

| | |
|------------|--|
| 氏名 | よしお さとし 吉尾 里司 |
| 研究科, 専攻の名称 | 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻 |
| 学位論文題目 | 日射遮蔽材料の光学特性および耐候性の 第一原理シミュレーションと理論的設計 |
| 論文審査委員 | 主査 東北大学教授 久保 百司 東北大学教授 大谷 博司 東北大学教授 浅井 圭介 |

論文内容要約

エネルギーの利用効率を高め、エネルギー消費を抑制することは持続可能な社会を実現する上で重要である。室内や車内を快適な温度に下げるときの冷房に多くのエネルギーが消費されているが、窓ガラスに遮熱対策をし室内に流入するエネルギー量を減らすことで、冷房に使用されるエネルギー消費を抑制できる。遮熱ガラスは、太陽光エネルギーのうち不要な紫外光と赤外光を遮蔽し、可視光のみを透過することが求められる。遮熱ガラスを実現するための有力な方法として、ナノ微粒子の局在表面プラズモン共鳴(localized surface plasmon resonance:LSPR)を利用する方法が知られている。ITO($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)や ATO($\text{Sn}_2\text{O}_3:\text{Sb}$)などの透明導電酸化物100nm以下のナノ微粒子にして分散すると、可視光領域で高い透明性を示し、かつ近赤外光領域では局在表面プラズモン共鳴により強い吸収を示す。これらのナノ微粒子をガラスに塗布することで遮熱ガラスを実現できる。

ITO や ATO などの透明導電酸化物は3.3eV以上のバンドギャップを持ちほぼ完全な透明性を示し、かつ元置換によりドーパされた電子が自由電子となる。透明導電酸化物は数多くの応用例があるが、実際の応用製品における最終的な透過率は、種々の混合材料や膜構成によって可視光透過率ははるかに低い20-70%で使用される例が多く、出発原料としては必ずしも完全な可視光透明性は必要とされない。可視光領域において大きな吸収を持たなければ、完全に透明ではなくても適用可能な応用例は多く存在する。このような透明導電酸化物に近い透明性を持つ導電材料もしくはプラズモン材料は、透明導電酸化物に比べて導電性、コスト、耐候性、加工性などに優位性を持つ場合があり、工業的にも材料選択の幅を広げることができる。

そのような材料として LaB_6 や $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ が知られており、日射遮蔽材料として実用化されている。ITOやATOは可視光領域で高い透過率を示すものの、赤外光領域の透過率も高いため日射遮蔽性能はそれ程優れていない。一方、 LaB_6 は可視光領域での透過率はITOやATOにやや劣るものの、エネルギーの大きい近赤外光の遮蔽性能が優れている。さらに $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ は可視光の高い透過率と近赤外光の高い吸収性能を両立している。

遮熱ガラスの近赤外光の吸収性能を高めることによりエネルギー消費をさらに抑制できるため、 LaB_6 、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ よりも透明性が高く、近赤外光の吸収性能が高い新規日射遮蔽材料が求められている。また、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ は可視光透明性と近赤外光の吸収性能を高レベルで両立した優れた日射遮蔽材料として応用が進められているが、実用面においては、UV照射による着色(フォトクロミズム)や、高温、高湿下での近赤外吸収性能の劣化(脱色現

象)が報告されており、その用途を広げる上での障害となっている。透明性が高く、近赤外光の吸収性能が高く、かつ耐候性に優れた新規日射遮蔽材料は、冷房に使用されるエネルギー消費を抑制するために非常に重要である。本研究の目的は、計算科学により日射遮蔽材料の光学特性および耐候特性のメカニズムを解明することと、高性能な新規日射遮蔽材料を設計することである。

第1章は緒論であり、本研究の背景、目的、および本論文の構成を説明している。

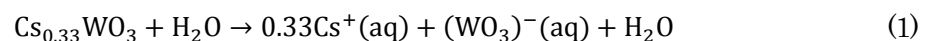
第2章では、本研究に用いた第一原理計算の理論的背景を示し、さまざまな物理量を決定するための計算方法について説明している。

