パルス電解法を用いるリチウムイオン二次電池用 Ni-Sn 合金めっき膜負極の作製

宇井 幸一^{a*}, 瓦井 究^a, 佐藤 吉信^b, 菊地 信栄^a, 熊谷 直昭^a

^a 岩手大学 大学院工学研究科 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5)

^b 岩手大学 工学部 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5)

Preparation of Ni-Sn Alloy Film as Negative Electrode for Lithium Secondary Batteries by Pulse Electrolysis

Koichi UI^{a*}, Kiwamu KAWARAI^a, Yoshinobu SATO^b, Shinei Kikuchi^a and Naoaki KUMAGAI^a

^a Graduate School of Engineering, Iwate University (4-3-5, Ueda, Morioka-shi, Iwate 020-8551)

^b Faculty of Engineering, Iwate University (4-3-5, Ueda, Morioka-shi, Iwate 020-8551)

Keywords : Nickel-Tin Alloy, Pulse Electrolysis, Lithium Secondary Battery, Negative Electrode.

1. 緒 言

リチウムイオン二次電池用負極材料として黒鉛を中心に用いられているが、近年、携帯電子機器の発達にともない、薄型・軽量化を目指して、より高エネルギー密度を有する負極材料が求められている。そのため、Sn (理論容量 994 mAh g^{-1}) は黒鉛 (理論容量 372 mAh g^{-1}) の代替材料の 1 つとして期待されている。しかし、充放電反応にともなう Sn と Li との合金化・脱合金化時の体積変化により、活物質粒子の微粉化や集電体基材からの剥離が発生するので、サイクルにともない急速に容量が低下する。この問題の解決策として、活物質粒子の微細化や Li^+ イオンに対し不活性な金属と合金化 (Fe, Co, Ni, Cu 等)^{1)~4)} が挙げられる。これらの方法を用いることで充放電反応にともなう Sn の体積変化が緩和され、容量低下を抑えることができる。その他最近では、金村らはサイクルにともなう電極の崩壊を低減させるため、3 次元規則多孔構造を有する Ni-Sn 合金電極を提案している⁵⁾。一方、著者らは Sn めっき膜電極を従来の定電流電解法ではなく、パルス電解法を用いて均一で微細な結晶粒から成るめっき膜を作製し、サイクル特性が改善されることを報告した⁶⁾。

本研究では、これまで得られた知見^{6),7)}に基づき、Co よりも安価で Sn の標準電極電位 (-0.138 V) に近く、Li に対し不活性な Ni (-0.257 V) を用いパルス電解法と、比較のため定電流電解法も用いて Ni-Sn 合金めっき膜を作製し、電析方法がめっき膜の表面形態およびその電気化学的特性に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

$50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (関東化学製, 98.0%), 200 mmol dm^{-3}

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (関東化学製, 97.0%), $500 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (関東化学製, 99.0%), 250 mmol dm^{-3} グリシン (和光純薬工業製, 99.0%) を蒸留水に溶かして、その後、アンモニア水 (関東化学製, 28.0 ~ 30.0%) を $8.25 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}$ 加えて、めっき浴を得た。なお、このめっき浴の pH は 7.6 であった。このめっき浴とアノードには Sn 板 (ニラコ製, 厚さ 3 mm) を用いて、Cu 箔 (宝泉製, 圧延, 厚さ $18 \mu\text{m}$, $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) 上に定電流電解法もしくはパルス電解法により、Ni-Sn 合金めっき膜を作製した。定電流電解法の条件は浴温 50°C 、電流密度 7.6 A dm^{-2} 、電析時間 24 sec とした。一方、パルス電解法の条件は浴温 50°C 、パルス平均電流密度 1.52 A dm^{-2} 、デューティー比 0.2、パルス電流の周期 50 msec、電析時間 2 min とした。通電量はいずれも 182.4 C dm^{-2} とした。

