

TSUBAME 共同利用 令和2年度 学術利用 成果報告書

第一原理計算による電池・触媒メカニズム解明と新物質探索  
Materials science of batteries and catalysts via first principles calculation館山 佳尚  
Yoshitaka Tateyama物質・材料研究機構  
National Institute for Materials Science  
<https://www.nims.go.jp/group/cs/>

邦文抄録(300 字程度)

蓄電池・触媒は電極および電解質(液)から構成され、各材料の物性が蓄電池・触媒の特性に大きな影響を与える。さらにそれらの表面界面における化学反応は重要な素過程となっている。しかしながら界面を含む材料内部の電子・イオン移動を実験的にその場観察することはいまだに難しく、不明な点が多い。我々はこのような微視的過程について、電子・原子状態を高精度に扱うことのできる第一原理計算を用いた理論計算研究を行ってきた。本利用課題では TSUBAME を利用して、特に全固体電池の硫化物電解質におけるイオン輸送を支配する因子について、第一原理分子動力学計算を駆使した探索を実行した。その結果、イオン移動の中間状態の体積(ボトルネック体積)以外に、準安定サイトの体積(Wyckoff サイト体積)も効いてくることが示された。

英文抄録(100 words 程度)

We have been working on microscopic processes in materials in battery and catalyst by means of density functional theory (DFT) based first-principles calculations with certain accuracy. In this project, with TSUBAME, we examined the effective descriptors for ion transport in Sulfide-based solid electrolyte by DFT molecular dynamics, and demonstrated that, in addition to the bottleneck volume around the transition state, the Wyckoff-site volume around the metastable site for ion is also responsible for the ion transport.

*Keywords:* 第一原理計算、分子動力学、蓄電池、触媒、拡散係数

## 背景と目的

蓄電池・触媒は電極および電解質(液)から構成され、各材料の物性が蓄電池・触媒の特性に大きな影響を与える。さらにそれらの表面界面における化学反応は重要な素過程となっている。しかしながら界面を含む材料内部の電子・イオン移動を実験的にその場観察することはいまだに難しく、不明な点が多い。我々はこのような微視的過程について、電子・原子状態を高精度に扱うことのできる第一原理計算を用いた理論計算研究を行い、様々なメカニズムの解明を行ってきた。

全固体電池は次世代蓄電池の有候補として現在精力的に研究・開発が進められている。その中で 2019 年に阪府大の林らが、Na-ion 系固体電解質としては世界最高の室温イオン伝導度 ( $3.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  @25°C) を持つ  $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$  の合成・観測に成功した。しかし、なぜ当該物質が高速イオン伝導を示すのか?の理由は明らかになっておらず、従って高いイオン導電率を持つ材料設計指針の確立もほど遠い状況であった。

このような背景の下、本プロジェクトでは TSUBAME 等を用いて第一原理分子動力学計算を実行し、 $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$  周辺物質の拡散係数とその構造相関を解析することで、イオン伝導に関わる有力な記述子を提案することに成功した。

## 概要

室温にて世界最高イオン導電率を持つ  $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$  (図 1 a) およびその周辺物質(組成的に)について第一原理分子動力学計算を行うことにより、拡散係数を求め、さらに様々なファクターも評価し、それらと原子配置の相関を調べた結果、イオン移動の中間状態の体積(ボトルネック体積)以外に、準安定サイトの体積(Wyckoff 体積)も効いてくることが実証された。本研究で得られる知見は、高イオン導電率材料の設計に重要な指針を与えるものとなっている。

