

トリアルユース課題実施報告書

実施課題番号

2003B0771-RI-np-TU

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(Ⅱ)

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

BL19B2

実験結果

Phase transformations of nano composite alloy electrode during lithium insertion-extraction (Ⅱ)

要旨

The phase transformations of $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ and $\text{Ag}_{36.4}\text{Sn}_{15.6}\text{Sn}_{48}$ nano-composite electrodes during electrochemical lithium insertion/extraction were investigated with a large Debye-Scherrer-type diffractometer, $\lambda = 0.5 \text{ \AA}$, at beamline BL19B2, SPring-8. Electrodes were prepared at selected voltage points in the discharge-charge curves and high-energy synchrotron X-ray data was collected in order to study the reaction mechanism in detail. The structures were verified with the Rietveld method using the program FullProf. According to the obtained data, the following reaction mechanisms of nano-composite alloys with lithium have been revealed.

In the case of $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ electrode, the start material consists of Ag_3Sn and Sn that during Li insertion forms ternary compounds with the compositions $\text{Ag}_{2-x}\text{Li}_{1+x}\text{Sn}$ ($0 \leq x \leq 1$) which forms stepwise. This is beneficial for the long cycle life by preventing a large volume expansion which is due to formation of Li_ySn alloys. At lower voltages, Li_7Sn_2 , $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, AgLi and Ag_3Li_7 could be observed. After many cycles, Li is trapped in both Li_ySn and $\text{Ag}_{2-x}\text{Li}_{1+x}\text{Sn}$ and thus the capacity finally decays. The superior performance gives 200mAh/g for 300 cycles.

For the $\text{Ag}_{36.4}\text{Sn}_{15.6}\text{Sn}_{48}$ electrode, the mechanism proceeds via Li insertion into Ag_3Sn and SbSn respectively. In the first case, upon extrusion of Ag, Li diffuses in between the layers of the remaining Ag thus forming $\text{Ag}_{2-x}\text{Li}_{1+x}\text{Sn}$ ($0 < x < 1$). In the second case, Li is inserted into the Sb-host structure upon displacement of Sn forming *fcc* $\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$ which at lower voltages transforms into hexagonal $\beta\text{-Li}_3\text{Sb}$ which has shorter bonding distances and therefore lower density. At lower voltages also binary Li_ySn compounds form. Upon charging, the reversed

process occurs, extruding Li from AgLi_2Sn and Li_ySn to form $\text{Ag}_{2-x}\text{Li}_{1+x}\text{Sn}$ and finally Ag is inserted upon extrusion of Li, thus forming the starting compounds Ag_3Sn and Sn. Moreover, Li is extruded from $\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$ and $\beta\text{-Li}_3\text{Sb}$ forming SbSn upon insertion of Sn in the Sb-host structure.

KEY WORDS

Lithium ion batteries, negative electrode material, composites alloy, mechanical alloying, Lithium insertion/extraction, Synchrotron Radiation, Crystal structure.

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, エネルギー密度は, 人造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. そこで通常のX線回折では, Li原子の分散状態を観察するには, 不十分であるが, 高エネルギー放射光を用いるとリチウム原子の存在を決定することができる⁴⁾と考える. 前回, SPring-8での放射光を用いてX線回折によるLiの吸蔵放出反応過程での微量なLi化合物の生成変化について調べた結果を報告した⁴⁾が, Liがフルに吸蔵した状態での種々のリチウム化合物の決定が出来なかった. 今回, Li集電体である銅の影響を小さくして, $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ 複合合金電極中に生成したLi化合物を調べることと, $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ 複合合金電極よりも更に高容量である $\text{Ag}_{36.4}\text{Sb}_{15.6}\text{Sn}_{48}$ 複合合金電極の充放電反応過程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

出発原料粉末として, 福田金属箔粉工業(株)製の錫粉末(BET比表面積値 $200 \text{ m}^2/\text{kg}$, レーザ回折平均粒径値 $7.87 \mu\text{m}$)と銀粉(BET比表面積値 $150 \text{ m}^2/\text{kg}$, レーザ回折平均粒径 $23.48 \mu\text{m}$), アンチモン粉末(BET比表面積値 $580 \text{ m}^2/\text{kg}$, レーザ回折平均粒径値 $9.8 \mu\text{m}$)を用いた. AgとSnを52:48(原子比)やAgとSn, Sbを36.4:15.6:48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)法により複合金化を行った。

2.2 電気化学的評価

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 $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 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 LiPF_6 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、 2 A/m^2 の定電流密度で、0 Vに達するまで放電させ、2.0 Vに達するまで充電させ、電気化学的評価を行った。

2.3 放射光を用いたX線回折評価

充放電反応中の任意電位で取り出した電極は、水分の混入を防止するために、予め作製したポリプロピレン製袋内に保管した。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BL19B2の大型デバイセラーカメラ(波長 $\lambda = 0.5 \text{ \AA}$)を用いて、X線回折で調べた。X線回折した結果はIP(イメージングプレート)に記録したが、電極の下地である銅箔からのCuの強度は全体の85~90%と大きいため、その影響を少なくして微量生成物の同定を行った。回折角(2θ)は $6 \sim 20^\circ$ の範囲で、構造解析は、FullProfプログラム⁵⁾を用いてリートベルト法で解析した。

3 実験結果および考察

3.1 複合金粉末

$\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ の複合金粉末は、 Ag_3Sn と $\beta\text{-Sn}$ の2相の混合相から、 $\text{Ag}_{36.4}\text{Sb}_{15.6}\text{Sn}_{48}$ の複合金粉末は、 SnSb 、 Ag_3Sn 、 $\beta\text{-Sn}$ の3相の混合相からなり、各々の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、微粒子が造粒化して、平均粒径数 μm の不規則な形状を示した。

3.2 電極評価

この複合金材料を用いた電極のサイクル特性について Fig.1 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。 Ag_3Sn と SnSb も、サイクル数の増加とともに容量の低下を示した。次に、300サイクルまでの放電サイクル特性として、 $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ の複合金化すると、電極の放電容量値が 200 Ah/kg に容量維持することがわかった。 $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ 中のAgの一部をSbで置換した $\text{Ag}_{36.4}\text{Sb}_{15.6}\text{Sn}_{48}$ 複合金電極は 330 Ah/kg を維持し、更に、高容量化することがわかった。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の吸蔵放出による繰返して体積変化が生じ、それによる微粉化から、銅箔集電体と複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 と反応しやすい 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、全体として複合金粉末の体積変化を緩和し、複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。

