



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	固体電解質合成の隠れパラメータ：予備混合の効能：メカノケミカル合成前の予備混合でイオン伝導度が大きく向上
Author(s)	三浦，章；藤井，雄太；忠永，清治 他
Citation	クリーンエネルギー / クリーンエネルギー編集委員会 編，34(5)，34-38
Issue Date	2025-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95832
Type	journal article
File Information	固体電解質のメカノケミカル合成における予備混合の重要性_0114_KT_F_S0_20250120 .pdf



固体電解質合成の隠れパラメータ: 予備混合の効能

サブタイトル: メカノケミカル合成前の予備混合でイオン伝導度が大きく向上

北海道大学 三浦章 藤井雄太 忠永清治

東北大学 大野 真之

全固体池の高速充放電および高エネルギー密度化を達成するためには、高イオン伝導性固体電解質の開発が不可欠である[1]。多くの研究者が、様々な製造技術や組成で得られた固体電解質の構造とイオン伝導度について報告している。しかし、論文を参考に合成したとしても、報告されるイオン伝導度と実際に自分で合成したイオン伝導度が大きく異なることが多々ある。これらのことは、まだ論文に明文化されていない重要なパラメータが隠されていることを示唆しており、これらを理解することは電池材料創出のみならず、多岐にわたる機能性材料合成において重要である。このような背景のもと、我々は電池材料創出に広く使われているメカノケミカル合成の前に行う手での予備混合に着目し(図 1)、予備混合が固体電解質合成に大きな影響を与えることをアメリカ化学会の ACS Energy Lett に報告した[2]。本編は、この論文を日本語でまとめ、一部再構成したものになっており、詳細なデータは原著論文を参照していただきたい。



図1 手混合および遊星ボールミルの写真

高いイオン伝導度と優れた機械的特性を持つ硫化物および塩化物電解質が明らかになっている[3, 4]。これらの電解質は、一般的に遊星型ボールミルを用いたメカノケミカル合成によって製造されており、この手法では機械的な摩砕・粉砕を経て生成物を得ることができる。メカノケミカル合成の際には、一般にジルコニアポットとジルコニアボールを用いた遊星型ボールミルで、

数時間から数十時間の混合を経て合成される[5]。Li₇P₃S₁₁は準安定相として認識されており、遊星型ボールミルによって生成された Li₂S-P₂S₅ガラスを熱処理することで結晶化し、優れたリチウムイオン伝導性を示す[6]。NaTaCl₆は近年発見された塩化物固体電解質であり、遊星型ボールミルによって合成され、結晶相とアモルファス相の混合物として優れた高電位での安定性を示すナトリウムイオン伝導体である[7]。どちらの場合も、粉末量、ボール数、回転速度、ボールミル時間など、広範囲のボールミル実験パラメータが検討され、目的相の合成に成功している。この実験事実から、Li₇P₃S₁₁と NaTaCl₆を製造するためのこれらの合成方法は確立されているように考えることは自然であろう。それにもかかわらず、X線回折によって評価された見かけの結晶構造はほぼ同一である一方で、それらのイオン伝導度には大きな違いがあることも報告されており、その違いの要因は明らかではない。

遊星型ボールミルを用いた 15 件の Li₇P₃S₁₁の合成例のうち、3 件のみが、ボールミル前に出発粉末を乳鉢・乳棒を使い手混合したこと、ボールミルの途中段階で粉末を回収し乳鉢・乳棒により手混合したことを記述している。本論文では、この乳鉢を用いた混合のことを、ボールミルでの混合と区別するために「予備混合」と記載する。また、近年発見された NaTaCl₆に関する 3 件の研究のうち 1 件のみが、出発粉末の予備混合について記述している。これらの事実は、予備混合は重要ではないと考えられてきた、もしくは書く必要があまりないものと考えられてきたことを示唆している。確かに、遊星型ボールミルにおける粉碎のエネルギーと時間は、乳鉢・乳棒を用いた予備混合よりはるかに大きいため、手での予備混合が大きな影響を考えることは自然なことかもしれない。

