

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15672

研究課題名（和文）データ駆動科学の導入による「5 V」以上で超高速充放電可能な次世代Li電池の創製

研究課題名（英文）Creation of Next-Generation Li Batteries with Ultra-Fast Charging and Discharging above 5 V by Introducing Data-Driven Science

研究代表者

中山 亮（Nakayama, Ryo）

東京工業大学・物質理工学院・研究員

研究者番号：20833974

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）：5 V以上で高速充放電できる全固体Li電池の開発は急務である。ここで、申請者は「5 V以上での電池反応の律速過程の特定」がそのための一つの突破口になると考えた。本研究ではエピタキシャル薄膜を用いた薄膜モデル電池を作製し、ベイズ推定といった情報科学の技術を活用することで、5 V以上の充放電における律速過程を明らかにすることを目的として、以下の3つの研究を行った。ベイズ推定を活用したインピーダンススペクトル解析手法の開発、材料研究に向けたベイズ最適化のハイパーパラメータ最適化、5 V級正極材料LiCo_{0.5}Mn_{1.5}O₄のエピタキシャル薄膜を用いた全固体Li電池の作製と評価

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発したベイズ推定を用いたデータ解析手法は、全固体Li電池のみならず、様々な電気化学素子の解析への展開が期待される。また、材料研究に適したベイズ最適化のハイパーパラメータ探索に関する研究は、電池材料はもちろん、様々な新規機能性材料の開発を促進させると考えている。最後に、本研究で作製した電池素子を用いた研究により、5 V以上での電池反応における律速過程は固体電解質/正極における非常に大きな界面抵抗であることが示唆された。今後、固体電解質/正極界面への干渉層導入により、5 V以上の高速充放電の実現が期待できる。

研究成果の概要（英文）： The development of all solid-state Li batteries that can be charged and discharged at high rates above 5 V is an important issue in energy science. Thus, identifying the rate-limiting process of the battery reaction above 5 V is necessary. In this study, all solid-state Li batteries using epitaxial thin film are fabricated, and information science techniques such as Bayesian estimation is applied to clarify the rate-limiting process in charging and discharging above 5 V.

The following three studies were conducted. 1) Development of Bayesian statistics-based analysis of AC impedance spectra, 2) Hyperparameter optimization of Bayesian optimization for materials research, 3) Fabrication and evaluation of all-solid-state Li batteries using epitaxial thin films of 5 V class cathode LiCo_{0.5}Mn_{1.5}O₄.

研究分野：固体化学

キーワード：全固体Li電池 5V級正極 エピタキシャル薄膜 ベイズ推定 ベイズ最適化

1. 研究開始当初の背景

全固体 Li 電池は車両搭載などへの応用が期待されており、その高出力化は急務である。現行の Li イオン電池の充放電電圧は 4 V 程度であるため、Li 電池の動作電圧を 5 V 以上に向上できれば劇的な高出力化が可能となる。しかし、5 V 以上の充放電においては、内部抵抗の増大が課題になっている。その要因として固体電解質の劣化や電極/電解質界面の空間電荷層の成長による増大の可能性が提案されているが決着していない。また、集電体/正極界面の抵抗にも注意しなければならない。LiCo_xMn_{1-x}O₄ (LCMO)は 5 V 以上で充放電可能な唯一の正極材料であるが、このような高電位を示す材料は仕事関数が多い。そのため、集電体/正極界面がショットキー接合となり、大きな抵抗を生み出しうるが、その定量的な評価はいまだ難しい。このように、全固体 Li 電池の高出力化を目指すうえで、5 V 以上の高電位における界面抵抗の増大要因を特定することが重要である。

2. 研究の目的

次世代エネルギーデバイスの実現に向けて、全固体 Li 電池の高出力化は重要である。そのため、5 V 以上で高速充放電できる Li 電池の開発はエネルギー科学の緊急課題である。ここで、申請者は「5 V 以上での電池反応の律速過程の特定」がそのための一つの突破口になると考えた。しかし、これまで多く研究が行われてきたバルク型の全固体電池は構造が複雑であるため、内部抵抗の増大要因の特定は困難である(図1)。

