

## 技術論文



Technical Paper

# アトマイズ法により作製した Li イオン電池負極材用 SiSnFeCu 合金粉末の高特性化

木村優太\*, 多湖雄一郎\*

## Characteristics Improvement of SiSnFeCu-alloy Powder for Anode Material of Lithium Ion Batteries Prepared through Atomizing Method

Yuta Kimura and Yuichiro Tago

### Synopsis

Si is a high capacity active anode material for lithium-ion batteries. However, the large volume changes that occur during charge-discharge cycles cause cracking and falling conductivity of electrodes. In order to prevent these problems, various materials that function to cover the Si surface with some substances such as SiOx have been studied.

We have improved the conductivity of Si anode material by fabricating a unique microstructure that crystallized alloy-matrix phases around Si phases. Here, the Si-alloy powder was prepared through atomization. One of the important features of the atomization process is to be able to produce alloy-powder in large volumes.

In this study, we investigated the influence of Si composition and particle size of atomized SiSnFeCu-alloys on electrochemical properties for anode material, such as cycle stability, and swelling of electrodes during charge-discharge cycles.

## 1. 緒言

リチウムイオン電池は二次電池の中でもエネルギー密度が高く、携帯電話やノートパソコンなど、民生機器用途において幅広く利用されてきた。現在ではハイブリット自動車や電気自動車等の駆動用電源として利用され始めており、今後もリチウムイオン電池の利用はますます拡大していくと思われる。しかし、電気自動車の航続可能距離は約 200 km 程度であり、駆動用電源としてのリチウムイオン電池の容量は必ずしも十分とはいえず、さらなる高容量化が期待されている<sup>1)</sup>。

リチウムイオン電池の高容量化のためには、正極および負極に使用される材料をより高容量なものに変更することが効果的である。現在、負極には主にグラファイト

が使用されているが、現行の電池においてはグラファイトの理論容量 (372 mAh/g) をほぼ使用しており、これ以上の高容量化は期待できない。そこで、高容量負極活物質として、グラファイトと比較して 10 倍以上の理論容量を持つ Si (4198 mAh/g) が注目されている<sup>2), 3)</sup>。

しかし、Si は充電時 (Li 吸蔵時) に Li と化合物を形成し、体積が約 4 倍に膨張する<sup>4)</sup>。充電時とは逆に、放電時 (Li 放出時) には体積が収縮するため、充放電時の大きな体積変化に伴い応力が発生し、Si 粒子が崩壊する。充放電を繰り返した場合には、崩壊が進行し、電極上から Si 粒子が剥離する。その結果、Si 粒子の導電パスが失われ、電池の容量が低下する。このため、Si を実用化するためには充放電の繰り返しに伴う容量低下を抑制する必要がある。様々な Si 系負極材の開発が実施されている。

2015年 11月 20日 受付

\* 大同特殊鋼株式会社技術開発研究所 (Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

Si系負極材が実用化された例として、日立マクセル(株)がSiO<sub>x</sub>をグラファイトと混合した材料を民生用の電池に搭載している。SiO<sub>x</sub>はナノサイズのSi相の周囲をSiO<sub>2</sub>マトリクス相で取り囲んだ組織となっており、ナノSi化による崩壊抑制効果に加えて、マトリクス相がSi相を保持することによって高サイクル安定性を実現している<sup>5), 6)</sup>。SiO<sub>x</sub>のように、Siの周囲を他の材料で取り囲む方法はサイクル経過後の容量低下抑制のために有効であると考えられている<sup>7)</sup>。

我々はSiを合金化し、Si相の周囲を金属マトリクスで包囲することによって特性改善を試みた<sup>8)</sup>。Si合金の作製には粉末量産設備であるアトマイズ法を用い、高特性かつ量産性を有する高容量Liイオン電池負極材用のSi合金粉末を検討してきた。本作製方法では、添加する元素やその添加量を変化することによってSi相の周囲に晶出する金属マトリクス相をコントロール可能である。また、アトマイズ法は量産設備であるため、大量生産によってSi合金粉末の大幅な低コスト化の可能性がある。

本稿ではSi合金粉末の組成や粒径と電池特性との関係について調査したため、報告する。

## 2. 新規 Si合金について

### 2.1 開発のねらい

緒言にて述べたように、SiはLi吸蔵・放出の際に膨張・収縮することで微粉化し、導電パスを失うことにより容量が低下する。このため、Siの容量低下を抑制するためには、Siの崩壊抑制、および導電パスの維持が必要となる。

