T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	二酸化チタンおよびその関連物質の電子状態と熱力学的性質に関する第一原理に基づく研究
Title(English)	Electronic, Quasiparticle, and Thermodynamic Properties of Titanium Dioxide and Its Related Materials: A Systematic First-principles study
著者(和文)	青木祐太
Author(English)	Yuta Aoki
出典(和文)	学位:博士（理学）, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9923号, 授与年月日:2015年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:斎藤　晋,中島　章,神谷　利夫,村上　修一,古賀　昌久,梅澤　直人
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9923号, Conferred date:2015/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第　　号		学位申請者氏名		青木 祐太	
論文審査 審 査 員		氏　名	職　名		氏　名	職　名
	主査	斎藤 晋	教授	審査員	古賀 昌久	准教授
	審査員	中島 章	教授		梅澤 直人	主任研究員
		神谷 利夫	教授			
		村上 修一	教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、「Electronic, Quasiparticle, and Thermodynamic Properties of Titanium Dioxide and Its Related Materials: A Systematic First-Principles Study」と題し、以下の７章からなる。

第一章「Background」では、まず、二酸化チタンが 11 種の結晶多形を持つこと、その中でルチル（rutile）、アナターゼ（anatase）、ブルカイト（brookite）、TiO_2-II の４種が自然界で発見されていることが述べられている。そして、ルチルが強い触媒作用を持ち、水の光分解反応を引き起こすことを発見した著名な実験研究が紹介されている。その触媒作用のメカニズムとして、二酸化チタン結晶はバンドギャップが 3eV 程度の半導体電子構造を持つこと、そして光誘起された伝導帯の電子と価電子帯のホールが、水分子の還元および酸化反応を引き起こし、それぞれの反応の結果、水素分子と酸素分子が生成されることが説明されている。現在、水素分子はクリーンなエネルギー源として期待されており、二酸化チタンの触媒作用により太陽光エネルギーを用いた水素分子の合成がより効率的になされれば大変意義深い研究展開となること、さらに、そのためにはより浅い価電子帯を持ち、可視光も含めた太陽光エネルギーの広範なスペクトル領域を用いることができる触媒物質の探索が重要であると指摘されている。そして、本論文では、その候補物質として窒素ドープ二酸化チタン、黒色二酸化チタン（Black TiO_2）、酸窒化チタンを取り上げて、密度汎関数法およびさらに高度なグリーン関数法に基づく第一原理電子構造計算手法を駆使して、安定性、電子構造、そして合成条件を研究すること、さらに、結晶多形のある二酸化チタン各相の熱力学的安定性も研究対象とすることが述べられている。

第二章「The Systems Studied」では、自然界で発見されている４種の結晶多形について、各相の構造パラメータも含めて詳しく説明されている。

第三章「Theory」では、本研究で用いられている理論研究手法について詳述がなされている。まず、密度汎関数法の基礎理論の解説がなされた後、交換・相関汎関数および同ポテンシャルに用いられる局所密度近似 LDA（Local Density Approximation）、一般化された勾配近似 GGA（Generalized Gradient Approximation）、さらに Hybrid Functional 法が説明されている。さらに、擬ポテンシャル法、グリーン関数法を用いた電子構造計算手法である GW 法の説明の後、密度汎関数摂動理論を用いて準調和近似の範囲内での格子振動の計算手法とその自由エネルギーへの寄与の計算方法が述べられている。

第四章「Synthesis Conditions and Electronic Structures of Heavily Nitrogen-Doped TiO_2」では、ルチルとアナターゼに対して高濃度窒素ドープを行う場合について、単純な一原子置換ドープ、酸素欠陥のある系へのドープ、さらに二原子置換ドープの３種のモデルを考えてそのエネルギー論を展開している。特に、窒素源としては N_2 分子に加えて酸化窒素および TiN を考えて、高濃度窒素ドープ二酸化チタンの生成条件を調べている。その結果、ルチル型およびアナターゼ型のいくつかの系が、TiN を窒素源とした場合に生成可能であることを指摘している。そして、それら生成可能と期待される物質の電子構造の予測から、非ドープ系と比較して狭いギャップを持つ半導体となり、可視光に対する触媒活性が期待される場合があることが報告されている。

第五章「Quasiparticle Properties of TiO_2 and Its Related Materials」では、まず、最近発見された黒色二酸化チタンに対して、アナターゼに比較的長い周期で積層欠陥を導入した構造モデルを提唱し、その電子構造を報告している。結果として、価電子帯のすぐ上に新たなバンドが２本出現し、全体として価電子帯頂上が持ち上がる形となり、可視光吸収を説明できるモデルであることが示されている。酸素欠陥、さらには合成時に導入されている可能性のある水素原子などを導入することで、各種実験をより定量的に説明できることが期待される。章の後半では、Ti_2O_3 結晶を基にして構築された７種の酸窒化チタンモデル系について、その安定性と電子構造が報告されている。そして、そ

れら物質では、価電子帯頂上のエネルギーが上昇し、やはり可視光に対する触媒活性が期待されることから、大変興味深い系であることが指摘されている。

第六章「Thermodynamic Properties of TiO_2」では、多くの結晶多形を持つ二酸化チタンの各相の中で、特にルチルとアナターゼに着目して、両相の安定性を比較している。格子振動の計算結果からヘルムホルツ自由エネルギーを得て、格子定数の温度変化、体積弾性率などが高い精度で予測できることが報告されている。そして、ギブスの自由エネルギーの計算から両相の境界線が得られること、さらに実験で観測されるアナターゼからルチル相への非可逆な変化は、局所密度近似を用いた場合の相境界でよく理解できることが報告されている。

第七章「Summary and Concluding Remarks」では、本研究で得られた結果についてまとめた後、今後の二酸化チタン関連物質の研究展開のなされるべき方向についても議論している。

以上をまとめると、申請者は、触媒活性が高いことから非常に注目されている二酸化チタンとその関連物質について、最先端の電子構造計算手法を駆使して有用なバンド構造を持つ複数の系の提案を行い、さらにルチルとアナターゼという、結晶多形を持つ二酸化チタン各相の中で最も重要な二つの相間の安定性の比較を行った。これらの成果は物質科学と物性物理学における重要な寄与であり、その発展に資するものである。本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。