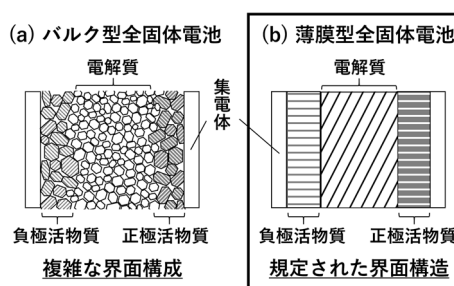


図1 全固体 Li 電池の模式図

そこで、本研究ではエピタキシャル薄膜を用いた薄膜モデル電池を作製し、ベイズ推定といった情報科学の技術を活用することで、5 V 以上の充放電における律速過程を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

5 V 以上の充放電における律速過程の特定に向けて、以下の3つの研究を行った。

ベイズ推定を活用したインピーダンススペクトル解析手法の開発

材料研究に向けたベイズ最適化のハイパーパラメータ最適化

5 V 級正極材料 LiCo_{0.5}Mn_{1.5}O₄ のエピタキシャル薄膜を用いた全固体 Li 電池の作製と評価
以下、それぞれの研究方法の詳細を記す。

ベイズ推定を活用したインピーダンススペクトル解析手法の開発

電気化学インピーダンス法は、電気化学反応系を抵抗(R)と電気二重層に対応する静電容量(C)、もしくは定位相要素(CPE)で表した等価回路モデルに置き換えて解析することにより、電気化学反応の知見を得るための重要な手法である。しかし、従来の解析では、図2に示すような Nyquist 線図の形状から解析者の主観によって等価回路とパラメータの初期値を決定しており、客観性に欠けるという課題があった。一方で、近年データ解析の分野で注目されているベイズ統計では、観測データを表現するための確率モデルを仮定し、データが与えられた時のモデルパラメータの条件付き確率分布である事後分布を求める。この際に仮定した確率モデルの妥当性は「ベイズ自由エネルギー」やその近似に相当する「広く使えるベイズ情報量基準(WBIC)」と呼ばれる量

で数理的に評価できる。そこで本研究では、仮定した確率モデル(等価回路モデル)に対し、その妥当性を WBIC で評価することで客観的にモデル選択が可能であるか検証した。

3 個の RC 並列要素(並列要素数 $K = 3$)から計算されたインピーダンスにノイズを付加することで人工的なデータ(図 2、黒点)を作成した。このデータを用いて、RC 並列要素数($K = 1 - 8$)の等価回路モデルに対してマルコフ連鎖モンテカルロ法(一種である交換モンテカルロ法)を用いて事後分布を作成した。ベイズ自由エネルギーを近似的に計算する手法はいくつか存在するが、近年考案されたベイズ自由エネルギーを近似する「広く使えるベイズ情報量基準(WBIC)」を用いた。WBIC は逆温度 $\beta = 1/\ln n$ (n はデータ数)での対数尤度平均として計算されるために、区間 $[0, 1/\ln n]$ の範囲の等比数列となる 6 つの逆温度で事後分布を作成した。回路パラメータの初期値はその依存性が十分小さいことを示すために R が $[0, 100 \text{ k}\Omega]$ の範囲、 C が $[0, 100 \text{ nF}]$ の範囲の一様乱数から発生させた。マルコフ連鎖のステップ数は 1.5×10^5 、burn-in は 7×10^4 とした。以上の条件で乱数の seed を変更して 30 回データ作成とモデル選択を行った。

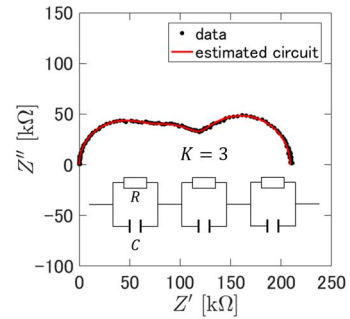


図 2 人工的に作製したインピーダンススペクトル(黒点, RC 並列回路の数 $K=3$)と、 $\beta = 1/\ln n$ で最大事後確率により推定したインピーダンス(赤線, $K=3$)

