

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.149

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НАНОТРУБОК WS_2 –
ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ФОТОЛИЗА ВОДЫ[#]

© 2019 г. Е. П. Дьячков¹, *, П. Н. Дьячков¹

¹Институт 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 22.01.2019 г.

После доработки 12.02.2019 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

С целью изучения вопроса, в какой мере зонные структуры нанотрубок WS_2 соответствуют требованиям, предъявляемым к катализаторам фотохимического разложения воды под действием солнечного света, методом цилиндрических волн рассчитана зонная структура нанотрубок (15, 10), (21, 0), (16, 8), (18, 6) и (12, 12) различной хиральности и диаметра. Можно ожидать, что введение примеси и структурных дефектов должно повышать активность фотокатализатора по сравнению с идеальными трубками.

Ключевые слова: дисульфид ванадия, нанотрубки, фотокатализ, расщепление воды, получение водорода, электронные свойства, расчеты

DOI: 10.1134/S0044457X19090083

ВВЕДЕНИЕ

Поиск и разработка высокоэффективных катализаторов для получения водорода из воды с помощью солнечной энергии являются важной научно-технической и экологической задачей. Чтобы сделать технологию получения водорода фотолизом воды на твердых электродах экономически конкурентоспособной в водородной энергетике, затраты солнечной энергии на разложение воды должны составлять не менее 10% [1–4].

Наиболее изучен фотолиз на диоксиде титана [1, 4]. Замена титаната TiO_2 цирконатом ZrO_2 , использование слоев TiO_2/ZrO_2 , легирование этих соединений, использование гетерометаллических кремниевых матриц в качестве подложек, а также переход от объемных катализаторов к кластерам, нанослоям и нанотрубкам с большими реакционными поверхностями повышают активность катализатора, но требуемая эффективность >10% пока не достигнута [1–7]. Поиск новых катализаторов для получения водорода является все еще актуальной задачей [4, 8, 9].

Цель работы – изучить методами квантовой химии, в какой мере электронное строение нанотрубок WS_2 соответствует требованиям, предъявляемым к катализаторам фотохимического разложения воды под действием солнечного света.

Настоящая работа продолжает наше исследование [10], в котором преимущественно *ab initio* методом линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) была рассчитана плотность электронных состояний нанотрубок WS_2 (n, n), ($n, 0$) и ($2n, n$) с n до 80. Было установлено, что в нанотрубках диаметром >1.9 нм положения краев зон допускают возможность использования соединений для фотолиза воды [10]. Однако метод ЛКАО, основанный на учете только трансляционной симметрии, не позволяет провести анализ зонной структуры изученных в [10] нанотрубок, содержащих до нескольких сотен формульных единиц в расчете на трансляционную ячейку. В настоящей работе электронная структура хиральных и нехиральных нанотрубок рассчитана симметризованным методом линеаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) [11]. Этот метод учитывает любую симметрию нанотрубок: трансляционную, вращательную и винтовую; элементарная ячейка любой трубки WS_2 сводится к одной формульной единице, и зонные структуры принимают простой вид, пригодный для анализа симметрии электронных состояний. Зонные структуры дают существенно более детальное описание электронных свойств материалов по сравнению с плотностью состояний.

МЕТОД РАСЧЕТА

Метод основан на приближении локальной плотности для электронного потенциала $V(r)$, ко-

[#] К статье имеются дополнительные материалы, доступные для авторизованных пользователей по doi: 10.1134/S0044457X19090083.

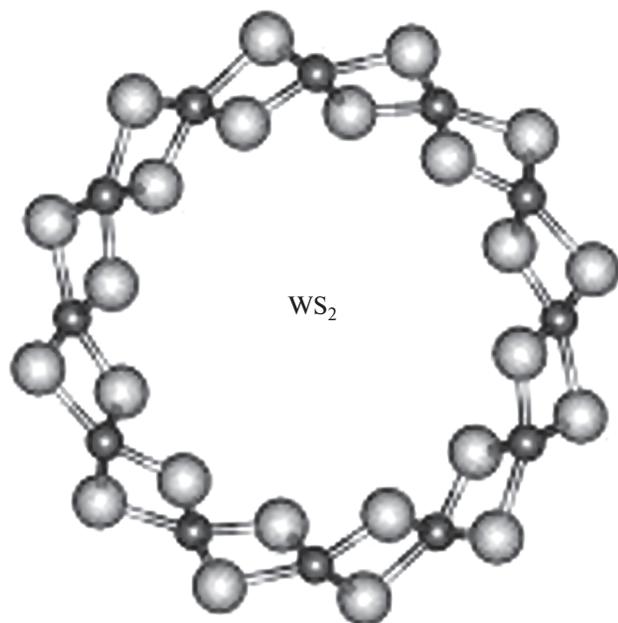


Рис. 1. Поперечное сечение нанотрубки WS_2 .

