



Title	固相合成のその場XRD測定と新規材料探索
Author(s)	三浦, 章
Citation	セラミックス, 57(10), 674-677
Issue Date	2022-10-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87297
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	Topics_ceramic_2(in-situXRD)_HUSCAP.pdf



固相合成のその場 XRD 測定と新規材料 探索

In-situ XRD of solid-state reactions and exploring new materials

Keywords: Solid-state reaction , kinetics , in-situ measurement

三浦 章

Akira MIURA
(*Hokkaido University)

1. はじめに

固相法は粉末の混合物を高温で加熱する最も古典的な機能性材料の合成法である。この手法では、合成前の原料粉末と合成後の物質の評価が行われることが大半で、出発原料や温度などの合成条件決定は試行錯誤によりなされてきた。固相反応において加熱中の電気炉の中で何が起きているかは、ブラックボックスである。

近年、その場 X 線回折 (XRD) によって、固相反応が平衡相の形成前にさまざまな非平衡中間体を介して進行することがあきらかになってきている。^{1) 2)} 速度論的に安定化されている中間体の多くは合成可能な温度・時間の領域が狭いことも多々あり、結果としてそれらを発見し合成することは簡単ではない。その場測定においては加熱や加圧しながら測定していけるので新たなこのような中間体の発見も容易であり、新規物質探索においても有効である (図 1)。

放射光測定を行うことで、秒単位の時間分解能で反応を追うことができ、加熱しながら測定することで固相合成反応の温度依存性が短時間で取得可能である。

³⁾ キャピラリーに入れて測定することで、体積が変化したとしても正確な格子定数測定が可能であり、板状結晶のような配向性の影響が大きいサンプルにおいてもリートベルト解析による原子位置や相分率を求められる。本稿では、筆者が SPring-8 を用いた実験を行うようになった経緯、その場解析を用いた新規 Li_3YCl_6 多形の発見を紹介する。今後、SPring-8 での XRD 測定や固相その場解析を行う方の一助になれば幸

いである。

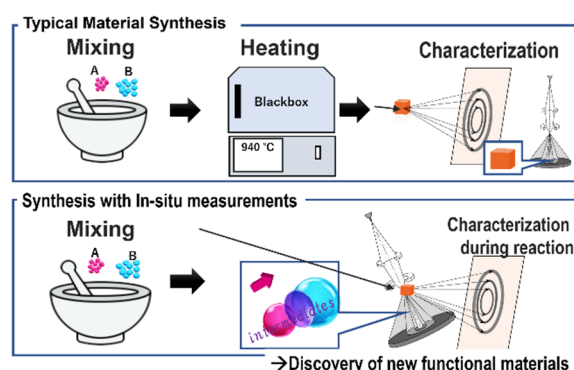


図 1 Ex-situ 測定による材料合成と in-situ 測定による固相合成の概念図

2. SPring-8 での測定

SPring-8 は相生駅からバスでおおよそ 30 分、自然があふれる雰囲気の中で空気と水がおいしい (図 2)。実験をする前には、学内手続きとして放射線従事者登録が必要なので、教育訓練や健康診断を忘れずに準備を進める必要がある。直近の 6 月の実験では学部 4 年生久末くんとの実験を計画していたが、学内手続きが間に合わずに断念した。計画的に準備を行いたい (反省)。



図 2 カメラ目線の鹿たち@SPring-8 正面玄関

三浦の場合、SPring-8 での実験を最初に行ったのは 2012 年で熊田先生 (山梨大学) から誘われた際と記憶している。ビームライン担当者 (河口さん・小林さん・森さん)、JASRI 技術支援スタッフ (竹本さん) 広島大学の黒岩先生・森吉先生のサポートを受けつつ、共同研究を進めさせていただくことができ、解析法も

含め勉強させていただいた。その後、私から首都大学の水口先生にお声掛けをし、後藤先生（現 AIST）とも共同研究を進めている。粉末測定であると、室温での一サンプルあたりの測定は 5-10 分程度で通常のリートベルト解析に十分なデータが取得できるため、測定試料数は多くなる。現在、ビームタイムの多くは 24 時間単位であり、測定には 4-6 名程度いるとスムーズに進む。

昇温によるその場解析は 2018 年ごろより行っており、⁴⁾高温超伝導体である YBCO の合成実験も行った。²⁾実験は、0.3 mm の石英ガラスキャピラリーに 1 ミリグラム以下の試料を入れ、回転させながら測定する。800 °C までなら窒素吹付で加熱しながら測定することができ、スイープ測定によって連続的に反応を観測することが可能である。²⁾昇温速度は最大で 80 K/min である。反応解析においては 30 K/min 程度の昇温速度で 10 秒ほどの露光時間で測定すると、5 K ごとの測定が可能である。800 °C 以上であると電気炉中で加熱することになる。嫌気サンプルであっても加熱中にガスが発生しないサンプルならば、ガラスキャピラリーに封入することで比較的容易に測定ができる。石英ガラスの加熱なので、試料と石英ガラスの反応性が低い場合おおよそ 1100 °C が上限である。サファイアを用いることで 1400 °C まで加熱できるセルも開発中とのことである。

