

# 論文内容の要旨

## Data-driven search for storage battery electrolyte development

### (蓄電池開発のためのデータ駆動型電解液探索)

氏名: 中山 智文

膨大な多様性を持つ材料・物質設計では研究開発者の経験と勘だけでなく、計算科学によるアプローチやマテリアルズ・インフォマティクスによるアプローチが盛んに研究されている。計算科学によるアプローチでは材料設計パラメータから第一原理的により良い機能をもつ材料が設計され、マテリアルズ・インフォマティクスによるアプローチでは、データ科学を物質・材料科学へ適用することが行われている。

マテリアルズ・インフォマティクスの代表的なターゲットとしてリチウムイオン二次電池の材料探索があげられる。リチウムイオン電池の材料探索は、より高い電圧、より大きい容量、より長い寿命、より高い安全性、より速い充放電など、複数の面で優れた材料特性を持つ材料を見つけることを目的としている。このような特性については、様々な新しい「電極」材料が報告されている。一方で、商用利用されるような新しい優れた「電解液」、特にリチウム塩の新しい電解液については1991年以降大きな進展が起きていない。これは、電解液は液体であり、通常固体である電極材料に比べて構造が複雑なため、様々な要求性能を持つ電解液の探索は困難であることが理由の一つになっている。要求性能を備えた新しい電解液を発見する一つの方法として、マテリアルズ・インフォマティクスによる仮想スクリーニングがあげられる。このスクリーニングではまず、記述子となる材料の特徴量のデータベースを第一原理計算や分子動力学シミュレーション、実験からのデータを用いて構築する。次に、情報技術を用いてデータベース内の記述子に基づいて目的の特性を予測するための予測モデルを構築する。最後にその予測モデルを用いて膨大な数の候補材料の特性を予測し、要求性能に合致すると予測される材料を抽出する。新しいリチウムイオン電池材料を探索するための仮想スクリーニングに関してはいくつかの応用例が報告されているが、それらのほとんどは固体材料の研究に限定されている一方で、液体材料についてはごくわずかな応用例しか報告されていない。

上記の状況を動機として、本博士論文ではリチウムイオン二次電池の電解液探索をターゲットとして仮想スクリーニングのためのデータベースの構築と、予測モデルの検討を行う。また、本手法の汎用性を示すため、リチウム以外のアルカリ金属 (Na, K, Rb, Cs) についても同様の手法を適用し、予測モデルの検討を行う。特に本研究では予測する特徴量を「配位エネルギー」と「拡散係数」とし、Exhaustive Search やスパース線形混合回帰といったスパースモデリングの手法を適用し、予測モデルの構築を行う。第1章では上記の本論文の背景と目的について詳しく述べる。

第2章では構築したデータベースについて述べる。まず、データベースを作成する材料の候補として、キシダ化学株式会社からバッテリーグレード材料として市販されている103種類の溶媒分子を選定した[1]。また、特徴量としては実験から得られた値(実験値)と計算によって得られた値(計算値)の2種類を用意した。実験値としては、市販されている材料

のカタログに掲載されている、各溶媒分子の融点、沸点、引火点、溶媒密度、分子量の値を使用した。計算値としては密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) 計算と DFT 分子動力学 (DFT-Molecular Dynamics, DFT-MD) 計算によって得られた値を用いた。DFT 計算では Gaussian09[2] を用いて、先に述べた 103 種類の溶媒分子に対して、分子系のクラスターモデル DFT 計算を行い、Li イオンと溶媒分子の間の配位エネルギー、Li イオンと配位する原子の Mulliken 電荷 (主に酸素原子)、Li イオンと配位する原子の距離、HOMO エネルギー、LUMO エネルギー、双極子モーメントの 6 種類のデータを作成した。また、Li 以外のアルカリ金属のデータベースとして、Li イオンをその他のアルカリ金属 (Na, K, Rb, Cs) に入れ替えて DFT 計算を行い、同様のデータを作成した。そのデータベースには使われているカチオンの情報として、イオン半径、電気陰性度、原子量を加えた。DFT-MD 計算では溶媒中に Li イオンを配置し、周期境界条件を仮定した DFT-MD 計算を行い、Li イオンが溶媒中を拡散していく様子をシミュレーションした。その際の Li イオンの拡散係数をデータベースの値として使用した。

