

### Научно-популярное описание результатов проекта

Поиск и разработка высокоэффективных катализаторов для получения водорода из воды с помощью солнечной энергии является важной научно-технической и экологической задачей. Нанотрубки из оксидов Zr, Ti и некоторые другие соединения под действием солнечного света обнаруживают фотокаталитическую активность в реакциях разложения воды с образованием водорода, но, чтобы сделать технологию получения водорода фотолизом воды на твердых электродах экономически конкурентоспособной, необходимо, чтобы на разложение воды шло не менее 10% солнечной энергии. На примере диоксида циркония принципиальная схема фотоэлектрохимической ячейки, используемой для разложения воды, показана на рис. 1.

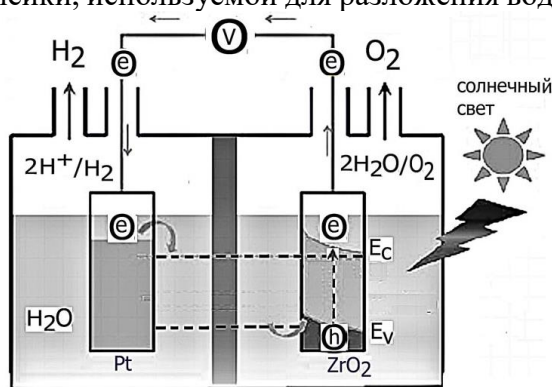


Рис. 1. Схема ячейки для фотолиза воды.

В качестве катода используется полупроводник, соединенный электрической цепью с металлическим анодом. При освещении на поверхности  $ZrO_2$  образуются электронно-дырочные пары:  $ZrO_2 + 2h\nu \rightarrow 2e^- + 2p^+$ . Подвижные электроны переносятся на анод, на котором осуществляется окисление протонов с образованием молекулярного водорода:  $2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2$ , а с участием положительно заряженных дырок на катоде идет реакция восстановления воды с образованием кислорода и протонов:  $2p^+ + H_2O \rightarrow (1/2)O_2 + 2H^+$ . В результате суммарная реакция описывает разложение воды до водорода и кислорода:  $H_2O + 2h\nu \rightarrow (1/2)O_2 + H_2$ .

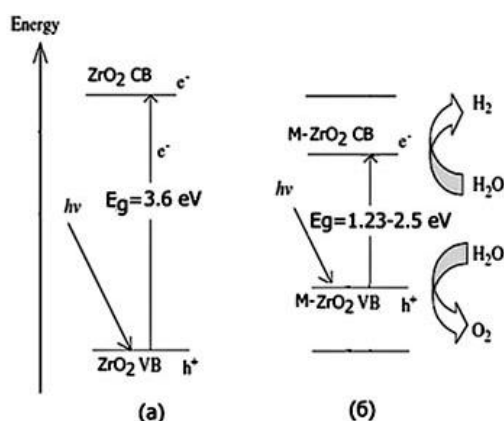


Рис. 2. Диаграммы электронных уровней для чистого (а) и легированного (б) диоксида циркония; в последнем случае представлена схема уровней, отвечающая требованиям высокой каталитической активности материала.

Однако практическое использование кристаллов и нанотрубок  $ZrO_2$  в водородной энергетике ограничивается большой шириной оптической щели  $E_g = 3.6-3.7$  эВ: для поглощения в видимой области требуется использование материала фотоэлектродов с  $E_g$  не более 2.5 эВ (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. Нами с целью поиска материалов на основе нанотрубок  $ZrO_2$  с оптическими щелями в интервале 1.23–2.5 эВ, удовлетворяющими условиям рис. 2б, методами квантовой химии изучено влияние легирования на электронное строение трубок. При этом один атом циркония замещается на 3d или 4d-металл, а атомы кислорода – на неперегородные элементы. Расчетным путем выявлены нанотрубки перспективные для использования в качестве электродов для фотолиза воды под действием солнечного света.

С помощью аналогичных моделей дан прогноз фотокаталитической активности многочисленных допированных нанотрубок производных  $TiO_2$  и  $BN$ , нанотрубок и слоев  $WS_2$  в зависимости их геометрических характеристик. Впервые рассчитаны спин-зависимые зонные структуры золотых нанотрубок различной хиральности и углеродных трубок активных в ТГц диапазоне.

