

令和 2 年 4 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04948

研究課題名（和文）多元系固体イオニクス材料に対する高精度ハイスループット・スクリーニング手法の開発

研究課題名（英文）Accurate high-throughput screening for multi-component ionic conductors

研究代表者

豊浦 和明 (Toyoura, Kazuaki)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60590172

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 18,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、多元系固体イオニクス材料に対するハイスループット・スクリーニングの実現に向けて、第一原理電子状態計算と機械学習を連携させた高速かつ高精度なイオン伝導解析手法の開発を行った。具体的には、ガウス過程に基づくベイズ最適化と経路探索アルゴリズムを組み合わせることにより、結晶中の伝導キャリアのポテンシャルエネルギー曲面において、イオン伝導性の支配領域を選択的に評価する方法論を構築した。また、本提案手法の有用性を実証するために、プロトン伝導性酸化物をターゲットに無機結晶構造データベースをスクリーニングしたところ、現行材の移動度を超える有望化合物を複数発見するに至った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、多元系固体イオニクス材料に対するハイスループット・スクリーニングの実現に向けて、第一原理電子状態計算と機械学習を連携させた高速かつ高精度なイオン伝導解析手法の開発を行った。本手法を用いることで各種電気化学デバイスの材料開発を理論計算主導で行うことができ、デバイス開発の合理化・高速化が期待できる。また、本手法を用いて獲得したプロトン伝導性酸化物に関するデータをHPで公開することで、次世代燃料電池の開発が加速されることが期待される。

研究成果の概要（英文）：In the present study, we have proposed a combination technique of first-principles calculations and machine learning for analyzing ionic conductivity with both accuracy and efficiency, which realizes high-throughput screening for ionic conductors. Specifically, we have constructed a methodology to selectively evaluate the potential energy surface (PES) of charge carriers from the region of interest governing the ionic conductivity, by using Bayesian optimization (BO) based on Gaussian Process (GP) and Dynamic Programming (DP) for migration path search. In addition, we have found many possible candidates with high proton mobility by screening the inorganic crystal structure database using the proposed method.

研究分野：計算材料学

キーワード：固体イオニクス プロトン伝導性酸化物 ハイスループット・スクリーニング

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

各種電池やガスセンサーなど、あらゆる電気化学デバイスにおいて、特定のイオンが選択的に移動するイオン伝導体は電解質材料として必須であり、そのイオン伝導度はデバイス性能を決める重要因子のひとつである。そのため、プロトン、酸化物イオン、リチウムイオンなど、各種イオンが高速伝導する物質を求めて、多くの研究者が新材料開発にしのぎを削っている。ただ、研究者各々の経験と勘に頼った材料開発が依然として主流であり、広範な多元系材料探索空間の大部分が未開拓のまま取り残されているのが現状である。

そこで本研究では、理論計算主導の多元系固体イオニクス材料探索に向けて、“高速かつ高精度なイオン伝導解析手法を開発し、多元系材料のハイスループット・スクリーニングを実現すること”を主目的とする。また、本提案手法の有用性を実証するため、申請者がこれまでに系統的な解析を続けてきたプロトン伝導性酸化物の材料探索に繋げることを目指す。

### 2. 研究の目的

本研究では、多元系固体イオニクス材料のハイスループット・スクリーニング手法として、結晶中におけるキャリアの高効率・高精度なポテンシャルエネルギー曲面(Potential Energy Surface, PES) 評価手法を開発し、それに基づいてプロトン伝導性酸化物の新材料探索を実施する。研究期間内に明らかにする具体的な研究事項は、以下に挙げた2項目である。