第 3 章では作成したデータベースを用いた配位エネルギーの予測モデルの構築について述べる [3, 4, 5]。配位エネルギーは Li イオンの拡散に関係する量であり、二次電池の充放電の速度に関係すると考えられる量であるため、適度な大きさの配位エネルギーを持つ溶媒分子を見つけることはリチウムイオン二次電池において重要な課題である。配位エネルギーはクラスターモデルを用いた DFT 計算によって得られる。1つの溶媒分子の配位エネルギーを得るためには数時間程度の計算時間がかかるため、これを正確に予測するモデルを構築することが本章の目的である。予測モデルを構築するうえで重要なことの一つに変数選択がある。データベースには配位エネルギーを予測する上でノイズとなるような変数が含まれている可能性があり、それを適切に除去し、予測する上で重要な変数を抽出することが求められる。多数の変数の内、重要な変数はその一部であると仮定して行うモデリングをスパースモデリングと呼ぶ。本研究ではこのスパースモデリングの手法の一つである全状態探索法 (Exhaustive Search, ES) [6] を行う。ES ではすべての変数の組み合わせに対して予測モデルの構築を行い、何らかの指標をもって変数の組み合わせを評価する。Li イオン二次電池の電解液溶媒の配位エネルギーの予測においては、まず線形回帰モデルを予測モデルとした ES (ES-Linear Regression, ES-LiR)[7] を行い、加えて非線形回帰の手法の一つであるガウス過程回帰モデルを予測モデルとした ES (ES-Gaussian Process, ES-GP) [8] を行った。どちらも指標は未知のデータへの予測性能を測る指標の一つである、交差検証誤差 (Cross Validation Error, CVE) を用いた。その結果、全変数の線形回帰に比べて、ES-LiR, ES-GP それぞれで、CVE が 14%, 52% 減少した。また、重要な変数の可視化を行い、どのような変数が Li イオン電池の電解液溶媒の配位エネルギーの予測モデルの性能向上に重要であるのかを明らかにした。次に手法の汎用性を示すために Li イオンを他の 4 種類のアルカリ金属 (Na, K, Rb, Cs) に変更したデータベースを用いて、そのアルカリ金属をカチオンとした場合の配位エネルギーの予測を行った。予測モデルの構築では Li イオンのみの場合と同様に ES-LiR と ES-GP を行い、全変数を使う場合と比較した。その結果、全変数の線形回帰に比べて、ES-LiR, ES-GP それぞれで、CVE が 0.7%, 88% 減少し、ES-LiR では大きな差はなかった一方で、ES-GP での予測においては非常に高精度な予測が得られることがわかった。

第 4 章では、作成したデータベースを用いた拡散係数の予測モデルの構築を行う。拡散係数は Li イオンの電解液中での拡散の速度を表す量であり、配位エネルギーと同様に二次電池

