

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	推薦システムを活用したリチウムイオン伝導体の探索
Title(English)	
著者(和文)	中山威弥
Author(English)	Toshiya Nakayama
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第247号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平山 雅章,鈴木 耕太,荒井 創,館山 佳尚,和田 裕之
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第247号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

東京科学大学大学院博士課程
物質理工学院 応用化学系 エネルギーコース 博士論文
博士（理学）

推薦システムを活用したリチウムイオン伝導体
の探索

中山威弥

2024 年度

目次

第 1 章 序論	1
1.1 全固体リチウムイオン電池の特長と役割	1
1.2 イオン伝導性の仕組みと活用	1
1.2.1 イオン伝導機構	1
1.2.2 高イオン伝導性に必要な因子	6
1.3 イオン伝導体の探索方法	8
1.3.1 古典的探索手法	8
1.3.1.1 結晶構造に基づく探索	8
1.3.1.2 組成に基づく探索	10
1.3.2 計算化学を活用した探索	12
1.3.3 情報科学を活用した探索	13
1.3.3.1 記述子と目的変数の機械学習による予測	13
1.3.3.2 推薦システムによる予測	14
1.4 研究目的	18
第 2 章 実験手法	22
2.1 推薦システムによる組成予測	22
2.2 合成対象組成と原料の選択	22
2.3 固相合成	22
2.3.1 常圧合成	22
2.3.2 高压合成	22
2.4 結晶構造解析	23
2.4.1 粉末 X 線回折測定	23
2.4.2 粉末中性子線回折測定	24
2.4.3 相同定	24
2.4.4 Rietveld 解析	24
2.5 電気化学測定	25
2.5.1 交流インピーダンス測定	25
2.5.2 直流分極測定	29
2.5.3 充放電測定	29
第 3 章 推薦システムの期待値の大きさをもとにした固体電解質と電極活物質の探索	32
3.1 緒言	32

3.2	合成計画	33
3.3	相同定	35
3.3.1	LiMoSbO ₆ – Rank 1 (Predicted rating = 0.8874)	36
3.3.2	LiLaGeO ₄ – Rank 2 (Predicted rating = 0.7763)	37
3.3.3	Li ₂ TiZnO ₄ – Rank 6 (Predicted rating = 0.7097)	38
3.3.4	LiMo ₂ VO ₈ – Rank 8 (Predicted rating = 0.6648)	38
3.3.5	LiNiP ₃ O ₉ – Rank 9 (Predicted rating = 0.6591)	39
3.3.6	Li ₅ Ge ₂ AlO ₈ – Rank 12 (Predicted rating = 0.6121)	40
3.3.7	Li ₂ MgTiO ₄ – Rank 15 (Predicted rating = 0.5910)	40
3.4	期待値と発見率の関係性について	41
3.5	伝導率解析	43
3.6	結言	44

第4章 リチウムイオン伝導体 Li₅Ge₂AlO₈ の結晶構造解析およびイオン伝導率評価

4.1	緒言	49
4.2	リチウム含有率変化によるイオン伝導性変化	50
4.2.1	Li _{5+x} Ge _{2-x} Al _{1+x} O ₈ (-1 ≤ x ≤ 1) の相同定と伝導率評価	50
4.2.2	結晶構造の解明に向けた測定と解析方法の検討	52
4.2.2.1	Li ₅ Ge ₂ AlO ₈ (x = 0) の Rietveld 解析	53
4.2.2.2	Li _{5.5} Ge _{1.5} Al _{1.5} O ₈ (x = 0.5) の Rietveld 解析	56
4.2.3	イオン伝導率向上の調査	59
4.3	アニオン分極率変化によるイオン伝導性変化	63
4.3.1	Li ₅ Ge ₂ AlO _{8-x} S _x (0 ≤ x ≤ 1) の相変化の評価	63
4.3.2	Li ₅ Ge ₂ AlO _{8-x} S _x (0 ≤ x ≤ 1) のイオン伝導率評価	64
4.4	Li _{5+x} Ge _{2-x} Al _{1+x} O ₈ における抵抗成分の分離の検討	65
4.5	結言	66

第5章 LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆ の電極活物質としての評価

5.1	緒言	69
5.2	LiMo _{4/3} V _{2/3} O ₆ の電子伝導性評価	70
5.3	LiMo _{4/3} V _{2/3} O ₆ のイオン伝導性評価	70
5.4	LiMo _{4/3} V _{2/3} O ₆ の Rietveld 解析	72
5.5	LiMo _{4/3} V _{2/3} O ₆ の充放電評価	74
5.6	LiMo _{4/3} V _{2/3} O ₆ の充放電サイクル中における相安定性の評価	74
5.7	結言	76

第 6 章 総括	79
----------	----

第 1 章：序論

1.1. 全固体リチウムイオン電池の特長と役割

1838 年，“電気化学の父”と称される Michael Faraday によって無機固体のフッ化鉛においてイオン伝導性が報告された¹。現在，次世代電池として期待が高まる無機固体材料のみで構成された全固体リチウムイオン電池の実用化のため盛んに研究が進められている。全固体電池は現在広く使用されているリチウムイオン電池と比較して，有機電解液を含んでいないことによる不燃性，単一イオン伝導性による高出力特性²，バイポーラ化による高エネルギー密度化^{2,3}といった特長を有している。上記の特長から，全固体リチウムイオン電池はパソコンや携帯電話などのモバイル機器といった比較的小さなデバイスから，電気自動車や発電変動の大きな再生可能エネルギーによる電力の貯蔵のための定置型電池という大型デバイスに対しても導入できることが期待される。高性能な全固体電池を構築するためには，イオン伝導率の高い固体電解質が必要であり，現在も盛んに材料探索が進められている。

1.2. イオン伝導性の仕組みと活用

1.2.1. イオン伝導機構

固体中をイオンが伝導する“固体イオニクス”を理解する上で，結晶内におけるイオンの振る舞いを理解する必要がある。まずは，欠陥の無い理想的なイオン結晶である完全結晶におけるエネルギー状態について紹介し，次に実在する結晶におけるイオン伝導機構について展開する^{4,5}。完全結晶における反対符号同士のイオン間に働く相互作用は，ファン・デル・ワールス引力と近接による斥力の両方を考慮したレナード・ジョーンズポテンシャル項とイオン間のクーロン相互作用由来の項によって，式(1.1)に示す数式で近似できる。（ただし， z_1, z_2 : イオンの電荷， e : 電気素量， d : イオン間距離， ε と d はそれぞれ長さ，エネルギーの次元の定数でイオンと同じ電子状態の貴ガス元素で近似可能）

$$E = 4\varepsilon \left(\frac{\delta}{d}\right)^{12} - 4\varepsilon \left(\frac{\delta}{d}\right)^6 + \frac{z_1 z_2 e^2}{d} \quad (1.1)$$

式(1.1)を 3 次元結晶構造に適用する場合は，最近接イオン数とマーデルング定数といった，結晶由来の因子を考慮する必要がある。式(1.1)のポテンシャル式を共に Ar の電子配置を有するカリウムイオン K^+ と塩化物イオン Cl^- が結合した塩化カリウム KCl に適用すると，Figure 1.1 に示すようポテンシャルエネルギー図が描ける。

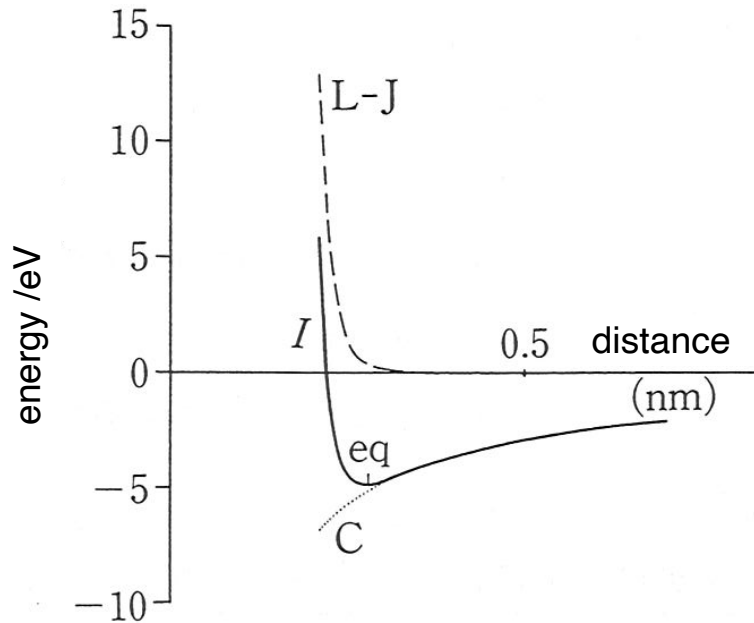


Figure 1.1. The relationship between the nuclear distance and the total interaction energy (I) of KCl ,⁵ where “L-J” means the Lennard-Jones potential element and “C” means the Coulomb potential element.

Figure 1.1 から KCl 間の平衡距離である eq よりもイオン間距離が小さくなると、レナード・ジョーンズポテンシャルの斥力項によってポテンシャルが急激に増大することがわかる。このことから分極率の影響を無視すると、イオンは剛体球として振る舞うとみなせる。また、イオン間の平衡距離と強い斥力が働く距離との差が小さいことから結晶内で両方のイオンは近接可能なギリギリの間隔に近い距離で存在していることを示している。以上より理想的な結晶内においてイオンが移動する場合は、他のイオンと近接しつつ格子内を押し分けて移動する必要があるため、イオンの移動度は小さくなる傾向にある。一方、上記は剛体球モデルを考慮しているが、分極率が大きいイオンが結晶を形成している場合は、このモデルの適用を修正する必要がある。

ここまで、理想状態の結晶である完全結晶について見てきたが、実際の結晶は式(1.2)のようなギブスの自由エネルギーの式から必ず欠陥が存在する。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.2)$$

式(1.2)の ΔH は欠陥生成に必要なエンタルピー、 T は温度、 ΔS は欠陥生成によるエントロピー変化である。式(1.2)をグラフ化すると Figure 1.2 に示すようになり、欠陥生成によるギブスの自由エネルギーは完全結晶の状態と比較して小さくなる。このことから、欠陥が存在することにより、結晶がより安定に存在可能であることを示している。一方、欠陥を生成しすぎると、エントロピーの増大による安定化の寄与よりも、欠陥の生成に必要なエンタルピーが上回っているため、結晶は不安定化する。

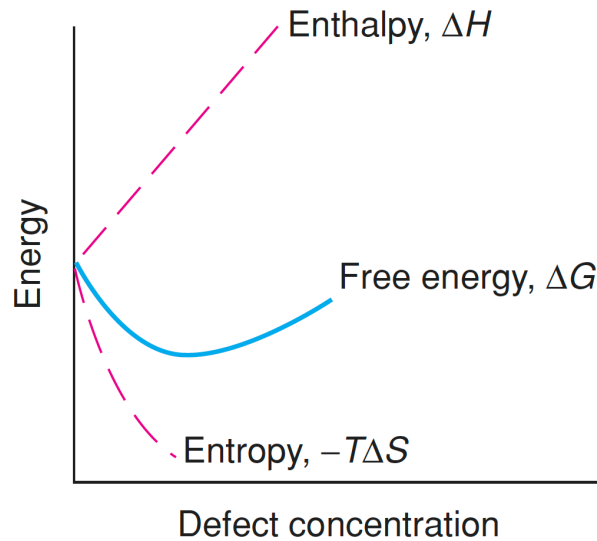


Figure 1.2. Gibbs free energy changes by introducing defects into a perfect crystal.⁴

以上から、実在結晶では Figure 1.2 の極小値，すなわち熱力学的に平衡になるように欠陥が生成する．その欠陥の種類としては空孔，格子間イオン，置換型不純物の導入などによる点欠陥や転位および粒界のように結晶格子よりさらに拡大した領域における欠陥がある．

イオン伝導性に関与する点欠陥は Figure 1.3(a)ショットキー欠陥，(b)フレンケル欠陥，のような純粋化合物内で発生する“真性欠陥”と(c)–(f)に示すような異原子価元素の置換によって欠陥を生成する“外因性欠陥”が存在する．

Figure 1.3(a)のショットキー欠陥は1価の陽イオン M^+ と1価の陰イオン X^- によるイオン結晶 MX を仮定した際，クレーガー・ヴィングの欠陥記号法で表記すると，陽イオン M^+ 由来の空孔 V_M' と陰イオン X^- 由来の V_X が生成した欠陥である．これにより，結晶内の電気的中性は保たれている．Figure 1.3(b)のフレンケル欠陥は正規位置の陽イオン M^+ が格子間に移動した状態の欠陥である．これによって格子間の陽イオンは M_i となり， M^+ の正規位置は空孔 V_M' となることで結晶全体の電気的中性は維持される．このことから，フレンケル欠陥では移動するイオンは小さい方が有利なため，主に陽イオンに対して言及される機会が多いのが特徴である．また， M_i が潜り込むためのスペースが必要なことから，隙間の多い結晶格子内において重要視される．

以上のような真性欠陥に対して，不純物の存在によって発生する欠陥は外因性欠陥と呼ばれ，Figure 1.3の(c)–(f)が該当する．(c),(d)は MX 内に2価の陽イオン Me^{2+} を有する MeX_2 が導入された際の結晶格子の状態である．電気的中性を維持するために， M^+ の位置が Me^{2+} に置換されて Me_M' となると，(c)に示すような空孔 V_M' あるいは(d)に示すような格子間陰イオン X_i が生成する．(e),(f)は MeX_2 内に MX が導入された際の結晶格子の状態である．電気的中性を維持するために，(e)に示すような M_{Me}' と空孔 V_X あるいは(f)

に示すような格子間陽イオン M_i^+ が生成する。

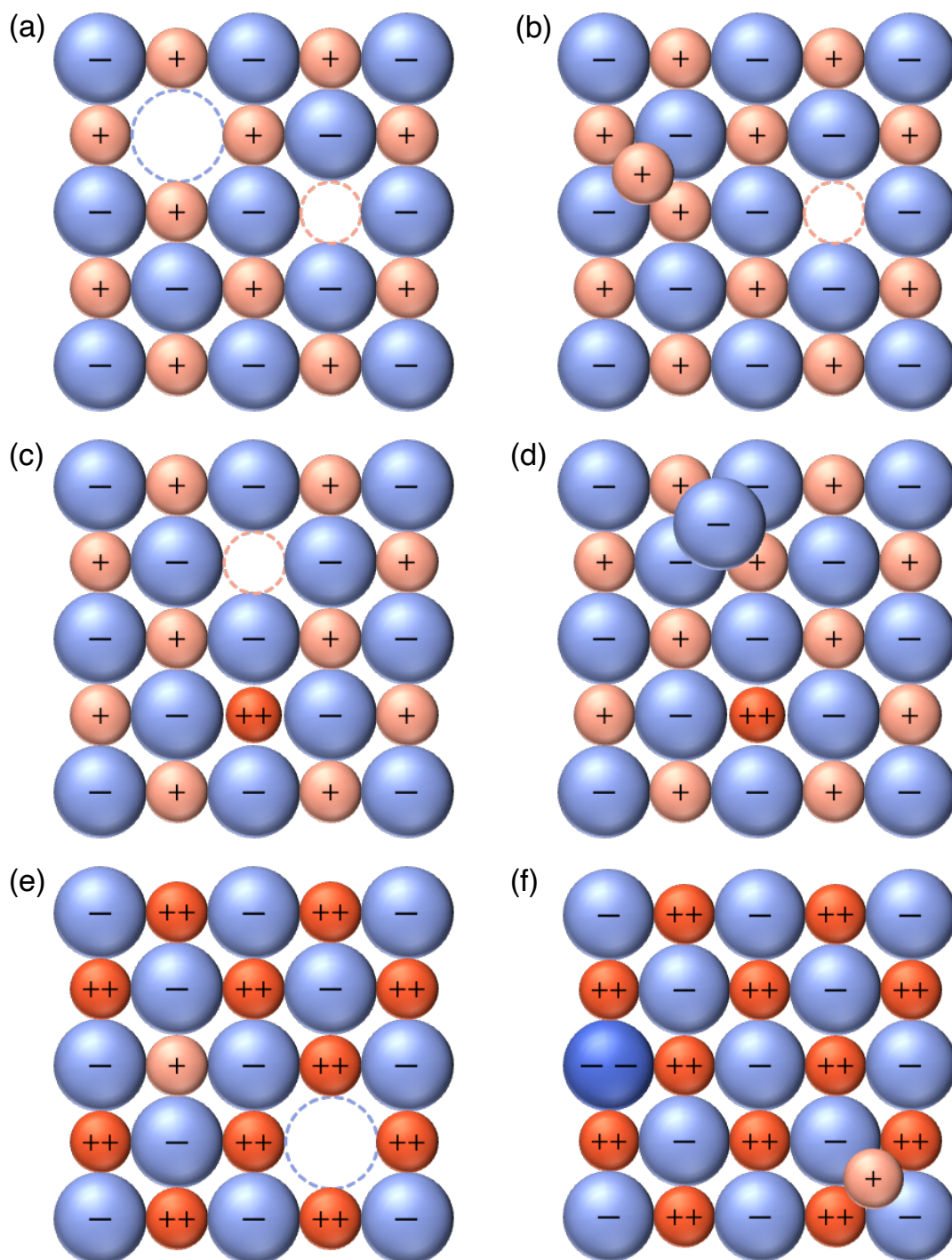


Figure 1.3. (a) Schottky defects and (b) Frenkel defects. From the charge compensation mechanisms, the formation of (c) cation vacancies and (d) interstitial anions caused by the introduction of MeX_2 into MX , and the formation of (e) anion vacancies and (f) interstitial cations caused by the introduction of MX into MeX_2 .⁵

以上のような欠陥によってイオンは Figure 1.4 の(a)空孔機構, (b)格子間機構, (c)準格子間機構によって結晶格子内を移動できるようになるため, イオン伝導性を向上させる上で, 欠陥の生成は重要な因子となる.

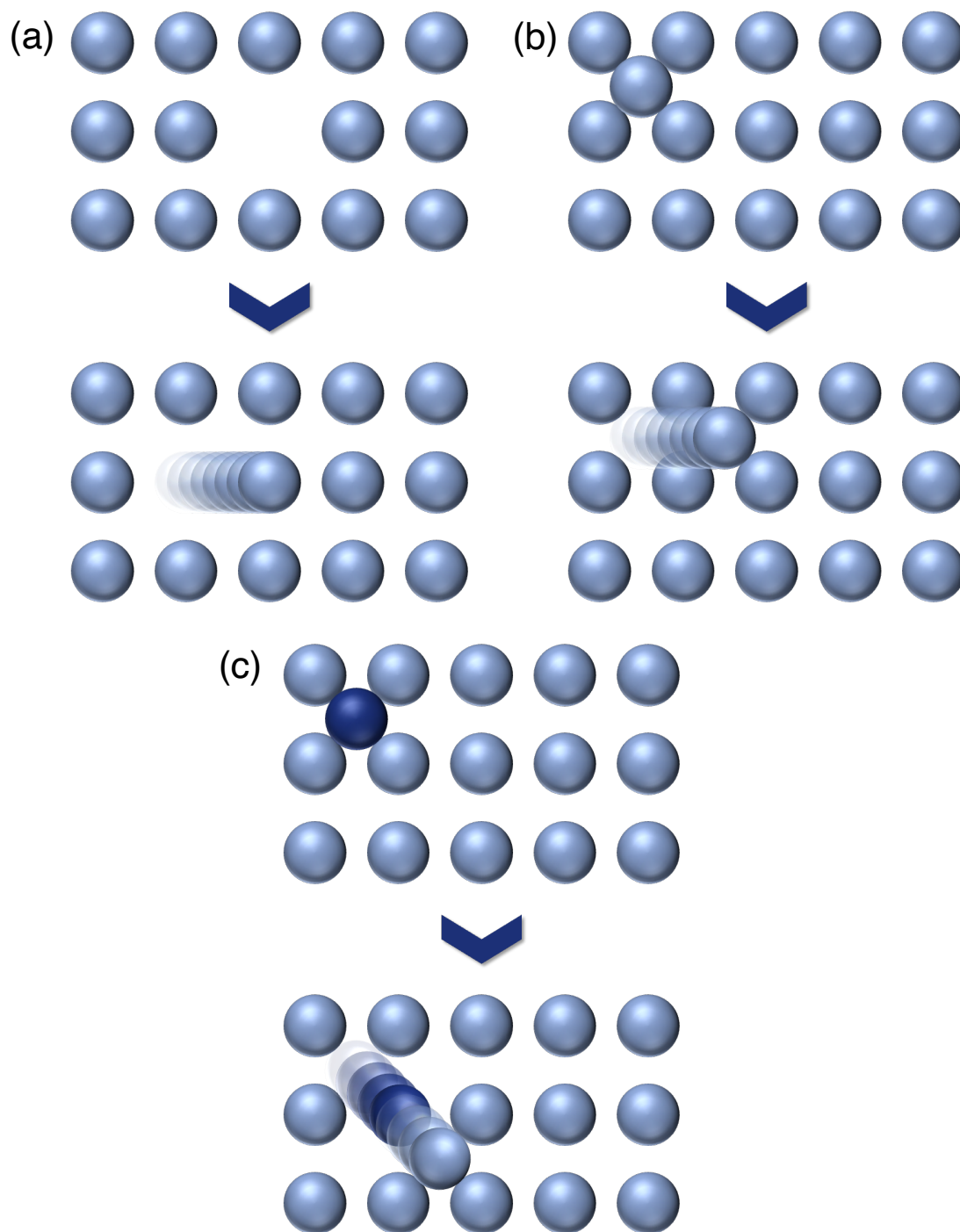


Figure 1.4. Ion conduction mechanism in point defects (a) vacancy mechanism (b) interstitial mechanism (c) knock-off mechanism.⁵

また上記に加えて、正規の格子位置(L)から空孔や格子間へ移動するためには、Figure 1.5に示すように遷移状態(T)を経由してエネルギー障壁(活性化エネルギー) E_a を越える必要もある。

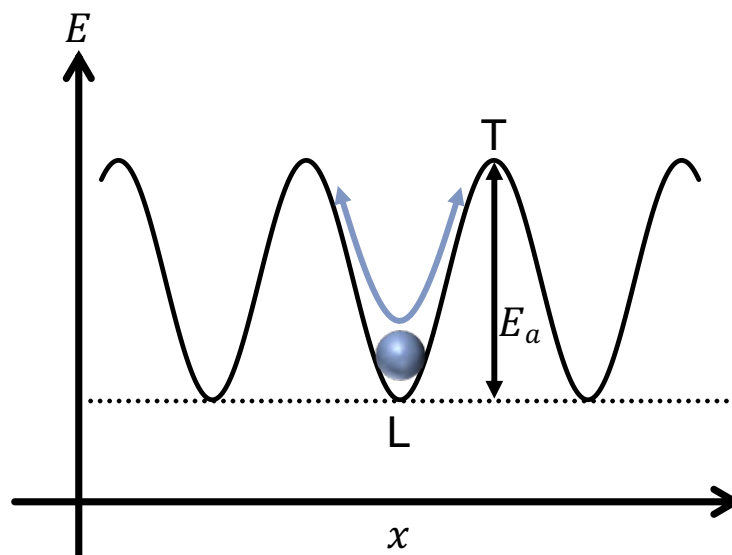


Figure 1.5. Energy change in the migration of ions from the original lattice position (L).⁵

1.2.2. 高イオン伝導性に必要な因子

1.2.1の固体中におけるイオン伝導性の仕組みから、無機固体電解質が高いイオン伝導率を示すための必要な因子について以下の(1)から(5)のように整理できる^{5,6}。

- (1) キャリアイオンの占有位置とイオンが占有可能な空孔が多い
- (2) イオンの拡散経路を有する
- (3) キャリアイオンに対するイオン拡散経路が適度な良い大きさを有する
- (4) イオンの占有位置と空の位置におけるポテンシャルエネルギー差が小さい
- (5) キャリアイオン、あるいはアニオン(カチオン)副格子の分極率が大きい

固体電解質がイオン伝導性を示す上で、できるだけ多くのキャリアイオンが結晶中に存在し、かつ拡散する余地を確保するため、空孔が存在していると良い。

ここで、キャリアイオンを車として拡散経路の大きさを道路の道幅と考えると、道路の道幅が広いほど車が通りやすくなるため、固体電解質中でも同様に拡散経路が大きいほどキャリアイオンが通りやすくなるように思われる。しかし、実際は(3)に示したようにキャリアイオンにとって適切な大きさの拡散経路でないと、イオンが流れにくくなる。例としてFigure 1.6に β -アルミナにリチウム、ナトリウム、銀、カリウム、およびルビジウムイオンを導入した際の活性化エネルギー変化を示す⁷。Figure 1.6からナトリウムイオンよりも小さなイオンであるリチウムイオンを挿入すると、活性化エネルギーは大きくなりイオンが伝導しにくくなることがわかる。

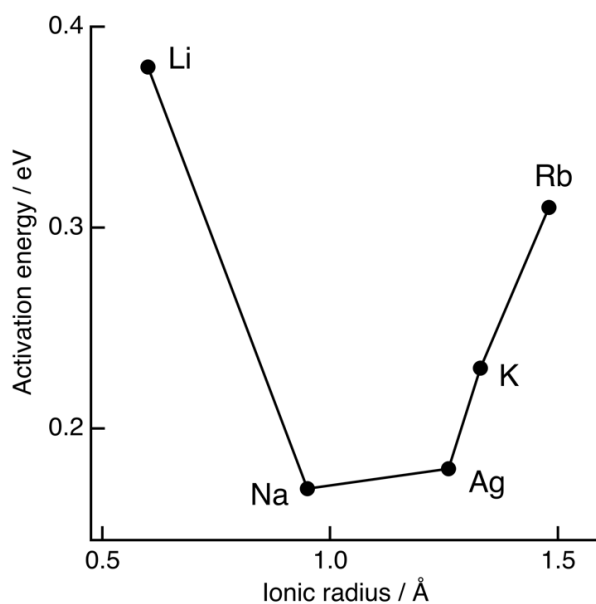


Figure 1.6. Relationship between ion radius and activation energy of various ions inserted into β -Alumina.⁷ In ref. 7, the ionic radius unit was expressed as nm and the activation energy unit was expressed as kcal/mole originally but in this paper, these units were converted to Å and eV, respectively.

これは、イオン拡散経路に対してイオン半径が小さくなりすぎると、副格子中のイオンとキャリアイオンが接近した際、式(1,1)から原子間力のうちの核間距離の接近による反発項よりもクーロン安定項の寄与が大きくなるのが原因である。これによって、そのキャリアイオンが副格子内の空孔に入り込むと、空孔の中心ではなく空孔中のすぐ側へ移動してしまい、Figure 1.7 に示すようにイオンの占有位置と空孔位置におけるポテンシャルエネルギーの差 E_a が拡大する。この結果、(4)の条件に反するため、イオン拡散経路はキャリアイオンに対して適度な大きさを持つ必要がある。

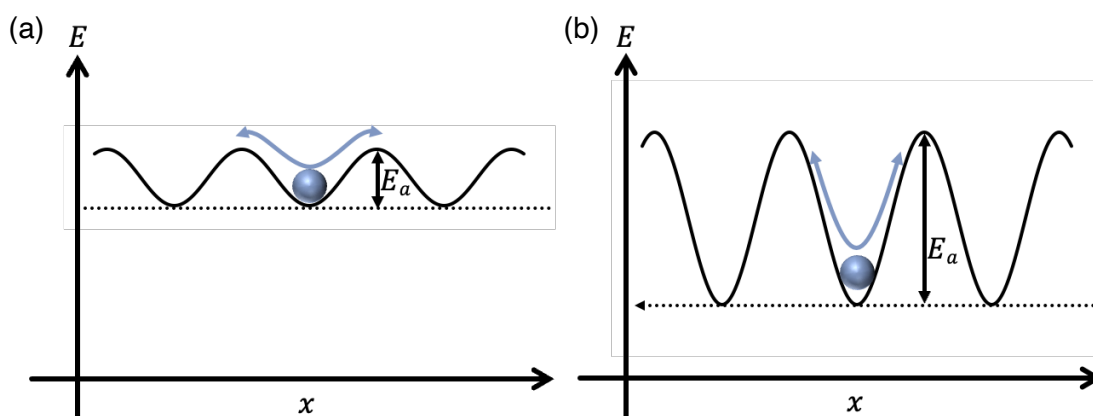


Figure 1.7. Schematic of ion transfer for (a) small and (b) large potential energy differences.

(5)はイオンの変形のしやすさと解釈することができる。分極率が大きいほど、イオンが拡散する際にキャリアイオンあるいは副格子が変形しやすくなる。これによって、理想的なイオン結晶（剛体球モデルのイオン結晶）と比較して、キャリアイオンが拡散しやすくなる。例としてアニオン副格子として O^{2-} よりもイオン分極率の大きな S^{2-} を用いた方が、副格子が変形しやすくなるので、キャリアイオンが拡散しやすくなりイオン伝導率が高くなる傾向がある。

1.3. イオン伝導体の探索方法

以上の特徴をもとに新たなイオン伝導体の探索が現在も進められている。新しい材料を探索する方法として、古くから現在まで長い期間にわたって実行されている“古典的探索手法”や量子化学やコンピュータ技術を材料探索に導入した“計算化学を活用した探索”および“情報科学を活用した探索”がある。

1.3.1. 古典的探索手法

古典的な探索手法として“結晶構造に基づく探索”と“組成に基づく探索”の2種類の手法がある。

1.3.1.1. 結晶構造に基づく探索

結晶構造を基にした探索は、既知の結晶構造内の元素を置換することによって材料の性能向上、および既知の材料にリチウムを導入し、イオン伝導性を発現させるために用いられる探索方法である。

元素置換によって性能を向上させた例として $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS)系が挙げられる。2011年に見いだされた $Li_{10}GeP_2S_{12}$ は室温(300 K)で $1.2 \times 10^{-2} S cm^{-1}$ (バルク)と有機電解液に匹敵するイオン伝導率を有していることで現在も注目を集めている⁸。LGPSを基本骨格とする材料探索から元素置換によって生成した $Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$ のイオン伝導率が、室温(298 K)で $2.5 \times 10^{-2} S cm^{-1}$ (バルク)と約2倍に向上した²。Figure 1.8にLGPS系物質におけるイオン伝導経路を示す。c軸方向のリチウム拡散を基本とし、一部のab平面内に拡散することが報告されている。

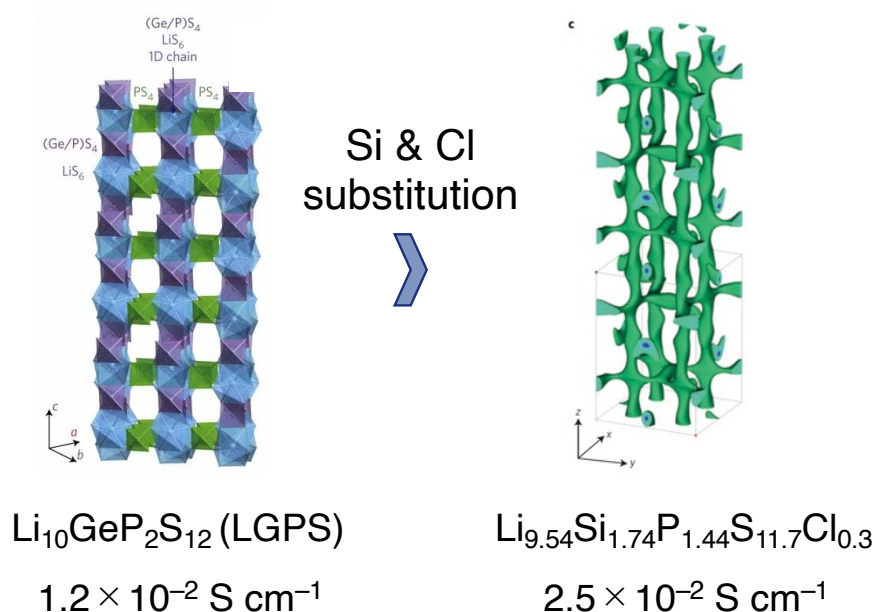


Figure 1.8. Example of ionic conductivity improvement by elemental substitution.^{2,8} $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ was produced by substituting Si and Cl in $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$.

