HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	14章　電池材料の非平衡合成と準安定性
Author(s)	三浦, 章
Relation	固体材料開発のフロンティア ： 熱力学的支配を超えた物質合成と新機能開拓を目指して, ISBN:9784759814095
Issue Date	2024-04-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/91675
Rights	(c)日本化学会/化学同人　『CSJカレントレビュー49号　固体材料開発のフロンティア：熱力学的支配を超えた物質合成と新機能開拓を目指して』
Type	journal article
File Information	CSJカレントレビュー49_14.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

(c)日本化学会/化学同人
『CSJ カレントレビュー49 号
固体材料開発のフロンティア：熱平衡反応を超えた物質合成と新機能開拓』
Chapter 15

電池材料における準安定性と材料合成

Metastability in battery materials and material synthesis

北海道大学　三浦 章，忠永 清治

はじめに

本章では，準安定性の種類と定義を第一節で説明したのち，全固体電池に用いられる硫化物系固体電解質開発の歴史と残留準安定相と中間準安定相の関連性を第二節で説明する．筆者らが研究している固相合成反応の観察・論理化に関する進展を第三節に紹介する．

第一節　準安定性の種類と定義

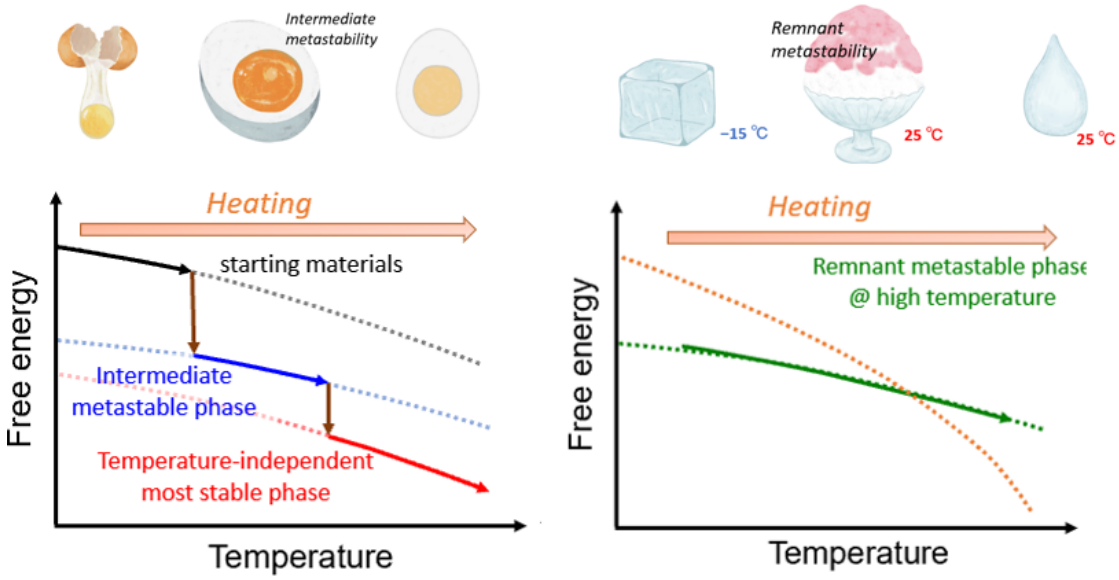


図 1　残留準安定相(Remnant metastability)と中間準安定相(Intermediate metastability)の概念図[1]

準安定相は，最安定相よりも不安定であるが速度論的に安定化されている相として理解することができる．しかし，熱力学的条件が変化する際には，準安定相は，残留準安定相(Remnant metastability)と中間準安定相(Intermediate metastability)とに分類できる．[1]残留準安定相は，かつて異なる熱力学的条件で最も安定だった相が残留した相であり，熱力学的パラメータである温度などの示強関数を変化させた際に安定相への相転移を動力学的に回避することで得られる．[2]したがって，この準安定相は，一旦は最も安定な相として定義できる．例えば，氷は氷点下では安定であり，室温では溶けていくが短時間では室温で保持できるため残留準安定相である．また，高温で溶融した物質は急冷することで，室温でガラス状態を維持することができる．これら残留準安定相は，安定相になったあともう一度温度を変えること相変化させることが可能である．この概念を温度とエネルギーで描くと，安定相と残留安定相のエネルギーは温度を変えると交差する．一方，中間準安定相は最も安定な状態を経由しない．このような中間準安定相を得る際にはエネルギー的に不安定な出発試料を用いることが重要である．たとえば，前述のガラスは残留準安定相でありエネルギー的に高い状態にある．この残留準安定相をアニールすることで，ガラスの内部にわずかにエネルギー的に安定化された中間準安定相を形成することが可能である．安定相とこの中間安定相のエネルギーは，温度を変えても交差しない．

