

氏名(本籍)	西村 学章 (香川県)
専攻	材料創造工学専攻
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第177号
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当者
学位授与の年月日	令和5年3月24日
学位論文題目	遷移金属がドーピングされた金属化合物における 遷移金属イオンのd軌道が及ぼす電子状態と熱力学特性
論文審査委員	(主査) 石井 知彦 (副査) 鶴町 徳昭 (副査) 舟橋 正浩

論文内容の要旨

<研究背景>

金属化合物の物性、例えば電気伝導性や磁性、光応答性といった物理的・化学的性質は、金属の原子軌道のd軌道の電子状態を議論することにより説明できる。本研究の目的は、遷移金属イオンのd軌道に着目することで、遷移金属のドーピング効果を解明することであり、申請者は学部・修士課程を通して金属酸化物や超原子、金属、金属錯体といった種々の金属化合物をターゲットとして、金属のd軌道が及ぼす影響と金属ドーピングの効果に関して継続的に調べてきた。そのような背景の中で、太陽熱発電で用いられる酸化セリウムの高効率水素生成のメカニズムについて、修士論文では、マイクロレベルの原子間結合に着目し、水素生産を可能とする金属酸化物の研究を行った。具体的には、酸化セリウム中のセリウムイオンと酸素イオンとの結合や遷移金属イオンとの結合状態を調べた。この研究を通して、遷移金属イオンの空間的な広がりともいえるd軌道の空間異方性が金属ドーピング効果を引き起こす要因であることを明らかにした。しかし、イオン間の結合状態を明らかにするという研究（マイクロな視点からの考察）だけでは、実験事実を間接的に説明するのみで、より直接的な説明の必要性を感じていた。

そこで、エントロピーやエンタルピーといった熱力学を取り入れた考察（マクロな視点からの考察）を行うために熱力学計算を導入し、実験結果との比較を行った。またその結果として、水素サプライチェーンで利用される遷移金属をドーピングした材料合成に関する指針を理論計算の見地から明示することを試みた。

近年では、世界で必要とされるエネルギーの総量の増加に加え、将来のエネルギー消費の増大が注視されているため、多様なエネルギー生産が模索されている。そうした中で、水素エネルギーがクリーンエネルギーとして注目を集めると同時に、水素の生産・運搬・貯蔵・利用といった幅広い研究が進められている。本研究では、水を高温高压下で金属酸

化物を触媒として分解し、水素を得ることができる水素生産材料に焦点をあてた研究を行った。具体的には、水素発生材料である酸化セリウムへの遷移金属ドーピングの影響を電子状態と熱力学との関係性から言及した。さらに、金属錯体、金属超原子（金属クラスター）、金属といった金属化合物を例に挙げ、遷移金属のドーピング効果に関して、ドーピングされた遷移金属中の d 軌道と関連付けた考察結果の説明も行った。

<博士論文の章立てに関して>

第一章では、本研究の研究背景について説明した上で、水素サプライチェーンで利用されている金属ドーピングされた金属化合物材料に関して、現段階で報告されている事例を参照し言及した。

第二章では、世界のエネルギー問題を指摘した上で、現在の水素エネルギーの生産・運搬・貯蔵・利用の技術を述べた。

第三章では、本研究で利用した第一原理計算である DV-X α 分子軌道法と VASP (The Vienna Ab initio Simulation Package) の基礎的な計算手法の解説、ならびに理論計算で用いられる数式を記述した。

第四章では、太陽エネルギーを利用した水素生産で利用されている金属酸化物に焦点をあて、DV-X α 分子軌道法を介したマイクロレベル（イオン間の結合状態）における材料評価に関して言及した。具体的には、水素生産能力を向上させる遷移金属ドーピング操作の影響を金属酸化物中のイオン間における電子状態の変化から説明した。また、電子状態変化の差異は、遷移金属の d 軌道の空間的な広がり（空間異方性）に由来することを説明し、ドーピング金属種ごとにイオン間における結合性軌道と反結合性軌道の形成に着目することで、遷移金属ドーピング効果に関して言及した。

