

# MODELING DEHYDRATION AND DEHYDROGENATION IN PURE AND Ba-, Ca-, Sr- or Y-MODIFIED ZIRCONIA NANOLAYER

**Tokiy N.V., Konstantinova T.Ye., Savina D.L., Tokiy V.V.(1)**

Donetsk Physico-Technical Institute NAS Ukraine, 72, R.Luxembourg, 83114 Donetsk, Ukraine,  
nat1976@mnogo.ru

(1)Donetsk Institute of Social Education, 2, Universitetskaya, 83000 Donetsk, Ukraine,  
tokiy@dise.donbass.com

The present paper is dedicated to the simulation of the electronic structure of hydroxyl and terminal water cover of zirconia nanolayer with Ba, Ca, Sr and Y cations and the activation energy of nucleation and growth of doped nanocrystalline zirconia using the tight-binding theory. These problems are considered within the framework of the cell method and the band calculations.

The calculation of total energies of all the occupied one-electron molecular orbitals and the charge transfer has been carried out to analyze the electronic structure in  $Zr_4O_8$ ,  $Zr_3MeO_8$  (Me = Ba, Ca, Sr, Y),  $Zr_4O_8H_8$ ,  $Zr_3MeO_8H_7$ ,  $Zr_3MeO_8H_8$ ,  $Zr_4O_8H_7$ ,  $Zr_4O_9H_9$ ,  $Zr_3MeO_9H_8$ ,  $Zr_3MeO_9H_9$ ,  $Zr_4O_9H_8$ ,  $Zr_3MeO_8H_8(H_2O)$ ,  $Zr_4O_8H_8(H_2O)$ .

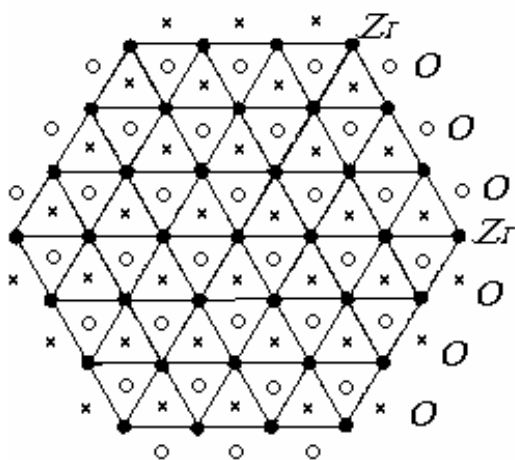


Fig. 1. Model of hydrogen covered amorphous zirconia. ● - Zr atoms; ○ - atoms of oxygen and hydrogen located above Zr of a plane; x — atoms of oxygen and hydrogen located under Zr plane.

We have taken the model structure of amorphous zirconia proposed in [1] as a basis of modeling of the dehydrogenation process of transformation from the hydroxide amorphous phase to crystal zirconia, where distribution functions obtained by X-ray and neutron diffraction analysis showed, that the atoms were not distributed at random.

In [1] a plane model for the structure of amorphous zirconia is suggested. It implies a thin plate consisting of a layer of Zr atoms between two oxygen layers of (111) plane (fig.1).

In [2], this model of a plate-like amorphous zirconia is supplemented from above and from below by planes of hydrogen atoms located above and under the oxygen atoms. According to modern concepts of the structure of hydroxyl cover oxide [3,4] these formed OH groups are three-co-ordinated bridges of type III.

The ability of hydroxyl ion to form bridges between ions of metal is well known [5]. According to [4], the reason of emergence of several strips of oxides belonging to free surface OH - groups in IR-spectra, is that the oxygen of an OH - group can be in contact to several atoms of metal. The atoms of metal are the nearest neighbours of OH - group, therefore their number should determine the frequency of fluctuation of OH, in the case this group does not participate in a hydrogen bond.

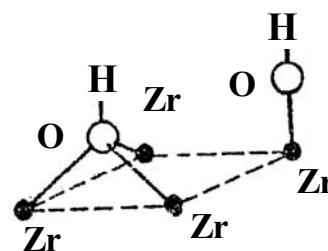


Fig.2. The structure of hydroxyl cover of sides of zirconia with fluorite structure.

