法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-07-02

リチウム2次電池正極材料Li8SiN4の結晶作成 と物性評価

YAMASHITA, Taiki / 山下, 大輝

(出版者 / Publisher)
法政大学大学院理工学・工学研究科
(雑誌名 / Journal or Publication Title)
法政大学大学院紀要.理工学・工学研究科編
(巻 / Volume)
56
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
6
(発行年 / Year)
2015-03-24
(URL)
https://doi.org/10.15002/00011165

リチウム二次電池正極材料 Li₈SiN₄の 結晶作成と物性評価

SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF $\rm LI_8SIN_4$ AS A CATHODE MATERIAL OF LITHIUM SECONDARY BATTERIES

山下大輝 Taiki YAMASHITA 指導教員 栗山一男

法政大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻修士課程

Li₈SiN₄ (tetragonal structure) is expected as a cathode material of Li secondary batteries because it includes eight Li atoms in its 1/8-sublattice. Li₈SiN₄ is synthesized by the direct reaction between Li₃N and Si with the molar ratio of 2.5:1 at 1073 K for 30 minutes under a nitrogen atmosphere of about 700 Torr. As grown crystals, which are light orange color, are confirmed to be single phase of Li₈SiN₄ with a = 10.14₈ Å and c = 9.56₇ Å by the X-ray diffraction method. A broad Raman peak observed at 586 cm⁻¹ suggests the disordered structure between Li and Si. The band gap of Li₈SiN₄ evaluated using optical absorption and photoacoustic spectroscopy is about 2.4 eV. Li₈SiN₄ is a direct transition, which is slightly larger than the d-d electron transitions in the typical cathode materials LiMn₂O₄ and LiCoO₂. For a 5 × 5 mm² sized lithium secondary battery with the Li₈SiN₄ + Acetylene Black cathode / Propylene Carbonate + LiClO₄ electrolyte / Li anode structure, the capacity for the discharge current of 10 µA is between 2.44 µAh/cm² and 3.56 µAh/cm² for a potential range between 2.8 V and 3.8 V. *Key Words* : Li₈SiN₄, *electro properties*, *lithium secondary battery*

1. 序論

近年、携帯電話、ノートパソコン、小型パーソナル機 器の急激な出現により、これらの電源の需要が増加して いる。また、省エネルギー・省資源に関する意識の高ま りから電気自動車やハイブリッド車の普及が進んでいる。 これらの電源への要求に対応して、高出力、高エネルギ ー密度のリチウム二次電池が開発された。現在、リチウ ム二次電池は、安全性を確保しつつさらなる高性能化、 低コスト化が求められている。コスト低減には、安価な 電池構成部材への代替が必要であり、中でもリチウムイ オン供給源の役割を担う正極材料は、構成部材の中で最 も高価なものの一つであり、しかも電池容量や作動電圧 を決定づける重要な構成部材である。従って、安価で高 性能な正極材料の開発が強く望まれている。一般的にリ チウム二次電池正極材料として使用される LiMn₂0, と LiCoO₂[1-4]は"オンチップ"バッテリーとして電気回路 に電力を供給するための材料として有望である。著者の 研究室では以前 LiMn₂O₄ と LiCoO₂は d-d 遷移エネルギー がそれぞれ 1.63 ~ 2.10 eV[5, 6]の正極材料であるとい うこと明らかにした。したがって、2 eV 付近のバンドギ ャップを有するリチウム三元化合物が正極材料に適して

いると推測した。また、現在、リチウム二次電池の正極 活物質として LiCoO₂ が最も用いられている。これは、 LiCoO₂ は合成が比較的容易で、作動電圧が高く、優れた サイクル特性を示しているためである。しかし、同材料 は資源的制約が大きく高価な上に毒性も高いコバルトを 含み、発火の危険性があり安全面での懸念もされている。 そこで本研究では、Coより安価で毒性のない Siを含む リチウム化合物である Li₈SiN₄に注目し、基礎物性の測定 とともに、Li₈SiN₄を正極材料として用いた電池動作につ いての研究を行う。