торый строится сферически симметричным $V_\alpha(r)$ в областях атомов и постоянным V_0 между ними (так называемое маффин-тин (МТ) приближение для потенциала $V(r)$). Поскольку транспорт электронов в нанотрубках ограничен тонким цилиндрическим слоем, нанотрубка окружена потенциальными барьерами Ω_a и Ω_b , отделяющими многоатомную систему от областей вакуума снаружи и внутри трубки. В результате электронная структура соединения определяется переносом цилиндрических электронных волн в межатомной области, рассеянием волн на атомных потенциалах $V_\alpha(r)$ и отражением от барьеров Ω_a и Ω_b .

Для выполнения расчетов методом ЛПЦВ требуется задание структуры соединения. В нашей работе геометрию нанотрубок WS_2 определяли путем сворачивания монослоя WS_2 . Поперечное сечение нанотрубки WS_2 показано на рис. 1. Внешний и внутренний слои соединения образованы атомами серы, между которыми расположены металлические атомы. Монослой WS_2 имеет гексагональную структуру с одной формульной единицей на ячейку. Известная для углеродных нанотрубок номенклатура (n, m) может применяться для одностенных нанотрубок WS_2 ; индексы n и m вместе с постоянной решетки $a = 3.15 \text{ \AA}$ для слоя WS_2 определяют диаметр и угол хиральности трубки WS_2 .

Метод требует использования некоторых структурных параметров, а именно: радиусов МТ-сфер атомов W и S (r_W и r_S) и ширины Δ цилиндрического слоя, которая определяется как расстояние между барьерами Ω_a и Ω_b . Эти пара-

метры являются общими для всех нанотрубок WS_2 . Значения $r_W = 1.39 \text{ \AA}$ и $r_S = 1.02 \text{ \AA}$ выбраны таким образом, чтобы сумма $r_W + r_S = 2.41 \text{ \AA}$ совпадала с длиной связей W–S в монослое WS_2 и величина r_W/r_S совпадала с отношением атомных радиусов металла и серы. Толщина цилиндрического слоя $\Delta = 5.9 \text{ \AA}$ была выбрана так, чтобы воспроизвести ширину запрещенной зоны 1.86 эВ нанотрубки WS_2 (12, 12), рассчитанную в нашей предыдущей работе неэмпирическим методом ЛКАО [11].

В работе используется оригинальный программный пакет, реализованный на языке программирования C++ и технологии параллельного программирования OpenMP.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из закона сохранения энергии следует ряд требований к электронной структуре фотокатализатора в реакциях расщепления воды. Прежде всего ширина запрещенной зоны E_g катализатора должна принадлежать диапазону видимого света 1.5–2.8 эВ. Кроме того, необходимо, чтобы потенциалы окисления и восстановления молекул воды в растворе ($E_{O_2/H_2O} = -5.67 \text{ эВ}$ и $E_{H^+/H_2} = -4.44 \text{ эВ}$) располагались внутри запрещенной зоны материала фотокатализатора. Таким образом, должны выполняться следующие неравенства [10]:

$$E_V \leq -5.67 \text{ эВ}, \quad (1)$$

$$E_C \geq -4.44 \text{ эВ}, \quad (2)$$

$$1.5 \text{ эВ} \leq E_g \leq 2.8 \text{ эВ}, \quad (3)$$

где E_V и E_C — энергии потолка валентной зоны и дна зоны проводимости.

В качестве примера на рис. 2 приведена зонная структура нанотрубки WS_2 (15, 10). Это хиральная нанотрубка с осью симметрии пятого порядка. Результаты представлены в рамках модели расширенных зон: электронные уровни зависят от вращательного квантового числа $L = 0, 1, \dots, 4$ и волнового вектора k , соответствующего винтовым трансляциям. Результаты показывают, что ширина запрещенной зоны $E_g = 2.3 \text{ эВ}$ попадает видимую область света, валентная зона нанотрубки полностью расположена ниже уровня E_{O_2/H_2O} , а зона проводимости — выше E_{H^+/H_2} (рис. 3). Таким образом, необходимые условия (1)–(3) применимости материала для фотокаталитического разложения воды, определяемые только законом сохранения энергии, выполняются для этого соединения, что вполне согласуется с расчетами плотности электронных состояний в трубках дисульфида ванадия с достаточно большими диаметрами [10].