既知の結晶構造にリチウムを導入することでリチウムイオン伝導性を発現させた例として、ペロブスカイト構造を有する酸化物系リチウムイオン伝導体である $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ (LLTO)が挙げられる⁹。LLTOの研究は1984年L. Latieらによって初めて報告された $\text{Li}_x\text{Ln}_{1/3}\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)をきっかけに材料の探索が始まった¹⁰。この起源を辿ると1964年のDyerとWhiteによる $\text{Ln}_{1/3}\text{NbO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$)の発見¹¹，1967年のIyerとSmithによって $\text{Ln}_{1/3}\text{NbO}_3$ がペロブスカイト構造を有していることが確認されたこと¹²に端を発する。 $\text{Ln}_{1/3}\text{NbO}_3$ の結晶構造はFigure 1.9に示すようにLaが組成比で1/3しか存在していないため、空孔を含む。L. Latieらはこの空孔に注目して、 Nb^{5+} よりも価数が1つ小さい Ti^{4+} をドーピングすることで1価のカチオンを結晶中に入れ込み、その1価カチオンがキャリアイオンとなる材料が得られることを推測した。その結果、 $\text{Li}_x\text{Ln}_{1/3}\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ において新規の酸化物系リチウムイオン伝導体を見いだした。これは後にLLTOの探索きっかけとなり、1993年には $\text{Li}_{0.34(1)}\text{La}_{0.51(1)}\text{TiO}_{2.94(2)}$ において $\sigma_{\text{bulk}, 300 \text{ K}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導率が観測された¹³。

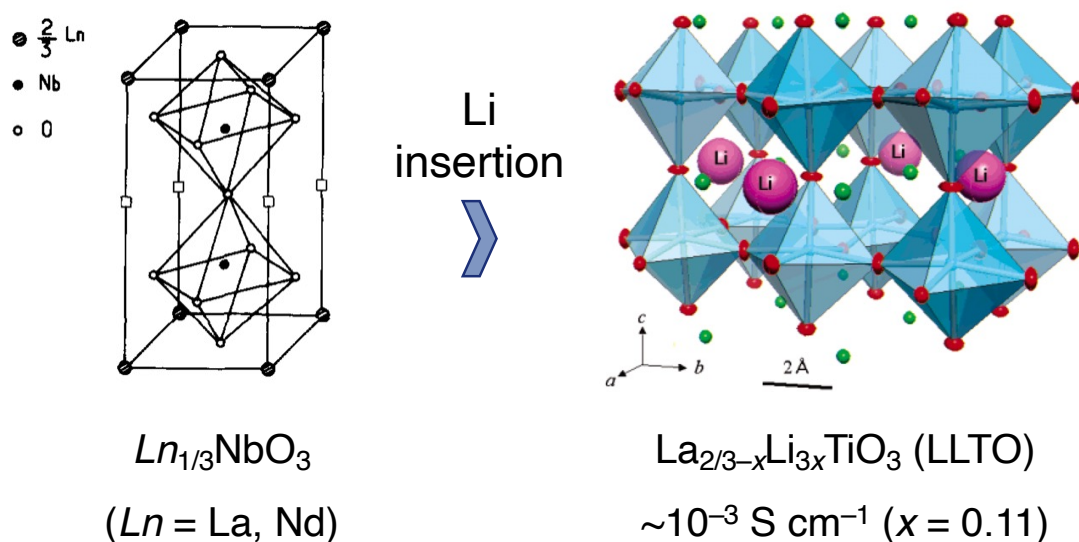


Figure 1.9. Example of development of ionic conductivity by inserting lithium ions into crystals.^{10,14} LLTO was developed by inserting lithium into $Ln_{1/3}NbO_3$ perovskite.

1.3.1.2. 組成に基づく探索

組成を基にした探索は相図や周期表を用いることで、網羅的に新規材料を探索する方法である。結晶構造などといった事前知識が少ないまま材料を探索する一方で、全く新たな結晶構造を有する化合物が発見されて、新規材料群として展開していく可能性もある。

例として Figure 1.10 に $Li_2S-GeS_2-P_2S_5$ の擬似三元系相図に基づく材料探索を示す。thio-LISICON 群が多く存在する擬似三元系相図において、2017 年に相図中の網羅的な探索によってアルジロダイト型のリチウムイオン伝導体 $Li_7Ge_3PS_{12}$ が開発された¹⁵。室温(298 K)におけるイオン伝導率は $1.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (バルクと粒界の合計) と高い値を示し、新たな材料群として注目が集まり現在も盛んに研究が進められている。

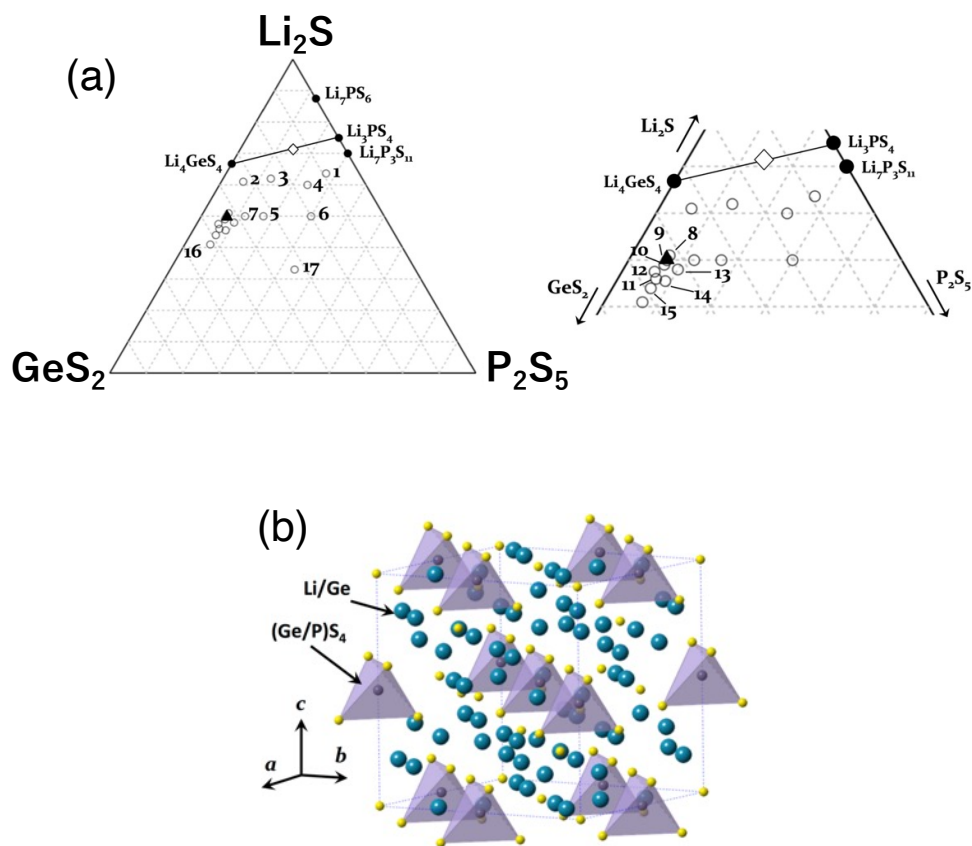


Figure 1.10. (a) Composition based search: Li_2S - GeS_2 - P_2S_5 system and (b) crystal structure of $\text{Li}_7\text{Ge}_3\text{PS}_{12}$.¹⁵

以上のように、古典的材料探索は組成を基にした探索を実行し、新規相が得られたら結晶構造を同定し、構造を基に元素を置き換えることで、材料の改良といったことが繰り返されてきた。Figure 1.11 にリチウムイオン伝導体の物質群と報告された年代をまとめる¹⁶。

これまでに有機電解液並みのイオン伝導率である $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ に到達した固体電解質は $\text{Li}_{10}\text{Ge}_2\text{PS}_{12}$ に代表される硫化物系材料のみである。化学的安定性に優れた酸化物系では LISICON, ペロブスカイト, およびガーネットなどの結晶構造を基に元素置換などでイオン伝導率の向上が図られたが、 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 程度で頭打ちになっている。新たな組成を有する酸化物系イオン伝導体を開発する必要があるが、相図や周期表を使った網羅的探索方法は膨大な時間と労力を要するため、コンピュータをはじめとした電子機器を活用した材料探索の効率化が試みられるようになった。

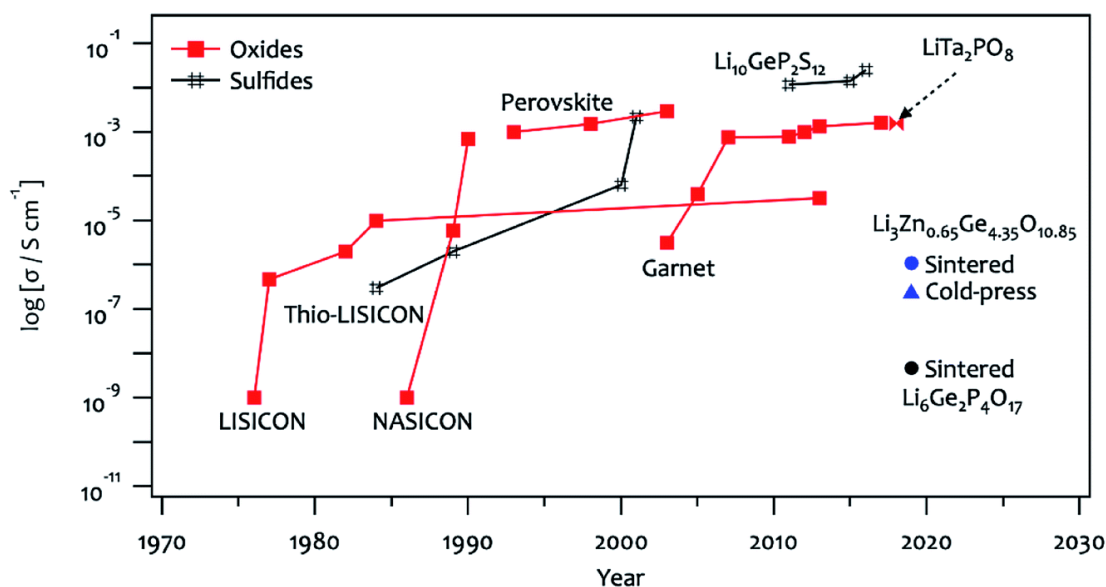


Figure 1.11. Year of discovery and ionic conductivity change for lithium-ion conductors.¹⁶

1.3.2. 計算化学を活用した探索

近年の計算機器の向上によって、密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT) をはじめとした計算化学の知見を取り入れて未知の材料が仮想的に探索されている^{6,17}。計算対象となる組成と結晶構造を選択した後、量子化学のもとシミュレーションを実行し、未知の材料の特徴や、その性質が発現する仕組みについて知ることができる。これによって、実際に実験操作せずともデータを蓄積して、新たな材料探索指針を計画することができる。

イオン伝導体においても DFT を活用して材料探索が実行された例として、Figure 1.12 の $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PS}_4$ が挙げられる¹⁸。2002 年の LiZnPS_4 における結晶構造解析結果を受けて¹⁹、Richards, W. D. らは Figure 1.12(a) の LiZnPS_4 結晶構造から、Figure 1.12(b) の Li 過剰系の $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PS}_4$ が高いイオン伝導率を有することを予測して、DFT でイオン伝導率をシミュレーションした。結果、 $x=0.5$ において室温で $5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ と LGPS の 4 倍ほどのイオン伝導率を示すことを予測した¹⁸。しかし、実際に合成した結果、イオン伝導率は $x=0.625$ において室温で $5.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ とシミュレーション結果よりも 2 桁ほど低い値であった²⁰。

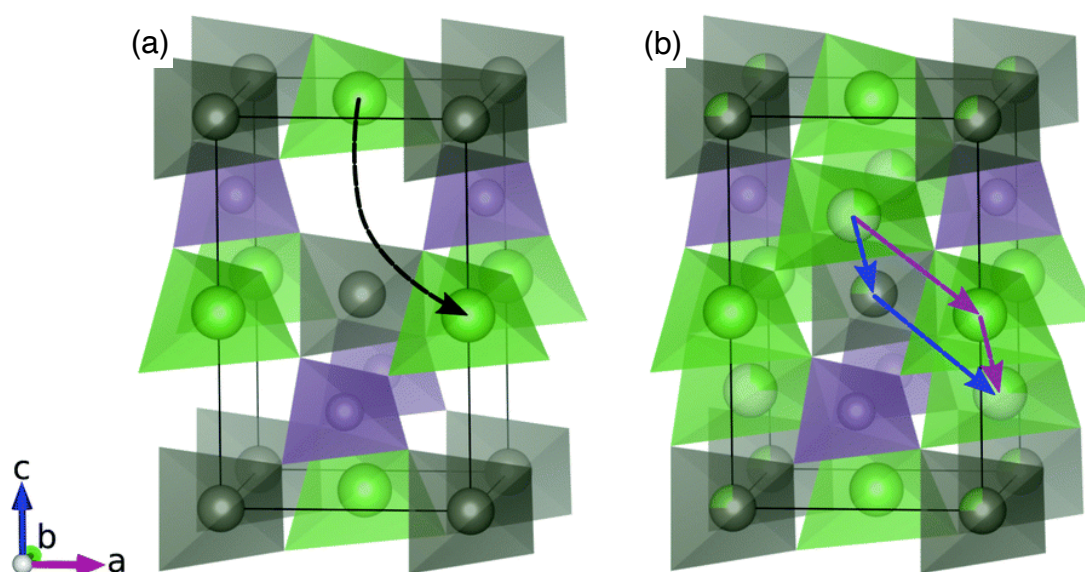


Figure 1.12. Crystal structure of (a) LiZnPS_4 and (b) $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PS}_4$. Purple, gray and green tetrahedral are PS_4 , ZnS_4 , LiS_4 respectively. Black and blue arrows indicate the lithium ion transport mechanism of each structure.¹⁸

このように計算化学によるシミュレーション結果と実験による結果が必ずしも一致するとは限らない。また、シミュレーションを実行するためには組成や結晶構造をあらかじめ選択する必要があるのと同時に、全ての想定のもとシミュレーションを実行することは計算コストがかかり課題となっている。ゆえに、組成や結晶構造の情報を無くして材料探索する方法も考案されるようになった。

1.3.3. 情報科学を活用した探索

1.3.3.1. 記述子と目的変数の機械学習による予測

1.3.2 ではあらかじめ組成や結晶構造を選択した上で、目的とする物性を計算化学でシミュレーションして材料探索が実行されていた。一方、組成や結晶構造をもとにシミュレーションせずに、情報科学の知見のもとで構築された機械学習を活用した材料探索も実行されている。その方法は、まず元素個々のパラメータを変数として、データベース中の既報の物性値を予測するためのモデル関数を構築する。次に、構築したモデル関数をもとに、新たな元素パラメータを変数として導入して、未知の材料の物性を予測することを目指す。この時、モデル関数を構築するために使用した変数は情報科学の分野では“記述子”，予測対象の物性値は“目的変数”と呼ばれている。これによって、大量のデータを処理することができ、新たな材料を探索したり、それまで見いだされなかった法則を発見したりすることへの活用が進められている²¹。例として、化学組成からイオン伝導率を予測し、その予測をもとに材料を探索した報告例がある²²。予測する目的変数を 300 K におけるイオン伝導率、記述子としてイオン半径、電気陰性度、分極率

などを選択したうえで機械学習をして、様々な擬似三元系相図上においてイオン伝導率をマッピングした。その結果、Figure 1.13(a)に示すような $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MoO}_3$ 擬似三元系相図上において 300 K で $\sigma_{\text{ion}} \sim 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導率が予測された。これを受けて、Figure 1.13(a)の共役線上 $\text{Li}_{4-2x}\text{Mo}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ (青線) で合成をした結果、Figure 1.13(b)に示すように $0.25 \leq x \leq 0.4$ で LISICON 系のイオン伝導体の存在が確認された。しかし、イオン伝導率は 300 K で $\sigma_{\text{ion}} \sim 10^{-7}\text{ S cm}^{-1}$ と予測値と比較して 3 桁ほど低い値であった。機械学習が内挿を得意とするため、全く新しい組成と材料特性を直接的に予測する外挿的予測の難しさに関する課題が浮き彫りする形となった。また機械学習では学習データの収集や使用するアルゴリズムの選択が重要であるが、データの量や質が十分であるか、どのようにデータを活用するかなど熟練者が予測結果を頼りに判断する必要がある。

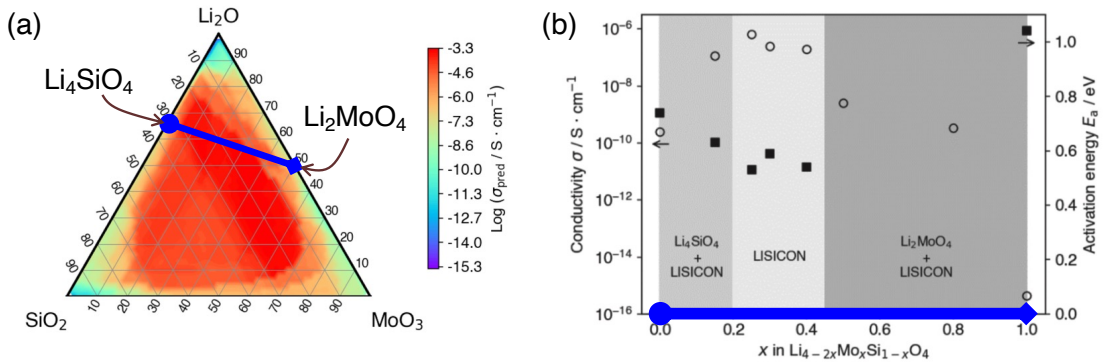


Figure 1.13. (a) The predicted σ_{ion} distribution map of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MoO}_3$ system. (b) Relationship between x in $\text{Li}_{4-2x}\text{Mo}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ and ionic conductivity, activation energy, and obtained phases.²²

1.3.3.2. 推薦システムによる予測

情報科学的知見を取り入れた材料探索の別の例として、世古、田中らは推薦システム²³を利用する方法を報告した^{24,25}。推薦システムは、機械学習を用いて候補アイテムとデータセット内のアイテムの類似性や関連性を予測し、類似性や関連性が高い候補アイテムを推薦する²³。このうち、世古、田中らは構成元素や既報組成を基に、未知の組成を予測する推薦システムを構築した。その機械学習方法の例として Figure 1.14 と Figure 1.15 に示した潜在因子モデルが挙げられる²⁶。各アイテムにおける評価と評価した人物のデータを Figure 1.14 に示す評価行列 \mathbf{R} として抽出する。未評価のデータは抜けデータとなるため、評価行列 \mathbf{R} は不完全なデータである。この行列を Figure 1.15 に示したような全ての値が埋まった他の行列 \mathbf{P} , \mathbf{Q} の積によって $\mathbf{R} \approx \mathbf{P}\mathbf{Q}^T$ のように近似させることで、すでに評価済みの値と同時に、未評価の値を求めることができる。これにより、記述子を設定せずとも評価の対象である評価行列 \mathbf{R} の潜在的な値を算出できる。

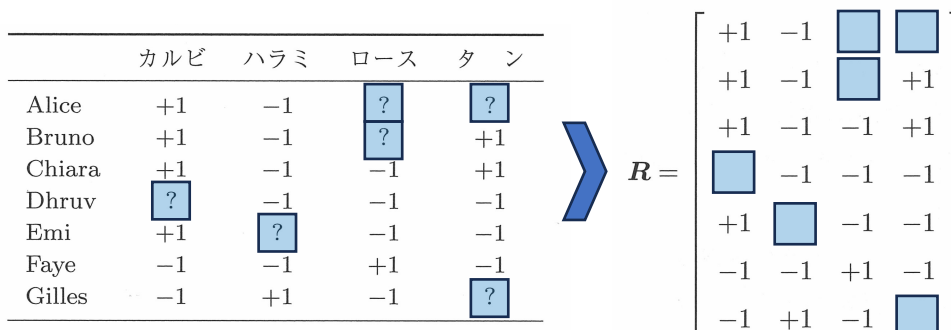


Figure 1.14. Making rating matrix R (like as “+1”, dislike as “-1”).²⁶

$$P = \begin{bmatrix} 0.907 & 0.471 \\ 0.931 & 0.747 \\ 0.732 & 0.565 \\ 1.003 & -0.319 \\ 1.024 & -0.344 \\ -0.158 & -0.773 \\ -0.610 & 1.545 \end{bmatrix}, \quad Q = \begin{bmatrix} 1.188 & 0.057 \\ -1.143 & 0.316 \\ -1.123 & -0.978 \\ -0.321 & 1.689 \end{bmatrix}$$

$$PQ^T = \begin{bmatrix} 1.104 & -0.888 & -1.479 & 0.506 \\ 1.148 & -0.828 & -1.775 & 0.963 \\ 0.901 & -0.658 & -1.374 & 0.720 \\ 1.173 & -1.247 & -0.814 & -0.860 \\ 1.197 & -1.279 & -0.813 & -0.910 \\ -0.232 & -0.064 & 0.933 & -1.255 \\ -0.637 & 1.187 & -0.825 & 2.805 \end{bmatrix}$$

Figure 1.15. Calculating P, Q to approximate R .²⁶

このモデルの他にも Figure 1.16 に示すように P, Q の行列を正規化してその重みを別の行列 A でまとめる singular value decomposition (SVD) という方法もある^{25,27}。これによって重み成分の行列 A から、評価行列 $R \approx PAQ^T$ を近似するための情報の重みについて解釈可能となる。

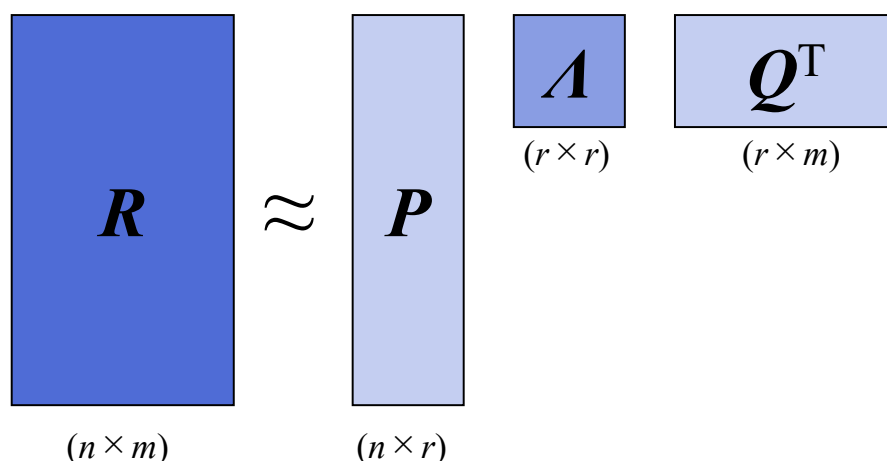


Figure 1.16. Schematic illustration of the approximation of the rating matrix by singular value decomposition singular value decomposition (SVD).²⁵

またこのモデルは二次元の数値データだけでなく、テンソルなど高次元のデータに拡大することもできる。その例として、Figure 1.17 に示すような Tucker 分解が挙げられる^{25,28}。欠損値を含む不完全なテンソルである“評価テンソル χ ”に対して、よりランクの低いテンソルを用いることで Figure 1.16 の A に相当するコアテンソル G と完全テンソル ${}_1A(1), {}_2A(2), {}_3A(3)$ によって $\chi \approx G \times {}_1A(1) \times {}_2A(2) \times {}_3A(3)$ のようにして評価テンソル χ の近似と同時に欠損値が予測される²⁵。

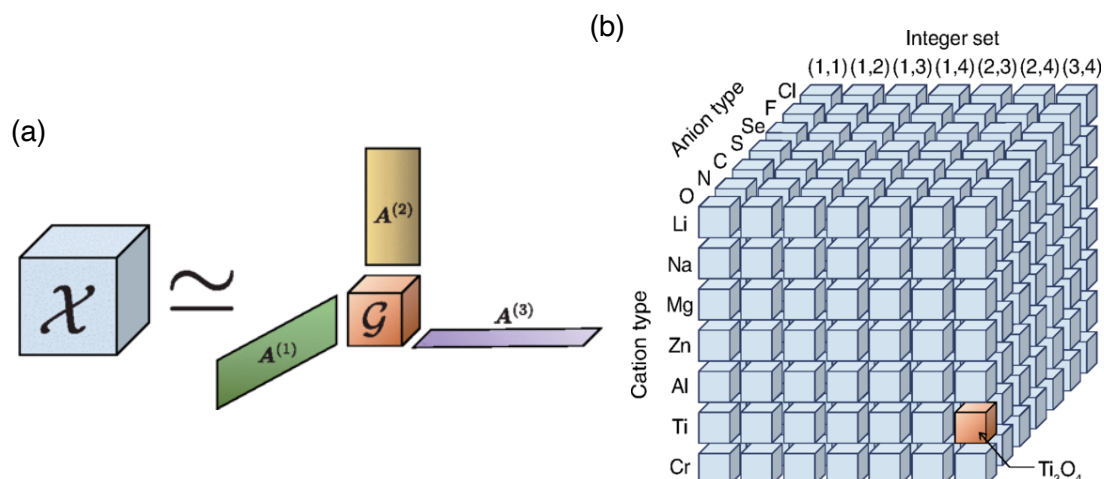


Figure 1.17. Schematic illustration of (a) Tucker decomposition and (b) the tensor representation of a composition dataset as a simple example.²⁵

このモデルを使用して世古，田中らは，データセットとして Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)²⁹, International Centre for Diffraction Data (ICDD)³⁰, Springer Materials (SpMat)³¹ を使い，既存材料とそれらの元素および組成情報^{32,33} を機械学習させること

で、候補アイテムである未知材料の存在確率（期待値）を既存材料との類似性から予測した。未知材料は期待値が高いほど合成すべきものとして推薦される。未知材料の期待値が高いほど、DFT を用いた第一原理計算で算出される生成エネルギーは下に凸のエネルギー状態になる傾向が示された^{24,25}。以上の報告を受けて鈴木らは、元素個々のパラメータをもとに未発見の化学的安定組成の存在を予測する推薦システムを Figure 1.18 に示すように LISICON 系をもとに設定した $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ および $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{GeO}_2$ 擬似三元系相図に適用し、各相図内で予測された 6 組成並びに 10 組成から $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{P}_4\text{O}_{17}$ (室温で $4.7 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$) と $\text{Li}_3\text{Zn}_{0.65}\text{Ge}_{4.35}\text{O}_{10.85}$ (室温で $1.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) を新たに見いだした¹⁶。

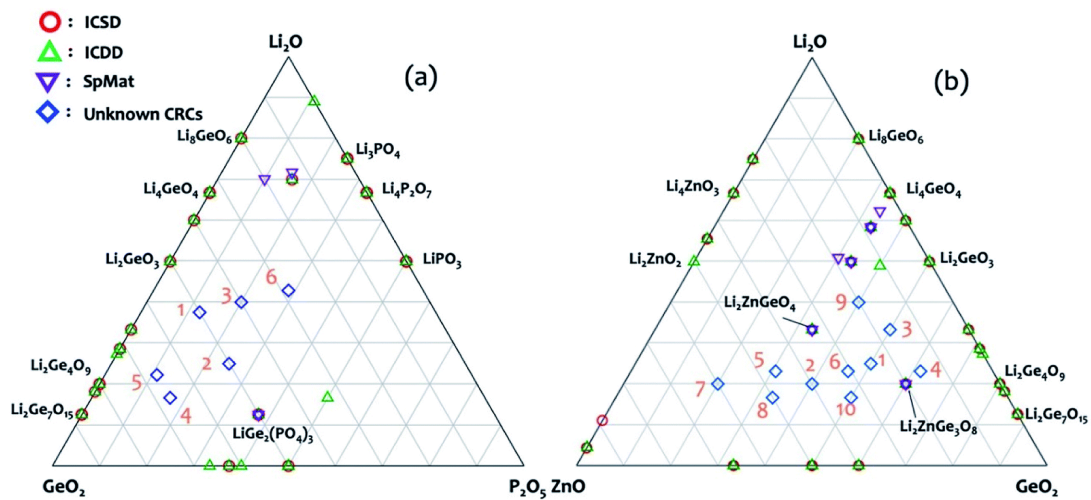


Figure 1.18. Quasi-ternary diagrams of (a) $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ and (b) $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{GeO}_2$ systems, with recorded compositions in different databases (ICSD, ICDD, and SpMat) and unknown CRCs from recommender system.¹⁶

