パルス電解法で作製したリチウム二次電池用 Ni-Sn 合金めっき膜負極の組成が充放電特性に及ぼす影響

宇井 幸一^{a,*}, 瓦井 究^a, 門磨 義浩^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)

Influence on Charge-Discharge Characteristics of Composition of Ni-Sn Alloy Film Negative Electrode for Lithium Secondary Batteries Prepared by Pulse Electrolysis

Koichi UI^{a,*}, Kiwamu KAWARAI^a, Yoshihiro KADOMA^a and Naoaki KUMAGAI^a

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

Using pulse electrolysis, Ni-Sn alloy films of three compositions (NiSn_9 , Ni_2Sn_8 , and Ni_3Sn_7) were prepared for a negative electrode. FE-SEM observations indicated that the crystal grain size of the film decreased, and that the film was densified with increased Ni contents. Tape tests indicated that adhesion between the film and a current collector increased concomitantly with increased Ni content. The galvanostatic charge-discharge tests indicated that the capacity retention rate at the 30th cycle rose with increased Ni content. *Ex-situ* FE-SEM observations indicated that cracks in the film were generated in the Ni_2Sn_8 and Ni_3Sn_7 alloy films after the first discharge. *Ex-situ* XRD measurements showed that the charge-discharge reaction of the Ni_3Sn_7 alloy film was attributable to alloying/dealloying a Ni_3Sn_4 phase with lithium. No β -Sn phase was extricated after the first discharging. In addition to the decrease in the crystal grain size and the increase in the adhesion between the film and the current collector along with increase in the Ni content, results showed that cycle performance can be improved if extrication of the β -Sn phase can be repressed, even if a crack is generated in the film during charging and discharging.

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伴い、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、現行の黒鉛(理論容量 372 mAh g^{-1})の約 2.7 倍の理論容量を有する Sn (994 mAh g^{-1}) が次世代負極材料の 1 つとして注目されている。Sn は充電時に Li と合金化し、その反応の進行に伴い活物質である Sn 粒子が膨張する。放電時には生成した Li_xSn 合金の脱合金化反応が起こり、反応の進行に伴い結晶粒が収縮する。しかし、この充放電時の体積変化により、活物質の微粉化や割れが発生する。その結果、活物質が集電体基材から剥離し、電気的接触が失われるので、容量が低下する¹⁾。この問題の 1 つの解決策として、活物質粒子の微細化や Li に対し電気化学的に不活性な金属 M との合金化 ($M\text{-Sn}$, $M = \text{Fe, Co, Ni, Cu}$ 等) が提案されている^{2)~6)}。活物質粒子の微細化により、体積変化時の応力を緩和できる。また、 $M\text{-Sn}$ 合金は Li に対し電気化学的に不活性な M を含むので、比容量は小さくなるが、 M が充放電時の体積変化の影響を緩和するマトリックスとして作用するので、 Li_xSn 粒子の凝集を防ぐことができる。

電解法を用いて、Ni-Sn 合金めっき膜を作製した報告^{7)~11)}はあるが、中でも Osaka らは定電流電解法を用いて、3 つの組成の Sn-Ni 合金薄膜を作製した。そして、充放電反応に伴う薄膜電極の表面形態および結晶構造の変化を調査し、初回放電後には全ての薄膜電極の表面に割れが発生するが、 $\text{Sn}_{62}\text{Ni}_{38}$ 合金の主相の Ni_3Sn_4 相が Li に対し可逆的に反応することを明らかにした^{7),12)}。

著者らはこれまで、めっき法の一種であるパルス電解法を用いて $\text{Co}_{30.5}\text{Sn}_{69.5}$ 合金めっき膜電極を作製し、初回放電容量が $530 \text{ mAh (g-Co}_{30.5}\text{Sn}_{69.5})^{-1}$ に対し、50 サイクル目の放電容量が $471 \text{ mAh (g-Co}_{30.5}\text{Sn}_{69.5})^{-1}$ を維持し、サイクル特性が改善することを報告した¹³⁾。定電流電解法を用いるめっき膜電極の作製の特徴として、(1) 常温での合金形成が可能、(2) 電析速度を電流密度により制御可能、(3) 膜厚を通電量により制御可能、(4) 任意の形状の基板に製膜可能、(5) 現行の電極の作製に必要であるフッ素樹脂系結着剤およびカーボン系導電剤が不要、および(6) 電極作製工程を簡略化可能などの利点が挙げられる。それに加え、パルス電解法では、(7) 微細な結晶粒の作製が可能および(8) 電析時の水素発生抑制が可能など、さらに利点が加わる。

著者らはこれまで得られた知見に基づき、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) に注目し、パルス電解法および比較として定

