

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04650

研究課題名（和文）反応力場開発と電極・固体電解質界面の分子動力学シミュレーション

研究課題名（英文）Development of reactive force-field and molecular dynamics simulation of electrode-electrolyte interfaces

研究代表者

小林 亮（Kobayashi, Ryo）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：70560126

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、リチウムイオン電池の全固体電池開発における課題である電極・固体電解質界面での電荷変化をシミュレートするため、電荷可変型ポテンシャルを開発した。具体的には、Li-La-Zr-O（LLZO）とLiFの2つの材料を対象に、種々の組成や構造における原子電荷や動径分布関数、形成エンタルピーを訓練データとしてポテンシャルパラメータの最適化を行い、訓練データに入っていない界面構造でポテンシャル精度の検証を行った。Li/LLZOとLi/LiFどちらにおいても、界面構造のわずかな原子変位や界面形成エネルギーの再現性は十分ではなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子スケールのシミュレーションは実験で観ることのできない空間・時間スケールの現象を調べるための有効なツールであるが、原子の電荷移動を伴う化学反応のような現象の大規模なシミュレーションは困難である。そのため、電荷移動を再現する原子間ポテンシャルの開発は、今後の全固体電池研究において必須であり、任意の材料の反応ポテンシャル構築が可能となれば、その応用の範囲は広く産業応用の観点でも重要である。反応ポテンシャルの精度改善の可能性とその難易度、適用限界を明らかにすることで、軽量・高速な古典ポテンシャルと低速な機械学習ポテンシャルの選択の有益な判断基準が得られ、効率的な界面シミュレーションに寄与する。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a variable-charge potential to simulate the chemical reaction at the electrode-solid electrolyte interface, a key issue in the development of all-solid-state lithium-ion batteries. Specifically, we focused on two materials, Li-La-Zr-O (LLZO) and LiF. The optimization of potential parameters was performed using training data that included atomic charges, radial distribution functions, and formation enthalpies for various compositions and structures. We then verified the potential accuracy on interface structures not included in the training data. For both Li/LLZO and Li/LiF, the reproducibility of slight atomic displacements at the interface and the interface formation energy was insufficient. Although adopting machine learning potentials showed good reproducibility for defect structures in ternary systems, the construction of potentials for the electrode-electrolyte interface remains a challenge for future work.

研究分野：計算材料科学

キーワード：分子動力学 電池材料 界面化学反応 固体イオニクス

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在広く利用されているリチウムイオン二次電池の安全性や耐熱性、エネルギー密度の向上が期待され、固体電解質を用いた全固体電池の研究開発が盛んとなっている。しかしながら、電極・固体電解質界面における界面のイオン伝導抵抗が高いことや、固体電解質を突き抜ける Li 金属デンドライトの成長による短絡が全固体電池開発の課題となっている。これら課題に共通する要素として、電極・固体電解質界面における化学反応があり、実験的に観測困難なマイクロかつ短時間の原子スケールの反応機構を原子スケールのシミュレーションから理解することが求められている。しかしながら、界面のモデリングは比較的大きな（原子の多い）ものとなり、第一原理計算のような量子計算手法を適用することが難しく、化学反応過程のシミュレーションが難しい。そのため古典ポテンシャルを用いた分子動力学 (MD) による化学反応シミュレーションが期待されるが、電極・固体電解質界面における Li の電荷変化を伴う原子間ポテンシャル変化を再現することが出来なため、MD シミュレーションによる界面における反応過程のシミュレーションが行えないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、界面における Li の電荷変化反応を再現する原子間ポテンシャルを開発し、反応過程の第一原理計算データに対してポテンシャルパラメータを最適化することで、電極・固体電解質界面の反応をシミュレート可能な電荷可変型のポテンシャルを構築すること、その精度と適用範囲を明確にし、界面での反応過程の大規模 MD シミュレーションの可能性を検討することである。

3. 研究の方法

原子間ポテンシャルとして、charge equilibration (QEq) と呼ばれる電荷可変型の Coulomb ポテンシャルを採用し、Li0 と Li1+ の間の電荷変化を捉えるモデルを考える。一方で、Li0 の金属状態は金属結合をよく再現する Modified embedded atom method (MEAM) というポテンシャルを考える。MEAM は結合の角度依存性などを考慮したモデルとなっており、その中でも Reference-free MEAM (RF-MEAM) というモデルは酸化物などの固体電解質の特徴もよく再現することができることが報告されている。

