

АДСОРБЦИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА ДВУМЕРНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

М.А. АГАМАЛЯН¹, В.М. АРУТЮНЯН¹, Е.Ш. МАМАСАХЛИСОВ^{1,2},
Е.В. СУХАНОВА³, А.Г. КВАШНИН⁴, З.И. ПОПОВ³, А.А. ЗАХАРЯН^{1*}

¹Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

²Российско–Армянский университет, Ереван, Армения

³Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

⁴Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

*e-mail: hayk.zakaryan@ysu.am

(Поступила в редакцию 10 февраля 2022 г.)

Двумерные халькогениды переходных металлов являются многообещающими материалами для газовых сенсоров. В данной работе мы исследуем и сравниваем активность гексагональных ($\text{MX}_2\text{-H}$), триклинных ($\text{MX}_2\text{-T}$) и нестехиометрических M_2X_3 (где $\text{M}=\text{Mo}$, W и $\text{X}=\text{S}$, Se) двумерных халькогенидов металлов в присутствии молекулы H_2O_2 , с использованием методов первых принципов. Перенос заряда, энергии адсорбции, и функция локализации электронов были рассчитаны для различных адсорбционных структур. В результате было показано, что при адсорбции H_2O_2 в основном происходит физическая адсорбция. Самые низкие энергии адсорбции наблюдались в материалах $\text{MoS}_2\text{-T}$, $\text{WSe}_2\text{-T}$ и W_2Se_3 , что свидетельствует о том, что они могут быть более эффективными в газочувствительных приложениях.

1. Введение

Пероксид водорода (H_2O_2) широко применяется в промышленности как окислитель, так как единственным продуктом ее восстановления является вода [1]. Потребность в H_2O_2 особенно проявляется в бумажной промышленности и текстильном производстве [2]. Пероксид водорода является также биопродуктом в метаболизме и в ферментативных реакциях и, кроме того служит индикатором заболевания органов дыхания, поэтому его детектирование в выдохе человека при малых концентрациях является важнейшим применением [3].

Детектирование пероксида водорода в основном производится с помощью полупроводниковых газовых сенсоров, таких как SnO_2 , CuO , TiO_2 и т.д. [4–8]. Чувствительность таких сенсоров намного повышается, если легировать поверхность материалов разными металлами, например, кобальтом (Co), платиной (Pt), серебром (Ag) или воздействовать ультрафиолетовым излучением [9–11]. Кроме легированных полупроводников, большой чувствительностью обладают двумерные материалы [12]. Исследователи показали что первый экспериментально

полученный двумерный материал графен может иметь чувствительность даже для детектирования одной молекулы газа [13]. В научной литературы уже известны и другие двумерные материалы, например нитрид бора, металлоксиды, дихалькогениды переходных металлов, которые используются в качестве чувствительного слоя [12,14,15]. Основными причинами широкого использования двумерных материалов в газовых сенсорах являются высокая подвижность зарядов, большое соотношение поверхности и объема, которое приводит к повышению количество адсорбционных центров, и механическая устойчивость [16].

Двумерные халькогениды переходных металлов ($M-X$, где $M=W, Mo$, а $X=Se, S$) имеют разные композиции и кристаллические структуры [17,18]. Экспериментально получены несколько структур дихалькогенидов переходных металлов. Одна из них имеет гексагональную кристаллическую систему (MX_2-H), другая триклинную структуру (MX_2-T'), однако среди них гексагональная считается самой стабильной (Рис.1) [19,20]. Известна еще одна стабильная, экспериментально полученная композиция, M_2X_3 [21]. Композиции MX_2-T' и M_2X_3 имеют узкую запрещенную зону, примерно 0.6 eV и 0.8 eV соответственно [17,21], а MX_2-H примерно 1.5 eV [19]. В литературе также упоминаются структуры MX_2-T [20,22], которые очень похожи на MX_2-T' , однако они не стабильны и обладают металлическими характеристиками.

Хорошую чувствительность по отношению к H_2O_2 имеют MX_2-H , нанотрубка из нитрида бора и карбид кремния [23]. Однако, для увеличения числа адсорбционных центров эти низкоразмерные материалы легируют разными металлами Co, Ru, Pt и т.д. [24]. Композиции MX_2-T' и M_2X_3 имеют другие структуры, что может привести к изменению адсорбционных точек. Насколько нам известно, до сих пор не было исследовано взаимодействие пероксида водорода с

