

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14729

研究課題名(和文) Development and application of robust machine-learning interatomic potentials for the computational design of solid electrolytes for all-solid-state batteries

研究課題名(英文) Development and application of robust machine-learning interatomic potentials for the computational design of solid electrolytes for all-solid-state batteries

研究代表者

J A L E M R a n d y (JALEM, Randy)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究センター・主任研究員

研究者番号：20767553

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、全固体電池用固体電解質の計算設計および特性評価に使用するため、モーメントテンソルポテンシャル(MTP)アプローチに基づく高精度な機械学習ポテンシャルを体系的に開発した。beta-Li3PS4固体電解質を対象として、そのバルクと粒子構造におけるLiダイナミクス解析するために、MTP開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

beta-Li3PS4は現在商業的に利用可能な固体電解質材料の一つであり、その性能向上は全固体電池技術の進展に貢献する可能性がある。開発された機械学習ポテンシャルは、beta-Li3PS4固体電解質のリチウムイオン伝導性に影響を与えるより複雑な構造や粒子形態特性を調査するために使用できる。これには転位や孔領域を含む界面などが含まれる。

研究成果の概要(英文)：In this work, a machine learning potential based on moment tensor potential (MTP) approach was developed for use in the design and property evaluation of solid electrolytes for all solid-state batteries. The target solid electrolyte is beta-Li3PS4 and MTP development was performed to study the bulk and grain boundary Li dynamics of the material.

研究分野：計算科学

キーワード：solid-state batteries solid electrolytes machine learning dft calculations molecular dynamics data science ion dynamics computational science

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

高エネルギー密度で非常に安全な全固体電池は、携帯電子機器、定置型電力および蓄電装置、電気自動車での使用のために強く求められている。このようなエネルギーデバイスの重要な構成要素の一つが固体電解質である。現在、固体電解質の設計は活発な研究分野であり、高いイオン伝導度だけでなく、高い安全性、優れた化学的安定性、そして優れた電気化学的安定性を満たす材料の発見を目指している。

第一原理計算は、固体電解質の計算設計において材料特性の評価に高い精度を提供できる。しかし、これらの方法は計算コストが高いため、シミュレーションは数百個の原子と数ピコ秒の短い時間スケールに限定される。古典的な原子間ポテンシャルは、その簡略化された関数形式により、計算コストの低い代替手段として機能する。しかし、古典的な原子間ポテンシャルの固定的な関数形式は、精度が限られ、他の化学系や化学結合タイプへの適応性が低いという問題がある。機械学習ポテンシャルは最近報告され、従来の経験的ポテンシャルよりも優れた材料特性の予測精度と高い適応性を示している。これらのポテンシャルの一つにモーメントテンソルポテンシャルがあり、これは体系的に改善可能な原子間ポテンシャルの一種である。モーメントテンソルポテンシャルは、予測されたエネルギーが基準となる量子力学的エネルギーに近いことを表す損失関数を最小化することで見つかる一連のパラメータによってパラメータ化される。このポテンシャルは、エネルギーを個々の原子の近傍の寄与に分割することに基づいている。

### 2. 研究の目的

本研究では、全固体電池用固体電解質の計算設計および特性評価に使用するため、モーメントテンソルポテンシャルアプローチに基づく高精度な機械学習ポテンシャルを体系的に開発した。

### 3. 研究の方法

モーメントテンソルポテンシャル(MTP)の開発は、beta-Li3PS4を対象とした固体電解質として、2つの段階で行われた。第一段階では、原子カットオフ半径と基底関数の数という2つのハイパーパラメータをグリッドサーチ法で調整した。合計300の結晶構造が、緩和されたバルクベータ-Li3PS4構造の第一原理分子動力学シミュレーション(300-2000 K)からランダムにサンプリングされた。エネルギーと力のデータセットは、それぞれ90:10の比率(270の訓練構造と30の検証構造)に分割された。ポテンシャルの精度の検証は、全エネルギー、力、応力の平均絶対誤差(MAE)に基づいて行われた。その後、結晶構造に対して高精度な全エネルギーと力を得るためにシングルポイント密度汎関数理論計算が行われた。初期の構造緩和およびAIMDシミュレーションは、Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)一般化勾配近似(GGA)汎関数を使用して実施され、一方、シングルポイントエネルギー計算はoptB88 vdW汎関数を使用して行われた。Single-pointエネルギー計算の設定は、運動エネルギーカットオフ520 eVとGamma中心k点グリッド $1 \times 1 \times 1$ で行った。電子自己収束ループ、イオン緩和ループ、および力の収束基準は、それぞれ $1 \times 10^{-5}$  eV、 $2 \times 10^{-2}$  eV、および $0.01$  eV Å<sup>-1</sup>に設定された。密度汎関数理論計算およびAIMD計算にはVASPソフトウェアが使用された。

