

# ZnO/SiO コンポジット電極の負極特性評価

源 寄 晃 司\*

## Characteristics of ZnO/SiO Composite Electrode as Anode for Li-ion Batteries

Koji GENZAKI

SiO-based materials have been expected a high capacity as anode for Li-ion batteries. However, the volume change during charge and discharge in the SiO-based anode materials causes poor cycle performance. For getting the better cycle performance, ZnO/SiO composite anode was developed. In this research, it was suggested that ZnO has worked as a buffer material to suppress the volume change of SiO.

Key words: Lithium ion secondary battery, SiO-based anode, ZnO, PI, cycle performance

### 1. 緒言

現在，スマートフォンに代表される通信端末やノートパソコンなどの高機能製品において，高エネルギー密度を特長とするリチウムイオン二次電池（LIB）が採用されている．今後，これらの製品の更なる高機能化に伴って，搭載される二次電池の高性能化・高エネルギー密度化がますます強く求められる．

この要望に応えるために，本研究で着目している負極においては，活物質（リチウムイオンの受け渡しに直接関与する物質）として従来使われていた黒鉛の高充填化や薄膜化など，構造的な部分において改良がなされてきた．しかし，これらの手法による高エネルギー密度化は限界に近づきつつあり，新たな活物質材料の開発を進めていく必要がある<sup>1)</sup>．

一方，高エネルギー密度化を可能にする新たな負極活物質の候補としては，ケイ素（Silicon, Si）やスズ（Tin, Sn）などリチウムを吸蔵できる金属，または金属酸化物が有力である<sup>1,2)</sup>．その中でも，Siは現状の黒鉛負極に比べて7~11倍もの理論容量があり，新規材料の最有力候補である．しかし高容量である反面，充放電によって体積が最大で4倍にも膨張するため，電極材料の崩壊を招き，サイクル特

性が低下するという問題がある<sup>1,2)</sup>．このサイクル特性の低下を防ぐために，高強度な結着剤（バインダ）の開発や種々の活物質を複合化する手法などの研究が盛んに進められている<sup>2)</sup>．

そこで本報では，充放電サイクルによって生じるSi系活物質の体積変化による電極崩壊を抑制するために，安価で安全性が高く，コンバージョン反応を示す酸化亜鉛（ZnO）に着目し，Si系活物質との複合化を行うことで，負極特性に与える効果について評価を行ったので報告する．

### 2. 実験方法

#### 2.1 負極材料の調製

一酸化ケイ素（SiO）と酸化亜鉛（ZnO）を目的組成で秤量し，エタノールを分散剤として遊星ボールミルで湿式粉碎混合（150 rpm，5 時間）を行った．次に，混合した活物質に導電助剤としてアセチレンブラック（AB）を8:1の重量比になるように添加し，遊星ボールミルで湿式粉碎混合（100 rpm，5 時間）を行い，負極材料とした<sup>3)</sup>．

#### 2.2 負極の作製

負極材料，バインダ（ポリイミド，PI）をそれぞれ95:5の重量比で秤量し，分散剤（Nメチル-2-ピロリドン，NMP）を加えた後，脱泡機能付き混合機

\* プロジェクト研究課

を用いて混合し、電極スラリーを作製した<sup>3)</sup>。次に、作製したスラリーを銅箔(50 μm厚, 14 mm)に塗布し、120 °Cで分散剤を十分乾燥させた後、240 °Cで一晩乾燥させることで負極を作製した。

### 2.3 試作電池の作製

2032 型のコインセルを用いてリチウムイオン二次電池を試作した。作製した負極を作用極とし、対極は金属リチウム(14 mm)を用いて、間にセパレータを挟み電解液を注入した後、コインセルカシメ機を用いてこれらを封入した。電解液には 1 mol/L の  $\text{LiPF}_6$  (溶媒は EC:DEC = 1:1 vol%)、セパレータにはポリプロピレン (PP) 多孔質フィルムを採用した。

### 2.4 評価

試作したコインセルは定電流充放電試験 (CC 充放電) とサイクリックボルタンメトリー (CV) を行うことで評価した。試験条件は以下のとおりとした。

定電流充放電試験 (CC 充放電)

