

リチウムイオン電池用新規高容量 ビスマス系合金負極活物質の開発

Development of Bismuth-based Alloys as Novel Negative Electrode Active Materials with High Capacity for Lithium-ion Batteries

市川 慎之介* 遠藤 大輔** 佐々木 丈**

Shinnosuke Ichikawa Daisuke Endo Takeshi Sasaki

Abstract

Nickel-bismuth-based alloys have been found to be attractive candidates as negative electrode active materials for Lithium-ion batteries with high capacity. Ni_aBi ($0 \leq a \leq 9$) alloys have high capacity corresponding to the reaction of 3 mol of Li and electrons per Bi, and the Ni-rich Bi-based alloys have better cycle performance than the Ni-poor ones. The discharge capacity per volume of Ni_8Bi is about 1200 mAh cm^{-3} ($127 \text{ mAh g}^{-1} \times 9.5 \text{ g cm}^{-3}$), and its value is higher than 818 mAh cm^{-3} ($372 \text{ mAh g}^{-1} \times 2.2 \text{ g cm}^{-3}$) for graphite, assuming that the true density of Ni_8Bi is 9.5 g cm^{-3} . The capacity retention of $\text{Ni}_8\text{Bi} / \text{Li}$ cell is about 78% after 270 cycles.

Key words : Lithium-ion battery, Negative electrode active material, Bi-based alloy

1 緒言

現在、リチウムイオン電池の負極活物質として、黒鉛が実用化されているが、負極活物質のさらなる高容量化が求められている。

ビスマス (Bi) 金属 (真密度: 9.8 g cm^{-3}) 負極は、化学反応式 (1)



で表されるように、Bi 原子 1 mol に対して 3 mol 分の Li および電子が反応すると報告されている¹。その

体積当たりの理論容量は 3773 mAh cm^{-3} ($385 \text{ mAh g}^{-1} \times 9.8 \text{ g cm}^{-3}$) であり、黒鉛 (真密度: 2.2 g cm^{-3}) 負極の場合の 818 mAh cm^{-3} ($372 \text{ mAh g}^{-1} \times 2.2 \text{ g cm}^{-3}$) よりも高い。また、化学反応式 (1) が進行した場合の Bi の理論体積膨張率は約 2.15 倍であり、高容量負極として知られている Si や Sn の場合の 3.5 倍以上よりも低い。一方で、Bi 金属負極は、充放電サイクル寿命性能に課題があり、種々の改善が検討されている^{2,3}。

本報告では、充放電に対して不活性な Ni を Bi 金属に導入した Ni-Bi 系合金負極を開発し、同負極が従来の Bi 金属負極の場合と比較して優れた充放電特性を示すことを見出したので、報告する。

* 研究開発センター 第三開発部

** LIB 技術開発センター 第一開発部

2 実験方法

2.1 Bi系合金の合成およびX線回折(XRD)測定

Ni源としてNiO, Bi源としてBi₂O₃, 還元剤としてアセチレンブラック(AB)を, Ni/Bi/Cモル比が0/4/3, 4/12/11および4/4/5となるように秤量し, ジルコニア製のボール, ミリング助剤としてのエタノールとともにジルコニア製ポットに投入し, 遊星型ボールミルを用いて混合粉碎した. この混合物を乾燥した後, 窒素雰囲気下にて, 常温から所定の温度まで10hかけて昇温した後, 4h保持する焼成をおこなうことで, 試料を合成した. これらの合成後の試料をSample 2~4と記載し, これらと合成条件との関係をTable 1に示す. 一般試薬として入手したBi₂O₃をSample 1とし, これもあわせてTable 1に示す.

また, Ni金属粉末とNiBi合金粉末とを, Ni/Biモル比が2/1, 4/1, 6/1, 7/1, 8/1および9/1となるように秤量し, タングステンカーバイド製のボールとともにタングステンカーバイド製ポットに投入し, ポット内部をアルゴン雰囲気に維持した状態で, 遊星型ボールミル装置を用いて, 400rpmで10分間のミリングと5分間の休止とを交互に12回繰り返すメカニカルミリングをおこなうことで, 試料を合成した. これらの合成後の試料をSample 5~10と記載し, これらと合成条件との関係をTable 1に示す.

さらに, Ni金属粉末とBi金属粉末とを, Ni/Biモル比が4/1になるように秤量したものを出発物質として, 上記と同様のメカニカルミリングをおこなうことで, 試料を合成した. この合成後の試料をSample 11と記載し, これと合成条件との関係をTable 1に示す.

Sample 1~11について, X線源にCu K α 線を用いたXRD測定をおこなった. また, Sample 2~4に

ついて, 焼成前および焼成後の試料の質量から, 焼成時の質量維持率(焼成後質量/焼成前質量)を見積もった.

2.2 Bi₂O₃の充放電特性評価

Sample 1 (Bi₂O₃)と, 導電剤としてのアセチレンブラック(AB)とをそれぞれ秤量し, ジルコニア製のボール, ミリング助剤としてのエタノールとともにジルコニア製ポットに投入し, 遊星型ボールミルを用いて混合粉碎した. この混合物を乾燥した後, 結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)を加えてN-メチルピロリドン(NMP)で分散させたペーストを銅箔に塗布し, 乾燥後, プレスすることで電極を得た. Sample 1 (Bi₂O₃), ABおよびPVdFの質量比は65:20:15とした.

この電極を作用極, Li金属を対極とし, 外装体にアルミラミネートフィルムを用いた二極式の試験セルを製作した. 電解液として, 1 mol dm⁻³のLiPF₆を含むエチレンカーボネート(EC), ジメチルカーボネート(DMC)およびエチルメチルカーボネート(EMC)を混合したもの, セパレータとして, ポリエチレン製の微多孔膜を用いた.

