

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法大理工¹, 大阪教育大²○竹内 優作¹, 山下 大輝¹, 栗山 一男¹, 串田 一雅²Hosei University¹, Osaka Kyoiku University²,○Y. Takeuchi¹, T. Yamashita¹, K. Kuriyama¹, K. Kushida²

E-mail: 10x2067@stu.hosei.ac.jp

Li_5SiN_3 は単位格子当り Li 原子を約 56% 含んでおり、リチウム 2 次電池の正極材料としての基礎物性の研究が必要である。 Li_5SiN_3 (格子定数 $a=4.724\text{Å}$, 空間群 $Ia\bar{3}$ [1]) は逆蛍石様構造を有する Li_3AlN_2 (格子定数 $a=9.461\text{Å}$, 空間群 $Ia\bar{3}$ [1]) の 1/8 副格子中の Al 原子の 1/3 が Li に、2/3 が Si に不規則に置換した構造である。 Li_5SiN_3 は Li_3N (純度 99.5%) と Si_3N_4 (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 製のるつぼに挿入後、700Torr の N_2 雰囲気中で 800°C 、1 時間の熱処理により作成した。 Li_5SiN_3 は淡黄色を呈しており、粉末 X 線回折法により格子定数 $a=4.732\text{Å}$ を有する単一相であることを確認した。ラマン分光測定により、4 本のラマン活性モードが確認された ($196, 286, 580, 750\text{ cm}^{-1}$)。 580 cm^{-1} のラマン散乱ピークは半値幅は約 140 cm^{-1} を有しており、 LiMgN (逆蛍石構造) のラマンスペクトル[2]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。光吸収測定より 492nm (2.52eV) 付近に吸収端を有する直接遷移型であることを明らかにした。光音響分光法測定より 490 (2.53eV) 付近に吸収端が観測された。これらのことから Li_5SiN_3 は 2.5eV 付近にバンドギャップを有している。このバンドギャップ値は、正極材料として多用されている LiMn_2O_4 中の Mn の d-d 遷移のエネルギー (1.63 および 2.00 eV [3]) よりもやや大きい。

作成した Li_5SiN_3 を粉末状にしたものをプレス機で固め、面積 $5\times 5\text{ mm}^2$ のペレット状の正極とした。正極側の電極として Al 箔を用い、負極には Li 金属を、電解質には $\text{PC}+\text{LiClO}_4$ (1 mol/l) をガラスウールに染み込ませたものを用いた。試作したリチウム 2 次電池で 7 サイクルの充放電測定を行った。充電は $10\text{ }\mu\text{A}$ で 1 時間で、放電は 1 から 5 サイクルは $0.1\text{ }\mu\text{A}$ 、6 から 7 サイクル目ではそれぞれ $1\text{ }\mu\text{A}$ 、 $10\text{ }\mu\text{A}$ で行った。その結果、この電池は最大で $0.833\text{ }\mu\text{Ah/cm}^2$ の放電容量を有していることがわかった。

[1] Nuria Tapia-Ruiz, Marc Segalés, Duncan H.Gregory, Coordination Chemistry Reviews, 257, 1978 (2013).

[2] K. Kuriyama, Y. Yamashita, T. Ishikawa and K. Kushida, Phys. Rev. B75, 233204 (2007).

[3] K. Kushida and K. Kuriyama, Appl. Phys. Lett., 77, 4154 (2000).