

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

(31511009)

中野 高毅

名古屋工業大学大学院 工学研究科  
生命・応用化学専攻  
令和 3 年度博士論文

指導教員：中山 将伸 教授

## 目次

第一章：序章 .....	3
1-1. 緒言 .....	3
1-1-1. スマートグリッド・スマートコミュニティの実現 .....	3
1-1-2. 電気自動車の普及 .....	4
1-2. リチウムイオン電池の動作原理 .....	5
1-3. 全固体電池 .....	6
1-3-1. 代表的な固体電解質 .....	8
1-4. NASICON 型固体電解質 .....	11
1-5. 次世代電池 .....	15
1-6. Mg イオン電池 .....	17
1-6-1. マグネシウムイオン伝導体 .....	18
1-7. 材料シミュレーションと材料インフォマティクスの展望 .....	19
1-7-1. 材料シミュレーション手法 .....	19
1-7-2. マテリアルズ・インフォマティクスの展望 .....	20
1-8. 本論文の目的 .....	20
1-9. 本論文の構成 .....	22
第二章：NASICON 材料 Mg イオン伝導体 .....	24
2-1. 緒言 .....	24
2-2. 計算条件 .....	25
2-2-1. 第一原理計算 .....	25
2-2-2. 計算対象 .....	25
2-2-3. NASICON 型および $\beta$ 硫酸鉄構造の Mg イオン配列 .....	26
2-2-4. 第一原理分子動力学計算 (FPMD) .....	27
2-2-5. NASICON 型と $\beta$ 硫酸鉄型 MZP の相安定性の圧力依存性 .....	29
2-2-6. NASICON 型と $\beta$ 硫酸鉄型 MZP の相安定性の温度依存性 .....	29
2-3. 結果と考察 .....	30
2-3-1. マグネシウムイオン拡散性評価：平均二乗変位 (MSD) .....	30
2-3-2. マグネシウムイオン拡散性評価：拡散経路 .....	31
2-3-3. マグネシウムイオン拡散性評価：マグネシウムイオン伝導度 .....	33
2-3-4. NASICON 型、 $\beta$ 硫酸鉄型 MZP の相安定性の温度圧力依存性 .....	34
2-4. 結言 .....	36
第三章：NASICON 型材料 分子動力学法とベイズ最適化による組成最適化 .....	37
3-1. 緒言 .....	37
3-2. 計算条件 .....	38
3-2-1. 力場分子動力学法 (FFMD) .....	38

3-3. 結果と考察 .....	39
3-3-1. 力場計算と第一原理計算の精度比較: 格子定数 .....	39
3-3-2. 力場計算と第一原理計算の精度比較: リチウムイオン伝導性 .....	39
3-3-2. 力場分子動力学法を用いた LCYZP のリチウムイオン伝導性網羅評価 .....	42
3-3-2. ベイズ最適化を用いた組成最適化の効率化 .....	45
3-4. 結言 .....	47
第四章: NASICON 型材料 粒界伝導度評価 .....	48
4-1. 緒言 .....	48
4-2. 計算条件 .....	49
4-2-1. 粒界モデルの作成 .....	49
4-2-2. 力場分子動力学計算 .....	50
4-2-2. 計算ソフトウェア .....	51
4-2-3. 機械学習手法 .....	51
4-3. 結果と考察 .....	52
4-3-1. 第一原理計算と機械学習力場(MLFF)の精度比較 .....	52
4-3-2. MLFF を用いたリチウムイオン粒界伝導性評価 .....	53
4-3-3. 粒界生成エネルギーに対する粒界イオン伝導性 .....	57
4-3-4. 空隙(キャビティ)に対する粒界イオン伝導性 .....	58
4-3-5. 粒界におけるリチウムイオンの拡散経路 .....	59
4-3-6. 粒界におけるリチウムイオンのポテンシャル .....	61
4-3-7. マテリアルズ・インフォマティクスを用いた粒界評価 .....	64
4-3-8. 機械学習手法の精度比較と重要度解析 .....	64
4-3-9. 粒界構造と粒界伝導度の関係 .....	66
4-3-10. 機械学習を用いた未評価粒界物性の推定 .....	70
4-3-11. ボルツマン統計を用いた全粒界イオン伝導度の推定 .....	73
4-3-12. 粒界サイズと粒界抵抗の関係 .....	75
4-4. 結言 .....	76
第五章: 総括 .....	77
参考文献 .....	81

## 第一章：序章

### 1-1. 緒言

1991年の商用化以来、リチウムイオン電池はスマートフォンやノートパソコンなどの小型電子機器の蓄電池として広く用いられ、我々の生活スタイルに大きな影響を与えてきた。近年では、再生可能エネルギーを用いた持続可能社会の実現に向けた蓄電池の活用にも着目されている。主な活用先として以下の2点があげられる。

#### 1-1-1. スマートグリッド・スマートコミュニティの実現

太陽光や風力発電をはじめとした再生可能エネルギーは自然由来の発電方式のため常に一定量供給されるわけではない。そのため、発電量が多いときに電力を蓄え、不足している箇所に分配するシステムを構築することで、はじめて効率的な電力運用が可能になる。我が国では産学官各分野でスマートグリッド・スマートコミュニティ構想の実現を目指している。<sup>1</sup> スマートコミュニティでは住宅やビル、工場、使っていない土地に再生可能エネルギー製造設備を大量導入する。この時、天候などが原因で過不足が生じた電力はIT技術を用いてコントロールし、全体の電力配分の最適化を行う。このスマートグリッドの実現には安価で大容量、長寿命の二次電池が不可欠である。



図 1-1. スマートコミュニティのイメージ。参考文献 1 より許可を得て掲載。

### 1-1-2. 電気自動車の普及

持続可能社会の実現に向けて自動車業界も大きな変化が望まれている。二酸化炭素排出量ゼロを目指したカーボンニュートラルの実現に向けて完全電気自動車や燃料電池車など走行時に二酸化炭素を排出しないゼロエミッションカーの普及が目指されている。図 1-2(a)は 2015 年以降の蓄電池の用途別市場規模の推移を示している。<sup>2</sup>ここで consumer use はスマートフォンやノートパソコンなどの一般用途、for vehicle は電気自動車用途、ESS/UPS は再生可能エネルギーなどを蓄電するデバイスとしての用途である。ここ数年で consumer use はほとんど変化がない一方、電気自動車や再生可能エネルギー用途の蓄電池の需要は大きく伸びている。図 1-2(b)には各地域における電気自動車の販売台数の推移を示した。<sup>3</sup>PHEV はガソリンと外部給電走行が可能なプラグインハイブリッド、BEV は外部給電のみで走行可能な完全電気自動車を表している。2010 年にはほとんどなかった市場がわずか 10 年で PHEV、BEV 合わせて中国で 500 万台、また EU では 450 万台近く販売されており指数関数的な伸びで販売台数が増加している。しかし、現在の BEV 用蓄電池性能は、ガソリン車性能を考慮すれば限定的であり、さらなる性能向上が求められている。具体的に、電池に求められる主な性能は、高容量、高速充放電、高寿命、低コストである。電池の容量は一回の充電で走行可能な航続距離に直結し、充放電速度は充電にかかる時間と車を動かす出力特性に関わる。自動車はリチウムイオン電池が一般的に使われているスマートフォンやノートパソコンと異なり、10 年レベルの寿命が求められる。また、現在車両コストの多くを占める電池の生産コストを下げることでさらなる普及が期待できる。

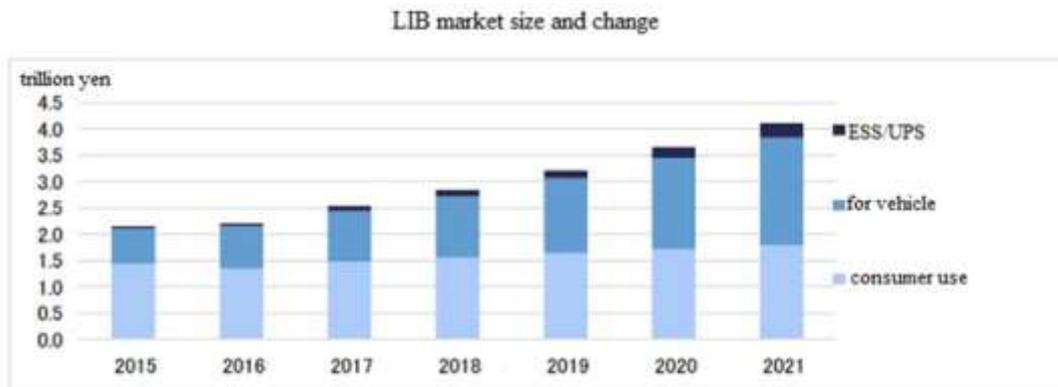


図 1-2(a). 世界の電池用途の推移。参考文献 2 より許可を得て掲載。

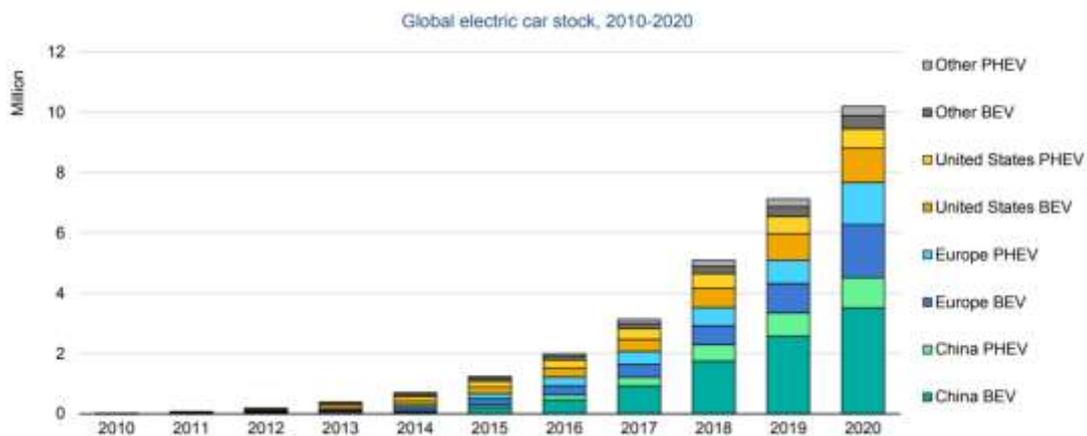


図 1-2(b). 電気自動車市場の推移。参考文献 3 より許可を得て掲載。

## 1-2. リチウムイオン電池の動作原理

現在使用されているリチウムイオン二次電池の代表的構成例は、正極にコバルト酸リチウム  $\text{LiCoO}_2$ 、負極に黒鉛  $\text{C}$ 、電解液にはエチレンカーボネート  $\text{EC}$  やジエチルカーボネート  $\text{DEC}$  などの有機溶媒中にリチウムイオン源となる  $\text{LiPF}_6$  などの支持電解質を溶かしたものをを用いている。リチウムイオン二次電池の充放電時の電気化学反応式を以下の(1-1)式に示す。

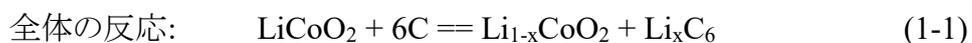
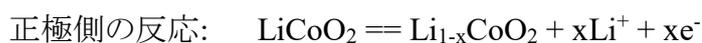


図 1-3 にリチウムイオン二次電池の模式図を示した。リチウムイオン二次電池は、充電時に正極材料中のリチウムイオンが脱離(デインターカレーション)し、負極に挿入(インターカレーション)する。放電時は充電時と逆方向にリチウムイオンが動く。充放電時に宿主構造を保持した状態でリチウムイオンが脱離・挿入するシンプルな反応であり高いサイクル特性の要因となっている。

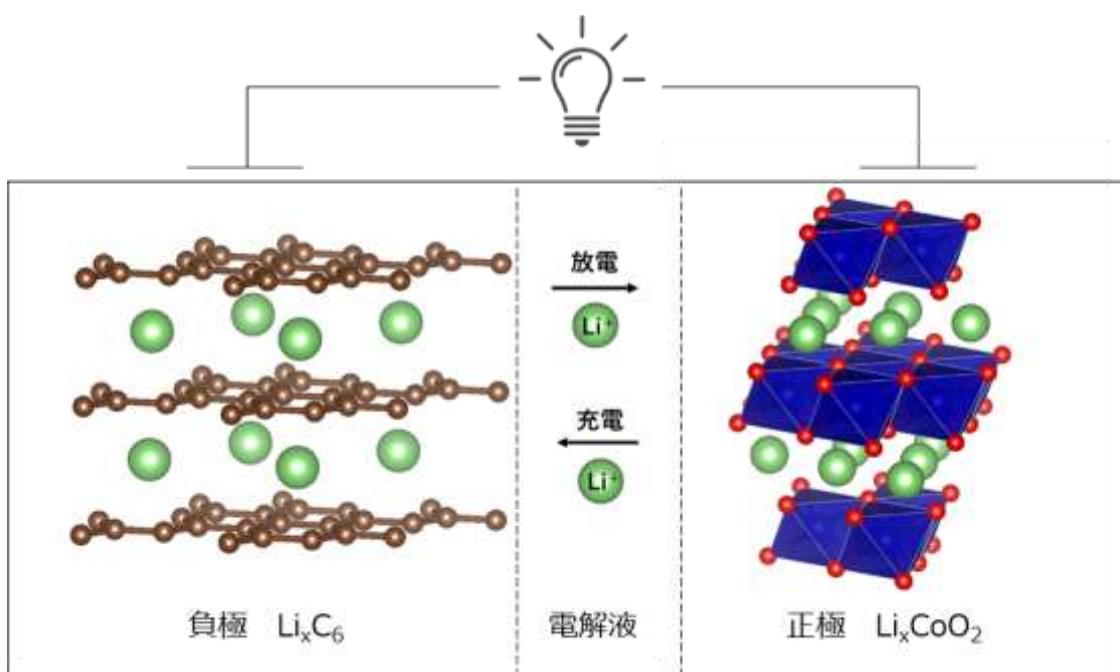


図 1-3. リチウムイオン電池の動作原理図。リチウムイオンが左側へ向かう反応が充電、右側が放電を示す。

### 1-3. 全固体電池

現在使用されているリチウムイオン電池には可燃性の有機電解液が用いられており爆発や液漏れの危険性がある。<sup>4</sup> この問題は可燃性電解液を不燃性固体電解質に変更することで解決できる。一般的に固体中では、液体と比較してリチウムイオンの拡散が非常に遅く室温で十分なレートと容量を確保するような充放電は困難であった。しかし、近年液系に匹敵するリチウムイオン拡散性を持った固体電解質が報告されている。<sup>5,6</sup> このような状況を踏まえて、菅野らは全固体電池のエネルギー密度と出力の関係を図 1-4 のように示した。<sup>7</sup> 横軸はエネルギー密度、縦軸は出力特性を表す。電気自動車に求められる性能として、航続距離の指標であるエネルギー密度と充電性能を表す

出力特性があるが、近年の優れた固体電解質材料の開発によって、両方の特性を満たす全固体電池製作が実現可能と評価されている。

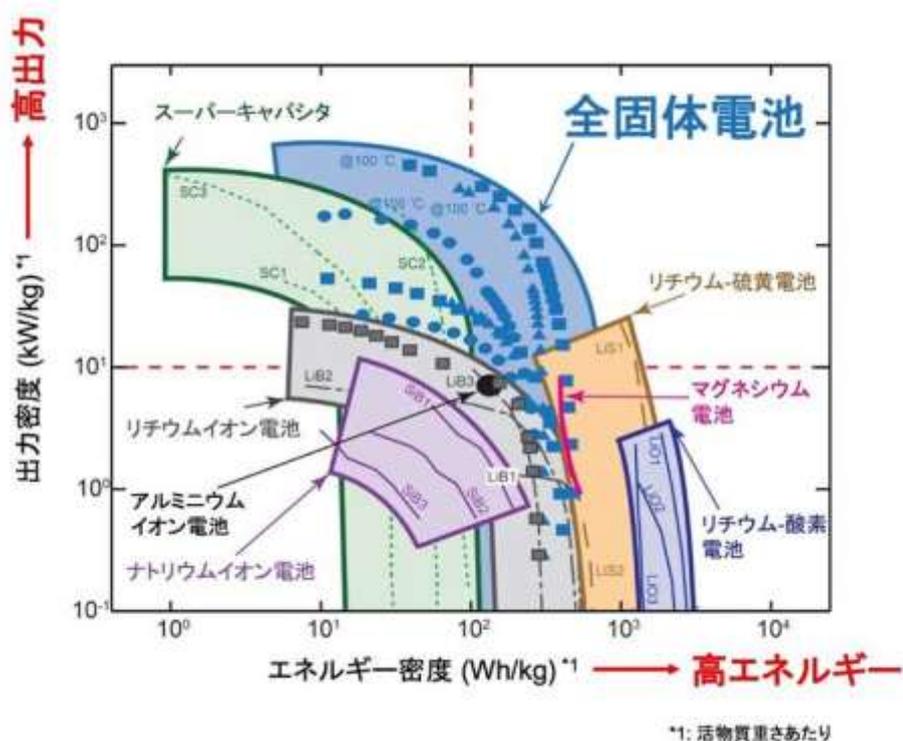


図 1-4. 全固体電池のエネルギー・出力図。参考文献 7 より許可を得て掲載。

また、電解質を固体化した全固体電池では積層化(バイポーラ化)した直列接続が可能である。従来の液系電池では、単電池をパッケージ化してから接続する必要があったが、全固体電池では電池性能に直接関係しないセルパッケージに要していた体積分が不要になるため、体積エネルギー密度を大きく向上させることができると考えられる。さらに、全固体電池では液系電池と比較して輸率が高い。液系電池の充放電ではリチウムイオンの拡散のみならず溶媒和イオンの拡散も起こる。この、キャリアイオン以外の拡散は外部の電気エネルギーとして取り出すことができないためエネルギーロスになる。全固体電池ではリチウムイオン以外の拡散が起こらないため輸率が1になり高出力特性に寄与する。

### 1-3-1. 代表的な固体電解質

これまで固体電解質は液系と比較してイオン伝導度が低いと考えられてきたが、液系電解質に匹敵するリチウムイオン伝導度 ( $10^{-2}$  S/cm、室温) を有する LGPS の発見により状況が一変した。<sup>6</sup> 図 1-5 に代表的なリチウムイオン伝導体のアレニウスプロットを示す。<sup>8</sup> 現在、最高クラスの室温リチウムイオン伝導度は硫化物で  $10^{-2}$  S/cm、酸化物で  $10^{-3}$  S/cm 程度が報告されている。硫化物系は酸化物と比較して高いイオン伝導度を有している。また、硫黄は酸素と比較して成形性に優れており圧粉体でも粒界抵抗などが生じにくいのが特徴である。一方、化学的に不安定であり図 1-6 に示すように電位窓は酸化物系と比較して非常に狭く電極 | 電解質界面で SEI が形成される。また、大気安定性が低く、大気中の水分と反応して硫化水素等が発生し劣化する恐れがある。

酸化物イオン伝導体は価電子バンド上端と伝導バンド下端のエネルギーギャップが大きく、硫化物と比較して高い電圧条件下での使用が可能である。また、大気安定性が高く、 $H_2S$  ガスが発生しにくいことから硫化物と比較して安全といえる。リチウムイオン伝導体としては Na Super Ion Conductor (NASICON) 型、ガーネット型、ペロブスカイト型をもとに様々な固体電解質が提案された。その中でも、特に Ta, Ga, Al をドーブしたガーネット型構造の  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  (LLZO) と NASICON 型の  $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$  (LATP) が高いイオン伝導性を有している。LLZO は金属リチウムに対して高い安定性が報告されている。図 1-6 に示した計算による電位窓評価結果においても LLZO は負極の還元に対して高い安定性を有していることが分かる。<sup>9</sup> しかし、大気中の水分と反応し劣化が起こるため取り扱いが困難である。また LATP は図 1-6 からわかる通り、負極の還元に対して耐性が低い。これにより金属リチウムを負極に用いた場合、容易に還元分解されてしまう。

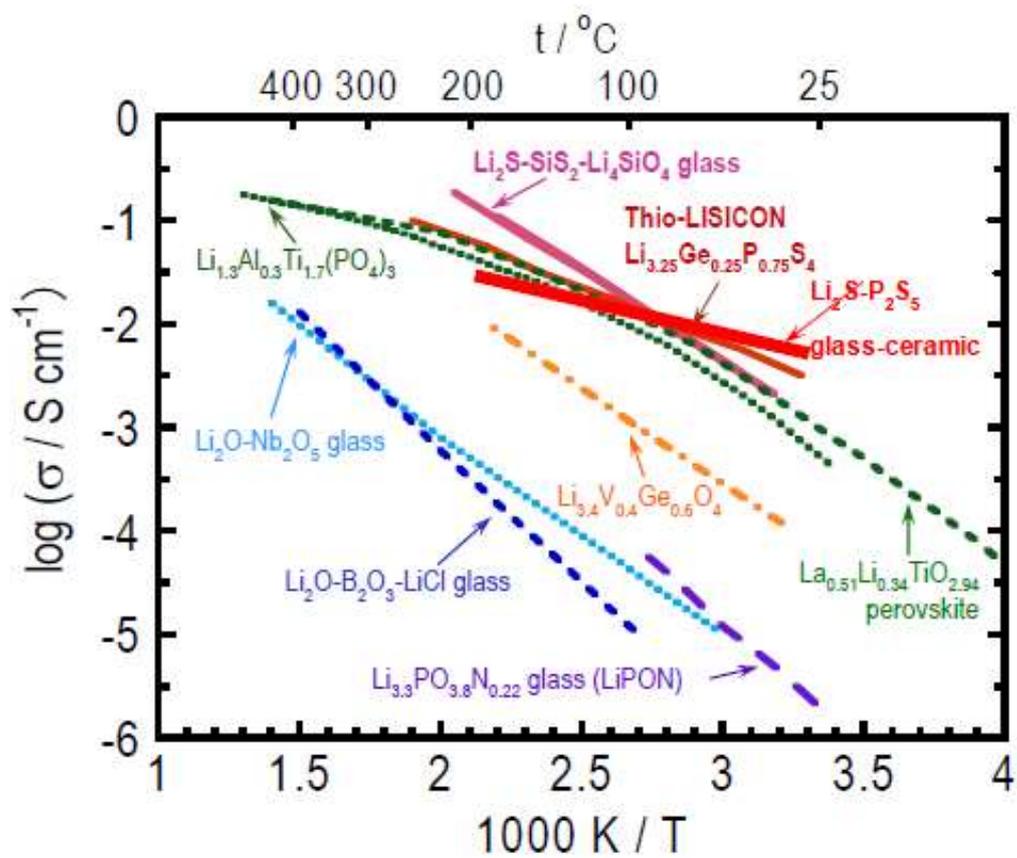


図 1-5. 代表的なリチウムイオン伝導体のアレニウスプロット。参考文献 8 より許可を得て掲載。

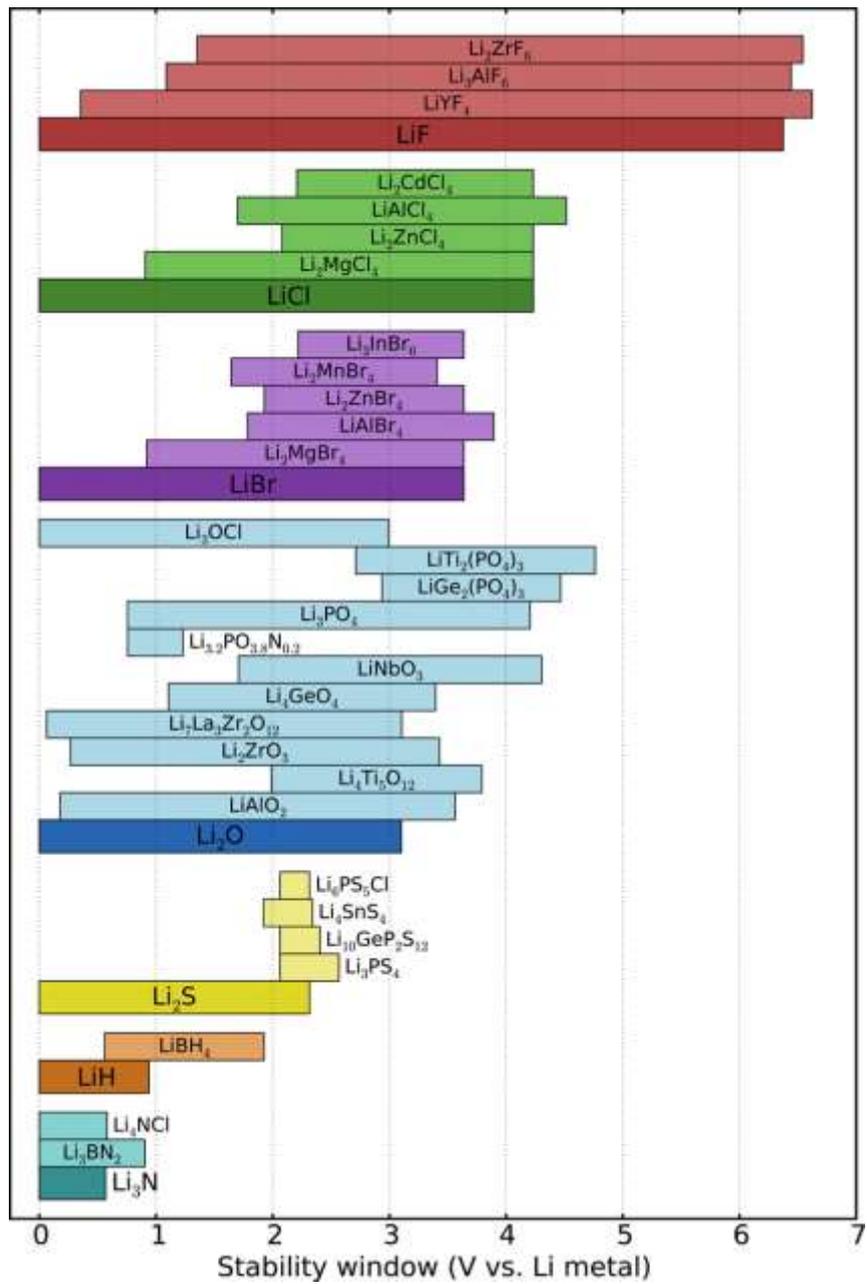


図 1-6. 凸包計算により求めた代表的な固体電解質の電位窓。参考文献 9 より許可を得て掲載。

#### 1-4. NASICON 型固体電解質

1976年、Goodenoughらは $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ が $300^\circ\text{C}$ で $\leq 5 \text{ S cm}^{-1}$ であることを報告した<sup>10</sup>。この材料はNa Super Ion Conductor (NASICON)と呼ばれ、当時最高のイオン伝導度を有していた。その後、ナトリウムイオンをリチウムイオンやマグネシウムイオンに置換した材料も報告されている。NASICON型構造は一般式 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ で表されるオルトリン酸塩に由来する構造であり、Mサイトには4価の遷移金属が占有する。表1に代表的なNASICON型固体電解質のイオン伝導性を示した。高リチウムイオン伝導性を示すNASICON型酸化物には $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ のTiをAlに一部置換したLATP ( $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ )や $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) ( $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ )が報告されている<sup>11,12</sup>。しかし、Tiを含む材料は還元性が高く、LATPは金属リチウムと反応する<sup>13,14</sup>。

その中で、Goodenough氏らは上述のLATP, LAGPの八面体サイトにあるTi, GeをZrで置換した $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (LZP)を固体電解質、金属リチウムを負極材とした全固体電池の動作を報告した<sup>15</sup>。安定したサイクルを実現したことから、LZPは金属リチウムと反応しない固体電解質であると考えられた。これは、Tiが+2, +3, +4価の安定酸化状態が知られているのに比べ、Zrでは+2, +4価のみが安定になることに関連すると考えられてきた。しかし、最近、我々は第一原理計算と実験により、LZPとLi金属は、熱力学的には共存が可能ではなく分解反応が発生することを確認した。<sup>16</sup>分解反応の生成物である $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ および $\text{Li}_3\text{P}$ が金属リチウムに対して安定であることから、不動態膜が生成し安定な充放電に寄与していると考えられる。また、LZPのイオン伝導度は $10^{-5} \text{ S/cm}$ 程度と低く<sup>17</sup>、元素置換などによる性能向上が検討されている。Zrの一部をCaで置換した $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ は $10^{-4} \text{ S/cm}$ 程度の高いイオン伝導度を示す<sup>17-19</sup>。このように、元素置換によるイオン導電性の試みは始まったばかりであり、対象となる材料も一原子を置換した系に関する研究が多い。

結晶学的な研究は古くからおこなわれている。<sup>20-22</sup> $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の構造を図1-9に示す<sup>16</sup>。 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ は常温下で空間群 $R3C$ に属し、 $\text{PO}_4$ 四面体と $\text{ZrO}_6$ 八面体が頂点を共有することで3次元ネットワークを形成している。Liは6bサイトの周りにスプリットサイトとして存在する36fサイトに部分占有していると考えられている(図1-10)。 $\text{Zr}^{4+}$ イオンを部分的に $\text{M}^{3+}$ や $\text{M}^{5+}$ イオンで置換することで電気的中性条件を保つために組成はそれぞれ、 $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}^{4+}\text{M}_x^{3+}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}^{4+}\text{M}_x^{5+}(\text{PO}_4)_3$ となる。リチウムイオ

ンの拡散は2つの6bサイトの間にある18eサイトを経由して起こり3次元ネットワークを形成することで高いリチウムイオン伝導度に寄与している(図1-11)。<sup>23</sup>

材料シミュレーションによる研究例は、NASICON型材料ではこれまでにナトリウムイオン伝導体、LATP、LAGP系を中心に多くの研究がなされているが、<sup>24-29</sup>近年再発見されたLZP系については研究例が少ない。最近、我々は上述したような金属リチウムに対する電位窓に関する研究と第一原理分子動力学法を用いたリチウムイオン導電性に関する研究を実施している。<sup>16</sup>分子動力学法によって、拡散経路(図1-11)や、複数のリチウムイオン同士が相互作用して伝導するようなホッピング機構を明らかにした。またZrサイトにCaを置換することで、欠陥濃度の増大によるイオン伝導機構の向上と、ドーピングしたCaがLiをトラップする効果であるとトレードオフ効果を明らかにしており、材料シミュレーションの有用性を示している。<sup>30</sup>

