

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04700

研究課題名（和文）添加剤による層構造制御を軸としたLi伝導性酸化物材料のデータ駆動型機能創出

研究課題名（英文）Data-driven function creation of Li conductive oxide materials based on control of layer structure control by additives

研究代表者

田村 友幸（Tamura, Tomoyuki）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：90415711

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：Liイオン二次電池の全固体化の実現のためには超イオン伝導性を示す固体電解質が不可欠である。我々は酸化物系で最もイオン伝導度が高いペロブスカイト構造LLTOに着目し、結晶内部のLi伝導パスの増加を促す添加元素とLi拡散活性化エネルギーの低下を促す添加元素の候補をそれぞれ第一原理計算により見つけた。また、焼結体として利用する場合には粒界抵抗が電池全体の性能低下を引き起こすと考えられるため、粒界モデルを用いたLi拡散シミュレーションにより、粒界抵抗の微視的な原因の解明を行った。さらに、より一般的な材料探索への展開も視野に入れて、情報科学の導入による効率的な材料探索システムを提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大型Liイオン二次電池の利用拡大のためには安全性の確保が最重要課題である。酸化物材料の新たな設計及び電池材料として利用する際の粒界抵抗の原因の解明を目指した本研究成果により、全固体電池の実用化に近づいたと期待される。また、本研究で開発された多目的最適化による材料探索アルゴリズム及び高速・高精度なランダム粒界の理論計算法は電池材料に限定されず一般的な材料に展開が可能であり、Materials informaticsがさらに加速すると期待される。

研究成果の概要（英文）：Solid electrolytes that exhibit super-ionic conductivity comparable is indispensable for the realization of a solid-state Li-ion secondary battery. We focused on the perovskite structure LLTO, which has the highest ionic conductivity in the oxide system, and found candidates for additive elements that promote an increase in the Li conduction path inside the crystal and additive elements that promote a decrease in Li diffusion activation energy using first-principles calculation. When used as a sintered body, the grain boundary resistance is thought to cause a decrease in the performance of the entire battery. Therefore, the microscopic cause of the grain boundary resistance was clarified by Li diffusion simulation using grain boundary models. In addition, we proposed an efficient material search system by introducing information science, with a view to expanding to more general material search.

研究分野：計算材料科学

キーワード：固体電解質材料

### 1. 研究開始当初の背景

大型 Li イオン二次電池(LIB)は電気自動車用電源や災害等の非常時にも使用可能な家庭用蓄電システムとしての利用も始まっているが、安全性の確保は最重要課題であり、しばしば報道されるような出火事故は絶対にあってはならない。現行の LIB は電解質に可燃性有機溶媒を用いており、安全性向上に向けて充放電時の電極-電解質界面での化学反応の解明が盛んに行われている。しかし今後は、電解質を不燃性無機材料で置き換えた全固体電池への移行が急務であり、その実用化の鍵は液体並みの超イオン伝導性を示す固体電解質の発見にある。主な候補材料には (1) 酸化物系, (2) 硫化物系, (3) ポリマー系 があるが、実用化を考えた場合、酸化物系の Li 伝導体が切望されている。最もイオン伝導度が高い硫化物系ガラスでは液体電解質を上回っているが、大気暴露で有毒な硫化水素ガスを発生する。一方、酸化物系で最もイオン伝導度が高いペロブスカイト型  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  (Pv-LLTO)は大気安定性が高いが、硫化物より伝導度が一桁小さい。粒界抵抗も主要要因の一つと考えられるが、その詳細は明らかではなかった。

### 2. 研究の目的

ペロブスカイト構造 LLTO について、他元素置換により結晶内部の Li 伝導性の向上を目指す。また、実際には焼結体として利用するために必ず結晶粒界が存在することになり、その粒界抵抗が電池全体の性能低下を引き起こすと考えられるため、粒界近傍での Li 拡散シミュレーションにより、粒界抵抗の微視的な原因の解明を目指す。さらに、より一般的な材料探索への展開も視野に入れて、情報科学の導入による効率的な材料探索システムの構築を目指す。