#### Краткое описание результатов

Развита модель, согласно которой для эффективного фотокатализа ширина запрещенной зоны материала электродов должна соответствовать диапазону видимого света 1,5-2,8 эВ, а окислительный и восстановительный потенциалы  $H^+/H_2$  и  $O_2/H_2O$  должны попадать в область запрещенной зоны электрода. Эти требования возникают из закона сохранения энергии и из-за того, что для получения водорода из воды с помощью солнечной энергии в промышленно эффективных масштабах необходимо, чтобы спектр поглощения материала совпадал со спектром солнечного света, около 60% энергии которого приходится на видимую область.

Предложенная модель применена для поиска новых фотокаталитических материалов на основе (1) легированных нанотрубок диоксидов титана и циркония; (2) боронитридных нанотрубок с допантами из элементов 3-5 групп и благородных металлов; (3) одностенных и двустенных нанотрубок различной хиральности и слоев  $WS_2$ , (4) наностержней из оксида цинка.

Существенная часть работы состояла также в написании и тестировании новой компьютерной версии метода линейаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) для электронной структуры соединений, включающих тяжелые элементы, для которых требуется учет спин-орбитального взаимодействия. Метод реализован в виде новой компьютерной программы на языке программирования C++ с использованием технологий параллельного программирования OpenMP.

1. Впервые проведены квантово-химические расчеты нанотрубок титаната  $TiO_2$  на основе флюорита, легированных 3d и 4d переходными металлами с концентраций легирующих примесей 4%. Электронные и геометрические характеристики нанотрубок определены двумя независимыми неэмпирическими и взаимодополняющими методами: с помощью техники ЛПЦВ и линейной комбинацией атомных орбиталей (ЛКАО). Орбитальный анализ рассчитанных плотностей состояний свидетельствует о том, что в исходной нелегированной  $TiO_2$  нанотрубке потолок валентной зоны формируется преимущественно  $O(2p)$  электронами с небольшим вкладом  $Ti(3d)$  состояний, а дно зоны

проводимости образуется  $Ti(3d)$  состояниями с более слабым вкладом  $O(2p)$  уровней. Установлено, что присутствие примеси переходных металлов резко меняет зонную структуру нанотрубок диоксида титана. Рассчитанные плотности состояний обнаруживают образование индуцированных примесью состояний в запрещенной зоне  $TiO_2$  нанотрубки, что приводит к ее заметному сужению. В ряду  $3d$  допантов наилучшим кандидатом для применения в фотокатализе является скандий. При легировании нанотрубки диоксида титана скандием ширина запрещенной зоны нанотрубки убывает от 4 до 2,0-1,9 эВ, то есть попадает в диапазон желтого или оранжевого видимого спектра, а окислительный и восстановительный потенциалы воды лежат в оптической щели химически модифицированного материала.  $3d$ -Уровни энергии допантов в случае скандия образуют занятый примесный уровень. Перспективным представляется также использование ванадия и цинка в качестве допантов. В первом случае щель оценена в 2,69 эВ (диапазон синего и фиолетовый света), но плотность состояний дна зоны проводимости перекрывается с окислительно-восстановительным потенциалом воды, что может привести к рекомбинации электронов и дырок. В случае цинка  $3d$ -орбитали дают основной вклад в нижний свободный уровень. Для использования легированных цинком нанотрубок  $TiO_2$  в качестве электродов в фотокаталитическом разложении воды требуется заполнение примесного уровня, отщепленного от валентной зоны  $TiO_2$ , например, с помощью электростатического допирования. Для других  $3d$  примесей индуцированные уровни расположены в щели между уровнями окислительного и восстановительного потенциалов воды, что указывает на высокую вероятность рекомбинации электронов и дырок в легированной нанотрубке. Оптимизация геометрии допированных нанотрубок обнаруживает релаксацию всех атомов допантов внутрь нанотрубки и небольшое уменьшение диаметра трубок в области дефекта. Эти эффекты сопровождаются перераспределением электронной плотности в окрестности допантов и возмущением заселенностей орбиталей кислорода и металлов.

