

令和 6 年 5 月 30 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14715

研究課題名（和文）実験とベイズ最適化を併用した蓄電池材料最適合成プロセス条件の合理的探索

研究課題名（英文）Rational search for optimal synthesis process conditions for storage battery materials using a combination of experiments and Bayesian optimisation

研究代表者

武田 はやみ（Takeda, Hayami）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：70599000

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,000,000円

研究成果の概要（和文）：実験とベイズ最適化を利用し固体電解質材料の導電率向上に取り組んだ。対象材料をZrおよびSiの一部を置換したダブルドーピングLiZr₂P₃O₁₂とし、組成と焼成条件を組み合わせた576点の探索空間に対して、既知データ102点を初期データとして最適条件探索を行った。その結果、ベイズ最適化を用いることで、効率的な合成条件の探索が可能であることが確認でき、網羅探索実験のおよそ1/4の実験量で探索を終了させることができた。また、LiTa₂P₀₈の導電率改善に取り組んだ。原料の混合粉碎条件を最適化することにより、室温で10 mS/cm程度のLiイオン導電率を持つサンプルを合成することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究での目的は、「低コスト・省エネルギー（少ない実験回数）で高性能材料を合成する最適プロセス条件を見出し、汎用性の高い合理的な最適条件探索方法を確立する」ことであった。ものづくりの現場では、高性能材料を合成するためのプロセスを最適化するために膨大な試作を繰り返す必要がある。これには多大な時間的、金銭的コストが必要となる。本研究では、ベイズ最適化を用いてこのような問題の解決を目指した。本研究ではLiイオン蓄電池材料の最適プロセスの探索を行い、網羅的に探索した場合と比較し、約1/4のコストで発見できることを実証した。

研究成果の概要（英文）：Experiments and Bayesian optimisation were used to improve the conductivity of solid electrolyte materials. The target material was double-doped LiZr₂P₃O₁₂ with partial substitution of Zr and Si, and the search for optimum conditions was conducted using 102 known data points as initial data in a search space of 576 points combining composition and heating conditions. As a result, it was confirmed that efficient search for synthesis conditions was possible by using Bayesian optimisation, and the search could be completed with about a quarter of the experimental volume of an exhaustive search experiment. I also worked on improving the conductivity of LiTa₂P₀₈. A search for factors affecting the conductivity revealed that the mixing and grinding conditions of the raw materials affected the Li-ion conductivity. By optimising the mixing and grinding conditions, LiTa₂P₀₈ samples with a Li ion conductivity of around 1 m S/cm at room temperature could be synthesised.

研究分野：無機材料

キーワード：蓄電池材料 ベイズ最適化 実験プロセス

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大型蓄イオン電池は電気自動車、再生エネルギーの系統連携、スマートグリッドなどの新しい社会インフラの実現に必須のものとして、産学による熱心な研究開発が行われている。しかし、現行のリチウムイオン電池は可燃性の有機溶媒を用いているために安全性に対する不安を抱えており、単純な大型化は困難である。その解決策として、リチウムイオン導電性セラミックスを固体電解質とする全固体電池が提案されてきた。近年、これらの全固体電池の開発に必要な高イオン伝導性無機材料の選定に、材料計算とマテリアルズ・インフォマティクスを活用する試みが活発に行われている。マテリアルズ・インフォマティクスによって選定された材料には、未合成材料や準安定材料が含まれており、選定された材料を実際に合成し、性能評価を確認することは容易ではない。さらに、適切な合成や焼結体作製の最適条件を見つけるためには、膨大な時間、労力および費用が必要であり、大量のエネルギー・資源を消費する。そのため、新規材料を開発する際には、スクリーニングされた多大な候補材料を合理的に最適条件で合成することが課題となっていた。これは、蓄電池材料探索に限らず、多くの材料工学分野における共通課題である。

