

研究終了報告書

「合成-情報科学の融合によるリチウムイオン導電体の探索手法開拓」

研究期間：2017年10月～2021年3月

研究者：鈴木 耕太

1. 研究のねらい

本研究課題は、「合成-情報科学の融合によるリチウムイオン導電体の探索手法開拓」を目的として掲げた。リチウムイオン導電体は全固体リチウム電池の実現とその性能を決定付けるキーマテリアルであり、特に安定性に優れる酸化物系のフラッグシップ材料開発が望まれている。しかし、その材料探索のスピードは遅く、有望な新規結晶性材料の発見には至っていない。本研究では、代表者が $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 擬似三成分相図中で展開した古典的な組成に基づく材料探索法に、情報科学の手法を取り入れ、新規な材料探索方法を開発することを目指した。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}_x-\text{M}'\text{O}_y$ 擬似三成分系相図中において材料探索を行い、酸化物系のリチウムイオン導電性結晶材料(室温イオン導電率: $\sigma > 10^{-4}$ S/cm)を研究期間内に見つけ出すことを目標値とした。独立した手法として発展した古典的探索法、インフォマティクス手法を融合させ、各手法から期待される探索領域をすり合わせながら、高性能な新材料発見の期待値が高い領域を選定することで、これまで5-10年必要であった材料探索に必要な時間と労力を半減させることを目指した。

合成化学者の経験や勘に基づいて進められているリチウムイオン導電体の探索に、情報科学からの予測を有機的に融合させた、実験科学主体の新しい材料探索方法開発を行った。具体的には、古典的な、「相図選定」、「データプロット」、「探索領域選定」、「合成」、の四段階プロセスへ、情報科学手法の1つである、推薦システムからの「予測」、「予測と合成のループ」、という新規な過程を加え、新物質発見の促進、設計指針の構築へと寄与する六段階プロセスの材料探索法を検証した。本研究の探索対象である酸化物系リチウム導電体は、現在の全固体リチウム電池の抱える界面制御の問題や、硫化物材料の不安定性を本質的に解決する材料系であり、高性能な新材料により、全固体リチウム電池の社会実装に向けて大きく貢献することが期待される。

情報化学の手法は京都大学の世古博士と連携し、結晶構造データベース(ICSD)などを機械学習したデータから、化学的に類似した未知の安定組成を提案する推薦システムを活用した。この材料推薦システムから提供される情報と、これまでの組成、構造、イオン導電率といった合成化学の様々な文献情報を組み合わせ、相図中の材料探索領域を選定することで目標の達成を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

新規酸化物系リチウムイオン導電体の効率的な探索を目的とし、固体化学者の持つ元素選択基準や様々な実験手法と、機械学習から予測される安定相予測の情報を組み合わせた物質探索を行った。古典的な擬似三成分系相図中における探索に機械学習から得られる情報を組み合わせる手法 (i)、に加えて、機械学習の予想レートを指針とした手法 (ii)、の二つの方針を検討した。

手法(i)では $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系の擬似三成分系相中で、推薦システム予測組成の合成を

行った。推薦順位 6 位の $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{P}_4\text{O}_{17}$ において、既知物質に帰属されない X 線回折パターンが観測された。合成条件の最適化により、既知物質の反射が存在しない単一相が得られた。同様に $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{GeO}_2$ 系においては、推薦順位 4 位: $\text{Li}_6\text{Ge}_8\text{Zn}_2\text{O}_{21}$ を合成した場合に未知相の存在を示唆する回折ピークが確認された。この組成領域周辺で再度探索を行い、 $\text{Li}_3\text{Zn}_{0.65}\text{Ge}_{4.35}\text{O}_{10.85}$ において新規相をほぼ単相化できた。機械学習の手法を活用した化学組成に基づく探索により、新組成かつ新構造を有する材料を得ることができた。これらの材料の室温イオン導電率は $10^{-9}-10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であり、酸化物系リチウム導電体において一般的な値であった。

手法(ii)では、相図(構成元素)を考慮しない未知安定組成において、遷移金属を含まない、リチウム導電体に含有される元素を有す、という制約条件を加えて予測レートが高い順に合成した。 $\text{Li}-\text{Nb}-\text{P}-\text{O}$ 系の材料(predicted rating = 0.6)で未知の構造が見いだされ、合成条件の最適化により新規リチウム導電体を得ることができた。予測レートを指針とすることで、様々な構成元素からなる新物質発見が加速できることが分かった。また、見いだされた新物質のイオン導電率は $3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であり、比較的高い性能を示した。