DFT 計算を活用するにも組成と結晶構造は研究者が入力することが基本であり、既存のイオン伝導体の構造と伝導性データに基づく機械学習においても既知物質の組成と結晶構造から離れた予測は難しい。一方で、推薦システムは組成情報のみに基づくため、結晶構造やイオン伝導性などの既存データに囚われない物質探索が期待される。しかし、推薦システムを用いた物質探索例は少なく、元素種も限られている。推薦システムの有用性を十分に検証するために、LISICON に限らず元素種の探索領域を拡大して、研究者が想定する組成、結晶構造（イオン半径比、ボトルネックサイズ、欠陥量）から離れた探索領域に踏み込めるかは興味深い研究課題である。さらに、高機能物質の創出につながるためには、推薦システムで提案された物質をどのように選択し、合成プロセスを決めて、得られた物質を基に元素置換などでどのように物質群を拡大するのかなど、研究者の役割を理解していくことも必要である。

1.4. 研究目的

本研究では、推薦システムを活用した物質探索の可能性を検証することを目的として、組成探索領域を拡大し、純粋なイオン伝導体に限らず、イオン・電子混合伝導体についても探索することとした。探索指針としては、推薦システムが提示する単一相が存在する期待値に基づいて探索組成を選び、合成プロセスとして温度および圧力を変化させることで、新規相の創出を狙った。得られた試料を基に単一相合成や固溶体合成（元素置換）から物質群を見だし、結晶構造や電気化学特性を明らかにすることを目指した。得られた成果から、推薦システムを用いた新物質探索の利点と課題を整理し、高機能物質創出に向けた研究者の役割に関して考察した。本論文は以下の 6 章から構成される。

第 1 章では、リチウムイオン伝導体の用途、固体中におけるイオン伝導機構および物質探索手法の歴史を概観したのち、情報科学的手法を用いた新しい物質探索の現状と課題を述べ、本研究の目的を示した。

第 2 章では、本研究で用いた推薦システム、合成手法、構造および物性の評価手法について述べた。

第 3 章では、推薦システムが提案する 20 万件以上の組成候補の中から、期待値が大きいものに着目し、常圧および高圧合成法を駆使して、新規相を探索した。探索数と新物質の発見率から研究者や計算科学手法からの予測可能性を考察し、推薦システムを用いた材料探索を特徴づけた。また交流インピーダンス測定結果を受けて、層状岩塩型相を有するリチウムイオン伝導体 $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ とイオン・電子混合伝導体 $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ に注目して、材料探索を展開することを計画した。

第 4 章では、第 3 章で見いだした物質のうち、リチウムイオン伝導体 $\text{Li}_{5+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$ ($-1 \leq x \leq 1$) および $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_{8-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) に着目して、結晶構造解析および組成に基づくイオン伝導性制御を試みた。さらに、複相として含まれる $\alpha\text{-LiAlO}_2$ がイオン伝導性の向上に関与している可能性を考察した。

第 5 章では、第 3 章で見いだした物質のうち、イオン・電子混合伝導体 $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ に注目して、電極活物質としての機能について評価した。

第 6 章では、本論文の総括として、推薦システムを用いたイオン伝導体ならびにイオン・電子混合伝導体の探索手法を特徴づけ、今後の物質探索方針について提示した。

参考文献

1. Faraday, M.; 1839 *Experimental Researches in Electricity* Art. 1340 (London: Taylor and Francis).
2. Kato, Y.; Hori, S.; Saito, T.; Suzuki, K.; Hirayama, M.; Mitsui, A.; Yonemura, M.; Iba, H.; Kanno, R. High-Power All-Solid-State Batteries using Sulfide Superionic Conductors. *Nat. Energy*, **2016**, *1*(4), 1–7.
3. Kato, Y.; Kawamoto, K.; Kanno, R.; Hirayama, M. Discharge Performance of All-Solid-State Battery Using a Lithium Superionic Conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. *Electrochemistry*, **2012**, *80*(10), 749–751.
4. West, A. R. *Solid state chemistry and its applications*; John Wiley & Sons, 2014.
5. 齋藤安俊, 丸山俊夫, JME 材料科学 固体の高イオン伝導, 第 1 版, (内田老鶴圃, 1999).
6. Suzuki, K.; Kanno, R. 固体電池開発に向けたリチウム導電体探索-古典的手法から機械学習の活用まで-. 電気化学. **2020**, *88*(1), 1–6.
7. Yu, Y.; Kummer, J. T. Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in beta-alumina. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, *29*, 2453–2475.
8. Kamaya, N.; Homma, K.; Yamakawa, Y.; Hirayama, M.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.; Kato, Y.; Hama, S.; Kawamoto, K.; Mitsui, A. A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.*, **2011**, *10*, 682–686.
9. Inaguma, Y.; Chen, L.; Itoh, M.; Nakamura, T. Candidate compounds with perovskite structure for high lithium ionic conductivity. *Solid State Ion.*, **1994**, *70/71*, 196–202.
10. Latie, L.; Villeneuve, G.; Conte, D.; Flem, G. L. Ionic conductivity of oxides with general formula $\text{Li}_x\text{Ln}_{1/3}\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$). *J. Solid State Chem.*, **1984**, *51*, 293–299.
11. Dyer, A. J.; White, E. A. D. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **1964**, *63*(6), 301.
12. Iyer, P. N.; Smith, A. J. *Acta Crystallogr.*, **1967**, *23*, 470.
13. Inaguma, Y.; Liqan, C.; Itoh, M.; Nakamura, T.; Uchida, T.; Ikuta, H.; Wakihara, M. High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate. *Solid State Commun.*, **1993**, *86*, 689–693.
14. Yashima, M.; Itoh, M.; Inaguma, Y.; Morii, Y. Crystal Structure and Diffusion Path in the

- Fast Lithium-Ion Conductor $\text{La}_{0.62}\text{Li}_{0.16}\text{TiO}_3$, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 3491–3495.
15. Inoue, Y.; Suzuki, K.; Matsui, N.; Hirayama, M.; Kanno, R. Synthesis and structure of novel lithium-ion conductor $\text{Li}_7\text{Ge}_3\text{PS}_{12}$. *J. Solid State Chem.*, **2017**, *246*, 334–340.
 16. Suzuki, K.; Ohura, K.; Seko, A.; Iwamizu, Y.; Zhao, G.; Hirayama, M.; Tanaka, I.; Kanno, R. Fast Material Search of Lithium Ion Conducting Oxides Using a Recommender System. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*, 11582–11588.
 17. Nakayama, M. Jalem, R. マテリアルズ・インフォマティクスによる蓄電池用固体電解質の効率的探索. セラミックス. **2019**, *54*, 277–280.
 18. Richards, W. D.; Wang, Y.; Miara, L. J.; Kim, J. C.; Ceder, G. Design of $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PS}_4$, a new lithium ion conductor, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, *9*, 3272–3278.
 19. Jörgens, S.; Johrendt, D.; Mewis, A. Motive dichtester Kugelpackungen: Die Verbindungen $\text{Zn}_3(\text{PS}_4)_2$ und LiZnPS_4 , *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *628*, 1765–1769.
 20. Suzuki, N.; Richards, W. D.; Wang, Y.; Miara, L. J.; Kim, J. C.; Jung, I.-S.; Tsujimura, T.; Ceder, G. Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{I}^{\bar{4}}$ -Type $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PS}_4$ Solid Electrolyte, *Chem. Mater.*, **2018**, *30*, 2236–2244.
 21. 岩崎悠真, マテリアルズ・インフォマティクス材料開発のための機械学習超入門, 第 1 版, (日刊工業新聞, 2019) .
 22. Iwamizu, Y.; Suzuki, K.; Matsui, N.; Hirayama, M.; Kanno, R. Search for Lithium Ion Conducting Oxides Using the Predicted Ionic Conductivity by Machine Learning. *Mater. Trans.*, **2023**, *64*, 287–295.
 23. Resnick, P.; Varian, H. R. Recommender Systems. *Commun. ACM*, **1997**, *40*, 56–58.
 24. Seko, A.; Hayashi, H.; Tanaka, I. Compositional Descriptor-Based Recommender System for the Materials Discovery. *J. Chem. Phys.*, **2018**, *148*, 241719.
 25. Seko, A.; Hayashi, H.; Kashima, H.; Tanaka, I. Matrix- and Tensor-Based Recommender Systems for the Discovery of Currently Unknown Inorganic Compounds. *Phys. Rev. Mater.*, **2018**, *2*, 013805.
 26. 奥健太, 基礎から学ぶ推薦システム -情報技術で嗜好を予測する-, 第 1 版, (コロナ社, 2023) .

27. Tsuyuzaki, K. 行列・テンソル分解によるヘテロバイオデータ統合解析の数理—第 1 回 行列分解—. *JSBi Bioinforma. Rev.* **2021**, *1*, 18–25.
28. Tucker, L. R. Some mathematical notes on three-mode factor analysis. *Psychometrika*, **1966**, *31*, 279–311.
29. Bergerhoff, G.; Brown, I. D.; Allen, F. Crystallographic Databases. *Int. Union Crystal. Chester*, **1987**, *360*, 77–95.
30. File, P. D.; Kabekkodu, S. International Centre for Diffraction Data: Newtown Square. *PA, USA*, 2010.
31. SpringerMaterials, <http://materials.springer.com>.
32. Ward, L.; Agrawal, A.; Choudhary, A.; Wolverton, C. A General-Purpose Machine Learning Framework for Predicting Properties of Inorganic Materials. *NPJ Comput. Mater.*, **2016**, *2*, 16028.
33. Seko, A.; Hayashi, H.; Nakayama, K.; Takahashi, A.; Tanaka, I. Representation of Compounds for Machine-Learning Prediction of Physical Properties. *Phys. Rev. B*, **2017**, *95*, 144110.

第 2 章：実験手法

2.1. 推薦システムによる組成予測

単一のアニオン X を持つ四元系組成 $A_aB_bC_cX_x$ の評価テンソルをモデル化するために、カチオン種 A, B, C, アニオン種 X, 整数セット $\max(a, b, c, x) \leq 20$ を使用した¹。既報の 4 元組成のデータセットは、53 個のカチオン, 10 個のアニオンおよび 798 個の整数集合からなり、合計 $53^3 \times 10 \times 798 = 1,188,038,460$ 個の四元系組成の組み合わせがある。この膨大な候補組成から、Li と O を含む組成 Li-M-M'-O (約 20 万件) を選択した。

2.2. 合成対象組成と原料の選択

予測組成 Li-M-M'-O のうち毒物の Cd が含まれた組成を除いた上位 20 件に含まれている元素をもとに、酸化物および硫化物原料を準備した。

2.3. 固相合成

各種原料を $\phi 10$ mm のジルコニア製ボール 18 個と共にジルコニア製ポット(45 mL)に投入し、遊星ボールミル (Fritsch Japan Co., Ltd., P-7 Classic Line) にセットして、400 rpm で 6 時間原料を粉砕・混合した。ポットから原料混合物を回収後、以下の方法で合成した。

2.3.1. 常圧合成

アルゴン雰囲気下で原料混合物をおよそ 350 mg 量り取り、 $\phi 10$ mm の粉末成形金型で実行圧力 230 MPa で加圧して、ペレットを 1 個作製した。ペレットをアルミナ皿に置き電気炉で昇温過程 1.5 時間、最終到達温度 673–1273 K で 12 時間焼成した。焼成後の試料を自然冷却し、電気炉から取り出した。得られたペレットをアルミナ乳鉢で 30 分ほど粉砕したのち、100 mg ずつ量り取って $\phi 6$ mm の粉末成形金型で実行圧力 200 MPa で加圧して、ペレット 2 個を作製した。これらのペレットを上記と同条件で焼成し、一方はアルミナ乳鉢で粉砕して粉末 XRD 測定用に、もう一方は焼結体のまま、後に記す電気化学測定に用いた。

2.3.2. 高圧合成

原料混合物をまず Figure 2.1 に示すように金管内一杯になるまで封入した。その後、内壁を窒化ホウ素 (boron nitride: BN) で絶縁されたカーボンヒーターに入れて、その上下を円柱状の BN で塞ぎ、カーボンヒーター内部を絶縁状態にした。それをさらに圧力媒体であるパイロフィライトキューブに入れて、その上下をモリブデン電極で蓋をした。得られたキューブを DIA 型キュービックアンビル装置 (400 t 超高压高温発生装置 (株) 南葵エンジニアリング工業製 LPE-040A) を用いることで六方向から高圧を加え、さらに上下ガイドブロックから大電流を流すことで、カーボンヒーターを赤熱させて原料混

化合物を 5 GPa, 1073 K, 30 分の条件で焼成した。焼成後, アルゴン雰囲気下で金管を解体し, 一部の焼結体を伝導率測定用に保存した後, 残りの焼結体はアルミナ乳鉢で粉碎し, XRD 測定用とした。

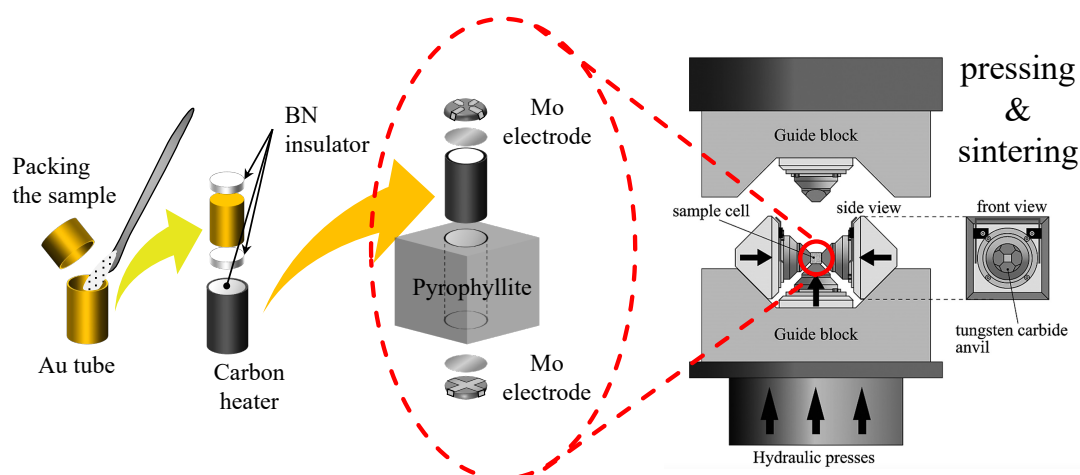


Figure 2.1. Preparing samples for high-pressure synthesis.^{2,3}

2.4. 結晶構造解析

2.4.1. 粉末 X 線回折測定

試料の X 線回折(X-ray diffraction: XRD)の測定を通じて相同定を実施した。X 線回折装置 (MiniFlex, Rigaku) の線源は $\text{CuK}\alpha$ 線を用い, 管電圧は 30 kV, 管電流は 10 mA とした。測定角度範囲を $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, ステップ幅は 0.01° とした。試料台は, 少量のサンプルでも測定可能で中央に凹みが施された単結晶シリコン製の無反射板を使用した。格子定数は cellcalc^4 を使用して算出した。

結晶構造解析向けの XRD 図形を得るために, 放射光 X 線回折測定(SPring-8 BL02B2 および BL19B2)を実施した。SPring-8 では加速器によって電子を光速近くまで加速させ, その後磁場によって電子の進行方向を急激に変化させることで大強度の単色 X 線を生成する。それをコリメータによって平行ビーム化して大型デバイシェラーカメラへ導入することで, 試料に照射する。ここで, 試料はゴニオヘッドに取り付け ω 軸方向に調節し, また結晶配向の異方性によるデバイリング回折線の不均一性を抑える為, ゴニオヘッドを一定速度で回転させた状態で高輝度 X 線を照射する。発生したデバイリングは半導体検出器によって取得し, 回折データとした。この時, two-step mode によって異なる 2θ 角において 2 回露光することで, $2^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$ の範囲で二次元データを得た。本研究では, アルゴン雰囲気下のもと試料をキャピラリー ($\phi 0.2$ or 0.3 mm リンデマンガラス) 内に封入した。標準試料として CeO_2 (NIST SRM Ceria 640b $a = 5.41165 \text{ \AA}$) を使用して, 波長校正 ($\lambda = 0.5 \text{ \AA}$) の上で測定した。

2.4.2. 粉末中性子線回折測定

X 線回折強度の決定因子の一つである原子散乱因子は原子番号, すなわち電子数に依存するゆえ, 電子数の少ない軽元素や電子数の差が小さい近接した原子番号同士を区別することは困難である。これに対して, 中性子回折強度の決定因子の一つである散乱長は原子番号に依存しないゆえ, X 線回折測定と比較して水素やリチウムなどの軽元素の識別, および近接した原子番号同士の元素を区別するのに有利である。一方, 中性子回折強度の確保には試料に中性子が回折する回数を増やす必要がある。そのため試料体積を確保するためにも試料量は最低でも 1 g 以上準備することが望まれる。しかし本研究で使用した高压合成法は 1 度の合成で 0.35 g 程度の試料しか得られない。それでも試料量を確保するために, 別々のバッチで合成した試料を合わせるとコンタミネーションを引き起こす恐れがある。ゆえに本研究では, 高压合成した試料を粉末中性子回折測定する際は, 1 度の高压合成試料の全量をアルゴン雰囲気下で $\phi 6$ mm のバナジウム管内に封入した。測定装置は大強度陽子加速器施設(J-PARC)の飛行時間型粉末回折測定装置(BL09 SPICA)を用いて, 室温下で測定を実施した。

2.4.3. 相同定

XRD 測定で得られた回折図形から相同定, 指数付け, 及び空間群の特定などといった試料情報を解析するため, 統合粉末 X 線解析ソフトウェア (PDXL, Rigaku 社製) を使用した。PDXL は, XRD 図形におけるデータの平滑化, バックグラウンド除去, ピーク分離にとどまらず, 全ピークの半値幅や積分強度などの情報の出力を自動的に実行するためピークプロファイルフィッティングが可能である。またピーク処理後, ICDD に登録されている約 30 万件の XRD 図形を基に, ピークが一致する材料を自動的に検索する。PDXL では, それらに加えてハイブリットサーチマッチシステムが搭載されているため, 固溶体や強配向試料に該当するようなピークシフトやピーク強度比のずれにも対応出来, 試料の相同定を可能にしている。

2.4.4. Rietveld 解析

測定したデータを Z-Rietveld⁵ を用いて Rietveld 解析を実行した。Rietveld 解析は, 1969 年 Rietveld によって考案された解析法で, 粉末 X 線, 及び中性子回折図形を基に, 結晶構造パラメータと格子定数を直接的に精密化する手法をとる⁶。すなわち, Rietveld 解析では, 実測の回折パターンに対して, 近似構造モデルに基づいて計算した回折パターンを当てはめ, その重み付き残差二乗和が最小になるようにパラメータを変化させてフィットする。

フィットの良さを表すものとして, Rietveld 解析では以下のような尺度が使用される (ただし R_{wp} : R-weighted pattern, R_p : R-pattern, R_B : R-Bragg factor, R_F : R-structure factor, R_e : R-expected, S : goodness-of-fit indicator)

$$R_{\text{wp}} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right\}^{1/2} \quad (2.1)$$

$$R_{\text{p}} = \frac{\sum_i |y_i - f_i(\mathbf{x})|}{\sum_i y_i} \quad (2.2)$$

$$R_{\text{B}} = \frac{\sum_K |I_0(\mathbf{h}_K) - I(\mathbf{h}_K)|}{\sum_K I_0(\mathbf{h}_K)} \quad (2.3)$$

$$R_{\text{F}} = \frac{\sum_K ||F_0(\mathbf{h}_K)| - |F(\mathbf{h}_K)||}{\sum_K |F_0(\mathbf{h}_K)|} \quad (2.4)$$

$$R_{\text{e}} = \left(\frac{N - P}{\sum_i w_i y_i^2} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

$$S = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{e}}} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2}{N - P} \right\}^{1/2} \quad (2.6)$$

ここで、各係数について、 w_i は系統的重み、 y_i は観測強度、 $f_i(\mathbf{x})$ は理論回折強度、 $I_0(\mathbf{h}_K)$ と $I(\mathbf{h}_K)$ は積分強度の推定観測値と計算値、 $F_0(\mathbf{h}_K)$ と $F(\mathbf{h}_K)$ は結晶構造因子の推定観測値と計算値、 N は全データ点数、 P は精密化するパラメータの数を表す。式(2.1)–(2.6)の中で最も重要な R 因子は分子が残差二乗和に等しい式(2.1)の R_{wp} である。しかし、 R_{wp} の分母は観測強度の総和を表しているため、回折強度やバックグラウンドの大きさに強く依存する。そのため、Rietveld解析では、 R_{wp} に加えて、 R_{wp} の値を統計的に予測される最小の R_{wp} を表す式(2.5)の R_{e} で割った指標である式(2.6)の S がフィットの良さを示す尺度として用いられる。 $S=1$ の時は精密化が完全であることを表す。

2.5. 電気化学測定

2.5.1. 交流インピーダンス測定

合成によって得られた焼結体の両面を#600と#2000のサンドペーパーで研磨したのち、ペレット上下面に金ペースト(ニラコ社, AU-176010)を塗布した。電気炉で573 K、5分加熱することでペレット上下両面に金を付着させ、Au|試料|Auのセルを作製した。このセルをアルゴン雰囲気下に保った石英管の中に入れ、赤外炉によって室温から673 Kまで昇温し、各温度における試料のインピーダンスを0.1 Hzから7 MHzまでの周波数領域と400 mVの交流電圧で測定した(SP-300, Bio-Logic Science Instruments)。得られたデータはZView (Scribner Associates)によって解析し、伝導率を算出した。

ここで、交流インピーダンス測定の原理について紹介する^{7,8}。電気化学測定では、系内の伝導機構をその状態に相当する等価回路に置き換えることで、解析を実行する。イオン伝導体の測定では、Figure 2.2に示すような並列RC回路が等価回路としてよく用いられる。

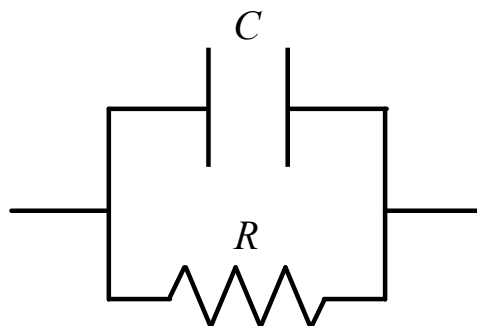


Figure 2.2. Equivalent circuit of parallel RC (R: Resistance, C: Capacitance).⁷

この回路に各周波数 $\omega (= 2\pi f)$ の交流電源に接続すると、抵抗値 R のインピーダンス Z_R と静電容量 C のインピーダンス Z_C はそれぞれ式(2.7),(2.8)に示すようになることが知られている（ただし j は虚数単位）。

$$Z_R = R \quad (2.7)$$

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.8)$$

Figure 2.2 より、 R と C は並列に接続されているので、回路全体のインピーダンス Z は式(2.9)となる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z} &= \frac{1}{R} + \frac{1}{1/j\omega C} = \frac{1 + j\omega RC}{R} \\ \Leftrightarrow Z &= \frac{R}{1 + j\omega RC} \end{aligned} \quad (2.9)$$

ここで、式(2.9)を有理化すると、式(2.10)に示すように変形出来る。

$$Z = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2.10)$$

式(2.10)の実数成分を Z' 、虚数成分を Z'' と置くと、 Z' と Z'' の関係は式(2.11)に示すようになる。

$$\left(Z' - \frac{R}{2} \right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2} \right)^2 \quad (2.11)$$

式(2.11)の軌跡を複素数平面上に描写すると、Figure 2.3 に示すように中心座標 $(R/2, 0)$ 、半径が $R/2$ の半円が描かれる。このような半円は Nyquist plot と呼ばれている。

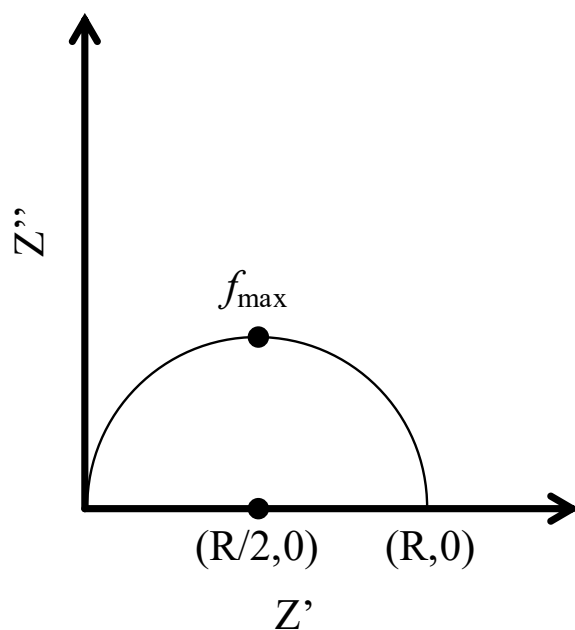


Figure 2.3. Nyquist plot of parallel RC.⁷

ここで、半円における頂点の周波数を f_{\max} と置くと、 f_{\max}, R, C には(2.12)式のような関係がある。

$$2\pi f_{\max} = \frac{1}{RC} \quad (2.12)$$

式(2.12)から、 f_{\max} の値は、 R , または C の値が小さくなると、 f_{\max} の値は Z' 軸の負の方向へ移動する。

これを、イオン伝導体のインピーダンス測定に当てはめると、Figure 2.4 に示すように3つの並列 RC 回路が直列に接続していると考えられる（添字の **b** は bulk (バルク), **gb** は grain boundary (粒界), **ei** は electrode interface (電極界面))。

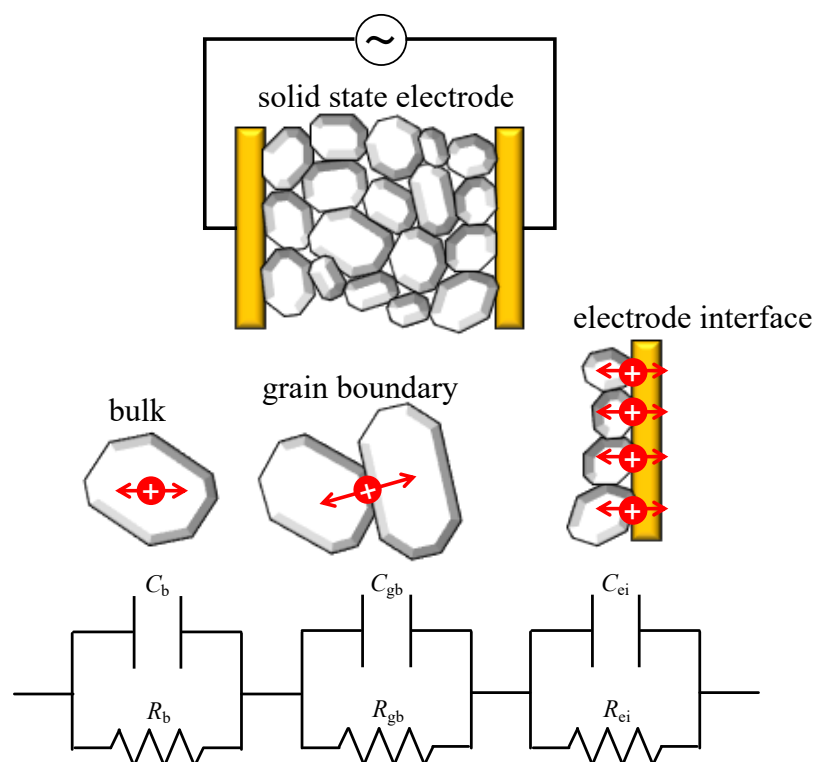


Figure 2.4. Equivalent circuit of solid state electrode.⁷

ここで、バルク、粒界、及び電極界面に置ける C の値はそれぞれ $C_g = 10^{-12} \text{ F}$, $C_{gb} = 10^{-9} \text{ F}$, $C_{ei} = 10^{-6} \text{ F}$ 程度の値を示すことが知られている⁸。すなわち、式(2.12)から、Figure 2.5 に示すような高周波領域からバルク、粒界、電極界面由来の Nyquist plot が3つ連なって出現し、各半円の直径が、その部位における抵抗となる。

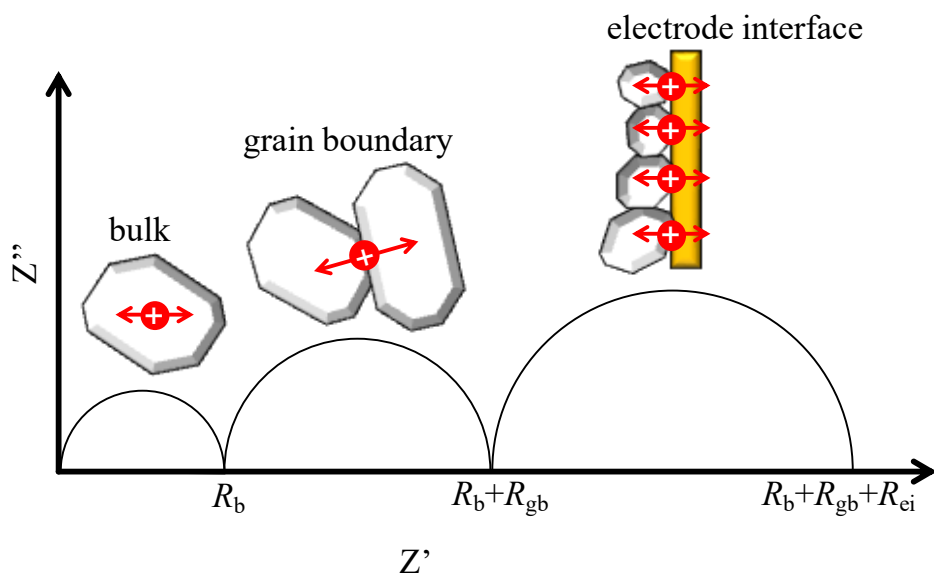


Figure 2.5. Nyquist plot and ionic conductor systematic in solid state electrode.⁷

以上のような解析によって得られた各抵抗値 R を基に、式(2.13)を用いて試料のイオン伝導率 σ の値に変形する（ただし S は試料断面積、 d は試料厚さ、 r は比抵抗率）。

$$\sigma \equiv \frac{1}{\rho} = \frac{d}{RS} \quad (2.13)$$

これらの解析結果をもとに各温度値とその温度におけるイオン伝導率の関係から、試料の活性化エネルギーも算出可能である。

ここで、実際の交流インピーダンス測定では、Figure 2.5 のような真円ではなく、実軸方向につぶれた Nyquist plot が観測されることがある。この場合は、Figure 2.2 の等価回路における静電容量成分を表す C の代わりに、CPE (constant phase element)を用いて解析を実行する。CPE のインピーダンス Z_{CPE} は式(2.8)をもとに、CPE 定数である T_{CPE} 、および CPE 指数 p を用いることで、式(2.14)に示すように表せる。

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^p T_{CPE}} \quad (2.14)$$

式(2.14)における p は $0 \leq p \leq 1$ の値をとり、 $p=1$ の場合、 $T_{CPE}=C$ となる。一方、 p の値が 1 から小さくなるほど、Nyquist plot のつぶれ具合が大きくなる。以上のような CPE 成分を並列 RC 回路における C の成分の代わりに用いることで、実軸方向につぶれた Nyquist plot に対しても良好な解析が可能となる。

2.5.2. 直流分極測定

2.5.1.の交流インピーダンス測定によって、電子伝導性が疑われる試料については、同様のセル構成で直流分極法を実施した。両面を金電極で挟んだサンプルに一定時間の直流電圧を印加すると、イオンはブロックされるが、電子はブロックされずに電流値として観測される。本研究では測定条件は室温下で 0 から 1 V まで 0.1 V 刻みで各電位を 1 時間保持し、各電位における電流値を基にオームの法則から、サンプルの電子伝導率を算出した。

2.5.3. 充放電測定

直流分極法で電子伝導性が確認された材料については電極特性を分析するために Figure 2.6 に示すような液系コインセルによって充放電試験を実施した。合成した試料の塗布電極を作製するため、アルゴン雰囲気下で合成試料と伝導助材である ECP (ケッチェンブラック) と VGCF-H (気相法炭素繊維)、及びバインダーの KF ポリマー (NMP 溶液 8 wt%, クレハ) を混合し、NMP (N-メチル-2-ピロリドン, Wako, 99.0%) を用いてスラリーを作製し、アルミニウム箔に塗布して電極を作製した。この時、合成試料、伝導助材、バインダーの重量比が 8:1:1 になるように秤量した。塗布したスラリーはガラスチューブオープン内で 333 K で 3 時間、続けて 393 K で 3 時間真空乾燥させた。塗布電極の乾燥後、 $\phi 10$ mm のパンチで切り出して正極を作製した。またセルはコインセル (CR-2032, 宝泉株式会社)、負極は Li 金属 (本城金属, 厚さ 0.6 mm, 99.8%), セパレー

ターはポリマー製 (CELGARD, #2500), 電解液は 1 mol dm^{-3} の LiPF_6 が溶解した EC:DEC = 3:7 (vol%, キンダ化学) を使用した. 充放電試験はカットオフ電位を $1.8 - 3.5 \text{ V}$ (vs Li/Li^+), C レートを 0.2C ($50.663 \mu\text{A cm}^{-2}$) に設定し, Bio-Logic Science Instruments の SP-300 を使用のもと室温条件下で実施した.