上記の試験セルについて, 50 mA g⁻¹の電流密度で0.0 Vの電圧まで定電流充電し, 一定時間定電圧充電した後, 50 mA g⁻¹の電流密度で1.3 Vの電圧まで定電流放電した. なお, 作用極が還元する過程を充電, 酸化する過程を放電と定義し, 充電から開始した. また, 充放電試験は25°C環境下でおこなった. 本報告に記載する電流密度(mA g⁻¹)および放電容量(mAh g⁻¹)は, すべて2.1節で合成した試料の質量当たりの値とした.

2.3 Bi系合金の充放電特性評価

Sample 2~11 (Bi~Ni₉Bi)を乳鉢で粉碎した後, 導電剤としてのABおよび結着剤としてのPVdFを混合し, NMPで分散させたペーストを銅箔に塗布し,

Table 1 Synthesis conditions for several Bi-based compounds (Sample 1-11).

Sample No.	Target material	Synthesis method	Starting materials
1	Bi ₂ O ₃	-	-
2	Bi	Baking at 600°C in N ₂	NiO / Bi ₂ O ₃ / C = 0 / 2 / 3
3	NiBi ₃	Baking at 800°C in N ₂	NiO / Bi ₂ O ₃ / C = 4 / 6 / 11
4	NiBi	Baking at 800°C in N ₂	NiO / Bi ₂ O ₃ / C = 4 / 2 / 5
5	Ni ₂ Bi	Mechanical milling	Ni / NiBi = 1 / 1
6	Ni ₄ Bi	Mechanical milling	Ni / NiBi = 3 / 1
7	Ni ₆ Bi	Mechanical milling	Ni / NiBi = 5 / 1
8	Ni ₇ Bi	Mechanical milling	Ni / NiBi = 6 / 1
9	Ni ₈ Bi	Mechanical milling	Ni / NiBi = 7 / 1
10	Ni ₉ Bi	Mechanical milling	Ni / NiBi = 8 / 1
11	Ni ₄ Bi	Mechanical milling	Ni / Bi = 4 / 1

乾燥後、プレスすることで電極を得た。Sample 2～11 (Bi～Ni₉Bi), AB および PVdF の質量比は 65:20:15 とした。

これらの電極を作用極とした試験セルを、2.2 節と同様の方法にて製作し、放電終止電圧を 2.0 V としたこと以外は 2.2 節と同様の方法で充放電試験をおこなった。

2.4 導電剤 AB の充放電特性評価

2.3 節の充放電試験で測定される放電容量は、導電剤 AB の放電容量が含まれている。従って、2.1 節で合成した負極活物質の純粋な性能を知るためには、AB の充放電特性を知る必要がある。そこで、Al₂O₃, AB および PVdF の質量比が 65:20:15 となる電極、およびそれを用いた試験セルを、2.3 節と同様の方法で製作し、2.3 節と同様の方法で充放電試験をおこなった。Al₂O₃ が同様の試験条件での酸化・還元に対して不活性な材料であるため、この方法で AB の充放電特性を評価することが可能である。

2.5 初回満充電後の Sample 4～6, 8 および 10 の電極の XRD 測定

2.3 節に記載した方法で初回充電を終えた Sample 4～6, 8 および 10 (NiBi, Ni₂Bi, Ni₄Bi, Ni₇Bi および Ni₉Bi) の試験セルを解体し、作用極を DMC にて洗浄した後、十分に乾燥させ、XRD 測定をおこなった。なお、試験セルの解体作業および XRD 測定は、アルゴン雰囲気下にておこなった。ここで得られた XRD データについて、無機結晶構造データベース (Inorganic Crystal Structure Database, ICSD) (No. 616778)⁴ に報告されている Li₃Bi の結晶構造モデルを用いて、RIETAN-2000 の Pearson VII 関数によるリートベルト解析⁵をおこなった。

2.6 充放電後完全放電状態の Sample 3 および 4 の電極の XRD 測定

2.3 節に記載した方法で 1 サイクルおよび 10 サイクルの充放電を終えた完全放電状態の Sample 3 および 4 (NiBi₃ および NiBi) の試験セルを解体し、作用極を DMC にて洗浄した後、十分に乾燥させ、XRD 測定

をおこなった。なお、試験セルの解体作業および XRD 測定は、アルゴン雰囲気下にておこなった。

3 結果と考察

3.1 Bi₂O₃ および Bi 系合金の XRD 測定結果

Sample 1～4 (Bi₂O₃, Bi, NiBi₃ および NiBi) の XRD 測定結果を Fig. 1 に示す。これらの XRD 測定結果を解析し、決定した空間群、格子定数および真密度の一覧を Table 2 に示す。また、国際回折データセンター (International Centre for Diffraction Data, ICDD) が提供するデータベースで同定された試料の PDF カード番号も合わせて Table 2 に示す。解析の結果、それぞれが目的の Bi₂O₃, Bi, NiBi₃ および NiBi であることを確認した。また、Sample 2～4 (Bi, NiBi₃ および NiBi) を焼成したときの質量維持率 (焼成後質量/焼成前質量) は、それぞれ 85.9%, 84.5% および 82.2% であった。これらは、化学反応式 (2)～(4)

