

Title	Theoretical Study on The Role of Oxygen Vacancy in The Improvement of Metal Oxides' Reactivity for Green Technology Applications
Author(s)	Nguyen, Hoang Linh
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/54008
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

Abstract of Thesis

Name (Nguyen Hoang Linh)

Title

Theoretical Study on The Role of Oxygen Vacancy in The Improvement of Metal Oxides' Reactivity for Green Technology Applications

(グリーンテクノロジーに向けた金属酸化物の反応性向上における酸素欠陥の役割に関する理論的研究)

Abstract of Thesis

Metal oxides have attracted a lot of attention because of their various promising industrial applications, especially considering how these materials are chosen for their unique chemical, electrical and optical properties. These properties are often related to the presence of defects in the structure, in particular, oxygen defects (O-vacancies) where studies on their effects are gaining interest in material science. A new approach in materials design called “defect engineering” has been introduced with the purpose of manipulating the nature and concentration of defects in solids in a desired manner for specific and targeted functions. This study reports O-vacancies as effective defects that would enable us to change the characteristics of metal oxides, e.g., geometric and electronic structures, the corresponding chemical and physical reactivity, for promoting a desired reactivity. By density functional theory (DFT) calculations, a detailed understanding of the effects of O-vacancies in two metal oxides case studies of well-known catalysts for a lot of green-technology applications is provided: anatase $\text{TiO}_2(001)$ and lanthanum gallate (LaGaO_3)-based materials.

Anatase $\text{TiO}_2(001)$. Anatase TiO_2 is popular as a photocatalyst and non-platinum-based catalyst for fuel cells, with O_2 adsorption as an important step for a lot of catalytic reactivities. Our results show that O_2 molecule is difficult to adsorb on the stoichiometric anatase $\text{TiO}_2(001)$, which is attributed to a strong repulsion from the O ions of the surface. This is in agreement with the experimental observations on anatase $\text{TiO}_2(001)$ for O_2 adsorption. Creation of O-vacancy is favourable on the 2-fold coordinated O ion on the surface, resulting in excess electrons. These excess electrons redistribute locally around the two neighboring 4-fold coordinated Ti ions, and an associated localized defect state appears in the corresponding electronic structure. Calculations with on-site Coulomb interaction parameters, U , show that the localized defect state can be described well with GGA+ U ; however, there is no significant qualitative change on the adsorption of O_2 on this surface regardless of the U value considered. The presence of O-vacancy promotes O_2 adsorption on an initially inert stoichiometric $\text{TiO}_2(001)$ through creation of active site on the surface. The adsorbed O_2 can be found either in superoxide state (O_2^-) and peroxide state (O_2^{2-}), depending on the adsorption configuration. An O_2^- anion was formed when the O-O bond is oriented parallel to the surface, along [010]. And an O_2^{2-} anion forms when O_2 adsorbs perpendicularly to the surface, along [001]. O_2^- state of adsorbed O_2 is more stable than O_2^{2-} state. Healing/migration of the surface occurs when one of the O atoms of the perpendicularly adsorbed O_2 fills the vacant site recovering the stoichiometric surface and the other atom diffuses. By filling the O-vacancy, which is the active site for O_2 adsorption, healing/migration effect could reduce the efficiency of the surface chemical reactions and slow down the catalytic reaction rate. However, this effect has less probability to occur than the O_2 adsorption configuration with O_2^- state. Anatase $\text{TiO}_2(001)$ with O-vacancies, in general, still promotes O_2 molecule interaction with the surface.

