

リチウム二次電池正極材料 Li_5SiN_3 の結晶作成と物性評価

TAKEUCHI, Yusaku / 竹内, 優作

(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 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

57

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

4

(発行年 / Year)

2016-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00013043>

リチウム二次電池正極材料 Li_5SiN_3 の 結晶作成と物性評価

SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF Li_5SiN_3
AS A CATHODE MATERIAL OF LITHIUM SECONDARY BATTERIES

竹内優作

Yusaku TAKEUCHI

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

The structure of Li_5SiN_3 is closely related to the antifluorite type Li_3AlN_2 . The structure of Li_3AlN_2 is essentially attributed to the six ionic Li-N bonds in the sublattice. In Li_3AlN_2 , Li and Al cations occupy 3/4 and 1/4 of tetrahedral holes of the N sublattice. In Li_5SiN_3 , 1/3 of the equivalent tetrahedral Al positions (16c) in Li_3AlN_2 are substituted by Li and Si atoms, therefore occupy the remaining 2/3 of these positions. Li_5SiN_3 crystals are synthesized by direct reaction between Li_3N and Si_3N_4 with the molar ratio $\text{Li}_3\text{N} : \text{Si}_3\text{N}_4$ of 10 : 1. Reaction is performed at 1073 K for 1h under a nitrogen atmosphere of 700 Torr. The lattice constant is 4.718 Å determined by the X-ray powder diffraction method. The band gap of Li_5SiN_3 was found to be direct gap of about 2.5 eV by optical absorption and photoacoustic spectroscopy methods. The $5 \times 5 \text{ mm}^2$ sized lithium secondary battery of Li_5SiN_3 cathode / propylene carbonate + LiClO_4 electrolyte / Li anode structure shows a discharge capacity of 2.4 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ for a discharge current of 1.0 μA .

Key Words : Li_5SiN_3 , electro properties, lithium secondary battery

1. 序論

充電可能なリチウムイオン電池は、高出力、高いエネルギー密度を有しているため、携帯用電気機器、電気自動車やハイブリッド自動車用のエネルギー貯蔵技術として最も有望であると言われている。近年、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。コストの削減には電池を構成する材料のなかで、リチウムイオン供給源の役割を担う正極材料が最も高価なものの一つであるため、より安価な材料の開発が求められる。それと同時に電池の容量や作動電圧を決める重要な役割も担っているため、電池の高性能化、低コスト化には正極材料のさらなる研究が必要不可欠である。オンチップバッテリーとして回路に電力を供給する電池の正極材料として、 LiMn_2O_4 や LiCoO_2 [1-4] などが有望視されており、著者の研究室でも以前にこれらの材料の d-d 遷移エネルギーがそれぞれ 1.63~2.10 eV [5, 6] であると明らかにした。それらを基に、2.0 eV 付近のバンドギャップを有するリチウム三元化合物は正極材料に適しているのではないかと推測した。現在リチウム二次電池の正極材料として多く用いられている LiCoO_2 は合成が比較的容易であり、

なおかつ高い作動電圧と優れたサイクル特性を有する一方で、Co に対してコスト面と安全面での懸念がもたれている。

本研究では、Co より安価で安全性の高い Si を含むリチウム三元化合物である Li_5SiN_3 に注目し、 Li_5SiN_3 の結晶作製を行い、粉末 X 線回折法、光吸収法、光音響分光法、ラマン分光法により基礎物性を評価し、ラザフォード後方散乱測定 (RBS) により組成比を決定した。また、 Li_5SiN_3 を正極材料として用いたリチウム二次電池を作製し、その可能性を追求した。

2. Li_5SiN_3 結晶作成および物性評価

(1) 結晶作成

Li_5SiN_3 は Li_3N 粉末 (純度 99.5 %) と Si_3N_4 粉末 (純度 99.99 %) を分子量比 10 : 1 に計量し、粉末状態で混合したものを Ta 製のるぼに挿入後、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を行った。その後、700 Torr の N_2 雰囲気中で 1073 K、1 時間の熱処理により作製した。Ta 製のるつぼは予めアセトンで 5 分、メタノールで 5 分の有機洗浄

を行った。

(2) 粉末 X 線回折評価

作成した Li_5SiN_3 結晶を X 線回折 (X-ray Diffraction : XRD) 法により評価した。図 1 に Li_5SiN_3 の X 線回折パターンを示した。図 1 の X 線回折パターンと JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) カード [5] を比較した結果、作成した Li_5SiN_3 結晶は格子定数 $a = 4.718 \text{ \AA}$ の単一相であると同定した。この値は報告されている Li_8SiN_4 の格子定数 ($a = 4.724 \text{ \AA}$ [6]) と近い値を示した。