- ・ 上限電圧 1.5 V
- ・ 下限電圧 0.03 V
- ・ 充放電速度 (レート) 0.05 C

サイクリックボルタンメトリー (CV)

- ・ 電圧 0.03 V – 3 V
- ・ 掃引速度 0.5 mV/s

## 3. 結果と考察

### 3.1 充放電試験

図 1 に SiO<sub>2</sub> のみを活物質として用いた場合の充放電試験結果を示す。初期容量は 2000 mAh/g 以上と黒鉛負極の理論容量 (372 mAh/g) の 6 倍程度と非常に高い容量を示した。しかし、2 サイクル目で急激な容量低下があり、これは初回充放電時に起こる不可逆反応によるものであると考えられる。また、充放電曲線に黒鉛系負極で見られる電位平坦部 (プラトー) がなく、SiO<sub>2</sub> 負極は黒鉛の充放電反応とは異なる反応機構を持つことが示唆される<sup>1)</sup>。

図 2 に ZnO のみを活物質として用いた場合の充放電試験結果を示す。初期容量は 1000 mAh/g 程度を示し、放電曲線の 0.5 V 付近にプラトーが見られた。しかし、2 サイクル目以降ではこのプラトーが無くなっていることから 1 サイクル目において特異な不可逆反応が生じていることが考えられる。

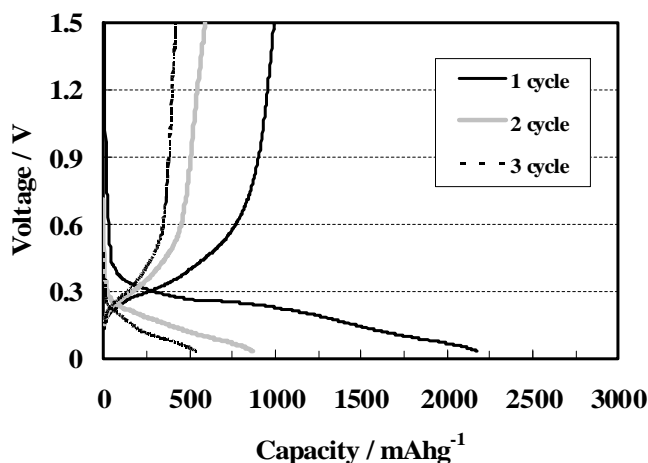


図 1 充放電試験結果 (SiO<sub>2</sub>)

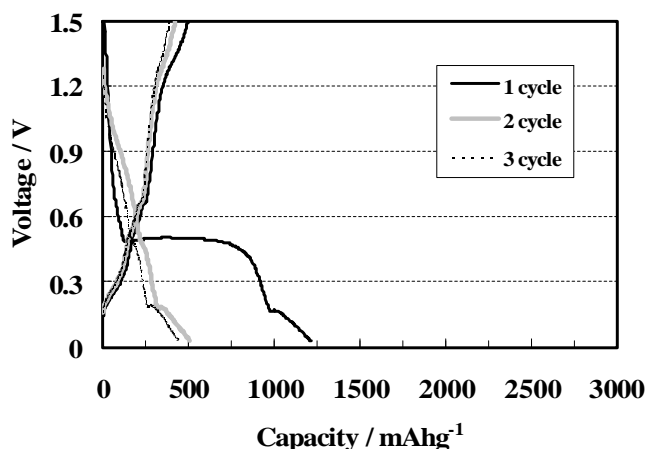


図 2 充放電試験結果 (ZnO)

そこで、この特異な不可逆反応を解析するために CV 試験を行った。その結果を図 3 に示す。SiO<sub>2</sub> では特異なピークが見られないが、ZnO では 1 サイクル目の 0.15 V 付近に大きなピークが観察され、2 サイクル目ではそのピークが小さくなり、新たなピークが 0.7 V 付近に観察された。0.15 V 付近のピークは  $\text{ZnO} + 2\text{Li} \rightarrow \text{Zn} + \text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{Li} + \text{Zn} \rightarrow \text{LiZn}$ 、2 サイクル目の 0.7 V 付近のピークは Li と Zn の合金反応に帰属される<sup>4,5)</sup>。また、1.5 V 付近におけるピークは  $\text{Zn} + \text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{Li}$  に帰属される<sup>4,5)</sup>。これらの結果より、 $\text{ZnO} + 2\text{Li} \rightarrow \text{Zn} + \text{Li}_2\text{O}$  の反応が ZnO 負極の初期容量低下に影響を与えていることが考えられる<sup>4,5)</sup>。

