

令和 6 年 9 月 13 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02038

研究課題名（和文）相互作用の時間ゆらぎに基づいたイオン伝導機構の深化

研究課題名（英文）Deep understanding of ionic conduction mechanism based on time fluctuation

研究代表者

大窪 貴洋（Takahiro, Ohkubo）

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：50534541

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000 円

研究成果の概要（和文）：物質中のイオンや分子の振る舞いを理解するために重要な手段である固体NMRを利用して、固体中のイオンサイトとホスト構造の関係を解析する方法を提案した。まず、密度汎関数理論を用いた第一原理計算により分子動力学計算を行い、各時間ステップ得られた構造について、理論計算により、実験で観測できる固体NMRパラメータを求めた。次に、原子構造から理論計算で得られたNMRパラメータを予測できる機械学習モデルを構築した。これによりイオンの運動に伴う伝導パスとホスト構造との関係を反映するNMRパラメータを計算コストの高いGIPAW計算を行うことなく予測できるようにできた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体NMR実験では、材料の局所構造やダイナミクスを評価できるツールとして利用されるものの、固体NMR実験のみでは原子の3次元構造を直接決定することが難しい。本研究の結果、実験で得られる固体NMRパラメータを理論計算に基づいた構造モデルと組み合わせることで、材料の着目した原子周り局所構造やダイナミクスを解析できるようになった。これにより、電池材料に代表される局所構造とそのまわりのダイナミクスが性能を決定する材料の理解が進み、新しい素材の設計や性質の解明に貢献することが期待される。

研究成果の概要（英文）：Using solid-state NMR experiments and theoretical calculations, we proposed a method to analyze the relationship between ion environments and host structures in solid-state materials. First-principles molecular dynamics (MD) simulations based on density functional theory (DFT) were performed. Solid-state NMR parameters were theoretically estimated for DFT-MD-derived structures at each time step. Subsequently, a machine learning model that can predict the NMR parameters from the atomic structures was constructed. This enabled us to predict NMR parameters that reflect the relationship between the conduction paths associated with ion motion and the host structure without requiring computationally expensive GIPAW calculations.

研究分野：無機材料化学

キーワード：固体電解質 ケミカルシフト 四極子結合定数 第一原理計算 GIPAW計算 機械学習

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

全固体電池の実用化のために、高いイオン伝導度をもつ無機固体電解質が求められている。周期表の様々な元素の組み合わせからなる固体電解質がこれまでに報告されてきた。その一方、イオン伝導機構は完全に理解されておらず、高いイオン伝導性を発揮する材料の設計戦略は確立していない。固体電解質中でのイオン伝導は、構造中の空隙をイオンが伝導することで起こる。そのため、空隙を形成するホスト原子の配列や種類から伝導特性が説明されている。しかし、ホスト原子の配列で予想される空隙構造だけでイオンの伝導特性を説明することはできない。例えば、多孔体として知られる有機金属構造体中の拡散は細孔サイズだけで説明できないことが知られている。この理由の一つは、有限温度下でのイオンとホスト原子とのカップリング運動に由来すると考えられる。イオンの運動によって、ホスト原子とイオンとの相互作用が変動する「時間ゆらぎ」が生じる。従来の結晶場や Bond-valence sum、静的な第一原理計算では、ホスト原子の作る表面ポテンシャル場とイオンの運動が織りなす「時間ゆらぎ」を直接評価することが難しい。無機材料のイオン伝導特性を理解するためには、イオンとホスト原子の間に生じる時間依存の相互作用を評価する手法開発が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、マイクロ秒の観測時間窓で評価できる NMR 実験とフェムト秒の時間ステップで評価できる分子シミュレーションを組み合わせることで、これまで確立されていない相互作用の時間ゆらぎを解析する。NMR で観測される時間平均された相互作用のみでは時間ゆらぎを評価できない。また分子シミュレーションでは、計算コストの制限から実材料を極端に単純化して扱う必要がある。そのため、これら手法を融合させることで、シミュレーション結果の実証と実験データの解釈を与える新しい解析法を確立する。