材料研究に向けたベイズ最適化のハイパーパラメータ最適化

近年、第一原理計算や機械学習を活用することで、高い機能性を持つ新物質の予測が進んでいる。しかし、実際に新物質を合成するためには、多元素からなる物質の組成や温度、圧力といった複数の合成パラメータを多次元空間内で最適化する必要がある。そのため、ベイズ最適化などの手法を用いて、実験条件を効率よく最適化することは新材料開発において急務である。ベイズ最適化においては、ハイパーパラメータを適切な数値で設定することで、少ない実験回数で最適な合成条件を見つけることが可能となる。しかし、実際の物質合成条件に即してベイズ最適化を検証した例は少なく、材料探索に適したハイパーパラメータの値に関する議論は十分になされていない。そこで本研究では、実験を模した一次元モデル関数に対してベイズ最適化を適用し、ハイパーパラメータを物質合成向けに最適化することを目的とした。

具体的な実験系に対応するために、 $200-1200^\circ\text{C}$ の合成温度範囲で最大の物性値が得られる温度を探索することを想定した。探索空間(51 グリッド)において、ピーク高さ 1.2, 0.7, 0.3 の 3 種のガウシアンピークを足し合わせたモデル関数を作成した(図 3)。これら 3 種のガウシアンピークはそれぞれ、最大値ピーク、局所解ピーク、バックグラウンドに対応する。本研究では、最大値ピークを与えるガウシアンピークの標準偏差の値をプロセスウィンドウ (P_w)として定義した。 $P_w = 100, 60, 40^\circ\text{C}$ の一次元モデル関数に関して、それぞれピーク中心温度の異なる 100 個の

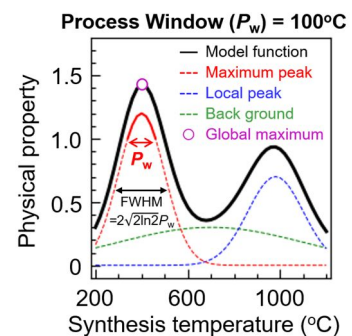


図 3 材料研究シミュレーションのための一次元モデル関数。

関数を生成し、検証を行った。ベイズ最適化には Python の GPy パッケージを利用し、RBF カーネルや獲得関数(UCB)のハイパーパラメータである Lengthscale, Variance, κ を変化させて、出来るだけ少ない回数で Global maximum を見つけることができる条件を探索した。

5 V 級正極材料 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ のエピタキシャル薄膜を用いた全固体 Li 電池の作製と評価

原子レベルで平坦かつ結晶方位が規定できるエピタキシャル薄膜作製技術の活用によりモデル正極薄膜を作製した。さらに、全真空プロセスシステムを利用することで清浄な固体電解質/電極界面を有する薄膜電池素子(図 4)を作製した。これにより、不純物による汚染の影響を無視して固体電解質/電極固有の界面抵抗を定量評価することを可能にしている。薄膜電池素子は以下の手順で作製を行った。パルスレーザー堆積法 (PLD 法, KrF エキシマレーザー) により、0.5 wt% Nb:SrTiO₃(100)基板上に(100)配向 LaNiO₃ 集電体 (膜厚 20 nm) を堆積後、(100)配向 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ エピタキシャル薄膜 (膜厚 50 nm) を作製した。その後、固体電解質として Li_3PO_4 薄膜 (膜厚 400 nm) を PLD 法 (ArF エキシマレーザー)、対極として Li 薄膜(膜厚 800 nm)を抵抗加熱蒸着法により順に堆積した。集電体とプローブ間のオーミック接触を得るため、Au 薄膜を DC マグネトロンスパッタ法によって堆積した。作製した素子の電池特性評価は高真空下 ($\sim 10^{-5}$ Pa) で行った。

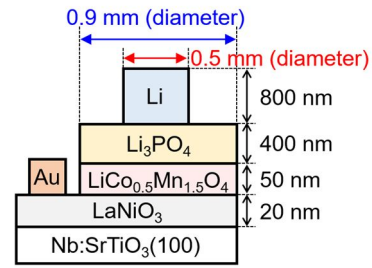


図 4 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 薄膜モデル電池の断面模式図

4. 研究成果

ベイズ推定を活用したインピーダンススペクトル解析手法の開発

等価回路モデル選択の結果を表 1 に示す。WBIC によるモデル選択は 30 回中 25 回正解を選択し、非常に高い精度でモデル選択が可能であることがわかった。また、1 回当たりの平均計算時間は 5 分であり、十分実

