

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ 4d-МЕТАЛЛОВ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ
СВОЙСТВА НАНОТРУБОК ZrO₂© 2019 г. Е. П. Дьячков¹, *, П. Н. Дьячков¹¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*E-mail: evg_dyachkov@mail.ru

Поступила в редакцию 06.08.2018 г.

После доработки 15.10.2018 г.

Принята к публикации 12.11.2018 г.

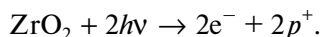
Методами квантовой химии изучено электронное строение нанотрубок ZrO₂ с примесью 4d-металлов. Вычисленные плотности электронных состояний с содержанием примеси 4 ат. % свидетельствуют о том, что частичная замена атомов Zr на Y, Nb, Tc, Ru, Rh и Ag приводит к уменьшению оптической щели нанотрубок (4,4) ZrO₂ от 3.7 до 1.5–2.2 эВ за счет уширения краев зон и образования новых пиков плотности состояний вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости ZrO₂. В этих случаях легирование ZrO₂ приводит к смещению поглощения из УФ в видимую область, и нанотрубки становятся перспективными материалами для использования в качестве электродов для фотолиза воды под действием солнечного света.

Ключевые слова: диоксид циркония, фотокатализ, расщепление воды, легирование 4d-металлами

DOI: 10.1134/S0044457X19050052

ВВЕДЕНИЕ

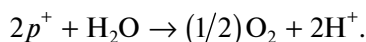
Нанотрубки ZrO₂ [1–8] под действием солнечного света обнаруживают фотокаталитическую активность в реакциях разложения воды с образованием водорода. Принципиальная схема фотоэлектрохимической ячейки, используемой для разложения воды с помощью диоксида циркония, показана на рис. 1. В качестве катода используется полупроводник, соединенный электрической цепью с металлическим анодом. При освещении на поверхности ZrO₂ образуются электронно-дырочные пары:



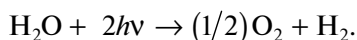
Подвижные электроны переносятся на анод, где осуществляется окисление протонов с образованием молекулярного водорода:



а с участием положительно заряженных дырок на катоде идет реакция восстановления воды с образованием кислорода и протонов:



В результате суммарная реакция описывает разложение воды до водорода и кислорода:



Однако практическое использование кристаллов и нанотрубок ZrO₂ в водородной энергетике ограничивается большой шириной оптической щели $E_g = 3.6\text{--}3.7$ эВ [1–3]: для поглощения в видимой области требуется использование материала фотоэлектродов с E_g не более 2.5 эВ [9–16] (рис. 2а). Ширина запрещенной зоны фотокатализатора при этом должна быть не менее 1.23 эВ, чтобы потенциалы окисления и восстановления воды могли располагаться в оптической щели материала. Изменение состава диоксида циркония путем допирования нанотрубок является возможным способом создания более эффективных фотокатализаторов получения водорода. Чистый и допированный металлами ZrO₂ получают гидротермальным методом и анодизацией сплавов, частичная замена катионов в образцах ZrO₂ меняет их физико-химические характеристики [17–25]. Схема электронных уровней легированного диоксида циркония, удовлетворяющая этим требованиям, приведена на рис. 2б.

В настоящей работе с целью поиска материалов на основе нанотрубок ZrO₂ с оптическими щелями в интервале 1.23–2.5 эВ, удовлетворяющими условиям рис. 2б, изучили влияние примеси 4d-металлов на электронное строение гексагональных трубок (4,4) ZrO₂ (рис. 3), в трансляционной ячейке которых находятся 24 атома. При этом один атом циркония замещается на 4d-ме-

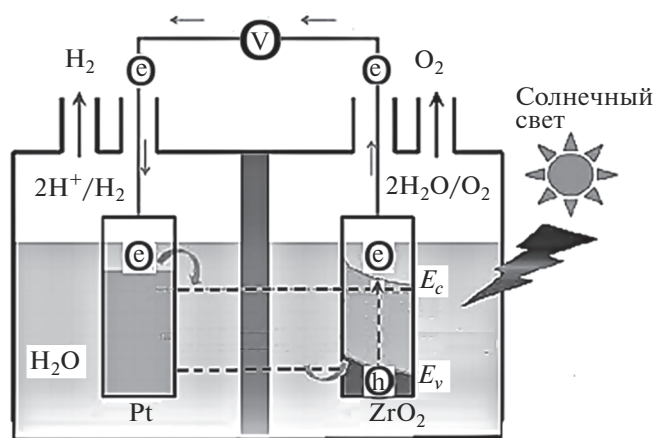


Рис. 1. Схема ячейки для фотолиза воды.

