金属リチウムの表面窒化による窒化リチウム薄膜の生成とその電池への応用

山本 貴憲・吉川 信一*・小泉 光恵*

(*大阪大学産業科学研究所
大阪セメント(株)研究所)

リチウム金属の表面を窒化することにより Li_3N 膜の作製を試みた。生成反応過程の観察を行い、生成反応に対する雰囲気の影響について調べた。更に生成した膜のリチウム固体電池への利用について検討した。膜厚を制御するための反応は室温で行い、反応時間 90 分で約 1 mm の膜厚を得た。膜の生成速度は、反応に用いた窒素ガスの純度が高くなるに従って遅くなることが分った。 TiS_2 を正極とした電流では $1\ \mu\text{A}$ 程度の電流を約 1 時間取り出した。しかし一般的に電池の内部抵抗が高く、また長時間にわたる放電はできなかった。比較のために窒化リチウムの圧粉体及び焼結体についても導電度の測定を行い、窒化リチウムの化学的及び電気化学的な安定性を検討した。

(1985 年 3 月 1 日受付)

Formation of Li_3N Thin Film by Nitriding the Surface of Lithium Metal and Its Application to Battery

Takanori YAMAMOTO, Shinichi KIKKAWA* and Mitsue KOIZUMI*

(*The Institute of Scientific and Industrial Research,
Osaka University
8-1, Mihogaoka, Ibaraki-shi, Osaka 567
Research Laboratory, Osaka Cement Co., Ltd.)

Formation of Li_3N thin film was investigated by nitriding the surface of lithium metal. The reaction process and the effects of atmospheric purity on the reaction were studied. The films having thickness of about 1 mm were obtained at room temperature after a duration of 90 min. The growth rate of the film decreased with increasing purity of nitrogen gas. The discharging current of $1\ \mu\text{A}$ could be attained for more than 1 h on the Li/TiS_2 cell using the Li_3N film as electrolyte. The internal resistance of the cell was relatively high and the long-term discharging was not possible. The reason for the high resistance was discussed in relation to the lithium ionic conductivities measured on the compacted and the sintered bodies of Li_3N .

[Received March 1, 1985]

Key-words : Lithium nitride, Thin film, Solid electrolyte, Ionic conductivity

1. 緒言

窒化リチウム (Li_3N) は単結晶や焼結体について室温で高いリチウムイオン導電性が認められ、またリチウムに対して熱力学的に安定なところから、固体電池用電解質として有望と考えられている^{1)~3)}。しかし実際にこの物質を固体電池へ応用した例について詳しい報告はなされていない⁴⁾。

本研究ではリチウム金属表面を窒化して Li_3N 薄膜を作製し、その生成反応を調べた。また生成物について特

性づけを行い、 Li_3N 薄膜を用いて固体電池を作製することによって内部抵抗を軽減する可能性について検討した。更に正極材料として TiS_2 を用いた電池を試作し放電特性を調べた。

2. 実験方法

2.1 負極及び電解質

金属リチウムを電極に取り付け、厚さ 5 mm、電極との接触部分の直径 10 mm、先端部分の直径 7 mm 程度の

円板になるように切り出した。これをパイレックス製の反応容器に入れ、純度 99.999% の窒素ガスで置換し窒化反応を行った。反応状態を目視で観察し、リチウム金属の表面全体が窒化されて暗紫色になった時点で窒素ガスをアルゴンガスに置換して反応を終了させた。なお生成する Li_3N 膜の膜厚を薄く制御するために反応温度は室温とし、外部からの加熱は行わなかった。

2.2 正極

正極活物質には TiS_2 を用い、電解質との接触を良くするため鉛粉末を混合して直径 5 mm の錠剤状に加圧成形して正極とした。 TiS_2 は金属チタン粉末と硫黄を $\text{Ti/S}=0.99/2$ のモル比で混合したものを原料とし、石英管中に真空封入して 800°C 、4 日間加熱して合成した。粒径は約 $20\ \mu\text{m}$ 程度であった。この正極錠剤を上記の電解質付き負極に圧着して電池を作製した。放電試験はヘリウムガスで置換したドライボックス中にて、充放電装置 HJ 201 (北斗電工社製) を用いて行った。