2. Li₈SiN₄結晶作成および物性評価

(1) 結晶作成

出発材料としてLi₃N(powder、純度 99.9%)、Si(powder、 純度 99.999%)を分子量比 2.5:1で計量し、混合した ものを Ta 製るつぼに封入後、Ta 製るつぼをステンレス 製真空チャンバー内の縦型抵抗電気炉内に設置し 10^{-2} Torr になるまで真空排気し、チャンバー内に N₂ ガスを 700 Torr まで導入した。温度プログラムは室温から 40 °C /min で 800 °Cまで昇温し、30 分間保持した後、室温ま で自然降温により作成した。

(2) 粉末 X 線回折評価

作成した Li_sSiN_4 結晶を X 線回折 (X-ray Diffraction : XRD) 法により評価した。図1に Li_sSiN_4 の X 線回折パター ンを示す。図1の X 線回折パターンと JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) カード[7] を比較した結果、作成した Li_sSiN_4 結晶は格子定数 a = 10.148Å、 c = 9.567Åの単一相であると同定した。この 値は報告されている Li_sSiN_4 の格子定数 (a = 10.217Å、 c = 9.536Å[8])と比較的近い値を示した。



図1 Li_sSiN₄の粉末X線回折パターン

(3) レーザラマン分光法による結晶構造の考察

作成したLi₈SiN₄は、4本のラマンスペクトルが216 cm⁻¹、 431 cm⁻¹、596 cm⁻¹、766 cm⁻¹に観測された。図2にLi₈SiN₄ のラマンスペクトルを示す。Li 原子と Mg 原子の不規則 構造を有している LiMgN (Space Group : Fm3m)のラマン スペクトル[9]との比較より、596 cm⁻¹付近のラマンスペ クトルは半値幅 150 cm⁻¹ を有しており、LiMgN と同様に Li 原子と Ge 原子の不規則構造に起因していると考えら れる。



(4-a) 光吸収法によるバンドギャップの評価

Li₈SiN₄の光吸収測定から得られた光吸収スペクト ルを図3に示す。図3に示したLi₈SiN₄の光吸収スペクト ルより、吸光度は600 nm 付近から徐々に増加し始め、527 nm (2.35 eV)で飽和している。光吸収法によるバンドギ ャップは飽和し始めた波長にあたるエネルギー値であり、 Li₈SiN₄のバンドギャップは2.35 eV と算出された。 標準サンプルとして GaP の粉末を用いて光吸収測定を行 った。GaP の光吸収スペクトルより、吸光度は570 nm 付 近から急激に増加し始め、521 nm (2.38 eV)で飽和して いる。GaP の吸光度が急激に上昇しているのに対し、 Li₈SiN₄ の吸光度が徐々に増加している原因としては、 Li₈SiN₄ 結晶中の不純物または欠陥が影響していると考 えられる。



図3 Li₈SiN₄の光吸収スペクトル(GaP比較)

(4-b) 透過率測定および遷移型の判別

Li_sSiN₄の光学遷移の型を明らかにするため光吸収法 を用いて評価した。図4にLi_sSiN₄の透過率スペクトルを 示す。



なお、吸収係数は以下の(1)式[10, 11]により示される。

 $\alpha = 1 / (t_1 - t_2) \cdot \ln T_2 / T_1$ (1) 試料の厚さを t_1, t_2 と変えたときの透過率をそれぞれ T_1, T_2 として吸収係数 α を算出する式である図 4 より、試料 厚さが 210 μ m (実線) および 189 μ m (破線) のときの吸 収係数 α を算出したところ、 α は最大で 300 cm⁻¹程度で あった。

バンドギャップの値および光学遷移の型を調査するために以下に述べる2通りの場合を考察した。運動量空間で許容された直接遷移型のバンド構造の場合、吸収係数は光子エネルギーhv に対して以下の式を満足する[10]。