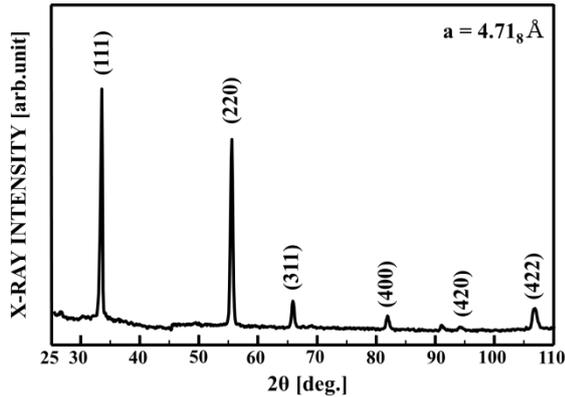


図 1 Li_5SiN_3 の粉末 X 線回折パターン

(3) レーザラマン分光法による結晶構造の評価

作製した Li_5SiN_3 は、4 本のラマンスペクトルが 196 cm^{-1} 、 286 cm^{-1} 、 580 cm^{-1} 、 750 cm^{-1} に観測された。図 2 に Li_5SiN_3 のラマンスペクトルを示した。 Li 原子と Mg 原子の不規則構造を有している LiMgN (Space Group : $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) のラマンスペクトル [7] との比較より、 580 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 Si 原子の不規則構造に起因していると考えられる。

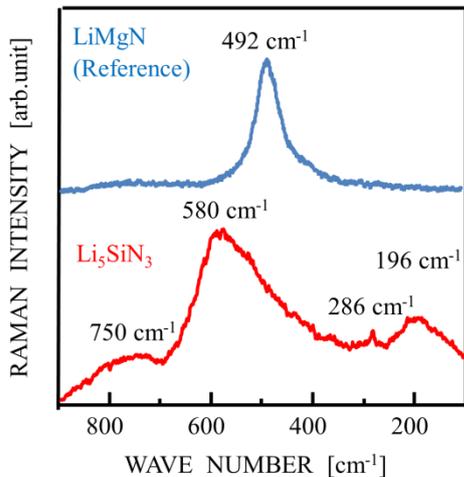


図 2 Li_5SiN_3 のラマンスペクトル

(4) 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 3 に GaP と Li_5SiN_3 の PAS スペクトルを示した。 GaP の PA シグナルは 540 nm (2.29 eV) から急激に増加しており、 GaP のバンドギャップ ($E_g = 2.27 \text{ eV}$) に相当する。 Li_5SiN_3 の PA シグナルは 490 nm (2.53 eV) 付近から急激に増加している。 GaP の PAS 測定結果との比較より、 Li_5SiN_3 のバンドギャップは 2.53 eV 付近であると考えられる。

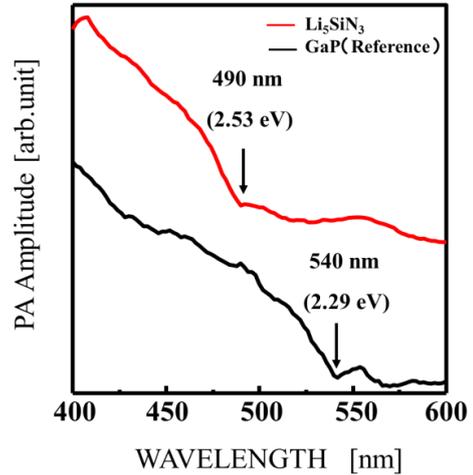


図 3 Li_5SiN_3 の PAS スペクトル

(5) 光吸収測定法によるバンドギャップの評価および遷移型の判別

Li_5SiN_3 の遷移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_5SiN_3 の透過率スペクトルを示した。

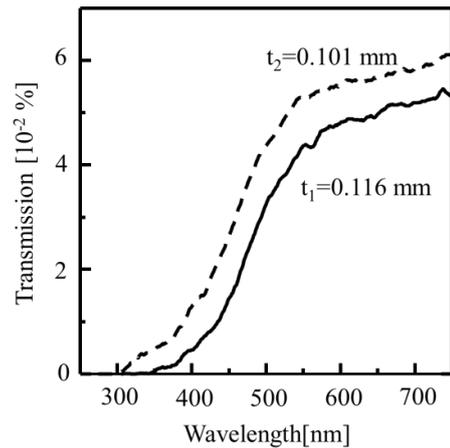


図 4 Li_5SiN_3 の透過率スペクトル

なお、吸収係数は以下の (1) 式 [7] により示される。

$$\alpha = 1 / (t_1 - t_2) \cdot \ln T_2 / T_1 \quad (1)$$

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。図4より、試料厚さが0.116 mm (実線) および0.101 mm (破線) のときの吸収係数 α を算出したところ、 α は最大で 100 cm^{-1} 程度であった。

