

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：17104

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25820324

研究課題名(和文) 初期構造に依存しない安定構造探索法の開発

研究課題名(英文) Development of computational method for the ground state prediction

研究代表者

飯久保 智 (Satoshi, Iikubo)

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・准教授

研究者番号：40414594

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：物質の構成元素が多成分化するにつれて、実験のみで新物質を探索することは大変困難になっている。本研究課題では、新規物質の予測に、エネルギー的に安定な構造を探索する計算科学的な手法についての検討を行った。結晶構造の情報のみから生成エネルギーの算出が可能な第一原理計算を使い、さらには進化的アルゴリズムを用いて、数多くの結晶構造パラメータについて最適な組合せを選ぶ手法を組み合わせ、その有効性について調査した。初期構造に依存せずに安定な構造が得ることが可能になれば、新物質探索の強力な手段として用いることができる。

研究成果の概要(英文)：The past few decades have seen an ongoing search to find new materials, for example solid state electrolytes for the development of the high performance lithium-ion batteries. In this field of research, information about phase stability of the related compounds will help us as a guide to discover materials. In order to identify ambient-condition stable ground-state structures of the system, the evolutionary algorithm, in coupling with the first-principles calculations within the framework of density functional theory have been employed for the determinations of the total energies, optimized lattice structures and their corresponding electronic structures.

研究分野：材料工学

キーワード：第一原理計算 材料設計シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

新物質の探索には、構成元素、結晶構造が類似した物質を「絨毯爆撃的」に探索するという原始的なかたちをとることが多い。このような探索法が成功する例は極めて少なく、偶然性に大きく左右される。考えている組成比に対して、未発見の新しい安定相が得られる可能性を見積もる方法があれば、候補物質の絞り込みにかかる時間の大幅な低減が見込まれ、今後の探索研究を加速できると思われる。

計算科学を利用した安定構造の探索的研究は、地球惑星科学の分野で発達している。国内外で、初期構造に依存しない安定な結晶構造を探索する計算科学的手法の有効性が明らかにされている。これを物質・材料の探索研究に応用することができれば、材料研究に新たな視点を付け加えることができる状況にある。

2. 研究の目的

申請者がこれまでに使用してきたクラスター展開法では、格子の形と構成元素を指定したときに、エネルギー的に最も安定な原子配置を探索することができる(図1)。第一原理計算を併用することで、未発見の新物質を探索する手段となるが、初期構造を指定することから、物質探索の手段としては限定的であるといわざるを得ない。新物質探索に新しい展開を切り開くには、初期構造に依存しない、安定な結晶構造を探索する手段の開発に取り組む必要があると考えた。

ここでは、結晶構造の情報のみから生成エネルギーの算出が可能な第一原理計算を使い、さらには進化的アルゴリズムを用いて、数多くの結晶構造パラメーターについて最適な組合せを選ぶ手法を組み合わせ、その有効性につ

いて調査した。初期構造をどのように設定しても最終的に安定な構造が得られることが可能になれば、新物質探索の強力な手段として用いることができると考えられる。

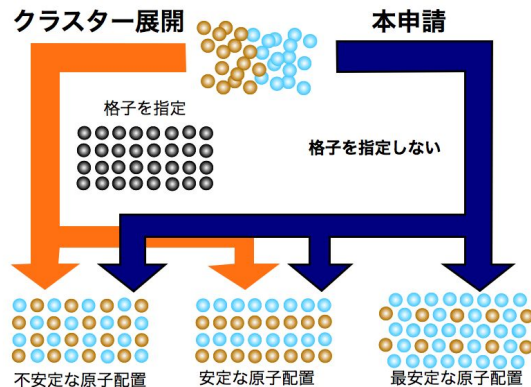


図1：クラスター展開法との違い

3. 研究の方法

本申請では初期構造に依存しない安定な結晶構造を探索する方法として、2つの計算法を連携させて取り組んだ。生成エネルギーを正確に計算することができる第一原理計算と、広大なパラメータ空間の中から最適な組み合わせを求めることができる進化的アルゴリズムである。各計算の収束性を制御する、いくつかの経験的パラメータについてその効果を詳細に調べた。その上で2つの計算法を統合して、新規構造を実際に探索した。

進化的アルゴリズムは、構造の数を人口にみたと、次世代の子孫にあたる構造を「生殖」、「突然変異」、「遺伝子組み換え」等の進化の仕組みに類似したアルゴリズムを用いて生成し、コスト関数によってどの子孫が生き残るかを決定するものである。本研究では、生成エネルギーの評価にVASPを用い、進化的アルゴリズムについてはUSPEXを用いた。

4. 研究成果

具体的な系として、固体電解質材料を取り上げた。全固体リチウムイオン電池の実現には、高いイオン伝導度を示す固体電解質の開発が必要である。近年、固体電解質としては最もイオン伝導度の高い $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ が報告されたことにより、現在広く利用されているリチウムイオン電池が、従来の液系電解質のものから、安全でエネルギー密度の高い固体電解質を利用したものへと転換される可能性がでてきた。 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ は GeS_4 四面体と PS_4 四面体で構成される骨格構造を有している。これを実用材料として使う際には、高価な Ge を他の安価な元素で置き換えることが望ましい。しかしながら Li、P といった元素は可燃で不安定な元素であるため、網羅的な実験を困難にしている。そこでこのような物質に対する有効性を確かめるために、幾つかの類似の化合物について、報告されている構造が再現されるかどうかについて調査した。

