

トリアルユース課題実施報告書

実施課題番号

2003A0857-RI-np

実施課題名

Li 電池負極材料の充放電に伴う微量析出物の同定

実施責任者所属機関及び氏名

福田金属箔粉工業株式会社

和田 仁

使用ビームライン

実験結果

Phase transformations of Ag-Sn nano composite alloy electrode during lithium insertion-extraction

要旨

メカニカルアロイング法を用いてリチウムイオン電池負極用Ag-Sn系複合合金を作製した。Ag₅₂Sn₄₈複合合金材料は、数μmの粉末でSnとAg₃Sn相の組織からなり、これを用いた複合合金電極は、他の材料系よりも充放電可逆容量と容量維持で優れた特性を示した。この電極は、800 Ah/kgの初期容量を引き出し、充放電300サイクル後で約200Ah/kgの容量を維持できた。充放電中のAg₅₂Sn₄₈複合合金電極の構造変化を放射光を用いるX線回折で調べると、β-SnとAg₃Sn相の複合合金電極は、Li吸蔵中にLi三元相に変化し、Li放出後にβ-Sn、Ag₃Snに戻り、Ag₂LiSn相が、残存した。また、Li三元化合物の結晶構造を確認することができた。

KEY WORDS

Lithium ion batteries, negative electrode material, Ag-Sn composites alloy, mechanical alloying, charge-discharge properties, Synchrotron Radiation.

1 緒 言

負極に人造黒鉛等の炭素材、正極にリチウム酸化物を用いたリチウムイオン二次電池は、携帯型通信機器の基幹デバイス用電源として発展し、現在、通信情報量の増大とともに、更に高出力、高容量を要望されている。人造黒鉛系材料は、層間にLi原子を吸蔵することができ、約370 Ah/kg (1.88 Ah/m³)の理論容量を実現し、体積膨張が少なく、金属リチウムの析出も防止できるため、負極活物質として実用化されているが、Li金属負極の理

論容量 3860 Ah/kg の約10分の1でしかなく、電池の高容量化には限界がある。Si, Ag, Al, Snやその合金系材料は、Liと合金化し、Liを吸蔵することができ、体積エネルギー密度は2.0 Ah/kg以上と、黒鉛系材料よりも大きい。特に、体積エネルギー密度が大きく、サイクル寿命の向上が期待できるSnやその合金系材料の検討が進められている。しかし、現状のSn合金系負極では、Li吸蔵放出時の大きな体積変化により、材料が微粉化し、電極が破壊するので、サイクル寿命(充放電の繰り返しとともに、急激に容量低下を生じる)は短くなり、実用化に至っていない。そこで、Liと化合物を形成しやすいSnに着目し、Liと化合しにくい種々の元素との組み合わせから成るM-Sn複合合金粉末を検討している¹⁾が、Agを用いたAg-Sn複合合金粉末の作製を行い、それを用いて電気化学的評価をした結果、初期容量が大きく、容量維持することがわかった。この理由を解明するために、充放電反応過程でのLi吸蔵放出反応による複合合金の相変化について検討している²⁾。X線回折のデータ³⁾からLi原子の位置を確定することができないために、三元化合物Ag-Li-Snの構造は決定されていない。今回、SPring-8での放射光を用いてX線回折による、この複合合金中のLiの吸蔵放出反応過程中の微量なLi化合物の生成変化について調べた結果を報告する。

2 実験方法

2.1 複合粉末作製と電気化学的評価

出発原料粉末として、福田金属箔粉工業(株)製のガスアトマイズ錫粉末(BET比表面積値200 m²/kg, レーザ回折平均粒径値7.87 μm)と電解銀粉(BET比表面積値150 m²/kg, レーザ回折平均粒径23.48 μm)を用いた。AgとSnを52:48(原子比)になるような配合比で、各粉末を混合して、ボールミルによって、組織の微細化とともに合金化することができるメカニカルアロイング(MA)法により複合合金化を行った。