上記原子間ポテンシャルモデルを、これまで独自開発してきた MD プログラム nap (<https://github.com/ryokbys/nap>) に実装し、ポテンシャルに含まれるパラメータを最適化することで、第一原理計算から得られる種々の物理量をよく再現する電荷可変型ポテンシャルを構築する。その際、従来のポテンシャルパラメータ最適化のような、エネルギー、力、ストレスだけでなく、種々の構造における動径分布関数や角度分布関数のような、平衡状態の動的シミュレーションで得られるデータ、いくつかの構造の生成エンタルピー差などを教師データとして採用し、メタヒューリスティクスと自立的探索範囲決定手法を用いて効率的なパラメータ最適化を行う。

得られたポテンシャルを用いて、種々の電極・固体電解質界面モデルにおいて原子構造や界面形成エネルギーを計算し、第一原理計算の再現性を調査し、電荷可変型ポテンシャルの精度および適用可能性について検討する。

4. 研究成果

負極として Li 金属を想定し、Li 金属と接して界面を形成する材料として、次の 2 つを検討した。1 つは電気化学的窓の広い酸化物固体電解質材料である Li-La-Zr-O の 4 元系であり、Li 金属に比べて十分に硬い材料であるが、Li 金属デンドライトが形成されるという問題がある。もう一つは Li 金属のコーティング材料として期待される LiF であり、デンドライト形成を良く抑制するという報告もあるが、バルクでは Li イオン伝導性が低く、コーティング材としてうまく働く理由が分かっていない。どちらの場合においても、LLZO もしくは LiF と Li 金属との間の界面からの Li 金属と Li イオンとの変化（電荷授受）であったり、LLZO, LiF 内の粒界における Li

金属析出挙動に関する理解が不足している。

(1) Li/LLZO 系

Li/LLZO 系ポテンシャル作成において、最初に電荷可変型の Coulomb ポテンシャル内の各元素の電気陰性度と電子の硬度の2つのパラメータを決定する。Li-La-Zr-O の4元素のうちの複数の組み合わせからなる構造の第一原理 (DFT) 計算で得られる、各原子の Bader 電荷をよく再現するように2つのパラメータを最適化する。各元素2つのパラメータでも、DFT の Bader 電荷を良く再現することが分かった (図1)。

次に、各元素単体系に関して RF-MEAM ポテンシャルパラメータを決定する。Li 金属においては BCC と FCC, HCP 構造のエネルギー差は DFT 計算レベルであっても微妙なエネルギー差であるが、BCC が僅かに低いエネルギーとなるよう調整した。

最後に、原子間の電荷移動を伴う種々の cation-anion 化合物 (酸化物) に関する RF-MEAM ポテンシャルのパラメータを最適化した。その際、Li 金属と LLZO だけでなく、Li 金属と LLZO の間の様々な組成の生成エンタルピーを最適化対象とし、異なる環境における Li イオンのエネルギーを再現するようにした。

このポテンシャルを用いて、Li/LLZO 界面における原子構造および原子電荷を調べた結果、界面において Li 金属側数原子層の Li 原子配置が大きく乱れ、LLZO 側から酸素イオンが Li 金属側に変位して、いくつかの Li と結合を作っている様子が見られた (図1)。界面垂直方向に関して各原子の電荷分布を調べたところ、界面 5Å 程度の幅で Li+ から Li⁰ へと電荷が変化していることが分かった。このポテンシャルで、いくつかの異なる面における界面形成エネルギーの精度を調べたところ、DFT 計算のそれからは差異が大きかった。バルクの構造の再現性および、異なる組成の間の生成エンタルピーの再現性だけでは表現できない界面の特徴を捉えることが難しいことが分かる。