第二段階では、アクティブ・ラーニング戦略が採用された。残りのハイパーパラメータは、等方的にひずませた(-5%、+5%)バルクおよび粒界構造を使用して最適化された。粒界構造は、一致サイト格子(CSL)アプローチを使用して生成された。結晶構造外挿グレードを使用して、トレーニングセットに追加する構造を特定した。結晶構造テストデータセットは、6つの代表的な粒界構造(5[001]/(120) tilt、5[010]/(010) twist、3[110]/(111) tilt、5[001]/(001) twist、5[001]/(2-10) tilt、および5[010]/(201) twist構造)のAIMD軌道から構造をサンプリングすることで生成された。これらの構造は、異なる温度(300 K、800 K、2000 K)でのMD計算の異なる段階で規則的な間隔でサンプリングした:(i)加熱段階から5つの構造、(ii)平衡段階から5つの構造、および(iii)生成段階から13の構造。アクティブ・ラーニング手順は、外挿グレード基準に基づいて新しい構造が出現しなくなった時点で終了した。MD計算にはLAMMPSソフトウェアが使用された。

### 4. 研究成果

(1)MTP開発の第一段階では、5.0 Åのカットオフ半径と14の基底関数が、テストデータセットの平均絶対誤差(MAE)およびMTPモデルの複雑さを基に最適なハイパーパラメータの組み合わせとして決定された。これらのハイパーパラメータ値は、第二段階であるアクティブ・ラーニング手順で使用された。図1は、300 K、800 K、および2000 KでMD計算を行った6つの粒界タイプからサンプリングされた1350の粒界構造についてのテストデータセットのMAEを示している。図1aではエネルギーのMAEが8つのアクティブ・ラーニングステップ後に約2.66 meV/原子(図

1c) に収束することが観察される。一方、図 1b では力の MAE はアクティブラーニング手順の開始時から比較的低い水準 ( $<200 \text{ meV } \text{ \AA}^{-1}$ ) で推移し、全 1,339,200 の力成分について  $147 \text{ meV } \text{ \AA}^{-1}$  に収束する (図 1d)。

