

# 第 1 回 材料設計討論会

東京工業大学 科学技術創成研究院  
フロンティア材料研究所・未来産業技術研究所

日時：平成 28 年 8 月 1 日（月） 10:00～17:00

場所：東京工業大学すずかけ台キャンパス 大学会館 3 階多目的ホール

プログラム（講演時間 25 分，質疑応答 10 分）

10:00～10:35 「ビスマス・鉛ペロブスカイトの電荷分布変化を利用した負熱膨張材料設計」

フロンティア材料研究所 東 正樹

10:35～11:10 「バレンススキッパー元素を含む遷移金属酸化物の電荷不安定性と相転移」

理化学研究所 妹尾仁嗣

11:10～11:45 「重元素由来の強い相対論効果を利用した電子機能材料の開発」

フロンティア材料研究所 笹川崇男

（昼食）

13:00～13:35 「第一原理計算による電池材料解析 ～欠陥形成と動的挙動～」

ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 桑原彰秀

13:35～14:10 「高濃度 Li 塩電解液の反応解析：リチウムイオン電池の新規電解液材料探索に向けて」

JST さきがけ/NIMS cMI2/京都大学 ESICB 袖山慶太郎

14:10～14:45 「第一原理計算とモンテカルロ計算による原子スケールからの電流シミュレーションと電極材料設計」

元素戦略研究センター 多田朋史

（休憩）

15:00～15:35 「無機物質の特異な電子構造を利用した高性能半導体の設計」

フロンティア材料研究所 神谷利夫

15:35～16:10 「構造最適化による負熱膨張率をもつ周期構造の設計法」

未来産業技術研究所 寒野善博

16:10～16:45 「第一原理計算による半導体物性の高精度予測と新物質探索」

フロンティア材料研究所 大場史康

16:45～17:00 総合討論

## 講演概要

### ビスマス・鉛ペロブスカイトの電荷分布変化を利用した負熱膨張材料設計

フロンティア材料研究所 東 正樹

Bi, Pb は典型元素でありながら、 $6s^2, 6p^0$  の電子配置に対応した  $\text{Bi}^{3+}$  ( $\text{Pb}^{2+}$ ),  $\text{Bi}^{5+}$  ( $\text{Pb}^{4+}$ ) の電荷の自由度を持つ。また、 $6s$  軌道は遷移金属の  $3d$  軌道、酸素の  $2p$  軌道とエネルギー順位が近いこと、Bi, Pb- $3d$  遷移金属ペロブスカイト酸化物では、周期表を右に、 $3d$  レベルが深くなるにつれて  $6s$  から  $3d$  への電子の移動が起こり、電荷分布が変化する。特に鉛ペロブスカイトでは、 $\text{Pb}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}^{2+}\text{V}^{4+}\text{O}_3 \rightarrow \text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3 \rightarrow \text{Pb}^{2+}_{0.25}\text{Pb}^{4+}_{0.75}\text{Co}^{2+}_{0.5}\text{Co}^{3+}_{0.5}\text{O}_3 \rightarrow \text{Pb}^{4+}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$  と、多彩な電荷分布が観察される。圧力印加による電荷分布変化と併せ、紹介する。

### バレンススキッパー元素を含む遷移金属酸化物の電荷不安定性と相転移

理化学研究所 妹尾仁嗣

ペロブスカイト構造を持つ遷移金属酸化物は、歴史的に多くの物質系が発見され電子物性の宝庫として研究されてきた。その中で、負熱膨張物質  $\text{BiNiO}_3$  では、従来裏方的な役割しか持たなかった「A サイト」にバレンススキッパー元素である Bi を導入することにより、Ni サイトとの間で電荷移動転移を起こす。本講演では、バレンススキッパーを含むペロブスカイト型酸化物に広く適用可能な有効モデルの構築とその性質を調べた理論研究を紹介したい。単純化されたモデルにも関わらず、遷移金属元素を置換した Bi および Pb 化合物において、遷移金属の  $3d$  準位の深さに応じて価数状態が系統的に変化する実験結果と合い、今後の新物性探求に役立つと期待できる。

### 重元素由来の強い相対論効果を利用した電子機能材料の開発

フロンティア材料研究所 笹川崇男

近年、固体物質において重元素由来の強い相対論効果（スピン軌道相互作用）による新奇（トポロジカル）な電子状態の創発が次々と発見されて、大きな注目を集めている。ディラック、ワイル、マヨラナなど従来の電子と異なる様々な粒子性が現れ、これらを利用する新たな電子機能への期待も高まっている。本講演では、トポロジカルな電子状態の示す物性や機能を紹介し、第一原理計算を活用した物質の探索や設計の仕方についても議論する。