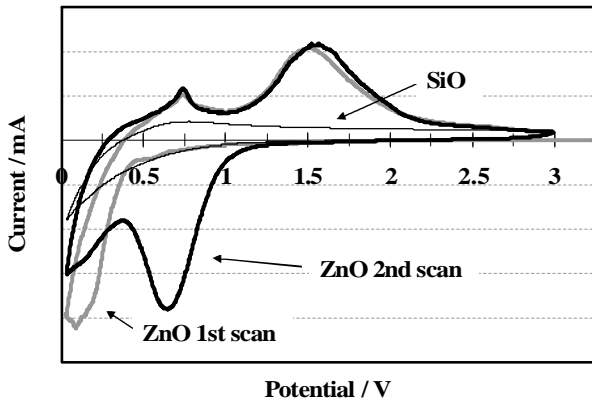


図3 CV試験結果

### 3.2 電極表面の観察

SiO と ZnO を複合化した電極の SEM 画像を図 4 に示す。これより、SiO と ZnO が密に接していることが確認できる。今回使用した SiO の粒径は約 1 μm、ZnO の粒系は約 0.3 μm であり、この SiO と ZnO の粒径の違いが高充填化に効果的に働いたことが示唆された。

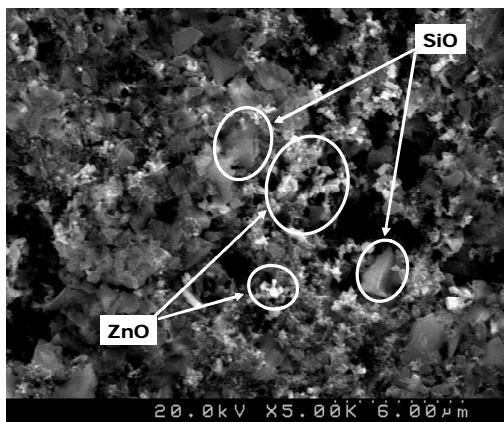


図4 ZnO/SiO コンポジット電極の SEM 画像 (SiO:ZnO = 50:50)

### 3.3 充放電試験

SiO と ZnO のコンポジット電極の充放電試験結果を図 5 に示す。本試験における理論容量は 10.8 mAh であることから、充分高い初期容量が得られていることがわかる。また、0.5 V 付近に見られるプラトーは ZnO 由来であるが、その後の放電曲線が緩やかであることから、放電容量の多くは SiO 活物質に由来するものであることが示唆される。

2 サイクル目以降は初期の不可逆反応によって、放電容量は低下するものの、SiO や ZnO を単独で活物質とした場合に比べて、容量低下を抑制できていることがわかった。これは、SiO と ZnO の粒系の違

いなどから、ZnO が SiO の隙間に入り込み、SiO の体積変化を抑制する緩衝材の役割を担うことで電極の崩壊を防いでいるものと考えられる。

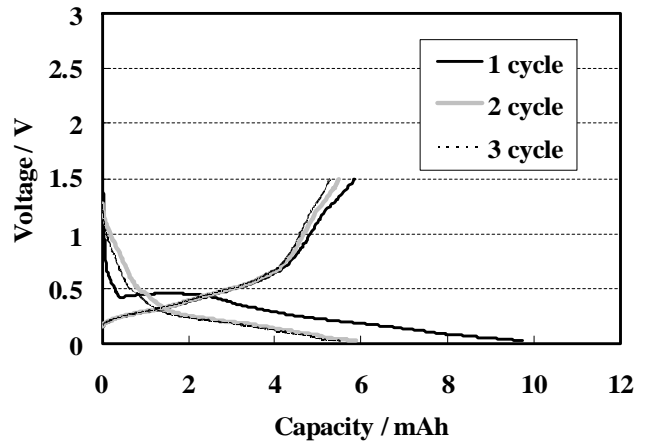


図5 充放電試験結果 (SiO:ZnO = 50:50)

