



Title	Density Functional Theory-based Studies on Oxygen Interaction with Varied Catalytic Environments for Nano Technological Applications
Author(s)	Aspera, Susan Meñez
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/26260">https://hdl.handle.net/11094/26260</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> 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

## Synopsis of Thesis

Title: Density Functional Theory-based Studies on Oxygen Interaction with Varied Catalytic Environments for Nano Technological Applications

(密度汎関数法に基づくナノテクノロジー応用に向けた多様な触媒環境下での酸素の相互作用に関する研究)

Name of Applicant: ASPERA, SUSAN MEÑEZ

Catalytic reaction involving oxygen has been one of the most studied branches of research field owing to its eminent occurrence in a wide variety of situations. In this study, using density functional theory (DFT)-based analysis, we investigated oxygen interaction on three different catalytic environments: (1) O<sub>2</sub> molecular interaction with a non-metal surface, i.e. O<sub>2</sub> molecule interaction with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (2) interaction as an interstitial within a bulk, i.e. interstitial O ion and its migration in bulk Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, and (3) its vacancy in a metal oxide environment, i.e. O vacancies in HfO<sub>2</sub>.

O<sub>2</sub> molecular interaction with graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) was first investigated to determine how the adsorbate interacts with this easily synthesized carbon-based substrate apart from graphene. Of the different possible adsorption sites analyzed, it was determined that the O<sub>2</sub> molecule is merely physisorbed on the surface in a position near the 2-coordinated N atoms. The interaction was deduced to be due to the valence band top (VBT) of the surface and its lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). This interaction caused surface corrugation and was eventually determined to be a more stable surface structure than the planar. However, this surface corrugation did not provide a more stable interaction with the adsorbate. Influence of two types of dopant, ie a non-metal, B, and a metal, Pt, on O<sub>2</sub> interaction was analyzed. Of the two dopants, Pt doping still provides good interaction with O<sub>2</sub> which was attributed to a better interaction of the  $\pi^*$  orbitals of the O<sub>2</sub> molecule with the *d* orbitals of the metal on the surface than the  $\pi$  orbitals of the metal-free surface.

The interaction of an interstitial O (O<sub>int</sub>) ion and its migration was analyzed on a Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> bulk structure which is composed of interlayer structures of perovskite NiO<sub>6</sub> and rocksalt structure Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The interstitial sites within the Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bilayer of the bulk enabled the possibility of acquiring interstitial atoms and with which, the occurrence of repulsive interaction between the O<sub>int</sub> and the bulk apical O atoms. This causes a seemingly tilted nickelate octahedral of the bulk and is considered a factor in the structural transition between temperature dependent structures. Furthermore, the presence of O<sub>int</sub> may produce different Ni oxidation states (Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>) within the bulk and is an assumed source of p-type conduction along the basal O and Ni atoms containing plane. Two mechanisms for O ion migration were investigated: (1) interstitial migration, and (2) O ion migration through interstitialcy. The second mechanism was found to be more favorable due to less Coulomb interaction between the migrating O ion and the bulk O ion which is one of the sources of the activation barrier for migration. To determine the cause of high ionic and electronic conductivity of Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> and Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>-based structures, the effect of doping on two types cation sites was analyzed: (1) a large cation dopant substituting for Pr, and (2) a smaller cation dopant substituting for Ni. Results show that Pr provides smaller lattice parameter than La, and with which could lead to ease in O ion migration. On the other hand, Cu doping could enhance electronic conductivity as compared with Ga. However, increased Ga doping shortens the lattice parameter, and with these, doping Ga shows favorable characteristics as an electrolyte material

The effect of O vacancies on the electronic property of HfO<sub>2</sub> is evident by the occurrence of a defect state just below the Fermi level as observed in the density of states (DOS) plot of the system. These states was further determined to be localized at the Hf atoms at the vicinity of the vacancy, and that creating a row of these vacancies would create a conduction path such that when electron trapping occurs, band passing the Fermi level are generated thereby causing the system to change from an initially insulating material to a metallic material. These results somehow paved the way for understanding the mechanism of resistive switching observed in

ReRAM devices. The mechanism proposed is based on O vacancy migration between the electrode and the oxide material interface that is triggered by set and reset pulse voltages. Furthermore, it is also shown that a single atom intrusion within the row of oxygen vacancies cuts the conduction path and changes the material back to insulator.

The presence/removal of O on catalysts for different catalytic environment is shown to be a major factor in the functionality of a device. Understanding an O atom's interaction with its catalytic environment was proven to be a powerful method in designing materials.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Aspera, Susan Meñez)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	笠井 秀明
	副 査	教授	掛下 知行
	副 査	教授	岡田 美智雄
	副 査	准教授	後藤 英和

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、触媒環境下およびデバイス中における酸素原子・分子の振る舞いを密度汎関数理論に基づく第一原理計算を援用して解析したものである。ここで示される触媒反応およびデバイス動作における酸素原子・分子の振る舞いの理解は、酸化還元反応および、それによる電子状態変化を基盤とした新規触媒材料・デバイス材料設計に大変重要である。また、反応の原子・分子スケールさらには、電子状態変化におよぶ理論的解析は、実験で実際に観測される反応の機構解明にも有用である。そこで本論文では、酸素が関わる反応を中心として(1)グラファイト状窒化炭素への酸素分子吸着、(2)層状酸化物結晶中の酸素イオン拡散、(3)遷移金属酸化物における酸素欠損、の3つの場合について解析し、それぞれの環境下における酸素の振る舞い、およびそれがもたらす効果について詳細に調査している。