材料推薦システムの導入による新材料の発見効率向上を実証できたが、推薦システムにはイオン導電特性の指標が内包されていない。そのため、化学組成のみからイオン導電率を予測する機械学習手法の開拓を行い、推薦システムと組み合わせた手法の構築を目指した。 $\text{Li}-\text{M1}-\text{M2} \cdots \text{Mn}-\text{O}$ ($\text{M}=\text{Li}$ 以外の元素)系材料の組成情報から生成できる、イオン半径、分極率、価数、イオン化エネルギーなどを説明変数として、目的変数であるイオン導電率を予測する回帰学習を検討した。実験や収集した論文データを学習データとして、回帰学習を行った。ランダムフォレストによる予測精度が最も高く、ハイパーパラメーターのチューニングにより学習精度は向上し、推薦システムとの組み合わせに十分耐えうる程度の予測が出来ることが分かった。これにより、合成可能性が高く、かつイオン導電率が高い組成に絞り込んだ材料探索が展開出来る状況が整った。

(2) 詳細

研究テーマ A「推薦システムを活用した擬似三成分系相図におけるリチウム導電体探索」

酸化物系リチウムイオン導電体の効率的な探索を行うため、機械学習によって予測される未知な安定組成情報を活用した物質探索法の開発を行った。リチウム導電体(LISICON)の報告がある $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{ZnO}$ 系の相図における探索では、既知組成の連結線 ($\text{Li}_2\text{GeO}_3-\text{Zn}_2\text{GeO}_4$, $\text{Li}_2\text{GeO}_3-\text{ZnGeO}_3$) および未知安定組成(当該相図中で 1-10 位)を様々な条件で合成した。連結線上で得られた物質の X 線回折による相同定では、新規結晶相は見いだされなかった。一方、予測 4 位の組成を合成した場合に、既知物質に帰属できない回折ピークが確認できた。その後、この原理を使った組成最適化をおこない、新物質を単相化した。得られた組成は $\text{Li}_3\text{Zn}_{0.65}\text{Ge}_{4.35}\text{O}_{10.85}$ であり、予測組成からずれた点で新規物質が得られた。この材料は既存の類縁組成材料と比べ高いイオン導電率を示した。最終的に、相図中の組成を網羅的に合成した結果をまとめた相生成マップを作成した(図 1)。各領域において得られる相関係と、その面積比から考察すると、今回見いだした新規相(new phase I)は相図全体の 13.3 分の 1 の面積において得られる。つまり、無作為に相図中を合成した場合 13

回合成すると新規相の存在を見いだせる。一方、予測レートを上位から順に合成すると、4回の合成で到達することになるため、この相図においては予測情報の活用により、網羅的探索に比べて三倍程度探索効率が向上したことが分かった。