表 1 WBIC によるモデル選択結果。K は RC 回路素子の数。正解は K = 3。

frequency							
K=1	K=2	K=3	K=4	K=5	K=6	K=7	K=8
0	0	25	1	0	1	2	1

用的な速度で計算可能である。また、WBIC をモデル選択に用いた場合において、逆温度 $\beta = 1/\ln n$ での事後分布を最大とするパラメータを推定値として描画した結果を図 2 (赤実線)に示す。推定されたモデルから計算されたインピーダンスは、用意したテストデータに対して良い一致を示しており、十分な確度でパラメータを推定できることが分かった。RC 並列回路の数が 2 つの場合において、時定数の比が異なる場合の検証を行ったところ、時定数の比が 3 を超える場合のモデル選択で高い精度比 (>90%) が得られることが分かった。また、この方法を用いて、抵抗と 2 つの RC 並列回路からなる実際の電気回路のインピーダンススペクトル解析にも成功した(図 5)。以上の結果の詳細は、下記の通り AIP Advances (国際学術誌、査読付き)に掲載された。

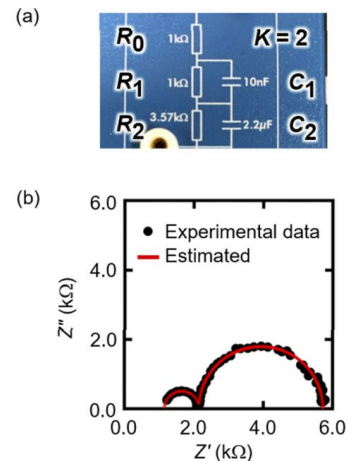


図 5 (a) 電気回路の模式図 (b) 測定で得られたインピーダンススペクトル (黒点, RC 並列回路の数 $K = 2$) と、 $\beta = 1/\ln n$ で最大事後確率により推定したインピーダンス (赤線, $K = 2$)。

Y. Miyazaki, R. Nakayama*, N. Yasuo, Y. Watanabe, R. Shimizu, D. M. Packwood, K. Nishio, Y. Ando, M. Sekijima, and T. Hitosugi*

"Bayesian statistics-based analysis of AC impedance spectra" AIP Advances, 10, 045231 (2020).

材料研究に向けたベイズ最適化のハイパーパラメータ最適化

$P_w = 100$ の一次元モデル関数に関して、Length scale = 3 (グリッド), Variance = 1、 $\beta = 10$ としてベイズ最適化を行ったところ、90%のモデル関数が最大値に到達可能な合成回数(= $N_{90\%}$)

は 10 回となった。 $P_w = 100, 60, 40$ の一次元モデル関数に関して、この $N_{90\%}$ が小さくなる条件を探したところ、Lengthscale = 1, Variance = 1, $\sigma = 10$ が最適値となり、 $P_w = 100$ の一次元モデル関数における $N_{90\%}$ は 9 回となった。以上の結果に関しては筆頭かつ責任著者としてとりまとめ、国際学術誌(査読付き)への投稿を行った。

5 V 級正極材料 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ のエピタキシャル薄膜を用いた全固体 Li 電池の作製と評価

作製した電池素子のサイクリックボルタモグラムにおいて、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ の価数変化に由来する酸化還元ピークが 4.0、5.2 V 付近に観測されており、可逆な電池動作に成功した(図 6)。次に、電気化学インピーダンス法によって評価した界面抵抗の電位依存性を図 7(a) に示す。反応電位 4.0 V における界面抵抗は $11 \Omega\text{cm}^2$ であり、液系の Li 電池と比べても十分に低い値が得られた。しかし、反応電位 5.2 V における界面抵抗は急激に増大し($4.5 \times 10^2 \Omega\text{cm}^2$)、4.0 V の場合の 10^2 倍であった。この薄膜電池素子に対してで開発したインピーダンススペクトル解析手法による解析を試みたが、残念ながら、うまくモデル選択を行うことができなかった。これは固体電解質のインピーダンスと比較して、界面抵抗のインピーダンスが非常に小さいためだと考えている。

