研 究

リチウム電池用 Si 系複合金の作製とその負極特性

和田 仁^{★1}, 新 睦^{★1}, 尹 景田^{★2}, 吉田 征治^{★2}, 石原 公司^{★2}, 棚瀬 繁雄^{★2}, 境 哲男^{★2}^{★1} 福田金属箔粉工業(株), 〒607-8305 京都市山科区西野山中臣町 20.^{★2} 産業技術総合研究所関西センター, 〒563-8577 池田市緑丘 1-8-31.

Preparation of Si Composite Alloys as Anode Material for Lithium Batteries and their Lithiation/Delithiation Mechanism in the Charge/Discharge Processes

Masashi Wada^{★1}, Mutsumi Atarashi^{★1}, Jingtian Yin^{★2}, Seiji Yoshida^{★2}, Kouji Ishihara^{★2}, Shigeo Tanase^{★2} and Tetsuo Sakai^{★2}^{★1} Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd., 20 Nakatomi-cho Nishinoyama Yamashina-ku, Kyoto 607-8305.^{★2} Kansai Collaborative Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda 563-8577.

Received July 31, 2003

SYNOPSIS

We have prepared Si based composite alloy powders as anode material for lithium-ion batteries using mechanical alloying technique. Ag-Sn-Si powders with a size of several micrometers are composed of Si, Sn and Ag₃Sn alloy phases. The electrochemical experiments reveal that the Ag_{36.4}Sn₄₈Si_{15.6} electrode demonstrates better electrochemical performance than the others do in both reversible capacity and capacity retention. It can deliver an initial capacity of ~800 Ah/kg and maintain a reversible capacity of approximately 180 Ah/kg even after 300 cycles. The structural changes of Ag_{36.4}Sn₄₈Si_{15.6} electrode during cycling were examined by X-ray diffraction analyses. The results reveal that the composite alloy consisting of Si, β -Sn and Ag₃Sn phases transforms mostly into that of ternary lithiated phase during Li insertion, and recovers to one involving Si, β -Sn, Ag₃Sn and residual Ag₂LiSn phases after Li extraction. In this type of lithiation/delithiation process, the alloy electrode suffers from a moderate volumetric variation, which is beneficial for the improvement of the cycle life. It has been found that this new Ag-Sn-Si composite material may be a promising candidate as anode material for Lithium Ion Batteries.

KEY WORDS

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

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372 Ah/kg (8.2×10^5 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 2.0×10^6 Ah/m³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SiやSnとその合金系材料の検討が進められている^{1,2)}。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, サイクル特性は低下, 即ち充放電の繰り返しとともに, 急激に容量低下を生じ, 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元素Snをもとに, 種々の元素を組合わせて複合金材料を検討した^{3,4)}。その結果, 300サイクル後の容量が200 Ah/kgを越えるサイクル特性を得た⁵⁾。ここでは, より初期容量が大きく, サイクル特性の優れた材料を開発するために, 高い電気容量をもつSiを添加して, Si系複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と充放電反応過程でのLi吸蔵放出による複合金の相変化について報告する。

2 試料および実験方法

2.1 複合金粉末作製法

出発原料粉末として, 高純度のSi粉末(BET比表面積値3920

値 $150\text{ m}^2/\text{kg}$, レーザ回折平均粒径 $23.48\text{ }\mu\text{m}$), Sn 粉末 (BET 比表面積値 $200\text{ m}^2/\text{kg}$, レーザ回折平均粒径値 $7.87\text{ }\mu\text{m}$) を用いた. Si と Ag, Sn の混合粉末の形態を Fig.1 (a) に示す. Fritsch 社製高速遊星ボールミル (05-101) を用いて, 各粉末を任意の配合比で混合して, 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. ボールミルの容器内面は超硬ライニング仕様で, 粉砕メディアとしてのボールは, $\phi 2 \times 10^{-3}\text{ m}$ の軸受鋼球を用いた. 原料粉末と粉砕メディアの質量比を 1:12, ポット容積中の粉砕メディア容積を 44 vol.%, 滑剤としてステアリン酸を 0.5 mass%, 大気雰囲気, 公転 281 rpm と自転 633 rpm の回転数を一定の条件のもとで, MA の処理時間を変えることにより種々の形状と粉末特性をもつ Si 系複合金粉末を作製した. 得られた複合金粉末の粉末特性を把握するために, 粉末形態と組織を粉末特性試験, 走査電子顕微鏡 (SEM), X 線マイクロアナライザー (EPMA) や X 線回折 (XRD) で調べた.

