

氏名	ランディ ハレム RANDY JALEM
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博第 920 号
学位授与の日付	平成 26 年 3 月 23 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当 課程博士
学位論文題目	Discovery, Selection and Evaluation of Fast Lithium Ionic Conductors Through Ab Initio-Based Computational Methods and Materials Informatics (第一原理計算と材料情報学による高速Liイオン伝導体のスクリーニング・探索)
論文審査委員	主査 准教授 中山 将 伸 教授 岩 本 雄 二 教授 柿 本 健 一

## 論文内容の要旨

Oftentimes, it takes years of research efforts to identify a suitable material for an intended application and optimize it for commercial use. The battery field is no exception to this and progress has been indeed slow due to the vast combinatorial space of chemistries involved in materials design. This thesis develops and argues solutions that would promote a paradigm shift in new battery materials discovery, selection, and evaluation by replacing the conventional trial-and-error approach with more targeted search procedures driven by ab initio-based computational modeling and materials informatics. The first topic in this thesis introduces a method of finding the most stable structure for a given starting composition without any *a priori* assumption about the structure itself (except for the elemental constituents); this is the so-called composition-to-structure path solution to materials design. The second topic deals with screening large chemical search spaces of a given structure with a target property-based criterion; this can be referred to as the property-to-composition path solution. The solutions implemented in this thesis can be extended to other systems.

In Chapter 2, the evolutionary approach for exploring energy landscapes has been successfully used to determine thermodynamic global minimum and local minimum energy structures for a given composition in cathode  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . Thermodynamic ground states at  $x = 1$  (layered O3 structure) and  $x = 0.5$  (spinel structure), which have been confirmed experimentally, were successfully predicted, thus validating the reliability of the present approach. Also, new and unreported phases below  $x < 0.5$  were predicted to be thermodynamically stable configurations. These phases are characterized by 1x1 (rutile-like), 1x2 (ramsdellite-like), and 1x3 (ramsdellite-like) tunnels for Li atoms. The method can also study reaction routes critical for battery operation.

Meanwhile, chapters 3 and 4 demonstrated the efficient screening of the olivine  $\text{LiMXO}_4$  and the tavorite  $\text{LiMXO}_4\text{F}$  search spaces, respectively, for solid electrolyte application. In those chapters, accurate ab initio-based calculations were combined with materials informatics in order to build a target property-based prediction model within a reasonable tradeoff in accuracy. The search criterion used is a material property which is crucial for Li ionic conductivity: the Li ion hopping energy (EA). The EA values for compositions in the olivine  $\text{LiMXO}_4$  and tavorite  $\text{LiMXO}_4\text{F}$  search spaces were predicted by partial least squares (PLS) and neural network (NN) modeling, respectively. Using  $\text{EA} \leq 0.30$  eV as a screening criterion for fast Li ion conduction, potential solid electrolytes can be identified for the  $\text{LiMXO}_4$  search space:  $\text{LiMgAsO}_4$ ,  $\text{LiScGeO}_4$ ,  $\text{LiInGeO}_4$ , and  $\text{LiMgPO}_4$ , and virtual compositions such as  $\text{Li}(\text{group 13})\text{XO}_4$  and  $\text{LiCaXO}_4$ . For the  $\text{LiMXO}_4\text{F}$  search space, promising compositions include  $\text{LiGaPO}_4\text{F}$ ,  $\text{LiGdPO}_4\text{F}$ ,  $\text{LiNdSbO}_4\text{F}$ ,  $\text{LiPrSbO}_4\text{F}$ ,  $\text{LiCeSbO}_4\text{F}$ ,  $\text{LiLaSbO}_4\text{F}$ ,  $\text{LiSrTeO}_4\text{F}$ , and  $\text{LiBaSO}_4\text{F}$ . In addition, the specific methods used (multivariate partial least squares and neural networks) also offer another advantage, i.e., the transformation of high dimensional structure-related data into a human readable form that could provide useful insights that could be tested and checked during materials design.

The collection of computed materials datasets have the potential to extend its reach and application to other communities and could promote new collaborative approaches for materials discovery, selection, and evaluation. Also, this database should allow its users to contribute back to spur rapid development. This can be done by: i.) opening a web-based forum where users can freely interact and exchange information, ii.) reporting issues or errors, and iii.) developing tools for analysis and data extraction and interfacing them with the database.