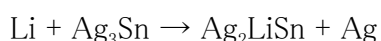
3.3 $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ の複合金電極の充放電反応機構

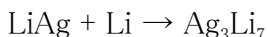
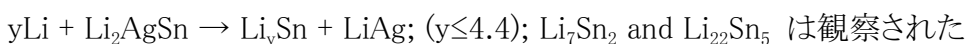
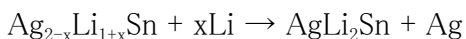
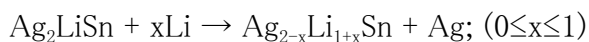
Fig.2には、 $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ の複合金電極の1サイクルの容量-電位曲線を示す。Fig.3には、1サイクルでの $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ 複合金電極中のLi吸蔵反応での相構造の変化を示す。1サイクルでのLiが複合金電極中に吸蔵する過程(①~④);①(1.010 V)では、 Ag_3Sn と $\beta\text{-Sn}$ の2相のままでLiの吸蔵化はみられなかった。②(0.680 V)では、 Ag_2LiSn 相の生成は生じた。Fig.5で示すように、 Ag_2LiSn 相の結晶構造は、面心立方格子F43m(no.216), $a=6.602 \text{ \AA}$ である。③(0.200 V)では、 Ag_3Sn 相は残存するが、 $\text{Ag}_{1.4}\text{Li}_{1.6}\text{Sn}$ 相(Fm-3m (no. 225) $a=6.6136 \text{ \AA}$)が出現する。④(0.147 V)では、リート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、 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Fm-3m(no.225), $a=6.56 \text{ \AA}$ である。(0.100 V)では、リートベルト解析から AgLi_2Sn , Li_7Sn_2 と $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 相の存在が示唆された。(0.056 V)では、ピークはいくらかの相が重なり合うために、前回の実験からは構造を決定することはできなかった。今回の実験からは次のような結果を得た。Li三元化合物のピークは広がり、200ピークは消失したことから高Li化が進行した。低角側の111ピークから微結晶の AgLi_2Sn と別の Li_7Sn 相が出現した。111と220ピーク間の強度の分散存在から、無秩序な原子の増加とともに、結晶構造はF-43mからFm-3m (no. 225), $a = 6.5681(8) \text{ \AA}$ に変化したと考えられる。リートベルト解析から二元化合物 Li_7Sn_2 と $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 相の存在が示唆された。0 Vに近い低電位になると、明瞭に同定出来なかったが、高Li含有の Li_ySn 相が生成したと考えられる。LiAg相の生成と考えられるピークも存在した。⑤(0.0 V)では、結晶相と非晶質相が示された。リートベルト解析から Ag_3Li_7 and $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 相であると考えられる。

Li吸蔵過程で、相から Ag_2LiSn 相への生成では3%の体積減少で密度は 9.93 から 8.03g/cm^3 へ減少した。更に AgLi_2Sn 相へ変化すると体積減少は1%で、合計4%の減少となり、密度は 5.66g/cm^3 に減少した。 Li_ySn 相は、より大きな体積膨張と低密度化($2.5\text{-}3\text{g/cm}^3$)を引き起こす。Fig. 5には、 Ag_3Sn のLi吸蔵化に伴う結晶構造変化を示す。

Fig.4には、1サイクルでの $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ 複合金電極中のLi放出反応での相構造の変化を示す。1サイクルでのLiが放出する過程(⑥~⑧):⑥(0.100 V)では、 $\text{Ag}_{2-x}\text{Li}_{1+x}\text{Sn}$ と Li_ySn , AgLi 相を観察できた。(0.236 V)では、 AgLi_2Sn と $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, Ag_3Li_7 相を観察できた。(0.338 V)では、 Ag_3Sn と $\beta\text{-Sn}$ 相とともに、リートベルト解析から $\text{Ag}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{Sn}$ 相があった。(0.553 V)では、同一相であったが、Li三元化合物相量は減少し、 Ag_3Sn と $\beta\text{-Sn}$ 相量は増加した。⑦(0.943 V)では、 $\beta\text{-Sn}$ と Ag_3Sn , Ag_2LiSn 相が生成した。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。

以下に Li 吸蔵過程の機構を要約して示す。





低電位 (<0.1V) 別の機構:

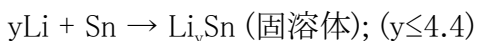


Fig.6 には, 3 サイクルでの $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ 複合合金電極中の Li 吸蔵反応での相構造の変化を示す. 3 サイクルの Li 放出後では, ある程度の量で Ag_2LiSn 相が残存したことから, 1 サイクルと比べて, 0.429 V で Ag_2LiSn 相への相変換が生じた. 0.147 V では, 1 サイクルで見られた高含有 Li 化合物の代わりに少量の β -Sn 相とともに $\text{Ag}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{Sn}$ 相を観察した. 0.130 V では, 少量の β -Sn 相とともに $\text{Ag}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{Sn}$ 相を観察した. 更に Li の吸蔵を続けた 0.023 V では, リートベルト解析から 1 サイクルより多くの $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ and Ag_3Li_7 相を確認した.

Fig.7 には, 1, 10, 50 サイクルでの $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ 複合合金電極中の Li 放出反応(1.0 V)での相構造の変化を示す. 10 サイクル後の, Li が放出する過程での 0.968 V では, 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 が放出する過程での 1.077 V では, 主に AgLi_2Sn 相である量の Ag_3Sn 相とで構成され, β -Sn 相はほとんど確認できなかった. XRD パターンが非晶質のような特徴を示すために, Li_ySn 相の結晶ピークは見られなかったが, Sn は Li に結合されていると考えられる.

