

天然杂质对黄铁矿的电子结构及催化活性的影响*

李玉琼¹⁾ 陈建华^{2)3)†} 郭进³⁾

1)(广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

2)(广西大学资源与冶金学院, 南宁 530004)

3)(广西大学物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

(2010年9月29日收到; 2010年11月19日收到修改稿)

采用密度泛函理论和平面波赝势方法对含天然杂质黄铁矿的电子结构和光学性质进行了计算,并讨论了二十种天然杂质:钴、镍、砷、硒、碲、铜、金、银、钼、铀、铊、锡、钨、钨、钨、铋、铅和铋,对黄铁矿催化活性的影响.结果表明在过渡金属杂质中,杂质能级主要由它们的d轨道产生,而在主族金属及非金属杂质中,杂质能级主要由它们的s或p轨道产生.含铜、钼、砷、金、银或镍的黄铁矿对氧的还原的电催化能力增强.除铀、钼、钨、铋、锡和碲外,其余杂质能增强黄铁矿表面俘获电子的能力,使光生电子和空穴复合的概率减小.光学性质计算表明,除铋、汞、钨、硒、碲和铀杂质对吸收带边影响不大外,其余杂质使黄铁矿的吸收带边发生了红移,特别是含金和银杂质黄铁矿的吸收系数增加了两个数量级.

关键词: 天然黄铁矿, 杂质, 电子结构, 光学性质

PACS: 78.20.-e, 31.15.es, 82.20.Wt

1. 引言

黄铁矿是一种窄能隙半导体,因其良好的半导体性能而具有很好的光电应用前景.黄铁矿有较好的氧吸附能力,而且比表面积大,在表面俘获电子的能力较强,使光生电子和空穴复合的概率减小,因而在光催化方面的研究越来越受到重视.Rand和Ahlberg等研究发现黄铁矿在酸性条件下对氧的电催化还原具有良好的催化活性^[1-3].此外,黄铁矿在煤加氢液化催化过程中也有很好的催化活性^[4-7].

天然矿物材料因来源广、价格低廉等因素而在应用中受到重视,而黄铁矿是自然界中最常见的硫化矿物之一,具有良好的半导体性能,存在的范围及储量非常大,而且价格低廉,因而对天然黄铁矿的应用的研究也逐渐增多,如用天然黄铁矿除废水中的铬,黄铁矿表现出强还原性^[8,9].

矿物因成矿条件、环境复杂,自然界中几乎不可能存在纯的天然矿物,而是以非化学计量的形式存在,其中,杂质缺陷最为常见.许多研究者对天然黄铁矿中存在的杂质及含量进行过研究,表明黄铁

矿中经常含有钴、镍、砷、硒、碲、铜、金、银、钼、铀、铊、锡、钨、钨、钨、铋、铅和铋等杂质^[10-16].因此,对于天然矿黄铁矿物的光电催化性质的研究必然涉及到杂质的影响.Hara等^[17]的研究表明,含有铜和铀的天然黄铁矿对农药狄式剂有较强的降解能力,并且在还原铜粉的共同作用下有望使狄式剂的完全降解,而Susac等^[18]的研究表明黄铁矿含钴后的电催化活性更强.以上结果表明含不同杂质的天然黄铁矿具有不同的光电催化活性,这与人工合成掺杂的黄铁矿具有类似的效果.

广泛存在的含杂质天然黄铁矿为制备廉价的高性能光电催化剂提供了来源,我们可以采用简单的选矿方法,如重选法、泡沫浮选法,制备出含杂质的高性能黄铁矿天然光催化材料.然而,目前还缺乏对黄铁矿中杂质的影响的系统研究,这就制约了天然黄铁矿作为催化剂的开发利用.本文选取了在天然黄铁矿晶体中常见的20种杂质,采用基于第一性原理的密度泛函理论方法对杂质对黄铁矿电子结构和光学性质的影响进行了计算,并讨论了天然杂质对黄铁矿的催化活性的影响.研究结果对天然黄铁矿的应用具有指导意义.

* 国家自然科学基金(批准号:50864001)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jhchen1971@sina.com

2. 计算模型和方法

黄铁矿立方晶体的空间对称结构为 $Pa\bar{3}(T_h)$, 分子式为 FeS_2 , 每个单胞包含四个 FeS_2 分子, 晶体中原子之间以共价键键合. 铁原子分布在立方晶胞的六个面心及八个顶角上, 每个铁原子与六个相邻的硫原子配位, 形成八面体构造, 而每个硫原子与三个铁原子和一个硫原子配位, 形成四面体构造, 两个硫原子之间形成哑铃状结构, 以硫二聚体 (S_2^{2-}) 形式存在, 且沿着 $\langle 111 \rangle$ 方向排列. 本文采用 $2 \times 2 \times 2$ 的超晶胞, 模型包含 32 个铁原子以及 64 个硫原子. 本文仅考虑杂质以晶格取代方式存在于黄铁矿晶体中的情形, 分别用一个 Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ru, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Sn, Tl, Pb 和 Bi 杂质原子取代一个 Fe 原子, 以及一个 As, Se, Sb 和 Te 原子取代一个 S 原子. 计算模型如图 1 所示.

