

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02422

研究課題名（和文）スペクトラルグラフ理論に基づいた固体内イオン伝導の支配因子解析

研究課題名（英文）Dominant factor analysis of ionic conduction in solids based on the spectral graph theory

研究代表者

豊浦 和明 (Toyoura, Kazuaki)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60590172

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：各種電池やガスセンサーなど、あらゆる電気化学デバイスにおいて、イオン伝導体は電解質材料として必須であり、そのイオン伝導度はデバイス性能を決める重要因子のひとつである。そのため、各種イオンが高速伝導する材料を求めて、多くの研究者が新材料開発を行っている。ただ、研究者各々の経験と勘に頼った材料開発が依然として主流であり、広範な多元系材料探索空間の大部分が未開拓である。本研究では、インターネットや交通網などの複雑なネットワークを解析するスペクトラルグラフ理論を用いて、結晶内部に形成されるイオン伝導経路網を解析することで、固体内のイオン伝導を理解する新しい方法論の構築を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、インターネットや交通網などの複雑なネットワークを解析するスペクトラルグラフ理論を用いて結晶内部に形成されるイオン伝導経路網を解析することで、固体内のイオン伝導を理解する新しい方法論の構築を目指すものである。これは、固体イオニクス分野と情報科学分野の融合領域という観点で学術的意義は極めて高い。また、固体内のイオン伝導を包括的に理解する新しい方法論は新材料探索・設計指針に繋がることから、燃料電池や各種二次電池などエネルギー貯蔵技術の開発を加速するものである。このように、持続可能なエネルギー社会実現にも貢献するという点で社会的意義も有している。

研究成果の概要（英文）：Ionic conductors are indispensable for any electrochemical device, such as various batteries and gas sensors, and their ionic conductivities play a key role in determining the device performance. Therefore, many researchers explore new materials exhibiting high ionic conductivity. However, the materials development is still dominated by the experience and intuition of individual researchers, and a large part of the huge search space remains unexplored. In the present study, we developed a new methodology to understand ionic conduction in crystals by analyzing ion-conducting networks using the spectral graph theory, which analyzes complex networks such as the networks of internet and transportation.

研究分野：計算材料科学

キーワード：スペクトラルグラフ理論 イオン伝導 ポテンシャルエネルギー曲面

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

各種電池やガスセンサーなど、あらゆる電気化学デバイスにおいて、特定のイオンが選択的に移動するイオン伝導体は電解質材料として必須であり、そのイオン伝導度はデバイス性能を決める重要因子のひとつである。そのため、プロトン、酸化物イオン、リチウムイオンなど、各種イオンが高速伝導する材料を求めて、多くの研究者が新材料開発にしのぎを削っている。ただ、研究者各々の経験と勘に頼った材料開発が依然として主流であり、広範な多元系材料探索空間の大部分が未開拓のまま取り残されているのが現状である。本研究では、インターネットや交通網などの複雑なネットワークを解析するスペクトラルグラフ理論を用いて、結晶内部に形成されるイオン伝導経路網を解析することで、固体内のイオン伝導を理解する新しい方法論の構築を目指す。

2. 研究の目的

申請者はこれまでに、種々酸化物中におけるプロトンのポテンシャルエネルギー曲面 (Potential Energy Surface; PES) の第一原理計算データを蓄積してきた。そこで、本研究では、プロトン伝導性酸化物をモデル系に、結晶構造とイオン伝導性の相関を包括的に理解する方法論の構築を目指す。具体的には、複雑なネットワーク構造の特性解析に用いられるスペクトラルグラフ理論に基づいて結晶内部のイオン伝導経路網を解析することで、ホスト結晶構造とプロトン伝導性の相関を解明する。そして、得られた知見を基にプロトン伝導性酸化物の材料探索・設計指針を提案し、新しいプロトン伝導性化合物群の発見に繋げることを最終目標とする。

3. 研究の方法

プロトン伝導経路網のグラフ表現

申請者がこれまでに獲得した酸化物中におけるプロトンの PES データは、結晶中に導入した細かいグリッド点上におけるプロトンのポテンシャルエネルギーの数値データである。そこで、まず、この PES データからプロトン伝導の全素過程を抽出するプログラムを作成する。さらに、抽出した伝導素過程を組み合わせた伝導経路網を記述するのに適したグラフ表現を検討する。