本研究では、メカノケミカル合成における予備混合が、生成物の結晶化メカニズムとイオン伝導度に及ぼす影響を XRD、NMR、交流インピーダンス測定を用いて調査した。

図 2 に示すように、既存の文献に基づいたボールミルと加熱により Li₇P₃S₁₁を合成した。2 つのルートの違いは、メカニカルミリング前に予備混合を実施するかどうかである。サンプル 1 では、手ですりつぶした Li₂S 前駆体を、めのう乳鉢と乳棒を用いて P₂S₅と 20 分間十分に混合した。本研究ではこの処理を予備混合と定義する。一方、比較対象とした試料は、ボールミル前に前駆体をスパチュラで 2 分間攪拌しただけである。この条件を予備混合なしと定義する。同様に、NaTaCl₆は NaCl と TaCl₅のメカノケミカル合成における予備混合の影響を、予備混合を行ったものと行っていないものの 2 つの NaTaCl₆を調査することによって評価した。NaTaCl₆の合成においては、加熱はおこなっていない。

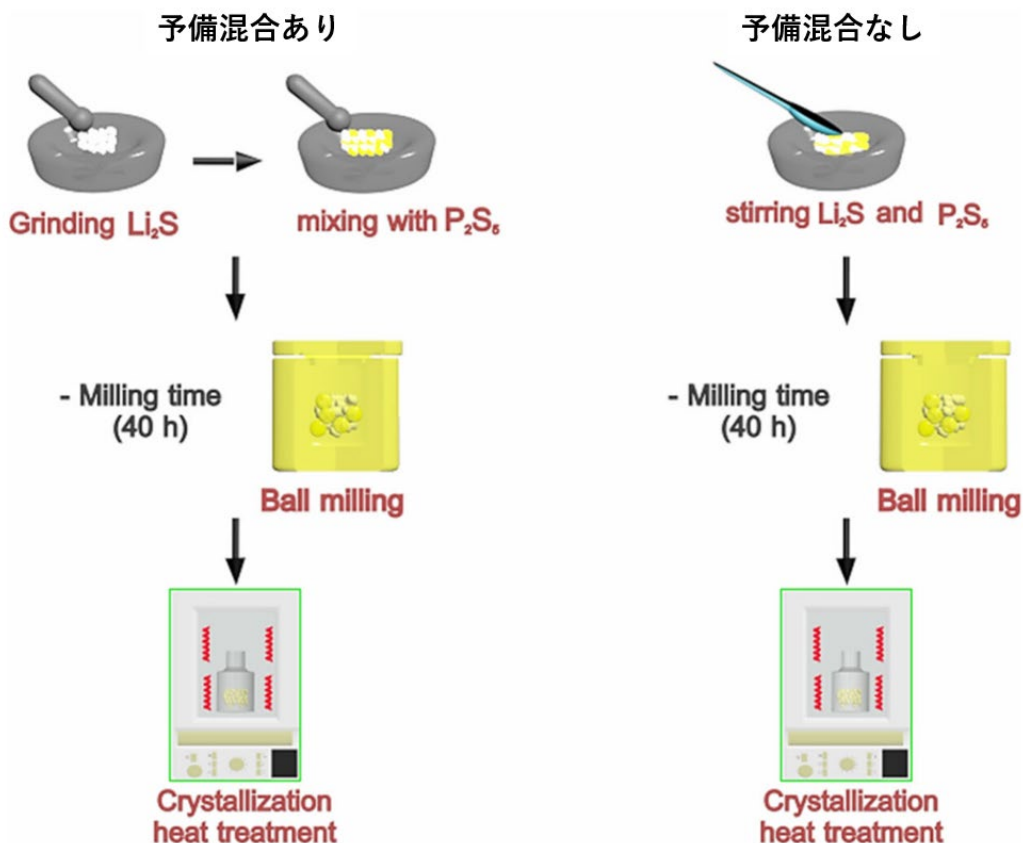


図 2 予備混合が異なる $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の合成経路 [1]

