

Zrをドーブしたアナターゼに関する分子軌道計算

松嶋 茂憲, 小袋 由貴*, 中村 裕之, 新井 正男**, 小林 健吉郎***

Molecular Orbital Calculation of Zr-doped Anatase

Shigenori MATSUSHIMA, Yuki OBUKURO*, Hiroyuki NAKAMURA,

Masao ARAI**, and Kenkichiro KOBAYASHI***

Abstract

The crystal structures of undoped and Zr-doped anatase were optimized by a first-principles molecular dynamics in the framework of generalized gradient approximation (GGA). The calculated lattice constants for undoped anatase were in agreement with experimental values within a difference of 0.21% for a-axis and 3.02% for c-axis. For Zr-doped anatase, a supercell containing 48 atoms was built for Zr-doped anatase and a centered Ti atom was substituted for a Zr atom. When a Ti atom was substituted for a Zr atom, the average length of Zr-O bond increased than that of Ti-O bond by 5.6%. The molecular orbital calculations of undoped and Zr-doped anatase were performed by using a discrete variational $X\alpha$ method on model clusters to reveal the nature of Ti-O and Zr-O bonds. The net charges were +2.38e for Ti and -1.19e for O in Ti-O bond and +2.59e for Zr and -1.23e for O in Zr-O bond. The bond overlap populations defined as a sum of the overlap population of occupied molecular orbitals were 0.11 for Ti-O bond and 0.06 for Zr-O bond. These results mean that Zr-O bond is more ionic than Ti-O bond.

Key words: Zr-doped anatase, first-principles molecular dynamics, discrete variational $X\alpha$ method

1. 緒言

酸化チタンは多形性を示し、anatase, brookite 及び rutile の3つの結晶相がよく知られている¹⁾。これらのうち、前二者は熱力学的な不安定相であるのに対して、rutile は熱力学的な安定相である。特に anatase は、3つの結晶相の中で最も有用な機能性セラミックス材料であり、最近では光触媒材料や色素増感太陽電池材料として注目が集まっている。しかしながら、anatase は熱処理温度が増加すると rutile へ相転移を起こす。したがって出発原料から anatase 相を得るためには、より低温で焼成しなければならない。もし、anatase-rutile 間の相転移温度を制御することができれば、anatase 調製法や焼成温度の可変域が拡大して、anatase の用途を一層拡大できる可能性がある。

本研究では、Zr をドーブした anatase では anatase-rutile 間の相転移温度が anatase 単独の場合よりも高温側へシフトするという研究報告に着目し、まず anatase と Zr-doped anatase 間の固体電子構造の違いについて分子軌道計算より理論的知見を得ることを目的とした²⁾。

2. 計算方法

まず anatase 及び Zr-doped anatase について第一原理分子動力学法コードである CASTEP を用いて、格子定数及び原子座標に関する構造最適化計算を実施した³⁾。Zr-doped anatase に関する計算には、anatase 構造を a 軸, b 軸, c 軸方向に各々 2 x 2 x 1 倍ずつ拡大し、その中心の Ti 原子を Zr 原子で置換したスーパーセルを使用した。Zr-doped anatase の化学組成は $Zr_{0.063} Ti_{0.938} O_2$ であり、ドーブされた Zr 量は anatase の固溶限界内である。CASTEP 計算は、一般化密度勾配法 (generalized gradient approximation, GGA) の枠内において、ウルトラソフト擬ポテンシャル、Perdew らが提案した交換相関ポテンシャルを用いて Kohn-Sham 方程式をセルフコンシステントに解いた^{4,5)}。平面波のカットオフは 300eV、ブリルアンゾーンにおける k 点のサンプリングは Monkhorst グリッド (6x6x7) を用いて 75 点とした⁶⁾。なお、300eV の平面波カットオフにおいて、Pulay 補正項の影響がないことを確認した⁷⁾。分子軌道計算には、Slater の $X\alpha$ ポテンシャルを組み込んだ Discrete-Variational (DV)- $X\alpha$ 法を用いた⁸⁾。まず、構造最適化された格子定数と原子座標を用いて anatase 及び Zr-doped anatase に関して各々 $[Ti_9O_{38}]^{40-}$ クラスタと $[ZrTi_8O_{38}]^{40-}$ クラスタを作成した (Fig.