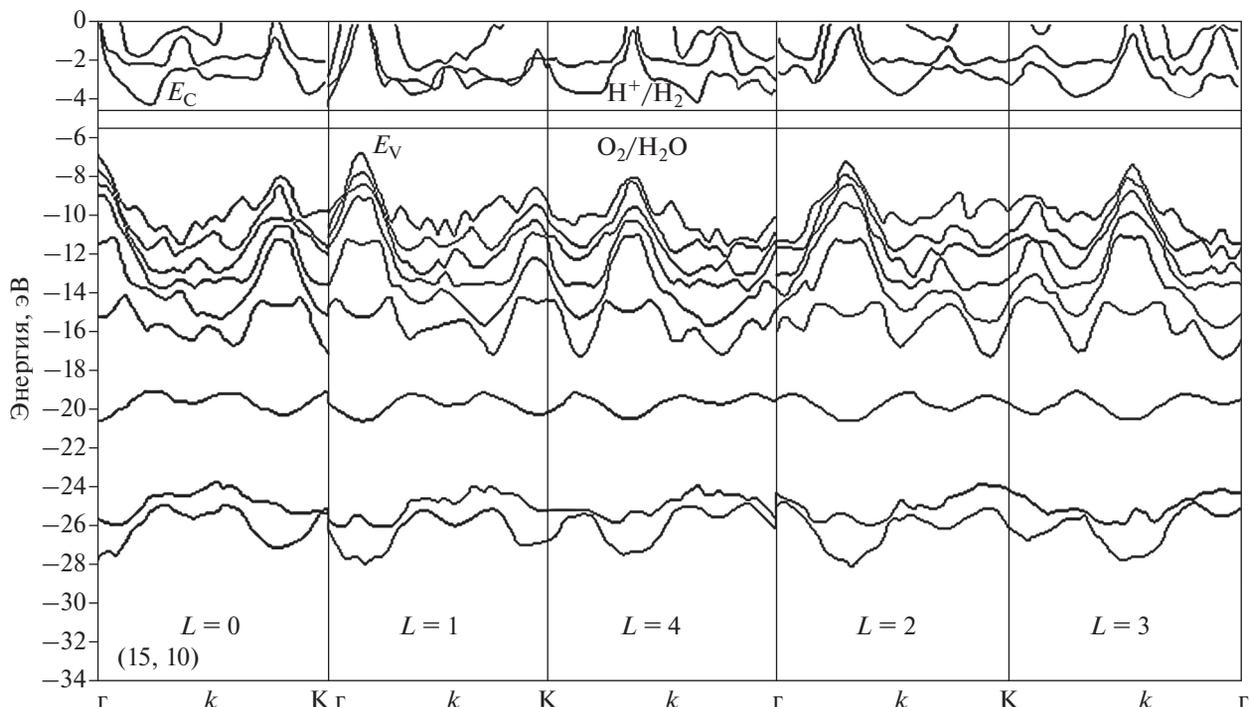


Рис. 2. Зонная структура нанотрубки WS₂ (15, 10).

Однако для высокой активности фотокатализатора требуется также, чтобы катализатор имел большой коэффициент поглощения в видимой области. Для этого необходимо, чтобы на зонной структуре в этом диапазоне имелись разрешенные электронные переходы. Как известно, дипольные переходы между состояниями валентной зоны и зоны проводимости запрещены для непрямых переходов (с изменением L или волнового вектора k). Но как показывают результаты расчетов, минимальная щель соответствует запрещенному переходу. Энергия прямых переходов с сохранением вращательного квантового числа и волнового вектора равна ~ 5 эВ и более. Описанная ситуация справедлива не только для нанотрубки (15, 10), но и для других рассчитанных нами трубок. (Дополнительная информация, прилагаемая к этой статье, содержит результаты расчетов зонной структуры трубок (22, 0), (16, 8), (18, 6) и (12, 12) с другими диаметрами и хиральностями. В этих случаях также минимальные щели попадают в видимую область спектра, но разрешенные прямые переходы лежат в УФ-диапазоне).

Итак, в случае идеальных нанотрубок WS₂ оптическое поглощение в видимой области должно обладать низкой интенсивностью, что должно приводить к существенному ограничению каталитической активности материала. По этой причине предпочтительнее использовать не идеальные, а легированные образцы. Снижение симметрии нанотрубок за счет введения примесей, структурных дефектов или путем осаждения тру-

бок на подложку должно снимать правила запрета для электронных переходов в видимой области, повышая оптическое поглощение и, как следствие, увеличивая активность фотокатализатора.

В настоящее время появились первые указания на каталитическую активность нанотрубок ди-

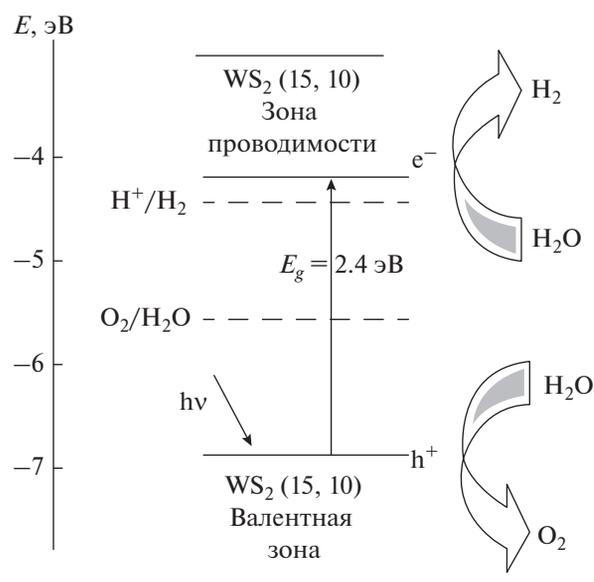


Рис. 3. Положение краев зон нанотрубки WS₂ (15, 10) относительно окислительно-восстановительных потенциалов воды и схема фотолиза воды с участием электронов (e^-) и дырок (h^+).