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

電流電解法を用いて Ni₂₀Sn₈₀ 合金めっき膜電極を作製した。その結果、パルス電解法を用いることでめっき膜の粒子径が減少し、めっき膜の集電体に対する密着性も向上した。また、初回放電容量に対する 30 サイクル目の容量保持率が定電流電解法では約 76 % であったのに対し、パルス電解法では約 88 % であり、優れたサイクル特性を有することを報告した¹⁴⁾。

そこで本研究では、前報¹⁴⁾に引き続き、上述の特徴を有するパルス電解法を用いて Ni-Sn 合金めっき膜を作製し、めっき浴の組成がめっき膜の表面形態、結晶構造、およびその電気化学的特性(充放電特性)に及ぼす影響を調べた。なお本報では、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。

2. 実験方法

めっき浴には、グリシンを添加したピロリン酸浴を用いた。金属イオン源である NiCl₂·6H₂O (関東化学製, 98.0 %)および SnCl₂·2H₂O (関東化学製, 97.0 %), 錯化剤である Na₄P₂O₇·10H₂O (関東化学製, 99.0 %)およびグリシン(和光純薬工業製, 99.0 %)を蒸留水に溶解, その後, 8.25×10⁻³ mmol dm⁻³ のアンモニア水(関東化学製, 28.0–30.0 %)を加えて, めっき浴を得た。なお, このめっき浴の pH は 7.6–8.0 であった。Ni 含有率が 10, 20, および 30 mol % となるように, めっき浴の組成を各々調製した(表 1)。アノードに Sn 板(ニラコ製, 厚さ 3 mm)を用いて, カソードである Cu 箔(宝泉製, 圧延, 厚さ 18 μm, 1.0×10⁻² dm²)上にパルス電解法により, Ni-Sn 合金めっき膜を作製した。パルス電解法の条件は浴温 50 °C, パルス平均電流密度 1.5 A dm⁻², デューティー比 0.20, パルス電流の周期 5.0 sec, 電析時間 2.0 min, および通電量 1.8×10² 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 μm), 電界放出形走査電子顕微鏡(JEOL 製, JSM-7001F, FE-SEM), エネルギー分散型 X 線分光法(OXFORD 製, INCA X-act, EDX), 原子間力顕微鏡(Veeco 製, Dimension 3000, AFM, 測定範囲 25×25 μm²), および X 線回折装置(リガク製, RINT2200, AFC-7, CuKα線(λ

=0.15418 nm), XRD)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, DBO-1NKP-1U-2 型)内で, 作用極に Ni-Sn 合金めっき膜(1.0×10⁻² dm²), 対極と参照極に金属リチウム箔, および電解液に 1 mol dm⁻³–LiClO₄/EC+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サイクリックボルタンメトリー(CV)および定電流充放電試験を用いた。CV には電気化学測定システム(北斗電工製, HZ-5000)を用い, 測定温度を 25 °C, 電位走査速度を 0.1 mV s⁻¹, および電位範囲を 0.02–2.0 V (vs. Li/Li⁺)とした。定電流充放電試験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 C = 994 mA g⁻¹), および電位範囲 0.02–1.5 V とした。

XRD および FE-SEM を用いて, 充電時 0.02 V まで定電流で掃引し, その電位を 12 時間以上保持した充電後の Ni-Sn 合金めっき膜, 充電時 0.02 V および放電時 1.50 V まで定電流で掃引し, その電位を 12 時間以上保持した放電後の Ni-Sn 合金めっき膜の *ex-situ* XRD 測定および *ex-situ* FE-SEM 観察を各々行った。また, それに加え, 定電流充放電試験を 30 サイクル行った後の Ni-Sn 合金めっき膜の *ex-situ* FE-SEM 観察も行った。サンプルには, 試験セルをグローブボックス中で解体し, DEC (和光純薬工業製, 特級, 分子量 118.13)で電極を洗浄したものを用いた。*ex-situ* XRD 測定の際には, 電極と空気との接触を避けるため, ポリプロピレンフィルム(リガク製)で密封したものを用いた。

また, 定電流充放電試験後のめっき膜の密着性を前述のテープテストを用いて評価した。サンプルには, 定電流充放電試験を各々 10, 20, および 30 サイクル行った後の試験セルをグローブボックス中で解体し, DEC で電極を洗浄したものを用いた。

3. 結果および考察

3. 1 Ni-Sn 合金めっき膜電極の性状(組成, 外観, 構造, 密着性)

表 2 に各組成のめっき浴から作製した Ni-Sn 合金めっき膜の電解結果および EDX の結果を示す。電流効率にほとんど差異はなかったが, Ni の含有率の増加に伴い, 膜厚が減少し, めっき膜の密度が増加した。また, EDX を用いてめっき膜の組成を測定した結果, (a) Ni_{9.9}Sn_{90.1}, (b) Ni_{20.9}Sn_{79.1}, および(c) Ni_{29.4}Sn_{70.6} であり, めっき浴の組成とめっき膜の組成がほぼ一致した。したがって, めっき浴の組成を調整することにより, 所望の組成のめっき膜が得られた。以降, めっき膜

Table 1 Compositions of the electrolysis bath for the Ni-Sn alloy films.