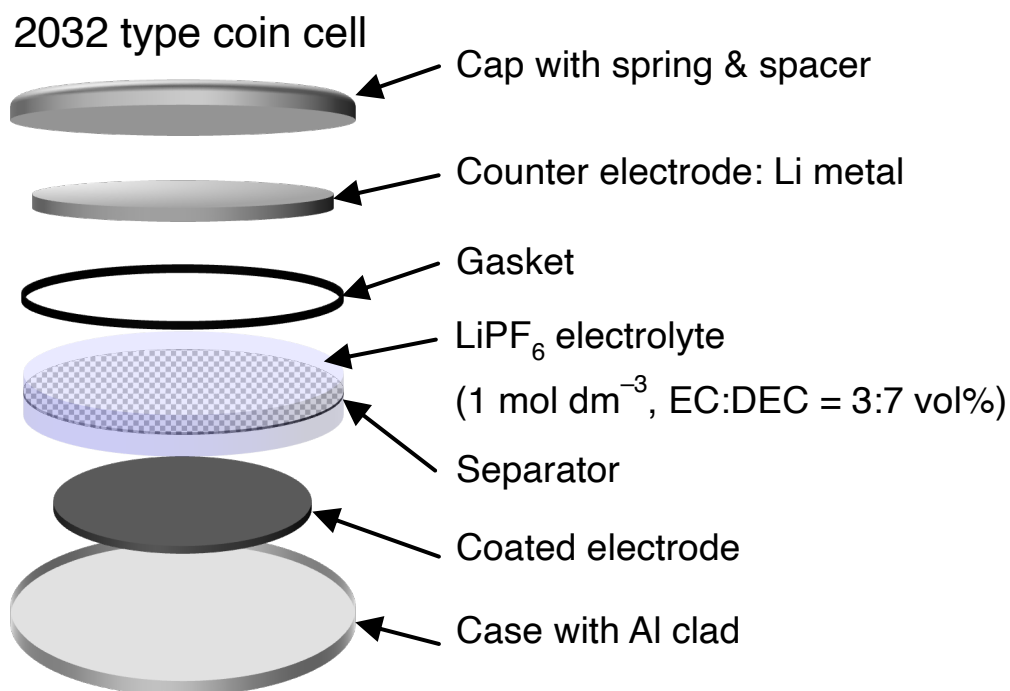


Figure 2.6. Schematic image of 2032 type coin cell used for charge-discharge measurement.

参考文献

1. Seko, A.; Hayashi, H.; Kashima, H.; Tanaka, I. Matrix- and Tensor-Based Recommender Systems for the Discovery of Currently Unknown Inorganic Compounds. *Phys. Rev. Mater.*, **2018**, 2, 013805.
2. <https://www.jaea.go.jp/02/press2013/p13091901/02.html>
3. Saito, T.; Shimakawa, Y. Synthesis of Novel Functional Oxide Materials using High Pressure, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*. **2015**, 62, 289–296.
4. Miura, H. A Unit Cell Parameter Refinement Program on Windows Computer. *J. Crystallogr. Soc. Jpn.* **2003**, 45, 145–147.
5. Oishi, R.; Yonemura, M.; Nishimaki, Y.; Torii, S.; Hoshikawa, A.; Ishigaki, T.; Morishima, T.; Mori, K.; Kamiyama, T. Rietveld analysis software for J-PARC. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*. **2009**, 600, 94–96.
6. 中井泉, 泉富士夫, 粉末 X 線解析の実際, 第 2 版, (朝倉書店, 2012).
7. 板垣昌幸, 電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析, 第 1 版, (丸善, 2008).
8. 菅野了次, 鈴木耕太, 全固体電池入門, 第 1 版, (日刊工業新聞社, 2019).

第3章：推薦システムの期待値の大きさをもとにした固体電解質と

電極活物質の探索

3.1. 諸言

次世代蓄電池として注目されている全固体電池の普及に向けて、既存材料の改良並びに未知材料の探索が続けられている。現在まで“結晶構造”と“組成”に基づいて探索を進める古典的探索法がとられていたが、ほぼ無限に存在する元素の組合せから有望な新材料候補を見いだすためには熟練者の経験と勘を頼りにひたすら合成を繰り返すしかない。加えて、組成式の高次元化によって新材料の探索にさらに多くの時間と労力が必要となり、探索の加速化が検討されるようになった。この問題を解決するために、実験にコンピュータ技術をはじめとした情報科学を融合させることで未知材料探索の加速化が試みられるようになった。既に超伝導体^{1,2}、創薬³、高分子化合物⁴など無機材料有機材料問わず、材料探索における情報科学の活用が進んでいる。

世古、田中らが新材料探索に推薦システムを利用する方法を報告⁵したことを受けて、鈴木らは実際にこの推薦システムを未知の酸化物系リチウムイオン伝導体の探索に適用した⁶。酸化物系リチウムイオン伝導体は高い化学的安定性を有するが、それらのリチウムイオン伝導性 (10^{-10} – 10^{-3} S cm⁻¹)⁷⁻¹⁰は、硫化物系リチウムイオン伝導体のそれら (10^{-4} – 10^{-2} S cm⁻¹)¹¹⁻¹³より全体的に低い。したがって、推薦システムを用いて、既報材料とまったく異なる酸化物系リチウムイオン伝導体を発見することを試みた。

LISICON系をもとに設定した Li₂O–GeO₂–P₂O₅ および Li₂O–ZnO–GeO₂ 擬似三元系相図内で予測された6組成並びに10組成から Li₆Ge₂P₄O₁₇ (室温で 4.7×10^{-9} S cm⁻¹)と Li₃Zn_{0.65}Ge_{4.35}O_{10.85} (室温で 1.1×10^{-6} S cm⁻¹)が新たに見いだされた。これにより、三角相図内の探索範囲を狭め、新規酸化物系リチウムイオン伝導体の探索を加速化することに成功した。しかしながら、目的材料の発見のために構成元素を選択したのち、合成を繰り返す必要があるため、推薦システムを活用した新材料探索には未だ課題が残った。

世古らは、推薦システムによって計算された存在確率を表す期待値が新規相を発見する上で重要な指標になりうることも報告している¹⁴。これは、推薦システムが既報材料との類似性をもとに未知組成の存在確率を期待値として見積もるため、高い期待値として予測された未知組成ほど単相として合成される可能性が高いことを示唆している。実際、期待値が0.8から1の間に存在する12の予測組成のうち、11の組成が密度汎関数理論(DFT)によって化学的に安定であることが確認されたことから、発見率(11/12=92%)と推薦システムが求めた期待値が良い一致を示した。

本研究では、構成元素を選択せずに推薦システムが算出した期待値に注目し、未知材料探索のための指針とした。高期待値材料の合成を優先することで、未知材料の発見率を高められることが考えられる。実際、Li-M-A-A'(Mはカチオン、A,A'はアニオン)リ

チウム含有四元系組成において、結晶構造を無視して構成元素のみを考慮した機械学習で高安定と予測された相を合成することで、新規リチウムイオン伝導体の $\text{Li}_{3.3}\text{SnS}_{3.3}\text{Cl}_{0.7}$ (室温で $3.2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) が発見されている¹⁵。構成元素を選択しないことは遷移金属元素が予測組成内に含まれる可能性がある。これによって、合成した試料がイオン伝導性だけでなく電子伝導性を有する可能性もある。その材料を固体電解質として使用すると、電池内部で短絡が発生するため、イオン伝導性だけでなく電子伝導性も有する混合伝導体は固体電解質としては不向きである。一方、イオンと電子の混合伝導体は電極活物質としての利用が期待できる。例として MgSc_2Se_4 が挙げられる¹⁶。マグネシウムイオンと電子の混合伝導性が MgSc_2Se_4 において確認された後、その材料をカソードとした電池を作製して充放電試験を実施した結果、マグネシウムイオンの脱挿入に伴う充放電挙動が観測され、 MgSc_2Se_4 が電極活物質として機能したことが報告された。

このことから、構成元素を限定しない場合、探索領域を広げられるのと同時に固体電解質および電極活物質の両方が発見されることも期待される。

以上から、本研究では酸化物系リチウムイオン伝導体として必須である Li と O のみを固定した四元系 Li-M-M'-O ($M, M' =$ 希土類元素や遷移金属元素を含む金属カチオン) において、期待値の高い上位 20 件の候補材料の合成を試みた。既報を含めて得られた新規相の割合と期待値の高さを比較することで、今回の探索方針が材料探索の加速化につながるかを評価した。また、合成試料の結晶相同定と交流インピーダンス測定を通して次章以降のさらなる調査対象の新材料について選択した。

3.2. 合成計画

推薦システムが予測した組成のうち、毒性のあるカドミウムを含む組成については合成計画から除外した。その上で、期待値の上位 20 件の予測組成に含まれている元素種をもとに、Table 3.1 の原料を使用して第 2 章に示した方法で固相合成した。

Table 3.1. List of the starting materials used in the synthesis of candidate materials with the top 20 predicted ratings.

Compound	Manufacturer	Purity
Al ₂ O ₃	Kanto Chemical Co.	100 % (activated)
BaO	Aldrich	99.99 %
CaO	Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd.	99.9 %up
CoO	Aldrich	99.99 %
CuO	Aldrich	99.0 %
Fe ₂ O ₃	Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd.	99.99 %
FeO	Fujifilm Wako Pure Chemical Co.	≥70.0 % (Titration)
GeO ₂	Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd.	99.997 %
In ₂ O ₃	Aldrich	99.99 %
La ₂ O ₃	Aldrich	99.99 %
Li ₂ O	Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd.	99 %up
MnO	Aldrich	99 %
MoO ₃	Kanto Chemical Co.	99.5 %
Nb ₂ O ₅	Kanto Chemical Co.	99.95 %
NiO	Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd.	99.99 %
P ₂ O ₅	Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd.	99.99 %
Sb ₂ O ₅	Fujifilm Wako Pure Chemical Co.	95.0–103.0 % (ICP)
SnO ₂	Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd.	99.9 %
Ta ₂ O ₅	Kanto Chemical Co.	99.95 %
TiO ₂	Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd.	99.9 %
VO ₂	Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd.	99.9 %
V ₂ O ₃	Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd.	99.9 %
V ₂ O ₅	Kanto Chemical Co.	99.0 %
WO ₃	Wako Pure Chemical Industries Ltd.	99.5 %
Y ₂ O ₃	Wako Pure Chemical Industries Ltd.	99.99 %
ZnO	Nacalai Tesque, Inc.	99.9 %

3.3. 相同定

推薦システムによって予測された期待値の上位 20 件の候補材料を合成した結果を Table 3.2 にまとめた.

Table 3.2. Phases identification of the synthesized candidate materials with the top 20 predicted ratings from a recommender system.

Rank	Target composition	Predicted rating	Obtained phase	
			Ambient pressure	High pressure
1	LiMoSbO ₆	0.8874	New phase (α -PbO ₂ type)	New phase (α -PbO ₂ type), LiSbO ₃
2	LiLaGeO ₄	0.7763	La _{1.60} GeO _{4.45} , Li ₂ GeO ₃ , etc.	New phase (perovskite type)
3	LiFeGeO ₄	0.7720	Fe ₃ O ₄ , LiFe(Ge ₂ O ₆), etc.	LiFe ₅ O ₈ , Li ₂ GeO ₃
4	LiTaBa ₃ O ₆	0.7715	Li ₂ Ta ₂ Ba ₃ O ₉ , Ba ₄ Ta ₂ O ₉	α -Ba ₆ (Ta ₃ O _{13.5}), Ba ₅ Ta ₄ O ₁₅ , LiTa ₃ O ₈ , etc.
5	LiNbBa ₃ O ₆	0.7688	Li ₂ Nb ₂ Ba ₃ O ₉ , Ba ₄ Nb ₂ O ₉	α -Ba ₄ Nb ₂ O ₉ , BaNb ₂ O ₆ , Ba ₃ Li ₂ Nb ₂ O ₉ , etc.
6	Li ₂ TiZnO ₄	0.7097	ZnO, (Li ₂ TiO ₃) _{10.667} , Zn ₂ Ti ₃ O ₈	New phase (rock salt type)
7	LiYP ₂ O ₇	0.6990	YPO ₄	YPO ₄
8	LiMo ₂ VO ₈	0.6648	LiMoVO ₆ , Li ₄ Mo ₅ O ₁₇	New phase (columbite type)
9	LiNiP ₃ O ₉	0.6591	New phase (AB(PO ₃) ₃ type)	New phase (AB(PO ₃) ₃ type)
10	LiBaP ₃ O ₉	0.6573	Ba ₂ Li ₃ (PO ₃) ₇ , Ba(PO ₃) ₂	Ba(PO ₃) ₂ , Li ₂ O
11	Li ₂ Mo ₃ TiO ₁₂	0.6233	Li ₂ Mo ₄ O ₁₃ , Li ₃ Ti _{0.75} (MoO ₄) ₃ , etc.	TiO ₂ , TiMoO ₄ , (Li _{0.3} Ti _{2.94})O ₆ , etc.
12	Li ₅ AlGe ₂ O ₈	0.6121	Li ₃ AlGeO ₅ , Li ₂ GeO ₈ , Li _{3.25} Al _{0.25} GeO ₄	New phase (layered rock salt type)
13	LiInP ₄ O ₁₂	0.6038	In(PO ₃) ₃ , LiIn(P ₂ O ₇)	Li ₃ In ₂ P ₃ O ₁₂ , InPO ₄
14	Li ₂ GeBaO ₄	0.5935	Ba ₂ GeO ₄ , Li ₄ GeO ₄	Ba ₂ GeO ₄ , Li ₄ GeO ₄
15	Li ₂ MgTiO ₄	0.5910	New phase (rock salt type)	New phase (rock salt type)
16	Li ₂ FeSnO ₄	0.5655	(Sn _{0.9} Fe _{0.1})O ₂ , Li ₂ SnO ₃ , etc.	(Sn _{0.9} Fe _{0.1})O ₂ , Li ₈ SnO ₆ , etc.
17	LiNb ₃ Ca ₄ O ₁₂	0.5642	(Li _{0.96} Nb _{0.012}) (Nb _{0.998} O ₃), CaO, etc.	Li ₃ (NbO ₄), Nb ₂ O ₅ , Li ₂ O, etc.
18	Li ₂ TiP ₂ O ₈	0.5577	LiTi ₂ (PO ₄) ₃ , Li ₄ (P ₂ O ₇), LiTiPO ₅	LiTi(PO ₄)O, (Li ₂ (Ti ₃ O ₇)) _{1.143} , etc.
19	Li ₂ W ₃ Co ₂ O ₁₂	0.5568	Co ₃ O ₄ , Li ₂ Co(WO ₄) ₂ , etc.	Li ₂ Co(WO ₄) ₂ , LiCoO ₂
20	LiWPO ₆	0.5567	W ₁₈ P ₂ O ₅₉	Li ₃ P, LiPO ₃ , LiWO ₅ etc.

PDXL によって合成試料の XRD 図形と既存材料の XRD 図形を比較することで以下の7種の新規相が確認された。

3.3.1. LiMoSbO_6 – Rank 1 (Predicted rating = 0.8874)

大気圧下で 1123 K, 12 時間焼成させた試料の XRD 図形を Figure 3.1 に示す。空間群 $Pbcn$ (60) で指数付け可能で, $\text{tri-}\alpha\text{-PbO}_2$ 型の結晶相であることが確認された。格子定数は $a = 4.66 \text{ \AA}$, $b = 17.38 \text{ \AA}$, $c = 4.98 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ と算出された。予測組成から LiMoSbO_6 は, 既知組成 LiWSbO_6 (ICSD 202748)¹⁷ の W^{6+} 位置に Mo^{6+} が置換した組成であることが推測された。実際, 4 配位四面体における W^{6+} と Mo^{6+} のイオン半径はそれぞれ 0.42, 0.41 \AA とほぼ等しい¹⁸。また, LiWSbO_6 の格子定数が $a = 4.67 \text{ \AA}$, $b = 17.44 \text{ \AA}$, $c = 4.99 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ であることから, LiMoSbO_6 では格子定数の収縮が発生したことが確認された。以上から, LiMoSbO_6 では既知組成 LiWSbO_6 における W^{6+} が Mo^{6+} に元素置換されたことが示唆された。

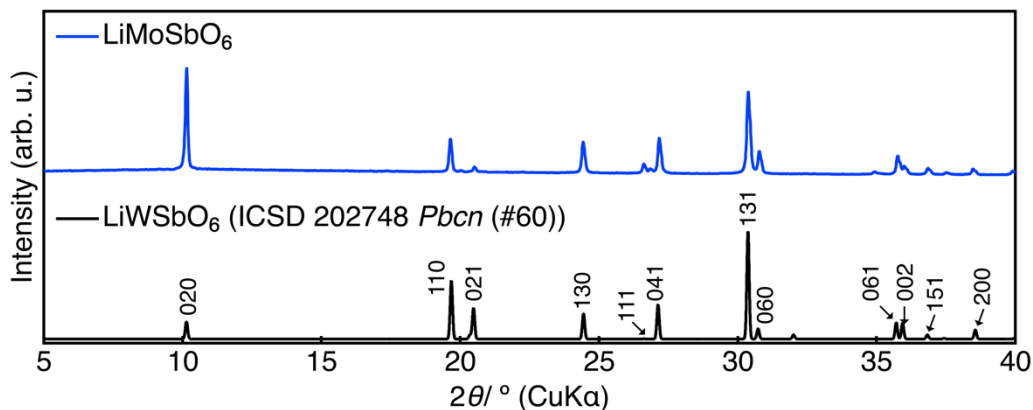


Figure 3.1. Phase identification of LiMoSbO_6 .

3.3.2. LiLaGeO₄ – Rank 2 (Predicted rating = 0.7763)

5 GPa, 1073 K, 30 分焼成させた試料の XRD 図形を Figure 3.2 に示す. 空間群 *R-3c* (167) で指数付け可能で, LaFe_{0.5}Co_{0.5}O₃ (ICSD 141506)¹⁹ と同様の六方相ペロブスカイト型の結晶相であることが確認された. 試料内に同定不能な不純物由来のピークが観測されたため, Figure 3.3 に示すような組成最適化を実行し, A サイトに La が B サイトに Li と Ge が 1:2 で占有した LaLi_{1/3}Ge_{2/3}O₃ が真の組成であることを突き止めた. LaLi_{1/3}Ge_{2/3}O₃ における格子定数は $a = b = 5.48 \text{ \AA}$, $c = 13.28 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ と算出された.

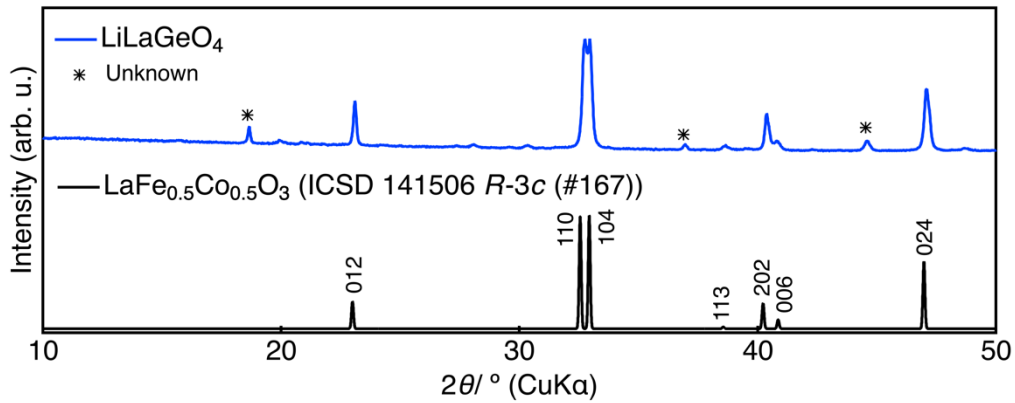


Figure 3.2. Phase identification of LiLaGeO₄.

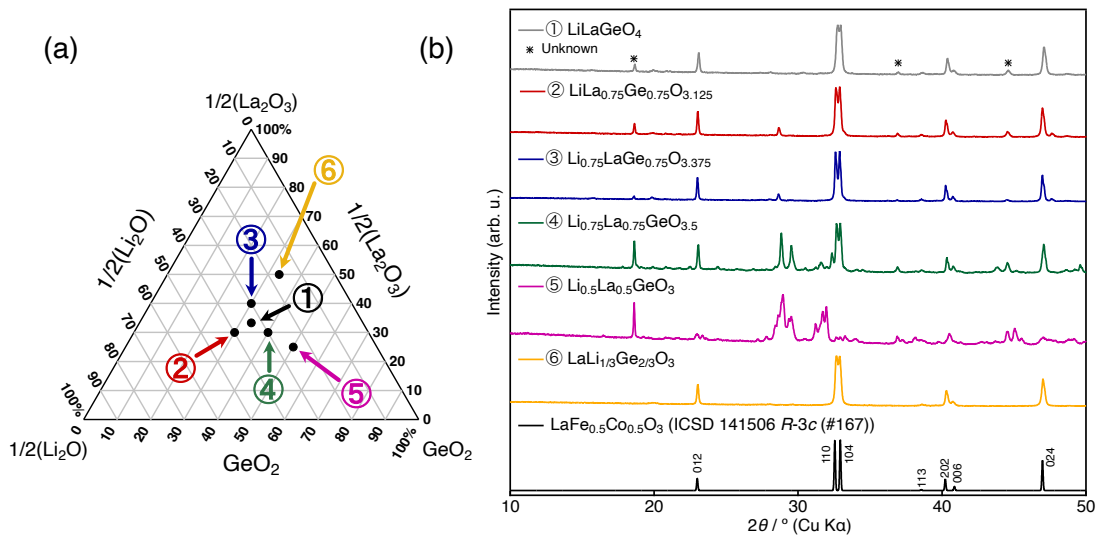


Figure 3.3. (a) Search for a single phase composition in La₂O₃–Li₂O–GeO₂ phase diagram and (b) XRD patterns for each composition.

3.3.3. $\text{Li}_2\text{TiZnO}_4$ – Rank 6 (Predicted rating = 0.7097)

5 GPa, 1073 K, 30 分焼成させた試料の XRD 図形を Figure 3.4 に示す. 空間群 $Fm-3m$ (225) で指数付け可能で, 立方晶岩塩型の結晶相であることが確認された. 格子定数は $a = b = c = 4.18 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ と算出された. ここで, Li-Ti-Zn-O 系は, 比率は異なるもののカチオンサイトに Li, Ti, Zn が 1:1:4 で存在する既報組成が存在することから²⁰, 今回合成した新規相はカチオンサイトに Li と Ti と Zn がそれぞれ 2:1:1 で占有した岩塩型結晶であることが考えられる.

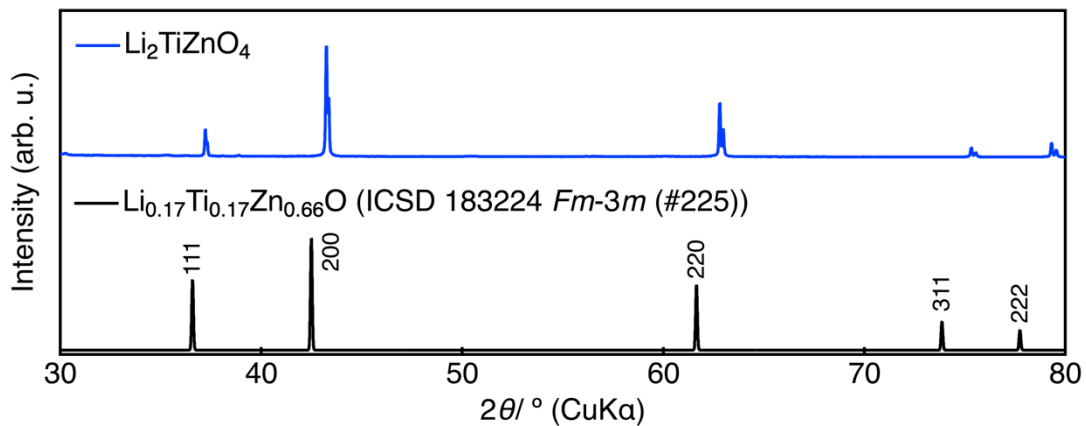


Figure 3.4. Phase identification of $\text{Li}_2\text{TiZnO}_4$.

3.3.4. LiMo_2VO_8 – Rank 8 (Predicted rating = 0.6648)

5 GPa, 1073 K, 30 分焼成させた試料の XRD 図形を Figure 3.5 に示す. 空間群 $Pbcn$ (60) で指数付け可能なピークと不純物の VO_2 のピークが確認された. 文献調査によって Mo と同族元素の W において $\text{LiW}_{1.33}\text{V}_{0.67}\text{O}_6$ (ICSD 108985) がコルンバイト型結晶を有していることが確認された²¹. 原料の仕込み比を $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ に合わせることで, Figure 3.15 に示すように, $\text{LiW}_{1.33}\text{V}_{0.67}\text{O}_6$ と似たパターンのみが確認された. $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ における格子定数は $a = 13.96 \text{ \AA}$, $b = 5.70 \text{ \AA}$, $c = 4.90 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ と算出された. 既存の $\text{LiW}_{1.33}\text{V}_{0.67}\text{O}_6$ (ICSD 108985) における格子定数が $a = 14.03 \text{ \AA}$, $b = 5.72 \text{ \AA}$, $c = 4.92 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ であることから, 格子定数がわずかに小さくなったことが確認された. 実際, 6 配位八面体における Mo^{6+} のイオン半径 (0.59 \AA) は, W^{6+} のそれ (0.60 \AA) よりわずかに小さい¹⁸. これらのことから, $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ は $\text{LiW}_{1.33}\text{V}_{0.67}\text{O}_6$ の W 位置に Mo が置換した物質であることが示唆される.

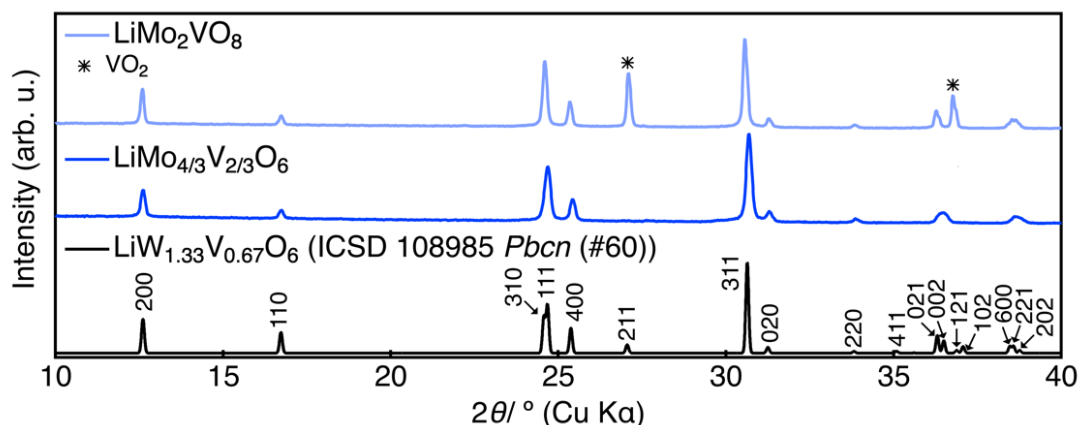


Figure 3.5. Phase identification of LiMo_2VO_8 .