本文采用基于密度泛函理论和平面波赝势方法的 CASTEP 软件^[19,20] 进行计算. 交换关联泛函采用广义梯度近似(GGA)下的 PW91 梯度修正近似. 平面波截断能经过测试后选取 270 eV. 对价电子和离子实的相互作用势的描述采用超软赝势(USP)^[21], Brillouin 区的积分计算采用 $2 \times 2 \times 1$ 的

Monkhorst-Pack (MP) k 点网络^[22,23]. 计算的价电子构型为: Fe $3d^6 4s^2$, S $3s^2 3p^4$, Co $3d^7 4s^2$, Ni $3d^8 4s^2$, Cu $3d^{10} 4s^2$, Zn $3d^{10} 4s^2$, Mo $4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$, Ru $4s^2 4p^6 4d^7 5s^1$, Pd $4d^{10}$, Ag $4d^{10} 5s^1$, Cd $4d^{10} 5s^2$, Pt $5d^9 6s^1$, Au $5d^{10} 6s^1$, Hg $5d^{10} 6s^2$, Sn $5s^2 5p^2$, Tl $5d^{10} 6s^2 6p^1$, Pb $6s^2 6p^3$, Bi $5d^{10} 6s^2 6p^2$, As $4s^2 4p^3$, Sb $5s^2 5p^3$, Se $4s^2 4p^4$, Te $5s^2 5p^4$. 几何优化采用 BFGS 算法, 优化的收敛标准为: 能量收敛标准为 2.0×10^{-5} eV·atom⁻¹, 原子位移的收敛标准为 0.0002 nm, 原子间作用力的收敛标准为 0.8 eV·nm⁻¹, 晶体应力收敛标准为 0.1 GPa; 自洽迭代收敛精度为 2.0×10^{-6} eV·atom⁻¹.

杂质取代能是指杂质原子取代晶格原子所需要的能量, 本文定义在体相黄铁矿内一个杂质原子取代一个铁原子或硫原子的取代能由下式计算得到^[24]

$$\Delta E = E_{\text{impurity}}^{\text{total}} + E_x - E_{\text{perfect}}^{\text{total}} - E_{\text{impurity}}, \quad (1)$$

其中 $E_{\text{impurity}}^{\text{total}}$ 是含有杂质缺陷的黄铁矿的总能量, $E_{\text{perfect}}^{\text{total}}$ 是与含杂质黄铁矿体系相同大小的理想黄铁矿超晶胞的总能量, x 为铁原子或者硫原子, E_x , E_{impurity} 分别为铁原子(或硫原子)和杂质原子的能量. 取代能(ΔE)越小说明取代反应越容易进行, 即杂质缺陷越容易在黄铁矿晶格中形成.

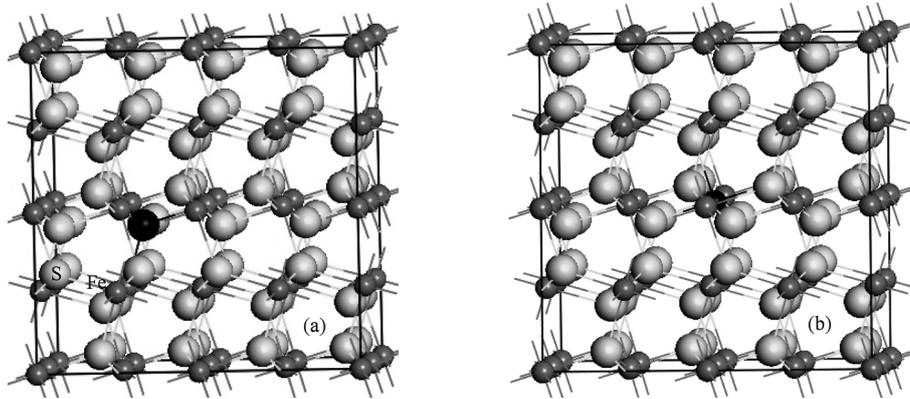


图1 $2 \times 2 \times 2$ 掺杂黄铁矿超晶胞模型 (a) 硫原子被取代的模型; (b) 铁原子被取代模型. 图中黑色表明被取代的原子位置

3. 结果与讨论

3.1. 杂质对晶格常数的影响

计算得到黄铁矿体相单胞的晶格常数为 0.5412 nm, 与实验值 0.5417 nm^[25] 符合得非常好,

表明计算方法的可靠性. 含有杂质的黄铁矿立方晶体的角度发生了可以忽略不计的变化, 而晶格常数变化显著. 图 2(a) 显示了含杂质黄铁矿晶格常数的变化. 在 20 种杂质原子中, 除钴以外其他杂质都使晶胞参数不同程度地增大了. 第一过渡金属杂质 (Co, Ni, Cu, Zn) 取代情况下, 随着原子序数的增大, 晶胞膨胀程度逐渐增大; 铂族元素 (Ru, Pd, Pt) 略使