Components	(a)	(b)	(c)
Ni : Sn (mol%)	10 : 90	20 : 80	30 : 70
NiCl ₂ ·6H ₂ O	25.0	50.0	75.0
SnCl ₂ ·2H ₂ O	225	200	175
Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O		500	
Glycine		250	
NH ₄ OH		8.25 × 10 ⁻³	

Unit: mmol dm⁻³

Table 2 Physical properties and experimental values of the Ni-Sn alloy films.

	Composition of electrolysis bath		Composition of deposit by EDX		Amount (mg cm ⁻²)	Current efficiency (%)	Thickness (μm)	Density (g cm ⁻³)
	Ni (mol%)	Sn (mol%)	Ni (at. %)	Sn (at. %)				
(a)	10.0	90.0	9.9	90.1	0.81	76	2.2	3.6
(b)	20.0	80.0	20.9	79.1	0.78	77	1.8	4.3
(c)	30.0	70.0	29.4	70.6	0.74	78	1.7	4.5

の組成を簡略化して、(a) NiSn_9 , (b) Ni_2Sn_8 , および(c) Ni_3Sn_7 と示す。

図1に各組成のめっき浴から作製したNi-Sn合金めっき膜のFE-SEM像およびEDXマッピング像を示す。(a) NiSn_9 合金めっき膜の粒子径は約 $0.5\text{--}1.0\text{ }\mu\text{m}$ であり、結晶粒の形状は不均一であった。(b) Ni_2Sn_8 合金めっき膜の粒子径は約 $0.3\text{--}0.8\text{ }\mu\text{m}$ であり、(a)と比べ均一な結晶粒の形状であった。(c) Ni_3Sn_7 合金めっき膜の粒子径は約 $0.2\text{--}0.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、均一かつ微細な結晶粒であった。また、(a)および(b)と異なり、(c)の結晶粒の形状は三角錐状であった。以上のように、Ni含有率の増加に伴い、Ni-Sn合金めっき膜の結晶粒が微細化した。粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることは、著者らが報告してきたSnめっき膜(約 $1.0\text{ }\mu\text{m}$)¹⁵⁾およびCo-Sn合金めっき膜中($0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満)¹³⁾と同じ傾向であった。また、EDXマッピング像より、めっき膜の組成に関わらず、めっき膜中のNiおよびSn原子は均一に分散していた。

AFMを用いて、Ni-Sn合金めっき膜の組成が平滑化に及ぼす影響を調べた(図2)。各めっき膜の表面平均粗さRa、最大高さ、および表面積は、(a) NiSn_9 合金めっき膜では、 303 nm , $3.15\text{ }\mu\text{m}$, および $834\text{ }\mu\text{m}^2$, (b) Ni_2Sn_8 合金めっき膜では、 171 nm , $1.91\text{ }\mu\text{m}$, および $817\text{ }\mu\text{m}^2$, ならびに(c)

Fig. 1 FE-SEM images of film deposit prepared by the constant current pulse electrolysis and corresponding EDX mappings for the Sn and Ni elements; bath temperature: $50\text{ }^\circ\text{C}$; average current density: 1.5 A dm^{-2} ; pulse period: 5.0 sec ; pulse duty ratio: 0.20 ; deposition time: 2.0 min ; electricity: $1.8 \times 10^2\text{ C dm}^{-2}$; (a) NiSn_9 , (b) Ni_2Sn_8 , and (c) Ni_3Sn_7 .

