



Title	第9章 第1節 計算機化学とインフォマティクスによる材料の熱力学的安定性と反応性
Author(s)	村岡, 恒輝; 三浦, 章
Citation	エレクトロニクス用セラミックスの開発、評価手法と応用, ISBN: 978-4-86104-798-5
Issue Date	2020-08-31
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/79152
Rights	本稿は、技術情報協会の許諾を得て公開しております。
Type	bookchapter (author version)
File Information	Final_20200804_HUSCAP_4.pdf



[Instructions for use](#)

技術情報協会

エレクトロニクス用セラミックスの開発、評価手法と応用

発刊：2020年8月末日

ISBN：978-4-86104-798-5

第9章 第1節

計算機化学とインフォマティクスによる材料の熱力学的安定性と反応性

村岡 恒輝¹・三浦 章²

カリフォルニア大学バークレー校・ローレンス・バークレー国立研究所

日本学術振興会海外特別研究員¹

北海道大学大学院工学研究院 准教授²

はじめに

著者らが本稿の読者と想定するのは、計算機化学やインフォマティクス (情報科学) に興味のある学部生・大学院生・技術者らである。計算機化学やインフォマティクスを用いた研究を行うにあたり必要なエンタルピーや自由エネルギー変化、熱力学的凸包などの基礎的な熱力学の知識と、第一原理計算結果のデータベースである Materials Project を紹介する。さらに、実験と計算を組み合わせた合成反応設計に関する筆者らの研究例を紹介した。本稿は、1. 計算機化学と熱力学的安定性、2. Materials Project の紹介とインフォマティクスに基づく合成ルート探索、から構成されている。

1. 計算機化学と熱力学的安定性

1. 1 熱力学的安定性とは

まず、熱力学の基本の復習から始める。大気中などの一定の圧力下では、ギブスの自由エネルギーによって化学反応の方向を議論できる。ギブスの自由エネルギーは、エンタルピーとエントロピー、温度によって以下で表せる。

$$G=H-TS \quad [\text{式1}]$$

G : 自由エネルギー (kJ)

H : エンタルピー (kJ)

S : エントロピー (kJ/K)

T : 温度 (K)

ここで仮に $A \rightarrow B+C$ という反応を考えると、ギブスの自由エネルギー変化量は以下の式 [2] で表せる。この反応自由エネルギーが負になる反応が、熱力学的に進行する可能性のある反応であり、原理的には無限の時間をかけることでその反応が進行することが可能である。逆に、正になる反応は熱力学的に進行することが不可能な反応であり、この場合は無限の時間をかけても反応は進行しない。つまり、 $A \rightarrow B+C$ のギブスの自由エネルギー変化量が負の場合、物質 A は B および C に比べて不安定である。逆に、ギブスの自由エネルギー変化量が正の場合、A は B および C に比べて安定である。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [\text{式2}]$$

$\Delta G = (G_B + G_C) - G_A$: 反応自由エネルギー変化量 (kJ)

$\Delta H = (H_B + H_C) - H_A$: 反応エンタルピー変化量 (kJ)

$\Delta S = (S_B + S_C) - S_A$: エントロピー変化量 (kJ/K)

T : 反応温度 (K)

速度論的に反応が十分に速いと仮定できる場合には、一定圧下の化学反応の方向を ΔG

の符号により熱力学的に議論できる。自由エネルギーは、物質のエンタルピー (H) とエントロピー (S) から求まり、これまでに数千の物質のエンタルピー、エントロピー、自由エネルギーが実験的に調査されており、データベース化されている¹⁾。

1. 2 第一原理計算とインフォマティクスによるエンタルピーと自由エネルギーの計算

近年、コンピューターと計算手法の進歩によって、量子力学に基づいた第一原理計算によって高精度なエンタルピー (H) や自由エネルギー (G) の計算がルーチン的に行われるようになった。第一原理計算の代表的なソフトとしては、Vienna Ab initio Simulation Package ([VASP](#): 有料)、[ABINIT](#) (無料)、[QUANTUM ESPRESSO](#) (無料)、[CASTEP](#) (アカデミック版無料) などがある。第一原理計算では、結晶の構造情報を初期情報として入力し、一般化勾配近似を用いることによって、エンタルピーだけでなく、電子構造や弾性率、誘電率などの情報を得ることができる²⁾。初期情報として必要な結晶構造データ (CIF: Crystallographic Information File) は、無機結晶構造データベース (ICSD: Inorganic Crystal Structure Database (有料)) や、[Crystallography Open Database](#) (無料) など入手できる。CIF を結晶構造描画ソフトウェアの [VESTA](#) (無料)³⁾ で読み込むと美しい結晶構造モデルが簡単に描画できる。