2.3 窒化リチウムの導電性

窒化リチウムの薄膜における導電性に関する理解を助けるために、同一条件で Li_3N の成形体を作り薄膜との比較検討を行った。

金属リチウムを窒素ガス中、室温で反応させて全体を Li_3N とした後、めのう乳鉢で粉砕し、約 $300\ \text{MPa}$ で直径 10 mm の錠剤状に加圧成形した。焼結体の作製は焼結反応中における焼結体表面の汚染及び組成ずれを防ぐために Li_3N 粉末中に埋め、窒素ガス雰囲気中で 750°C 、2 時間、及び 600°C 、1.5 時間の反応条件で行った。これらの試料の両面に銀ペーストを塗布して電極とし、アルゴンガス雰囲気中で 5 Hz~10 MHz の周波数範囲で測定した複素インピーダンス曲線から伝導度を求めた。5 Hz~500 kHz ではベクトルインピーダンスメーター 4000 A (ヒューレット・パッカード社製)、10 kHz~10 MHz ではマルチフリケンシ LCR メーター 4275 A (横河・ヒューレット・パッカード社製) を用いた。なお合成に用いた窒素ガス及び測定時に用いたアルゴンガス中の水分量は微量水分測定装置 CA-05 (三菱化成工業社製) により測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 窒化リチウム薄膜の生成

金属リチウムの室温窒化は、 Li_3N 薄膜の生成反応時間約 20 分で黒色の斑点が数か所に現れた。反応時間の経過とともに黒色の部分が広がり、約 90 分間でリチウム金属の表面全体が暗紫色の Li_3N で覆われた。ガスの純度によってこの反応時間は変化し、純度が悪くなるほど反応時間は短くなった。ガス中の水分量が $400\ \mu\text{g/l}$ では約 50 分で完了した。また生成する Li_3N の色は黒色に近くなった。更にガラス製反応容器や窒素ガスの脱

水を十分に行い反応容器中のガス水分量を約 $20\ \mu\text{g/l}$ まで下げると反応しなくなった。

McFarlane と Tompkins は、融点以下における金属リチウムの窒化反応は 2 段階の反応で進行すると報告している⁵。まずリチウムの表面から内部に向かって半球状に窒化物の生成が何か所も起こる。次にこの半球が互いに接続してある厚み以上に窒化物表面層が生成すると、以後は $0^\circ\sim 120^\circ\text{C}$ の温度範囲において一定の速度で窒化反応は進行すると報告している。ところが Fromont は室温付近では 15 日間たっても全く窒化反応は起こらないと述べている⁶。このように両者の実験結果において、リチウム窒化反応の様子に大きな不一致がみられる。今回の実験を考え合わせると Li_3N の生成反応の様子や色等から考えて、常温付近での反応には水分や酸素等の不純物の存在が大きく影響していると思われる。

本研究において生成した Li_3N 膜をリチウム金属からはがし、目視で観察すると内部方向にかなり凹凸があった。凸部をマイクロメーターで測定すると薄い試料で約 0.5 mm、厚い試料で約 2 mm であった。また破断して断面をみると表面は暗紫色であるが内部にいくに従って赤褐色に変化しており、内部ほど純度が高いと考えられる。

3.2 電池の放電特性

表面窒化したリチウム金属を TiS_2 と接触させて全固体電池を作製し、定電流放電した結果を図 1 に示した。放電後 Li_3N 電解質層をはがしてマイクロメーターで厚みを測定したところ No. 1, No. 2 セルではいずれも最大 0.65 mm であった。1 μA (5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 及び 5 μA (25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) の定電流にて放電すると、放電開始直後から急激に分極し、約 40 分間の放電で 0.1 V まで電池電圧が低下した。正極中には数 mg の TiS_2 が含まれており、放電における TiS_2 の利用率は 1% 以下である。1.8 mm の最大厚みをもつ Li_3N 層からなる No. 3 セルは 1 μA (5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) で約 1 日間放電でき、利用率は数%

Fig. 1. Discharge behavior of $\text{Li}/\text{Li}_3\text{N}/\text{TiS}_2/\text{Pb}$ cell.