Ni_3Sn_7 合金めっき膜では、 108 nm , $1.44\text{ }\mu\text{m}$, および $797\text{ }\mu\text{m}^2$ であった。以上のように、Ni含有率の増加に伴い、Raが減少したので、Niとの合金化によりめっき膜が平滑化された。また、Ni含有率の増加に伴い、最大高さが減少したが、これは表2に示した膜厚の減少傾向に関係していると考えられた。したがって、Ni含有率の増加に伴い、めっき膜の結晶粒が微細化およびめっき膜が平滑化したため、めっき膜の密度が増加したと考えられた。

図3にNi-Sn合金めっき膜のXRDパターンを示す。充放電試験前の測定結果を(I)とする。(a) NiSn_9 合金めっき膜では、 $\beta\text{-Sn}$ 相および Ni_3Sn_4 相に帰属されるピークが検出された。また、 29° , 41° , および 47° 付近にNi-Sn合金準安定相と考えられるピークが検出された¹⁶⁾。(b) Ni_2Sn_8 合金めっき膜では、 Ni_3Sn_4 相に帰属されるピークが検出され、 $\beta\text{-Sn}$ 相をはじめとするSn相に帰属されるピークは検出されなかった。(a)と同様に、 29° , 41° , および 47° 付近にNi-Sn合金準安定相と考えられるピークが検出された¹⁶⁾。(a)および(b)で検出されたNi-Sn合金準安定相はSn結晶中にNiが固溶したものと考えられた¹⁶⁾。電気めっき法では、析出した各原子は数万 $^\circ\text{C}$ に値するエネルギーを有し、その熱を基板金属もしくは周囲の水溶液に放出することによって急冷され、高温状態の相が凍結され、準安定相を形成すると考えられている¹⁷⁾。著者らが以前報告したCo-Sn合金めっき膜では、XRDにおいて準安定相もしくは非晶質相と考えられるピークが検出された¹³⁾。(c) Ni_3Sn_7 合金めっき膜では、 Ni_3Sn_4 相に帰属されるピークが検出され、他のNi-Sn合金相および $\beta\text{-Sn}$ 相に帰属されるピークは検出されなかった。以上のように、Ni含有率の増加に伴い、 $\beta\text{-Sn}$ 相およびNi-Sn合金準安定相の共析が発生しなくなることが分かった。

ここで、テープテストにより、Ni-Sn合金めっき膜と集電体との密着性を評価した(図4)。画像はテープを示し、赤色の枠線内が試験範囲、および黒色部分が試験の際に引き剥がされためっき膜である。充放電試験前の画像を(a)–(c)とする。(a) NiSn_9 合金めっき膜では、Cu箔の全域からめっき膜が引き剥がされていた。(b) Ni_2Sn_8 合金めっき膜では、めっき膜の外周部が引き剥がされたが、中心部はほとんど引き剥がされなかった。(c) Ni_3Sn_7 合金めっき膜では、めっき膜のほとんどが引き剥がされず、高い密着性を有していた。以上のように、Ni含有率の増加に伴い、めっき膜の集電体に対する密着性が向上した。図1のFE-SEM像より、(c) Ni_3Sn_7 合金めっき膜の結晶粒は密に詰まり、結晶粒が隣接する結晶

Fig. 2 AFM images of Ni-Sn alloy films prepared by the constant current pulse electrolysis; (a) NiSn_9 , (b) Ni_2Sn_8 , and (c) Ni_3Sn_7 .

Fig. 3 *Ex-situ* XRD patterns of (a) NiSn_9 , (b) Ni_2Sn_8 , and (c) Ni_3Sn_7 alloy film electrodes during the 1st charge-discharge process; potential range: 0.02 – 1.50 V vs. Li/Li^+ ; C.D.: 198 mA g^{-1} (0.2 C); (I) fresh, (II) after 1st charging, and (III) after 1st discharging; $\blacklozenge$: Ni_3Sn_4 , $\blacktriangle$: Ni-Sn alloy metastable phase, $\blacktriangledown$: Sn, $\blacktriangledown$: Li_3Sn , $\circ$: Cu (sub.), $\blacksquare$: Polypropylene film, and $\downarrow$: Unknown.

Fig. 4 The comparison of the adhesion of Ni-Sn alloy films after charge-discharge cycle test examined by the tape test; (a-c) fresh, (d-f) after 10th cycle, (g-i) after 20th cycle, and (j-l) after 30th cycle; NiSn_9 alloy film electrode (left side images), Ni_2Sn_8 alloy film electrode (middle images), and Ni_3Sn_7 alloy film electrode (right side images); potential range: 0.02 – 1.50 V vs. Li/Li^+ ; C.D.: 198 mA g^{-1} (0.2 C).

