



Title	Low-temperature Synthesis of MgCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> and Li <sub>2</sub> YCl <sub>4</sub> and the Type of Metastability [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	井藤, 浩明
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第15411号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/89847">http://hdl.handle.net/2115/89847</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	ITO_Hiroaki_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

## 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 井藤 浩明

主査 教授 忠永 清治  
審査担当者 副査 教授 島田 敏宏  
副査 教授 西井 準治  
副査 教授 松井 雅樹  
副査 准教授 三浦 章

### 学位論文題名

Low-temperature Synthesis of  $\text{MgCr}_2\text{S}_4$  and  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  and the Type of Metastability  
( $\text{MgCr}_2\text{S}_4$  および  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  の低温合成と準安定性の種類)

電池材料や、ガラス、触媒などの無機材料を合成する最も簡便な方法は固相反応である。粉末の原料を混合し加熱することで反応が進行するが、固相では原子の拡散が遅いため一般に高温長時間の加熱を要する。しかしながら、高温加熱は基本的に熱力学的安定相のみしか得られず、生成物の分解や、硫黄などの揮発による仕込み組成からの組成の変化、生成物粒子の凝集といった欠点を持つ。また、低温加熱には熱力学的に競合する材料を選択的に合成する利点があるが、どのように選択制を生み出すかということは明確ではない。本論文は、対象とした熱力学的競合相の存在する材料の選択的な低温合成を行うことおよび準安定性の種類について熱力学的に検討し、熱力学的競合相の準安定性について評価を行っている。

本論文は全5章より構成される。

第一章では、本構想に至るまでの固相合成の課題点や準安定性の定義について説明し、本研究の目的及び内容をまとめている。

第二章では、フラックスとメタセシス反応を用いた低温合成により、 $\text{MgCr}_2\text{S}_4$ の微粒子の合成を説明した。 $\text{MgCr}_2\text{S}_4$ は構成元素の単体を用いた  $800^\circ\text{C}$ で2週間の加熱により合成されており、単相を得ることが容易ではない。そこで、熔融塩のフラックスを用いることで高い物質拡散速度を達成することと、メタセシス反応により、反応エンタルピー変化量を増加させ、反応の熱力学的駆動力を大きくすることで選択的な低温合成を試みた。用いた反応は  $\text{NaCrS}_2$ を介した二段階の反応であり、二段目でフラックスを用いたメタセシス反応が進行する。結果として、既報より低温かつ短時間の  $500^\circ\text{C} \cdot 30$  分の加熱で  $\text{MgCr}_2\text{S}_4$ を選択的に合成した。また、この反応機構を偽三元形の相図を用いて説明した。

第三章では、 $\text{LiCl}$  と  $\text{YCl}_3$  から塩化物  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  の新規多形を低温合成し、in-situ XRD を用いて  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  の生成過程を観察し新規多形を発見した。新規多形の中性子回折や X 線吸収、NMR 測定から結晶構造を明らかにした。また新規多形の交流インピーダンス測定から既報相と比べ高い Li イオン伝導度および低い Li イオン伝導の活性化エネルギーが得られた。この研究により、その場解析を用いた低温での新しいイオン伝導体の合成手法を提

案した。

第四章ではこれまでに提案されてきた準安定性の種類について熱力学的に考察し、速度論的ではなく熱力学的に準安定相を評価するために、remnant 準安定性と intermediate 準安定性を提案した。さらに低温合成により得られた  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  多形の準安定性の種類を実験的に評価した。高温加熱により生じた  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  を急冷しアニールによる結晶相の変化を観察した。その結果相転移は低温で可逆的に進行し、既知相は高温で安定化された室温付近での remnant 準安定相、本研究で発見した相は低温安定相であることが明らかになった。

これを要するに、著者は、低温での固相合成に関する合成反応理解および新規材料について新たな知見を得たものであり、無機材料の合成反応創出に対して学術的な貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。