作製した複合粉末を85 mass%と、Polyvinylidene fluoride(PVdF)をN-methylpyrrolidone(NMP)に溶解しペースト状にしたものでPVdF分として10 mass%、導電助材としてケッチェンブラックを5 mass%で配合し、混練し、スラリーを作製した。福田金属箔粉工業(株)製電解銅箔(CF-T8-18 μm)粗面側に、作製したスラリーをのせて、ドクターブレードで塗布し、シート化した。この作製したシートを353 K, 10 min間で乾燥させ、NMPを揮発させ、乾燥させた。更に、ロールプレスをして、強固に電解銅箔と試験材料を密着接合させた。これを1X10⁻⁴ m²の円形ポンチで抜き取り、403 K, 720 min 間、真空乾燥させて、試験電極とした。ドライボックス中で、金属リチウムを対極として、1モルのLiPF₆塩を含んだethylene carbonate(EC)+dimethyl carbonate(DMC)(体積比1:2)を電解液とし、コイン型電池(CR2032)を作製した。得られた電池を、1 A/m² の定電流密度で、0 Vに達するまで放電させ、1.5 Vに達するまで充電させ、電気化学的評価を行った。

2.2 放射光を用いたX線回折評価

Fig.3で示すように、1サイクル目の充放電反応中の任意の電位で取り出した電極は、水分の混入を防止するために、予め作製したポリイミドフィルム(Kapton)製袋内に保管した。充放電中の任意の電圧での試験負極中の複合粉末の相変化を調べるために、SPring-8でのビームラインBL19 B2の大型デバイセラーカメラ(波長λ=0.5 Å)を用いて、X線回折で調べた。構造解析は、FullProfのプログラムを用いてリートベルト法で行った。

3 実験結果および考察

3.1 複合合金粉末と電極評価の特徴

Fig.1 に示すように、 $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ の複合合金は、 Ag_3Sn と $\beta\text{-Sn}$ の 2 相の混合相からなり、 Ag_3Sn と $\beta\text{-Sn}$ の 2 相が微細に複合化し、一次粒子は球形に近い形状になり、数百ナノメートルのサイズまで微細化が進行し、これらの凝集が生じて造粒化し、不規則な形状であるのが特徴である。

この複合合金材料を用いた電極のサイクル特性について Fig.2 に示すように、 Ag 、 Sn は、充放電の繰返しが初期から数サイクルで、急激な容量の低下を示したが、 $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ の複合合金化すると、容量維持ができることがわかった。充放電サイクルの増加とともに、放電容量が低下するのは、充放電時に Li の吸蔵放出による体積変化による微粉化から、銅箔集電体と複合合金粉末の電気抵抗が増加し、集電性が低下したためであると考えられている。 Sn は Li 吸蔵すると $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ となり、大きな体積膨張を起こす。 Li と反応し易い Sn と反応が中間的な Ag が MA によって微細になりながら一部 Ag_3Sn 金属間化合物を形成し、これと Sn が複合化することで、 Li 吸蔵時に Ag_3Sn 相は、 AgLi_2Sn 相へ変化する。これが Li 吸蔵放出による膨張収縮の緩衝の役割を果たし、全体として複合合金粉末の体積変化を緩和し、複合合金粉末の破壊による微粉化を抑制することと Ag のもつ良好な導電性で集電性低下の抑制効果が大きく、容量の低下を抑制し、容量維持できたと考えられる。

3.2 X線回折による充放電反応機構

Fig.3には、 $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ の複合合金電極の1サイクルの容量－電位曲線を示す。X線回折した結果はIP(イメージングプレート)に記録されたが、電極の下地である銅箔からのCuの強度が大きいため、その影響を除去して微量生成物の同定を行った。Fig.4.には、1サイクルでの $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ 複合合金電極の吸蔵放出反応での相構造の変化を示す。

1サイクルでの Li が複合合金電極中に吸蔵する過程(①～④);①(1.010 V)では、 Li の吸蔵化はみられなかった。②(0.680 V)では、 Li_xSn_y 相の生成はみられなかったが、 Ag_2LiSn 相の生成は生じた。Fig.4で示すように、 Ag_2LiSn 相の結晶構造は、面心立方格子 $\text{Fm-3m}(\text{no.225})$, $a=6.59 \text{ \AA}$ である。③(0.147 V)では、リーベルト解析から高含有の Li と Ag の減少から、 Li 三元系化合物の強度パターンは広くなり、200ピークは消失した。このことは AgLi_2Sn 相の生成が生じたことを示している。 AgLi_2Sn 相の結晶構造は、面心立方格子 $\text{Fm-3m}(\text{no.225})$, $a=6.56 \text{ \AA}$ である。④(0.056 V)では、いくつかの Li 二元化合物である Li_xSn_y 相と考えられるピークが存在した。しかしそのピークはいくらかの相が重なり合うために、リーベルト解析から構造を決定することはできなかった。更に⑤(0.0182 V)では、 AgLi 相が生成した。

