HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	第一原理計算を用いた合成反応解析 ： 合成反応設計への挑戦1
Author(s)	三浦, 章
Citation	セラミックス, 57(7), 439-441
Issue Date	2022-07-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/86373
Rights	この論文は、日本セラミックス協会から許諾を得て掲載しています。
Type	journal article
File Information	03_Miura_1.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

第一原理計算を用いた合成反応解析

—合成反応設計への挑戦 1—

Reaction Analysis of Solid-State Synthesis by DFT Calculations

Keywords: Computational Calculation, Synthesis Reactions, in-situ measurement

三浦　章

Akira MIURA
(Hokkaido University)

1. はじめに

近年の計算科学の進展によって，多くの化合物の構造と特性の関係が明らかになっている．密度汎関数理論　（DFT）による結晶相の生成エネルギーの計算はルーティン化されており，合成された結晶の構造と仮想結晶の構造を網羅したデータベースも構築されている．[1]熱力学的凸包（Convex Hull）を用いることで化合物の熱力学的安定性・準安定性・不安定性を調べることが可能になり，多形や複雑な組成を持つ化合物の合成可能性が計算に基づき議論されている．[2, 3]筆者の所属する JST さきがけ「物質探索空間の拡大による未来材料の創製」においても多元素化合物や準安定相の活用はメインテーマの一つとなっており，物質探索空間を効率的に探索するために計算科学はなくてはならないものなっている．

一方で，これらの計算を利用した合成設計を行うにはまだまだ大きなギャップがある．[4-6]たとえば，合成したい化合物が与えられた際に原料やその比，合成温度といったパラメータを計算科学により設計することは容易ではない．合成反応は熱力学のみでなく速度論も考慮する必要があるが，これらを統一的に扱うためのフレームワークは構築されていない．第一原理計算を用いて何が予想可能で何が難しいかを明らかにすることは，理論的な合成反応設計の第一歩であろう．また，第一原理計算から提案した仮説を検証するためには，反応の様子をその場解析で明らかにすることは必須であろう．[7]

そこで本稿では，３種類の出発試料を用いた多元系化合物の合成反応解析を紹介する．マグネシウム電池の正極活物質として着目されていた $MgCr_2S_4$ と高温超伝導体の $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ をターゲットとした合成反応について紹介する．

2. $MgCl_2$–$CrCl_3$–Na_2S を用いた選択的メタセシス反応による $MgCr_2S_4$ 合成反応

$MgCr_2S_4$ はマグネシウム電池の正極活物質として着目されていた硫化物スピネルであり，[8, 9]その固相合成は混合しながら数週間の加熱が必要と報告されていた．[10]第一原理計算を用いることで，長時間の加熱が必要な理由として，合成反応の熱力学的駆動力が非常に小さいことが，明らかになる．

$$MgS + Cr_2S_3 \rightarrow MgCr_2S_4;\ \Delta H_r = -2\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \quad [式\ 1]$$

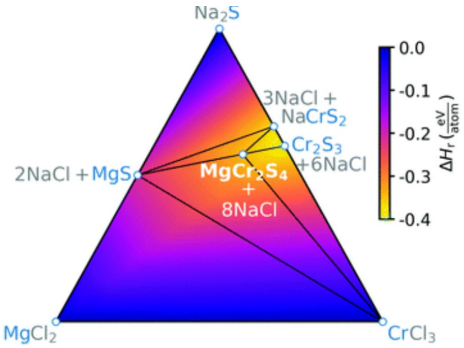


Figure 1 $MgCl_2$–$CrCl_3$–Na_2S 擬三元系相図．Na_2S，$MgCl_2$，$CrCl_3$ を出発試料とした際の Na–Mg–Cr–S–Cl の 5 元系の第一原理計算から求めた反応エネルギーを Mg–Cr–S 面に投射した．

上図が，筆者が提案する $MgCl_2$-$CrCl_3$-Na_2S 擬三元合成反応相図である．[11]Na-Mg-Cr-S-Cl の 5 元系における Na_2S，$MgCl_2$，$CrCl_3$ からの反応エネルギーを Mg-Cr-S へ投射した．この相図では Cr_2S_3 や $MgCr_2S_4$ のエネルギーが低くなっており，$MgCl_2$-$CrCl_3$-Na_2S から $MgCr_2S_4$ への合成反応が熱力学的に有利であると考えた．

$NaCrS_2$ と $MgCl_2$ を反応させるメタセシス反応 [式 2]の熱力学的駆動力は安定な NaCl の生成であり，式 1 の駆動力よりもはるかに大きく，熱力学的に有利である．

$2NaCrS_2 + MgCl_2 \rightarrow MgCr_2S_4 + 2NaCl;$
$\Delta H_r = -47$ kJ mol^{-1} [式 2]