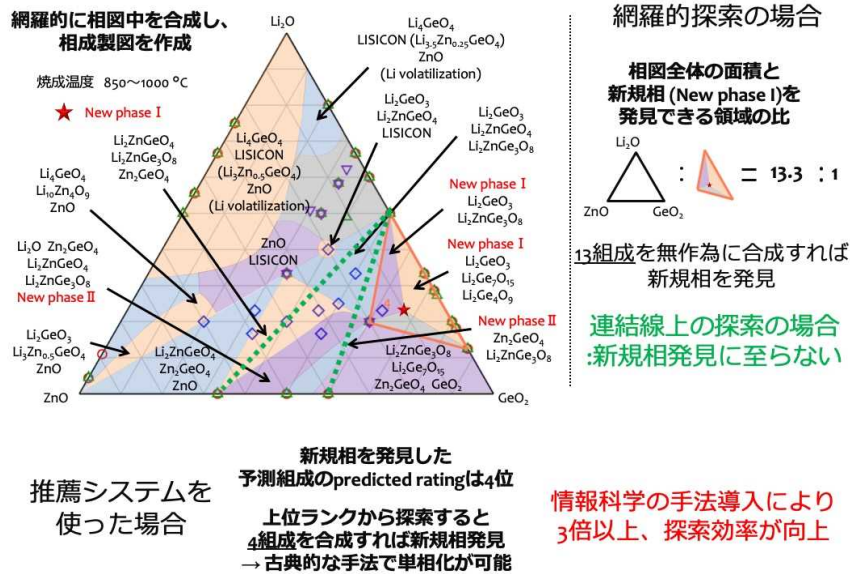


図 1 Li₂O-GeO₂-ZnO 系の相生成マップと情報科学と合成科学の組み合わせによる探索効率の考察

研究テーマ B「推薦システムの predicted rating を指針としたリチウム導電体探索」

研究テーマ A では機械学習による予測により、擬似三成分系相図において高効率な物質探索を実現する可能性を見いだした。一方で、予測レートの観点からみると 0.01 程度の低い領域まで合成を行う必要があり、さらに得られる組成は予測組成とは異なることがあった。そこで研究テーマ B では、相図にとらわれず Li-M1-M2-O 系の未知安定組成において、遷移金属を含まない、リチウム導電体に含有される元素を有す、という制約条件を加えて予測レートが高い順に合成した。当該酸化物系全体の予測順位 17 位(制約条件付きで 2 位)の LiNbP₂O₈ 材料(予測レート 0.6)を合成した結果、X 線回折による相同定で未知の反射が観測された。合成温度や出発物質を様々に検討することで、既知物質を含まない新規な Li-Nb-P-O 系の材料が単相で得られた。また、その組成は予測組成と同一であった。Li-Nb-P-O 系の相図を描き既知物質など論文情報を検索すると、当該相図中においてリチウム導電体の報告はこれまでに存在しない。この材料のイオン導電率は 3×10^{-6} S/cm であり、本研究で見いだした中で最も高い値となった(図 2)。このように予測レートを指針とすることで、既存のリチウム導電体が存在する相図だけにとらわれず、様々な構成元素からなる新物質発見が加速できることが分かった。しかし、本研究で目指す 10^{-4} S/cm や、実用レベルと考えられている 10^{-2} S/cm と比べると、イオン導電率はまだ十分でない。

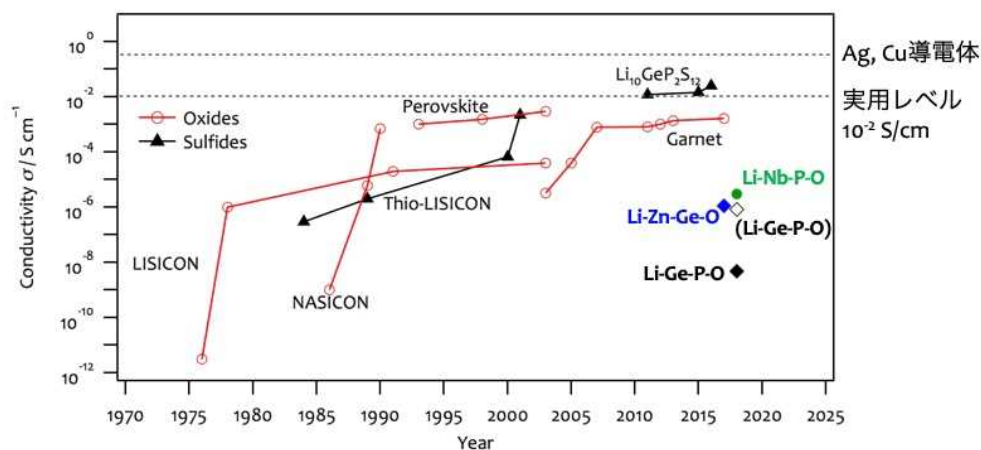


図 2 リチウム導電性結晶材料のイオン導電率

研究テーマ C「化学組成によるイオン導電率予測手法の開拓」

イオン導電率を機械学習により予測するシステムを構築するため、Li-M1-M2...Mn-O(M=Li以外の元素)系材料の組成情報から生成できる、イオン半径、分極率、価数、イオン化エネルギーなどの分散、平均、標準偏差などを説明変数として、目的変数であるイオン導電率を予測する回帰学習を検討した。初期検討として約 160 の学習データに対して約 400 の説明変数を作成し、イオン導電率の絶対値を回帰分析した。複数の学習手法を検討したが、ランダムフォレストにおいて最も実験データと傾向が一致する学習結果が得られた。一方で、イオン導電率の傾向は類似するものの、絶対値に数桁の誤差があった。