### 3. 研究の方法

層状ペロブスカイト  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  は図 1 に示すように、La-rich/La-poor 層が 2 倍周期で交互に並ぶ。このような層状構造に着目し、a)イオン拡散の活性化エネルギーを下げ、b)層構造制御により拡散パスが増加するような添加元素を第一原理計算で探索する。また、LLTO 粒界モデルを作成し、経験的ポテンシャルを用いた分子動力学法を用いて粒界近傍での Li 拡散シミュレーションを実行することにより、粒界抵抗の微視的な原因の解明を目指す。さらに、一般的な材料探索のためのベイズ最適化に基づく多目的最適化と、粒界物性研究のための情報科学の導入も実施する。

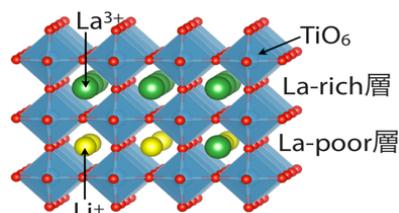


図 1 Pv- $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  の構造. La-rich/La-poor 層が 2 倍周期で交互に並ぶ。

### 4. 研究成果

#### (i) LLTO の La 規則化度とイオン伝導率

$\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  の Li イオン伝導率は、体積あたりの Li の個数  $N_{\text{Li}}$  と拡散係数  $D$  に比例する。  $R(\text{La-rich})$  と  $R(\text{La-poor})$  をそれぞれ La-rich 層と La-poor 層の La 占有率とすると、Li の増加 ( $x$  の増加) とともに La 層の配列の規則化度  $S=[R(\text{La-rich})-R(\text{La-poor})]/[1-R(\text{La-poor})]$  が減少することが知られている。我々は、規則化度  $S$  を減少させずに Li を増加させることができれば、La-poor 層での Li イオンの二次元的拡散が実現でき、結果として Li イオン伝導率を向上できると予想した。その実証のためにまず、 $x=0.10$  モデルについて、500K での  $S=0.25$  と  $S=1$  での

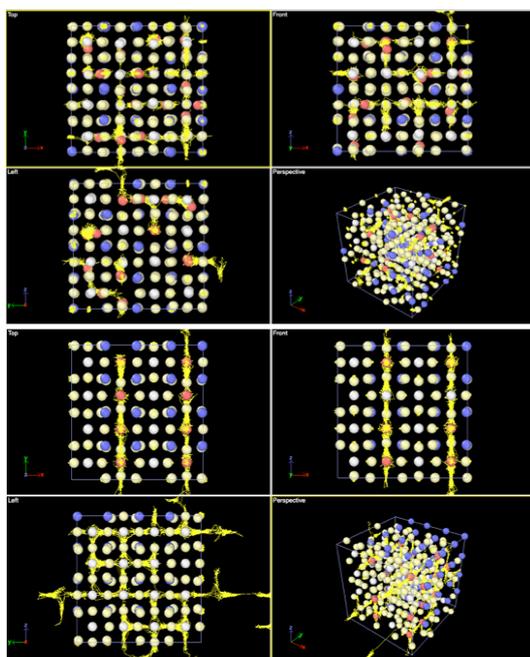


図 2 (上)  $S=0.25$  での三次元拡散と(下)  $S=1$  での二次元拡散。

Li 拡散の様子を調べた (図 2).  $S=0.25$  では拡散経路は三次元的ではあるが細切れとなり,  $D=2.71 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $\sigma = 5.10 \times 10^{-2} \text{ } \Omega/\text{cm}$  となった. 一方,  $S=1$  では拡散経路は二次元的につながっており,  $D=5.09 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $\sigma = 9.67 \times 10^{-2} \text{ } \Omega/\text{cm}$  となった.  $x=0.04$  と  $x=0.135$  でも検討した結果,  $x=0.135$  で極端に規則化を進めた場合,  $D=6.79 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $\sigma = 16.7 \times 10^{-2} \text{ } \Omega/\text{cm}$  と最も高いイオン伝導率を示した. つまり, 規則化を維持した状態で Li 濃度が高めることができれば, Li イオンが二次元的に拡散し, イオン伝導率の向上につながるはずであり, その方法として我々はサイト置換による層制御を考えた.