第一原理計算によって最も簡単に求めることができるエネルギー量は、絶対零度 (0 K) でのエンタルピー (H) である。 $G = H - TS$ [式1] であるので、絶対零度においては、自由エネルギーとエンタルピーは等しい。実験的に絶対零度での熱力学的パラメータを調査することは困難であるが、固体の室温近くにおいて実験値と計算値がよく一致することが確かめられている⁴⁾。図1が、第一原理計算と実験値の比較である。横軸と縦軸は、計算値と実験値である。誤差はあるものの、全般として実験値と計算値はよく一致していることがわかる。多くの化合物の第一原理計算から求められたエンタルピーは既にデータベース化されており、後述の第一原理計算データベースである [Materials Project](#) (無料)⁵⁾ で入手することが可能である。

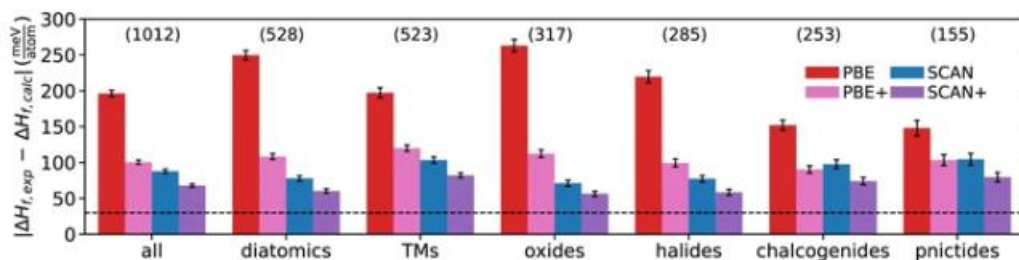


図1 実験と計算から求めた 1012 種の化合物のエンタルピーの比較⁴⁾。PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) と SCAN (Strongly-Constrained and Appropriately-Normed) は第一原理計算の近似法。ここでエネルギーの単位は meV (ミリエレクトロンボルト) で表されており、1 meV = 0.0965 kJ mol⁻¹ である。1 eV は約 100 kJ mol⁻¹ と覚えると良い。括弧内は解析に用いた化合物のデータ数。

高温の固相反応においても、熱力学的な方向をおおまかに調査したい場合において、反応物のエンタルピーやエントロピーの熱依存性が同程度であると仮定し、議論をすすめていくことも可能である。その一方で、気体が関与する反応を考慮する場合には、気体のエントロピーが圧倒的に大きいので、一般に影響は無視できない。たとえば、 H_2O の標準モルエントロピーは、気体で $188.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ であり、液体の $70 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ の 2 倍以上である。自由エネルギーは、エントロピーと温度の積の影響を受けるので、高温では当然影響が大きくなる。別の言い方をすると、高温の状態ではエントロピーが高い状態（気体、液体、ガラスなど）が熱力学的に安定になる。たとえば、酸化コバルトを熱すると、以下の反応が起こる



この場合には、酸素気体のエントロピーの寄与が固体に比べて大きいため、 ΔG の計算には酸素気体のエントロピーの考慮は必須であろう。

より精密な計算としては、熱振動（フォノン）を計算することによって固体の自由エネルギー (G) を第一原理計算によって見積もることができる⁶⁻⁷⁾。この計算には、上記のエントロピーの計算よりも大きな結晶構造モデルを使う必要があり、一般には計算専用機での並列計算が必要である。この計算結果は、一部の材料においては *Materials Project* にも含まれている。また、東後博士らによる [phonondb](#) (無料) では、10,000 以上の化合物について計算データが公開されている⁸⁾。

上述のように、固体の自由エネルギー変化はフォノン計算によって計算することが可能であるが、計算量はエンタルピーの計算に比べ膨大である。一方で、インフォーマティクス的なアプローチとして、Bartel らはフォノン計算をしないで求める近似式を提案した。⁹⁾

$$G(T) = \Delta H(298 \text{ K}) + G^\delta(T) \quad [\text{式 4}]$$

$$G^\delta(T) [\text{eV/atom}] = (-2.48 \times 10^{-4} \times \ln(V) - 8.94 \times 10^{-5} mV^{-1}) T + 0.181 \times \ln(V) - 0.882 \quad [\text{式 5}]$$

$V(\text{\AA}^3/\text{atom})$: DFT 計算で求めた 0 K での体積

$m(\text{amu})$: 換算原子質量

$T(\text{K})$: 温度

これらの式を用いると、0 K で計算した第一原理計算の結果を用いて自由エネルギー変化を推定することができる。図 3 にこの式を用いて推定した自由エネルギー（横軸）と実験

値（縦軸）および実験値との分布をしめす。近似式は統計的な偏差を含むが傾向はよく一致していることがわかり、任意の温度での自由エネルギーを見積もるのに有効であることがわかる。

