



UDK: 621.315.592

Shukur GOFUROV,

O'zbekiston-Yaponiya Yoshlar Innovatsiya Markazi, "Energetika" laboratoriyasi kichik ilmiy xodimi

Email: schuckur@gmail.com

Dilbar BOZOROVA,

Ion-plazma va lazer texnologiyalari Instituti doktoranti

Mavonbek ZIYAYEV,

Namangan Davlat universiteti katta o'qituvchisi

Oksana ISMAILOVA,

O'zbekiston-Yaponiya Yoshlar Innovatsiya Markazi, "Energetika" laboratoriyasi mudiri, f.-m.f.n

f.-m.f.n. A.Mavlyanov taqrizi asosida

BiVO₄ FOTOKATALIZIDA Mo KIRITILISHINING STRUKTURA VA TA'QIQLANGAN SOHAGA TA'SIRLARINI DFT MODELLASHTIRISH METODI ORQALI O'RGANISH

Annotatsiya

Mo ning BiVO₄ strukturasiga kiritilishi rentgen difraksiya spektri va elektron sathlari zichligi nazarayasi (DFT) bilan ko'rsatildi. 2% va 4% Mo ning BiVO₄ strukturasiga kiritilishi natijasida monoklinik BiVO₄ ning tetragonal fazaga o'zgarishi tahlil qilindi. Elektron sathlar zichligi natijalariga ko'ra Mo kiritilganda BiVO₄ ning ta'qiqlangan sohasida o'zgarish bo'lmadi. Ammo, elektronlarning o'tkazish sohasida ko'proq yig'ilishi hisobiga BiVO₄ ning fotokatalitik qobiliyatini oshishiga sabab bo'ladigan Fermi sathi siljishi kuzatildi.

Kalit so'zlar: BiVO₄, fotokatalist, vodorod energiyasi.

STRUCTURAL AND BAND GAP EFFECTS IN Mo DOPED BiVO₄ PHOTOCATALYST: DFT CALCULATION

Annotation

Effect of Mo doping into BiVO₄ structure showed by XRD pattern and DOS calculated by Density Functional Theory (DFT). It has been shown that 2% and 4% Mo incorporation into BiVO₄ structure can change monoclinic BiVO₄ to a tetragonal scheelite structure. DOS calculation showed that Mo Doping had not changed the band gap in optimized structures. However, the Fermi level has been shifted to the conduction band which contributes more electrons that can be occupied in the conduction band which results in increased photocatalytic performance of BiVO₄.

Key words: BiVO₄, photocatalyst, hydrogen energy.

ЭФФЕКТЫ СТРУКТУРЫ И ЗАПРЕЩЕННЫЙ ЗОНЫ В ФОТОКАТАЛИЗАТОРЕ BiVO₄, ДОПИРОВАННОГО Mo: ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Аннотация

Эффект легирования молибдена (Mo) в структуру BiVO₄ показан с помощью рентгенограммы и плотности состояний (DOS), рассчитанные с помощью теории функционала плотности (DFT). Показано, что введение 2% и 4% Mo в структуру BiVO₄ может изменить моноклинную на тетрагональную структуру BiVO₄ шеелита. Расчет DOS оптимизированных структур показал, что легирование молибденом не изменило ширину запрещенной зоны. Однако, наблюдается смещение уровня Ферми в зону проводимости, влияющее на рост числа электронов, которые могут быть заняты в зоне проводимости, что приводит к увеличению фотокаталитической активности BiVO₄.

Ключевые слова: BiVO₄, фотокатализатор, водородная энергетика.