### (ii) LLTO の元素置換による物性変化

周期律表の半分以上の元素について, 特定のモデルでの Ti サイトを元素置換した. Li イオンの二次元的な拡散を促進するためには, La 規則化度  $S$  を 1 に近づける必要があり, そのためには  $S < 1$  との生成エネルギー差を大きくする必要があったと考えた. そこで,  $\Delta E = E(S=1) - E(S=0.5)$  が大きくなるような置換元素を探索した. その結果, 図 3 に示すように  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  について  $\Delta E$  が  $\text{Ti}^{4+}$  よりも大きくなることがわかった. これらの元素は  $\text{Ti}^{4+}$  に比べてイオン半径が大きい. さらに,  $\Delta E$  が大きくなるような二元素の組み合わせを探索したが, どの場合も  $\Delta E$  が小さくなり, 現段階では有効な複合置換の組み合わせは見つっていない.

次に DFT 計算に基づく NEB 法を用いて LLTO における Li 拡散活性化エネルギー  $E_a$  を算出した. NEB 法では, 始状態と終状態の安定構造を求めた後, 中間状態のイメージを仮想的なバネで繋いだような計算を行うことで, 拡散障壁を計算する. 図 4 に示すように, ボトルネックを 2 つ経由するために鞍点が 2 つ存在することがわかる. 元素置換する前の LLTO では  $E_a = 0.45 \text{ eV}$  であった.  $\text{Ti}^{4+}$  を元素置換した場合, いくつかの遷移金属及び典型元素で  $E_a$  が小さくなり, 特に  $\text{Co}^{3+}$  で  $E_a = 0.28 \text{ eV}$  とかなり小さい値となった (図 5).  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  では鞍点が 1 つとなり, かつ A サイト中心近傍に移動した. 他の遷移金属元素では  $\text{Ti}^{4+}$  と同様に鞍点が 2 つのままとなった.  $\text{Zr}^{4+}$  と  $\text{Hf}^{4+}$  では拡散パスが大きく変化し,  $E_a$  が増加する結果となった. 全体の傾向として, 元素置換した時の八面体の傾きが小さいほど,  $E_a$  が小さくなった.

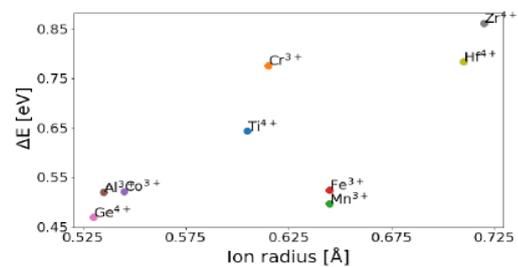


図 3 規則化度  $S$  間のエネルギー差とイオン半径の関係.

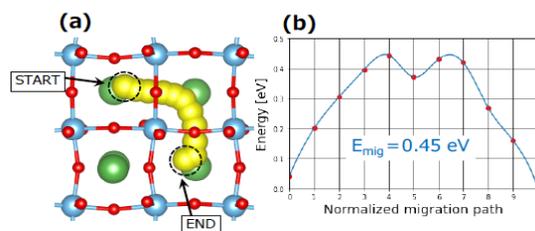


図 4 LLTO 中の Li 拡散パスと DFT-NEB 法による拡散活性化エネルギーの計算.

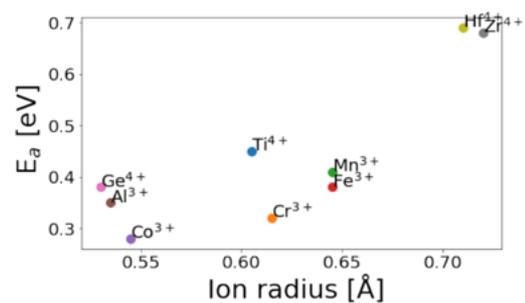


図 5 Li イオンの拡散活性化エネルギーとイオン半径の関係.

### (iii) イオン伝導材料探索のための多目的最適化

近年, 材料科学に情報科学を導入した Materials Informatics が世界中に広がっている. 材料探索をエネルギーやイオン伝導度などの興味のある物性に関する数値最適化問題とみなして, ベイズ最適化に代表される機械学習ベースの探索アルゴリズムを導入する試みはこれまで様々なものが行われてきた. 一方で, 実践的には単一の性質を最適化するだけでなく, いくつかの指標を総合的に最適化したことが多い. 例えば, Li イオン伝導材料の探索問題を考えるならば, エネルギー的な安定性や Li イオン伝導度などを両立するような材料が望まれるであろう.  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  の Li 組成  $x$  を固定した場合で

