

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：24402

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820319

研究課題名(和文)占有サイト解析とグラフ理論による超イオン伝導体解析

研究課題名(英文)Analysis on superionic conductors based on occupied site analysis and graph theory

研究代表者

岸田 逸平(Kishida, Ippei)

大阪市立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30419676

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高性能電池用の固体電解質開発に寄与するために、状態遷移を取り扱う数学分野であるグラフ理論を基盤としたイオン伝導機構解析手法を確立した。これにより、複雑な結晶におけるイオンの配置を解析し、伝導機構を計算機によって自動的に解析することが可能になった。実際の高イオン伝導体について適用し、その有用性を確認した。またこの成果を国内学会、国際会議、学術論文等で発表し、プログラムコードをオープンソースソフトウェアとして公開した。

研究成果の概要(英文)：I established a technique to analyze ionic conduction based on the graph theory in mathematics. The technique enables to analyze arrangement of ions even in a complicated crystal and to find ionic conduction mechanism automatically by a computer. This contributes to development of solid electrolytes for advanced batteries.

I applied it to actual superionic conductors, and confirmed the usefulness. I presented the results to a domestic society, an international conference, and an academic paper. I exhibited the program code as an open source software.

研究分野：計算材料科学

キーワード：イオン伝導機構 グラフ理論 最小エネルギー経路問題 高イオン伝導体 理論計算

1. 研究開始当初の背景

構造解析は無機材料研究開発の第一歩であり、その重要性は今更言う間でもない。実験による構造解析手法が確立され、現在ではほぼ問題なく解析できるようになりつつある。しかし傾斜組成材料やイオン伝導体のように、多数のサイトが不完全に占有されている結晶の解析は今なお十分であるとは言い難い。特にリチウムイオン電池の活物質であるリチウムのような軽元素は実験から詳細な位置情報を獲得するのが困難である。中性子線などを使えばこれらの占有サイト解析を実験から行うことも可能ではあるものの、高価な設備や線源などの制限があり、効率的な新規材料開発に結び付いているとは言い難い。これらの構造解析には理論計算の併用が有効であるが大規模な結晶構造となるとサイトの占有状態に組み合わせが膨大になり、従来の手法ではより複雑化する新規材料探索には対応が難しかった。

全固体 Li イオン電池のための高イオン伝導性固体電解質への要求など、さまざまな領域で高イオン伝導体の開発が望まれている。イオン伝導性結晶ではマクロスケールの物質中をイオンが伝導する。これはミクロに見れば結晶という周期構造をイオンが移動している。結晶中にはイオンが占有できるサイトが複数存在する。イオン伝導体では多数のサイトが協働的に機能してイオン伝導性を発現する。図1に -AgI の結晶構造を示してあるが、このような多数のサイトがイオン伝導に寄与しており、これ以外の実用的な高イオン伝導体のほとんどでも同様である。千～万個オーダーの網羅的な構造最適化計算と第一原理分子動力学、そして機械学習を組み合わせた手法が近年発展しつつあるが、これは多大な計算資源を消費する解析手法である。材料開発のより効率的な進展のために、より計算量の少ない解析手法が望まれていた。多くの場合、イオンはそれが占有するサイトで構造を区別することが可能であり、イオン伝導をサイトの遷移として捉えることも可能である。この問題は数学の一分野であるグラフ理論の対象となりうる。グラフ理論とは最短経路問題や巡回セールスマン問題に代表されるように、各状態同士の関係から問題を議論するものである。イオン伝導性結晶中の占有状態の変化とグラフ理論との親和性は高いがこれらを連携させた手法は確立しておらず、これらを実装したプログラムコードも当然存在していなかった。

2. 研究の目的

本研究では、多数のサイトが不完全に占有されている結晶の構造解析を理論計算から行う手法、および多数のイオンサイトが協働的に機能するイオン伝導経路解析手法を確立する。これまで直感的な手法に拠っていた占有サイト解析を幾何学的に厳密な取り扱いによって再検討し、系統的・機械的な判定