- (1) 統計的機械学習に基づく高効率・高精度 PES 評価手法
- (2) 結晶構造スクリーニングによる高プロトン伝導性が期待される結晶構造群

### 3. 研究の方法

- (1) 統計的機械学習に基づく高効率・高精度 PES 評価手法

ホスト結晶中における伝導キャリアの PES 評価は、結晶の対称性を考慮すれば非対称ユニット内のみ限定できる。ただ、結晶の対称性低下とともに非対称ユニットの体積は飛躍的に増大し、PES 評価コストもそれに比例して増大することとなる。そこで本研究では、その評価コスト削減に向けて、イオン伝導の支配領域のみを選択的に評価する方法論を構築した。具体的には、PES の評価過程において、評価済の部分情報からガウス過程 (Gaussian Process, GP) に基づく PES 統計モデル (GP-PES) を逐次構築・更新し、支配領域となる可能性の高い点から優先的に PE 評価するものである。本研究では、イオン伝導の支配領域を“PES 中の PE 最小点”および“長距離伝導経路上の PE 最大点 (以下、ボトルネック点)”と定義し、これら支配点となる可能性の高い評価対象点から優先的に PE 評価を実行することとした。ただ、通常の GP に基づくベイズ最適化 (Bayesian Optimization, BO) では、ボトルネック点となる可能性を定量的に見積もることができない。そこで本研究では、GP-PES から多数の PES をランダムサンプリングし、それぞれの PES サンプル上で経路探索を行うことで支配点となる可能性を定量評価した。そして、それに基づいて構築した獲得関数の最大点を次の PE 評価点として、第一原理計算による評価を実行するというのが全体の流れである (図 1)。

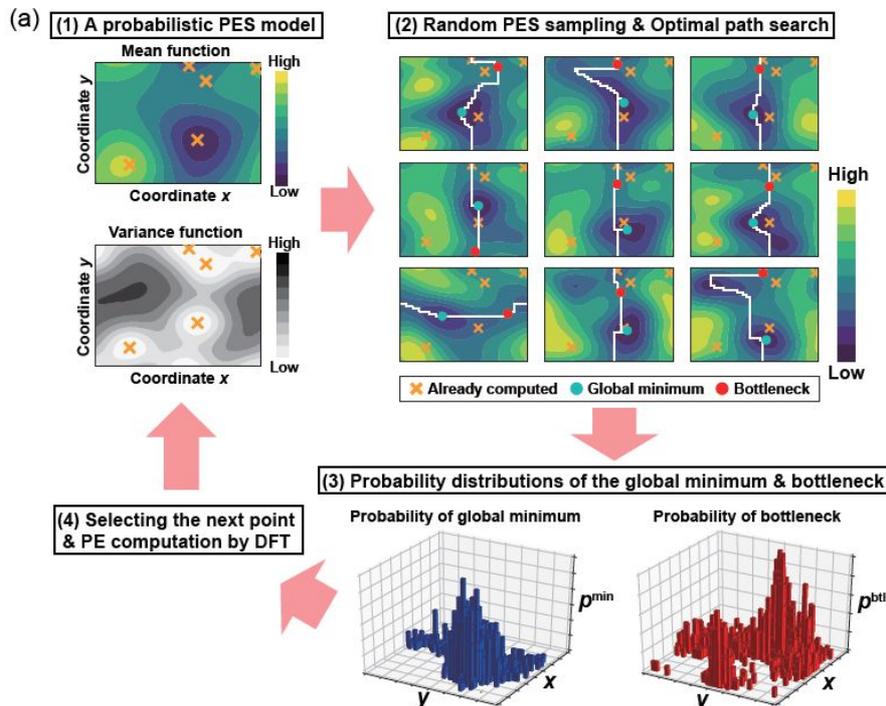


図 1 提案手法のフローチャート

## (2) 結晶構造スクリーニングによる高プロトン伝導性が期待される結晶構造群

(1)で述べた提案手法の有用性を実証するために、中温域で稼働する燃料電池の電解質材料として期待されるプロトン伝導性酸化物をターゲットに無機結晶構造データベース(ICSD)のスクリーニングを行った。ただ、ICSDに収録されている酸化物は数万件存在し、これらを全てPES評価することは現実的でない。そこで、PES評価に先立って、燃料電池の電解質材料への応用を念頭に耐水素還元性および資源量の観点で構成カチオンを絞り込み(対象系:約2000件)、これを結晶構造と構成カチオンの価数によって分類した(約600グループ)。そして、各グループから無作為に1つずつ酸化物を抽出し、開発手法を用いてプロトンPES評価を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 統計的機械学習に基づく高効率・高精度PES評価手法