1サイクルでの Li が放出する過程(⑥～⑧):⑥(0.100 V)では、 Ag_2LiSn と Li_xSn_y 、 AgLi 相を観察できた。⑦(0.943 V)では、 $\beta\text{-Sn}$ と Ag_3Sn 、 Ag_2LiSn 相が残存した。更に⑧(1.927 V)では、微量の Ag_2LiSn 相の存在を確認できたが、ほとんどが元の $\beta\text{-Sn}$ と Ag_3Sn 相にかえり、この複合合金電極は、可逆的に Li の吸蔵放出が行われていることを確認できた。

Ag_3Sn 相中への Li 吸蔵の過程をFig.5で示す。まず、 Ag_3Sn 相中の Ag が抜けるとともに、残った Ag 層へ Li が拡散して、 Ag_2LiSn 相が形成される。更に低電位で、 Ag_2LiSn 相中の Sn 層に Li が拡散して AgLi_2Sn 相が形成される。より低い電位では、 AgLi_2Sn 相中に Li が吸

蔵されて、 Li_xSn_y 相が形成される。

充放電サイクルの増加とともに、Li放出過程で、 β -Sn相のピークが消失することから、LiはSnと安定して結合しているように考えられる。Li放出過程で、 AgLi_2Sn と Li_xSn_y 相からLiが離れて Ag_2LiSn 相を形成し、最後に放出したLiの代わりにAgが結合し、更に Ag_3Sn 化合物相と β -Sn相に戻る。

3サイクル後で、1サイクルと比べて、0.429 Vで Ag_2LiSn 相への相変換が生じた。また0.130 Vで Ag_2LiSn 相は殆んど残存しなかった。更にLiの吸蔵を続けると、1サイクルより Li_xSn_y 相、特に $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 相の存在量は増加した。電極中のLiが放出した後では、 Ag_2LiSn 相が残存した。

10サイクル後で、Liが放出する過程での0.968 Vで、 Ag_3Sn と少量の β -Snと Ag_2LiSn 相を確認した。50サイクル後のLiが放出する過程の1.077 Vで、 $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ の複合合金電極は、 AgLi_2Sn 相とある量の Ag_3Sn 相で構成され、 β -Sn相はほとんど確認できなかった。 Li_xSn_y 相はXRDパターンが非晶質のような特徴を示すために、Li-Sn系の化合物相を分けて確認することができなかったが、SnはLiに結合されていると考えられる。

4 まとめ

MAにより作製した $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ 複合電極は、充放電反応中にLi吸蔵すると $\text{Ag}_2\text{LiSn}/\text{AgLi}_2\text{Sn}$ の三元化合物が生成され、これが電極としての容量維持に寄与すると考えられる。今回、放射光を用いてX線回折することで、このLi三元化合物の結晶構造を確定することができた。今後、複合合金の充放電反応機構の解明とLi化合物を分析検討することで、Liイオン電池負極用の高性能なSn合金系負極材料を見出す可能性があると考えられる。

謝 辞

放射光利用研究促進機構（財）高輝度光科学研究センターのSPRING-8利用研究課題に採択され、更にトライアルユース課題に採択され、本研究が実施できたことに感謝致します。

文 献

1. Y. Xia, T. Sakai, T. Fujieda, M. Wada, H. Yoshinaga, "A 4 V Lithium-Ion Battery Based on a 5 V $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ Cathode and a Flake Cu-Sn Microcomposite Anode" *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4(2)(2001)1-3
2. J. Yin, M. Wada, S. Yoshida, K. Ishihara, S. Tanase, T. Sakai, "New Ag-Sn Alloy Anode Materials for Lithium-Ion Batteries", *J. Electrochemical. Soc.*,150(8) A1129-A1135 (2003).
3. V-H.-U.Schuster, D. Thiedmann, H. Schonemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 370, 160(1969).

Caption

Fig. 1 SEM images of mechanically alloyed $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ powder.

Fig. 2 The discharge capacities of Ag, Sn and $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ electrodes as functions of cycle numbers.

