

リチウムイオン2次電池アノードに利用可能な 酸化スズ系材料の開発

兵頭健生*・小山晋一**・清水康博*・江頭 誠*

Development of Tin Oxide-based Materials as an Anode for Secondary Lithium-ion Batteries

by

Takeo HYODO*, Shinichi KOYAMA**, Yasuhiro SHIMIZU* and Makoto EGASHIRA*

Anode properties of mesoporous (m-) SnO₂-based materials for secondary lithium-ion batteries have been investigated. Thermally stable m-SnO₂ powders with high specific surface area were prepared from sodium stannate as a tin-source by utilizing the self-assembly of cetylpyridinium chloride in water, followed by annealing in air as well as argon. Various reductants such as Sn metal and SnO_x (1≤x<2) were also prepared by annealing under various reductive conditions. Pure m-SnO₂ annealed in air showed a small capacity (57 mA h g⁻¹) at 20th discharge, while the capacity of m-SnO₂ annealed in argon was two times as large as that of pure m-SnO₂. Annealing in hydrogen atmosphere brought a further high capacity to the material, while the specific surface area of their reductants was low. Among all the samples tested, the sample containing Sn metal, Sn₃O₄ and several kinds of SnO, annealing in argon at 500°C and subsequently in hydrogen at 300°C, exhibited the highest charge-discharge properties (240 mA h g⁻¹ even at 20th discharge).

Key word: secondary lithium ion battery, anode, mesoporous tin oxide

1. 緒言

リチウムイオン2次電池は、カソード材料としてコバルト酸リチウム、アノード材料としてカーボンを用いることにより、携帯電話やノートパソコンなど多種多様の電気・電子機器用バッテリーとして、急速に応用分野を広げている。最近では、電気自動車などの大型移動用電源としても、十分な実用化のめどが立ってきた。しかし、現在の電極材料にはそれぞれ問題点 (LiCoO₂: 高コスト, カーボン: 低容量) があることから、それらに代わる高性能電極材料が求められている。アノード材料としては、最近、カーボン (理論容量: 372 mAh g⁻¹) と同じ族に属するシリコン (4200 mAh g⁻¹), ゲルマニウム (1620 mAh g⁻¹), スズ (994

mAh g⁻¹) といったLiと合金化する高理論容量材料が注目されている¹⁾。その中でも、スズ系材料は、ハンドリングしやすく既存の実用分野も数多いことから、次世代アノード材料として特に注目されている。しかし、実際にアノード材料として作動した場合、初期容量は確かに高いものの、リチウムとの合金化の際の体積膨張により、充放電サイクル数の増加とともに容量が急激に低下する²⁾。それらの問題を解決するために、他金属との合金化³⁾、酸化物材料の適用⁴⁾、薄膜化⁵⁾といった様々な手法が試みられているが、いまだに十分な特性が得られていない。

我々は、最近、ガスセンサなどの中温度域で作動する機能性デバイス用材料として、高表面積を有する規

平成18年6月23日受理

* 材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

** 生産科学研究科 (Graduate School of Materials Science and Technology)

則性メソポーラス酸化スズ ($m\text{-SnO}_2$) を開発した^{6,9)}. この材料は、600°C程度の焼成後においても、①数nmの結晶子径と $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度の高表面積を維持し、②数nm間隔の六方晶系規則性メソ細孔を有する. これらの特徴から、リチウムイオン2次電池用アノードに応用した際には、一般的な酸化スズ系材料と比べて、リチウムイオンとの反応性の増大や体積膨張の緩和が期待できる.

そこで本研究では、この $m\text{-SnO}_2$ の基礎的なリチウムイオン2次電池用アノード特性を評価するとともに、その後処理が電極特性に及ぼす効果について検討した.

2. 実験

2.1 $m\text{-SnO}_2$ 系アノード材料の調製⁶⁾

セチルピリジニウムクロリド (C_{16}PyCl , 界面活性剤), スズ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, スズ原料), トリメチルベンゼン (メシチレン (MES), 添加剤) からなる混合水溶液 ($\text{C}_{16}\text{PyCl} : \text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : \text{MES} = 4 : 2 : 5$, モル比) に塩酸水溶液 (35 wt%) を加えてpHを10に調整することにより、六方晶系のメソ規則性を有する $\text{SnO}_2\text{-C}_{16}\text{PyCl-MES}$ 複合体を調製した. これを濾過・洗浄したのち、リン酸水溶液 (0.1 mol dm^{-3}) 中で2時間浸潤処理をすることにより熱安定性を付与した. 乾燥後、Table 1に示した様々な条件で熱処理を施した. 得られたサンプルは、粉末X線回折測定 (理学計器製, RINT-2200, $\text{Cu K}\alpha$) により結晶構造やメソ細孔の規則性を確認するとともに、窒素吸脱着によるBET法 (マイクロメリティックス製, TriStar 3000) により比表面積・細孔分布を測定した.

