことを確認しました。これは、10–20 nm 程度の微細な WO_3 粒子が含まれていたことや、大きい WO_3 粒子においては亀裂が入っていたことにより、粒子の凝集や Li^+ を吸蔵する結晶子の偏りが発生し、充放電時の WO_3 の体積変化が一部分に集中し、粒子の微細化や活物質層の崩壊が早まったためと考えられます。これに対し、熱処理を行うと 700 °C まではサイクル寿命が著しく伸長することが明らかとなりました。これは、熱処理により微細な粒子や亀裂が少なくなったことに加え、結晶性の向上により粒子内において Li^+ 拡散を遮る結晶粒界が減ったためと推測できます。 WO_3 の密度は 7.16 g cm^{-3} であり、黒鉛の密度 (2.33 g cm^{-3}) よりも非常に大きいため、単位体積当たりの放電容量の面で非常に有利な負極材料となり得ます。黒鉛の理論容量 (870 mAh cm^{-3}) の約 2.5 倍もの 2150 mAh cm^{-3} の高容量を 270 サイクルにわたり維持できることを確かめました。さらに温度が高くなるとサイクル寿命は急激に短くなってしまいました。これは、焼結が進行した WO_3 粒子中に存在する多くの結晶粒界において Li^+ 伝導が妨げられ、 Li^+ 吸蔵部位が集中したことで、活物質層の崩壊が早まったためと考えられます。この考えを裏付けるため、結晶性の高さを示すパラメータ R_s を横軸にとり、サイクル寿命を縦軸にとったグラフを作成したところ、図 5 (b)に示すように正の相関が得られました。これは、 Li^+ 拡散を妨げる結晶粒界が熱処理により減少し、 WO_3 粒子の内部にまで Li^+ 吸蔵されやすくなるため、充放電時の体積変化で生じる応力が活物質層全体に分散し、 WO_3 負極の耐久性が向上したことを示しています。もし、理論容量程度の充放電容量を示す WO_3 を負極に用いてリチウムイオン電池を構築した場合には、黒鉛負極を用いた電池の約 2.7 倍のエネルギー密度 (WO_3 負極および LiCoO_2 正極の平均放電電位をそれぞれ 1.0 V および 4.0 V とし、 Li 吸蔵時の WO_3 の体積膨張率 170%を考慮に入れて計算した場合) を達成することが可能となります。これらの結

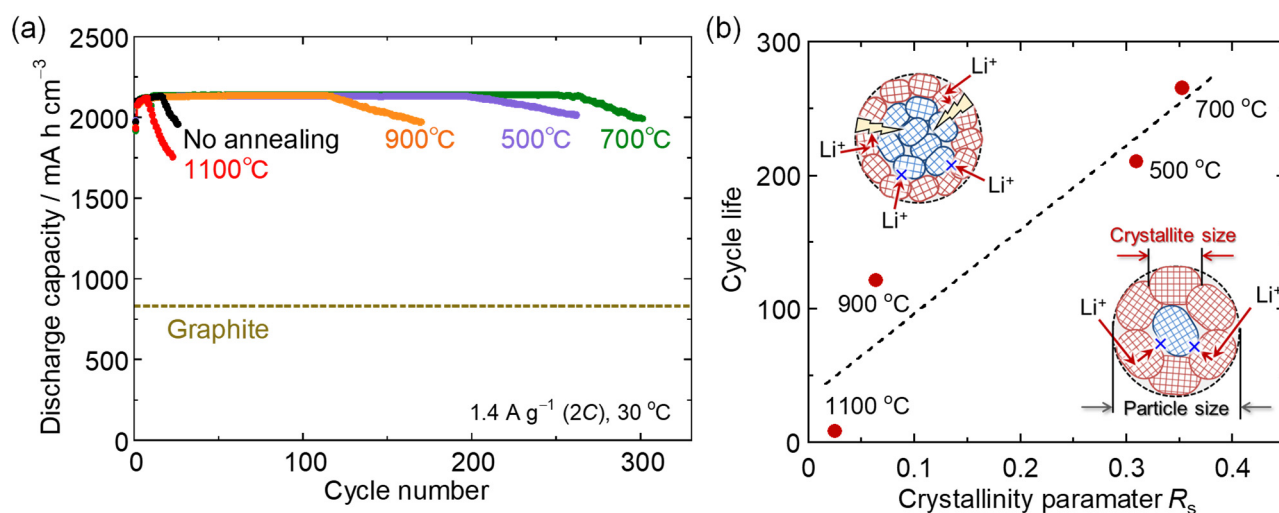


図 5 . (a) WO_3 負極の単位体積当たりの放電容量の充放電サイクル数依存性。充電 (Li 吸蔵) 容量を 300 mA h g^{-1} で制限した条件で試験を実施した。 (b) WO_3 粒子の結晶性の高さを示すパラメータ (R_s) と充放電サイクル寿命との関係。