大同特殊鋼(株) (以下、当社という)ではSiを金属マトリクスで包囲し、Si-金属マトリクス構造化することにより、Siの容量低下抑制を検討してきた。金属マトリクスの効果として、

- ・金属マトリクスによるLi吸蔵時のSiの膨張抑制、および応力の緩和
- ・金属マトリクスによる電極中の導電パス形成

を想定している。金属マトリクスの効果のイメージをFig. 1に示す。

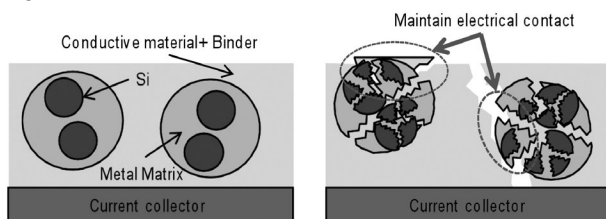


Fig. 1. Image of effect by Si-metal matrix structure.

Si-マトリクス組織を有する粉末は、アトマイズ法を用いて作製した。次に、アトマイズ法によるSi合金粉末作製について述べる。

### 2.2 アトマイズ法によるSi合金粉末の作製

当社では、水アトマイズやガスアトマイズによって合金粉末を量産している。今回は、ガスアトマイズ装置を用いてSi合金粉末を作製した。

ガスアトマイズ装置の概略図をFig. 2に示す。ガスアトマイズ法による粉末作製の手順は、以下のようになる。

1. 高周波誘導炉により原料を溶解
2. タンディッシュへ溶解した溶湯を注湯
3. タンディッシュ底部の注湯孔より溶湯を滴下
4. 滴下した溶湯に対して、高压ガスを噴射
5. 分散した溶湯が冷却され、粉末化

高周波誘導炉にて溶解された合金が冷却され、固化する際に各元素及び合金の融点や混合エンタルピーの差異により、複数の相を持つ粉末が形成される。本研究においては、溶湯が冷却されて固化する際にSi相と金属マトリクス相に相分離するように組成や合金系を設計し、Si-金属マトリクス組織を有する粉末を作製した。

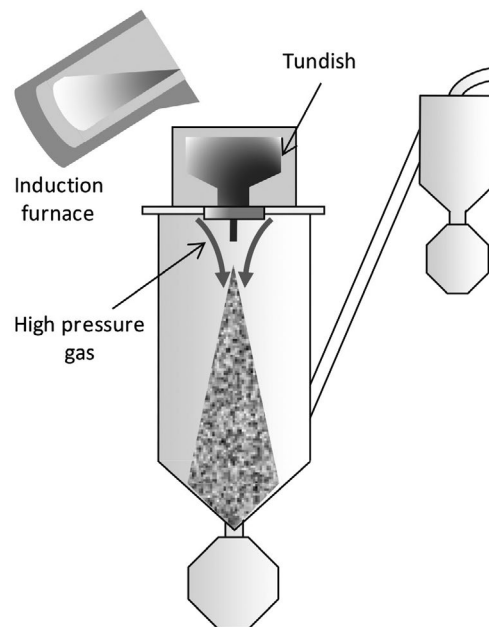


Fig. 2. Schematic representation of gas atomizing equipment.

### 2.3 Si合金の組織

これまで、我々はさまざまな合金系でガスアトマイズ法を用いてSi合金粉末を作製し、電池特性評価を実施してきた<sup>9), 10)</sup>。Table 1に検討した合金系と析出相、

10 cycle 後の放電容量維持率を示す。放電容量維持率とは、サイクル経過後の放電容量を 1 cycle 目の放電容量で除した値であり、100 % に近いほど容量が低下せず、サイクル安定性が良好なことを意味する。

合金系を変化させた場合、形成される金属マトリクス相が変化し、サイクル安定性にも差が見られた。本稿では、これまで検討してきた合金系の中でも、良好な特性を示している SiSnFeCu 合金系について紹介する。

SiSnFeCu 合金粉末の断面組織を Fig. 3 に示す。SiSnFeCu 合金は、Si 相の周囲に金属マトリクス相として Si<sub>2</sub>Fe 化合物相と Sn<sub>5</sub>Cu<sub>6</sub> 化合物相が析出しており、2 種類の金属マトリクス相が Si 相を取り囲んだ組織を構成している。

Table 1. Precipitated phase and cycle stability of evaluated Si-alloys.