まず、提案手法の有効性を示すために、まず、立方晶ペロブスカイト型BaZrO<sub>3</sub>中のプロトンPES評価を行った。本系において、PE評価対象となる非対称ユニット内のグリッド点の総数は1768点であり、結晶構造の等方性からイオン伝導性は1種類の長距離伝導経路で特徴付けられる。図2aに、PE最小点およびボトルネック点のPE予測値とその不確かさを示す信頼区間のプロファイルを示す。なお、図の縦軸は真のPE極小点を基準とした相対値で表示しており、第一原理計算で得られる生のエネルギー値とは異なっている点に注意されたい。まず、初期点としてランダムサンプリングされた10点におけるPEの情報のみでは、そのPE予測値も真値から大きく外れ信頼区間も大きな幅をもっている(iteration 0)。一方、本手法に基づいたサンプリングが進むにつれて、両点のPEは直ちに真値に収束し、不確かさも無視できる程度に小さくなる。両点のPEはIteration 20程度で十分収束していることから、初期10点を含めても計30点程度のPE計算で長距離伝導のポテンシャル障壁が精確に得られる。

次に、プロトン伝導に異方性のある正方晶LaNbO<sub>4</sub>中のPES評価結果を示す。この系では、非対称ユニット内のグリッド点数は1010点存在し、プロトン伝導は1次独立な2本の長距離伝導経路によって特徴付けられる。よって、PE最小点と各経路のボトルネック点の計3点を“支配領域”と設定する必要がある。ここでは、2本の長距離経路の探索において、まず、“PE最小点”とそれを通る最もポテンシャル障壁の低い経路のボトルネック点(Bottleneck 1)を探索し、これらのPEが十分収束した段階で、2番目に障壁の低い1次独立な長距離経路のボトルネック点(Bottleneck 2)を探索するという方法を取る。Fig. 7に、PE最小点および2つのボトルネック点におけるPEプロファイルを示す。はじめの数回でPE最小点が収束し、次いでbottleneck 1がiteration 70付近で収束し、ここで2つ目の長距離経路の探索に切り替わっている。その後、iteration 90付近でbottleneck 2のPEも十分収束している。