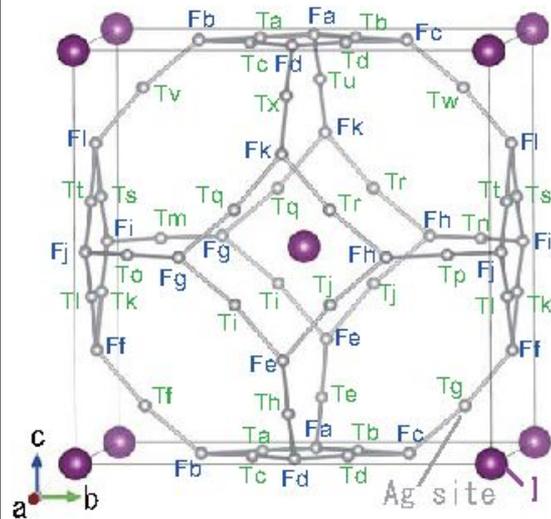


図1 -AgI の結晶構造と Ag サイト

を可能にする。これによりイオン性結晶の構造を占有サイト名の集合として把握し、複雑な構造の情報を簡便に取り扱うことが可能になる。占有サイト解析にグラフ理論を組み合わせた遷移過程解析により、複雑な結晶構造をした超イオン伝導体におけるイオン伝導機構を解明する。

3. 研究の方法

単位格子中に複数のイオンが存在する場合でも、その占有状態の組み合わせで表現することができる。結晶中をイオンが伝導する場合、占有サイトを渡り歩いていく。経路探索の際、占有サイトの組み合わせがグラフ理論におけるノードとして表現できる。占有状態の変化は隣接サイトへのイオンのジャンプで行われる。これがノード間の移動であるエッジとなる。イオンが目的地点まで移動するまでに経由する占有状態の間で、エネルギーが変化する。このエネルギーの最大値がその移動経路における伝導の起こり易さを支配的に決定する因子であり、これは移動エネルギーと呼ばれる。この移動エネルギーが最小になる経路を最小エネルギー経路と呼ぶ。本研究で解決すべき問題は、最小エネルギー経路を見つけ出す問題、ということになる。これを最小エネルギー経路問題と名付けた。グラフ理論の初歩的な問題である最短経路問題に似ているが、最短経路問題はノード間のエッジの重みの総和を最小化する問題であるのに対し、本研究で対象とする最小エネルギー経路問題はノード間のエッジの重みの最大値を最小化する問題である。また、伝導のゴールが注目するセルと隣接するいずれかのセルで良いことになり、ゴールが複数存在するという点も相違点である。これらの差異のため、最短経路問題を解決する代表的なアルゴリズムであるダイクストラ法は使えない。本稿では最小エネルギー経路問題を

解決するための有効なアルゴリズムを確立した。本研究で確立した最小エネルギー経路探索を決定論的に行うアルゴリズムの概要が以下である。

1. 伝導の起点となるノードを決め、到達済み属性を付与する。
2. その時点で到達済み属性の付いているノードから到達済み属性のついていないノードへのエッジをリストアップする。
3. リストから移動エネルギーが最小であるエッジを選択する。
4. 選択したエッジを渡った先の新ノードに到達済み属性を付与する。
5. 新ノードにエッジを渡る前のノード情報を記録する。
6. 新ノードが到達済み属性つきノードのどれかと周期的に離れた等価なサイトであれば、処理を打ち切る。
7. 2~6の処理を繰り返す。

この探索によって得られる2つの経路を連結させることで起点ノードから周期的に離れた等価なサイトまでの、最小エネルギー経路を見出すことができる。

AgI は高温側から順に、融体、 β 、 α 相が存在するが、この高温相である β -AgI で高イオン伝導性が発現する。 β -AgI の高イオン伝導性は、bcc 構造における格子間サイトが多数存在することに由来すると従来の研究でも指摘されている。しかし、機構を詳細に、定量的に解析した報告はほとんど見当たらない。そこで本研究ではこの新しい手法を適用する系として β -AgI を選択した。(図1)。1原子は歪んだ bcc 構造を取っており、1の副格子間隙に Ag が存在している。まず、この各サイトを区別するために図1に示したように名前をつけた。 β -AgI において、Ag イオンは排他的に2つのサイトを占有していると考えられることから、本研究では AgI の Ag はこれら合計 36 サイトのどれかを排他的に占有するものと仮定した。Ag は 36 サイト中2個を占有するため、構造の総数は ${}_{36}C_2=630$ となる。AgI の属する空間群 $Im\bar{3}m$ には 96 個の対称操作がある。この対称操作を用いて、

ユニークな構造 19 種類を抽出した。この処理は今後さらに大規模な結晶構造にも対応できるようにプログラムコードを作成して行った。占有サイトの座標を用いて、19 個の計算セルを作成した。これら 19 個の計算セルを初期構造とし、計算には一点計算と格子定数固定の構造最適化を行い、それぞれの方法を比較した。計算には第一原理バンド計算 (VASP code) を使った。