晶胞膨胀,且膨胀的程度近似;过渡金属元素中的钼、银、镉、金和汞以及主族中的金属元素锡、铊、铅和铋使黄铁矿晶胞发生了较大的膨胀;而取代硫原子的砷、锑、硒和碲杂质对晶胞的影响相对较小.晶胞膨胀的原因与原子的原子半径或共价半径以及电负性大小有关,还与原子的自旋有关.例如,钴和铜的原子半径分别为 0.167 和 0.157 nm,比铁原子半径 0.172 nm 小,但是钴在黄铁矿中为自旋中性,而铜原子发生了自旋极化,钴杂质使黄铁矿晶胞缩小而铜杂质使黄铁矿晶胞膨胀.晶体由于解理作用暴露出解理面,解理面上的硫-硫键产生断裂,因而较大的晶格膨胀可能导致晶格表面上的硫原子从表面逃逸,形成表面硫空位,硫空位将参与光生电子的俘获,从而降低了电子-空穴的复合概率,黄铁矿光催化活性增强.

图 2(b) 显示了杂质的取代能. 计算表明所有的取代能都为正值. 模拟计算是设置在 0 K 的条件下进行的,而黄铁矿实际是在高温高压条件下成矿的,并且不同的矿床成矿的温度和压力也不一样. 黄铁矿的成矿温度有摄氏温度一百多度,也有四百多度,常见的成矿温度为 200—300 °C,而压力一般在几十至上百个大气压之间,这就造成了不同矿床的黄铁矿的杂质成分和含量都有很大的区别. 由图可知,钴、镍、钼、钨、砷、锑、硒和碲的取代能较低,表明它们相对容易在黄铁矿中通过晶格取代而形成

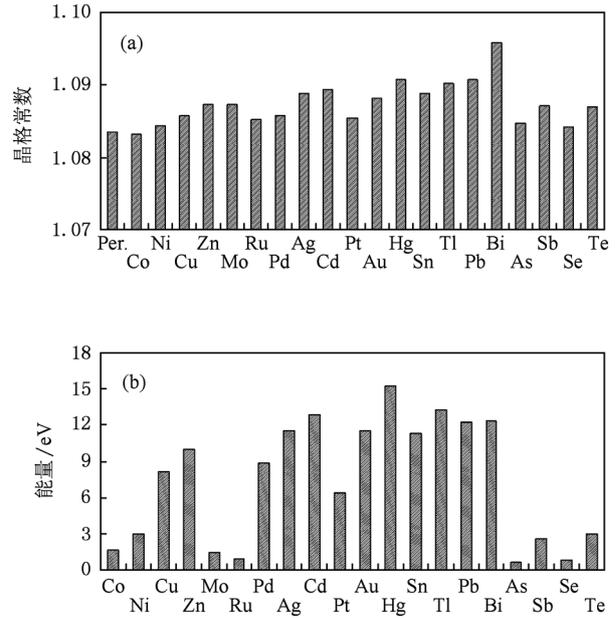


图 2 含杂质黄铁矿的晶格常数及杂质取代能 (a) 晶格常数 (Per. (Perfect 的缩写)代表理想黄铁矿); (b) 取代能

杂质缺陷,这与钴、镍、砷等杂质经常以晶格取代方式存在黄铁矿晶体中的实践一致. 而其他杂质相对而言不容易以取代方式存在黄铁矿晶体中,但实际成矿时的高温高压会导致这些杂质以晶格取代的方式存在黄铁矿晶体中. 取代能较低也说明这些杂质在黄铁矿晶体中较为常见并且含量较高,如