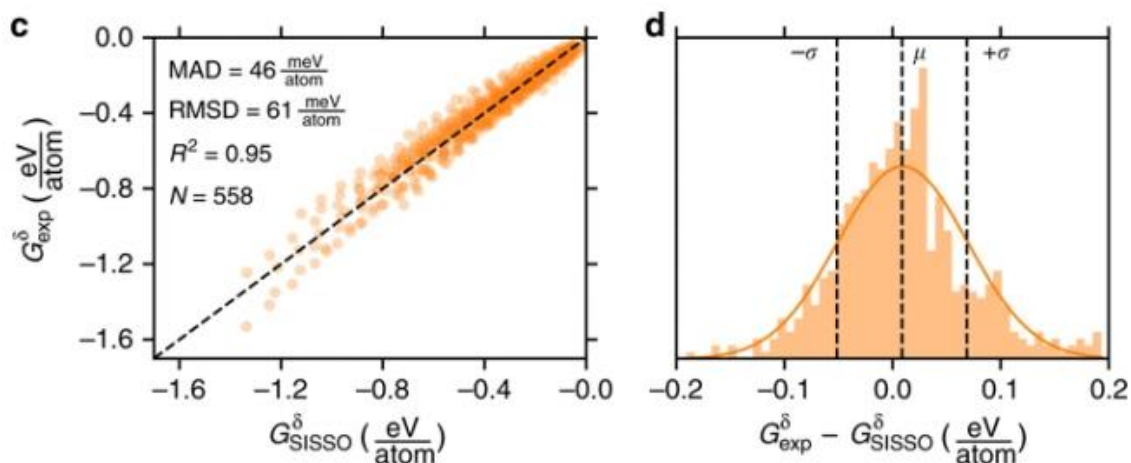


図2 (左) 近似式から求めた自由エネルギー（横軸）と実験値（縦軸）および（右）実験値との分布。

⁹⁾エネルギーの単位はeVであり、1 eV = 96.5 kJ mol⁻¹。

1. 3 熱力学的凸包 (Convex Hull) と熱力学的安定性

先の章で、第一原理計算を用いてエンタルピーやギブス自由エネルギー変化を計算できることを述べた。これらのエンタルピーやギブス自由エネルギーは、「変化量」を調査することで反応の方向や物質の安定性を議論することができる。反応や安定性において重要なのは変化量であるので、基準になる物質は任意に指定しても反応や安定性の解析には影響がない。

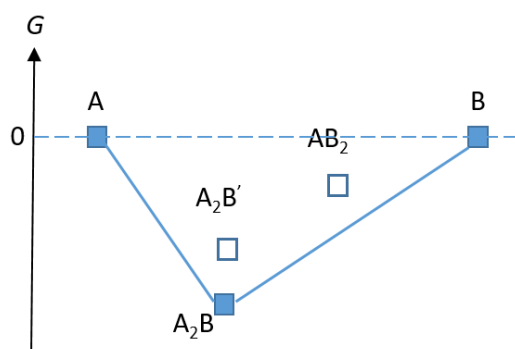


図3 A-Bの熱力学的凸包

変化量による化合物の安定性や反応性を記述する方法として熱力学的凸包という概念を紹介する。ここで、AとBという元素と、その二つが反応して生成する A_2B 、 A_2B' 、

AB_2 という化合物を想定する。ここでは、 A と B をエネルギーの原点（ゼロ）として考える。 A と A_2B と B を結ぶ線と、 A と AB_2 と B を結ぶ線を比較すると、 A と A_2B と B を結ぶ直線がより下方向に膨らんでいる。このでっぱりを「熱力学的凸包」(Convex Hull)と呼び、この熱力学的凸包を形成する相が熱力学的な安定相である。これより上にある相は、安定相に分解もしくは相変化しうる。具体的には、 AB_2 は A と A_2B に分解しうる。また、 A_2B' は A_2B に相変化しうる。これらの AB_2 や A_2B' は、 A および B より安定であるが安定相ではないため、準安定相 (metastable phase) とも呼ばれる。

熱力学的凸包は二元系だけでなく、擬二元系や三元系、四元系への拡張も可能であり、後述の Materials Project でも描画できる。最近の研究例として、Sun 博士らは様々な三元系窒化物を探索するために網羅的な探索を行い、まだ発見されていない熱力学的に安定もしくは準安定な三元窒化物が多数存在する可能性を示した¹⁰⁾。著者の一人である三浦らは、 $MgCr_2S_4$ の選択的メタセシス合成を、出発試料を頂点とした $Na_2S-CrCl_3-MgCl_2$ の擬三元系相図を用いて論理的に説明した¹¹⁾。詳しくは引用文献を参照されたい。

