

高エネルギー密度形リチウム二次電池用 Sn-Ni 合金負極板の開発

Development of Sn-Ni Alloy Negative Electrode for High-Energy-Density Type Lithium Secondary Cells

山 手 茂 樹* 丸 田 順 一* 村 田 利 雄*
安 田 秀 雄** 山 地 正 矩***

Shigeki Yamate Junichi Maruta Toshio Murata
Hideo Yasuda Masanori Yamachi

Abstract

A novel Sn-Ni alloy negative electrode has been prepared by electroplating for high-energy-density lithium secondary cells. The active materials were found to be consisted of highly dispersed two-phases of Sn and Sn_4Ni_3 by the analytical methods of X-ray diffraction, inductively coupled plasma emission and electron probe microanalysis. The electrode showed markedly large specific discharge capacity of 532 mAh g^{-1} (1460 mAh cc^{-1}) with high coulombic efficiency of 89% at the initial cycle. The value of its efficiency was ca. 100% at the subsequent cycles. The active phase participated in charge/discharge reaction process was found to be only the Sn phase, but not the Sn_4Ni_3 phase by the electrochemical measurement of the capacity of each single phase electrode. The value of utilization of the negative active material was 84%, provided that the theoretical capacity was given by the phase change reaction from $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ to Sn.

1 緒言

リチウム二次電池のエネルギー密度を向上させるために、黒鉛に代わる新規負極活物質についての研究がさかんにおこなわれている^{1,3)}。Snを負極活物質として用いた負極板は、単位質量あたりの理論容量が黒鉛を用いたものよりも2.67倍大きい²⁾という利点

があるが、その一方で、クーロン効率およびサイクル性能が低いという問題がある。これらの問題を改善する手法として、Snを他の金属元素との合金にする方法^{1,2)}やSnを電気めっき法によって薄膜状に形成する方法³⁾などが知られている。しかしながら、いずれの方法を適用したのもも改善の程度が小さく、実用化が困難であった。これらの2つの方法を組み合わせ、Snと他の元素との合金を電気めっき法で薄膜状に形成すれば、クーロン効率およびサイクル性能を大幅に向上できるのではないかと期待されている。たとえば、電気めっき法で製作したSn-Fe合金負極板のサイクル性能は、Sn負極板にくらべて良好である⁴⁾。

* 研究開発センター アドバンスド・バッテリー開発室

** 研究開発センター 基盤技術研究室

*** 研究開発センター

しかしながら、この負極板のクーロン効率は依然として低いものであり、実用化には不十分であった。

今回は、新規な合金系である Sn-Ni 合金を電気めっき法で薄膜状に形成することによって、負極板のクーロン効率およびサイクル性能を大きく向上できることを見出したので、その結果を報告する。

2 Sn-Ni 合金負極板の製作とその電気化学特性

2.1 電気めっき法による負極板の製作

厚さ 15 μm の圧延銅箔を酸洗浄および脱脂することによって、その表面を清浄にした。この銅箔および Sn 板（ニラコ製、厚さ 200 μm ）をそれぞれカソードおよびアノードに用いて、Sn-Ni 合金めっき浴（高純度化学研究所製 NSN200-E）中で 2.0 A cm^{-2} の電流密度で通電することによって、銅箔上に Sn-Ni 合金を析出させた。これをイオン交換水で洗浄したのちに、アセトンで置換してから、120 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間真空乾燥して Sn-Ni 合金負極板を得た。その合金層の厚さは 9 μm であった。また、比較として、Sn めっき浴（高純度化学研究所製 SN100-EF）中で 4.0 A cm^{-2} の電流密度で通電したこと以外は Sn-Ni 合金負極板と同様に、厚さが 9 μm の Sn 負極板を得た。

2.2 キャラクターゼーション

これらの負極板について、X 線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ の範囲で X 線回折 (XRD) 分析をおこなった。Sn-Ni 合金負極板の XRD パターンを図 1 (a) に示す。図から、Sn-Ni 合金負極板には β -Sn 相および Sn_4Ni_3 相が存在することがわかる。この二相の組成比を、誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-ES) 法による定量分析から求めた結果、Sn 相および Sn_4Ni_3 相は 85 : 15 の質量比で存在することがわかった。図 1 (a) には、Cu 相も検出されているが、これは銅箔によるものである。なお、図 1 (b) から、比較用 Sn 負極板には β -Sn 相のみが存在した。以後、 β -Sn 相を単に Sn 相と示す。