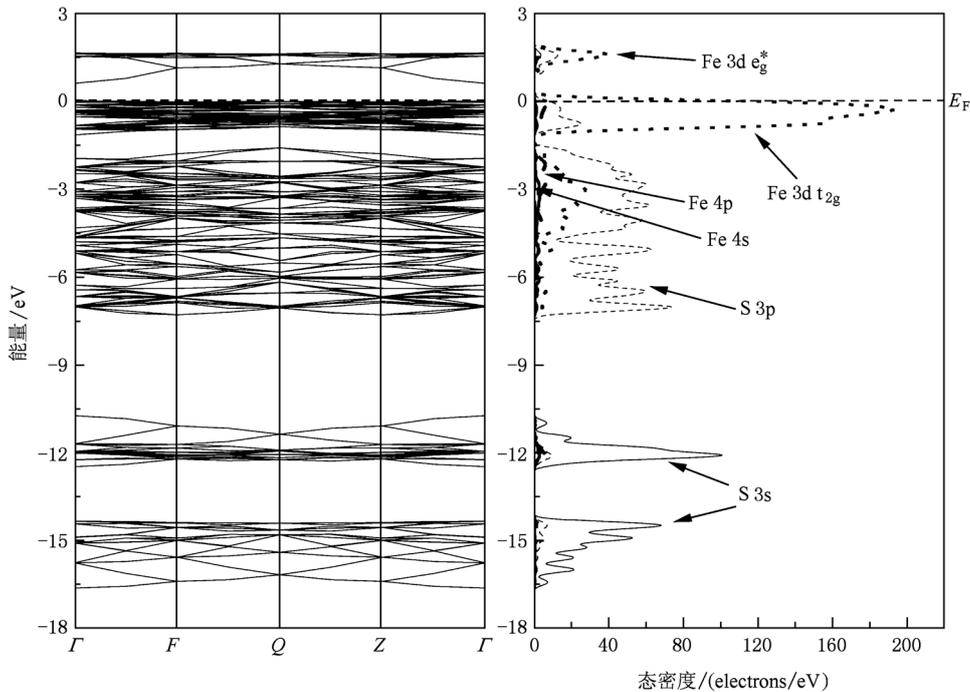


图 3 黄铁矿的能带结构和态密度

砷、钴和钼等.

3.2. 杂质对黄铁矿电子结构的影响

3.2.1. FeS₂ 的能带结构和态密度

图 3 显示的黄铁矿的能带结构表明,黄铁矿能带在 -17 至 5 eV 范围内分裂为五部分, -17 至 -10 eV 范围的两组价带几乎全部由 S 3s 态贡献,仅有少量的 Fe 3d, Fe 4s, Fe 4p 态和 S 3p 态贡献;价带顶以下的 -7.5 至 -1.5 eV 范围的相应态密度主要由 Fe 3d 态和 S 3p 态贡献,贡献最大的是 S 3p 态,少量贡献来自于 Fe 4s, Fe 4p 和 S 3s 态;价带顶即费米能级以下的态密度,主要由 S 3p 态和非成键 Fe 3d t_{2g} 态组成,且大部分由 Fe 3d 态来贡献,少量贡献

来自于 Fe 4p 态;最后,导带底主要由 S 3p 和空反键 Fe 3d e_g^{*} 态贡献,仅有少量的 S 3s 态贡献.由以上的分析可知,S 3s 态主要对深部价带起贡献,S 3p 态主要对浅部价带产生贡献, Fe 4s 和 Fe 4p 态的贡献在整个能带范围的贡献相对较少,而 Fe 3d 态主要对费米能级附近的价带和导带产生贡献,这说明铁原子的活性非常大.计算结果与文献[26—31]的计算非常一致.

3.2.2. 含杂质黄铁矿的电子能带结构及态密度

图 4 及图 5 显示了含杂质黄铁矿的能带结构和态密度,能量零点设在费米能级处 (E_F),另外,图 5 中对部分显示不够清晰的杂质能级进行了局部放大,以使其显示得更为清晰.过渡金属杂质取代产