Fig. 3 Typical charge and discharge curves (under the condition A) of $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ composite electrode in the first cycles. Numbers of ①-⑦ represent the given voltage points corresponding to the terminal points of the plateau-like stages in the first cycle.

Fig. 4 XRD-patterns of the $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ composite electrode at the given voltage points in the first cycles.

Fig. 5 The structures of Ag_3Sn , Ag_2LiSn and AgLi_2Sn .

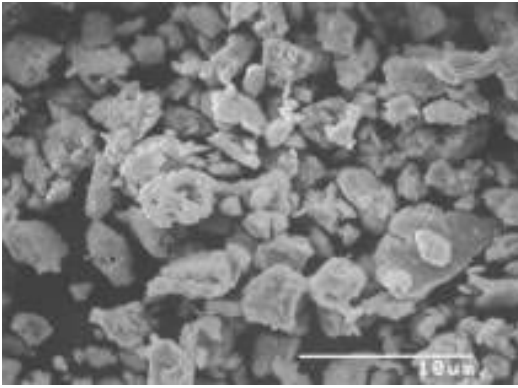


Fig. 1 SEM images of mechanically alloyed $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ powder.

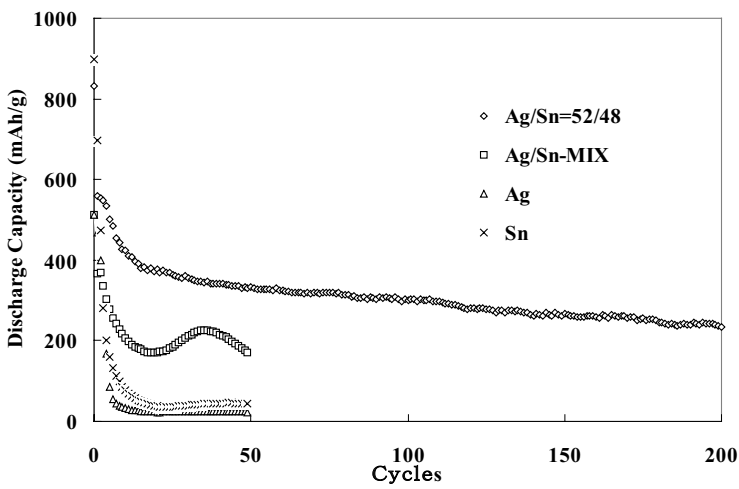


Fig. 2 The discharge capacities of Ag, Sn and $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ electrodes as functions of cycle numbers.

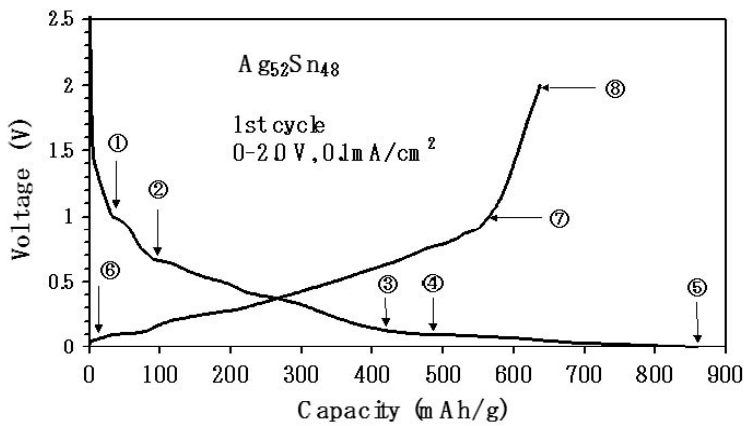


Fig. 3 Typical charge and discharge curves (under the condition A) of $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ composite electrode in the first cycles. Numbers of ①-⑦ represent the given voltage points corresponding to the terminal points of the plateau-like stages in the first cycle.