2.3 充放電特性

2.1 項の方法で得た Sn-Ni 合金負極板および金属リチウム箔（本城金属製、厚さ 40 μm ）をそれぞれ試験極および対極として用いて、試験用の 9 mAh 級ラミネート式セルを製作した。なお、セパレータにはポリエチレン製の微多孔膜を使用し、電解液にはエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC)

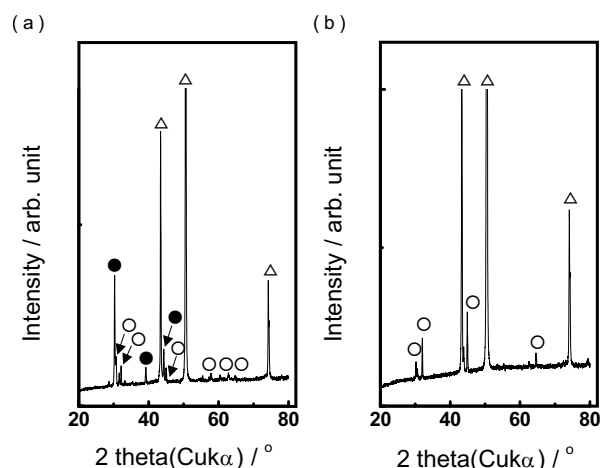


図 1 Sn-Ni 合金負極板 (a) および Sn 負極板 (b) の XRD パターン

Sn_4Ni_3 (●); Sn (○); Cu (△)

Fig.1 XRD patterns for Sn-Ni alloy(a) and Sn(b) negative electrodes.

Sn_4Ni_3 (●); Sn (○); Cu (△).

との混合溶媒に 1.0 mol dm^{-3} の LiPF_6 を溶解したものをを用いた。また、試験極と対極との対向部の面積を 3.2 cm^2 とした。充電は 0.5 mA cm^{-2} の定電流密度で 0.02 V まで通電したのちにその電圧で 10 時間保持した。放電は 0.5 mA cm^{-2} の定電流密度で 1.2 V までおこなった。

図 2 (a) に示す充放電特性から、初期放電容量は 532 mAh g^{-1} (1460 mAh cc^{-1}) であった。この値は、黒鉛の理論容量 (372 mAh g^{-1} , 833 mAh cc^{-1}) よりも著しく大きい。なお、放電容量は、めっき層の充電前の単位質量（または単位体積）あたりの値で表示した。以後、とくに断らない限りは、この値で示すものとする。また、Sn-Ni 合金負極板の平均放電電圧は 0.54 V であった。

つぎに、この Sn-Ni 合金負極板を、黒鉛負極板の代わりに適用したリチウム二次電池のエネルギー密度について比較検討する。なお、正極活物質として、3.80 V vs. Li/Li^+ に放電電位平坦部を有する LiCoO_2 を用いた場合を想定した。まず、前者の放電容量は後者のそれよりも 43% 大きいので、Sn-Ni 合金負極板の適用により、負極活物質の質量を 30% 低減できる。一方、この電池の電圧は 3.70 V から 3.26 V に低下する。したがって、Sn-Ni 負極板を適用したリチウム二次電池のエネルギー密度は、従来の黒鉛負極板を用いたもののそれよりも 12% 高くなるものと結論づけられる。

つぎに、Sn-Ni 負極板の電気化学的特質を明らかにするために Sn 負極板の場合と比較して論じることとする。Sn-Ni 負極板の最初の充電時の過電圧は、Sn 負極

板の場合にくらべて著しく大きく、2 サイクル以降になるとほぼ同様な電位挙動となるが、後者の負極板は放電容量が 714 mAh g^{-1} と大きく、とくに 0.7 V から 1.2 V の電位領域の容量が大きい。つぎに、これらの負極板のサイクル経過にともなうクーロン効率および放電容量の変化をそれぞれ図3 および図4 に示す。図3 から、Sn-Ni 合金負極板の1 サイクル目および2 サイクル目以後のクーロン効率の値はそれぞれ89% および約100% であり、いずれのサイクルでも Sn 負極板に比べてはるかに高いことがわかる。また、図4 から、Sn 負極板の放電容量が5 サイクル目以後に漸減しているのに対して、Sn-Ni 合金負極板の放電容量が2 サイクル目以後はほぼ一定であることから、後者のサイクル性能がきわめて高いことがわかる。