Kirish. Hozirgi vaqtda, quyosh energiyasidan foydalangan holda, suvni fotokatalizator yordamida vodorod hamda kislorodga ajratishda BiVO₄ (yoki BVO) fotoanodi eng yaxshi nomzod bo'lib turibdi [1-3]. BVO nisbatan tor ta'qiqlangan sohaga egaligi, ko'zga ko'rinuvchi yorug'lik nurini yutishi, yemirilishga bardoshliligi kabi muhim xususiyatlarga egaligi ushbu yarim o'tkazgichli materialga bo'lgan qiziqishni saqlab kelmoqda [4-6]. Ammo ushbu moddaning ham boshqa moddalar kabi kichik kamchiliklari mavjud. Masalan, yorug'lik nuri energiyasi ta'sirida valent sohadagi elektronlarning o'tkazuvchan sohaga o'tishi jarayonida go'vaklar bilan qayta birlashishining yuqori ko'rsatgichi BVO ning samaradorligiga salbiy ta'sir ko'rsatadi [7-10]. Buni oldini olish uchun, BVO ni strukturaviy jihatdan mustahkamlash talab etiladi: ta'qiqlangan sohaning qisqartirish yoki sirt sathida elektronlari ko'proq bo'lgan elementni qo'shish orqali valent sohadan o'tkazuvchan sohaga ko'proq elektronlar o'tishini ta'minlash mumkin. Masalan, BVO tarkibidagi uch kimyoviy elementdan birining qisman almashtirish, elektronlarning o'tish sohasiga yetib borishiga hamda fotokatalitik qobiliyatini oshishiga sabab bo'lishi mumkin. Misol uchun, ushbu modda tarkibidagi kislorodning qisman oltungugurt bilan almashtirish, oltungugurtning sirt elektron sathining yuqoriligi hamda ionik radiusining kattaligi hisobiga BVO ning ta'qiqlangan sohasini torayishiga, natijada esa elektronlarni o'tish sohasiga ko'proq yetib borishiga olib kelishi mumkin [11-13]. Bundan tashqari, Bi yoki V ning boshqa elementlar, masalan, Zr, W, Hf, Mo kabi elementlarga qisman almashtirish ham, elektronlar sonining modda

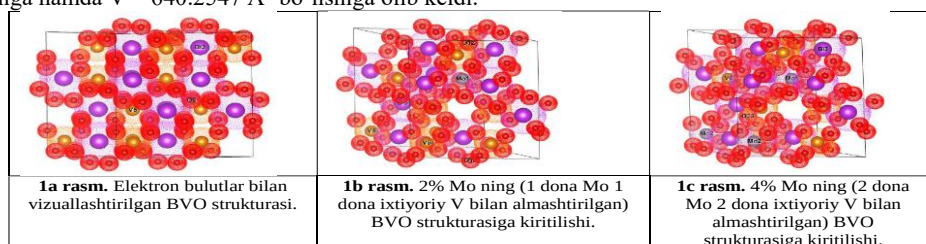
tarkibida ko'proq bo'lishiga, oqibatda, elektron o'tishlar sonining ortishi hamda bu orqali elektron-g'ovaklar qayta birlashishi miqdorini kamayishiga olib kelishi mumkin. Bunday usulda yarim o'tkazgichli fotokatalizatorlarning samaradorligini oshirish samarador usul hisoblanadi.

Ushbu ishda, BVO moddasiga Mo ning qisman kiritilishi elektron sathlari zichligi nazarayasi (DFT) metodi yordamida hisoblandi. Ishning maqsadi bu kabi hisoblashlar orqali tajribada sodir bo'ladigan BVO ning strukturaviy o'zgarishi hamda ta'qiqlangan sohadagi fizik hodisalarni tushunishdan iborat.

Tadqiqot metodi. Monoklinik BVO ning 24 atomdan iborat standart strukturasi tadqiqot ob'ekti sifatida tanlandi. Tajriba mobaynida ushbu struktura 2 barobarga oshirilib, umumiy hisobda 48 atomdan (8 Bi, 8 V, 32 O) iborat struktura hosil qilindi. Ushbu struktura Quantum Espresso 6.7 hisoblash paketi yordamida optimallashtirildi. Keyingi o'rinlarda bitta, hamda ikkita Mo elementi ixtiyoriy V lar o'rniga joylashtirildi, hamda struktura optimallashtirildi. Natijada, BVO strukturasi 2% hamda 4% li Mo elementi kiritilishi ta'minlandi.

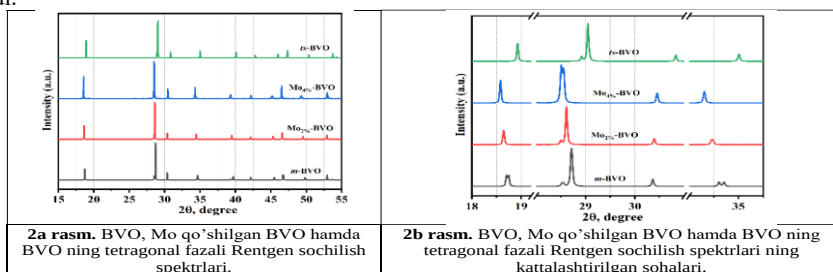
Strukturani optimallashtirishda to'lqin funksiyasi uchun 45 Ry kintek energiya va zaryad zichligi 455 Ry o'rnatildi. Hisoblash jarayonida $4 \times 4 \times 4$ k kenglik, gaussian joylashuv, ultrasoft psevdopotensial, va Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) funksiyalari qo'llanaldi. BVO panjarasining parametrlari quyidagicha: $a = 7.330 \text{ \AA}$, $b = 11.811 \text{ \AA}$, $c = 5.149 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, and $\gamma = 134.227^\circ$. Optimallashtirilgan strukturalar VESTA dasturi yordamida vizuallashtirildi hamda tahlil qilindi.