も A サイトの La/Li/空孔の占有パターンが膨大となるため広大な探索空間となり、効率的な探索アルゴリズムが求められる。このように最適化したい対象が複数あるような状況は多目的最適化と呼ばれる数値最適化問題の一種として捉えることができる。多目的最適化には進化計算をはじめ様々な方法が研究されてきたが、我々はベイズ最適化に基づく方法を提案し、LLTO の生成エネルギーと Li イオン伝導度の最適化を行った。多目的最適化では一般に、単一の最適値を定義できないことが多く、「パレート最適」と呼ばれる性質を満たす点の集合を探すことが最も多い。

La<sub>2/3-x</sub>Li<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (x=0.10)について 1120 個の候補構造を作成し、パレート最適を探索した場合の探索過程の一例を図 6 に示す。それぞれの図は横軸が拡散係数、縦軸が符号を反転したエネルギー値である。候補点全体でのパレート最適点は星形のマーカーで示されており、バツ印が観測を行なった点である。この例では、伝導度とエネルギーにより強いトレードオフの関係が存在している。ベイズ最適化では Iteration 100 の時点で、真の最適点にかなり近づいている。一方で、ランダム探索では Iteration 300 の時点でも真の最適点からはまだ大きく離れている領域が存在していることがわかる。

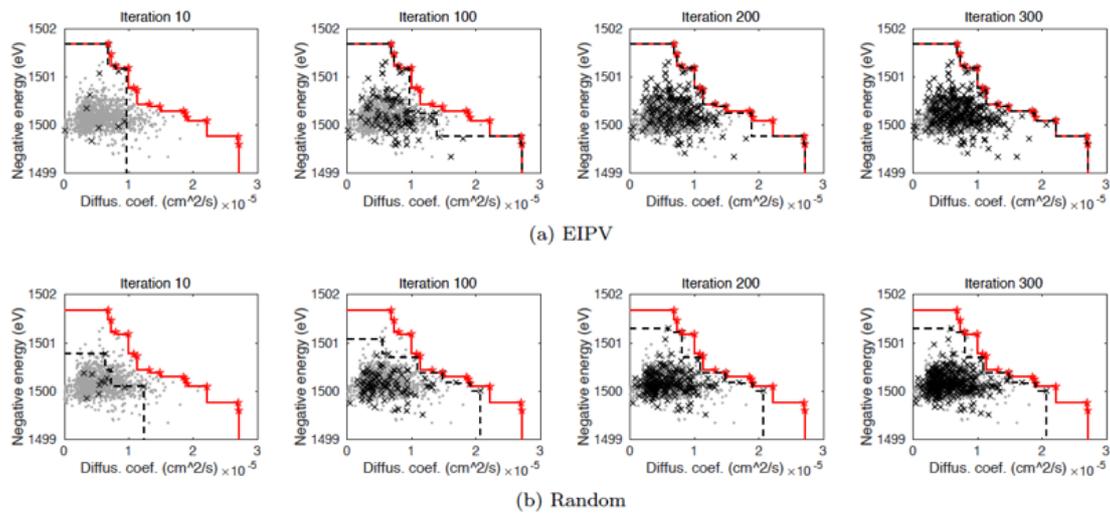


図 6 LLTO の生成エネルギーと Li イオン拡散係数の多目的ベイズ最適化の実行情形。

#### (iv) LLTO 粒界近傍の Li 拡散

金属材料では鏡面对称な粒界が観察されるが、MgO などの二元系金属酸化物ではカチオン-カチオン間及びアニオン-アニオン間の静電斥力が大きいために逆位相粒界の方が安定であると考えられている。バルク中の拡散係数が高い LLTO モデルについて  $\Sigma 5$  対応粒界モデルを構築し、安定粒界構造を探索したところ、各原子が電荷を持つために逆位相粒界の方が安定であると予想していたが、図 7 のような鏡面对称粒界の方が安定であることが明らかになった。