Pristine LaGaO_3 (LG) based materials. LaGaO_3 -based materials are known as promising ionic conductors for

electrolyte of SOFC applications. The geometric and electronic structure of pristine/stoichiometric LG is based on the tilting of $[\text{GaO}_6]$ octahedrons from the ideal cubic perovskite structure, which cause the difference in the nature of the bonds of O ions and the surrounding cation ions, especially the bonds with La ions. Equatorial O ions have weaker bonds with La ions than apical O ions. O-vacancy is difficult to form in pristine LG as indicated by the calculated large O-vacancy formation energy. The equatorial O-positions of $[\text{GaO}_6]$ octahedron are found to be more favorable than the apical O-positions for introducing O-vacancy. The effect of O-vacancy on the structural characteristics is primarily observed around the vicinity of the vacancy site. The introduction of O-vacancy leads to excess electrons in the O-deficient LG (LG- δ), which induces accumulation of charge between two 5-fold coordinated Ga ions, and an associated localized defect state appears in the corresponding electronic structure. The appearance of O-vacancy allows the O ion to migrate in LG- δ through O hopping to the O-vacancy site. Calculated potential curves for O-migration shows that the preferable migration paths are along the equatorial edges of the $[\text{GaO}_6]$ octahedron with high activation energy. The mechanism of O-migration reveals that excess electrons enhance not only the repulsive Coulomb interaction between the mobile O and the surrounding Ga ions, but also the attractive Coulomb interaction between the mobile O and the surrounding La ions. Although the presence of O-vacancy induces O-migration through the initially inert LG-based materials, it also produces excess electrons, which is the reason for the high activation energy for O (O-vacancy) migration in pristine LG based materials.

Sr and Mg co-doped (LaSr)(GaMg)O₃ (LSGM) based materials. Doping divalent elements into trivalent cation sites is one way to reduce excess electrons from the creation of O-vacancy, and, consequently, decrease the O-vacancy formation energy and enhance the O-migration. Due to the similarities in ionic radii with the host (La/Ga) ions, Sr and Mg dopants at La and Ga sites, respectively, were chosen. Doping with divalent cations resulted in charge compensation, which reduces the O-vacancy formation energy. It is easier for O-vacancies to be created in co-doped LSGM-based materials than in LG-based materials. Due to the nature of the bond between O ions and the surrounding cation ions, especially Sr and Mg, O-vacancy is easier to form nearest to Sr than nearest to Mg. This explains the experimental observation on the significant role of Sr in increasing O-vacancy concentration. Together with reducing the O-vacancy formation energy, the co-doped LSGM shows the significant decrease in the activation energy of O (O-vacancy) migration. Most of the preferable path for O migration in the co-doped LSGM is still the same as that of the pristine LG-based material, i.e., between two equatorial O positions. The presence of dopants, especially Sr at La sites, introduces other preferable paths, which are from the O positions outside the vicinity of Sr to the O positions nearest to Sr, either on the apical edge or equatorial edge of $[\text{GaO}_6]$ octahedra.

From these studies, we have shown that the presence of O-vacancies has significant effects on the promotion of desired reactivities in initially inert materials. Understanding about the nature of O vacancies in oxide materials allows us to propose ways on improving its efficiency for a desired reaction, e.g., through doping, etc. It raises the interest to further research of O-vacancies in metal oxides.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Nguyen Hoang Linh)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	准教授	Wilson Agerico Tan Diño
	副 査	教 授	森川良忠
	副 査	教 授	山内和人
	副 査	招へい教授	笠井秀明 (国際交流推進センター)

論文審査の結果の要旨

近年、グリーンテクノロジーへの活用が期待されている金属酸化物のイオン伝導性および、金属酸化物表面の触媒反応性において、酸素欠陥の効果が重要視されている。酸素欠陥がどのような構造をとり、それが金属酸化物の電子物性や輸送現象、触媒反応性にどのように影響を与えるかを、原子・電子のレベルから詳細に理解を得ることは、特定の機能を持った材料の設計・改良に寄与する点で非常に重要である。本論文では、アナターゼ型の $\text{TiO}_2(001)$ 表面での酸素還元反応とランタンガレート (LaGaO_3) 系材料での酸素イオン伝導における酸素欠陥の効果に関して、密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算を援用して理論的研究を行っている。