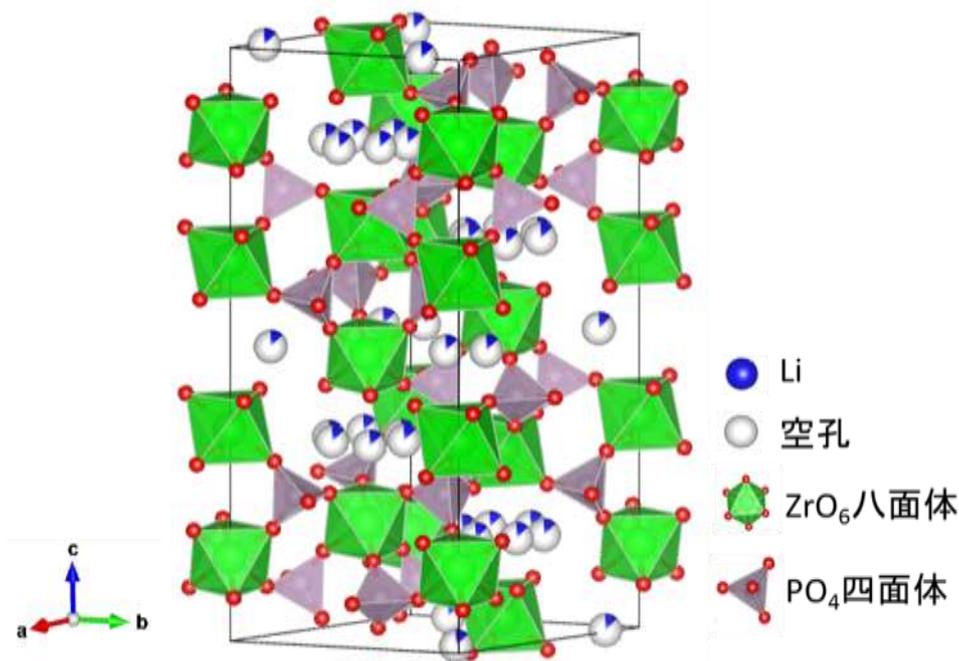


図 1-9.  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  の構造。

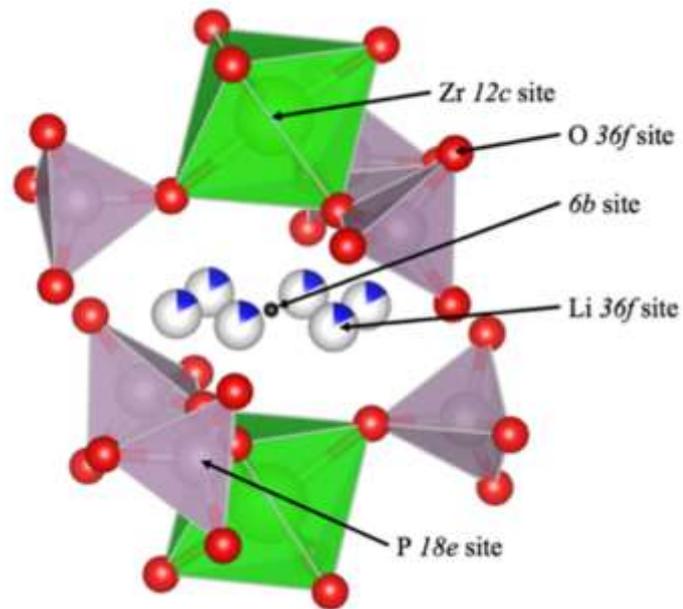


図 1-10.  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  の  $6b$  サイト廻りの局所構造。参考文献 16 より許可を得て記載。

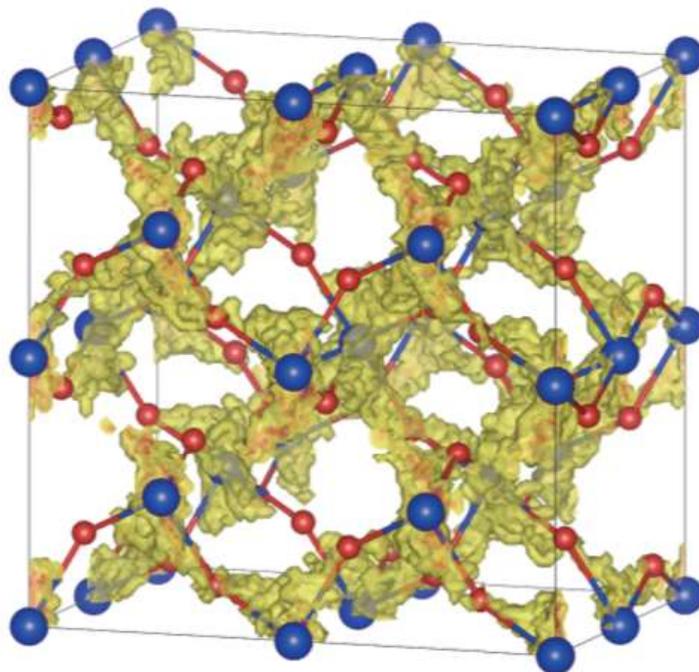


図 1-11. 第一原理分子動力学法により求めたリチウムイオンの拡散経路。青色が  $6b$  サイト、赤色が  $18e$  サイトである。参考文献 23 より許可を得て掲載。

表1. NASICON 型リチウムイオン伝導体のイオン伝導度と活性化エネルギー。

Electrolyte	Structure	$\sigma(\text{RT}) (\text{S cm}^{-1})$	$E_a (\text{eV})$	Ref
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	crystalline	$2 \times 10^{-6}$	-	31
$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	crystalline	$7 \times 10^{-4}$	-	31
$\text{Li}_{1.3}\text{Sc}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	crystalline,	$7 \times 10^{-4}$	-	31
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	crystalline, rhombohedral	$8.06 \times 10^{-7}$	0.56	32
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	crystalline, rhombohedral	$2 \times 10^{-4}$	0.28	15
$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	crystalline, rhombohedral	$3.44 \times 10^{-5}$	0.43	32
$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	crystalline, rhombohedral	$0.85 \times 10^{-4}$	0.29	33
$\text{Li}_{0.91}\text{Hf}_{2.022}(\text{PO}_4)_3$	Crystalline	$3.2 \times 10^{-7}$		34
$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	crystalline, rhombohedral	$4.9 \times 10^{-5}$		18
$\text{Li}_{1.15}\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{1.85}(\text{PO}_4)_3$	crystalline, rhombohedral	$3.4 \times 10^{-5}$		19
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	crystalline, hexagonal $a = 8.25,$ $c = 20.65$	$4.0 \times 10^{-4}$	0.35	12
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	Glass-ceramics, rhombohedral $a=8.276, c=20.394$	$1.18 \times 10^{-3}$		11

### 1-5. 次世代電池

リチウムイオン二次電池は将来的な価格高騰や資源の利用制限が発生することが予測されている。これは、リチウムイオン二次電池の需要増加に伴って大量のリチウムが消費されるためである。図 1-13 に地球の地殻中に存在する元素の存在量を示した。<sup>35,36</sup> リチウムの存在量は豊富ではなく、地殻中の珪素 (Si) に対する相対的存在量はわずかに 20 ppm である。その上、図 1-14 に示すように<sup>37</sup>、リチウム資源は南アメリカなど一部の地域に偏在しており、リチウム資源の安定供給の観点では社会情勢などの変化に左右される可能性がある。また、塩湖で採取されるリチウム塩は、太陽光で水の蒸発させる工程を経る必要があるため、年間の生産量もおのずと上限が発生することも懸念されている。

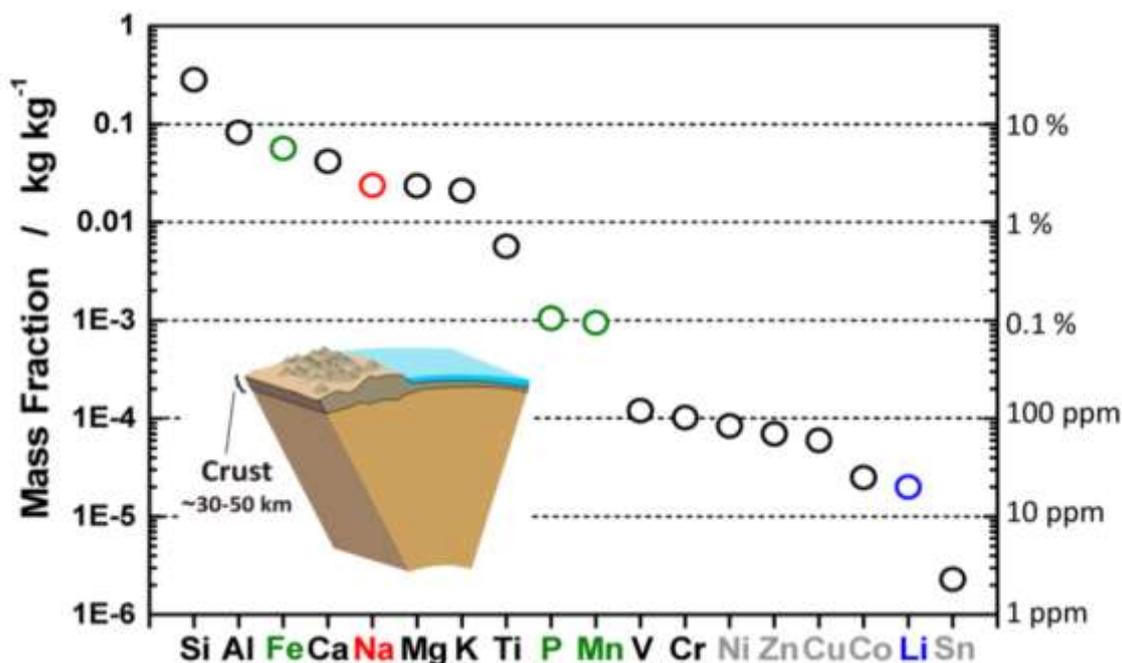


図 1-13. 各元素の地中の埋蔵量。参考文献 35、36 より許可を得て掲載。

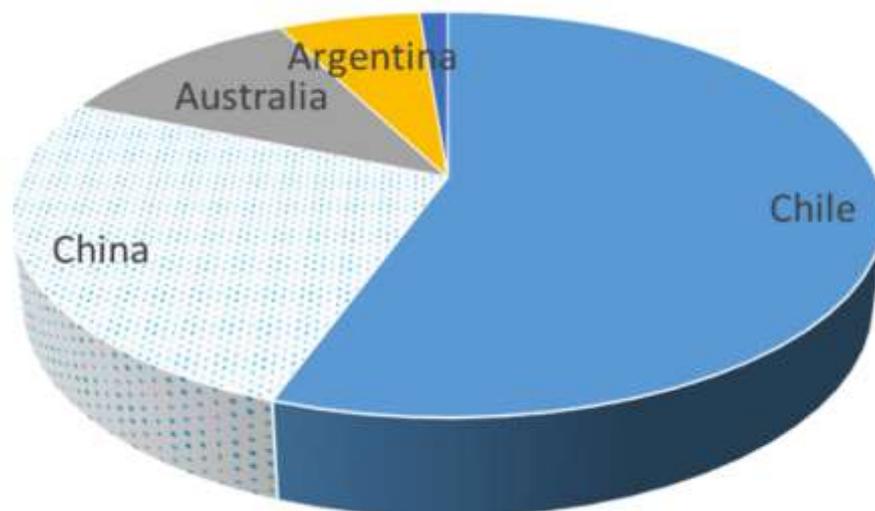


図 1-14. リチウムの地域別生産量。参考文献 37 より許可を得て掲載。

このような背景から、リチウムイオン二次電池に代わる様々な代替電池の研究が進められている。<sup>38</sup> 図 1-15 に様々な二次電池のエネルギー密度を示す。<sup>38</sup> 電荷移動をするイオンは、カチオン性シャトル ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) とアニオン性シャトル ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) に分けられ、電池の種類は多岐に渡る。これに関連して、ナトリウムイオン電池、塩化物イオン電池、亜鉛空気電池、ナトリウム空気電池、フッ化物イオン電池、金属硫黄電池、マグネシウムイオン電池、リチウム空気電池、マグネシウム空気電池が注目を集めている。

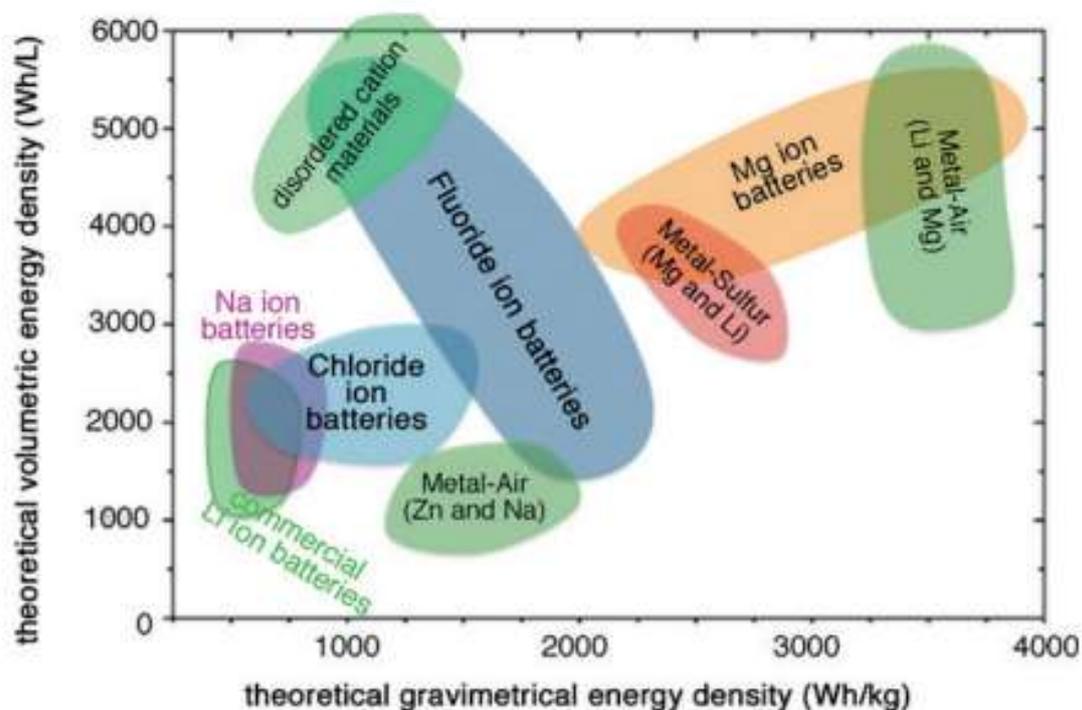


図 1-15. 様々な二次電池のエネルギー密度。参考文献 37 より許可を得て掲載。

### 1-6. Mg イオン電池

マグネシウムイオン電池はキャリアが 2 価であるため 1 価のリチウムイオン電池と比較して負極のエネルギー密度が大きい。金属リチウムのエネルギー密度が  $2066 \text{ mAh cm}^{-3}$  に対して金属マグネシウムはおよそ 2 倍の  $3866 \text{ mAh cm}^{-3}$  である。<sup>39,40</sup> また、金属リチウムは水と激しく反応するのに対して、金属マグネシウムはマグネシウム酸化物や水酸化物が表面に薄い不導体膜を形成することで安定化する。さらに、充放電の際に生じる金属リチウムのデンドライドがマグネシウムでは生成されない。このことから金属マグネシウムは金属リチウムと比較して容量が大きいだけでなく安全な負極材料であるといえる。Mg イオン電池実現への課題は電解質材料にある。従来の溶媒を使用した場合、電極 | 電解質界面で形成される SEI がリチウムイオン電池では伝導するのに対してマグネシウムイオン電池では伝導しないため専用の電解質開発が必要である。<sup>41</sup> グリニャール試薬をエーテル溶媒、またはテトラヒドロフラン (THF) に溶かしたものを基にした電解液が開発されている。<sup>41</sup> 一方、グリニャール試薬に含まれる塩化物イオンは腐食を引き起こし、酸化限界電位は  $2 \text{ V vs Mg/Mg}^{2+}$  と電位窓を狭めてしまう。そのた

めグリニャール試薬を用いない代替電解質として固体電解質の開発が望まれている。マグネシウムイオンはリチウムイオンと比較して電荷密度が大きいため固体中の拡散が困難であるが<sup>42,43</sup> 現在高マグネシウムイオン伝導体の研究開発が盛んにおこなわれている。

### 1-6-1. マグネシウムイオン伝導体

表 2 に酸化物 Mg イオン伝導体のイオン伝導度と活性化エネルギーを示す。現在、高マグネシウムイオン伝導を示す材料に NASICON 型構造を有する  $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$  がある。イオン伝導度は 573 K で  $2.1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 、活性化エネルギーは 0.68 eV である。<sup>44</sup> この材料は  $(\text{Nb}, \text{Hf})\text{O}_6$  八面体と  $\text{PO}_4$  四面体が酸素を介して頂点共有する構造であり、マグネシウムイオンはその隙間を通過して拡散する。NASICON 型と局所的には同様の結合様式を持ちながら別のネットワークポロジを持つ  $\beta$  硫酸鉄構造  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (MZP) も高いマグネシウムイオン伝導を示すことが知られている。<sup>45-47</sup>  $\text{Mg}_{0.7}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_4(\text{PO}_4)_6$  のイオン伝導度は 573 K において  $1.1 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  であり活性化エネルギーは 0.92 eV である。<sup>47</sup> これら、二つの材料は組成と結晶構造が異なるためどちらの要因がイオン伝導度に寄与しているか不明である。

表 2. 酸化物 Mg イオン伝導体のイオン伝導度と活性化エネルギー

Electrolyte	Structure	$\sigma$ ( $\text{S cm}^{-1}$ )	Ea (eV)	Ref
$(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$	crystalline, rhombohedral	$2.1 \times 10^{-6}$ (573 K)	0.68	44
$\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	crystalline, monoclinic	$1 \times 10^{-5}$ (873 K)	1.6	47
$\text{Mg}_{0.7}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_4(\text{PO}_4)_6$	crystalline, monoclinic	$1.1 \times 10^{-7}$ (573 K)	0.92	47
$\text{MgHf}(\text{WO}_4)_3$	crystalline	$2.5 \times 10^{-4}$ (873 K)	0.84	48

$\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_2(\text{PO}_4)_3$	crystalline	$6.80 \times 10^{-6}$	-	49
(973 K)				

## 1-7. 材料シミュレーションと材料インフォマティクスの展望

蓄電池材料の研究開発において、材料物性の本質的理解や効率的探索のために材料シミュレーションや材料インフォマティクス手法の利活用が注目されるようになってきた。本節では、これらの計算機上で行われる手法の現状と展望を概説する。

### 1-7-1. 材料シミュレーション手法

材料シミュレーションの代表的な手法として、量子力学に基づく第一原理計算が知られている。第一原理計算は、実験結果をよく再現する高精度計算手法であり、実験結果と併用して、化学反応や物性発現機構と原子／電子構造の関係性を直接的に理解できるツールとして活用されてきた。第一原理計算は高精度である一方、計算時間や必要とする計算リソースが高コストになるため、上述した特定の材料を解析するツールにはなるが、多数の材料を評価して、新材料を発見するための計算主導的用途への適用は困難と考えられてきた。しかし、コンピュータ性能の向上によって、無機固体材料の大量計算が可能になってきており、Materials Project<sup>50</sup> や Open Quantum Materials Database (OQMD)<sup>51</sup> などの 10 万件以上の各種物性情報を含む第一原理計算結果のデータベースが作成され計算先行の材料開発の可能性が提示された。現在の第一原理計算データベースには比較的lowコストで得られる静的情報(全電子エネルギー、格子定数、機械的特性、電子構造など)のみが集められている。新規固体電解質材料の開発に必要な原子の動的情報(イオンのホッピングエネルギー等)は、コスト的観点から第一原理計算を用いての網羅的収集は当面困難であると考えられる。一方で、計算コストの小さいシミュレーション手法として経験的なポテンシャルを用いる力場計算があるがその計算精度は経験パラメータに依存する。計算コストと計算精度はトレードオフ関係にあり、課題によって適切に手法を選択する必要がある。最近のトピックスとして、第一原理計算と力場計算の中間的手法として機械学習力場が注目されている。<sup>52-58</sup> 機械学習力場は第一原理計算結果の一部を機械学習によって学習させた力場であり、計算コストは通常力場計算に劣るものの計算精度を向上させること

ができる。今後、機械学習力場の発展により動的情報も含めた材料データベースの作成が期待されている。

### 1-7-2. マテリアルズ・インフォマティクスの展望

現在情報科学と材料科学が融合した新規分野である「マテリアルズ・インフォマティクス」が注目されている。<sup>59-68</sup> 情報科学は近年の AI ブームにより様々な学問との融合が検討されており、化学系分野では「ケモインフォマティクス」が先行分野として成果を上げている。材料科学と融合したマテリアルズ・インフォマティクスは現在発展途上であるもののすでに固体電解質材料開発の重要な指標であるイオン伝導度の予測等も行われており、情報科学を活用した材料開発に注目が集まっている。<sup>59-63</sup> マテリアルズ・インフォマティクスの活用手法としては主に予測と要因解析の二通りがあると考えられる。予測は既存のデータベースを学習し未知の組成や物性の評価を行う。すでに大規模データベースを学習することによる未知材料予測が行われている。要因解析は学習に用いた情報の中で目的の物性に与えている影響(相関)の度合いを定量化する手法である。マテリアルズ・インフォマティクスは材料研究開発のスピードを向上させ、合理的・効率的な研究が可能になるものとして期待されており、様々な企業においても積極的に取り入れられるようになってきている。

### 1-8. 本論文の目的

従来の材料研究は実験的試行錯誤が主であったが前節で示した計算科学の活用により研究手法の選択肢は大幅に広がっている。これまでの材料開発は一部の類稀な才を持つ材料研究者の経験や勘によって成し遂げられてきた。しかし、計算科学の活用により研究プロセスを合理化することで、それら成果を一定のスキルを身に着けた研究者まで広げることができると考えられる。本論文では有望な固体電解質材料である NASICON 型材料の抱える問題点に対して材料シミュレーションとマテリアルズ・インフォマティクスの活用を試み、これら手法の有用性の検討を行った。

以下に各章ごとの目的を示す。

第二章では材料シミュレーション先行型研究として未知材料をバーチャルで作成し物

性評価を行った。高マグネシウムイオン伝導を示す材料に NASICON 型構造を有する  $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$  と  $\beta$  硫酸鉄型構造を有する  $\text{Mg}_{0.7}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_4(\text{PO}_4)_6$  がある。ナトリウムイオン伝導体  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  では NASICON 型と  $\beta$  硫酸鉄型の 2 種類の構造があるが NASICON 型の方が高イオン伝導を示すことが知られている。<sup>10</sup> $\text{Mg}$  イオン伝導体において同組成の NASICON 型と  $\beta$  硫酸鉄型の比較は存在しない。そこで  $\beta$  硫酸鉄型で合成報告があり、バーチャルで NASICON 型構造の作成が容易な  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (MZP) を用いた比較を検討した。NASICON 型構造、 $\beta$  硫酸鉄構造 MZP のイオン伝導性を高精度シミュレーションが可能な第一原理分子動力学計算を用いて評価することで結晶構造とイオン伝導性の関係性を調査した。

第三章では材料シミュレーションとマテリアルズ・インフォマティクスを用いて複雑組成の最適化を試みた。LZP の置換についてこれまで一元素置換のみ検討されてきた。置換する元素を増やすと置換比率を含めた組み合わせを考えた際に指数関数的に探索空間が増大する。そのため、複数元素置換は研究コストの観点で困難であるが、さらなる物性の向上には不可欠な試みである。複数置換の最適化を材料シミュレーションにより行い、さらなる効率化の検討として情報科学の導入を検討した。

第四章では実験的評価が困難な粒界構造とイオン伝導性の関係を材料シミュレーションとマテリアルズ・インフォマティクスを用いて評価した。LZP は粒界によりイオン伝導性が低下することが知られている。<sup>19</sup>しかし、粒界構造の複雑性より第一原理計算のような高コスト手法による動的挙動をシミュレーションすることは困難である。そこで第一原理計算結果を学習させた機械学習力場を用いて LZP の粒界イオン伝導性を評価した。また、得られた結果に対して機械学習による要因解析を行うことで粒界構造がイオン伝導性に与える影響を定量的な評価を目的とした。

## 1-9. 本論文の構成

本論文では本章を含め、五章で構成される。その内容は以下の通りである。

### 第一章：序論

リチウムイオン電池の社会的要請、動作原理、現状のリチウムイオン電池が抱える課題と次世代電池の展望を述べた。この中で、将来電池設計における固体電解質材料の重要性と意義を述べた。多くの材料がこれまで研究されてきたが、NASICON 型材料は電位窓とイオン導電性の観点で実用化に有望であることを述べた。以上の、現状の研究進捗と今後の展望に基づき、本博士論文における目的を設定した。

### 第二章：NASICON 材料 分子動力学法による評価(Mg イオン伝導体)

NASICON型 Mg イオン伝導体の高イオン伝導度の要因を調査するために結晶構造の異なる  $\beta$  硫酸鉄型と NASICON 型の MZP についてイオン伝導度評価を評価する。伝導度評価は第一原理分子動力学法、結晶構造の圧力・温度依存性評価を第一原理フォノン計算により評価した。

### 第三章：NASICON 材料 分子動力学法とベイズ最適化による組成最適化

NASICON 型リチウムイオン伝導体である LZP は少量の元素置換によりイオン伝導の向上が報告されている。これまで、研究コストの観点で一元素置換までの試みしか行われてこなかった。本章では高速な物性評価が可能な力場計算を用いて組成比を含めた二元素置換体の最適化を行った。また、さらなる効率化を検討するために情報科学的手法であるベイズ最適化を用いて研究コスト削減の可能性を示した。

### 第四章：NASICON 材料 粒界伝導度評価

酸化物系イオン伝導体では粒界の影響によりイオン伝導度が低下することが知られている。一方、粒界構造の複雑性から第一原理計算のような高精度手法ではイオン伝導性などのマクロな物性値をシミュレーションすることは困難である。そこで力場計算に第一原理計算結果を学習させたハイスループット力場を構築し粒界モデルのイオン伝導をシミュレーションした。

## 第五章：総括

各省で得られた結果を総括した。

## 第二章：NASICON 材料 Mg イオン伝導体

### 2-1. 緒言

現在、高マグネシウムイオン伝導を示す材料に NASICON 型構造を有する  $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$  がある。イオン伝導度は 573 K で  $2.1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 、活性化エネルギーは 0.68 eV である。<sup>44</sup> この材料は  $(\text{Nb,Hf})\text{O}_6$  八面体と  $\text{PO}_4$  四面体が酸素を介して頂点共有する構造であり、Mg イオンはその隙間を通過して拡散する。NASICON 型と組成式が一致する多形であり、局所的には同様の結合様式を持ちながら別のネットワークポロジーマを持つ  $\beta$  硫酸鉄構造  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (MZP) も同様に高いマグネシウムイオン伝導を示すことが知られている。<sup>45,46</sup>  $\text{Mg}_{0.7}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_4(\text{PO}_4)_6$  のイオン伝導度は 573 K において  $1.1 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  であり活性化エネルギーは 0.92 eV である。<sup>47</sup> ナトリウムイオン伝導体  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  においては NASICON 型と  $\beta$  硫酸鉄型の 2 類の構造があるが NASICON 型の方が高イオン伝導を示すことが知られている。<sup>10</sup> 一方で、マグネシウムイオン導電体ではこれまでにイオン導電性が調査されてきた対象範囲が少なく、同一組成において二つの結晶構造に対するイオン導電性を比較した研究例がないため、高いイオン導電性をしめす結晶構造の設計指針が得られていない。そこで、第二章では同組成の NASICON 型と  $\beta$  硫酸鉄型のイオン伝導度を材料シミュレーションを用いて比較することで高いマグネシウムイオン伝導性材料の設計指針を得ることを目的とした。なお、対象材料は比較的シンプルな組成でシミュレーションが容易な  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (MZP) とし、NASICON 型構造、 $\beta$  硫酸鉄構造のイオン伝導度を評価した。

## 2-2. 計算条件

### 2-2-1. 第一原理計算

構造緩和は密度汎関数 (DFT) 第一原理計算<sup>69</sup> を用いて行った。シミュレーションソフトは Vienna ab initio simulation package (VASP)<sup>70-73</sup>、平面波基底に projector augmented-wave (PAW)<sup>74,75</sup> を用いた。電子交換相互作用には generalized gradient approximation (GGA)、PBEsol<sup>76</sup> を用いた。平面基底関数のカットオフエネルギーは 500 eV とし、波数空間の解像度を表す K 点を 1000 として入力した。K 点とは  $N_x$ 、 $N_y$ 、 $N_z$  を波数空間上の x、y、z それぞれのグリッド数、 $N_{\text{atom}}$  を単位格子中の原子数とした場合の  $N_x \times N_y \times N_z \times N_{\text{atom}}$  でありおおむね 1000 になるように整数  $N_x$ 、 $N_y$ 、 $N_z$  を決定した。

### 2-2-2. 計算対象

図 2-1 に NASICON 型、 $\beta$  硫酸鉄型構造 MZP の結晶構造を示した。NASICON 型 MZP は合成報告がないため NASICON 型構造を有し結晶構造データベース (ICSD) にて Catti らによって報告された  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (ID:92250<sup>77</sup>) の Li を Mg に置換することで構造を作成した。 $\beta$  硫酸鉄型 MZP は Gobechiya らによって報告された構造 (ID:250452<sup>78</sup>) を用いた。

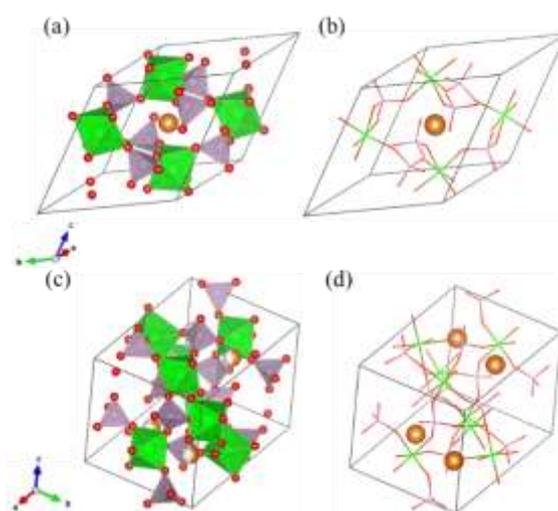


図 2-1. (a)と(b)には NASICON 型、(c)と(d)には  $\beta$  硫酸鉄型 MZP の結晶構造を示した。 $\text{ZrO}_6$  八面体、 $\text{PO}_4$  四面体、酸素とマグネシウムはそれぞれ緑、ラベンダー、赤、オレンジ色で表した。

### 2-2-3. NASICON 型および $\beta$ 硫酸鉄構造の Mg イオン配列

表 2-1 には DFT で構造緩和を行った(a)NASICON 型構造、(b)  $\beta$  硫酸鉄構造の格子定数を示した。NASICON 型構造では単位格子中には 3 個の Mg が存在し安定サイトの候補として  $6b$  サイトと  $36f$  サイトが考えられる。 $36f$  サイトは  $6b$  サイト周りのスプリットサイトである。Mg/空孔配列は組み合わせ数が膨大で網羅的検討が困難であったため高効率で最適解を探索できる遺伝的アルゴリズム(GA)<sup>79-81</sup>を用いて求めた。図 2-2 に GA の結果を示した。その結果、Mg を  $6b$  サイトに配置した図 2-2(b)の場合で最安定となった。