プロトン PES データの取得

無機結晶構造データベース (Inorganic Crystal Structure Database; ICSD) に収録されている三元系酸化物のうち、燃料電池の電解質材料として用いることのできる元素で構成される化合物を対象とした網羅的な第一原理 PES 評価を実施する。具体的には、耐水素還元性や資源量の観点で絞り込んだ元素で構成される約 450 構造を評価対象とする。PES 評価には、これまでに申請者が開発した第一原理計算と機械学習を組み合わせた高精度かつ高効率な評価手法を用いる。この手法は、伝導キャリアの PES をホスト結晶全体に亘って隈なく評価することなく、伝導の支配領域のみを選択的に評価するものであり、PES 評価コストを約 95 %削減できる。その結果、限られた研究期間内に評価できる材料が飛躍的に増え、網羅的な PES データ収集が可能となる。

プロトン伝導経路網のネットワーク構造解析

網羅的に獲得した種々酸化物結晶中におけるプロトンの PES データから伝導経路網をグラフで表現し、スペクトラルグラフ理論に基づくネットワーク構造解析によりホスト結晶構造とプロトン伝導性の相関を解明する。また、得られた知見を基にプロトン伝導性酸化物の材料探索・設計指針を提案する。

4. 研究成果

プロトン伝導経路網のグラフ表現

本研究では、PES 上においてポテンシャルエネルギー (PE) が極小となるプロトンサイトをノード、近接サイト間を繋ぐ経路をエッジとするグラフを考える。また、エッジにはサイト間のジャンプ頻度に対応する「重み」を付す。遷移状態理論に基づけば、ジャンプ頻度はジャンプの始点に対する鞍点の PE から見積もることができる。ただし、行きと帰りのジャンプ頻度は必ずしも一致しないことから、結晶内のプロトン伝導経路網は「重み付き有向グラフ」として表現される (図 1)。

このグラフ表現に必要な情報を PES データから抽出するプログラムの作成を行った。具体的な手順としては、まず、グラフのノードに対応するエネルギー極小点を探索し、各極小点近傍の basin 領域内に存在するグリッド点をリストアップする。次に、リストの積集合が空集合とならない極小点对を探索することで、系内の全伝導素過程を抽出する。リストの積集合に含まれるグリッド点の中で最も PE の低い点が伝導素過程の鞍点に対応することから、極小点と鞍点の PE 差からジャンプ頻度を見積もることができる。そして、隣接行列 A、次数行列 D、ラプラシアン行列 L を作成するという流れである。

このラプラシアン行列は、結晶内の各サイトにおける伝導キャリアの存在確率収支を表す微分方程式 (マスター方程式) の係数行列に対応している。また、原子拡散やイオン伝導の時間・空間スケールを考慮すると係数行列の最大固有値からキャリアの拡散係数を見積もることができる。この最大固有値の固有ベクトルがイオン伝導に対する各ノード (プロトンサイト) の重要度を表す指標となることから、このグラフ表現がプロトン伝導経路網の適切な表現であると考えられる。本研究では、伝導素過程の情報から拡散係数を算出するプログラムも作成しており、GitHub にて公開している。

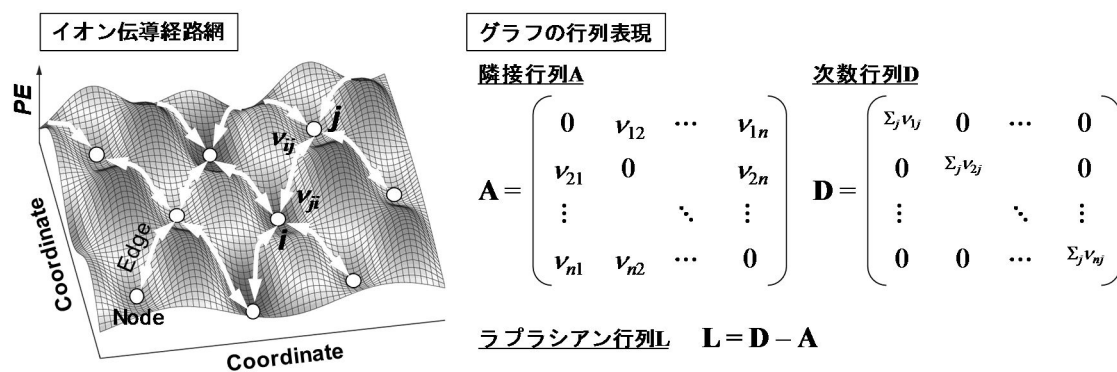


図 1 PES 上の伝導経路網と種々の行列表現 (重み付き有向グラフ)

