

# 研究報告書

## 「材料シミュレーションとインフォマティクスを用いたデータ駆動型リチウムイオン導電性セラミックスの探索」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016 年 10 月～2020 年 03 月

研究者: JALEM Randy

### 1. 研究のねらい

本研究では、材料シミュレーションと機械学習を組み合わせることによって、全個体電池用の固体電解質として優れた材料を系統的・効率的に探索する目的とした。

### 2. 研究成果

#### (1)概要

現在のリチウムイオン電池は可燃性の有機電解液を用いているため安全性の問題がある。不燃性のセラミックスを固体電解質として用いた全固体電池はより高い安全性と一層の大型化、そして高エネルギー密度化を実現する革新的な電池として期待されている。このような全固体電池は、電気自動車の電源として期待される。本研究では、材料シミュレーションと機械学習を組み合わせることによって、固体電解質として優れた材料を系統的・効率的に探索する目的とした。

#### (2)詳細

##### 研究テーマA「異なる結晶構造に対してマテリアルズ・インフォマティクスの手法を適用することができるジェネラルな記述子の開発」

ICSD と呼ばれる結晶構造データベースには9000件という膨大な構造プロトタイプが登録されている。そのデータベースに固体電解質として優れた材料を機械学習で系統的・効率的に探索するために、ジェネラルな材料の説明変数が必要である。そこで、考えたアイデアとしてはボロノイ分割という構造表現方法である。結晶構造中の各原子を点とみなして、ボロノイ分割をし、得られたボロノイ分割図形の頂点の数や辺の数、辺の長さや多面体の面積や体積などを、ヒストグラムにして、これを機械学習で用いる説明変数とした。結晶構造がバラバラのLiを含有する酸化物 1000 サンプルについて、凝集エネルギー、密度、バンドギャップ、分解エネルギーなどのデータを抽出し、そして GBR 法で、ボロノイ分割図の記述子を用いて機械学習を行った結果、高い予測性能が得られることがわかった。今後、本手法を使ってさらに大きな材料空間で優れた特性を有する材料の探索に活用する予定である。

##### 研究テーマ B「DFT 計算とベイズ最適化を組み合わせた全固体電池用高速イオン伝導体材料の効率的探索」

イオン伝導のような遷移状態が関与する材料特性に対して、高精度な密度汎関数理論(DFT)計算による評価は、計算コストが非常に高く適用例は限定的である。これの解決策は、DFT 計算に加えてベイズ最適化(BO)を適用することである(DFT+BO)。これは、機械学習

による予測とその不確実性情報の両方を効果的に利用することを目的としており、優れたイオン伝導を示す可能性の高い候補化合物に計算リソースを効果的に割り当てることができる。DFT+BO のアプローチを検証するために、A、M、X、および Z をイオン置換させるようなタボライト型  $AMXO_4Z$  化合物の組成空間をスクリーニングした。タボライト型構造はイオン伝導性が高い既知材料があることから選択した。なお、DFT 計算ではイオン伝導度ではなくイオンの移動エネルギー( $E_b$ )を評価とした。 $E_b$  が低いほどイオン伝導性は高くなる。また組成 A は Li, Na が該当し、それぞれがキャリアイオンになると想定している。318 種類のタボライト型 Li および Na 含有化合物に対して今回開発した方法を適用したところ、最適化合物を 90% 確率で発見するための計算量は、網羅的全材料を評価する計算量に対する 30% まで圧縮できることが確認された。更に、全固体電池で要求される 0.3 eV 未満の移動エネルギーを有する化合物の再現性能は、ランダム探索よりも 2 倍有効であることが示された。このアプローチは、高速イオン伝導体の大規模な材料スクリーニングにおける計算上のボトルネックを解決できるものと期待される。

#### 研究テーマ C「第一原理計算を用いた複雑な固体材料界面の電子・イオン状態の調査」

本研究では、全固体電池の正極—固体電解質界面である  $LiCoO_2$  正極— $Li_3PS_4$  固体電解質界面を調査し、界面構造サンプリングを行いました。その結果、界面を挟んで  $Co^{3+}$  イオンと  $P^{5+}$  イオンおよび  $O^{2-}$  イオンと  $S^{2-}$  イオンの交換(相互拡散)がエネルギー的に安定であることがわかった。さらに  $PO_4^{3-}$  というユニットが  $PS_4^{3-}$  ユニットよりも安定であることも示された。これらはこれまでの実験観測と一致しており、本計算手法の予言性の高さを保証するものである。さらにヘテロ固固界面付近の各 Li イオンサイトの Li の化学ポテンシャル、界面を横切る Li イオンのポテンシャルエネルギー面などを計算した結果、充電初期に界面付近の電解質から電子と Li イオンがまず移動することがわかった。前者は固体電解質  $Li_3PS_4$  の酸化に相当し、後者は電解質界面に Li イオンの動的な欠乏層が形成されることを意味し、いずれも実験観測を説明するものとなっており Li イオン伝導の界面抵抗と強く相関していることが明らかになった。本研究で得られた界面のミクロな描像は、酸化物電解質や界面イオン伝導の改善に有効とされる酸化物緩衝層の効果も説明可能なものであり、より一般的な理論を与えるものとなっている。このような知見は界面制御の指針獲得、最適設計を促進し、固体デバイスの実用化・高度化に貢献することが期待される。