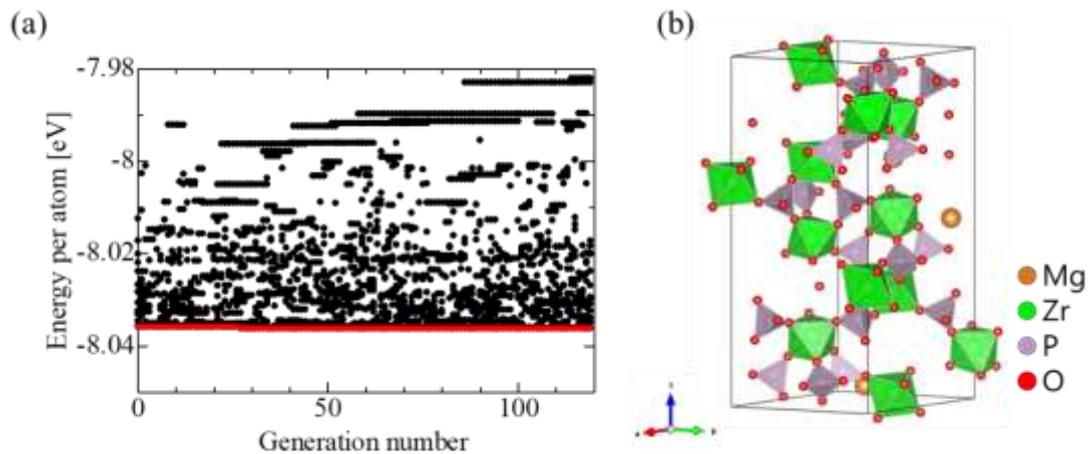


図 2-2. 遺伝的アルゴリズム(GA)による NASICON 型 MZP の Mg/空孔配列決定の結果。(a) 世代数に対する一原子当たりのエネルギー値。(b)GA によって決定した Mg/空孔配列。

表 2-1. GA および DFT を用いて緩和された結晶構造の格子定数、格子体積、最安定構造の全電子エネルギー (a), (b)は NASICON 型構造、 $\beta$  硫酸鉄構造を有する  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  を示す。

	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Cell volume per atom / $\text{\AA}^3 \text{atom}^{-1}$	Electron energy per atom / $\text{eV atom}^{-1}$
(a)	8.91	8.98	22.4	89.80	89.99	119.99	14.8	-8.041
(b)	12.52	8.97	8.95	90.00	90.49	90.00	14.4	-8.055

$\beta$  硫酸鉄構造 MZP 中の Mg は  $4e$  サイトに占有し Mg と空孔が同数存在する。単位格子 ( $\text{Mg}_2\text{Zr}_8\text{P}_{12}\text{O}_{48}$ ) の Mg と空孔の配列を全通り計算し最安定配列を決定した。配列の違いによる体積とエネルギーの差はそれぞれ一原子当たり  $0.19 \text{ \AA}^3$  と  $12 \text{ meV}$  であり配列による差はほとんど見られなかった。特段の指定がない場合、GA で得られた Mg 空孔配列を用いて以下の計算を行った。表 2-1 からわかる通り NASICON 型構造は  $\beta$  硫酸鉄構造と比較してわずかに不安定 (一原子当たり  $14 \text{ meV}$ ) でありかつ  $\beta$  硫酸鉄型 (一原子当たり  $14.4 \text{ \AA}^3$ ) と NASICON 型 (一原子当たり  $14.8 \text{ \AA}^3$ ) では体積差も小さい。そのため、NASICON 型 MZP は合成報告がないものの十分合理的な構造であると考えられる。マグネシウムイオン伝導度は第一原理分子動力学法 (FPMD) を用いてそれぞれの構造について求めた。

#### 2-2-4. 第一原理分子動力学計算 (FPMD)

図 2-3 に FPMD を行うために単位格子  $\text{Mg}_2\text{Zr}_8\text{P}_{12}\text{O}_{48}$  を拡張した超格子を示した。作成した超格子の NASICON 型、 $\beta$  硫酸鉄型構造それぞれ  $a = 12.54 \text{ \AA}$ 、 $b = 17.62 \text{ \AA}$ 、 $c = 17.64 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 89.99^\circ$ 、 $\beta = 90.01^\circ$ 、 $\gamma = 89.00^\circ$ 、 $a = 12.52 \text{ \AA}$ 、 $b = 17.94 \text{ \AA}$ 、 $c = 17.90 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 90.00^\circ$ 、 $\beta = 90.49^\circ$ 、 $\gamma = 90.00^\circ$  であった。超格子ベクトル  $\mathbf{a}_{\text{sc}}$ 、 $\mathbf{b}_{\text{sc}}$ 、 $\mathbf{c}_{\text{sc}}$  は単位格子ベクトル  $\mathbf{a}_p$ 、 $\mathbf{b}_p$ 、 $\mathbf{c}_p$  超格子行列  $\mathbf{M}_{\text{sc}}$  を用いて式 2-1, 2-2 のように表せる。

$$(\mathbf{a}_{sc}\mathbf{b}_{sc}\mathbf{c}_{sc}) = (\mathbf{a}_p\mathbf{b}_p\mathbf{c}_p)\mathbf{M}_{sc} \quad (2-1)$$

$$\mathbf{M}_{sc,NASICON\text{-type}} = \begin{pmatrix} -1 & -1 & -1 \\ -2 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{M}_{sc,\beta\text{-iron sulfate-type}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (2-2)$$

FPMD は 1573 K から 1973 K まで 50 K おきに 100 ps 行った。第一原理計算の条件は以下の二点を除いて構造緩和と同じ条件で行った。計算コスト削減と計算精度の両立を図るため、平面基底関数のカットオフエネルギーは 350 eV とし k 点分割は  $1 \times 1 \times 1$  ( $\Gamma$  点のみ)で行った。MD 計算は能勢=フーバー・サーモスタットを用い、NVT カノニカルアンサンブルを適用した。ステップ間隔は 1 fs とした。FPMD 計算を行ったのち、各元素に対して平均二乗変位(MSD)を算出し、拡散係数と温度のアレニウスプロットよりMgイオン伝導度と活性化エネルギーを評価した。

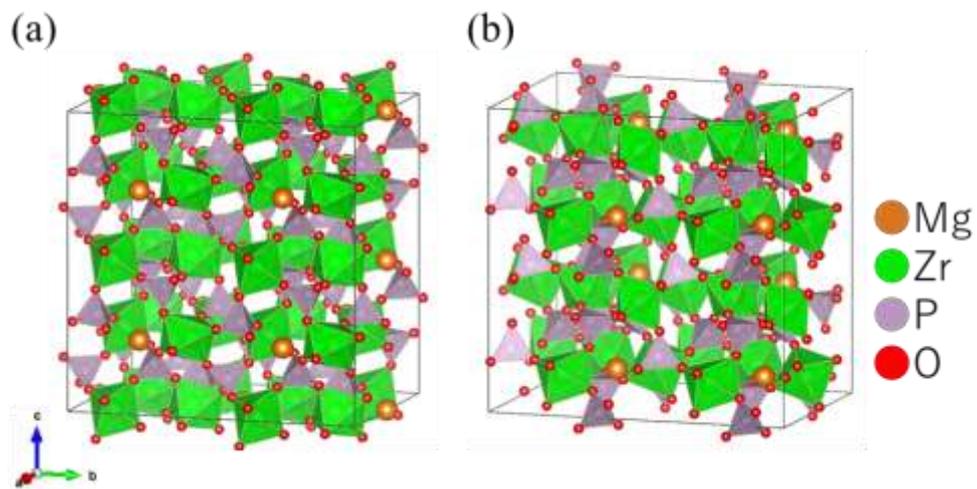


図 2-3. 第一原理分子動力学計算(FPMD)を行うために作成した超格子。(a)に NASICON 型構造、(b)に  $\beta$  硫酸鉄型構造を示す。

### 2-2-5. NASICON 型と $\beta$ 硫酸鉄型 MZP の相安定性の圧力依存性

前節までの構造緩和計算では第一原理計算を用いて基底状態における熱力学安定性を求めた。2-2-5,2-2-6 節では基底状態とは異なる各相の温度、圧力依存性を評価する手法について説明する。まず、自由エネルギーの圧力依存性を調査するために格子体積を固定した構造緩和計算を行った。計算構造は第一原理構造緩和計算の場合と同様のものを用いた。格子体積を固定した状態で 95%から 103%まで変化させ構造緩和計算を行った。エンタルピーと格子体積の関係はマーナハンの式より式 2-3 のように表せる。<sup>82,83</sup>

$$E(V) = B_0 V_0 \left[ \frac{1}{B'(B'-1)} \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'-1} + \frac{V}{B'V_0} - \frac{1}{(B'-1)} \right] + E_0 \quad (2-3)$$

$B_0$  は無圧力状態の体積弾性率、 $B'$  は体積弾性率の一次微分、 $E_0$  は最安定自由エネルギー、 $V_0$  は最安定時の格子体積である。また、体積弾性率  $B$  は下記のように表せる。

$$B = -V dp/dV \quad (2-4)$$

$V$ 、 $p$  はそれぞれ体積、圧力である。エンタルピーと圧力の関係は式 2-3,2-4 を組み合わせることで求めることができる。圧力は 0 から 20 GPa まで変化させた。

### 2-2-6. NASICON 型と $\beta$ 硫酸鉄型 MZP の相安定性の温度依存性

各相の温度依存性を調べるために第一原理摂動法(DFPT)<sup>84,85</sup>により各原子のフォノン周波数を評価した。フォノン周波数と自由エネルギーの評価は PHONOPY<sup>86</sup>を用いて求めた。計算対象は FPMD の場合と同様の超格子を用いた。その他の計算条件は構造緩和計算時と同様である(2-2-1 節参照)。温度は 0 から 2000 K まで変化させた。

### 2-3. 結果と考察

#### 2-3-1. マグネシウムイオン拡散性評価：平均二乗変位(MSD)

図 2-4 には  $\beta$  硫酸鉄構造 MZP の平均二乗変位(MSD)を示した。Mg の MSD は MD のステップ数(時間)に対して直線的に増加しており FPMD 中の Mg 拡散を確認した。一方、その他元素の MSD は  $1.1\text{\AA}^2$  以下で横ばいであり、FPMD 中において初期位置にとどまっていることを確認した。わずかに存在する MSD 値は熱振動によるものだと考えられる。NASICON 型 MZP においても同様に Mg のみが拡散することを確認した。

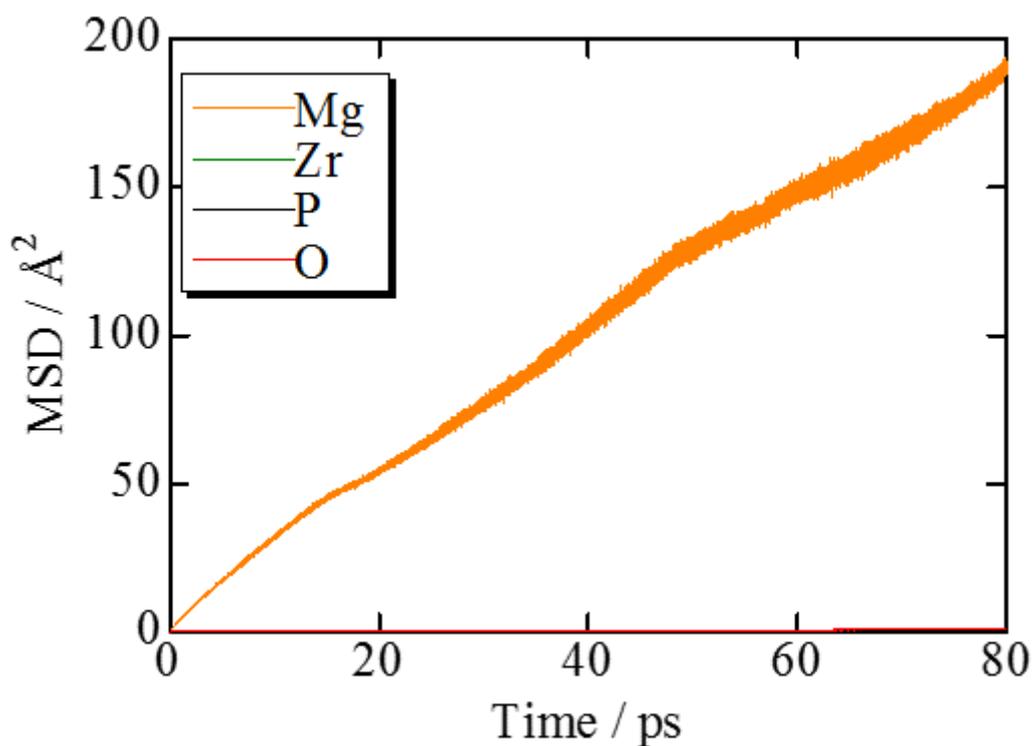


図 2-4. 1973 K における  $\beta$  硫酸鉄構造 MZP の平均二乗変位(MSD)。

### 2-3-2. マグネシウムイオン拡散性評価： 拡散経路

図 2-5、2-6 にはそれぞれシミュレーション温度の最小値、最大値である 1573K、1973K におけるマグネシウムイオンの存在確率密度を示した(黄色)。確率密度の分布から拡散経路が示された。どちらの温度でも拡散経路は大きく変わらないことを確認できた。図 2-4(a)、(b)NASICON 型構造,(c),(d)  $\beta$  硫酸鉄構造である。両構造についてマグネシウムイオンが三次元的に拡散することを確認した。また、図 2-6(b), (d)に (a)NASICON 型構造、(c)  $\beta$  硫酸鉄型構造に対応する拡大図と Mg の安定／準安定サイトをともに示した。図中、安定サイトはオレンジ、準安定サイトは青色で示した。準安定サイトは FPMD 計算の過程でマグネシウムイオン存在確率が高いサイトであり、 $\beta$  硫酸鉄構造では  $4e$  サイトに対応することが分かった。この準安定  $4e$  サイトは隣接する 3 つの安定サイトに対して直線的につながっているおり、拡散パスの交差点になることを確認した。また、NASICON 型 MZP では  $18e$  サイトが準安定サイトになることを確認した。これは、既報のリチウムイオン伝導体  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  におけるリチウムイオン拡散パスの解析結果と同様である。<sup>87</sup>

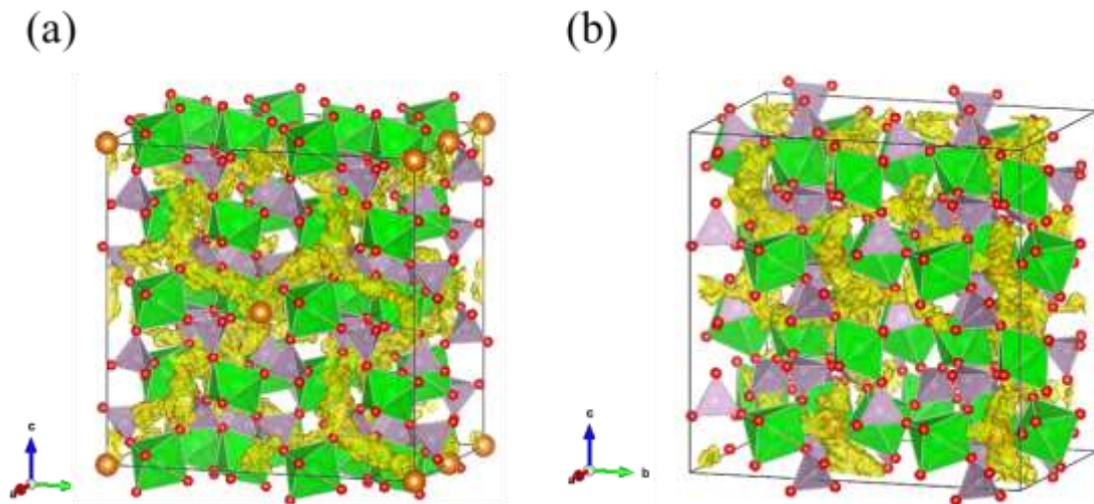


図 2-5. 1573 K における MD 中における Mg の拡散経路。(a)NASICON 型構造、(b)  $\beta$  硫酸鉄構造を表す。黄色の等値面(isosurface)は、マグネシウムイオンの確率密度に対応する。

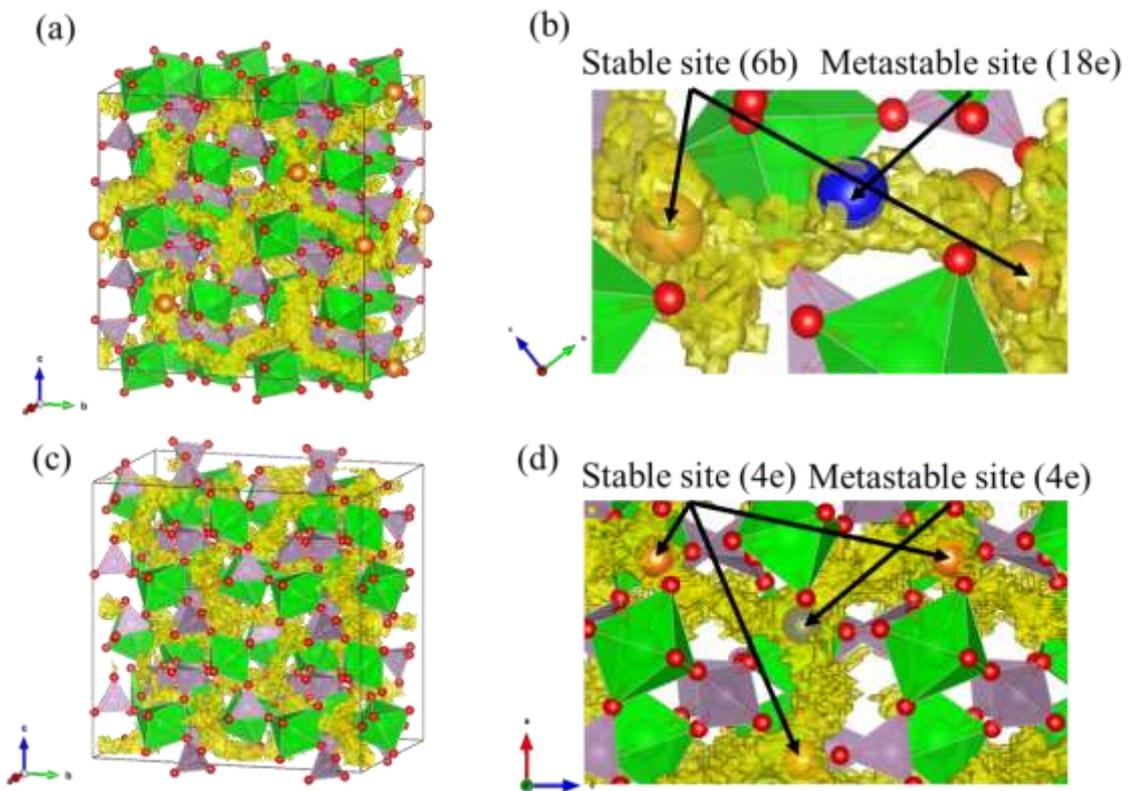


図 2-6. 1973 K における MD 中における Mg の拡散経路。(a)(b)、(c)(d)はそれぞれ NASICON 型、 $\beta$  硫酸鉄構造の拡散経路である。(b)(d)において Mg 安定サイト、Mg 準安定サイトをそれぞれオレンジ、青色で示した。

### 2-3-3. マグネシウムイオン拡散性評価： マグネシウムイオン伝導度

マグネシウムイオン伝導性を評価するために MSD より拡散係数を下記式より求めた。

$$\langle x^2 \rangle = 2nDt \quad (2-5)$$

$n$ 、 $D$ 、 $t$  はそれぞれ拡散次元数、拡散係数、時間を表している。Mg のイオン伝導度はネルンスト=アインシュタイン式を用いて下記のように表される。

$$\sigma = \frac{z^2 F^2 c}{RT} D \quad (2-6)$$

ここで、 $R$ 、 $T$ 、 $z$ 、 $F$ 、 $c$  はそれぞれ気体定数、温度、キャリア価数、キャリア濃度である。室温のマグネシウムイオン伝導度を求める際に、室温での MD 計算は  $\text{Mg}^{2+}$  の拡散が遅いため困難である。そこで十分な統計量を確保するためにマグネシウムイオン拡散が活発な 1573 K 以上の高温状態でシミュレーションを行い、ボルツマン分布に従い室温でのイオン伝導度を推定した。図 2-7 には NASICON 型、 $\beta$  硫酸鉄型構造のアレニウスプロットを示した。活性化エネルギーは最小二乗法により求めたアレニウスプロットの傾きから算出した。活性化エネルギーは NASICON 型構造、 $\beta$  硫酸鉄型構造それぞれ 0.63 eV、0.71 eV であり、イオン伝導度は  $1.8 \times 10^{-9}$  S/cm、 $1.5 \times 10^{-10}$  S/cm であった。NASICON 型構造は  $\beta$  硫酸鉄構造と比較して高いイオン伝導度、低い活性化エネルギーを持つことが示唆された。本章で得られた  $\beta$  硫酸鉄構造の活性化エネルギーは 0.71 eV であり実験値の 1.6 eV<sup>47</sup> とは異なるが計算では粒界抵抗を考慮していないことが原因と考えられる。これまでの実験的知見より NASICON 型  $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$  (0.68 eV)<sup>44</sup> は  $\beta$  硫酸鉄型  $\text{Mg}_{0.7}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_4(\text{PO}_4)_6$  (0.92 eV)<sup>47</sup> と比較して高いマグネシウムイオン伝導性を示しており本研究の傾向と一致する。NASICON 型  $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$  の高イオン伝導性は組成だけではなく結晶構造の寄与も大きいと考えられる。

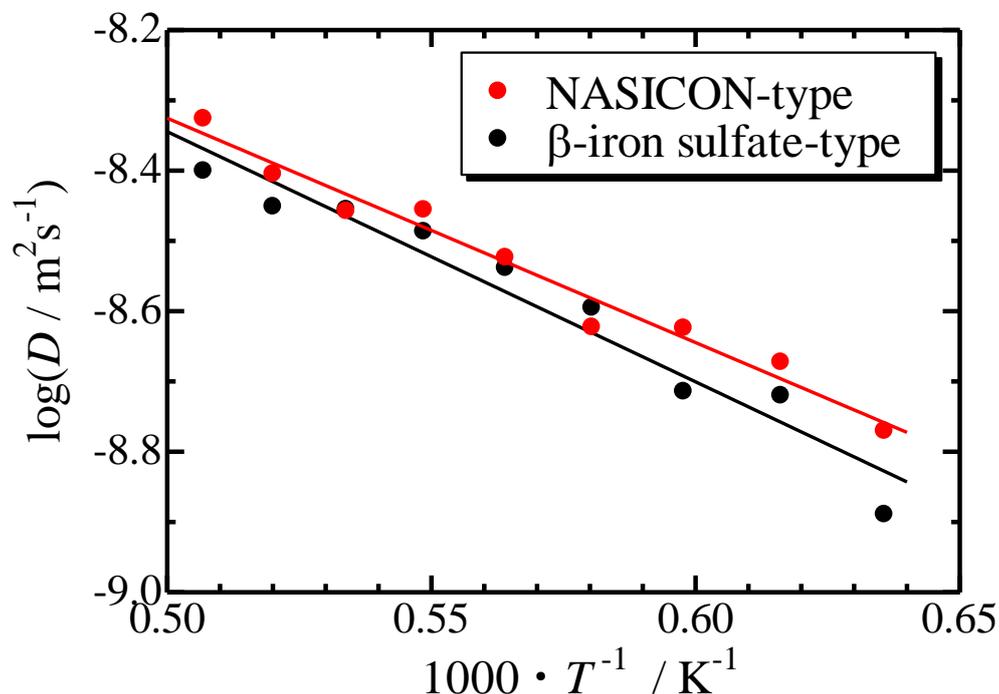


図 2-7. NASICON 型、 $\beta$  硫酸鉄構造 MZP の拡散係数と温度依存性についてのアレニウスプロット。

#### 2-3-4. NASICON 型、 $\beta$ 硫酸鉄型 MZP の相安定性の温度圧力依存性

NASICON 型 MZP は  $\beta$  硫酸鉄型と比較して高いイオン伝導度を示した。一方で、NASICON 型 MZP 相はいまだ文献等に合成報告例はない。そこで第一原理計算を用い MZP の NASICON 型と  $\beta$  硫酸鉄型構造に対する相安定について、温度、圧力依存性を調査した。図 2-8 には  $\beta$  硫酸鉄型と NASICON 型 MZP のエネルギー差を温度と圧力の関数として示した。 $\Delta E$  は下記式で表される。

$$\Delta E = E(\beta - \text{iron sulfate type}) - E(\text{NASICON type}) \quad (2-7)$$

ここで  $E(\beta\text{-iron sulfate type})$ 、 $E(\text{NASICON type})$  はそれぞれ  $\beta$  硫酸鉄型、NASICON 型 MZP の自由エネルギーである。その結果、0-2000 K、0-20 GPa の条件では  $\Delta E$  が負であるため NASICON 型 MZP は熱力学的に合成が困難であることが分かった。得られた傾向は、温度を増加させても圧力を増加させても  $\Delta E$  値は NASICON 型が不安定構造になることを示唆しており、MZP 組成では

熱力学的に NASICON 相を安定化できないことが分かった。一方、基底状態におけるエネルギー差は一原子当たりわずか 14 meV であり NASICON 型構造は元素置換により合成できる可能性がある。また、NASICON 型構造は低圧力条件下で安定化する傾向あり、基板上に薄膜形成し負圧条件を達成することで安定化できる可能性がある。また、MZP の Zr を Ti に置換した  $\text{MgTi}_4(\text{PO}_4)_6$  は NASICON 型構造が安定であることが報告されている。<sup>88</sup> この組成に対して第一原理計算を行ったところ  $\beta$  硫酸鉄型構造と比べて NASICON 型構造は一原子当たり 7 meV 程度安定であり実験結果と一致した。以上から今回の第一原理計算の妥当性を確認した。

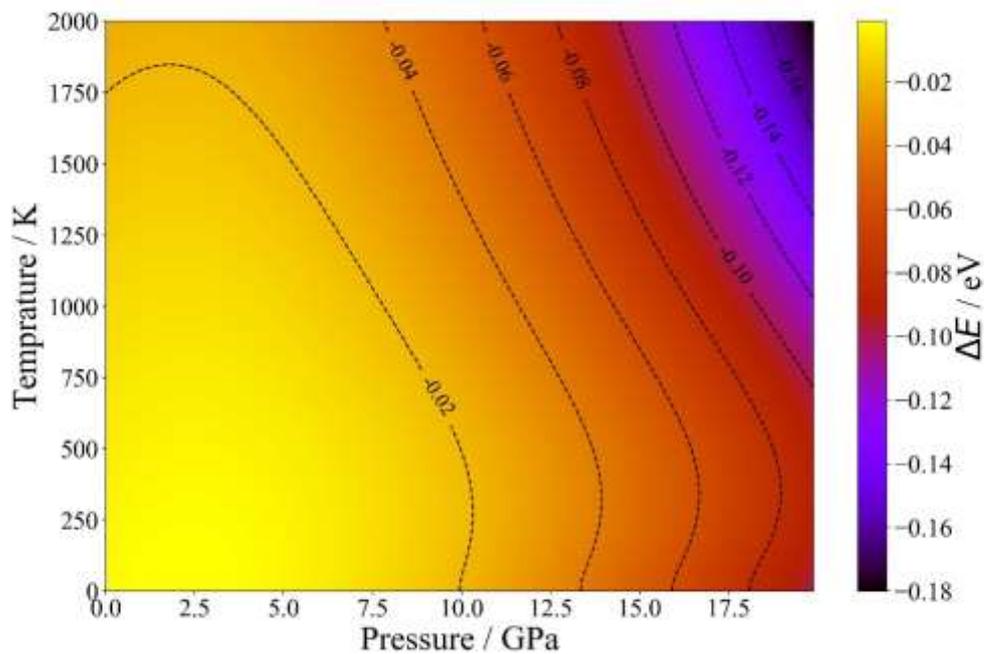


図 2-8.  $\beta$  硫酸鉄構造と NASICON 型構造の温度、圧力依存性に対する自由エネルギー変化。

## 2-4. 結言

現在、高マグネシウムイオン伝導体で NASICON 型構造を有する  $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$  と  $\beta$  硫酸鉄構造を有する  $\text{Mg}_{0.7}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_4(\text{PO}_4)_6$  が報告されている。本章では結晶構造とマグネシウムイオン伝導性の関係を調査するために  $\beta$  硫酸鉄構造、NASICON 型 MZP について第一原理分子動力学計算を行った。その結果、NASICON 型 MZP は  $\beta$  硫酸鉄構造と比較して高いイオン伝導性を示し、 $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$  の高イオン伝導性の由来が元素だけではなく結晶構造も関係していることが示唆された。それぞれの構造における熱力学的安定性について温度、圧力依存性を調査したところ NASICON 型構造は 0-2000 K、0-20GPa 条件で熱力学的に不安定であり合成は困難であることが示唆された。そのため NASICON 型合成を目指した元素置換を用いた組成の最適化によりさらにイオン伝導性が向上することが示唆された。

### 第三章：NASICON 型材料 分子動力学法とベイズ最適化による組成最適化

#### 3-1. 緒言

$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (LZP)関連材料のさらなるリチウムイオン伝導性向上を目指して LZP の複数元素置換を検討した。置換元素は Zr サイトへの一元素置換においてイオン伝導性の向上が報告されている Ca と Y とした。<sup>17-19</sup> 複数元素置換では元素の比率の最適化が必要であり元素数の増加に伴い指数関数的に研究コストが膨大である。この複数置換の研究コストを削減させるために情報科学を活用した手法を検討した。情報科学と材料科学の融合分野であるマテリアルズ・インフォマティクスは近年材料探索の研究コスト削減の可能性が示唆され注目が集まっている。<sup>59-68</sup> 一例として、材料データベースを活用し、第一原理計算によって求めたリチウムイオン伝導性に対して機械学習を用いた物性予測が行われている。<sup>59-63</sup> 本章では情報学的手法を用いた材料探索の高速化の検証としてあらかじめ網羅的にリチウムイオン伝導性を評価した。網羅的評価は高速評価が可能な Bond Valence 力場(BVFF)<sup>89</sup>を用いた分子動力学計算を行った。材料探索高速化のための情報学的手法としてベイズ最適化を用いた。ベイズ最適化は、次に探索する材料をランダムではなくこれまでの知見に基づいて決定する実験計画や能動学習に分類される手法であり、高効率な材料探索が期待できる。<sup>64</sup> 本章では概念実証として初めに力場分子動力学計算(FFMD)を 169 組成について網羅的に行い最適組成を求めた。次にベイズ最適化を実施した。すでに 169 組成の評価結果はすべて得られている状態ではあるが、最適化検証ではベイズ最適化が指定したサンプルの評価データのみを開示することで、最適組成の探索速度を求めることで実際に削減できる研究コストを評価した。本章での探索空間は 169 組成であり網羅的評価が可能であるが置換元素が増えた場合、探索空間は指数関数的に増加する。複数置換の最適組成の場合に、ベイズ最適化を用いることで膨大な研究コストを削減することが期待されている。

