テルミットプロセスによる V 系高性能リチウム 二次電池負極材料の開発*

吉永英雄¹ 團政志¹ 川端章夫¹ 境哲男²

¹太陽鋳工株式会社赤穂研究所

²産業技術総合研究所関西センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 9 (2002), pp. 861-864

© 2002 The Japan Institute of Metals

V-Based Alloy Prepared by Thermic Process as New Anode Materials for Lithium Rechargeable Batteries

Hideo Yoshinaga¹, Seiji Dan¹, Akio Kawabata¹ and Tetsuo Sakai²

¹Ako Laboratory, Taiyo Koko Co., Ltd., Ako 678-0232

²Kansai Collaborative Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Ikeda 563-8577

Tin-based alloys are receiving much attention as new anode materials with high energy density for Li-ion secondary batteries. However, these alloys still show very poor cycle life because charge-discharge processes cause cracking and crumbling of the anode by large volume changes in the alloys.

In order to overcome the problem, we have proposed vanadium-based alloys which had very good ductility. Tin-vanadium alloys were successfully prepared by thermic process in which vanadium-oxide was reduced by Al-metal to vanadium-metal. The obtained Sn-V alloys are mainly composed of Sn_3V_2 phase containing tin impurity. Cycle life of the alloy anode was significantly improved by annealing it at 750°C because the amount of impurity tin was decreased greatly. The Sn_3V_2 alloy anode showed an initial rechargeable capacity of 500 Ah/kg, keeping 400 Ah/kg even after 50 charge-discharge cycles.

(Received April 22, 2002; Accepted June 3, 2002)

Keywords: lithium ion batteries, negative electrode material, vanadium alloy, thermic reduction, tin alloy electrode

1. 緒 言

市販のリチウムイオン二次電池の負極材料には、リチウムを可逆的に吸蔵・放出する黒鉛材料が用いられている。しかし、黒鉛材料のエネルギー密度は 370 Ah/kg と理論値に近く、これに替わる新規高容量負極材料として合金系材料の研究が行われている。その中でも錫系合金材料が注目を集めている。この錫系材料は、理論容量が 997 Ah/kg と黒鉛材料と比べて高容量であるが、リチウム吸蔵放出に伴う合金の体積変化が大きいため充放電サイクルを繰り返すと合金は微粉化し、十分な電池寿命を得ることができなかった。これを緩和させるために Sn-Fe^{1,2)}, Sn-Cu³⁻⁵⁾, Sn-Ni⁶⁾ 等の合金材料が検討されているが、高容量とサイクル寿命を両立する材料が得られていない。そこで、水素吸蔵合金の分野において水素の吸蔵・放出に際して優れた耐微粉化特性と、靱性を持つバナジウムと、錫とを粉末焼結法を用いて合金化し、金属間化合物 V_2Sn_3 を形成することにより、黒鉛系負極の容量と比較して、重量当たり 1.5 倍、体積当たり 4 倍の高容量化と、サイクル寿命を向上することができた⁷⁾。

バナジウムは、通常、アルミニウムを還元剤としたテルミットプロセスにより粗合金が作製されるが、この粗バナジウム合金中にはアルミニウムや酸素等の不純物が高濃度に含有しているため電子ビーム溶解によりこれらの不純物を高度に蒸発除去して高純度化を行っている。これらのプロセスを経て作製される高純度バナジウムは kg 当たり 10 万円程度と非常に高価な材料であるため、電池製造コストの高騰化につながる。また、粉末焼結法では試料作製に長時間(40~100 h)有すること、一度に作製できる合金量に限界があり、大量生産に向かない欠点がある。