SPring-8 での準備として、申請書を書く必要がある。これまでは年間 2 回の応募であったが、2022 年 10 月以降、粉末 X 線のビームラインである BL02B2 と BL13XU は年間 6 回の応募となった。迅速な審査が可能になった一方で、今後採択率がどう変化するのは興味深い。申請書の測定法などは技術的なことはビームライン担当者に相談し、妥当性の検討などを手伝ってもらっている。ちなみに、三浦の一般募集における採択率はおおよそ半分であり、おおよそ平均ぐらいだと自覚している。この申請書の作成だが、三浦は最初のうちは苦痛になっていた。しかし、申請書や論文のイントロを日本語で書く練習と思えば、なかなか思考がまとまる機会となっていていいかとも思い始めている。博士課程の学生にとってもよい練習の機会となるだろう。

最初のころはわからないことも多いと思うので、経験者との相談や共同研究がよいかもしれない。ビームタイムの採択者のリストは、Web ページ上で公開されているので、これらの方々に連絡をしてみるのも手か

もしれない。一回実験に立ち会わせてもらおうと、やれることや、やりたいことがよりイメージすることができ、よりよい研究計画が作れると思う。

SPring-8 夏の学校に参加するのもいいかもしれない。装置の見学が可能と聞いている。詳細はホームページを参照していただきたい。

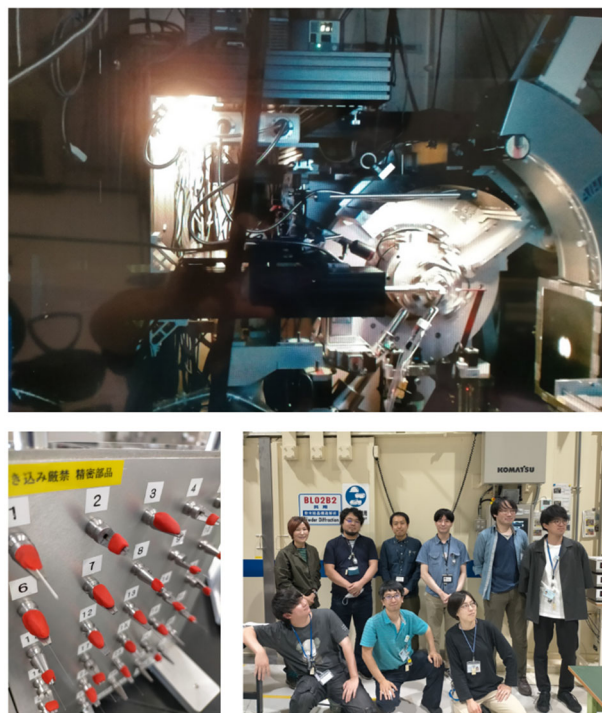


図3 SPring-8 の BL02B2 ビームラインでの測定風景。ビームラインのデバイセラーカメラと周辺環境、自動交換システムに設置したキャピラリー、記念撮影。

3. その場測定による Li_3YCl_6 多形の発見

本章では、現在博士課程 3 年生の井藤くんが発見した SPring-8 を用いたその場解析による Li_3YCl_6 の発見について紹介したい。Advanced Science に掲載された原著論文では、DFT 計算によるイオンの拡散エネルギーと準安定性化合物の合成可能性についての記載を中心としているが、⁵⁾本稿ではその場観察を中心に実験部分を紹介する。

リチウムイオン伝導性固体電解質は、高安全性と高エネルギー密度を備えた魅力的な次世代電池である全固体電池の重要な材料である。さまざまな酸化物、硫化物や水素化物の固体電解質が開発されている。ハロゲン化物のリチウムイオン伝導性固体電解質において

は、浅野らによって Li_3YCl_6 および Li_3YBr_6 の高い Li^+ 導電率が報告されたのち、⁶⁾ 世界中で研究がおこなわれており 10^{-4} – $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の高いイオン伝導率を示すものも報告されている。⁷⁾ 一価のアニオンである塩化物、臭化物、ヨウ化物中の Li^+ の伝導率は、一価の大きなハロゲン化物イオンとリチウムの相互作用によって理解できる。さらに、それらの広い電位窓および酸化カソードに対する良好な安定性が魅力である。