1. 4 なぜ準安定な相は生成するのか？

第一原理計算によると準安定である相が、実験的に生成することは多々ある。たとえば、様々な構造の TiO_2 の絶対零度でのエンタルピー（自由エネルギーに等しい）を第一原理計算で求めると、アナターゼ相が安定であり、ブルッカイトやルチル相がわずかに不利である。その一方で、実験的にはルチル相が最も安定であるが、低温ではアナターゼやブルッカイト相が生成することが広く知られている。図 4 a および b は、実験的に生成報告されている結晶相(experimental)と、計算機で予測した仮想的な結晶相 (hypothetical) の分布を示している¹²⁾。これらは第一原理計算で求めた絶対零度でのエンタルピーにおいて、安定相をゼロ(ground state)とした際のエネルギーを示している。熱力学的に安定な相は実験的に多く生成しているが、それ以外の化合物も実験的に生成していることがわかる。しかし、安定相と比べて高エネルギーになると、実験的に生成が報告された結晶相の数は減少する。このことは、図 4 c によって説明できる。つまり、温度や圧力を増加させた際にエネルギー差が変化することでそれぞれの相のエネルギーは変化する。その結果、最も安定な相は変化する。一度安定な条件で生成した相は、条件を変えた際にも維持することも多い。一方で、安定相とエネルギー差が大きすぎる仮想的な結晶相や、温度や圧力を変えた際のギブスエネルギーの変化量が安定相と同程度である準安定相は、最も安定になることがなく生成が困難である。

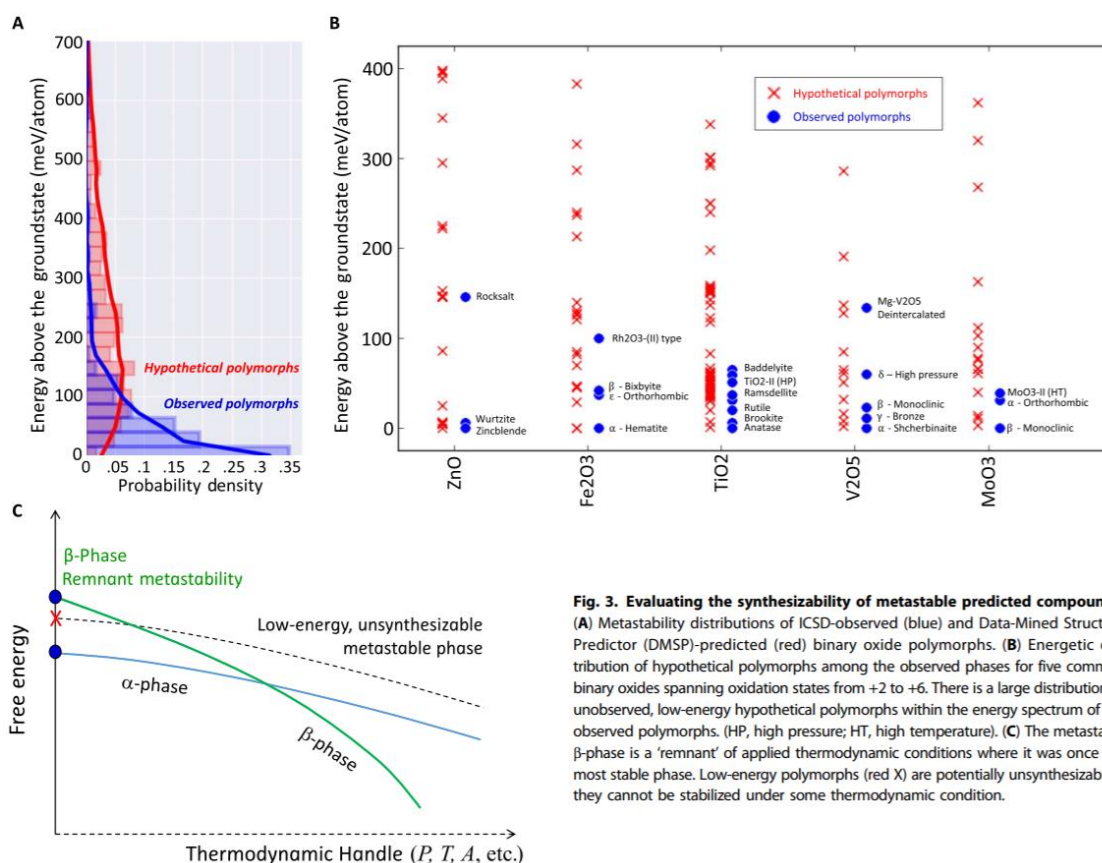


図4 準安定と予想された化合物の合成可能性 (A) 実験的に合成された準安定相と仮想的な準安定相の二元酸化物の安定相からのエネルギー (B) 典型的な酸化物における実験的に合成された準安定相と仮想的な準安定相の二元酸化物の安定相からのエネルギー差 (C) α 相と β 相の自由エネルギー変化の概念図