3.4 $\text{Ag}_{36.4}\text{Sb}_{15.6}\text{Sn}_{48}$ の複合合金電極の充放電反応機構

Fig.8 では, $\text{Ag}_{36.4}\text{Sb}_{15.6}\text{Sn}_{48}$ 複合合金電極の 1 サイクル目の容量-電位曲線を示し, Fig.9 には, 1 サイクルでの $\text{Ag}_{36.4}\text{Sb}_{15.6}\text{Sn}_{48}$ 複合合金電極中の Li 吸蔵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(①~⑦); ①(1.687 V)では, 充放電前の電極で, β -Sn 相, SnSb 相と Ag_3Sn 相の混合相を示した. ②(0.830 V)では, SnSb 相から Sn が離脱し Li が吸蔵して α - Li_3Sb 相になり, Ag_3Sn 相に Li が吸蔵して Ag_2LiSn 相に変化した. ③(0.672 V)では, α - Li_3Sb 相, $\text{Ag}_{1.6}\text{Li}_{1.4}\text{Sn}$ 相, 残りは Ag_3Sn 相と Sn 相であった. ごくわずかな Sb 相も観察された. ④(0.405 V)では, α - Li_3Sb 相の一部は β - Li_3Sb 相に変化し, Li 三元化合物に更に Li が吸蔵して AgLi_2Sn 相になった. 少しであるが, 離脱した Ag は Li と反応して AgLi 相に変化した. ⑤(0.090 V)では, AgLi_2Sn 相, α - Li_3Sb 相と β - Li_3Sb 相, AgLi 相, Li_ySn 相(Li_7Sn_2 と $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$)であった. ⑥(0.052 V)では, AgLi_2Sn 相, $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 相, AgLi 相(AgLi 相は Ag_5Li_8 相に変化)を確認した. $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ 複合合金電極と同様に, AgLi_2Sn 相のピークが広くなり, 固溶体 $\text{Li}_{2+x}\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}$ が生成していると考えられる. ⑦(0.0 V)では, $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 相, Ag_5Li_8 相, AgLi_2Sn 相, α - Li_3Sb 相と β - Li_3Sb 相を確認した. Fig.11 には, SbSn の Li 吸蔵化に伴う結晶構造変化を示す.

Fig.10 には, 1 サイクルでの $\text{Ag}_{36.4}\text{Sb}_{15.6}\text{Sn}_{48}$ 複合合金電極中の Li 放出反応での相構造の変化を示す. 1 サイクルでの Li が放出する過程(⑧~⑭): ⑧(0.105 V)では, AgLi_2Sn 相, α - Li_3Sb 相と β - Li_3Sb 相, AgLi 相, Li_ySn 相であった. Li 三元化合物相のピークがシャープになったことより, 固溶体 $\text{Li}_{2+x}\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}$ から AgLi_2Sn 相へ変化していると考えられる. ⑨(0.498 V)では, Li_ySn 相が消失し, AgLi_2Sn 相, α - Li_3Sb 相と β - Li_3Sb 相, AgLi 相を確認した. ⑩(0.804 V)

では、 β -Sn相と Ag_3Sn 相が出現し、 AgLi_2Sn 相は Ag_2LiSn 相に変化し、 α - Li_3Sb 相と β - Li_3Sb 相を確認した。⑪(0.888 V)では、 β -Sn相と Ag_3Sn 相、 Ag_2LiSn 相、 α - Li_3Sb と β - Li_3Sb 相を確認した。⑫(1.081 V)では、 β - Li_3Sb 相は消失し、 SnSb 相が出現し、⑬(1.243 V)を経て⑭(2.03 V)では、 β -Sn相と Ag_3Sn 相、 Ag_2LiSn 相、 α - Li_3Sb 相、 SnSb 相を確認した。Li化合物が一部残存しているが、元の相に戻っていることがわかった。

要約すると、 SnSb 相、 β -Sn相と Ag_3Sn 相がLiを吸蔵していくと、 SnSb 相はLiと反応して β -Sn相と Li_3Sb 相に分相し、元からある β -Sn相と分相した β -Sn相が Li_xSn 相に変化し、 Ag_3Sn 相はLiと反応して Ag_2LiSn 相とAg相に分相化し、このAg相と Ag_2LiSn 相が Li_ySn 相と固相拡散方式で反応し、 AgLi_2Sn 相になり、更に過剰にLi吸蔵すると、一部の AgLi_2Sn 相が過飽和の $\text{Li}_{2+x}\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}$ 相と LiAg 相に分相すると考えられる。Liを放出すると逆の過程を経る。以上より、 $\text{Ag}_{36.4}\text{Sb}_{15.6}\text{Sn}_{48}$ 複合合金電極は充放電反応過程で、可逆的にLiを吸蔵放出していると考えられる。

また SnSb は、 SnSb 中のSnがLiと置換するとともに、更にLiが侵入することで Li_3Sb に変化するときの体積膨張は1.4倍程度である⁶⁾ために、体積変化が緩和される。その結果、Snに比較して体積変化を抑制できるために、微粉化による複合合金電極の劣化を抑制し、サイクル特性が向上したものと考えられる。

4 まとめ

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。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。充放電中の複合合金電極の構造変化を高エネルギー放射光を用いたX線回折による相構造変化を検討すると、 Li_ySn 相生成すると大きな体積膨張を引き起こして可逆容量を減少させる。複合合金電極は、Liを吸蔵するとともにLi三元化合物 $\text{Ag}_{2-x}\text{Li}_{1+x}\text{Sn}$ ($0 \leq x \leq 1$)に変化し、この生成は、体積膨張を抑制し、可逆容量減少を抑制できる。Li固溶体と残存Li三元化合物のために可逆容量は衰退する。最後には、電極中の出発材料相はわずかになり、Liは取り込まれて、複合合金材料は可逆容量がなくなると考えられる。低電位状態での電極では、 Li_7Sn_2 、 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 、 AgLi と Ag_3Li_7 が形成されていることがわかった。今後、複合合金の充放電反応機構の解明とLi化合物を検討することで、Liイオン電池負極用として高性能なSn合金系負極材料を見出す可能性があると考ええる。

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).
4. 和田仁,” Li電池負極材料の充放電に伴う微量析出物の同定”, トライアルユース課題実施報告書 実施課題番号 2003A0857-RI-np, 2003.
5. H. Pauly, A. Weiss, H. Witte, Z. Metallkde, 59, 47 (1968).
- 6.M.M.Thackeray, J.T.Vaughey, C.S.Johnson, A.J.Kropf, R.Benedeck, L.M.L.Fransson and K.Edstrom: J. Power Soueces 113(2003)124-130.

Caption

Fig. 1 The discharge capacities of Ag, Sn, Ag₃Sn, SnSb Ag₅₂Sn₄₈ and Ag_{36.4}Sb_{15.6}Sn₄₈ electrodes as functions of cycle numbers.

Fig. 2 The discharge and charge curves of Ag₅₂Sn₄₈ composite alloy electrode in the first cycles.

Fig. 3. XRD-patterns of the Ag₅₂Sn₄₈ composite electrode at the given voltage points during discharge in the first cycles.

Fig. 4. XRD-patterns of the Ag₅₂Sn₄₈ composite electrode at the given voltage points during charge in the first cycles.

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

Fig. 6 XRD-patterns of the Ag₅₂Sn₄₈ composite electrode at the given voltage points in the third cycles.

Fig. 7 XRD-patterns of the Ag₅₂Sn₄₈ composite electrode after charging to 1V after 1, 10 and 50 cycles respectively.

