

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
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	中山 威弥		審査員主査： Chief Examiner	平山 雅章	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「推薦システムを活用したリチウムイオン伝導体の探索」と題し、機械学習によって構築された推薦システムの期待値の大きさをもとに合成を進めることによるリチウムイオン伝導体の新材料の探索を通して、材料探索における情報科学の活用方法について調査した。

第1章「序論」では、リチウムイオン伝導体の探索における課題、コンピュータ技術の活用を概観したうえで、物質探索における推薦システムの重要性と本研究の目的と意義を主張した。

第2章「実験手法」では、推薦システムの活用方法、リチウムイオン伝導体の合成手法、結晶構造解析手法、イオンおよび電子伝導率評価手法、充放電特性評価手法について記述した。

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」では、約12億通り想定可能な四元系組成のうち、LiとOを含むLi-M-M'-Oの約20万件を選別し、さらに期待値の大きい20件の予測組成を大気圧下ならびに高圧下で合成し、相同定した。期待値が大きいほど新物質が生成する割合が高いことから、推薦システムによる物質探索の有用性を実験的に示した。相同定を通して、新物質の中には層状岩塩型の結晶相を有するLi₅Ge₂AlO₈の存在が確認されたが、Li-M-M'-O系のMとM'がゲルマニウムやアルミニウムさらには両者の近傍元素においても層状岩塩構造を有する材料がデータベースに登録されていなかった。このことから、組成式からは推測が困難な結晶構造を有する材料の探索にも成功した。見いだされた新規物質の相同定と交流インピーダンス測定の結果から、層状岩塩型構造のLi₅Ge₂AlO₈とコルンバイト型構造のLiMo_{4/3}V_{2/3}O₆に注目してイオン伝導体としての探索を展開した。

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」では、層状岩塩相のLi₅Ge₂AlO₈を基本組成とし、Li, Ge, Al構成比が異なるLi_{5+x}Ge_{2-x}Al_{1+x}O₈ (-1 ≤ x ≤ 1)、S置換されたLi₅Ge₂AlO_{8-x}S_x (0 ≤ x ≤ 1)を合成し、リチウム含有率及びアニオン骨格の分極率変化によるイオン伝導率変化を調べた。

Li_{5.5}Ge_{1.5}Al_{1.5}O₈ (x = 0.5)のイオン伝導率 3.1 × 10⁻⁴ S cm⁻¹ (573 K)とLi₅Ge₂AlO₈ (2.7 × 10⁻⁶ S cm⁻¹)と比べて2桁高い値を示した。当初、層状岩塩構造の層内におけるリチウムイオン含有率の増加によって層の縦方向に拡散するリチウム量が増大したためと考えていたが、中性子回折測定結果のRietveld解析から、Li_{5.5}Ge_{1.5}Al_{1.5}O₈の化学組成はLi_{4.76}Ge_{1.88}Al_{1.37}O₈であり、Li₅Ge₂AlO₈(Li_{5.00}Ge_{2.26}Al_{0.74}O₈)と比べてリチウム量が少なく、主相としてα-LiAlO₂を含むことを明らかにした。伝導種であるリチウムイオンが基本組成と比較して減少しても伝導性が向上したことから、α-LiAlO₂との複合化による伝導率向上の可能性が示唆された。さらに、S置換体Li₅Ge₂AlO_{7.5}S_{0.5} (x = 0.5)は室温でリチウムイオン伝導性 (1.0 × 10⁻⁷ S cm⁻¹)を見いだし、伝導経路内のOを分極率の高いSで置換することで、リチウムイオン伝導が促進されたことも考えられた。

第5章「LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆の電極活物質としての評価」では、始めにLiMo_{4/3}V_{2/3}O₆の電子伝導性およびリチウムイオン伝導性を調べた。イオンブロッキングセル Au|LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆|Au および電子ブロッキングセル Au|Li₁₀GeP₂S₁₂|LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆|Li₁₀GeP₂S₁₂|Au を用いた電気化学測定から、LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆が室温で電子伝導率 2.4 × 10⁻⁶ S cm⁻¹、イオン伝導率 4.8 × 10⁻⁷ S cm⁻¹を示す混合伝導体であることを確認した。この結果を受けて、Li金属を対極とした液系リチウムイオン電池 Li|LiPF₆|LiMo_{4/3}V_{2/3}O₆を作製し、そのコインセルの充放電評価から、2.5 V付近で充放電反応が進行し、150 mAh g⁻¹程度の充放電容量が得られた。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考えられた。

第6章「総括」では、以上の結果を総括している。

本論文は、結晶構造およびイオン伝導性を考慮しない材料推薦システムを用いてイオン伝導体を探索し、リチウムイオン伝導体およびリチウム電子混合伝導体の合成に成功した。またLi₅Ge₂AlO₈のように研究者の知見や第一原理計算からは想定しにくい化学組成と結晶構造の組み合わせを見いだした。このことはイオン伝導体の探索領域の拡張に有益な知見を与えるものであることが期待される。

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

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

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

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

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	中山 威弥		審査員主査： Chief Examiner	平山 雅章	

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Exploration of lithium ion conductors demands an enormous amount of time and effort. Computer technology has been utilized to accelerate the material search, but it remains an interpolative search of the previously reported material properties. In this study, among the unknown compositions of Li-*M-M'-O*, we focused on the top 20 predicted ratings calculated by a recommender system to search for lithium ion conductors. Through solid-state reactions, seven new compositions were found, and it also confirmed that the discovery rate increased with the compositions that were predicted with high expectation. This result indicated the utility of the predicted ratings as a strategy for exploration. Through phase identification and AC impedance measurements, $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ with a layered rock salt-type structure and $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ with a columbite-type structure were selected as searching for more detailed battery materials. In $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ with a layered rock salt-type structure, $\text{Li}_{5+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$ ($-0.5 \leq x \leq 0.5$) and $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_{8-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$) were developed with improved lithium ionic conductivity by changing the lithium ratio and increasing the polarizability by substituting sulfur for part of the oxygen. In addition, $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ with a columbite-type structure was found to have mixed ionic and electronic conductivity and its capability as an electrode active material. In summary, using a recommender system that predicts unknown compositions without limiting specific material properties during machine learning and the high predicted rating, solid electrolytes and electrode active materials were successfully explored simultaneously. In addition, $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ has a layered rock salt structure, and new material that is difficult to predict from the compositional formula was successfully found. This research provides helpful information for extrapolative exploration of new materials in the future.

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

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

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

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