

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656370

研究課題名(和文)第一原理計算に基づく高イオン伝導結晶のアーキテクチャ

研究課題名(英文)First principles investigation of high ionic conductivity in ionic crystals

研究代表者

田中 功 (TANAKA, Isao)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70183861

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、大規模計算によって、高イオン導電結晶を系統的に探索することを究極の目的として、必要な方法論の開発を行った。具体的には、希土類元素を固溶させたBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>擬二元系10種類およびLISICON系化合物72種類について、多数の高精度第一原理計算を多重実行し、拡散係数の評価、最安定構造の探索、形成自由エネルギーの評価、規則不規則転移温度の評価を行った。その結果、イオン伝導度と規則不規則転移温度との相関から、高イオン伝導度が期待される系を予測した。またLISICON系においては、それらの結果を用いて機械学習手法により高イオン伝導度が期待される化合物を予測した。

研究成果の概要(英文)：We present results of systematic sets of first-principles calculations based on the cluster expansion method, as well as first-principles molecular dynamics (FPMD) simulations carried out to calculate ion conductivities at high temperature, for a diverse range of compositions in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and LISICON compounds. A machine-learning technique is used to combine theoretical and experimental datasets to predict the conductivity of each composition in LISICON. The insights obtained show that an iterative combination of first-principles calculations and focused experiments can greatly accelerate the materials design process by enabling a wide compositional and structural phase space to be examined efficiently.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：第一原理計算 高イオン伝導結晶 酸化物固溶体 統計熱力学 分子動力学法

## 1. 研究開始当初の背景

高イオン伝導結晶の研究は長い歴史を持ち、安定化ジルコニア YSZ やペロブスカイト酸化物 LSGM などが実用化されている。しかし、これらの物質は偶発的に発見されたもので、合理的な設計指針に基づいて創出されたものではない。これまで個別物質における高イオン伝導発現メカニズムについての議論は多くなされてきたが、高イオン伝導を与える物質探索という逆問題解決のためには、未だ大きな技術革新が必要である。本研究では、第一原理計算を多数実行して統計処理することで、高イオン伝導固溶体を合理的な設計指針に基づいて系統的に発見する道筋を明確にする。そして見出された候補物質のイオン伝導度を、第一原理分子動力学計算によって検証する。このような高イオン伝導結晶の合理的アーキテクチャを提案し、その可能性を検討する。

燃料電池や全固体二次電池の開発にあたり、高性能の固体電解質の明確な探索指針を獲得することは緊要である。イオン伝導性結晶の研究は 100 年近い歴史があるが、最近のエネルギー問題への意識の高まりに伴い、工学的観点からの研究が大きく増加している。しかし、そのほとんどが、既知結晶の改良を志向するものであり、新システムの化合物が発見されることは稀である。

これまでに第一原理計算により多くのイオン結晶を対象にした研究を行ってきた。その中で、個別物質についての原子ジャンプのエネルギー計算や、遷移状態法とモンテカルロ計算によるイオン拡散係数の評価などの成果を報告し、第一原理計算の定量的なイオン伝導研究への有効性を示した。また第一原理法によるフォノン振動数の計算プログラムを開発し、それを応用して自由エネルギーや比熱などの温度依存性の評価や、結晶多形の動的安定性に関する詳細な検討を行った。さらに、酸化物固溶体の自由エネルギーを、第一原理計算とクラスター展開法に基づいて計算する手法を開発し、状態図や複雑構造探索を可能とした。本研究はこれらの成果をもとに着想したものであり、個別物質における理論計算に基づいたイオン伝導性に関する情報をもとに、高イオン伝導を与える物質を合理的に探索・設計するというアーキテクチャに挑戦する。

本研究の背景には、高い潜在能力を有する高精度第一原理計算を、確実に材料探索・設計・開発に結びつけたいという申請者の強い願いがある。そのためには、元素・組成・構

造などに起因する物質の多様性を網羅する逆問題を解く必要がある。しかし、その方法論には世界的にほとんど手が付けられていない。本研究はまさに挑戦的かつ萌芽的なテーマであり、これが成功すれば、波及効果は極めて大きいと期待される。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究の範囲 - 研究期間内に何をどこまで明らかにするか

高イオン伝導結晶を系統的に探索することを目的として、研究期間内に必要な方法論を構築することを目指す。具体的には、多数の高精度第一原理計算結果に基づいて、得られた自由エネルギーをクラスター展開することによって、結晶内の空孔の統計分布を評価し、伝導イオン副格子の空孔配列についての規則-不規則転移温度を定量的に求める。その結果を基に候補物質についての第一原理動力学計算を行い、計算の妥当性を精査する。このような手法を系統的に行うことで高イオン伝導体の合理的なアーキテクチャを可能とする。

(2) 本研究の学術的特色と予想される結果と意義

燃料電池や全固体蓄電池の開発に向けた固体電解質の明確な探索指針・構成要件を獲得する。それによって、新規高イオン伝導物質が合理的な根拠に基づいて系統的に設計・創出できる。

固溶体の溶質原子と空孔配列に応じた特性変化という材料科学の普遍的な課題について、第一原理計算とクラスター展開法を応用した具体的な解法を提示する。また第一原理動力学計算をシミュレーションに応用する道筋を付ける。

## 3. 研究の方法

(1) 大規模計算によって、高イオン導電結晶を系統的に探索することを究極の目的として、本研究では必要な方法論の開発を行う。本課題でまず対象とするのは、ホタル石構造を基本とする酸化物結晶である。多数の高精度第一原理計算を多重実行し、得られたエネルギーをクラスター展開することによって、酸化物イオン副格子における空孔配列を評価する。その結果を基に第一原理動力学計算を行い、酸化物イオン伝導をシミュレーションする。具体的には、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系で手法を確立させ、電荷補償による酸素空孔が導入されたケースを検討する。後者の場合は、局所環境