Fig. 8 The discharge and charge curves of Ag_{36.4}Sb_{15.6}Sn₄₈ composite alloy electrode in the first cycles.

Fig. 9 XRD-patterns of the Ag_{36.4}Sb_{15.6}Sn₄₈ composite electrode at the given voltage points during discharge in the first cycles.

Fig. 10 XRD-patterns of the Ag_{36.4}Sb_{15.6}Sn₄₈ composite electrode at the given voltage points during charge in the first cycles.

Fig. 11 The structures of SbSn, α -Li₃Sb and β -Li₃Sb.

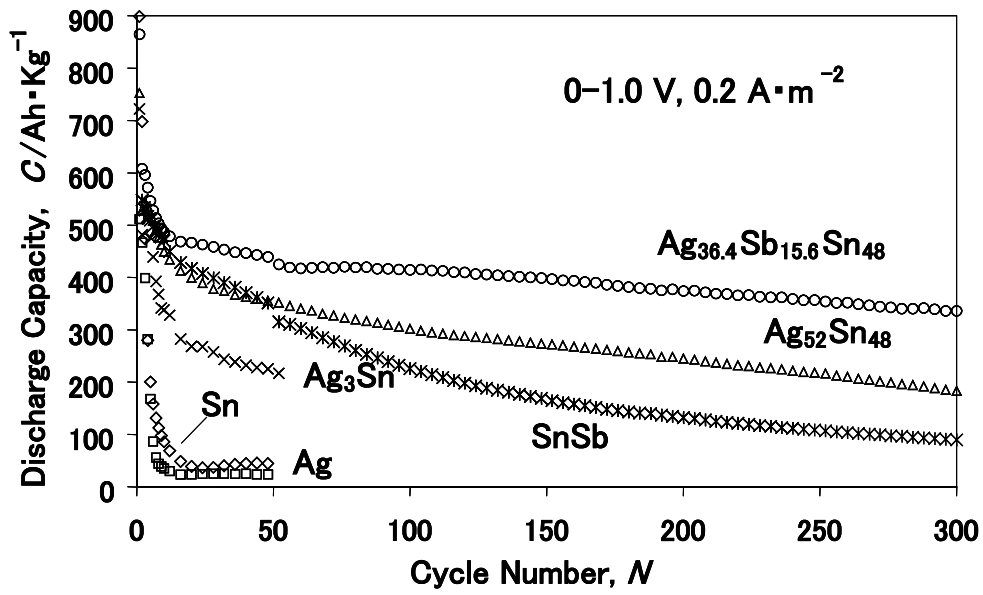


Fig. 1 The discharge capacities of Ag, Sn, Ag₃Sn, SnSb, Ag₅₂Sn₄₈ and Ag_{36.4}Sb_{15.6}Sn₄₈ electrodes as functions of cycle numbers.

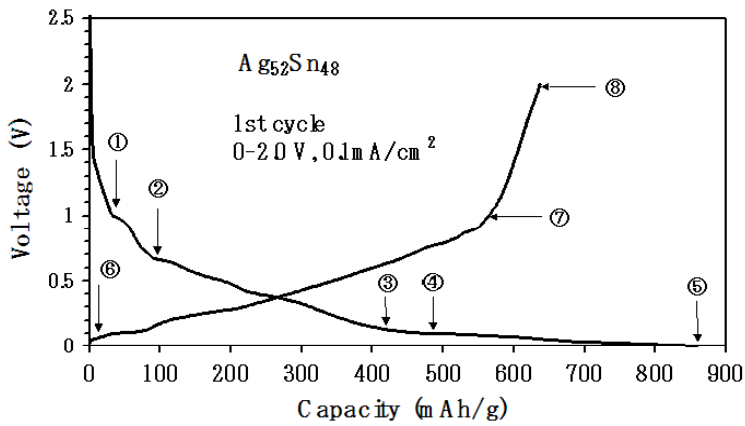


Fig. 2 The discharge and charge curves of Ag₅₂Sn₄₈ composite alloy electrode in the first cycles.

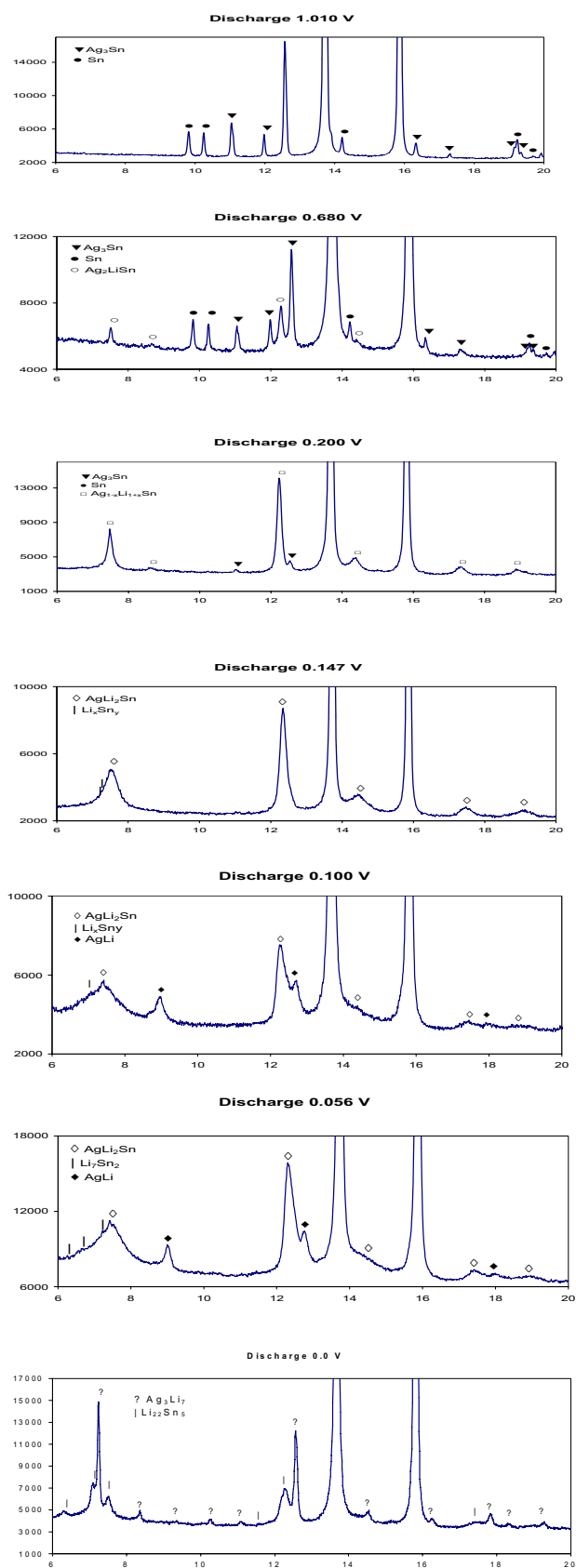


Fig. 3. XRD-patterns of the $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ composite electrode at the given voltage points during discharge in the first cycles.