## 3-2. 計算条件

### 3-2-1. 力場分子動力学法(FFMD)

分子動力学計算は運動方程式を解くことで原子の動きをシミュレーションする手法である。各原子に加わる力は Adams らによって提唱されたポテンシャルである BVFF を用いて行った。<sup>89-92</sup> 異符号イオン間 (Li-O、Zr-O、P-O) に働く力はモース型ポテンシャルを用いて求めた。

$$E = D_0 \left[ \left\{ \exp(a(R_{\min} - R)) - 1 \right\}^2 - 1 \right] \quad (3-1)$$

ここで  $D_0$  は乖離エネルギー、 $R_{\min}$  は平衡原子間距離、 $a$  は結合の柔らかさを表す経験パラメータ、 $R$  は原子間距離である。同符号イオン間 (Li-Li、Li-Zr、Li-P など) に働く力はクーロンポテンシャルに誤差関数をかけたものを用いた。

$$E_{\text{Coulomb}}(A_1 - A_2) = \frac{q_{A1}q_{A2}}{R_{A1-A2}} \operatorname{erfc} \left( \frac{R_{A1-A2}}{\rho_{A1-A2}} \right) \quad (3-2)$$

ここで  $q$  は有効電荷、 $R$  は原子間距離、 $\rho$  は誤差関数のスクリーニングファクターである。ここで Li-Ca、Li-Y 間に働くクーロンポテンシャルの  $\rho$  は 1.5、その他の原子のペアーに関しては  $\rho$  は 2 とした。両ポテンシャルに対してカットオフ半径は 5 Å とし、カットオフ半径でエネルギーとフォースが不連続にならないようにスムージングを行った。FFMD 計算と構造緩和計算は Nagoya Atomistic-Simulation Package (NAP)<sup>93</sup> を用いた。

FFMD には LZP の超格子 (2304 原子) モデルを用いた。LZP の Ca、Y 置換体として  $\text{Li}_{1+2x+y}\text{Ca}_x\text{Y}_y\text{Zr}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$  (LCYZP) (1/32 おき、 $x, y = 0-3/8$ ) の 169 組成に対して評価を行った。それぞれの組成に対して Li は 6*b* か 18*e* サイト、Ca、Y は Zr サイト (12*c*) にランダムで配列させ 100 構造作成し、構造緩和計算により最も安定な構造を求めた。分子動力学計算では Langevin 熱浴<sup>94</sup> を用いた NVT カノニカルアンサンブル条件で計算ステップを 1 fs とした。シミュレーション温度は 773 K から 1173 K までとし、それぞれの温度に対して 1 ns 計算した。MD 計算後、すべての原子に対して MSD を計算し拡散係数を算出したのちアレニウスプロットを作成することで室温のイオン伝導度と活性化エネルギーを求めた。

### 3-2-2. ベイズ最適化

最適組成を効率的に探索するためにベイズ最適化を行った。計算ソフトウェアには common Bayesian optimization library (COMBO)<sup>95</sup>を用いた。ベイズ最適化では、予測値と分散値の評価のために、ガウス過程を適用した。ガウス過程の特徴は目的変数の予測だけではなく予測の確かさを分散として予測することができる。予測値と分散値から expected improvement (EI)戦略で獲得関数を評価し次のステップで探索する組成を決定した。このような組成の決定、評価値の開示を繰り返すことで、ベイズ最適化による探索の効率性について検討した。

### 3-3. 結果と考察

#### 3-3-1. 力場計算と第一原理計算の精度比較：格子定数

表 3-1には第一原理計算(FP)と BVFF を用いた構造緩和計算により求めた LZP の格子定数を示した。BVFF と FP で求めた格子定数の差は 5%以内であり、BVFF を用いて FP の結果を精度よく再現することができた。

表 3-1. DFT と BVFF により求めた LiZr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(LZP)の格子定数

Method	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$
DFT	12.76	18.16	17.88	90.53	90.26	91.17
BVFF	13.27	19.15	18.39	89.99	89.87	93.10

#### 3-3-2. 力場計算と第一原理計算の精度比較：リチウムイオン伝導性

FFMD を行うために LZP の超格子を作成した。超構造作成においては、格子定数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  の長さがなるべく一致する、格子定数  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  の角度が  $90^\circ$  に近づくようにする、計算コストの観点から、一格子当たりの原子数が 3000 以下になるようにすると束縛条件を与えた。作成した超格子の格子定数は  $a = 29.21 \text{ Å}$ 、 $b = 36.63 \text{ Å}$ 、 $c = 38.46 \text{ Å}$ 、 $\alpha = 89.94^\circ$ 、 $\beta = 74.18^\circ$ 、 $\gamma = 71.36^\circ$ であった。超格子ベクトル  $\mathbf{a}_{sc}$ 、 $\mathbf{b}_{sc}$ 、 $\mathbf{c}_{sc}$  は単位格子ベクトル  $\mathbf{a}_p$ 、 $\mathbf{b}_p$ 、 $\mathbf{c}_p$ 、超格子行列  $\mathbf{M}_{sc}$  を用いて以下のように表せる。

$$(\mathbf{a}_{sc} \mathbf{b}_{sc} \mathbf{c}_{sc}) = (\mathbf{a}_p \mathbf{b}_p \mathbf{c}_p) \mathbf{M}_{sc} \quad (3-3)$$

$$\mathbf{M}_{sc} = \begin{pmatrix} 5 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \\ -4 & -2 & 2 \end{pmatrix} \quad (3-4)$$

図 3-1には 1173 K における LZP の MSD を示した。図 3-1 から MD 中においてリチウムイオンのみ拡散しその他のイオンは熱振動していることを確認した。

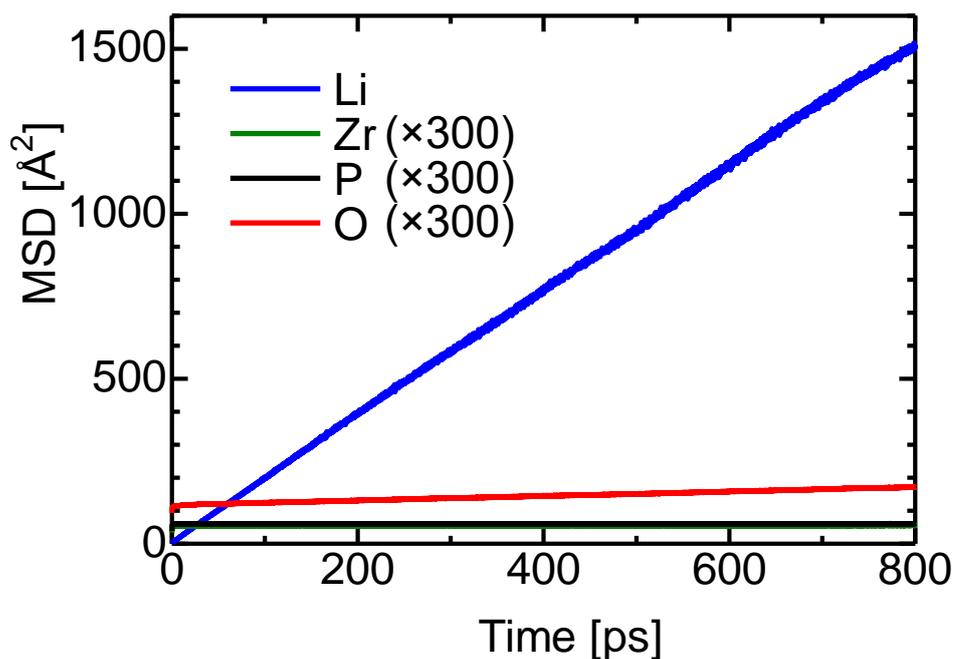


図 3-1. 力場分子動力学法(FMMD)より求めた 1173 K における LZP の平均二乗変位(MSD)。

図 3-2 には(a)FMMD、(b)FFMD のリチウムイオンの拡散経路を示した。ここで Li の安定サイトである 6*b* サイトは青色で示した。図 3-2 より FMMD の場合と同様に FFMD においても Li は中間サイトである 18*e* サイトを経由して三次元的に伝導することを確認した。

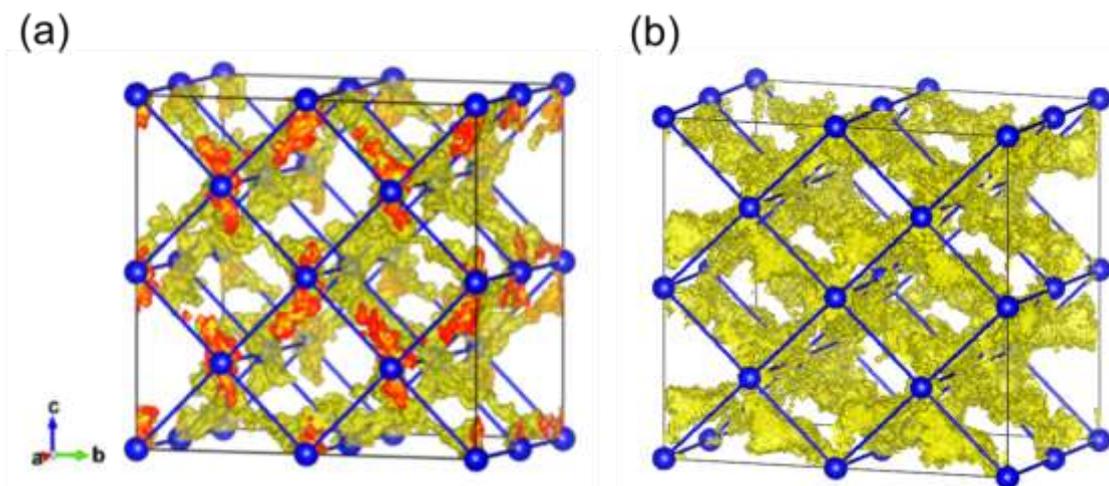


図 3-2. 1173 K における LZO 中 Li の拡散経路。(a)第一原理分子動力学計算 (FPMD)<sup>16</sup> (b)FFMD より求め Li の安定サイトである  $6b$  サイトは青色で示した。

図 3-3 には FFMD と FPMD で求めた拡散係数のアレニウスプロットを示した。イオン伝導度と活性化エネルギーの算出は 2-3-3 節と同様の手順で求めた。FFMD と FPMD ではほとんど同様のアレニウスプロットが得られた。活性化エネルギーは FPMD、FFMD でそれぞれ 0.43 eV、0.40 eV であり Li イオン伝導度はそれぞれ  $5.0 \times 10^{-6}$  S/cm と  $6.2 \times 10^{-6}$  S/cm であり FFMD 計算で FPMD 計算結果を精度よく再現できた。

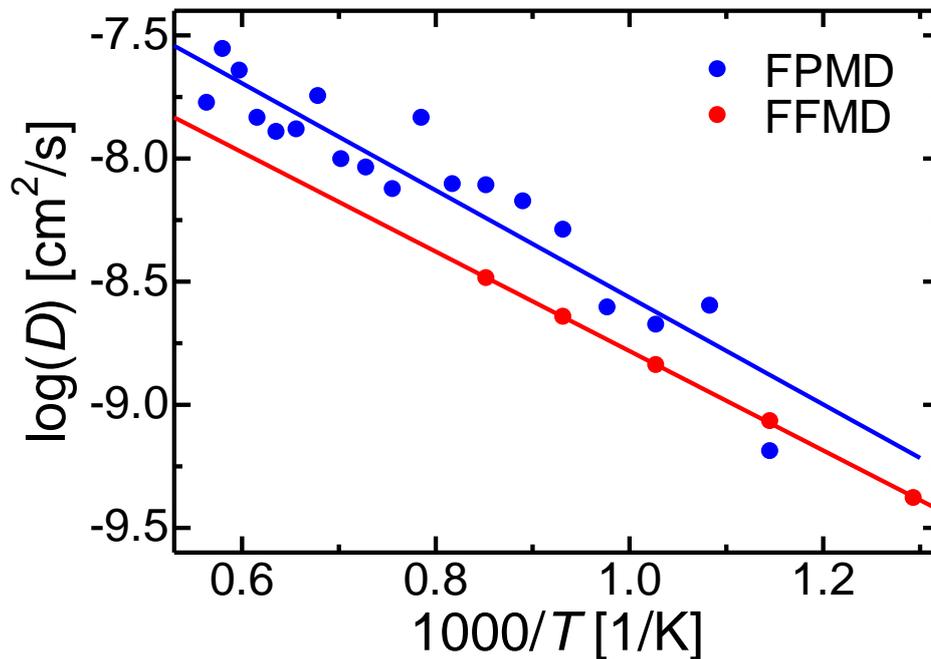


図 3-3. FPMD<sup>16</sup>と FFMD より求めた LZO のリチウムイオンの拡散係数と温度に関するアレニウスプロット。

### 3-3-2. 力場分子動力学法を用いた LCYZP のリチウムイオン伝導性網羅評価

図 3-4 には LCYZP における(a)300K における Li イオン伝導度、(b)活性化エネルギー、(c)格子体積のヒートマップを示した。図 3-4(a)より  $\text{Li}_{35/32}\text{Ca}_{1/32}\text{Y}_{1/32}\text{Zr}_{31/16}(\text{PO}_4)_3$  においてイオン伝導度が最大になり、図 3-4(b)より同組成で最も活性化エネルギーが小さくなることが示唆された。最大のイオン伝導度を示した組成は  $x=y=1/32$  でありイオン伝導度と活性化エネルギーはそれぞれ  $6.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 、 $0.33 \text{ eV}$  であった。

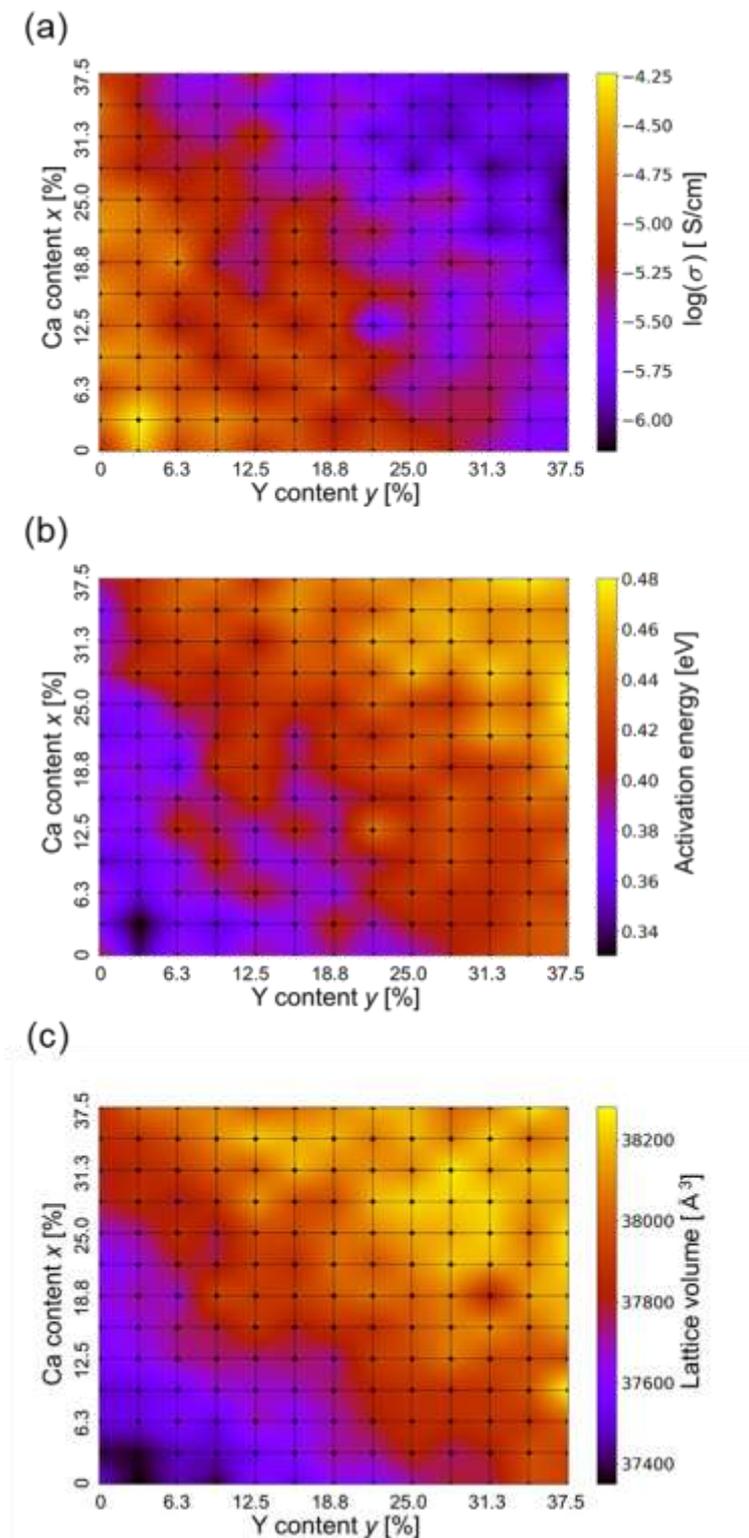


図 3-4.  $\text{Li}_{1+2x+y}\text{Ca}_x\text{Y}_y\text{Zr}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$  (LCYZP)の (a) 300 K におけるリチウムイオン伝導度、(b)活性化エネルギー、(c)格子体積のヒートマップ。

図 3-4(c)と図 3-5 には LCYZP の格子体積のヒートマップと Li の過剰量と格子体積の比較を示した。格子体積は Ca と Y を少量ドーピング ( $2x+y < 0.1$ ) した場合に低下する一方、過剰置換で膨張する傾向があると示唆された。我々の先行研究で LZP 関連材料においてリチウムイオンは周辺のリチウムイオンとクーロン相互作用を起こすことで玉突き伝導を引き起こし、イオン伝導性が向上することを報告した。<sup>16</sup> 本章において  $x=y=1/32$  の場合に最も格子体積が小さくなっており、リチウムイオン間のクーロン相互作用が大きくなることで玉突き伝導が促進されイオン伝導性の向上に寄与したと考えられる。Ca 置換一つに対してキャリアであるリチウムイオンを二個導入できる一方、クーロンの相互作用により点欠陥  $\text{Ca}_{\text{Zr}}$  周りにトラップされることで過剰置換においてリチウムイオン伝導性は低下する。<sup>30</sup> 価数の小さい Y は導入できるキャリアの量も少ないがリチウムイオンをトラップする効果も Ca 置換と比較して小さいと考えられる。格子間に導入したリチウムイオンの数、リチウムイオンのトラップ効果、格子体積の変化など複数の要因により  $\text{Li}_{35/32}\text{Ca}_{1/32}\text{Y}_{1/32}\text{Zr}_{31/16}(\text{PO}_4)_3$  が最大のイオン伝導度を示したと考えられる。

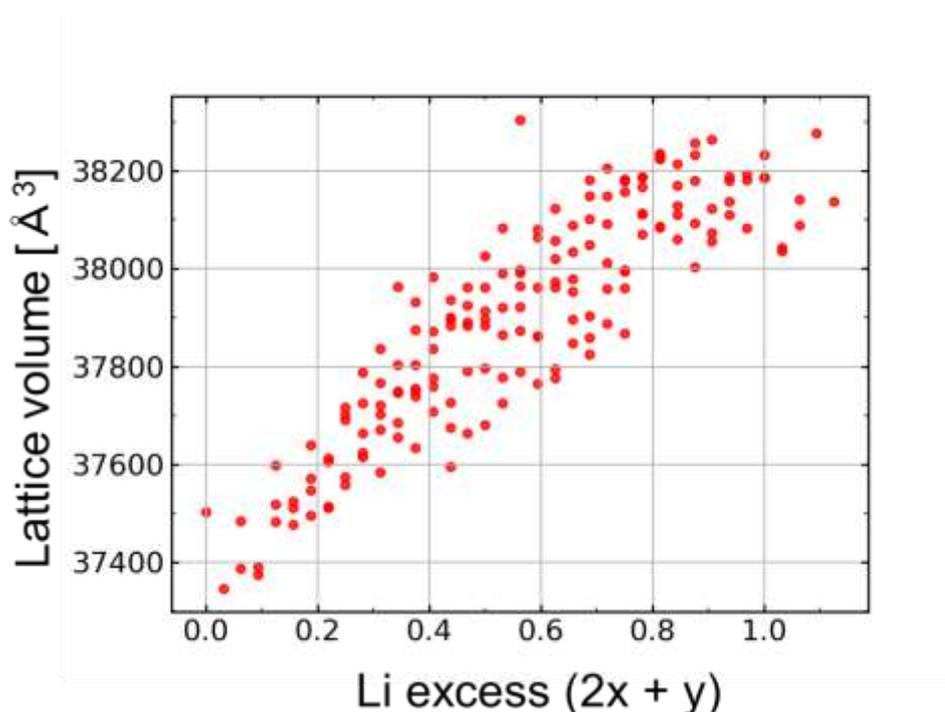


図 3-5. 緩和した格子体積と Ca、Y 置換による Li の増加量。  $\text{Li}_{1+2x+y}\text{Ca}_x\text{Y}_y\text{Zr}_{1-x-y}(\text{PO}_4)_3$  の  $2x+y$  に相当する。

### 3-3-2. ベイズ最適化を用いた組成最適化の効率化

元素置換はイオン導電性などの物性向上に有効な手法であるが、共ドーピングなどで複雑組成化すると探索範囲が非常に広くなり、試行錯誤的な最適化は、複数の要因が複雑に関係するため材料設計は困難であることが分かった。本章では全材料について網羅的な評価を行ったが、研究コストの大きい第一原理計算や実験的評価では困難である。そこで、FFMD で得られた網羅結果を用いて、ベイズ最適化を用いて研究コストを削減できる度合を調査した。図 3-6 には観測回数に対する(a)リチウムイオン伝導度の最大値と(b)最適解発見確率について、ランダム探索とベイズ最適化の比較を行った。なお、ベイズ最適化においては、探索の初期2構造はランダムで探索し、その後ベイズ最適化が提案する組成を探索させた。このような初期値依存性をなくすために、ランダム探索とベイズ最適化をそれぞれ 1000 回行い平均値を求めた。記述子には以下の二通りを用意した。

記述子セット 1: Ca と Y の置換比率。Li<sub>1+2x+y</sub>Ca<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>Zr<sub>2-x-y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> における x および y。

記述子セット 2: 記述子セット 1 + 緩和後の格子体積。

図 3-6 (a)より組成記述子の場合においても、ランダム探索と比較して、常に高イオン伝導性材料を探索できることを確認した。さらに記述子セット 2 で格子体積を追加することで、より効率的に高イオン伝導材料を探索できることが示唆された。格子体積は構造緩和計算によって得られるため MD 計算と比較して少ないコストが小さい。適切な記述子を追加することで、さらなる効率化が可能であると考えられる。図 3-6 (b)より記述子セット 1 においてわずか 40 構造、記述子セット 2 において 20 構造評価するだけで、最適組成を 90% の確率で探索できることを確認した。これは記述子セット 1 では 3.8 倍、記述子セット 2 では 7.6 倍ランダム探索と比較して早く、研究コストを 4~7 割削減できることを確認した。

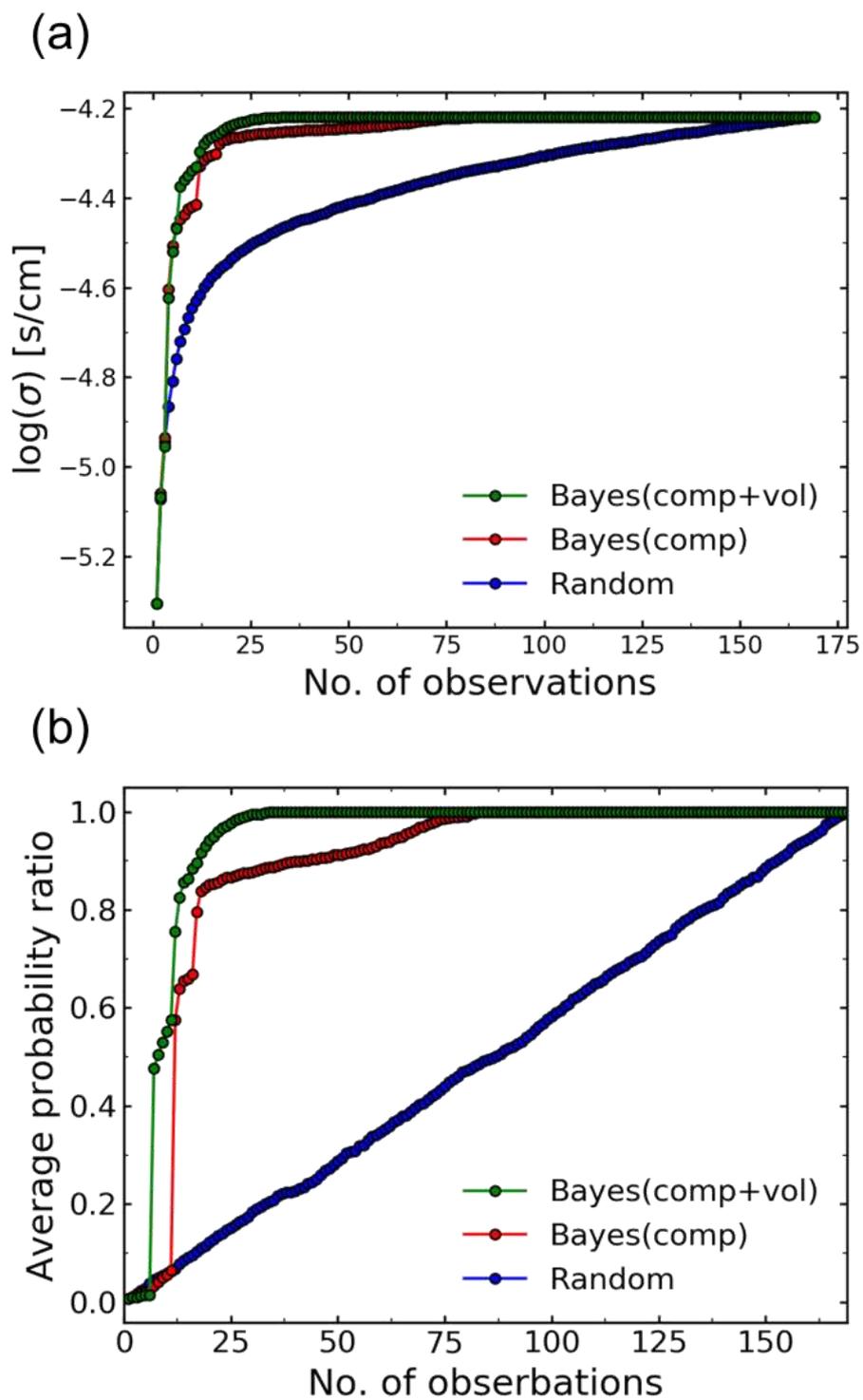


図 3-6. ベイズ最適化とランダム探索の比較。観測回数に対する(a)最も高い 300 K におけるリチウムイオン伝導度と最適解と(b)最適解発見確率のベイズ最適化とランダム探索。

### 3-4. 結言

FFMDを用いてLCYZP169組成に対してLiイオン伝導性の網羅的評価を行った。CaとYを置換することでキャリアであるリチウムイオンを格子間サイトに導入できる。最大のリチウムイオン伝導性を示したのは  $x=y=1/32$  の組成であった。格子間リチウムイオンのクーロンの反発、CaやYのLiのトラップ効果、構造の縮小など複数の要因によりイオン伝導性が向上したと考えられる。組成最適化の複雑性から網羅的評価を行わない限り合理的な組成の最適化は困難であることが示唆された。そこで、網羅評価をした169組成に対して、ベイズ最適化を用いた探索の高効率化を試みた。その結果わずか20サンプルの探索で90%の確率で最適組成を探索できることが示唆された。これにより、ベイズ最適化は材料の組成最適化を高効率化し、複雑組成探索を加速させることができると示唆された。本研究では二元素置換に対して行ったが、三元素置換などより複雑組成に対して本手法を用いることでさらなる研究コストの削減が期待できる。

## 第四章：NASICON 型材料 粒界伝導度評価

### 4-1. 緒言

LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LZP)関連材料は高イオン伝導性と化学的安定性を兼ね備えた固体電解質材料として有望視されているが、粒界の影響でイオン伝導性が低下することが知られている。<sup>96</sup> 多くの材料で粒界によりイオン伝導性が低下する一方、イオン伝導性が向上する材料も報告されている。<sup>97-102</sup> そのため、粒界中のイオンのふるまいを原子レベルで理解することでイオン伝導性向上に向けた材料の設計指針が得られると期待されている。これまで LZP に関して多くの材料計算が行われてきたがそのほとんどがバルクに関する研究であり粒界についてはほとんど調べられていない。<sup>16,30,103-109</sup> その理由の一つに粒界構造の複雑性がある。複雑な構造を有する粒界は実験的に構造を求めることは容易ではない。また、複雑な粒界構造を再現するには大きな単位格子を用いる必要があり計算コストが増大する。粒界でのホッピングイベントは稀であり分子動力学計算を行った場合、長いシミュレーション時間が必要になる。そのため、これまでに実施された他の材料の粒界に関するシミュレーション計算も、計算コストの小さい力場を用いた粒界のイオン伝導性シミュレーションが行われてきた。<sup>110-113</sup> 本研究においても力場計算を用いると同時に、LZP に対する様々な粒界モデルを多数作成し評価することを目指した。力場計算の技術的な問題点として経験パラメータの信頼性がある。本章では第一原理計算によって求めたデータを学習することで高精度な力場を作成した。本章では上述したように 32 個の粒界構造について力場分子動力学法 (FFMD)を用いて粒界イオン伝導度を求め、粒界がイオン伝導性に与える影響をインフォマティクス解析などを活用し定量的に理解することを目的とした。

## 4-2. 計算条件

### 4-2-1. 粒界モデルの作成

網羅的に粒界構造を作成するために自動粒界作成プログラムを製作した。図 4-1 に、そのプログラムの概念図を示した。単位格子に対して様々なミラー指数で切り出し、表面の周期性を確認したのち、接合可能なスラブモデルを選択する。界面接合を行う際に、接合面のシフトを許容することで安定な界面モデルを作成した。この際のエネルギー評価には各イオンを点電荷と近似したクーロンポテンシャルを用いた。これにより、カチオンーカチオン、アニオンーアニオンの異常な接近が含まれない構造の選択的作成が可能である。また、界面どうしの相互作用をなくすために、スラブモデルの最小の厚さは  $10 \text{ \AA}$  とした。また、力場計算の計算結果と第一原理計算の結果を比較するため、計算コストの観点から格子中に含まれる原子数は 500 原子までとした。さらに、イオン伝導性の粒界モデルの厚さ依存性(後述)を調べるために、粒界モデルを 1 から 7 倍にした構造モデルも作成した(図 4-2)。(2 倍以上の厚みを有するモデルに対して原子数の制約は適用していない。)