Except for three-co-ordinated the OH-groups, a terminal hydroxyl group of type I located at a cation is considered in the present paper (see fig.2)

As in this work, except for three-co-ordinated the OH-groups and terminal hydroxyl group of type I, a terminal water located at a cation is considered in the present paper (see fig.3)

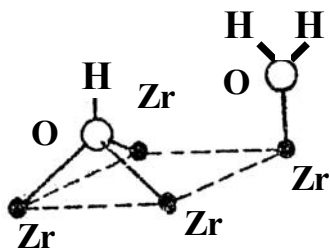


Fig.3. The structure of hydroxyl and terminal water cover of sides of zirconia with fluorite structure.

We used a cell of 22 atoms (3 Zr atoms, 1 Me atom, 9 O atoms and 9 H atoms): for calculation of energy levels of the zirconia plate covered by hydrogen and terminal hydroxyl groups. We used a cell of 23 atoms (3 Zr atoms, 1 Me atom, 9 O atoms and 10 H atoms): for calculation of energy levels of the zirconia plate covered by hydrogen and terminal water groups. Our approach would be to superpose periodic boundary conditions on the cell in the (111) plane.

The plates are, of course, hypothetical with respect to both the composition and the structure. By definition they have the same lattice period and, moreover, show an ordering arrangement of Me impurity atoms (in reality, these may be distributed within their sublattices statistically).

We use the tight-binding theory [2,6,7]. In the theory of SPD-bonded systems, the electronic eigenstates are written in terms of a basis set consisting of a single S state, five D states on each Zr and Y atom, three P states on each oxygen atom of zirconia and hydroxyl group and single S state on each hydrogen, Ba, Ca and Sr atom.

To find the eigenfunctions and eigenvalues of the electron system, it is necessary to diagonalize the symmetric matrix  $H_{\mu\nu}$ .

At modeling, the impurity was located in one of cation units of a cell, replacing the atom of zirconium.

At modeling the influence of the impurity on the process of the thermal desorption of hydrogen from the zirconia plate surface, one of hydrogen atoms was removed.

A rough estimate of the bonding energy for the hydrogen and zirconia plate can be obtained by

monitoring the sum of the energies of all the occupied one-electron molecular orbitals of the cell at removing hydrogen.

We have established, that the change in a charge state of the impurity center plays the determining role in the influence of an impurity on thermal desorption of hydrogen from the zirconia surface. As calculations show, the activation energy of thermal desorption of hydrogen from a plate of zirconia change at doping.

In work the predicted influence of every impurity on the process of thermal desorption of hydrogen, terminal OH group and terminal water from the surface of zirconia plate nuclei. The calculated results were compared with experimental studies of IR-spectrum of hydroxyl and terminal water cover OH-group in zirconia with cation Ba, Ca, Sr and Y [4].

#### REFERENCES

- 1) J. Livage, K. Doi, and C. Mazieres. *J. Am. Ceram. Soc.* **51** (1968) 349
- 2) *Morterra C., Cerrato G., Ferroni L. // Mater. Chem. Phys.* 1994. **37**. P. 243
- 3) А.Н. Харланов, Н.А. Зубарева, Е.В. Лунина, В.В. Лунин, В.А. Садыков, А.С. Иванова, Гидроксильный покров и электрооакцепторные свойства поверхности диоксида циркония, промотированного катионами стронция, бария и кальция, <http://www.chem.msu.ru/rus/vmgu/Lunin/welcome.html>
- 4) Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неограниченная химия, т.2. М., «Мир», 1969
- 5) Т. Konstantinova, V. Tokiy, N. Tokiy, D. Savina Computational modeling of electron properties of 26 d-elements in nanolayer Y-doped tetragonal zirconia. CIMTEC'2002
- 6) W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman, San Francisco, 1980, reprinted by Dover, New York, 1989.
- 7) W.A. Harrison *Interatomic interactions covalent and ionic solids.* // *Phys. Rev. B* 41, 1990, p.6008-6019

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ И ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ В ЧИСТОМ И Ва-, Са-, Sr- ИЛИ Y-МОДИФИЦИРОВАННОМ НАНОСЛОЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Токий Н.В., Константинова Т.Е., Савина Д.Л., Токий В.В.(1)