Alloy system	Precipitated phase	Retention rate of discharge capacity after 10th cycles (%)
Si-Sn-Ni	[Si], [Si <sub>2</sub> Ni], [Sn]	19
Si-Sn-Co	[Si], [Si <sub>2</sub> Co], [Sn]	20
Si-Sn-Fe	[Si], [Si <sub>2</sub> Fe], [Sn]	30
Si-Sn-Cu	[Si], [Sn <sub>5</sub> Cu <sub>6</sub> ]	41
Si-Sn-Fe-Cu	[Si], [Si <sub>2</sub> Fe], [Sn <sub>5</sub> Cu <sub>6</sub> ]	60

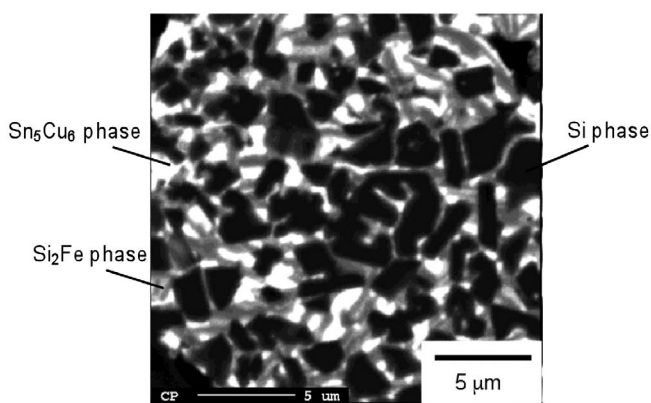


Fig. 3. Microstructure of SiSnFeCu-alloy.

### 3. 実験方法

#### 3. 1 供試材

本研究では、Si 相と金属マトリクス相の比率、および粉末粒径の異なる粉末を作製し、組成および粉末粒径

が電池特性におよぼす影響について調査した。また、比較材として、純 Si (d<sub>50</sub>=4 μm) についても評価を実施した。

#### 3. 1. 1 組成について

Table 2 に評価した SiSnFeCu 合金の組成を示す。SiSnFeCu 合金は Si 相と金属マトリクス相である Si<sub>2</sub>Fe, Sn<sub>5</sub>Cu<sub>6</sub> 相から構成されており、Table 2 の組成から計算される Si 相と金属マトリクス相の比率は Table 3 のようになる。本研究では、計算から求められる Si 相と金属マトリクス相の比率を変化させて合金を作製した。本稿における Si 量とは、計算から求めた Si 相の割合を表している。

Table 2. Composition of evaluated SiSnFeCu-alloy.

Sample	Si	Sn	Fe	Cu
33 mass%Si-alloy	56.5	12.0	23.5	8.0
41 mass%Si-alloy	61.7	10.6	20.6	7.1
60 mass%Si-alloy	74.0	7.2	14.0	4.8

Table 3. Target phase ratio of evaluated SiSnFeCu-alloy.

Sample	Target phase ratio (mass%)		Prospective Capacity (mAh/g)
	Si phase	Matrix phase	
33 mass%Si-alloy	33	67	1500
41 mass%Si-alloy	41	59	2000
60 mass%Si-alloy	60	40	2500

#### 3. 1. 2 粒径について

Table 4 に評価した粉末の平均粒径を示す。ガスアトマイズ法で作製した SiSnFeCu 合金を 25 μm の篩で分級し、平均粒径が約 18 μm の粉末を得た。また、ガスアトマイズ SiSnFeCu 合金粉末を平均粒径が約 2 μm 程度になるまで乾式粉碎した。上記のように、粒径の異なる 2 種類の粉末を作製し、評価した。平均粒径が 18 μm の粉末を「アトマイズ粉」、乾式粉碎した粉末を「粉碎粉」と表記する。

Table 4. Average particle diameter of evaluated SiSnFeCu-alloy.