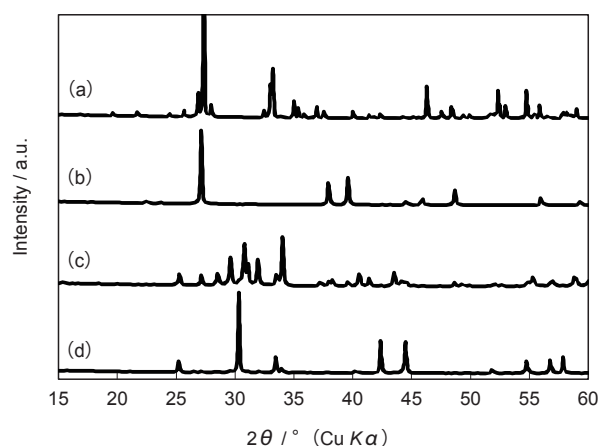
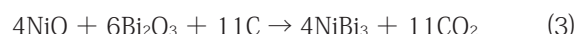
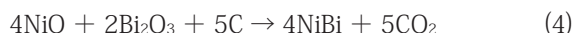


Fig. 1 XRD patterns of (a) Sample 1 (Bi₂O₃), (b) Sample 2 (Bi), (c) Sample 3 (NiBi₃) and (d) Sample 4 (NiBi).

Table 2 Lattice parameters, true density and identification with ICDD PDF numbers of various Bi-based compounds (Sample 1-4).

Sample No.	Space group	Lattice parameters						ICDD PDF number	Chemical composition	True density / g cm ⁻³
		a / Å	b / Å	c / Å	α / °	β / °	γ / °			
1	P121/c1	5.850(1)	8.171(1)	7.514(1)	90	113.1(1)	90	00-000-8220	Bi ₂ O ₃	9.36
2	R-3m	4.547(1)	4.547(1)	11.865(1)	90	90	120	00-000-0014	Bi	9.80
3	Pnma	8.867(1)	4.095(1)	11.468(1)	90	90	90	00-000-1144	NiBi ₃	10.94
4	P63/mmc	4.076(1)	4.076(1)	5.352(1)	90	90	120	00-000-1140	NiBi	11.55



から見積もられる理論値 86.4%, 85.0% および 83.0% とほぼ同等であり, 上記 XRD 測定の結果を支持する.

Sample 5, 6, 8 および 10 (Ni₂Bi, Ni₄Bi, Ni₇Bi および Ni₉Bi), 並びに参照としての NiBi (Sample 4) と Ni 金属の XRD 測定の結果を Fig. 2 に示す. Fig. 2 中の ◆ で示したピークは NiBi 相と類似の空間群 *P63/mmc*, ● で示したピークは Ni 相と類似の空間群 *Fm-3m* として指数付けが可能であった. ● に対する ◆ のピークの相対強度は, Ni 含有率が増加するにともなって弱くなることわかれる.

Sample 6 および 11 (出発物質の異なる Ni₄Bi), 並びに参照としての Bi (Sample 2) と Ni 金属の XRD 測定の結果を Fig. 3 に示す. 2.1 節に記載のメカニカルミリングによる Ni₄Bi の合成について, 出発物質 (NiBi / Bi or Ni / Bi) によらず, 同様の目的物が得られることを確認した. またこれは, 2.1 節に記載のメカニカルミリングの運動・衝突エネルギーが十分に高く, Ni と Bi の化学 (合金化) 反応が進行し得ることを示している.

上記の XRD 測定結果を解析し, Sample 4 ~ 6 および 11 (NiBi ~ Ni₄Bi) については空間群 *P63/mmc* に帰属した場合の格子定数, Sample 7 ~ 10 (Ni₆Bi ~ Ni₉Bi) については空間群 *Fm-3m* に帰属した場合の格子定数の一覧を Table 3 に示す. 参照として, Ni 金

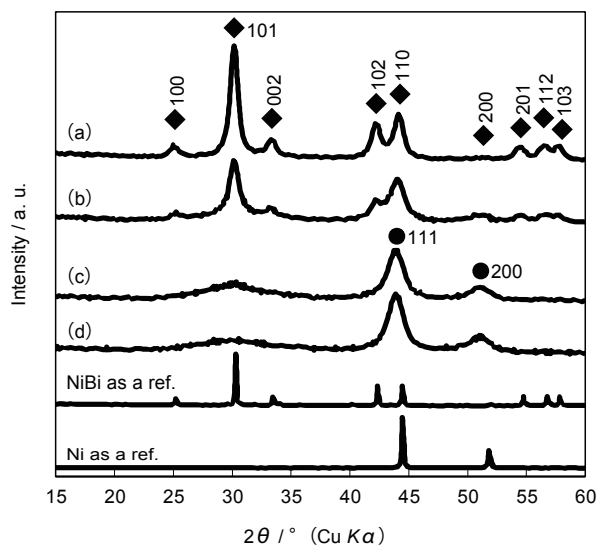


Fig. 2 XRD patterns of (a) Sample 5 (Ni₂Bi), (b) Sample 6 (Ni₄Bi), (c) Sample 8 (Ni₇Bi) and (d) Sample 10 (Ni₉Bi). The XRD patterns of NiBi (Sample 4) and Ni metal are also shown as references.

属の格子定数も合わせて Table 3 に示す. これらの格子定数は, Ni の含有率に関わらずほぼ一定であった. したがって, ベガード則には従わず, Sample 5 ~ 11 (Ni₂Bi ~ Ni₉Bi) において, NiBi 類似相と Ni 類似相との 2 相が共存していることが示唆された.