しかし，$MgCr_2S_4$ と $MgS+Cr_2S_3$ のエネルギーが近いことは変わりないので[式１]，式 2 の反応では Cr_2S_3 と $MgCr_2S_4$ が競合して合成される可能性がある．結果として，$MgCr_2S_4$ を選択的に合成するのは困難であろう．ここで先の $MgCl_2$-$CrCl_3$-Na_2S 擬三元系相図をみると，式１と式２は辺上の点を結んだ反応となる．ここで，反応を３点以上の面で考えることで，さらに熱力学的に有利な反応[式 3]が考えられる．

$MgCl_2 + Cr_2S_3 + Na_2S \rightarrow MgCr_2S_4 + 2NaCl;$
$\Delta H_r = -276$ kJ mol^{-1} [式 3]

この反応では，$MgCr_2S_4$ と熱力学的に競合している Cr_2S_3 を過剰量の $MgCl_2$ と Na_2S と反応させることで $MgCr_2S_4$ の合成が有利になることを示している．

これらの知見から $MgCr_2S_4$ は $MgCl_2$ および Na_2S 加えた合成条件のメタセシス反応で合成できると予想できる．合成実験では，$NaCr_2S_4$ と Na_2S を $MgCl_2$-KCl フラックス(溶融塩)中で 500°C/30 分で反応させることで，$MgCr_2S_4$ を選択的に合成することに成功した（図２）．[11]

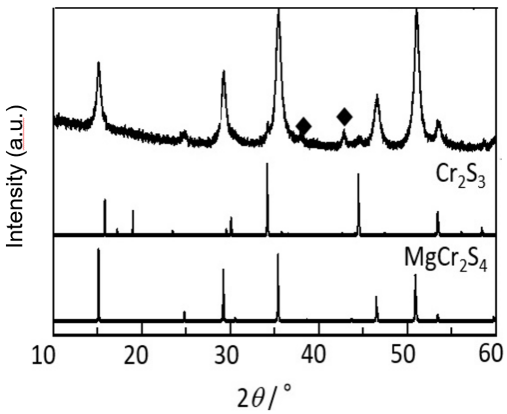


Figure 2 $NaCrS_2$ と Na_2S の混合粉を $MgCl_2$-KCl フラックスで 500 ℃で 30 分反応させて合成した $MgCr_2S_4$ の XRD パターン．$MgCr_2S_4$ が主相である．◆は MgO 不純物

3. YBCO 合成反応をモデルとした多元系化合物の固相合成反応解析

先の $MgCr_2S_4$ の合成反応においては，反応を高速で行うために塩化物フラックスを利用した．一方，固相合成反応では，固相拡散が遅く高速な反応は起きにくい．複雑な組成を持つ化合物を３つ以上の出発試料からおこる固相反応において，固相反応の物質拡散は遅いため界面反応は一度に 2 つの固相間でしか起こらないと仮定すると，どの前駆体粉末の組み合わせが最も反応性の高い組み合わせであるかを明らかにすることで，どの界面反応が全体の固相反応を引き起こすかを予測できると考えた．2 つの前駆体が反応して中間生成相を形成した後には，中間相と他の前駆体（または他の中間生成物）との反応が逐次的に進行し目的物が生成するだろう．出発試料から目的物までの相生成の進行を一連の対反応（Sequential Pairwise Reactions）へと分解することで，各反応ステップの熱力学と速度論を個別に分析することができ，固相反応機構を理解することが可能になる（図３）．[12]

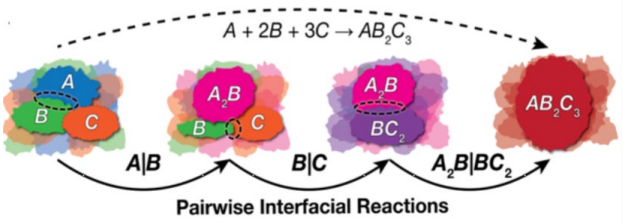


Figure 3 一連の対反応の模式図 [12]

ここでは，$YBa_2Cu_3O_{7-x}$（YBCO）の固相合成反応を，放射光を用いたその場 XRD，その場電子顕微鏡および第一原理計算によって，セラミックス合成反応の直接観察と反応理解のための計算モデルを提案する[12]．YBCO の合成は二種類バリウム源（$BaCO_3$/BaO_2）を利用して，$BaCO_3$-Y_2O_3-CuO と BaO_2-Y_2O_3-CuO の組み合わせで合成を行った．BaO_2 は $BaCO_3$ に比べ高速に反応が進行することが知られており[13]，その場解析によって BaO_2 を用いた短時間での YBCO 生成を直接観察した．