本研究では、バナジウム-錫系合金の製造コストを低減させることを目的とし、安価なバナジウム酸化物をアルミニウムで還元するテルミットプロセスの配合原料に金属錫を加え、バナジウムと錫との合金化を試みたところ、未反応の金属錫とバナジウムが残留するものの金属間化合物である V_2Sn_3 が得られた。このテルミットプロセスにより作製した合金を 0.7 MPa のアルゴンガス加圧下 750°C でアニールすることにより、合金が均質化され、高純度バナジウムを原料に用いて粉末焼結法により作製した合金と同等の高容量を有し、かつ充放電サイクル寿命特性に優れた材料を得ることができたので報告する。

* 2002 年 3 月 30 日日本金属学会春期大会において発表

2. 実験方法

バナジウムと錫の状態図を Fig. 1⁸⁾ に示す. この合金系における金属間化合物と, これら金属間化合物中の錫がリチウムと反応して最終的に $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ を形成する場合の理論容量は, V_2Sn_3 が 600 Ah/kg, V_3Sn が 340 Ah/kg となる. 従って, 黒鉛系負極材料より高容量化が可能な V_2Sn_3 を目標組成とした.

2.1 テルミット合金粗材の作製

純度 99.7 mass% の五酸化バナジウム粉末(太陽鋳工製), 純度 99.5 mass% の粒状金属錫(三津和化学薬品製)を金属成分が V_2Sn_3 の組成になるように秤量した. 還元剤として純度 99.9 mass% の金属アルミニウム粉末(三津和化学薬品製)を使用した. その配合比は, 五酸化バナジウムとの化学反応式(1)に基づいた当量の 97%とした.

これらの原料および還元剤を混合し, アルミナ坩堝に入れた. この混合物の上にマグネシウムリボンを置き, ニクロム線で電熱着火してテルミット反応を行った. 生成した金属塊の上部に生成した酸化スラグを研削, 除去し, これをテルミット合金粗材とした.

得られた合金粗材は, 5 mm 角程度に粗砕した後, ディスク型振動ミル(川崎重工業製 T-250)を用いて粉碎した. なお, 粒径の細かい粉末を得るために, 高速回転刃式サンプルミル(大阪ケミカル製 WB-1)により微粉碎した.

得られた合金粉末の X 線回折パターンは, 粉末 X 線回折装置(理学製 RINT2000)を用いて測定した. 合金粉末の BET 表面積の測定は, 比表面積測定装置(SHIMADZU 製 Flowsorb II 2300)を用い, 粒度分析は, レーザ回折散乱式粒度分析計(日機装製 MICROTRAC HRA)を用いた. また, 合金成分分析は, ICP-AES(セイコー電子製 SPS-1500VR)を用いて測定し, 合金の酸素濃度については, 酸素窒素同時分析装置(LECO 製 TC436)を用いて定量した.

Fig. 1 Vanadium-tin phase diagram⁸⁾.

2.2 テルミット合金粗材の均質化処理

テルミットプロセスにより作製したバナジウム-錫合金粗材を常圧のアルゴンガス雰囲気下でアーク溶解法により再溶解を行った. また, テルミット合金粗材を粉碎し, ペレット状に成型した後, 0.7 MPa のアルゴンガス加圧下 750°C で所定時間アニーリング処理を行った.

2.3 電気化学測定

評価用電極は, 25 μm 以下に粒度調整した合金粉末, 導電助剤のケッチェンブラックと, 結着剤のポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを重量比で 85 : 5 : 10 に混合し, NMP 溶液と混練した後, 銅箔上に塗布, プレスし, 真空乾燥することにより作製した. この試験電極上に, セパレータとしてポリプロピレン多孔質フィルムを, 対極に金属リチウムを用い, エチレンカーボネート(EC) : ジメチルカーボネート(DMC) = 1 : 2 に 1 mol の LiPF_6 を溶解させた電解液を用いて 2 極式セルを作製した. このセルを電流密度が 2.5 A/m² で 0 ~ 1.5 V vs Li/Li⁺ の電位範囲で定電流充放電試験を行った.