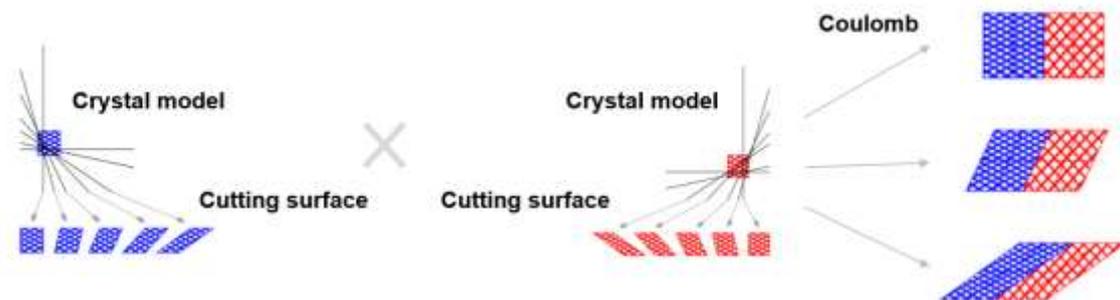


図 4-1. 界面作成の概念図

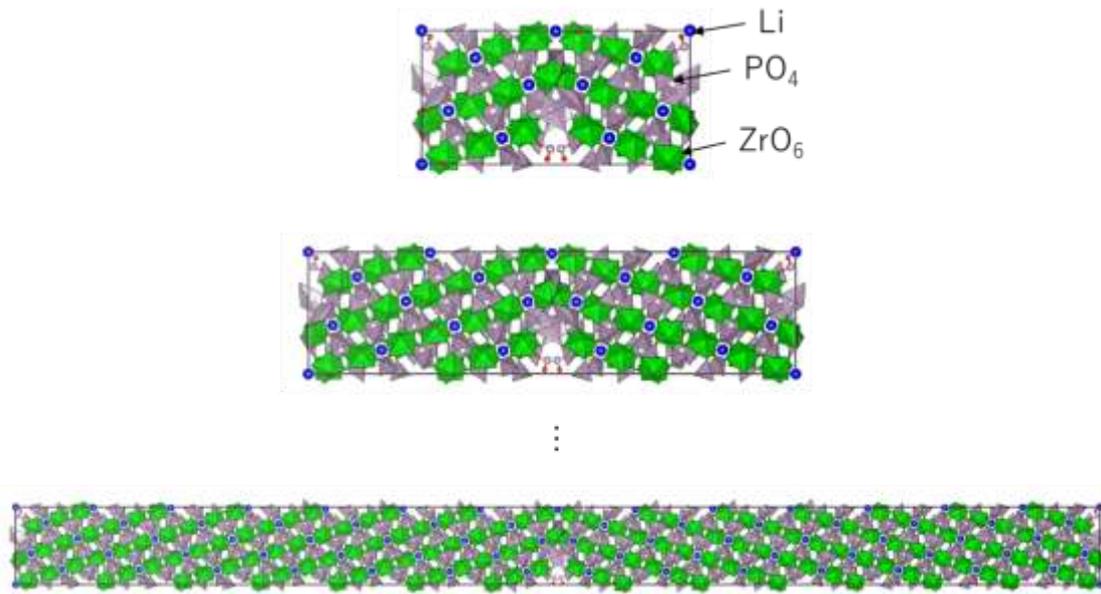


図 4-2. 粒界の厚さを変えた場合の結晶構造 ( $\Sigma 7(123)=(213)$ )。

#### 4-2-2. 力場分子動力学計算

LZP の粒界モデルにおけるリチウムイオン拡散の計算には、3-2-1 節で示した BVFF<sup>89</sup> に、三体間相互作用を表す Stillinger-Weber (SW) 型を加えた BVSx 力場を用いた。<sup>23</sup> 先行研究では、この力場を用いることによってバルク LZP における結晶構造とリチウムイオン伝導挙動を再現することができた。<sup>23</sup> BVFx 力場は、小林によって提案された力場であり、より詳細には、二体間の相互作用に対して、同じ符号の電荷を持つペア (カチオン-カチオン, アニオン-アニオン) のスクリーンド・クーロンポテンシャル  $\phi_{AB}^{\text{Coul}}$  を適用し、異符号の電荷を持つペア (カチオン-アニオン) のモースポテンシャル  $\phi_{AB}^{\text{Morse}}$  を組み合わせたものである。 $\phi_{AB}^{\text{Coul}}$  はクーロン項と静電遮蔽効果を模擬したスクリーン項である誤差関数(erfc)を用いて、以下のように記述される。

$$\phi_{AB}^{\text{Coul}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_A q_B}{r} \text{erfc}\left(\frac{1}{\rho_{AB}}\right) \quad (4-1)$$

ここで、 $r$  はイオン A と B の原子間距離、 $q_A$  と  $q_B$  はイオンの電荷、 $\rho_{AB}$  は遮蔽係数でイオンの半径の和 ( $\rho_{AB} = r_A + r_B$ )、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率を表す。モースポテンシャルは次のように表す。

$$\phi_{AB}^{\text{Morse}}(r) = D_{AB} \left\{ \exp[-2\alpha_{AB}(r - s_{AB})] - 2\exp[-\alpha_{AB}(r - s_{AB})] \right\} \quad (4-2)$$

ここで、 $D_{AB}$  は原子間の結合エネルギー、 $s_{AB}$  は最安定原子間距離、 $\alpha_{AB}$  は結合の強

度に対応する経験的なパラメータである。SW 型三体ポテンシャルは次のように表される。

$$\phi_{ABC}^{(3b)}(r_1, r_2, \theta) = \lambda_{ABC} \exp \left[ \left( \frac{1}{r_1 - r_c^{(3b)}} \right) + \left( \frac{1}{r_2 - r_c^{(3b)}} \right) \right] \times (\cos \theta + \gamma_{ABC})^2 \quad (4-3)$$

ここで、 $r_1$  と  $r_2$  はそれぞれ  $A_B$  と  $B$  の結合距離  $c$ 、 $\theta$  は  $r_1$  と  $r$  の間の角度、 $r_c^{(3b)}$  は角度ポテンシャルのカットオフ距離、そして  $\lambda_{ABC}$  と  $\gamma_{ABC}$  はそれぞれ、ポテンシャルへの寄与と  $\angle ABC$  に対応する理想的な結合角の余弦を表す経験的なパラメータである。経験的なパラメータである  $D_{AB}$ 、 $\alpha_{AB}$ 、 $s_{AB}$ 、 $\lambda_{ABC}$  および  $\gamma_{ABC}$  は、我々が以前に報告したバルク LZP の第一原理分子動力学法 (FPMD) の結果を再現するために、メタヒューリスティックな最適化手法であるカッコウ探索 (CS) アルゴリズムを用いて決定した。<sup>114,115</sup> CS アルゴリズムは、カッコウの巣への寄生とレビー飛行にヒントを得たメタヒューリスティックな手法であり、局所的なランダムウォークと長距離のランダムウォークを組み合わせたものである。この手法のハイパーパラメータは、1 世代あたりの巣の数  $N_n$  と、次の世代での拒絶率  $f$  の 2 つのハイパーパラメータである。<sup>23,114,115</sup> 力場の最適化において CS 法は、遺伝的アルゴリズム (GA) や粒子群最適化 (PSO) に比べて高精度であり力場パラメーターの最適化手法として採用されている。<sup>23</sup>

#### 4-2-2. 計算ソフトウェア

FFMD および構造緩和計算は、Nagoya atomistic simulation package (NAP) を用いて行った。<sup>93</sup> さらに、機械学習力場 (MLFF) の精度を検証するために、密度汎関数理論 (DFT) を用い一点計算を行った。第一原理電子の DFT 計算は、Vienna ab initio simulation package (VASP) を用いて、Projector-Augmented Wave 法で行った。<sup>72,116-11875,119</sup> 電子交換相互作用の近似には、一般化密度勾配近似法 (GGA-PBEsol) を用いた。<sup>76</sup>

#### 4-2-3. 機械学習手法

FFMD を用いて得られた粒界のイオン伝導度と構造の関係を調査するために機械学習を行った。学習手法には Ridge、線形サポートベクトル回帰 (SVR)、<sup>120</sup> カーネル SVR、部分最小二乗 (PLS)、ランダムフォレスト<sup>121</sup>、LASSO 回帰などの ML 回帰アル

ゴリズムを検討した。記述子として構造情報である動径分布関数(RDF), 角度分布関数(ADF)を 1173 K の MD 計算を 20 ps 行うことで抽出した。また、安定構造のボロノイ多面体の特徴量を抽出し、得られた情報をヒストグラム形式に変換した。さらに、粒界の特徴のみを抽出するために粒界モデルの記述子からバルクモデルの記述子を引いた差分動径分布関数(DRDF)、差分角度分布関数(DADF)、差分ボロノイ特徴量を記述子として用いた。目的変数は、300 K におけるリチウムイオン伝導度の対数値とした。記述子の数は 2917 個, 目的変数は 32 個であり、記述子の数は Lasso 回帰により 94 個に削減した場合も検討した。ハイパーパラメータは、10 分割のクロスバリデーション(k-fold 分割)法を用いて決定した。

### 4-3. 結果と考察

#### 4-3-1. 第一原理計算と機械学習力場(MLFF)の精度比較

DFT 計算と MLFF 計算の精度は粒界生成エネルギー( $\gamma_{GB}$ )を用いて検証した。粒界生成エネルギー( $\gamma_{GB}$ )は以下の式を用いて計算した。

$$\gamma_{GB} = \frac{1}{2S}(E_{GB} - NE_{bulk}) \quad (4-4)$$

ここで、 $S$  は 粒界面積、 $E_{GB}$  は 粒界モデルの格子エネルギー、 $E_{bulk}$  は原子あたりの格子エネルギー、 $N$  は粒界モデルに含まれる原子の数を表している。DFT モデルは、FF 計算で得られた緩和構造に対して一点計算によりエネルギーを評価した。図 4-1(a)は、FF 法と DFT 法で得られた粒界生成エネルギーの診断プロットを示した。FF 法と DFT 法による粒界形成エネルギーの二乗平均平方根誤差(RMSE)は 0.042 eV/Å<sup>2</sup>であった。MLFF の学習データには粒界に関する情報が含まれていないにもかかわらず明確な正の相関を示した。バルク構造に対してカッコウ検索(CS)アルゴリズムを用いて FF パラメータを最適化したところ、<sup>114,115</sup> 粒界生成エネルギーの傾向を再現することができた。

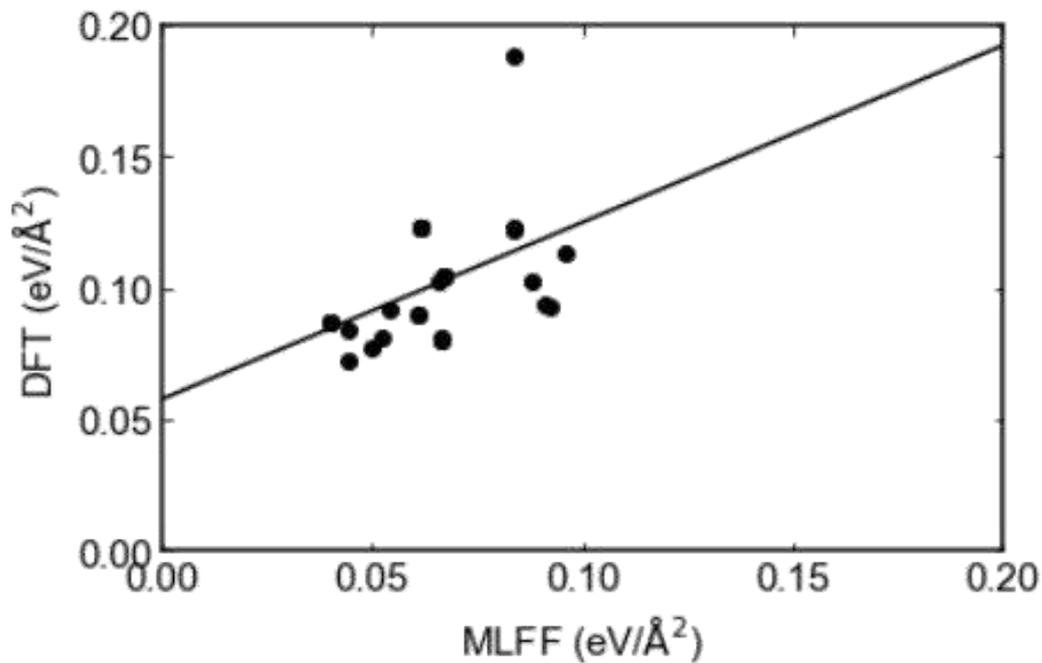


図 4-1. 密度汎関数理論(DFT)と機械学習力場(MLFF)を用いて得られた粒界(GB)形成エネルギーの比較。

#### 4-3-2. MLFF を用いたリチウムイオン粒界伝導性評価

NVT アンサンブルを用いた力場分子動力学計算(FFMD)を 773 から 1173 K まで 1 ns 行った。LZP 粒界モデル[ $\Sigma 7(123)=(213)$ ]の平均二乗変位(MSD)プロットを図 4-2 に示す。Li の MSD が時間とともに直線的に増加していることから、Li は LZP 格子内を拡散していることを確認した。また、O、P、Zr の MSD 値は一定であり、安定サイト中心に熱振動している。同様の MSD の傾向はすべての粒界モデルで確認した。

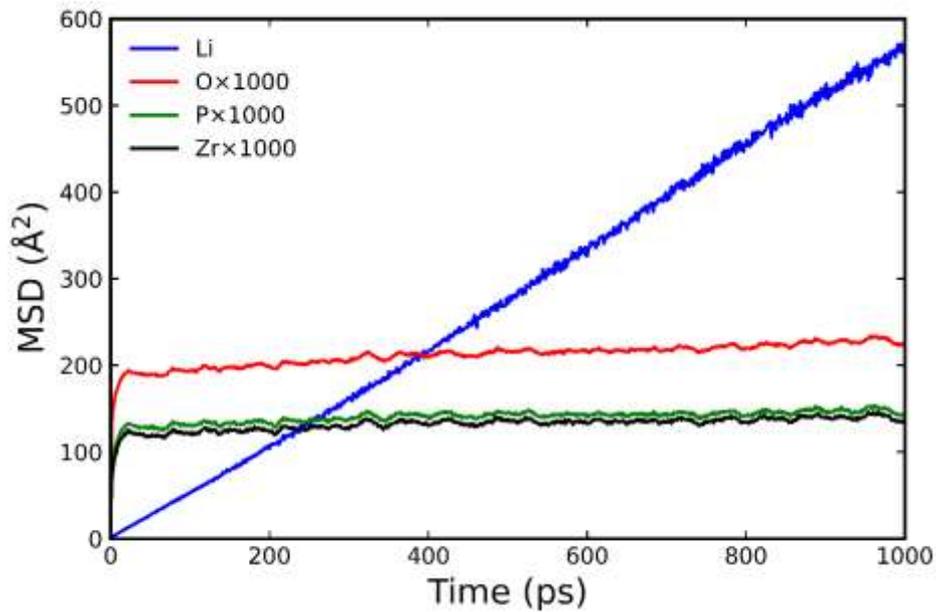


図 4-2.  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (LZP) 粒界モデル [ $\Sigma 7(123) = (213)$ ] における Li、O、P、Zr の平均二乗変位 (MSD) プロット。シミュレーション温度は 1173 K であり可読性のため O、P、Zr の MSD 値は 1000 倍に拡大している。

粒界モデルのイオン伝導度性である全抵抗値 ( $R_{\text{total}}$ ) は次式で表すことができる。

$$R_{\text{total}} = \frac{L}{S} \rho_{\text{total}} = \frac{2a}{S} \rho_{\text{GB}} + \frac{L-2a}{S} \rho_{\text{bulk}} \quad (4-5)$$

ここで、 $\rho_{\text{total}}$ 、 $\rho_{\text{GB}}$ 、 $\rho_{\text{bulk}}$  はそれぞれ、粒界モデルの全抵抗率、粒界抵抗率、バルク抵抗率を表し、 $L$  は GB モデルの厚さ、 $S$  は粒界の面積、 $a$  は粒界の厚さを表す。<sup>110</sup> 式 (4-5) を整理すると次式が得られる。

$$\rho_{\text{total}} + 2a\rho_{\text{bulk}} / L = 2a\rho_{\text{GB}} / L + \rho_{\text{bulk}} \quad (4-6)$$

式(4-6)より、 $\rho_{\text{total}}$  は、粒界モデルの厚さの逆数 ( $1/L$ ) の一次関数となる。

図 4-3 に粒界の抵抗率と粒界方向の厚さの逆数をプロットした。図 4-3 より明瞭な線形関係が得られ、その傾きから粒界の抵抗率を算出した。

図 4-4 に粒界面に垂直な  $c$  軸長さに対するリチウムイオンのサイトポテンシャルを MD シミュレーション時間の平均値で示した。その結果、粒界近傍のおおむね 1.5nm で平均リチウムイオンポテンシャルが大きく変化するため粒界モデル厚さを 1.5nm (式 4-6 の  $a$ ) とした。また、バルク抵抗率  $\rho_{\text{bulk}}$  はバルクモデルの MD 計算により求めた。各

粒界モデルの Li イオン伝導度は式(4-6)の傾きより求めた。

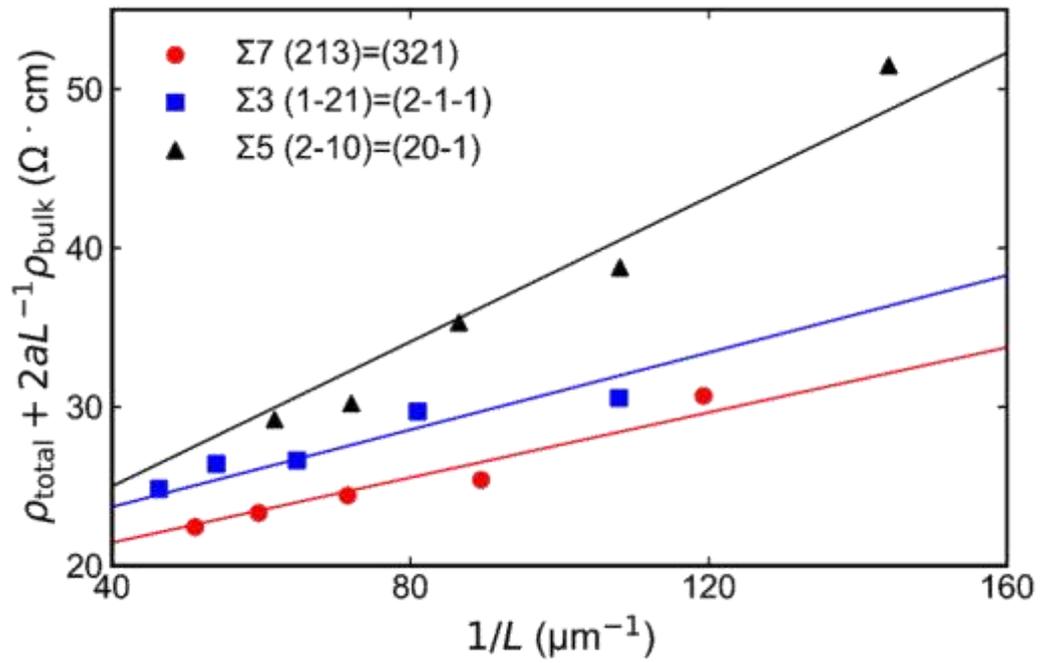


図 4-3. 様々な粒界モデルにおける粒界モデル厚さの逆数に対する抵抗率の変化 (本文 式 4-6 を参照)。

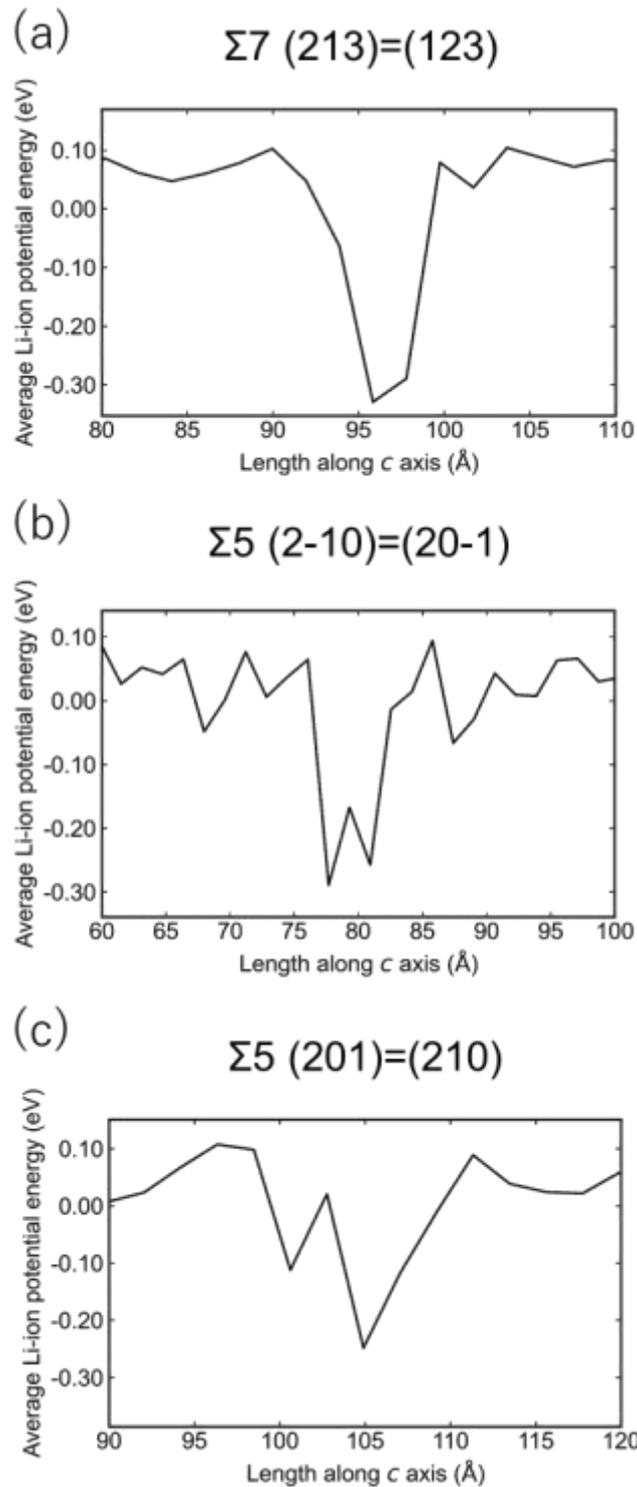


図 4-4. 300 K における粒界方向の時間平均リチウムイオンポテンシャル。それぞれ(a) 最もリチウムイオン伝導度の高い  $\Sigma 7(123)=(213)$ 、(b) 最もリチウムイオン伝導度の低い  $\Sigma 5(2-10)=(20-1)$ 、(c) 最もキャビティ(空隙)の小さい  $\Sigma 5(201)=(210)$ を表す。

### 4-3-3. 粒界生成エネルギーに対する粒界イオン伝導性

図 4-5 に粒界生成エネルギーに対する様々な粒界モデルのリチウムイオン伝導度  
の関係を示した。全体として、粒界生成エネルギーの増加に伴い、リチウムイオン伝導  
度が増加している。この傾向は Siegel らや椎葉らのガーネット型 LLZ の粒界計算でも  
確認されている。<sup>110,111</sup> ガーネット型 LLZ はバルクモデルと比較してすべてのモデルで  
イオン伝導性が低下しているのに対して、LZP の一部の粒界モデルではバルクモデ  
ルよりも高いイオン伝導度を示した。<sup>110,111</sup>

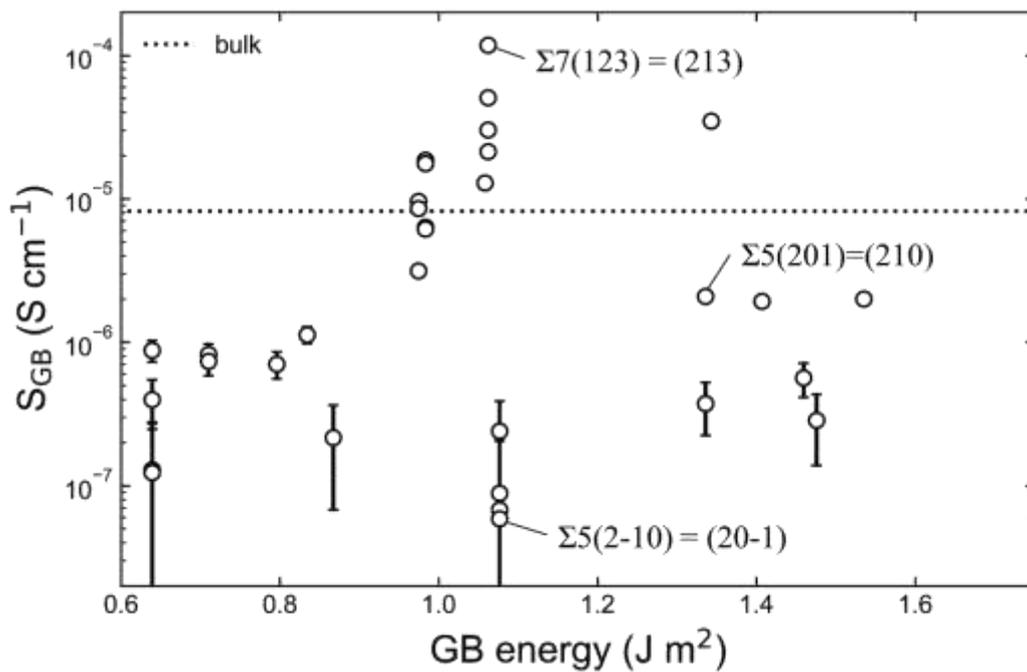


図 4-5. 粒界生成エネルギーと粒界リチウムイオン伝導度の関係。

#### 4-3-4. 空隙(キャビティ)に対する粒界イオン伝導性

図 4-6 に粒界モデルにおける最大キャビティサイズとリチウムイオン伝導度の関係を示した。キャビティサイズとは、Li を除去した粒界モデルにおいて、隣接する原子との間の距離を表すものである。キャビティサイズを以下の手順で評価した。

- 1) 粒界モデル格子中からすべての Li を削除。
- 2) 格子を  $0.5 \text{ \AA}$  のメッシュに分割。
- 3) 各メッシュと最近接イオンとの距離を評価。
- 4) ステップ 3 の距離のうち最大の値をキャビティサイズとする。

バルクモデルにおける最大キャビティサイズは  $2.48 \text{ \AA}$  であり、図 4-6 より、すべての粒界モデルにおいてキャビティはバルクモデルと比べて大きいことが分かった。特にキャビティサイズが  $2.8 \text{ \AA}$  に近づいた場合に粒界モデルのイオン伝導度が大きくなる傾向があり、最適なキャビティサイズが存在することが示唆された。

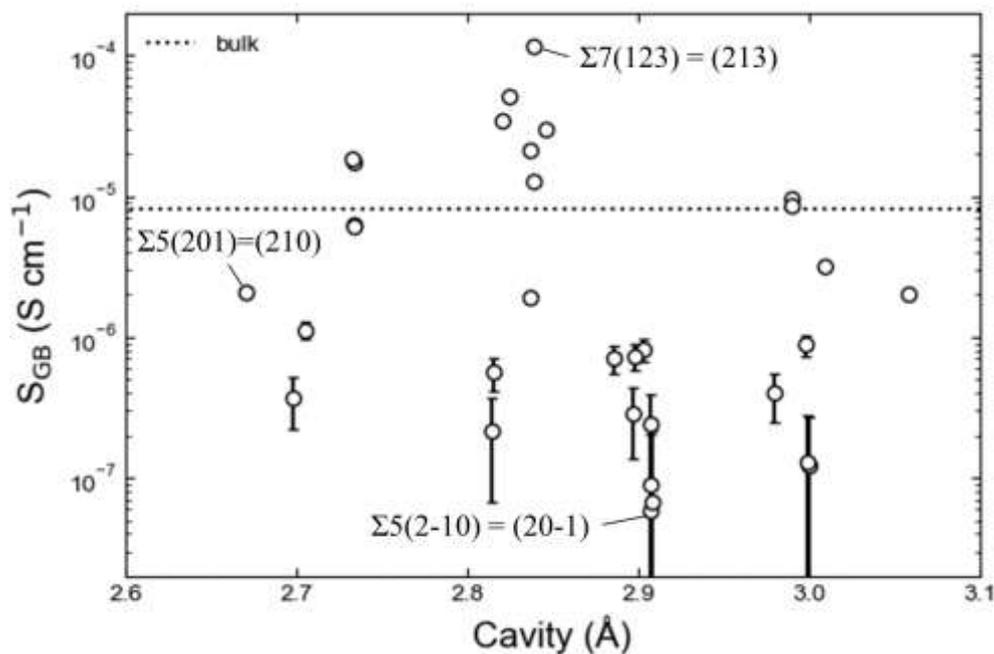


図 4-6. 粒界モデルの最大キャビティサイズとリチウムイオン伝導度の関係。

#### 4-3-5. 粒界におけるリチウムイオンの拡散経路

図 4-7(a)(b)にそれぞれリチウムイオン伝導度が最も高い粒界モデルと最も低い粒界モデルの粒界の近傍におけるリチウムイオンの拡散経路を示した。図 4-7(b)よりリチウムイオン伝導性が低い粒界モデルにおいて、リチウムイオンの拡散経路が粒界の周りに広がっており、大きなキャビティが存在することが示唆された。一方、高イオン伝導を示す粒界モデルでは、移動経路が広がっていないことがわかる。粒界周辺の大きなキャビティにリチウムイオンが閉じ込められることでイオン伝導性能が低下している可能性を示している。

一方、図 4-6 よりキャビティが過剰に小さい構造においてもイオン伝導率が低下する。このような小さなキャビティには複数のリチウムイオンが同時に占有する頻度が少なくシングルイオン伝導のような拡散挙動に近づく。これにより、LZP の高いイオン伝導性の要因である協奏的なホッピングの頻度が小さくイオン伝導性が低下していると考えられる。<sup>16</sup>