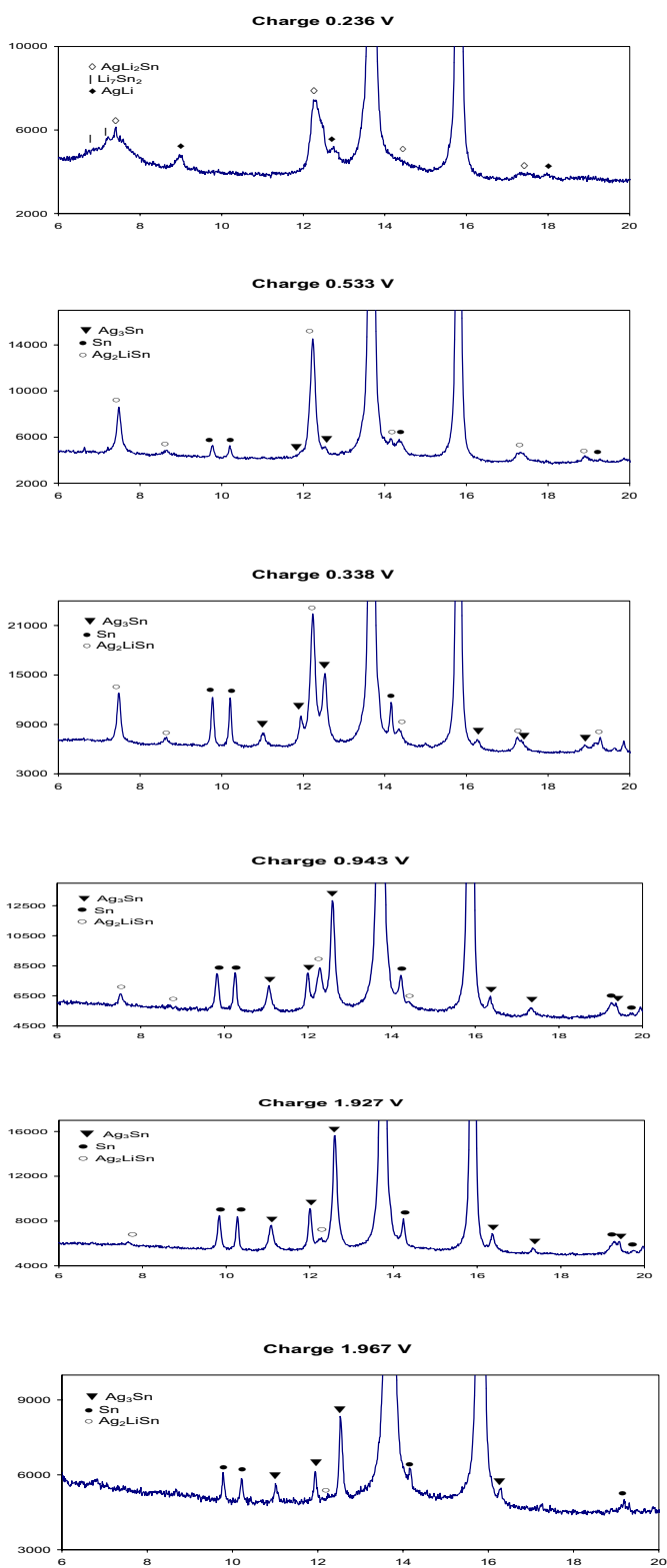


Fig. 4. XRD-patterns of the $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ composite electrode at the given voltage points during charge in the first cycles.

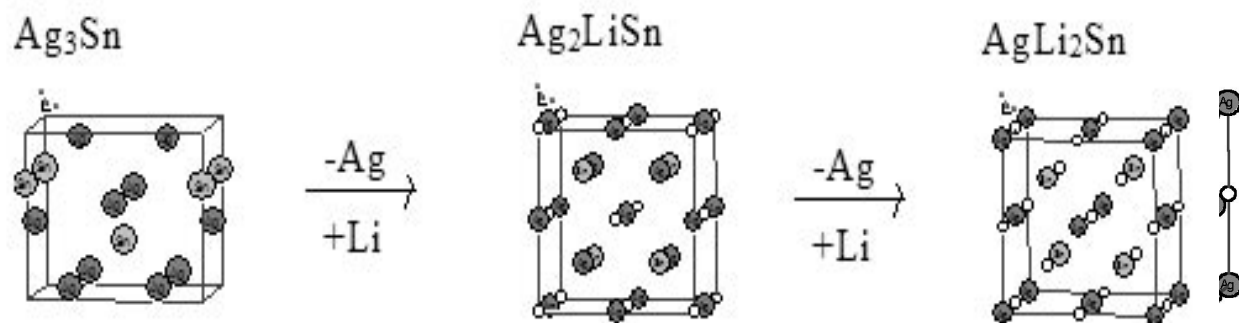


Fig. 5 The structures of Ag_3Sn , Ag_2LiSn and AgLi_2Sn .