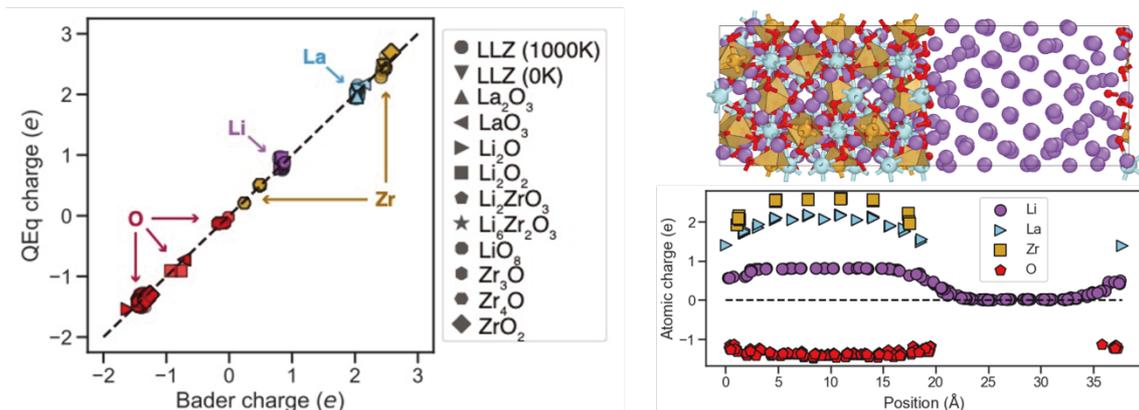


図1 Li/LLZO ポテンシャルにおける各組成における電荷予測と界面系の構造と電荷分布。

(2) Li/LiF 系

上記の4元系での経験を踏まえ、もう一つの対象である、2元系の Li/LiF についても同様の手順でパラメータ最適化を行った。Li/LLZO 系と同様、異なる組成の種々の構造において DFT で得られる Bader 電荷を良く再現することができている。また、F₂ ガスや LiF の動径分布関数もよく再現できている。BCC Li の 300K における動径分布関数については DFT のそれからのズレがあり、Li 金属が硬く表現されているように思えるが、弾性係数などの比較では DFT と良く一致している。

Li/LLZO 系と同様、Li/LiF 界面構造を作成し、界面における原子構造および原子電荷の分布を調べた。原子電荷は Li/LLZO 界面と似た傾向で、界面 5Å 程度の幅で Li+ と Li⁰ が変化していることが分かった。界面では原子当たりの担当体積の計算が難しいためか、DFT 計算からの Bader 電荷計算は計算できないために DFT 計算との比較ができていない。

一方、界面における Li 原子の構造は、DFT のそれと明確な違いが見られた。界面第1層目の Li 金属原子が、DFT では Li 金属側に大きく変位するのに対し、このポテンシャルでは LLZO 側に変位し、2層目との間の距離が離れた。この違いは、界面において Li 金属側の構造に完全には電荷が0でない Li が存在することによる Coulomb 斥力が原因と考えられ、RF-MEAM ポテンシ

ヤル部分が電荷に依存しない形で書かれていることの人工的な帰結であり、改善の必要があることを示唆している。

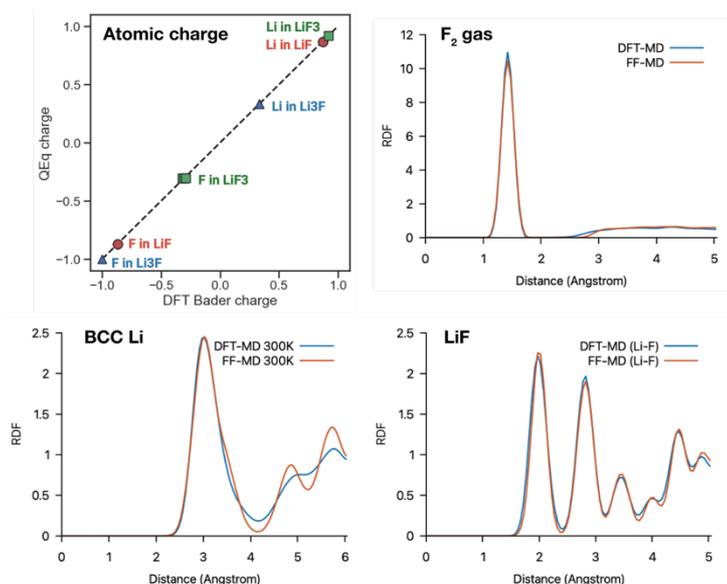


図 2 LiF 系ポテンシャルの性質. 原子電荷の再現性および F₂ ガス, BCC Li, LiF の動径分布関数の再現性.

