マテリアルズ・インフォマティクスによる全固体電池材料の最適化

中山 将伸^{a,b}, 原田 真帆^a, 武田はやみ^{a,b}

^a 名古屋工業大学 大学院工学研究科 (〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町)

^b 京都大学 触媒電池元素戦略拠点 (ESICB) (〒615-8245 京都府京都市西京区御陵大原 1-30)

Materials Optimization for All-solid-state Li Secondary Batteries by Materials Informatics

Masanobu NAKAYAMA^{a,b}, Maho HARADA^a and Hayami TAKEDA^{a,b}

^a Department of Life Science and Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology (Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi 466-8555)

^b Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University (1-30, Goryo-Ohara, Nishikyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 615-8245)

Keywords : All-solid-state Li Secondary Batteries, Materials Informatics, Bayes Optimization

1. 緒 言

人工知能「AI」が注目されている。AI 技術そのものは古くから知られていたが、インターネットなどを通じて簡便かつ安価に得られる膨大なビッグデータと、コンピューターの高性能化、そして機械学習と呼ばれる情報学(インフォマティクス)技術の深化によって、人類は今まさに科学の「第4のパラダイムシフト」にあるといわれている¹⁾。

材料の、研究・開発・産業の世界においても上述の AI 技術と連携した「マテリアルズ・インフォマティクス (Materials Informatics)²⁾」と呼ばれる新分野が形成しつつある。具体例として、2011 年 6 月に米国オバマ大統領(当時)は材料産業の研究開発期間を短縮することが産業競争力において決定的であると講演し、国家プロジェクトとして Materials Genome Initiative (MGI) がスタートしている。この講演を起点として、Materials Informatics への注目は進み、例えば学術論文の被引用数を例にすると、近年では指数関数的に増大していることが図 1 のグラフよりわかる。

図 1 Materials informatics をキーワード検索した学術論文の被引用数の推移
(Clarivate Analysis, Web of Science にて調査(2020 年 11 月時点))

一方で、Materials Informatics という用語が定着してから既に約 10 年が経過しようという現在、今後はより産業に直結するような実際の・実務的な活用事例とその成果が求められる。成果の形態は複数考えられるが、やはり優れた機能をもつ新材料の発見は、多くの関係者が待望する直接的な成果であるといえる。しかし、現時点で著者の知る限りでは、既存の材料の性能を大きく凌駕するような新材料が、Materials Informatics あるいはその関連技術により発見され工業的に応用されたという決定的な事例は非常に少ないと思われる。この理由の一つとして、Materials Informatics の多くの研究事例が、材料シミュレーションとインフォマティクスの連携的な研究にあると考えられる。新材料の発見には、実験的な評価が欠かせないが、実験とインフォマティクス研究の連携的研究の事例は少ない。このような観点から、Materials Informatics が産業応用に直結するための一つの方向・課題が、実験との連携にあると考えられる。

図 2 は著者らが考える現状の材料産業における研究開発のスキームである。第一のステップ(Step1)は、新しいコンセプトに基づく新機能材料の創出である。例えば、蓄電池の世界では Goodenough 博士らが 1980 年に層状岩塩型 LiCoO_2 正極材料を発見³⁾しているが、この材料は 1991 年のリチウムイオン電池の商品化に際に実用に供せられた材料である。2019 年にノーベル化学賞に結び付いていることから、読者の記憶にも新しいと思われる。この過程は、一言でいえば優れた研究者のセレンディピティに依存する箇所である。実用化に結び付く材料が発見されたのちは、組成や合成プロセス改善による試行錯誤プロセスで続くと考えられる(Step2)。特に元素置換やそれに伴う欠陥導入は、材料物性のある程度改善すると期待されるが、置換元素種やドーパ量の選定で幅広い選択肢が発生する。そのため、組成の選定、物性の計測、フィードバックによる新たな組成選定の試行錯誤ルーチンとなり、最適組成に至るまでには長い時間が必要になる。先述