また，これらの残留安定相と中間安定相の概念の説明において本節では温度をパラメータとしたが，その他のさまざまな熱力学的な示強関数（圧力，磁場の強さ，電場，表面張力，応力，化学ポテンシャルなど）をパラメータとし，この準安定性の概念は使うことができる．

第二節　ガラス及びガラスセラミックス固体電解質の歴史と準安定性

近年盛んに研究されている全固体電池は，液体電解質の代わりに固体電解質を用いることで，高い安定性や高エネルギー密度，広い動作温度が期待されている次世代の電池である．固体電解質の歴史をさかのぼると，1970 年代に発見された銀イオン伝導性ガラスの研究がある．初期の研究としては，AgI-$Ag_4P_2O_7$ 系や AgI-Ag_2O-M_mO_n(M=B,Si,Fe,P,V,As, Cr, Se, Mo)などの系が精力的に探索された．1990 年代には，酸化物の O^{2-}を S^{2-}や Se^{2-}などのカルコゲナイトに置き換える研究が行われ，さまざまな超イオン伝導体ガラスが発見された．[3]

1991 年には，ガラス中の AgI 高濃度領域では，高温相（低温での残留準安定相）である α-AgI 微結晶が析出したガラスができることが示された．[4] α-AgI 相は，高イオン伝導性を示すことが知られている．これらの研究からガラスマトリックス中に超イオン伝導体

結晶相微結晶が析出した「結晶化ガラス」が機能性準安定材料として研究されるようになった．

これらの銀系イオン伝導体の知見を活かし，全固体リチウム電池の固体電解質として用いることができるリチウムイオン伝導体が開発されてきている．現在，固体電解質として広く用いられている材料として，Li_3PS_4-P_2S_5ガラスがあげられる．Li_3PS_4-P_2S_5ガラスは大気中の水分と反応することで硫化水素ガスを発生するため低露点雰囲気下で扱う必要があるものの，室温で 10^{-4} S/cm 程度の高いリチウムイオン伝導性と室温でプレス成型するのみで変形する優れた機械的特性を備え，現在研究が加速している全固体電池の標準的な固体電解質となっている．

Li_2S と P_2S_5 とで形成する安定相は Li_2S:P_2S_5 の比が 75：25 の際に形成する Li_3PS_4 である．[5]Li_3PS_4 には，低温相（γ），中温相（β），高温相（α）が知られている．ガラス相はこれらの結晶相よりも不安定であり，高温からの急冷によって得られる．このガラス相は，高温で安定化されたのちに急冷によって得られることから，残留準安定相である．このガラス相をゆっくり昇温すると安定相であるγ-Li_3PS_4相が形成し 10^{-5} S/cm 程度とイオン伝導度が落ちる．

Li_3PS_4 以外の Li_2S:P_2S_5 の比を変えた組成の結晶相（$LiPS_3$, $Li_4P_2S_7$, $Li_7P_3S_{11}$, Li_7PS_6）が報告されているが，これらはLi_3PS_4，γ-Li_3PS_4およびP_2S_5をつないだ線から形成される熱力学的凸包の上部に位置していることから，熱力学的には Li_3PS_4，γ-Li_3PS_4，P_2S へと分解する準安定相である（図２）．[5]ガラス相は，これらの結晶相よりもよりもさらに不安定な準安定相として存在する．Li_3PS_4:P_2S_5 の比を 70:30 としたガラスを 240℃付近で加熱すると$Li_7P_3S_{11}$相がガラス中に形成する．[6]これは，Li_3PS_4 と P_2S_5 を直接加熱しても得ることができないため，合成の過程で一度も再安定化されていない中間準安定相と考えられる．$Li_7P_3S_{11}$ を含むガラスセラミックスは，イオン伝導度が 10^{-3} S/cm まで上昇する．[7]300℃以上になると硫黄蒸気の生成を伴い$Li_7P_3S_{11}$は分解する．