2.2 電気化学的評価

作製した複合金粉末を 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, 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 $1 \times 10^{-4}\text{ m}^2$ の円形ボンチで抜き取り, 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. 放電容量評価として, 得られた電池を, $2\text{ A}/\text{m}^2$ の定電流密度で 1.0 V に達するまで充電, 10 min 間の休止後, $2\text{ A}/\text{m}^2$ の定電流密度で, 0 V に達するまで放電さ

せた. これを, 1 サイクルとして, 繰り返すことで, 放電容量を調べた. 充放電中の任意の電圧での試験負極中の複合金粉末の構造変化を調べるために, X 線回折で調べた.

3 実験結果および考察

3.1 複合金粉末の特徴

SEM や XRD 等の結果から, Si 系複合金粉末の粉末の結晶構造や粉末形態は, MA 時間によって変化した. Fig.1 に示すように, $\text{Ag}_{36.4}\text{Sn}_{48}\text{Si}_{15.6}$ (Ag/Sn/Si = 36.4/48/15.6 原子% 比) 組成では, 処理時間が 60 min で, 複合金粉末の粒子形状は片状化した. 処理時間の増加とともに, 粒子は球形に近い形状になり, 一次粒子は数百ナノメートルのサイズまで微細化が進行した. 複合金粉末の BET 比表面積値は, $210\text{ m}^2/\text{kg}$ (処理時間 60 min) から $390\text{ m}^2/\text{kg}$ (処理時間 90 min), $830\text{ m}^2/\text{kg}$ (処理時間 120 min) と増加し, レーザ回折平均粒径値は, $52.19\text{ }\mu\text{m}$ (処理時間 60 min) から $52.05\text{ }\mu\text{m}$ (処理時間 90 min), $13.05\text{ }\mu\text{m}$ (処理時間 120 min) と減少した. 混合粉末が MA 処理で複合金化しながら微細化すると, 表面の活性が大きくなり, 微粉末の凝集が生じて造粒化し, 不規則な形状の凝集粒子が生成することがわかった.

Fig.2 の XRD 結果によって示すように, $\text{Ag}_{36.4}\text{Sn}_{48}\text{Si}_{15.6}$ では, 混合したままでは, β -Sn と Ag, Si の各相が明瞭に認められた. MA 処理時間 60 min 以降では, Ag と Sn は混合状態から金属間化合物である Ag_3Sn 相へと変化し, 一部 β -Sn 相も残存した. 処理時間 120 min では, Si は Ag や Sn とは合金化せずに, Si と

Fig.1 SEM images of (a) mixed powder (Ag/Sn/Si = 36.4/48/15.6) and mechanically alloyed $\text{Ag}_{36.4}\text{Sn}_{48}\text{Si}_{15.6}$ powder after various milling time: (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min.

Fig.2 XRD patterns of mixed Ag and Sn, Si powders (Ag/Sn/Si = 36.4/48/15.6), mechanically alloyed $\text{Ag}_{36.4}\text{Sn}_{48}\text{Si}_{15.6}$ powder after 60, 90, 120 min.

処理時間120minでは, SiはAgやSnとは合金化せずに, Siと Ag_3Sn , $\beta\text{-Sn}$ の3相からなり, これらの結晶が微細に複合化していると考えられる。

3.2 放電容量

AgとSn, Si及びM-Si (M=Fe, Co, Ni, Cu, Sb, Ag, Sn)の複合金粉末の充放電サイクル数による各放電容量値(Li吸蔵状態)をTable 1に示す。AgとSn, Siの充電1回目では, 理論電気容量(Agは $\text{Ag}_3\text{Li}_{10}$ として828 Ah/kg, Snは $\text{Sn}_5\text{Li}_{22}$ として994 Ah/kg, Siは $\text{Si}_5\text{Li}_{21}$ として4007 Ah/kg)に近い高い容量を示したが, 充放電の繰返ししが初期から10サイクルで, 急激な容量の低下を示した。M-Siの二元系の複合金化すると, 充放電の繰返ししが50サイクル後で, $\text{Ag}_{50}\text{Si}_{50}$ と Sn_7Si_3 は, 他の系に比較すると高い容量維持できたが, $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ の333 Ah/kg⁹⁾に比べると低い値であった。次に, AgとSn, Siの三元系の複合金化した電極の充放電サイクル数による各放電容量値をFig.3に示す。Siが5.2~26 at.%の範囲で, 50サイクル後でも約400 Ah/kg, Siが5.2~15.6 at.%の範囲で, 300サイクル後でも約180 Ah/kgの容量を維持した。三元化することで, 容量維持しサイクル特性が向上することがわかった。Siが36.4 at.%以上では, 容量が減少した。これは, Siが増加することで, Ag_3Sn 相を減少させ, サイクル特性を低下させていると考えられる。