初回満充電後の Sample 4 ~ 6, 8 および 10 (NiBi, Ni₂Bi, Ni₄Bi, Ni₇Bi および Ni₉Bi) の電極の XRD 測定の結果を Fig. 4 に示す. Fig. 4 中の ◇ で示したピークは, Li₃Bi 相と類似の空間群 *Fm-3m* として指数付けが可能であり, ○ で示したピーク (集電体 Cu のピークと重なっている) は, Ni 相と類似の空間群 *Fm-3m* として指数付けが可能であった. ○ に対する ◇ のピークの相対強度は, Ni 含有率が増加するにともなって

Table 3 Lattice parameters of various Ni-Bi-based alloys (Sample 4-11) and Ni metal as a reference. The values indicated by * are difficult to be estimated because the XRD peaks belonging to *P63/mmc* space group are very weak. The values indicated by ** are difficult to be estimated because the XRD peaks belonging to *Fm-3m* space group overlap the XRD peaks belonging to *P63/mmc* space group.

Sample No.	Target material	Space group and lattice parameters		
		<i>P63/mmc</i> a / Å	<i>P63/mmc</i> c / Å	<i>Fm-3m</i> a / Å
4	NiBi	4.076(1)	5.352(1)	-
5	Ni ₂ Bi	4.101(1)	5.363(1)	**
6	Ni ₄ Bi	4.100(1)	5.361(1)	**
7	Ni ₆ Bi	*	*	3.569(1)
8	Ni ₇ Bi	*	*	3.570(1)
9	Ni ₈ Bi	*	*	3.568(1)
10	Ni ₉ Bi	*	*	3.569(1)
11	Ni ₄ Bi	4.110(1)	5.361(1)	**
Ni as a ref.		-	-	3.532(1)

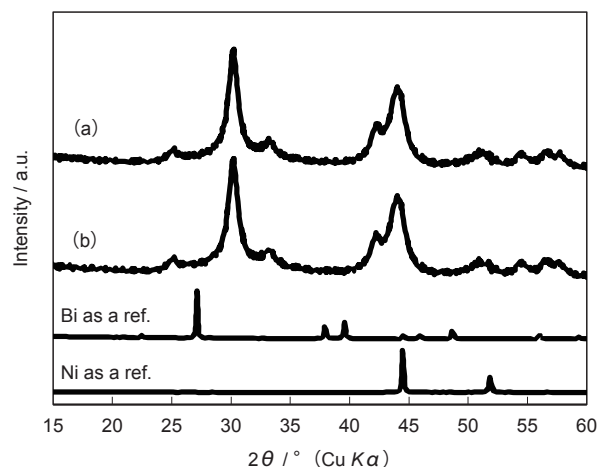


Fig. 3 XRD patterns of (a) Sample 6 (Ni₄Bi from NiBi / Ni) and (b) Sample 11 (Ni₄Bi from Ni / Bi). The XRD patterns of Bi (Sample 2) and Ni metal are also shown as references.

弱くなるのがわかる。

初回満充電後の Sample 6 (Ni₄Bi) の電極の XRD データについて、○で示したピークが存在しない 2θ 領域に解析範囲を限定してリートベルト結晶構造解析をおこない、◇で示したピークが Li₃Bi の結晶構造に帰属可能かどうかを確認した。その結果を Fig. 5 に示す。実測値と、Li₃Bi の結晶構造モデルによる計算

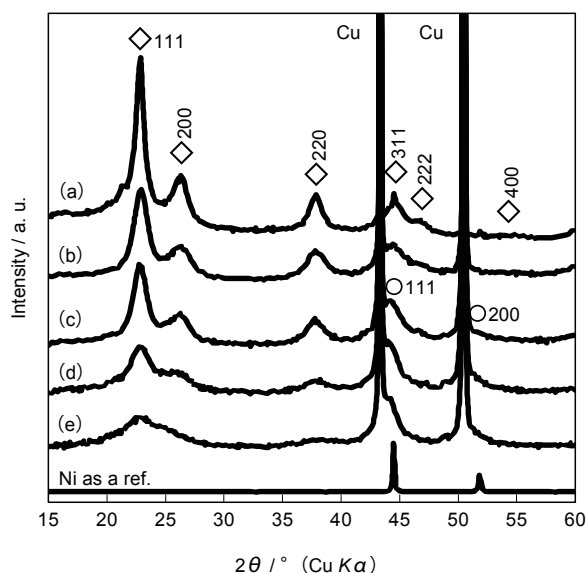


Fig. 4 XRD patterns of (a) Sample 4 (NiBi), (b) Sample 5 (Ni₂Bi), (c) Sample 6 (Ni₄Bi), (d) Sample 8 (Ni₇Bi) and (e) Sample 10 (Ni₉Bi) after 1st charge to 0.0 V. The XRD pattern of Ni metal is also shown as a reference.

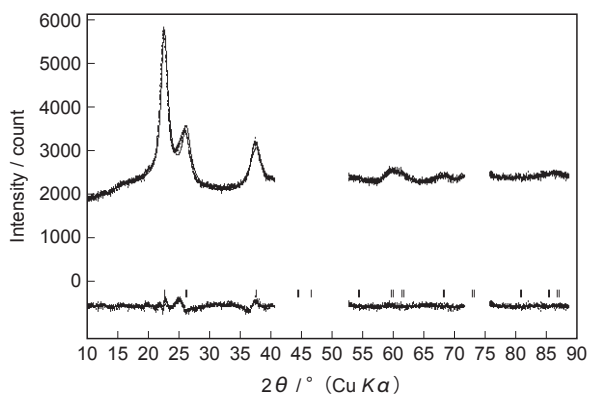
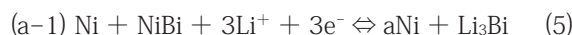


Fig. 5 Result of the Rietveld analysis of XRD pattern of sample 6 (Ni₄Bi) after 1st charge to 0.0 V in the restricted 2θ range. In this 2θ range, it is assumed that only Li₃Bi peaks are observed. The observed (dots) and calculated (solid) patterns are shown at the top. The positions calculated for Bragg reflection are shown at the middle. Difference in intensity between the observed and calculated patterns is given at the bottom.