2.2 アノード特性の測定

得られた試料粉末と導電性バインダー (宝泉製, TAB-2, アセチレンブラック : ポリテトラフルオロエチレン = 65 : 35, 重量比) を1:1で混合し、ステンレスメッシュに圧着することによりアノードを作製した. 一方、対極には、金属リチウムをステンレスメッシュに圧着したものを用いた. グラスフィルター (アドバンテック製, GA-100) とセパレータ (セルガード製, Celgard 2400) を両極間に挟み込み、電解液 (富山薬品工業製, 1 M LiPF_6 のエチレンカーボネート (EC) -ジメチルカーボネート (DMC) 液 (EC : DMC = 1 : 2, 重量比)) で満たすことにより、2電極式セルを作製した. 試料電極の充放電サイクル特性は、金属Liに対する電極電位 0~1.5 V, 定電流下 (20 mA g^{-1}) で測定した.

Table 1 Annealing conditions of $m\text{-SnO}_2$ -based powders.

Sample No.	Annealing conditions		
	Atmosphere	Temperature / °C	Time / h
1	Air	600	5
2	Argon	600	5
3	Hydrogen	410	5
4*	Hydrogen	410	5
5	①Air	500	2
	②Hydrogen	200	4
6	①Air	500	2
	②Hydrogen	250	3
7	①Air	500	2
	②Hydrogen	400	1
8	①Argon	500	2
	②Hydrogen	300	5
9	①Argon	500	2
	②Hydrogen	350	5

*Sample 4: prepared under the same conditions as those for Sample 3, but without phosphoric acid treatment, Sample 5-9: annealed under the condition of ①, followed by ②.

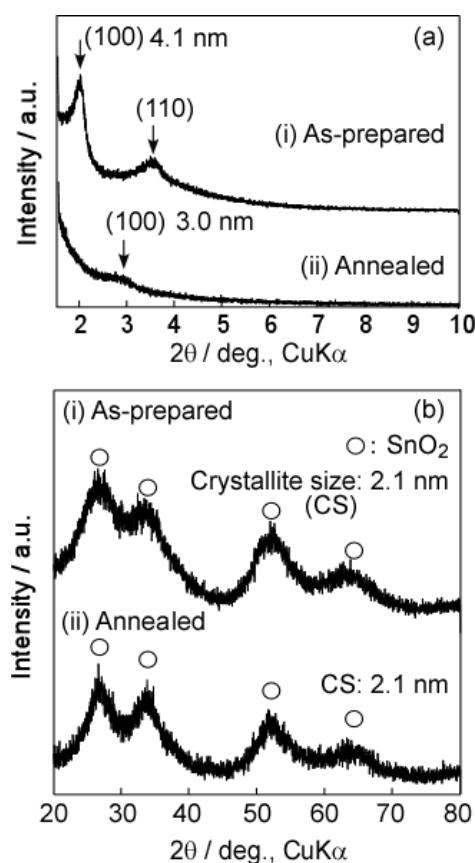


Fig. 1 XRD patterns of Sample 1 (i) before and (ii) after annealing at 600°C for 5 h.

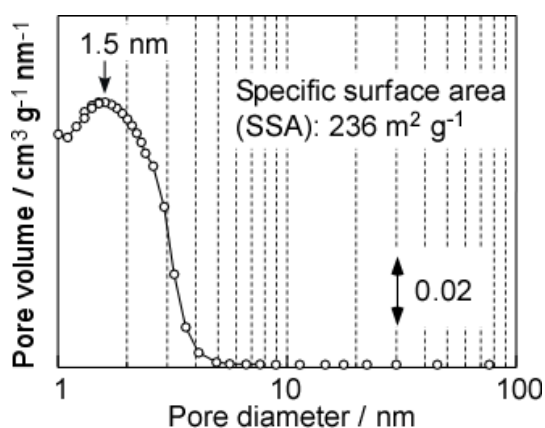


Fig. 2 Pore size distribution of Sample 1 after annealing at 600°C for 5 h.