2. 研究の目的

合理的に最適条件で材料を合成するためには、「低コスト・省エネルギー（少ない実験回数）で高性能材料を合成する最適プロセス条件を見出し、汎用性の高い合理的な最適条件探索方法確立する」ことが必要である。この課題に対して、実験とベイズ推定に基づく機械学習（ベイズ最適化）の連携によって解決を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、対象材料を全固体リチウムイオン電池の有力な固体電解質材料候補材料とした。まず、Li 型 NASICON: $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (以下、LZP と表記) 材料の導電率を改善するために、Zr の一部を Ca に、P の一部を Si に置換し、さらにそれに適した焼成条件の探索を以下に行った。また、他の固体電解質 (LiTa_2PO_8) の導電率改善にも取り組んだ。

(1) ベイズ最適化の活用が LZP 系材料の合成プロセス条件探索に有効であることを検証した。

$\text{Li}_{1.45}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{1.85}\text{Si}_{0.15}\text{P}_{2.85}\text{O}_{12}$ (以下、LZP-CS と表記) を図 1 に示す方法で作製した。9 水準の第 1 焼成温度、6 水準の第 2 焼成温度で作製した。作製したサンプルの Li イオン導電率を交流インピーダンス法によって測定した。実験によって得られた導電率データを用いて、ベイズ最適化による探索のデモンストレーションを行った。

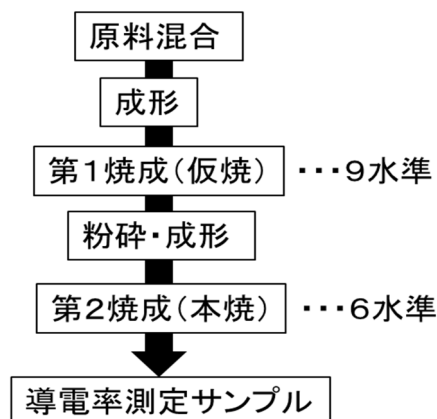


図 1 作製方法

(2) 実験値とベイズ最適化を併用して、実際に LZP-CS の最適合成条件を探索した。

表 1 に示す探索空間において、高導電率 LZP-CS 材料の探索を行った。初期データとして、(1) で得られたデータと既報のデータを用い、ベイズ推定によって合成条件（組成・焼成温度）を選択し、その条件で実際に合成して導電率を測定した。ベイズ推定による合成条件の選択と合成実験を 30 における導電率の向上が期待できなくなるまで繰り返した。

表 1 探索空間

組成	$\text{Li}_{1+x+2y}\text{Ca}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$	$0 \leq x \leq 0.40$ (0.05刻み) $0 \leq y \leq 0.15$ (0.05刻み)
焼成条件	T_1 : 第1焼成温度 (°C)	900, 1000, 1100, 1200
	T_2 : 第2焼成温度 (°C)	1200, 1250, 1300, 1350

(3) LiTa_2PO_8 材料の導電率の改善を行った。

導電率に影響する因子探索を行うために、合成条件の詳細な調査を行った。

4. 研究成果

(1) プロセス条件探索に対するベイズ最適化の有用性を確認するためのデモンストレーション

図2に80, 90, 100%の確率で最も導電率の高いサンプルを合成する焼成条件を発見するために必要な実験回数(合成サンプル数)を示す。これはベイズ最適化(BO)を用いた探索およびランダムな探索のデモンストレーションをそれぞれ1000回行った結果から算出した。この図2から、ベイズ最適化を用いることで最適条件を発見するために必要な合成サンプル数をおよそ1/2に減らすことができることがわかる。

