



Title	第一原理計算による高機能材料のイオン及び電子輸送特性に関する研究
Author(s)	太田, 督
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/88083
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (太 田 督)	
論文題名	第一原理計算による高機能材料のイオン及び電子輸送特性に関する研究
論文内容の要旨 近年、地球温暖化に伴う急激な気候変動や持続可能な社会への転換に対して社会的に大きな関心が集まっている。これらのグローバルな課題に対して、地球温暖化物質である二酸化炭素の排出量を実質ゼロとするカーボンニュートラル社会の実現や環境負荷低減に継続的に取り組むことが求められている。第一原理計算により原子構造や輸送特性を調査する事で、イオン輸送特性やスピン依存電子輸送特性を向上させる為のメカニズムの解明や、より合理的な材料開発に向けた設計指針を示す事を目指した。本学位論文では、電荷と磁性を制御する事で省消費電力が期待されるスピントロニクス材料として炭素系材料におけるスピン依存電子輸送特性と、自動車排ガス浄化触媒や燃料電池の電極材料として実用化が期待される鉄系酸化物における酸素イオンの輸送特性について調べ、以下の成果を得た。 (第一章) 高機能材料のイオン及び電子輸送特性に関する研究背景を説明した。エネルギー問題・環境問題を背景に鉄系酸化物の酸素吸蔵放出能力や炭素系材料のスピン依存の電子輸送を調査する意義を示した。各研究項目の全体像を示し、鉄系酸化物の酸素イオン輸送特性については熱力学的観点と運動学的観点から研究する構成を示した。 (第二章) 本学位論文で用いた計算手法である密度汎関数法や交換相関汎関数について説明した。 (第三章) 炭素系材料である二次元グラフェンシートにホウ素と窒素をドーブしたBNC シートにおけるスピン依存の電子輸送特性について研究した。ホウ素と窒素に囲まれた炭素領域が三角の形状を持つBNC シートについて、炭素領域を変化させて磁気モーメントに対する影響を調べた。絶縁性を持つBN 領域に炭素領域が囲われて炭素領域が孤立系に近づき、電子構造がアップスピンとダウンスピンで分裂する事により大きな磁気モーメントが得られることを示した。さらに、炭素領域にスピン分極が得られているグラフェン/BNC/グラフェン構造について、スピン依存の電子輸送特性は遷移金属を用いて得られる強磁性トンネル接合体と同等であることも示した。 (第四章) 鉄系酸化物である$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$の酸素吸蔵放出に関して熱力学的観点から研究した。Niドーブ有無での酸素空孔の配置安定性、磁気構造や電子構造を明らかにした上で、酸化反応エネルギーの酸素量依存性について、$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.0}$から$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.0}$ まではほぼ一定の約-2.2 eVであり、$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.0}$から$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{5.75}$まで還元される際は$-9.5$ eVまで大きく変化することがわかり、$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.0}$まで還元されてそれ以上は還元され難くなる実験事実と一致した結果を得た。さらに、Niをドーブした際、酸素吸蔵能力が高まるが、この要因として、Niが還元されやすいのみならず、Ni周りのFeも還元されやすくしていることを初めて明らかにした。 (第五章) 鉄系酸化物である$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$の酸素吸蔵放出に関して運動学的観点から研究した。酸素拡散経路とその際のエネルギー障壁を明らかにした上で、実験的に観測されている酸素イオン伝導率の温度依存性と計算結果を照合し、各温度域における拡散経路を説明した。加えて、結晶の単位格子のサイズを系統的に大きくすると活性化エネルギー障壁は下がることを初めて見出し、更にこれは、イオン間の反発によるエネルギーの上昇が抑制されるためであるという物理的要因と関連している事を初めて示した。また、Niドーブによる活性化障壁の低下についても同様に考えられることを示した。 (第六章) 本学位論文の総括として、エネルギー問題・環境問題に対する応用が期待される炭素材料のスピン依存電子輸送特性と鉄系酸化物の酸素イオン輸送特性に関する熱力学的・運動学的要因を纏めた。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (太 田 督)			
論文審査担当者	(職) 氏 名		
	主 査	教 授	森 川 良 忠
	副 査	教 授	桑 原 裕 司
	副 査	教 授	小 野 倫 也 (神戸大学大学院工学研究科 電気電子工学専攻)
	副 査	准教授	濱 田 幾太郎
	副 査	教 授	山 村 和 也
	副 査	教 授	荻 博 次
	副 査	教 授	山 内 和 人
	副 査	教 授	渡 部 平 司
	副 査	教 授	遠 藤 勝 義