 $\alpha h \nu = A (h \nu - Eg)^{1/2}$

ここで、A は係数[cm⁻¹eV^{1/2}]、Eg はバンドギャップ[eV] である。また、間接遷移型のバンド構造の場合は以下の 式を満足する[10]。

(2)

 $\alpha h \nu = B(h \nu - Eg)^{1/2}$ (3)

ここで、B は係数[cm⁻¹eV^{1/2}]、Eg はバンドギャップ[eV] である。Li_sSiN₄の吸収係数に対して、上記2種類のプロ ットを行ったところ両プロットとも線形性を示している が、図5に示す直接遷移型プロットの方が間接遷移型プ ロットに比べ広い線形性を示している。したがって Li_sSiN₄は直接遷移型の半導体である。また、この直線領 域を外挿することによりバンドギャップ値が得られ、 Li_sSiN₄のバンドギャップは2.44 eV であった。この値は 図3の光吸収スペクトルと近い値を示した。



図5 $\alpha h \nu$ vs. $h \nu$ (直接遷移型モデルプロット)

(5) 光音響分光法によるバンドギャップの評価

光音響分光法 (Photoacoustic Spectroscopy : PAS) に よりバンドギャップの評価を行った。図 6 に GaP と Li₈SiN₄の PAS スペクトルを示す。GaP の PA シグナルは GaP のバンドギャップ (Eg = 2.27 eV) に相当する 534 nm (2.32 eV)から急激に増加している。Li₈SiN₄の PA シグナ ルは 524 nm (2.37 eV)付近から急激に増加している。GaP の PAS 測定結果より、Li₈SiN₄のバンドギャップは 2.37 eV 付近であると考えられる。



図 6 Li₈SiN₄の PAS スペクトル (GaP 比較)

3. ラザフォード後方散乱 (RBS) 法による 組成比決定

Li_sSiN₄の組成比の決定を行うため RBS 測定を行った。 作成した Li_sSiN₄ 粉末をプレス機を用いてペレット状に したもの測定に使用した。測定条件は室温にて、イオン 種は¹H⁺、加速電圧は 1.5 MeV、散乱イオン検出角は 150° にて行った。図 7 に Li_sSiN₄ の RBS 測定結果 (ランダムス ペクトル)を示す。



図7 Li_sSiN₄(powder)のランダムスペクトル

組成比の算出に必要な $Li_{s}SiN_{4}$ 中の Li, Si, N それぞれの 微分散乱断面積と阻止断面積の値は文 献" Backscattering Spectrometry" [12] と SRIM シミュ レーションソフトを用いて導出した。それぞれの値を表 1 に示す。

表1 Li₈SiN₄の微分散乱断面積と阻止断面積

	Li	Si	N
σ 微分散乱断面積 [eV cm ²]	0.057×10^{-25}	1.29 × 10 ⁻²⁵	1.29 × 10 ⁻²⁵
ε 阻止断面積 [atom / (10 ⁻¹⁵ atoms / cm ²)]	1.99	6.35	3.93

表1に示した各値を用い、図7に示した各散乱強度の値 用いて組成比計算を行った結果、Li₈SiN₄の RBS 測定によ って得られた組成比はSiを1とした場合、Li_{9.48}SiN_{3.91} であった。

続いて、参照試料の窒化物として GaN(powder、純度 99.99 %、(㈱高純度化学研究所製)の RBS 測定を行った。



図8 GaN(powder)のランダムスペクトル

購入した GaN 粉末をプレス機を用いてペレット状にした もの測定に使用した。測定条件は室温にて、イオン種は ¹H⁺、加速電圧は 1.5 MeV、散乱イオン検出角は 150° に て行った。図8に GaNの RBS 測定結果(ランダムスペク トル)を示す。組成比の算出に必要な GaN 中の Ga、N そ れぞれの微分散乱断面積と阻止断面積の値は文 献"Backscattering Spectrometry"[14]と SRIM シミュ レーションソフトを用いて導出した。それぞれの値を表 1 に示す。