の充放電の速度に関係すると考えられる量であるため、適度な大きさの拡散係数を持つ溶媒分子を見つけることは重要な課題である。拡散係数はDFT-MD計算によって得られる。1つの溶媒分子の拡散係数を得るためには通常数週間～数ヶ月の計算時間がかかるため、これを予測するモデルを構築することが本章の目的である。第3章の配位エネルギーの予測のときと同様にまず、全変数を用いた線形回帰、GP、ES-LiR、ES-GPを行い、それらの予測精度を確かめた。その結果、予測精度はそれほど高くないことがわかった。予測精度が向上しない、一つの理由として、拡散係数のデータが、複数のモデルが混在している混合モデルから発生している可能性が考えられる。材料科学においては複数のバックグラウンドからデータが生まれていることがあり、その場合には1つのモデルでデータを説明することには限界があるため、本研究では混合モデルを適用した。また、配位エネルギーの予測のときと同様に、変数の中にはノイズとなる変数が含まれると考えられるため、本研究ではスパースモデリングの1つの手法であるスパース線形混合回帰モデル (Sparse Linear Mixture Model) [9]を用いた。スパース混合回帰モデルはデータが複数の線形モデルから発生しているとするモデルであり、また、各モデルが必ずしも同一ではない説明変数の空間を用いて予測するモデルである。混合回帰モデルでは予測値が一つになるとは限らないが、材料科学の分野においては特定の一つの値を予測できなくても、求められる量を持つと考えられる材料の候補を絞りこむことができれば、その後、DFT-MD計算や実験を行い正確な値を調べることが効率的にできるため、データを説明するモデルとして、より合致するモデルを探索できれば良い。本研究では、モデルが合致している度合いを比較する指標として対数損失 (Logarithmic Loss)を用いた。対数損失はテストデータに対する予測分布の対数を符号反転させたものの平均である。小さいほどモデルがデータに合致していることを表す。テストは10-fold CVを行い、比較する対数損失の値としてはその平均を用いた。その結果、ES-LiR、ES-GPに比べて、スパース混合回帰モデルの対数損失の値は2割程度となり、大幅に減少した。これは1つのモデルで予測を行うLiRやGPに比べて、複数のモデルで予測する混合モデルの方がこのデータを説明するのにより適していることを表しており、材料科学の分野でしばしば発生する複数のバックグラウンドからなるデータを予測する上でスパース混合回帰モデルのような混合モデルが非常に有効であることを示している。

最後に第5章では、本論文で述べた一連の研究が産業界および研究界に与える影響、および、今後の研究の課題や方向性について論じる。

## References

- [1] キシダ化学株式会社. LBG-溶媒. <http://www.kishida.co.jp/product/battery/lbg/lbg02.html> (参照 2020-10-21).
- [2] M. J. Frisch and et al. *Gaussian 09 (Revision D.01)*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [3] Keitaro Sodeyama, Yasuhiko Igarashi, Tomofumi Nakayama, Yoshitaka Tateyama, and Masato Okada. Liquid electrolyte informatics using an exhaustive search with linear regression. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 20, pp. 22585–22591, 2018.

- [4] Atsushi Ishikawa, Keitaro Sodeyama, Yasuhiko Igarashi, Tomofumi Nakayama, Yoshitaka Tateyama, and Masato Okada. Machine learning prediction of coordination energies for alkali group elements in battery electrolyte solvents. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 21, No. 48, pp. 26399–26405, 2019.
- [5] Tomofumi Nakayama, Yasuhiko Igarashi, Keitaro Sodeyama, and Masato Okada. Material search for li-ion battery electrolytes through an exhaustive search with a gaussian process. *Chemical Physics Letters*, Vol. 731, p. 136622, 2019.
- [6] Yasuhiko Igarashi, Hiroko Ichikawa, Yoshinori Nakanishi-Ohno, Hikaru Takenaka, Daiki Kawabata, Satoshi Eifuku, Ryoi Tamura, Kenji Nagata, and Masato Okada. Es-dos: Exhaustive search and density-of-states estimation as a general framework for sparse variable selection. In *J Phys Conf Ser*, Vol. 1036, p. 012001, 2018.
- [7] Yasuhiko Igarashi, Hikaru Takenaka, Yoshinori Nakanishi-Ohno, Makoto Uemura, Shiro Ikeda, and Masato Okada. Exhaustive search for sparse variable selection in linear regression. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 87, No. 4, p. 044802, 2018.
- [8] Tien Lam Pham, Hiori Kino, Kiyoyuki Terakura, Takashi Miyake, and Hieu Chi Dam. Novel mixture model for the representation of potential energy surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 145, No. 15, p. 154103, 2016.
- [9] Konstantinos Blekas and Aristidis Likas. Sparse regression mixture modeling with the multi-kernel relevance vector machine. *Knowledge and information systems*, Vol. 39, No. 2, pp. 241–264, 2014.