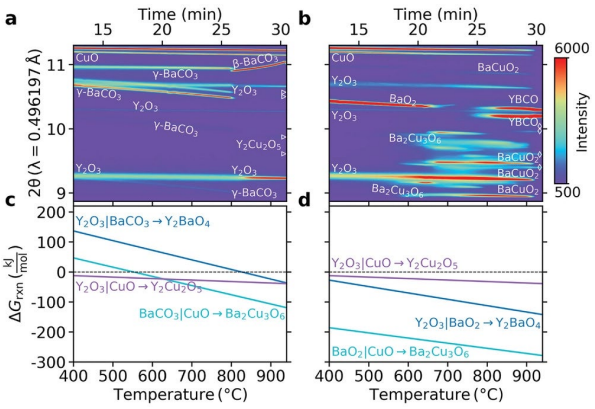


Figure 4 (右)$BaCO_3$-Y_2O_3-CuO と(左)BaO_2-Y_2O_3-CuO を加熱した際に起こる相変化の図．上図がその場 XRD であり下図が対反応の計算から求めた反応エネルギー[12)]

図 4 は Y_2O_3-$BaCO_3$-CuO と Y_2O_3-BaO_2-CuO 粉末との合成反応をその場 XRD と，第一原理計算からもとめた $BaCO_3$/BaO_2|Y_2O_3，$BaCO_3$-BaO_2|CuO，CuO|Y_2O_3 の反応エネルギーである．SPring-8 で測定した放射光 XRD は，$BaCO_3$ を出発試料とした際には，短時間で YBCO の合成反応はほとんど進行せず，高温で $Y_2Cu_2O_5$ が微量生成した．一方，炭酸バリウム($BaCO_3$)の代わりに過酸化バリウム(BaO_2)に置き換えると，BaO_2 と CuO が反応して $Ba_2Cu_3O_6$ が生成した後，$BaCuO_2$ へと分解し，YBCO が生成した．第一原理計算でそれぞれの反応エネルギーを求めると，BaO_2|CuO の組み合わせが最も反応エネルギーが大きく，反応初期には熱力学的駆動力で反応が進行すると考えた．

Y_2O_3 -BaO_2-CuO の組み合わせにおいて，BaO_2 と CuO から $BaCuO_2$ が生成したのち，YBCO が 30 分以内に生成する．$BaCuO_2$ の生成で YBCO 生成反応エネルギーのおおよそ 2/3 が消費され，残った反応エネルギーは 1/3 となる．この 1/3 の反応エネルギーは YBCO がすばやく生成しなかった Y_2O_3-$BaCO_3$-CuO の熱力学的駆動力とおおよそ同じあることから，YBCO がすばやく生成する反応は熱力学的駆動力のみでは説明できない．この高速で進行する反応を電子顕微鏡で観察したのが図 5 になる．電子顕微鏡中での昇温にともない，$BaCuO_2$ の粒子形態が変化し，液相が Y_2O_3 粒子に吸い込まれていくように反応が進行する．約 900 ℃以上で液相が生じることが BaO-CuO の擬二元相図によって示されていることで，この粒子の動きを理解できる．よって，熱力学的駆動力の小さな反応が高速に進む理由は DFT から計算できる熱力学的駆動力ではなく速度論的な理由，つまり液相によって物質輸送が高速になるためと考えられる．

このように多元系化合物を合成する反応を対反応の連続として考えることで、熱力学的駆動力と速度論的駆動力を分けて考えることが可能になる．大きな熱力学的駆動力は第一原理計算を用いること計算可能であり反応設計の指針となる．

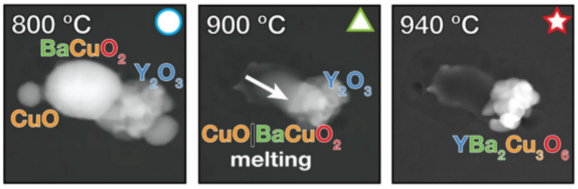


Figure 5 その場 TEM における YBCO 合成反応の観察

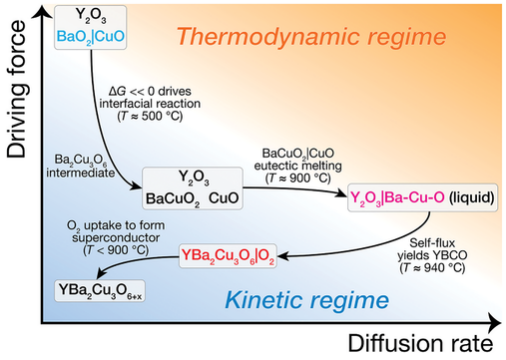


Figure 6　Y_2O_3-$BaCO_3$-CuO から YBCO が生成する対反応とその駆動力の概念図 [12)]