*物質化学工学科 5 年生

物質材料研究機構 *静岡大学工学部

1)。2つのモデルクラスターはイオン結晶の電子状態を再現するためにMadelungポテンシャル中に埋め込まれた。基底関数には、Zr:1s-5p, Ti:1s-4p, O:1s-2pの数値的原子軌道を用いた。Zr, Ti及びOの形式電荷は、それぞれ+4, +4, -2とした。分子軌道計算は、入力電荷密度と出力電荷密度がセルフコンシステントになるまで繰り返した。

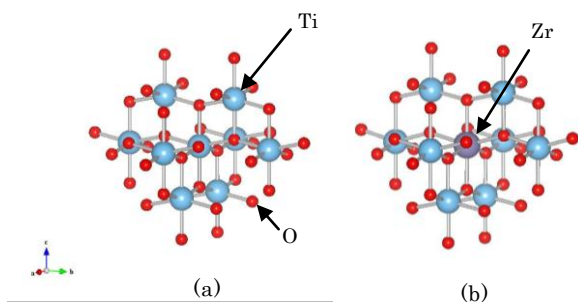


Fig. 1 モデルクラスター (a) $[\text{Ti}_9\text{O}_{38}]^{40-}$, (b) $[\text{ZrTi}_8\text{O}_{38}]^{40-}$

3. 結果及び考察

Table 1 には、anatase の単結晶に関して得られた構造最適化計算の結果を示している。理論的な格子定数は、a 軸及び c 軸方向に関して 3.0%程度の誤差内で実験値とよく一致することがわかった¹⁾。以下では、この格子定数と原子座標を用いて分子軌道計算を実施した。

Fig. 2 には、2つのモデルクラスター $[\text{Ti}_9\text{O}_{38}]^{40-}$ 及び $[\text{ZrTi}_8\text{O}_{38}]^{40-}$ に関する分子軌道エネルギー準位図の結果を示している。HOMO-LUMO間のギャップは anatase について 4.31eV、一方 Zr-doped anatase では 4.34eV とわずかに増加する傾向を示した。

Fig. 3 には、2つのモデルクラスター $[\text{Ti}_9\text{O}_{38}]^{40-}$ 及び $[\text{ZrTi}_8\text{O}_{38}]^{40-}$ に関する状態密度計算結果を示している。原子軌道ごとの部分状態密度の比較から、anatase の価電子帯は O2p 成分から主に構成されており、価電子帯全体にわたって Ti3d 状態と混成していることがわかる。一方、伝導帯は主に Ti3d 成分から成り立っており、O2p 状態と混成している。また、Ti3d 状態は TiO_6 八面体の結晶場のため、低エネルギー側の t_{2g} 状態と高エネルギー側の e_g 状態に分裂している。Zr をドーブすると、Ti3d よりも高エネルギー側に Zr4d 成分を主体とするエネルギー準位が現れ、O2p や Ti3d と相互作用していることがわかる。

Table 1 構造最適化計算の精度 (anatase)

格子定数	a / Å	c / Å
実験値	3.785	9.541
理論値	3.793	9.829
誤差	0.21 %	3.02 %

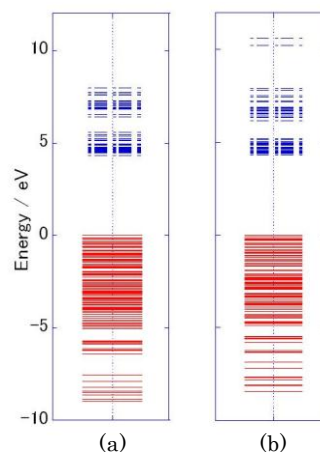


Fig. 2 分子軌道エネルギー準位図 (a) $[\text{Ti}_9\text{O}_{38}]^{40-}$, (b) $[\text{ZrTi}_8\text{O}_{38}]^{40-}$