Natijalar va ularning muhokamasi. 1a rasmda BVO ning eng kichik birlik strukturasi (24 atomdan iborat) ikki karra oshirilgan strukturasi optimallashtirishdan keyingi joylashuvi keltirilgan. BVO $V = 629.6460 \text{ \AA}^3$ hajmga ega bo'lgan bo'lsa, 2% Mo qo'shilgandan keyin uning hajmi $V = 635.6728 \text{ \AA}^3$ ni ko'rsatdi. 4% Mo kiritilishi esa, toza BVO hajmini yanada oshishiga hamda $V = 640.2547 \text{ \AA}^3$ bo'lishiga olib keldi.



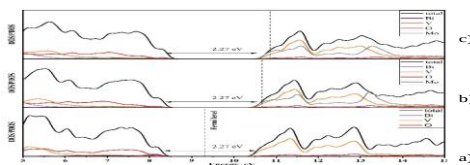
Demak, Mo ning V bilan almashishi BVO strukturasi hajmiy kengayishiga olib keladi, bu esa tajriba mobaynida material morfologiyasining o'zgarishi yoki kristal struktura hajmini o'zgarishiga sabab bo'lishi mumkin. Kristal strukturaning hajmi, misol uchun, yuzada nisbatan kichik kristallarning bo'lishi, materialning kimyoviy reaksiyaga ko'proq kirishishiga olib keladi.

Keyingi navbatda hosil bo'lgan strukturalarning rentgen difraksiya spektrlari tadqiq qilindi. 2a rasmda toza monoklinik BVO (m-BVO), 2% va 4% li Mo qo'shilgan BVO ($\text{Mo}_{2\%}\text{-BVO}$ va $\text{Mo}_{4\%}\text{-BVO}$) lar keltirilgan. Ushbu strukturalar BVO ning tetragonal shakli (ts-BVO) bilan ham solishtirilgan. Natijalar shuni ko'rsatadiki, Mo BVO strukturasi 2% kiritilgandayoq monoklinik fazasidan tetragonal fazaga o'zgargani ko'rinadi (2b rasm). 18.7 hamda 34.6 2 lik daraja sohasidagi monoklinik fazaga tegishli qo'sh piklarni Mo qo'shilgandan keyin birlashib ketishi tetragonal fazaga o'tishini tasdiqlaydi.



Eksperimental ishlarda ham Mo ning turli foizlarda BVO ga kiritilganda tetragonal fazaga o'tishi aniqlangan (masalan, M. Rohloff va boshqalar, [14] 15% Mo, BVO ning tetragonal fazaga o'tishiga sabab bo'lishini ko'rsatishgan; G. Talasila va boshqalar [15] ishida esa 3% Mo BVO ning monoklinikdan tetragonal fazaga o'tishini ko'rsatgan). Albatta, eksperimental ishlar va DFT hisoblashlarda farq bo'lishi ham mumkin, chunki kompyuterli modellashirish vaqtida harorat bosim hisobga olinmaydi. Sistema faqat elektronlarning ehtimoliy joylashuvini hisoblash orqali strukturani hosil qiladi.

Mo ning BVO strukturasi kiritilishi eng avvalo ushbu moddaning tashkil qiluvchi elementlarining yadrolari atrofida joylashgan elektronlarning xolati hamda ular asosida hosil bo'luvchi ta'qiqlangan zonaga ta'sirini o'rganish bilan ham ahamiyatli. Quantum Espresso paketi DFT ga asoslangan holda, elektronlar ehtimoliy joylashuvining hisoblash imkonini beradi. Bunda, Shredenger tenglamasi asosan, Mo kiritilgan BVO strukturasi tashkil qiluvchi elektronlari xolati baholanadi.



3-rasm. BVO (a), 2% Mo (b) va 4% Mo (c) kiritilgan BVO ning elektron zichlik sathlari strukturasi.