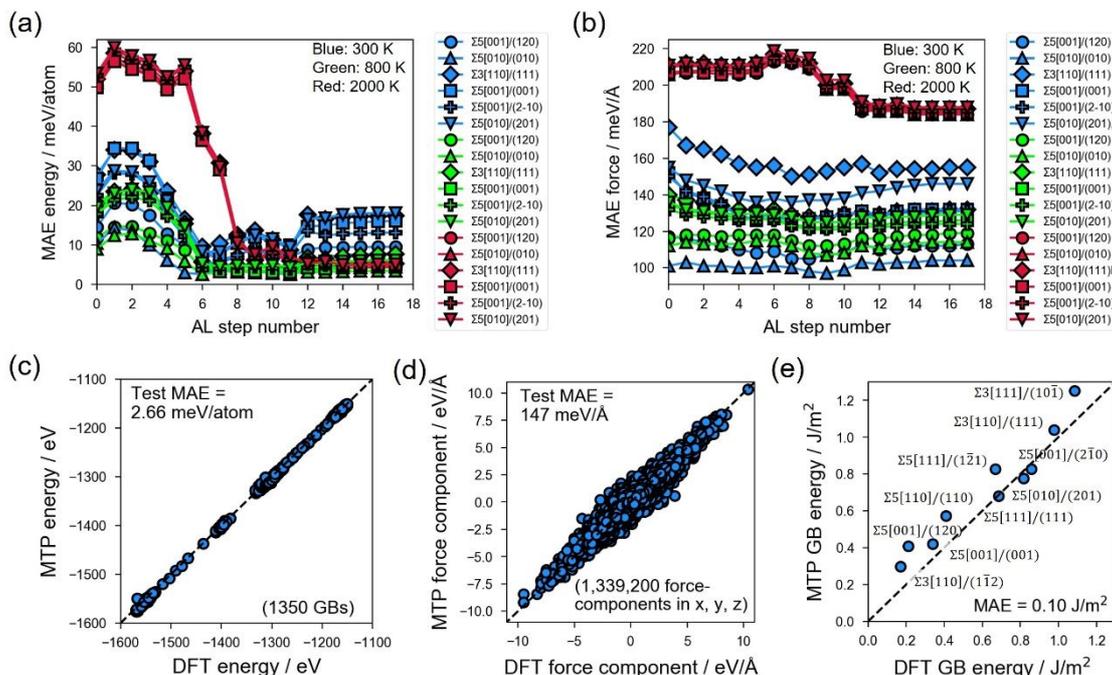


図 1. ベータ-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 固体電解質に対する訓練されたモーメントテンソルポテンシャル (MTP) のテストデータセットにおける予測精度。(a) エネルギーの平均絶対誤差 (MAE)、(b) 原子力の MAE、(c) テスト粒界構造のエネルギーに関する訓練された MTP と密度汎関数理論データセット (optB88) の比較、(d) テスト粒界構造の原子力に関する訓練された MTP と密度汎関数理論データセット (optB88) の比較、(e) 訓練された MTP と第一原理計算による粒界エネルギーの予測。

(2) 図 2 は、MTP-MD 計算 (300 K) から選ばれた粒界構造における方向依存性リチウムイオン平均二乗変位 (MSD) プロットを示している。図 2a の  $5[001]/(120)$  ( $\alpha_1 = 53.13^\circ$ ) および  $5[001]/(170)$  ( $\alpha_1 = 16.26^\circ$ ) tilt 粒界では、x、y、z 方向の MSD の勾配がほぼ同等であることが示されている。一方、 $5[001]/(150)$  ( $\alpha_1 = 22.62^\circ$ ) 粒界では、z 方向の MSD 勾配が x および y 方向よりも小さいことが示されており、粒界に垂直な方向のリチウム拡散が平行な方向よりも比較的遅いことを示唆している (異方性拡散)。また、図 2b では  $5[001]/(001)$  ツイスト粒界 ( $\alpha_2 = 180^\circ$ ) で拡散の異方性が観察されるが、アモルファス/(120) インターフェース構造では観察されないことが分かった。