イオンのジャンプを起こすのはお互いに 1Å 以下の距離にあるサイト間のみと仮定して、イオン伝導解析を行った。

4. 研究成果

対称性を考慮したユニークな初期構造について構造最適化計算を行った所、19 個の初期構造のうち、11 個が構造最適化にともなう原子緩和によって構造が初期構造から変化した。これらの構造最適化計算はその構造に対するエネルギーを求めたとは言えない。すなわち、構造最適化計算は占有サイトのエネルギーを求めることが必ずしも出来るとは限らず、不安定サイトを含む構造の評価には必ずしも最適とは言えない。それに対して一点計算は原子がポテンシャル的な障壁に囲まれておらずともその座標でのエネルギーを求めることができるため、遷移過程のような不安定構造でもエネルギーの値を出すことができる。一点計算では歪みのエネルギーを考慮しないもののエネルギーを一意に求めることができるため、移動経路探索に有効である。

一点計算、構造最適化計算のいずれの計算方法でも、初期配置として占有サイトが (Fa, Fj) であるものが最安定となった。全体的に、銀イオン同士が離れている方が安定する傾向があった。この傾向はイオン性結晶における静電相互作用から説明できる。最もエネルギーが低かった構造が最安定構造であり伝導の起点として機能すると考えられる。これを起点として、本研究で確立した伝導機構解析を行った所、図2の結果が得られた。探索に利用された全てのノードを表示するとノード数 200 以上の巨大なグラフになるため、図2には見出された経路に直接隣接するも

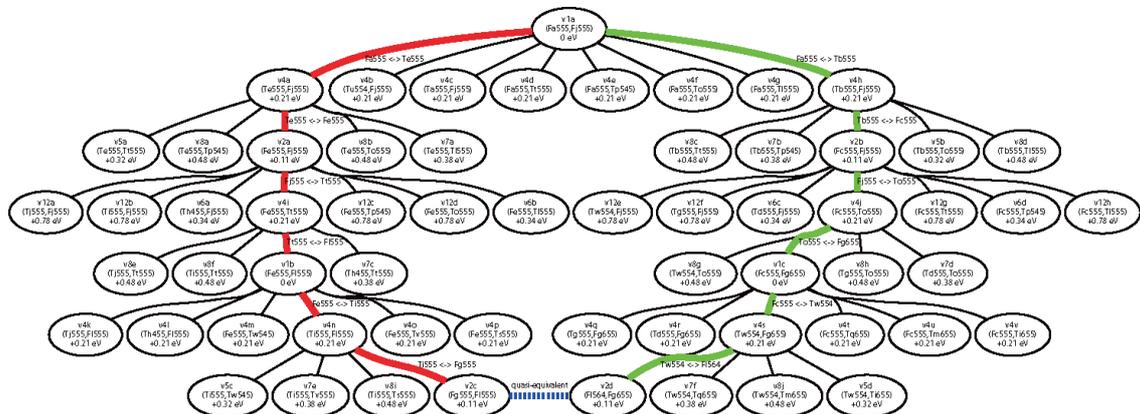


図2 本研究で得られた β -AgI の Ag イオン伝導経路の部分グラフ

のまでに留めている．単位格子という比較的小規模なセルであっても，イオンが隣接するセルに移動するのに 12 ステップの段階を経由することが分かった．また対称性を考慮した解析から，この 12 ステップはセル内の対称性由来する 3 つの等価な部分からなっており，この部分はそれぞれ鏡面から 2 つの対称な部分に分解できることが分かった（図 3）．図 2 の結果は最初に注目したセルから隣接するセルまでの伝導であるが，結晶の周期性からこの機構によってマクロスケールの材料の端から端まで移動できることが明らかである．その移動の様子についても 2 つの Ag イオンがお互いに過度に近づかず，交互に隣接サイトにジャンプすることでイオン伝導が成立することが分かった．この α -AgI の結果から，本研究で確立された手法が結晶中のイオンの挙動を効率的に，かつ精細に解析することが可能であることが示された．