3. 結果および考察

3.1 m-SnO₂粉末の物理的特徴におよぼす焼成条件の影響

Fig. 1 に、Sample 1 の熱処理（空气中、600°C、5 時間）前後のXRD図を示す。Fig. 1 (a) の低角度での回折パターンより、熱処理前は約 4.1 nm 周期の高規則性メソ構造を有すること、熱処理により C₁₆PyCl と MES が熱分解し、その規則性が低下して SnO₂ 壁間隔が狭まるものの、依然として約 3.0 nm 周期の規則性メソポーラス構造を有することが確認できた。また、Fig. 1 (b) より、生成物はルチル型結晶構造の SnO₂ であること、それらの結晶子は非常に小さいうえ、熱処理前後でほとんど大きさが変化しないことを確認した。一方、熱処理後の Sample 1 は、Fig. 2 に示すように 1.5 nm を中心とした非常に発達した細孔構造を有しており、その比表面積も約 236 m² g⁻¹ と非常に大きいことがわかった。

熱処理条件を変えると、得られる物質や構造が大きく変化した。異なる熱処理条件で作製した試料のXRD図をFig. 3 に、Fig. 3 より確認できた試料の結晶形と比表面積をTable 2 に、それぞれ示す。Ar中で熱処理した Sample 2 は、空气中で熱処理した Sample 1 と結晶状態にほとんど違いがみられなかった。その比表面積は Sample 1 に比べて 26%ほど大きい。Sample 2 はAr中での熱処理試料であることから、C₁₆PyCl と MES 由来のカーボン残渣がメソ細孔および SnO₂ ナノ結晶間に残存していることが、見掛けの比表面積が広い原因と考えられる。ただし、その細孔分布は Sample 1 (Fig. 2) とほとんど違いがみられなかった。

H₂中 (410°C) で熱処理すると (Sample 3)、SnO₂ は還元され、Sn と Sn₃O₄ の混合物となった。一方、Sample 3 を調製する過程でリン酸処理を施さなかった試料

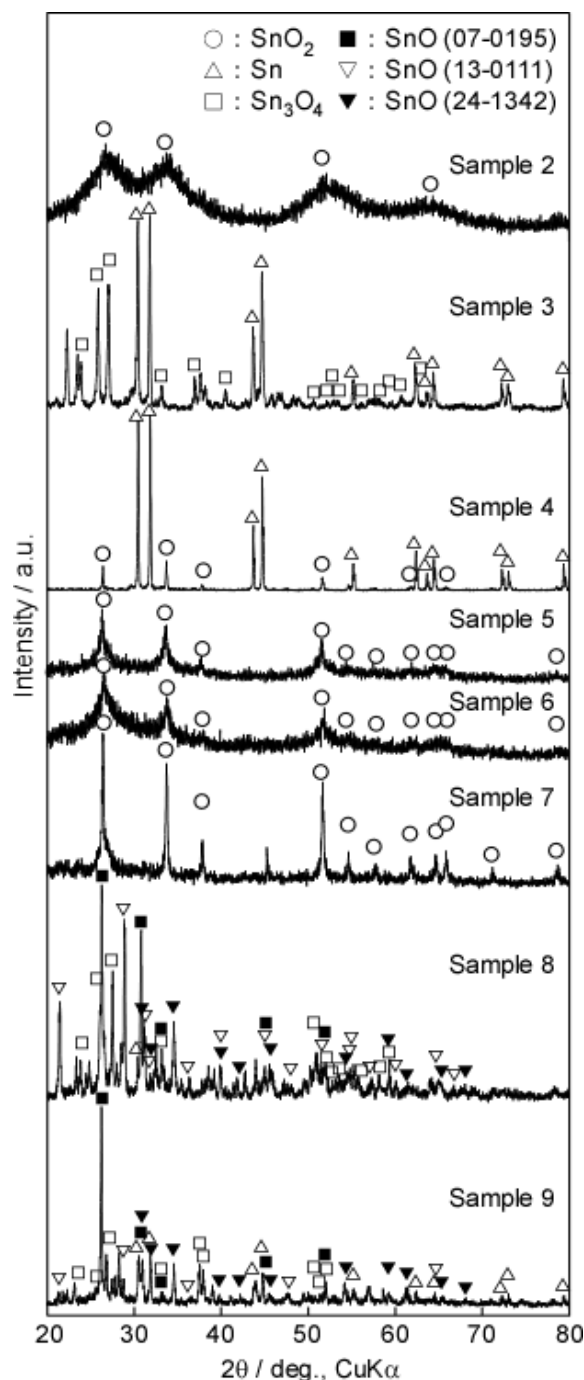
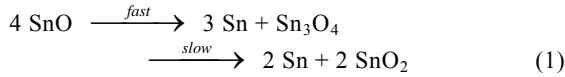