値とがよく一致した。同様の解析を、Sample 4, 5, 8 および 10 (NiBi, Ni₂Bi, Ni₇Bi および Ni₉Bi) についてもおこなった。精密化された格子定数と信頼度因子を Table 4 に示す。いずれの満充電後の電極においても、Fig. 4 中の◇で示したピークは Li₃Bi の結晶構造に帰属可能であった。また、試料中の Ni の含有率に関わらず、その格子定数は a = 6.68 ~ 6.71 Å であり、既報⁴の Li₃Bi の格子定数 a = 6.722 Å とほぼ同等の値であった。従って、ベガード則には従わず、Sample 4 ~ 6, 8 および 10 (NiBi, Ni₂Bi, Ni₄Bi, Ni₇Bi および Ni₉Bi) の満充電状態においては、Li₃Bi 類似相と Ni 類似相との 2 相が共存していることが示唆された。

以上の解析結果から、完全放電状態においては NiBi 類似相と Ni 類似相、満充電状態においては Li₃Bi 類似相と Ni 類似相の存在が示唆された。それぞれの相を、NiBi 相、Ni 相、Li₃Bi 相と仮定すると、Sample 4 ~ 10 (NiBi ~ Ni₉Bi) の充放電過程の化学反応式は、下記 (5) のように表すことができる。



さらに、化学反応式 (5) において、Ni と NiBi あるいは Ni と Li₃Bi が単純な混合物であるものと仮定すると、次の化学反応式 (6) のように単純化して表すことができる。



化学反応式 (6) は、Sample 5 ~ 10 (Ni₂Bi ~ Ni₉Bi) において、Ni 相が不活性であり、NiBi 相のみが充放電反応に関与していることを示す。つまり、Sample 5 ~ 10 (Ni₂Bi ~ Ni₉Bi) で進行する電気化学反応は、Sample 4 (NiBi) の場合と同じことになる。化学反応式 (6) の妥当性について、次の 3.2 節にて、充放電結果も交えて考察する。

3.2 Bi 系合金の初期充放電特性

Sample 2 ~ 11 (Bi ~ Ni₉Bi) における組成と 2 サ

Table 4 Lattice parameters and reliability indices obtained in the Rietveld analysis of XRD patterns of various Ni-Bi-based alloys (Sample 4-6, 8 and 10) after 1st charge to 0.0 V.

Sample No.	Target material	Lattice parameter a / Å	Reliability indices (%)		
			R _{wp}	R _B	R _F
4	NiBi	6.687(3)	4.41	0.61	0.27
5	Ni ₂ Bi	6.687(3)	2.36	0.28	0.14
6	Ni ₄ Bi	6.682(5)	2.03	0.41	0.20
8	Ni ₇ Bi	6.71(3)	1.82	0.29	0.13
10	Ni ₉ Bi	6.68(13)	1.71	0.25	0.13

イクル目の放電容量との関係を Fig. 6 に示す。なお、ここで示す放電容量は、AB の放電容量を除いた値とした。AB の放電容量は、2.3 節の実験データから算出した。また、3.1 節の化学反応式 (5) のように、Bi 原子 1 mol に対して 3 mol 分の Li および電子が反応すると仮定した場合の理論容量を合わせて示す。Sample 2 (Bi) を除いた Sample 3 ~ 11 (NiBi₃ ~ Ni₉Bi) において、いずれも実測容量と上記理論容量とが一致し、Bi の 3 電子反応が進行することが支持された。

Sample 3, 4, 6 および 9 (NiBi₃, NiBi, Ni₄Bi および Ni₈Bi) の 1 サイクル目の充放電曲線を Fig. 7 に示す。また、2.3 節による充放電データに基づいて、AB

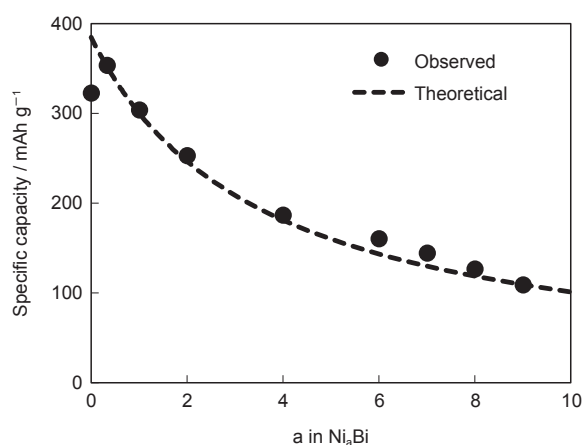


Fig. 6 Observed and theoretical discharge capacity of Sample 2-11 (Bi-based alloys).