図2 新材料に関する研究・開発フェーズから製品化への流れ
Step1は骨格となる機能性材料の提案，Step2は組成や組織の制御における試行錯誤を表している。

したように Goodenough 博士らが LiCoO_2 を発見してから現在で約 40 年が経過しているが，近年の電池正極材料のトレンドの一つとして LiCoO_2 構造そのままに，Co を高濃度 Ni で置換したようなハイニッケル系材料が精力的な研究開発の対象になっていることを考えると，置換による組成最適化は非常に時間コストのかかる開発過程であるといえる。以上，(1)コンセプト・骨格として全く新しい材料の創出と(2)組成やプロセスの最適化による材料機能最適化の2つ研究開発フェーズがあることを述べた。本稿では，主に後者の組成最適化実験について，Bayes 最適化⁴⁾と呼ばれるインフォマティクスアプローチを用いて最適化を効率化する試みを紹介する。なお，(1)については，網羅計算やインフォマティクスを適用した固体電解質材料探索の実例は，近著の解説記事にて紹介している⁵⁾。

2. 固体電解質材料 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$

現在のリチウムイオン電池は，電解質にエーテル系の有機電解液を用いており，爆発・燃焼による安全リスクを抱えている。このようなリスクは，電気自動車用電池のような大型電池になるほど大きくなることから，有機電解液を廃し，リチウムイオン導電性のセラミックス材料(固体電解質)に置き換え全固体電池を実現しようとする試みが 1980 年代から議論されていた。固体電解質が酸化物セラミックスであれば，燃焼に対するリスクがなくなる。さらに現行の炭素負極の容量に対して理論上 10 倍を超えるリチウム金属負極は，これまで有機電解液との燃焼リスクの関連で忌避されてきたが，固体電解質を採用することで負極に用いることが可能になれば，安全性とともに電池容量の大幅な向上も期待できる。以上の観点で電気自動車用電池として固体電解質材料の開発が加速している。

全固体電池のための固体電解質に求められる特性は，多岐にわたる。(1)高いリチウムイオン導電特性(粒内・粒界)，(2)十分な電子伝導に対する絶縁性，(3)十分な機械的強度，(4)正極負極に対する酸化還元耐性，(5)電極電解質における高

いイオン交換反応速度などがあげられる。このような諸特性のうち，(4)において還元耐性に優れ，金属 Li を負極に用いることができる酸化物材料が特に注目されている。負極金属 Li は電位が最も低く容量が非常に大きいため，採用すればエネルギー密度を一気に大きくすることが可能である。しかし，セラミックス材料といえど負極 Li と接触すると還元反応してしまう材料が多く金属 Li 電極を用いるための障害になっていた。近年では比較的反リチウムイオン導電性が高く，金属 Li と反応しないガーネット型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 材料が注目されており，精力的な研究がなされている⁶⁾。最近，NASICON 型 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料(以降 LZP と略す)が，Goodenough 博士らのグループで提案され，実際に金属 Li 電極を用いた電池の製作評価も行われている^{7,8)}。われわれのグループでも，当該材料についての金属 Li に対する安定性やイオン伝導性について，第一原理計算と実験に基づいて評価を行った⁹⁾。その結果，LZP 材料は Li 金属に対して熱力学的には安定ではなく，表 1 に示すように電位の変化とともに段階的に分解反応が進行することが分かった。ただし，分解生成物である Li_8ZrO_8 と Li_3P が生成すると，それらの化合物は金属 Li に対して不活性であるため反応初期に表面をコートし金属 Li 電極を用いた全固体電池でも安定して動作すると考えられる。