めっき膜の同定および表面観察には、膜厚計 (Nikon 製, DIGIMICRO MFC-101, 検出限界能 $0.1 \mu\text{m}$)、電界放出形走査電子顕微鏡 (JEOL 製, JSM-7001F, FE-SEM)、およびエネルギー分散型 X 線分光法 (OXFORD 製, INCA X-act, EDX) を用いた。めっき膜の密着性試験には、JIS H 8504 に準拠したテープテストを用いた。電気化学的特性の評価のため、アルゴン雰囲気下のガス循環型のグローブボックス (美和製作所製, DBL-2L1 型) 内で、作用極に Ni-Sn 合金めっき膜 (1 cm^2)、対極と参照極に金属リチウム箔、および電解液に $1 \text{ mol dm}^{-3} - \text{LiClO}_4/\text{EC} + \text{DEC}$ (50 : 50 vol. %) (キシダ化学製, 水分量 20 ppm 以下) を用い、3 極式セルを作製した。電気化学的測定には電池充放電計測システム (北斗電工製, HJR-1010mSM8A) を用い、測定温度を 25°C 、電流密度を 198 mA g^{-1} (0.2 C 相当, $1 \text{ C} = 994 \text{ mA g}^{-1}$)、および電位範囲 $0.02 \sim 1.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ とした。

* E-mail : kui@iwate-u.ac.jp

Fig. 1 SEM images of Ni-Sn alloy films prepared by (a) constant current electrolysis and (b) pulse electrolysis.

3. 結果および考察

3. 1 電析方法がめっき膜の表面形態に及ぼす影響

定電流電解法で作製しためっき膜の電析量は 0.40 mg cm^{-2} 、電流効率は 40 %、膜厚は 1.2 μm であった。一方、パルス電解法で作製しためっき膜の電析量は 0.98 mg cm^{-2} 、電流効率は 98 %、膜厚は 1.4 μm であり、定電流電解法と比べ、電流効率および密度が高かった。めっき膜の外観はともに光沢がなかったが、密着性試験の結果、定電流電解法で作製しためっき膜は剥離したのに対し、パルス電解法で作製しためっき膜は剥離しなかった。したがって、パルス電解法の特徴を活かした密着性の高いめっき膜が得られた。

FE-SEM を用いて、電析方法がめっき膜の表面形態に及ぼす影響を調べた。図 1 に (a) 定電流電解法および (b) パルス電解法で作製しためっき膜の SEM 像を示す。(a) 定電流電解法で作製しためっき膜の粒子径は $0.5 \sim 1.0 \text{ μm}$ で、(b) パルス電解法で作製しためっき膜の粒子径は $0.1 \sim 0.7 \text{ μm}$ であった。これらの結果より、パルス電解法の特徴を活かした均一で微細な結晶粒から成るめっき膜が得られた。この結果は、著者らが報告してきた Sn めっき膜 (約 1.0 μm)⁶⁾ および Co-Sn 合金めっき膜 (0.5 μm 未満)⁷⁾ と同じ傾向であった。

EDX より、(a) 定電流電解法では Ni : Sn = 22.0 : 78.0 at. % および (b) パルス電解法では Ni : Sn = 20.8 : 79.2 at. % であり、めっき膜中の Ni と Sn の含有率はめっき浴組成とほぼ同じで

あった。したがって、電気化学的特性に主として影響を及ぼす膜厚と合金の組成がほぼ同じなので、これらのめっき膜の電気化学的特性を評価することにより、表面形態の影響を明らかにすることができる。

3. 2 Ni-Sn 合金めっき膜の電気化学的特性

図 2 に Ni-Sn 合金めっき膜電極の初回充放電曲線を示す。Sn と Li の合金化反応に対応するカソード分極を充電、脱合金化反応に対応するアノード分極を放電と定義した。(a) 定電流電解法で作製しためっき膜電極の初回放電容量は 472 mAh g^{-1} および初回充放電効率は 84.3 % であった。一方、(b) パルス電解法で作製しためっき膜電極の初回放電容量は 468 mAh g^{-1} および初回充放電効率は 84.1 % であった。充電時、(a) の約 0.37 V および (b) の約 0.35 V の電位に Ni-Sn 合金と Li^+ イオンの合金化反応によるプラトーが現れた。また放電時、約 0.40 V から 0.75 V 間に Li-Sn 合金の脱合金化反応によるプラトーが現れた⁸⁾。したがって、電析方法に関わらず、プラトーはほぼ同じ電位に現れていたため、電析方法は初回充放電特性に影響を及ぼさないことが分かった。