3.3.5. LiNiP_3O_9 – Rank 9 (Predicted rating = 0.6591)

大気圧下で 973 K, 12 時間焼成させた試料の XRD 図形を Figure 3.6 に示す. ピークは空間群 $P2_12_12_1$ (19) で指数付け可能で, $\text{AB}(\text{PO}_3)_3$ 型の結晶相であることが確認された. 格子定数は $a = 8.27 \text{ \AA}$, $b = 8.44 \text{ \AA}$, $c = 8.53 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ と算出された.

文献調査から, $\text{AB}(\text{PO}_3)_3$ 型の B サイトが二価の遷移金属イオン (Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) の組成が報告されていて²²⁻²⁵, いずれも同じ空間群であることから, 本研究で得られた試料も B サイトに Ni^{2+} が存在した新規相であることが考えられた.

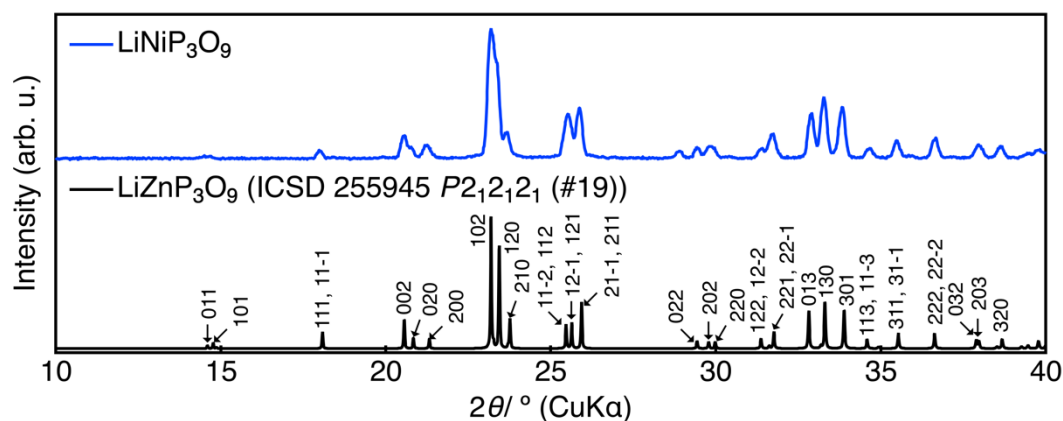


Figure 3.6. Phase identification of LiNiP_3O_9 .

3.3.6. $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ – Rank 12 (Predicted rating = 0.6121)

5 GPa, 1073 K, 30 分焼成させた試料の XRD 図形を Figure 3.7 に示す. $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ (ICSD77262)と同様²⁶の空間群 $C2/c$ (15)で指数付け可能で, $2\theta = 20^\circ$ 付近に Li 過剰由来のピーク 020, 11-1 が確認されたことから, $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ は Li 過剰の層状岩塩型の結晶相を有することが考えられる. 格子定数は $a = 4.94 \text{ \AA}$, $b = 8.54 \text{ \AA}$, $c = 9.67 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99.65^\circ$ と算出された.

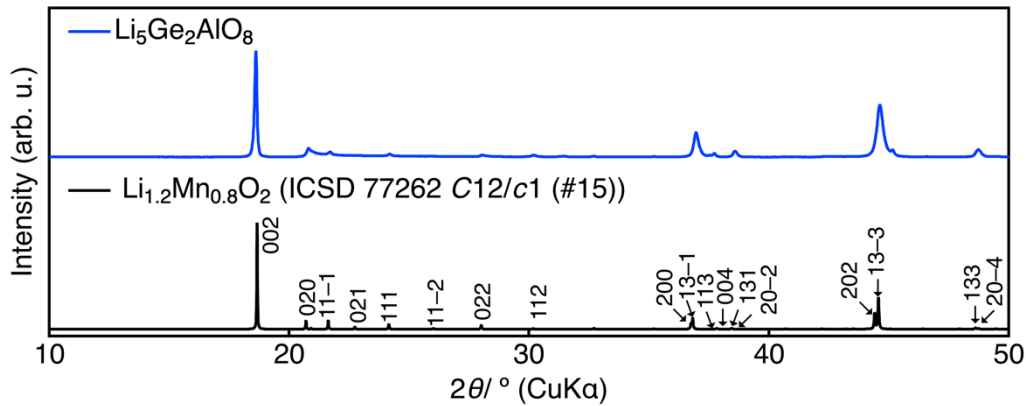


Figure 3.7. Phase identification of $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$.

3.3.7. $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ – Rank 15 (Predicted rating = 0.5910)

大気圧下で 1273 K, 12 時間焼成させた試料の XRD 図形を Figure 3.8 に示す. 空間群 $Fm-3m$ (225)で指数付け可能で, 立方晶岩塩型の結晶相であることが確認された. 合成後の文献調査によって $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ は既報材料であることが確認された²⁷. 推薦システムによる予測が, $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ が ICSD に登録されるよりも時期が早かったことが原因であると考えられる. しかし, 本研究だけでなく, 別の研究者が $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ を発見したことは推薦システムによる予測が正確だったことを裏付けている.

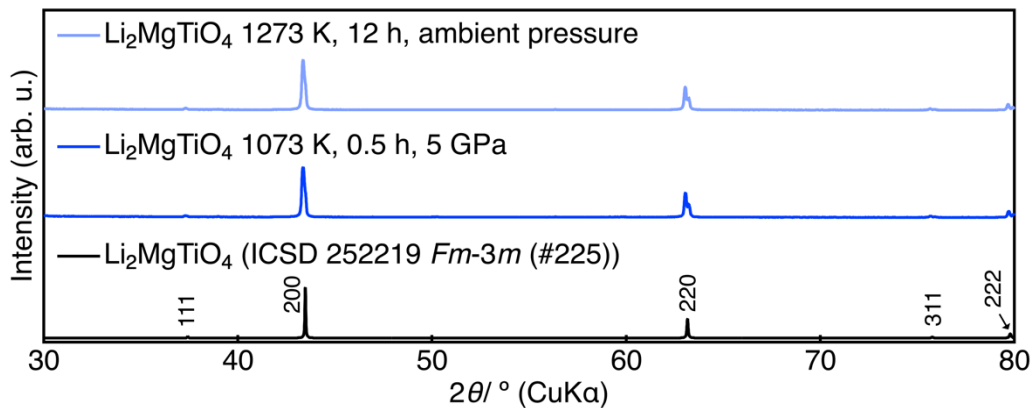


Figure 3.8. Phase identification of $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$.

3.4. 期待値と発見率の関係性について

期待値の範囲ごとの新規相が得られた割合を Table 3.3 および Figure 3.9 に示す。期待値の範囲の幅と各範囲に含まれる候補材料の数の両方を考慮して、0.55–0.65, 0.65–0.77, 0.77–0.89 に期待値の範囲を分けた。候補材料の数を可能な限りそろえて比較するために、0.65–0.89 での割合も算出した。既報の DFT 計算において化学的に安定な組成が得られた割合も一緒にプロットした。すでに報告されているように、DFT 計算から化学的に安定であると算出された予測組成の割合は、期待値に近い値を各範囲で示し、線形に近い正の相関関係を示す¹⁴。常圧合成の場合、期待値が高くなるにつれて新規相が得られた割合は、僅かに高くなる傾向があった。しかし、もっとも高い 0.65–0.89 の期待値の範囲においても、得られた割合は 0.25 までしか上昇しなかった。高压合成で得られた新規相も含めると、期待値が高くなるにつれて得られた割合も明らかに高くなった。さらに、常圧および高压で得られた新規相の割合は、DFT 計算によって化学的に安定であると算出された組成の割合と似た傾向を示した。このことから、期待値が未知材料探索の指標であることが実験的に証明された。これにより、周期表上に無限に存在する候補材料から闇雲に探索することを回避して、新規相を発見することに成功した。

Table 3.3. Ratios of new compositions discovered in each predicted rating range.

Predicted rating range	The number of target phase	Obtained new phase			
		Ambient pressure		Ambient & high pressure	
		Number	Ratio	Number	Ratio
0.65–0.89	10	2	0.20	5	0.50
0.77–0.89	4	1	0.25	2	0.50
0.65–0.77	6	1	0.17	3	0.50
0.55–0.65	10	1	0.10	2	0.20

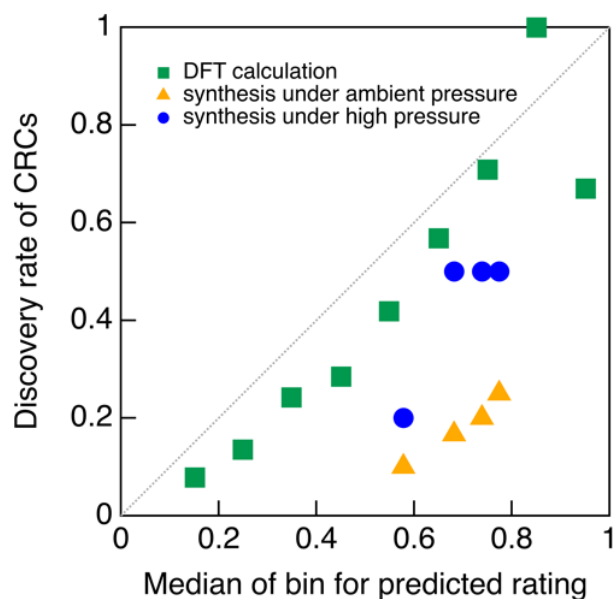


Figure 3.9. Relationship between predicted ratings and discovery rates in quaternary compositions. CRCs means chemically relevant compositions. Green squares represent data replotted from the results reported in a previous study.¹⁴ Blue sphere and yellow triangle plots indicate values estimated from the results of the present study.

一方、ランク 2nd の LiLaGeO_4 とランク 8th の LiMo_2VO_8 は組成最適化の結果、それぞれ $\text{LaLi}_{1/3}\text{Ge}_{2/3}\text{O}_3$ 、 $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ と予測組成とは異なる組成式であった。最適化した組成の $\text{LaLi}_{1/3}\text{Ge}_{2/3}\text{O}_3$ と $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ の整数比である $\text{La}_3\text{LiGe}_2\text{O}_9$ と $\text{Li}_3\text{Mo}_4\text{V}_2\text{O}_{18}$ の期待値のランクはそれぞれ 5293th (期待値 0.0482) と 1644th (期待値 0.1141) であり、上位に予測されなかった。その原因として、各々の組成空間の周囲における ICSD の登録データ数が少ないことが考えられる。実際、ランク 2nd の LiLaGeO_4 に相当する $(\text{Li}, M, M', \text{O}) = (1, 1, 1, 4)$ の登録数は 319 件、 $M = \text{La}$ と $M' = \text{Ge}$ の場合、それぞれ 3 件、12 件であったのに対して、 $(\text{Li}, M, M', \text{O}) = (1, 3, 2, 9)$ は 4 件で $M = \text{La}$ の場合は 1 件のみで、 $M' = \text{Ge}$ に至っては未登録であった。同様に、ランク 8th の LiMo_2VO_8 に相当する $(\text{Li}, M, M', \text{O}) = (1, 2, 1, 8)$ の登録数は 62 件、 $M = \text{Mo}$ と $M' = \text{V}$ の場合、それぞれ 18 件、1 件であったのに対して、 $(\text{Li}, M, M', \text{O}) = (3, 4, 2, 8)$ は $M' = \text{V}$ の 1 件のみであった。この結果からも、推薦システムによって計算される期待値は、登録データの分布に依存していることが考えられた。それでも、不純物が含まれる XRD 図形の中から、既報組成の XRD 図形を頼りに単相化に成功したことから、ランク 2nd の LiLaGeO_4 とランク 8th の LiMo_2VO_8 は探索開始点と機能し、実験者が新しい材料を発見するきっかけとなった。

その上で、期待値を有効活用するためには、合成反応を可能な限り促進する必要もあることも、常圧と高圧合成の比較から明らかになった。高圧下で合成することで新規相の得られる割合が期待値や DFT 計算の結果と良い一致を示す傾向になった原因として、

期待値の算出方法が考えられる。期待値には、すでに合成されている既存材料との組成の類似性が大きく反映されている。しかし、合成過程は考慮されていない。すなわち、合成反応が非常に遅い（反応の活性化エネルギーが非常に高い）候補材料であっても、その候補材料に類似したデータがデータセット内に多く含まれていた場合、上記のランク 2nd の LiLaGeO_4 とランク 8th の LiMo_2VO_8 と同様に期待値は高くなる傾向にある。

したがって、さらに推薦システムと期待値を有効活用するためには、合成過程を考慮して期待値を算出すること、実際に合成する際に可能な限り反応しやすい合成方法を適用することの2つが重要である。

3.5. 伝導率解析

本研究で得られた7種の新規相について、単相化した上で交流インピーダンス測定を実施し、Table 3.4 にまとめた。Table 3.4 から $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ ($2.0 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ at 301 K) と $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ ($2.7 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ at 573 K) が他の新規相よりも高い伝導率を示した。中でも $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ は層状岩塩相を有することから、ゲルマニウムとアルミニウムの比率を変化させることで、リチウムの含有率変化による、イオン伝導率の向上が期待される。また、 $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ は7種の新規相の中でもっとも高い伝導率と低い活性化エネルギーを示したが、Figure 3.10 の Nyquist plot の低周波数領域におけるプロットの状況からイオン・電子混合伝導体である可能性が示唆された。実際、Li-Mo-V-O 系材料の電極活物質としての評価をした報告例が存在することから²⁸⁻³³、 $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ についても同様に電極活物質としての機能を有することが想定される。以上より、次章以降 $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ はイオン伝導性の向上、 $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ は電極活物質としての特性について調査することにした。

Table 3.4. Conductivity and activation energy of each newly synthesized phase.

Target composition	Phase type	Conductivity / S cm^{-1}	Temperature / K	Activation Energy / eV
LiMoSbO_6	$\alpha\text{-PbO}_2$	7.7×10^{-8}	573	1.1
$\text{LaLi}_{1/3}\text{Ge}_{2/3}\text{O}_3$	perovskite	4.2×10^{-8}	573	1.6
$\text{Li}_2\text{TiZnO}_4$	rock salt	7.7×10^{-7}	673	1.3
$\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$	columbite	2.0×10^{-6} (bulk)	301	0.40 (bulk)
LiNiP_3O_9	$\text{AB}(\text{PO}_3)_3$	1.9×10^{-7}	573	1.1
$\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$	layered rock salt	2.7×10^{-6}	573	1.3
$\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$	rock salt	3.6×10^{-7}	673	1.5

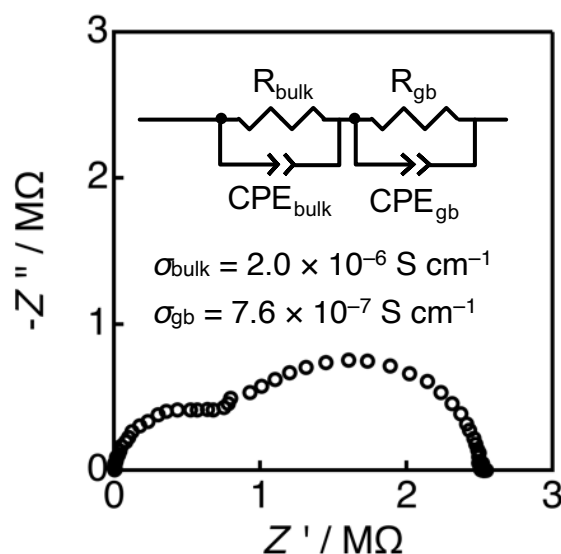


Figure 3.10. Nyquist plot of $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ at 301 K.

3.6. 結言

構成元素を制限しない広い探索範囲内で、推薦システムが算出した期待値に基づいて探索することで、新規材料開発の加速化を試みた。四元系未知組成材料 $\text{Li-M-M}'\text{-O}$ において、期待値の上位 20 件の候補材料を合成した結果、7 種の新規相材料を新たに見いだした。このとき、新規相材料の発見率は推薦システムが予測した期待値との間に正の相関を示した。このことから、推薦システムが計算した期待値が、新規相の発見率を評価できることが実験的に示された。その一方で、ランク 2nd の LiLaGeO_4 とランク 8th の LiMo_2VO_8 の組成最適化によって得られた $\text{LaLi}_{1/3}\text{Ge}_{2/3}\text{O}_3$ と $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ は ICSD の登録データの偏りによって、期待値が小さく計算された。そのため、 $\text{LaLi}_{1/3}\text{Ge}_{2/3}\text{O}_3$ と $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ は今回の研究における予測組成からは外れていたものの、それよりも期待値の上位に同じ元素種で構成された組成である LiLaGeO_4 と LiMo_2VO_8 が存在していたため、新規相として発見することに成功した。また、常圧合成と高压合成の比較から、期待値は合成過程を考慮せずに、生成後の安定性のみが反映されていることが明らかになった。

得られた新規材料の中で、ランク 12th の $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ は層状岩塩相を有していた。これまで、 Li-Ge-Al-O 系、並びに Ge や Al に近接する元素を含んだ組成において層状岩塩構造を有する組成は確認されていない。このことから、研究者や既報材料のデータベースでは、発見される可能性が低い組成を推薦システムの提案によって新材料を発見することに結び付けられた。また、 $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ の結晶構造から Li 含有率変化および S 置換による分極率変化によってイオン伝導性の向上が期待されるので、第 4 章にて検証する。 $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ はイオン・電子混合伝導性を有すること、並びに Li-Mo-V-O 系におい

て電極活物質としての報告例が存在することから $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ も電極活物質として機能することが推測された。このことから、 $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ は第5章にて電極活物質としての機能について調査することにした。

参考文献

1. Matsumoto, K.; Horide, T. An Acceleration Search Method of Higher Tc Superconductors by a Machine Learning Algorithm. *Appl. Phys. Express*, **2019**, *12*(7), 073003.
2. Liu, Z. L.; Kang, P.; Zhu, Y.; Liu, L.; Guo, H. Material Informatics for Layered High-TC Superconductors. *APL Mater.*, **2020**, *8*, 061104.
3. Jippo, H.; Matsuo, T.; Kikuchi, R.; Fukuda, D.; Matsuura, A.; Ohfuchi, M. Graph Classification of Molecules using Force Field Atom and Bond Types. *Mol. Inform.*, **2019**, *39*, 1800155.
4. Kim, C.; Chandrasekaran, A.; Huan, T. D.; Das, D.; Ramprasad, R. Polymer Genome: A Data-Powered Polymer Informatics Platform for Property Predictions. *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 17575–17585.
5. Seko, A.; Hayashi, H.; Tanaka, I. Compositional Descriptor-Based Recommender System for the Materials Discovery. *J. Chem. Phys.*, **2018**, *148*, 241719.
6. Suzuki, K.; Ohura, K.; Seko, A.; Iwamizu, Y.; Zhao, G.; Hirayama, M.; Tanaka, I.; Kanno, R. Fast Material Search of Lithium Ion Conducting Oxides Using a Recommender System. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*, 11582–11588.
7. Kim, J.; Kim, J.; Avdeev, M.; Yun, H.; Kim, S. J. LiTa_2PO_8 : A Fast Lithium-Ion Conductor with New Framework Structure. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, *6*, 22478–22482.
8. Inaguma, Y.; Chen, L.; Itoh, M.; Nakamura, T. Candidate Compounds with Perovskite Structure for High Lithium Ionic Conductivity. *Solid State Ion.*, **1994**, *70/71*, 196–202.
9. Murugan, R.; Thangadurai, V.; Weppner, W. Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2007**, *46*, 7778–7781.
10. Hodge, I. M.; Ingram, M. D.; West, A. R. Ionic conductivity of Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 , and their Solid Solutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1976**, *59*, 360–366.
11. Kamaya, N.; Homma, K.; Yamakawa, Y.; Hirayama, M.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.; Kato, Y.; Hama, S.; Kawamoto, K.; Mitsui, A. A Lithium Superionic Conductor. *Nat. Mater.*, **2011**, *10*, 682–686.

12. Kanno, R.; Murayama, M. Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ System. *J. Electrochem.*, **2001**, *148*, A742–A746.
13. Inoue, Y.; Suzuki, K.; Matsui, N.; Hirayama, M.; Kanno, R. Synthesis and Structure of Novel Lithium-Ion Conductor $\text{Li}_7\text{Ge}_3\text{PS}_{12}$. *J. Solid State Chem.*, **2017**, *246*, 334–340.
14. Seko, A.; Hayashi, H.; Kashima, H.; Tanaka, I. Matrix- and Tensor-Based Recommender Systems for the Discovery of Currently Unknown Inorganic Compounds. *Phys. Rev. Mater.*, **2018**, *2*, 013805.
15. Vasylenko, A.; Gamon, J.; Duff, B. B.; Gusev, V. V.; Daniels, L. M.; Zanella, M.; Shin, J. F.; Sharp, P. M.; Morscher, A.; Chen, R.; Neale, A. R. Element Selection for Crystalline Inorganic Solid Discovery Guided by Unsupervised Machine Learning of Experimentally Explored Chemistry. *Nat. Commun.*, **2021**, *12*, 5561.
16. Wang, L. P.; Zhao-Karger, Z.; Klein, F.; Chable, J.; Braun, T.; Schür, A. R.; Wang, C. R.; Guo, Y. G.; Fichtner, M. MgSc_2Se_4 —A Magnesium Solid Ionic Conductor for All-Solid-State Mg Batteries?. *ChemSusChem*, **2019**, *12*, 2286–2293.
17. Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L. Ab-Initio Structure Determination of LiSbWO_6 by X-ray Powder Diffraction. *Mater. Res. Bull.*, **1988**, *23*, 447–452.
18. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst. A*, **1976**, *32*, 751–767.
19. Yamada, I.; Kinoshita, M.; Oda, S.; Tsukasaki, H.; Kawaguchi, S.; Oka, K.; Mori, S.; Ikeno, H.; Yagi, S. Enhanced Catalytic Activity and Stability of the Oxygen Evolution Reaction on Tetravalent Mixed Metal Oxide. *Chem. Mater.*, **2020**, *32*, 3893–3903.
20. Sokolov, P. S.; Baranov, A. N.; Tafeenko, V. A.; Solozhenko, V. L. High Pressure Synthesis of $\text{LiMeO}_2\text{-ZnO}$ ($\text{Me} = \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{3+}$) Solid Solutions with a Rock Salt Structure. *High Press. Res.*, **2011**, *31*, 304–309.
21. Galy, J.; Meunier, G.; Senegas, J.; Hagenmuller, P.; Etude Cristallographique du Systeme Ternaire $\text{LiVWO}_6\text{-WO}_3\text{-LiV}_{12}\text{W}_{32}\text{O}_6$ Á 700 °C. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1971**, *33*, 2403–2418.
22. Genkina, E. A.; Maksimov, B. A.; Kabalov, Y. K.; Melnikov, O. K.; Crystal Structure of Li,Fe-Metaphosphate LiFeP_3O_9 . *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1983**, *270*, 1113–1116.
23. Choi, S.; Hong, S. T. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of a New Lithium Cobalt Metaphosphate, $\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$. *Mater. Res. Bull.*, **2005**, *40*, 1787–1795.

24. Laügt, M.; Tordjman, I.; Guitel, J. C.; Roudaut, R. Structure Cristalline du Polyphosphate de Cuivre–Lithium $\text{CuLi}(\text{PO}_3)_3$. *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.*, **1972**, 28, 2352–2358.
25. Xie, Z.; Su, X.; Ding, H.; Li, H. Crystal Structures and Theoretical Studies of Polyphosphate LiZnP_3O_9 for Nonlinear Optical Applications. *J. Solid State Chem.*, **2018**, 262, 313–319.
26. Fan, Y.; Olsson, E.; Liang, G.; Wang, Z.; D'Angelo, A. M.; Johannessen, B.; Thomsen, L.; Cowie, B.; Li, J.; Zhang, F.; Zhao, Y. Stabilizing Cobalt-free Li-rich Layered Oxide Cathodes through Oxygen Lattice Regulation by Two-phase Ru Doping. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202213806.
27. Jin, Y.; Hu, Y.; Wu, H.; Duan, H.; Chen, L.; Fu, Y.; Ju, G.; Mu, Z.; He, M.; A Deep Red Phosphor $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ Exhibiting Abnormal Emission: Potential Application as Color Converter for Warm w-LEDs. *Chem. Eng. J.*, **2016**, 288, 596–607.
28. Fiordiponti, P.; Pasquali, M.; Pistoia, G.; Rodante, F. $(\text{Mo}_{0.3}\text{V}_{0.7})_2\text{O}_5$ as a Solid Solution Cathode for Li Cells. Part I. Electrochemical Behaviour of Primary Cells. *J. Power Sources*, **1981**, 7, 133–143.
29. West, K.; Zachau-Christiansen, B.; Skaarup, S.; Jacobsen, T. Lithium Intercalation into Mixed Vanadium-Molybdenum Oxides. *Solid State Ion.* **1992**, 53-56, 356–363.
30. Delmas, C.; Cognac-Auradou, H. Formation of the ω -type Phase by Lithium Intercalation in (Mo, V) Oxides Deriving from V_2O_5 . *J. Power Sources*, **1995**, 54, 406–410.
31. Tranchant, A.; Messina, R. A comparative electrochemical study of MoO_3 , V_2O_5 and MoV_2O_8 as rechargeable cathodes in lithium cells. *J. Power Sources*, **1988**, 24(2), 85–93.
32. Cushing, B. L.; Kang, S. H.; Goodenough, J. B. Instability of Brannerite Cathode Materials upon Lithium Insertion. *Int. J. Inorg. Mater.*, **2001**, 3, 875–879.
33. Amdouni, N.; Zarrouk, H.; Soulette, F.; Julien, C. M. Synthesis, Structure and Lithium Intercalation Reaction in LiMoVO_6 Brannerite-Type Materials. *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 2374–2380.
34. Taminato, S.; Hirayama, M.; Suzuki, K.; Kim, K.; Zheng, Y.; Tamura, K.; Kanno, R. Mechanistic Studies on Lithium Intercalation in a Lithium-Rich Layered Material using Li_2RuO_3 Epitaxial Film Electrodes and In Situ Surface X-Ray Analysis. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(42), 17875–17882.

35. Hong, H. P. Crystal Structure and Ionic Conductivity of $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ and Other New Li^+ Superionic Conductors. *Mater. Res. Bull.*, **1978**, *13*, 117–124.
36. Alpen, U. V.; Bell, M. F.; Wichelhaus, W.; Cheung, K. Y.; Dudley, G. J. Ionic Conductivity of $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ (LISICON). *Electrochim. Acta*, **1978**, *23*, 1395–1397.
37. Li, Y.; Song, S.; Kim, H.; Nomoto, K.; Kim, H.; Sun, X.; Hori, S.; Suzuki, K.; Matsui, N.; Hirayama, M.; Mizoguchi, T. A Lithium Superionic Conductor for Millimeter-Thick Battery Electrode. *Science*, **2023**, *381*(6653), 50–53.
38. Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.*, **2011**, *44*, 1272–1276.

第4章：リチウムイオン伝導体 $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ の結晶構造解析および

イオン伝導率評価

4.1. 諸言

これまでの材料探索では新規の材料が得られた後は結晶構造解析を通じてその材料特性を示す原因や材料特性の向上のための戦略について練ってきた。イオン伝導体におけるイオン伝導率向上方法の一例にキャリアイオンの含有率を変化させることによるイオン伝導率の向上がある。例えば、ガーネット型のイオン伝導体である $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) は発見当初の組成は $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ で M には 5 価の陽イオンである Nb あるいは Ta が占有しており、室温(298 K)におけるイオン伝導率は $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であった¹。しかし、その後 M を 4 価の陽イオンである Zr を導入することで、電荷補償によって Li の含有率を増した $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ が室温(298 K)で $3.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ と 2 桁ほど大きなイオン伝導率を示し、材料特性の向上に成功した²。第3章でランク 12th の $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ は層状岩塩相を有していることから、Ge と Al の含有率変化による電荷補償によって Li の過剰系あるいは欠陥系を生成できることが推測され、イオン伝導率の向上が見込まれる。また、層状岩塩構造を有する電池材料は電極活物質が大半で³⁻⁵、電子伝導性を含まない純粋なイオン伝導体に関しての報告はされていない。加えて、Li-Ge-Al-O 系や Ge や Al の近傍元素である、Si, Ga を含んだ化合物において層状岩塩構造を有するものも確認されていない。このことから、層状岩塩構造におけるイオン伝導機構について調査するために、今回の研究で得られた $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ についても結晶構造解析を実施する必要があると考えた。また、分極率の観点から、酸化物イオンよりも分極率の大きな硫化物イオンを導入して、 $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ 内の一部酸素を硫黄に置換することで、イオン伝導率が向上することも期待される。

第4章では、Li の過剰系および欠陥系を生成するべく、 $\text{Li}_{5+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$ ($-1 \leq x \leq 1$) の合成、結晶構造解析およびイオン伝導率解析を実施した。また伝導率解析の結果を受けて、イオン伝導率変化の原因を結晶構造の観点から調査するべく、中性子回折測定を実施し、その回折図形を Rietveld 解析した。加えて、アニオン骨格の分極率変化によるイオン伝導率向上を図るため、 $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_{8-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) の合成、結晶構造解析およびイオン伝導率解析も実施した。

4.2. リチウム含有率変化によるイオン伝導性変化

4.2.1. $\text{Li}_{5+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$ ($-1 \leq x \leq 1$)の相同定と伝導率評価

$\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ が有していたリチウム系層状岩塩相では (Figure 3.7), リチウム量に依存してリチウムの占有率が層間だけでなく, 層内でも変化することで, リチウムイオン伝導率も変化することが予測される⁵. 第3章における $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ と同様の条件で合成した $\text{Li}_{5+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$ ($-1 \leq x \leq 1$)の XRD 図形を Figure 4.1 に示す. $x \leq -0.75$ では, 不純物として GeO_2 が明らかに確認された. これは, リチウム仕込み量を減らし過ぎたためであると考えられる. $-0.5 \leq x \leq 0.5$ では, 明らかな不純物は見られなかった. $0.75 \leq x$ では, リチウムを過剰にし過ぎてしまったため, $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ ($\text{Li}/(\text{Al}+\text{Ge}) \approx 1.7$) よりもリチウムの組成比が大きい $\text{Li}_{3.25}\text{Al}_{0.25}\text{GeO}_4$ ($\text{Li}/(\text{Al}+\text{Ge}) = 2.6$) が生成した. したがって, $\text{Li}_{5+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$ ($-0.5 \leq x \leq 0.5$)の交流インピーダンス測定を種々の温度で実施した (Figure 4.2). Li 組成比 (x) が増加するほどイオン伝導率が向上した. 特に $\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ ($x = 0.5$)のイオン伝導率は 573 K で $3.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ となり, 元の $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ ($x = 0$)のそれより 2 桁以上高くなった. イオン伝導率には, 結晶構造中のリチウムイオン濃度, 欠陥濃度, 伝導経路, リチウムイオン同士の会合などが寄与する. x の増加に伴って活性化エネルギーが低下したことから, イオン伝導経路も変化している可能性が示唆される. このことは, リチウム過剰にすることで層内のリチウム占有率が増大することからも妥当であると考えられる⁵. これらのことから, $x = 0.5$ のときに, もっともイオン伝導率が高くなり, 活性化エネルギーが小さくなったと考えられる.