Li_3PS_4 は 3 種類の結晶構造が存在し、高温相からそれぞれ α , β , γ -type と呼ばれている。これらの結晶構造は PS_4 四面体の向きで大まかには区別される。 Li_3PS_4 は γ -type が最安定であることが実験的にわかっているが、本手法でこれが再現されることを明らかとなった。そこでさらに Li_4SiS_4 , Li_4SnS_4 , Li_4GeS_4 を取り上げて、 Li_3PS_4 の結果との比較を行った。 Li_4SiS_4 , Li_4SnS_4 , Li_4GeS_4 はそれぞれ α -type、 β -type、 β -type が安定であることから、これらが再現できるかどうか調べた。

$\text{Li}:\text{Si}:\text{S}$, $\text{Li}:\text{Sn}:\text{S} = 4:1:4$ の組成比で安定構造探索を行った結果、前者では α -type (図 2), 後者では β -type (図 3) によく似た結晶構造が得られた。 Li_4SiS_4 に対しては、世代数にして 33 世代、計 1054 個の結晶構造を最適化し、得られた

エネルギー値は -4.4788 eV/atom 、体積は $19.7099 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ となった。 Li_4SnS_4 に対しては、40 世代、計 1272 個の結晶構造を最適化し、得られたエネルギー値は -4.1600 eV/atom 、体積は $20.0931 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ となった。本手法による安定構造探索の有効性を示していると思われる。

一方で、 $\text{Li}:\text{Ge}:\text{S} = 4:1:4$ の組成比での安定構造探索では、 α -type が最安定として判定され、 β -type の結晶構造は現時点で得られていない。実験的に報告されている Li_4GeS_4 の結晶構造でのエネルギー

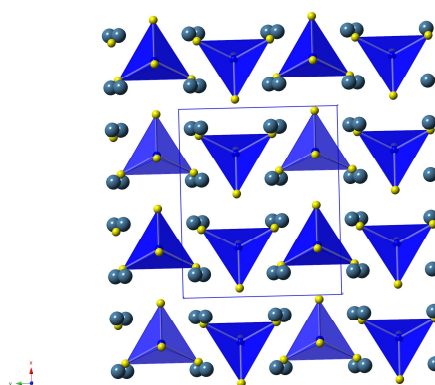


図 2 : Li_4SiS_4 の最安定構造

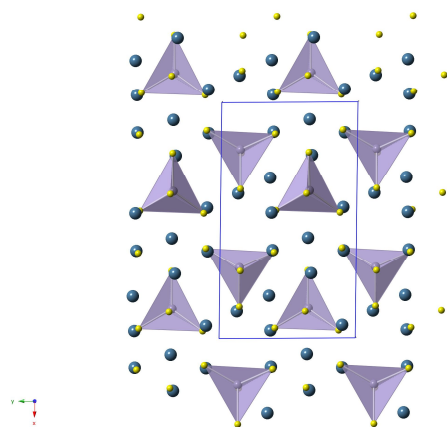


図 3 : Li_4SnS_4 の最安定構造

値は -4.2610 eV/atom と見積もられるが、得られた最安定構造のエネルギー値は -4.2453 eV/atom となった。 β -type の方が 0.0157 eV/atom だけ安定である。世代数にして上記と同様に 40 世代、計 1278 個の結晶構造を最適化した結果である。これらの数を増加させたことから、

現実の結晶構造に近づいたものの、今後も継続して進化的アルゴリズムのパラメータを最適化する必要があると考えられる。

また本研究グループでは、圧力に対する生成エネルギー変化を第一原理計算により求めた。常圧では γ - Li_3PS_4 が安定であるが、高圧下で準安定相である他の構造が安定となる可能性が示唆された。このことを確かめる目的で高圧実験を行い、第一原理計算の結果と高圧実験の結果が一致するかを確認し、構造制御が可能であるか検討した。

高圧合成の出発物質としては、2種類の試料を使用した。 Li_2S と P_2S_5 を Li_3PS_4 の組成比で混合し、アモルファス状にしたものと、このアモルファス材料を焼結して γ - Li_3PS_4 としたものである。それぞれについて $P=15, 23$ GPaで加圧した後 500°C まで昇温し、高圧合成を行った。得られた試料のX線回折を行い、試料の結晶構造について分析した。

高圧合成を行った結果、アモルファス試料の $P = 15, 23$ GPa、また、 Li_3PS_4 焼結試料の $P = 15$ GPaそれぞれには、 β - Li_3PO_4 の回折パターンが観測された。この原因としては、試料が合成中に酸化したと考えられ、実験結果と第一原理計算で予測された結果との比較は不可能であった。一方で、焼結試料を用いた $P = 23$ GPaの高圧合成では、試料が酸化することなく合成に成功