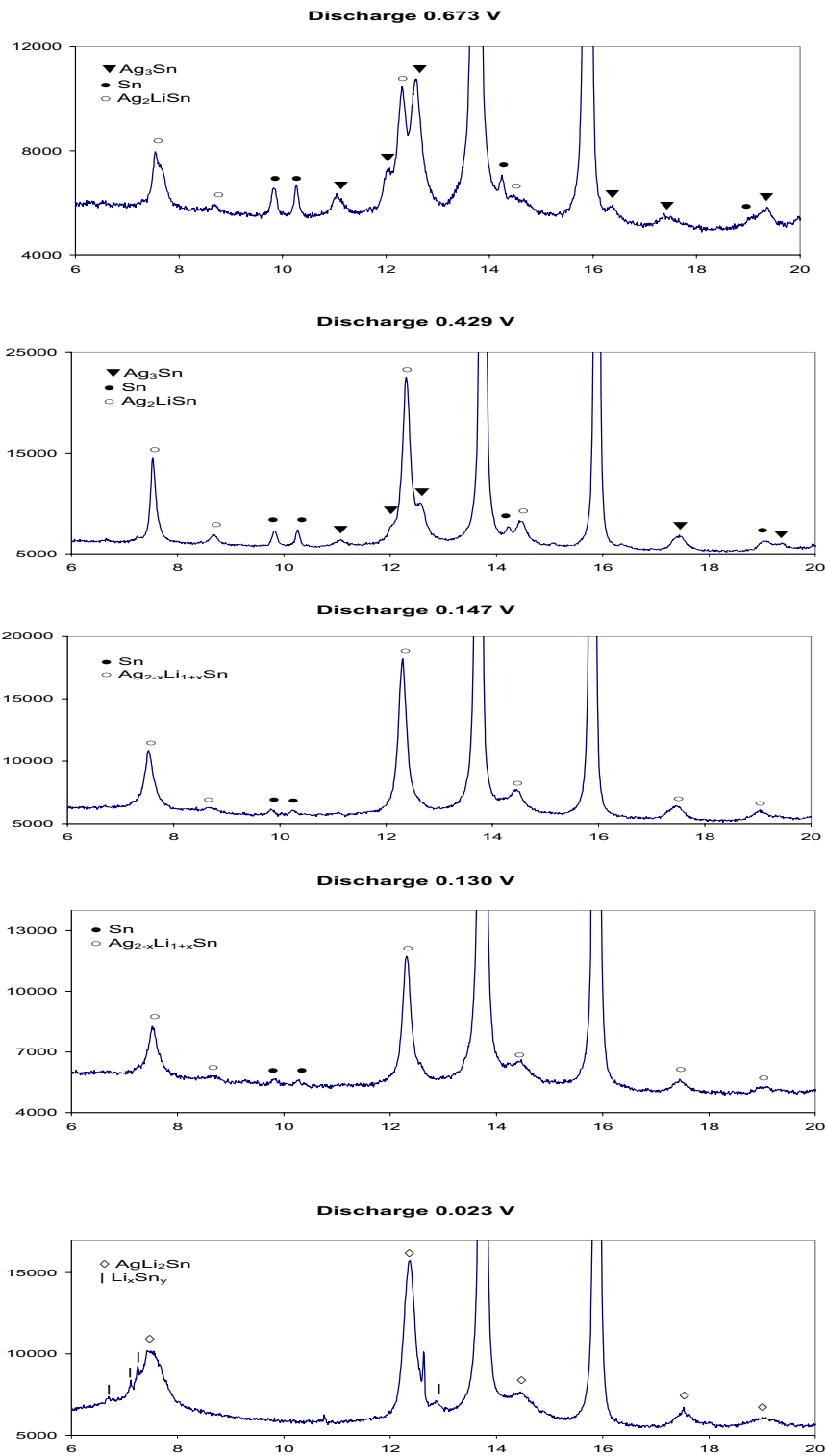


Fig. 6 XRD-patterns of the $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ composite electrode at the given voltage points in the third cycles.

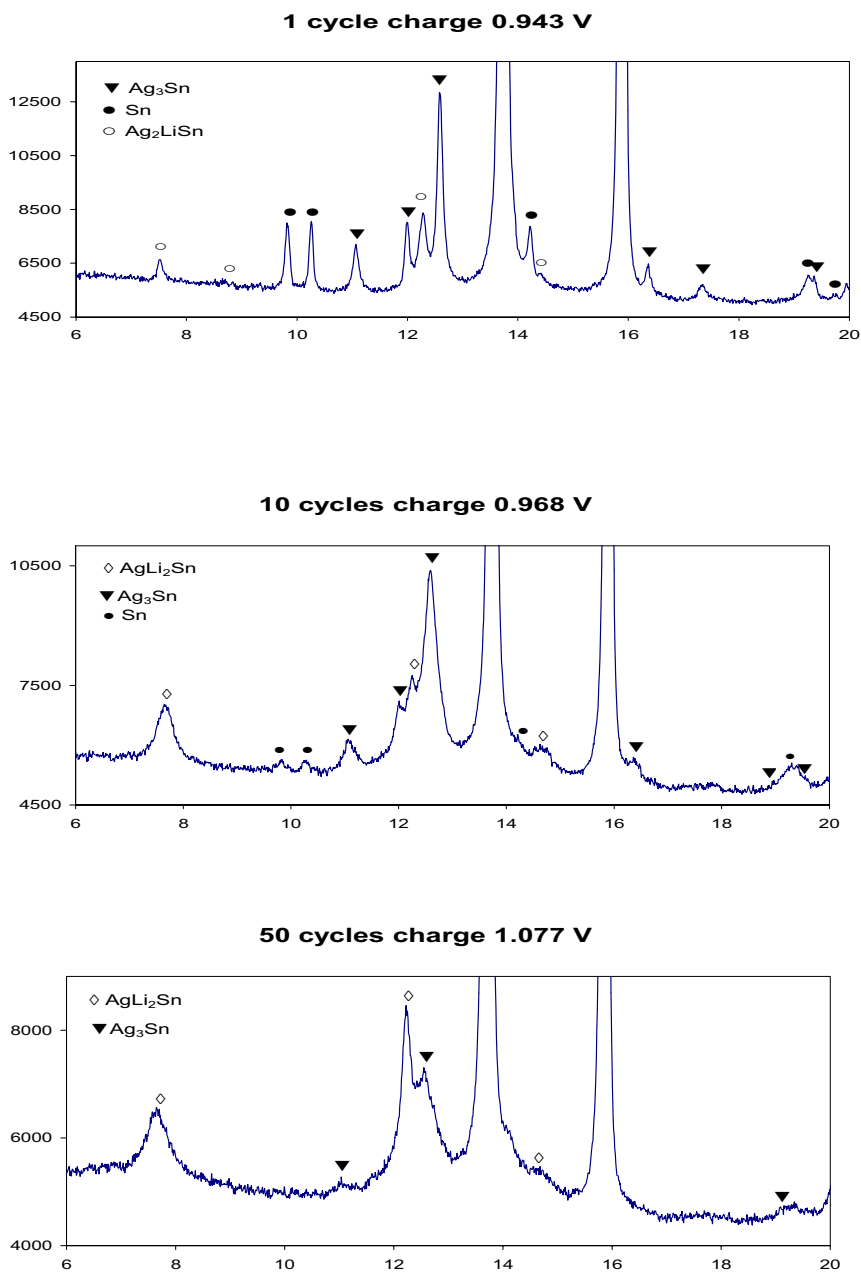


Fig. 7 XRD-patterns of the Ag₅₂Sn₄₈ composite electrode after charging to 1V after 1, 10 and 50 cycles respectively.