表 1 第一原理計算によって計算された各電位領域における $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ と金属 Li の分解反応⁹⁾(出版社より許可を得て再掲)

decomposition reaction	voltage [V]
$4\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3 + 5\text{Li} \rightarrow \text{P} + 3\text{Li}_3\text{PO}_4 + 4\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_9$	2.15–2.20
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3 + 5\text{Li} \rightarrow \text{P} + 2\text{Li}_3\text{PO}_4 + 2\text{ZrO}_2$	2.10–2.15
$5\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3 + 28\text{Li} \rightarrow 2\text{ZrP}_2 + 11\text{Li}_3\text{PO}_4 + 8\text{ZrO}_2$	1.83–2.10
$11\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3 + 84\text{Li} \rightarrow 6\text{ZrP}_2 + 21\text{Li}_3\text{PO}_4 + 16\text{Li}_2\text{ZrO}_3$	1.73–1.83
$23\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3 + 196\text{Li} \rightarrow 14\text{ZrP}_2 + 41\text{Li}_3\text{PO}_4 + 16\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.37–1.73
$4\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3 + 56\text{Li} \rightarrow 7\text{Li}_3\text{P} + 5\text{Li}_3\text{PO}_4 + 4\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.10–1.37
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3 + 24\text{Li} \rightarrow 3\text{Li}_3\text{P} + 2\text{Li}_6\text{ZrO}_6$	1.02–1.10
$7\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3 + 197\text{Li} \rightarrow 12\text{Li}_3\text{P} + 84\text{Li}_2\text{O} + \text{Zr}_{14}\text{P}_9$	0.95–1.02
$7\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3 + 200\text{Li} \rightarrow 13\text{Li}_3\text{P} + 84\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Zr}_7\text{P}_4$	0.00–0.95

^{a)}The unit of voltage is V vs Li^+/Li .

一方LZPに置いて、リチウムイオンが一つ隣のサイトにホッピングすることで、近接するリチウムイオンが押し出され、その過程が連鎖することで一度に複数のリチウムイオンが伝導する協奏的伝導機構により高いリチウムイオン導電特性が得られることも分かった。このことから、格子間にリチウムイオンを過剰にドーピングすることでリチウムイオンの押し出しメカニズムによる伝導を促進することが可能であり、高いリチウムイオン導電性が期待できる。実際にGoodenough博士らのグループでは Ca^{2+} や Y^{3+} のようなイオンを Zr^{4+} に置換し、格子間Liを導入することでイオン導電性の向上に成功している。一方で、リチウムイオン導電性は置換量の増加に対して単調増加するわけではなく、最適量が存在することも知られている。第一原理計算による結果では、ドーパントである低価数 Ca^{2+} や Y^{3+} にリチウムイオンがトラップされることが原因であることを確認している^{10),11)}。

以上のようにLZP材料は将来の全固体電池材料として魅力的な候補材料の一つであるが、リチウムイオン導電性の改善が必要であり、組成やプロセス条件の最適化が必要である。たとえば、先述した Ca^{2+} 置換について考えると、その置換量を10通り検討するとすると、当然10回も実験の評価を行わなければならない。これに Y^{3+} をコードープするような検討をした場合、探索空間は $10^2=100$ 通りとなる。更に合成温度を10通り変えるという因子を増やせば、 $10^3=1000$ 通りとなる。このように、組成やプロセスの制御因子を多少増やすだけで、指数関数的に探索空間が増えることがわかる。一般論として、膨大な組成・プロセスパラメーターを網羅的に調査することは不可能であるため、一般的には探索法は、材料学・電気化学などの知識と経験を有した研究者の合理的直観で探索することになる。具体的には、(1)今あるデータや知識に基づいて、結晶構造や物性を予測し、次に調査すべき材料を提案する。(2)提案された組成・プロセスに従って実際に実験で材料を作成、評価検をする。(3)新たに付け加わったデータをフィードバックしたうえで、次に実験すべき材料を提案する。以降、(2)と(3)のステップを交互に繰り返して、最も性能の良い材料を発見する。このような提案と検証の

ループを繰り返すことになるが、(1)または(3)のステップでできるだけ少ないステップ数で最もよい材料を見つけられるような人材こそが、腕の良い研究者となる。AIを用いて最も優れた材料を探すという試みは、この(1)または(3)のステップを、人間ではなくAIが担当することになる。