3. 結果および考察

3.1 テルミット合金粗材の作製と電極特性評価

テルミットプロセスにより得られたバナジウム-錫合金粉末の X 線回折パターンを Fig. 2 に示す. この X 線回折パターンから, 未反応の金属錫に由来する回折ピークが残留しているものの金属間化合物 V_2Sn_3 に帰属される回折ピークが確認された. また, 合金成分分析の結果, V : 20.7 mass%, Sn : 76.8 mass%, Al : 1.16 mass%, 酸素 : 0.466 mass% となっており, V_2Sn_3 の理論値と比較すると若干錫濃度が高くなっているものの理論量とほぼ等しい成分であった. なお, 還元剤のアルミニウム量を理論量の 97%としたにもかかわらず, 合金中にアルミニウム成分が 1.16 mass% 含まれていた.

粉末焼結法による合金化では, 0.7 MPa のアルゴンガス加圧下においては V_2Sn_3 の合金化に成功したが, 常圧下では合金化できなかった. 従って, 合金化において雰囲気圧

Fig. 2 Powder X-ray diffraction patterns of V-Sn alloy prepared by thermic process.

Fig. 3 Cycle behavior of Li/V-Sn thermic alloy cells.

力が影響しているものと思われる。テルミットプロセスによる合金化では、生成物が溶融状態となるほど高温に曝されているが、低温でしか生成しない V_2Sn_3 の合成ができたのは、テルミット反応後の放冷段階でメタル成分よりも融点が高い酸化スラグがまず凝固し、錫の蒸発が抑制されるとともにメタル部分が高压状態になったためと推測される。

バナジウム-錫合金は粘性が高いため、振動ミル等の衝撃による粉砕では微粉の収量が少なかったが、高速回転刃式サンプルミル等の切断力を持つ粉砕器を使用することによって容易に微粉化した。振動ミルで粉砕し $25\ \mu\text{m}$ 以下に粒度調整した合金粉末の平均粒径は $14.53\ \mu\text{m}$ 、BET 比表面積は $450\ \text{m}^2/\text{kg}$ であるのに対し、高速回転刃式サンプルミルで粉砕した粉末の平均粒径は $5.56\ \mu\text{m}$ 、BET 比表面積は $770\ \text{m}^2/\text{kg}$ となっており、粘性の高いバナジウム-錫合金は、高速回転刃等の切断力による粉砕の方が細かい粉末が得られ、比表面積においても振動ミルで粉砕した合金粉末と比較して 1.7 倍程度になった。これら合金粉末の粒度が電極特性に及ぼす影響を調べ、充放電サイクル特性図を Fig. 3 に示した。合金粉末の粒子径が小さい程、また、比表面積が大きい粉末ほど電極容量が向上し、同じ組成の合金粉末であっても比表面積や平均粒径の違いにより $100\ \text{Ah/kg}$ 程度の電極容量の差が生じることがわかった。よって、以後の実験には、高速回転刃式サンプルミルにより微粉砕した合金粉末を使用した。

3.2 テルミット合金粗材の均質化処理と電極特性評価

テルミット合金粗材を常圧のアルゴンガス雰囲気下でアーク溶解した合金粉末(B)の XRD パターン、およびテルミット合金粗材粉末をペレット化し $0.7\ \text{MPa}$ のアルゴンガス加圧下 750°C でアニーリング処理を 40 h(C)、または 100 h(D)行った合金粉末の XRD パターンを Fig. 4 に示した。テルミット合金粗材をアーク再溶解した合金は、金属間化合物である V_2Sn_3 に帰属されるピークが消失し、バナジウムと錫の単金属由来のピークのみとなった。再溶解することによって金属間化合物が分解し、常圧のアルゴンガス雰囲気中なので合金化しなかったものと考えられる。一方、テルミット合金粗材をアニーリング処理することにより金属錫由来のピーク

Fig. 4 Powder X-ray diffraction patterns of V-Sn thermic alloy after various treatments. (B) arc-remelting, (C) annealed at 750°C for 40 h, (D) annealed at 750°C for 100 h.

