

# ガスデポジション法により作製した合金電極の電極特性

(本城金属<sup>1</sup> 福田金属箔粉工業<sup>2</sup> 産業技術総合研究所<sup>3</sup>)

山川幸雄<sup>1</sup>, 和田 仁<sup>2</sup>, 境 哲男<sup>3</sup>

## The electrode characteristics of the alloy electrodes prepared by the gas deposition method

Yukio Yamakawa, Masashi Wada, Tetsuo Sakai

Honjo metal Co.,Ltd.,

2-3-8, Hishie, Higashi Osaka 578-0984, Japan

Fukuda Metal Foil & Powder Co.,Ltd.,

20, Nakatomicho, Nishinoyama, Yamashina-ku, Kyoto 607-8305, Japan

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Kansai,

1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

The alloy electrodes were prepared by the gas deposition method under various kinds of gases and different gas pressures. Cycle length of Sn65Cu35 electrode improved from the application electrode. The porosity of the Sn65Cu35 electrode was in the range of 35 ~ 50% ,depending on the preparation conditions. When the Si powder was deposited, the film deposition speed was slower than that for the Sn65Cu35. The suitable Li-doping conditions was examined in order to reduce the initial irreversible capacity. The initial irreversible capacity for the Sn65Cu35 electrode was successfully canceled by the Li-doping.

### 1. 緒言

リチウムイオン電池用負極材料として黒鉛負極の高容量化が限界に近づいており、次世代電極として合金電極が期待され盛んに研究されている。しかし、合金電極は、充電時に Li との合金化により大きな体積変化が生じることで活物質が微粉化し、基材から剥離してサイクル劣化することや、初期不可逆容量が大きいなどの課題が残されている。そこで、合金電極の作製方法が検討され、スパッタリング法などで合金を薄膜化して基材と一体化することで長寿命化できることが報告されている<sup>1)</sup>。最近、鳥取大学の坂口らは、合金粉末をガス流で基材上に吹き付けて製膜するガスデポジション法 (GD 法) を検討して、合金電極の長寿命化に有効であることを報告している<sup>2)</sup>。筆者らは、装置構成は多少異なるが、蒸発 Li 金属粒子をガス流で輸送して、基材上で堆積させる GD 法を用いて、極薄リチウム薄膜 (Li 薄膜) を銅箔上やプラスチックフィルム上に作製する方法を開発した。また、合金微粒子をガス流で送り銅箔上に堆積させることを検討したところ、Sn-Cu 電極でサイクル寿命が顕著に改善できることを見出した<sup>3)</sup>。この Sn-Cu 電極に、不可逆容量分の Li 薄膜を張り合わせて、適度な熱処理を行うことで、初期不可逆容量をなくすことができた<sup>4)</sup>。

本研究では、GD 法を用いた場合の合金電極作製条件と Li ドープ条件の最適化を検討したので報告する。

## 2. 実験方法

Fig.1 に GD 法による合金電極の作製方法を示す。エアロゾル室内にキャリアガスを導入し、原料粉末を舞い上げエアロゾルを発生させて、搬入管を通して成膜室へ搬入し、15-80kPa の噴射圧力で銅箔上に衝突させ電極を形成した。これにより作製した合金電極を SEM 観察した。また、GD 法で作製した合金電極に Li 薄膜を転写して、更に熱処理した。電極評価は対極 Li、電解液 1mol/l LiPF<sub>6</sub> EC/DEC=1:1 の構成で、0.2C レート、測定電位幅 0-1V、温度 25 の条件下で充放電試験をした。

## 3. 結果および考察

Fig.2(a)(b)に、窒素ガスで、噴射圧力を変えて作製した Sn65Cu35 電極 (GD 電極) の外観を示す。噴射圧力が比較的小さい(a)では良好な成膜ができているが、噴射圧力が比較的大きい(b)では製膜時の衝撃が大きく、しわが発生した。また、ヘリウムガスを利用すると流速が大きいため、銅箔がダメージを受けやすくなった。原料粉体として、比重の低いシリコン系材料の場合、比重の大きなスズ系材料に比べて、成膜速度が低いことが分かった。このことから、合金材料毎に最適な製膜条件を検討する必要がある。

作製した GD 電極では、従来の塗布電極に比べて、大幅にサイクル寿命が向上した。これは、多孔度が 35~50%と大きく、かつ、合金粉末が基材に強固に結合しているためと考えられる。Fig.3 に Li 転写後、熱処理の有無による GD 電極の初期充放電曲線を比較して示す。熱処理した GD 電極は初期不可逆容量がなかった。これは活物質不可逆相に Li ドープが出来たためと考えられる。Li ドープするには、Li 転写だけではなく熱処理することが重要であるとわかった。

## 参考文献

- 1) 境哲男,電池技術 vol.18 2006 p82-94.
- 2) 坂口,瀬田,江坂 第 46 回電池討論会講演要旨集 2D-10.
- 3) 山川,本城,淵田,和田,境 2006 電気化学会秋季大会講演予稿集,(2006),p178.
- 4) 山川,本城,淵田,境 第 47 回電池討論会講演要旨集 2E-01.

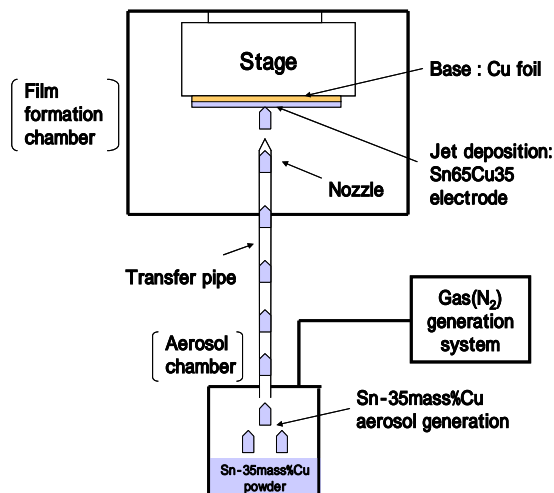


Fig.1 The Outline of production process for the alloy electrodes by the GD method.



Fig.2 Appearance of the alloy thin film deposited on the Cu foil.

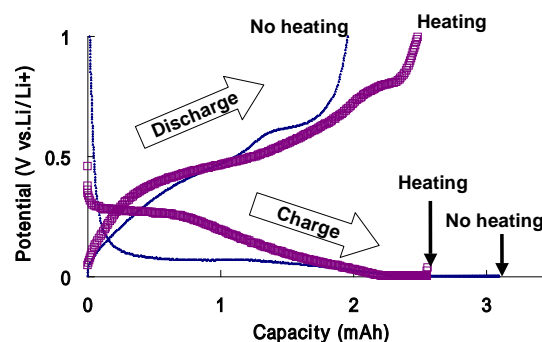


Fig.3 The charge-discharge curves for the GD electrodes with / without the Li-doping.