

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	中山 威弥	
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	平山 雅章	教授	審査員	和田 裕之	准教授
	審査員	鈴木 耕太	准教授			
		荒井 創	教授			
館山 佳尚		教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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、日本語で書かれており、以下の6章より構成されている。

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述べている。

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ている。

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22万件を選別し、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、相同定されている。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が実験的に示されている。見いだされた新規物質の構造解析とイオン測定から、 $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ は層状岩塩型構造、 $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ はコルンバイト型構造を有するイオン伝導体であることを見いだしている。

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」では、 $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ を基本組成とし、Li, Ge, Al 構成比が異なる $\text{Li}_{5+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$ ($-1 \leq x \leq 1$)、S 置換された $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_{8-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) を合成し、結晶構造とイオン伝導率が調べられている。

$\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ ($x = 0.5$) のイオン伝導率 $3.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (573 K) と $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ ($2.7 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) と比べて2桁高い値を示すことを見いだしている。中性子回折 Rietveld 解析から、 $\text{Li}_{5.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_8$ の化学組成は $\text{Li}_{4.76}\text{Ge}_{1.88}\text{Al}_{1.37}\text{O}_8$ であり、 $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_8$ ($\text{Li}_{5.00}\text{Ge}_{2.26}\text{Al}_{0.74}\text{O}_8$) と比べてリチウム量が少なく、主相として $\alpha\text{-LiAlO}_2$ を含むことを明らかにしている。伝導種であるリチウムイオンが少なくても伝導性が向上したことから、 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 複合化による伝導率向上の可能性を指摘している。さらに、S 置換体 $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{AlO}_{7.5}\text{S}_{0.5}$ ($x = 0.5$) は室温でリチウムイオン伝導 ($1.0 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) を見だし、伝導経路内 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ると考察している。

第5章「 $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ の電極活物質としての評価」では、 $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ の電子伝導性およびリチウムイオン電池電極特性が調べられている。電子ブロッキングおよびイオンブロッキングセルを用いた電気化学測定から、室温でイオン伝導率 $4.8 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 、電子伝導率 $2.4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ を示す混合伝導体であることを確認している。Li 金属を対極とした液系リチウムイオン電池の充放電評価から、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ており、 $\text{LiMo}_{4/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_6$ が電極活物質として機能すると結論づけている。

第6章「総括」では、以上の結果を総括している。

これを要する本論文は、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ている。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すことが結論づけられており、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り、理学面の貢献が大きい。よって本論文は、博士(理学)の学術論文として、十分な価値があると認められる。