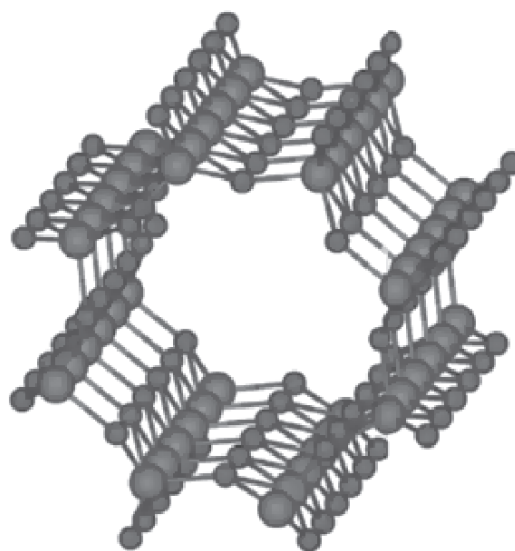
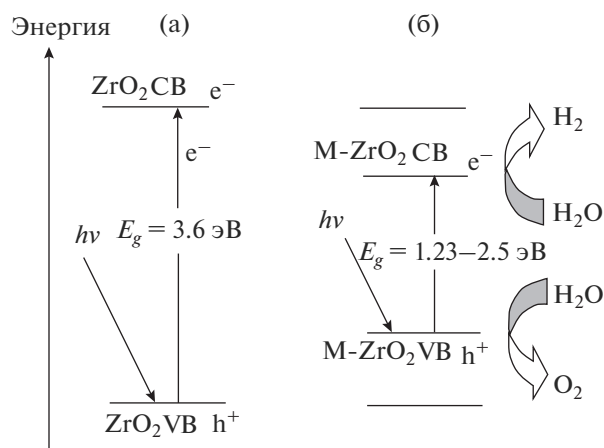
Рис. 3. Структура нанотрубки (4,4) ZrO₂. Показан фрагмент из трех трансляционных ячеек.

Рис. 2. Диаграммы электронных уровней для чистого (а) и легированного (б) диоксида циркония; в последнем случае представлена схема уровней, отвечающая требованиям высокой каталитической активности материала.

талл, что соответствует содержанию примеси около 4 ат. %. Эта работа дополняет предыдущие исследования влияния непереходных элементов пятой группы и 3d-металлов на зонную структуру этих трубок, выполненные методом линейаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) [26, 27].

МЕТОД РАСЧЕТА

Метод ЛПЦВ удобно рассматривать как распространение хорошо известного и наиболее точного в теории электронного строения кристаллов метода линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) на случай одномерных многоатомных систем с цилиндрической геометрией типа исследованных в данной работе нанотрубок

из диоксида циркония. Метод ЛПЦВ и его применение описаны в обзорной работе [28], поэтому перечислим только основные приближения, используемые в этой теории. Подобно оригинальной технике ЛППВ для объемных материалов, метод ЛПЦВ основан на применении маффин-тин (МТ) приближения для электронного потенциала $V(\mathbf{r})$, а именно, для потенциала $V(\mathbf{r})$ берется сферически симметричная часть в областях атомов, где используется приближение функционала локальной плотности, а в межатомном пространстве постоянный потенциал выбирается за начало отсчета энергии. Внутри атомных сфер электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ нанотрубки вычисляется как суперпозиция атомных плотностей $\rho_{at}(\mathbf{r})$ и рассматривается сферически симметричная часть $\rho(\mathbf{r})$. Обменно-корреляционное взаимодействие рассчитывали с помощью слейтевского $\rho^{1/3}$ приближения.

Геометрия объемных кристаллов и наноматериалов существенно различается, поэтому невозможно непосредственное использование МТ-приближения для расчета электронных свойств наноматериалов. Действительно, в кристаллах электронный транспорт неограничен во всех направлениях, а в нанотрубках перенос электронов определяется их размерами и трубчатой формой. Поэтому МТ-приближение должно быть адаптировано к цилиндрическим структурам: в цилиндрическом МТ-приближении помещали нанотрубку между бесконечными цилиндрическими барьерами Ω_a и Ω_b , отделяющими многоатомную систему от вакуумных областей снаружи и внутри трубки. При этом требуется введение одного па-

раметра, а именно такого расстояния между Ω_a и Ω_b , чтобы ширина запрещенной зоны в нелегированной нанотрубке ZrO_2 была равна 3.6 эВ; в данном случае $\delta = 4.06 \text{ \AA}$ практически совпадает с ван-дер-ваальсовой толщиной нанотрубки ZrO_2 .