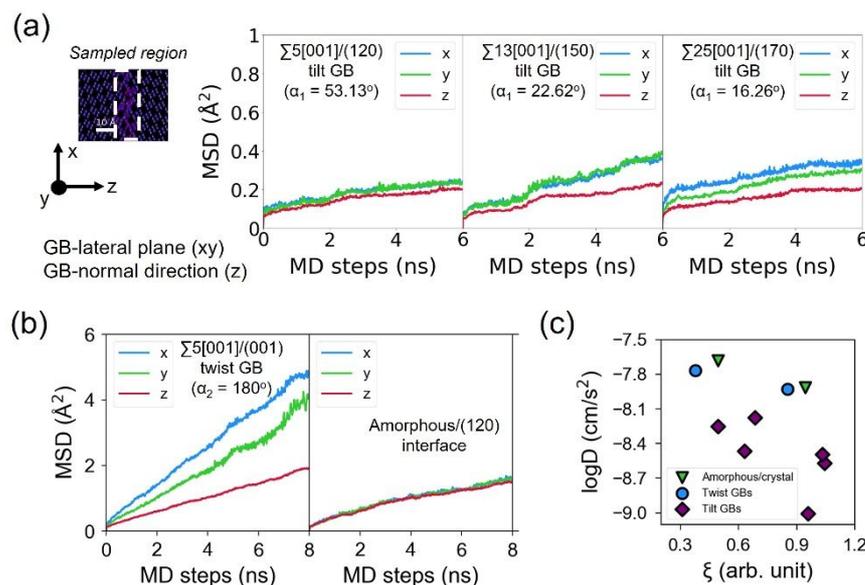


図 2. (a, b) ベータ-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> における粒界構造およびアモルファス/結晶界面構造の方向依存性 Li イオン平均二乗変位 (MSD) 成分プロット (300 K の MTP-MD 計算による結果)。 (c) Li 拡散の等方性パラメータに対する total- $\log(D300K)$  のプロット。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Jalem Randy, Chandrappa Manas Likhith Holekevi, Qi Ji, Tateyama Yoshitaka, Ong Shyue Ping	4. 巻 2
2. 論文標題 Lithium dynamics at grain boundaries of $\text{Li}_3\text{PS}_4$ solid electrolyte	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Energy Advances	6. 最初と最後の頁 2029 ~ 2041
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3YA00234A	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 Jang Seong-Hoon, Jalem Randy, Tateyama Yoshitaka	4. 巻 127
2. 論文標題 EwaldSolidSolution: A High-Throughput Application to Quickly Sample Stable Site Arrangements for Ionic Solid Solutions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 5734 ~ 5744
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.3c00076	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 Ikeda Masahito, Jalem Randy, Hasegawa Gen, Kuwata Naoaki, Liu Qiumin, Yamamoto Takafumi, Shigematsu Kei, Tateyama Yoshitaka, Azuma Masaki	4. 巻 127
2. 論文標題 Theoretical Prediction and High-Pressure Synthesis of New LISICON-Type Solid-State Electrolyte $\text{Li}_{2.75}[\text{B}_{0.625}\text{P}_{0.125}\text{S}_{0.25}]\text{O}_3$	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 14117 ~ 14124
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c02842	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 Jalem Randy, Tateyama Yoshitaka, Takada Kazunori, Jang Seong-Hoon	4. 巻 127
2. 論文標題 Multiobjective Solid Electrolyte Design of Tetragonal and Cubic Inverse-Perovskites for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries by High-Throughput Density Functional Theory Calculations and AI-Driven Methods	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 17307 ~ 17323
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c02801	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 Gao Bo, Jalem Randy, Tateyama Yoshitaka	4. 巻 10
2. 論文標題 Atomistic insight into the dopant impacts at the garnet Li <sub>7</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>20</sub> 12 solid electrolyte grain boundaries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 10083 ~ 10091
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2TA00545J	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 Jang Seong Hoon, Tateyama Yoshitaka, Jalem Randy	4. 巻 32
2. 論文標題 High Throughput Data Driven Prediction of Stable High Performance Na Ion Sulfide Solid Electrolytes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2206036 ~ 2206036
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202206036	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 Vasquez F.A., Rosero-Navarro N.C., Jalem R., Miura A., Goto Y., Tateyama Y., Calderon J.A., Tadanaga K.	4. 巻 30
2. 論文標題 Microwave assisted preparation of LiFePO <sub>4</sub> /C coated LiMn <sub>1.6</sub> Ni <sub>0.404</sub> for Li-ion batteries with superior electrochemical properties	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Materials Today	6. 最初と最後の頁 101697 ~ 101697
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apmt.2022.101697	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 Luong Huu Duc, Xu Chenchao, Jalem Randy, Tateyama Yoshitaka	4. 巻 569
2. 論文標題 Evaluation of battery positive-electrode performance with simultaneous ab-initio calculations of both electronic and ionic conductivities	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 232969 ~ 232969
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2023.232969	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 Gao Bo, Jalem Randy, Tian Hong Kang, Tateyama Yoshitaka	4. 巻 12
2. 論文標題 Revealing Atomic Scale Ionic Stability and Transport around Grain Boundaries of Garnet Li7La3Zr2012 Solid Electrolyte	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Energy Materials	6. 最初と最後の頁 2102151 ~ 2102151
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aenm.202102151	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 該当する

1. 著者名 Jalem Randy, Gao Bo, Tian Hong-Kang, Tateyama Yoshitaka	4. 巻 10
2. 論文標題 Theoretical study on stability and ion transport property with halide doping of Na3SbS4 electrolyte for all-solid-state batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 2235 ~ 2248
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TA07292G	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 該当する