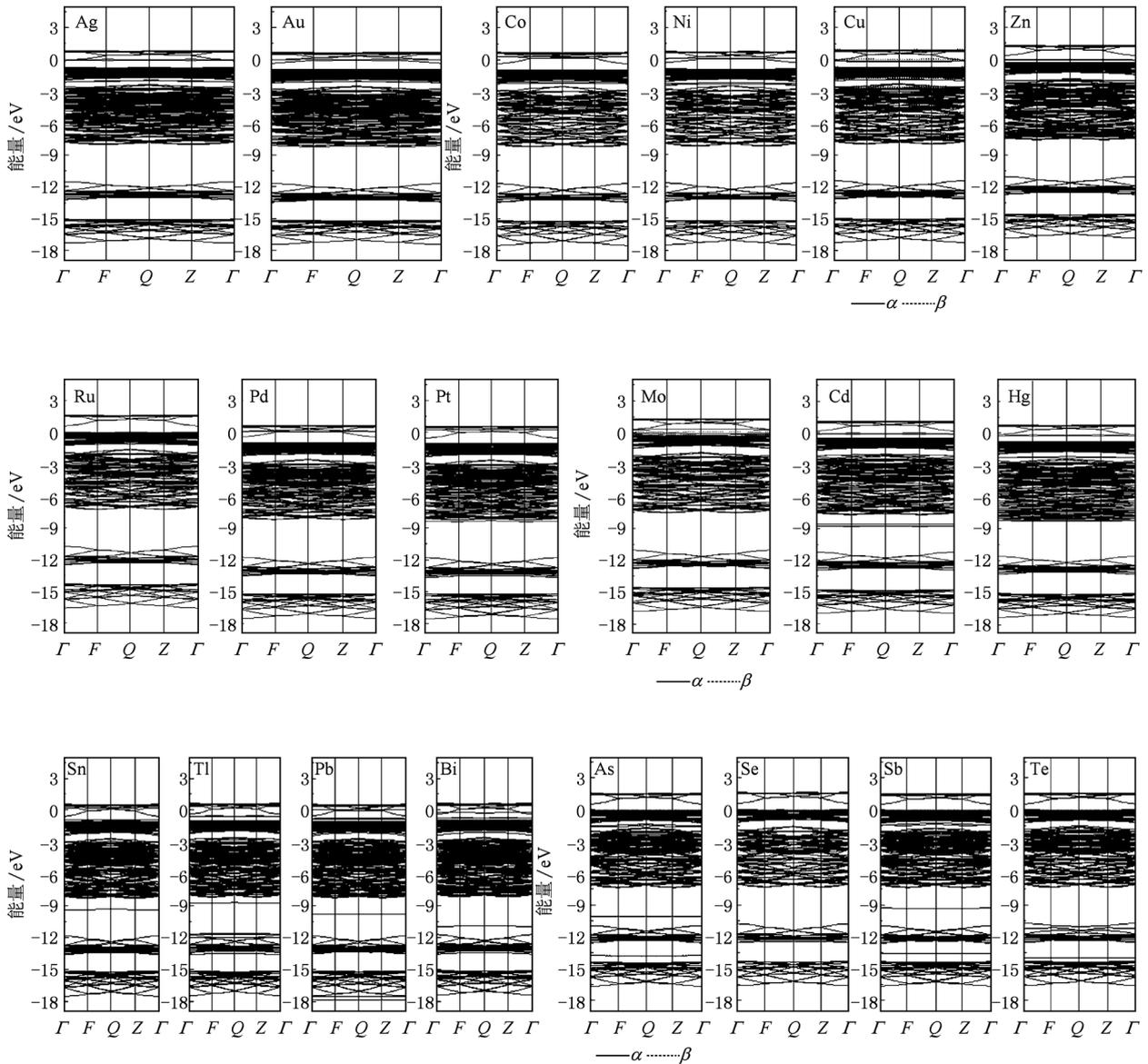


图 4 含杂质黄铁矿的能带结构

生了主要由它们的 d 轨道贡献的杂质能级. 除锌、镉和汞杂质的 d 轨道对能量较低的能带产生了影响外, 其他杂质原子的 d 轨道主要对费米能级附近的能带产生贡献. 对于主族金属元素 (Sn, Tl, Pb, Bi) 取代, 都在 -10 eV 附近产生了由它们的 s 轨道贡献的

杂质能级, 而铊和铅还在能量更低处产生了由它们的 d 轨道贡献的杂质能级. 对于取代硫原子的砷、硒、锑和碲杂质, 除硒杂质因与硫原子极为相似的性质而没有产生明显的杂质能级外, 其余杂质都在浅部和(或)深部价带产生了由它们的 s 和(或) p 轨