2. Materials Project

2.1 Materials Project とは

[Materials Project](https://materialsproject.org) (<https://materialsproject.org>) は、世界でも最も大きな物質材料の第一原理計算結果のデータベースの一つであり、Kristin Persson と Gerbard Ceder らのチームが 2011 年よりインターネット上で公開している。ユーザー登録が必要であるが、無料で使用できる。これまで述べた熱力学量だけでなく、第一原理計算から導き出された結晶構造、バンド構造、熱力学量、相図などが公開されている。最近では、その物質を合成している論文のリンクや合成部分のテキストなども公開されており、データサイエンティストのみならず実験研究者にも有意義なものに進化している。ここではごく簡単な使用方法を紹介する。

2.2 物質データ検索のおよび熱力学的凸包の描画

[Materials Project](https://materialsproject.org) では、物質の組成からの検索や、反応エネルギーの計算など多彩な

機能を備えている。ここでは LaAlO_3 を一例として、先に述べた熱力学的凸包の描写と LaAlO_3 の熱力学的データと電子構造の読み出しを例として紹介する。

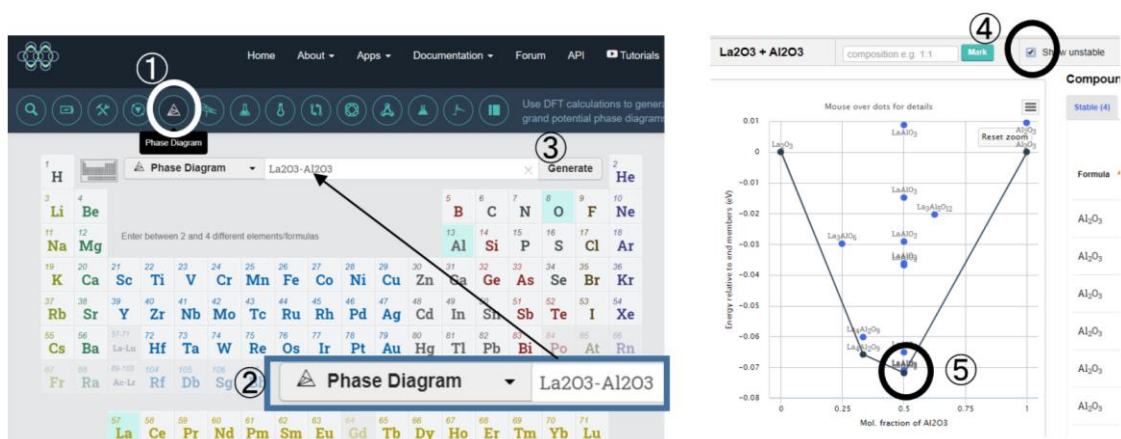


図5 [Materials Project](#) を用いた La_2O_3 – Al_2O_3 の熱力学的凸包の描写 (2019/12/30 時点)

先に述べたように、Materials Project は無料ではあるが登録が必要である。登録したのちに、図5左の画面が現れる。さわっていけばある程度分かってくると思うので、習うより慣れよの精神でいろいろと試してみると良いだろう。

ここでは La_2O_3 と Al_2O_3 の偽二次元の熱力学的凸包を以下の手順で描写する。

- ① Phase Diagram をクリック
- ② Phase Diagram の枠に、 La_2O_3 – Al_2O_3 と打ち込む。
- ③ Generate のボタンをクリック

これで、 La_2O_3 – Al_2O_3 の安定相である $\text{La}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ と LaAlO_3 で形成される熱力学的凸包が描写できる。④の「Show unstable」にチェックを入れ、拡大することで、図5のような準安定相も含めた熱力学的凸包の描写ができる。

一つ一つの相には、第一原理計算から導き出された結晶構造、バンド構造、熱力学量などのデータが含まれており、それぞれの結晶相に固有の番号が付けられている。ここでは安定相である LaAlO_3 の安定相の計算データを表示する。熱力学的凸包中の⑤ LaAlO_3 にカーソルを合わせると LaAlO_3 の多形を含めたデータがポップアップする。その中で、青地で mp-2920 と表示された部分をクリックすると、結晶相の詳細な計算条件や計算結果が表示される。データは膨大であるため一部しか示さないが、結晶構造、安定性、エンタルピー、バンド構造、状態密度などのデータが含まれている。エネルギーは、計算に用いた格子に含まれるすべての元素数で割ったものが用いられている。ここで、生成エンタルピーは Formation Energy/Atom である。Energy Above Hull は熱力学的凸包 (Convex Hull) か