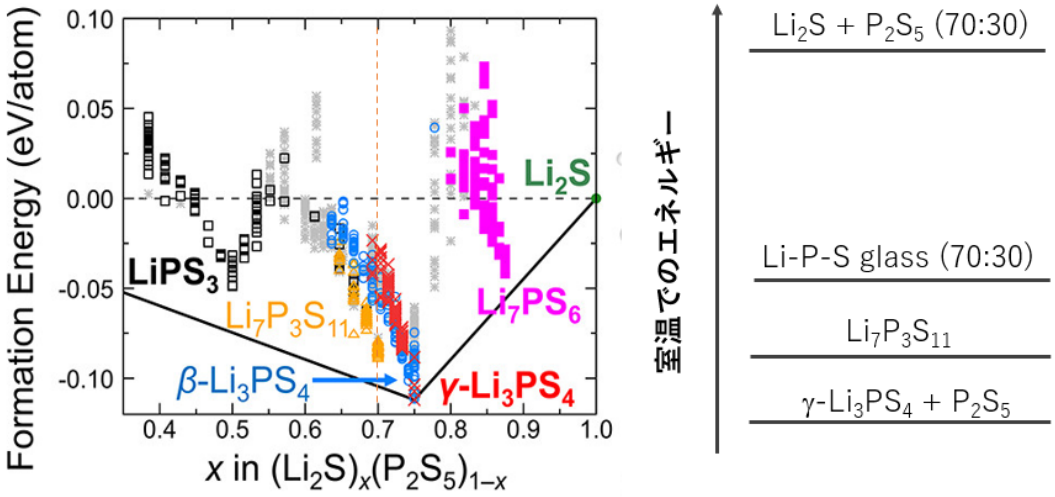


図２　（左）Li_2S と P_2S_5 の熱力学的凸包（Convex hull）．[5]．結晶相にとさまざまなガラスを模した局所構造エネルギーを計算で示している．（右）室温における Li_3PS_4:P_2S_5 の比を 70:30 とした際のエネルギー準位．

これらの硫化物固体電解質の合成法として，固相合成法としてボールミルを用いたメカノケミカル合成が広く使われている．[8]ボールミルを用いることで加熱・急冷を経ずに，ガラスなどの高温安定相の微粉末を合成することが可能である．また，有機溶液を用いた液相合成法による合成による様々な硫化物電解質が合成されており，固相合成では得ることが困難である相を生成することも報告されている．[9] Li_3PS_4 と P_2S_5 を 70:30 の比で混合し，アセトニトリル中で反応させることによって Li_3PS_4・アセトニトリル錯体が未反応の Li_2S とともに生成する．これらを 260°C に加熱することで，アセトニトリルの気化を伴う錯体分解生成物と Li_2S との反応を経て，$Li_7P_3S_{11}$ 相を得ることができる．

３．その場解析を用いた準安定・多元系材料の探索

電池材料をはじめとする様々な材料は，様々な元素を含む多元素系へと進化してきた．たとえば，初期の正極材料は $LiCoO_2$ であったが，コバルト金属の資源的な制約があることから，$Li(Ni,Mn,Co)O_2$ や $LiFePO_4$ といった多元素系化合物が探索されてきた．[10]また，結晶の硫化物固体電解質は，Li_6PS_5Cl 固体電解質[11]や $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 固体電解質[12]が開発されており，近年はイオン伝導度向上のために他元素置換が行われている．

このような多元素系の化合物を探索するにはどのような指針があるだろうか．準安定な化合物探索と多元素系物質の探索には，実は似た難しさが存在する．多元素化合物の構成元素が増えるにつれ，探索の組み合わせが増えると同時に熱力学的に競合する安定相や準安定相の種類が飛躍的に増えていく．[2]出発試料の組み合わせも飛躍的に増大し，さらに温度条件や混合条件などさまざまな状態が存在する．M. Jansen の思考実験によると，高温

超伝導体 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ を合成するための実験を網羅的に行おうとすると 27000 時間が必要である．[13]明らかに網羅的な探索は，時間とコストが多大にかかり現実的ではない．計算科学的を用いた網羅的な計算も進んでいるが合成しないことには計算の妥当性すら証明できず，近年行われているロボティクスを用いた探索もこの膨大な物質空間を探索するには不十分であろう．