Sample	Average particle diameter (μm)
Atomized	18
Pulverized	2

### 3. 2 電極作製

SiSnFeCu 合金粉末の電池特性評価は、スラリー塗工電極を作製し、コインセルを組むことによって実施した。

#### 3. 2. 1 スラリー電極作製

負極活物質 (SiSnFeCu 合金粉末), 導電助剤 (ケッチェンブラック), ポリアミック酸 (I. S. T 社製 Dreambond) をそれぞれ 80 : 5 : 15 (mass% 比) の割合で混合し, かく拌脱泡機を用いてスラリーを作製した。

ドクターブレードを用い, SUS316L 箔 (厚み 20  $\mu\text{m}$ ) 上に塗工厚 50  $\mu\text{m}$  で塗布し, 70  $^{\circ}\text{C}$  で 30 min 以上大気乾燥した後, ロールプレスに掛けた。プレス後の電極シートより  $\phi = 11\text{ mm}$  の形状に打ち抜き, ポリアミック酸をポリイミド化するために真空中で 300  $^{\circ}\text{C}$  で 1 h 熱処理したものを電極とした。

#### 3. 2. 2 コインセル作製

作製した電極をドライ環境下で乾燥した。コインセルは 2032 型 ( $\phi : 20\text{ mm}$ ,  $t : 3.2\text{ mm}$ ) を用い, 正極管  $\rightarrow$  試験電極  $\rightarrow$  セパレータ  $\rightarrow$  ガラスフィルタ  $\rightarrow$  Li 箔  $\rightarrow$  SUS 板  $\rightarrow$  板バネ  $\rightarrow$  負極管 の順で積層し, 電解液 (1 mol/L LiPF<sub>6</sub>, EC : DEC = 1 : 1 vol% 比) を滴下後かしめ機によりかしめ, コインセルを作製した。

### 3. 3 充放電サイクル試験

作製したコインセルを充放電試験装置 (東洋システム (株) 製 TOSCAT3100) を用いて充放電サイクル特性を評価した。1 cycle 目は 0.002 ~ 1 V の範囲で 0.2 mA の定電流充放電試験を行い, 初期容量を算出した。2 cycle 目以降は初期放電容量を基準とし, 1/5 C レートで定電流充放電試験を行った。1/5 C レートとは, 一定電流で 1 時間放電 (または充電) した場合に, 電極の全電気量の 1/5 が放電 (または充電) される電流値である。

### 3. 4 Li 吸蔵時の電極厚み変化率測定

Li 吸蔵時の電極の厚み変化をマイクロメーターを用いて測定した。0.002 V まで充電した後, コインセル分解機 (宝泉 (株) 製) を用いてコインセルより電極を取り出し, ジメチルカーボネートで 2 回洗浄後, 乾燥した試料の厚みを測定した。

Li 吸蔵後の電極の厚み測定結果から, 厚み変化率 ( $\Delta L$ ) を算出した。厚み変化率算出には下記の式を用いた。

$$\Delta L = \{(\text{Li 吸蔵時の電極層厚み}) - (\text{Li 吸蔵前の電極層厚み})\} / (\text{Li 吸蔵前の電極層厚み})$$

## 4. 実験結果

### 4. 1 充放電サイクル特性

Fig. 4 に充放電サイクル試験結果を示す。純 Si はサイクル経過に伴い容量が急激に低下しているが, SiSnFeCu 合金は合金化することによって容量の低下が抑制されている。SiSnFeCu 合金の組成の影響として, SiSnFeCu 合金中の Si 量が増加するにつれて初期容量が増加している。また, 粒径が大きい「アトマイズ粉」についてはサイクル経過に伴い容量が低下しているが, 粒径を微細化した「粉碎粉」はサイクル経過に伴う容量の低下が抑制されており, 良好なサイクル安定性を示している。

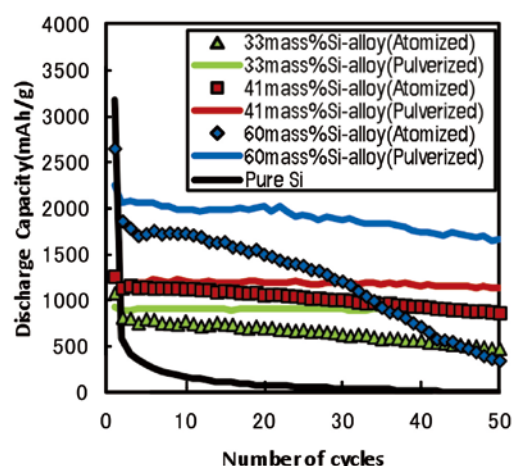


Fig. 4. Cycle property of SiSnFeCu-alloy.