本論文第一章では、光酸化触媒や酸素還元触媒としての応用が期待されている、アナターゼ型の $\text{TiO}_2(001)$ 表面と酸素分子の相互作用について調査している。酸素欠陥の無い清浄表面では、二配位の表面酸素原子と酸素分子間に強い斥力相互作用が働き、酸素分子の吸着が妨げられることが知られている。表面に酸素欠陥を導入して第一原理シミュレーションを行った結果、四配位の表面 Ti 原子に過剰となった電子が局在することを見出し、この局在電子が酸素分子の吸着を促進するため、酸素欠陥サイトは吸着に有利なサイトになることを明らかにしている。また、この酸素欠陥サイトに吸着した酸素分子は、 $[010]$ 方向に分子軸を向けた O_2^- の状態もしくは、表面垂直方向に分子軸を取った O_2^{2-} の状態となりうることを見出している。このうち最も安定な吸着状態は前者の O_2^- 状態であり、これは電子スピン共鳴実験の結果とも良い一致を示していることを指摘している。アナターゼ型の $\text{TiO}_2(001)$ 表面では、酸素欠陥の介在するこのような機構で酸素分子の吸着が促進され、さらに酸素還元能を示すことを見出している。また、吸着した酸素分子のうちの一つの酸素原子が表面の酸素欠陥を塞ぐ修復効果が起こりうることも指摘している一方、酸素原子の表面拡散には高い活性化障壁が存在することを別に見出しており、この修復効果により表面上に存在する他の酸素欠陥が埋められる可能性は低く、広範囲の触媒活性の低減は抑えられることを示している。

本論文第二章では、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の電解質膜としての応用が期待されている、ランタンガレート (LaGaO_3) 系材料における酸素イオン伝導について調査している。 LaGaO_3 における酸素イオン伝導機構は酸素欠陥のホッピング拡散である。そこで、酸素欠陥を導入し、その移動の第一原理シミュレーションを行い、八面体 GaO_6 の ac 面内移動が酸素イオン伝導に対して最も優位であり、エクアトリアル位間において最も起こり易いことを見出している。しかしながら、同時にシミュレーション解析から純粋なランタンガレート系材料では、酸素欠陥の形成エネルギーが大きいため通常酸素欠陥濃度が低く、かつ、酸素イオン伝導に対する活性化障壁は高く、イオン伝導性が低い原因となっていることを指摘している。酸素欠陥の導入により過剰となった電子が酸素欠陥サイト近傍に局在しており、酸素イオンの移動に際して局在電子と酸素イオン間に反発力が働くため、純粋なランタンガレート系材料では拡散障壁が高くなることを明らかにしている。

本論文第三章では、第二章で得られた知見に基づき、酸素イオン伝導における拡散障壁の低減に向けた不純物導入の効果について調査を行っている。具体的には、ランタンガレート系材料のカチオンサイトの La^{3+} を Sr^{2+} に、 Ga^{3+} を Mg^{2+} に置換した材料について検証している。これらの不純物イオンは導入後も酸化数が低くなるため、酸素欠陥サイト近傍の電子局在が抑えられることをシミュレーション結果から確認している。電子局在の抑制の結果、酸素イオンの拡散障壁の低下に加えて、酸素欠陥の形成エネルギーが劇的に低くなることを明らかにしている。本論文において、不純物を導入したランタンガレート (LaGaO_3) 系材料における詳細な酸素欠陥を介在した酸素イオン伝導

機構を解明している。

本論文で取り扱っている金属酸化物材料における酸素分子や酸素イオンの状態遷移が関与した反応機構の解明は、学術的な興味に加えて、環境・エネルギー問題の観点からも重要となっている。ここで示されている結果は、酸素欠陥の導入により金属酸化物の酸素に対する反応性が著しく変化することを明らかにしている。このことは、酸素欠陥を制御することで、電極触媒活性やイオン伝導性といった所望の機能を持った材料の設計・改良が可能であることを表している。また、本論文における金属酸化物およびその表面に対する理解は、実験と理論の双方における今後の研究に対して重要な示唆を与えるものとなっている。これら得られた知見は、応用物理学、特に物性物理学ならびに関連分野の科学および技術の発展に大いに寄与するものである。よって、本論文は博士授与に値する論文であると認める。