結果および考察

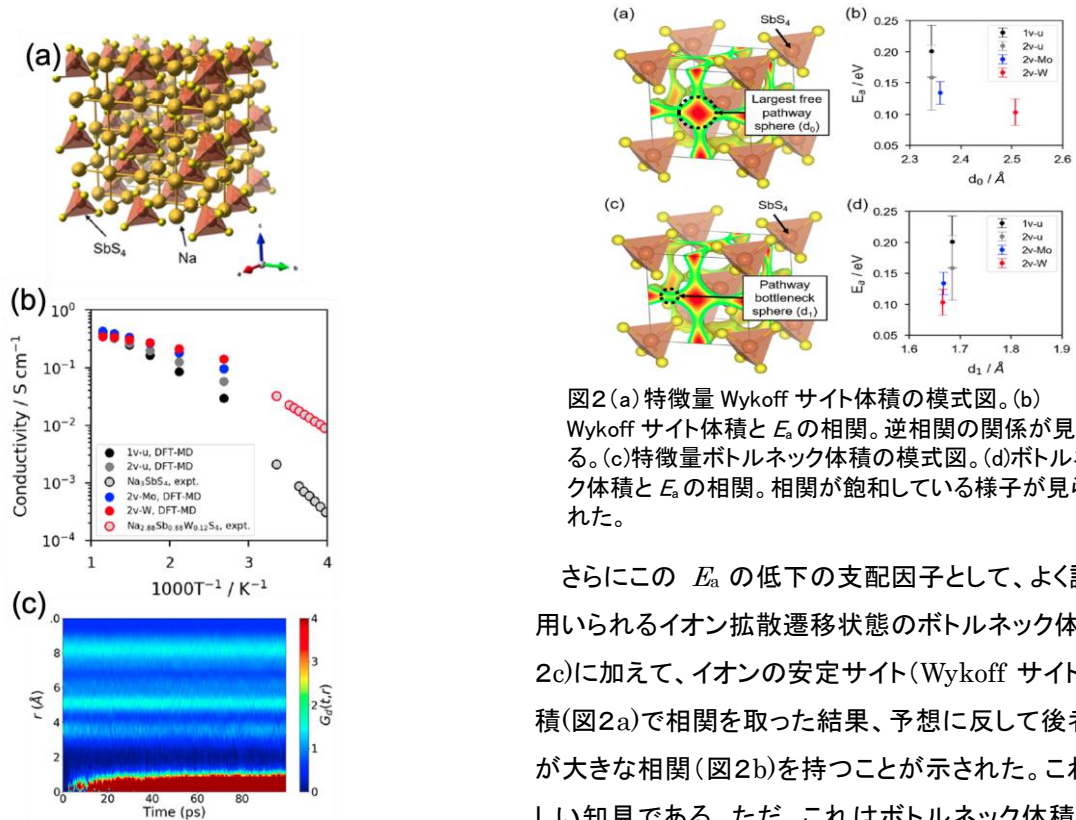


図1 (a) ノンドープ系  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  の結晶構造。(b) 対象系に対する各温度での Na-ion 伝導度の計算値(実験値は白抜きで表示)。W ドープ系が最も伝導度が高い。(c) イオンのジャンプ挙動の相関を記述する van Hove 関数2次元ヒートマップ ( $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ )。

まずそれぞれの系について第一原理 MD による Na-ion の自己拡散係数や伝導度を求めたところ、図1b のように W ドープ系(赤印)が最も高い伝導度を持つことが示された。このトレンドは室温付近で観測された実験トレンドと符合する。次に Na-ion のサイト間ジャンプに関する相関を表すことのできる van Hove 関数を見ると(図1c)、W ドープ系の方がジャンプに関する相関が強いことがわかる。すなわち、協奏的な拡散メカニズムで主に支配されていることがわかった。

さらに我々はイオン伝導度がボルツマン項とプリファクターのどちらで支配されているか? という問いについても解析を行い、当初予想したプリファクターでは高々 12% 置換により伝導度が1桁向上することを説明できないことを示した。これから逆説的に、ボルツマン項、つまり置換による活性化エネルギー( $E_a$ )の低下が支配的であることを理論的に提示した。

図2(a) 特徴量 Wykoff サイト体積の模式図。(b) Wykoff サイト体積と  $E_a$  の相関。逆相関の関係が見える。(c) 特徴量ボトルネック体積の模式図。(d) ボトルネック体積と  $E_a$  の相関。相関が飽和している様子が見られた。

さらにこの  $E_a$  の低下の支配因子として、よく議論に用いられるイオン拡散遷移状態のボトルネック体積(図2c)に加えて、イオンの安定サイト(Wykoff サイト)の体積(図2a)で相関を取った結果、予想に反して後者の方が大きな相関(図2b)を持つことが示された。これは新しい知見である。ただ、これはボトルネック体積が全く相関がないということではなく、対象とした系では既に相関が飽和している(図2d)と解釈できることも明らかにした。

まとめ、今後の課題

本計算科学研究で得られた結果は、今後の Na-ion 硫化物系固体電解質探索において、計算コストのかかる拡散係数・イオン伝導度の第一原理計算解析を行う前に上記の記述子によって効率的スクリーニングが可能であることを示唆するものである。今後はこのスクリーニング手法の妥当性について更なる検証を行なっていく。