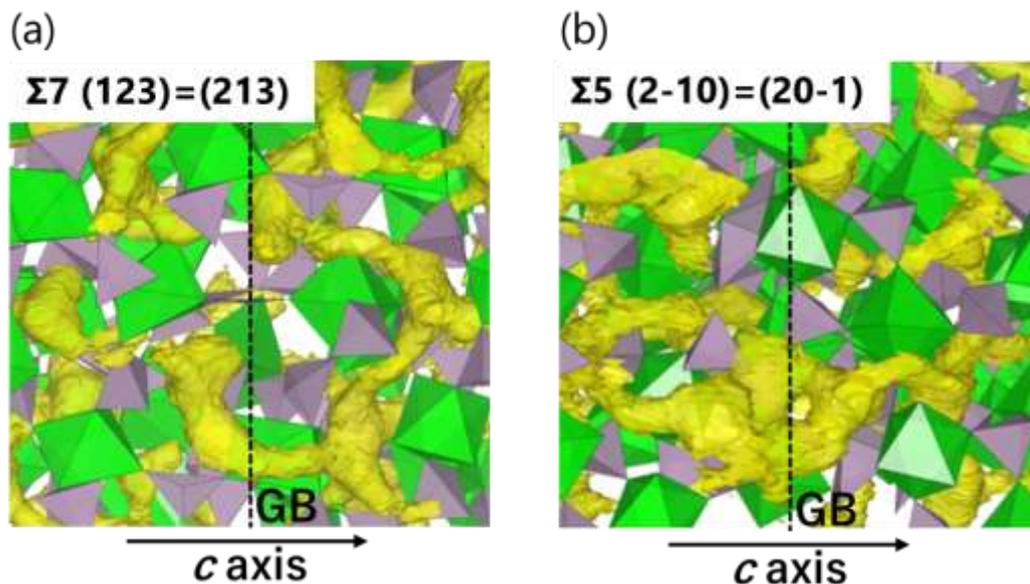


図 4-7. 粒界モデルにおける拡散経路。(a)リチウムイオン伝導度が最も高い  $\Sigma 7(123)=(213)$ 粒界、(b)リチウムイオン伝導度が最も低い  $\Sigma 5(2-10)=(20-1)$ 粒界を示した。

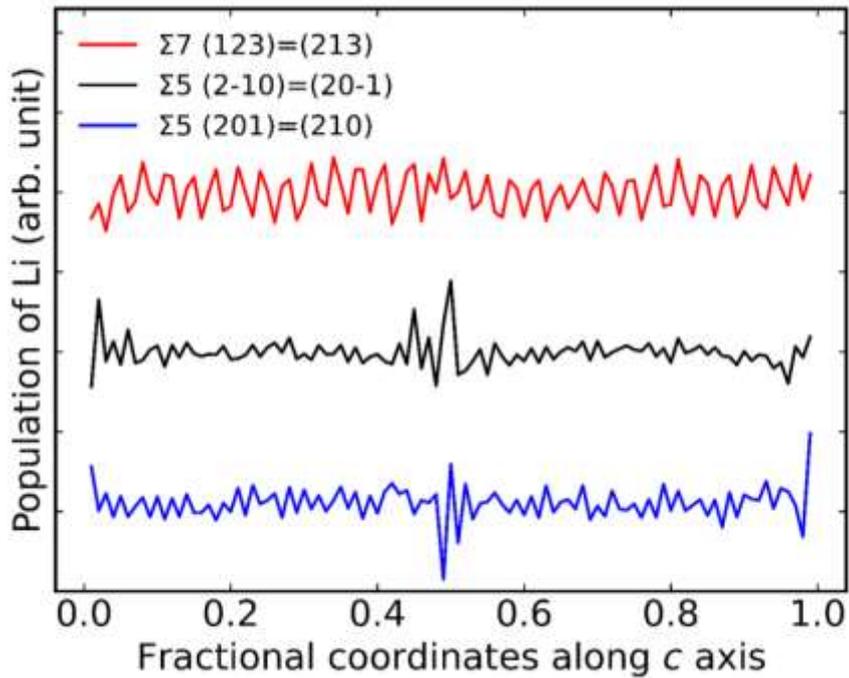


図 4-8.  $c$  軸方向の分率座標に対するリチウムイオンの濃度分布。リチウムイオン伝導度が最も高い  $\Sigma 7(123)=(213)$  粒界を赤色、最も低い  $[\Sigma 5(2-10)=(20-1)]$  粒界を黒色、最もキャビティが最も小さい  $\Sigma 5(201)=(210)$  粒界を青色で示した。

図 4-8 に、1173 K での MD 計算によって得られた  $c$  軸方向のリチウムイオン濃度分布を示した。最もイオン伝導度が高い粒界  $[\Sigma 7(123)=(213)]$  を赤色、最も低い粒界  $[\Sigma 5(2-10)=(20-1)]$  を黒色、最もキャビティが小さい粒界  $[\Sigma 5(201)=(210)]$  を青色で示した。 $c$  軸方向の分率座標が 0、1、0.5 付近が粒界領域、その他がバルク領域と考えられる。高イオン伝導を示す粒界では粒界領域とバルク領域で大きなリチウムイオン濃度の違いは見られなかった。一方、粒界付近に大きなキャビティを持つ  $\Sigma 5(2-10)=(20-1)$  粒界や小さなキャビティを持つ  $\Sigma 5(201)=(210)$  粒界では、粒界領域におけるリチウムイオン濃度がバルクと大きく異なり、粒界領域でリチウムイオンの濃度がバルクの値が大きく変動する傾向にあることが分かった。粒界では、リチウムイオンのサイトポテンシャルが低下していることから、ポテンシャルトラップによる効果などが考えられる。

#### 4-3-6. 粒界におけるリチウムイオンのポテンシャル

図 4-4 に時間平均化したサイトポテンシャルを示したが、改めて図 4-9 に粒界方向の分率座標に対する MD 計算ステップ毎のリチウムイオンのサイトポテンシャルと頻度を示した。縦軸は LZP のバルク構造における安定リチウムイオンサイトのポテンシャルを基準としたポテンシャルを示した。粒界におけるポテンシャルは、すべての構造で $\sim 0.5$  eV 程度安定化しており、構造によるポテンシャルの違いは小さかった。一方、リチウムイオン伝導度が最も高い構造、最も低い構造、およびキャビティが最も小さい構造粒界の活性化エネルギーはそれぞれ、0.22、0.49、0.36 eV であり、粒界付近のリチウムイオンが感じるサイトポテンシャルの深さが同程度であるにも関わらず、評価される活性化エネルギーは大きく異なる。このことから、粒界面によるイオン導電性の変化は、単純なボルツマン統計に基づくイオンのサイト間ホッピングモデルによる要因だけではなく、ホッピングイベントが発生する条件やその頻度が影響していると考えられる。特に、上述したようにキャビティの大きさに対する依存性から、キャビティサイズが粒界でのリチウムイオンの拡散機構に関係していると考えられる。図 4-10 に粒界におけるキャビティサイズとリチウムイオン伝導の関係の概念図を示した。キャビティサイズが  $2.8\text{\AA}$  以下の場合、1 個の Li イオンが粒界付近のキャビティにトラップされ導電率が低下する(図 4-10 (a))。キャビティサイズが  $2.8\text{\AA}$  程度の場合、2 つの Li イオンがキャビティ内で共存し、互いに反発し合いながら押し出す協奏的ホッピングによって Li イオンの伝導性が向上する可能性がある(図 4-10 (b))。一方、 $2.8\text{\AA}$  より大きい場合、Li-Li 間のクーロンの相互作用が弱まりイオン伝導度が低下する(図 4-10 (c))。これまでの研究で Li イオンの活性化エネルギーがシングルホッピングの場合と比較して、協奏的な挙動を示すことで低下することが報告されている。<sup>29</sup>

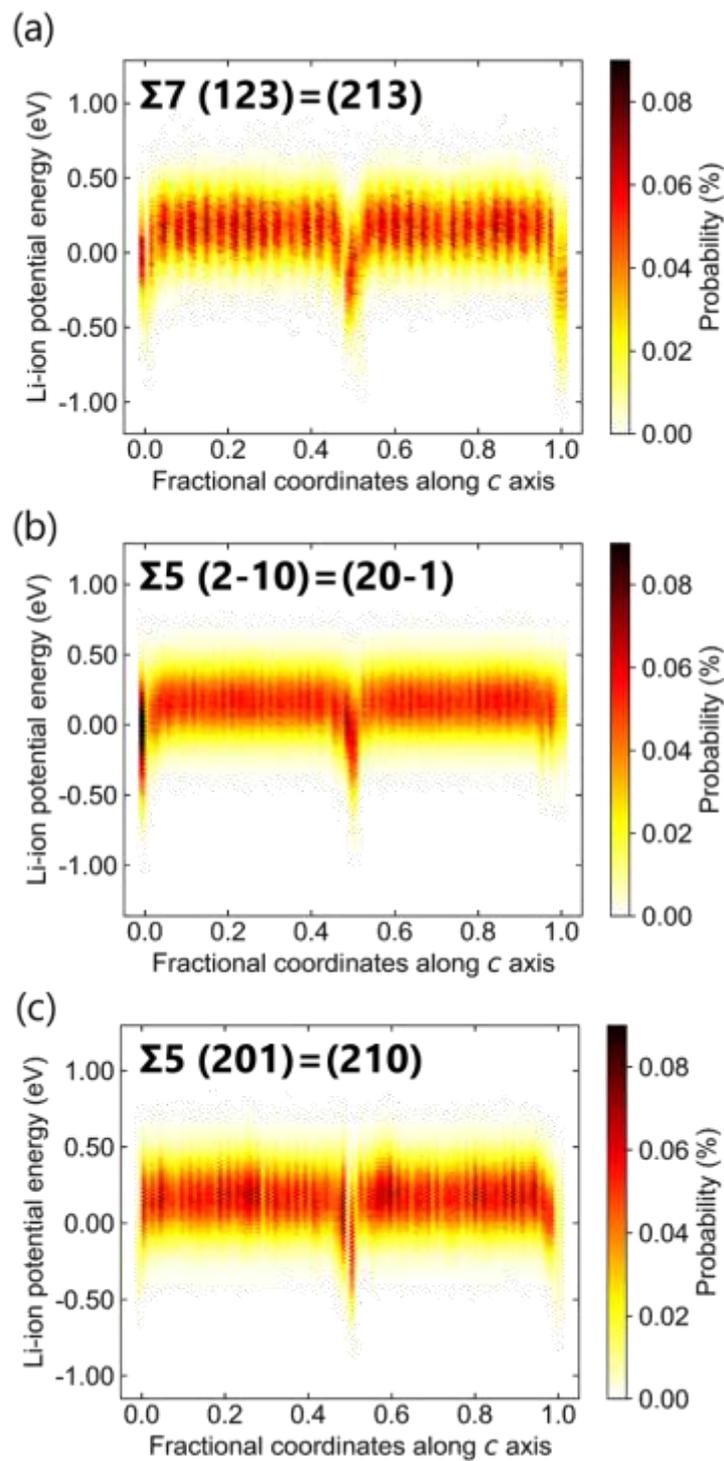


図 4-9. 1173K における粒界方向の Li イオンのポテンシャルと頻度。(a)Li イオン伝導度が最も高い  $\Sigma 7(123)=(213)$ 粒界、(b)Li イオン伝導度が最も低い  $\Sigma 5(2-10)=(20-1)$ 粒界、(c)キャビティが最も小さい  $\Sigma 5(201)=(210)$ 粒界を示した。

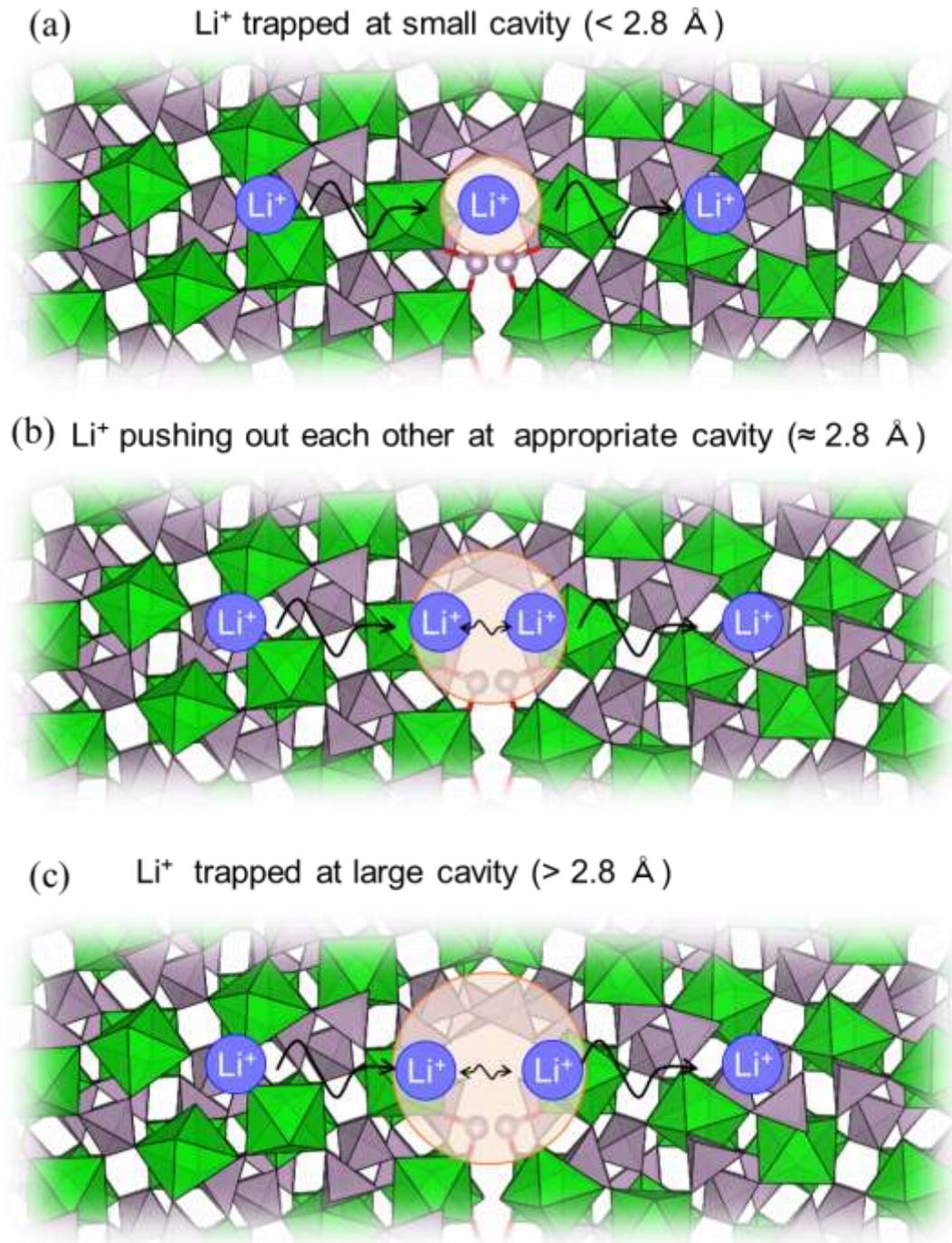


図 4-10. 粒界におけるキャビティサイズとリチウムイオン伝導機構の概念図。オレンジの範囲はキャビティ、(a)キャビティサイズが  $2.8 \text{ \AA}$  より小さい場合、(b)キャビティサイズがおおよそ  $2.8 \text{ \AA}$  の場合、(c)キャビティサイズが  $2.8 \text{ \AA}$  より大きい場合を表す。

#### 4-3-7. マテリアルズ・インフォマティクスを用いた粒界評価

マテリアルズ・インフォマティクスをバルク構造に適用した例は多く報告されているが<sup>23,65,113,114,121-124</sup>、粒界に関する報告は少ない。<sup>125</sup> これは、バルクに比べて粒界では機械学習を適用できるだけのデータセットの用意が困難であるためと考えられる。しかし、本章において多数の粒界(32 構造)に対してリチウムイオン伝導性を網羅的に評価したことにより機械学習を適用するためのデータセットの作成が可能になると期待される。本章では得られたデータセットに対して機械学習回帰を行うことで、粒界におけるリチウムイオン伝導度に影響を与えるファクターを評価した。

#### 4-3-8. 機械学習手法の精度比較と重要度解析

図 4-11 (a)は、様々な回帰手法を用いて得られた RMSE 値を示しており、Lasso による記述子削減を行ったのち PLS 回帰を行った場合が最も低い RMSE 値をしめした。図 4-11 (b)は最も高精度を示した Lasso+PLS の診断プロットであり RMSE は 0.29 であった。図 4-11(c)は、記述子の重要度の値を示しており、3.1Å における Li-Li 差分 RDF (DRDF) が最も重要な因子であった。

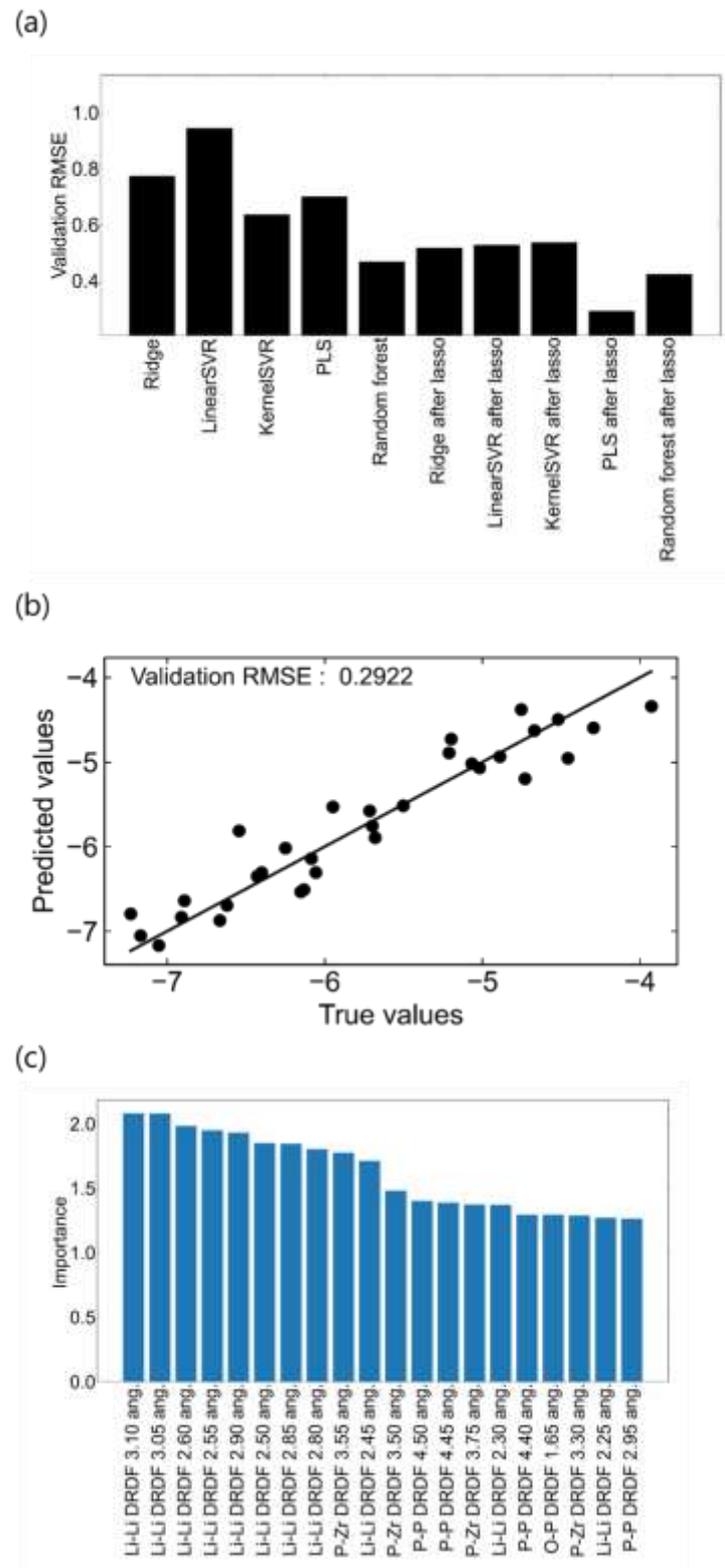


図 4-11. (a) 様々なモデルの二乗平均平方根誤差(RMSE)値の比較。(b) 最高精度を示した Lasso による記述子削減後の PLS 回帰の診断プロットおよび(c)重要度分析の

結果。

#### 4-3-9. 粒界構造と粒界伝導度の関係

機械学習回帰分析結果の変数重要度を示した図 4-11(c) から Li-Li 間の DRDF と粒界イオン伝導には強い相関があることが分かった。図 4-12 は、1173 K におけるバルクおよび粒界の Li-Li の DRDF を示した。Li イオン伝導性が最も高い  $\Sigma 7(123)=(213)$  粒界において、 $3.1\text{\AA}$  に大きな Li-Li DRDF が見られた。先行研究より、LZP において、Li-Li が  $3\sim 4\text{\AA}$  の距離で Li イオンのホッピングが押し出し機構 (協奏的挙動) によって促進されることが報告されており<sup>16,30</sup>、粒界イオン導電性を制御する因子になりうると考えられる。

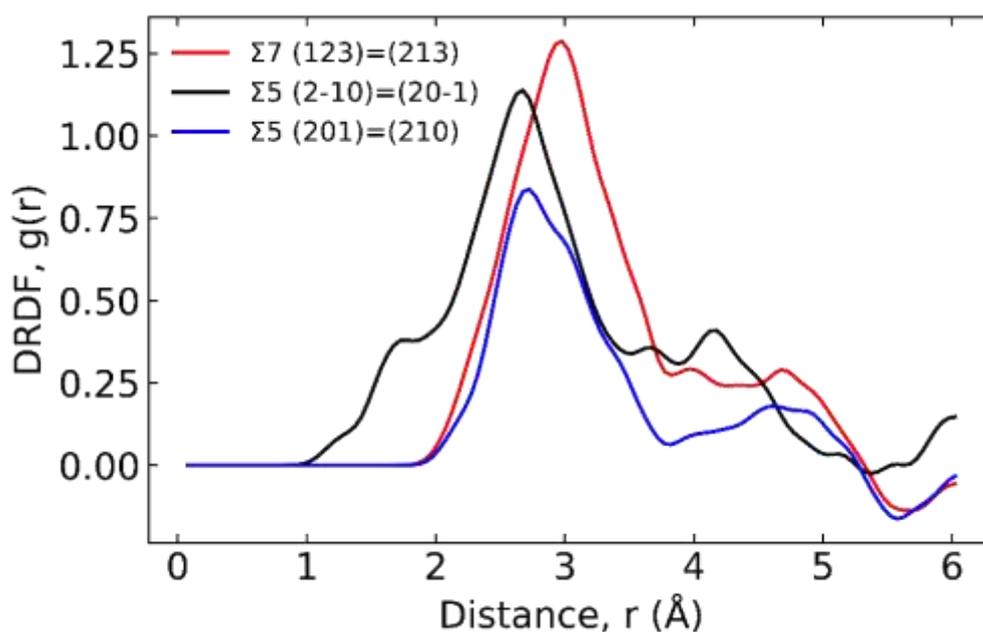


図 4-12. Li-Li バルクと粒界の差分動径方向分布関数 (DRDF)。リチウムイオン伝導度が最も高い  $\Sigma 7(123)=(213)$  粒界を赤色、最も低い [ $\Sigma 5(2-10)=(20-1)$ ] 粒界を黒色、キャビティが最も小さい  $\Sigma 5(201)=(210)$  粒界を青色で示した。

図 4-13(a)に Li-Li DRDF を  $3\text{\AA}$  から  $4\text{\AA}$  の範囲で積分した値とリチウムイオン伝導度の関係、図 4-13(b)に最大キャビティサイズと Li-Li DRDF の積分値の関係を示した。青の実線は適当な区切り幅を設定した際の平均値を示している。また薄い青色で示した領域はその標準偏差  $\sigma$  と  $2\sigma$  である。図 4-13(a)より、全体的に Li-Li DRDF 積分値の増加に伴いリチウムイオン伝導性が向上している様子が見られた。また図 4-12(b)より、Li-Li DRDF の積分値は最大キャビティサイズがおおよそ  $2.8\text{\AA}$  周辺で最大値を示す関係が示唆された。これは図 4-10(b)で示したリチウム安定サイトである  $6b$  サイト周辺のキャビティにおいてリチウムイオンが二個占有されることにより、Li イオンの協奏的なホッピングが促進されているためであると考えられる。キャビティサイズが  $2.8\text{\AA}$  よりも大きいサイトでは、複数のリチウムイオンがキャビティ内でトラップされ、また小さいサイトでは Li-Li 間の強い反発力により複数占有が抑制されていると考えられる。

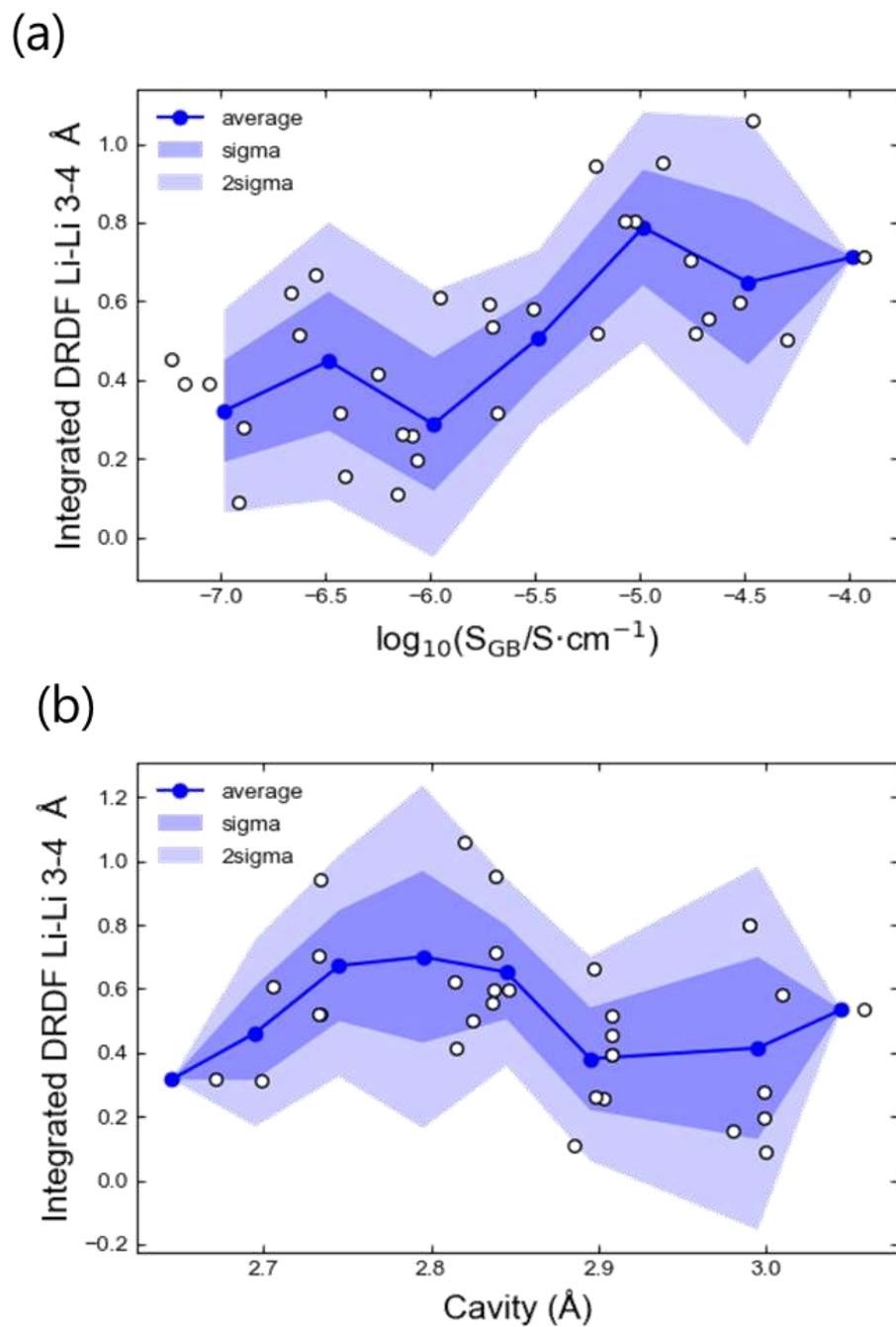


図 4-13. (a) Li-Li DRDFs (3-4 Å)の積分値とリチウムイオン伝導度の関係。(b)3~4Å の範囲の積分された Li-Li DRDF を最大キャビティサイズの関係。青の実線は区切り幅を設けた際の平均値、薄い青色で示した領域はその標準偏差  $\sigma$  と  $2\sigma$  である。

図 4-11(c)の重要度解析では、上述の Li-Li 間の DRDF だけではなく P-Zr、P-P の DRDF もイオン導電性と相関が強いことが示唆されている。図 4-14 に 4.5 Å における P-P DRDF と最大キャビティサイズ、リチウムイオン伝導度の関係を示した。P-P DRDF 4.5 Å の減少に伴ってイオン伝導性が向上する傾向が見られた。これは、Zr と P 原子は拡散せず粒界の骨格構造を形成し、キャビティサイズや粒界伝導の活性化障壁に影響を与えるためであると考えられる。したがって、P と Zr を他のカチオンに置換することで粒界構造を制御することで粒界の伝導度を向上させることができる可能性がある。

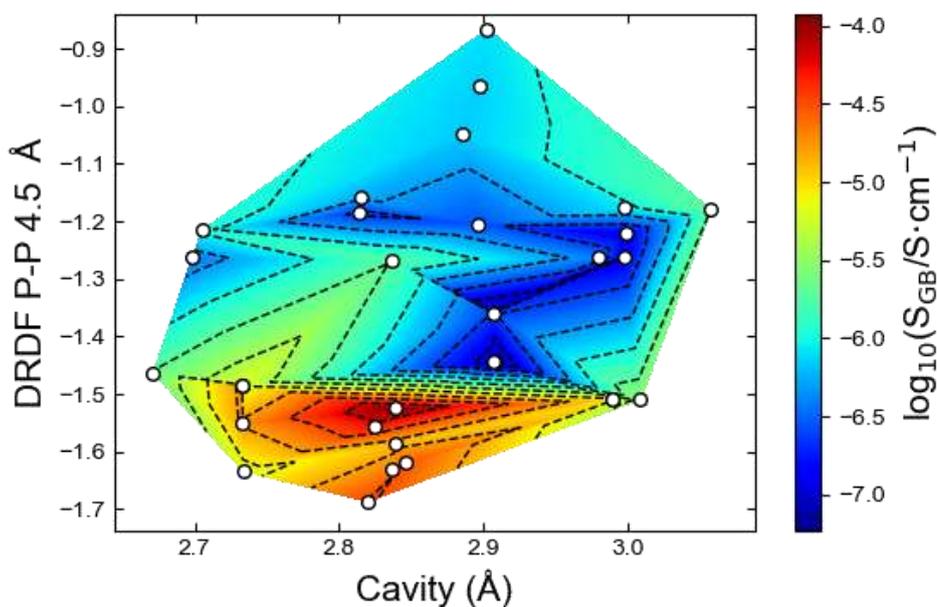


図 4-14. 4.5Å における P-P DRDF、最大キャビティサイズ、リチウムイオン伝導度の関係。

#### 4-3-10. 機械学習を用いた未評価粒界物性の推定

前節までの機械学習では粒界におけるリチウムイオン伝導性向上の要因を解析するために評価済み 32 構造を用いた学習を行った。本節では 32 構造の粒界モデルを学習することでスクリーニングにより除外した粒界構造の物性値(粒界生成エネルギー、リチウムイオン伝導度)の推定を行った。記述子には緩和されていない粒界モデルの DRDF、DADF、ボロノイ図形の特徴量(合計 1680 個)を用い、粒界モデルの界面生成エネルギー、リチウムイオン伝導度に対して前節で述べた回帰を行った。図 4-15(a)には様々なモデルの RMSE 値、(b)には最も精度の良かった予測モデルにおける診断プロット、(c)には予測した粒界生成モデルのヒストグラムを示した。リチウムイオン伝導度予測の場合と同様、Lasso による記述子削減を行ったのち PLS 回帰を行った場合が最も低い RMSE 値を示した。RMSE 値は  $0.004\text{eV}/\text{\AA}^2$  であり粒界形成エネルギーの平均値の約 7%であった。同様の手順で回帰を行った結果を図 4-16 に示した。粒界生成エネルギーの場合と同様に、Lasso と PLS を用いた場合で最も小さい RMSE 値 0.53 を示した。