2. С точки зрения возможностей использования в фотокатализе легированных  $4d$  металлами нанотрубок титаната, установлено, что в центре запрещенной зоны трубки  $TiO_2$  образуется дополнительная зона в случаях примесей Nb, Mo, Tc и Pd, так что оптическая щель материала падает практически до 2 эВ. Во всех случаях введение примеси сопровождается уширением краев валентной зоны и зоны проводимости. Особенно сильно этот эффект проявляется в соединениях с примесью Y, Rh и Ag, для которых в области дна зоны проводимости и потолка валентной зоны формируется протяженная серия полос, за счет чего оптическая щель здесь также заметно сужается. Легирование нанотрубок  $TiO_2$  этими  $4d$  металлами представляется перспективным способом получения материалов для создания электродов для фотолиза воды. Примеси Zr, Ru и Cd не оказывают требуемого возмущения электронных уровней  $TiO_2$ .

3. Нанотрубки из цирконата состава  $ZrO_2$  под действием УФ излучения обнаруживают каталитическую активность в реакциях фотохимического разложения воды с образованием водорода. Нанотрубки  $ZrO_2$  стабильны в широком диапазоне сред и в течение длительного времени достаточного для того, чтобы их использование оказалось рентабельно с точки зрения срока службы изделия, но нелегированные нанотрубки  $ZrO_2$  не достаточно эффективны в фотокатализе из-за большой ширины запрещенной зоны 3,6 эВ. Методом ЛПЦВ рассчитано электронное строение чистых и легированных атомами N и P нанотрубок  $ZrO_2$  при расположении примеси в некоторых позициях кислорода. Установлено, что такое замещение сопровождается уширением валентной зоны и смещением ее края в высокоэнергетическую область на 0,65 и 0,8 эВ при введении азота и фосфора. Состояния зоны проводимости при этом сдвигаются в

низкоэнергетическую область, так что оптическая щель убывает до 1,95 и 1,9 эВ для азотной и фосфорной примеси за счет образования новых уровней вблизи краев валентной зоны и зоны проводимости. Для азотной примеси этот результат косвенно согласуется с экспериментальными данными: нитрид циркония обладает металлическими свойствами, а оксинитрид поглощает в видимой области.

4. Нами также изучена электронная структура легированных 3d металлами нанотрубок ZrO<sub>2</sub>. Расчеты выполнены для нанотрубок с одной 3d-примесью в расчете на элементарную ячейку. Результаты сопоставлены с данными для кубической фазы соединения. В этих фазах в области верха валентной зоны наблюдается полоса шириной 4,5 и 6 эВ, отделенная широкой щелью от внутренних уровней. В зоне проводимости кристалла наблюдаются полосы с энергиями 3-4 эВ и от 5 эВ и выше, которые на плотностях состояний нанотрубки проявляются в виде двух пиков вблизи 5 эВ и 7 эВ. В целом, размерные эффекты (переход от объемной фазы к наноматериалу) вызывают небольшие возмущения плотности состояний по сравнению с 3d легированием. Введение примеси сопровождается уширением краев зон. За счет только этих эффектов щель в соединениях с примесью Sc, Ti, Cr, Cu и Zn убывает от 3.7 до 2,2, 2,0, 3,0, 2,6 и 2,3 эВ. При введении V и Fe в центре запрещенной зоны образуется новая зона шириной около 0,5 эВ, так что оптическая щель материала падает более, чем вдвое. При замещении Zr на Mn и Co оптические щели смещаются в видимую область, убывая до 2,2 - 2,4 эВ. Около 2,0 эВ ширина запрещенной зоны в соединении с никелем, где уменьшение щели связано с образованием двух примесных полос. Сужение щели при 3d легировании трубки ZrO<sub>2</sub> и повышение каталитической активности согласуются с измерениями магнитных свойств нанотрубок ZrO<sub>2</sub> с примесью Fe и с повышением активности наноструктурированного фотокатализатора ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> при добавлении марганца.

5. Вычисленные плотности электронных состояний нанотрубок цирконата с примесью 4d-металлов 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 ZrO<sub>2</sub> 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 ZrO<sub>2</sub>. В этих случаях легирование ZrO<sub>2</sub> 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.