表2 GaNの微分散乱断面積と阻止断面積

	Ga	N
σ 微分散乱断面積 [eV cm ²]	6.36×10^{-25}	0.32×10^{-25}
ε 阻止断面積 [atom / (10 ⁻¹⁵ atoms / cm ²)]	10.59	3.93

表2に示した各値を用い、図8に示した各散乱強度の値 用いて組成比計算を行った結果、GaNのRBS測定によっ て得られた組成比はNを1とした場合、Ga0.97Nであった。

4. Li₈SiN₄を用いたリチウム二次電池の作成

 (1) Li / PC+LiCl0₄ / Li_sSiN₄ / Au 構造電池の作成 Li_sSiN₄は乳鉢を用いて粉末状にし、プレス機を用いて 固め、ペレット状にし、5 × 5 mm²に成形したものを正 極活物質として使用した。電解質は PC (炭酸プロピレン、 関東化学製)に 0.1 mol/L の割合で LiClO₄ (過塩素酸リ チウム、関東化学製)を混合し、グラスウールに染み込 ませたものを使用した。グラスウールは液体電解質を含 ませる役割と、正極と負極の接触を防ぐためのセパレー タの役割をしている。負極リチウムは、あらかじめ 5 × 5 mm²の大きさにカットしておいたものを、Ar 雰囲気中 においてメタノールでエッチングして使用した。負極リ チウムの酸化を防ぐために Ar 雰囲気で満たしたグロー ブバッグ中で自作した測定用ホルダー用いて電池測定を 行った。Li / PC+LiClO₄ / Li₈SiN₄ / Au 構造 電池の充放電特性を図 10 に示す。また充放電測定条件を 表 3 に示す。



図 9 Li / PC+LiClO₄ / Li₈SiN₄ / Au 構造



図 10 Li / PC+LiClO₄ / Li₈SiN₄ / Au 構造の充放電特 性

表 3	Li /	PC+LiClO ₄	/ Li _s SiN ₄ /	Au 構造の測定条件
		4	0 4 1	

	1サイクル	2サイクル	3サイクル	4サイクル	5サイクル
充電電流 [µA]	10	10	10	10	10
放電電流 [μA]	1	1	1	1	1
充電時間 [min]	30	30	30	30	30
放電時間 [min]	7.5	7.8	8.3	8.5	8.8



図 11 Li / PC+LiClO₄ / Li₈SiN₄ / Au 構造の放電特性

充放電測定は、初期電圧が 3.0 V であったため、放電 電圧が 3.0 V になるまで測定した。5 サイクル全てにお いて、充電は緩やかに上昇し 4.2~4.3 V の充電電圧を示 した。放電に切り替えると約 3.5 V 付近で低電圧の放電 を示し、その後急激に電圧降下が生じた。その際の放電 容量は 0.59~0.50 μAh/cm²であった。

(2) Li / PC+LiC10₄ / Li₈SiN₄+AB / Au 構造電池の作成 Li₈SiN₄は乳鉢を用いて粉末状にし、Acetylene Black(AB)を混合することで導電剤としての役割を果た し、放電容量の増加を目指した。Li8SiN4 と AB の粉末を それぞれ 99.5:0.5 (wt.%)の割合で混合し、プレス機 を用いて固め、ペレット状にし、5 × 5 mm²に成形した ものを正極活物質として使用した。電解質は PC (炭酸プ ロピレン、関東化学製)に 0.1 mol/L の割合で LiClO₄(過 塩素酸リチウム、関東化学製)を混合し、グラスウール に染み込ませたものを使用した。グラスウールは液体電 解質を含ませる役割と、正極と負極の接触を防ぐための セパレータの役割をしている。負極リチウムは、あらか じめ5×5mm²の大きさにカットしておいたものを、Ar 雰囲気中においてメタノールでエッチングして使用した。 負極リチウムの酸化を防ぐために Ar 雰囲気で満たした グローブバッグ中で自作した測定用ホルダー用いて電池 測定を行った。Li / PC+LiClO₄ / Li₈SiN₄+AB/ Au 構造の 模式図を図 12 に示す。また、Li / PC+LiClO₄ / Li_sSiN₄+AB / Au 構造電池の充放電特性を図 13 に示す。また充放電 測定条件を表4に示す。



