



二次電池用金属リン化合物電極のバインダレス形成と長寿命化  
ーバインダレスリン化錫・炭素複合膜電極の長寿命化ー

<概要>

豊橋技術科学大学の研究グループは、エアロゾル・デポジション（AD）法を用いてバインダ（結着材）を用いず、リン化錫（ $\text{Sn}_4\text{P}_3$ ）/カーボン（C）複合膜を金属基板上に形成することに成功しました。原料である  $\text{Sn}_4\text{P}_3/\text{C}$  粒子が基板に衝突した際の衝撃により変形・固化することにより、複合膜が形成できたと考えられます。カーボン複合化とリチウム脱離反応時の電圧の制御を組み合わせることで、充放電サイクル特性が向上することを確認しました。本成果は、次世代型大容量リチウムイオン電池の実現に貢献すると考えられます。

<詳細>

リチウムイオン電池は、携帯用小型電子機器の電源として広く使用されており、最近では電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、および定置型蓄電システム等の中・大型電源としての用途展開が加速しています。大容量な次世代型リチウムイオン電池の実現には、容量の高い負極材料の開発が望まれます。シリコンや錫は、リチウムとの合金化反応を通じて、現行の黒鉛負極（理論容量：372 mAh/g）よりもはるかに大きな理論容量を示すため精力的に研究されています。しかしながら、合金化（充電）・脱合金化（放電）時の体積変化が大きく、サイクル安定性が低いことが課題となっています。

リン化錫 $\text{Sn}_4\text{P}_3$ （理論容量：1255 mAh/g）は、リチウム基準で約0.5 Vの電位で作動する大容量合金系負極材料の一つです。ナノサイズ化した $\text{Sn}_4\text{P}_3$ をカーボン（C）と複合化することで、そのサイクル安定性が向上することが既に確認されています。一般的にリチウムイオン電池の電極は、充放電を担う材料（活物質）と導電助剤、バインダ（結着材）および溶剤を混合してスラリーを作製し、これを金属箔上に塗布・乾燥する工程で作製されます。 $\text{Sn}_4\text{P}_3/\text{C}$ 複合粒子を活物質とした先行研究では、サイクル安定性向上のため多量の導電助剤・バインダを混合しており、最終的な電極内での活物質の充填率（重量）は60–70%となり、電極総重量あたりの容量値が低下するという課題があります。

豊橋技術科学大学電気・電子情報工学系の稲田 亮史 准教授と森高 冬毅 氏（2019年3月博士前期課程修了）の研究グループは、エアロゾル・デポジション（AD）法を用いてバインダ（結着材）を用いず、 $\text{Sn}_4\text{P}_3/\text{C}$ 複合膜を金属基板上に形成することに成功しました。 $\text{Sn}_4\text{P}_3$ 粒子にカーボン材料（アセチレンブラック）を簡便なボールミル処理によって複合化し、衝撃固化を介して導電助剤やバインダを加えることなく、金属基板上に固化させました。本手法により、電極内での活物質の充填率を80%以上に調整しました。カーボンの複合化および放電（脱合金化）電位の制御により、充放電サイクル時の電極構造の変化が抑

制され、充放電サイクル安定性の顕著な向上を確認しました。結果として、100サイクル後で黒鉛負極の2倍に相当する730 mAh/g、200サイクル後で500 mAh/g、400サイクル後で400 mAh/gの可逆容量を保持することができました。

筆頭著者の森高 冬毅 氏は、「成膜条件の検討に苦労しましたが、 $\text{Sn}_4\text{P}_3/\text{C}$ 複合膜電極のサイクル安定性向上に向けた有益な知見が得られました。複合化したカーボンには、 $\text{Sn}_4\text{P}_3$ の大きな体積変化によって誘発される電極崩壊を抑制すると共に、電極内で変形・微粒化した活物質粒子間の電気伝導パスを担っていると考えます」と説明しています。

また、指導教員である稲田 亮史 准教授は、「電極総量あたりの容量値を高める上で本プロセスは有効な手段であり、複合膜の作製に使用する $\text{Sn}_4\text{P}_3/\text{C}$ 複合粒子のサイズやカーボンの種類・量の調整によって更なる性能改善が達成可能と考えています。電極の厚膜化と併せて、更なる性能改善に向けた検討を進めています」と、述べています。

本研究の成果は、次世代型高容量リチウムイオン電池の実現に貢献するものと考えます。また、 $\text{Sn}_4\text{P}_3$ はリチウムのみならず資源的制約の少ないナトリウムについても合金化・脱合金化反応を示すため、リチウムイオン電池よりも低コスト化が可能なナトリウムイオン電池用電極への応用も期待できます。