第五章では、マイクロレベルで言及した金属酸化物に関して、VASP を介したマクロレベル（金属酸化物の熱力学特性）の議論を行った。具体的には、エンタルピーやエントロピーの値を参照し、金属酸化物の熱酸化還元反応条件や金属酸化物への遷移金属ドーピングの影響を明らかにした。

第六章では、第五章で明らかとなった事項を踏まえて、遷移金属をドーピングした酸化セリウムにおいて、熱反応前後のエンタルピー差に関する説明を行った。加えて、理論計算によって算出されたエンタルピー値を元に、熱反応に適したドーピング金属なのか否かの議論を行った。

第七章では、金属酸化物を除いた金属系酸化物（金属超原子、金属、金属錯体）に焦点をあて、ドーピングされた遷移金属の d 軌道が果たす役割について、第一原理計算の結果から判明した事項を各材料ごとに説明した。またそれらの金属化合物材料に関して、ドーピングされた遷移金属の d 軌道と紐づけた遷移金属のドーピング効果に関して叙述した。

第八章は、自身の博士論文のまとめとなる。

以上、本博士研究では、金属化合物への遷移金属のドーピング効果に関して、遷移金属の d 軌道が及ぼす影響を明らかにし、実験で確かめられた金属のドーピング効果を理論的に説明できることを見出した。

審査結果の要旨

西村学章氏は、金属化合物の物性、例えば電気伝導性や磁性、光応答性といった物理的・化学的性質が、金属の原子軌道の d 軌道の電子状態を議論することにより説明できることを利用し、本博士研究の目的を、遷移金属イオンの d 軌道に着目し遷移金属のドーピング効果を解明すること、と定めた。その上で、太陽熱発電で用いられる酸化セリウムの高効率水素生成のメカニズムについて、ミクロレベルの原子間結合に着目し、水素生成を可能とする金属酸化物の研究を行った。具体的には、酸化セリウム中のセリウムイオンと酸素イオンとの結合や遷移金属イオンとの結合状態を調べた。この研究を通して、遷移金属イオンの空間的な広がりともいえる d 軌道の空間異方性が金属ドーピング効果を引き起こす要因であることを明らかにした。しかし、イオン間の結合状態を明らかにするという研究（ミクロな視点からの考察）だけでは、実験事実を間接的に説明するのみで、より直接的な説明の必要性を感じていた。そこで西村氏は、博士研究ではエントロピーやエンタルピーといった熱力学を取り入れた考察（マクロな視点からの考察）を行うために熱力学計算を新たに導入し、実験結果との比較を行うことを試みた。またその結果として、水素サプライチェーンで利用される遷移金属をドーピングした材料合成に関する指針を理論計算の見地から明示することも試みた。

近年では、世界で必要とされるエネルギーの総量の増加に加え、将来のエネルギー消費の増大が注視されているため、多様なエネルギー生産が模索されている。そうした中で、水素エネルギーがクリーンエネルギーとして注目を集めると同時に、水素の生産・運搬・貯蔵・利用といった幅広い研究が進められている。本研究では、水を高温高压下で金属酸化物を触媒として分解し、水素を得ることができる水素生産材料に焦点をあてた研究を行った。具体的には、水素発生材料である酸化セリウムへの遷移金属ドーピングの影響を電子状態と熱力学との関係性から言及した。さらに、金属錯体、金属超原子（金属クラスター）、金属といった金属化合物を例に挙げ、遷移金属のドーピング効果に関して、ドーピングされた遷移金属中の d 軌道と関連付けた考察結果の説明も行った。以下に西村氏の博士論文の章立てを説明する。

第一章では、本研究の研究背景について説明した上で、水素サプライチェーンで利用されている金属ドーピングされた金属化合物材料に関して、現段階で報告されている事例を参照し言及されている。

第二章では、世界のエネルギー問題を指摘した上で、現在の水素エネルギーの生産・運搬・貯蔵・利用の技術を述べられている。

第三章では、本研究で利用した第一原理計算である DV-X α 分子軌道法と VASP (The Vienna Ab initio Simulation Package) の基礎的な計算手法の解説、ならびに理論計算で用いられる数式が記述されている。