まず、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 合成における予備混合の影響を議論する。ボールミルによって合成された加熱前の化合物を XRD で測定したところ、予備混合の有無にかかわらず両サンプルはブロードなピークを観測し、アモルファスであった。また、SEM 観察によって粒子径に違いはなく、予備混合による大きな差がないことを確認した。

一方、 ^{31}P マジック角回転 NMR (^{31}P MAS-NMR) では予備混合による顕著な差が観測された。図3(a, b)は、加熱前の予備混合の有無でボールミル後によって生成された $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスの ^{31}P MAS-NMR スペクトルを示す。NMR スペクトルでは明らかに異なる局所アニオン配位が観察される。両サンプルのスペクトルは 3 つのピークに分解できる。この中で PS_4^{3-} と $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ は目的相である $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の局所構造であり、微量検出された $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ は不純物相 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ の局所構造である。図 1(c) は、3 つのアニオン種に対応するピークの面積分率の比較を示す。ガラス相はその性質上、様々な局所構造を含むのが一般的であるが、予備混合ありの $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ の量は予備混合なしよりも少ない。さらに、 $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ と PS_4^{3-} の割合は、予備混合ありと予備混合なしでそれぞれ 1.70 と 1.24 である。予備混合ありの面積の割合は、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の理論化学量論比である 2 に近い。

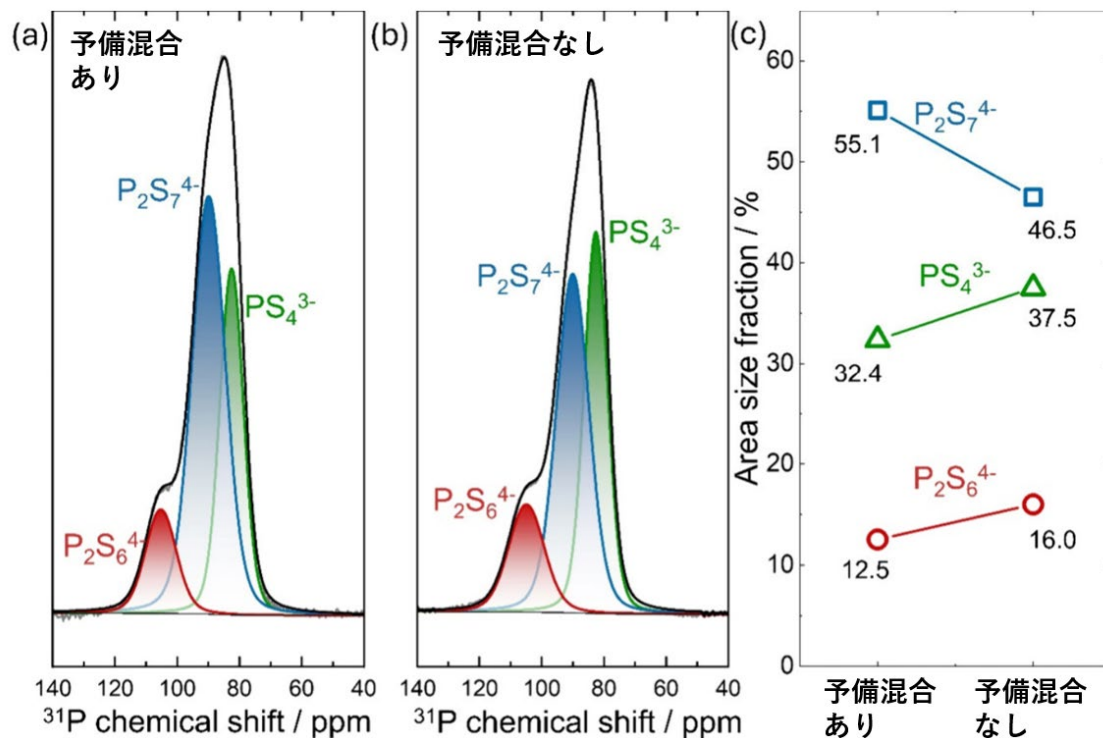


図3 ボールミル後(加熱前)の Li_2S - P_2S_5 ガラスの ^{31}P マジック角回転 NMR (^{31}P MAS-NMR) スペクトル。(c)は面積から求めたアニオン種の割合。[1]