プロトン PES データの取得

ICSD に収録されている約 450 種類の三元系酸化物に対して、プロトンの PES 評価を実施した。本研究では、ガウス過程に基づくベイズ最適化手法を組み合わせた独自の高效率 PES 評価手法を用いたが、この手法では 1 つの系に対して同時に評価できる PE 点数がただ 1 つであるという難点があった。研究開始当初は評価対象の化合物が多く、化合物数が使用可能な計算資源で評価できる PE 点数を大幅に上回っていたが、9 割以上の評価が完了した研究期間終盤では、PE

評価に使われない空きの計算機が多数存在する状況となり、実質的な評価効率が落ちるという問題が生じることとなった。本研究において、PES評価手法の並列化を可能とし評価速度を大幅に向上させたことで、研究期間内に対象としていた全酸化物に対するプロトン PES 評価を完了できた。図 2 に、評価した全酸化物中におけるプロトン長距離伝導経路のポテンシャル障壁を示す。現在、燃料電池の電解質材料として有望視されているプロトン伝導性酸化物は立方晶ペロブスカイト型構造をもつ $BaZrO_3$ であるが、それと同等もしくは優れたプロトン移動度が期待される系が 50 種類以上含まれていることが明らかとなった。

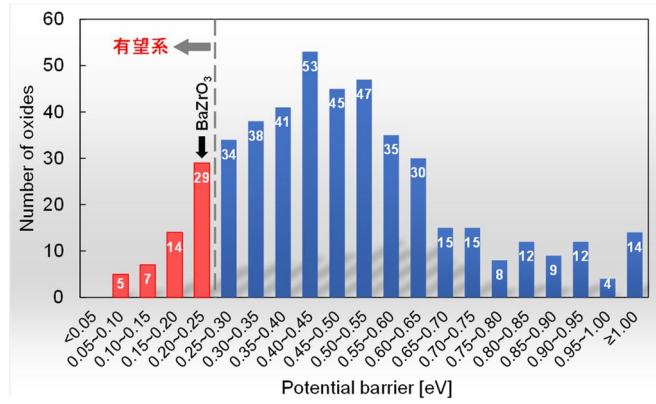


図 2 種々酸化物結晶中におけるプロトン長距離伝導に対するポテンシャル障壁

電池の電解質材料として有望視されているプロトン伝導性酸化物は立方晶ペロブスカイト型構造をもつ $BaZrO_3$ であるが、それと同等もしくは優れたプロトン移動度が期待される系が 50 種類以上含まれていることが明らかとなった。

一方、本研究の最終目標であったホスト酸化物の結晶構造とプロトン伝導性の相関については現在検討中であり、包括的な理解には至っていない。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takeo Fujii, Kazuaki Toyoura, Tetsuya Uda, Shusuke Kasamatsu	4. 巻 23
2. 論文標題 Theoretical study on proton diffusivity in Y-doped BaZrO ₃ with realistic dopant configurations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 5908-5918
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0cp06035f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Peng Zhong, Kazuaki Toyoura, Lulu Jiang, Lubing Chen, Sara Adeeba Ismail, Naoyuki Hatada, Truls Norby, Donglin Han	4. 巻 12
2. 論文標題 Protonic Conduction in La ₂ NiO _{4+δ} and La _{2-x} A _x NiO _{4+δ} (A = Ca, Sr, Ba) Ruddlesden-Popper Type Oxides	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Energy Materials	6. 最初と最後の頁 2200392
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/aenm.202200392	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kazuaki Toyoura, Tsukasa Takahashi	4. 巻 -
2. 論文標題 A kinetic Monte Carlo study for Haven ratio of proton transport in perovskite ceramics	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Ceram. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Kazuaki Toyoura
2. 発表標題 Efficient Exploration of Potential Energy Surfaces by Machine Learning
3. 学会等名 IUMRS-ICYRAM 2022（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 豊浦 和明
2. 発表標題 第一原理計算で紐解く固体内プロトン伝導の微視的描像
3. 学会等名 第16回固体イオニクスセミナー（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 豊浦 和明
2. 発表標題 機械学習を用いたポテンシャルエネルギー曲面の高効率探索
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期講演大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>マスター方程式に基づいた拡散係数算出プログラム (MASTEQ) https://github.com/KazuakiToyoura/MASTEQ/</p>
--

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
---------	---------