

研究報告書

「高精度 DFT-MD 法とデータ科学を融合させた新規高濃度電解液探索」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 12 月～2019 年 3 月

研究者: 袖山慶太郎

1. 研究のねらい

リチウムイオン電池(LIB)は現在、高容量化や高出力化といった性能向上に向けた様々な次世代蓄電池の開発が、精力的に進められている。しかし必要とされる「高性能化」や「安全性向上」といった複数の機能を同時に両立させるような新規材料を、電池の種類に応じた数だけ探し出すには多大な時間が必要となる。材料探索スピードの加速が産業界からも強く求められている。これら二次電池は正極、負極、そして電解液から成っており、各構成要素それぞれに対して最適な材料探索の必要がある。正極および負極固体材料の探索に関してはこれまでに数多くの報告がある一方で、Li イオン伝導を担う電解液材料は、LIB が商業的に発売されて以来現在に至るまで同じものが使用され続けている。さらにこの唯一の電解液についても、近年開発された新しい高電位正極材料では使用できないことが分かっている。高電位にも耐えられる新規電解液材料の開発は、現在の LIB 開発において最も優先度の高い課題となっている。

このような状況の中、LIB において最も開発が遅れている電解液材料の開発を加速するため、液体の電子状態と構造を高精度に計算できる第一原理分子動力学計算(DFT-MD)法とデータ科学手法を組み合わせた、広範囲かつ効率的な新規材料探索手法を確立する。特に本研究では LIB の電解液を扱うため、高耐久性や高速充電など複数の機能を同時に満たす材料開発が要求される。これら複数の機能を電池の使用用途に応じて適切に最適化できるような手法の開発を目指す。具体的には、(1)特定の機能向上に関与する特徴量(記述子)の多数の候補の中からの自動抽出、(2)特定の機能を予測した新規電解液材料の自動提案、を行うことで、上記目的の達成を目指す。

2. 研究成果

(1)概要

電解液材料探索をマテリアルズ・インフォマティクスを用いて効率的に行うためには、様々な電解液材料のそれぞれの機能をいかに求め、そしてそれに関係する特徴量を収集するかが重要になる。本研究テーマでは、第一原理計算を用いて電池機能と特徴量を求め、その間の関係性をデータ科学を用いて抽出し、新たな電解液材料パラメータを見つけることを目指す。(図 1)

データ科学を用いた電解液探索を行うために必要な学習用データベースを得るため、高精度 DFT-MD 計算および量子化学計算による電解液データベースを構築した。DFT-MD 法は計算コストが高いため、ベイズ最適化の手法を用いて優先的に計算する材料を選びながらデータを収集した。大量の計算データを集めるため、計算自動化によるハイスループット計算手法も利用した。本研究テーマでは、これまでにリチウムイオン電池で使用されてきた典型的電解液を優先的に計算した。

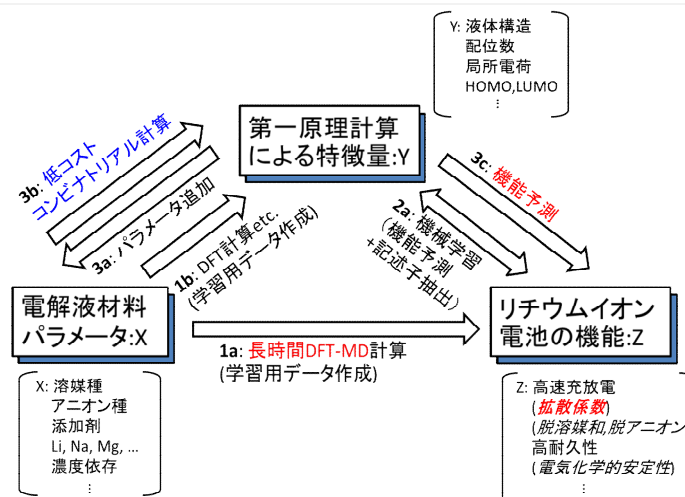


図 1. 電解液材料のマテリアルズ・インフォマティクス

得られたデータベースとデータ科学手法を用いて、電解液の機能向上に関与する記述子の自動抽出を行った。具体的には、多変数線形回帰(MLR)、LASSO、および線形回帰による全状態探索(ES-LiR)法を用いて、溶媒分子の Li イオンに対する配位エネルギーおよび融点を予測し、その際に相関性の高い記述子を抽出した。その結果、ES-LiR 法が最も高精度に予測が可能なことを確認し、さらに ES-LiR 法を用いて作成したウェイトダイアグラムにより、どのような記述子が求めたい機能に効いているかを信頼性高く示すことができることを確かめた。さらに ES-LiR 法で得られたウェイトダイアグラムを用いることで、どの特徴量を使うとどれくらい予測精度が向上するかを逐一調べることも可能となり、特徴量を計算(実験)するコストと、求めたい機能の予測精度のバランスを考えた材料探索が可能になることを見出した。また、非線形回帰手法である、ガウス過程による全状態探索(ES-GP)を本系に適用した結果、予測精度が飛躍的に向上することを確認すると共に、特徴量抽出に関しては ES-LiR 法の方が理解しやすい結果を与えることも分かった。