Использование цилиндрического МТ-потенциала существенно упрощает решение уравнения Шредингера. В межсферной области, где задача соответствует электрону в цилиндрической потенциальной яме, базисные функции имеют вид суперпозиции функций Бесселя, а в атомных МТ-областях они располагаются в ряд по сферическим гармоникам и решениям радиального волнового уравнения [28]. Окончательный вид уравнений для расчетов зонной структуры нанотрубок приведен в [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 и в табл. 1 приведены вычисленные плотности электронных состояний и энергии оптических щелей в чистой и в девяти легированных нанотрубках $M-ZrO_2$ с M от Y до Cd . Положение потолка валентной зоны в незамещенной трубке выбрано за начало отсчета энергии. Зонная структура всех нанотрубок характеризуется системой из четырех полос в валентной зоне и одной полосы в зоне проводимости, происхождение которых объясняется ионной моделью химической связи в соединении $Zr^{4+}(O^{2-})_2$. Именно состояния при положительных значениях энергии обусловлены преимущественно $4d$ -орбиталями циркония и металлических примесей. Верхняя полоса валентной зоны соответствует заполненным $2p(O)$ -состояниям, ниже которых расположены внутренние $s(O)$, а затем p - и s -электроны металла. Можно видеть, что присутствие примеси оказывает сильное влияние на электронные состояния запрещенной и валентной зон ZrO_2 . Ширина щели в той или иной мере уменьшается при наличии любой $4d$ -примеси за счет уширения краев валентной зоны и зоны проводимости и образования новых полос вблизи этих краев или в центре щели. В соединениях $Mo-ZrO_2$ и $Pd-ZrO_2$ частично заполненные примесные зоны располагаются в центре запрещенной зоны ZrO_2 и образуют оптические щели с энергиями 0.4–1.9 и 0.6–0.7 эВ, не соответствующими требованию $1.23 \leq E_g \leq 2.5 \text{ эВ}$. За пределами этого интервала также оказывается оптическая щель в легированном кадмием соединении $Cd-ZrO_2$ с $E_g = 2.7 \text{ эВ}$. Добавление примесей Y и Nb , Tc , Ru , Rh и Ag сопровождается необходимым сужением запрещенной зоны до 1.5–2.4 эВ за счет только уширения краев валентной зоны и зоны проводимости. Нанотрубки диоксида циркония с этими легирующими добавками можно использовать как фотокатализаторы для расщепления воды под действием солнечного света.

