



HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---------------------|---|
| Title | Low-temperature Synthesis of $MgCr_2S_4$ and Li_3YCl_6 and the Type of Metastability [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s) | 井藤, 浩明 |
| Degree Grantor | 北海道大学 |
| Degree Name | 博士(工学) |
| Dissertation Number | 甲第15411号 |
| Issue Date | 2023-03-23 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/89847 |
| Rights(URL) | https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/ |
| Type | doctoral thesis |
| File Information | IT0_Hiroaki_abstract.pdf, 論文内容の要旨 |



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学）

氏名 井藤 浩明

学位論文題名

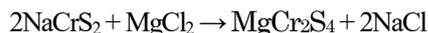
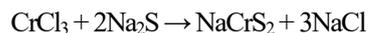
Low-temperature synthesis of MgCr_2S_4 and Li_3YCl_6 and the type of metastability (MgCr_2S_4 および Li_3YCl_6 の低温合成と準安定性の種類)

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、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ため、より低温での材料合成が求められている。

これまでに異なる反応経路や出発物質、液相合成および気相合成を使用することによって材料の選択的低温合成が行われてきた。例えば、固相合成のうちボールミルを用いた機械的な混合で材料を合成するメカノケミカル合成は室温でアモルファス材料が得られる。また、ゾルゲル法などの液相合成や、固相反応に対して少量の水を添加する **water-assisted solid-state reaction** では液相の高い物質拡散速度により反応が低温短時間で進行する。これらの合成法を用いることで、最安定相と比較して優れた特性を示す熱力学的準安定な材料が報告されている。しかし、材料のまた、新規材料の選択的な合成過程についての理解は限られており、合成には試行錯誤が必要である。

以上の背景をもとに本論文は、熱力学的競合相の存在する材料である MgCr_2S_4 および Li_3YCl_6 を対象として、選択的な低温合成および熱力学的な準安定性の種類の整理、 Li_3YCl_6 の多形の準安定性についての評価を行った。

第二章では MgCr_2S_4 の低温合成と相図を用いた反応エンタルピー変化による反応の評価を行った。 MgCr_2S_4 は構成元素の単体を用いた $800\text{ }^\circ\text{C}$ 2週間の加熱により既に合成されている。しかし、 Cr_2S_3 の生成が競合し過剰な MgS の添加により単相に近い試料が得られ、高温では MgS と Cr_2S_3 に分解する。そこで、フラックスを用いたメタセシス反応により低温合成を試みた。フラックスおよびメタセシス反応の使用により、それぞれ高い物質拡散速度や大きな反応エンタルピー変化が期待される。用いた二段階の反応を以下に示す。



結果として、この反応性のフラックスを用いたメタセシス反応を用いた新規低温合成法により、既報より低温かつ短時間の $500\text{ }^\circ\text{C}$ 30分の加熱で MgCr_2S_4 を選択的に合成した。さらに擬三元相図を作成し反応機構の熱力学的説明を行った。

第三章では、 LiCl と YCl_3 から塩化物 Li_3YCl_6 の新規多形を低温合成し、結晶構造を解析した。 Li_3YCl_6 は Li イオン伝導性を持つ固体電解質として研究されており、固相合成やメカノケミカル合成が用いられている。また、冷

却速度に依存し結晶構造がわずかに変化することが知られている。そこで、本研究では低温においてさらなる新規多形が存在することを期待し、in-situ XRD を用いて Li_3YCl_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、 ^7Li 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明らかになった。

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、三章で見出した Li_3YCl_6 の多形の準安定性を評価した。これまでに速度論を用いた熱力学的競合相の選択的合成の理解として kinetic trapping と kinetic control が提案されている。kinetic trapping では温度や圧力など熱力学的パラメータの使用により標準状態における準安定相が安定化されクエンチなどで速度論的に取り出される。また、kinetic control では熱力学的な安定性が変化せず、反応の進行により一度生成した準安定相が安定相に転移する場合に反応の活性化エネルギーを制御し反応を抑制する。また、温度など熱力学的な変数により標準状態の準安定相が安定となる安定性は remnant 準安定提唱されている。本研究では remnant 準安定性と対になる準安定性として intermediate 準安定性を提案した。Intermediate 準安定性の多形は条件によらず準安定であり、安定相のアニールではえられない。高温加熱により生じた Li_3YCl_6 を急冷し、アニールした結果、相転移が可逆的に進行した。さらに、三章で発見した多形が低温安定相であり、既知相が室温付近での remnant 準安定相であることが明らかとなった。

以上のように、本研究で熱力学的競合相の選択的な低温合成を行い反応の理解を行った。さらに、反応のエンタルピー変化を調節することで熱力学的駆動力が制御可能であることや、フラックスを用いることで硫化物の低温合成が可能であること、熱力学的に準安定性を整理することで、熱力学的競合相の合成法を理論的に理解し、設計できる可能性を示した。