として、酸化物イオン副格子における空孔配列だけでなく、陽イオン副格子の溶質原子構造と相関（会合状態）についても定量化する。この手法が確立された場合には、同じ手法を逆ホタル石構造の  $\text{Li}_2\text{O}$  をベースとした複合酸化物  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$  や  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  などのリチウムイオン伝導に適用する。

(2) ホタル石類縁構造化合物において、添加した異価数イオンの電荷補償の結果として、あるいは構造的に伝導イオン副格子に高濃度の空サイトを含んでいても、高イオン導電性を示さない物質は多い。その理由として、空孔あるいは空サイトに隣接する可動イオンの位置交換エネルギーが高いことが挙げられる。溶質イオンが存在する場合には、これは溶質イオンと原子空孔との会合エネルギーという概念で整理されるが、溶質イオンが存在しない場合でも状況は同じであり、これは規則 - 不規則転移でのエンタルピー変化に対応する。

#### 4. 研究成果

本研究では、大規模計算によって、高イオン導電結晶を系統的に探索することを究極の目的として、必要な方法論の開発を行った。前年度に引き続き、ホタル石構造を基本とする酸化物結晶を対象とし方法論の開発を行った。具体的には、希土類元素を固溶させた  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  擬二元系 10 種類について、多数の高精度第一原理計算を多重実行し、クラスター展開法に基づいて酸化物イオン副格子における空孔配列のエネルギーを評価し、最安定構造の探索を行った。さらに、不規則構造のエネルギーを評価することにより、規則不規則転移温度を評価した。その結果、イオン伝導度と規則不規則転移温度との相関から、高イオン伝導度が期待される希土類元素を予測した。さらに、第一原理動力学計算を行い、有限温度における平均構造を求め、酸化物イオン伝導をシミュレーションした。

また、同様の方法を逆ホタル石構造の  $\text{Li}_2\text{O}$  をベースとした LISICON 系複合酸化物におけるリチウムイオン伝導に適用した。具体的には、網羅的に第一原理分子動力学計算を行い、高温における拡散係数を評価した。また、クラスター展開法に基づいて、多数の第一原理計算を多重実行し、複合酸化物の最安定原子配列および不規則エネルギーを決定した。これらをもとに、Li 副格子における規則不規則転移温度および形成自由エネルギーを評価した。図 1 に、7 2 種類の化合物にお

ける規則不規則温度、形成自由エネルギー、拡散係数の計算結果を示す。これらの網羅的計算の結果から、機械学習手法の一つであるサポートベクター回帰手法を用いることにより、イオン伝導度の実験のない複合酸化物におけるイオン伝導度を予測した。図 2 に予測したイオン伝導度を示す。その結果、従来の最大値の 5 倍のイオン伝導度を持つ LISICON 系複合酸化物が予測された。

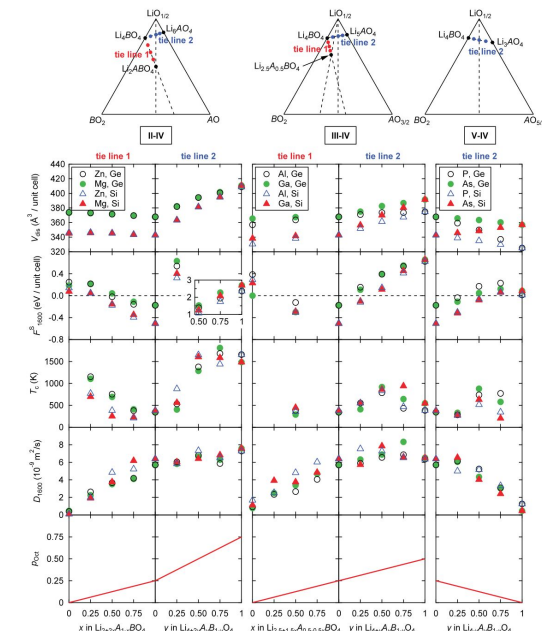


図 1 7 2 種類 LISICON 化合物における拡散係数、規則不規則温度、形成自由エネルギー。

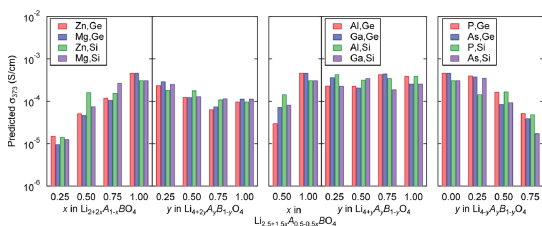


図 2 サポートベクター回帰により予測された 373K におけるイオン伝導度。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Dawson, James A.; Tanaka, Isao, Proton incorporation and trapping in  $\text{ZrO}_2$  grain boundaries, Journal of Materials Chemistry

A, 査読有, Vol.2, 2014, pp. 1400-1408  
Fujimura, Koji; Seko, Atsuto; Koyama,  
Yukinori; Kuwabara, Akihide; Kishida,  
Ippei; Shitara, Kazuki; Fisher, Craig A. J.;  
Moriwake, Hiroki and Tanaka, Isao,  
Accelerated Materials Design of Lithium  
Superionic Conductors Based on  
First-Principles Calculations and Machine  
Learning Algorithms, Advanced Energy  
Materials, 査読有, Vol.3, 2013, pp. 980-985

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

田中 功 (TANAKA, Isao)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：70183861

### (2)連携研究者

世古 敦人 (SEKO, Atsuto)  
京都大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：10452319