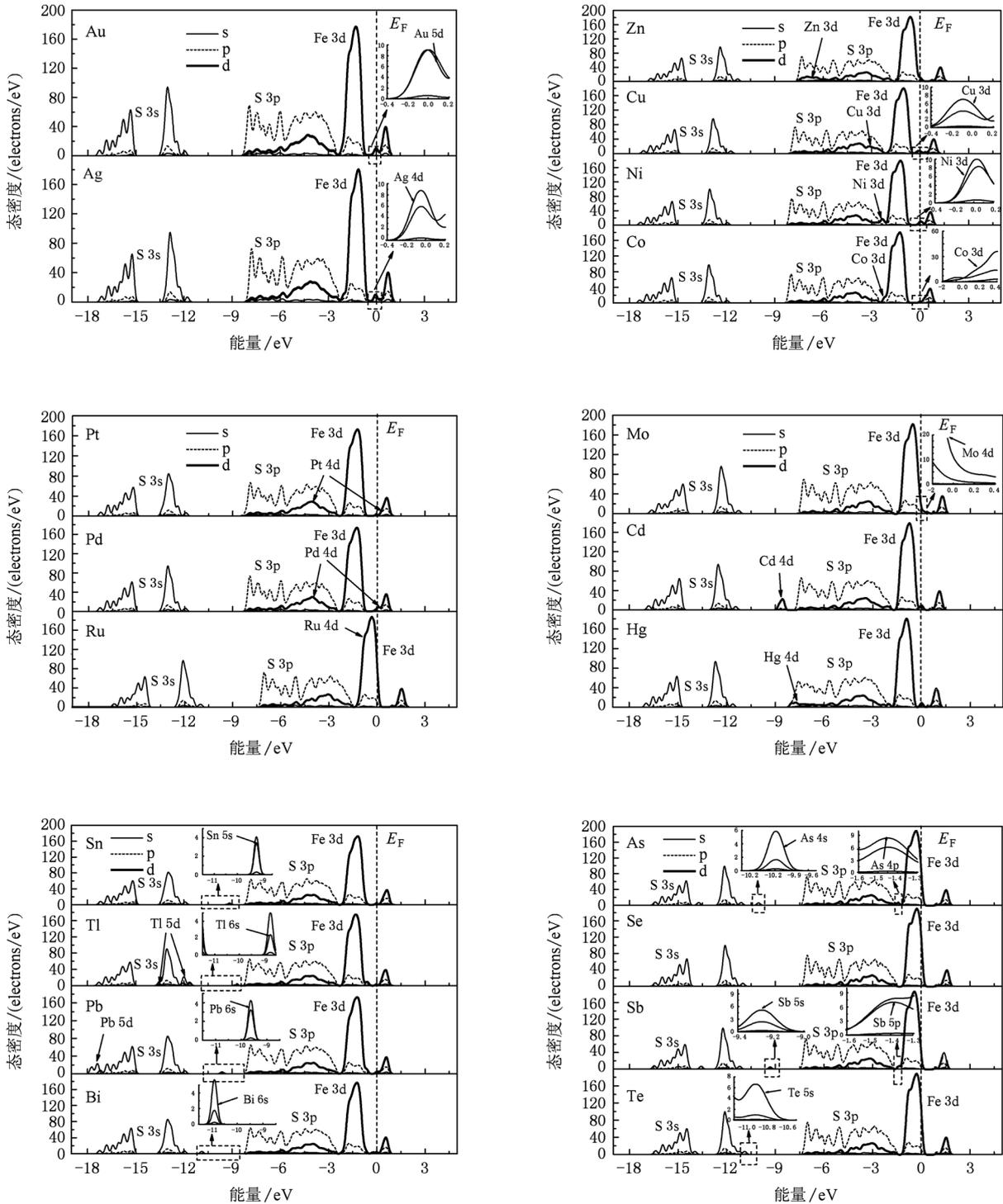


图 5 含杂质黄铁矿的态密度(放大部分为该杂质在此能量范围内产生的杂质能级, 而一些杂质能级显示较为清晰的图没有进行放大)

道贡献的杂质能级. 杂质能级对费米能级附近的能带产生贡献说明这种杂质的存在会对黄铁矿的反应活性产生影响. 此外, 铜、钼和砷杂质的存在使黄铁矿具有了磁性性质(能带结构图中的自旋向上 α 和自旋向下 β), 含金、银和镍杂质的黄铁矿的磁性较弱(自旋极化态密度值较低, 能带结构图中没有显示), 而理想黄铁矿是低自旋态的, 表明这些杂质的存在能增强黄铁矿与具有磁性性质的氧的作用, 对氧的还原的电催化活性增强.

晶格中铁被取代情形下, 除钼、钼和钨没有使黄铁矿的总态密度明显向下或向上移动外, 其余金属杂质都使态密度峰明显向低能方向移动了, 而取代硫原子的砷、锑、碲和铋则对态密度峰位置没有影响. 态密度峰向低能方向移动, 说明黄铁矿的氧化性将增强, 黄铁矿表面得电子能力增强, 从而增强了表面俘获电子的能力, 使光生电子和空穴复合的概率减小.

3.3. 杂质对黄铁矿光学性质的影响

在低能区 (< 1.5 eV), 理想黄铁矿的介电函数虚部曲线处在最底部, 杂质存在情况下, 除镉、汞、钨、碲和钼对这部分介电函数影响很小、曲线没有明显变化外, 其余杂质都使这部分介电函数曲

线上移, 并且产生了新的介电峰. 杂质不同, 介电峰强及峰位也不同. 影响最明显的为镍、钨、钼、铜和砷, 其次为钴、铂和铅, 其余金属杂质 (Mo, Bi, Sn, Tl) 的影响较小. 在高能区, 杂质的存在没有产生新的介电峰, 仅峰值略微升高或者降低. 在能量大于 9 eV 时, 介电函数趋于零. 此外, 在低能区, 含金和银的黄铁矿的介电函数值非常高, 而在高能区没有明显变化. 图 6 显示了具有代表性的含杂质黄铁矿的介电函数的虚部.