加熱による結晶化挙動は大規模放射光施設(SPring-8)でのその場放射光 XRD によって調査し、予備混合が異なる2つの Li_2S - P_2S_5 ガラスは異なる結晶化プロセスを示すことを明らかにした(図4)。予備混合ありは約 220°Cで $Li_7P_3S_{11}$ への一段階の結晶化を示す一方、予備混合なしは約 220°Cで Li_3PS_4 が最初に形成され、続いて約 240°Cで $Li_7P_3S_{11}$ が形成されるという二段階の結晶化プロセスを経る。様々な温度における $Li_7P_3S_{11}$ 、 Li_3PS_4 、 $Li_4P_2S_6$ の分率をリートベルト解析によって定量化すると、予備混合ありは $Li_7P_3S_{11}$ のみが結晶化するのに対し、予備混合なしは 300°Cでも 11%の Li_3PS_4 と 2%の $Li_4P_2S_6$ を含んでおり、これが後述のイオン伝導度に影響を与えた可能性がある。

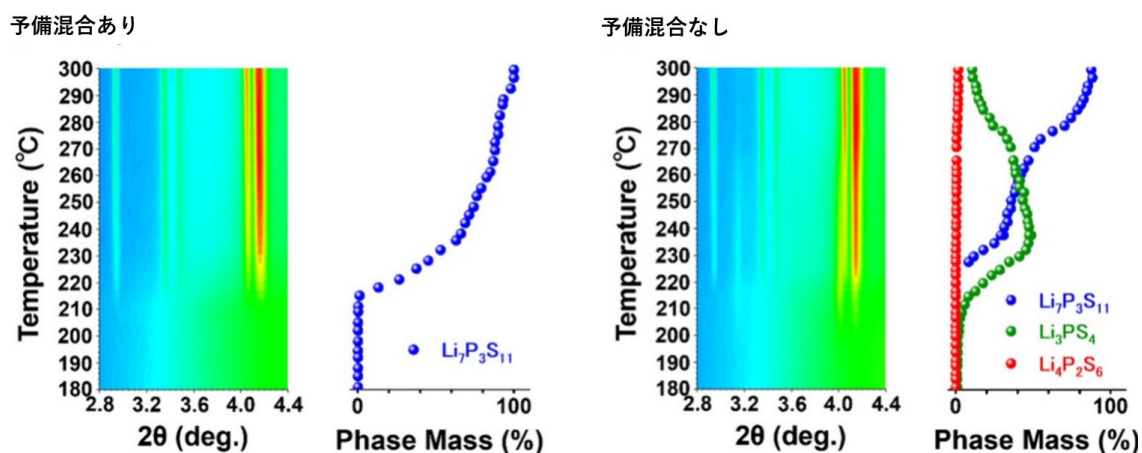


図4 ボールミル後の粉末を 60 °C/min で昇温した際の放射光 XRD パターンと相分率 [1]

上記の局所構造と結晶化挙動の違いは、加熱後に合成される $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 相の伝導度に影響を与えと考えられる(図5)。合成されたサンプルを実験室の XRD で評価した結果、両方とも同様の $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 相が観測された一方で、 ^{31}P NMR スペクトルや放射光を用いた二体分布関数 (Pair Distribution Function) 分析では、明確な差異が観測された。また、予備混合は得られる材料のイオン伝導度にも大きな違いをもたらした。予備混合ありのイオン伝導度は $8.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ である一方で、予備混合なしは $6.7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であった。さらに、温度依存性から求めた予備混合あり (0.27 eV) と予備混合なし (0.37 eV) の活性化エネルギーは異なっており、予備混合の有無が物質中のイオン伝導度に大きな影響を及ぼしていることが確認できる。