Fig. 3 XRD patterns of Sample 2~9 after annealing. Numbers of Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) are indicated in parentheses.

(Sample 4)では、Sn₃O₄は生成せず、SnとSnO₂が得られた。なお、真空中でSnOを加熱 (400°C以上) すると、式 (1) に示すように、一度、SnとSn₃O₄を生成したのち、最終的にはSnとSnO₂に変化することが知られている^{9,10}。



一方、リン酸根や硫酸根が酸化物中に存在すると、その結晶成長を妨害する性質を有することが知られている。これらのことを考え合わせると、加水分解して沈殿したSnO₂ナノ結晶は、H₂雰囲気中において、一度SnOに還元されたのち、リン酸根がない場合はSnとSnO₂まで反応が進行するのに対して、リン酸根存在下ではSnとSn₃O₄までしか反応が進行しないと考えられる。また、これらのように還元された試料は、Table 2に示すように著しく比表面積が低下した。これは、金属Snまで還元された際に、すでに融点(232°C)以上の温度域であるため、容易にSn粒子同士が粒成長したためと考えられる。

Table 2 Specific surface area and crystal phases of m-SnO₂-based powders.

Sample No.	Surface area / m ² g ⁻¹	Crystal phases
1	236	SnO ₂
2	298	SnO ₂
3	9	Sn, Sn ₃ O ₄
4	8	Sn, SnO ₂
5	146	SnO ₂
6	162	SnO ₂
7	2	SnO ₂
8	42	Sn, SnO, Sn ₃ O ₄
9	40	Sn, SnO, Sn ₃ O ₄

一度、空气中500°Cで焼成してC₁₆PyClとMESを完全熱分解した試料(Sample 5~7)は、H₂中で熱処理しても、そのX線回折角にほとんど変化がみられず、半幅のみが熱処理温度が高くなるにつれ狭くなった。ただし、Sample 7については、45°付近にはっきりとした回折ピークが確認できる。もし、30°付近にも回折ピークが見られたならば、○印で示している既存の回折パターンを含めた回折パターンはβ-SnO(JCPDS No. 07-0195, α-SnOを550°C以上で熱処理することにより得られる)と一致する。一方、比表面積については、比較的低温でH₂処理したSample 5, 6はあまり小さくならなかったものの、400°C処理試料(Sample 7)は劇的に比表面積が低下し、H₂中のみで熱処理した試料(Sample 3, 4)よりも小さくなった。以上の結果から、この熱処理条件下では、ルチル型の結晶構造はほとんど変わらずにSnO₂中の酸素量が大幅に低下し、結晶成長が促進され

ると考えられる。

一方、Ar中で熱処理した試料をH₂中で再熱処理すると、Sample 8, 9のように様々な生成物(Sn, SnO, Sn₃O₄)に還元された。空气中での熱処理試料(Sample 5~7)に比べると、還元生成物をはっきりと確認でき、なおかつその種類も多いことから、試料中に多く残存しているカーボン残渣がSnO₂の還元反応に大きく寄与しているものと考えられる。