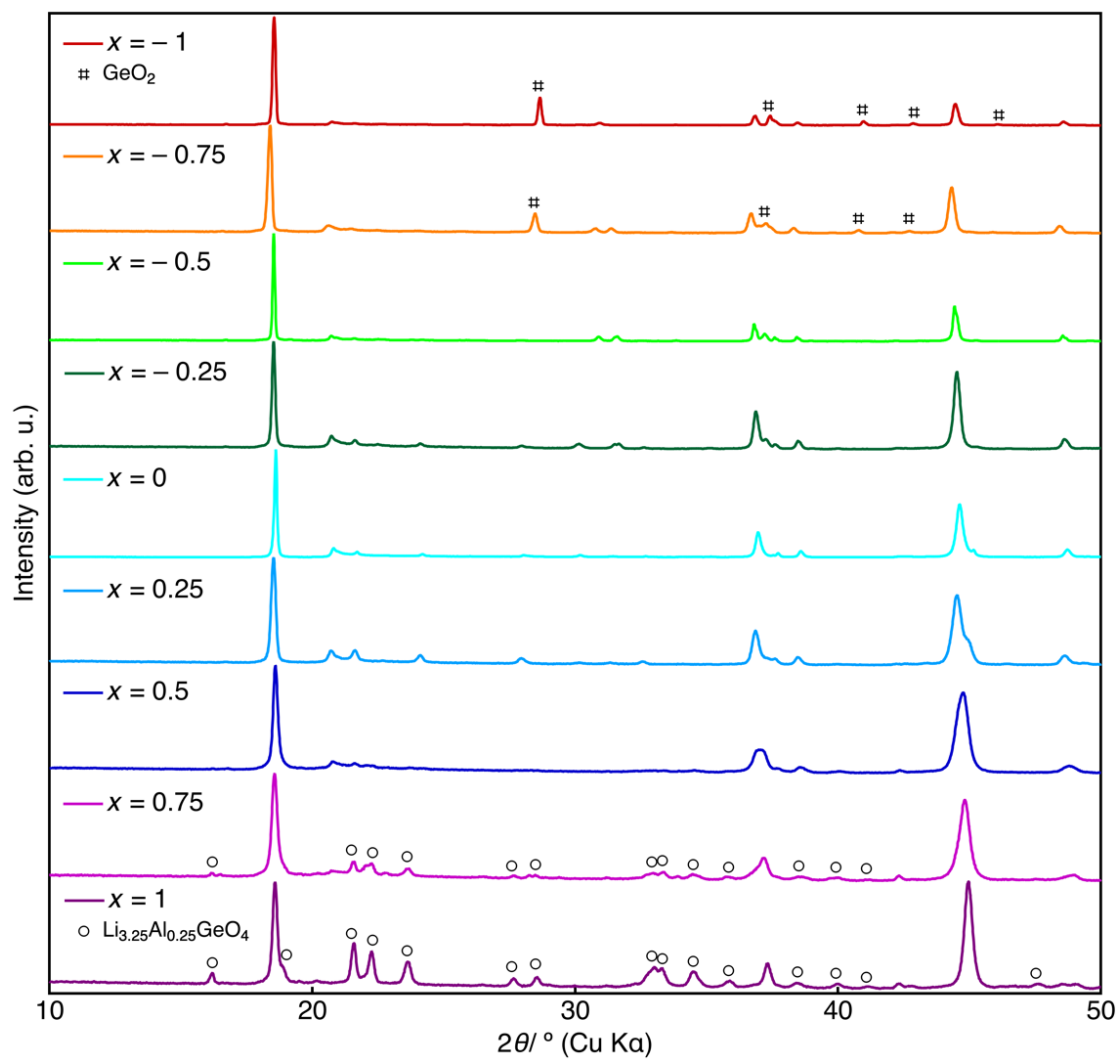


Figure 4.1. XRD patterns of $\text{Li}_{5+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$ ($-1 \leq x \leq 1$).

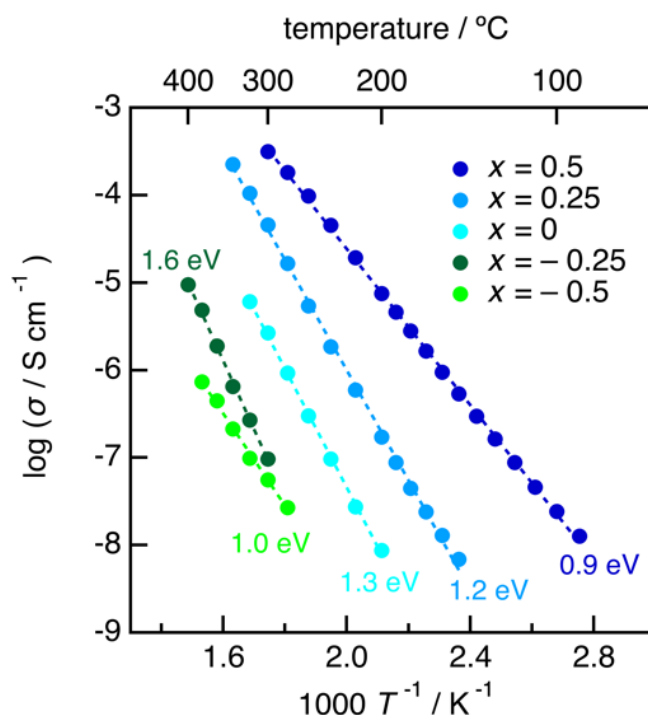


Figure 4.2. Arrhenius plots of $\text{Li}_{5+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$ ($-0.5 \leq x \leq 0.5$).

4.2.2. 結晶構造の解明に向けた測定と解析方法の検討

今回の研究では $\text{Li}_{5+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$ ($x = 0, 0.5$)におけるリチウム含有率に注目して、リチウム含有率の増加によるイオン伝導率変化を評価するため、結晶構造解析用の回折データを得るには軽元素のリチウムが観測可能な測定を実施する必要がある。ゆえに軽元素でも十分な強度で回折可能な中性子回折測定(J-PARC)を実施し、得られたデータは Z-Rietveld を用いて Rietveld 解析した⁶。また、マシンタイムの都合上、高輝度 X線回折測定(SPring-8)や実験室における XRD 測定結果(MiniFlex : Rigaku)も交えつつ、合成試料の結晶構造状態について分析した。モデル結晶は、3.3.6.で相同定に使用した $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ (ICSD77262, #15)⁷をもとに作製し、解析の結果得られた結晶構造は VESTA で描写した⁸。

4.2.2.1. $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ ($x = 0$)の Rietveld 解析

高圧合成によって合成した $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ ($x = 0$) を中性子回折測定したデータを Rietveld 解析した結果を Figure 4.3 と Table 4.1 に示す. 当初, $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ の単相を想定して解析を進めていたが, 良好な解析結果が得られなかった. そこで原料から想定しうる混合物を推測して, モデル結晶の追加について検証したところ, $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (ICSD 28288, #166)⁹ を追加すると解析結果が良好になった.

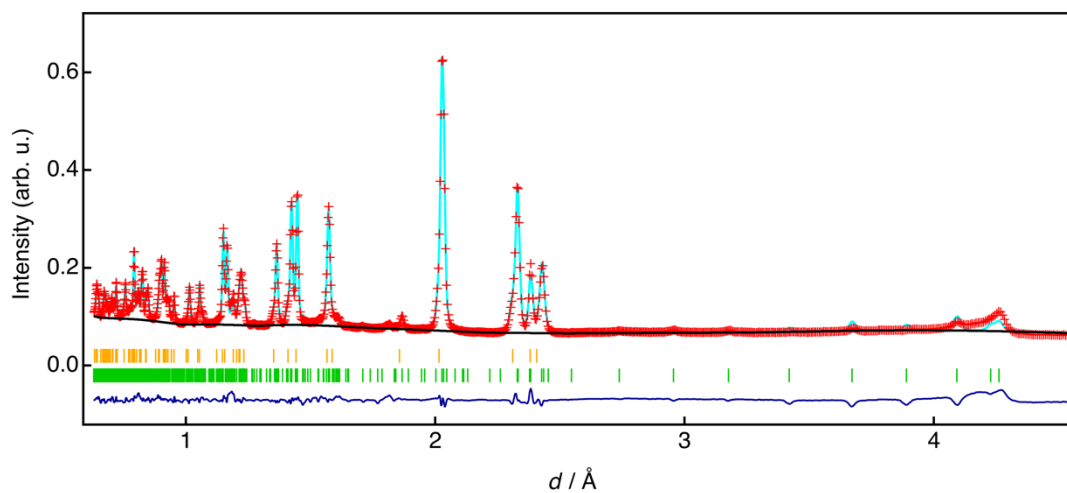


Figure 4.3. Rietveld refinements of $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ ($x = 0$) based on neutron diffraction data.

The observed data points are indicated by red plus signs (+), and the light blue line represent the result of the refinement. The vertical markers below the patterns indicate the position of the possible Bragg reflection of the $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ (green) and $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (orange) phases. The difference between the observed and calculated intensities are plotted below the data (dark blue line).

Table 4.1. Results of Rietveld refinement of the neutron diffraction data of $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ ($x = 0$) collected at 300 K.

Atom	Site	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Li1	8f	1	0.2170(4)	0.0897(3)	0.0077(3)	0.71(4)
Li2	4d	1	0.25	0.25	0.5	0.57(5)
Li3	4e	0.263(2)	0	0.4128(3)	0.25	0.28(3)
Ge3	4e	0.4956(7)	$= x(\text{Li3})$	$= y(\text{Li3})$	$= z(\text{Li3})$	$= B(\text{Li3})$
Al3	4e	$= 1 - g(\text{Li3}) - g(\text{Ge3})$	$= x(\text{Li3})$	$= y(\text{Li3})$	$= z(\text{Li3})$	$= B(\text{Li3})$
Li4	4e	0.4875(18)	0	0.7728(4)	0.25	0.41(6)
Ge4	4e	0.3376(6)	$= x(\text{Li4})$	$= y(\text{Li4})$	$= z(\text{Li4})$	$= B(\text{Li4})$
Al4	4e	$= 1 - g(\text{Li4}) - g(\text{Ge4})$	$= x(\text{Li4})$	$= y(\text{Li4})$	$= z(\text{Li4})$	$= B(\text{Li4})$
Ge5	4e	0.859(3)	0	0.08315(17)	0.25	0.367(15)
Al5	4e	$= 1 - g(\text{Ge5})$	$= x(\text{Ge5})$	$= y(\text{Ge5})$	$= z(\text{Ge5})$	$= B(\text{Ge5})$
O1	8f	1	0.11246(15)	0.24095(17)	0.14041(8)	0.470(17)
O2	8f	1	0.1453(2)	0.57953(15)	0.13983(8)	0.487(18)
O3	8f	1	0.13711(19)	0.93543(13)	0.13842(8)	0.49(2)

$S = 11.105$, $R_{\text{wp}} = 3.6868\%$, $R_{\text{F}} = 5.0424\%$ ($\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$: green), $R_{\text{F}} = 3.1782\%$ ($\alpha\text{-LiAlO}_2$: orange).

Table 4.1 の多重度と占有率をもとに Li, Ge, Al, O の組成比を計算すると, $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ の真の組成式は $\text{Li}_5\text{Ge}_{2.26}\text{Al}_{0.74}\text{O}_8$ で, その結晶構造を Figure 4.4 に示す.

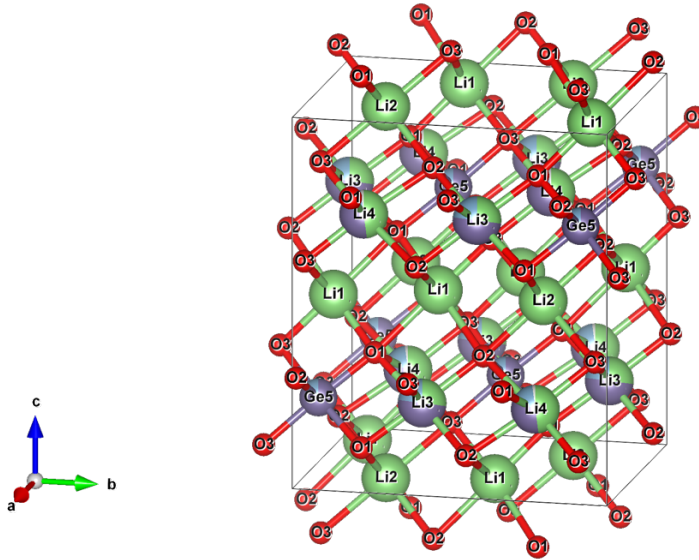


Figure 4.4. Crystal structure of $\text{Li}_5\text{Ge}_{2.26}\text{Al}_{0.74}\text{O}_8$. $a = 4.93891(4) \text{ \AA}$, $b = 8.52077(9) \text{ \AA}$, $c = 9.66616(6) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99.6672(9)^\circ$. Space group is $C12/c1$ (#15).

以上から, Rietveld 解析により $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ は $\text{Li}_5\text{Ge}_{2.26}\text{Al}_{0.74}\text{O}_8$ と $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (#166) の混合物であることが確認された. 質量比は $\text{Li}_5\text{Ge}_{2.26}\text{Al}_{0.74}\text{O}_8 : \alpha\text{-LiAlO}_2 = 0.846 : 0.154$ で, モル比に変換すると $\text{Li}_5\text{Ge}_{2.26}\text{Al}_{0.74}\text{O}_8 : \alpha\text{-LiAlO}_2 = 0.573 : 0.427$ であった. これを受けて, $\text{Li}_5\text{Ge}_{2.26}\text{Al}_{0.74}\text{O}_8$ の組成式をもとに原料を化学量論的に秤量し, $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ と同じ条件で高压合成した試料と $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ を高輝度 X 線回折測定すると, Figure 4.5 に示すように $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ では $d = 2 \text{ \AA}$ 付近において, $\alpha\text{-LiAlO}_2$ のミラー指数 104 由来のピークが確認された. 一方, $\text{Li}_5\text{Ge}_{2.26}\text{Al}_{0.74}\text{O}_8$ ではそのようなピークが消滅していたことから, $\text{Li}_5\text{Ge}_{2.26}\text{Al}_{0.74}\text{O}_8$ が真の組成かつ単相であることを示せた.

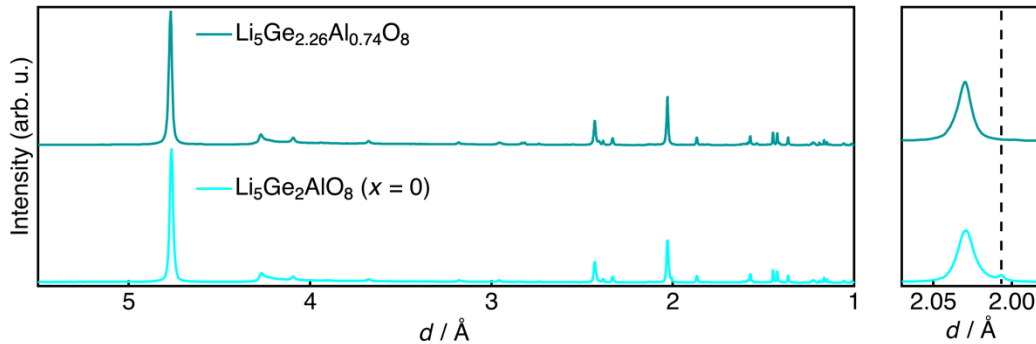


Figure 4.5. XRD pattern of $\text{Li}_5\text{Ge}_{2.26}\text{Al}_{0.74}\text{O}_8$, $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ ($x = 0$). Dashed line is the peak of $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (ICSD 28288, Miller index is 104). Measured by SPring-8 ($\lambda = 0.5 \text{ \AA}$).

4.2.2.2. $\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ ($x = 0.5$) の Rietveld 解析

$\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ ($x = 0.5$) を中性子回折測定したデータを Rietveld 解析した結果を Figure 4.6 と Table 4.2 に示す。 $\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ ($x = 0.5$) でも単相を想定して解析を進めていたが、モデル結晶を見直し、Figure 4.3 と Table 4.1 と同様に $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (ICSD 28288, #166)⁹ をモデル結晶に追加したことで良好な解析結果が得られた。

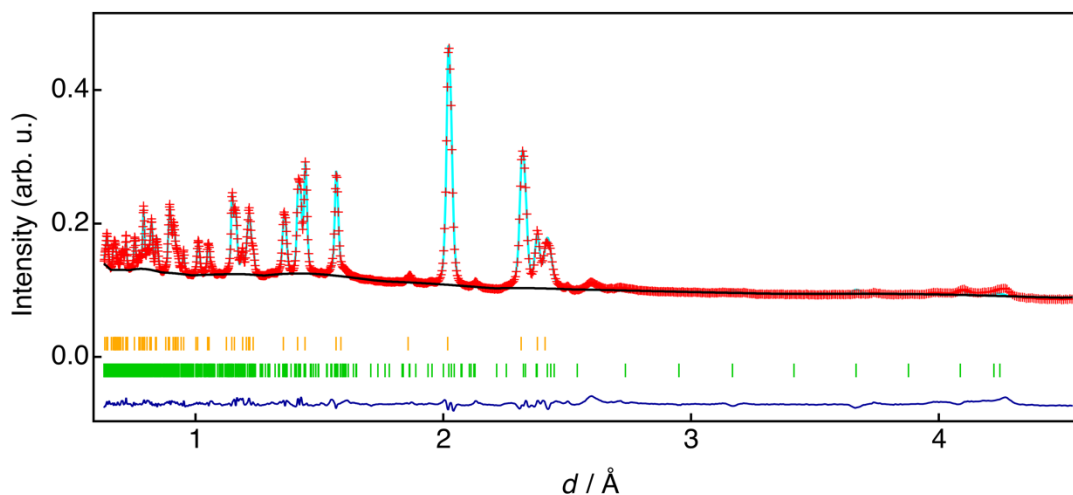


Figure 4.6. Rietveld refinements of $\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ ($x = 0.5$) based on neutron diffraction data. The observed data points are indicated by red plus signs (+), and the light blue line represent the result of the refinement. The vertical markers below the patterns indicate the position of the possible Bragg reflection of the $\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ (green bars) and $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (orange bars) phases. The difference between the observed and calculated intensities are plotted below the data (dark blue line).

Table 4.2. Results of Rietveld refinement of the neutron diffraction data of $\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ ($x = 0.5$) collected at 300 K. Debye–Waller factor (B) was fixed by the result of Table 4.1.

Atom	Site	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Li1	8f	1	0.2178(6)	0.0625(3)	0.0129(3)	0.71
Li2	4d	1	0.25	0.25	0.5	0.57
Li3	4e	0.128(4)	0	0.4177(5)	0.25	0.28
Ge3	4e	0.5423(14)	= $x(\text{Li3})$	= $y(\text{Li3})$	= $z(\text{Li3})$	= $B(\text{Li3})$
Al3	4e	= $1-g(\text{Li3})-g(\text{Ge3})$	= $x(\text{Li3})$	= $y(\text{Li3})$	= $z(\text{Li3})$	= $B(\text{Li3})$
Li4	4e	0.441(3)	0	0.7414(7)	0.25	0.41
Ge4	4e	0.3537(10)	= $x(\text{Li4})$	= $y(\text{Li4})$	= $z(\text{Li4})$	= $B(\text{Li4})$
Al4	4e	= $1-g(\text{Li4})-g(\text{Ge4})$	= $x(\text{Li4})$	= $y(\text{Li4})$	= $z(\text{Li4})$	= $B(\text{Li4})$
Ge5	4e	0.511(6)	0	0.0816(4)	0.25	0.367
Al5	4e	= $1-g(\text{Ge5})$	= $x(\text{Ge5})$	= $y(\text{Ge5})$	= $z(\text{Ge5})$	= $B(\text{Ge5})$
O1	8f	1	0.1120(2)	0.2486(3)	0.14132(14)	0.47
O2	8f	1	0.1192(2)	0.5810(3)	0.13837(16)	0.487
O3	8f	1	0.1541(2)	0.9245(3)	0.14102(17)	0.49

$S = 9.1029$, $R_{\text{wp}} = 1.967\%$, $R_{\text{F}} = 4.3913\%$ ($\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$: green), $R_{\text{F}} = 2.1974\%$ ($\alpha\text{-LiAlO}_2$: orange).

Table 4.2 の多重度と占有率をもとに Li, Ge, Al, O の組成比を計算すると, $\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ の真の組成式は $\text{Li}_{4.76}\text{Ge}_{1.88}\text{Al}_{1.37}\text{O}_8$ で, その結晶構造を Figure 4.7 に示す.

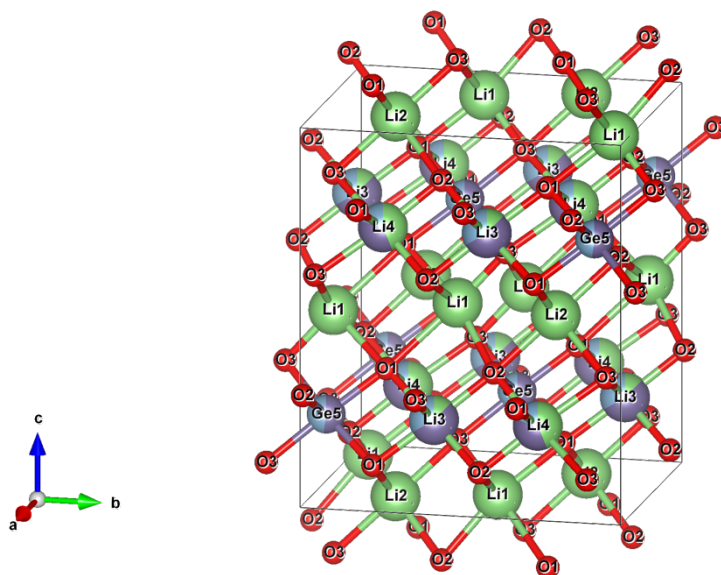


Figure 4.7. Crystal structure of $\text{Li}_{4.76}\text{Ge}_{1.88}\text{Al}_{1.37}\text{O}_8$. $a = 4.93687(6)$ Å, $b = 8.4907(2)$ Å, $c = 9.64847(17)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99.6838(15)^\circ$. Space group is $C12/c1$ (#15).

4.2.2.1 の Rietveld 解析の結果と同様に, $\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ ($x = 0.5$) においても $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (#166) が生成していたことも確認された. 質量比は $\text{Li}_{4.76}\text{Ge}_{1.88}\text{Al}_{1.37}\text{O}_8 : \alpha\text{-LiAlO}_2 = 0.647 : 0.353$ で, モル比に変換すると $\text{Li}_{4.76}\text{Ge}_{1.88}\text{Al}_{1.37}\text{O}_8 : \alpha\text{-LiAlO}_2 = 0.308 : 0.692$ であった. このことから, $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ ($x = 0$) における結果よりも $\alpha\text{-LiAlO}_2$ の割合が増加し, $\alpha\text{-LiAlO}_2$ が主相となった. 一方, Table 4.2 の占有率から層内におけるリチウム含有率の増加は確認されなかった. このことから $\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ ($x = 0.5$) の合成のために原料の Li_2O と Al_2O_3 の比率を増させたものの, それらは $\alpha\text{-LiAlO}_2$ の生成に使用され, $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ の層内におけるリチウム含有率の増加には寄与しなかったことが示唆された.

加えて, 中性子回折測定の結果から導き出した真の組成式 $\text{Li}_{4.76}\text{Ge}_{1.88}\text{Al}_{1.37}\text{O}_8$ の単相を得るために組成式をもとに原料を化学量論的に秤量し, $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ と同じ条件で高压合成した試料と 4.2.2.1 で単相であることを確認した $\text{Li}_5\text{Ge}_{2.26}\text{Al}_{0.74}\text{O}_8$ を MiniFlex (Rigaku) で測定すると, Figure 4.8 に示すように $\text{Li}_{4.76}\text{Ge}_{1.88}\text{Al}_{1.37}\text{O}_8$ では $d = 2$ Å 付近において, $\alpha\text{-LiAlO}_2$ のミラー指数 104 由来のピークが確認された. このため $\text{Li}_{4.76}\text{Ge}_{1.88}\text{Al}_{1.37}\text{O}_8$ の単相生成は困難であることが確認された.

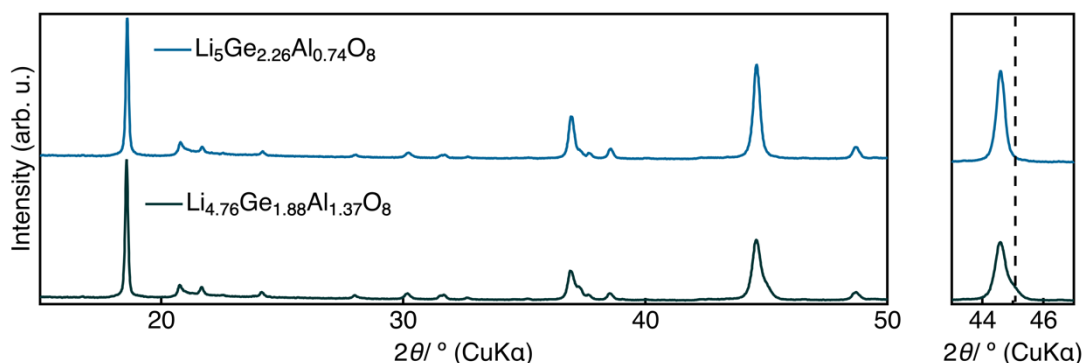


Figure 4.8. XRD pattern of $\text{Li}_5\text{Ge}_{2.26}\text{Al}_{0.74}\text{O}_8$, $\text{Li}_{4.76}\text{Ge}_{1.88}\text{Al}_{1.37}\text{O}_8$. Dashed line is the peak of $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (ICSD 28288, Miller index is 104). Measured by MiniFlex (Rigaku : $\text{CuK}\alpha$).