果から， WO_3 の結晶性向上により，高い充放電容量を発揮できる優れた負極材料となることが確かめられました．

[3] 酸化物系固体リチウム電池への適用

固体電池は，電解質を従来の液体から固体に置き換えた次世代蓄電池であり，固体電解質の種類に応じて硫化物系と酸化物系に大別されます．本研究で見出した WO_3 負極材料が酸化物系固体電池にも適用できるかを調べてみた結果， 540 mA h g^{-1} の可逆容量と $1.0\text{--}1.4 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ の比較的低い放電電位を示すことがわかりました（図 6）．充放電曲線の形状は液体電解質を用いたリチウムイオン電池の場合と非常によく似ており，この結果より酸化物系固体電池において WO_3 負極が充放電を行えることを世界で初めて確かめました．酸化物系固体電池は小型化が容易であり，安全性が高く，耐久性に優れる特長を有する蓄電池です．したがって， WO_3 負極はウェアラブルデバイス電源などの小型電子機器への応用も期待されます．

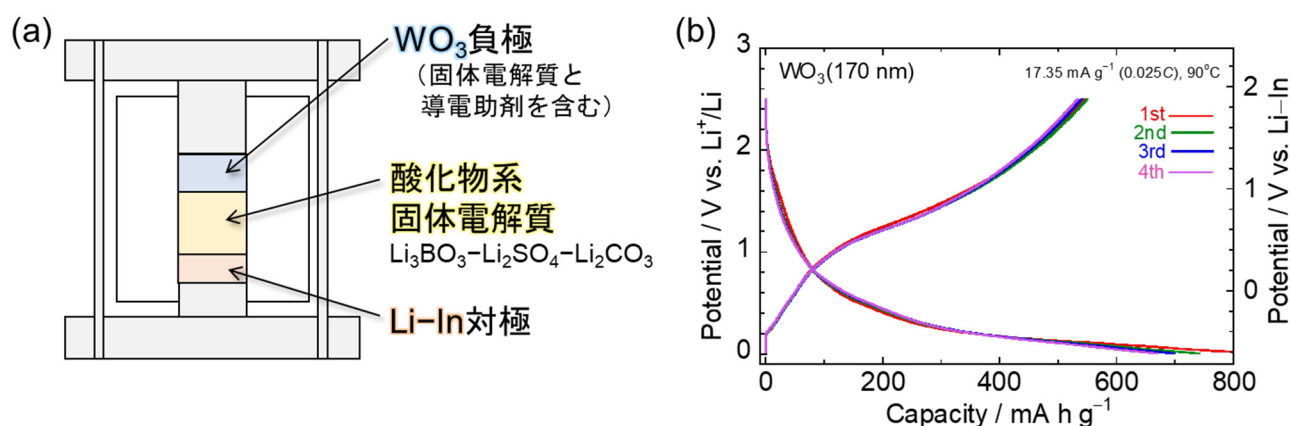


図 6 .(a) WO_3 負極と非晶質 Li_3BO_3 系固体電解質，Li-In 対極を用いて作製した酸化物系固体電池の模式図．(b) WO_3 負極を用いた酸化物系固体電池の充放電曲線．可逆的な充放電反応が進行することを初めて確かめた．

【今後の展開】

タングステンはレアメタルの一種であるため，その資源の確保が課題となっています．日本新金属は，国内で唯一スクラップからタングステンまで一貫した製錬工程を備える粉末メーカーであり，その技術力は世界的にも高く評価されています．今後は，使用済みの超硬工具などをタングステン原料に再生する技術を活用して資源の確保を進めながら，本研究で開発した WO_3 負極を高性能リチウムイオン電池などの次世代蓄電池へ展開していく予定です．

【研究助成】

本研究の一部は，科研費基盤研究 (B) (23H02065) の支援を受けて行われました．

【学会情報】

1) 標題： WO₃の結晶性の違いが酸化物系全固体 Li 電池の負極特性に与える影響

発表者：高橋柚葉，薄井洋行，道見康弘，萬祐輔，清水秀昭，坂口裕樹

学会名：第 14 回 JACI/GSC シンポジウム，B-18 （2025 年 7 月 16 日）

2) 標題： 結晶性が異なる WO₃を用いて作製した電極のリチウムイオン電池負極性能

発表者：富松亮，薄井洋行，道見康弘，萬祐輔，出原稔久，坂口裕樹

学会名：第 66 回電池討論会，3A13 （2025 年 11 月 20 日）

【特許情報】

1) 特開 2025-112534，国立大学法人鳥取大学，日本新金属株式会社，

薄井洋行，坂口裕樹，道見康弘，清水秀昭，出原稔久，萬祐輔

【問い合わせ先】

[研究内容に関して]

国立大学法人鳥取大学 工学部：

薄井洋行（0857-31-5634），道見康弘（0857-31-5249），坂口裕樹（0857-31-5265）

日本新金属株式会社：

出原稔久（06-6333-1094），萬祐輔（06-6333-1094），清水秀昭（06-6333-1094）

[報道に関して]

鳥取大学 広報・基金室（0857-31-5550，toridai-kouhou@ml.adm.tottori-u.ac.jp）