三元塩化物は、 Li_3MX_6 ($\text{M} = \text{La-Lu, Sc, Y}$ の希土類金属; $\text{X} = \text{Cl, Br}$) として表され、 X^- の最密充填と八面体孔の異なる陽イオン占有率で表現される。たとえば、 Li_3YCl_6 は六方最密充填 Cl^- で構成され、空孔を Li と Y が占める。陽イオン配置は、組成と合成方法によって異なる。^{6, 8–10)} Li_3ErCl_6 のさまざまな陽イオン配置が同等の計算エネルギーを示すことを考慮すると、⁹⁾ これらのハロゲン化物の陽イオン配置はさまざまである。実際、同じ組成であっても、合成方法と加熱温度に応じて、さまざまな平均構造と局所構造が報告されている。

筆者らは、 LiCl と YCl_3 の間の固相反応の in-situ XRD により、 Li^+ 伝導度が高い Li_3YCl_6 の新規準安定相を発見した。図 4a は、 LiCl と YCl_3 の混合物を 30 K min^{-1} で加熱したときのその場 XRD では、約 5.0° の回折ピークが 450 K を超えると現れ、追加のピークが 600 K を超えると約 5.4° に現れる。両方のピークが存在する温度域では既報の Li_3YCl_6 が生成している (図 4b)。一方、 $450 \sim 600 \text{ K}$ の温度範囲で約 5.4° にピークがない温度域では、格子定数が小さい新しい相が形成されていることを示している。以降、既報相と新規相を $\alpha\text{-Li}_3\text{YCl}_6$ および $\beta\text{-Li}_3\text{YCl}_6$ とする。 $\beta\text{-Li}_3\text{YCl}_6$ は、報告されている $\alpha\text{-Li}_3\text{YCl}_6$ の $1/\sqrt{3}a$ 軸と同様の c 軸を持つセルとして指数付けできた。

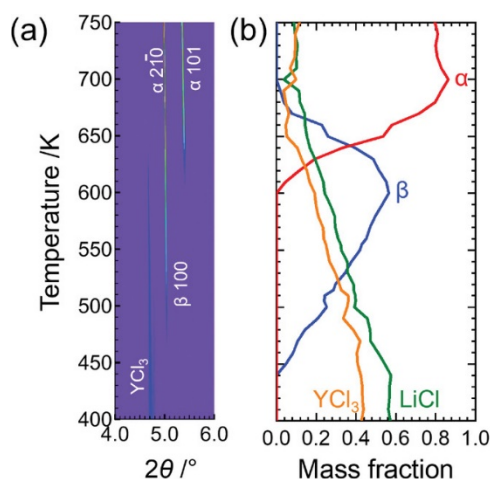


図 4 LiCl と YCl_3 の固相合成の (a) その場 XRD パターンと (b) リートベルト解析から求めた相分率。データは直径 0.3 mm の石英ガラスキャピラリー中に封止し、 30 K/min で連続的に測定して取得した。⁵⁾

LiCl と YCl_3 の混合粉を 595 K で 50 時間加熱することによって、ほぼ単相の $\beta\text{-Li}_3\text{YCl}_6$ を生成した。図 5a および b, c は、それぞれ放射光 XRD と中性子回折による $\beta\text{-Li}_3\text{YCl}_6$ のリートベルト解析結果である。塩化物イオンの規則的な配列は既報の相と同様であるが、リチウムとイットリウムイオンの配置が異なっている (図 5d)。 α 相での格子の頂点位置を占有するイットリウムが β 相ではランダムに配置しており、 β 相の周期性は α 相より小さい。結果として、 β 相の格子定数は、 $a = 6.4604(1) \text{ \AA}$ および $c = 6.0302(1) \text{ \AA}$ の格子定数の六方晶であり、体積は α 相の体積の $1/3$ である。 700 K で合成された $\alpha\text{-Li}_3\text{YCl}_6$ の密度と比べると低密度であり、カチオンとアニオンの弱い相互作用による高いリチウムイオン伝導が期待できる。