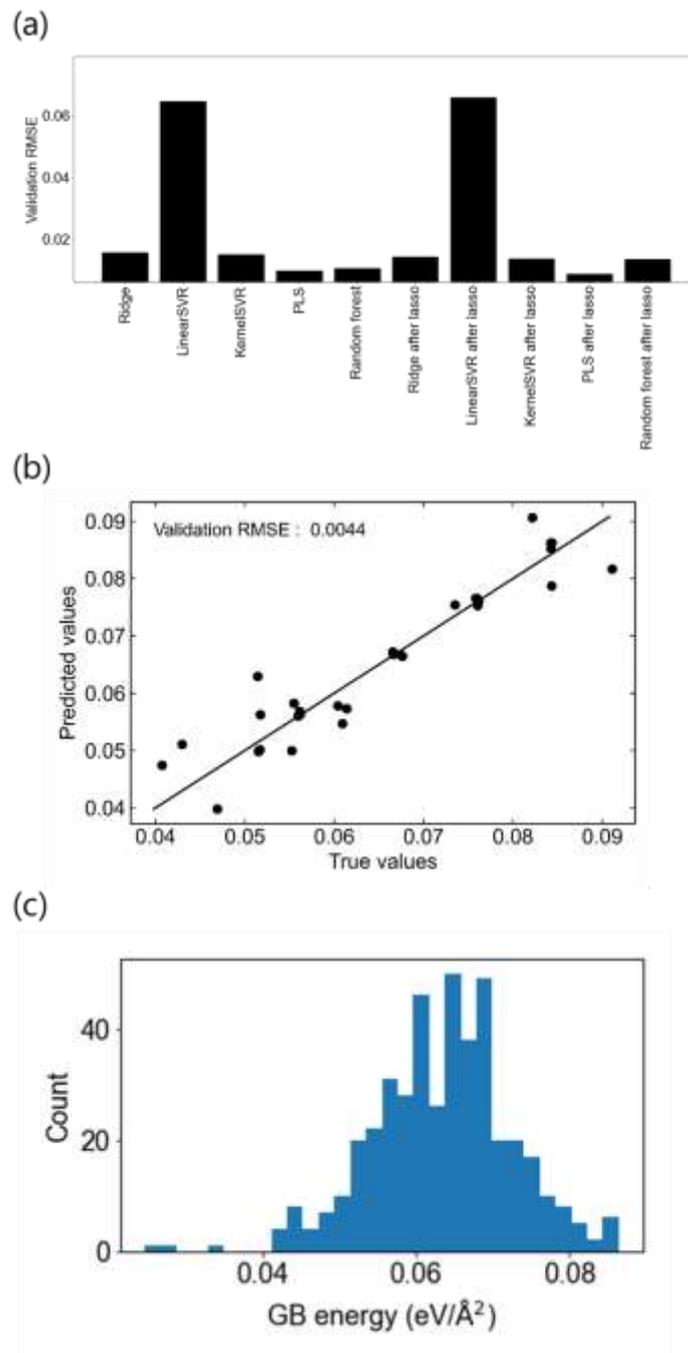


図 4-15. (a) 様々なモデルの粒界生成エネルギーにおける二乗平均平方根誤差 (RMSE) 値の比較。(b) LASSO 回帰による記述子削減を行ったのち PLS 回帰を用いて予測した粒界生成エネルギーの診断プロットおよび(c) 予測値のヒストグラム。

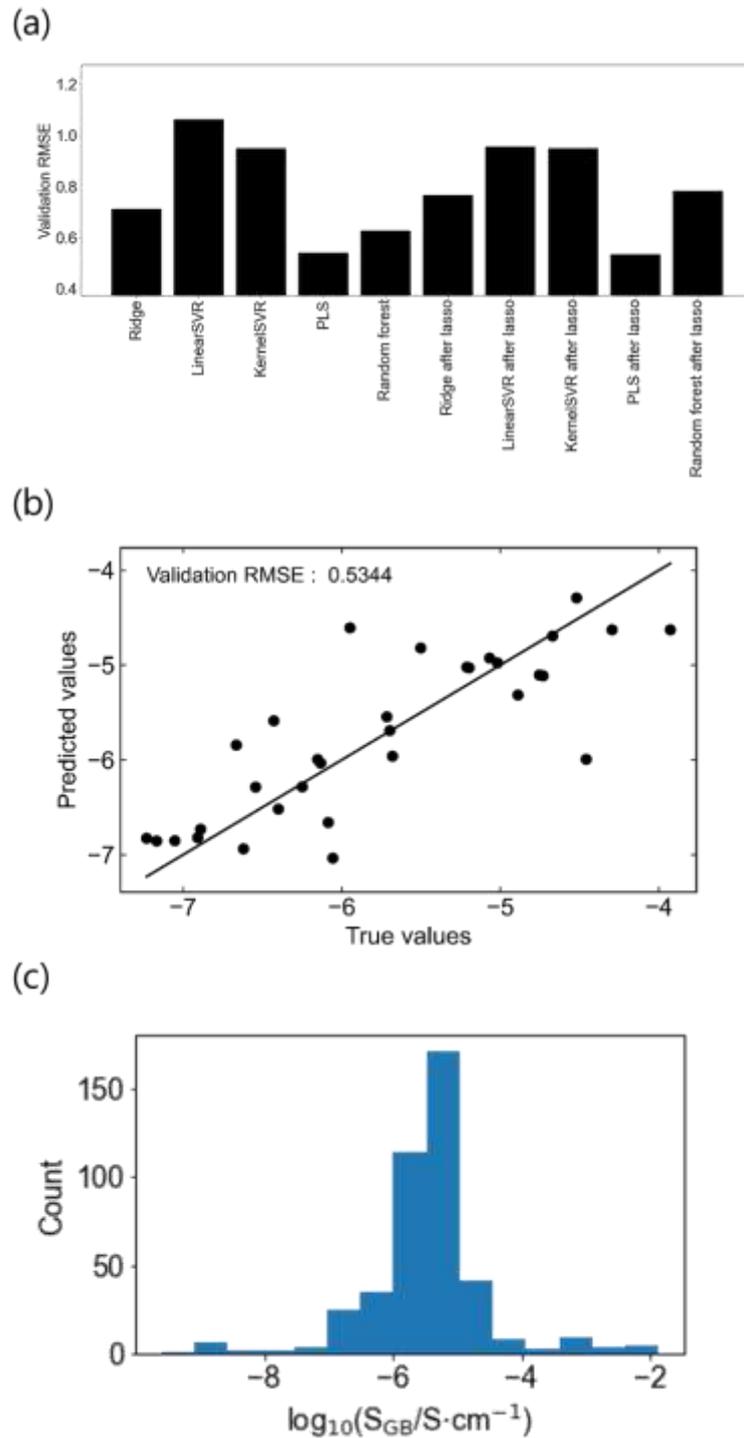


図 4-16. (a) 様々なモデルの Li イオン伝導度予測における二乗平均平方根誤差 (RMSE) 値の比較。(b) LASSO 回帰による記述子削減を行ったのち PLS 回帰を用いて予測した粒界リチウムイオン伝導度の診断プロットおよび(c) 予測値のヒストグラム。

#### 4-3-11. ボルツマン統計を用いた全粒界イオン伝導度の推定

予測された粒界形成エネルギーと既報の方法を用いて、各粒界の生成確率を<sup>112</sup>以下の式を用いて評価した。

$$Probability_i = \frac{e^{-\frac{E_{fi}}{kT}}}{\sum_{j=1}^{434} e^{-\frac{E_{fj}}{kT}}} \quad (4-7)$$

ここで、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $E_f$  は ML 予測で得られた原子あたりの粒界生成エネルギーである。図 4-17 に様々な合成温度 (300 K から 2500 K) を仮定した場合の粒界生成確率の積分値を示した。横軸は粒界生成確率が高い順でソートした場合の積分値算出のために考慮した粒界モデル数、縦軸は式 4-7 に仮定した合成温度を用いて算出した粒界生成確率の積分値を表す。低温合成条件下においても比較的高い粒界生成エネルギーを持つ粒界モデルも現れており、網羅的な粒界特性評価には多数の粒界モデルの検討が必要であることが示唆された。図 4-18 に焼成温度とリチウムイオン伝導度の関係を示した。500 K から 2000 K における粒界生成確率と機械学習を用いて予測した粒界リチウムイオン伝導度を掛け合わせることで、全粒界伝導度を求めた。その結果、焼結温度 1500 K ではバルクに比べて粒界のイオン伝導度は約 2 桁小さかった。また、焼結温度の低下とともに粒界イオン伝導度は増加するものの、その差は 1 桁以内であった。したがって、焼結温度が粒界イオン伝導度を与える影響は無視できると考えられる。

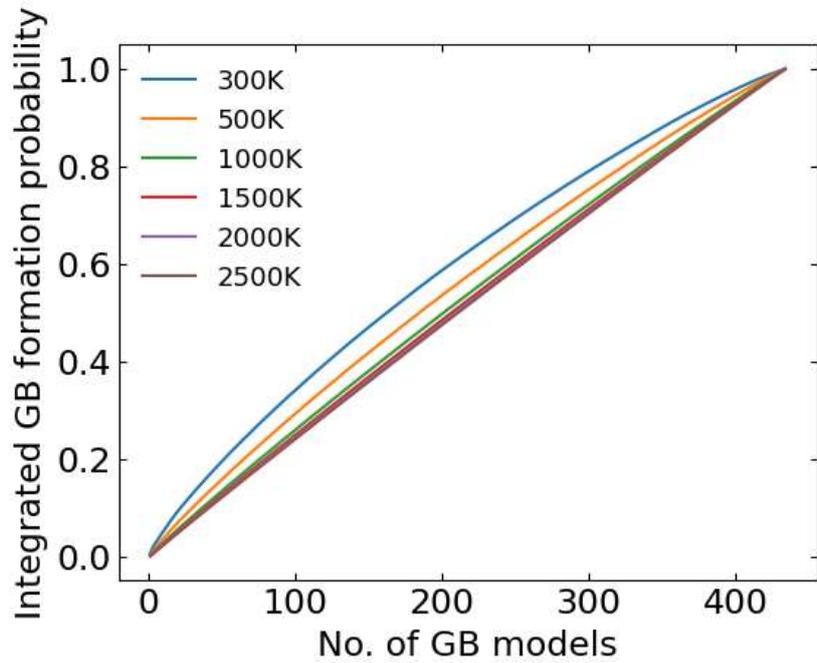


図 4-17. 粒界生成確率の積算値。図中の温度は焼結温度を表す。

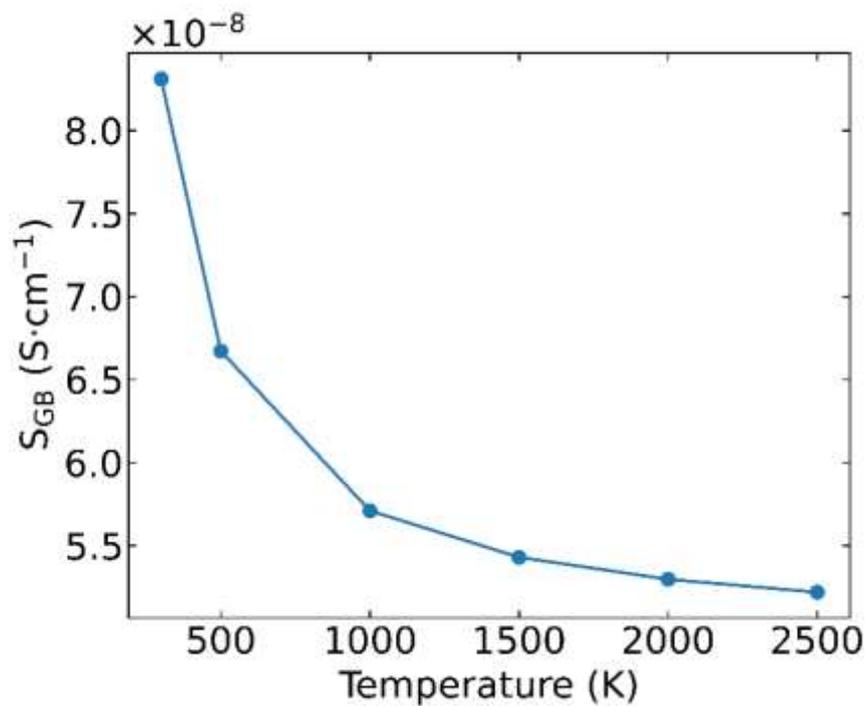


図 4-18. 焼成温度と粒界での全リチウムイオン伝導度の関係。

#### 4-3-12. 粒界サイズと粒界抵抗の関係

次に粒子径と全伝導度の関係の調査を行った。一般に粒子径を制御することで粒界イオン伝導度を効果的に向上させることが知られている。<sup>110</sup> 図 4-19 に、粒界サイズと粒界抵抗の総寄与率 ( $x$ ) の関係を示した。粒界の寄与率は以下の式を用いて求めた。

$$x = \frac{aR_{GB}}{aR_{GB} + (L-a)R_{bulk}} \quad (4-8)$$

ここで、 $a$  および  $L$  はそれぞれ粒界および粒界モデルの厚さを表している。図 4-18 より、粒界サイズが  $0.1\mu\text{m}$  程度までは粒界の抵抗が支配的であることを示している。粒界が  $0.1\mu\text{m}$  程度になるとリチウムイオン伝導度が約 2 桁低下しており先行研究における実験結果と概ね一致しているが<sup>126</sup> 本章の結果と比較して粒界の寄与が大きい。この原因として本章で取り扱った整合粒界モデルでは考慮しなかった、粒子間  $\mu\text{m}$  オーダーの空隙などを含む不整合粒界による影響が考えられる。

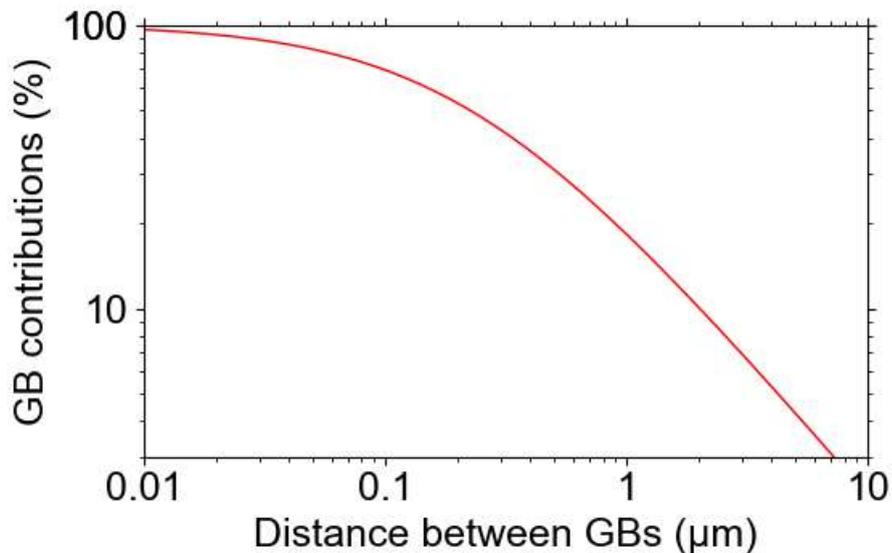


図 4-19. 粒界間の距離の関数としての粒界抵抗の寄与率。

#### 4-4. 結言

本研究では、分子動力学(MD)シミュレーションと密度汎関数理論(DFT)に基づく最適化力場(FF)を用いて、リチウムイオン伝導性に及ぼす粒界(GB)の影響を調べた。32種類の粒界構造モデルについて、第一原理DFT計算とFF計算を用いて粒界生成エネルギーを算出したところ、両計算手法の間で良好な一致が見られた。また、粒界の厚さを変化させ32構造について粒界のリチウムイオン伝導度を計算した。粒界の厚さは1.5 nm程度であり、Liイオン伝導度は $10^{-7}$ - $10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>程度に広く分布していた。最も高い粒界伝導度は $10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>程度であり、バルクモデルの伝導度( $\sim 10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup>)よりも高かった。機械学習(ML)を用いて重要度解析を行い、粒界リチウムイオン伝導度に影響を与える要因を定量的に評価した。その結果、 $\sim 3\text{\AA}$ のLi-Liの動径分布関数が、リチウムイオン伝導度に最も影響を与えていることが分かった。また、粒界のリチウムイオン伝導度とキャビティサイズとの関係を調査したところ、キャビティサイズが $2.8\text{\AA}$ のときに最も高いイオン伝導度が得られることがわかった。この結果は、粒界のキャビティの大きさが $2.8\text{\AA}$ と比べて小さい場合や大きい場合には、リチウムイオンがトラップされることにより伝導性が低下し、キャビティの大きさが $\sim 2.8\text{\AA}$ の場合には、リチウムの協奏的ホッピングによって伝導性が向上することを示している。さらに、粒界抵抗の影響を包括的に調べるために、機械学習を用いて434個の粒界モデルについて、粒界生成エネルギーとイオン伝導度を評価した。その結果、粒界の全抵抗はバルクの抵抗よりも2桁大きく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 程度までは粒界抵抗が支配的であることが示唆された。

## 第五章：総括

以下に、本論文を総括し得られた知見を述べる

第一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検討した。二次電池材料開発における現在の主要な課題の一つは電気自動車用電池の開発である。電気自動車用蓄電池には、電池の大型化、航続距離、充電性能、安全性、コストなど様々な面で性能向上が必要となっている。これら課題を解決するために従来の可燃性の有機電解液ではなく不燃性の固体電解質を用いた全固体電池や希少資源である Li を用いない次世代電池の開発が希求されていることを指摘した。固体電解質材料には、高いイオン導電性だけでなく、高い化学的・電気化学的な安定性も兼ね備えた材料が必要であり、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た。一方で、上述する条件を満たす固体電解質材料を探索するための研究手法は、従来実験的手法が主であった。一方で、効率化や時間短縮の観点で材料シミュレーション手法に対する期待が高まっている。これまでの材料シミュレーションは、は、実験結果の解釈を補強するための活用事例が多かったが、実験に先行して材料シミュレーションで材料を発見するスキームが注目されつつある。一例として材料シミュレーションの結果をシステムティックに収集したデータベース作成の取り組み事例などを紹介した。このようなデータベースの構築に並行して、情報科学を活用した「マテリアルズ・インフォマティクス」の取り組み事例についても論述した。

以上の蓄電池材料開発に関わる社会的背景、更には固体電解質材料と材料探索手法に関わる工学的課題の抽出を踏まえて、本論文では NASICON 型酸化物構造に着目し、材料シミュレーションや情報科学的アプローチによる固体電解質材料の研究開発における諸課題を解決することを研究目的として設定した。

第二章では未知材料である NASICON 型  $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$  (MZP) の Mg イオン伝導性及び相安定性を検討した。代表的な高 Mg イオン伝導体として、NASICON 型  $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$  と  $\beta$  硫酸鉄型  $\text{Mg}_{0.7}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_4(\text{PO}_4)_6$  が存在する。これらの

材料は、どちらも金属元素 M、X を用いて  $MgM_4(XO_4)_6$  で示される基本組成式で表記され、構造が異なる多形の関係にある。上記の事例では NASICON 型 ( $Mg_{0.1}Hf_{0.9}$ ) $_{4/3.8}Nb(PO_4)_3$  の方が高イオン伝導性を示すことが報告されているが、その要因が組成あるいは構造によるものかは明らかになっていない。これは、同一組成または同一構造における実験的な比較が困難であることに由来する。そこで、同一組成の比較を行うために MZP 組成について  $\beta$  硫酸鉄構造と NASICON 型構造のモデルを作成し、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比較検討した。その結果、同一組成 MZP において NASICON 型は  $\beta$  硫酸鉄型と比較して高いイオン伝導性を示した。これにより高 Mg イオン伝導の由来として組成だけでなく結晶構造も重要であることが示唆された。また実験的に NASICON 型 MZP は報告がないため第一原理計算を用いて温度と圧力を変化させた場合の相安定性を評価した。その結果、0-20 GPa、0-2000 K の条件で NASICON 型 MZP は不安定であることが示唆された。NASICON 型材料の製作には、負圧条件が必要であることから NASICON 型 MZP の合成は困難である一方、骨格構造を膨張させるような元素置換により NASICON 相の合成を目指すという材料設計指針が得られた。

第三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  $LiZr_2(PO_4)_3$  (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、 $Li_{1+2x+y}Ca_xY_yZr_{2-x-y}(PO_4)_3$  (LCYZP) で表記される二元素置換体 169 組成に対して評価を行った。多元素置換組成の最適化のアプローチとしてシミュレーション手法と情報学的手法の二通りを検討した。シミュレーション手法としてはコストの小さい Bond Valence Sum (BVS) 力場を用いて分子動力学計算を実施しリチウムイオン伝導性を評価した。情報学的手法としては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。先行研究より少量の Ca 置換はリチウムイオン濃度を増加させリチウムイオンどうしの協奏的挙動

によりイオン伝導性が向上する一方、過剰に置換した場合  $\text{Ca}^{2+}$  がリチウムイオンをトラップすることでイオン伝導性が低下することが報告されている。 $\text{Ca}^{2+}$  置換により多くのリチウムイオンを導入できる一方、リチウムイオンのトラップ効果が大きくなる。 $\text{Y}^{3+}$  は導入できるリチウムイオンは  $\text{Ca}^{2+}$  置換と比較して少ないもののリチウムイオンをトラップする効果も小さい。さらに少量の元素置換において格子体積が縮小するような挙動も見られた。格子体積の縮小はリチウムイオンどうしのクーロン反発を促進しイオン伝導性向上に寄与する。上述した様々な要因により、少量の Ca と Y 置換によりイオン伝導性が向上したと考えられる。次に、さらなる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た。ベイズ最適化におけるデータは、上述した力場分子動力学計算の結果を利用し、最適組成の発見に必要な計算コストを評価することで有用性を検証した。その結果、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、本手法の有用性が確認された。本章では計算コストの小さい力場計算を用いたためベイズ最適化によって得られる恩恵は小さいが、第一原理計算や実験などコストの大きい手法を用いた場合では非常に大きくなる。また、置換元素種を増やすごとに探索空間は指数関数的に増大するため削減できるコストも大きくなると考えられる。

第四章では実験的評価が困難な粒界に対してシミュレーションを行った。材料シミュレーションには第一原理計算結果を学習させた力場を用いた。また、網羅的な粒界の影響を評価するために自動粒界生成プログラムを用いて構造を作成した。分子動力学法を用いて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発見した。この粒界の高イオン伝導性の由来を調べるために機械学習による重要度解析を行った。その結果、Li-Li イオンの距離が最も重要であり、これまで LZP で報告されてきたリチウムイオンどうしの押し出し機構が粒界においても重要であることが示唆された。粒界の構造とイオン伝導性の関係を調査するために粒界構造のキャビティ(空隙)を評価したところキャビティサイズが 2.8 Å 程度でイオン伝導性が最大になり、過小、過大の場合では低下することが示唆された。以上より、粒界付近で 2.8 Å 程度の適切なキャビティが存在する場合、リチウムイオンどうしの押し出し機構が促進されイオン伝導性が向上する

可能性が示唆された。また、機械学習を用いて未評価粒界のイオン伝導性と粒界生成エネルギーの予測を行い粒界の網羅的影響を調査した。その結果、全体として粒界の伝導度はバルクと比較して 2 桁程度小さいことが分かった。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 $\mu\text{m}$ 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した結果が得られた。

## 結言

これまでの材料研究では研究者の経験と勘を主として行ってきたが、シミュレーションや情報学的手法を活用することで、研究プロセスの合理化ができると考えられる。第二章、第三章では材料シミュレーション先行で物性値の評価を行い材料開発の指針を得た。さらに第三章では情報学的手法の導入により研究コストを大幅に削減できる可能性を示した。第四章では材料シミュレーションと機械学的手法を用いて実験的解析が困難な粒界イオン伝導に寄与する要因を定量的に解析した。本研究では、材料シミュレーションや情報学的手法を導入することで、実験で評価することが困難な知見を先行的に評価することができることを示された。以上より、本研究で得られた知見と成果により、全固体電池材料の探索の効率化に結びつくことが期待できる。

## 参考文献

- (1) スマートコミュニティ | 資源エネルギー庁  
[https://www.enecho.meti.go.jp/category/saving\\_and\\_new/advanced\\_systems/smart\\_community/](https://www.enecho.meti.go.jp/category/saving_and_new/advanced_systems/smart_community/) (accessed Oct 13, 2021).
- (2) LIB market will grow about four trillion yen in 2021! <https://piece-of-japan.com/investing/lithium-ion-battery/market-share.html> (accessed Oct 12, 2021).
- (3) Energy Agency, I. Global EV Outlook 2021 Accelerating Ambitions despite the Pandemic. **2021**.
- (4) Srour, H.; Chancelier, L.; Bolimowska, E.; Gutel, T.; Mailley, S.; Rouault, H.; Santini, C. C. Ionic Liquid-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: Review of Performances of Various Electrode Systems. *J. Appl. Electrochem.* **2016**, *46* (2), 149–155.  
<https://doi.org/10.1007/s10800-015-0905-1>.
- (5) Alexander Kuhn; Oliver Gerbig; Changbao Zhu; Frank Falkenberg; Joachim Maier; V. Lotsch, B. A New Ultrafast Superionic Li-Conductor: Ion Dynamics in Li<sub>11</sub>Si<sub>2</sub>PS<sub>12</sub> and Comparison with Other Tetragonal LGPS-Type Electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (28), 14669–14674. <https://doi.org/10.1039/C4CP02046D>.
- (6) Kamaya, N.; Homma, K.; Yamakawa, Y.; Hirayama, M.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.; Kato, Y.; Hama, S.; Kawamoto, K.; Mitsui, A. A Lithium Superionic Conductor. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (9), 682–686.  
<https://doi.org/10.1038/nmat3066>.
- (7) 全固体電池の実用化目前！私たちの生活を変える新時代の電池とは？ | EMIRA  
<https://emira-t.jp/ace/5178/> (accessed Jan 9, 2019).
- (8) Minami, T.; Tatsumisago, M.; Wakihara, M.; Iwakura, C.; Kohjiya, S.; Tanaka, I. Solid State Ionics for Batteries. *Solid State Ionics Batter.* **2005**, 1–276.  
<https://doi.org/10.1007/4-431-27714-5>.
- (9) Richards, W. D.; Miara, L. J.; Wang, Y.; Kim, J. C.; Ceder, G. Interface Stability in Solid-State Batteries. *Chem. Mater.* **2015**, *28* (1), 266–273.  
<https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.5B04082>.
- (10) Goodenough, J. B. B.; Hong, H. -P. Y. P.; Kafalas, J. A. A. Fast Na<sup>+</sup>-Ion Transport in Skeleton Structures. *Mater. Res. Bull.* **1976**, *11* (2), 203–220.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90077-5).
- (11) Xu, X.; Wen, Z.; Wu, X.; Yang, X.; Gu, Z. Lithium Ion-Conducting Glass–Ceramics of Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-xLi<sub>2</sub>O (X=0.0–0.20) with Good Electrical and Electrochemical Properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90* (9), 2802–2806. <https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2007.01827.X>.

- (12) Safanama, D.; Adams, S. High Efficiency Aqueous and Hybrid Lithium-Air Batteries Enabled by  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  Ceramic Anode-Protecting Membranes. *J. Power Sources* **2017**, *340*, 294–301. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2016.11.076>.
- (13) and, S. P.; Masquelier\*, C. Lithium Insertion into Titanium Phosphates, Silicates, and Sulfates. **2002**. <https://doi.org/10.1021/CM0201798>.
- (14) Delmas, C.; Nadiri, A. The Chemical Short Circuit Method. An Improvement in the Intercalation-Deintercalation Techniques. *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23* (1), 65–72. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90226-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90226-7).
- (15) Li, Y.; Zhou, W.; Chen, X.; Lü, X.; Cui, Z.; Xin, S.; Xue, L.; Jia, Q.; Goodenough, J. B. Mastering the Interface for Advanced All-Solid-State Lithium Rechargeable Batteries. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2016**, *113* (47), 13313–13317. <https://doi.org/10.1073/PNAS.1615912113>.
- (16) Noda, Y.; Nakano, K.; Takeda, H.; Kotobuki, M.; Lu, L.; Nakayama, M. Computational and Experimental Investigation of the Electrochemical Stability and Li-Ion Conduction Mechanism of  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ . *Chem. Mater.* **2017**, *29* (21), 8983–8991. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01703>.
- (17) Xie, H.; Li, Y.; Goodenough, J. B. NASICON-Type  $\text{Li}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$  with High Ionic Conductivity at Room Temperature. *RSC Adv.* **2011**, *1* (9).
- (18) Xie, H.; Goodenough, J. B.; Li, Y.  $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ , a Room-Temperature Li-Ion Solid Electrolyte. *J. Power Sources* **2011**, *196* (18), 7760–7762. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2011.05.002>.
- (19) Li, Y.; Liu, M.; Liu, K.; Wang, C.-A. High  $\text{Li}^+$  Conduction in NASICON-Type  $\text{Li}_{1+x}\text{Y}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  at Room Temperature. *J. Power Sources* **2013**, *240*, 50–53. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2013.03.175>.
- (20) Petit, D.; Colombari, P.; Collin, G.; Boilot, J. P. Fast Ion Transport in  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ : Structure and Conductivity. *Mater. Res. Bull.* **1986**, *21* (3), 365–371. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(86\)90194-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(86)90194-7).
- (21) Catti, M.; Comotti, A.; Di Blas, S. High-Temperature Lithium Mobility in  $\alpha$ - $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  NASICON by Neutron Diffraction. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (8), 1628–1632. [https://doi.org/10.1021/CM021374P/SUPPL\\_FILE/CM021374P.CIF](https://doi.org/10.1021/CM021374P/SUPPL_FILE/CM021374P.CIF).
- (22) Catti, M.; Stramare, S. Lithium Location in NASICON-Type  $\text{Li}^+$  Conductors by Neutron Diffraction: II. Rhombohedral  $\alpha$ - $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  at  $T=423$  K. *Solid State Ionics* **2000**, *136–137* (137), 489–494. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00459-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00459-8).
- (23) Kobayashi, R.; Miyaji, Y.; Nakano, K.; Nakayama, M. High-Throughput Production of Force-Fields for Solid-State Electrolyte Materials. *APL Mater.* **2020**, *8* (8), 081111. <https://doi.org/10.1063/5.0015373>.