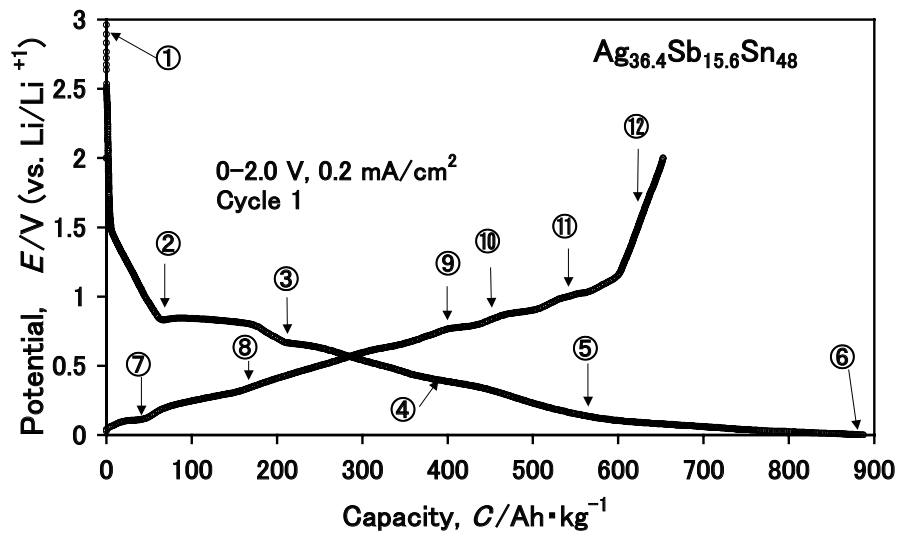


Fig. 8 The discharge and charge curves of the $\text{Ag}_{36.4}\text{Sb}_{15.6}\text{Sn}_{48}$ composite alloy electrode in the first cycle.

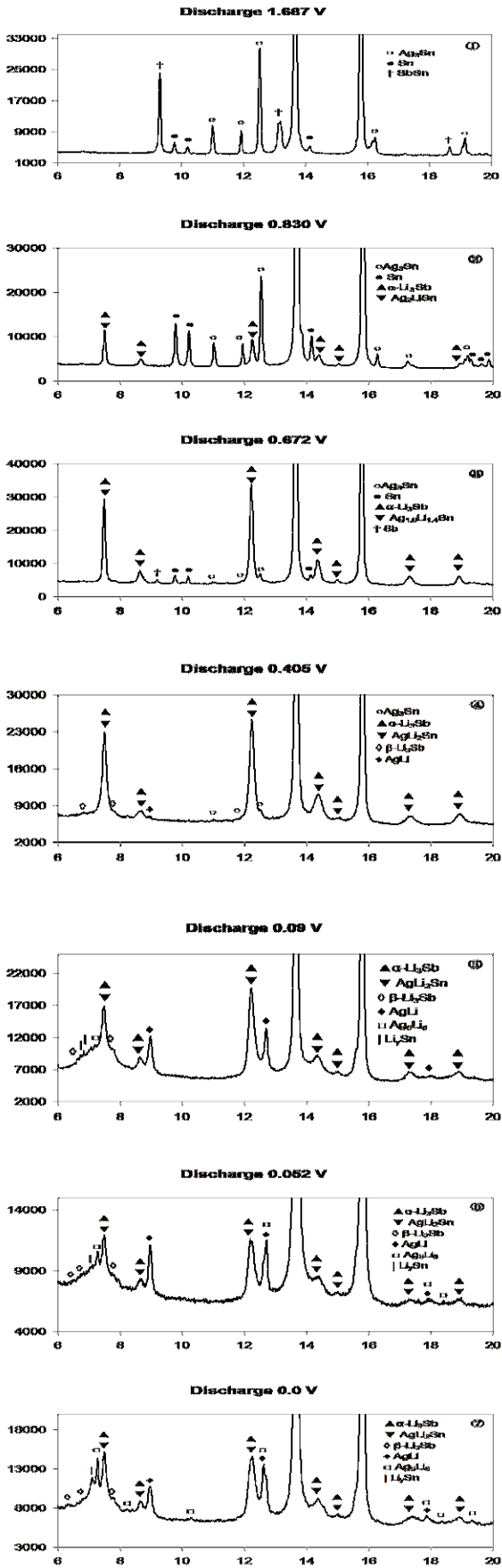
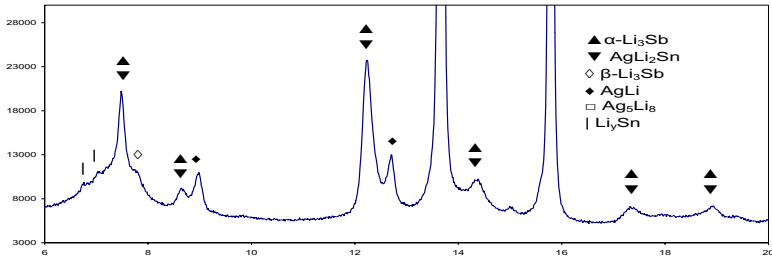
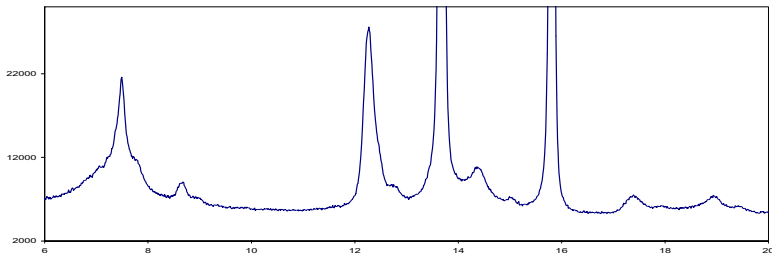


Fig. 9 XRD-patterns of the $\text{Ag}_{36.4}\text{Sb}_{15.6}\text{Sn}_{48}$ composite electrode at the given voltage points during discharge in the first cycles.