4.2.3. イオン伝導率向上の調査

4.2.2の結果からイオン伝導率の向上の原因は、層状岩塩構造 $\text{Li}_{5+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$ におけるキャリアイオン量の増加によるものではなく、混合物として生成した $\alpha\text{-LiAlO}_2$ の含有率増加が寄与していることが考えられた。しかし、 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 単独のイオン伝導率は 723 K でも $1.57 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ と低い値を示す¹⁰。また、Table 4.1 の多重度と占有率から求めた $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ の正確な組成式である $\text{Li}_5\text{Ge}_{2.26}\text{Al}_{0.74}\text{O}_8$ のイオン伝導率は、圧粉成形した試料を交流インピーダンス測定した結果から 573 K で $2.9 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ と算出された。これらの値は、Table 3.4 に記載した $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ の 573 K におけるイオン伝導率 $2.7 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ や 4.2.1 で算出した $\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ ($x = 0.5$) の 573 K におけるイオン伝導率の $3.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ と比較すると小さな値である。以上から各々の試料が単体で存在している時よりも混合体になることでイオン伝導率が向上したことが確認された。

実際、Figure 4.9 に示すように初期のリチウムイオン伝導体として知られるヨウ化リチウムと酸化アルミニウムの混合体である $\text{LiI-Al}_2\text{O}_3$ において、ヨウ化リチウム単体の状態よりも酸化アルミニウムとの混合状態にすることでイオン伝導率が向上した報告例が存在する¹¹。

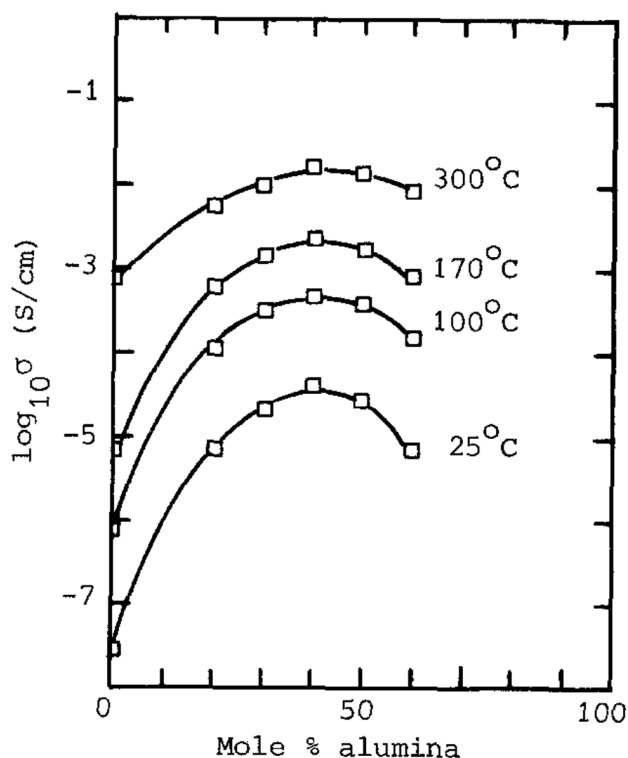


Figure 4.9. Specific conductivity isotherms for the LiI- Al_2O_3 composite system.¹¹

他の混合体についても同様の報告がなされていて、Zouらによって Table 4.3 にまとめられている¹²。Table 4.3 の各混合物は個別に合成した材料を乳鉢やボールミルによって混合させていたが、今回の研究で合成した混合体は、原料が Li_2O 、 GeO_2 、 Al_2O_3 と共通であったことから高压合成の段階で合成と混合が同時に進行した。このことから、互いの試料がより緻密に混合していることが推測される。加えて、Li-Ge-Al-O 体と $\alpha\text{-LiAlO}_2$ の結晶構造がどちらも層状岩塩構造であることから、互いに類似した結晶構造をとる。

ここで、固体電解質中の粒子のサイズ効果によって、イオン伝導率が変化することは“ナノイオニクス”と呼ばれており、Figure 4.10 に示すように、同じ混合材料である CaF_2 と BaF_2 を用いても、積層させる厚さを薄くさせるだけでイオン伝導率が向上した報告例がある¹³。このことから本研究で合成された Li-Ge-Al-O 体と $\alpha\text{-LiAlO}_2$ の混合体も両材料が高压合成下で緻密に混合したことにより、上記のようなナノイオニクスによる効果が生まれてイオン伝導性が向上した可能性がある。今後、界面状態の分析を通して、ナノイオニクスが発現しているか調査し、Li-Ge-Al-O 体と $\alpha\text{-LiAlO}_2$ の混合体が最もイオン伝導率が高くなる最適な混合比率について検証することを提案する。また検証を通して高い粒界抵抗が欠点の酸化物系リチウムイオン伝導体の新たな対策方法を立案できるとも考えた。

Table 4.3. Lists of Some Important Crystal–Crystal Composite Systems.¹²

Matrix	Dispersed phase	Ionic conductivity (mS cm ⁻¹)
LiI	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	4 × 10 ⁻² (25 °C)
LiI	LiBr/Li _{1-x} Br _x	5.0 × 10 ⁻⁴ (25 °C)
LiF	Al ₂ O ₃	3.6 × 10 ⁻⁵ (300 °C)
Li ₂ S	LiBr/LiI	10 ⁻² to 1 (282 °C)
Li ₂ SO ₄	ZrO ₂ /BaTiO ₃	~10 ⁻³ (300 °C)
Na ₄ Zr ₂ Si ₃ O ₁₂	Pb _{0.95} Sr _{0.05} Ti _{0.46} Zr _{0.54} O ₃	8.0 × 10 ⁻⁴ (540 °C)
CuCl	Al ₂ O ₃	5.0 × 10 ⁻³ (25 °C)
AgI	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃ /ZrO ₂ /CeO ₂ /MoO ₃ /WO ₃ / TiO ₂ /SiO ₂	~10 ⁻¹ (27 °C)
AgI	AgBr/AgCl	~10 ⁻¹ (27 °C)
AgCl	Al ₂ O ₃	~10 ⁻³ (27 °C)
AgBr	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	~5.0 × 10 ⁻² (27 °C)
Li ₃ PS ₄	LLZO	5.36 × 10 ⁻¹ (25 °C)
Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li _{0.348} La _{0.55} TiO ₃	7.6 × 10 ⁻¹ (25 °C)
Li ₂ SO ₄	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	~10 ⁻² (253 °C)
Li ₂ SO ₄	Li ₃ PO ₄	10 ⁻¹ (300 °C)
Li ₂ SO ₄	Sm ₂ (PO ₄) ₃	3.4 × 10 ⁻³ (300 °C)
Sr(NO ₃) ₂	Al ₂ O ₃	2.5 × 10 ⁻¹ (330 °C)
AgI	Ag ₂ MoO ₄	10 (60 °C)

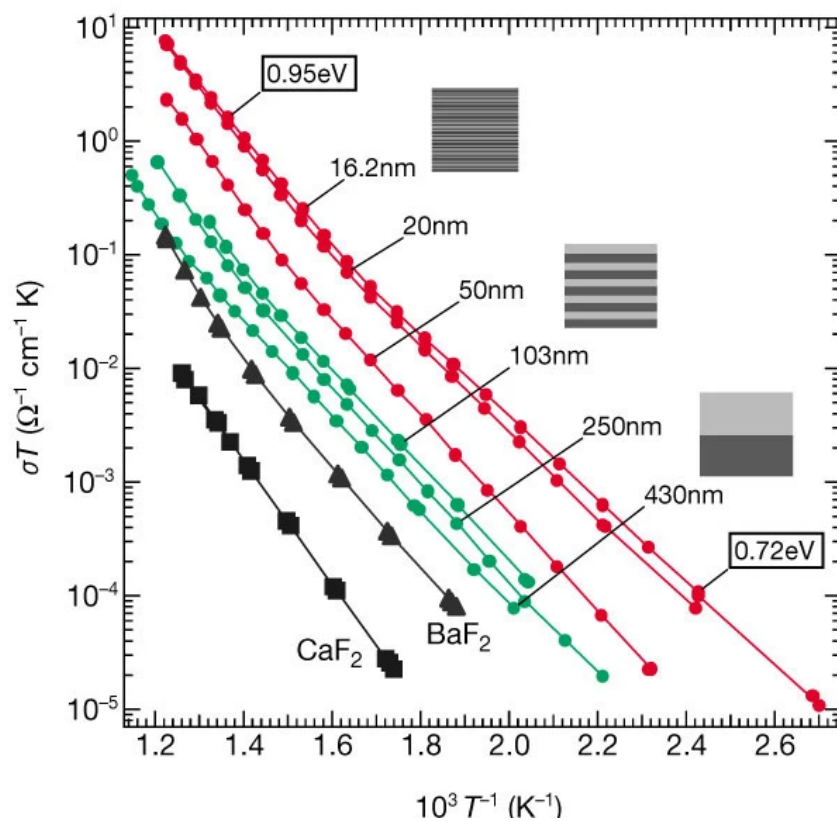


Figure 4.10. Data are shown for films with various periods and interfacial densities in the 430–16 nm range. They note that the overall thickness is approximately the same in all cases (~500 nm). σ , conductivity; T , temperature. The different colours refer to different site regimes (green: semi-infinite space charge zones; red: finite space charge zones).¹³

4.3. アニオン分極率変化によるイオン伝導性変化

4.3.1. $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_{8-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)の相変化の評価

$\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_{8-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)の硫黄源として、 Li_2S (三津和化学薬品株式会社 : 99.9%) を使用した上で、 $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ と同様の実験操作で高压合成した。高压合成後の試料を高輝度 X 線回折測定 (SPring-8) した結果を Figure 4.11 に示す。

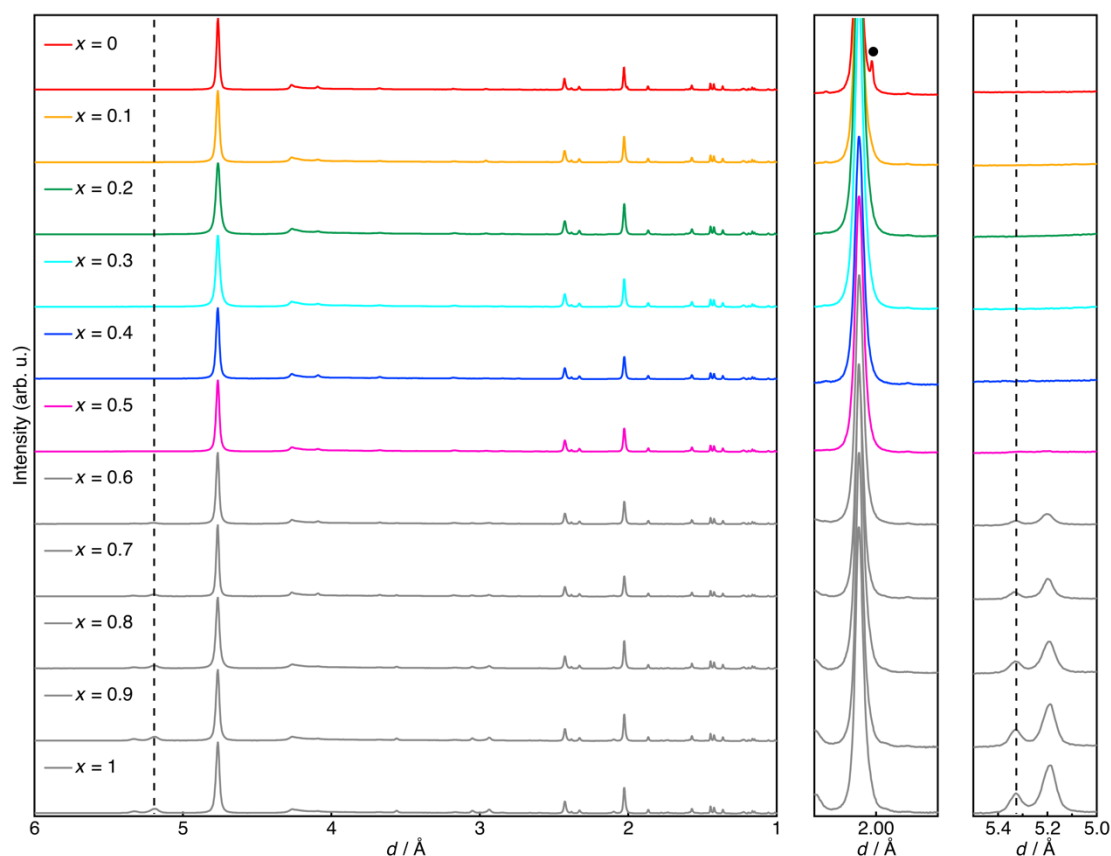


Figure 4.11. XRD patterns of $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_{8-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Measured by SPring-8 ($\lambda = 0.5 \text{ \AA}$). Dashed line is the peak of Li_4GeS_4 (Miller index is 210) and black point is the peak of $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (Miller index is 104).

$\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_{8-x}\text{S}_x$ の $0.6 \leq x$ の領域では、破線で示したように良イオン伝導体として知られる thio-LISICON の Li_4GeS_4 における 210 由来のピークが確認されたが、 $0 \leq x \leq 0.5$ では、そのようなピークは確認されなかった。このことから、今回の研究では $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_{7.5}\text{S}_{0.5}$ が $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ 中に最も硫黄が置換した組成であることが考えられた。一方、この合成自体が $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ の真の組成を決定した 4.2.2.1 における Rietveld 解析よりも前に実施したため、 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 中の酸素が硫黄に置換された可能性もある。

4.3.2. $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_{8-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)のイオン伝導率評価

$\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_{8-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)の交流インピーダンス測定の解析結果を Figure 4.12 に示す。

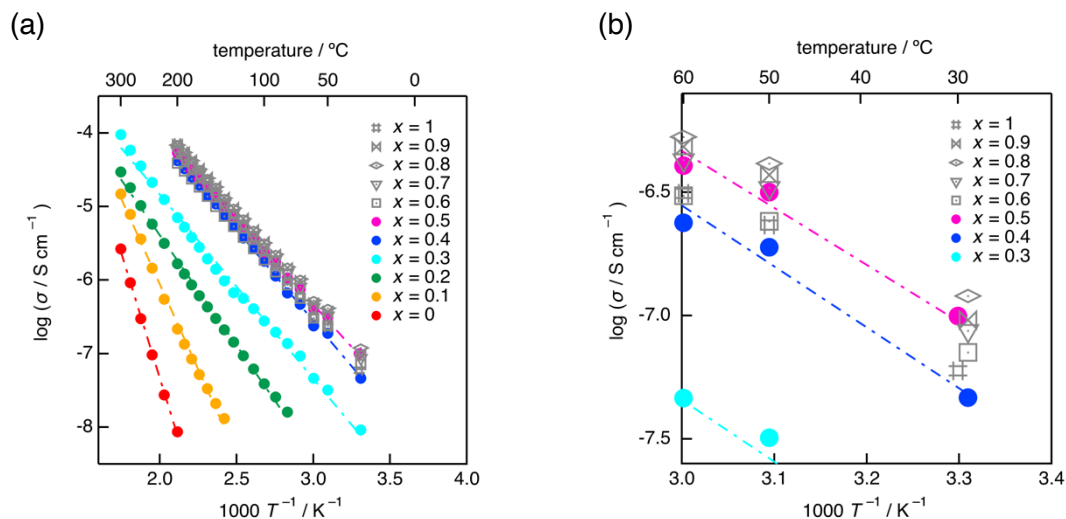


Figure 4.12. (a) Arrhenius plots of $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_{8-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). (b) is the region expanded between RT to 333 K.

イオン伝導率解析の結果, Li_4GeS_4 が生成していない $0 \leq x \leq 0.5$ の領域のうち, $x = 0.5$ において室温で $1.0 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ と最大のイオン伝導率を示した. また, Figure 4.12 の Arrhenius plot から求めた活性化エネルギーを Table 4.4 に示す.

Table 4.4. Activation Energy of each $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_{8-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)

x	Activation Energy / eV
0	1.3
0.1	0.92
0.2	0.59
0.3	0.50
0.4	0.49
0.5	0.45
0.6	0.45
0.7	0.46
0.8	0.46
0.9	0.47
1	0.51

$0 \leq x \leq 0.5$ においては, x の値の増加に伴って活性化エネルギーが小さくなる傾向が見られたが, $0.6 \leq x \leq 1$ では小さくならなかった. このことから, $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_{8-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x$

≤ 1)では $x = 0.5$ でイオン伝導率の向上, 並びに活性化エネルギーの減少が頭打ちになることが確認された. ここで, 4.2.2.1 の $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ ($x = 0$)の Rietveld 解析結果から, $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ は $\text{Li}_5\text{Ge}_{2.26}\text{Al}_{0.74}\text{O}_8$ と $\alpha\text{-LiAlO}_2$ の混合物であることが確認されている. ゆえに $\text{Li}_5\text{Ge}_{2.26}\text{Al}_{0.74}\text{O}_8$ と $\alpha\text{-LiAlO}_2$ のどちらの酸素位置にも硫黄が置換しうる. そのため, 酸化物系リチウムイオン伝導体に硫黄を添加することによるイオン伝導率向上について, アニオン骨格における分極率の増大による効果とナノイオニクス効果が合わさっているか調査するためにも, 今後中性子回折測定や $\text{Li}_5\text{Ge}_{2.26}\text{Al}_{0.74}\text{O}_8$ の硫黄置換体を用いて, どちらの酸素に硫黄が置換したかを明らかにする必要がある.

4.4. $\text{Li}_{5+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$ における抵抗成分の分離の検討

$\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ ($x = 0.5$)における粒界抵抗の低下について分析するために, 交流インピーダンス測定によって得られた Nyquist plot から, バルクと粒界成分を分離可能か検証した. しかし, バルク成分の高周波数領域におけるプロットの質に問題があることから ZView でフィッティングを実行できなかった. 測定に使用した Biologic のケーブル長が 1 m ほどあったことにより, 測定によるノイズが発生したことが原因であることが考えられた. また, 通常, イオン伝導体においてバルクと粒界成分を分離するためには, 室温よりも低温下で交流インピーダンス測定を実施する必要があるが, $\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ ($x = 0.5$)は室温を超えた温度領域でないとイオン伝導性が発現しなかったことから, 低温下での交流インピーダンス測定は実施できない. ゆえに今後, $\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ ($x = 0.5$)のバルクと粒界抵抗成分を分解するためには, ケーブル長を短くして, バルク成分由来の Nyquist plot が出現する高周波数領域のノイズを低減させたり, 高周波数領域における観測点数を増加させたりする必要がある.

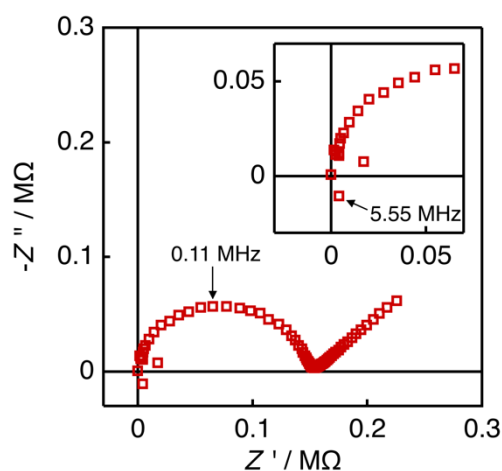


Figure 4.12. Nyquist plot of $\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ ($x = 0.5$) at 473 K

4.5. 結言

第3章で発見したランク 12 th の層状岩塩構造 $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ についてその結晶構造をもとにリチウム含有率を変化させてイオン伝導率変化の原因について調査した。 $\text{Li}_{5+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$ ($-0.5 \leq x \leq 0.5$)のうち、最もイオン伝導率が高かった $\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ ($x = 0.5$)について、Rietveld 解析の結果、結晶内のリチウム含有率の増加は確認されず、代わりに混合物の $\alpha\text{-LiAlO}_2$ の含有率が増加した。その一方、 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ は $\text{Li}_{5+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$ ($-0.5 \leq x \leq 0.5$)と同様の層状岩塩構造を有しており、イオン伝導率は 723 K でも $1.6 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ と $\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ ($x = 0.5$)の試料($3.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, 573 K)と比較して小さな値であることが報告されている。ここで、混合物化によるイオン伝導率向上の報告例が存在することから、今回の研究で得られた $\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ ($x = 0.5$)についても同様の現象が発生したことが考えられる。また同じ材料の混合体であっても、サイズ効果によってイオン伝導率が向上するナノイオニクスの報告例が存在することから、単相の生成に固執せずとも各材料の同時生成による混合物の緻密化が由来のイオン伝導率向上も可能であることが推測された。 $\text{Li}_{5+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$ ($x = 0, 0.5$)と $\alpha\text{-LiAlO}_2$ の結晶構造がどちらも層状構造をとることから、粒界あるいは層同士の重なり欠陥によって粒界抵抗の減少が発生したことが示唆された。このことは、分極率の大きな硫化物イオンの一部置換によってイオン伝導率が向上した、 $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_{8-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$)にも当てはまる可能性があり、サイズ効果と合わさって $\text{Li}_{5+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$ ($-0.5 \leq x \leq 0.5$)よりもさらにイオン伝導性が向上したことも示唆された。この結果から高い粒界抵抗が欠点として度々指摘される酸化物系リチウムイオン伝導体の性能向上方法について、出発物質の原料からの同時合成および互いの結晶構造を考慮することによる材料の緻密化の重要性について提示できた。このことは古典的材料探索や計算化学の分野で注目されやすい点欠陥だけでなく、粒界における欠陥生成についても考慮することが高イオン伝導性を発現する上で重要であることも改めて示す形となった。

参考文献

1. Thangadurai, V.; Kaack, H.; Weppner, W. J. F. Novel Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $\text{Li}_3\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$). *J. Am. Ceram. Soc.*, **2003**, *86*, 437–440.
2. Murugan, R.; Thangadurai, V.; Weppner, W. Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7778–7781.
3. Mizushima, K.; Jones, P.C.; Wiseman, P.J.; Goodenough, J.B. Li_xCoO_2 ($0 < x < -1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.*, **1980**, *15*, 783–789.
4. Kubota, K.; Kaneko, T.; Hirayama, M.; Yonemura, M.; Imanari, Y.; Nakane, K.; Kanno, R. Direct synthesis of oxygen-deficient $\text{Li}_2\text{MnO}_{3-x}$ for high capacity lithium battery electrodes. *J. Power Sources*, **2017**, *345*, 108–119.
5. Taminato, S.; Hirayama, M.; Suzuki, K.; Kim, K.; Zheng, Y.; Tamura, K.; Kanno, R. Mechanistic Studies on Lithium Intercalation in a Lithium-Rich Layered Material using Li_2RuO_3 Epitaxial Film Electrodes and In Situ Surface X-Ray Analysis. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*(42), 17875–17882.
6. R. Oishi, M. Yonemura, Y. Nishimaki, S. Torii, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Morishima, K. Mori and T. Kamiyama, Rietveld analysis software for J-PARC. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **2009**, *600*, 94–96.
7. Fan, Y.; Olsson, E.; Liang, G.; Wang, Z.; D'Angelo, A. M.; Johannessen, B.; Thomsen, L.; Cowie, B.; Li, J.; Zhang, F.; Zhao, Y. Stabilizing Cobalt-free Li-rich Layered Oxide Cathodes through Oxygen Lattice Regulation by Two-phase Ru Doping. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*, e202213806.
8. Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.*, **2011**, *44*, 1272–1276.
9. Marezio, M.; Remeika, J.P. High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of $\alpha\text{-LiAlO}_2$. *J. Chem. Phys.*, **1966**, *44*, 3143–3145.
10. Gao, J.; Shi, S.; Xiao, R.; Li, H. Synthesis and ionic transport mechanisms of $\alpha\text{-LiAlO}_2$. *Solid State Ion.*, **2016**, *286*, 122–134.
11. Poulsen, F. W.; Andersen, N. H.; Kindl B.; Schoonman J. Properties of LiI—Alumina composite electrolytes. *Solid State Ionics*, **1983**, *9–10*, 119–122.

12. Zou, Z.; Li, Y.; Lu, Z.; Wang, D.; Cui, Y.; Guo, B.; Li, Y.; Liang, X.; Feng, J.; Li, H.; Nan, C. W.; Armand, M.; Chen, L.; Xu, K.; Shi, S. Mobile Ions in Composite Solids. *Chem, Rev.*, **2020**, *120*, 4169–4221.
13. Sata, N.; Eberman, K.; Eberl, K.; Maier, J. Mesoscopic fast ion conduction in nanometre-scale planar heterostructures. *Nature*. **2000**, *408*, 946–949.

第5章：LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆の電極活物質としての評価

5.1. 諸言

第3章にて推薦システムの期待値の大きさを優先して合成を進めたため、予測組成の中には複数種のイオン価数になりうる遷移金属元素が含まれる。これによって、合成した試料が電子伝導性を有する可能性がある。その材料を固体電解質として用いた場合、電池内部で短絡を引き起こす原因になりうる。ゆえに、電子伝導性を有する材料は固体電解質としては不向きな材料となる。一方、イオン・電子混合伝導性を示す材料は遷移金属元素の価数変化によるリチウムの脱挿入機構によって電極活物質として機能する可能性がある。実際、当初固体電解質として認識されていた MgSc₂Se₄ について分析した結果、イオン・電子混合伝導体であることが判明した。その後、MgSc₂Se₄ をカソードとして電池を作製して充放電試験した結果、マグネシウムイオンの脱挿入反応による充放電挙動が確認された。このようにイオン・電子混合伝導性を有する材料である MgSc₂Se₄ が電極活物質として機能することを確認した報告例がある¹。

本研究でも、第3章において交流インピーダンス測定の結果、イオン・電子混合伝導性が疑われるコルンバイト相を有する新材料 LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆ が得られた。また、Li-Mo-V-O系においては、電極活物質として機能した報告例が存在する²⁻⁷。加えて、コルンバイト構造を有する結晶においてリチウム脱挿入による充放電挙動の観測^{8,9}、並びに TiO₂ のコルンバイト相において、他の多形と比較して高いサイクル特性を示した報告例¹⁰があることから、LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆ も同様に高いサイクル安定性を示すことが期待される。

以上から本章では、LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆ についてはじめに、イオンブロッキング状態による電子伝導性の測定、次に電子ブロッキングによるイオン伝導性の測定を通じて、LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆ がイオン・電子混合伝導体であるか調査した。また、LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆ の中性子回折図形の Rietveld 解析によって、LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆ の詳細な結晶構造について解析し、リチウム脱挿入経路について推測した。その後、LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆ の電極活物質としての機能を検証するため LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆ の塗布電極およびコインセルを作製し、充放電試験を実施した。最後に充放電前後における相変化を観測するために、充放電後のコインセルを解体し、塗布電極を取り出して乾燥させた後、XRD 測定によって LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆ の結晶相変化を評価した。

5.2. $\text{LiMo}_4/3\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ の電子伝導性評価

Figure 3.10 の Nyquist plot から、低周波数領域における電極界面由来のプロットの立ち上がりが観測されなかった。このことから、 $\text{LiMo}_4/3\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ において電子伝導性の存在が疑われたため、 $\text{Au}|\text{LiMo}_4/3\text{V}_{2/3}\text{O}_6|\text{Au}$ セルを用いて直流分極測定を実施した結果を Figure 5.1 に示す。Figure 5.1(b)よりオームの法則に従う直線的なプロットが得られ、その傾きから電子伝導率は $\sigma_e = 2.4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ (室温) と算出された。

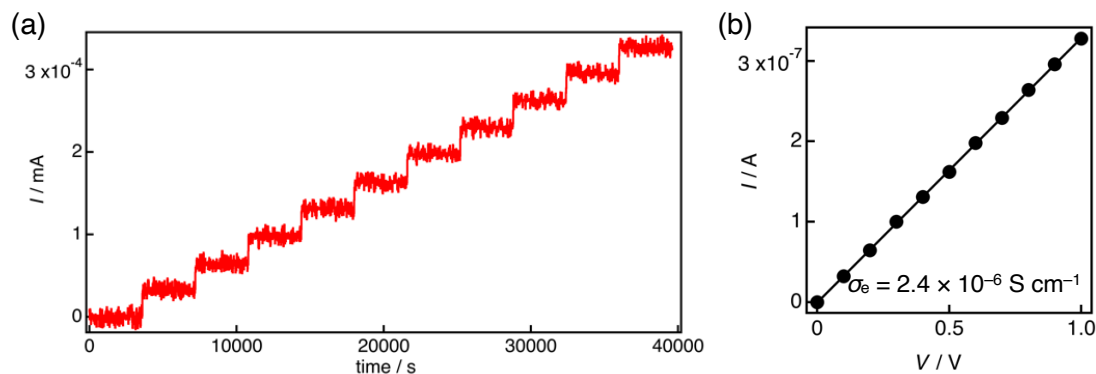


Figure 5.1. (a) Chronoamperometry results (removing noise by binomial moving average) and (b) potential dependence of the current value acquired using the $\text{Au}|\text{LiMo}_4/3\text{V}_{2/3}\text{O}_6|\text{Au}$ cell at RT.

5.3. $\text{LiMo}_4/3\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ のイオン伝導性評価

$\text{LiMo}_4/3\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ の純粋なイオン伝導性についても確認するため、Figure 5.2 に示すような $\text{Au}|\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}|\text{LiMo}_4/3\text{V}_{2/3}\text{O}_6|\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}|\text{Au}$ の電子ブロッキングセルをアルゴン雰囲気で構築した。まず 78.7 mg の $\text{LiMo}_4/3\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ を量りとして $\phi 5 \text{ mm}$ の MACOR[®]管に充填した。その後粉体を両側からクロムメッキを施された SKD ピンで実行圧力 547 MPa で圧縮した。この時の $\text{LiMo}_4/3\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ の厚さは 1.1 mm であった。次に $\text{LiMo}_4/3\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ の両側から既報の合成方法¹¹によって準備した $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ をそれぞれ 2 mg ずつ充填して、実行圧力 547 MPa で圧縮した。この時の $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の厚さは両側とも 0.05 mm であった。最後に金粉（徳力本店、純度 99.8%）を両側からそれぞれ 2 mg ずつ充填して、実行圧力 547 MPa 条件で圧縮した。この時の金粉の厚さは両側とも 0.01 mm であった。以上の粉末試料を充填した MACOR[®]管の上下に SKD ピンを差し込み KP-SolidCell（宝泉株式会社）内に封入した。

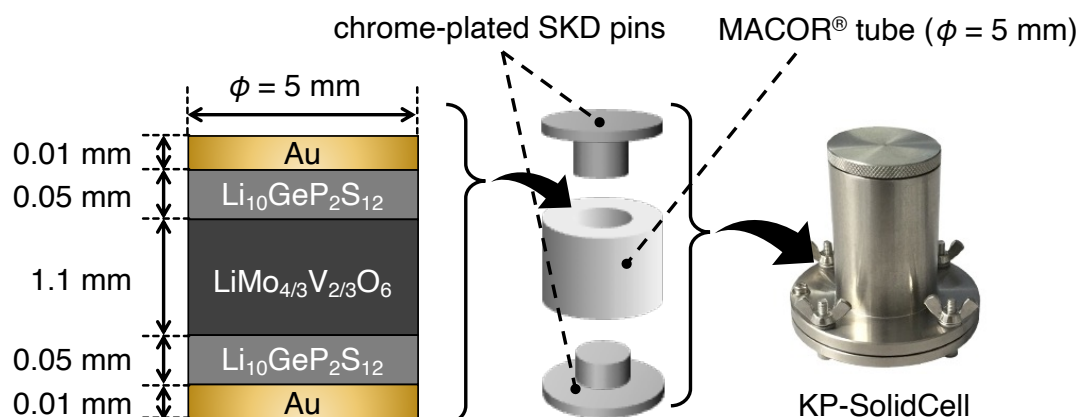


Figure 5.2. Schematic image of Au|Li₁₀GeP₂S₁₂|LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆|Li₁₀GeP₂S₁₂|Au electron blocking cell.¹²

室温下で第 3 章における交流インピーダンス測定と同様の周波数と電位差で測定して得られた Nyquist plot を Figure 5.3 に示す. Nyquist plot に電極界面由来のプロットの立ち上がりを観測したことから, 電子ブロッキング状態を保持したまま測定を実行できたことを確認した. また Nyquist plot からイオン伝導率はバルクと粒界成分を含めて $\sigma_{\text{bulk+gb}} = 4.8 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ (室温) と算出された.

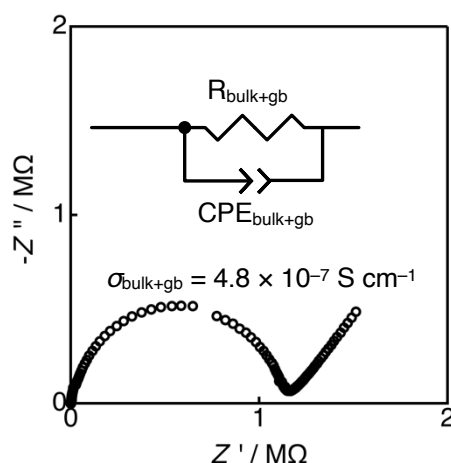


Figure 5.3. Nyquist plot of Au|Li₁₀GeP₂S₁₂|LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆|Li₁₀GeP₂S₁₂|Au cell at RT.

以上の直流分極測定と電子ブロッキングセルによる交流インピーダンス測定によって, 新材料 LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆ はイオン・電子混合伝導体であること示した. このことから LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆ が電極活物質として機能することが期待された.

5.4. $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ の Rietveld 解析

高圧合成によって合成した $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ を中性子回折測定したデータを Z-Rietveld¹³ によって Rietveld 解析した結果を Figure 5.4 と Table 5.1 に示す. モデル結晶として 3.3.4. の相同定で使した $\text{LiW}_{1.33}\text{V}_{0.67}\text{O}_6$ (ICSD 108985)¹⁴ の W を Mo に置換したものをを用いた.