3. Bayes 最適化

上述したように、最適組成を探索するためにAIを用いると直感的に記載したが、本稿で紹介する例では「AI」=「Bayes統計を用いた最適化(Bayes最適化)」となる。従来の統計学では、母集団から抽出した標本を用いて統計的予測をする場合(つまり抜き取り検査をする際)、標本はランダムに選択しなければ統計的技術を適用できないという考え方がある(頻度主義)。一方で、ベイズ主義と呼ばれる統計では、既知の知識・経験に基づくバイアスに従って標本を抽出しても、ベイズの定理に基づいて統計的取り扱いができる。これは、前節の後半で述べたように、材料研究者(人間)がこれまでに得られたデータを分析して次のサンプルの選定調査に役立てるというフィードバック過程を応用数学で取り扱い可能であることの前提となる。

このようなベイズ統計の考え方に加えて、具体的な探索方針を規定するPI戦略やEI戦略と呼ばれるアルゴリズムがある¹²⁾。著者にはこのアルゴリズムの数学的詳細について解説する力量はないので、以下に大雑把な実例を挙げて説明を試みたい。例として図3に示すように、2つの組成量 x, y の値を変化させて最も優れた物性を持つ材料を探索することを考える。全くデータがない場合には、多くの研究者は端の点から順番に調査するよりも、例えば図3(1)に示すように、なるべく間隔をあけて数点抽出(この場合4点)し物性評価を行う(良・可・悪で表記)。この結果に得られた標本の良否が得られる。得られた結果から、物性分布の推測を行うが、図の場合では、左下に行けば行くほど性能がよくなるという予測ができよう。このような予測に基づいて、最も性能のよさそうな点(図3(2)のA点)を次の調査点としようというのが「搾取(exploitation)」と呼ばれる。一方で、評価した標本数

図3 NASICON型 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料にCa/Yをコードープする場合の探索範囲と探索の一例

(1)探索組成範囲の中からできるだけ均等に4点を選び性能を評価。(性能評価の結果は良・可・悪で示してある)(2)(1)の結果を受けて、次に評価する材料の抽出を行う過程。A点は、より性能の向上しそうな組成を優先的に選んだ場合(搾取という)、B点は、より俯瞰的に組成に対する性能の増減の傾向を把握するために選んだ場合(探索という)に対応する。

が少ないことから、既知の評価点から遠く離れた場所については統計的予測が不明瞭になりがちな箇所が発生する。このように予測が不明瞭な場所(図3(2)のB点)を優先して調査しようとすることを「探索(exploration)」と呼ぶ。結果から言えば、ベイズ最適化でよく用いられるEI戦略とは、「搾取」と「探索」を何らかの指標で数値化し(獲得関数と呼ばれる)、探索あるいは搾取のどちらを優先するか使い分けながら次のサンプルを選ぶアルゴリズムである。なお、「搾取」と「探索」のどちらを優先するかという基準は、いわば人間的な性格(たとえるなら「せっかち(=搾取)」と「慎重(=探索)」)を反映する基準に相当し、ハイパーパラメーターと呼ばれている。実際に、ハイパーパラメーターは、ユーザーが与えなければならない基準値である(ソフトウェアの中には自動的に決定するものがある)。また「搾取」と「探索」に基づくEI戦略以外にも、いくつかのアルゴリズムがありその選択もユーザーの判断に委ねられる。

4. 固体電解質材料 LZP の $\text{Ca}^{2+}/\text{Y}^{3+}$ のコドープと特性評価

NASICON 型材料ではLiを格子間サイトに導入しLi過剰不定比組成にするとイオン導電性が高くなることが知られている。このような観点から、例えばZr⁴⁺サイトに低価数のイオンであるCa²⁺やY³⁺を導入することで電荷保証によりLi過剰にしてイオン導電性を高める試みがなされてきた^{10,11)}。しかし多くの研究では、先述したように置換種を増やすことで探索空間が指数関数的に増大することから、単元素を置換・ドープすることが多い。一方で、2種の元素を同時にドープ(コドープ)し、物性や構造を丹念に調査することで、ドープメントの役割がより明瞭になることもある。図4は、Ca²⁺と