一点計算と最小エネルギー経路問題から見積もられた α -AgI の移動エネルギーはおよそ 0.21eV となった．この値をより高精度化するには，各エッジ間の移動エネルギーを従来手法である Nudged Elastic Band 法を用いてより精細に調べることで可能である．前述のように伝導機構は 12 ステップから構成されるが，経路の対称性からこのすべてについて解析する必要はない．2 ステップからなるユニークな部分のみについてのみ解析すれば他の部分は等価である．この解析結果が図 3 である．この結果より， α -AgI における Ag イオン伝導の移動エネルギーが 0.11eV と求められた．これが構造緩和も考慮した，より正確な移動エネルギーである．以上のように，本研究で提案する手法を用いることで従来手法による遷移過程の挙動解析候補を大幅に絞り込むことができ，また同時に従来手法を併用することで精緻な解析ができることを示すことができた．このように，本研究で確立した手法は従来手法と排他的な関係にあるのではなく，むしろ相互に効果的な利用を可能とするものである．

本稿で紹介した α -AgI の解析では幾つかの仮定を併用したがこれらの仮定は研究対象に応じて容易に拡張可能である．たとえばサイトを排他的に占有するという仮定は，サイトを複数占有した状態を許可しても，最小エネルギー経路探索を同様に行える．また，1 ステップで 1 つのジャンプしか許可していないという仮定も，1 ステップで 2 つのジャンプをする許可して遷移状態のエッジを構築すればやはり同様に処理可能である．これによって準格子間過程も含めて経路探索が可能となる．

本研究で確立した手法を，高 Li イオン伝導性を示すオリビン型構造 LiFePO_4 についても解析を行い，本手法が Li イオン伝導系についても，また濃度の異なる組成においても解析可能であることを示した（図 4）．

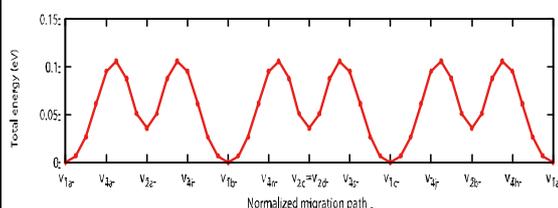


図 3 α -AgI のイオン伝導経路におけるエネルギー変化

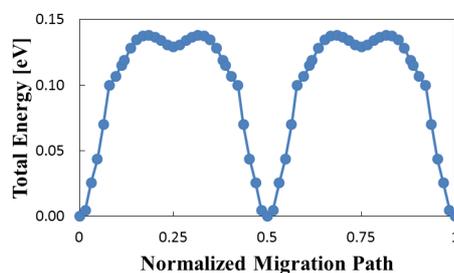
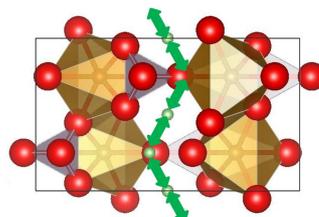


図 4 オリビン型構造 LiFePO_4 のイオン伝導機構とエネルギー変化

イオン伝導解析のためには特に効率と精度を考慮して多数の計算を行う必要があることから，理論計算における誤差の取り扱いの理論的に確立した．

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 1 件)

Ippei Kishida, Thegraph-theoretic minimum energy path problem for ionic conduction, AIP Advances, 査読有, 5 巻, 2015, 107107
DOI:10.1063/1.4933052

〔学会発表〕(計 3 件)

Ippei Kishida, Graph-theoretic approach for ionic conduction in α -AgI, World Engineering Conference and Convention 2015(国際学会), 2015 年 11 月 29 日~2015 年 12 月 02 日, 国立京都国際会館 〒606-0001 京都市左京区宝ヶ池
小山翔太・岸田逸平・横川善之, Li_xFePO_4

結晶における安定構造とイオン伝導機構の第一原理計算, 日本セラミックス協会 2015 年秋季シンポジウム, 2015 年 09 月 16 日~2015 年 09 月 18 日, 富山大学(五福キャンパス)〒930-8555 富山県富山市五福 3190

岸田逸平, 中野皓太, 長田圭司, 横川善之, $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$ 型結晶を正極とする Mg 電池の平均電圧の第一原理計算, 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 2015 年 09 月 16 日~2015 年 09 月 18 日, 富山大学(五福キャンパス)〒930-8555 富山県富山市五福 3190

〔その他〕

開発ソフトウェア公開ウェブページ

Crysna : <https://rubygems.org/gems/crysna>

VaspUtils:

<https://rubygems.org/gems/vasputils>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

岸田 逸平 (KISHIDA, Ippei)

大阪市立大学大学院工学研究科・助教

研究者番号 : 30419676

(2)研究分担者:なし

(3)連携研究者 : なし