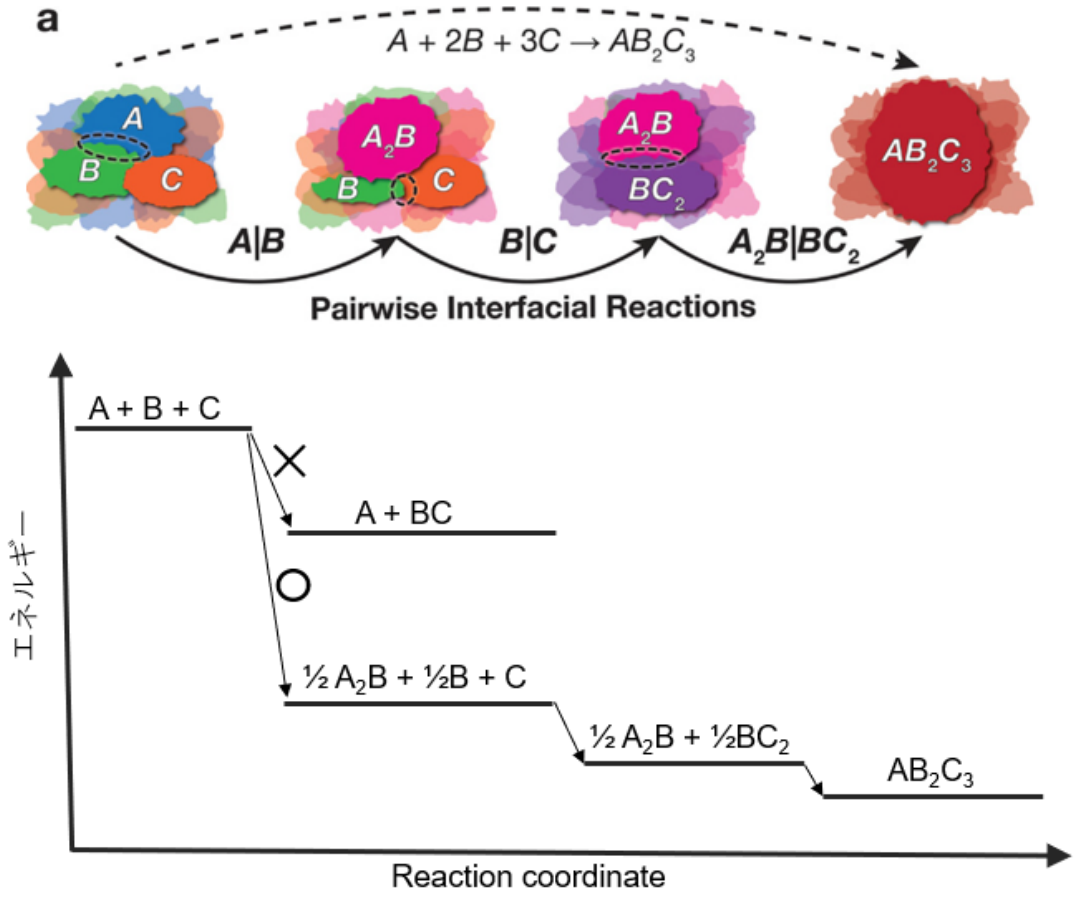


図３　界面領域での対反応（Sequential Pairwise Reactions）で進行する固相反応の概念図と，対反応で考える合成反応メカニズム[14]

このような背景から，筆者らは効率的な新規材料の開発には合成反応の理解が必須と考えている．固相合成は，混ぜて焼くだけの単純な反応であるが，その内部はブラックボックスである．筆者らは複雑な反応であっても，固相界面から順番に反応が起こると考えることで，固相反応を分解し，エネルギー消費の大きな界面から合成反応が進行することを提案している（図３）．[14, 15]ここで熱力学的駆動力は第一原理計算によって計算することが可能であり，Materials Project [16]などの第一原理計算データベースを用いて見積も

ることも可能になってきている．その一方，速度論的駆動力の理解には，拡散・核生成・結晶成長といったさまざまなファクターを考える必要があり，まだまだ理論化は困難と考えている．

また，その場解析は単純な系であっても新規相探索に有効である．筆者らは塩化物の固体電解質を以下の固相反応で合成する反応を放射光 XRD で測定した．[17]

$3LiCl + YCl_3 \rightarrow$ S-Li_3YCl_6 (>500 K)$\rightarrow$ T-Li_3YCl_6(>650 K)