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。LiとSnとの反応例で, Liを吸蔵するとSnの密度7298 kg/m³に比較して Li_{14}Sn は密度1920 kg/m³で体積変化が3.8倍と大きくなることから, Snは大きな体積膨張を起こす。Liとの反応がSnよりも小さな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やSiが微細に複合化することで, Li吸蔵時に Ag_3Sn 相は, AgLi_2Sn 相へ変化する。 Ag_3Sn の密度9932 kg/m³に比較して AgLi_2Sn は密度5630 kg/m³で体積変化が1.76倍で緩和され, 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, 微粉化による複合金電極の劣化を抑制できたことと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。これはSiはAgやSnと合金化しないが, AgとSnが合金化することで, Si三元系としてのサイクル特性が向上したと考えられる。

$\text{Ag}_{36.4}\text{Sn}_{48}\text{Si}_{15.6}$ の50サイクルでは約375 Ah/kg, 300サイクルで約180 Ah/kgを示し, $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ では50サイクルで約270から330 Ah/kg, 300サイクルで約145~200 Ah/kgを示した。50サ

Fig.3 The cycling performance of some ternary alloy electrodes in a long-term run.

Table 1 The discharge capacities of the various electrodes after different cycles.

Alloy \ Capacity	Discharge capacity (mAh/g)				
	1 cycle	2 cycle	10 cycle	30 cycle	50 cycle
Ag	512	466	35	24	22
Sn	898	698	86	38	44
Si	3012	613	77	14	6
FeSi	1209	860	103	27	16
Co_3Si	498	317	163	96	61
Ni_3Si_2	904	610	240	115	73
Cu_3Si_2	488	299	143	91	66
$\text{Sb}_{68}\text{Si}_{32}$	1108	265	84	58	48
Ag_5Si_5	1013	767	424	206	105
Sn_7Si_3	1101	825	299	271	157
$\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$	832	559	427	354	333

イクルではほぼ同等であった。Ag_{36.4}Sn₄₈Si_{15.6}の複合金の内部のAgとSn、SiのEPMAによる面分析の結果をFig.4に示すが、AgとSnは均一に存在しているが、Siは不均一に存在していることがわかった。初期はSiのもつ高い容量が複合金として容量に寄与しているが、長期サイクルでAg₅₂Sn₄₈と比較してAg_{36.4}Sn₄₈Si_{15.6}の容量低下が大きかったのは、合金化せずに単独に不均一に存在しているSiの存在が、Ag₅₂Sn₄₈よりも複合金中の体積変化を大きくしているためと考えられる。Siを単独でなく合金化することでサイクル特性改善の余地が

Fig.4 Cross sectional views of Ag_{36.4}Sn₄₈Si_{15.6} composites alloy and elemental distribution of (a) Ag, (b) Sn and (c) Si.

あると考えられる。

3.3 充放電反応機構

Snのみの電極では、約0.41 Vで平坦になり、Siのみの電極では、約0.095 Vで平坦になることから、その電位でLi吸蔵化が進行するのが特徴である。Ag_{36.4}Sn₄₈Si_{15.6}の複合金の1サイクル目の充放電容量-電位曲線を、Fig.5に示し、XRDによる複合金電極の構造の変化をFig.6に示す。①は放電前の電極で、Siとβ-Sn相、Ag₃Sn相の混合相であり、LiがAg_{36.4}Sn₄₈Si_{15.6}の複合金中に吸蔵する過程(①~⑥)では、②(0.96 V)から

Fig.5 The discharge and charge curves of the Ag_{36.4}Sn₄₈Si_{15.6} composite alloy electrode in the first cycle.

Fig.6 XRD patterns of Ag_{36.4}Sn₄₈Si_{15.6} composite electrode at the given voltage points (①-⑪ points in Fig.5).