本論文第一章では、グラファイト状窒化炭素( $g-C_3N_4$ )と酸素分子の相互作用について調査している。近年、環境・エネルギー問題から、クリーンなエネルギーデバイスとしてプロトン交換膜燃料電池(PEMFC)の開発が盛んである。 $g-C_3N_4$ は、貴金属を含まない PEMFC カソード電極触媒材料の候補として、注目されている物質である。他の炭素系材料と同様に、酸素分子は  $g-C_3N_4$  上に分子状で吸着でき、その吸着時の相互作用は、主に酸素分子の最低非占有軌道(LUMO)と  $g-C_3N_4$  の価電子帯上端バンド(VBT)間での電荷移動を介して生じていることを見出している。また、ホウ素および白金のドーピングによって  $g-C_3N_4$  と酸素分子の相互作用の変化を解析した結果、ホウ素ドーブでは酸素分子の吸着状態にほとんど変化が見られないのに対し、白金ドーブでは、酸素分子の吸着エネルギーが増強していることを見出している。これは VBT がドーブされた白金により局在化し、その状態と酸素分子の LUMO が強い相互作用することに起因している。このように PEMFC カソード電極触媒反応の律速段階となる酸素吸着特性に関して、貴金属を含まない  $g-C_3N_4$  における酸素吸着機構を解明し、また、ホウ素および白金ドーピングによる同吸着機構への効果を明らかにしている。

第二章では、固体酸化物型燃料電池(SOFC)のカソード電極材料および電解質膜への応用が期待されている層状酸化物の  $Pr_2NiO_4$  を取り上げている。本物質は良好な混合伝導性材料(MIEC)であることが実験で知られている。本論文では酸素イオン拡散機構、およびドーピングによる電子伝導性の抑制効果について理論的に解析を行っている。 $Pr_2NiO_4$  バルクは  $NiO_6$  ペロブスカイト中間層と  $Pr_2O_2$  岩塩相で構成されており、結晶構造は、低温で斜方晶(LTT)、高温では正方晶(HTT)をとる。両相の違いは、低温において見られる Ni 八面体の c 軸に対する傾きが、高温では見られなくなる点にある。Ni 八面体の傾斜は、バルク中に存在する酸素イオンと近傍の Ni 八面体を構成する酸素原子との反発に起因していることを見出されている。そこから、LTT から HTT への遷移は酸素イオンの存在によって引き起こされることを見出している。 $Pr_2NiO_4$  バルク内の酸素イオンの拡散機構に関して、間質形と侵入形のシミュレーションをすることにより、侵入方が優位であることを指摘している。ここで、間質形とは、格子間に存在する過剰な酸素イオンが格子間のみを拡散するのに対し、侵入形では、格子間酸素イオンがニッケル八面体の頂点に位置する酸素原子と押し入れ替わり、格子間に押し出された酸素イオンが再び同様の過程を繰り返すことで拡散が生じる。シミュレーションの結果、後者の活性化障壁が前者より小さい事を明らかにしている。このような  $Pr_2NiO_4$  の高いイオン伝導性を活かして電解質

膜へ応用するには、電子伝導性を抑制しなければならない。本論文では、 $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  系材料へのドーピングによる抑制効果の調査も行っている。その結果、Ni サイトへ高密度 Ga をドーピングによって、電子状態が変調し電子伝導性抑制されることを指摘している。このように、高いイオン伝導性を示す酸素イオン拡散機構を解明し、さらにそのイオン伝導性を損なわず電子伝導性を抑制して、電解質膜材料に資する物質設計を示している。

第三章では、次世代不揮発性メモリと期待される抵抗変化型メモリ (ReRAM) に用いられる遷移金属酸化物の一つ  $\text{HfO}_2$  材料中における酸素欠損の振る舞いについて調査している。第一原理シミュレーションの結果  $\text{HfO}_2$  内に存在する酸素欠損が一行に並ぶとき、そこに連なった電子準位が形成される。その電子準位は、丁度フェルミ面近傍に位置するため、伝導性を有すると指摘している。すなわち、酸素欠陥列に沿った伝導パスが、本来絶縁体である遷移金属中が形成されることを示している。さらに、単一酸素原子が酸素欠陥列に侵入することで伝導パスが切断され、再び絶縁体へと戻ることも示し、ReRAM のスイッチング機構を明らかにしている。

本論文で取り扱っている酸素の関連する反応は、様々な反応の基本となりうるものであるが、それ自体の反応機構解明は、環境・エネルギー問題の観点、および次世代エレクトロニクス開発からも重要である。ここで示されている結果は、種々の材料における酸素の振る舞いを明確にし、さらに触媒能、イオン伝導性、電子伝導性などの物質の機能向上を目的とした系の操作手法に関する深い洞察がなされている。ここで得られた知見は、応用物理学、とくに物性物理学や関連分野・技術の発展に大いに寄与するものである。よって、本論文は博士の授与に値する論文であると認める。