Y³⁺のドープ量を系統的に変化させたときのXRD構造解析結果をまとめたものである¹³⁾。パネル(a)は不純物量を、(b)は赤が α 相(NASICON相)、青が β 相(単斜晶相)の分布を示している。ドープ量が多くなるほどに不純物相が現れるのは予測通りの結果である。一方、Ca²⁺ドープに対しては α 相が安定だがY³⁺ドープに対しては β 相が安定になる傾向にある。NASICON型となる α 相は高いイオン導電性を有すると考えられていることから、Ca²⁺とY³⁺の置換量が同等あるいはCa²⁺が多くなるような領域で高イオン導電相となるように考えられる。また、図5は焼結体の相対密度を示している。図から明らかなようにCa²⁺は焼結助剤として有効であり、一定量以上のCa²⁺を導入することでY³⁺量にかかわらず相対密度が向上することが確認できる。より詳細にデータを見るとYとCaのドープ量が等しい箇所で焼結密度は向上する傾向にあるが、その理由は不明である。焼結度の向上は、材料の機械的強度を向上させるだけではなく、一般的には粒界抵抗を低減するため、材料のイオン導電性向上に有効である。図4と図5の情報は、上述したように高イオン導電性材料を設計するために有用な知見となりうるが、これらのデータを参照できるということは、実際にすべてのサンプルを合成しなければならないという「効率」の問題がある。

図6は30℃におけるリチウムイオン伝導度とアレニウスプロットから得られた活性化エネルギーの分布である。イオン伝導度は、バルクと呼ばれる粒子内体積抵抗と、粒界とよばれる粒子間の界面抵抗の和で与えられている。複素インピーダンスプロット法と呼ばれる実験法では、原理的に抵抗を分離することが可能であるが、焼結密度が低いサンプルなどでは分離が困難になる傾向があるため、統一してバルクと粒界の抵抗和を取り扱った。各々のサンプルの焼結密度はプロセスを工夫することで向上することは可能であるが、イオン導電性に与える影響が複雑になることと、なにより多数のサンプルを扱っていることが研究リソース上の制約となるため、個別のプロセス最適化の検討は実施されていない。図からは、イオン導電率はCa、Yのドープ量が、Zrに対してどちらも0.13程度(モル比)の時、導電率は高くなることが分かった。最適イオン伝導度は単元素ドープの最適値に比べると約5倍程度向上していることから、コドープが有効であることが分かった。一方、活性化エネルギーは値が低いほど望

図4 $\text{Li}_{1+x+2y}\text{Zr}_{2-x-y}\text{Y}_x\text{Ca}_y(\text{PO}_4)_3$ 材料についてXRD測定によって得られた(a)合成した材料に含まれる α 相(NASICON相)の割合と(b)不純物の重量分率の分布¹³⁾(出版社より許可を得て掲載)

図5 $\text{Li}_{1+x+2y}\text{Zr}_{2-x-y}\text{Y}_x\text{Ca}_y(\text{PO}_4)_3$ 材料の焼結体の相対密度の組成に対する分布図¹³⁾(出版社より許可を得て掲載)

ましい物性値である。その観点で、最適組成は $(\text{Ca}, \text{Y}) = (0.13, 0.07)$ 程度となり、おおよそイオン伝導の結果に対応する値となった。活性化エネルギーとイオン伝導度の組成に対する分布はおおよそ一対一対応するような傾向にあるが、Caをドーピングしていない組成では、伝導度が低くなるにもかかわらず活性化エネルギーが低くなる傾向があるなどの変化もみられる。これは、Y置換系では低いバルクの活性化エネルギーが報告されている一方、図4に示すように焼結密度が低い結果も得られていることから、全導電率は粒界抵抗のために低

くなるが、活性化エネルギーについてははバルクの結果が反映したという解釈もできる(詳細は抵抗分離をすることで明らかになると思われる)。

以上を踏まえて、ここまでに出てきた変数同士の相関を一挙に示したものが図7である。例えばイオン伝導度(太枠線内)に注目すると、Y濃度、活性化エネルギー、相(β 相の割合)に対しては負の相関があることが分かるが、総じて僅か7変数においても相互の関係は非常に複雑になることが分かる。今回の結果では、すべての組成組み合わせについて実験デー