の複合金中に吸蔵する過程(①~⑥)では, ②(0.96 V)から③(0.65 V)では, 大きな相の変化は無かった. ④(0.4 V)で β -Sn相と Ag_3Sn 相が減少し, Ag_2LiSn 相が出現した. ⑤(0.11 V)から⑥(0 V)では β -Sn相と Ag_3Sn 相が消失し, AgLi_2Sn 相のピークが広くなり, 固溶体 $\text{Li}_{2+x}\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}$ 相が生成し, 更に一部 LiAg 相も生成していると考えられる. 一方, Li が放出する過程(⑥~⑪)では, ⑦(0.15 V)で AgLi_2Sn 相と固溶体 $\text{Li}_{2+x}\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}$ 相が生成し, ⑧(0.47 V)では AgLi_2Sn 相と β -Sn相, Ag_3Sn 相になり, ⑨(0.79 V)を経て⑩(0.93 V), ⑪(1.5 V)では β -Sn相と Ag_3Sn 相に戻るが, 一部 AgLi_2Sn 相と Ag_2LiSn 相が残存することがわかった.

β -Sn相と Ag_3Sn 相が Li を吸蔵していくと, β -Sn相は Li と反応して Li_xSn 相に, 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_xSn 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 $\text{Li}_{2+x}\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}$ 相に変化すると考えられ, Li を放出すると逆の過程で, 最終的に β -Sn相と Ag_3Sn 相に戻ると考えられる. Li 吸蔵・放出に伴う Si の構造変化の明確な確認はできなかった. 以上より, Li が可逆的に吸蔵放出されていると考えられる.

Ag-Sn-Si 三元合金の Li 吸蔵・放出機構と Ag-Sn 二元合金のそれは同じようであると考えられ, 三元系化合物 Ag_2LiSn と AgLi_2Sn を経て行われることで, 体積変化が緩和され, 合金及び電極の劣化を抑制でき, サイクル特性が向上したものと考えられる. また2サイクル目の充電容量は681 Ah/kgで1サイクル目に比べて233 Ah/kgの容量低下したが, この原因の一つは, 残留した Ag_2LiSn 相と AgLi_2Sn 相であると考えられる.

4 ま と め

Ag や Sn , Si の単元素のサイクル特性が低いことに比較すると, MA により作製した Ag-Sn-Si 系複合金は, Si 金属や Si 二元系よりも良好なサイクル特性を示す結果が得られた. $\text{Ag}_{36.4}\text{Sn}_{48}\text{Si}_{15.6}$ 複合金電極の充放電反応は, $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ の充放電

反応に類似し, Li 吸蔵で $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ 相が, Ag_2LiSn 相から AgLi_2Sn 相へと変化することでサイクル特性が向上したと考えられる. 充放電サイクル300サイクル後では, $\text{Ag}_{36.4}\text{Sn}_{48}\text{Si}_{15.6}$ は $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ とほぼ同等の容量を示したことから, $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ 複合金に比べて Ag 使用量の低減に寄与するがわかった. Ag と Sn , Si の複合金化処理する際に, 出発原料としての Si を Si 合金とすることや充放電時における Li の吸蔵放出過程を検討すること等で, より高性能な Si 系合金系負極材料を見出す可能性があり, より長寿命な合金系負極が開発できると期待される.

謝 辞

NEDO 基盤技術研究促進事業委託により, 本研究が実施できたことに感謝致します.

文 献

- 1) D.Larcher, L.Y.Beaulier, D.D.MacNeil and J.R.Dahn: "In Situ X-Ray Study of the Electrochemical Reaction of Li with η' - Cu_6Sn_5 ", *Journal of The Electrochemical Society*, 147(5)(2000) 1658-1662.
- 2) P.Limthongkul, Y.Jang, N.J.Dudney and Y.Chiang: "Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-metal anodes", *Journal of Power Sources*, (2003)(in press).
- 3) Y.Xia, T.Sakai, T.Fujieda, M.Wada and 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.
- 4) Y.Xia, T.Sakai, T.Fujieda, M.Wada and H.Yoshinaga: "Flake Cu-Sn Alloys as Negative Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", *Journal of the Electrochemical Society*, 148(5)(2001)A471-A481.
- 5) J.Yin, M.Wada, S.Yoshida, K.Ishihara, S.Tanase and T.Sakai: "New Ag-Sn Alloys Anode Materials for Lithium-Ion Batteries", *Journal of the Electrochemical Society*, 150(8)(2003)A1129-A1135.