Донецкий Физико-Технический Институт НАН Украины, 72, ул.Р.Люксембург, 83114  
Донецк, Украина, nat1976@mnogo.ru

(1)Донецкий Институт Социального Образования, 2, ул. Университетская, 83000 Донецк,  
Украина, tokiy@dise.donbass.com

Настоящая работа посвящена моделированию электронной структуры гидроксильного покрова диоксид циркониевого нанослоя с катионами Ва, Са, Sr и Y и энергии активации зарождения-роста легированного нанослоя диоксида циркония, использующему теорию сильной связи. Эти проблемы рассмотрены в рамках ячеечной модели и зонных вычислений.

Вычисление полных энергий всех занятых одно-электронных молекулярного орбиталей и изменение заряда в  $Zr_4O_8$ ,  $Zr_3MeO_8$  ( $Me = Ba, Ca, Sr, Y$ ),  $Zr_4O_8H_8$ ,  $Zr_3MeO_8H_7$ ,  $Zr_3MeO_8H_8$ ,  $Zr_4O_8H_7$ ,  $Zr_4O_9H_9$ ,  $Zr_3MeO_9H_8$ ,  $Zr_3MeO_9H_9$ ,  $Zr_4O_9H_8$ ,  $Zr_3MeO_8H_8(H_2O)$ ,  $Zr_4O_8H_8(H_2O)$  было выполнено для анализа электронной структуры.

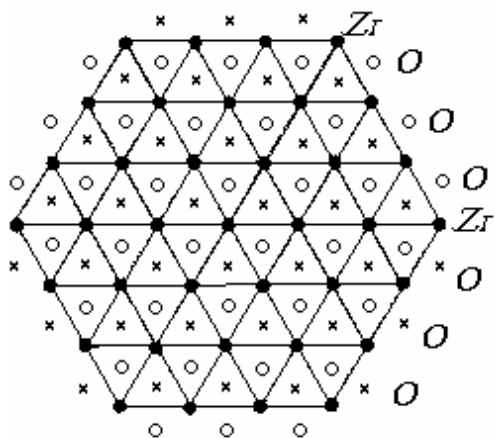


Рис. 1. Модель аморфного диоксида циркония покрытого водородом. ● - атомы Zr; ○ – атомы кислорода и водорода расположенные над плоскостью Zr; x — атомы кислорода и водорода расположенные под плоскостью Zr.

За основу моделирования процесса дегидрогенизации процесса перехода аморфно гидроксидной фазы в кристаллический диоксид циркония мы берем модель структуры аморфного диоксида циркония, предложенного в работе [1], в которой функции распределения, полученные из анализа рентгеновской и нейтронной дифракции показали, что атомы расположены не хаотически.

В работе [1] представлена плоская модель для структуры аморфного диоксида циркония, в виде тонкой пластины, состоящей из слоя атомов Zr между двумя кислородными слоями плоскости (111) (рис.1).

В нашей работе [2], эта модель пластиноподобного аморфного диоксида циркония дополнена сверху и снизу плоскостями атомов водорода, расположенных выше и под атомами кислорода. В соответствии с современными представлениями о строении гидроксильного покрова оксида [3,4] эти образующиеся OH- группы являются трехкоординированными мостиковыми типа III (рис.2).

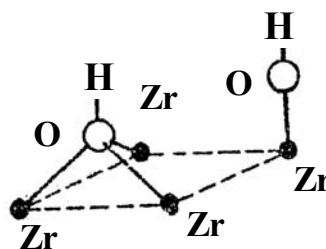


Рис. 2. Строение гидроксильного покрова граней диоксида циркония со структурой флюорита.

Способность гидроксильного иона образовывать мостики между ионами металла хорошо известна [5]. По мнению [4], причиной появления в ИК-спектрах окислов нескольких полос, принадлежащих свободным OH-группам поверхности, является то, что кислород OH-группы может находиться в контакте с несколькими атомами металла. Атомы металла являются ближайшими соседями OH-группы, поэтому их число должно оказывать определяющее влияние на частоту колебания OH, если эта группа не участвует в водородной связи. В настоящей работе, кроме трехкоординированных OH групп, в нашей ячейке рассмотрена локализованная на одном из катионов терминальная гидроксильная группа типа I (рис.2).