らどのくらいエネルギー的に不利であるかということであり、安定相では0である。ここでは詳しく述べないが、バンドギャップの絶対値を議論する際には、計算方法による依存が大きいので注意を要する。

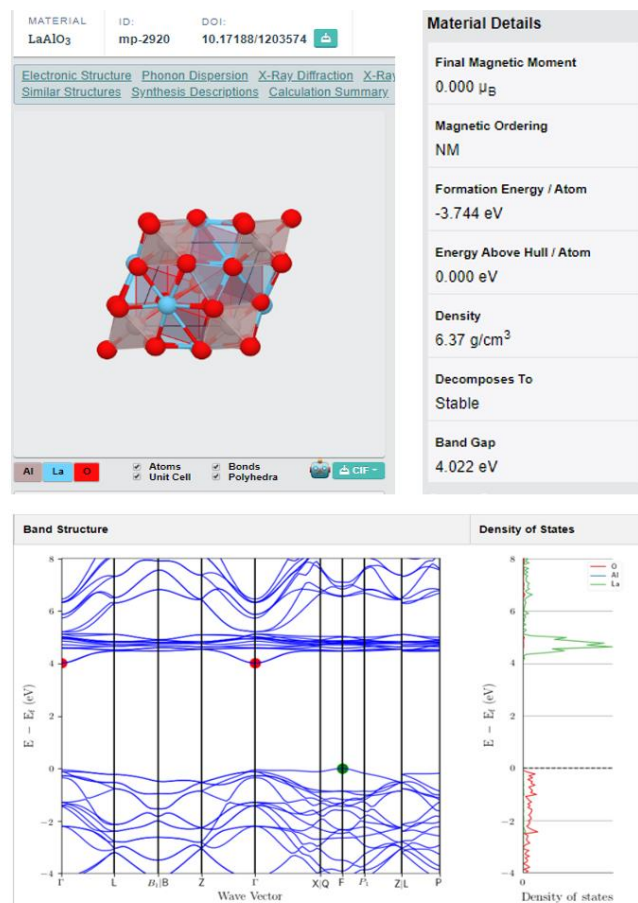


図6 Materials Project を用いた LaAlO_3 (mp-2920) データの例

2. 3 データの読み込みおよびプログラミング

[Materials Project](#)を構成するプログラムコードは、オープンソースソフトウェアとして公開されており、誰でも使用することができる。これらのコードはPythonと呼ばれるプログラミング言語で開発されている。Pythonはいわゆるスクリプト言語に分類され、CやFortranより低速だが、柔軟なコーディングが可能である。低速さを補うため、numpyやscipyと呼ばれる高速な数値計算のパッケージが別途開発されており、従来から学术界で頻繁に使用される言語の一つである。近年では機械学習分野で多く採用されており、2019年版のIEEE SpectrumランキングやThe State of the Octoverseランキングでは最も人気のあるプログラミング言語に選ばれた。Pythonの環境構築には、Python 3以上のAnacondaを用いることをお勧めしたい。

Materials Project の最も中核的なコードは [Python Materials Genomics \(pymatgen\)](#) ¹³⁾ と名付けられている。筆者の一人（村岡）も開発チームの一人である。ユーザーが注目する材料群の計算を独自に行い、前節で述べたようなエネルギーの凸包を計算したり、バンドギャップを描画したりすることができる。Python の環境を構築後、`pip install pymatgen` のコマンドで `pymatgen` をインストールすることができる。

次に、Materials Project に `pymatgen` からアクセスできるようにするために、API キーを取得する。API キーは Materials Project のトップページ上部メニューの「API」タブから生成、確認できる(<https://materialsproject.org/dashboard>.)。以下では、'my-api-key'が生成された API キーであるとする。

以下のコマンドをターミナルで実行することで、API キーが `pymatgen` に登録される。

```
pmg config --add PMG_MAPI_KEY my-api-key
```

この API キーは、Materials Project のユーザーデータと紐付いており、流出してしまうと不正アクセスなどの問題が起り得る。扱いには注意されたい。

例えば、前節で得たようなバンドギャップを Materials Project から取得するためには、以下のようなコードを Python で実行する。

```
from pymatgen import MPRester
from pymatgen.electronic_structure.plotter import BSPlotter

mpr = MPRester()
bs = mpr.get_bandstructure_by_material_id("mp-2920")

BSPlotter(bs).get_plot().show()
```

Materials Project は Representational State Transfer Application Programming Interface (REST API) と呼ばれるデータ転送方式を採用している。MPRester は、Materials Project の REST API をリクエストするクラスであり、`get_bandstructure_by_material_id` 以外にも様々なメソッドを備えている。BSPlotter は、電子構造モジュールに組み込まれたクラスの一つであり、バンド構造のプロットに特化したクラスである。