図6 ACインピーダンス法で計測した $\text{Li}_{1+x+2y}\text{Zr}_{2-x-y}\text{Y}_x\text{Ca}_y(\text{PO}_4)_3$ 材料の(1)リチウムイオン伝導性と(2)その活性化エネルギーの測定結果¹³⁾(出版社より許可を得て掲載)

図7 $\text{Li}_{1+x+2y}\text{Zr}_{2-x-y}\text{Y}_x\text{Ca}_y(\text{PO}_4)_3$ 材料における組成および実験により計測した値の相関関係図。灰・桃で塗られている箇所は、測定値のプロットの密集度を示す。

図8 $\text{Li}_{1+x+2y}\text{Zr}_{2-x-y}\text{Y}_x\text{Ca}_y(\text{PO}_4)_3$ 材料における 30℃リチウムイオン導電率のベイズ最適化(BO)の過程。比較のためランダムでサンプリングした場合の結果も併記する。観測回数(ステップ数)において(a)最も高いイオン導電率の推移を示したプロットと(b)最大イオン導電性の材料を発見した確率。1000回の試行を行っている。¹³⁾(出版社より許可を得て掲載)

タが表示されているため、データを俯瞰して上述のような傾向などを議論できるが、実際には逐次的にデータを取得しなければならず、限られたサンプル数の相関関係を眺めながら、いち早く最適値の目星を得なければならない。(できるだけ、少ないサンプル数で最適解を発見することが望ましい。)

以上のようにCaとYをコードしたLZP系材料について組成網羅的に実験評価した結果を眺めることで、複雑な組成と構造・組織・物性の関係が明らかとなった。このような材料の組成空間に対して、AIたるベイズ最適化アルゴリズムが、イオン伝導性が最も高くなる最適組成を「効率的」に発見できるのか検討した。なお、探索対象となる組成のデータについては全て調査している状況にあり最適解は既知の状態である。これからの検討は、コンピューター(AI)には、意図的の全ての回答を伏せておき、AIが提案する通りにサンプリングを行い、あらかじめ調査した結果(AIが指定した組成のイオン導電性)をAIに伝える(答え合わせ)という方法である。AIは手持ちのデータで学習し、次に探索すべき組成を「搾取」と「探索」の二つのアルゴリズムにて提案する。この提案と答え合わせのループを何回繰り返せば最適組成になるかを検討する。また、第一ステップにおけるサンプリングは2組成のサンプルをランダム選択とした。このような手順(ループ)を1000回繰り返し、発見率の平均化処理を実施した。図8は30℃におけるLiイオン導電率について、(a)進捗ステップにおいて発見された最も高いイオン導電率値と(b)最適組成のステップ数に対する発見確率をプロットした図である。比較のため、ランダムサンプリングをした場合の