(3) 機械学習ポテンシャル

上記のように、電荷可変型ポテンシャルを用いて、あらゆる構造の原子電荷をよく再現すること、個々の化合物系のポテンシャル構築には成功したが、界面を本当によく再現するポテンシャルを構築することに成功はしていない。一方で、近年発展著しい機械学習ポテンシャル (MLIP) を用いることで、電荷移動を再現することは難しいながらも、界面構造やエネルギーも高い精度で再現するポテンシャルを構築できることが知られている。その中でも比較的新しいグラフニューラルネットワークを用いた MLIP の検討も行い、能動学習を行うことで 3 元系材料において欠陥構造をよく再現する MLIP を構築することが可能なことを示すことができた。このような MLIP の Li/LiF や Li/LLZO 界面系への適用可能性の検討が今後の課題である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Nakayama Masanobu, Nakano Koki, Harada Maho, Tanibata Naoto, Takeda Hayami, Noda Yusuke, Kobayashi Ryo, Karasuyama Masayuki, Takeuchi Ichiro, Kotobuki Masashi	4. 巻 58
2. 論文標題 Na superionic conductor-type $\text{LiZr}_{2}(\text{PO}_{4})_{3}$ as a promising solid electrolyte for use in all-solid-state Li metal batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9328 ~ 9340
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC01526A	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 -
1. 著者名 Nakano Koki, Tanibata Naoto, Takeda Hayami, Kobayashi Ryo, Nakayama Masanobu, Watanabe Naoki	4. 巻 125
2. 論文標題 Molecular Dynamics Simulation of Li-Ion Conduction at Grain Boundaries in NASICON-Type $\text{LiZr}_{2}(\text{PO}_{4})_{3}$ Solid Electrolytes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 23604 ~ 23612
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c07314	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 -
1. 著者名 Kobayashi Ryo, Nakano Koki, Nakayama Masanobu	4. 巻 226
2. 論文標題 Non-equilibrium molecular dynamics study on atomistic origin of grain boundary resistivity in NASICON-type Li-ion conductor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 117596 ~ 117596
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2021.117596	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 -
1. 著者名 小林亮, 中野高毅, 中山将伸	4. 巻 56
2. 論文標題 固体電解質材料のハイスループット原子間力場構築	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本セラミックス協会誌「セラミックス」	6. 最初と最後の頁 669 ~ 673
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 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 Kobayashi Ryo, Takemoto Seiji, Ito Ryuichiro	4. 巻 -
2. 論文標題 Influence of nano-crystallization on Li-ion conductivity in glass Li ₃ PSS ₄ : a molecular dynamics study	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10008-024-05892-9	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7件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 小林亮
2. 発表標題 酸化物固体材料のハイスループット力場構築と分子動力学シミュレーション〜深層地震機構解明へ向けて〜
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2022年大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林亮
2. 発表標題 リチウムイオン電池電極・電解質界面シミュレーションのための反応力場
3. 学会等名 日本物理学会 2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林亮
2. 発表標題 電極・電解質界面の反応力場開発と分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林亮, 中野高毅, 中山将伸
2. 発表標題 分子動力学シミュレーションによる固体電解質粒界における局所イオン流解析
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryo KOBAYASHI, Koki NAKANO, Masanobu NAKAYAMA
2. 発表標題 Molecular dynamics analysis on Li-ion flux at grain boundaries in a solid-state electrolyte
3. 学会等名 日本MRS
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林亮, 石田健人, 中野高毅, 中山将伸
2. 発表標題 酸化物固体電解質粒界におけるイオン伝導抵抗機構: 分子動力学解析
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryo KOBAYASHI
2. 発表標題 MD study on atomistic origin of grain boundary resistivity in solid electrolytes
3. 学会等名 Interface IONICS international online symposium 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Nagoya atomistic-simulation package (nap)
<https://github.com/ryokbys/nap>
Parameter optimization program (optzer)
<https://github.com/ryokbys/optzer>

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
---------	---------