粒と互いに支えているのに対し、(a) NiSn_9 合金めっき膜の結晶粒は大きく、表面層の結晶粒が互いに接していないものが多かった。したがって、Ni-Sn 合金めっき膜の析出状態が集電体に対する密着性に影響を及ぼしたと考えられた。

3. 2 Ni-Sn 合金めっき膜電極の電気化学的挙動

CV を用いて、Ni-Sn 合金めっき膜電極の組成が電気化学的挙動に及ぼす影響を調べた(図 5)。比較として、Sn めっき膜電極¹⁵⁾のサイクリックボルタモグラムも示す。1 サイクル目にて、(a) Sn めっき膜電極では、約 0.67 V, 0.55 V, 0.30 V, および 0.02 V に 4 つの還元波が現れ、約 0.48 V, 0.67 V, 0.75 V, および 0.85 V に 4 つの酸化波が現れた。(b) NiSn_9 合金めっき膜電極では、約 0.68 V, 0.30 V, および 0.02 V に 3 つの還元波が現れ、約 0.48 V, 0.67 V, 0.75 V, および 0.85 V

Fig. 5 Cyclic voltammograms of (a) Sn film electrode¹⁵⁾, (b) NiSn_9 alloy film electrode, (c) Ni_2Sn_8 alloy film electrode, and (d) Ni_3Sn_7 alloy film electrode at 298 K; potential range: 0.02 – 2.00 V vs. Li/Li^+ ; scan rate: 0.1 mV s^{-1} ; (—) 1st cycle; (---) 2nd cycle.

に4つの酸化波が現れた。SnとLiの合金形成の始まる電位が0.70–0.75 V^{(18),(19)}なので、(a)および(b)の還元波が約0.67 Vで発生したことは妥当といえる。また、酸化・還元波のピーク位置と数がほぼ一致したことから、Sn含有率の高いNiSn₉合金めっき膜電極とSnめっき膜の電気化学的挙動は類似と考えられる。したがって、これらの還元波および酸化波は以下の式(1)および(2)に示すSnとLiとの合金・脱合金化反応と考えられた⁽¹⁸⁾。

一方、(c) Ni₂Sn₈合金めっき膜電極では、約0.33 V、0.25 V、および0.02 Vに3つの還元波が現れ、約0.48 V、0.67 V、および0.75 Vに3つの酸化波が現れた。XRDの結果より、(c) Ni₂Sn₈合金めっき膜はβ-Sn相を含まず、Ni₃Sn₄相およびNi-Sn合金準安定相から構成されているので、これらの還元波はNi-Sn合金相とLiとの合金化反応によるものと考えられた。また、3つの酸化波は(a)と(b)のピーク位置と一致しているので、SnとLiとの脱合金化反応によるものと考えられた⁽¹⁸⁾。(d) Ni₃Sn₇合金めっき膜電極では、約0.33 V、0.15 V、および0.02 Vに3つの還元波が現れ、約0.48 V、0.67 V、および0.75 Vに3つの酸化波が現れた。(d) Ni₃Sn₇合金めっき膜は主にNi₃Sn₄相から構成されているため、この還元波はNi₃Sn₄相とLiとの合金化反応によるものと考えられた。また、3つの酸化波は形状がブロード化しているものの、(a)–(c)のピーク位置とはほぼ一致しているので、SnとLiとの脱合金化反応によるものと考えられた。したがって、これらの還元波および酸化波は以下の式(3)および(4)に示すNi₃Sn₄相とLiとの合金・脱合金化反応と考えられた⁽²⁰⁾。

以上の結果、(b) NiSn₉合金めっき膜電極では、主にβ-Sn相が充放電反応に関与し、(c) Ni₂Sn₈および(d) Ni₃Sn₇合金めっき膜電極では、主にNi₃Sn₄相が充放電反応に関与していると考えられた。

Fig. 6 Charge-discharge curves of (a) Sn film electrode⁽¹⁵⁾, (b) NiSn₉ alloy film electrode, (c) Ni₂Sn₈ alloy film electrode, and (d) Ni₃Sn₇ alloy film electrode at 298 K; potential range: 0.02–1.50 V vs. Li/Li⁺; C.D.: 198 mA g^{−1} (0.2 C); (—) 1st cycle; (---) 2nd cycle.

3. 3 Ni-Sn 合金めっき膜電極の充放電特性および充放電反応に伴う性状変化

図6にNi-Sn合金めっき膜電極および比較としてSnめっき膜電極⁽¹⁵⁾の充放電曲線を示す。各めっき膜電極の初回放電容量および初回充放電効率率は、(a) Snめっき膜電極では、697 mAh g^{−1} および94.1 %⁽¹⁵⁾、(b) NiSn₉合金めっき膜電極では、531 mAh (g-NiSn₉)^{−1} および87.8 %、(c) Ni₂Sn₈合金めっき膜電極では、441 mAh (g-Ni₂Sn₈)^{−1} および83.5 %、ならびに(d) Ni₃Sn₇合金めっき膜電極では、363 mAh (g-Ni₃Sn₇)^{−1} および81.4 %であった。以上の結果、初回充放電特性は(b) NiSn₉合金めっき膜電極が最も良好であった。これはLiに対し、電気化学的に活性なSnの含有率が最も高いためと考えられた。