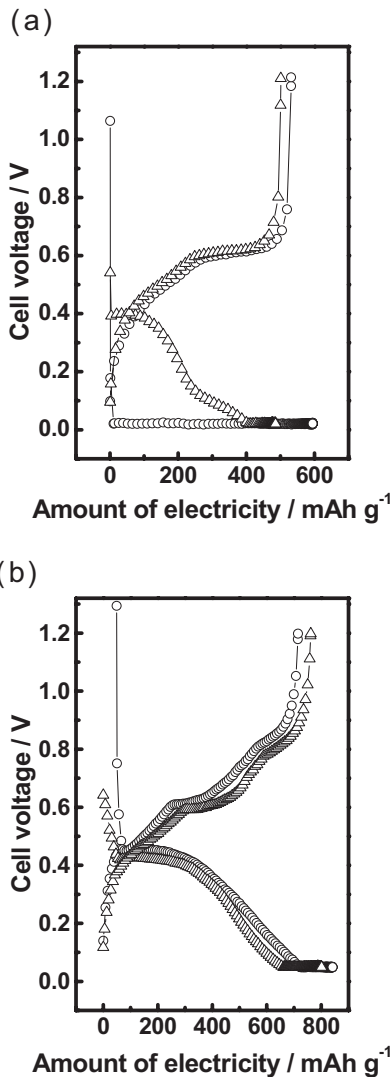


図2 Sn-Ni 合金負極板 (a) および Sn 負極板 (b) の充放電特性
 ○ 1 サイクル, △ 2 サイクル
 充電: $1.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で 0.02 V まで、その後同じ電圧で10時間
 放電: $1.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で 1.2 V まで
 電解液: $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / \text{EC+DEC}$ (1:1 [体積比])

Fig.2 Charge/discharge voltage profiles of Sn-Ni alloy(a) and Sn(b) negative electrodes.
 ○ 1st cycle, △ 2nd cycle
 Charge: 1.8 mA cm^{-2} to 0.02 V followed by the setting voltage of 0.02 V for 10 hours. Discharge: Constant current density at 1.8 mA cm^{-2} to 1.2 V . Electrolyte: $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / \text{EC+DEC}$ (1:1 in vol. ratio).

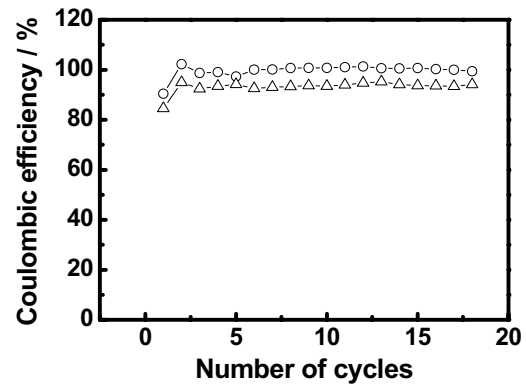


図3 Sn-Ni 合金負極板 (○) および Sn 負極板 (△) のクーロン効率のサイクル経過にともなう変化
 Fig.3 Changes in coulombic efficiency of Sn-Ni alloy (○) and Sn (△) negative electrodes with cycling

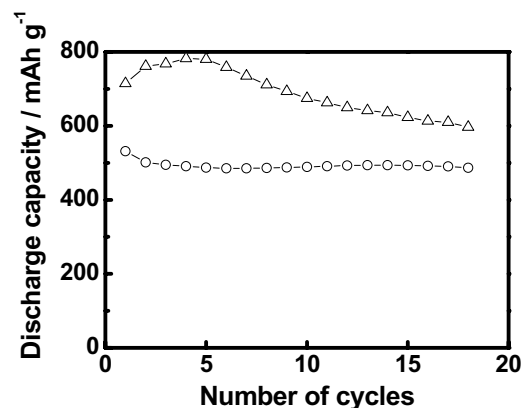


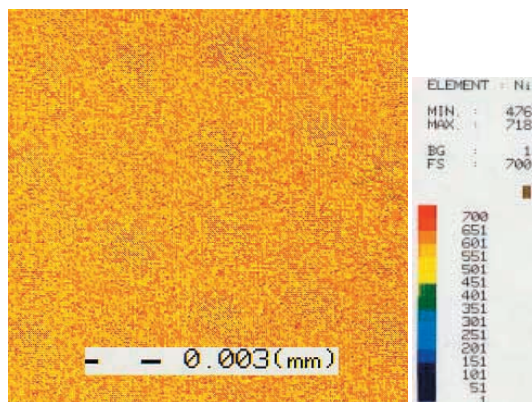
図4 Sn-Ni 合金負極板 (○) および Sn 負極板 (△) の放電容量のサイクル経過にともなう変化
 Fig.4 Changes in discharge capacity of Sn-Ni alloy (○) and Sn (△) negative electrodes with cycling.