図 12 Li / PC+LiC104 / LisSiN4+AB / Au 構造



図13 Li / PC+LiClO₄ / Li₈SiN₄+AB / Au 構造の 充放電特性

表 4 Li / PC+LiClO₄ / Li_sSiN₄+AB / Au 構造の 測定条件

	1サイクル	2サイクル	3サイクル	4サイクル	5サイクル
充電電流 [µA]	10	10	10	10	10
放電電流 [μA]	10	10	10	10	10
充電時間 [min]	60	60	60	60	60
放電時間 [min]	5.3	4.7	4.3	4.0	3.7

また表4より、放電容量と電圧の関係を図14に示す。



図14 Li / PC+LiClO₄ / Li₈SiN₄+AB / Au 構造の 放電特性

充放電測定は、初期電圧が 2.8 V であったため、放電 電圧が 2.8 V になるまで測定した。5 サイクル全てにお いて、充電は緩やかに上昇し 3.6~3.8 V の充電電圧を示 した。放電に切り替えると約 3.5 V 付近で低電圧の放電 を示し、その後急激に電圧降下が生じた。その際の放電 容量は 3.55~2.44 μAh/cm²であった。

したがって AB を混合した結果、放電容量が約7倍増加 した。これは AB が導電剤として働き、正極活物質の内部 抵抗を下げたためであると考えられる。

(3) Li₈SiN₄+AB の比抵抗測定

作成した 5 mm² の Li₈SiN₄ +AB 試料の比抵抗測定を行った。測定は Van der Pauw 法を用いて行った。測定の結果、Li₈SiN₄ + AB の比抵抗は 2.02×10² Ω cm であった。現 在最も多くリチウム二次電池正極材料として利用されて いる LiCoO₂ の比抵抗は 10² Ω cm である。また正極材料 として検討されている Li Mn_2O_4 の比抵抗は $10^6 \Omega$ cm、 Li $FePO_4$ の比抵抗は $10^8 \sim 10^9 \Omega$ cm と非常に高い抵抗値 示している。そのため本研究で用いている Li₈SiN₄ + AB の比抵抗は 2.02×10² Ω cm であることから、Li CoO_2 と ほぼ等しい値を示しているため抵抗値の観点からもリチ ウム二次電池正極材料として利用できる可能性を示唆す る結果となった。

5. 結論

Li₃N(powder、純度 99.9 %)と Si(powder、純度 99.999 %)を2.5:1の分子量比で計量し、真空排気後に ステンレスチャンバー内で N₂雰囲気中、800℃、30 分の 熱処理を行うことで結晶性の良い Li_sSiN₄を作成できた。 作成したLi_sSiN₄結晶は単一相であると同定した。Li_sSiN₄ の格子定数は a = 10.148 Å、c = 9.567 Åであり、JCPDS No. 40-1449[2]に記載されている格子定数(a=10.217 Å、 c = 9.536 Å)と近い値を示した。Li_sSiN₄のラマンスペ クトルにおいて、596 cm⁻¹付近の非常にブロードなピー クは半値幅 150cm⁻¹ を有しており、これは Li と Si によ る不規則構造に起因していると考えられる。光吸収法に より、Li_sSiN₄のバンドギャップは 2.35 eV 付近であり、 光音響分光法により求めたバンドギャップ 2.37 eV とほ ぼ等しい値になった。これらの結果から、Li_sSiN₄のバン ドギャップは約2.3~2.4 eV であった。また、透過率測 定より算出した吸収係数を用い直接遷移型モデルプロッ トを行ったところ、広い線形性を示し、直接遷移型半導 体であると同定した。