Так же в этой работе, кроме гидроксильных OH групп типа I и типа III, в нашей ячейке рассмотрена локализованная на одном из катионов терминальная вода (рис.3).

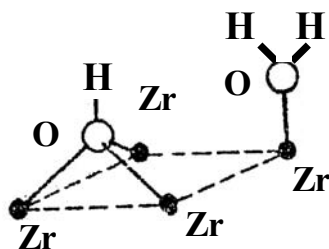


Рис. 3. Строение мостикового гидроксильного терминально-водного покрова граней диоксида циркония со структурой флюорита.

Для вычисления энергетических уровней пластины диоксида циркония, покрытой водородом, терминальными гидроксильными группами мы использовали ячейку из 22 атомов: 3 атома Zr, 1 атом Me, 9 атомов O и 9 атомов H. Для вычисления энергетических уровней пластины диоксида циркония, покрытой водородом и терминальной водой, мы использовали ячейку из 23 атомов: 3 атома Zr, 1 атом Me, 9 атомов O и 10 атомов H. Наш подход состоял в наложении периодических граничных условий на ячейку в плоскости (111). Пластины, конечно, гипотетические, относительно и состава и структуры. По определению они имеют тот же период решетки и, более того, показывает упорядочение в расположении примесных Me атомов (в действительности, они могут быть распределены в своих подрешетках статистически).

Мы используем теорию сильной связи [2,6,7]. В теории SPD-связанных систем электронные собственные состояния записываются в виде слагаемых базисного набора, состоящего из одного S- состояния, пяти D состояний на каждом Zr и Y атоме, три P состояний на каждом кислородном атоме диоксида циркония и терминальной гидроксильной группы и одного S состояния на каждом водороде, Ba, Ca и Sr атом.

Для нахождения собственных функций и собственных значений электронной системы, необходимо диагонализировать симметричную матрицу  $H_{\mu\nu}$ .

При моделировании, примесь была локализована в одном из катионных узлов

ячейки, заменяя атом циркония. При моделировании влияния примеси на процесс тепловой десорбции водорода с поверхности диоксидциркониевой пластины, один из водородных атомов был удален.

Приближенная оценка энергии связи для водорода и диоксидциркониевой пластины может быть получена, мониторингом суммы энергий всех занятых одно-электронных молекулярных состояний ячейки при удалении водорода.

Мы установили, что изменение в зарядовом состоянии примесного центра играет определяющую роль во влиянии примеси на термическую десорбцию водорода с диоксидциркониевой поверхности. Как показали вычисления, энергия активации термической десорбции водорода с диоксидциркониевой пластины изменяется при легировании.

В работе предсказано влияние каждой примеси на процесс термической десорбции водорода, терминальной OH группы и терминальной воды с поверхности диоксидциркониевого пластинчатого зародыша. Были проведены сравнения результатов вычислений с экспериментальными исследованиями ИК-спектров гидроксильного и терминально-водного покрова в чистом и Ba-, Ca-, Sr- и Y-модифицированном диоксиде циркония [4].

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1) J. Livage, K.Doi, and C. Mazieres. *J.Am.Ceram.Soc.* **51** (1968) 349
- 2) *Morterra C., Cerrato G., Ferroni L. // Mater. Chem. Phys.* 1994. **37**. P. 243
- 3) А.Н. Харланов, Н.А. Зубарева, Е.В. Лунина, В.В. Лунин, В.А. Садыков, А.С. Иванова, <http://www.chem.msu.su/rus/vmgu/Lunin/welcome.html>
- 4) Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, т.2. М., «Мир», 1969
- 5) T.Konstantinova, V.Tokiy, N.Tokiy, D.Savina 10-th Int. Ceramics congress/& 3<sup>rd</sup> Forum on New Materials. CIMTEC'2002 Florence SI-2:H10,127.
- 6) W.A.Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman, San Francisco, 1980, reprinted by Dover, New York, 1989.
- 7) W.A.Harrison // *Phys. Rev. B* 41, 1990, p.6008-6019.