その場 XRD パターンを図 4 に示す．合成反応は 500 K 以上ではじまるが，T 相の特徴である 101 ピークはさらに高温の 650 K 以上でのみ観測され，T 相での Li_3YCl_6 中でのイットリウムの規則性が高温で表れる．

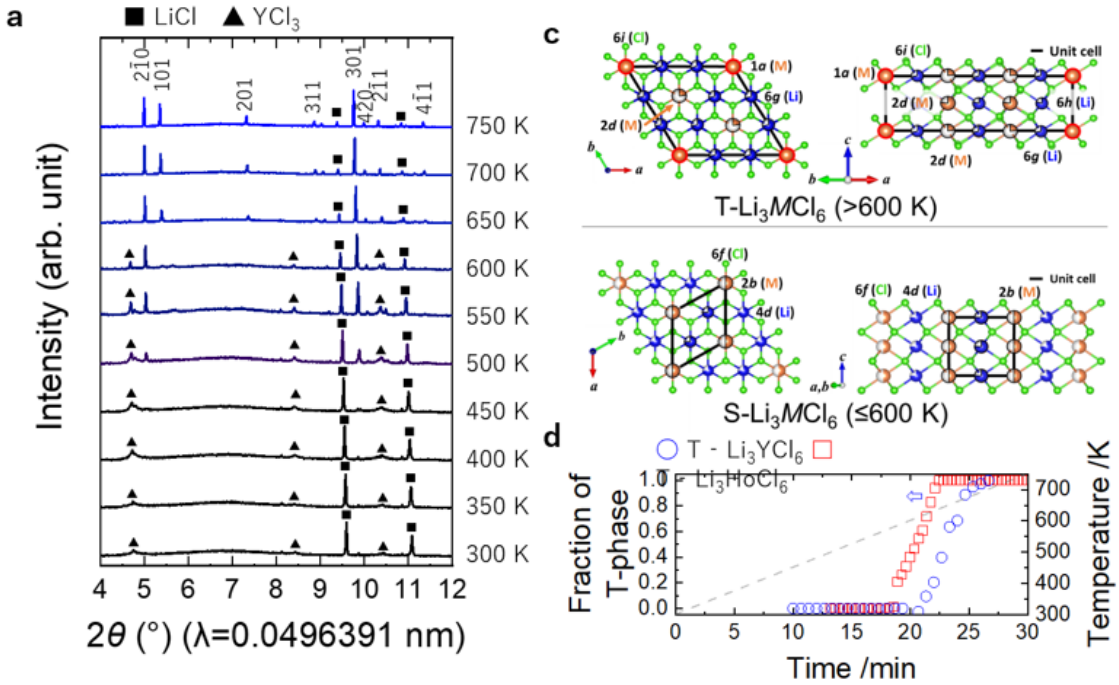


図 4　LiCl と YCl_3 の固相合成反応のその場 XRD パターン[1]