- (24) Lu, X.; Wang, S.; Xiao, R.; Shi, S.; Li, H.; Chen, L. First-Principles Insight into the Structural Fundamental of Super Ionic Conducting in NASICON  $\text{MTi}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ) Materials for Rechargeable Batteries. *Nano Energy* **2017**, *41*, 626–633. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2017.09.044>.
- (25) Kang, J.; Chung, H.; Doh, C.; Kang, B.; Han, B. Integrated Study of First Principles Calculations and Experimental Measurements for Li-Ionic Conductivity in Al-Doped Solid-State  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  Electrolyte. *J. Power Sources* **2015**, *293*, 11–16. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2015.05.060>.
- (26) Diez-Gómez, V.; Arbi, K.; Sanz, J. Modeling Ti/Ge Distribution in  $\text{LiTi}_2\text{-XGe}_x(\text{PO}_4)_3$  NASICON Series by 31P MAS NMR and First-Principles DFT Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (30), 9479–9486. [https://doi.org/10.1021/JACS.6B03583/SUPPL\\_FILE/JA6B03583\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/JACS.6B03583/SUPPL_FILE/JA6B03583_SI_001.PDF).
- (27) Park, H.; Jung, K.; Nezafati, M.; Kim, C. S.; Kang, B. Sodium Ion Diffusion in Nasicon ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) Solid Electrolytes: Effects of Excess Sodium. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (41), 27814–27824. [https://doi.org/10.1021/ACSAMI.6B09992/SUPPL\\_FILE/AM6B09992\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACSAMI.6B09992/SUPPL_FILE/AM6B09992_SI_001.PDF).
- (28) Song, W.; Ji, X.; Wu, Z.; Zhu, Y.; Yang, Y.; Chen, J.; Jing, M.; Li, F.; Banks, C. E. First Exploration of Na-Ion Migration Pathways in the NASICON Structure  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (15), 5358–5362. <https://doi.org/10.1039/C4TA00230J>.
- (29) He, X.; Zhu, Y.; Mo, Y. Origin of Fast Ion Diffusion in Super-Ionic Conductors. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1). <https://doi.org/10.1038/ncomms15893>.
- (30) Noda, Y.; Nakano, K.; Otake, M.; Kobayashi, R.; Kotobuki, M.; Lu, L.; Nakayama, M. Research Update: Ca Doping Effect on the Li-Ion Conductivity in NASICON-Type Solid Electrolyte  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ : A First-Principles Molecular Dynamics Study. *APL Mater.* **2018**, *6* (6), 060702. <https://doi.org/10.1063/1.5033460>.
- (31) Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G. ya. Ionic Conductivity and Sinterability of Lithium Titanium Phosphate System. *Solid State Ionics* **1990**, *40–41* (PART 1), 38–42. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(90\)90282-V](https://doi.org/10.1016/0167-2738(90)90282-V).
- (32) Kumar, S.; Balaya, P. Improved Ionic Conductivity in NASICON-Type  $\text{Sr}_2$  + Doped  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ . *Solid State Ionics* **2016**, *296*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2016.08.012>.
- (33) Smith, S.; Thompson, T.; Sakamoto, J.; Allen, J. L.; Baker, D. R.; Wolfenstine, J. Electrical, Mechanical and Chemical Behavior of  $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ . *Solid State Ionics* **2017**, *300*, 38–45. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2016.11.032>.
- (34) Enrique R. Losilla; Miguel A. G. Aranda; María Martínez-Lara, and; Bruque\*, S. Reversible Triclinic-Rhombohedral Phase Transition in  $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ : Crystal

- Structures from Neutron Powder Diffraction. *Chem. Mater.* **1997**, *9* (7), 1678–1685.  
<https://doi.org/10.1021/CM970078N>.
- (35) Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Dahbi, M.; Komaba, S. Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (23), 11636–11682.  
<https://doi.org/10.1021/CR500192F>.
- (36) Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals (1988) - Robert S. Carmichael - Google ブックス  
[https://books.google.co.jp/books?hl=ja&lr=lang\\_ja%7Clang\\_en&id=-EkPEAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Carmichael,+R.+S.+Practical+Handbook+of+Physical+Properties+of+Rocks+and+Minerals,+CRC+Press:+Boca+Raton,+FL&ots=069Q0ojsLq&sig=B6vpy9RN3t9fZXevMuRvACFTejY#v=onepage&q&f=false](https://books.google.co.jp/books?hl=ja&lr=lang_ja%7Clang_en&id=-EkPEAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Carmichael,+R.+S.+Practical+Handbook+of+Physical+Properties+of+Rocks+and+Minerals,+CRC+Press:+Boca+Raton,+FL&ots=069Q0ojsLq&sig=B6vpy9RN3t9fZXevMuRvACFTejY#v=onepage&q&f=false) (accessed Oct 12, 2021).
- (37) リチウム生産技術概略 | JOGMEC金属資源情報  
<http://mric.jogmec.go.jp/reports/mr/20190329/112230/> (accessed Nov 11, 2021).
- (38) Nowroozi, M. A.; Mohammad, I.; Molaiyan, P.; Wissel, K.; Munnangi, A. R.; Clemens, O. Fluoride Ion Batteries – Past, Present, and Future. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (10), 5980–6012. <https://doi.org/10.1039/D0TA11656D>.
- (39) Bucur, C. B.; Gregory, T.; Oliver, A. G.; Muldoon, J. Confession of a Magnesium Battery. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (18), 3578–3591.  
<https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.5B01219>.
- (40) Aurbach, D.; Suresh, G. S.; Levi, E.; Mitelman, A.; Mizrahi, O.; Chusid, O.; Brunelli, M. Progress in Rechargeable Magnesium Battery Technology. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (23), 4260–4267. <https://doi.org/10.1002/ADMA.200701495>.
- (41) Ni, Q.; Bai, Y.; Wu, F.; Wu, C. Polyanion-Type Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Sci.* **2017**, *4* (3), 1600275. <https://doi.org/10.1002/ADVS.201600275>.
- (42) Famprikis, T.; Canepa, P.; Dawson, J. A.; Islam, M. S.; Masquelier, C. Fundamentals of Inorganic Solid-State Electrolytes for Batteries. *Nat. Mater.* **2019**, *18* (12), 1278–1291. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0431-3>.
- (43) Janek, J.; Zeier, W. G. A Solid Future for Battery Development. *Nat. Energy* **2016**, *1* (9), 1–4. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.141>.
- (44) Tamura, S.; Yamane, M.; Hoshino, Y.; Imanaka, N. Highly Conducting Divalent Mg<sup>2+</sup> Cation Solid Electrolytes with Well-Ordered Three-Dimensional Network Structure. *J. Solid State Chem.* **2016**, *235*, 7–11. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2015.12.008>.
- (45) NomuraKatsuhiko; IkedaShoichiro; ItoKaname; EinagaHisahiko. Framework Structure, Phase Transition, and Transport Properties in MIIZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> Compounds (MII = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, and Pb). <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.65.3221> **2006**,

- 65 (12), 3221–3227. <https://doi.org/10.1246/BCSJ.65.3221>.
- (46) Ikeda, S.; Takahashi, M.; Ishikawa, J.; Ito, K. Solid Electrolytes with Multivalent Cation Conduction. 1. Conducting Species in  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zr}_x\text{PO}_4$  System. *Solid State Ionics* **1987**, *23* (1–2), 125–129. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(87\)90091-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(87)90091-9).
- (47) Imanaka, N.; Okazaki, Y.; Adachi, G. Divalent Magnesium Ionic Conduction in  $\text{Mg}_{1-2x}(\text{Zr}_x)_{4-x}\text{P}_6\text{O}_{24}$  (  $x = 0 - 0.4$  ) Solid Solutions. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *3* (7), 327. <https://doi.org/10.1149/1.1391138>.
- (48) Omote, A.; Yotsuhashi, S.; Zenitani, Y.; Yamada, Y. High Ion Conductivity in  $\text{MgHf}(\text{WO}_4)_3$  Solids with Ordered Structure: 1-D Alignments of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Hf}^{4+}$  Ions. *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94* (8), 2285–2288. <https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2011.04644.X>.
- (49) Halim, Z. A.; Adnan, S. B. R. S.; Mohamed, N. S. Effect of Sintering Temperature on the Structural, Electrical and Electrochemical Properties of Novel  $\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_2(\text{PO}_4)_3$  Ceramic Electrolytes. *Ceram. Int.* **2016**, *42* (3), 4452–4461. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2015.11.131>.
- (50) Jain, A.; Ong, S. P.; Hautier, G.; Chen, W.; Richards, W. D.; Dacek, S.; Cholia, S.; Gunter, D.; Skinner, D.; Ceder, G.; Persson, K. A. Commentary: The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation. *APL Mater.* **2013**, *1* (1), 011002. <https://doi.org/10.1063/1.4812323>.
- (51) Saal, J. E.; Kirklin, S.; Aykol, M.; Meredig, B.; Wolverton, C. Materials Design and Discovery with High-Throughput Density Functional Theory: The Open Quantum Materials Database (OQMD). *JOM* **2013**, *65* (11), 1501–1509. <https://doi.org/10.1007/S11837-013-0755-4/FIGURES/7>.
- (52) Dragoni, D.; Daff, T. D.; Csányi, G.; Marzari, N. Achieving DFT Accuracy with a Machine-Learning Interatomic Potential: Thermomechanics and Defects in Bcc Ferromagnetic Iron. *Phys. Rev. Mater.* **2018**, *2* (1), 013808. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVMATERIALS.2.013808/FIGURES/15/MEDIUM>.
- (53) Szlachta, W. J.; Bartók, A. P.; Csányi, G. Accuracy and Transferability of Gaussian Approximation Potential Models for Tungsten. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2014**, *90* (10), 104108. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.90.104108/FIGURES/5/MEDIUM>.
- (54) Shapeev, A. V. Moment Tensor Potentials: A Class of Systematically Improvable Interatomic Potentials. <http://dx.doi.org/10.1137/15M1054183> **2016**, *14* (3), 1153–1173. <https://doi.org/10.1137/15M1054183>.
- (55) Communication, B.; Behler, J. J. Neural Network Potential-Energy Surfaces in Chemistry: A Tool for Large-Scale Simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (40),

- 17930–17955. <https://doi.org/10.1039/C1CP21668F>.
- (56) Behler, J.; Parrinello, M. Generalized Neural-Network Representation of High-Dimensional Potential-Energy Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98* (14), 146401. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.98.146401/FIGURES/4/MEDIUM>.
- (57) Zuo, Y.; Chen, C.; Li, X.; Deng, Z.; Chen, Y.; Behler, J.; Csányi, G.; Shapeev, A. V.; Thompson, A. P.; Wood, M. A.; Ong, S. P. Performance and Cost Assessment of Machine Learning Interatomic Potentials. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124* (4), 731–745. [https://doi.org/10.1021/ACS.JPCA.9B08723/SUPPL\\_FILE/JP9B08723\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACS.JPCA.9B08723/SUPPL_FILE/JP9B08723_SI_001.PDF).
- (58) Li, Y.; Li, H.; Pickard, F. C.; Narayanan, B.; Sen, F. G.; Chan, M. K. Y.; Sankaranarayanan, S. K. R. S.; Brooks, B. R.; Roux, B. Machine Learning Force Field Parameters from Ab Initio Data. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13* (9), 4492–4503. <https://doi.org/10.1021/ACS.JCTC.7B00521>.
- (59) Jalem, R.; Nakayama, M.; Kasuga, T. An Efficient Rule-Based Screening Approach for Discovering Fast Lithium Ion Conductors Using Density Functional Theory and Artificial Neural Networks. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (3), 720–734. <https://doi.org/10.1039/c3ta13235h>.
- (60) Jalem, R.; Kimura, M.; Nakayama, M.; Kasuga, T. Informatics-Aided Density Functional Theory Study on the Li Ion Transport of Tavorite-Type  $\text{LiMTO}_4\text{F}$  ( $\text{M}^{3+} - \text{T}^{5+}$ ,  $\text{M}^{2+} - \text{T}^{6+}$ ). *J. Chem. Inf. Model.* **2015**, *55* (6), 1158–1168. <https://doi.org/10.1021/ci500752n>.
- (61) Jalem, R.; Nakayama, M.; Noda, Y.; Le, T.; Takeuchi, I.; Tateyama, Y.; Yamazaki, H. A General Representation Scheme for Crystalline Solids Based on Voronoi-Tessellation Real Feature Values and Atomic Property Data. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2018**, *19* (1), 231–242. <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1439253>.
- (62) Seko, A.; Hayashi, H.; Tanaka, I. Compositional Descriptor-Based Recommender System for the Materials Discovery. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148* (24), 241719. <https://doi.org/10.1063/1.5016210>.
- (63) Nakayama, M.; Kanamori, K.; Nakano, K.; Jalem, R.; Takeuchi, I.; Yamasaki, H. Data - Driven Materials Exploration for Li - Ion Conductive Ceramics by Exhaustive and Informatics - Aided Computations. *Chem. Rec.* **2019**, *19* (4), 771–778. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800129>.
- (64) Jalem, R.; Kanamori, K.; Takeuchi, I.; Nakayama, M.; Yamasaki, H.; Saito, T. Bayesian-Driven First-Principles Calculations for Accelerating Exploration of Fast Ion Conductors for Rechargeable Battery Application. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 5845. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23852-y>.
- (65) Ward, L.; Agrawal, A.; Choudhary, A.; Wolverton, C. A General-Purpose Machine Learning Framework for Predicting Properties of Inorganic Materials. *npj Comput.*

- Mater.* **2016**, *2* (1), 16028. <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2016.28>.
- (66) Villars, P.; Cenzual, K.; Daams, J.; Chen, Y.; Iwata, S. *Data-Driven Atomic Environment Prediction for Binaries Using the Mendeleev Number: Part 1. Composition AB*; Elsevier, 2004; Vol. 367, pp 167–175.
- (67) Kauwe, S.; Rhone, T.; Sparks, T. Data-Driven Studies of Li-Ion-Battery Materials. *Crystals* **2019**, *9* (1), 54. <https://doi.org/10.3390/cryst9010054>.
- (68) Kirklin, S.; Saal, J. E.; Meredig, B.; Thompson, A.; Doak, J. W.; Aykol, M.; Rühl, S.; Wolverton, C. The Open Quantum Materials Database (OQMD): Assessing the Accuracy of DFT Formation Energies. *npj Comput. Mater.* **2015**, *1* (1), 15010. <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.10>.
- (69) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- (70) Kresse, G.; Hafner, J. *Ab Initio* Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B* **1993**, *47* (1), 558–561. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- (71) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for *Ab Initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54* (16), 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- (72) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of *Ab-Initio* Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6* (1), 15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- (73) Kresse, G.; Hafner, J. *Ab Initio* Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal–Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Phys. Rev. B* **1994**, *49* (20), 14251–14269. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>.
- (74) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. **1999**, *59* (3), 1758–1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- (75) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (24), 17953–17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- (76) Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Csonka, G. I.; Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.; Constantin, L. A.; Zhou, X.; Burke, K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (13), 136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
- (77) Catti, M.; Stramare, S. Lithium Location in NASICON-Type Li<sup>+</sup> Conductors by Neutron Diffraction: II. Rhombohedral  $\alpha$ -LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> at T=423 K. *Solid State Ionics* **2000**, *136–137*, 489–494. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00459-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00459-8).
- (78) Gobechiya, E. R.; Sukhanov, M. V.; Pet'kov, V. I.; Kabalov, Y. K. Crystal Structure of the Double Magnesium Zirconium Orthophosphate at Temperatures of 298 and 1023 K.

- Crystallogr. Reports* **2008**, *53* (1), 53–59. <https://doi.org/10.1134/S1063774508010069>.
- (79) Trimarchi, G.; Zunger, A. Global Space-Group Optimization Problem: Finding the Stablest Crystal Structure without Constraints. *Phys. Rev. B* **2007**, *75* (10), 104113. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.104113>.
- (80) Abraham, N. L.; Probert, M. I. J. A Periodic Genetic Algorithm with Real-Space Representation for Crystal Structure and Polymorph Prediction. *Phys. Rev. B* **2006**, *73* (22), 224104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.224104>.
- (81) Woodley, S. M.; Battle, P. D.; Gale, J. D.; Richard A. Catlow, C. The Prediction of Inorganic Crystal Structures Using a Genetic Algorithm and Energy Minimisation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1* (10), 2535–2542. <https://doi.org/10.1039/a901227c>.
- (82) Birch, F. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Phys. Rev.* **1947**, *71* (11), 809–824. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.809>.
- (83) Birch, F. The Effect of Pressure Upon the Elastic Parameters of Isotropic Solids, According to Murnaghan's Theory of Finite Strain. *J. Appl. Phys.* **1938**, *9* (4), 279–288. <https://doi.org/10.1063/1.1710417>.
- (84) Refson, K.; Tulip, P. R.; Clark, S. J. Variational Density-Functional Perturbation Theory for Dielectrics and Lattice Dynamics. *Phys. Rev. B* **2006**, *73* (15), 155114. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.155114>.
- (85) Baroni, S.; de Gironcoli, S.; Dal Corso, A.; Giannozzi, P. Phonons and Related Crystal Properties from Density-Functional Perturbation Theory. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73* (2), 515–562. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.515>.
- (86) Togo. Phonopy <https://atztogo.github.io/phonopy/> (accessed Dec 5, 2018).
- (87) P. Padma kumar †, ‡ and; S. Yashonath\*, †, §, || . Lithium Ion Motion in  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ . **2001**. <https://doi.org/10.1021/JP004021R>.
- (88) Takahashi, H.; Takamura, H. Preparation and Ionic Conductivity of Al-Doped  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ . *Mater. Trans.* **2012**, *53* (5), 932–935. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MBW201111>.
- (89) Adams, S.; Rao, R. P. High Power Lithium Ion Battery Materials by Computational Design. *Phys. status solidi* **2011**, *208* (8), 1746–1753. <https://doi.org/10.1002/pssa.201001116>.
- (90) Adams, S. Relationship between Bond Valence and Bond Softness of Alkali Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2001**, *57* (3), 278–287. <https://doi.org/10.1107/S0108768101003068>.
- (91) Chen, H.; Wong, L. L.; Adams, S. SoftBV – a Software Tool for Screening the Materials Genome of Inorganic Fast Ion Conductors. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst.*

- Eng. Mater.* **2019**, *75* (1), 18–33. <https://doi.org/10.1107/s2052520618015718>.
- (92) Adams, S.; Rao, R. P. Ion Transport and Phase Transition in  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, x = 0, 0.25$ ). *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (4), 1426–1434. <https://doi.org/10.1039/C1JM14588F>.
- (93) GitHub - ryokbys/nap: Nagoya Atomistic-simulation Package (NAP). Why don't you take a NAP? ;) <https://github.com/ryokbys/nap> (accessed Sep 19, 2019).
- (94) Adelman, S. A.; Doll, J. D. Generalized Langevin Equation Approach for Atom/Solid - surface Scattering: Collinear Atom/Harmonic Chain Model. *J. Chem. Phys.* **1974**, *61* (10), 4242–4245. <https://doi.org/10.1063/1.1681723>.
- (95) Ueno, T.; Rhone, T. D.; Hou, Z.; Mizoguchi, T.; Tsuda, K. COMBO: An Efficient Bayesian Optimization Library for Materials Science. *Mater. Discov.* **2016**, *4*, 18–21. <https://doi.org/10.1016/J.MD.2016.04.001>.
- (96) Xu, H.; Wang, S.; Wilson, H.; Zhao, F.; Manthiram, A. Y-Doped NASICON-Type  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  Solid Electrolytes for Lithium-Metal Batteries. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (17), 7206–7212.
- (97) Nakagawa, T.; Nakamura, A.; Sakaguchi, I.; Shibata, N.; Lagerlöf, K. P. D.; Yamamoto, T.; Haneda, H.; Ikuhara, Y. Oxygen Pipe Diffusion in Sapphire Basal Dislocation. *J. Ceram. Soc. Japan* **2006**, *114* (1335), 1013–1017. <https://doi.org/10.2109/jcersj.114.1013>.
- (98) Williams, N. R.; Molinari, M.; Parker, S. C.; Storr, M. T. Atomistic Investigation of the Structure and Transport Properties of Tilt Grain Boundaries of  $\text{UO}_2$ . *J. Nucl. Mater.* **2015**, *458*, 45–55. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.120>.
- (99) De Souza, R. A.; Pietrowski, M. J.; Anselmi-Tamburini, U.; Kim, S.; Munir, Z. A.; Martin, M. Oxygen Diffusion in Nanocrystalline Yttria-Stabilized Zirconia: The Effect of Grain Boundaries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (15), 2067–2072. <https://doi.org/10.1039/b719363g>.
- (100) Sun, L.; Marrocchelli, D.; Yildiz, B. Edge Dislocation Slows down Oxide Ion Diffusion in Doped  $\text{CeO}_2$  by Segregation of Charged Defects. *Nat. Commun.* **2015**, *6*. <https://doi.org/10.1038/ncomms7294>.
- (101) Metlenko, V.; Ramadan, A. H. H.; Gunkel, F.; Du, H.; Schraknepper, H.; Hoffmann-Eifert, S.; Dittmann, R.; Waser, R.; De Souza, R. A. Do Dislocations Act as Atomic Autobahns for Oxygen in the Perovskite Oxide  $\text{SrTiO}_3$ ? *Nanoscale* **2014**, *6* (21), 12864–12876. <https://doi.org/10.1039/c4nr04083j>.
- (102) McKenna, K.; Shluger, A. The Interaction of Oxygen Vacancies with Grain Boundaries in Monoclinic  $\text{HfO}_2$ . *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95* (22). <https://doi.org/10.1063/1.3271184>.
- (103) Deng, Z.; Gautam, G. S.; Kolli, S. K.; Chotard, J.-N.; Cheetham, A. K.; Masquelier, C.;

- Canepa, P. Phase Behavior in Rhombohedral NaSiCON Electrolytes and Electrodes. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (18), 7908–7920.  
<https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.0C02695>.
- (104) Lang, B.; Ziebarth, B.; Elsässer, C. Lithium Ion Conduction in LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Related Compounds Based on the NASICON Structure: A First-Principles Study. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (14), 5040–5048. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01582>.
- (105) Lu, X.; Wang, S.; Xiao, R.; Shi, S.; Li, H.; Chen, L. First-Principles Insight into the Structural Fundamental of Super Ionic Conducting in NASICON MTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M = Li, Na) Materials for Rechargeable Batteries. *Nano Energy* **2017**, *41*, 626–633.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.09.044>.
- (106) Nakano, K.; Noda, Y.; Tanibata, N.; Takeda, H.; Nakayama, M.; Kobayashi, R.; Takeuchi, I. Exhaustive and Informatics-Aided Search for Fast Li-Ion Conductor with NASICON-Type Structure Using Material Simulation and Bayesian Optimization. *APL Mater.* **2020**, *8* (4), 041112. <https://doi.org/10.1063/5.0007414>.
- (107) Zhang, Z.; Zou, Z.; Kaup, K.; Xiao, R.; Shi, S.; Avdeev, M.; Hu, Y.; Wang, D.; He, B.; Li, H.; Huang, X.; Nazar, L. F.; Chen, L. Correlated Migration Invokes Higher Na<sup>+</sup> - Ion Conductivity in NaSiCON - Type Solid Electrolytes. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (42), 1902373. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902373>.
- (108) Nakano, K.; Noda, Y.; Tanibata, N.; Nakayama, M.; Kajihara, K.; Kanamura, K. Computational Investigation of the Mg-Ion Conductivity and Phase Stability of MgZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>. *RSC Adv.* **2019**, *9* (22), 12590–12595.  
<https://doi.org/10.1039/c9ra00513g>.
- (109) Zhao, X.; Zhang, Z.; Zhang, X.; Tang, B.; Xie, Z.; Zhou, Z. Computational Screening and First-Principles Investigations of NASICON-Type Li<sub>x</sub>M<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as Solid Electrolytes for Li Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (6), 2625–2631.  
<https://doi.org/10.1039/c7ta08968f>.
- (110) Shiiba, H.; Zettsu, N.; Yamashita, M.; Onodera, H.; Jalem, R.; Nakayama, M.; Teshima, K. Molecular Dynamics Studies on the Lithium Ion Conduction Behaviors Depending on Tilted Grain Boundaries with Various Symmetries in Garnet-Type Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (38), 21755–21762. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06275>.
- (111) Yu, S.; Siegel, D. J. Grain Boundary Contributions to Li-Ion Transport in the Solid Electrolyte Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (LLZO). *Chem. Mater.* **2017**, *29* (22), 9639–9647.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02805>.
- (112) Dawson, J. A.; Canepa, P.; Famprikis, T.; Masquelier, C.; Islam, M. S. Atomic-Scale Influence of Grain Boundaries on Li-Ion Conduction in Solid Electrolytes for All-Solid-State Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (1), 362–368.

- <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10593>.
- (113) Dawson, J. A.; Canepa, P.; Clarke, M. J.; Famprakis, T.; Ghosh, D.; Islam, M. S. Toward Understanding the Different Influences of Grain Boundaries on Ion Transport in Sulfide and Oxide Solid Electrolytes. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (14), 5296–5304. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01794>.
- (114) Iglesias, A.; Gálvez, A.; Suárez, P.; Shinya, M.; Yoshida, N.; Otero, C.; Manchado, C.; Gomez-Jauregui, V. Cuckoo Search Algorithm with Lévy Flights for Global-Support Parametric Surface Approximation in Reverse Engineering. *Symmetry (Basel)*. **2018**, *10* (3). <https://doi.org/10.3390/SYM10030058>.
- (115) Yang, X. S.; Deb, S. Cuckoo Search via Lévy Flights. *2009 World Congr. Nat. Biol. Inspired Comput. NABIC 2009 - Proc.* **2009**, 210–214. <https://doi.org/10.1109/NABIC.2009.5393690>.
- (116) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B* **1993**, *47* (1), 558–561. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- (117) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metalamorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Phys. Rev. B* **1994**, *49* (20), 14251–14269. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>.
- (118) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54* (16), 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- (119) Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *59* (3), 1758–1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- (120) Awad, M.; Khanna, R.; Awad, M.; Khanna, R. Support Vector Regression. In *Efficient Learning Machines*; Apress, 2015; pp 67–80. [https://doi.org/10.1007/978-1-4302-5990-9\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-4302-5990-9_4).
- (121) Breiman, L. Random Forests. *Mach. Learn.* **2001**, *45* (1), 5–32. <https://doi.org/10.1023/A:1010933404324>.
- (122) Nakayama, M.; Kanamori, K.; Nakano, K.; Jalem, R.; Takeuchi, I.; Yamasaki, H. Data-Driven Materials Exploration for Li-Ion Conductive Ceramics by Exhaustive and Informatics-Aided Computations. *Chem. Rec.* **2019**, *19* (4), 771–778. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800129>.
- (123) Kauwe, S. K.; Rhone, T. D.; Sparks, T. D. Data-Driven Studies of Li-Ion-Battery Materials. *Crystals* **2019**, *9* (1), 1–9. <https://doi.org/10.3390/cryst9010054>.
- (124) Sendek, A. D.; Yang, Q.; Cubuk, E. D.; Duerloo, K. A. N.; Cui, Y.; Reed, E. J. Holistic Computational Structure Screening of More than 12 000 Candidates for Solid Lithium-

Ion Conductor Materials. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (1), 306–320.

<https://doi.org/10.1039/c6ee02697d>.

- (125) Hu, C.; Zuo, Y.; Chen, C.; Ping Ong, S.; Luo, J. Genetic Algorithm-Guided Deep Learning of Grain Boundary Diagrams: Addressing the Challenge of Five Degrees of Freedom. *Mater. Today* **2020**, *38*, 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.03.004>.
- (126) El-Shinawi, H.; Greaves, C.; Janek, J. Sol–Gel Synthesis and Room-Temperature Properties of  $\alpha$ -LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. *RSC Adv.* **2015**, *5* (22), 17054–17059. <https://doi.org/10.1039/C4RA16804F>.

## 著者発表の研究論文

1. K. Nakano, Y. Noda, T. Tanibata, M. Nakayama, K. Kajihara, K. Kanamura, "Computational investigation of the Mg-ion conductivity and phase stability of  $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ", *RSC Advances*, 9, 12590-12595 (2019)

本論文における所在 2章

2. K. Nakano, Y. Noda, N. Tanibata, H. Takeda, M. Nakayama, R. Kobayashi, I. Takeuchi, "Exhaustive and Informatics-Aided Search for Fast Li-Ion Conductor with NASICON-Type Structure Using Material Simulation and Bayesian Optimization", *APL Materials*, 8, 041112 (2020)

本論文における所在 3章

3. K. Nakano, N. Tanibata, H. Takeda, R. Kobayashi, M. Nakayama, N. Watanabe, "Molecular Dynamics Simulation of Li-Ion Conduction at Grain Boundaries in NASICON-Type  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  Solid Electrolytes", *J. Phys. Chem. C*, 125, 23604-23612, (2021)

本論文における所在 4章

## 謝辞

本研究は名古屋工業大学大学院 工学研究科 生命・応用工学専攻 化学電池材料研究室において中山将伸教授の御指導の下で行いました。中山先生には、研究の基礎から応用、報告書や予稿などの原稿作成、ゼミや中間報告などの口頭発表において様々な御指摘・御助言を賜りました。日常の様々な場面においても数多くの有益な御指導、御助言を賜りました。深く感謝するとともに心より厚く御礼申し上げます。

武田はやみ特任准教授、谷端直人助教授にはディスカッションやゼミを通じて数々の懇切なるご指導を賜りました。小林亮助教授、竹内一郎教授には専門外ながら共同研究を通じて懇切に御指導いただき、融合研究の面白さを体感することができました。深く感謝するとともに御礼申し上げます。

また、博士論文審査員として籠宮功准教授、入山恭寿教授にはご多忙の中、様々な御指導、御助言を賜りました。深く御礼申し上げます。

更に 6 年間、中山研究室の方々には大変お世話になりました。岡山大学の野田祐輔准教授、博士前期課程を修了された大竹将成氏、渡邊健太郎氏、向井貴大氏には研究活動に多くの御助言を頂きました。また、同輩の野島啓頌氏、森本陸氏、後輩の原田真帆氏、前田将基氏、イ・ヘイン氏をはじめ本当によくの方々には研究に限らず、様々な場面でお世話になりました。秘書の黒川葉子氏、伊藤映理子氏、研究補佐員の古賀美里氏には研究室での活動を支えてくださいました。皆様には心から感謝いたします。

以上、諸先輩方、諸氏に改めて深く感謝の意を表すとともに、研究生生活を精神的・経済的に支えて下さった両親に厚く御礼申し上げます。

2021 年 12 月