このように、Materials Project は Web ブラウザ上からだけでなく、プログラミング的にアクセスすることを想定し、設計されている。これにより、大量のデータ転送、大量のデータ分析が可能となり、材料データの高スループット分析が可能となっている。

2. 4 インフォマティクスに基づく合成ルート探索

材料科学の大規模なデータを構築し、背後にある知見を探索するというアプローチは、近年高速、高精度に行えるようになった計算機化学と親和性が高い。ところが、計算機化学から得られる情報だけから、「ある材料をどのように合成するか」を考えることは難しい。簡単に得られる安定性の情報が 0 K でのエンタルピーでしかないこと、表面の情報や速度論的な影響を入れ込むことの困難さ、などが理由として挙げられる。では、材料の合成実験データに対してインフォマティクスを適用し、材料の合成ルートを探ることはできないだろうか？

In-house の実験からデータを集めることが一つのアプローチであるが、¹⁴⁾歴史のある材料群ならば、過去の文献からデータセットを構築することも可能である。図 7 にそれを実現するワークフローを示した。まず、文献データから材料の合成実験に関する情報を取得する。扱いやすいデータとして整備されていることが理想的だが、多くの場合、合成実験データは自然言語の形で複数の文献に散逸している。このような場合、テキストマイニング技術を活用することが考えられる¹⁵⁾。実際に Materials Project は計算データのみならず、合成データセットもサポートし始めている¹⁶⁾。

データセットが用意できたら、それを元に統計モデルや機械学習モデルを構築することができる。予測性能の高いモデルを解釈することで、合成結果に大きな影響を与える合成パラメータを同定する (図 7b)。さらに、合成される相の構造のデータと結合することで、構造パラメータに変換する (図 7c)。構造パラメータをもとに似た構造の材料をクラスタリングすることで、新たな知見を得ることが可能になる (図 7d)。多孔質結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライトの合成データを対象として、このようなスキームが最近実現された。¹⁷⁾

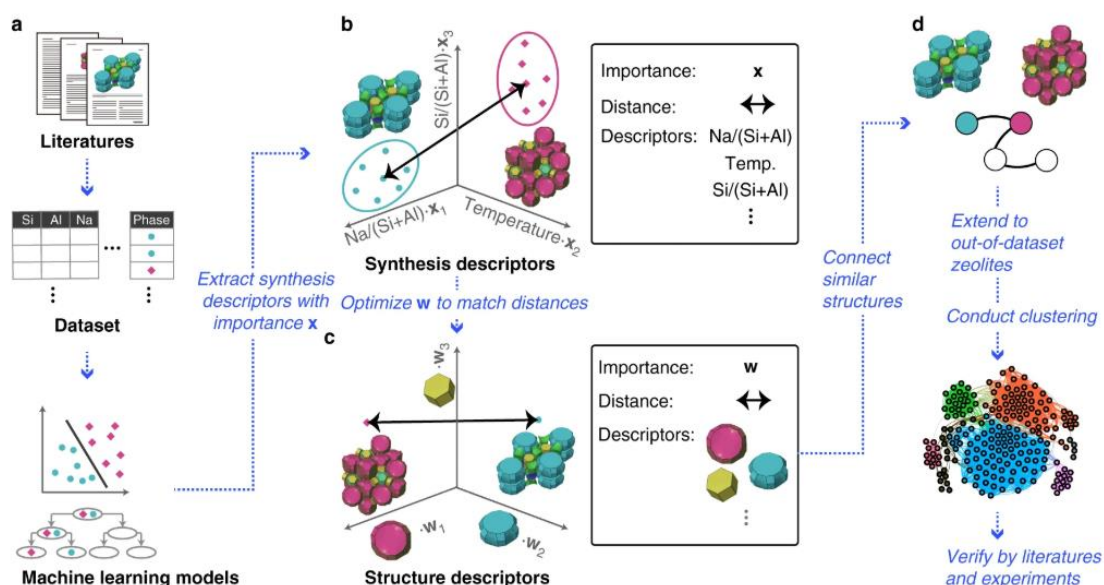


図 7 文献から抽出された材料合成データによる分析ワークフロー ¹⁷⁾

おわりに

理論の成熟、ソフトウェアの整備、そして増大する計算機資源を背景に、大量の材料情報を高速に処理することが可能になっている。これまで実験に徹してきた研究者と、計算のみを扱ってきた研究者が、データサイエンスを介して協働する時代が訪れていると言える。Materials Project はこのような協働を推し進める強力なプラットフォームとなっている。ぜひ一度ログインしていただきたい。本稿が、実験と計算の両方を取り入れた研究を推し進める一助になれば幸いである。