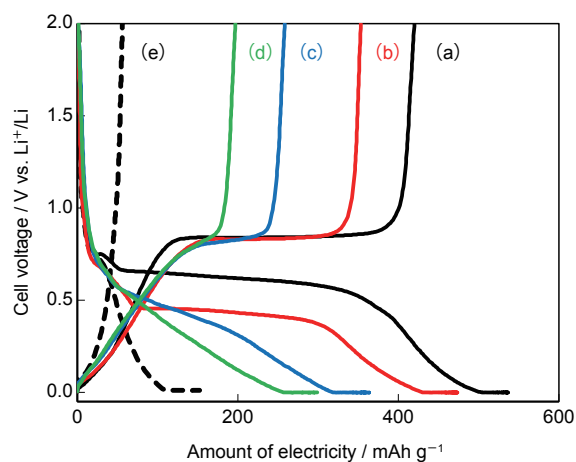
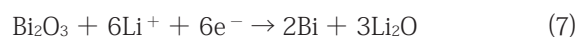


Fig. 7 Charge and discharge curves of (a) Sample 3 (NiBi₃), (b) Sample 4 (NiBi), (c) Sample 6 (Ni₄Bi) and (d) Sample 9 (Ni₈Bi) in half-cells with Li-metal counter electrodes at 1st cycle. Estimated charge and discharge curves of (e) AB are also shown.

に由来する充放電曲線を推定し、Fig. 7 に合わせて示す。いずれの Sample においても、初回充放電時の不可逆容量の大部分は、AB によるものと考えられる。また、Ni 含有率の増加にともなって、充電曲線の形状が変化することがわかる。また、放電過程において、0.0 V ~ 0.8 V の範囲での放電容量 (放電容量 A) はあまり変化しないものの、0.8 V 付近の電圧平坦部での放電容量 (放電容量 B) は小さくなり、全放電容量 A + B に対する放電容量 B の割合 B / (A + B) が小さくなることからわかる。もし、Sample 6 および 9 (Ni₄Bi および Ni₈Bi) が、充放電に不活性な Ni と活性な NiBi との単純な混合物であると仮定すると、Sample 6 および 9 (Ni₄Bi および Ni₈Bi) における B / (A + B) の割合は、Sample 4 (NiBi) の場合と同じになるものと考えられる。しかし実際は、Ni 含有率の増加にともなって、B / (A + B) の割合は小さくなる。従って、Sample 6 および 9 (Ni₄Bi および Ni₈Bi) は、Ni と NiBi との単純な混合物ではなく、3.1 節の化学反応式 (6) とは異なる化学反応が進行するものと考えられる。詳細は不明だが、化学反応式 (5) における Ni と NiBi, あるいは Ni と Li₃Bi は複合材料として存在しており、その複合材料における反応電位 (電子のエネルギー準位や Li サイトのエネルギーの高さ) が Ni の含有量に応じて変化するものと推察される。

3.3 Bi₂O₃ および Bi 系合金の充放電サイクル寿命性能

Sample 1 ~ 4 (Bi₂O₃, Bi, NiBi₃ および NiBi) の充放電曲線を Fig. 8 に示す。Sample 1 (Bi₂O₃) の充放電における化学反応式は、下記 (7), (8) のように表すことができる。



初回の 1.0 V までの充電において化学反応式 (7) で示す反応が進行し、以後の 0.0 V までの充電と 1.3 V までの放電において、化学反応式 (8) で示す反応が進行しているものと考えられる。放電終止電圧を 1.3 V に制限した場合、化学反応式 (7) の逆反応が進行せず、初回クーロン効率は 34% と低くなる。

これに対して、Sample 2 ~ 4 (Bi, NiBi₃ および NiBi) の初回クーロン効率はそれぞれ 70%, 78% および 74% であり、Sample 1 (Bi₂O₃) の場合よりも高い値を示した。これは、上記化学反応式 (7) の反応を経ることなく、Bi の合金化・脱合金化が進行することに起因する。Sample 2 および 3 (Bi および NiBi₃) の