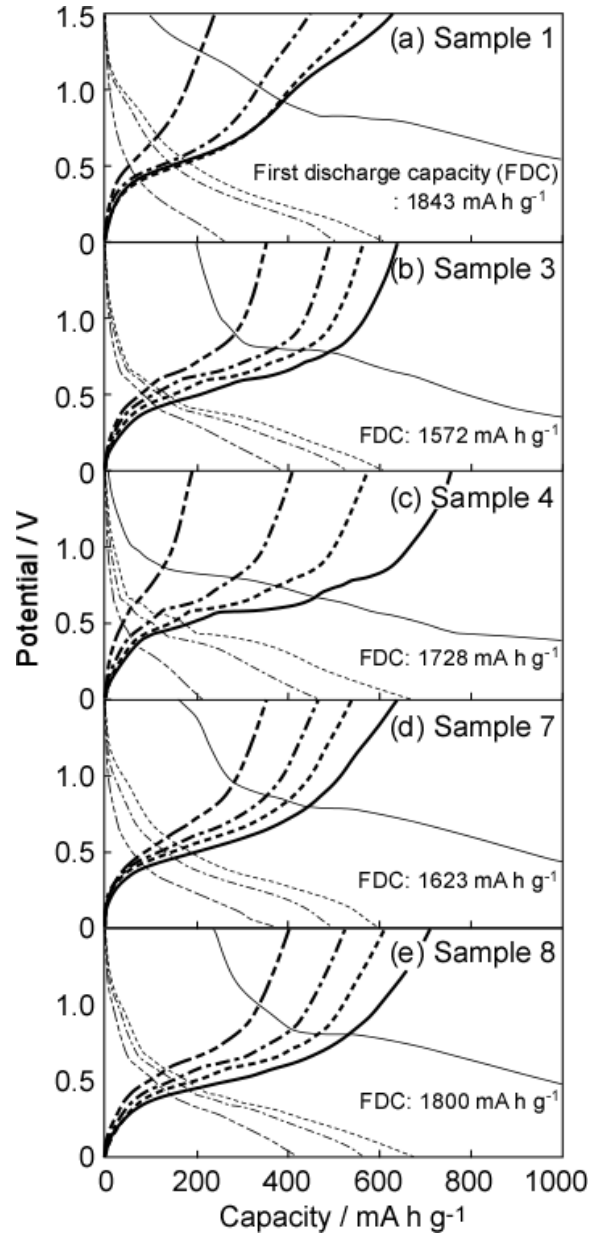
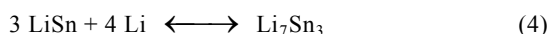
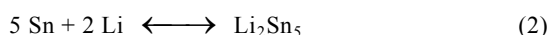


Fig. 4 Charge-discharge characteristics of Sample-Li cells. ‘Solid’, ‘dashed’, ‘dashed and single-dotted’ and ‘dashed and double-dotted’ lines show cycle number: 1, 5, 10 and 20, respectively. Thick and thin lines show discharge (Li insertion) and charge (Li desorption), respectively.

3.2 m-SnO₂系試料の充放電特性

代表的なサンプルと金属Li（対極）を用いて作製したセルの1, 5, 10および20サイクル目における充放電特性をFig. 4に、全サンプルの1, 10, 20サイクル目における放電容量（リチウムイオン2次電池アノードとして作動する際には充電容量）をTable 3にそれぞれ示す。全ての試料において大容量の初期放電が確認できたが、2サイクル目に約半分に劇的に容量が低下し、その後は徐々に低下した。これは、最初の放電時にSnがLiと反応して理想的にはLi_{4.4}Snとなるが、その後、完全にLiがSn-Li合金から抜け出せないためと考えられる。なお、この合金化過程において、Fig. 4の電圧-電極容量曲線（特にSample 4の5, 10, 20サイクル目の放電曲線）で3つのプラトー領域が確認できる。これらは、高電圧側より、それぞれ式(2)~(4)に対応する反応であることが知られている。



リン酸処理を施していないSample 4以外では、これらの反応に伴うプラトー領域がはっきりとは確認しづらい。また、Sample 4は、同じ熱処理条件であるがリン酸処理を施されたSample 3に比べ、サイクルを重ねるごとの容量低下が著しいことがわかる。これらの結果から、サンプルに残存するリン酸根がLiとSnとの反応プロセスに関与するとともに、その反応に伴う体積膨張・収縮や微細化といった容量の低下要因を緩和していると考えられる。

Table 3 Anode properties of m-SnO₂-based powders.