3. 研究の方法

(1) 試料の合成および NMR 実験

NMR 実験のために、 Li_2S および P_2S_5 を原料とし、所定の比になるように Ar 雰囲気グローブボックス内で秤量、混合を行った。混合した試料は、ジルコニア製ポットに直径 5 mm のジルコニア製ボールとともに入れ、ボールミルにより 500 rpm で 20 h のメカニカルミリングを行い $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラス試料を得た。さらに、このガラスを熱処理し、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスを得る。

各スピン間の相互作用を評価するために、二重共鳴を含む固体 NMR 実験を行った。は、 ^{31}P を観測核とし、MAS の回転に同期した π パルスを ^6Li スピンに照射することで、 ^{31}P と ^6Li スピンの間に働く核双極子-双極子相互作用を評価する REDOR 法のパルスシーケンスを作成した。これら NMR 実験と 試料を用いて、回転に同期した π パルスを照射しない unREDOR スペクトルと照射する REDOR スペクトルの強度比を比較することで核双極子-双極子相互作用の大きさを見積もる。

(2) 分子シミュレーション

固体電解質の分子シミュレーションを古典分子動力学計算の範疇で精度良くシミュレーションすることができないことから、第一原理計算レベルの精度を確保できる古典分子動力学計算用の力場開発を行った。これを実施するため、第一原理分子動力学計算で得られたデータを教師データとして、力場を最適化するコードを開発した。

分子シミュレーションについては、力場開発コードの整備と試算により、研究対象物質の分子動力学計算を実行できることを確認した。また、開発した力場を使って分子動力学計算を行い、実験データとの整合性を確認したところ十分な精度でシミュレーションできることを確認した。

まず材料中のイオンのケミカルシフトと局所構造の関係を調べるために、イオンの存在できる空間に網羅的にイオンを配置し、第一原理計算を行った。密度汎関数理論に基づく第一原理計算による構造最適化を行い、多様なサイトにイオンが配置した安定 構造モデルを得た。得られた安定構造モデルについて、Gauge Including Projector Augmented Waves (GIPAW)法によるケミカルシフトと四極子相互作用のような NMR パラメータの理論計算を行った。

4. 研究成果

(1) 試料の合成および NMR 実験

試料は、400 MPa でコールドプレスしペレット化し、試料と電極間の接触抵抗を可能な限り低減するため、炭素粉末を試料と電極間に挟んで導電率測定を行った。室温での導電率は $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。既存の報告では、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの導電率は約 $3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であることが報告されており、合成した試料は概ね同程度の性能を発揮していることを確認した。核双極子-双極子相互作用を再結合させるための展開時間(NTr)は 30.25 ms とし、173K の低温で測定を行った。 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの REDOR と unREDOR のスペクトルはほぼ一致し、で核双極子-双極子相互作用の再結合によるスペクトル強度の減少を観測することが出来なかった。この結果より $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 中の Li は極めて運動性が高い状態で存在し、173 K の低温条件下でも運動性が低下しておらず固体特有の相互作用が働かないことがわかった。 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 中の ^{31}P と ^6Li 間の核双極子-双極子を観測するためには、少なくとも本研究で行った 173 K より低い温度で $^{31}\text{P}\{^6\text{Li}\}$ REDOR NMR 測定する必要がある。

ガラス試料は結晶試料と比較してスペクトルの線幅が広くサイドバンドを分離するために MAS 速度を 13 kHz で測定を行った。また展開時間は、 $\text{NTr}=3.15 \text{ ms}$ とした。 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスと $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の導電率から推測すると、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスに含まれる Li の運動性は、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶と比較して低いことが考えられる。結晶と比べて短い展開時間であっても、はっきりと核双極子-双極子相互作用による REDOR スペクトル強度の減少が観測された。