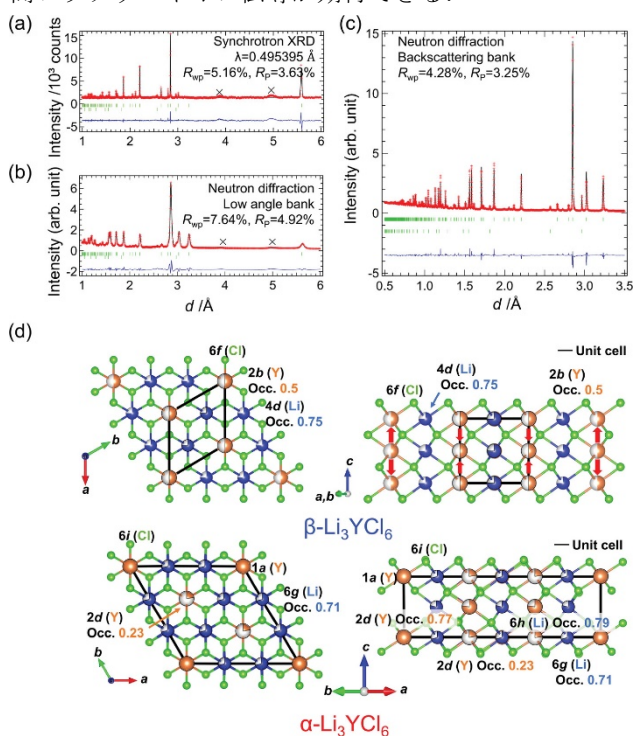


図 5 新規 Li_3YCl_6 の (a) X 線と (b–c) 中性子回折結果。 (d) 既報の α 相と新規の β 相の結晶構造。黒線は格子定数。 Y と Li の占有率が異なる。⁵⁾

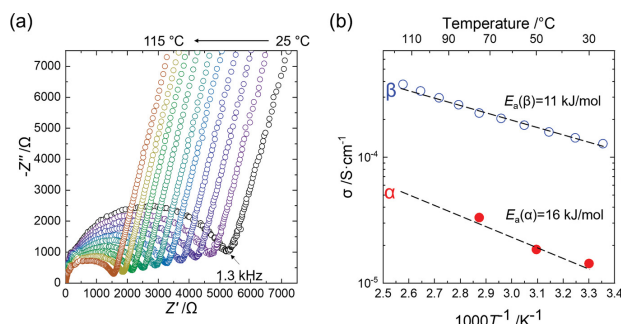


図6 新規 Li_3YCl_6 の(a)ナイキストプロットと(b)イオン伝導度. 新規の β 相のイオン伝導度は既報の α 相より高い.⁵⁾

図6は、それぞれ595Kと700Kで合成された α -および β - Li_3YCl_6 のインピーダンス測定によって見積もられた Li^+ 伝導度である. 室温付近での β - Li_3YCl_6 の Li^+ 伝導度 ($1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) は、 α - Li_3YCl_6 の伝導度 ($1.4 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) よりも高く、 β - Li_3YCl_6 の活性化エネルギー (11 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) は、 α - Li_3YCl_6 (16 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) よりも低くなった.

β - Li_3YCl_6 は、固体電解質の合成で一般的に用いられるボールミルでは合成できず、古典的な固相反応で合成される. 一般に固相合成の温度は高いと考えられているが、ハロゲン化合物のような相互作用の弱い化合物の合成においては低温でも進行するということが興味深い. この β - Li_3YCl_6 の合成可能な温度域は狭いが、幸運にもその場測定によって発見することができた. その場実験の測定に要した時間は約20分であり、迅速な新規化合物の発見を可能にした.

4. まとめ

固相合成反応の速度論的理解はまだまだ論理化されていない部分が多く、新規物質探索も試行錯誤が多い. 放射光を用いたその場測定で反応途中を見ることができ、新しい結晶相を効率的に探索することが可能である. まだまだ理解と解析が追い付いていないが、筆者は反応途中には未知の相が存在することが多々あることを様々な系でみてきている. このような反応途中の相はこれまで見過ごされてきた相であり、膨大な数の機能性材料が生み出されることが期待できる.

謝 辞 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、JSPS 科研費 JP20KK0124 や JST さきがけ JPMJPR21Q8 の研究内容です.

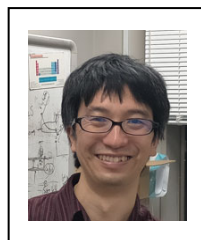
文 献

- 1) A.S. Haynes, et al., *J Am Chem Soc*, **139**, 10814-10821, (2017).
- 2) A. Miura, et al., *Adv. Mater.*, **33**, e2100312, (2021).
- 3) S. Kawaguchi, et al., *Rev Sci Instrum*, **88**, 085111, (2017).
- 4) N. Takahashi, et al., *J. Alloys Comp.*, **750**, 409-413, (2018).
- 5) H. Ito, et al., *Adv. Sci.*, **8**, e2101413, (2021).
- 6) T. Asano, et al., *Adv Mater*, **30**, e1803075, (2018).
- 7) X. Li, et al., *Energy Envir. Sci.*, **13**, 1429-1461, (2020).
- 8) R. Schlem, et al., *Chem. Mater.*, **33**, 327-337, (2021).
- 9) R. Schlem, et al., *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1903719, (2019).
- 10) E. Sebti, et al., *J Am Chem Soc*, **144**, 5795-5811, (2022).

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. 専門は固体化学, 新規物質合成, 結晶構造解析, 反応解析.



[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