次に、SiO と ZnO の割合を変化させたときの、サイクル特性を図 6 に示す。SiO や ZnO 単独に比べて、複合化した場合は概ねサイクル特性が改善された。また、SiO と ZnO が重量比で 50:50 のときに、もっともサイクル特性が改善されており、粒径や混合方法によって各々最適な比率が存在することが示唆される。

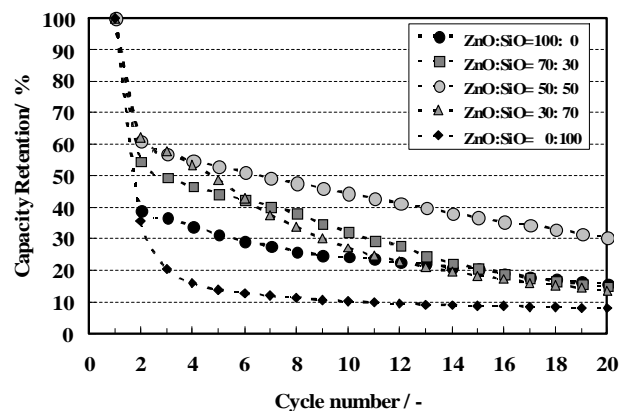


図6 サイクル特性 (ZnO:SiO = x:100-x)

### 3.4 ZnO 粒径の影響

図 7 に ZnO の粒系の違いによるサイクル特性の変化を示す。8 サイクル程度までは大きな違いは見られなかったが、サイクルを続けていくと、大粒径 ZnO (約 1 μm) を用いたものは容量が徐々に低下した。この結果より、ZnO と SiO の粒系の違いは重要な要素の一つであり、今回のように SiO と ZnO が同程度の大きさの場合、緩衝材として機能しにくいことが示唆された。

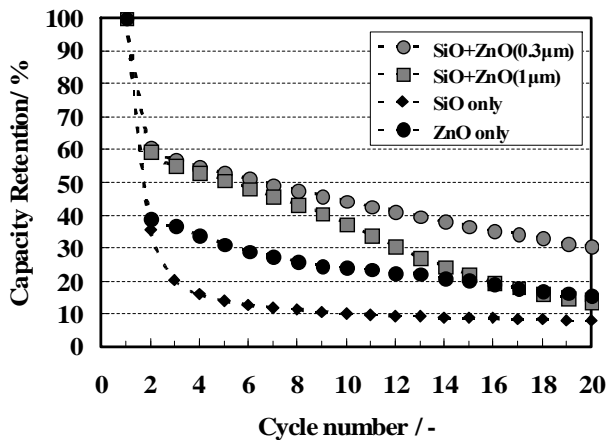


図7 サイクル特性 (SiO:ZnO = 50:50)

#### 4. 結論

リチウムイオン二次電池の高容量負極として期待されているSi系活物質は,不可逆反応が生じやすいことや充放電時の体積変化が大きいことによる電極の崩壊が問題となっている.そこで本研究では, Si系活物質にZnOを複合化し,緩衝材としての機能を持たせることで,充放電時に起こる電極崩壊の抑制を試みた.その結果,ZnO/SiOコンポジット電極にすることで,SiOやZnO単独の電極に比べてサイク

ル特性を改善することに成功した.また,SiOに混合するZnOの粒径や割合などが重要な要素であることを明らかにした.

#### 参考文献

- 1) 長井龍ほか：“高容量・信頼性を追及したモバイル用電池開発と中小型産業用電池への展開”. 日立評論, 92 (12), p38-41 (2010)
- 2) 西村健ほか：“シリサイド・ナノ・ハイブリッド (SNH) 負極材料の開発”. 第52回電池討論会講演要旨集, p23 (2011)
- 3) 荻原航ほか：“シリコン系負極と固溶体正極を用いたリチウムイオン電池のサイクル特性評価”. 第52回電池討論会講演要旨集, p22 (2011)
- 4) X. H. Huang et al.：“Porous ZnO nanosheets grown on copper substrates as anodes for lithium ion batteries”. *Electrochimica Acta*, 56, p4960-4965 (2011)
- 5) Hongbo Wang et al.：“Evaluation of ZnO nanorod arrays with dandelion-like morphology as negative electrodes for lithium-ion batteries”. *Electrochimica Acta*, 54, p2851-2855 (2009)