図7にNi-Sn合金めっき膜電極の組成がサイクル特性に及ぼす影響を示す。(a) サイクル数と放電容量の関係と(b) サイクル数と充放電効率率の関係を示す。各めっき膜電極の30サイクル目の放電容量および初回サイクルに対する容量保持率は、NiSn₉合金めっき膜電極では、138 mAh (g-NiSn₉)^{−1} および26.0 %、Ni₂Sn₈合金めっき膜電極では、317 mAh (g-Ni₂Sn₈)^{−1} および71.9 %、ならびにNi₃Sn₇合金めっき膜電極では、263 mAh (g-Ni₃Sn₇)^{−1} および72.5 %であった。Snめっき膜電極と比べ、全てのNi-Sn合金めっき膜電極のサイクル特性が著しく改善した。特に、Ni含有率の増加に伴い、容量保持率が高くなった。また、Ni含有率の増加に伴い、充放電効率率の増加がみられた。この原因として、後述するが、図8に示すように、Ni含有率の増加に伴い、結晶粒の大きさが減少したことに加え、結晶粒の凝集の抑制がLi⁺イオンの吸蔵・放出

Fig. 7 Cycle performances (a) and charge-discharge efficiency (b) of (Δ) Sn film electrode⁽¹⁵⁾, (■) NiSn₉ alloy film electrode, (●) Ni₂Sn₈ alloy film electrode, and (▼) Ni₃Sn₇ alloy film electrode at 298 K; potential range: 0.02–1.50 V vs. Li/Li⁺; C.D.: 198 mA g^{−1} (0.2 C).

に影響を及ぼしたと考えられる。なお、Sn めっき膜電極の場合、初回充放電後にめっき膜の剥離が見られたが¹⁵⁾、Ni-Sn 合金めっき膜の場合、充放電反応後の目視による表面状態にほとんど差異はなく、めっき膜の剥離は見られなかった。

そこで、サイクル特性に差異を生じた要因を考察するため、充放電に伴う Ni-Sn 合金めっき膜電極の表面形態および結晶構造の変化を調査した。まず、図 8 に初回充放電反応後および 30 サイクル目の Ni-Sn 合金めっき膜の *ex-situ* FE-SEM 像を示す。NiSn₉ 合金めっき膜電極の場合、充電後に結晶粒の膨張が観察され、放電後に結晶粒の収縮に伴い、結晶粒間に割れが発生していた(図 8 (a, b))。しかし、30 サイクル目には明確な割れは観察されず、多くの結晶粒が凝集していた(図 8 c)。Ni₂Sn₈ および Ni₃Sn₇ 合金めっき膜電極の場合、NiSn₉ 合金めっき膜電極と比べ、充電時の結晶粒の膨張が抑制されていたが、放電後には同様に割れが発生していた(図 8 (d, e, g, h))。しかし、30 サイクル目には NiSn₉ 合金めっき膜とは異なり、めっき膜の割れが観察された(図 8 (f, i))。初回充放電後に、めっき膜に割れが発生する現象は、Sn めっき膜の場合と同じであった¹⁵⁾。これまで、放電後に Co-Sn 合金めっき膜中にミクロンオーダーの島状構造から成る割れを発生しても、機械的に安定なめっき膜電極ならば、サイクル特性が安定であるとの報告がある^{21), 22)}。したがって、上記の観察結果にも前述の報告が当てはまり、充放電に伴い、めっき膜中に適度な空間が発生することで、サイクル特性劣化の一因となる体積変化をある程度緩和していると考えられた。

次に、充放電に伴う Ni-Sn 合金めっき膜の構造変化を解析した。図 3 (a) の(Ⅱ)および(Ⅲ)に NiSn₉ 合金めっき膜電極の初回充電後および放電後の *ex-situ* XRD パターンを示す。充電後、β-Sn 相、Ni₃Sn₄ 相、および Ni-Sn 合金準安定相に帰属されるピークが消失し、Li_xSn 相に帰属されるピークが検

出された。放電後、多くのピークがβ-Sn 相に帰属され、Ni-Sn 合金準安定相に帰属されるピークの強度は弱くなっていた。この構造変化は、図 5 (b)において式(1)および(2)に基づき、主にβ-Sn 相が充電および放電反応に関与しているという考察と一致した。