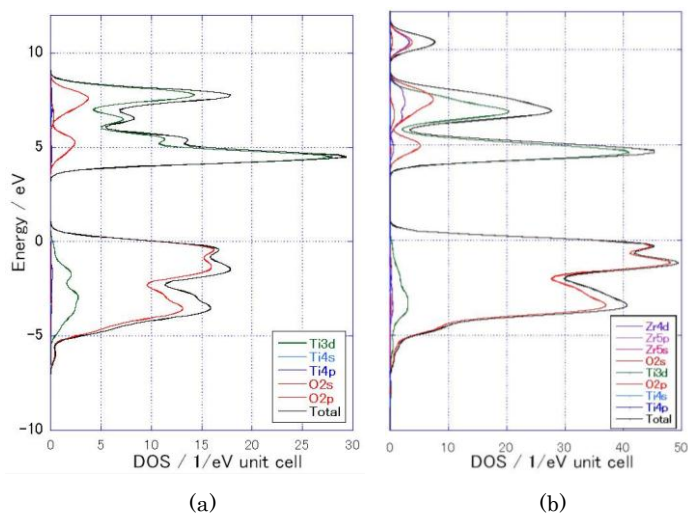
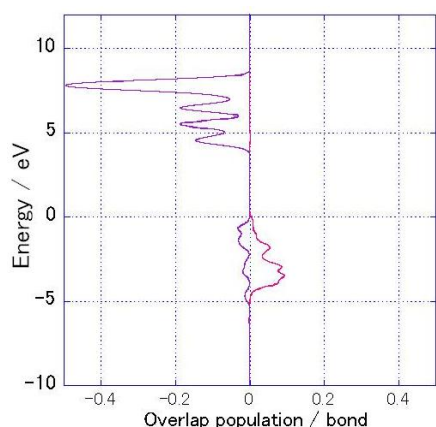


Fig. 3 状態密度 (a) $[\text{Ti}_9\text{O}_{38}]^{40-}$, (b) $[\text{ZrTi}_8\text{O}_{38}]^{40-}$

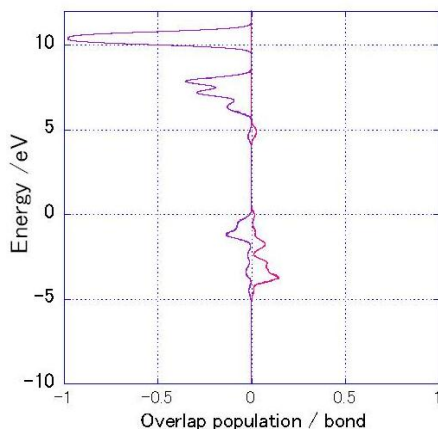
Table 2 Net charge の比較

	anatase	Zr-doped anatase
中心金属	2.38e	2.59e
最近接酸素	-1.19e	-1.23e

続いて、Zr のドーブ効果に関する詳細な知見を得るために、有効共有結合電荷 (Overlap population) (Fig.4) と net charge を求めた。各クラスターの中心に位置する Ti 及び Zr と周囲の酸素との化学結合では、Ti を Zr で置換することによって有効共有結合電荷が減少し、net charge が増加することが判明した (Table 2)。このことは、Ti-O 間よりも Zr-O 間の方がイオン結合性が強いということを示している。



(a)



(b)

Fig. 4 有効共有結合電荷解析
(a) anatase, (b) Zr-doped anatase

Table 3 有効共有結合電荷の比較

	anatase	Zr-doped anatase
結合成分	0.1413	0.2314
反結合成分	-0.0322	-0.1669
Total	0.1091	0.0646