第3章では、第一原理計算を用いて日射遮蔽材料 LaB_6 の光学特性を高精度に再現することを試みている。従来の光学特性の第一原理計算は実測値との合致が良くなく、さらに、研究対象もバルクの光学特性に限られていた。本研究において、価電子帯のバンド構造を高精度に再現するハイブリッド汎関数を使用してバンド間遷移による吸収を計算すること、バンド間遷移による吸収に加えて自由電子の寄与を Drude 項として取り込むことを提案し、 LaB_6 の光学特性を第一原理計算により高精度に予測できることを示した。さらに、一粒子散乱の厳密解である Mie 散乱理論を組み合わせ、ナノ粒子分散体の光学特性を計算し、実測値との比較を行った。その結果、ナノ微粒子分散体の光学特性は第一原理計算と Mie 散乱理論を用いることにより精度よく再現できることが明らかになった。本研究の手法を用いることで、誘電関数が未知の物質についても第一原理計算によりバルクおよびナノ微粒子分散体の光学特性を予測することが可能と考えられ、第一原理計算による新規日射遮蔽材料の探索が可能となった。この手法を用いて第一原理計算により希土類六ホウ化物 RB_6 ($\text{R}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ac}$) の光学特性を調査した。 RB_6 はいずれも似たバンド構造を持ち、 R-d/B-p の混成軌道がフェルミ面近傍を占めていることを示した。さらに、 RB_6 の $1\text{--}3\text{eV}$ 領域における透明性の由来を検討し、 X 点と Γ 点近傍を除きワイドバンドギャップ構造であること、 X 点と Γ 点近傍では軌道間の遷移確率が Fermi 禁制遷移のため低くなっていることが要因であることを明らかにした。 RB_6 をナノ微粒子にすることで、 $1\text{--}3\text{eV}$ 領域にある透明性の高い領域は 1eV 程度ブルーシフトし、それにより高エネルギー側の透過性が向上することがわかった。 RB_6 ナノ微粒子の可視光透過幅を決定する要因は、低エネルギー側では局在表面プラズモン共鳴による吸収であり、高エネルギー側ではバンド間遷移による吸収である。 RB_6 では、 R のイオン半径の増加に伴い、自由電子バンドの傾きを増加させて有効質量を低下させ、したがって、プラズマ周波数が増加し、低エネルギー側の透過性を下げる。また R-d/B-p 軌道重なるの増加により、反結合エネルギーが高くなりバンドギャップを増加し、バンド間遷移をブルーシフトさせて、高エネルギー側の透過性を上げると考えられる。

第4章では、ナノ微粒子分散体として最も優れた日射遮蔽特性を示す $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ の光学特性を再現することを試みている。 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ はメタリックな外観であり、Cs が自由電子を放出するため、自由電子による光吸収の考え方が主流であるが、誘電関数の虚部において 1.6eV 付近に自由電子吸収とは異なる吸収ピークを持つことが知られており、その吸収機構は明確になっていない。本研究では一般化勾配近似 (generalized gradient approximation: GGA) に局在電子の相互作用を加えた GGA+U 法を用いて、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ の誘電関数を計算し、1.6eV 付近の吸収を除き、実測値をよく再現することを示した。さらに、1.6eV 付近に現れる吸収ピークの由来を明らかにするために、酸素空孔の影響について検討した。酸素空孔を導入することで価電子帯下部に局在準位が形成され、1.6eV 付近に吸収ピークが出現し、ポラロニックな吸収の起源となることが明らかになった。特に、酸素空孔が W 面に生成し、 $\langle 100 \rangle$ 方向に無限長に配列する構造の誘電関数は、実測値と非常に良い一致を示すことがわかった。これにより、1.6eV の吸収は酸素欠陥に由来し生じていることが明確になった。