Sample No.	Discharge capacity / mA h g ⁻¹		
	1 cycle	10 cycle	20 cycle
1	1843	264	57
2	1872	314	118
3	1572	389	190
4	1728	214	93
5	1847	320	80
6	1728	294	101
7	1623	372	192
8	1800	423	240
9	1549	406	229

一方、リン酸処理を施した他の試料については、よ

り還元雰囲気中で熱処理した試料のサイクル特性が高いことがわかる。すなわち、空気中で熱処理したSample 1（完全なm-SnO₂）は、初期放電容量こそ1843 mA h g⁻¹と大きいものの、サイクル数の増加とともに容量は低下し、20サイクル目は57 mA h g⁻¹と激減した。熱処理雰囲気をArに変えて調製したSample 2は、初期容量こそSample 1と大差ないが、20サイクル目の放電容量は約2倍の値（118 mA h g⁻¹）を示した。更に強い還元雰囲気（H₂）中で熱処理したSample 3は、初期容量は1572 mA h g⁻¹とSample 1より小さいものの、20サイクル目の放電容量は約3.3倍もの値を示した。カーボン残渣を除去するために空気中で熱処理後、H₂雰囲気中で処理したSample 5~7においても、還元処理条件が高くなるとともに、そのサイクル特性が向上している。さらに、雰囲気を空気からArに変えて前熱処理したSample 8とSample 9は、今回調製したサンプルの中で最も高いサイクル特性を示した。この2つのサンプルがSample 5~7に比べて特性が高いのは、Ar中で前熱処理した際に生成したカーボン残渣が、H₂中での熱処理の際に還元剤としても作用し、サンプルをより還元させるとともに、サンプル自体の導電性を改良させた可能性が考えられる。今後、これら種々の充放電サイクル特性の改善要因をさらに明らかにするとともに、それらがより有効に作用するための組成や構造を最適化することにより、Sn系材料のリチウムイオン2次電池用アノードとしての特性を向上させていく予定である。

4. 結論

本研究では、m-SnO₂を基にしたSn系アノード材料を作製し、その特性を評価した。その結果、以下に示す知見が得られた。

- C₁₆PyClの水中での自己集合体を利用することにより、メソオーダーの規則性を有するSnO₂-C₁₆PyCl-MES複合体が得られた。さらに、空気中で熱処理することにより、高比表面積を有するm-SnO₂粉末を調製できた。ただし、その充放電サイクル特性は低く、20充放電サイクル目の放電容量は57 mA h g⁻¹であった。
- SnO₂-C₁₆PyCl-MES複合体をArあるいはH₂中で熱処理することにより、放電容量がそれぞれ2倍および3.3倍増加した。
- Ar中500℃で熱処理したのちH₂中300℃で再熱処理したサンプルが最も高い放電容量（20サイクル目で240 mA h g⁻¹）を示した。

参考文献

- 1) 石川正司：次世代型リチウム二次電池／負極材料，田村英雄監修，エヌ・ティー・エス，pp. 193-208, 2003.
- 2) 小久見善八：新型電池の材料化学／負極材料，日本化学会編，学会出版センター，pp. 89-107, 2001.
- 3) Li, J., Li, H., Wang, Z., Huang, X. J. and Chen, L. Q.: , The interaction between SnO anode and electrolytes, *J. Power Sources*, Vol. 81-82, pp. 346-351, 1999.
- 4) Kepler, K. D., Vaughey, J. T. and Thackeray, M. M.: Copper-tin anodes for rechargeable lithium batteries: an example of the matrix effect in an intermetallic system, *J. Power Sources*, Vol. 81-82, pp. 383-387, 1999.
- 5) Nam, S. C., Paik, C. H., Cho, W. I., Cho, B. W., Chun H. S. and Yun, K. S.: Electrochemical characterization of various tin-based oxides as negative electrodes for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*, Vol. 84, pp. 24-31, 1999.
- 6) Hyodo, T., Nishida, N., Shimizu, Y. and Egashira, M.: Preparation of thermally stable mesoporous tin dioxide powders with high specific surface area by utilizing self-assembly of surfactants, *J. Ceram. Soc. Jpn*, Vol. 109, pp. 481-483, 2001.
- 7) Hyodo, T., Nishida, N., Shimizu, Y. and Egashira, M.: Preparation and gas-sensing properties of thermally stable mesoporous SnO₂, *Sens. Actuators B*, Vol. 83, pp. 209-215, 2002.
- 8) Hyodo, T., Abe, S., Shimizu, Y. and Egashira, M.: Gas sensing properties of ordered mesoporous SnO₂ and effects of coatings thereof, *Sens. Actuators B*, Vol. 93, pp. 590-600, 2003.
- 9) 清山哲郎，江頭 誠：金属酸化物と複合酸化物／Sn酸化物，田部浩三・清山哲郎・笛木和雄編，講談社サイエンティフィック，pp. 126-134, 1978.