

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22057

研究課題名(和文)結晶構造データベースと第一原理計算を用いた未知酸化物の網羅的探索

研究課題名(英文)Efficient exploration of unknown oxides using crystal-structure database and first-principles calculations

研究代表者

林 博之(Hayashi, Hiroyuki)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：50727419

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：未知物質を効率的に探索するために、第一原理計算による熱力学的安定性の評価は有効である場合があるが、未知物質の初期構造が不明であるため系統的な評価は困難であった。本研究では、結晶構造データベースにある全プロトタイプ構造に対して33の陽イオンと酸化物イオンからなる仮想的な擬二元系酸化物モデルを作成し、第一原理計算による形成エネルギーの評価を行った。結果的に、既知物質の多くと同様に形成エネルギーが低い、つまり合成可能性の高い未知結晶構造が多数存在することがわかった。本研究によりスクリーニングした結晶構造を優先的に合成することで物質探索効率を大幅に構造出来ると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

第一原理計算を基にした熱力学的に安定な未知物質の予測を行う上で、第一原理計算を実行するために適切な初期構造が必要であることが課題の一つに挙げられる。化学組成だけを与えて安定な結晶構造を予測する手法も提案されているが、一つの組成だけでも多くの計算コストを要し、幅広い組成から安定な物質を予測することは現状困難である。本研究では既知の結晶構造データベースにある多様な結晶構造をその初期構造とすることで、幅広い結晶構造の探索を効率的に行う手法を提案できた。

研究成果の概要(英文)：The evaluation of thermodynamic stability by first-principles calculations effectively work for the search of unknown compounds. Meanwhile, systematic evaluation is difficult due to the lack of the initial-structure candidates of unknown compounds. In this study, we created hypothetical pseudo-binary oxide models consisting of 33 cations and oxide ions using all the prototype structures in the Inorganic Crystal Structure Database, and evaluated the formation energies by first-principles calculations. As a result, we found that there are many unknown crystal structures with low formation energies as well as many known compounds. Preferential synthesis of these screened crystal structures will improve the efficiency of compound search.

研究分野：材料探索

キーワード：新規物質探索 第一原理計算 結晶構造データベース 形成エネルギー 凸包線

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

材料工学において「どんな物質が必要か」という問いは普遍的なテーマである。材料候補となる物質の選定には、対象とする物性値や特性値だけでなく加工性や製造コスト、および運用場所での耐環境性能なども考慮される。物質の選定には物質データベースが用いられることがある。しかし、既知の無機物質は、例えば無機結晶データベース(ICSD, Inorganic Crystal Structure Database)に約5万件登録されているが、そのすべての物質に対して所望する物性値が得られているわけではない。一方、近年の計算機および計算技術の発達により、米国の Materials Project を代表とする大規模な無機物質の計算データベースが複数構築され、熱的安定性だけでなく物性値の登録も増えてきた。しかし、このようなデータベースが扱う物質は、そのほとんどが実験による合成報告があるものであり、未だ発見されていない物質まで含めて材料開発を行う段階には至っていない。本研究では、新規物質を含めた物質探索を行うために結晶構造データベースと網羅的第一原理計算を用いた安定物質の探索手法を開発した。既に本手法を用いて、可視光応答性の光触媒として、新規物質である SnMoO₄ をその候補として見出し、実際に合成を行い、メチレンブルーの分解実験により既存の光触媒と同程度以上の光触媒性能を示すことを確かめた[H. Hayashi *et al.*, *Adv. Sci.* 1600246 (2016).]。

2. 研究の目的

第一原理計算を基にした熱力学的に安定な未知物質の予測を行う上で、第一原理計算を実行するために適切な初期構造が必要であることが課題の一つに挙げられる。化学組成だけを与えて安定な結晶構造を予測する手法も提案されているが、一つの組成だけでも多くの計算コストを要し、幅広い組成から安定な物質を予測することは現状困難である。そこで我々は、ICSDに登録されている数千のプロトタイプ構造と呼ばれる既知の結晶構造を用いて、様々な元素で置換することで未知物質の仮想的な結晶構造を作成し、密度汎関数法(DFT)による第一原理計算の初期構造とする手法を開発した。本手法を、図1に示す33の陽イオンと酸化物イオンからなる擬二元系酸化物に適用し、熱力学的に安定な新規物質を探索することを目的とする。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							
	Lanthanide			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	Actinide			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

図1 対象とした陽イオン。形式価数で色分けされており、青は1価、オレンジは2価、緑は3価、紫は4価、黄色は5価、灰色は6価に対応する。

3. 研究の方法

ICSD にはプロトタイプ構造と呼ばれる類似した結晶構造群を表すタグがある。例えば MgO や CaO では岩塩型結晶構造が知られており、そのプロトタイプ構造は NaCl 型と登録されている。本研究では、ICSD に登録のある全プロトタイプ構造を対象に、上述した 33 種の陽イオンのうち 2 種と酸化物イオンで電荷中性条件を保つように構成イオンを置換して作成した約 15 万の仮想的な擬二元系酸化物の結晶構造に対して第一原理計算による構造最適化を行い全エネルギーを評価した。化学組成の候補としては 7905 になる。これらを用いて擬二元系のエンドメンバーに対する形成エネルギーを評価し、組成に対する凸包線(Convex hull)を求め、Convex hull 上にある結晶構造を安定構造と評価した。第一原理計算には VASP コードを用い、PBE-GGA 汎関数を用いた。

4. 研究成果

各結晶構造の Convex hull からのエネルギーのヒストグラムを図 2 に示す。オレンジで示した ICSD に登録のある結晶構造のエネルギーは、1 eV/atom 以上の結晶構造も散見されるもののそのほとんどが低エネルギー側に分布している。一方、ICSD に登録はないが Convex hull 上にある結晶構造も 200 程度存在することがこの図からわかる。このような結晶構造はその合成が期待できる物質群であり、約 8000 の組成から合成を優先的に行う候補を 200 までスクリーニングすることができた。

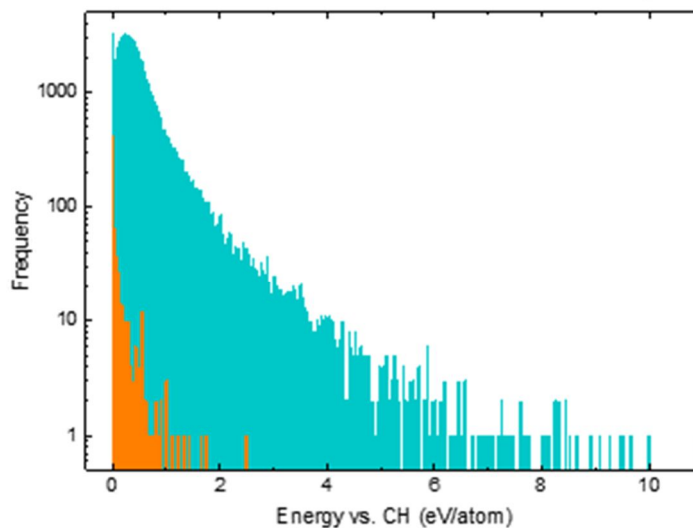


図 2 各結晶構造における Convex hull からのエネルギーのヒストグラム。青は全構造、オレンジは ICSD に登録のある結晶構造のエネルギーを示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 須賀隆裕、林博之、田中功
2. 発表標題 スラリーを用いた並列固相反応合成における溶媒の検討
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------