このように、本手法を用いてイオン伝導の支配領域を絞り込むことで、PESの評価コストを大幅に削減でき、異方性伝導へも容易に拡張できることが明らかとなった。

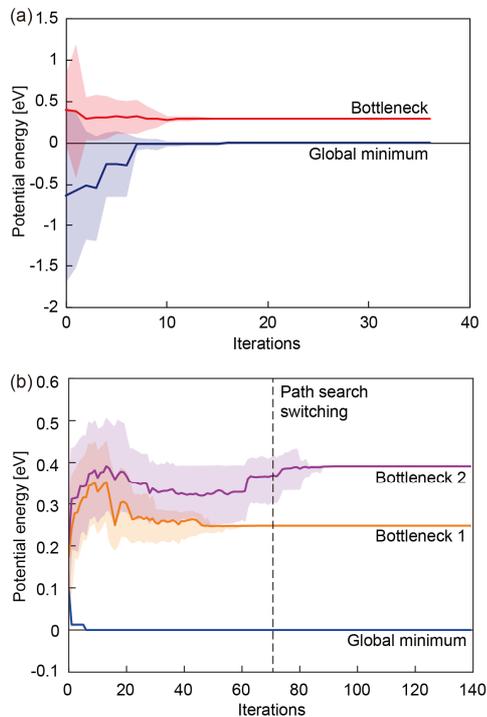


図2 (a) BaZrO<sub>3</sub>および(b) LaNbO<sub>4</sub>中におけるPE最小点とボトルネック点の予測PEプロファイル。

## (2) 結晶構造スクリーニングによる高プロトン伝導性が期待される結晶構造群

ICSDに収録されている三元系酸化物のうち、燃料電池の電解質材料への応用を念頭に耐水素還元性および資源量の観点で構成カチオンを絞り込み、これを結晶構造と構成カチオンの価数によって分類した約600グループに対しPES評価を進めている。2019年度末時点で約350件のPES評価が終了している状況であり、その中で、燃料電池の電解質材料として有望視されているBaZrO<sub>3</sub>より高いプロトン移動度が期待される系が50以上も見出されている。現在、これらの成果を整理しデータベースを公開する準備を進めており、今後、実験研究者との連携により新規プロトン伝導性酸化物の探索を行う段階に来ている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Toyoura, T. Fujii, N. Hatada, D. Han, T. Uda	4. 巻 123
2. 論文標題 Carrier-carrier interaction in proton-conducting perovskites: carrier blocking vs trap-site filling	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 26823-26830
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08199">https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08199</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 豊浦 和明, 金森 研太, 竹内 一郎	4. 巻 88
2. 論文標題 第一原理計算と機械学習による固体イオニクス材料の高効率評価手法	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 電気化学	6. 最初と最後の頁 28-35
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.5796/denkikagaku.20-FE0006">https://doi.org/10.5796/denkikagaku.20-FE0006</a>	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kazuaki Toyoura, Weijie Meng, Donglin Han, Tetsuya Uda	4. 巻 6
2. 論文標題 Preferential proton conduction along a threedimensional dopant network in yttrium-doped barium zirconate: a first-principles study	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 22721-22730
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8ta08283a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kenta Kanamori, Kazuaki Toyoura, Junya Honda, Kazuki Hattori, Atsuto Seko, Masayuki Karasuyama, Kazuki Shitara, Motoki Shiga, Akihito Kuwabara, and Ichiro Takeuchi	4. 巻 97
2. 論文標題 Exploring a potential energy surface by machine learning for characterizing atomic transport	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 125124-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.125124">https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.125124</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 豊浦 和明
2. 発表標題 酸化物中におけるプロトン拡散の原子論的理解
3. 学会等名 第76回固体イオニクス研究会「プロトン伝導体の研究最前線」（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuaki Toyoura
2. 発表標題 Potential energy surface mapping by machine learning for characterizing atomic diffusion in crystals
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 豊浦和明, 藤井健雄, 畑田 直行, 韓 東麟, 宇田哲也
2. 発表標題 プロトン伝導性BaZrO <sub>3</sub> 中のキャリア間相互作用
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuaki Toyoura, Weijie Meng, Donglin Han, Tetsuya Uda
2. 発表標題 Preferential proton conduction along a 3D dopant network in highly-doped barium zirconate - A first-principles study
3. 学会等名 The 6th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC6) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井健雄, 豊浦和明, 宇田哲也
2. 発表標題 マスター方程式を用いた相互作用粒子拡散の定量評価手法
3. 学会等名 第15回固体イオニクスセミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 豊浦 和明, 孟 維杰, 韓 東麟, 宇田哲也
2. 発表標題 Y添加BaZrO3中におけるプロトン伝導の微視的描像
3. 学会等名 第44回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuaki Toyoura, Weijie Meng, Tetsuya Uda
2. 発表標題 A first-principles study on proton trapping in yttrium-doped barium zirconate
3. 学会等名 19th Solid State Protonic Conductors (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 豊浦 和明, 孟 維杰, 宇田哲也
2. 発表標題 Y添加BaZrO3におけるプロトントラッピング効果の第一原理解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 豊浦和明, 服部和樹, 世古敦人, 本多淳也, 金森研太, 竹内一郎
2. 発表標題 第一原理計算と機械学習に基づいた固体内イオン伝導の高効率評価手法の開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会2018年年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 服部和樹, 豊浦和明, 宇田哲也
2. 発表標題 ペロブスカイト型酸化物のプロトン伝導性と結晶学的対称性
3. 学会等名 第 43 回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 豊浦 和明, 金森 研太, 世古 敦人, 本多 淳也, 竹内 一郎
2. 発表標題 ガウス過程に基づくPESサンプリングと経路探索アルゴリズムによる原子拡散・イオン伝導の高効率評価手法の開発
3. 学会等名 日本金属学会2017年秋期講演大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Kazuaki Toyoura, Ichiro Takeuchi	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Springer, Singapore	5. 総ページ数 20
3. 書名 Chapter 2, Nanoinformatics	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----