



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Automated Discovery and Design Principles of Two-Dimensional Materials Using a High-Throughput First-Principles Framework
Author(s)	鈴木, 創
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(総合化学)
Dissertation Number	甲第16857号
Issue Date	2026-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16857
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99702
Type	doctoral thesis
File Information	SUZUKI_Hajime_abstract.pdf, 論文内容の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（総合化学） 氏名 鈴木創

学 位 論 文 題 名

Automated Discovery and Design Principles of
Two-Dimensional Materials Using a High-Throughput First-Principles Framework
(ハイスループット第一原理計算ワークフローによる二次元材料探索と設計指針の解明)

本研究は、原子レベルに薄いシート材料である二次元材料に焦点を当て、その設計指針の確立を目指したものである。代表例であるグラフェンは、高い表面積と導電性を活かし、トランジスタや透明導電性フィルム、スピントロニクスデバイスなどへの応用が期待されている。このように、二次元材料は通常のバルク材料とは異なる性質を示し、多様な分野での応用可能性を有している。グラフェンは2004年の単層剥離まで50年以上にわたり理論上の存在であったが、その合成を契機として、窒化ホウ素、遷移金属ジカルコゲナイド、シリセン、黒リンなど、層状材料からの剥離による二次元材料の多様性が大きく広がった。一方で、2010年代にはバルクに由来しない構造を持つボトムアップ型二次元プロトタイプが第一原理計算により理論的に予測され、非六員環を持つ炭素同素体であるオクタグラフェンやグラフェニレンが水素貯蔵や膜材料候補として、ハニカムカゴメ格子の酸化バナジウムがスピントロニクス材料候補として提案された。さらに2020年代には、ビフェニレンネットワークの有機合成や、ハニカムカゴメ格子酸化バナジウムのプラチナ表面上での気相反応による合成が報告され、理論上の存在であったボトムアップ型二次元材料が現実の材料として現れつつある。このような背景のもと、近年ボトムアップ型二次元材料の理論予測は盛んに行われているが、従来型の個別研究が中心であり、体系的な設計指針は明らかになっていなかった。そこで本研究では、ボトムアップ型二次元材料の設計指針の確立を目的とした。

本論文は全6章からなる。第1章では序論として上に示した研究背景を記した。第2章では、本研究で利用した計算手法について説明した。第3章から第5章は3種類のボトムアップ型二次元材料の設計指針を明らかにした。第6章では本研究の全体を総括した。第3章から第5章の要約を次に示す。

第3章ではハニカムカゴメ格子に対するハイスループット第一原理計算ワークフローを構築し、二次元磁性体の設計指針を明らかにした。ハニカムカゴメ格子は、ハニカム格子のディラックバンドとカゴメ格子のカゴメバンドを併せ持ち、ハーフメタルやトポロジカル絶縁体、スピンプラストレーションなど多様な物性を発現し得る格子である。そのため、スピントロニクスや量子コンピュータへの応用、さらに物理の基礎理論を検証するためのプラットフォームとして注目されている。従来のハニカムカゴメ格子の理論研究は、個別のDFT計算による物性予測が中心であり、一部の遷移金属酸化物や硫化物に対象が限られていた。また、DFTソフトや交換相関汎関数など評価手法が統一されておらず、異なる組成どうしの比較が難しいという問題があった。本研究では、ハニカムカゴメ格子の組成範囲を広げ、これまでの理論研究を繋ぐことを目的として、統一的な評価指標による包括的な物性予測を行うハイスループット第一原理計算ワークフローの構築を行った。構築したワークフローでは、元素置換により530個の候補組成を生成し、凝集エネルギー、構造安定性、磁性配置を評価した。さらに、条件を満たす61個の候補組成に対して磁気秩序と電子構造計算を行った。得られた大量の物性データを可視化するこ

とで、材料組成と物性の関係性を明らかにし、元素の選択が安定性、構造、磁性配置、電子構造、磁気的基底状態、磁気秩序、キュリー温度に影響を与えることを示した。その結果、面直磁気異方性を有する強磁性金属 17 個、ハーフメタル 12 個、反強磁性金属 10 個の候補を見だし、さらに 12 個の強磁性材料が 300 K を超える高いキュリー温度を示すことを明らかにした。本研究は、ハニカムカゴメ格子に関する既存の理論研究を接続し、スピントロニクスおよび量子情報材料の開発に向けた設計指針を与えるものである。

第 4 章では二次元同素体の安定性と電子構造を一貫した計算条件で比較し、半導体材料の設計指針を示した。バルクのリンは黄リン、赤リン、黒リン、紫リンなど多様な同素体を取りうるが、二次元材料においても、二次元黒リンから剥離された単層黒リンに加え、平面充填をモチーフとした八角形相やカゴメ相など様々なリンネットワークが提案されている。しかし、それぞれの二次元リンネットワークの形態と電子物性の対応関係は明らかでなかった。本章では、二次元リンネットワークに対して一貫した条件で第一原理計算を行い、黒リン相、八角形相、カゴメ相の電子構造を比較した。その結果、八角形相は黒リンと比べてバンドギャップが広がり、カゴメ相では逆にバンドギャップが狭まること、さらに黒リン相がダイレクトバンドギャップを持つのにに対して、八角形相およびカゴメ相はインダイレクトバンドギャップを示すことを明らかにした。これにより、二次元リンの平面構造により半導体のバンドギャップを制御できることを示し、太陽電池や光触媒などへの材料設計指針を与えた。併せて、八角形相およびカゴメ相の合成条件を検証した。金属担持体選択のために金属／二次元材料界面のスラブモデルを構築し、安定性解析からリン八角形相が金表面で安定であることを示した。さらに、石英管内での金と黄リンの気相反応によりリン二次元材料の合成を試みた。生成物に対する X 線回折法、走査型電子顕微鏡、X 線光電子分光法解析から、リンが金バルク内部まで浸透し、リン化金相が形成されていることが示唆された。

第 5 章では官能基化グラフェン上の金属吸着を一貫した条件で評価し、エネルギー貯蔵材料の設計指針を導出した。ボトムアップ型二次元材料はオクタゴナル相やカゴメ相など多様な平面構造だけでなく、均一に官能基が導入されたグラフェンへと拡張している。2010 年にはフッ素化グラフェンであるフルオログラフェンが合成され、その誘導体としてシアノグラフェンやグラフェン酸が報告されている。二次元材料は一般にバルクより多くの金属吸着サイトを持ち、バルクの約 2 倍の理論容量を持つとされる一方、グラフェン自体は安定な π 電子系のため金属との安定な化学結合を形成しにくい。本章ではシアノ基導入により金属吸着が維持されるかを検証するため、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の吸着エネルギーをハイスループットの評価した。その結果、Li および Na がシアノグラフェンに対してイオン電池に適した強さで吸着し得ることが示唆された。さらに、スクリーニング結果に基づき、シアノグラフェンとそれに対応する層状材料であるシアノグラファイトのナトリウムイオン電池アノードへの応用可能性を第一原理計算から検討した。シアノ基がナトリウムのイオン化と吸着を促進すること、Nudged Elastic Band (NEB) 解析よりナトリウムイオンが両材料中を常温で迅速に拡散し得ること、また吸着量依存の解析から両者の理論容量がグラファイトのナトリウム理論容量の 10 倍以上、グラファイトのリチウム容量と同等以上となることを明らかにし、シアノグラフェンおよびシアノグラファイトがナトリウムイオン電池アノード材料として有望であることを示した。