(2) 分子シミュレーション

力場パラメータは、大域的最適解を得るために差分進化法を用いて最適化した。力場パラメータの最適化に用いるデータセットは、代表的な硫化物材料である $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ および Li_7PS_6 結晶とガラスの第一原理分子動力学計算により生成した。ポテンシャル関数には、原子間の結合距離、結合角、および二面角等を変数にもつ Class II (COMPASS)ポテンシャルと、Stillinger-Weber ポテンシャルの 3 体項を組み合わせて用いた。これに加え、ユニット間の電荷比を保ったまま原子の部分電荷の最適化を行うことで、実験的に観測されたユニット比に基づいて熔融急冷によりガラス構造を作製することが可能となった。3 体ポテンシャルは相互作用の精度向上を目的として用いた。次に、最適化した力場パラメータの検証として約 8000 原子の分子動力学計算を行い、実験または AIMD で得られた格子定数、動径分布関数、構造因子および導電率等について比較した。検証データには力場パラメータの開発で用いた 6 つの化合物に加え、新たに硫化物ガラスを用いた。検証結果、結晶・ガラス構造およびイオン伝導度を開発した力場を用いた分子動力学でよく再現できることを確認した。これらの結果に基づき、各時間ステップでの Li イオンの電導パスとホスト構造の関係をシミュレーションした。

理論計算から得られた NMR パラメータと局所構造の関係を整理し、実験的に観測された NMR パラメータの解釈を行った。局所構造の表現方法として、Smooth Overlap of Atomic Positions (SOAP)を採用することで、局所構造と NMR パラメータの関係をよく推定できることも確認した。さらに、第一原理分子動力学計算を行うことで、有限温度下を考慮した原子構造のゆらぎを考慮した構造を多数発生させ、これら構造についても GIPAW 計算を行った。構造最適化計算から得られた静的構造および第一原理分子動力学計算による動的構造を比較すると、イオンの運動による NMR パラメータの影響について解析を行った。また、第一原理分子動力学計算で得られるイオンの運動と電荷のゆらぎについても評価し、NMR パラメータとの比較を行った。これら一連の研究により、実験で観測される時間平均された NMR パラメータと理論計算を融合させることで、実験データの解釈を与える解析法を確立した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 0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 Ariga Shunsuke, Ohkubo Takahiro, Urata Shingo, Imamura Yutaka, Taniguchi Taketoshi	4. 巻 24
2. 論文標題 A new universal force-field for the Li2SP2S system	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 2567 ~ 2581
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP05393K	査読の有無 無
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 Furutani Kenta, Ohkubo Takahiro, Du Jincheng, Ohara Koji, Deguchi Kenzo, Ohki Shinobu, Shimizu Tadashi, Inagaki Yaohiro, Matsubara Ryuta, Ishida Keisuke	4. 巻 126
2. 論文標題 Elucidating the Atomic Structures of the Gel Layer Formed during Aluminoborosilicate Glass Dissolution: An Integrated Experimental and Simulation Study	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 7999 ~ 8015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c10463	査読の有無 無
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 Ohkubo Takahiro, Takei Akihiro, Tachi Yukio, Fukatsu Yuta, Deguchi Kenzo, Ohki Shinobu, Shimizu Tadashi	4. 巻 127
2. 論文標題 New Approach To Understanding the Experimental 133Cs NMR Chemical Shift of Clay Minerals via Machine Learning and DFT-GIPAW Calculations	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 973 ~ 986
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.2c08880	査読の有無 無
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6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 馬場風貴、大窪貴洋、宇都野太
2. 発表標題 CaおよびBaをドーブした硫化物系固体電解質の合成とその特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大窪 貴洋、土田 英二、増野 敦信
2. 発表標題 60Al2O3-40SiO2ガラスの原子・電子構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大窪 貴洋、土田 英二、津田 哲哉
2. 発表標題 第一原理分子動力学計算による 60-40 mol% AlCl3-Urea 室温熔融塩の 原子・電子構造解析
3. 学会等名 第54回熔融塩化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松尾 碧透, 大窪 貴洋, 宇都野 太
2. 発表標題 アルジロダイト型硫化物固体電解質用機械学習ポテンシャルの開発とLiイオン伝導経路の解析
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shunsuke Ariga, Takahiro Ohkubo
2. 発表標題 Classical Molecular Dynamics Simulations of Lithium Thiophosphate Solid Electrolytes
3. 学会等名 Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 14) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuji Hakozaiki, Takahiro Ohkubo, Ippei Maruyama, Kenta Murakami, and Kiyoteru Suzuki
2. 発表標題 Mechanical testing and void structure analysis of irradiated quartz using molecular dynamics simulation
3. 学会等名 Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 14) (国際学会)
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