結果(1000回平均)も示した。図8(a)に示されるように、調査した材料の最大イオン導電率はステップとともに増加していくが、ごく初期にはランダム探索の方が成果は上回っている。またランダム探索では、連続関数のような振る舞いが見られた。一方ベイズ最適化で探索していく場合には、発見した最高イオン導電率が、ところどころ急激に増加するような不連続的な傾向がみられた。はっきりと言明することはできないが、「探索」から「搾取」を優先するような変化があったように見られる。パネル(b)の最適組成発見率の結果は、上記の傾向がさらに極端に表れている。ランダム探索における発見率は比例関数になる(例えば、全体の半分を探索すれば、50%の発見率になる)。一方ベイズ最適化探索では、最初の13ステップ間、数%の発見率で一定だったものが、14ステップ目以降急激に増大し、16ステップ目では100%の発見率となった(1000回の試行結果であることを考慮すると99.9%)。このような結果から、今回適用したEI戦略に基づくベイズ最適化では、初期は意図的に組成全体を俯瞰するようにデータをサンプリングする「探索」が行われる(実際には、予測値の分散が大きい箇所を優先してサンプリングしている)。その後、組成空間に対するイオン導電性の分布の不明瞭な箇所がなくなると、予測値の最も高い箇所を優先して調べる「搾取」が行われていることを示している。今回の結果が全47組成の探索空間に対して16ステップで優れた材料を発見できることが分かったので、探索効率率は47/16、すなわち～3倍と言える。このような結果から、ベイズ最適化を用いれば、コードして探索空間が拡大した材料においても、多不必要なデータを取らずに短いステップ数で最適組成を得られることが実証された。この例では、網羅的サンプリングしたデータベースをもとにベイズ最適化の効率性を定量的検証するという目的があったために、コード系を対象とした僅か50件程度の比較的簡単なデータに対する最適化であるため、ベイズ最適化の効率化も3倍程度であった。比較は困難であるが、訓練を受けた材料研究者であれば、AIに頼らずとも同等程度の効率化は果たせると思われる。しかし先述したように3元素、4元素ドープや、合成条件・焼結条件を増やし探索空間を指数関数的に拡大すると、人間のデータ俯瞰力、判断力の能力的限界に近づくと思われる、有効なアプローチになりうる。また、今回は組成(Ca/Yドープ量)のみを記述子(イオン導電性を予測するための変数)として採用したが、適切な記述子の追加は効率向上につながる。最近、我々は計算データをもとに実施した組成最適化を実施し、組成以外の記述子を追加することで約170サンプルの材料物性最適化を、ランダム探索に対して20倍(90%正解率)という高い効率で発見できることを示した¹⁴⁾。

また、データセットの工夫だけではなく、ベイズ最適化のアルゴリズムそのもの、あるいは周辺的な技術との連携により発展的な利用法がある。例えば多目的最適化と呼ばれるものは、複数の目的関数(最適化のターゲットとする値：イオン導電率など)の最適化に用いることができる。具体的には、イオン導電性と焼結密度(材料の機械特性)を両立した材料を開発したい場合には、どちらの値も高くなるような材料を探す必要がある。現実にはトレードオフ(片方の物性が高くな

ると、もう一方の性能が劣化する)現象が発生することがままあるため、パレート最適解と呼ばれる候補材リストを、多目的最適化では評価することになる。パレート最適解を構成する材料については、注目している複数の性能を同時に取り換えてできないような材料の一群を指す。このようなパレート最適解全体を、ベイズ最適化で効率よく探索することも可能である。条件設定が複雑なため、50 サンプル程度では多目的最適化の効率はほとんど向上しないが、仮想的に組成を225 組み合わせに拡張した系に対しては、100 サンプル以下でパレート最適解の組み合わせを得ることに成功している(探索効率: ランダム探索に対して2.5 倍程度)。

最後に転移学習を活用した応用も考えられる。EI 戦略を用いたベイズ最適化では、最初は「探索」をして与えた記述子と目的関数(イオン導電性など)の関係性を学習する必要がある。仮に似たような系(たとえばSrとYをコドーブする系など)について新たに材料探索をする場合、Ca/Y コドーブ系で得られた知識が役に立つと思われる。これをベイズ最適化でも応用することは可能である。詳細は割愛するが、我々の以前の研究でも150 サンプルのリチウムイオン導電性酸化物についてベイズ最適化を行った後、LiをNaに置き換えてNaイオン導電性の最適化を行った¹⁵⁾。その際Liイオン導電性材料探索で得られたパラメーターをNaイオン導電性のベイズ最適化に継承させたところ(転移学習)、「探索」に必要な期間を大幅に減らし、効率よく最適材料を発見することに成功している。現実の実験による材料最適化にも活用できるテクニックと言える。これらのベイズ最適化を中心とした技術を駆使して、従来では手のつけようもなかった複雑組成、複雑プロセスを研究開発段階で取り扱えるようなスキームが構築できるかもしれない。冒頭でも述べたように蓄電池の研究者が数十年かけてLiCoO₂を骨格とし、遷移金属Coの組成複雑化を成し遂げてきた過程を、大幅に短縮する可能性を秘めているかもしれない。