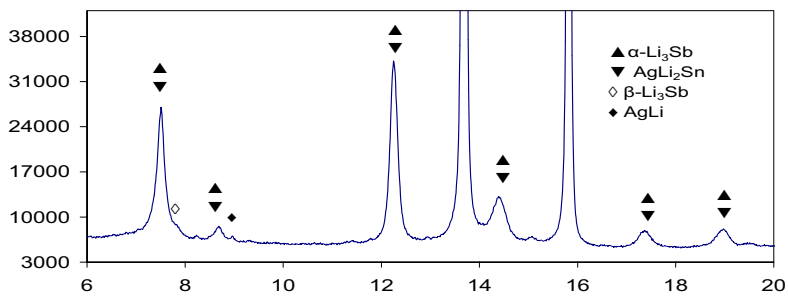
Charge 0.105 V



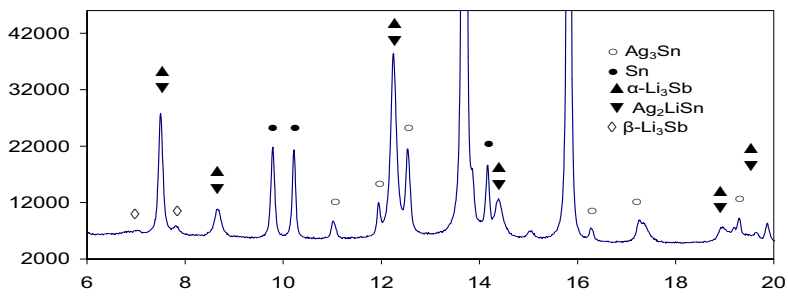
Charge 0.105 V No. 2



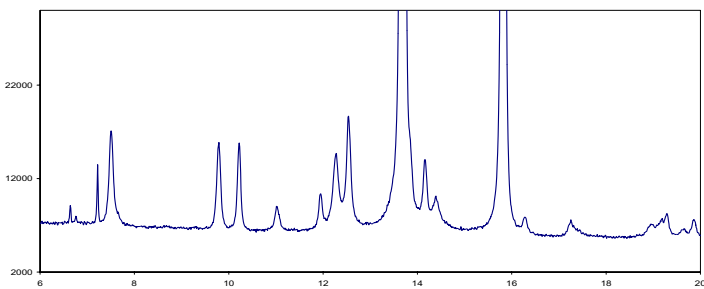
Charge 0.498 V



Charge 0.804 V



Charge 0.888 V



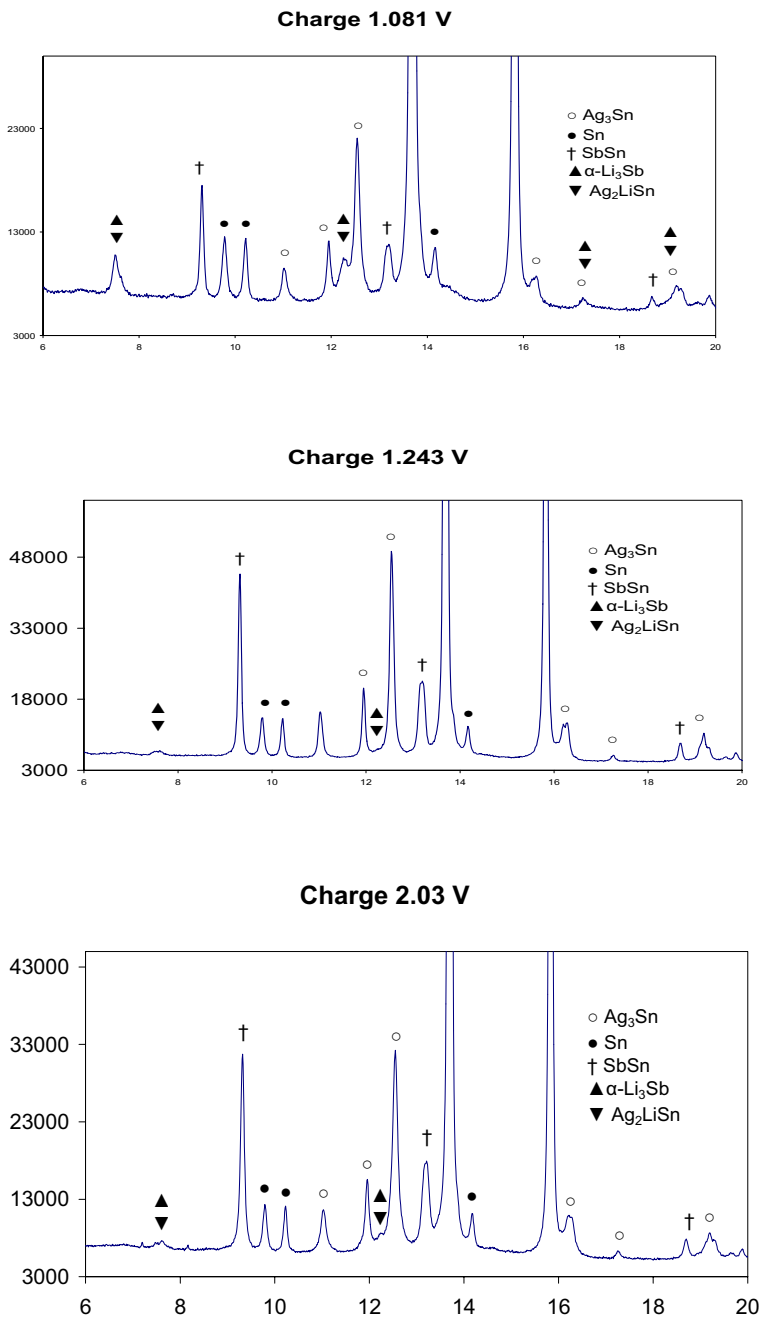


Fig. 10 XRD-patterns of the $\text{Ag}_{36.4}\text{Sb}_{15.6}\text{Sn}_{48}$ composite electrode at the given voltage points during charge in the first cycles.

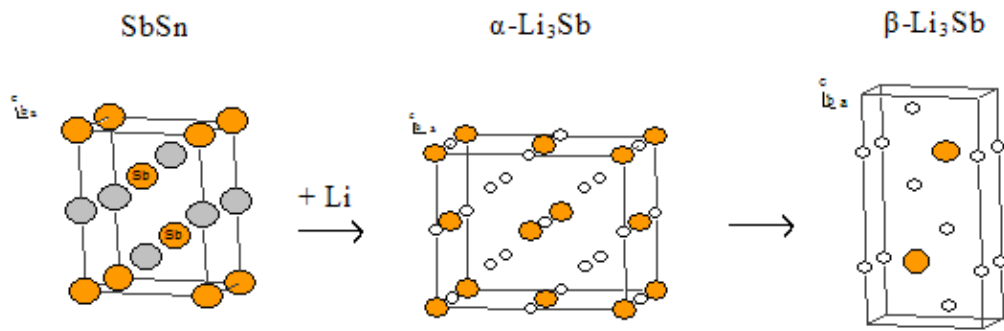


Fig. 11 The structures of SbSn, α -Li₃Sb and β -Li₃Sb.