Li_sSiN₄ 粉末をペレット状にしたものを分析ビームと して加速エネルギー1.5 MeV の水素イオンを用い、散乱 角 150°でランダムスペクトルの RBS 測定を行った。測 定結果より各元素の散乱強度を用いて組成計算を行った 結果、Li_{9.48}SiN_{3.91}であった。同様に GaN 粉末ペレット状 にしたものを測定し組成計算を行った結果 Ga_{0.97}Nであっ た。これらの結果より Li₈SiN₄の Li の組成比に若干のズ レが生じた。これに対し、Li₈SiN₄の N、GaN の Ga はほと んど組成比のズレが観測されなかった。この原因として 考えられることは、図 15 より測定した Li₈SiN₄には 0 の ピークが観測され、酸化していることがわかる。Li 原子 は非常に酸化しやすい性質を持っているため、試料自体 が酸化してしまっていることが測定スペクトルに影響を 及ぼし、組成比のズレを生じさせたと考えられる。

作成した Li_sSiN_4 を正極材料として用いた 5 × 5 mm² サイズの電池を作成し、充放電測定を行い、正極材料に 導電剤の有無により放電容量の変化についても調査を行 った。正極活物質に Li_sSiN_4 を用いた際には 5 サイクルを 通じて放電容量が 0.50~0.59 μ Ah/cm² であった。また 導電剤として Li_sSiN_4 にアセチレンブラック (AB)を混合 した場合では、放電容量が 2.44~3.55 μ Ah/cm²と約7倍 に増加した。これらの結果から Li_sSiN_4 は正極活物質とし てサイクル性を見出し、また、比抵抗測定により Li_sSiN_4 + AB の比抵抗は 2.02×10² Ω cm であり、現在正極材料 として利用されている LiCoO₂の比抵抗 10² Ω cm とほぼ 等しい値になったため、これらの結果からもリチウム二 次電池材料としての可能性を示唆するものとなった。

謝辞:本研究を進めるにあたり、ご指導を頂いた指導 教授の栗山一男教授に深く感謝いたします。また、本研 究の実験および解析に関し多大なご助言を頂きました大 阪教育大学 串田一雅准教授に感謝致します。更に、学 部生の頃に本研究の基礎や実験手法に関して多くを指導 して頂きました桑野慎一氏(現株式会社日立パワーソリ ューションズ)、大学院修士1年の頃に実験および解析 に関し多大なご助言を頂きました上岡一馬氏(現スタン レー電気株式会社)に感謝致します。

最後に、多くのご助言、ご協力を頂いた本大学院理工 学研究科 電気電子工学専攻 栗山研究室の諸氏に感謝 致します。

参考文献

- F. K. Shokoohi, J. M. Tarascon, and B. J. Wilkens, Appl. Phys. Lett. 59, 1260 (1991).
- B. Wang, J. B. Bate, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr, and J. d. Robertson, J. Electrochem. Soc. 143, 3203 (1996).
- K. Kushida, K. Kuriyama, and T. Nozaki, Appl. Phys. Lett. 81, 5066 (2002).
- 4) Y. Yamada, T. Nozaki, K. Kuriyama, and K. Kushida, J. Alloys and Compounds **551**, 44 (2013).
- 5) K. Kushida and K. Kuriyama, Appl. Phys. Lett. **77**, 4154 (2000).
- K. Kushida and K. Kuriyama, Solid State Communications 118, 615 (2001).
- 7) JCPDS (No.40-1449).
- 8) H. Yamane, S. Kikkawa, and M.Koizummi, Solid State Ionics 25, 183 (1987).
- H. Aoyama, S. Kuwano, K. Kuriyama, K. Kushida, J. Alloys and Compounds 577, 11 (2013).
- 10) K. Kuriyama, T. Katoh, and T. Tanaka, Phys. Rev. B **49**, 4511 (1994).
- 11) K. Kushida, Y. Kaneko, and K. Kuriyama, Phys. Rev. B 70, 233303 (2004).
- 12) W.-Kan Chu, J. W. Mayer, and M.-A. Nicolet, Backscattering Spectrometry (Academic, New York, 1978), Chap.5.