論文審査の結果の要旨

近年、地球温暖化に伴う急激な気候変動や持続可能な社会への転換に対して社会的に大きな関心が集まっており、地球温暖化物質である二酸化炭素の排出量を実質ゼロとするカーボンニュートラル社会の実現や環境負荷低減に継続的に取り組むことが求められており、エネルギー問題、環境問題は 21 世紀の世界的課題となっている。本論文では、これらエネルギー問題、環境問題において重要な役割を持つ炭素系材料と鉄系酸化物を取り上げ、それらにおけるスピン依存電子伝導機構、および、イオン伝導機構に関して電子状態理論による詳細な研究を行っている。これらはいずれも地球に豊富に存在する元素からなる材料であり、環境負荷も小さく、実用化に対して非常に期待が持たれる材料である。

炭素系材料に関しては、二次元グラフェンシートにホウ素と窒素をドーブした BNC シートにおける、スピン依存の電子輸送特性について研究を行っている。ホウ素と窒素に囲まれた炭素領域が三角の形状を持つ BNC シートについて、炭素領域を変化させて磁気モーメントに対する影響を調べ、絶縁性である BN 領域に炭素領域が囲われて炭素領域が孤立系に近づく事により、電子構造がアップスピンとダウンスピンでスプリットする事で大きな磁気モーメントが得られることを示している。さらに、炭素領域にスピン分極が得られているグラフェン/BNC/グラフェン構造について、スピン依存の電子輸送特性は遷移金属を用いて得られる強磁性トンネル接合体と同等であることも示している。

鉄系酸化物材料に関しては、酸素吸蔵放出性能が極めて高いと注目されている $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.0-\delta}$ の熱力学的観点、および、運動学的観点からの研究を行っている。酸素吸蔵放出に関する熱力学観点に関しては、酸素空孔の安定配置を明らかにした後、酸化反応エネルギーの酸素量依存性について、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.0}$ から $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.0}$ まではほぼ一定の約 -2.2 eV であり、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.0}$ から $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{5.75}$ まで還元される際は -9.5 eV まで大きく変化することがわかり、これは $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.0}$ まで還元されてそれ以上は還元されない実験事実と一致した結果を得ている。さらに、Ni をドーブした際、酸素吸蔵能が高くなるが、これは、Ni が還元されやすいのみならず、Ni 周りの Fe も還元されやすくしていることを初めて明らかにしている。酸素吸蔵放出に関する運動学観点に関しては、酸素拡散経路とその際のエネルギー障壁を明らかにし、実験的に観測されている酸素イオン伝導率の温度依存性を見事に説明している。加えて、結晶の単位格子のサイズを系統的に大きくすると活性化エネルギー障壁は下がることを初めて見出し、これは、イオン間の反発によるエネルギーの上昇が抑制されるためであると物理的要因を帰属している。さらに、Ni ドープによる活性化障壁の低下についても同様に考えられることを示している。

以上のように、本論文はエネルギー問題、環境問題で重要となる BNC ナノシートにおけるスピン依存電子伝導と、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.0-\delta}$ の酸素吸蔵・放出特性を支配する熱力学的・運動学的要因を与え、基礎科学的のみならず応用上も重要な知見を与えている。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。