6. Оксид цинка ZnO со структурой вюрцита является полупроводником n-типа с прямой запрещенной зоной шириной 3,3-3,4 эВ. Он обладает рядом свойств, которые могут быть использованы для фотокатализа воды с получением водорода, но он неактивен в видимой области из-за большой величины запрещенной зоны. В рамках проекта изучена перспективность использования наностержней ZnO для этих целей. Рассчитаны исходные наностержни ZnO на основе вюрцита с гексагональным поперечным сечением и диаметрами 2-3 нм (4x4, 5x5 и 6x6), а также аналогичные стержни ZnO, легированные переходным металлом (Ag в позиции Zn) и непременными элементами (C и N) в положениях кислорода с содержанием примесей замещения 3-6%, которые располагались внутри или на поверхности стержней. Установлено, что переход от объемного ZnO к наноматериалам сопровождается нежелательным возрастанием ширины запрещенной зоны на 0,4-0,5 эВ из-за размерных эффектов, но легирование компенсирует этот эффект, уменьшая оптическую щель. Анализ плотностей электронных состояний позволяет прогнозировать, что легирование углеродом

нанопровода ZnO приводит к образованию наиболее перспективных фотокатализаторов расщепления воды под влиянием видимого света в желто-зеленой области (около 2,0-2,2 эВ). Оптимальными являются провода с диаметром 3.0-3.5 нм и концентрацией углерода 6 ат. %. В этом случае КПД преобразования солнечной энергии света может достигнуть 15%. При снижении содержания С до 3%, оптическая щель возрастает, но не критически - всего на 0,2 эВ. Серебро является перспективным металлом для легирования ZnO, но при этом рекомендуется использовать нанопровода большего диаметра и с низким содержанием Ag. Для оценки способности формирования примесей замещения в нанопроводах ZnO рассчитаны энергии их образования. Установлено, что эти энергии больше для внутренних дефектов по сравнению с внешними, что отражает большие числа координации дефекта в первом случае. Проведены также расчеты электронных свойств нанопроводов ZnO с примесью Ag, C, Fe, N и S, которые показывает, что фотокаталитические свойства могут значительно изменяться присадками. Минимальная энергия образования, независимо от диаметра нанопровода и концентрации примеси, наблюдается для атомов углерода в кислородных позициях на поверхности ZnO. Чем больше различие между ионными радиусами атомов, тем больше геометрическая релаксация решетки в области дефекта. Наностержни из оксида цинка обладают пьезоэлектрическими свойствами, что может быть использовано для управления фотокатализом. С помощью двух независимых методов: квантовой химией с гибридным потенциалом и атомным базисом и молекулярно-механическим методом силового поля, в рамках проекта были вычислены механические свойства структурированных [0001]-ориентированных ZnO нанопроводов диаметрами 1-5 нм и 1-20 нм. Оба метода дают значения модулей Юнга сопоставимые с экспериментально измеренными величинами.

7. Традиционно в качестве катализаторов расщепления воды с помощью солнечного света использовали дорогостоящие соединения переходных металлов. В последнее время, в качестве альтернативы предложены катализаторы на основе непереходных элементов, например, кремниевые микроволокна. В данной работе мы обращаем внимание на боронитридные нанотрубки как потенциальные катализаторы таких реакций. Непосредственное использование BN нанотрубок невозможно из-за слишком большой энергии оптической щели около 5 эВ независимо от диаметра и хиральности нанотрубок. Нами методами квантовой химии изучены электронные состояния BN нанотрубок, допированных непереходными элементами III-V групп Al, Ga, In, C, P, As, Sb. Расчеты проведены для сверхъячеек, содержащих один примесный атом А в позициях атомов В или N в расчете на одну, две или три трансляционные элементарные ячейки, что соответствует концентрациям примеси 5, 2,5 и 1,7 ат. %. Как показали расчеты, нанотрубки с небольшим избытком бора или с примесями замещения бора на углерод могут быть использованы для создания катализаторов расщепления воды на основе соединений непереходных элементов за счет оптического поглощения в области 1,5-2,8 эВ.