バンドギャップの値および遷移型を同定するために以下に述べる2通りの場合を考察した。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 $h\nu$ に対して以下の式を用いた[7]。

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

ここで、 A は係数 $[\text{cm}^{-1}\text{eV}^{1/2}]$ 、 E_g はバンドギャップ $[\text{eV}]$ 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用いた[7]。

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2 \quad (3)$$

ここで、 B は係数 $[\text{cm}^{-1}\text{eV}^{1/2}]$ 、 E_g はバンドギャップ $[\text{eV}]$ である。 Li_5SiN_3 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_5SiN_3 は直接遷移型の半導体である。この直線領域を外挿することにより得られたバンドギャップは2.52 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。

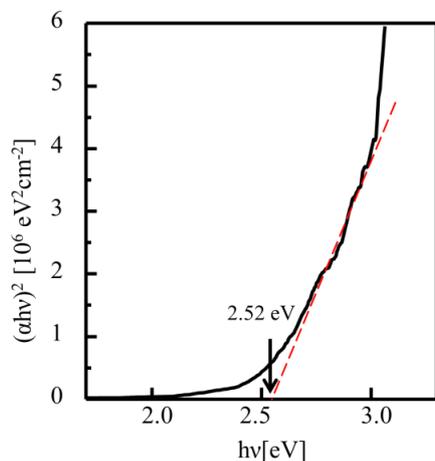


図5 $\alpha h\nu$ vs. $h\nu$ (直接遷移型モデルプロット)

(6) RBS 測定による組成比の計算

ラザフォード後方散乱法 (RBS) により組成比の計算を行った。作製した Li_5SiN_3 を粉末にしたものをプレス機で固め、ペレット状にした試料のランダムスペクトルの測定を行った。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、散乱角は 150° で測定を行った。図5より、LiとSiとNのそれぞれのピーク散乱強度の比

を取り、以下の式[8]を用いて組成比を計算した。

$$\frac{N_{\text{Li}}}{N_{\text{Si}}} = \frac{H_{\text{Li}}}{H_{\text{Si}}} \times \frac{\sigma_{\text{Si}}}{\sigma_{\text{Li}}} \times \frac{[\epsilon]_{\text{Li}}^{\text{Li}_5\text{SiN}_3}}{[\epsilon]_{\text{Si}}^{\text{Li}_5\text{SiN}_3}} \quad (4)$$

$$\frac{N_{\text{N}}}{N_{\text{Si}}} = \frac{H_{\text{N}}}{H_{\text{Si}}} \times \frac{\sigma_{\text{Si}}}{\sigma_{\text{N}}} \times \frac{[\epsilon]_{\text{N}}^{\text{Li}_5\text{SiN}_3}}{[\epsilon]_{\text{Si}}^{\text{Li}_5\text{SiN}_3}} \quad (5)$$

計算より、 $\text{Li}_{8.07}\text{SiN}_{2.90}$ であり、Liの量が多く出る結果となった。

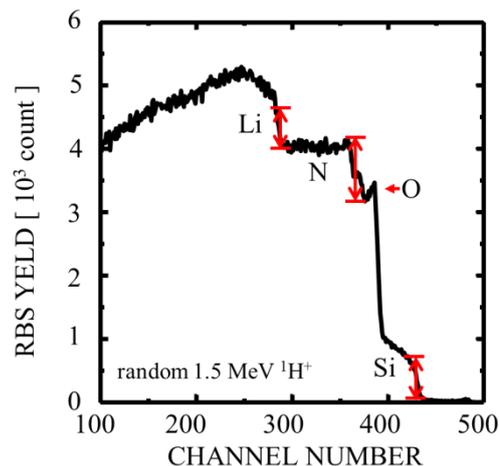


図6 Li_5SiN_3 (powder) のランダムスペクトル

3. Li_5SiN_3 を用いたリチウム二次電池特性の評価

Li_5SiN_3 を乳鉢を用いて粉末状にし、プレス機を用いて固め、 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 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)に0.1 mol/Lの割合で LiClO_4 (過塩素酸リチウム)を混合し、ガラスウールに染み込ませたものを使用した。負極にはリチウム金属を使用した。測定はAr雰囲気中のグローブバッグ内で行った。充放電特性を図7、8に示した。