図 3 (b)の(Ⅱ)および(Ⅲ)に Ni₂Sn₈ 合金めっき膜電極の初回充電後および放電後の *ex-situ* XRD パターンを示す。充電後、Ni₃Sn₄ 相および Ni-Sn 合金準安定相に帰属されるピークが消失し、Li_xSn 相に帰属されるピークが検出された。放電後、再び Ni₃Sn₄ 相および Ni-Sn 合金準安定相に帰属されるピークが検出されたが、充放電反応前には存在していなかったβ-Sn 相が現れた。この現象は図 5 (c)の CV の解釈と一致するもので、1 サイクル目の約 0.25 V の還元波が、2 サイクル目に約 0.28 V の電位にシフトしたことも関連付けられる。したがって、この構造変化は図 5 (c)において式(3)および(4)に基づき、主に Ni-Sn 合金相が充電および放電反応に関与しているという考察と一致した。

図 3 (c)の(Ⅱ)および(Ⅲ)に Ni₃Sn₇ 合金めっき膜電極の初回充電後および放電後の *ex-situ* XRD パターンを示す。充電後、Ni₃Sn₄ 相に帰属されるピークが消失し、Li_xSn 相に帰属されるピークが検出された。放電後、再び Ni₃Sn₄ 相に帰属されるピークが検出されたが、NiSn₉ および Ni₂Sn₈ 合金めっき膜電極で検出されたβ-Sn 相に帰属されるピークは出現しなかった。これらの結果は充電反応である式(3)を支持するが、放電反応として式(4)を支持するものではなかった。すなわち、式(5)に示すように、Ni₃Sn₄ 相は Li に対し可逆的に合金・脱合金化する反応と考えられた。

また、全ての電極で充電後、結晶質の Ni 相に帰属されるピークが検出されなかったので、Ni は非晶質 Ni (a-Ni)として存在しているか、Li_xSn 中に固溶していることが考えられた(式(5))。Ni₃Sn₄ 相の充放電反応について、Scrosati とその共同研究者らは式(3)および(4)を報告しているが²⁰⁾、本研究では Osaka らと同様に式(5)を示唆する結果が得られた⁷⁾。

さらに、Ni-Sn 合金準安定相が検出された(a) NiSn₉ および(b) Ni₂Sn₈ 合金めっき膜電極では、放電後にβ-Sn 相が現れた。これは、Ni-Sn 合金準安定相(Ni_ySn)と Li の合金・脱合金化反応によるもので、放電反応は式(6)に示すβ-Sn 相および a-Ni 相の遊離が考えられた。

一方、式(5)に示すように、放電時に a-Ni と Sn が再合金化していることに加え、放電後の Ni₃Sn₄ 相のピーク強度が充電前と比べて増加していることから、Ni-Sn 合金準安定相から遊離したβ-Sn 相および a-Ni 相による Ni₃Sn₄ 相への再合金化も考えられた(式(7))。したがって、(a) NiSn₉ および(b) Ni₂Sn₈ 合金めっき膜電極の放電反応は式(6)および(7)の並発反応が発生すると考えられた。以上の結果、Ni 含有率の増加に伴い、放電後にβ-Sn 相の過剰な遊離を抑制することで、

Fig. 8 *Ex-situ* FE-SEM images of Ni-Sn alloy films after 1st charging down to 20 mV vs. Li/Li⁺ (upper), after 1st discharging up to 1.5 V vs. Li/Li⁺ (middle), and after 30th cycle (bottom); (a-c) NiSn₉ alloy film electrode, (d-f) Ni₂Sn₈ alloy film electrode, and (g-i) Ni₃Sn₇ alloy film electrode.

充放電過程における結晶粒の凝集が抑制されると考えられた。

Ni-Sn 合金めっき膜のテープテストにより、充放電反応が Ni-Sn 合金めっき膜と集電体の密着性に及ぼす影響を調べた(図 4 (d-l))。NiSn₉ 合金めっき膜では、サイクル数に関わらず、大部分のめっき膜が引き剥がされた(図 4 (d, g, j))。Ni₂Sn₈ 合金めっき膜では、10 サイクル目にめっき膜の一部が引き剥がされた(図 4 (e))。しかし、20 および 30 サイクル目にはめっき膜の外周部を中心に大部分が引き剥がされたため、10-20 サイクルの間で密着性の大幅な低下があったと考えられた(図 4 (h, k))。Ni₃Sn₇ 合金めっき膜では、30 サイクル目にわずかに剥離していたが、めっき膜は密着性を維持していた(図 4 (l))。以上の結果、充電前のめっき膜の密着性が高いことに加え、結晶粒の微細化および Ni 含有率の増加により、β-Sn 相の遊離が発生しない組成、即ち、Ni₃Sn₄ 相が主たる相になれば、めっき膜の体積変化を効果的に緩和でき、充放電を繰り返してもめっき膜の密着性を維持できると考えられた。