ファンディングエージェンシー：

本研究の一部は日本学術振興会（JSPS）科学研究費助成事業（課題番号16K06218および16KK0127）の支援の下で実施されたものです。

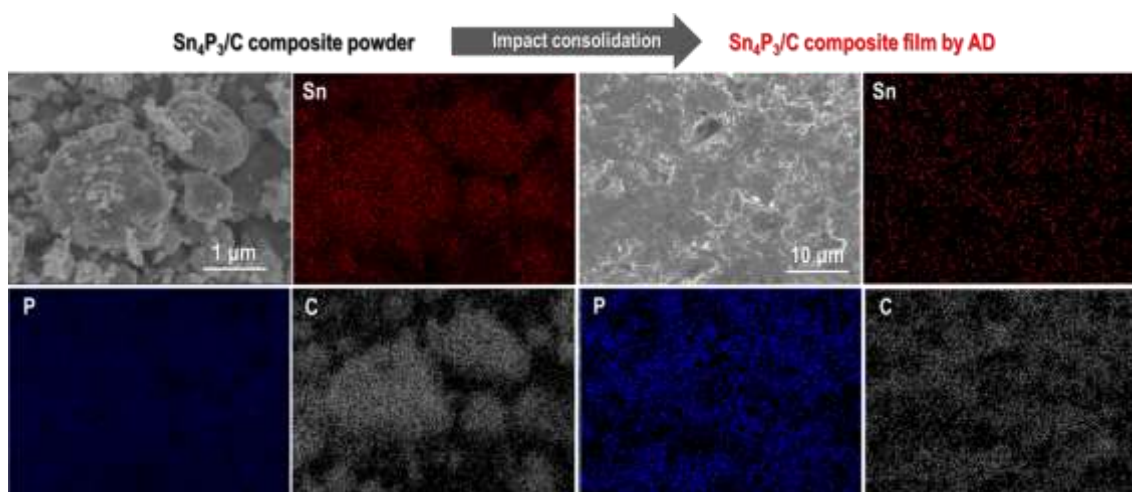


図1：

$\text{Sn}_4\text{P}_3/\text{C}$ 複合粒子（上）およびAD法で作製した $\text{Sn}_4\text{P}_3/\text{C}$ 複合膜表面（下）の走査電子顕微鏡像。各観測域でのSn, PおよびCのマッピング結果を併せて示す。

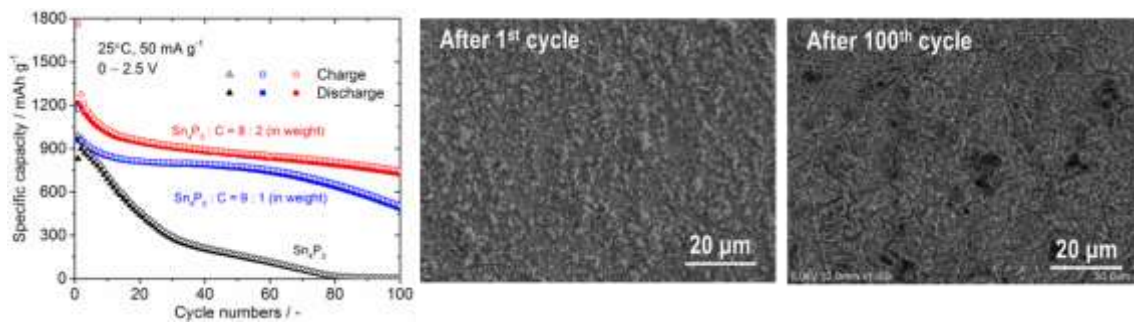


図 2 :

**Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>**膜および**Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>/C**複合膜の充放電サイクル特性の比較 (左, セル電圧範囲: 0–2.5 V) .  
1サイクル (中) および100サイクル後 (右) の走査電子顕微鏡像を併せて示す。

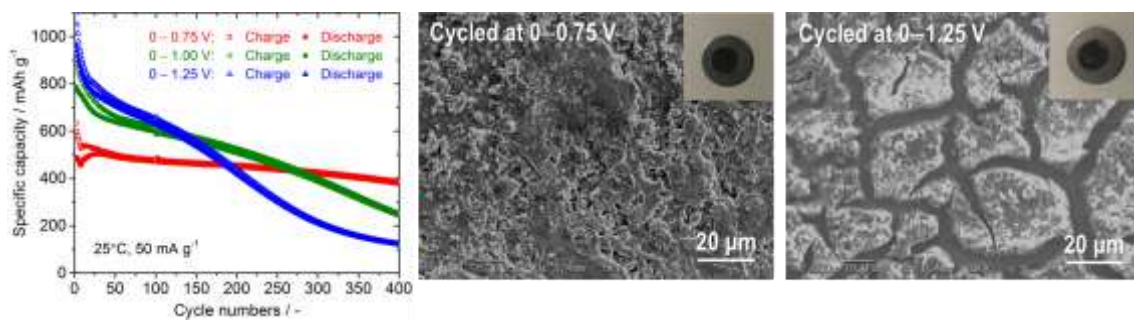


図 3 :

セル電圧範囲を変化させて測定した**Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>/C**複合膜の長期充放電サイクル特性 (左) .  
0–0.75 V (中) および0–1.25 V (右) での長期サイクル試験後の**Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>/C**複合膜表面の走査電子顕微鏡像を併せて示す。

本件に関する連絡先

広報担当：総務課広報係 前田・高柳 TEL:0532-44-6506