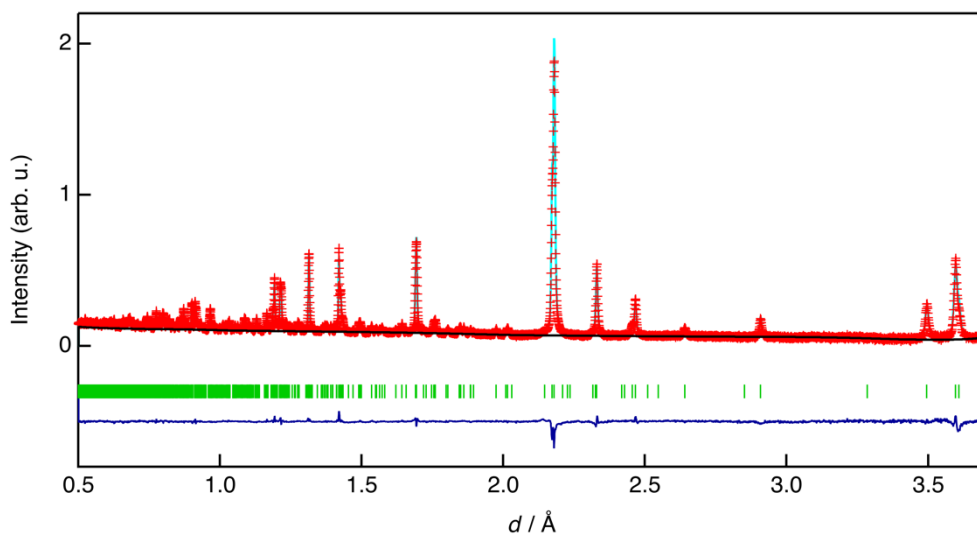


Figure 5.4. Rietveld refinements of $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ based on neutron diffraction data. The observed data points are indicated by red plus signs (+), and the light blue line represent the result of the refinement. The vertical markers below the patterns indicate the position of the possible Bragg reflection of the $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ (green) phase. The difference between the observed and calculated intensities are plotted below the data (dark blue line).

Table 5.1. Results of Rietveld refinement of the neutron diffraction data of $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ collected at 300 K.

Atom	Site	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Li1	4c	1	0	0.1710(10)	0.25	1.30(8)
Mo1	8d	0.685(2)	0.15976(9)	0.3224(2)	0.7559(3)	0.41(2)
V1	8d	$=1-g(\text{Mo1})$	$=x(\text{Mo1})$	$=y(\text{Mo1})$	$=z(\text{Mo1})$	$=B(\text{Mo1})$
O1	8d	1	0.09902(5)	0.40052(15)	0.44241(17)	0.128(15)
O2	8d	1	0.08486(6)	0.12082(19)	0.89451(18)	0.263(14)
O3	8d	1	0.25406(7)	0.13243(18)	0.5905(2)	0.363(14)

$S = 1.4376$, $R_{\text{wp}} = 3.5962\%$, $R_{\text{F}} = 3.1804\%$.

Table 5.1 の多重度と占有率をもとに Li, Mo, V, O の組成比を計算すると, $\text{LiMo}_{1.37}\text{V}_{0.63}\text{O}_6$ となり, $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6 (= \text{LiMo}_{1.33}\text{V}_{0.67}\text{O}_6)$ とほぼ等しい組成比であったことから, 仕込み比通りの組成が合成できたことを確認した. 解析結果を基に $\text{LiMo}_{1.37}\text{V}_{0.63}\text{O}_6$ の結晶構造を VESTA で描写すると¹⁵, Figure 5.5 から c 軸方向に隙間が存在するため, リチウムが c 軸一次元方向に脱挿入可能であることが推測された.

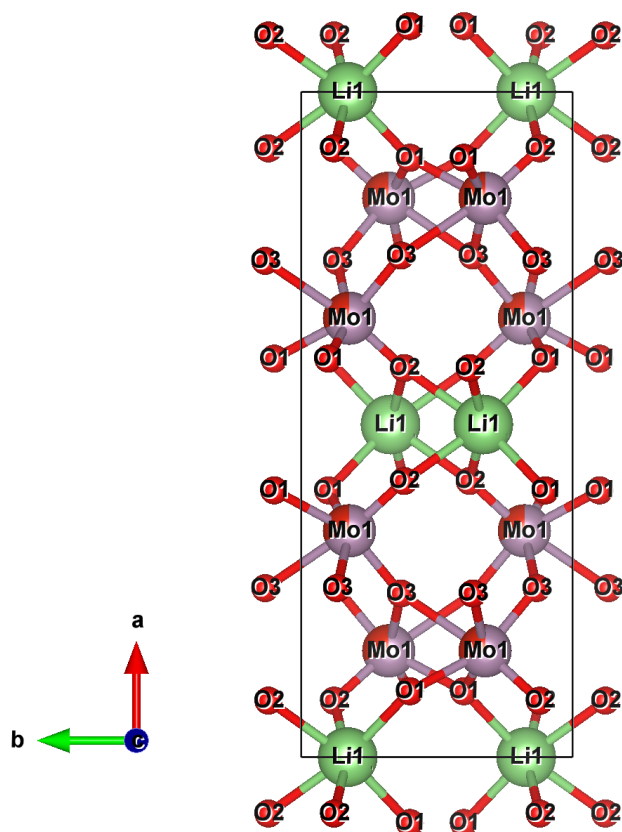


Figure 5.5. Crystal structure of $\text{LiMo}_{1.37}\text{V}_{0.63}\text{O}_6$. $a = 13.97762(7) \text{ \AA}$, $b = 5.70319(3) \text{ \AA}$, $c = 4.91022(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Space group is $Pbcn$ (#60).

5.5. $\text{LiMo}_4/3\text{V}_2/3\text{O}_6$ の充放電評価

5.3 および 5.4 の結果を受けて $\text{LiMo}_4/3\text{V}_2/3\text{O}_6$ が電極活物質として機能するか検証を進めた。 $\text{LiMo}_4/3\text{V}_2/3\text{O}_6$: カーボンブラック : KF ポリマー = 8:1:1 (重量比) でスラリーを作製し, それをアルミニウム箔上に塗布した電極を使用して $\text{Li}|\text{LiPF}_6|\text{LiMo}_4/3\text{V}_2/3\text{O}_6$ のコインセルを作製し, 充放電測定した結果を Figure 5.6 に示す。 50 サイクルの間, $150\text{--}220\text{ mAh g}^{-1}$ の充放電容量を示した。 2.3 V 付近に比較的平坦な電圧領域が確認された。 同じく Li-Mo-V-O 系の材料である $\text{Li}_3\text{Mo}_y\text{V}_{2-y}\text{O}_5$ では, $\text{V}^{5+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{4+}$ と $\text{Mo}^{6+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo}^{5+}$ の酸化還元が, いずれも $2.2\text{--}2.4\text{ V vs. Li/Li}^+$ で進行する⁴。 このことから, $\text{LiMo}_4/3\text{V}_2/3\text{O}_6$ 内の Mo と V の酸化還元に由来するものであることが考えられる。 以上から, $\text{LiMo}_4/3\text{V}_2/3\text{O}_6$ はイオン・電子混合伝導性によってリチウム脱挿入反応を示し, 電極活物質として機能することが考えられた。

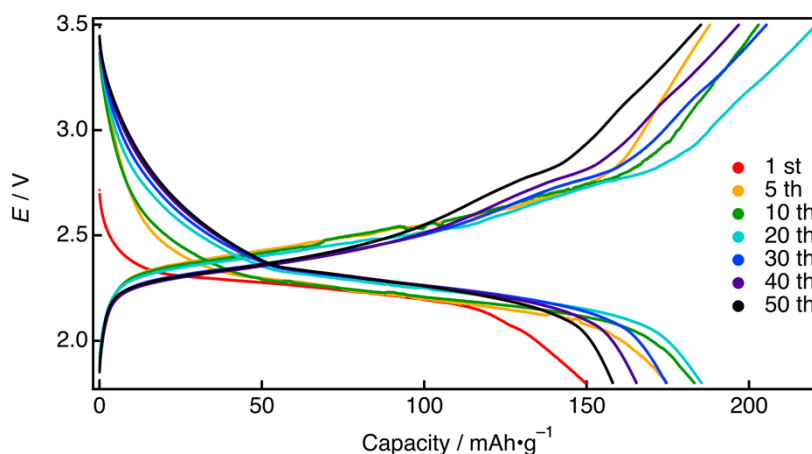


Figure 5.6. Representative charge–discharge profiles of $\text{Li}|\text{LiPF}_6$ in an $\text{EC}:\text{DEC}|\text{LiMo}_4/3\text{V}_2/3\text{O}_6$ coin cell.

5.6. $\text{LiMo}_4/3\text{V}_2/3\text{O}_6$ の充放電サイクル中における相安定性の評価

Figure 5.6 から $\text{LiMo}_4/3\text{V}_2/3\text{O}_6$ は 50 サイクルの充放電試験でも 150 mAh g^{-1} を超える容量を示すことから, 容量安定性が高いことがわかる一方, 初回サイクルから 20 サイクルにかけて容量が増加したあと, 容量が減少していることから, リチウムの脱挿入反応以外の副反応の存在も疑われた。そこで, 各々の充放電試験後の塗布電極について XRD 測定による相変化について分析した。各サイクル数で充放電したコインセルを解体した後, 炭酸ジメチルで塗布電極表面を洗浄したのち, ガラスチューブオープンに入れ 333 K で 12 時間真空乾燥させた。乾燥させた塗布電極を無反射 Si 板に固定して, MiniFlex による XRD 測定で得られた回折図形を Figure 5.7 に示す。充放電サイクルが進むにつれて, コルンバイト相が消滅していることから, $\text{LiMo}_4/3\text{V}_2/3\text{O}_6$ における Mo と V の酸化還元反応のみならず, $\text{LiMo}_4/3\text{V}_2/3\text{O}_6$ そのものの相変化が発生していることも示唆された。

より詳細な相変化について検証するためには、セルの構造を変更して充放電しながら回折測定を実施するオペランド測定をすることがある。

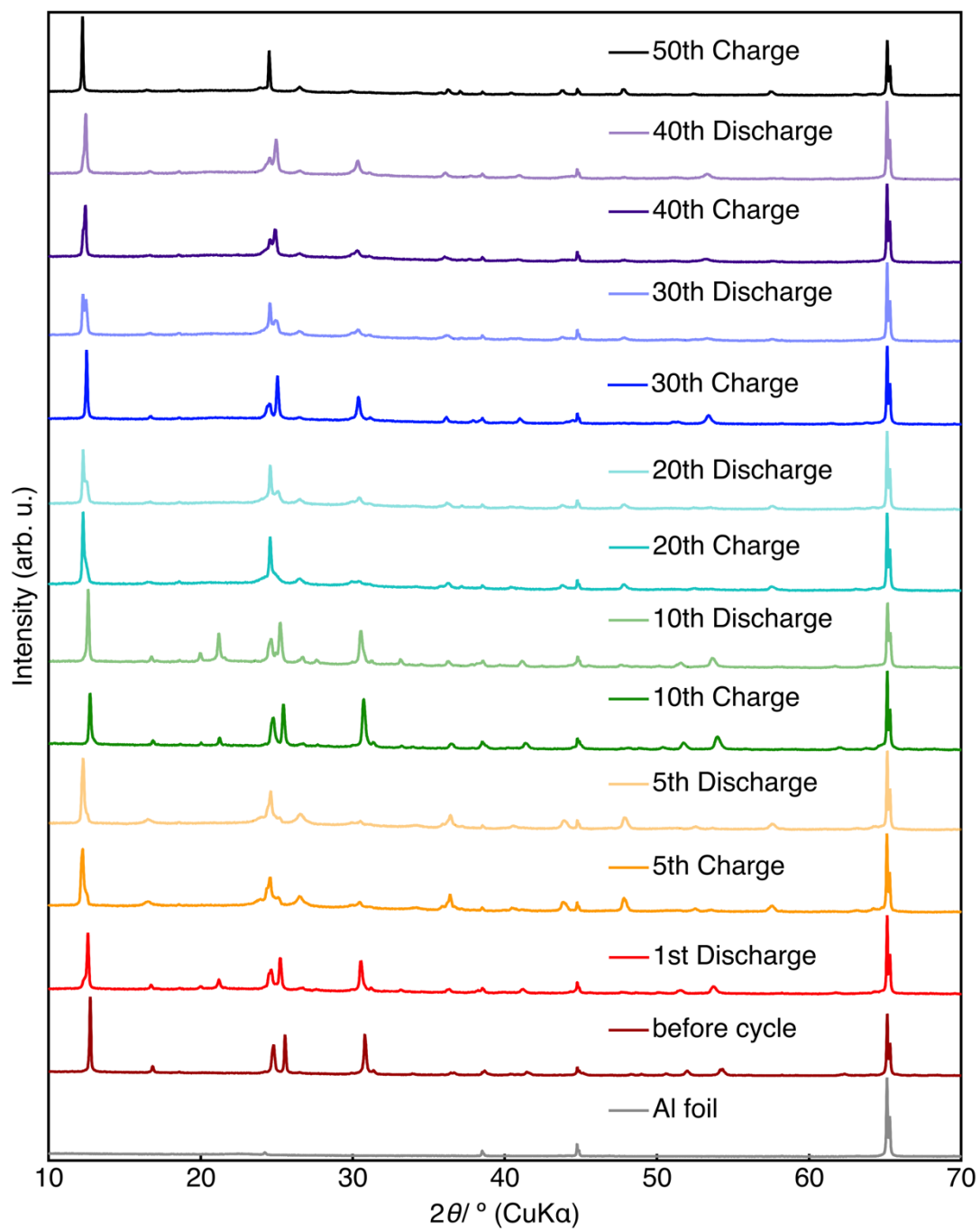


Figure 5.7. XRD pattern of each $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ electrode.

5.7. 結言

第3章で得られた $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ について中性子回折データの Rietveld 解析結果から コルンバイト構造を有し、かつ組成式も $\text{LiMo}_{1.37}\text{V}_{0.63}\text{O}_6$ であったことから、計画通りの組成の合成に成功したことを確認した。また、イオン・電子混合伝導性を有することから、電極活物質として機能することが予測されたため、 $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ を作用極としたコインセルを作製の上で充放電試験を実施した。結果、モリブデンとバナジウムの酸化還元反応による充放電挙動が示されたことから、 $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ が電極活物質として機能することを確認した。今回の研究では推薦システムによる組成の予測結果に対して、構成元素を選択せずに期待値の大きさを頼りに合成を進めた。そのため、遷移金属元素を含む予測組成も合成対象になり得た。これによって固体電解質に限らず電極活物質も発見することに成功した。一方、Figure 5.7 から当初の計画通りにコルンバイト相を用いることによる高サイクル安定性については 50 サイクルの充放電でも 150 mAh g^{-1} を超える容量を示したものの、その容量維持がコルンバイト結晶構造由来ではないことが推測された。 $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ においてコルンバイト相が安定に存在するためにはモリブデンは Mo^{6+} 、バナジウムは $\text{V}^{4.5+}$ の価数 ($\text{V}^{4+}:\text{V}^{5+}=1:1$) を維持する必要があるが、本研究における充放電試験によって、モリブデンとバナジウムが繰り返し価数変化したことによって、コルンバイト結晶構造が最安定構造ではなくなったことが考えられた。今後、より詳細に充放電前後における $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ の相変化について分析するためには、充放電試験を実施しながら回折測定を実施するオペランド測定が必要となる。それでも、推薦システムの期待値の大きさをもとにした探索により、電池材料の構成に必要な電極活物質の探索も実行できたことは、電池材料全体の探索の加速化に結びつくことが期待される。

参考文献

1. Wang, L. P.; Zhao-Karger, Z.; Klein, F.; Chable, J.; Braun, T.; Schür, A. R.; Wang, C. R.; Guo, Y. G.; Fichtner, M. MgSc₂Se₄—A Magnesium Solid Ionic Conductor for All-Solid-State Mg Batteries?. *ChemSusChem*, **2019**, *12*, 2286–2293.
2. Fiordiponti, P.; Pasquali, M.; Pistoia, G.; Rodante, F. (Mo_{0.3}V_{0.7})₂O₅ as a Solid Solution Cathode for Li Cells. Part I. Electrochemical Behaviour of Primary Cells. *J. Power Sources*, **1981**, *7*, 133–143.
3. West, K.; Zachau-Christiansen, B.; Skaarup, S.; Jacobsen, T. Lithium Intercalation into Mixed Vanadium-Molybdenum Oxides. *Solid State Ion.* **1992**, *53-56*, 356–363.
4. Delmas, C.; Cognac-Auradou, H. Formation of the ω-type Phase by Lithium Intercalation in (Mo, V) Oxides Deriving from V₂O₅. *J. Power Sources*, **1995**, *54*, 406–410.
5. Tranchant, A.; Messina, R. A comparative electrochemical study of MoO₃, V₂O₅ and MoV₂O₈ as rechargeable cathodes in lithium cells. *J. Power Sources*, **1988**, *24(2)*, 85–93.
6. Cushing, B. L.; Kang, S. H.; Goodenough, J. B. Instability of Brannerite Cathode Materials upon Lithium Insertion. *Int. J. Inorg. Mater.*, **2001**, *3*, 875–879.
7. Amdouni, N.; Zarrouk, H.; Soulette, F.; Julien, C. M. Synthesis, Structure and Lithium Intercalation Reaction in LiMoVO₆ Brannerite-Type Materials. *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 2374–2380.
8. Lee, S.; Lim, A. S.; Kwon, Y. M.; Cho, K. Y.; Yoon S. Copper, zinc, and manganese niobates (CuNb₂O₆, ZnNb₂O₆, and MnNb₂O₆): structural characteristics, Li⁺ storage properties, and working mechanisms. *Inorg. Chem. Front.*, **2020**, *7*, 3176–3183.
9. Li, M.; Su, A.; Qin, Q.; Qin, Y.; Dou, A.; Zhou, Y.; Su, M.; Liu, Y. High-Rate Capability of Columbite CuNb₂O₆ Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Mater. Lett.* **2021**, *284*, 128915.
10. Mukai, K.; Yamada, I. Columbite-Type TiO₂ as a Negative Electrode Material for Lithium-Ion Batteries. *JES.*, **2017**, *164*, A3590–A3594.
11. Kamaya, N.; Homma, K.; Yamakawa, Y.; Hirayama, M.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.; Kato, Y.; Hama, S.; Kawamoto, K.; Mitsui, A. A Lithium Superionic Conductor. *Nat. Mater.*, **2011**, *10*, 682–686.

12. <http://www.hohsen.co.jp/jp/products/detail.php?id=365>
13. R. Oishi, M. Yonemura, Y. Nishimaki, S. Torii, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Morishima, K. Mori and T. Kamiyama, Rietveld analysis software for J-PARC. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **2009**, *600*, 94–96.
14. Galy, J.; Meunier, G.; Senegas, J.; Hagemuller, P.; Etude Cristallographique du Systeme Ternaire $\text{LiVWO}_6\text{-WO}_3\text{-LiV}_{12}\text{W}_{32}\text{O}_6$ Á 700 °C. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1971**, *33*, 2403–2418.
15. Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.*, **2011**, *44*, 1272–1276.

第6章：総括

推薦システムは既知物質の組成情報を基にした機械学習でデータベースに未登録の組成の存在確率を期待値として提案するものであり、結晶構造やイオン伝導率などの情報を含んでいない。研究者の勘や既存の固体イオニクス材料データに囚われることなく、未知組成かつ未知構造を有する物質を見いだすことが期待される。これまでに $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系や $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{GeO}_2$ 系など疑似三元系の酸化物系リチウムイオン伝導体に適用され、新物質が見いだされているものの、探索組成領域は限られていた。本研究では、推薦システムを活用し、内挿的な物質探索の加速化や外挿的な物質探索への可能性を明らかにすることを目的とし、固体イオニクス材料を探索した。具体的には、1) 酸化物系リチウムイオン伝導体として必須である Li と O のみを固定した四元系 $\text{Li}-M-M'-\text{O}$ ($M, M' =$ 希土類元素や遷移金属元素を含む金属カチオン) に組成探索領域を拡大すること、2) 着目組成は研究者の経験・勘に頼らず、推薦システムの提示する期待値に基づいて合成すること、3) 推薦システムは合成プロセスを提示しないため、研究者が常圧法、高压法を駆使して単一相合成の可能性を検証すること、4) 得られた物質を基に古典的な元素置換に展開し、物質群を拡大すること、とした。以下に本研究によって得られた知見についてまとめる。

第3章では、推薦システムが予測した予測組成のうち、毒性元素の Cd をあらかじめ除いた期待値の大きい上位 20 件の候補材料について常圧下並びに高压下で固相合成し、得られた試料の相同定と伝導率を評価した。結果、予測組成 20 件のうち、7 種の新規相を発見した。高い期待値ほど発見割合が大きくなったことから、推薦システムが求めた期待値が未知組成の発見確率を評価していることを実証できた。高压合成で得られた $\text{Li}-\text{Ge}-\text{Al}-\text{O}$ 系の新物質 $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ は層状岩塩相を有するリチウムイオン伝導体であった。 $\text{Li}-\text{Ge}-\text{Al}-\text{O}$ 系および Si, Sn, Ga など周期表上で隣接する関連物質において、層状岩塩型構造の報告例はなく、研究者や既存物質データベースを基にした探索では発見しにくい物質を推薦システムの活用から見いだせることがわかった。以上から、推薦システムの期待値に基づき、新材料を見いだすことに成功した。推薦システムが提案した $\text{Li}-M-M'-\text{O}$ 系の組成の総数は 20 万件を超えており、より網羅的な探索を実施するには、合成実験の効率化が課題となる。

第4章では、第3章で見いだした層状岩塩型物質 $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ について、リチウム含有率を変化させた固溶体 $\text{Li}_{5+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$ ($-0.5 \leq x \leq 0.5$)、および酸素の一部をより分極率の大きな硫黄に置換した $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_{8-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) の合成を試み、結晶構造とイオン伝導性との関連を調べた。 $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ ($x=0$) のイオン伝導率は 573 K で $2.7 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であり、 $\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ ($x=0.5$) では $3.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ とイオン伝導率が向上した。Rietveld

解析から、 $\text{Li}_{5+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$ ($-0.5 \leq x \leq 0.5$) 固溶体は形成されておらず、Al 比率の増大とともに副生成物の $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 量が増加していた。これより $\alpha\text{-LiAlO}_2$ の複合化がイオン伝導性向上に寄与している可能性がある。一方、 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ のイオン伝導率は 723 K で $1.6 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ と極めて低い。 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 導入で試料ペレットが緻密化し、ナノイオニクスによって粒界抵抗が減少した可能性が示唆され、酸化物系リチウムイオン伝導体の粒界抵抗低下の方策になる可能性がある。 $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_{8-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) においては、 $0.6 \leq x$ では、不純物として Li_4GeS_4 が生成したが、 $0 \leq x \leq 0.5$ では生成しなかった。またイオン伝導率は $x = 0.5$ において 303 K で $1.0 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ を示した。結晶構造解析から硫黄置換位置を明らかにすることで、詳細なイオン伝導性向上機構を調べる必要がある。

第5章では、新材料 $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ の電極活物質としての物性を評価した。直流分極測定によって $\sigma_e = 2.4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ (室温)、電子ブロッキングセルによって $\sigma_{\text{bulk+gb}} = 4.8 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ (室温) を示したことから、 $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ がイオン・電子混合伝導性を示すことを確認した。これを受けて $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ を電極活物質とした塗布電極を作製し、コインセルによる充放電試験をした結果、 $\text{V}^{5+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{4+}$ と $\text{Mo}^{6+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo}^{5+}$ 由来の充放電挙動を観測した。これより、 $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ が電極活物質として機能することを見いだした。推薦システムの予測結果に対して、期待値の大きさを優先して合成したことにより、材料探索領域を拡大して固体電解質に限らず電極活物質も発見することに成功した。

以上の成果から、推薦システムの期待値を活用し、結晶構造やイオン伝導性に依らない物質探索から固体イオニクス材料を見いだせることを明らかにした。得られた新物質の多くは、既知物質と類似あるいは派生した化学組成と構造を有していた。推薦システムの学習データに用いた物質に近い組成で高い期待値を示す傾向があるためと考えられる。一方で、 $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ のように四元系で複雑な化学組成を有し、予想しにくい層状岩塩型構造を有する物質も見いだされた。推薦システムで高い期待値を示す組成に的を絞り、研究者が合成プロセスを探索することで、未知の結晶構造を有する新物質の発見に至る可能性を示す成果と考えている。このことは、構成元素、組成、結晶構造とイオン伝導率との関係性から新材料を予測してきた内挿的探索とは異なり、結晶構造の予測が困難なイオン伝導体を合成できたことから、外挿的探索へと展開する足がかりになることが期待される。ここで、推薦システムで低い期待値を示す組成では、単一相が得られる可能性は低くなる反面、既知物質とは異なる構造で現れる可能性も期待される。しかし、予測組成全体のうち期待値が 0.1 を下回る組成が大半を占めている。これは四元系予測組成が合計約 12 億通りの組み合わせが存在するのに対して、ICSD に登録されている全ての化学組成は 20 万件ほどと大きな差があることで、データの存在しない領域で正確な予測が困難になる“コールド・スタート問題”が発生したためである。このような状況下で新材料が存在する組成を突き止めるのは容易ではない。したがって、実現

には1) 合成プロセス予測や自動合成装置などの進展と2) 低次元化合物における予測を頼りに高次元材料へと展開することが必要になることが予想される。1) はどの組成を探索するかを決定するには、熟練者の経験と勘が頼りとなる。例えば、超イオン伝導体 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ は、 Li_4GeS_4 と Li_3PS_4 を端成分とする共役線上の探索から見いだされており、推薦システムの提案を相図上にプロットし、研究者が共役線を定めて網羅的に探索する手法が挙げられる。探索時に目標とする結晶構造は定まっていないため、DFT 計算などで相安定性を検証することができず、合成による検証が研究律速になる。したがって、実現には合成プロセス予測や自動合成装置などの進展も必要になると予想される。2) の具体的な提案として、三元系組成の予測を頼りに、四元系組成の探索へと展開する方法が挙げられる。これまで発見された高イオン伝導体は、LGPS, LLTO などのように四元系組成が中心であったため、今回の研究でも推薦システムの四元系組成に対する予測に注目した。これによりコールド・スタート問題が発生したため、これを回避するために組成の組み合わせがより少ない三元系組成に注目して推薦システムを活用したのちに、四元系組成の探索に移行することを考案した。擬似三元系相図の輪郭部分における期待値の大きさをプロットして、その大きさを頼りに共役線を引く候補を見出すことで、コールド・スタート問題を回避しつつ、新たな結晶構造を有する材料の発見が期待される。

謝辞

本研究を進めるにあたり、貴重な時間を割きご指導ご鞭撻いただいた平山雅章教授、菅野了次特命教授、鈴木耕太准教授、荒井創教授、池松正樹特任教授、渡邊健太助教、松井直喜助教、清水啓佑特任助教、堀智特任准教授、野元邦治特任助教、池澤篤憲助教に深く感謝致します。研究室の円滑な運営ため必要不可欠な様々仕事を行ってくださった秘書の飯塚伸子様、柳澤恵美様、花井典子様、熊谷真紀子様に深く感謝致します。

本研究は国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）の戦略的創造研究推進事業さきがけ（PRESTO）[No. JPMJPR17N7]、次世代研究者挑戦的研究プログラム

（SPRING）[No. JPMJSP2106, JPMJSP2180]、産学共創プラットフォーム共同研究推進プログラム（OPERA）[No. JPMJOP1862]ならびに日本学術振興会（JSPS）の科学研究費助成事業 [No. 19H05785, 24H00042] の助成のもと実行されました。

本研究における推薦システムの構築は京都大学大学院工学研究科の世古敦人准教授、田中功教授のもと実行され、その予測結果ならびに構築方法についてご教示いただきました。情報科学について学習する機会を与えていただき、深く感謝いたします。放射光X線回折測定はSPring-8の一般課題 [No. 2021A2057, 2022B2093, 2024B2350] 及び大学院生提案課題 [No. 2021B1776, 2023A1647] においてJASRIの河口彰吾様、小林 慎太郎様、森祐紀様、中性子回折測定はJ-PARCの一般課題 [No. 2019S10] において齊藤高志様、森一広様のご指導のもと測定いたしました。学生目線でご丁寧に指導していただき深く感謝すると同時にとても貴重な機器を操作することができて大変嬉しく思います。また、理化学研究所の小林玄器様、矢口寛様から結晶構造解析について貴重なご指導をいただきました。結晶構造解析についての理解を深めることができ、大変貴重な機会となりましたこと深く感謝いたします。

バルクグループの田中由紀様、神谷倫代様、窪田信子様、宮尾久奈様、押野谷恵美様、中塚健太様、鈴木亨様、中川堅太郎様、中村吉宏様、薄膜グループの藤田英昇様には、実験に限らず様々な状況においてお助けいただき、深く感謝いたします。

同輩の廣瀬隆様、Jiang Peilu様、中原康太様と3年間切磋琢磨しながら研究に励むことができたことを大変嬉しく思います。

平山研究室の後輩であるWang Yuqi様、Dong Yubing様、Kang Byung Yeon様、Li Yanzhao様、奥平輝様、宍戸雅紀様、村上駆映様、鈴木洋人様、谷口広至様、東間涼介様、堂前温美様、Ahn Jehong様、Yu Ziheng様、Qiao Yuhui様、Chen Yushiang様、山中一輝様、菅野・鈴木研究室の後輩であるKong Songjia様、Zhu Zhiming様、Liu Tianyi様、小貫滉太様、池田陽翔様、Park Youngwha様、田中利樹様、大橋史也様、Gaku Kinzui様、淵野祐史様、亀若遼大様、荒井研究室の後輩である吉田光太郎様、Wang Guanyu様、Liu Rui様、野中菜々子様、小笹亮平様、大崎友裕様、中田陽久様、清水秀悟様、喜田悠介様、石川凌様、黒田彪流様、Zhang Huijie様、小林天真様、井上颯太様、堀江

航様には、実験のみならず様々な場面においてお手伝いいただきとても感謝しております。

本研究は平山研究室，菅野・鈴木研究室，荒井研究室の연구원ならびに学生の皆様のお力添えにより，博士論文としてまとめることができました。重ねてお礼を申し上げます。

最後に，私の考えを尊重して学業全般に渡って，経済的・心身ともに支えて下さった家族に深く感謝し，お礼を申し上げます。とても幸せな学生生活を送ることができました。