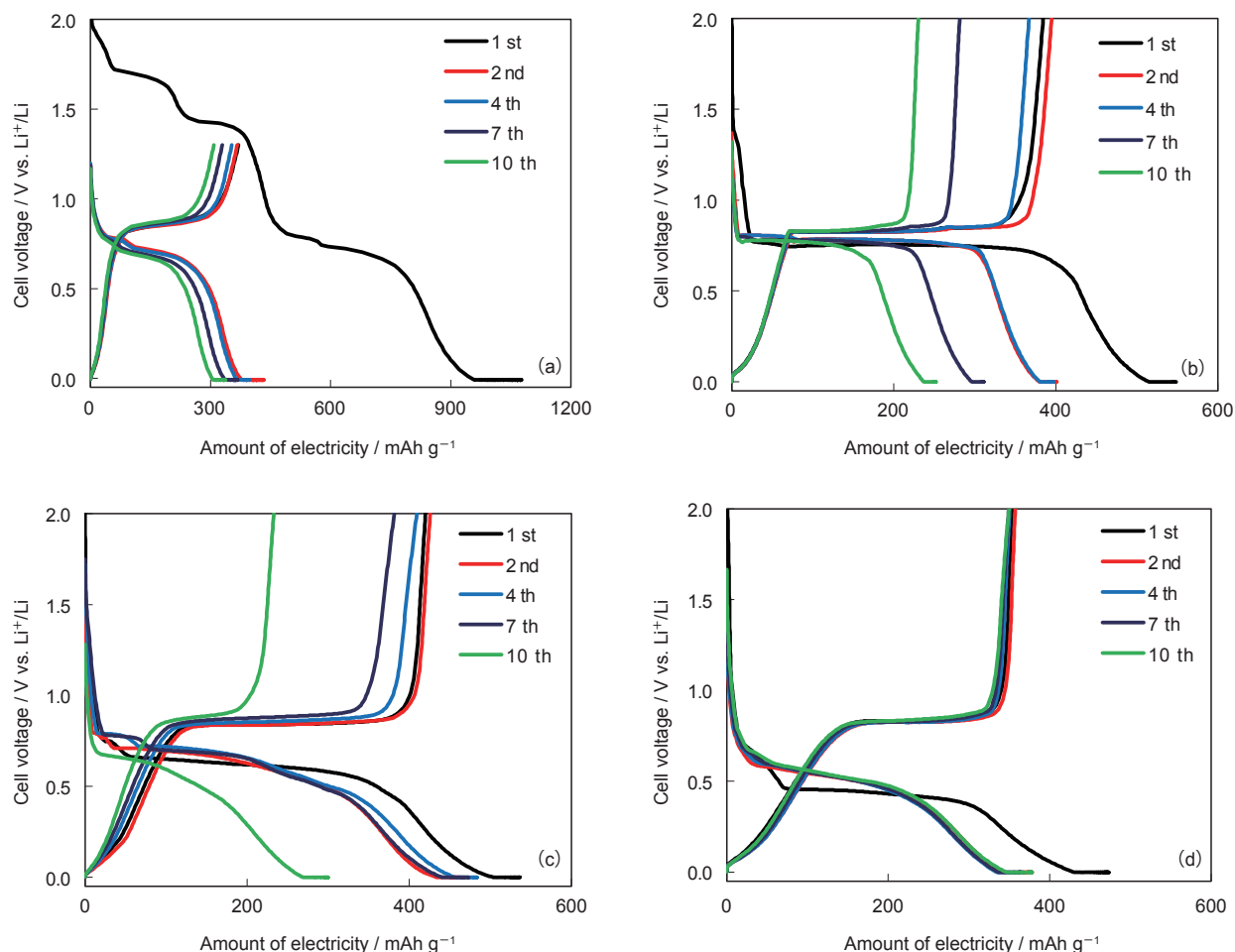


Fig. 8 Charge and discharge curves of (a) Sample 1 (Bi_2O_3), (b) Sample 2 (Bi), (c) Sample 3 (NiBi_3) and (d) Sample 4 (NiBi) in half-cells with Li-metal counter electrodes during 10 cycles.

充放電サイクルの進行にともなう容量低下は大きい
が、Niを多く導入した Sample 4 (NiBi) の場合は、
その容量低下が抑制されることが明らかになった。

Sample 3 および 4 (NiBi_3 および NiBi) の未使用状
態、1 サイクル後および 10 サイクル後の完全放電状
態における XRD データを Fig. 9 に示す。10 サイクル
後の Sample 3 (NiBi_3) において、 NiBi_3 相が消失し、
Bi 相と NiBi 相の 2 相が確認された。このことは、初
期の充放電サイクルの進行にともなう、徐々に相分
離が進行することを意味する。一方で、Sample 4
(NiBi) の場合は、10 サイクル後においても、未使用
の場合と同様の NiBi 相が維持されていることを確認
した。このように、充放電サイクル後においても、充
放電前と同様の相が維持されることで、高い容量維持
率が得られるものと考えられる。

Sample 3, 4, 6 および 9 (NiBi_3 , NiBi, Ni_4Bi およ
び Ni_8Bi) の容量維持率の推移を Fig. 10 に示す。また、

Sample 6 および 9 (Ni_4Bi および Ni_8Bi) の充放電曲線
の推移を Fig. 11 に示す。Fig. 10 より、Ni 導入量の増
加にともなう、容量維持率が向上することがわかる。
Sample 9 (Ni_8Bi) の 270 サイクル後の容量維持率は
約 78% であり、Ni 導入量の少ない場合と比較して、
大きく向上した。Sample 9 (Ni_8Bi) の体積当たりの放
電容量は、その真密度を 9.5 g cm^{-3} と仮定する^{*1)} と
約 1200 mAh cm^{-3} ($127 \text{ mAh g}^{-1} \times 9.5 \text{ g cm}^{-3}$) であ
り、黒鉛負極の場合の 818 mAh cm^{-3} よりも高い。し
たがって、 Ni_8Bi は高容量負極活物質の候補材料とし
て有望であると考えられる。

*1) Ni_8Bi が、Ni (格子定数 $a = 3.57 \text{ \AA}$) と NiBi (格子
定数 $a = 4.10 \text{ \AA}$, $c = 5.36 \text{ \AA}$) の単純な混合物 (モル
比 Ni / NiBi = 7 / 1) であるものと仮定すると、その
平均の真密度は約 9.52 g cm^{-3} と計算される。