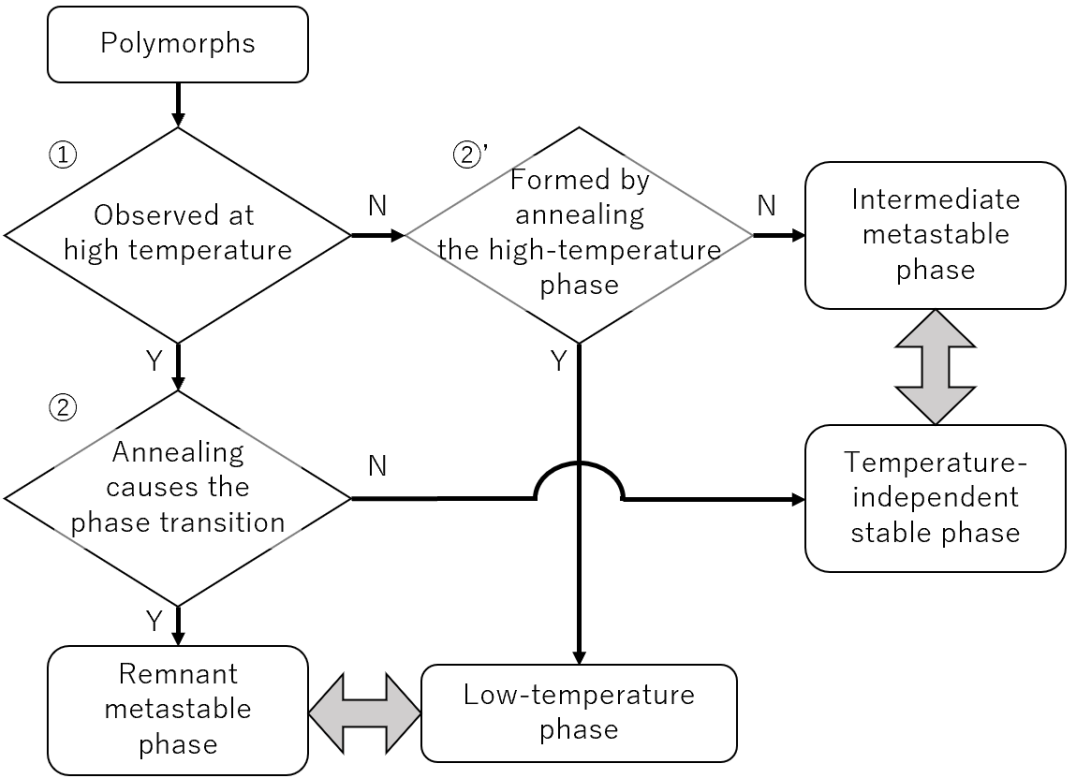


図５　準安定性を決定する決定木[1]

また，このように発見した相が，低温安定相であるか中間準安定相であるかは慎重に調査する必要がある．ここで，低温安定相と中間準安定相を区別するためのスキームを図６に示す．[1]低温安定相と高温安定相がある場合と，中間準安定相と温度に依存しない安定相がある場合に分けられる．ここでは，急冷した T-Li_3YCl_6 を 300 度でアニールすることで S-Li_3YCl_6 相に変化したことから，ここで発見した S-Li_3YCl_6 相は低温安定相，高温で表れた T-Li_3YCl_6 相は室温での残留準安定相であることが明らかになった．リチウムのエントロピーやカチオンの規則性などを定量化することができると，将来的にはこのような相変化を理論化することが可能になるだろう．

5. まとめ

新規化合物・材料開発において準安定性の理解は欠かすことができなく，電池材料においてもさまざまな準安定材料が議論されてきている．本章では，硫化物固体電解質の合成を例として，準安定材料の合成メカニズムについて紹介した．また，筆者らが行っているその場測定による固相合成反応解析について紹介した．

今後の展望としては計算科学を用いた網羅的な探索に加え，熱力学的に競合した相を作り分ける技術・知識は欠かすことができない．合成反応は予測できない部分が多く，前駆

体，粒子径，添加物，合成温度など多数のファクターが絡み合って進行していくと考えられている．このパラメータについて，その場解析を含むさまざまな方法で理論に組み入れていくのが筆者らのアプローチであり，中間準安定相と残留準安定相の概念はその第一歩と考えている．論理的な合成設計は，効率的に材料を開発していくためのブレークスルーであり，成し遂げなければならない魅力的な挑戦と考えている．

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, JST さきがけ JPMJPR21Q8 の助成を受けたものです．

文献

[1] Akira Miura et al., Bulletin of Japanese Chemical Society 96(11) 1262-1268.

[2] W. Sun, S.T. Dacek, S.P. Ong, G. Hautier, A. Jain, W.D. Richards, A.C. Gamst, K.A. Persson, G. Ceder, The thermodynamic scale of inorganic crystalline metastability, Science Advances 2(11) (2016) e1600225.

[3] 河村純一, ガラスのイオン伝導研究の歴史と未来 第 81 回固体イオニクス研究会テキスト, 日本固体イオニクス学会, 札幌, 2022.

[4] M. Tatsumisago, Y. Shinkuma, T. Minami, Stabilization of superionic α-AgI at room temperature in a glass matrix, Nature 354(6350) (1991) 217-218.

[5] H. Guo, Q. Wang, A. Urban, N. Artrith, Artificial Intelligence-Aided Mapping of the Structure-Composition-Conductivity Relationships of Glass-Ceramic Lithium Thiophosphate Electrolytes, Chem Mater 34(15) (2022) 6702-6712.

[6] K. Minami, F. Mizuno, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Lithium ion conductivity of the Li2S–P2S5 glass-based electrolytes prepared by the melt quenching method, Solid State Ionics 178(11) (2007) 837-841.