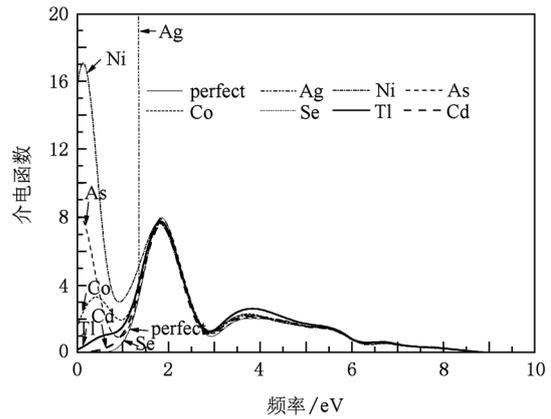


图 6 理想 (perfect) 及含天然杂质黄铁矿的介电函数

图 7 仅显示了 0—3 eV 范围之间的黄铁矿的吸收光谱. 对于理想黄铁矿, 能量低于 0.6 eV 范围

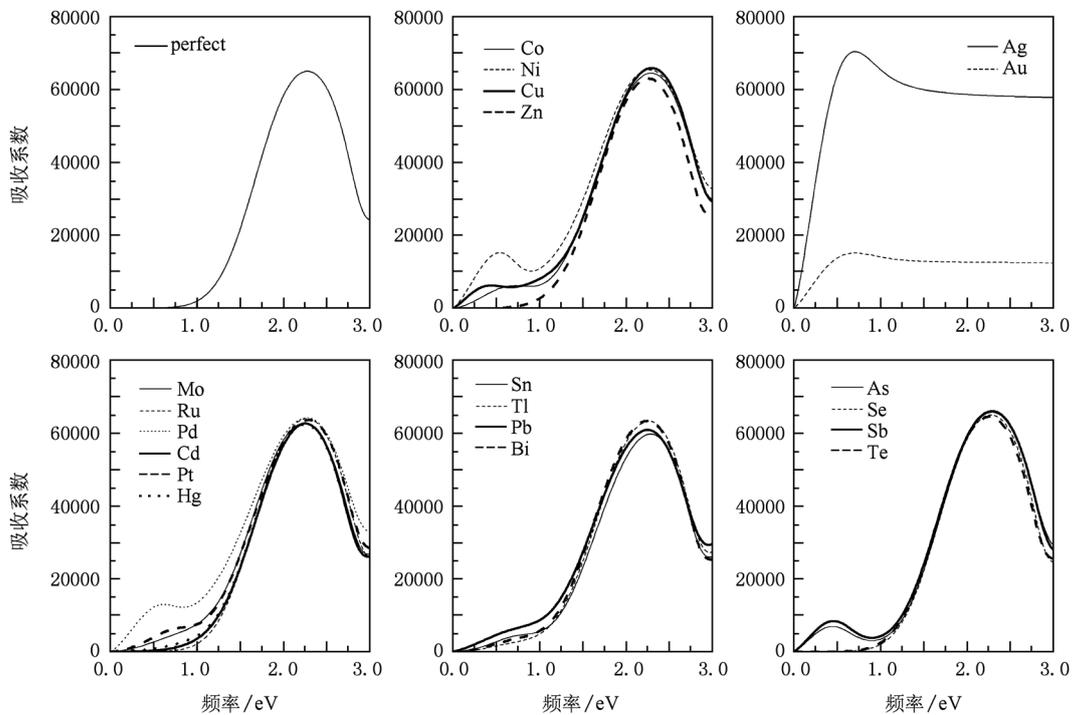


图 7 理想及含天然杂质黄铁矿的吸收光谱

内的吸收系数为零,这个值对应着理想黄铁矿的能隙.计算得到的能隙值低于实验值的 $0.95 \text{ eV}^{[32]}$.这是由于GGA计算得到的能隙值会普遍偏低,但不影响对结果的分析.从图中可以看出,除镉、汞、钇、硒、碲和锌杂质对吸收带边影响不大外,其余杂质使黄铁矿的吸收带边发生了红移.其中,红移较为明显的是含有镍、钴、铜、钡、砷和铋杂质的黄铁矿,其次为铂、铅、钼,主族金属中的锡、铊和铊吸收带边的影响相对较小.此外,金和银杂质的存在使黄铁矿在低能区的吸收系数增加了两个数量级.

4. 结 论

采用密度泛函理论方法对含有20种天然杂质的黄铁矿进行了电子结构和光学性质计算.结果表明,除钴杂质使黄铁矿的晶胞体积略微减小外,其余杂质都引起了黄铁矿晶胞的膨胀.除硒

杂质因与硫原子具有极为相似的性质而没有产生明显的杂质能级外,其余杂质在不同能量范围内产生了杂质能级.铜、钼、砷、镍、金和银杂质的存在能增强黄铁矿与具有磁性性质的氧的作用,对氧的还原的电催化活性增强.除锌、钼、钇、砷、铋、硒和碲外,其余杂质增强了黄铁矿表面俘获电子的能力.除镉、汞、钇、硒、碲和锌杂质对吸收带边影响不大外,其余杂质使黄铁矿的吸收带边发生了红移,特别是金和银杂质使黄铁矿的吸收系数增加了两个数量级.

本文的研究结果对于天然黄铁矿的应用具有指导意义.如在研究具有对氧还原具有电催化活性的黄铁矿材料的时候,可以重点考虑含铜、钼、砷、镍、金和银杂质的天然黄铁矿.对光催化的研究,可以考虑含有金、银、镍、钡、铋、铜、砷、钴、铂、钼和铅的黄铁矿材料,而含有金和银杂质的黄铁矿应予重点考虑.