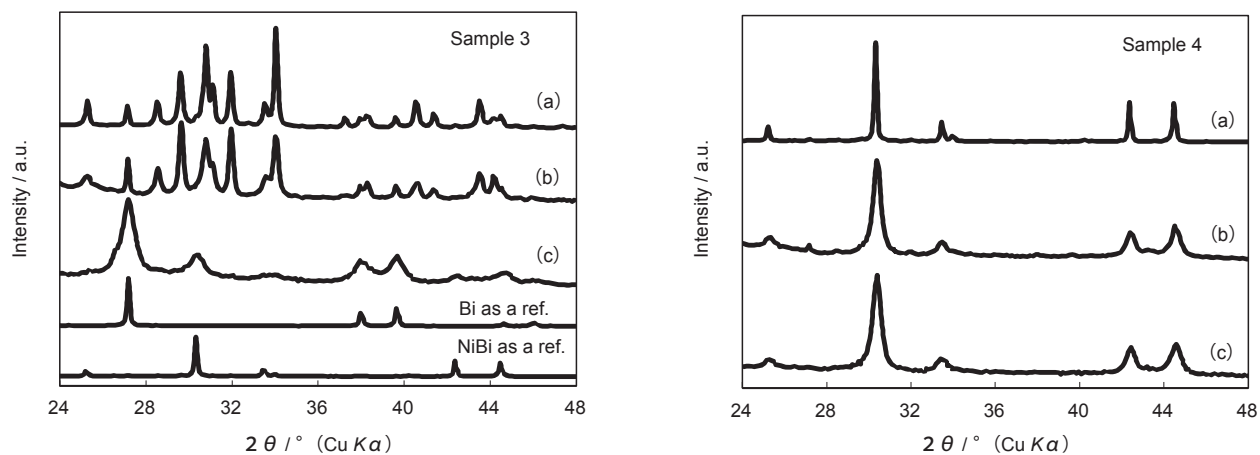


Fig. 9 XRD patterns of Sample 3 (NiBi_3) and Sample 4 (NiBi) (a) before charge and discharge cycles, (b) at discharge state after 1st cycle, (c) at discharge state after 10th cycle. The XRD patterns of Bi (Sample 2) and NiBi (Sample 4) are also shown as references.

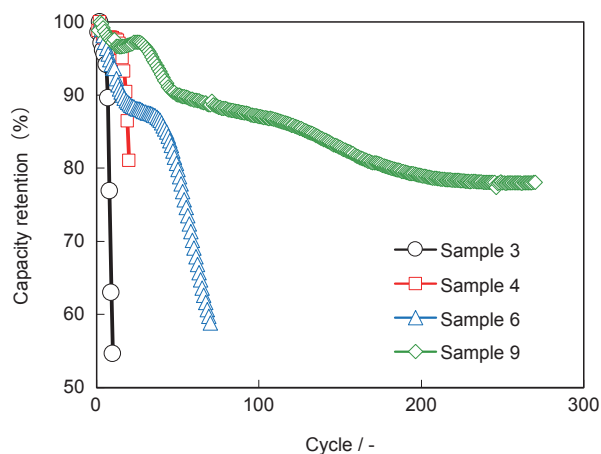


Fig. 10 Changes in capacity retention of Sample 3 (NiBi_3), Sample 4 (NiBi), Sample 6 (Ni_4Bi) and Sample 9 (Ni_8Bi) in half-cells with Li-metal counter electrodes as a result of charge and discharge cycle life test.

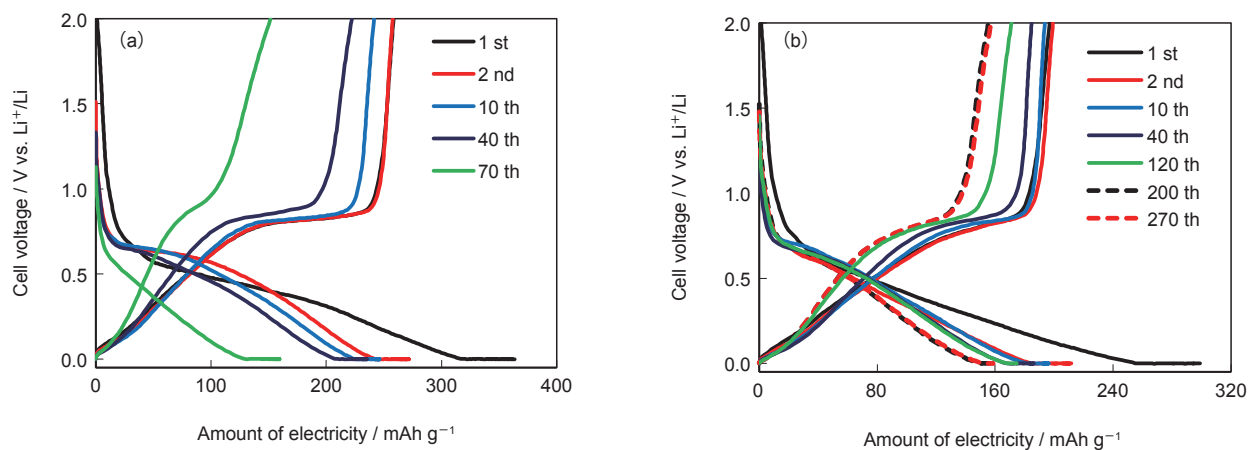


Fig. 11 Changes in charge and discharge curves of (a) Sample 6 (Ni_4Bi) and (b) Sample 9 (Ni_8Bi) in half-cells with Li-metal counter electrodes as a result of charge and discharge cycle life test.

4 結論

充放電に不活性なNiをBi金属に導入したNi_aBi合金 ($0 < a \leq 9$)の負極活物質を開発した。この負極活物質において、Bi原子1 molに対して3 mol分のLiおよび電子が反応すること、および満充電時にLi₃Bi類似相が生成することを確認した。また、Biの3電子反応が進行して高容量を示すとともに、Niの導入によって、充放電サイクル寿命性能が向上することを確認した。Ni₈Biの体積当たりの放電容量は約1200 mAh cm⁻³であり、従来の黒鉛負極の場合の818 mAh cm⁻³を超えるとともに、比較的長寿命を示したことから、高容量負極活物質の候補材料として期待できる。

参考文献

1. O. Crosnier, T. Brousse, X. Devaux, P. Fragnaud, D.M. Schleich, *J. Power Sources*, **94**, 169 (2001).
2. C.M. Park, S. Yoon, S. Lee, H.J. Sohn, *J. Power Sources*, **186**, 206 (2009).
3. Y. Zhong, B. Li, S. Li, S. Xu, Z. Pan, Q. Huang, L. Xing, C. Wang, W. Li, *Nano-Micro Lett.*, **10**, 56 (2018).
4. E. Zintl, G. Brauer, *Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **41**, 297 (1935).
5. F. Izumi, T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324**, 198 (2000).