сульфида вольфрама, и результаты расчетов находятся в разумном согласии с экспериментальными данными [12–20]. На коллоидных растворах слоев WS₂ обнаружено фотокаталитическое выделение водорода [12–18]. Добавление титаната в нанокластеры WS₂ сопровождается генерацией водорода [15] под действием солнечного света и вызывает фотокаталитическую деградацию метиленового синего и 4-хлорфенола в водной суспензии [16, 17]. Осаждение наноструктур WS₂ на окисленные углеродные волокна повышает первичную активность WS₂ как катализатора выделения водорода [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Энергия запрещенной зоны и положение краев валентной зоны и зоны проводимости относительно окислительно-восстановительных потенциалов воды допускают использование нанотрубок как катализаторов фотолиза воды под действием солнечного света. Введение примесей, структурных дефектов или осаждение трубок на подложку должно увеличивать активность фотокатализатора за счет повышения коэффициента поглощения света.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Fig. S1. Зонная структура нанотрубки WS₂ (18, 6).

Fig. S2. Зонная структура нанотрубки WS₂ (16, 8).

Fig. S3. Зонная структура нанотрубки WS₂ (12, 12).

Fig. S4. Зонная структура нанотрубки WS₂ (21, 0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fujishima A., Honda K.* // *Nature*. 1972. V. 238. P. 37. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
2. *Kumar S.G., Devi L.G.* // *J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 115. № 46. P. 13211.
3. *Kudo A., Miseki Y.* // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 1. P. 253. <https://doi.org/10.1021/jp204364a>
4. *Bocharov D., Piskunov S., Zhukovskii Y.F.* // *Vacuum*. 2017. V. 146. P. 562. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.05.002>
5. *Li Z., Renata W., Witold K.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. V. 4. P. 4499. <https://doi.org/10.1021/am300510u>
6. *Chen C.J., Yang K.C., Liu C.W.* // *Nano Energy*. 2017. V. 32. 422. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.12.045>
7. *Bazri B., Lin Yu-C., Lu T.-H.* // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. P. 1488. <https://doi.org/10.1039/C6CY02688E>
8. *D'yachkov E.P., Bochkov I.A., Makaev D.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 10. P. 1340. [*Дьячков Е.П., Бочков И.А., Макаев Д.В. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2018. Т. 63. № 10. С. 1324. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18100057> <https://doi.org/10.1134/S0036023618100054>
9. *D'yachkov E.P., D'yachkov P.N.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 5. P. 637. <https://doi.org/10.1134/S003602361905005>
10. *Piskunov S., Lisovski O., Zhukovskii Yu.F. et al.* // *ACS Omega*. 2019. V. 4. P. 1434. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03121>
11. *D'yachkov P.N.* // *Int. J. Quantum Chem.* 2016. V. 116. P. 174. <https://doi.org/10.1002/qua.25000>
12. *Sang Y., Zhao Z., Zhao M.* // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. № 2. P. 363. <https://doi.org/10.1002/adma.201403264>
13. *Mahler B., Hoepfner V., Liao K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 40. P. 14121. <https://doi.org/10.1021/ja506261t>
14. *Vattikuti S.V.P., Byon C., Chitturi V.* // *Superlattices Microstruct.* 2016. V. 94. P. 39.
15. *Jing D., Guo L.* // *Catal. Commun.* 2007. V. 8. № 5. P. 795. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.09.009>
16. *James D., Zubkov T.* // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2013. V. 262. P. 45. <https://doi.org/10.1039/C3RA46956E>
17. *Ho W., Yu J.C., Lin J.* // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 14. P. 5865. <https://doi.org/10.1021/la049838g>
18. *Shang X., Yan K.-L., Liu Z.-Z.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 402. P. 120. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.059>
19. *Damnjanović M., Vuković T., Milošević I.* // *Isr. J. Chem.* 2017. V. 57. P. 450. <https://doi.org/10.1002/ijch.201600043>
20. *Evarestov R.A., Bandura A.V., Porsev V.V.* // *J. Comput. Chem.* 2017. V. 38. 2581. <https://doi.org/10.1002/jcc.24916>