3-rasmda BVO va Mo kiritilgan BVO larning elektron zichligi sathlari keltirilgan. BVO da ta'qiqlangan soha 2.27 eV ni ko'rsatsa (3a rasm), Mo qo'shilganda ham ushbu oraliq kengligi o'zgarmay qolmoqda. Ammo, Fermi sathi o'tkazuvchan sohaga qarab siljidi (3b va 3c rasmlar). Bu Mo ning BVO ga kiritilishi elektronlarning eng ko'p joylashgan o'rni o'tkazuvchan sohaga yaqinligi (ushbu ishda Fermi satgi o'tkazuvchan sohada, ammo tajribada bu sath ta'qiqlangan sohada, o'tkazuvchan sohaga yaqin bo'lishi kutiladi). Shu sababli, quyosh nuri energiyasini olgan elektronlar suvni parchalashda ishtirok etadigan elektronlarning soni ortishi hisobiga kimyoviy reaksiyalar sonini orttiradi. Natijada, BVO ning suvni kislorod va vodorodga ajratishdagi fotoanod sifatidagi qobiliyati ham ortadi.

Xulosa. Quantum Espresso DFT paketi yordamida Mo 2% va 4% atom ulushlarida BiVO₄ strukturasi V ni almashtirish hisobiga kiritildi va optimallashtirildi. Uning Rentgen sochilish spektri Mo ning BiVO₄ strukturasi monoklinik fazasidan tetragonal fazaga o'tishi mumkinligini tadqiq etildi. Mo ning V ga nisbatan ortiqcha elektronlarining mavjudligi BiVO₄ o'tish sohasida ortiqcha elektronlarni hosil qiladi hamda fotokatalitik qobiliyatini oshishiga xizmat qilishi mumkin.

ADABIYOTLAR

1. H. S. Han, S. Shin, D. H. Kim, I. J. Park, J. S. Kim, P.-S. Huang, J.-K. Lee, I. S. Cho, X. Zheng, *Energy Environ. Sci.*, 11, 1299 (2018).
2. J. H. Kim, J.-W. Jang, Y. H. Jo, F. F. Abdi, Y. H. Lee, R. van de Krol, J. S. Lee, *Nat. Commun.*, 7, 13380 (2016).
3. Kudo, K. Ueda, H. Kato, I. Mikami, *Catal. Lett.*, 53, 229 (1998).
4. Pihosh Y., Turkevych I., Mawatari K., Uemura J., Kazoe Y., Kosar S., Makita K., Sugaya T., Matsui T., Fujita D., Tosa M., Kondo M., Kitamori T., *Sci. Rep.*, 5, 11141 (2015).
5. Iwase, S. Nozawa, Adachi S., Kudo A., *Photochem J. Photobiol.*, A, 353, 284-291 (2018).
6. Pan Z., Röhr J. A., Ye Z., Fishman Z. S., Zhu Q., Shen X., Hu S., *Sustainable Energy Fuels*, 3, 850-864 (2019).
7. Lee D. K., Lee D., Lumley M. A., Choi K.-S., *Chem. Soc. Rev.*, 48, 2126-2157 (2019).
8. Pattengale B., Ludwig J., Huang J., *Phys J. Chem. C*, 120, 1421-1427 (2016).
9. Zhao Z., Dai H., Deng J., Liu Y., Tong Ch., *Chinese Journal of Catalysis*, 34 1617-1626 (2013).
10. Shang M., Wang W., Ren J., Sun S., Zhang L., *Cryst. Eng. Comm.*, 12, 1754-1758 (2010).
11. Lamers M., Li W., Favaro M., Starr D. E., Friedrich D., Lardhi Sh., Cavallo L., Harb M., Krol R., H L.. Wong, Abdi F., *Chem. Mater.*, 30, 8630 (2018).
12. Guo M., Wang Y., He Q., Wang W., Wang H., Fu and Z. Wang H., *RSC Adv.*, 5, 58633 (2015).
13. Nguyen V. H., Bui Q. T. P., Vo D.-V. N., Lim K. T., Bach L. G., Do S. T., Nguyen T. V., Doan V.-D., Nguyen T.-D., *Materials*, 12, 2681 (2019).
14. Rohloff M., Scheu Ch., Anke B., Zhang S., Gernert U., Lercha M., Fischer A., *Sustainable Energy Fuels*, 1, 1830 (2017).
15. Talasila G., Sachdev S., Srivastva U., Saxena D., Ramakumar S.S.V., *Energy Reports* 6, 1963-1972 (2020).