

ナカノ コウキ

氏名	中野 高毅
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博第1230号
学位授与の日付	2022年3月31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	材料シミュレーションを用いたNASICON型イオン導電性酸化物の解析と探索 (Analysis and Exploration of NASICON-type Ion-Conductive Oxides Using Materials Simulation)
論文審査委員	主査 教授 中山 将伸 准教授 籠宮 功 教授 入山 恭寿 (名古屋大学)

論文内容の要旨

本論文は実験に先行する計算科学をテーマに二次電池材料の物性評価を材料シミュレーション及び情報学的アプローチを適応した研究成果をまとめたものである。

第1章では現状の二次電池材料が抱える課題と材料シミュレーションがこれらの課題を解決する展望について議論した。現状の二次電池材料の問題点として、可燃性の電解液を用いることによる安全性の問題、および希少金属であるLiを用いることによるコストの増加の観点から全固体電池技術とMgイオン電池の実現が必要である。これら課題を解決する固体電解質材料として高いイオン伝導性と化学的安定性を兼ね備えた材料としてNASICON型材料が注目されている。また、近年計算技術は急速な発展を見せているがこれまでの計算の用途は既知データの補強が主であった。実験に先行する計算科学により材料研究の効率化と実験では得られない知見の獲得が可能になる。本論文では計算科学を用いたNASICON型材料の設計指針の取得を目指した。

第2章では、高Mgイオン伝導体の結晶構造とイオン伝導性の関係を調査するためにNASICON型構造あるいは β 硫酸鉄型構造を有する $Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ 材料のMgイオン伝導性を、

第一原理分子動力学計算により評価した。その結果、NASICON 型構造の方が β 硫酸鉄構造と比較して高いイオン伝導性を示した。高イオン伝導性を示す NASICON型構造の合成報告例はないことから、材料シミュレーションにより合成条件の検討を行った。しかしながら、0-20 GPa、0-2000 K の条件下でのシミュレーションの結果合成は困難であることが分かり負圧状態に近づくような合成条件が必要であることを指摘した。

第3章では複数元素を置換した材料のリチウムイオン伝導性最適化を目的として、古典力場計算による網羅計算を実施した。更に、得られたデータから情報学的アプローチによる探索効率化の検証を行った。最適化対象材料にはCaとYをZrサイトに部分置換した $\text{Li}_{1+2x+y}\text{Ca}_x\text{Y}_y\text{Zr}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ とした。古典力場による網羅的な分子動力学計算によりリチウムイオン伝導性を評価したところ、単元素置換と比較して二元素置換においてさらなるイオン伝導性の向上が示唆された。このイオン伝導性向上の要因として我々の先行研究で報告した Li 過剰系における協奏的伝導が促進されたことによるものであると考えられる。また、研究の効率化を目的として情報学的手法であるベイズ最適化を用いた計算コスト低減の検証を行った。その結果、おおよそ 85%の研究コスト削減の可能性を示された。複数元素置換問題に対してベイズ最適化が非常に有効であることが明らかになった。

第4章では体系的知見がない Li イオンの粒界イオン伝導挙動を材料シミュレーションにより解明することを目的とした。高精度第一原理計算の結果を学習した機械学習力場を用いることで、粒界におけるリチウムイオン伝導性評価を高精度かつ高速に実施することができた。ほとんどの粒界においてバルクと比較してイオン伝導性は低下したものの一部で向上する粒界が存在することが明らかとなった。この原因を考察するために、Li の協奏的伝導に必要と考えられる空隙のサイズを調査したところ、空隙のサイズがおおよそ 2.8 Å 程度で高いイオン伝導性を示すことが示唆された。機械学習を用いた定量的な重要度因子解析の結果からも、Li イオンの協奏的伝導との関連性が示唆された。

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伝導性が期待される NASICON 型材料に着目し、高精度第一原理計算、計算精度とコストを両立した機械学習力場、さらに情報学的アプローチを行い実験に先行した知見獲得及び研究の効率化の指針を示すことができた。