3 Sn-Ni 合金負極板の充放電機構

Sn-Ni 合金負極板の電子プローブ X 線マイクロアナリシス (EPMA) の面分析の結果を図5に示す。図から、Sn および Ni が負極板上に一様に分布していることから、Sn 相および Sn_4Ni_3 相は均一に分散しているものと考えられる。

95 質量 % の Sn_4Ni_3 粉末 (住友金属工業製) と 5 質量 % のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) とを混合してペレットを製作し、その電気伝導度を 2 端子直流法によって測定した。その結果、このペレットの電気伝導度は 31.9 S cm^{-1} と高いことがわかった。PTFE は絶縁性であるので、 Sn_4Ni_3 は電子伝導性が高いものと考えられる。

(a)



(b)

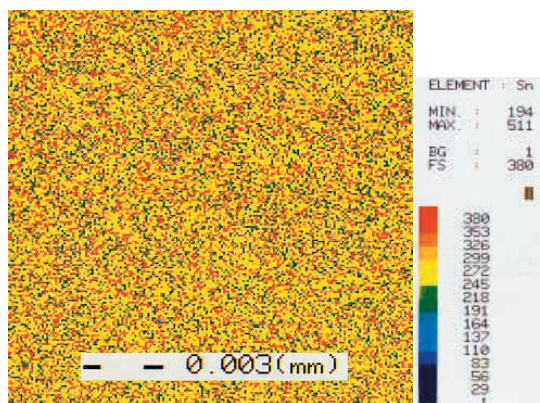


図5 Sn-Ni 合金負極板の EPMA 表面元素マッピングチャート (a) Ni, (b) Sn

Fig.5 EPMA surface element mapping charts of Sn-Ni alloy negative electrode.

(a) Ni, (b) Sn.

80 質量 % の Sn_4Ni_3 粉末と 20 質量 % のポリフッ化ビニリデン (PVdF) とから構成される合材を発泡ニッケルの基体に充填した負極板の電気化学特性を調べた結果、この負極板は 0.0-1.2 V vs. Li/Li^+ の電位範囲においてほとんど活性を示さなかった。この原因は、負極板の Sn_4Ni_3 粉末自体が電気化学的に不活性であるか、あるいは、その集電性が不十分であったことが考えられる。この点を明確にするために、導電材として鱗片状黒鉛粉末を多量に用いることにした。まず、40 質量 % の Sn_4Ni_3 粉末、40 質量 % の鱗片状黒鉛粉末および 20 質量 % の PVdF を N-メチルピロリドン (NMP) に溶解してペースト状にしたのち、これを発泡 Ni 基体に充填し、130 °C で 3 時間真空乾燥してから、プレスして Sn_4Ni_3 負極板を得た。この負極板を 0.5 mA cm^{-2} の定電流密度で 0.02 V vs. Li/Li^+ まで充電したのち、その電位で 10 時間保持してから、 0.5 mA cm^{-2} の定電流密度で 1.2 V vs. Li/Li^+ まで放電した。その特性を図6に示す。 Sn_4Ni_3 負極板の放電容量の値は、黒鉛と Sn_4Ni_3 との合計の単位質量あたり 187 mAh g^{-1} であった。また、その充放電特性には 0.0-0.2 V vs. Li/Li^+ の範囲に電位の平坦部が存在する。黒鉛の平衡電位は 0.0-0.2 V vs. Li/Li^+ の電位範囲にあるが²⁾、Sn の平衡電位は 0.3-0.8 V vs. Li/Li^+ の電位範囲にあるので²⁵⁾、この平坦部は黒鉛によるものと考えられる。このことを確認するために、80 質量 % の鱗片状黒鉛粉末と 20 質量 % の PVdF とからなる黒鉛負極板を製作して、 Sn_4Ni_3 負極板と同様の充放電試験をおこなった。その結果、黒鉛負極板の放電容量は黒鉛の単位質量あたり 372 mAh g^{-1} であった。先の Sn_4Ni_3 負極板中には鱗片状黒鉛粉末が 50 質量 % 含まれているので、この負極板の放電容量における鱗片状黒鉛粉末の寄与は 186 mAh g^{-1} であると推定できる。この値は Sn_4Ni_3 負極板の放電容量 (187 mAh g^{-1}) とほぼ一致するので、0.02-1.2 V vs. Li/Li^+ の電位範囲において、 Sn_4Ni_3 は電気化学的に不活性であり、充放電反応に関与しないと言える。したがって、Sn-Ni 合金負極板は、Sn 相のみが Li 吸蔵放出反応に関与し、 Sn_4Ni_3 は電子伝導性のあるマトリックスとなる。

