

氏 名 ヤン ズジエン
YANG Zijian

学位の種類 博士(工学)

学位記番号 博第1219号

学位授与の日付 2021年9月1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 Multiscale Computing and Informatics Aided Optimization for Perovskite-type Fast Li-Ion Conductive oxides
(ペロブスカイト型リチウムイオン伝導性酸化物のマルチスケールコンピューティングとインフォマティクス最適化)

論文審査委員 主査 教授 中山 将伸
准教授 浅香 透
准教授 大幸 裕介
教授 王 峰
(北京化工大学)

論文内容の要旨

To develop better performance battery device, obtained new material with specific function and outstanding performance is necessary, solid-state electrolyte as a very important part of all solid-state Li-ion battery still has some unsolved problems need to be conquered. Obtaining the knowledge of the ion conduction mechanism in the solid material is a very important path to improve the related researches. In this thesis, lanthanum lithium niobite (LLNO), a perovskite-type LLNO derivative introduced in section 1.4.3, is focused as a n attractive candidate for fast Li-ion conductor, since this series of materials has many structural advantages compared with LLTO, it has higher concentration of cation vacancy sites, and larger lattice volume than LLTO, which are interesting structural advantages, supposed to form effective Li-ion migration path-way. The structure and property details will be introduced at the head of Chapter 2 of this thesis.

The unrevealed atomic arrangement of Li/cation/vacancy in LLNO is the key to solve this problem. We hope to link the atomic crystal structure with physical properties such as ion diffusivity, it is expected to be a powerful method for other type solid-state electrolytes, and guide research to design new material.

In Chapter 2, we used DFT calculation combined with cluster expansion (CE) and Monte Carlo (MC) simulation in multiple scale to reveal the possible modulated arrangement of cation/vacancy of LLNO and dictated the available pathways for Li-ion. The computational results reproduce the stacking of alternate La-rich and La-poor layers along the c-axis, consistent with the experimental data. In addition, two possible modulated structures for the La-rich layers were discovered. These should help explain the lower-than-expected ionic conductivity and the possible Li-ion migration pathways in the material. Based on the presented MC simulations, we conclude that the two types of low-energy structures, the closed and striped arrangements, may co-exist in the real system. The modulated structures in experimental studies are likely to be numberless nanodomains composed of these two arrangements.

In Chapter 3, we adopt DFT-derived force field molecular dynamics (FFMD) simulation via a metaheuristic approach to investigate the migration behavior of Li-ion in LLNO with specific modulated structure. The results indicate that the type of modulated arrangements of La/ Vac has a significant influence on the migration of Li ions. Moreover, the estimated diffusion coefficients of the modulated structures are higher by a factor of 10 than those of La/Vac disordered models at 800 K. The migration energy in the ab plane appeared to be much lower than along the c-axis, controlling the modulated arrangement of LLNO is beneficial to eliminate La-ion blockage during long-distance migration. The research scheme of this work is also applicable to other solid electrolyte materials, which provides research guidance for high-throughput material retrieval.

In Chapter 4, we used conventional experimental method to dope modified the properties of LLNO, except for the experimental part, as an extended exploration of proof-of-concept. Our computational simulations proved that the Bayesian optimization (BO) method can effectively search for the best material composition, so material retrieval during the exploration period can benefit from BO. This has guiding significance for the traditional materials industry that explores new materials through trial and error.

論文審査結果の要旨

本論文はマルチスケール計算およびインフォマティクス手法を導入して、ペロブスカイト型酸化物材料における固体内リチウムイオン拡散についての研究成果をまとめたものである。

第1章では、既存のリチウムイオン二次電池において有機電解液が使用されていることから安全性上の課題が存在することが議論されている。特に、環境・エネルギー問題に対応するため、電気自動車用電源のような大型化された二次電池では、安全リスクが非常に大きくなることから、リチウムイオン導電性セラミックスを用いた全固体電池の実用化が期待されていることを述べている。リチウムイオン導電性材料に関するこれまでの研究報告を結晶構造別に整理し、特徴を概説している。その中でも、空孔濃度が大きく、格子体積も大きいペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 系材料に注目し、高リチウムイオン導電体の有力候補であることを考察している。以上を踏まえて本論文では $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 系材料を基盤とするリチウムイオン導電性材料の合理的な材料設計を実現するため、マルチスケール計算やインフォマティクス技術を用いたリチウムイオン導電機構の解明と組成最適化を目標として設定している。

第2章では、ペロブスカイト型 $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ の結晶構造を明らかにするため、第一原理計算とモンテカルロ計算を組み合わせた手法を適用し、その結果を考察している。具体的には、クラスター展開法により第一原理計算で抽出した相互作用をパラメーター化し、La/空孔配列を最適化するモンテカルロ計算を実施している。得られた結果から、La と空孔は秩序配列を形成していることが明らかとなった。結晶格子 c 軸方向には La 濃度が大きくなる層と小さくなる層が交互に並ぶ配列であり、既知の実験データに一致した。結晶格子 a, b 軸が形成する平面上でも、エネルギー的に安定な2種類の規則構造が形成することを明らかにした。このような規則構造は、実験的にも逆格子像から存在が示唆されていたが、はじめて実空間上で La/空孔配列を明らかにすることに成功している。

第3章では、第2章で明らかにされた規則構造に基づいてリチウムイオンを置換した構造モデルを構築し、そのリチウムイオン導電性を材料シミュレーションによって評価している。あわせて La/空孔配列を無秩序化した系についても同様の検討を行っている。具体的には、メタヒューリスティクス手法を用いた最適化アルゴリズムによって、第一原理計算結果を再現するように力場パラメーターを決定し、上述の構造モデルに対して分子動力学計算を実施している。その結果、規則構造がリチウムイオン導電性を高くする効果を明らかにすることができた。このような結果から、La/空孔配列がイオン導電性におよぼす影響を解明することに成功している。

第4章では、インフォマティクス手法を用いて、効率的にペロブスカイト型 $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ の派生材料のリチウムイオン導電性最適化を決定する方法を議論している。第3章にてリチウムイオン導電性が La/空孔配列に大きく影響を受けることが明らかとなったが、配列は元素置換によって制御できると仮定している。一方で、元素置換は膨大な探索空間が発生するため非効率となる課題も指摘している。そこで、実験による材料合成と評価に加えて、インフォマティクス手法の一つであるベイズ最適化を用いる手法を提案している。あらかじめ網羅的に実験評価した Sr および Li イオンを共ドーピングした材料のイオン導電特性に対して、ベイズ最適化を用いることで効率的に組成最適化ができることを示している。

第5章では、第1章から第4章までの議論と成果を要約している。

以上、本論文では高イオン導電性が期待される $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 系材料に注目し、高精度かつ高速なイオン間相互作用パラメーターを抽出することで、マルチスケール計算を実現し、世界で初めて当該材料の規則構造の解明を達成した。また、規則構造によってリチウムイオン伝導性が向上するメカニズムを示すことに成功している。さらに、リチウムイオン導電性を向上させるために元素置換に注目し、合成・評価実験とベイズ最適化を組み合わせたアプローチによって効率的な探索が可能であることを示した。産業要請が強いリチウムイオン導電性酸化物の新たな知見を示し、さらに材料探索の指針を提案することに成功しており、学術的にも極めて高い価値を有していると考えられる。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。