次に, サイクル安定性の比較として, Si 量と 50 cycle 後の放電容量維持率の関係を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 より, 「粉碎粉」は「アトマイズ粉」と比較してサイクル安定性が飛躍的に向上している。また, Si 量が少なくなるほど, サイクル安定性が向上する傾向が見られる。

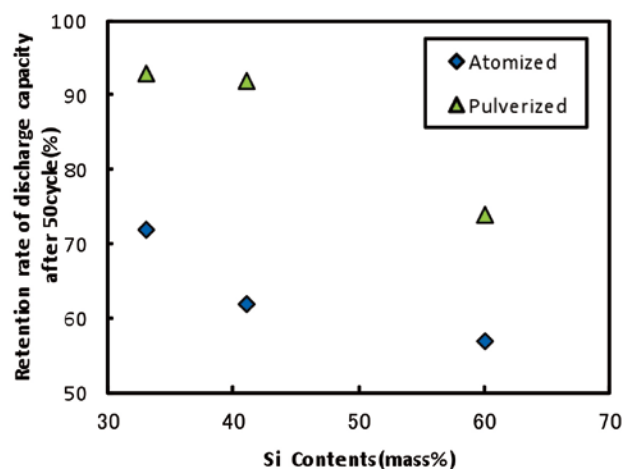


Fig. 5. Relationship between Si contents and retention rate.

### 4. 2 サイクル経過後のLi吸蔵時の厚み変化率測定結果

Fig. 6 に Si 量と 1 cycle, 50 cycle 後の Li 吸蔵時電極厚み変化率の関係を示す。なお、「アトマイズ粉」については、50 cycle 経過後は集電体上より SiSnFeCu 合金粉末が剥離・脱落していたため、電極厚みを測定することができなかった。

1 cycle 後の厚み変化率については、粒径が大きい場合には、300 % 以上の非常に大きい厚み変化を示した。一方、粒径を微細化した場合には、厚み変化率が低減しており、ほぼ 100 % 以下に厚み変化が抑制されている。

50 cycle 後は、1 cycle 後と比較して電極厚みの大幅な増加が見られ、微粉碎でも 200 % 程度まで電極厚みが増加している。

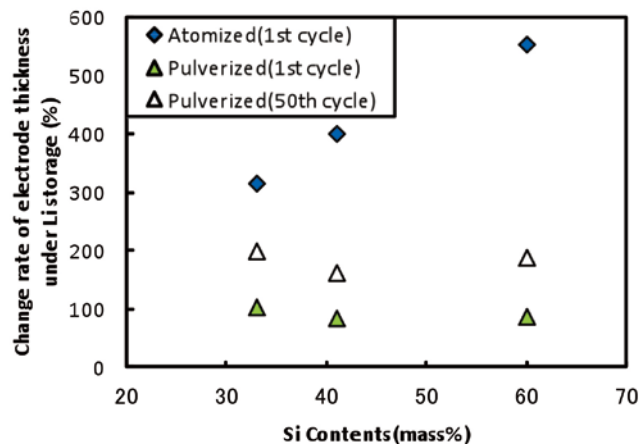


Fig. 6. Change rate of electrode thickness of SiSnFeCu-alloy under Li storage.

### 4. 3 充放電前後の電極断面組織

Fig. 7 に SiSnFeCu 合金の 1 cycle, 50 cycle 充放電後の断面 SEM 観察結果を示す。50 cycle 後の「アトマイズ粉」については、ほとんどの粉末が集電体より脱落していたため、SEM 観察は実施していない。

「アトマイズ粉」は 1 cycle 充放電することにより粉末が大きく割れており、空隙が生じている。粒径を微細化した場合には、粉末の割れは確認できず、充放電時の崩壊が抑制されている。

しかし、「粉碎粉」でも 50 cycle 経過後は粉末の微細化が進行しており、粒子形状が確認できない。50 cycle 後は電極の厚みも増加しているが、これは、粉末が崩壊し、電極が膨張したためである。以上のように、粉碎し、粒径を微細化した場合においても、サイクル経過に伴い粉末の崩壊が進行している様子が確認された。

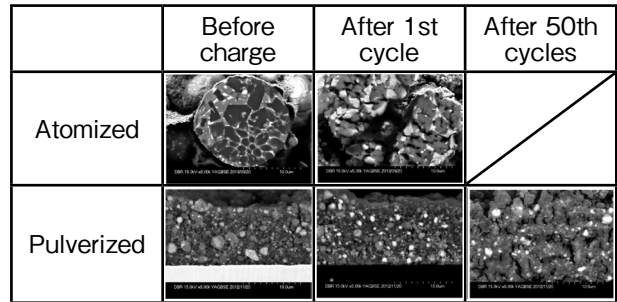


Fig. 7. Cross section SEM images of electrode after 1st, 50th charge-discharge (60 mass% Si-alloy).