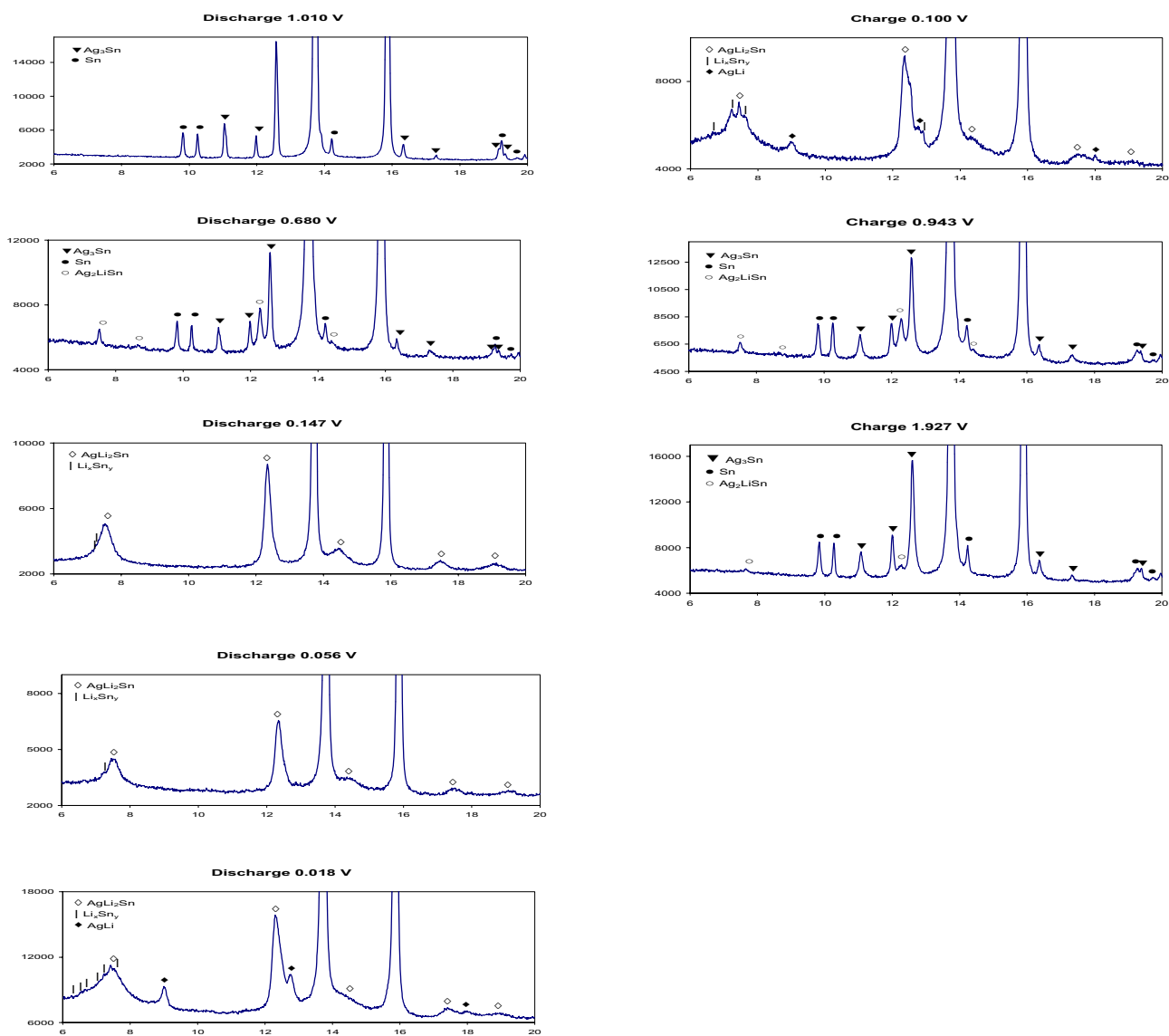


Fig. 4. XRD-patterns of the $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ composite electrode at the given voltage points in the first cycles.

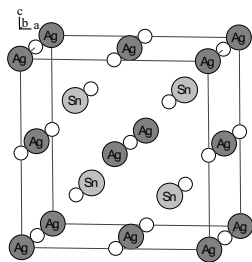
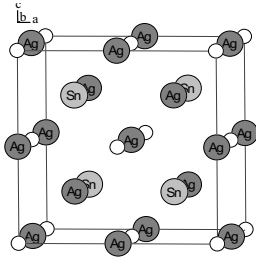
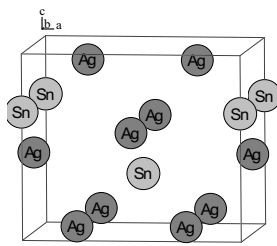


Fig. 5 The structures of Ag₃Sn, Ag₂LiSn and AgLi₂Sn.