5. 今後の展望

本稿冒頭で、今後の材料インフォマティクスにおいて、実験とインフォマティクスの連携の重要性について指摘した。本稿では、その単純な例として、LZP材料のCa/Y コドーブによる材料物性改善をBayes最適化で実施した例を述べた。インフォマティクスで取り扱う題材としては非常に小規模の50 サンプル程度であっても、また、非常に複雑な物性・組織・構造の分布を示す材料であっても、ランダム探索に対して約3 倍の効率化がなされた。今後は、人間が取り扱えないようなより複雑な系に対しての実例研究が必要であろう。類似の実験操作を大量に実施する必要があるため、ラボオートメーションによる実験作業の自動化などがなされると望ましいだ

ろう。また、単に組成のみだけではなく、合成法などのプロセスも含めた効率的最適化が求められる。一方、今回提示した研究例では、記述子に単純な組成量のみを用いているが、より効率的な最適化プロセスの実現のために有用な記述子開発も求められる。記述子の開発について、例えば、材料計算との連携する余地があるように思える。このような課題を解決しつつ、産業的に直接役立つような事例を積み上げていくことが重要であると考えている。

謝 辞

本研究の一部は文部科学省「元素戦略プロジェクト研究拠点形成型 京都大学 ESICB」(JPMXP0112101003)、科学技術振興機構(JST)「情報統合型物質・材料開発イニシアティブ(MI2I)」および「先端的低炭素化技術開発事業(ALCA)」(JPMJAL1301)、科研費(18H01707, 19H05815, 20H02436)の委託・助成により実施された。また、これらの成果は研究室の学生と取り組みと、多くの共同研究者と関係企業のご協力により得られたものです。この場をかりて関係各位に感謝の意を表します。

(Received November 17, 2020)

文 献

- 1) J. Gray ; *J. ACM*, **50**, 41 (2003).
- 2) K. Rajan ; *Mat. Today*, **8**, 38 (2005).
- 3) K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough ; *Mat. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980).
- 4) J. Mockus ; Optimization Techniques IFIP Technical Conference, 400 (1974).
- 5) 中山将伸, 中野高毅 ; 電気化学, **88**, 21 (2020).
- 6) R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner ; *Angew. Chemie, Int. Ed.*, **46**, 7778 (2007).
- 7) H. Xie, J. B. Goodenough, Y. Li ; *J. Power Sources*, **196**, 7760 (2011).
- 8) Y. Li, W. Zhou, X. Chen, X. Lu, Z. Cui, S. Xin, L. Xue, Q. Jia, J. B. Goodenough ; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **113**, 13313 (2016).
- 9) Y. Noda, K. Nakano, H. Takeda, M. Kotobuki, L. Lu, M. Nakayama ; *Chem. Mater.*, **29**, 8983 (2017).
- 10) H. Xie, Y. Li, J. B. Goodenough ; *RSC Adv.*, **1**, 1728 (2011).
- 11) Y. Li, M. Liu, K. Liu, C. A. Wang ; *J. Power Sources*, **240**, 50 (2013).
- 12) S. Theodoridis ; Machine Learning: A Bayesian and Optimization Perspective, p.58 (Academic Press, 2015).
- 13) M. Harada, H. Takeda, S. Suzuki, K. Nakano, N. Tanibata, M. Nakayama, M. Karasuyama, I. Takeuchi ; *J. Mater. Chem.*, **8**, 15103 (2020).
- 14) K. Nakano, Y. Noda, N. Tanibata, H. Takeda, M. Nakayama, R. Kobayashi, I. Takeuchi ; *APL Materials*, **8**, 041112 (2020).
- 15) R. Jaleem, K. Kanamori, I. Takeuchi, M. Nakayama, H. Yamasaki, T. Saito ; *Sci. Rep.* **8**, 5845 (2018).