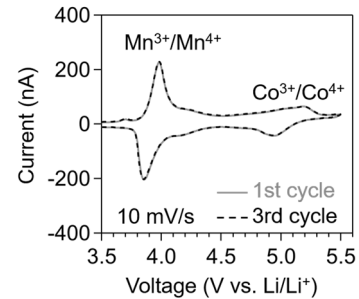


図 6 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 薄膜電池のサイクリックボルタモグラム。

しかしながら、当初の研究計画段階で予想できなかった結果によって、5 V 以上の高電位における界面抵抗の起源が示唆された。図 7(b) に示すように、充放電過程において界面抵抗は大きなヒステリシスを示し、4.0 V 以下に電位を保持することで、4.0 V における界面抵抗値は徐々に減少することを見出した。3.0 V に保持した場合、3 時間程度ではほぼ元の値に回復した。界面抵抗の変化が可逆的であることから、固体電解質の不可逆的な分解により界面抵抗が増大している可能性は低いと考えられる。また、界面抵抗の緩和に要する時間スケールを考えると、正極/集電体界面におけるショットキー接合の形成といった電子的な要因である可能性も低いと予想される。以上より、高電位における界面抵抗の増大の可逆性及び時間依存性は、高電位における界面抵抗の起源が固体電解質/正極界面における可逆的な組成・構造変化によることを示唆している。5 V 以下に発生電位を有する LiCoO_2 や $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ といった正極材料を用いた薄膜電池の場合とは異なり、清浄な界面を形成しても、5 V 以上の高電位において固体電解質/正極の界面抵抗の増大が確認された。そのため、5 V 以上の高速充放電を行うためには、固体電解質/正極界面への干渉層導入が不可欠であると考えられる。以上の結果に関しては筆頭かつ責任著者としてとりまとめ、国際学術誌(査読付き)への投稿を行った。

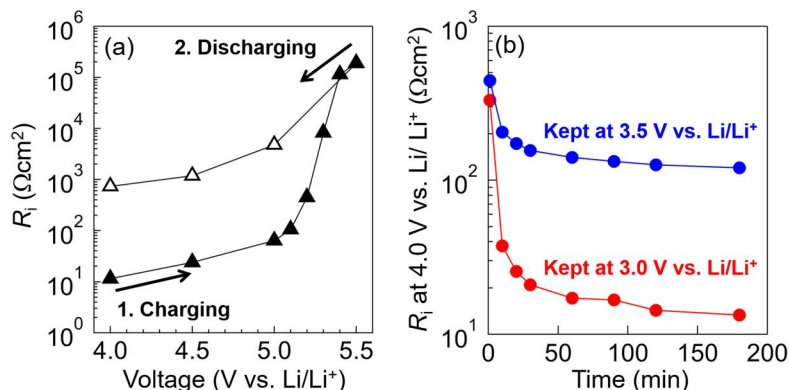


図 7 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 薄膜電池の界面抵抗の(a) 電圧依存性, (b) 時間依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Miyazaki Yu, Nakayama Ryo, Yasuo Nobuaki, Watanabe Yuki, Shimizu Ryota, Packwood Daniel M., Nishio Kazunori, Ando Yasunobu, Sekijima Masakazu, Hitosugi Taro	4. 巻 10
2. 論文標題 Bayesian statistics-based analysis of AC impedance spectra	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 045231 ~ 045231
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5143082	査読の有無 有
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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 中山 亮、西尾 和記、今関 大輔、中村 直人、清水 亮太、一杉 太郎
2. 発表標題 全固体Li電池における固体電解質/正極の界面抵抗の時間変化
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryo Nakayama, Kazunori Nishio, Daisuke Imazeki, Naoto Nakamura, Ryota Shimizu, Taro Hitosugi
2. 発表標題 Time-dependent Interface Resistance Between a Solid Electrolyte and an Electrode
3. 学会等名 2019 MRS Fall meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中山 亮、宮崎 優、安尾 信明、渡邊 佑紀、清水 亮太、西尾 和記、安藤 康伸、関嶋 政和、一杉 太郎
2. 発表標題 ベイズ統計に基づいた単純な電気化学素子のインピーダンススペクトル解析
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中山 亮, 西尾 和記, 今関 大輔, 中村 直人, 清水 亮太, 一杉 太郎
2. 発表標題 全固体Li電池における固体電解質/5 V級正極の界面抵抗の時間変化
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中山 亮, 清水 亮太, 芳賀 太史, 木村 武史, 安藤 康伸, 安尾 信明, 関嶋 政和, 一杉 太郎
2. 発表標題 物質合成に適したベイズ最適化のハイパーパラメータの探索
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021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
---------	---------