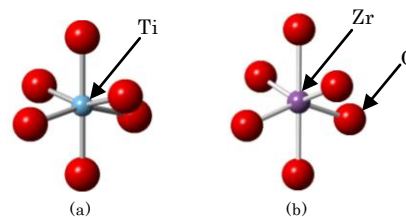


Fig. 5 最小クラスター (a) $[TiO_6]^{8-}$, (b) $[ZrO_6]^{8-}$

Table 4 結合距離および結合角度の比較

	anatase	Zr-doped anatase
結合距離 / Å	1.937	2.037
	1.977	2.125
結合角度 / °	77.64	75.32
	92.63	93.68

Fig. 5 に示すような中心金属と 6 つの最近接酸素からなる最小クラスターに注目し、その結合距離と結合角度について調べ Table 4 にまとめた。イオン半径比の違いから、Ti-O 結合よりも Zr-O 結合の方が結合距離は大きく、結合が歪んでいることがわかる。したがって、Ti を Zr で置換することにより anatase 中に歪みが導入されたといえる。

Zr ドープは置換された Ti サイトにおける格子歪みを増大させ、それが anatase の物性に影響を与えている可能性が示唆される。実際、Zr ドープによる anatase-rutile 間の相転移温度の増加が実験的に確認されており、歪みエネルギーの増加がその直接的な理由としてあげられる²⁾。今後の研究では、anatase と Zr-doped anatase を調製し、UV-vis 測定、熱分析測定および XRD 測定を行い、理論によって得られた知見を検証する予定である。

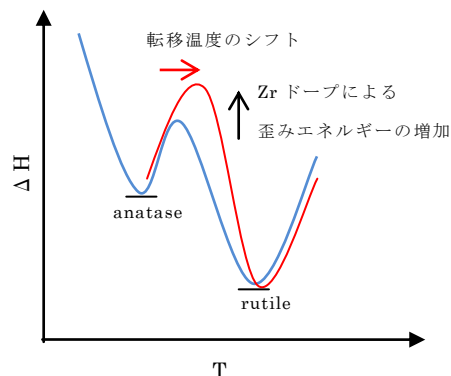


Fig. 6 歪みエネルギーの導入による anatase-rutile の相転移イメージ

4. 結論

anatase と Zr-doped anatase 間の固体電子構造の違いについて知見を得るために分子軌道計算を行い、以下の結果を得た。

1) Zr をドーブすると、アナターゼのバンドギャップは、わずかに増加した。ドーブされた Zr の 4d 軌道は、主に Ti3d の上方に存在することがわかった。

2) Ti を Zr で置換すると有効共有結合電荷が減少した。置換により Ti-O 間よりも Zr-O 間の方がその結合にイオン結合性が増加することがわかった。

3) Zr をドーブすることにより anatase 中に格子歪みが導入され、それが anatase-rutile の相転移温度を高温側へシフトしていると考えられた。

参考文献

- 1) S. Matsushima, K. Obata, H. Yamane, K. Yamada, H. Nakamura, M. Arai, K. Kobayashi, *Electrochem.*, **72**, 694 (2004).
- 2) J. Yang and J.M.F. Ferreira. *Mater. Res. Bull.*, **33**, 389 (1998).
- 3) V. Milman, B. Winkler, J.A. White, C.J. Pickard, M.C. Payne, E.V. Akhmatkaya, and R.H. Nobes, *Int. J. Quantum Chem.*, **77**, 895 (2000).
- 4) D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**, 7892 (1990).
- 5) J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- 6) H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976).
- 7) 金森順次郎, 米沢富美子, 川村清, 寺倉清之 : 「岩波講座 現代の物理学 第 7 巻 固体—構造と物性」, 岩波出版 (1994).
- 8) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **45**, 875 (1978).

(2010 年 10 月 15 日 受理)