1. 著者名 Jalem Randy, Tateyama Yoshitaka, Takada Kazunori, Nakayama Masanobu	4. 巻 33
2. 論文標題 First-Principles DFT Study on Inverse Ruddlesden-Popper Tetragonal Compounds as Solid Electrolytes for All-Solid-State Li+-Ion Batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 5859 ~ 5871
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.1c00124	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 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Randy Jalem
2. 発表標題 Computational insights into the bulk and grain-boundary ionic transport mechanism of sulfide-type solid electrolytes for all-solid-state batteries
3. 学会等名 3rd International Symposium on the Frontiers of Functional Materials Research (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Randy Jalem
2. 発表標題 Theoretical study on the stability and synthesis of anion-substituted antiperovskite electrolytes
3. 学会等名 The 64th Battery Symposium in Japan
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Randy Jalem
2. 発表標題 Computational design of solid electrolytes for all-solid-state batteries by high-throughput first-principles calculations and machine learning techniques
3. 学会等名 第49回固体イオニクス討論会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Randy Jalem
2. 発表標題 My Education, Career and Life in Japan as a Computational Battery Researcher
3. 学会等名 13th CSJ Chemistry Festa (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Randy Jalem, Yoshitaka Tateyama, Kazunori Takada, Masanobu Nakayama
2. 発表標題 Designing Novel Antiperovskite-type Solid Electrolytes for All-solid-state Batteries by High-throughput DFT and Machine Learning
3. 学会等名 IUMRS-International Conference on Advanced Materials & 11th International Conference on Materials for Advanced Technologies (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Randy Jalem, Yoshitaka Tateyama, Kazunori Takada, Masanobu Nakayama
2. 発表標題 Exploration of novel Li-rich inverseperovskite-type solid electrolytes for allsolid-state batteries by DFT and machine-learning approaches
3. 学会等名 The 10th International Conference on Multiscale Materials Modeling (MMM10) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Randy Jalem
2. 発表標題 Combining density functional theory approaches and Bayesian optimization for the large-scale efficient search of novel all-solid-state battery electrolytes
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Randy Jalem, Yoshitaka Tateyama, Kazunori Takada, Masanobu Nakayama
2. 発表標題 Exploration of Li-Rich Inorganic Compounds with Inverse Ruddlesden-Popper-Type Structure by First-Principles DFT Calculations for Solid Electrolyte Application in All-Solid-State Batteries
3. 学会等名 2021 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Randy Jalem, Yoshitaka Tateyama, Kazunori Takada, Masanobu Nakayama
2. 発表標題 First-Principles DFT-based Computational Design of Novel Solid Electrolytes with Inverse Ruddlesden-Popper Tetragonal Structure for All-Solid-State Batteries
3. 学会等名 The 62nd Battery Symposium in Japan
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Randy Jalem, Yoshitaka Tateyama, Kazunori Takada, Masanobu Nakayama
2. 発表標題 DFT-Based Computational Design Of Inverse Ruddlesden-Popper-Type Solid Electrolytes For All-Solid-State Lithium Ion Battery Application
3. 学会等名 The International Union of Materials Research Societies - International Conference in Asia 2021 (IUMRS-ICA 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Randy Jalem, Yoshitaka Tateyama
2. 発表標題 First-principles DFT study on the Na <sup>+</sup> Superionic Conductivity in Cation-Doped Na <sub>3</sub> SbS <sub>4</sub> Solid Electrolytes for All-Solid-State Batteries
3. 学会等名 72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Randy Jalem
2. 発表標題 My Education, Works and Life Experiences in Japan as a Computational Researcher
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第11回CSJ化学フェスタ2021 (11th CSJ Chemistry Festa) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Randy Jalem
2. 発表標題 Understanding the electrochemical stability and ion transport property of ceramic electrolytes in all-solid-state batteries from atomic-scale modeling
3. 学会等名 8th Ceramic Engineering Week, Mindanao State University - Iligan Institute of Technology, Philippines (招待講演)
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
---------	---------