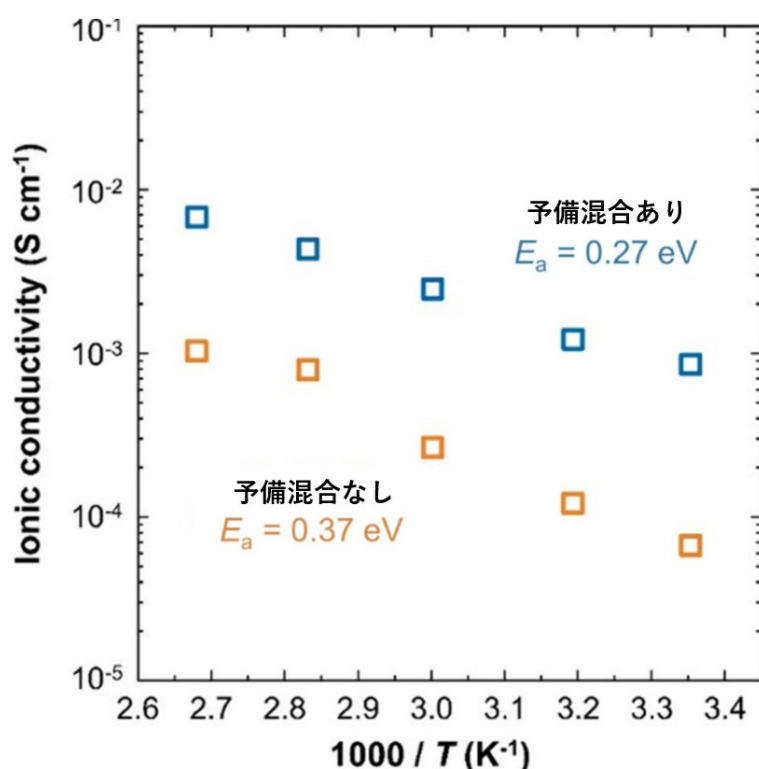


図5 加熱後に生成した $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 相のイオン伝導度 [1]

予備混合の影響をより一般に調べるため、近年発見されたハロゲン化物系固体電解質 NaTaCl_6 においても予備混合のイオン伝導度への影響を調査した(図6)。本研究では、予備混合の有無とボールミル混合時間の異なる 4 つのサンプルを合成した。予備混合なしのサンプルは、原料粉末をジルコニアボールとともにジルコニア容器に直接入れてボールミルすることで合成した。一方、予備混合ありのサンプルは、ボールミルの前に乳鉢と乳棒で原料粉末をよく混合し、ジルコニア容器に投入した。

これらの 4 試料の NaTaCl_6 を実験室での XRD で評価したところ、有意な差は観測されなかった。一方で、イオン伝導度に大きな差が観測された。図6は、予備混合の有無と異なるボールミル時間で得られた 4 つのサンプルの室温イオン伝導度と活性化エネルギーを示す。ボールミル時間を 16.5 時間から 100 時間まで延長すると、イオン伝導度がわずかに向上した。一方、メカノケミカル合成前に予備混合を導入することで、イオン伝導度が約一桁と大幅に向上した。これは前述の $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ と同様の傾向である。予備混合なしでは、100 時間のボールミルでわずかにイオン伝導度が向上したもの、予備混合を行ったサンプルと同じレベルのイオン伝導を達成することはできなかった。これらの結果は、予備混合が重要なパラメータであることを示している。