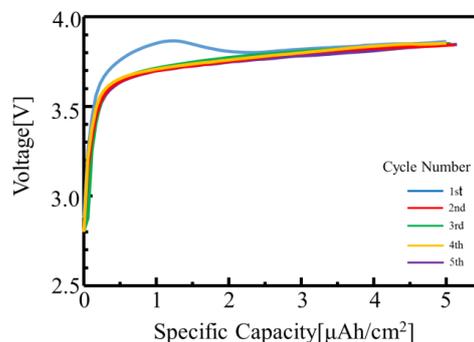


図7 Li / PC+ LiClO_4 / Li_5SiN_3 / Au 構造の充電特性

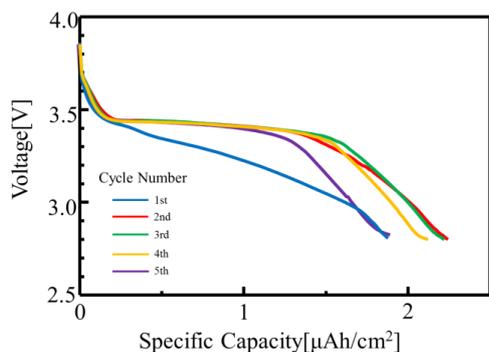


図8 Li / PC+LiClO₄ / Li₅SiN₃ / Au 構造の放電特性

放電容量は 1.87 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ から 2.24 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ であった。1 サイクル目と 5 サイクル目は 2 サイクル目から 4 サイクル目と比較して放電容量は低かった。1 サイクル目は、正極と電解質の間で Li イオンの受け渡しがうまく行われなかったため、電圧降下が比較的早く、放電容量が低くなったと考えられる。5 サイクル目は充放電を繰り返すことで、作成した Li₅SiN₃ の結晶構造に変化が見られたためではないかと考えられる。

4. 結論

Li₃N 粉末と Si₃N₄ 粉末の混合物を窒素雰囲気中で 1073 K、1 時間の熱処理を行うことで作成した。作成した Li₅SiN₃ は淡黄色を呈しており、単一相であると同定した。粉末 X 線回折法より JCPDS カード[5]で報告されている Li₅SiN₃ のピークとほぼ一致していることを確認した。格子定数も $a = 4.718 \text{ \AA}$ であり、JCPDS カード[5]で報告されている値 $a = 4.724 \text{ \AA}$ とほぼ一致した値となった。

レーザーラマン分光法より、Li₅SiN₃ は 196、286、580、750 cm^{-1} にそれぞれラマン散乱ピークが観測された。580 cm^{-1} のブロードなピークの半値幅は約 150 cm^{-1} を有しており、LiMnN (逆蛍石型) のラマンスペクトルとの類推により Li と Si による不規則構造に起因すると考えられる。

光音響分光法(PAS)、光吸収法より Li₅SiN₃ は 2.5 eV のバンドギャップを有する直接遷移型の半導体であると同定した。また、Li₃AlN₂ のイオン度と比較してもイオン性は小さい。Li₅SiN₃ のバンドギャップ値は、LiMn₂O₄ 中の Mn

の d-d 遷移のエネルギーよりもやや大きい。

RBS を用いて組成比を計算すると Li_{8.07}SiN_{2.90} であり、Li が多く出る結果となった。一方で GaN の組成比のズレはほとんど見られなかった。Ga、N 原子は H⁺ に対して重元素であるため組成比のズレは小さく、Li 原子は H⁺ に対して軽元素であるため組成比のズレは大きくなると考えられる。また試料の酸化が原因のひとつとして考えられる。

充放電特性より、Li₅SiN₃ 正極はおよそ 3.8 V の充電電圧を有していた。放電容量は最大で 2.27 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ を有していたが、5 サイクル目は放電容量が下がってしまい、電池としての性能が低下してしまった。

謝辞： 本研究を行うにあたり、ご指導頂きました本大学院理工学研究科 電気電子工学専攻 栗山一男教授に深く感謝致します。学部生、大学院修士 1 年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いただきました山下大輝氏(現東海旅客鉄道株式会社)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

- 1) F. K. Shokoohi, J. M. Tarascon, and B. J. Wilkens, *Appl. Phys. Lett.* 59, 1260 (1991).
- 2) B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr, and J. D. Robertson, *J. Electrochem. Soc.* 143, 3203 (1996).
- 3) 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) JCPDS(No. 40-1446).
- 6) Nuria Tapia-Ruiz, Marc Segalés, Duncan H. Gregory, *Coordination Chemistry Reviews*, 257, 1978 (2013).
- 7) K. Kushida, Y. Kaneko, and K. Kuriyama, *Phys. Rev.* B70, 233303 (2004).
- 8) W.-Kan Chu, J. W. Mayer, and M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry (Academic, New York, 1978), Chap.5.*