

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	イオン相関を考慮した微視的固体イオニクスに関する理論的研究
Title(English)	Theoretical study on microscopic solid-state ionics of correlated ion transport
著者(和文)	佐々木遼馬
Author(English)	Ryoma Sasaki
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12420号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:一杉 太郎,館山 佳尚,大場 史康,荒井 創,合田 義弘,鈴木 耕太,清水 亮太
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12420号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	佐々木 遼馬		指導教員 (主)： 一杉 太郎 Academic Supervisor(main)
			指導教員 (副)： 館山 佳尚 Academic Supervisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「イオン相関を考慮した微視的固体イオニクスに関する理論的研究」と題し、固体イオニクスの理論的發展に求められる、イオン伝導度計算の高速化手法の開発と有望な固体電解質のイオン伝導機構の微視的解明を行ったものである。その内容は、以下の 7 章より構成されている。

第 1 章 “Introduction” では、イオン輸送に関する輸送係数の理論計算および Li イオン伝導性固体電解質について概説し、本研究の位置付けと目的を述べている。イオン輸送に関する理論計算に関しては、これまでの経緯と今後の方向性をまとめた、「イオン輸送特性計算における Jacob's Ladder」という概念を新たに提唱した。そして、イオン伝導度計算において、イオンが協働的に伝導する効果 (イオン-イオン相関) を考慮することに伴う計算時間の増大が現状の課題となっていることを論じた。また、代表的な Li イオン伝導性固体電解質を (1) 構成要素が有機系か無機系か、(2) 構造が結晶質か非晶質かで分類し、総括した。本研究では、分子動力学法 (MD) を用いた、イオン-イオン相関を考慮した伝導度の計算時間を短縮する手法開発および高い伝導度をもつ有機分子結晶電解質と無機系コンポジット電解質のイオン伝導機構の微視的解明を目的とした。

第 2 章 “Theory of Molecular Dynamics for Ionic Conductivity” では、イオン伝導度を MD で計算するために必要な理論的背景をまとめた。ここでは、リウビル演算子による MD の時間発展法と輸送係数計算に必要な線形応答理論を紹介した。また、Onsager の流束方程式に現れる種々のイオン輸送係数を計算する方法をまとめた。

第 3 章 “High Conductivity of Organic Molecular Crystal Electrolyte: Li-Li correlation and Li-Crystal Framework Coupling” では、高い伝導度をもつ有機分子結晶電解質 $\text{Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2)(\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ の微視的イオン伝導機構を古典 MD により解明した。この電解質では、Li イオンの欠陥を介して Li イオン同士が強く相関して伝導することが示された。また、その Li イオン伝導は、周囲のスクシノニトリル分子のスイング運動と協調することで高速化されていることを明らかにした。

第 4 章 “Development of Chemical Color-Diffusion Nonequilibrium Molecular Dynamics (CCD-NEMD) for Fast Computation of Ionic Conductivity with Ion-Ion Correlation” では、イオン-イオン相関を考慮した伝導度計算の計算時間を短縮するために、Chemical Color-Diffusion 非平衡 MD (CCD-NEMD) という手法を開発した。CCD-NEMD では、形式電荷に比例する外力をイオンに印加し、生じたイオン流束に対して線形応答理論を元に、伝導度を得る。この外力印加によりイオンの運動が促され、計算時間が短縮される。ここでは、従来の平衡 MD に比べて、計算時間を 1/9 に短縮することに成功した。

第 5 章 “Enhancement of Li_3PS_4 Conductivity by Compositing Glass and Crystal Phases: Interfacial Ionics” では、 Li_3PS_4 のガラス相- β 結晶相コンポジット電解質の伝導度がバルクのガラス相および β 結晶相の伝導度より高くなる過去の実験結果に対して、その要因を CCD-NEMD により解析した。ここでは、3 種類の界面モデルを構築し、そのうちガラス相- β 結晶 (010) 相の界面モデルにおいてガラス領域の伝導度が 2 倍程度向上した。その構造を解析すると、 Li_3PS_4 の中で最も伝導度が高い α - Li_3PS_4 様な構造に転移していることが示され、 α - Li_3PS_4 様構造の発現がコンポジット化による伝導度向上の要因の一つとして示唆された。

第 6 章 “Development of Constant-Current Chemical Color-Diffusion Nonequilibrium Molecular Dynamics (CC-CCD-NEMD) for Further Acceleration” では、室温領域の伝導度の計算時間を短縮するために、定イオン流 CCD-NEMD 法を開発した。本開発手法は、一定の外場によりイオン流束を生成する CCD-NEMD 法 (第 4 章) とは異なり、イオン流束を一定に拘束し外場を揺らがせる。この拘束により、更なる計算時間の短縮が期待できる。ここでは、室温伝導度計算において、第 4 章の手法から計算時間を 1/5 に短縮することに成功した。

第 7 章 “Conclusion” では、本論文を総括し、今後の展望について述べている。

以上要するに、本論文では、イオン伝導度を正確かつ高速に計算する手法開発およびいくつかの有望な固体電解質の伝導機構の微視的解明に成功しており、工学上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として十分に価値があるものと認められる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位(専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	佐々木 遼馬		指導教員(主)： Academic Supervisor(main)	一杉 太郎	
			指導教員(副)： Academic Supervisor(sub)	館山 佳尚	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The dissertation entitled “Theoretical study on microscopic solid-state ionics of correlated ion transport” is composed of seven chapters.

In Chapter 1, I describe backgrounds for theoretical solid state-ionics and Li-ion solid electrolytes (SEs). I classify the aim of the research, which is developing computational methods for the efficient computations of ionic conductivities accounting for ion-ion correlation and investigating ion-conduction mechanisms in promising SEs by molecular dynamics (MD).

In Chapter 2, I reviewed the theoretical details of ionic conductivity computation by MD simulations. The linear response theory and the details of the Onsager flux equation are summarized for developing computational methods.

In Chapter 3, I applied classical MD to an promising organic molecular crystal electrolyte, $\text{Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2)(\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ ($\text{Li}(\text{FSA})(\text{SN})_2$) to investigate the microscopic Li-ion conduction mechanism. I revealed that its high conductivity originates from strong Li-Li correlation and Li-crystalline framework concerted motion.

In Chapter 4, I developed the chemical color-diffusion nonequilibrium MD (CCD-NEMD) for accelerating the computation of ionic conductivities. In the CCD-NEMD, the external force is applied to the ionic species. The external force enhances the sampling efficiency, which leads to accelerating the ionic-conductivity calculations. I demonstrated that the CCD-NEMD is nine times faster than the conventional equilibrium MD for conductivity calculations.

In Chapter 5, I applied the CCD-NEMD to a glass- β - Li_3PS_4 composite to investigate why its conductivity exceeds those of the parent glassy and β - Li_3PS_4 phases. My calculations indicated that a more highly conductive α - Li_3PS_4 -like structure was formed in the composite electrolytes, which was suggested to enhance composite conductivity.

In Chapter 6, I improved the CCD-NEMD, where a constant external field induces an ion flux. The NEMD method developed herein constrains the ionic flux to a constant value and allows the external field to fluctuate (constant-current CCD-NEMD). The constant-current CCD-NEMD method succeeded in the five times acceleration for computing the ionic conductivity compared to the previous CCD-NEMD.

In Chapter 7, I described the conclusions and future perspectives of this dissertation.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).