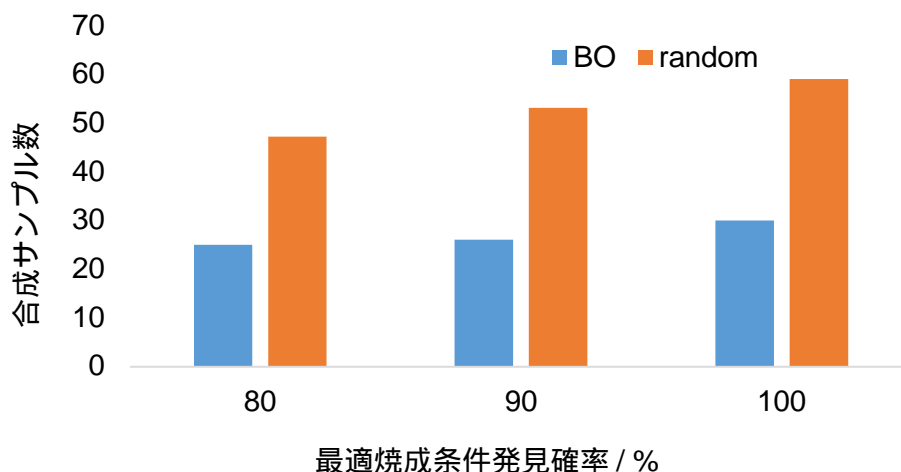


図2 最適焼成条件を発見するのに必要な合成サンプル数

(2) 実験とベイズ最適化を用いたLZP-CS系最適合成条件の探索

表1に示した探索空間から1サイクルで3種のサンプル作製条件をベイズ推定によって選択し合成した。13サイクル目では、これまでに合成したサンプルよりも高い導電率を示す合成条件が見つからなかったため、探索を終了した。サイクルを繰り返すことで、ベイズ推定による誤差が小さくなること、および、ほとんどの実験値が予測値のエラー範囲内に収まり、ベイズ推定の確からしさが確認できた。先行研究と合わせた探索点が計635点であり、先行研究および本研究で実際に作製したサンプル数が計138点であることから、本研究におけるベイズ最適化による材料探索の有用性を以下の式から算出した。

$$\frac{(635 - 138)}{635} \approx 0.78$$

この計算式より、網羅的に探索をする場合と比較すると、約78%の実験を削減した結果となった。

(3) LiTa₂P₂O₈ 合成条件の探索

合成条件として、原料粒度に注目した。原料粒度を種々の混合粉碎条件で調整し、固相法によってLiTa₂P₂O₈を合成した。焼成はLZP-CSと同様に2段階で行った。その結果、原料粒度によって、第1焼成後の生成相および、第2焼成後の微細組織が異なり、これらが導電率に影響を与えることが明らかとなった。さらに、原料粒度を最適化することにより室温で10 mS/cm程度のLiイオン導電率を持つLiTa₂P₂O₈サンプルを合成することができた。

<引用文献>

F. Hiroko, *et al.*, *RSC Advanced*, **12**, 30696-30703 (2022)

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 Takeda Hayami, Fukuda Hiroko, Nakano Koki, Hashimura Syogo, Tanibata Naoto, Nakayama Masanobu, Ono Yasuharu, Natori Takaaki	4. 巻 3
2. 論文標題 Process optimisation for NASICON-type solid electrolyte synthesis using a combination of experiments and bayesian optimisation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 8141 ~ 8148
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2MA00731B	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 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 柴崎未妃、村上健斗、武田はやみ、谷端直人、中山将伸
2. 発表標題 固体電解質材料リン酸タンタルリチウムの合成条件最適化
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村上健斗、福田紘子、武田はやみ、谷端直人、中山将伸、大野康晴、斎藤直彦、名取孝章
2. 発表標題 ベイズ最適化によるNASICON型Liイオン伝導体の組成および実験プロセスの最適化
3. 学会等名 化学電池材料研究会 第49回講演会・夏の学校
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 武田はやみ・福田紘子・中野高毅・橋村祥吾・谷端直人・中山将伸・大野康晴・名取孝章
2. 発表標題 実験とベイズ最適化を併用したLi過剰NASICON型固体電解質の合成プロセスの探索
3. 学会等名 日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hayami Takeda
2. 発表標題 Development of solid oxide electrolytes using combination of experimental techniques and materials informatics
3. 学会等名 24th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-24) & International Conference on Artificial Photosynthesis-2024 (ICARP2024) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 村上健斗・福田紘子・谷端直人・武田はやみ・中山将伸・大野康晴・斎藤直彦・名取孝章
2. 発表標題 ペイズ最適化によるNASICON型Liイオン伝導体の組成および実験プロセスの最適化
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2023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