[7] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, New, Highly Ion-Conductive Crystals Precipitated from Li_2S–P_2S_5 Glasses, Advanced Materials 17(7) (2005) 918-921.

[8] H. Morimoto, H. Yamashita, M. Tatsumisago, T. Minami, Mechanochemical Synthesis of New Amorphous Materials of 60Li2S·40SiS2 with High Lithium Ion Conductivity, Journal of the American Ceramic Society 82(5) (1999) 1352-1354.

[9] A. Miura, N.C. Rosero-Navarro, A. Sakuda, K. Tadanaga, N.H.H. Phuc, A. Matsuda, N. Machida, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Liquid-phase syntheses of sulfide electrolytes for all-solid-state lithium battery, Nature Reviews Chemistry 3 (2019) 189-198.

[10] A. Manthiram, A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry, Nat Commun 11(1) (2020) 1550.

[11] H.-J. Deiseroth, S.-T. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zaiß, M. Schlosser, Li_6PS_5X: A Class of Crystalline Li-Rich Solids With an Unusually High Li^+ Mobility, Angewandte Chemie 120(4) (2008) 767-770.
[12] Y. Kato, S. Hori, R. Kanno, $Li_{10}GePS_2S_{12}$ ‐ Type Superionic Conductors: Synthesis, Structure, and Ionic Transportation, Advanced Energy Materials 10(42) (2020) 2002153.
[13] M. Jansen, A Concept for Synthesis Planning in Solid-State Chemistry, Angewandte Chemie International Edition 41(20) (2002) 3746-3766.
[14] 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, Observing and Modeling the Sequential Pairwise Reactions that Drive Solid-State Ceramic Synthesis, Advanced Materials 33(24) (2021) e2100312.
[15] 三浦章, セラミックス合成過程の直接観測と計算モデル, 日本結晶学会誌 63(4) (2021) 255-256.
[16] Materials Project. https://next-gen.materialsproject.org/.
[17] H. Ito, K. Shitara, Y. Wang, K. Fujii, M. Yashima, Y. Goto, C. Moriyoshi, N.C. Rosero-Navarro, A. Miura, K. Tadanaga, Kinetically Stabilized Cation Arrangement in Li_3YCl_6 Superionic Conductor during Solid-State Reaction, Advanced Science 8(15) (2021) e2101413.

キーワード

残留準安定相(Remnant metastability)

　残留準安定相は，かつて異なる熱力学的条件で最も安定だった相が残留した相であり，熱力学的パラメータである温度などの示強関数を変化させた際に安定相への相転移を動力学的に回避することで得られる．[2]したがって，この準安定相は，一旦は最も安定な相として定義できる．

中間準安定相(Intermediate metastability)

　残留準安定相と異なり最も安定な状態を経由しない準安定相．このような中間準安定相を得る際には出発試料の選択が重要である．

全固体電池

一般的に有機溶媒用いられる電解質を固体電解質に置き換えた電池.

固体電解質

電場によってイオンを移動させられる物質を超イオン伝導体とよび，その中でも電池に用いられるものを固体電解質という．イオン伝導率が高いことに加え，電池の動作においても安定である必要がある．

熱力学的凸包

熱力学的安定性を示す相図．近年は第一原理計算によってさまざまな組成とエネルギーの関連性が計算されており，物質の安定性を議論できる．

コラム II
「いま一番気になっている研究者・研究」

Prof Wenhao SUN

Northwestern University を卒業した後，Massachusetts Institute of Technology で博士取得（指導教員 Gerbrand Ceder），Lawrence Berkeley National Laboratory で博士研究員・常勤研究員を経て 2020 年から University of Michigan で研究室を主宰している．研究室はデトロイト空港から車で 30 分ほどの自然豊かな学術都市である Ann Aber にある．熱力学データを基盤に，計算化学や実験データを組み合わせ合成反応を理論的に解明しようとしている．主な研究成果としては，三次元窒化物の安定性・準安定性を議論した A map of the inorganic ternary metal nitrides[Nature Materials volume 18, pages732–739 (2019)]や，固相合成反応を熱力学的にモデル化した[The interplay between thermodynamics and kinetics in the solid-state synthesis of layered oxides, Nature Mater (10):1088-1095 (2020)][Observing and Modeling the Sequential Pairwise Reactions that Drive Solid-State Ceramic Synthesis, Advanced Materials 33(24) (2021) e2100312 がある．