### 3. 今後の展開

実験の方と連携して、材料スクリーニングから得られた逆ペロブスカイト型  $Li_aXbZc$  系の新規材料の合成を行う。

### 4. 自己評価

本研究では、全固体電池用の固体電解質として優れた材料を系統的・効率的に探索する目的とした。それを実現するために、材料の探索方法を開発したが、その開発した方法の実際の有効性の評価はまだです。実験のフィードバックと合成結果からによって、開発した材料スクリーニング方法の探索基準と材料空間の定義のしかたを改善する可能性がある。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. Bo Gao, Randy Jalem, Yanming Ma, Yoshitaka Tateyama, “Li<sup>+</sup> Transport Mechanism at the Heterogeneous Cathode/Solid Electrolyte Interface in an All-Solid-State Battery via the First-Principles Structure Prediction Scheme”, Chemistry of Material 2020, 32, 85–96.
2. Yoshitaka Tateyama, Bo Gao, Randy Jalem, Jun Haruyama, “Theoretical picture of the positive electrode–solid electrolyte interface in all-solid-state battery from electrochemistry and semiconductor physics viewpoints”, Current Opinion in Electrochemistry 2019, 17, 149–157.
3. Randy Jalem, Masanobu Nakayama, Yusuke Noda, Tam Le, Ichiro Takeuchi, Yoshitaka Tateyama, Hisatsugu Yamasaki, A General Representation Scheme for Crystalline Solids based on Voronoi–Tessellation Real Feature Values and Atomic Property Data, Sci. Tech. Adv. Mater. 2018, 19, 231–242.
4. Randy Jalem, Kenta Kanamori, Ichiro Takeuchi, Masanobu Nakayama, Hisatsugu Yamasaki, Toshiya Saito, Bayesian–Driven First–Principles Calculations for Accelerating Exploration of Fast Ion Conductors for Rechargeable Battery Application, Sci. Rep. 2018, 8, 5845.
5. Hiromasa Shiiba, Nobuyuki Zettsu, Miho Yamashita, Hitoshi Onodera, Randy Jalem, Masanobu Nakayama, Katsuya Teshima, Molecular Dynamics Studies on the Lithium Ion Conduction Behaviors Depending on Tilted Grain Boundaries with Various Symmetries in Garnet–Type Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, J. Phys. Chem. C 2018, 122, 21755–21762.
6. Randy Jalem, Combining DFT Calculations and Bayesian Optimization for the Efficient Search of Fast Ion Conducting Materials for All–Solid–State Battery Applications (DFT 計算とベイズ最適化を組み合わせた全個体電池用高速イオン伝導体材料の効率的探索), Japan Engineering & Technology Intelligence (JETI) 2018, 66, 33–37.
7. Masanobu Nakayama, Kenta Kanamori, Koki Nakano, Randy Jalem, Ichiro Takeuchi, Hisatsugu Yamasaki, Data–driven Materials Exploration for Li–ion Conductive Ceramics by Exhaustive and Informatics–aided Computations, Chem. Record 2018, 18, 1–9.
8. Nataly Carolina Rosero–Navarro, Ryunosuke Kajiura, Randy Jalem, Yoshitaka Tateyama, Akira Miura, and Kiyoharu Tadanaga, “Significant reduction in the interfacial resistance of garnet–type solid electrolyte and lithium metal by thick amorphous lithium silicate layer”, ACS Appl. Energy Mater. 2020, 3, 6, 5533–5541.
9. Bo Gao, Randy Jalem, and Yoshitaka Tateyama, “Surface–Dependent Stability of the Interface between Garnet Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> and the Li Metal in the All–Solid–State Battery from First–Principles Calculations”, ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 14, 16350–16358.
10. Masanobu Nakayama, Kenta Kanamori, Koki Nakano, Randy Jalem, Ichiro Takeuchi, Hisatsugu Yamasaki, “Data–driven Materials Exploration for Li–ion Conductive Ceramics by Exhaustive and Informatics–aided Computations”, Chem. Record 2018, 18, 1–9.

(2)特許出願

研究期間累積件数:1件

1.

発 明 者: ハレム ランディ

発明の名称 : リチウムリッチアンチペロブスカイト化合物、リチウムイオン二次電池用固体電解質およびリチウムイオン固体二次電池

出 願 人: ハレム ランディ

出 願 番 号 : 2020-033117