謝辞

本稿で紹介した **Materials Project** はローレンス・バークレー国立研究所の **G. Ceder** 先生、**K. A. Persson** 先生らが率いるチームにより開発されました。村岡と三浦は、両先生に感謝します。村岡は、**Materials Project** のチームで研究する機会をくださった日本学術振興会海外特別研究員制度に感謝します。また、本稿で紹介した研究の一部は、東京大学工学系研究科化学システム工学専攻博士課程在籍中、大久保達也先生と、**W. Chaikittisilp** 先生（現：NIMS）の指導のもと行われたものであり、村岡は両先生に厚く感謝申し上げます。三浦は、ローレンス・バークレー国立研究所での滞在中にディスカッションをしていただいた **W. Sun** 博士（現：University of Michigan）と **C.J. Bartel** 博士に感謝します。同研究所での滞在と関連した研究は、日本学術振興会（JP16K21724, JP17H04950, JP19H04682）の補助金の支援を受け行われました。また、本原稿にコメントをいただいた、細野 新 様（北海道大学）設楽 一希先生（大阪大学）、伊田 進太郎先生（熊本大学）、島田 敏宏先生（北海道大学）、忠永 清治先生（北海道大学）にお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) CRC Handbook of Chemistry and Physics, Vol. 83rd, p 5-5 to 5-50.
- 2) 常田貴, 密度汎関数法の基礎. 東京: 2012; Vol. 68, p 248-249.
- 3) Momma, K.; Izumi, F., *J. Appl. Crystallogr.* **41** (3), 653-658 (2008).
- 4) Bartel, C. J.; Weimer, A. W.; Lany, S.; Musgrave, C. B.; Holder, A. M., *Npt Comput. Mater.* **5**(1), (2019).
- 5) 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., *APL Mater.* **1** (1), 011002 (2013).
- 6) Stoffel, R. P.; Wessel, C.; Lumey, M. W.; Dronskowski, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**(31), 5242-66 (2010).
- 7) Togo, A.; Tanaka, I., *Scripta Mater.* **108**, 1-5 (2015).
- 8) Togo, A. <http://phonondb.mtl.kyoto-u.ac.jp>.
- 9) Bartel, C. J.; Millican, S. L.; Deml, A. M.; Rumptz, J. R.; Tumas, W.; Weimer, A. W.; Lany, S.; Stevanovic, V.; Musgrave, C. B.; Holder, A. M., *Nat. Commun.* **9**(1), 4168 (2018).
- 10) Sun, W.; Bartel, C. J.; Arca, E.; Bauers, S. R.; Matthews, B.; Orvañanos, B.; Chen, B.-R.; Toney, M. F.; Schelhas, L. T.; Tumas, W.; Tate, J.; Zakutayev, A.; Lany, S.; Holder, A. M.; Ceder, G., *Nat. Mater.* **18**(7), 732-739 (2019).
- 11) Miura, A.; Ito, H.; Bartel, C.; Sun, W.; Rosero-Navarro, N. C.; Tadanaga, K.; Nakata, H.; Maeda, K.; Ceder, G., *Mater. Horiz.* (7), 1310-1316 (2020).
- 12) Sun, W.; Dacek, S. T.; Ong, S. P.; Hautier, G.; Jain, A.; Richards, W. D.; Gamst, A. C.; Persson, K. A.; Ceder, G., *Sci. Adv.* **2**(11), e1600225-e1600225 (2016).
- 13) Ong, S. P.; Richards, W. D.; Jain, A.; Hautier, G.; Kocher, M.; Cholia, S.; Gunter, D.; Chevrier, V. L.; Persson, K. A.; Ceder, G. *Comput. Mater. Sci.* **68** 314-319 (2013).
- 14) Raccuglia, P.; Elbert, K. C.; Adler, P. D.; Falk, C.; Wenny, M. B.; Mollo, A.; Zeller, M.; Friedler, S. A.; Schrier, J.; Norquist, A. J., *Nature* **533**(7601), 73-6 (2016).
- 15) Tshitoyan, V.; Dagdelen, J.; Weston, L.; Dunn, A.; Rong, Z.; Kononova, O.; Persson, K. A.; Ceder, G.; Jain, A., *Nature* **571**, 95-98 (2019).
- 16) Kim, E.; Huang, K.; Saunders, A.; McCallum, A.; Ceder, G.; Olivetti, E., *Chem. Mater.* **29**(21), 9436-9444 (2017).
- 17) Muraoka, K.; Sada, Y.; Miyazaki, D.; Chaikittisilp, W.; Okubo, T., *Nat. Commun.* **10**(1), 4459 (2019).