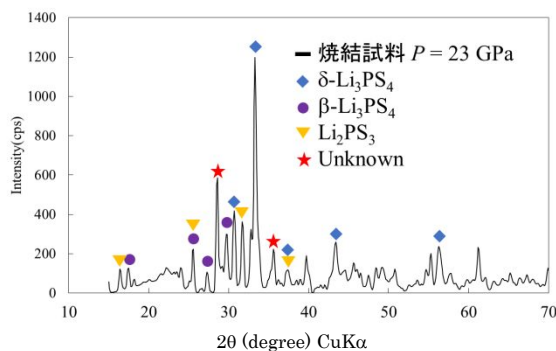


図4：焼結試料 $P = 23$ GPa 加圧 X 線回折パターンの定性分析結果

した。図4に焼結試料 $P = 23$ GPa の X 線回折パターンの定性分析結果を示す。第一原理計算で出現が予測された β - Li_3PS_4 は存在が確認されたものの、ピーク強度は弱いものであった。一方で、図中に星印で示すメインピークは、一致する既存相がみつからず、新規化合物の存在が示唆された。新規化合物について、進化的アルゴリズムを用いた安定構造探索を行った結果、高圧安定相の一つとして得られた結晶相 δ - Li_3PS_4 とメインピークがよい一致を示すことが分かった。高圧合成により、新規化合物である δ - Li_3PS_4 が得られた可能性があると考えている。

本研究では上記に加え、計算科学的手法を用いた物質探索研究に関わる手法的な開発を、マグネシウム合金や鉄鋼材料を対象としても行った。

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 5 件)

“Thermodynamic Analysis of the Mg-Y-Zn Ternary System Using the Cluster Variation Method”, S. Iikubo, T. Umebayashi, and H. Ohtani, Proceedings of The 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing, Ed. F. Marquis, TMS, 2013, 1183-1190, 査読有

“Thermodynamic analysis of the Mg-RE-Zn (RE = Y, La) ternary hcp phase using the cluster variation” S. Iikubo, S. Hamamoto, and H. Ohtani Mater. Trans. 54 (2013) 636-640, 査読有

[学会発表](計 25 件)

S. Kawano, and S. Iikubo, Molecular dynamics study on diffusion behavior of Li in $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, ICCMEH-2015, 2015/12/19-20, UPM, Malaysia

S. Iikubo and H. Ohtani, Thermodynamic Properties in Mg-based Ternary Systems The 10th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju, Korea 2015.10.11-16

飯久保 智,大谷 博司,18R 構造における自由エネルギー計算、日本金属学会 2015 年秋期講演大会、2015/9/17、九州大学伊都キャンパス

S. Iikubo, Ground state prediction for Li-Ge-P-S system, 10th USPEX workshop, 2015/6/25-30, Poitiers, France

河野 翔也、飯久保 智、分子動力学計算による $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ のリチウムイオン拡散挙動、平成 27 年度合同学術講演会、2015/6/6、北九州国際会議場

S. Iikubo, and H. Ohtani, Thermodynamic Properties of HCP Phase in Mg-based Ternary Systems, 6th Asian Symposium on Magnesium Alloys, Chengdu, China, December 20-23, 2014

飯久保智、阿部 皓貴、徳永辰也、大谷博司、長周期積層 Mg 合金における熱力学的性質、軽金属学会秋期大会、東京工業大学大岡山キャンパス、2014.11.15-16

S. Iikubo and H. Ohtani, Thermodynamic Properties of the Mg-Gd-Al System LPS02014, Kumamoto, Japan Hotel Nikko Kumamoto, October 5 - 8, 2014

飯久保 智、阿部 皓貴、大谷 博司、Mg 合金における LPSO 形成とスピノーダル分解の関連、日本金属学会秋期講演大会、名古屋大学本山キャンパス、2014.9.23-26

S. Iikubo, T. Umebayashi, M. Enoki, T. Tokunaga, H. Ohtani, Thermodynamic properties in the Mg based alloy having long period stacking ordered structure CALPHAD XLIII, 2014.6.1-6.6, Changsha, Hunan, CHINA

飯久保 智、大谷 博司、Mg 合金における GP ゾーン形成とスピノーダル分解の関連、日本金属学会春期講演大会、東京工業大学、2014.3.21-23

飯久保 智、Marcel Sluiter、大谷博司、クラスター変分法を用いた Fe-Cr-N 3 元系の自由エネルギー計算、日本金属学会秋期講演大会、金沢大学、2013.9.17-19

S. Iikubo, T. Umebayashi, H. Ohtani, Thermodynamic Analysis of the Mg-Y-Zn Ternary System Using the Cluster Variation Method, THE 8TH PACIFIC RIM INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSING, August 4-9, 2013, Waikoloa, Hawaii USA

S. Iikubo, S. Hamamoto, T. Umebayashi, H. Ohtani, First principles study of thermodynamic phase stability in long period stacking ordered structure, CALPHADXLII, May26th-31st, 2013, SanSebastian, Spain

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯久保 智 (IIKUBO SATOSHI)

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・准教授

研究者番号：40414594