## 5. 考 察

### 5. 1 金属マトリクスの効果について

Fig.7 に示したように、SiSnFeCu 合金はサイクル経過に伴い崩壊し、微粉化が進行していた。しかし、サイクル安定性については、微粉化が進行しているにもかかわらず、容量維持率は改善されており、33 mass%Si 合金では 50 cycle 経過後も放電容量維持率 93 % と高いサイクル安定性を示している。

Fig. 8 に 50 cycle 経過後の電極断面の EPMA の測定結果を示す。50 cycle 後は粉末が崩壊し、微粉化しているものの、金属マトリクス相の構成成分である Sn, Fe, Cu が電極層内に分散している。SiSnFeCu 合金が崩壊しているにもかかわらず高いサイクル安定性を示す原因として、金属マトリクス相が電極層中に分散することによって Si 相の導電パスを確保している効果があるのではないかと考えられる。Fig. 5 の結果からも、Si 量が減少するにつれて容量維持率が向上していることが確認される。これは、Si 量減少に伴い、相対的に金属マトリクス相の割合が増加するため、電極中の導電性改善の効果が高くなったと思われる。

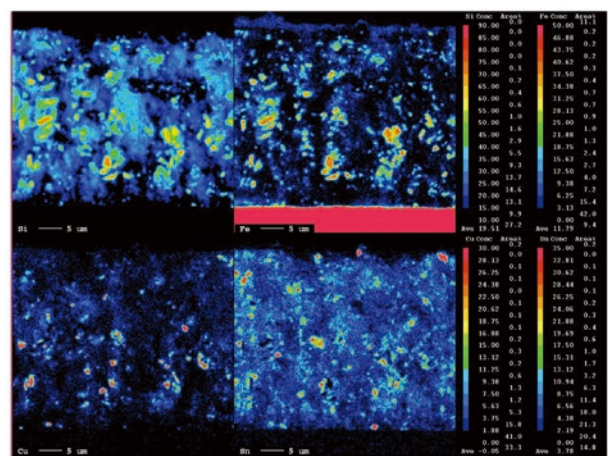


Fig. 8. EPMA of electrode after 50th charge-discharge (Pulverized 60 mass% Si-alloy).

## 5. 2 粒径微細化の効果について

Fig. 5 に示すように、粒径を微細化することによってサイクル安定性が飛躍的に向上した。1 cycle 後の電極断面観察結果 (Fig. 7) では、粒径が大きい「アトマイズ粉」と比べて「粉碎粉」は崩壊が小さく、電極中に空孔等の発生も見られていない。このことから、粉末を予め粉碎することによって、充放電初期の電極崩壊が最小限に抑制され、電極の厚み変化が小さくなり、サイクル安定性が向上していると考えている。

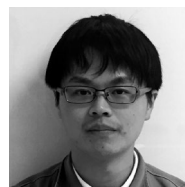
## 6. 結 論

アトマイズ法を用いて Si-金属マトリクス組織を有する SiSnFeCu 合金粉末を作製することによって以下のことが明らかになった。

- 1) Si相と金属マトリクス相の比率を変化させることによって容量やサイクル安定性が変化した
- 2) 粒径を微細化することによって電極の厚み変化が 100 %以下に減少し、50 cycle経過後の容量維持率が約 90 %程度まで向上した
- 3) サイクル経過後は金属マトリクスが電極層中に分散している様子が観察されており、金属マトリクスは導電パスを改善する効果があると推定される

(文 献)

- 1) 堀江英明: 素形材, 49(2008), 8, 10.
- 2) 境哲男: 電気製鋼, 77(206), 301.
- 3) J. O. Besenhard, J. yang and M. Winter: Journal of power source, 68(1997), 87.
- 4) 境哲男: 電池革新が拓く次世代電源, 第6章, シーエムシー出版, (2006), 483.
- 5) 山田将之他: 第52回電池討論会要旨集, (2011), 556.
- 6) 長井龍他: 日立評論, 92(2010), 12, 38.
- 7) 西村健, NEDO蓄電技術開発平成21年度成果報告会(2010), 37.
- 8) 多湖雄一郎, 木村優太: リチウムイオン電池活物質の評価技術(2014), 351.
- 9) 多湖雄一郎, 木村優太: 2011年電気化学秋季大会要旨集(2011), 28.
- 10) 木村優太, 多湖雄一郎: 第52回電池討論会要旨集(2011), 218.



木村優太



多湖雄一郎