であった。放電後セルから取り出した TiS_2 は粒子の周囲のみが黒くなっており、全体はほぼ元の金色を呈していることが金属顕微鏡による観察から明らかになった。

以上のように常温で窒化して得た Li_3N 薄膜を用いた電池では電流密度は $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度であった。この値は液体電解質を用いた場合及び窒化リチウム焼結体について報告されている導電度²⁾から計算される $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 程度の値に比べて著しく小さかった。また正極材の利用率が低かった。電解質層も厚みが薄いほど放電率が低いことから、正極材である TiS_2 と Li_3N 電解質の接触面積が小さいことに加えて、 Li/TiS_2 電池の発生電圧約 2.4 V に対して電解質である Li_3N の理論分解電圧が 0.44 V と低いので薄膜が分解し³⁾、リチウムデンドライトが生成するため、利用率が低いのではないかと推察される。また放電電流密度が低い原因としては、①Li から Li_3N へ変わるとき 30% の体積収縮が起こるため Li_3N 膜中に微小なき裂が多数発生して粒界の抵抗が大きくなった、②不純物によって Li_3N 表面にイオン導電性の低い

Fig. 2. Complex impedance plots for the compacted body of Li_3N . The numbers in the figure represent the value of the frequency applied on the measurements. The detail of high frequency region is illustrated in the small diagram at the upper left corner.

Fig. 3. Temperature dependence of ionic conductivity components, σ_1 , σ_2 and σ_3 , measured using a.c. method on the compacted body of Li_3N .

Li_2O や LiOH が生成した、③層状の結晶構造を持つ正極材料 TiS_2 ではリチウムイオン伝導に異方性があり、 Li_3N 膜との界面において TiS_2 導電面を生かすように接触がうまくとれていない、などが考えられる。このうち窒化リチウムの純度及び粒界の影響について、膜と比較する目的で次に窒化リチウムのバルクについてリチウムイオン伝導度の測定を行った。

3.3 窒化リチウムにおけるリチウムイオン伝導度

室温でリチウム金属を窒化して得た試料を粉碎し、加圧成形して Li_3N 圧粉体を作った。この両面に銀ペーストを塗布し交流法で導電度を測定すると図 2 に示すように σ_1 , σ_2 , σ_3 に対応する 3 種類の成分が複素インピーダンスプロットに現れた。測定雰囲気のアルゴンガス中の水分量は $30 \mu\text{g}/\text{l}$ であった。各成分の温度変化の様子を図 3 に示した。次に窒化リチウム焼結体についても同様の測定を行った結果を図 4 に示す。 σ_1 に相当する成分は焼成温度が変化しても導電度の絶対値及び活性化エネルギーともほとんど変わらない。ところが σ_2 の成分は焼結温度が高くなって焼結が進むにつれて、活性化エネルギーの値は変らないままで、導電度の絶対値が著しく向上している。一般的に粒内での導電度は物質固有の値であり、粒間における導電度は焼結度に大きく依存することは容易に考えられる。また各導電度成分の活性化エネルギーの値をまとめると表 1 のようになり、導電

Fig. 4. Temperature dependence of ionic conductivity components, σ_1 , σ_2 and σ_3 , measured using a. c. method on the sintered body of Li_3N .

Table 1. Activation energies for the components of a. c. conductivities (kJ/mol).

	σ_1	σ_2	σ_3
Compacted body	24.9	57.2	125.5
Polycrystalline body sintered at 600°C	25.4	48.7	153.2
Polycrystalline body sintered at 750°C	17.5	44.2	155.3
Sintered body ²⁾	24.1	68.5	—

Fig. 5. Temperature dependence of ionic conductivity measured using d. c. method on Li_3N body sintered at 750°C for 2 h.