第四章では、太陽エネルギーを利用した水素生産で利用されている金属酸化物に焦点をあて、DV-X α 分子軌道法を介したマイクロレベル（イオン間の結合状態）における材料評価に関して言及されている。具体的には、水素生産能力を向上させる遷移金属ドーピング操作の影響を金属酸化物中のイオン間における電子状態の変化から説明された。また、電子状態変化の差異は、遷移金属の d 軌道の空間的な広がり（空間異方性）に由来することを説明し、ドーピング金属種ごとにイオン間における結合性軌道と反結合性軌道の形成に着目することで、遷移金属ドーピング効果に関して言及されている。

第五章では、マイクロレベルで言及した金属酸化物に関して、VASP を介したマクロレベル（金属酸化物の熱力学特性）の議論が展開されている。具体的には、エンタルピーやエントロピーの値を参照し、金属酸化物の熱酸化還元反応条件や金属酸化物への遷移金属ドーピングの影響を明らかにした。

第六章では、第五章で明らかとなった事項を踏まえて、遷移金属をドーピングした酸化セリウムにおいて、熱反応前後のエンタルピー差に関する説明を行った。加えて、理論計算によって算出されたエンタルピー値を元に、熱反応に適したドーピング金属なのか否かの議論を行った。

第七章では、金属酸化物を除いた金属系酸化物（金属超原子、金属、金属錯体）に焦点をあて、ドーピングされた遷移金属の d 軌道が果たす役割について、第一原理計算の結果から判明した事項を各材料ごとに説明した。またそれらの金属化合物材料に関して、ドーピングされた遷移金属の d 軌道と紐づけた遷移金属のドーピング効果に関して叙述した。

第八章は、西村氏の博士論文のまとめとなる。

以上、本博士研究では、金属化合物への遷移金属のドーピング効果に関して、遷移金属の d 軌道が及ぼす影響を明らかにし、実験で確かめられた金属のドーピング効果を理論的に説明できることを見出した、学術的にも高いレベルの研究成果である。

最終試験結果の要旨

公聴会は 2 月 10 日（金）15 時から 17 時まで開催された。最初に一時間弱、博士論文の内容について説明を行った。具体的には、①金属酸化物における太陽熱発電で用いられている酸化セリウムを用いた水素ガス発生メカニズムやその際の金属のドーピング効果、更に水素エネルギーのサプライチェーンなどについて、次に②2 つの電子状態計算手法である DV-X α 法と VASP 法のそれぞれの特徴やポテンシャル項のとり方、また各々の計算手法が所掌するマイクロ領域とマクロ領域について、特に VASP 法を用いたマクロ領域の格子振動を取り入れた熱力学パラメーター（エントロピーやエンタルピー）の計算方法についての説明

がなされた。その後、研究結果と考察の説明がなされた。具体的には、③-1：DV- $X\alpha$ 法を用いた遷移金属がドーピングされた際の結合の強度の増強、③-2：DV- $X\alpha$ 法を用いた反結合軌道のエネルギーの安定化、③-3：VASP法を用いた熱還元反応前後におけるギブスの自由エネルギーの変化、③-4：VASPを用いた格子中酸素欠陥による金属周りの結合状態の変化に、③-5：VASPを用いた反応エンタルピーの変化、である。その後、一時間強に渡り質疑応答がなされた。具体的には、●エントロピーとエンタルピーの熱力学計算の具体的な方法について、●トータルエントロピーの求め方について、●配置エントロピーと振動エントロピーの割合について、●反応エンタルピーや内部エネルギーの求め方について、●周りの環境の影響について、●平衡状態について、●平衡反応時の温度 (T_c) の変化と ΔS や ΔH の変化について、●太陽光の熱利用について、●分子軌道の結合性、反結合性の寄与について、●モデルの妥当性や精度について、●金属の d 軌道の関わりについて、●波動関数の描画について、●配位数との関係について、●マンガン以外の遷移金属について、●水分解反応の温度について、●マンガンの価数の変化について、などである。西村氏はこれらの質問に対して、的確に回答した。引き続き、最終試験を行った。以上の公聴会および最終試験における研究内容説明および質疑応答から、学位申請者は研究テーマの設定、課題解決の手法の選択、問題解決の知識と技能に加え、研究結果をまとめ、説明する能力があり、博士学位に値する知識と能力を備えていると本学位審査委員会は判断し、最終試験を合格と評価した。