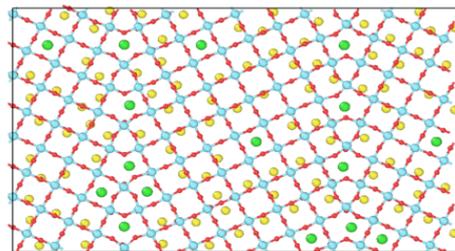


図 7 LLTO  $\Sigma 5$  粒界モデル。

このように得られた鏡面对称 $\Sigma 5$  対応粒界モデルを用いて Li 拡散シミュレーションを実行したところ、粒界を横切る方向への拡散係数の低下が観察された。Li イオンは Pv 構造の A サイトをホッピングしながら拡散していくが、粒界近傍でも同様である。しかし、粒界近傍では A サイトの空隙が広がるためにイオン半径が大きい La イオンが粒界直上の A サイトに存在しやすく、バルク中よりも Li イオンに及ぼす影響が大きいために Li イオンが粒界近傍に近づくことができず、結果として横切る方向の Li 導電性が低下することが明らかになった (図 8)。

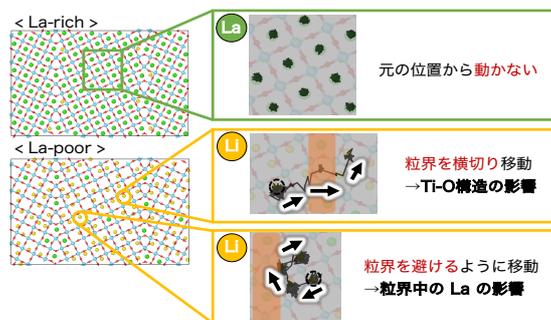


図 8 LLTO 粒界近傍の Li 挙動。

(v) 一般粒界研究に向けた情報科学の導入  
粒界の理論研究の多くは、単純にモデル化された対応粒界を用いたものが多いが、実際の材料ではランダム粒界がほとんどである。その場合、非常に多くの原子を含んだモデルを扱う必要があり、通常の DFT 計算では不可能である。そこで、a) レプリカセル法による原子エネルギー計算と、b) 情報科学の能動学習による効率的な訓練データの収集を組み合わせた方法を提案した。特徴は、構造モデルが与えられた段階で、DFT 計算すべき候補原子を特定できることから、大型並列計算機を利用できる環境であれば、同時に大量のジョブ(コンピュータ処理)を並列実行できるので、逐次的な DFT 計算の実行により回帰係数を更新するよりもかなり効率的な戦略となっている。これらにより、100 万原子を含むランダム粒界についても、DFT 計算と同等の計算精度で原子エネルギーを予測可能なシステムを開発した(図 9, 図 10)。現在は金属系の粒界に限定されるが、今後は酸化物などの複数元素を含む系の粒界への適用が期待される。