8. С целью изучения вопроса о том, в какой мере зонные структуры нанотрубок WS<sub>2</sub> соответствуют требованиям, предъявляемым к катализаторам фотохимического разложения воды под действием солнечного света, *ab initio* методами ЛКАО и ЛПЦВ рассчитаны зонные структуры и плотности электронных состояний одностенных нехиральных и хиральных (n,n), (n,0) и (2n,n) нанотрубок WS<sub>2</sub> с n до 80 и диаметрами до 12,0 нм. В дополнение к одностенным, мы исследовали ряд ахиральных двустенных (m, m) @ (n, n) и (m, 0) @ (n, 0), а также тройных (l, l) @ (m, m) @ (n, n) и (l, 0) @ (m, 0) @ (n, 0) нанотрубок. Установлено, что положения краев зон зависят преимущественно от диаметра, а не от индекса хиральности нанотрубки. В одностенных нанотрубках

диаметрами более 1,9 нм положения краев зон допускают возможность использования соединений для фотолиза воды, поскольку их запрещенные зоны соответствуют диапазону частот видимого света между красным и фиолетовым (1,5 - 2,6 эВ), а потолок валентной зоны и дно зоны проводимости правильно выровнены относительно потенциалов окисления и восстановления воды. Очень узкие нанотрубки (диаметрами 0,5 - 1,9 нм) не подходят для расщепления воды. В многослойных нанотрубках ширина запрещенной зоны определяется диаметром внутренней нанотрубки, независимо от индекса хиральности и количества стенок.

9. Рассчитаны также *ab initio* электронные свойства многослойных дисульфидов ванадия с гексагональной структурой и морфологией графитового типа. Установлено, что упорядоченная стопка ориентированных монослоев графенового типа толщиной от 1 до 40 слоев подходит для фотокатализа, поскольку независимо от толщины материала запрещенная зона соответствует различным областям видимого спектра между фиолетовым и красным краями, соответственно. Наибольшая фотокаталитическая эффективность ожидается для двуслойной структуры с шириной запрещенной зоны, соответствующей желтому диапазону видимого спектра. Края поглощения, соответствующие верху валентной зоны и нижней части зоны проводимости слоев правильно выровнены относительно потенциалов окисления и восстановления воды, и вероятность фотокаталитической рекомбинации электронов и дырок невелика и падает с уменьшением толщины наноматериала.

10. Разработана новая версия метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн для расчета электронной структуры нанотрубок и нанопроводов, включающих тяжелые элементы, для которых требуется учет спин-орбитального взаимодействия. Метод реализован в виде новой компьютерной программы на языке программирования C++ с использованием технологий параллельного программирования OpenMP. Метод тестирован на примере золотых и платиновых нанотрубок, технологический интерес к которым связан с их использованием для соединения элементов наноэлектроники. В рамках релятивистской версии метода рассчитаны электронные уровни Au и Pt нанотрубок (5,3), (8,7), (11,3), (18,11), (10,5), (8,8) и (13, 0) различного диаметра и хиральности. Спин-орбитальное взаимодействие появляется как расщепление нерелятивистских дисперсионных кривых. Например, для дисперсионной кривой, пересекающей уровень Ферми в трубке (5,3) минимального радиуса, это расщепление достигает 0,5 эВ, убывая по мере перехода к внутренним состояниям валентной зоны. Увеличение радиуса и уменьшение кривизны цилиндрической поверхности нанотрубок приводят к уменьшению спин-орбитального расщепления. Все золотые трубки обладают металлическим типом зонной структуры, и число каналов проводимости в них возрастает с увеличением радиуса нанотрубки, а платиновые нанотрубки – полуметаллы,

в которых под действием механической нагрузки возможно образование минищелей.

11. С помощью метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн рассчитана зонная структура 50 хиральных и нехиральных углеродных нанотрубок ( $n_1, n_2$ ) с  $4 \leq n_1 \leq 18$  и  $n_2 = n_1 - 3q$ , где  $q = 0, 1, 2, \dots$ . Расчеты проведены по программе, в которой учитывается вращательная и винтовая симметрия нанотрубки, а ее элементарная ячейка сводится к двум атомам и возможны расчеты любых нанотрубок независимо от их диаметра и хиральности. Зонная структура трубок при этом описывается как функция волнового вектора и вращательного квантового числа. В графической форме

представлена зависимость щели от радиуса и хиральности нанотрубок. Идентифицированы нанотрубки, оптические щели которых лежат в терагерцовом области и которые могут быть использованы для дизайна элементов, работающих в высокочастотном диапазоне, свойствами которых можно управлять с помощью слабого внешнего электромагнитного поля.