論文審査結果の要旨

本論文は材料シミュレーションおよびインフォマティクス手法を導入して、NASICON 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が抱える課題と材料シミュレーションがこれらの課題を解決する展望について議論がなされた。リチウムイオン二次電池の開発は、資源的にはリチウムとは異なるゲストイオンを用いること、更に安全面ではイオン導電性セラミックスを用いた全固体電池が必要であることを述べている。その観点から NASICON 型酸化物材料が注目されていることを、近年の研究成果を踏まえて論述している。一方で、新たな材料開発のための研究効率化や時間短縮が必要であり、材料シミュレーションと材料インフォマティクスに対する期待が高まっていることが指摘された。以上の研究背景を踏まえて、申請者は NASICON 型酸化物構造に着目し、材料シミュレーションや材料インフォマティクスを用いた高イオン導電性材料の解析や探索を、実験に先行して行うことを研究目標に設定している。

第2章では β 硫酸鉄型 $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ と、合成報告例のない多形である NASICON 型 $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ における Mg イオン伝導性及び相安定性が検討されている。実験的には、二つの構造における直接比較例がないため、イオン導電性の結晶構造依存性は正確には不明であった。そこで、高精度なイオン伝導シミュレーションが可能である第一原理分子動力学計算を用いて2つの材料のイオン伝導性を評価した。その結果、NASICON 型は β 硫酸鉄型と比較して高いイオン伝導性を示すことが確認され、構造的観点から材料設計指針を抽出することができた。

第3章では多元素置換の高効率化を目指したシミュレーションを行った。計算対象は単元素置換でイオン伝導性が報告されている NASICON 型リチウムイオン伝導体 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (LZP)とした。LZP に対して Zr サイトの一部を Ca や Y で単元素置換した場合にイオン伝導性が向上することが実験的に報告されているが同時置換の例はない。そこで、 $\text{Li}_{1+2x+y}\text{Ca}_x\text{Y}_y\text{Zr}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ (LCYZP) で表記される二元素置換体 169 組成を評価対象としている。高速計算が可能な古典力場を用いた材料シミュレーションによる分子動力学計算を実施し候補組成のリチウムイオン伝導性を網羅的に評価した。さらにベイズ最適化と呼ばれるサンプリング手法を用いてランダムサンプリングとの比較を行った。シミュレーションの結果、LCYZP は少量の Ca と Y 同時置換において最もイオン伝導性が高くなることが示唆された。更に、材料開発の高効率化を目指して情報学的手法であるベイズ最適化によるサンプリングを検討している。上述した力場分子動力学計算の結果を利用しベイズ最適化を実施したところ、169 組成中 20 サンプル程度の評価をすることで、90%の確率で最適組成を探索できることが分かり、本手法の有用性を確認することに成功している。

第4章では実験的評価が困難な粒界イオン導電性を材料シミュレーションにより評価している。様々な粒界のイオン伝導度を網羅的に評価した結果、ほとんどの粒界でイオン伝導性が低下する一方、一部イオン伝導性が向上する粒界を確認している。粒界伝導度の界面構造依存性を調べるために機械学習による重要度解析を行っており、Li-Li イオンの距離が最も重要であることを確認している。さらに、機械学習で導かれる粒界生成エネルギーを統計力学的考察に基づいて、粒界における平均イオン伝導度を導出し、粒内伝導と比較して2桁程度小さくなることを示した。粒界サイズと伝導度に対する粒界の寄与を調査したところ粒界サイズが数 μm 程度まで粒界の抵抗が支配的であることが示唆され実験結果とおおむね一致する結果を得ることに成功している。

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 NASICON 型構造を有する酸化物材料に注目し、適切な材料シミュレーション法を適用することで、実験的には得難い情報や、効率化・時間短縮に寄与するスキームを提示することに成功した。具体的には、実験に先行してイオン導電性の向上が見込める結晶構造や粒界構造の提示や、元素置換によるリチウムイオン導電性の向上のために、材料シミュレーション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結論付けられる。以上より、本論文は学位論文として十分価値あるものと認められる。