予測精度および信頼度向上のため、文献や実験データから情報をさらに集め学習データを 200 まで増やし、学習前および学習過程において、大量に生成した説明変数の削減(<30)を行った。具体的には、組成比と直接関与しない説明変数や、説明変数同士の相関係数の高いものを削除した。最終的にはハイパーパラメータのチューニングにより学習精度は向上し、推薦システムとの組み合わせに十分耐えうる程度の予測が出来ることが分かった。イオン導電率の予測値と実測値の数桁の誤差が低減され、絶対値として精度の高い学習結果が得られた。

得られたイオン導電率予測値の信頼度の普遍性を検証するため、材料推薦システムにより存在確率(predicted rating)が高いと予測された未知物質を実際に合成し、イオン導電率の予測値と実測データとの比較を行った。リチウム含有酸化物における上位 26 組成のうち 20 組成について、3-5 点の温度条件を設定して合成した。そのうち 5 つの独立した組成において新規相をほぼ単相で得ることが出来た。これらの新規相の実データとイオン導電率の予測値を比較すると、全ての系において絶対値の誤差は二桁以内に収まることが分かった。また、多くの系において一桁以下の誤差で予測出来ていることが分かった(表 1)。これにより、多様な構成元素においてもイオン導電率予測が機能することが確認できた。高い予測値が得られた組成系において物質探索を進めることが、効率的な超イオン導電体探索の指針となり得ることを見いだした。今後は、推薦システム上位かつイオン導電率が高いと予測された新組成を中心に、合成実験と特性評価を展開する。

表 1 推薦システム上位組成のイオン導電率の実験値と予測値の比較

組成	Predicted rating	Log ($s_{exp} / S \text{ cm}^{-1}$)	Log ($s_{pred.} / S \text{ cm}^{-1}$)
LiBa ₃ TaO ₆	0.77	-7.51	-8.12
LiBa ₃ NbO ₆	0.77	-7.34	-7.17
LiNiP ₃ O ₉	0.66	-12.91	-12.30
LiBaP ₃ O ₉	0.66	-7.18	-8.04
Li ₂ MgTiO ₄	0.59	-7.88	-10.26

3. 今後の展開

本研究課題では、全固体リチウム電池実現の鍵となる固体電解質材料探索における機械学習による高効率化の可能性が検証できた。目標に掲げた物性値(室温イオン導電率 $>10^{-4}$ S/cm)までは達成出来なかったが、3年半の研究期間において10件近い新組成のイオン導電体を見だし、うち3件は新構造を有している。新しい物質を探索する手法としての有用性は十分に示すことが出来た。一方で、期待する物性を兼ね備えた新物質を得るための課題を見だし、化学組成からのイオン導電率予測手法についても開拓、検証することが出来た。今後は、これらの手法を組み合わせた探索指針に沿って、より高速かつ効率的に合成、評価を可能とする基盤技術開拓を行っていく必要がある。その研究の中で、安定組成予測、イオン導電率予測の精度や機械学習の手法自体を発展させることが出来れば、いずれ高性能な全固体リチウム電池の社会実装に貢献する新材料という成果につながると期待できる。

4. 自己評価

研究目的の達成状況

推薦システムを用いた擬似三成分系相図中での効率的な物質探索を実現したこと、予測レートを指針とした探索において高予測レートの合成可能性が高いことを実証したこと、イオン導電率予測を行う機械学習手法を開発したこと、の三点は十分に評価できる。一番の重要な成果は、実際に機械学習手法の1つである推薦システムにより予測された物質を、複数合成し、物性評価まで至った事実である。近年の計算化学やインフォマティクスの躍進はめざましいものがあるが、仮想空間でのスクリーニングに留まる例や、データベース中の既知物質の物性を予測しているが、実際には合成や性能評価に至っていない例がほとんどである。実際に優れた材料を生み出すには合成の過程が不可欠であり、合成化学者が主体となったインフォマティクスのあり方を示すという意味では、価値のあるものになったと考えられる。一方で、研究申請当初に掲げた目標値へ到達しなかった事実は、当初戦略の見込みの甘さを指摘しており、今後の研究指針に物性予測が必要不可欠であるということを示している。今後の課題として継続して研究を続けたい。

研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

本研究はさがけ研究者と研究補助を行う修士学生および、共同研究者として京都大学の世古敦人准教授の三名が主として、小規模なグループで実施された。共同研究の体制は2013年より開始しており、大型装置の導入は第1年次に完了したため、研究体制・研究費執行状況ともに問題はない。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果