第5章では、 $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-y}$ において Cs に由来する電子と酸素欠陥に由来する電子の違いを明確にすることを試みている。x と y の値を変化させて $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-y}$ を合成し、格子定数の変化を a 軸長と c 軸長の平面図にプロットしたところ、直線上に載ることがわかった。Cs 量あるいは酸素欠陥量の増加により a 軸長は収縮し、c 軸長は伸張するが、これらの構造変化は、伝導帯の $W-5d$ への電子供与による擬 Jahn-Teller 歪みの緩和として解釈できることを示した。Cs 量の変化による a 軸長、c 軸長の変化は、酸素欠陥量の変化に由来する a 軸長、c 軸長の変化よりも大きく、Cs 由来の電子と酸素欠陥由来の電子の場合で擬 Jahn-Teller 歪みの緩和効率が著しく異なることを示しており、酸素欠陥由来の電子は大部分が局在していることを示唆している。第一原理計算により $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-y}$ の電子状態を解析し、Cs 由来の電子が $W-5d_{yz}$ と $5d_{zx}$ 軌道のバンドに入り自由電子になるのに対し、酸素欠陥由来の電子は $W-5d_{xy}$ と $5d_{x^2-y^2}$ の局在軌道に入ることを示した。したがって、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ の光学吸収は、Cs 電子から導出された $5d_{yz}$ および $5d_{zx}$ 軌道の自由電子、および酸素欠陥から導出された xy 平面内の局在電子による吸収と理解することができ、本研究により、自由電子と局在電子の共存に基づく光吸収モデルを提案した。

第6章では、日射遮蔽材料の耐候性に注目し、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ の劣化挙動の解析を試みている。 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ の劣化現象の本質は、高温、高湿下での Cs の脱離であり、Cs 脱離とともに表面層が透明な WO_3 層に変質して近赤外光の吸収性能が失われることが報告されているが、その反応は不明確であった。本研究では、第一原理分子動力学を用いて Cs 脱離反応を直接追跡することを提案した。加速分子動力学法の手法を用いて、Cs の脱離反応を可視化し、Cs がイオンとして脱離し、Cs が脱離した空隙には中性の H_2O が侵入することを明らかにし、劣化反応式として、以下の反応式を提案した。



さらに Cs 脱離反応の自由エネルギー変化が正であり、逆反応に活性化障壁が存在しないことから、 H_2O 分子の

みの環境ではレアイベントとしての Cs の脱離は発生するものの、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ のマクロな劣化反応は進行しないと考えられる。さらに、Cs-W- H_2O 系の電位-pH 線図を作成し、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ と H_2O が熱力学的に安定に共存する領域があること、一方、酸化環境では $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ よりも $\text{Cs}^+ + (\text{WO}_3)^-$ が熱力学的に安定であることがわかった。すなわち、酸化領域ではレアイベントによって生じた $(\text{WO}_3)^-$ が容易に (WO_3) になると考えられ、マクロに劣化反応が進行する。第一原理分子動力学と電位-pH 図の考察から、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ の劣化反応は、Cs がイオンとしての脱離する反応と $(\text{WO}_3)^-$ の酸化反応の 2 段階反応によって進行することを明らかにした。劣化反応が 2 段階の反応であり、 H_2O のみの環境ではマクロな劣化が進行しないという結果は実験事実とよく整合する。さらに、劣化を抑制するために表面の元素置換について検討を行い、表面を S で置換することにより Cs の脱離を抑制できることを示した。Cs の脱離抑制には立体障害による方法が有効であると考えられる。

第 7 章は結論であり、本論文を総括している。

結論として、本研究により、従来の透明導電性酸化物とは異なる日射遮蔽材料である LaB_6 および $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ の光学特性の発現メカニズムを微視的に明らかにした。第一原理計算に基づき、誘電関数を高精度に再現できることを示し、ナノ微粒子として分散させたときの光学特性を予測する方法を提示した。 LaB_6 および $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ のような日射遮蔽材料の探索にはかなりの実験的負荷が払われてきたが、計算科学により理想的な日射遮蔽材料を探索することを可能にした。このことは、日射遮蔽材料の分野だけでなく、エレクトロクロミック材料やフォトクロミック材料などの光制御材料の分野にとっても重要な知見である。さらに、従来、計算科学の対象としてはあまり考慮されていなかった耐候性について、第一原理分子動力学と電位-pH 図を用いて解析する方法を提示した。この手法は、日射遮蔽材料の分野に限らず工業的に重要な耐候性を改善する道筋を示した点で非常に重要である。本研究の成果をもとに、計算科学による高い可視光透明性、高い近赤外光吸収性能、および優れた耐候性を有する材料の設計が期待される。