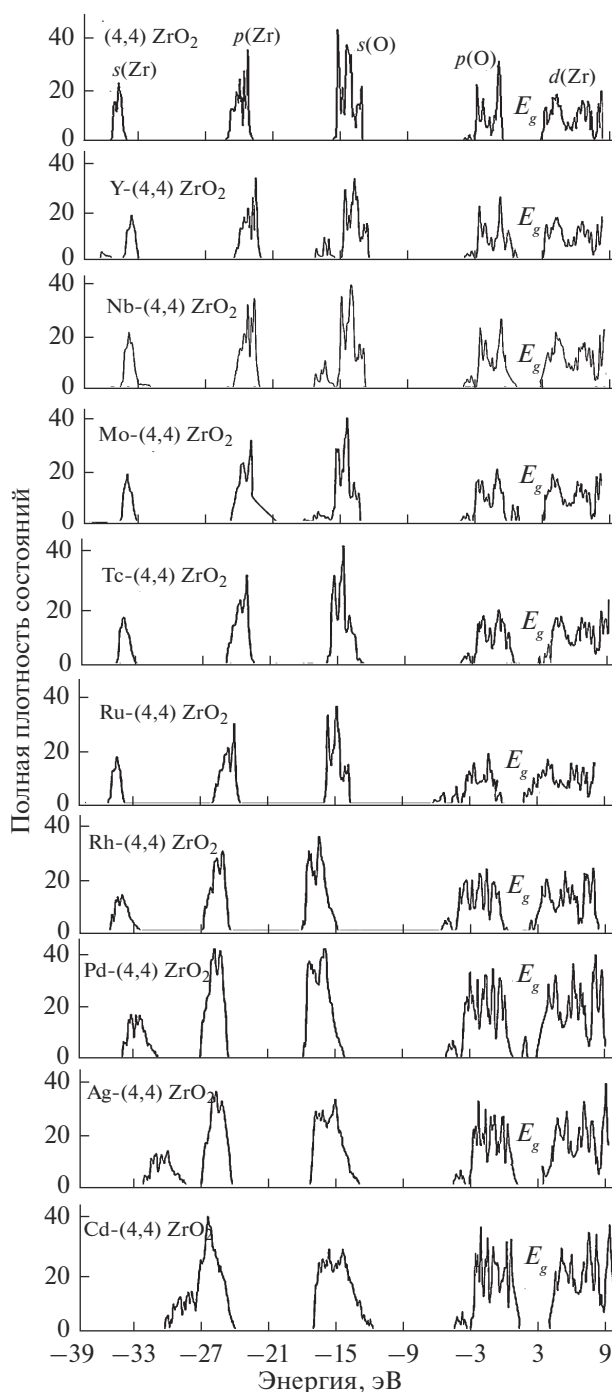


Рис. 4. Плотности состояний нанотрубок ZrO_2 с $4d$ -примесями замещения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Частичная замена в нанотрубках ZrO_2 атомов Zr на Y , Nb , Tc , Ru , Rh и Ag приводит к уменьшению оптической щели нанотрубок от 3.7 до 1.5–2.2 эВ и смещению поглощения из УФ в видимую область. Нанотрубки становятся перспективными материалами для использования в качестве

Таблица 1. Энергии оптических щелей в нанотрубках ZrO₂ с 4d-примесями

Соединение	E_g , эВ	Соединение	E_g , эВ
ZrO ₂	3.7	Ru-ZrO ₂	1.8
Y-ZrO ₂	2.2	Rh-ZrO ₂	1.5
Nb-ZrO ₂	1.8	Pd-ZrO ₂	0.7; 0.6
Mo-ZrO ₂	0.4, 1.9	Ag-ZrO ₂	2.4
Tc-ZrO ₂	2.0	Cd-ZrO ₂	2.7

электродов для фотолиза воды под действием солнечного света.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 16-53-76012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Amer A.W., El-Sayed-M.A., Allam N.K. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 7025.
- Amer A.W., Mohamed-S.M., Hafez A.M. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 36336.
- Kammler H.K., Madler L., Pratsinis S.E. // Chem. Eng. Technol. 2001. V. 24. P. 583.
- Suryanarayana C. // Mater. Today. 2005. V. 8. P. 62.
- Hassan N.K., Hashim M.R., Mahdi M.A. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2012. № 1. P. 86.
- Lefevre V. Nanowires: properties, synthesis and applications. N.Y.: Nova Science Publishers, 2012.
- Dai H. // Acc. Chem. Res. 2002. V. 35. P. 1035.
- Rozana M., Soaid-N.I., Kian T.W. // Nanotechnology. 2017. V. 28. P. 155604.
- Fujishima A., Honda K. // Nature. 1972. V. 238. P. 37.
- Zaleska A. // Recent Pat. Eng. 2008. V. 2. P. 157.
- Anpo M. // Pure Appl. Chem. 2000. V. 72. P. 1787.
- Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C. // Appl. Catal. B. 2012. V. 125. P. 331.
- Inoue T., Okumura T., Shimazu Y. // J. Appl. Phys. 2014. V. 53. P. 6.
- Umebayashi T., Yamaki T., Itoh H. // J. Phys. Chem. Solids. 2002. V. 63. P. 1909.
- Shao G. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 18677.
- Valentin C.D., Pacchioni G., Onishi H. // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 469. P. 166.
- Alvarez M., López T., Odriozola J.A. // Appl. Catal. B. 2007. V. 73. P. 34.
- Garcia J.C., Scolfaro L.M., Lino A.T. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 104103.
- Fu N., Wang X., Ma Y. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 135105.
- Vidya Y.S., Anantharaju K.S., Nagabhushana H. et al. // Spectrochim. Acta. Part A. 2015. V. 135. P. 241.
- Zhang H.W., Fu X.Y., Niu S.Y. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 1559.
- Qu X., Xie D., Cao L. et al. // Ceram. Intern. 2014. V. 40. P. 12647.
- Neppolian B., Wang Q., Yamashita H. // Appl. Catal. A. 2007. V. 333. P. 264.
- Fu N., Wang X., Guo L. et al. // J. Mater. Sci.-Mater. Electron. doi 10.1007/s10854-017-6407-7
- Garcia-Hipolito M., Martinez R., Alvarez-Fregoso O. // J. Lumin. 2001. V. 93. P. 9.
- D'yachkov P.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. P. 1076. doi 10.1134/S0036023618080041
- D'yachkov E.P., Bochkov I.A., Makaev D.V., D'yachkov P.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 10. P. 1340. doi 10.1134/S0036023618100054 [Дьячков Е.П., Бочков И.А., Макаев Д.В., Дьячков П.Н. // Журн. неорг. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1324.]
- D'yachkov P.N. // Int. J. Quantum Chem. 2016. V. 116. P. 174.