以上のように、Sn-Ni 合金負極板の電気化学的な活性は Sn 相によるものであり、これが 4.4 当量の Li を吸蔵放出するものと仮定すると、その理論容量は 636 mAh g^{-1} となる。したがって、この負極板の初期放電の利用率は 84% となる。

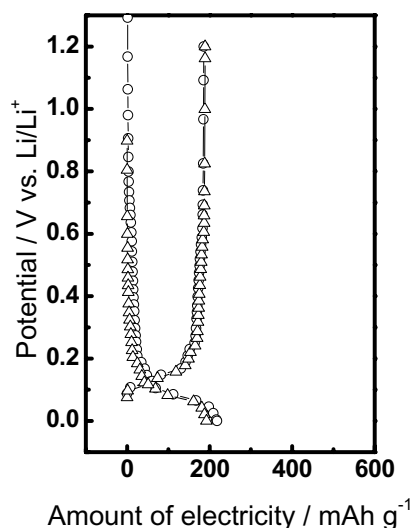


図6 Sn₄Ni₃ 負極板の充放電特性

極板組成: Sn₄Ni₃ / graphite / PVdF = 40 / 40 / 20 (質量比)

○ 1 サイクル, △ 2 サイクル

充電: 0.5 mA cm⁻² で 0.02 V vs. Li/Li⁺ まで, その後, 同じ電位で 10 時間

放電: 0.5 mA cm⁻² で 1.2 V vs. Li/Li⁺ まで

電解液: 1.0 mol dm⁻³ LiPF₆ / EC+DEC (1:1 [体積比])

Fig.6 Charge/discharge potential profiles of negative electrode consisted of Sn₄Ni₃, graphite and PVdF. (40:40:20 in mass ratio, respectively).

○ 1st cycle, △ 2nd cycle

Charge: 0.5 mA cm⁻² to 0.02 V vs. Li/Li⁺ followed by the setting potential of 0.02 V vs. Li/Li⁺ for 10 hours.

Discharge: 0.5 mA cm⁻² to 1.2 V vs. Li/Li⁺. Electrolyte: 1.0 mol dm⁻³ LiPF₆ / EC+DEC (1:1 in vol. ratio).

4 結論

高エネルギー密度形リチウム二次電池用に, Sn-Ni 合金負極板を電気めっき法で製作して, その特質を調べた結果, つぎのことがわかった.

- 1) 放電容量は 532 mAh g⁻¹ (1460 mAh cc⁻¹) と非常に大きく, サイクル性能がきわめて良好であった.
- 2) クーロン効率は 1 サイクル目で 89 % であり, その後のサイクルでは約 100% であった.
- 3) めっき層は, Sn 相と Sn₄Ni₃ 相とが均一に分散した二相からなり, 前者は充放電反応に参与して Li⁺ イオンを吸蔵放出するが, 後者は電子伝導性マトリックスであって活物質として機能しない.

文献

- 1) O. Mao and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (2), 414 (1999).
- 2) M. Winter and J. O. Besenhard, *Electrochimica Acta*, **45**, 31 (1999).
- 3) S. D. Beattie and J. R. Dahn, *Proc. 11th International meeting on Lithium Batteries*, Monterey, California, Jun. 23-28, Abstract No. 35 (2002).
- 4) 園田司, 小林弘典, 河本健一, 栄部比夏里, 辰巳国昭, *第43回電池討論会要旨集*, p312 (2002).
- 5) J. Wang, I. D. Raistrick and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (3), 457 (1986).