現在、上記知見を考慮した自動溶媒分子設計を行っており、新規電解液材料提案を目指した検討を行っている。

(2) 詳細

研究テーマ A「蓄電池用電解液のデータベース構築」

新規電解液探索を実現するため、まずは量子化学計算を用いた溶媒分子の計算結果を収集し、データベース化した。具体的にはキンダ化学株式会社のカタログより、バッテリーグレードの溶媒 103 種に関して単分子クラスターモデル計算(B3LYP/cc-pVDZ)を行った。さらに Li イオンに配位した構造に関して構造最適化を行った。ここで得られた各溶媒分子の Li イオンに対する配位エネルギー、Li-O 原子間距離、Li に配位している O 原子の Mulliken 電荷、HOMO および LUMO のエネルギー準位、双極子モーメント、分子体積の計算値と、さらにカタログ上の融点、沸点、引火点、分子量、密度を集めてデータベース化した。さらに、本データベースを参照しながら、DFT-MD 法を用いた電解液のトラジェクトリーデータベースを構築した。具体的には実験の密度に対応したセルを作成し、そこに Li イオンを一つ加えて DFT-MD 計算を行うこと

で平衡化した構造に対し、さらにNVEアンサンブルによるシミュレーションを行うことでトラジェクトリーを収集した。DFT-MD 計算は計算コストが高いため、ベイズ最適化の手法を量子化学計算データベースに対して用いることにより、計算を行う順番を配位エネルギーが高くなるものから優先的に行った。量子化学計算を用いたデータベースに関しては、その後の MI 手法を試すためにも有用であり、研究目的は達成されたが、DFT-MD 法によるデータベースに関してはまだ 103 種全てのデータが得られていないため、未達の部分が残っている。

研究テーマ B「蓄電池用電解液における特徴量抽出手法の適用」

蓄電池用電解液材料の特性を予測する記述子を自動抽出することを目指し、上記 103 種の量子化学計算データベースから、Li イオンの配位エネルギーと融点を予測する記述子抽出を行った。MI 手法として多変数線形回帰(MLR), LASSO, 線形回帰による全状態探索(ES-LiR)法を用いた機能予測を行った(図 2)。その結果、ES-LiR 法が最も精度が高いことを確認した。また、図 3 に ES-LiR 法により得られたウェイトダイアグラムを示す。白色部はその記述子を使用していないことを示しており、横軸は予測精度の高いものから順に 25 種の記述子の組合せパターンを示す。これにより、どの記述子が抽出されたかを信頼性高く選ぶことができる。配位エネルギーに対しては溶媒酸素の Mulliken 電荷および Li 酸素間の距離が安定的に機能説明能力を持つことが分かる。さらに本ウェイトダイアグラムより、11-13 番目に予測精度のよかった特徴量の組合せに Li-O 間距離は含まれないことがわかる。これは、計算コストのかかる Li-O 間距離という特徴量を計算しなくても、それなりに良い予測精度で欲しい物性を予測することが可能なことを示している。ES-LiR 法を利用することで、特徴量を計算(実験)するコストと、求めたい機能の予測精度のバランスを考えた材料探索が可能になることを見出した。

さらに非線形回帰手法である、ガウス過程による全状態探索(ES-GP)を本系に適用した結果、予測精度が飛躍的に向上することを確認した。一方で、潜在的な特徴量抽出に関しては ES-LiR 法のように特定の特徴量が選ばれているようなダイアグラムが得られず、線形回帰の方が人間による解析が行いやすいという結果も得られた。

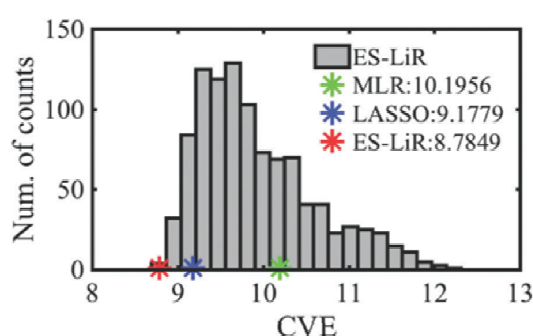


図 2. 各データ科学手法で得られた Li イオン配位エネルギー予測に対する CV エラー

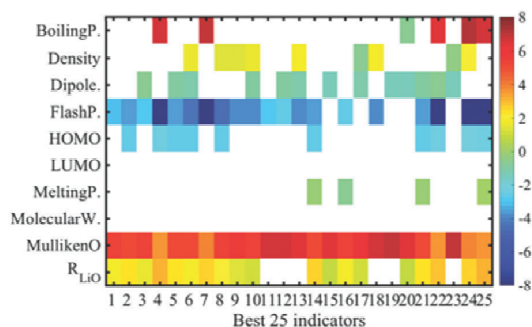


図 3. 配位エネルギー予測精度の高い記述子群のウェイトダイアグラム

3. 今後の展開

これまでに得られている DFT-MD トラジェクトリーのデータベースを完成させ、それを用いた物性値予測と特徴量抽出を行うと共に、データベース公開を行う。さらに新規電解液材料の候補分子を大量に自動生成し、必要な機能に関係している特徴量を元にしたスクリーニングを行うこと