4. 結 言

本論文では、パルス電解法で作製した Ni-Sn 合金めっき膜の組成(NiSn₉, Ni₂Sn₈, および Ni₃Sn₇)が表面形態、結晶構造、および充放電特性に及ぼす影響を調べ、以下の知見を得た。

- 1) めっき浴の Ni と Sn の組成とほぼ等しいめっき膜の組成が得られた。
- 2) Ni 含有率の増加に伴い、結晶粒が 1.0 μm 未満まで微細化し、めっき膜は緻密化し、めっき膜の集電体基板に対する密着性は向上した。
- 3) Ni 含有率の増加に伴い、初回充放電特性は低下し、サイクル特性は向上した。特に、Ni₃Sn₇ 合金めっき膜電極の容量保持率が最も高かった。
- 4) 充電後に結晶粒は膨張し、放電後に結晶粒は収縮し、結晶粒間に割れが観察されたが、この現象は Sn めっき膜と同じであった。
- 5) Ni 含有率の増加に伴い、Ni₃Sn₄ 相と Li の可逆的な合金・脱合金化反応が主な充放電反応となり、放電後にβ-Sn 相の遊離が見られなくなった。

以上の結果、Ni₃Sn₄ 相と Li との可逆的な合金・脱合金化と Ni 含有率の増加に伴うめっき膜の密着性増大のため、充放電反応によりめっき膜中の結晶粒間の割れが発生しても、β-Sn 相の遊離の抑制による充放電反応時に発生する結晶粒凝集の抑制とめっき膜応力の緩和により、サイクル特性が改善されると考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、科学技術振興機構復興促進プログラム(A-STEP)探索タイプの支援を受けて実施されたものであり、関係各位に深く感謝します。

(Received April 2, 2013 ; Accepted June 19, 2013)

文 献

- 1) M. Wachtler, J. O. Besenhard, M. Winter ; *J. Power Sources*, **94**, 189 (2001).
- 2) T. Sonoda, H. Kobayashi, K. Komoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **54**, 428 (2003).
- 3) T. Sonoda, T. Sakai ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **54**, 492 (2003).
- 4) O. Crosnier, T. Brousse, X. Devaux, P. Fragnaud, D. M. Schleich ; *J. Power Sources*, **94**, 169 (2001).
- 5) S. D. Beattie, J. R. Dahn ; *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A894 (2003).
- 6) H. Groult, H. E. Ghallali, A. Barhoun, E. Briot, C. M. Julien, F. Lantelme, S. Borensztjan ; *Electrochim. Acta*, **56**, 2656 (2011).
- 7) H. Mukaibo, T. Momma, T. Osaka ; *J. Power Sources*, **146**, 457 (2005).
- 8) J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati ; *J. Power Sources*, **160**, 1336 (2006).
- 9) F. S. Ke, L. Huang, H. H. Jiang, H. B. Wei, F. Z. Yang, S. G. Sun ; *Electrochem. Commun.*, **9**, 228 (2007).
- 10) K. Nishikawa, Y. Fukunaka, T. Sakka, Y. H. Ogata, J. R. Selman ; *Electrochim. Acta*, **53**, 218 (2007).
- 11) N. R. Shin, Y. M. Kang, M. S. Song, D. Y. Kim, H. S. Kwon ; *J. Power Sources*, **186**, 201 (2009).
- 12) H. Mukaibo, T. Sumi, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka ; *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, A218 (2009).
- 13) K. Ui, S. Kikuchi, Y. Jimba, N. Kumagai ; *J. Power Sources*, **196**, 3916 (2011).
- 14) K. Ui, K. Kawai, Y. Sato, S. Kikuchi, N. Kumagai ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 188 (2012).
- 15) K. Ui, S. Kikuchi, Y. Kadoma, N. Kumagai, S. Ito ; *J. Power Sources*, **189**, 224 (2009).
- 16) T. Watanabe, T. Hirose, K. Arai, M. Chikazawa ; *J. Japan Inst. Metals*, **63**, 496 (1999).
- 17) F. Wang, K. Itoh, T. Watanabe ; *J. Japan Inst. Metals*, **64**, 1133 (2000).
- 18) M. Winter, O. Besenhard ; *Electrochim. Acta*, **45**, 31 (1999).
- 19) R. A. Huggins ; *J. Power Sources*, **81-82**, 13 (1999).
- 20) J. Hassoun, G. A. Elia, S. Panero, B. Scrosati ; *J. Power Sources*, **196**, 7767 (2011).
- 21) N. Tamura, M. Fujimoto, M. Kamino, S. Fujitani ; *Electrochim. Acta*, **49**, 1949 (2004).
- 22) N. Tamura, Y. Kato, A. Mikami, M. Kamino, S. Matsuta, S. Fujitani ; *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A2227 (2006).