Fig. 5 Cycle behavior of Li/V-Sn thermic alloy after various treatments.

強度が低減し、処理時間を 40 h から 100 h と長期化することにより、金属錫由来の回折ピーク強度が低下し、合金内組成の均質化が進むことがわかった。

テルミット合金粗材粉末(as-cast) (A) と、テルミット合金粗材を常圧のアルゴンガス雰囲気下でアーク再溶解した合金粉末(B)、および、テルミット合金粗材粉末を $0.7\ \text{MPa}$ のアルゴンガス加圧下 750°C でアニーリング処理を 40 h(C)、または 100 h(D)行った合金粉末の充放電サイクル特性を Fig. 5 に示した。また、テルミット合金粗材粉末(as-cast) (A) と、テルミット合金粗材粉末を 750°C で 100 h アニーリング処理した合金粉末(D)の充放電カーブを Fig. 6 に示した。テルミット合

Fig. 6 Charge/discharge curves of V-Sn thermic alloys. (A) as-cast, (D) annealed at 750°C for 100 h.

金粗材をアーク再溶解した合金粉末は、金属間化合物 V_2Sn_3 の消失により単一錫電極と同様に容量の劣化が著しく、サイクル寿命が短い。一方、テルミット合金粗材粉末をアニール処理均質化することによって、電極容量が2倍近く向上し初期で約 500 Ah/kg の高容量が得られた。また、アニール処理時間が 40 h から 100 h と長期化するにつれてサイクル

寿命が長くなった。

4. ま と め

バナジウムと錫は、融点差が大きくアーク溶解法等の直接溶解、および、メカニカルアロイングでは合金化が困難であったが、金属錫とバナジウム酸化物を原料とし、酸化物をアルミニウムで還元するテルミットプロセスを用いた合金化により、未反応の金属錫が残留するものの金属間化合物 V_2Sn_3 が得られた。このテルミット合金粗材を再溶解すると、バナジウムと錫に分相するために金属錫電極と同様にサイクル特性が悪化したが、アルゴンガス加圧下 750°C でアニール処理を行い合金内組織を均質化することで、初期容量 500 Ah/kg, 50 サイクルでの容量が 385 Ah/kg と 77% の容量維持率でサイクル寿命が向上した。

テルミットプロセスで得られた合金は、高純度バナジウムから粉末焼結法で作製した合金と比較すると、サイクル寿命特性が若干劣るものの、ほぼ同等の電極特性を示した。また、粉末焼結法では、高価な高純度バナジウムを使用するため、合金製造コストは非常に高くなるが、テルミットプロセスにより酸化バナジウムを原料として合金化することで 1/10 以下の低コスト化に成功した。

文 献

- 1) O. Mao, R. A. Dunlap and J. R. Dahn: J. Electrochem. Society **146**(1999) 405-422.
- 2) D. Larcher, L. Y. Beaulieu, O. Mao, A. E. George and J. R. Dahn: J. Electrochem. Society **147**(2000) 1703-1708.
- 3) D. Larcher, L. Y. Beaulieu, D. D. MacNeil and J. R. Dahn: J. Electrochem. Society **147**(2000) 1658-1662.
- 4) Y. Xia, T. Sakai, T. Fujieda, M. Wada and H. Yoshinaga: J. Electrochem. Society **148**(2001) A471-A481.
- 5) Y. Xia, T. Sakai, T. Fujieda, M. Wada and H. Yoshinaga: Electrochem. Solid-State Letter **4**(2001) A9-A11.
- 6) G. M. Ehrlich, C. Durand, X. Chen, T. A. Hugener, F. Spiess and S. L. Suib: J. Electrochem. Society **147**(2000) 886-891.
- 7) H. Yoshinaga, A. Kawabata, Y. Xia and T. Sakai: J. Japan Powder and Powder Metallurgy **49**(2002) 37-43.
- 8) J. F. Smith: *Phase Diagrams of Binary Vanadium* (1989) pp. 270-274.