で候補分子の数を絞る。その後、実験研究者と共同で実用に耐えうる候補の選択と合成を行い、機能の検証を進める。

4. 自己評価

新規材料探索に必要な特徴量の抽出方法や新規材料の自動生成技術を利用可能になったという点において、ある程度の研究目的は達成されたと考えている。しかし、DFT-MD 法によるプロジェクトリーデータベース作成に時間がかかっており、まだ完成していない点などは今後の課題となる。研究費の大部分を外部スーパーコンピュータの使用費に利用してデータベース作成をしており、これを今後外部に公開することは、最も直接的な科学技術に対する波及効果となる。また社会・経済への波及効果を得るためには、上記の材料探索用技術を蓄電池用電解液材料に適用し、産業界の実験研究者と共同で新規材料の合成と検証を今後行う必要がある。さらに、本技術は電池材料に限定されるものではないため、より広範な材料系への適用を今後検討していく。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Keitaro Sodeyama, Yasuhiko Igarashi, Tomofumi nakayama, Yoshitaka Tateyama, Masato Okada, Liquid electrolyte informatics using an exhaustive search with linvear regression, Phus. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 22585–22591.
2. Jianjui Wang, Yuki Yamada, Keitaro Sodeyama, Eriko Watanabe, Koji Takada, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, Fire-extinguishing liquid electrolytes for safe batteries, Nature Energy, 2018, 3, 22–29.
3. Koji Takada, Yuki Yamada, Eriko Watanabe, Jianhui Wang, Keitaro Sodeyama, Yoshitaka Tateyama, Kazuhisa Hirata, Takeo Kawase, Atsuo Yamada, Unusual Passivation Ability of Superconcentrated Electrolytes toward Hard Carbon Negative Electrodes in Sodium-Ion Batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9(39), 33802–33809.
4. Martin Callsen, Keitaro Sodeyama, Zdenek Futera, Yoshitaka Tateyama, Ikutaro Hamada, The Solvation Structure of Lithium Ions in an Ether Based Electrolyte Solution from First-Principles Molecular Dynamics, J. Chem. Phys. B, 2017, 121 (1), 180–188.
5. Yuki Yamada, Kenji Usui, Keitaro Sodeyama, Seongjae Ko, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, Hydrate-melt electrolytes for high-energy-density aqueous batteries, Nature Energy, 2016, 1, 16129.

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主な学会発表

1. マテリアルズ・インフォマティクスによるリチウムイオン電池の電解液材料探索, 日本化学会 第99春季年会 ATP 特別企画, 招待講演, 袖山慶太郎, 甲南大学 岡本キャンパ

ス(神戸)、2019 年 3 月 17 日

2. マテリアルズ・インフォマティクスによる蓄電池用電解液材料探索, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 特別シンポジウム講演, 袖山慶太郎, 名古屋国際会議場(名古屋), 2018 年 9 月 18 日
3. DFT-MD 法を用いた界面被膜解析とマテリアルズ・インフォマティクスによる電解液探索, 第 391 回電池技術委員会, 招待講演, 袖山慶太郎, 東京工業大学, 蔵前会館 くらまえホール(大岡山), 2018 年 3 月 6 日
4. First-principles molecular-dynamics study for solid-liquid interface film, 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12), (Session of “Advanced Materials and Technologies for Electrochemical Energy Storage Systems”), Keitaro Sodeyama, Hilton Waikoloa Village, Waikoloa, Hawaii, USA, May 21–26, 2017. (アメリカセラミックス学会)
5. 第一原理分子動力学計算による高濃度 Li 塩電解液の反応解析: Li イオン電池の新規材料探索に向けて, 資源素材学会平成 29 年度春季大会, 招待講演, 袖山慶太郎, 千葉工業大学(千葉), 2017 年 3 月 27–29 日

受賞

1. 2017HPCwire Awards (Best Use of HPC in Manufacturing, Readers’ Choice) , 2017 年 11 月
2. NIMS-トヨタ次世代自動車材料設計センター2015 年度センター表彰, 2016 年 3 月

著作物

1. 2 次電池の固液界面・電解液反応の第一原理サンプリング解析, 館山佳尚, 袖山慶太郎, 後瀉敬介, 奥野幸洋, 固体物理. 52(11) (2017).