イオン導電体の研究分野において、機械学習の手法活用が有用であることを具体的な材料発見とともに示せたことは、固体化学研究の分野において大きなインパクトがある。これまでに見いだされていない、多様な化学組成の組み合わせが材料推薦システムからは提案されており、各分野においてそれを指針として物質開発の可能性が見込める。本研究においてはイオン導電率の予測との組み合わせを提案したが、各分野において最適な活用方法が存在すると考えられる。また、本研究で探索したイオン導電体は固体電池の電解質材料となる。今後、さらに物質探索が進み、実装可能性のある材料へと結びつけることができれば、電池業界やそれを用いた自動車産業への影響は極めて大きい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:6件

1. Suzuki, K.; Ohura, K.; Seko, A.; Iwamizu, Y.; Zhao, G.; Hirayama, M.; Tanaka, I.; Kanno, R., Fast material search of lithium ion conducting oxides using a recommender system. *J. Mater. Chem. A* 2020, 8 (23), 11582–11588.

材料推薦システムを活用してリチウム導電体の探索を行った成果を報告した。Li₂O–GeO₂–P₂O₅系の擬似三成系相中では、Li₆Ge₂P₄O₁₇において、既知物質に帰属されない X 線回折パターンが観測された。合成条件の最適化により、既知物質の反射が存在しない単一相が得られた。Li₂O–ZnO–GeO₂系においては、Li₆Ge₈Zn₂O₂₁を合成した場合に未知相の存在を示唆する回折ピークが確認された。この組成領域周辺で再度探索を行い、Li₃Zn_{0.65}Ge_{4.35}O_{10.85}において新規相をほぼ単相化できた。機械学習の手法を活用した化学組成に基づく探索により、新組成かつ新構造を有する材料を得ることができた。

2. 鈴木耕太, 菅野了次, 固体電池開発に向けたリチウム導電体探索—古典的手法から機械学習の活用まで—. *電気化学* 2020, 88 (1), 3–8.

リチウム導電体探索について、探索の基本的な考え方や材料の設計指針を踏まえた上で、古典的な探索のやり方から、最先端の計算化学や機械学習を用いた手法などについて実例をまじえて報告した。結晶構造を基とする探索では、合成化学、計算化学、情報科学、全てのアプローチにおいて比較的ノウハウが確立されており、高い効率で物質発見に結びつけることができる。一方で、構造を考慮しない化学組成に基づく探索では、効率良く物質発見につながる方法は確立されていない。問題解決のための1つの手法として、材料推薦システムを利用した探索の実例を紹介した。

3. Zhao, G.; Suzuki, K.; Yonemura, M.; Hirayama, M.; Kanno, R., Enhancing Fast Lithium Ion Conduction in Li₄GeO₄–Li₃PO₄ Solid Electrolytes. *ACS Applied Energy Materials* 2019, 2

(9), 6608-6615.

結晶構造に基づく物質探索の成果を報告した。g-Li₃PO₄ 型、LISICON 系材料において、Li₄GeO₄-Li₃PO₄系固溶体にさらにVを加えた、多元系組成領域での物質探索を行った。一般的な二元系(Li-M1-M2-O)の LISICON 材料に比べて高いイオン導電率を示す物質を見だし、多元化による導電率向上の効果を実証した。また、中性子回折データを用いた結晶構造解析によって結晶構造中のリチウム分布を明らかにし、構成元素の多元化によるイオン導電率向上のメカニズムを結晶構造の観点から説明した。

(2)特許出願

研究期間累積件数： 0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- 2020 年度 田川記念固体化学奨励賞 受賞 (2021 年 3 月)
「リチウム導電性材料の探索、応用と界面反応解析」、鈴木耕太
- 「機械学習を活用したリチウム導電体探索手法の開発」、鈴木耕太, 菅野了次
招待講演、日本金属学会 2020 年秋期講演(第 167 回)大会, 9/17, 2020
- 2019 年度東工大挑戦的研究賞 受賞 (2019 年 6 月)
「機械学習によるイオン導電特性予測を指針とした新規リチウム導電体探索」
鈴木耕太
- 「リチウム電池材料分野におけるマテリアルズインフォマティクスの活用」、鈴木耕太
招待講演、第 12 回日本化学連合シンポジウム, 3/6, 2019
- 「機械学習を活用した酸化物系リチウムイオン導電体探索法の開発」、
鈴木耕太, 大浦恒星, 世古敦人, 平山雅章, 田中功, 菅野了次,
第 44 回固体イオニクス討論会, 京都大学, 1A-03, 12/5, 2018