## 第一原理計算による電池材料解析 ～欠陥形成と動的挙動～

ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 桑原彰秀

世界的な電力供給情勢の転換により、高効率と低環境負荷を実現可能とするエネルギーデバイスの開発が求められている。既に実用化されている燃料電池やリチウムイオン2次電池に代表される電気化学エネルギーデバイスに対しても更なる性能向上が期待されている。本講演では、第一原理計算を用いたエネルギーデバイスの研究事例として、酸化物燃料電池材料における酸素雰囲気との熱平衡状態等を考慮した点欠陥形成挙動の定量評価、リチウムイオン2次電池の固体電解質におけるイオンダイナミクスの第一原理分子動力学計算、界面でのリチウムイオンの移動素過程の解析に関する研究例を紹介する。

## 高濃度 Li 塩電解液の反応解析：リチウムイオン電池の新規電解液材料探索に向けて

JST さきがけ/NIMS cMI2/京都大学 ESICB 袖山慶太郎

リチウムイオン電池における有機電解液の電気化学的安定性は電池の安全性や寿命に対し極めて重要な要素であるが、その還元耐性の低さから実用化が難しかった。これに対し近年高濃度 Li-TFSA 塩/アセトニトリル溶液を用いることで電解液が高い還元耐性を発現することが報告されたが、その還元耐性向上メカニズムは未解明のままであった。また Li 塩の濃度増加に伴って電解液の粘度は上昇するにも関わらず、なぜ高濃度電解液では高い Li イオン伝導性を維持できるのかも謎であった。本講演では、塩および溶媒分子をあらわに取り扱う第一原理分子動力学(DFT-MD)計算を行い、溶媒-塩の原子構造変化と電子状態を調べることで微視的な還元耐性向上および Li 伝導メカニズムを明らかにし、今後の材料設計指針を構築する。

## 第一原理計算とモンテカルロ計算による原子スケールからの電流シミュレーションと電極材料設計

元素戦略研究センター 多田朋史

第一原理計算手法と計算機の発展により、計算モデルのサイズや計算対象に制限はあるもののバルク材料やヘテロ接合構造の安定性、物性、反応性等に関して十分な精度で結果を得ることが可能となってきている。このような計算をより大規模・長時間スケールで実行できれば理想的であるが、一般的には数百～数千原子・ピコ秒ダイナミクスが第一原理計算における計算モデルの上限であり、この上限を超えなければ求めるべき物理量が得られない問題も存在する。この上限を大幅に突破すべく、百万原子系のマイクロ～ミリ秒ダイナミクスを可能とする第一原理計算とのマルチスケール計算手法「並列化動的モンテカルロ法」を開発してきた。本講演では、この計算手法の紹介と、原子スケール計算のデータが再現する熱力学的関係式、固体酸化物形燃料電池のアノード材料を対象とした計算例について議論する。

## 無機物質の特異な電子構造を利用した高性能半導体の設計

フロンティア材料研究所 神谷利夫

一般的に、イオン性の強い典型元素酸化物の伝導帯端は金属イオンの空の s 軌道、価電子帯端は酸化物イオンの 2p 軌道から構成されている。そのため、電子ドーピングを容易にするため、非占有 s 軌道準位が深い重金属、In, Zn, Sn などの酸化物が良好な透明導電性酸化物とされている。一方、最近の研究により、従来の直観的なイメージでは非占有 s 軌道が浅いと考えられていた Ge, Ga, Mg など深い伝導帯を作ることが明らかになってきた。本講演では、これらの結果を中心に、金属酸化物の電子構造について議論する。

## 構造最適化による負熱膨張率をもつ周期構造の設計法

未来産業技術研究所 寒野善博

構造最適化とは、機械・建築・航空などの構造物の設計において、さまざまな最適化手法を駆使することで、与えられた条件の下で最も高い性能を発揮する設計解を見出す方法論である。特に、経験や勘だけでは設計が難しい構造物や、従来にない設計条件が課せられた構造物でも、設計問題を最適化問題として適切にモデリングすることで合理的な設計解を見出せることが多い。本講演では、負熱膨張構造や負ポアソン比構造など、材料設計に特に関連が深いと考えられる構造物の設計問題をとりあげ、その数値最適化によるモデリングを中心に紹介する。

## 第一原理計算による半導体物性の高精度予測と新物質探索

フロンティア材料研究所 大場史康

新物質の探索において、基礎物性だけでなく、格子欠陥を精確に評価することが重要となる。例えばバンドギャップや有効質量、点欠陥の電子準位や形成エネルギー、ヘテロ界面のバンドオフセット等が、半導体材料や半導体ヘテロ構造を設計・探索する上での最も基本的な情報である。我々は第一原理計算による半導体の基礎物性および格子欠陥特性の高精度予測のための手法開発を進めており、これにより候補物質を系統的に評価することで、効率的かつ信頼性の高いスクリーニングが可能になると考えている。本講演ではこのような計算手法を概説するとともに、新しい窒化物半導体の探索への応用例を紹介する。