- [1] Rand D A J 1977 *J. Electroanal. Chem.* **83** 19
- [2] Ahlberg E, Broo A E 1996 *Int. J. Miner. Process.* **46** 73
- [3] Ahlberg E, Broo A E 1996 *Int. J. Miner. Process.* **47** 49
- [4] Kuznetsov P N, Sharypov V I, Kurochkin M G, Pospelova T M, Kornietz E D, Trukhacheva V A, Chumakov V G 1989 *React. Kinet. Catal. Lett.* **38** 255
- [5] Baldwin R M, Vinciguerra S 1983 *Fuel* **62** 498
- [6] Garg D, Givens E N 1982 *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **21** 113
- [7] Martino A, Wilcoxon J P, Kawola J S 1994 *Energy Fuels* **8** 1289
- [8] Shi J X, Lu A H, Chen J 2005 *Acta Petrol. Mineral.* **24** 539 (in Chinese) [石俊仙、鲁安怀、陈洁 2005 岩石矿物学杂志 **24** 539]
- [9] Liu P, Luo H H 2007 *J. Wuhan Inst. Tech.* **29** 41 (in Chinese) [刘鹏、罗惠华 2007 武汉工程大学学报 **29** 41]
- [10] Arehart G B, Eldridge C S, Chryssoulis S L, Kesler S E 1993 *Geochim. Cosmochim. Acta* **57** 1505
- [11] Brill B A 1989 *Can. Mineral.* **27** 263
- [12] Cabri L J, Blank H, Gorsey A E, Laflamme J H G, Nobiling R, Sizgoric M B, Traxel K 1984 *Can. Mineral.* **22** 521
- [13] Chenery S, Cook J M, Stylus M, Cameron E M 1995 *Chem. Geol.* **124** 55
- [14] Griffin W L, Ashley P M, Ryan C G, Soey H S, Suter G F 1991 *Can. Mineral.* **29** 185
- [15] Oberthür T, Cabri L J, Weiser T W, McMahon G, Muller P 1997 *Can. Mineral.* **35** 597
- [16] Huston D L, Sie S H, Suter G F, Cooke D R, Both R A 1995 *Econ. Geol.* **90** 1167
- [17] Hara J, Kawabe Y, Komai T, Inoue C 2009 *Int. J. Environ. Sci. Eng.* **1-2** 91
- [18] Susac D, Zhu L, Teo M, Sode A, Wong K C, Wong P C, Parsons R R, Bizzotto D, Mitchell K A R, Campbell S A 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 18715
- [19] Clark S J, Segall, M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr.* **220** 567
- [20] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter.* **14** 2717
- [21] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev.* **B 40** 7892
- [22] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev.* **B 13** 5188
- [23] Pack J D, Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev.* **B 16** 1748
- [24] Xu X F, Shao X H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1908 (in Chinese) [徐新发、邵晓红 2009 物理学报 **58** 1908]
- [25] Prince K C, Matteucci M, Kuepper K, Chiuzbaian S G, Barkowski S, Neumann M 2005 *Phys. Rev.* **71** 085102-1
- [26] Edellbro R, Sandström Å, Paul J 2003 *Appl. Surf. Sci.* **206** 300
- [27] Oertzen G U, Jones R T, Gerson A R 2005 *Phys. Chem. Miner.* **32** 255
- [28] Womes M, Karnatak R C, Esteva J M, Lefebvre I, Alla G, Olivier-fourcade J, Jumas J C 1997 *J. Phys. Chem. Solids* **58** 345
- [29] Opahle I, Koepfner K, Eschrig H 2000 *Comput. Mater. Sci.* **17** 206
- [30] Zhao G L, Callaway J, Hayashibara M 1993 *Phys. Rev.* **B 48** 15781
- [31] Bullett D W 1982 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15** 6163
- [32] Schlegel A, Wachter P 1976 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9** 3363

Influence of natural impurity on electronic structure and catalytic activity of pyrite*

Li Yu-Qiong¹⁾ Chen Jian-Hua^{2)3)†} Guo Jin³⁾

1) (School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

2) (College of Resources and Metallurgy, Guangxi University, Nanning 530004, China)

3) (College of Physics Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

(Received 29 September 2010; revised manuscript received 19 November 2010)

Abstract

The electronic structures and the optical properties of pyrite containing twenty natural impurities, Co, Ni, As, Se, Te, Cu, Au, Ag, Mo, Zn, Tl, Sn, Ru, Pd, Pt, Hg, Cd, Bi, Pb and Sb, are investigated using the density functional theory and the plane wave pseudopotential method, and the catalytic activity of pyrite is discussed. For the transition metal-bearing pyrite, there are introduced impurity energy levels in the band contributing from impurity d orbital, while for the other metal and non-metal-bearing pyrite, the impurity energy levels are contributed from impurities s or p orbital. The presences of Cu, Mo, As, Au, Ag or Ni can enhance the electrocatalytic ability of pyrite to the oxygen reduction. All the impurities, except Zn, Mo, Ru, As, Sb, Se and Te, can enhance the ability of pyrite surface to capture electrons and hence the recombination rate of photoinduced electrons and holes will be reduced. Calculations of optical properties indicate that Cd, Hg, Ru, Se, Te and Zn impurities each have small influence on the absorption band edge, while the presence of other impurity makes a red shift of absorption band edge of pyrite. Especially, the presences of Au and Ag impurities increase the adsorption coefficient of pyrite by two orders of magnitude.

Keywords: natural pyrite, impurity, electronic structure, optical property

PACS: 78.20.-e, 31.15.es, 82.20.Wt

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50864001).

† Corresponding author. E-mail: jhchen1971@sina.com