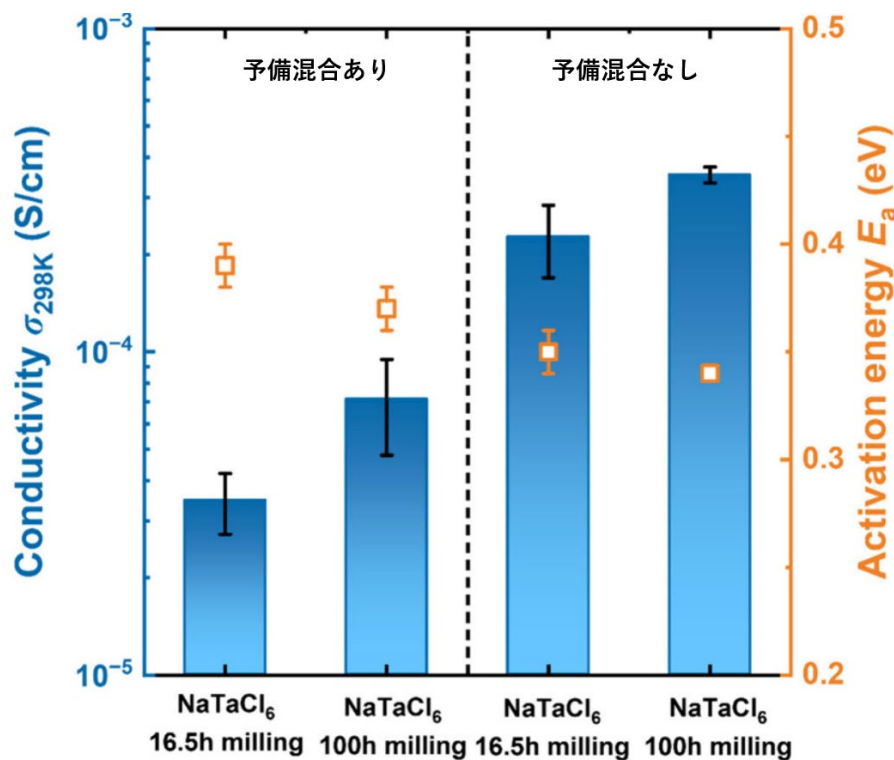


図6 予備混合との有無、ボールミル時間を変化させた際の NaTaCl_6 のイオン伝導度。図中のエラーバーは同じ条件で合成した三つの試料の分散を表す。

まとめ

$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ と NaTaCl_6 の合成は、ボールミル前の予備混合が、局所構造、結晶化温度、イオン伝導度への影響を明らかにした。

- (1) $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ において予備混合を実施しない場合、ボールミル後の局所構造の割合に大きなばらつきが見られ、局所的な不均一性を示唆している。これらの局所的な組成のばらつきは、その後の結晶化プロセスにも影響を与え、これが最終生成物($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$)の構造と特性を変化させる。
- (2) NaTaCl_6 の場合、ボールミル時間を 16.5 時間から 100 時間に延長しても、イオン伝導度はわずかに向上したのみであった。一方、メカノケミカル合成の前に予備混合を行う短い工程を導入することで、結果として得られるイオン伝導体の伝導度が大幅に向上した。ボールミル時間の延長の影響は前駆体の化学的および機械的特性によって異なる場合があるが、予備混合手順は合成時間を短縮させるのに役立つ。
- (3) 異なる機械的特性が、組成の不均一性の潜在的な原因の可能性がある。ボールミリングは、混合粉末がボール間またはボールと容器内壁の間で粉砕されることで、均質化される。このプロセスにより、結晶どうしの粒子の不均一性が機械的混合によって減少し、目的相の形成に必要な拡散長が短縮される。しかし、不均一な前駆体混合物をボールミル容器に導入すると、より柔らかい材料が最初に容器に付着する傾向がある。その結果、不均

一な厚い層が形成され、顕著な局所的な組成のばらつきが生じる可能性がある。出発物質と最終生成物の機械的特性は、反応を進行させる上で重要である可能性がある。

再現性は、固体電池分野のみならず合成化学における大きな課題の 1 つであり、合成する人や環境を大きく受けることはあることが知られている一方で、学理に基づいた研究例は少ない。本研究は、これまで確立したと考えられてきたボールミリングによるメカノケミカル合成において、その予備混合手順の有意な影響に関するものであり、合成条件の詳細を理解することの重要性を示唆するものである。

References

1. Ohno et al., *Prog. Energy* 2 (2) 022001 2020
2. Kızılaslan et al., *ACS Energy Lett.* 10, 156–160 2025
3. N Kamaya et al., *Nature Mater* 10, 682–686 2011
4. T Asano et al., *Adv Mater* 30, 1803075 2018
5. A Hayashi et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 477–479 2001
6. F Mizuno et al., *Advanced Materials* 17 918–921 2005
7. Z Huang et al., *ACS Materials Lett.* 2024, 6, 5, 1732–1738