4. まとめ

機能性材料に求められる機能の高性能化や組成の複雑化，コロナ禍での実験の制限や働き方の変化に伴い，これまでの試行錯誤に基づく合成反応のみでなく，理論に基づく合成反応設計の必要性は増している．本稿では，第一原理計算や放射光や電子顕微鏡のその場解析などの新しい手法を取り入れた合成反応機構の解析を紹介した．第一原理計算を用いて反応エネルギーを計算することで，大きな熱力学的駆動力が引き起こす反応が予測可能であることが明らかになった．その一方で，熱力学的エネルギーが小さい場合の反応は，核生成や拡散，結晶成長などの速度論的なファクターが

関与すると考えられ，現時点においてはその場解析が必須であろう．今年度導入予定のその場 SEM-EDX を用いた反応解析や放射光 XRD を組み合わせ、反応機構を理解することで，理論に基づく反応設計へのパラダイムシフトを目指したい．

謝　　辞　本研究は，進めるにあたってお世話になった国内外の共同研究者および協力者の方々に深く感謝致します．本稿の一部は，本研究は JSPS 科研費 JP20KK0124，JP16K21724, JST さきがけ JPMJPR21Q8 の助成を受けたものです．

文　　献

1) A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson, APL Materials, 1, (2013) 011002.

2) W. Sun, S.T. Dacek, S.P. Ong, G. Hautier, A. Jain, W.D. Richards, A.C. Gamst, K.A. Persson, G. Ceder, Science advances, 2, (2016) e1600225-e1600225.

3) **村岡恒輝, 三浦章, 計算機化学とインフォマティクスによる材料の熱力学的安定性と反応性, エレクトロニクス用セラミックスの開発, 評価手法と応用, 技術情報協会** 2020.

4) F.J. DiSalvo, Science, 247, (1990) 649-655.

5) M. Jansen, Angewandte Chemie International Edition, 41, (2002) 3746-3766.

6) D.L.M. Cordova, D.C. Johnson, ChemPhysChem, 21, (2020) 1345-1368.

7) H. Ito, K. Shitara, Y. Wang, K. Fujii, M. Yashima, Y. Goto, C. Moriyoshi, N.C. Rosero-Navarro, A. Miura, K. Tadanaga, Adv Sci (Weinh), 8, (2021) e2101413.

8) M. Liu, A. Jain, Z. Rong, X. Qu, P. Canepa, R. Malik, G. Ceder, K.A. Persson, Energy & Environmental Science, 9, (2016) 3201-3209.

9) L. Blanc, C.J. Bartel, H. Kim, Y. Tian, H. Kim, A. Miura, G. Ceder, L.F. Nazar, ACS Materials Letters, 3, (2021) 1213-1220.

10) A. Wustrow, B. Key, P.J. Phillips, N. Sa, A.S. Lipton, R.F. Klie, J.T. Vaughey, K.R. Poeppelmeier, Inorg Chem, 57, (2018) 8634-8638.

11) A. Miura, H. Ito, C.J. Bartel, W. Sun, N.C. Rosero-Navarro, K. Tadanaga, H. Nakata, K. Maeda, G. Ceder, Materials Horizons, 7, (2020) 1310-1316.

12) A. Miura, C.J. Bartel, Y. Goto, Y. Mizuguchi, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Wang, T. Yaguchi, M. Shirai, M. Nagao, N.C. Rosero-Navarro, K. Tadanaga, G. Ceder, W. Sun, Adv Mater, 33, (2021) e2100312.

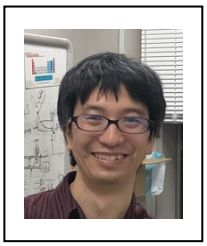
13) C.A. Costa, M. Ferretti, C.L. Olcese, M.R. Cimberle, C. Ferdeghini, G.L. Nicchiotti, A.S. Siri, C. Rizzuto, Journal of Crystal Growth, 85, (1987) 623-627.

筆 者 紹 介

三浦 章（みうら　あきら）

略歴　1981 年札幌生，2004 年北海道大学工学部卒業，2007 年北海道大学大学院工学研究院博士課程早期修了．コーネル大学（米）・アーヘン工科大学（独）での博士研究員，2010 年より山梨大学クリスタル科学研究センター助教，北海道大学工学部助教を経て，2020 年より北海道大学工学部准教授．専門は結晶構造解析, 反応解析, 新規物質合成．

昨年度はさきがけに採択されたことで様々な分野の研究者と話す機会も増え、２年ぶりにアメリカに共同研究のため滞在するなど刺激的な研究を送れていることに大変ありがたく思っています。今年はコロナが終わることを期待しつつ、学生も含めていろいろなつながりを作り、研究の輪を広げていきたいと考えています。



［連絡先］　〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目
E-mail: amiura@eng.hokudai.ac.jp