## 論文審査結果の要旨

本論文は第一原理計算と材料情報学を組み合わせた技術によって、実験に先行して新規な Li イオン導電性材料を探索するための研究成果をまとめたものである。これまでの機能性材料の「探索」や「最適化」は、研究者の直観や試行錯誤によってなされてきたことから、経済的・時間的なコストと成否の予測が困難であった。蓄電池の材料研究においても例外ではなく、多種多様な結晶構造や組成の組み合わせについて考慮しなければならないため、優れた材料の探索は蓄電池開発の律速と言える。そこで本論文では、従来の直観や試行錯誤に基づく材料探索のパラダイムからの転換を目指し、第一原理計算と情報学による体系的かつ効率的な材料探索法について、主に2つのアプローチにより検討した。

第1のアプローチとして、入力した組成から安定な結晶構造を推測する進化論的アプローチを用いた材料探索法を提案している。論文中では電池材料における応用例として、リチウムイオン電池正極材料  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  の熱力学的最安定構造の抽出を試みており、組成  $x = 1$  および  $x = 0.5$  ではそれぞれ実験的に最安定とされている相の生成を確認することができた。一方  $x < 0.5$  の組成では、これまでに報告されてこなかった熱力学的安定相を計算上で発見することができた。この研究により、長期充電による構造相転移の可能性について実験的検証に先行して示すと同時に、組成を基点とした材料探索の将来的な可能性について議論がなされた。

第2のアプローチでは、高精度第一原理計算をマテリアルズ・インフォマティクスと呼ばれる情報学的手法と組み合わせることによって、高効率に多数の材料の物性評価を行うアプローチである。本論文では、オリビン型  $\text{LiMXO}_4$  と tavorite 型  $\text{LiMXO}_4\text{F}$  において、イオンのサイト間ホッピングの活性化エネルギーを低くするような組成 M、X の組み合わせを検討している。具体的には、考えられる M、X の組成組み合わせの中から部分的に抽出した組成について第一原理計算を行い、結晶構造の各種パラメーターと活性化エネルギーの関係式を partial least squares (PLS) 法、あるいは neural network (NN) 法によって回帰的に導出している。また、回帰分析では使用しなかった第一原理計算の結果を用いて、得られた関係式が該当する材料群の活性化エネルギーを高い精度で再現できることを、確認している。この関係式を用いて、第一原理計算を実施していない組成の活性化エネルギー値を推測した。その結果、活性化エネルギーが 0.30 eV 以下となる高いイオン導電性を有すると考えられる材料候補として、オリビン型では  $\text{LiMgAsO}_4$ 、 $\text{LiScGeO}_4$ 、 $\text{LiInGeO}_4$ 、 $\text{LiMgPO}_4$  と仮想的組成として  $\text{Li}(\text{group 13})\text{XO}_4$ 、 $\text{LiCaXO}_4$  を抽出している。一方、tavorite 型  $\text{LiMXO}_4\text{F}$  では、 $\text{LiGaPO}_4\text{F}$ 、 $\text{LiGdPO}_4\text{F}$ 、 $\text{LiNdSbO}_4\text{F}$ 、 $\text{LiPrSbO}_4\text{F}$ 、 $\text{LiCeSbO}_4\text{F}$ 、 $\text{LiLaSbO}_4\text{F}$ 、 $\text{LiSrTeO}_4\text{F}$ 、 $\text{LiBaSO}_4\text{F}$  を提案している。また、今回のモデル導出に用いた PLS 法および NN 法は、多くの材料の特性を決定するパラメーターの中から最も重要なものを、情報学的に抽出することが可能であり、材料設計の指針作りに非常に強力なツールになりうることを指摘している。

以上、本論文は計算科学的手法に基づいた効率的な探索法を提案し、実際に適用した例を示すことによって、産業要請が強いリチウムイオン導電性酸化物の新材料発見や材料組成の最適化を行うための材料設計手法を提案しており、学術的にも極めて高い価値を有している。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分に価値があるものと認められる。