度成分 σ_1 及び σ_2 はおのこの、窒化リチウム多結晶体における粒内及び粒界での値に対応すると推定される。これらの値はまた既に窒化リチウム多結晶体について報告されている値ともほぼ一致している²¹。

活性化エネルギーの大きな導電度成分 σ_3 は、測定試料錠剤の表面及び銀電極との界面部分によることが考えられる。図5に 750°C で2時間焼結した試料について、両端に金属リチウムを取り付けて電極とし、直流法で測定した導電度の温度変化を示す。導電度は低温部で非常に低く、同じ試料について交流法で求めた粒間における導電度成分 σ_2 の値よりも3けた程度も小さかった。活性化エネルギーの値は 72.3 kJ/mol であった。この値は LiOH の 82 kJ/mol 、 Li_2O の 73 kJ/mol の報告値²¹に近いことから、試料錠剤表面にこれらの物質の薄層がX線的には検出できない程度に生成しているとも考えられる。また Boukamp と Huggins が報告している窒化リチウムの粒界での活性化エネルギー 68.5 kJ/mol にも近い²¹。

粒内の導電度成分 σ_1 は物質固有の値であるはずにもかかわらず、導電度の値が焼結の前後でかなり異なっている。更に 750°C で2時間焼結した試料の室温における導電性は、窒化リチウム単結晶のリチウムイオン導電面に沿った方向の導電度の値よりも若干高くなっている¹⁾。図2に示すような複雑な複素インピーダンス曲線から各成分を明確に分離することは難しく、正確な σ_1

成分の値は求められない可能性がある。しかし観測された導電度成分 σ_1 が文献値よりも若干大きい点については、焼結反応中に窒化リチウムに混入した酸素や水素の不純物の効果^{81,91}が期待される。

4. まとめ

金属リチウムを窒素雰囲気中に室温で窒化することによって、表面に約 1 mm 程度の厚みをもつ窒化リチウム膜を作製できた。この生成反応速度は窒素ガスの純度に大きく依存し、脱水及び脱酸素が進むほど反応速度は遅くなることが明らかになった。

金属リチウムの表面窒化層を利用し、 TiS_2 を正極とする固体電池を作り放電することに成功した。しかしこの電池では内部抵抗が大きく、また正極材 TiS_2 の利用率も低かった。

窒化リチウムのリチウムイオン導電性について圧粉体及び焼結体を作製し、交流法及び直流法によって測定を行った。この結果窒化リチウムには高抵抗な表面層が生成しやすく、この物質本来の高イオン導電性を有効に利用するうえで注意の必要なことが分った。また窒化リチウム膜は膜厚を均一に作る事が難しく、放電時に生成するリチウムデンドライトが膜厚の薄い部分に生成し短絡の原因となるため、長時間放電できないのではないかと思われる。

謝 辞 本研究に関する一部は大阪大学産業科学研究所におけるエネルギー変換材料に関する特定研究経費から援助を受けた。

文 献

- 1) U. V. Alpen, A. Rabenau and G. H. Talat, *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 621-23 (1977).
- 2) B. A. Boukamp and R. A. Huggins, *Mater. Res. Bull.*, **13**, 23-32 (1978).
- 3) A. Rabenau, *Solid State Ionics*, **6**, 277-93 (1982).
- 4) 今井淳夫, 真竹 茂, 原田光雄, 第10回固体イオニクス討論会講演要旨集 (1983) p. 55-56.
- 5) E. F. McFarlane and F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 997-1007 (1962).
- 6) M. Fromont, *Revue de Chimie Minérale*, **4**, 447-63 (1967).
- 7) R. M. Biefeld and R. T. Johnson, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1-6 (1979).
- 8) B. A. Boukamp and R. A. Huggins, *Physics Letters*, **58A**, 231-33 (1976).
- 9) J. Wahl, *Solid State Comm.*, **29**, 485-90 (1979).