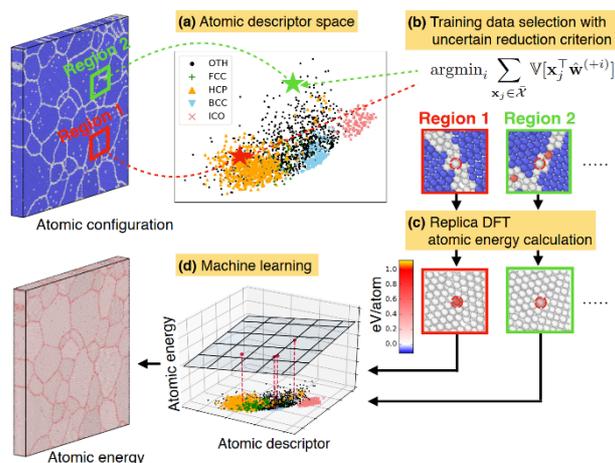


図 9 ランダム粒界モデルの DFT 原子エネルギーを非逐次的に予測する機械学習の流れ。

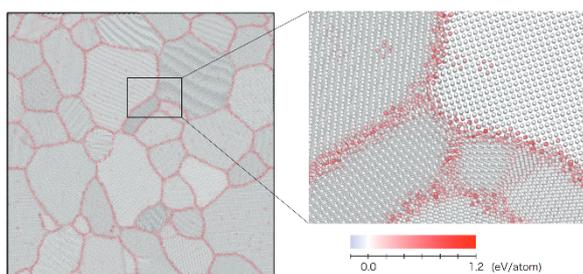


図 10 予測された原子エネルギーの分布図。結晶とのエネルギー差を色で表現している。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Masayuki Karasuyama, Hiroki Kasugai, Tomoyuki Tamura, Kazuki Shitara	4. 巻 184
2. 論文標題 Computational design of stable and highly ion-conductive materials using multi-objective bayesian optimization: Case studies on diffusion of oxygen and lithium	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 109927-1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.commatsci.2020.109927	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 Wataru Katayama, Tomoyuki Tamura, Yuya Nishino, Takakazu Hirose	4. 巻 196
2. 論文標題 First-principles XANES simulation for oxygen-related defects in Si-O amorphous materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 110555-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.commatsci.2021.110555	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 Tomoyuki Tamura, Masayuki Karasuyama	4. 巻 4
2. 論文標題 Prediction of formation energies of large-scale disordered systems via active-learning based executions of ab initio local-energy calculations: a case study on a Fe random grain boundary model with millions of atoms	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 113602-1-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.4.113602	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 Tomoyuki Tamura and Masayuki Karasuyama	4. 巻 1912.04596
2. 論文標題 Active-learning-based efficient prediction of ab-initio atomic energy: a case study on a Fe random grain boundary model with millions of atoms	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 arXiv.org	6. 最初と最後の頁 1-26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shinya Suzuki, Shion Takeno, Tomoyuki Tamura, Kazuki Shitara, Masayuki Karasuyama	4. 巻 1912.04596
2. 論文標題 Multi-objective Bayesian Optimization using Pareto-frontier Entropy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 arXiv.org	6. 最初と最後の頁 1-28
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yonezu Tomohiro, Tamura Tomoyuki, Takeuchi Ichiro, Karasuyama Masayuki	4. 巻 2
2. 論文標題 Knowledge-transfer-based cost-effective search for interface structures: A case study on fcc-Al [110] tilt grain boundary	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 113802-1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.2.113802	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14件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 田村友幸
2. 発表標題 粒界物性研究に向けた情報科学の導入
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田村友幸
2. 発表標題 粒界物性研究に向けた計算科学と情報科学の融合
3. 学会等名 第30回格子欠陥フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田村 友幸
2. 発表標題 第一原理計算で探るガラス中の局所構造
3. 学会等名 第51回ガラス部会夏季若手セミナー 「紐解くガラス科学」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田村 友幸
2. 発表標題 MI を活用した材料の粒界構造へのアプローチの現状と展望
3. 学会等名 産業技術総合研究所 第6回エネルギー材料アライアンス講演会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田村 友幸, 烏山 昌幸, 小林 亮, 竹内 一郎
2. 発表標題 機械学習による大規模粒界モデル中の局所エネルギー予測
3. 学会等名 日本MRS
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西野 雄哉, 田村 友幸, 小林 亮, 尾形 修司
2. 発表標題 第一原理計算によるLi-Si-O系材料のXANESスペクトル
3. 学会等名 日本MRS
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯沢 巧, 田村 友幸, 小林 亮, 尾形 修司
2. 発表標題 機械学習を用いたFe粒界の偏析エネルギー予測
3. 学会等名 日本MRS
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田村友幸, 烏山昌幸, 小林亮, 竹内一郎
2. 発表標題 機械学習による大規模粒界モデル中の局所エネルギー予測
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西野 雄哉, 田村 友幸, 小林 亮, 尾形 修司
2. 発表標題 Li-Si-O 系材料の表面がXANESスペクトルに与える影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Tamura, M. Karasuyama, R. Kobayashi, R. Arakawa, Y. Shinhara, and I. Takeuchi
2. 発表標題 Fast and scalable prediction of local energy at grain boundaries: Machine-learning based modeling of first-principles calculations
3. 学会等名 MMM2018 (9th International Conference on Multiscale Materials Modeling) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田村友幸, 烏山昌幸, 小林亮, 竹内一郎
2. 発表標題 機械学習による大規模粒界モデル中の局所エネルギー予測
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西野 雄哉, 田村友幸, 小林 亮, 尾形 修司
2. 発表標題 リチウムイオン電池用Si <sub>0</sub> 負極へのLi挿入の第一原理計算
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 春日井広輝, 田村友幸, 小林亮, 尾形修司
2. 発表標題 機械学習を用いた固体電解質LLTOの効率的な安定構造探索
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田村友幸, 烏山昌幸, 小林亮, 竹内一郎
2. 発表標題 機械学習による大規模粒界モデル中の局所エネルギー予測
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------