図 3 に電析方法が Ni-Sn 合金めっき膜電極のサイクル特性に及ぼす影響を示す。(a) 定電流電解法で作製した場合、サイクルを重ねるに従い、放電容量が徐々に低下し、30 サイクル目の放電容量は 360 mAh g^{-1} であった。一方、(b) パルス電解法で作製した場合、20 サイクル目付近まではほとんど容量低下を示さず、20 サイクル目以降、徐々に低下し始めたが、30 サイクル目の放電容量は 410 mAh g^{-1} であった。1

Fig. 2 Charge-discharge curves of Ni-Sn alloy film electrodes prepared by (a) constant current electrolysis and (b) pulse electrolysis; potential range: 0.02–1.50 V vs. Li/Li⁺, C.D.: 198 mA g^{-1} (0.2 C); (---) (a); (—) (b)

Fig. 3 Cycle performance of Ni-Sn alloy film electrodes prepared by (a) constant current electrolysis and (b) pulse electrolysis; potential range: 0.02–1.50 V vs. Li/Li⁺, C.D.: 198 mA g^{-1} (0.2 C).

サイクル目の放電容量に対する 30 サイクル目の放電容量の保持率は(a)が 76.1 % および(b)が 87.5 % であった。FE-SEM を用いて、30 サイクル後の電極表面を調べたところ、両電極にクラックが観察された。サイクルにともなうクラックの発生が電極抵抗を増加させ、それによる過電圧の増加が容量を低下させたと考えられる。著者らは、パルス電解法で作製した Sn めっき膜電極のサイクル特性が、定電流電解法で作製した Sn めっき膜電極のサイクル特性よりも良好であることを報告した⁶⁾。本結果も Sn めっき膜と同様に、パルス電解法によるめっき膜と集電体基材との密着性の向上と、粒子径の減少による体積変化の緩和及び Li^+ イオンの拡散長の低減が、Ni-Sn 合金めっき膜電極のサイクル特性を改善したと考えられる。

4. 結 言

パルス電解法を用いることにより、粒子径が減少するとともに、均一かつ微細で集電体基材との密着性にも優れためっき膜が得られ、Ni-Sn 合金めっき膜負極のサイクル特性の改善が可能なことを見出した。即ち、電析方法が Sn 系めっき膜の表面形態およびその電気化学的特性に影響を及ぼすこと

が分かった。今後、パルス電解法で作製した Ni-Sn 合金めっき膜のリチウムイオン二次電池用負極としての優位点を解明していく予定である。

(Received November 24, 2011 ; Accepted January 17, 2012)

文 献

- 1) T. Sonoda, H. Kobayashi, K. Komoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **54**, 428 (2003).
- 2) T. Sonoda, T. Sakai ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **54**, 492 (2003).
- 3) O. Crosnier, T. Brousse, X. Devaux, P. Fragnaud, D. M. Schleich ; *J. Power Sources*, **94**, 169 (2001).
- 4) S. D. Beattie, J. R. Dahn ; *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A894 (2003).
- 5) K. Nishikawa, K. Dokko, K. Kinoshita, S. W. Woo, K. Kanamura ; *J. Power Sources*, **189**, 726 (2009).
- 6) K. Ui, S. Kikuchi, Y. Kadoma, N. Kumagai, S. Ito ; *J. Power Sources*, **189**, 224 (2009).
- 7) K. Ui, S. Kikuchi, Y. Jimba, N. Kumagai ; *J. Power Sources*, **196**, 3916 (2011).
- 8) S. W. Woo, N. Okada, M. Kotobuki, K. Sasajima, H. Munakata, K. Kajihara, K. Kanamura ; *Electrochim. Acta*, **55**, 8030 (2010).