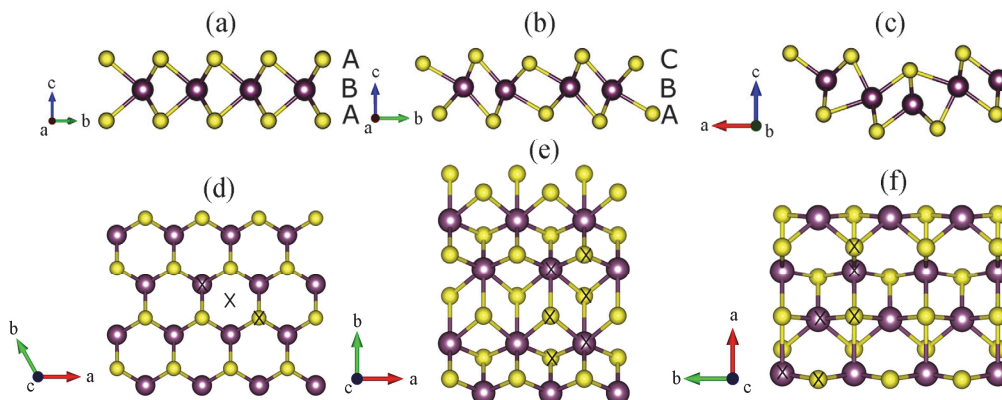


Рис.1. Структуры MX_2-H , MX_2-T' , M_2X_3 и адсорбционные точки (где $M=W, Mo$, а $X=Se, S$). Крестом отмечены точки адсорбции, маленькими кружками атомы халькогенидов, а большими атомы металлов. (a) Вид сбоку и укладка АВА MX_2-H структуры, (b) Вид сбоку и укладка ABC MX_2-T' структуры, (c) Вид сбоку M_2X_3 структуры, (d) вид сверху MX_2-H и точки адсорбции, (e) вид сверху MX_2-T' и точки адсорбции, (f) вид сверху M_2X_3 и точки адсорбции.

такими структурами. В данной работе теоретически исследованы адсорбционные свойства двумерных $\text{MX}_2\text{-H}$, $\text{MX}_2\text{-T'}$ и M_2X_3 по отношению H_2O_2 .

2. Теория и методы расчета

Для исследования адсорбционных свойств двумерного материала были теоретически рассчитаны энергия адсорбции, перенос заряда и вид связей молекулы с двумерным материалом. Энергия адсорбции E_{ads} рассчитывается по следующей формуле:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{system}} - E_{2\text{D}} - E_{\text{molecule}}.$$

Здесь E_{system} – полная энергия системы с молекулой H_2O_2 и с двумерным материалом, $E_{2\text{D}}$ – полная энергия 2D материала, а E_{molecule} – полная энергия молекулы, которые были рассчитаны с использованием первых принципов на основе теории функционала плотности [25,26]. Вычисления проводились с помощью программного пакета Vienna ab initio simulation package (VASP) [27,28]. Структурная оптимизация проводилась с функционалом обменно-корреляционного обобщенного градиентного приближения (GGA) [29], предложенного Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [29]. Суперячейки были сконструированы таким образом, что периодические изображения адсорбированной молекулы были отделены друг от друга не менее чем 9 Å в каждом измерении, а периодические изображения пластин были разделены вакуумом в 15 Å. В результате, элементарная ячейка $\text{MX}_2\text{-H}$ была увеличена в 3×3 раза, $\text{MX}_2\text{-T'}$ 3×2 раза, а M_2X_3 3×3 раза. Интегрирование в обратном пространстве было реализовано по схеме Г-центрированного Monkhorst-Pack [30] с сеткой 3×3×1 k -точек зоны Бриллюэна, а граничная энергия была выбрана равной 600 eV. Для изучения связей и вида адсорбции были рассчитаны функции локализации электронов, плотность состояний и был сделан Bader – анализ носителей заряда [31]. Кристаллические структуры были визуализированы с помощью программы VESTA [32].

3. Обсуждение результатов

Адсорбционные центры для каждого материала были выбраны соответственно его структуре. Двумерный $\text{MX}_2\text{-H}$ можно представить как трехслойную структуру с АВА укладкой, а двумерный $\text{MX}_2\text{-T'}$ с АВС укладкой, где первый слой состоит из атомов халькогенов, второй слой из металлов, а третий из халькогенов [17]. M_2X_3 имеет орторомбическую кристаллическую систему с $\text{Pmc}21$ симметрией [21]. В случае $\text{MX}_2\text{-H}$ адсорбционные точки выбраны на атомах халькогенида, металла и в центре гексагональной структуры (крестом отмечены на Рис.1с). В отличие от $\text{MX}_2\text{-H}$, двумерные $\text{MX}_2\text{-T'}$ и M_2X_3 имеют большую элементарную ячейку, что приводит к увеличению количества разных адсорбционных точек (Рис.1d). Для каждой адсорбционной точки рассчитаны три начальные адсорбционные структуры. В первой H_2O_2 параллельна ординате x , вторая ординате y , а третья ординате z .

Энергии адсорбции были рассчитаны после оптимизации адсорбционных структур. Самые низкие энергии адсорбции для каждого материала приведены в Таблице 1. Расчеты показывают, что самую низкую энергию адсорбции (-0.28 eV) имеют материалы $\text{MoS}_2\text{-T'}$ и $\text{WSe}_2\text{-T'}$, на которых H_2O_2 адсорбируется на атом халькогенида (Рис.2).

Табл.1. Энергии адсорбции, расстояние H_2O_2 от двумерного материала, перенос заряда, рассчитанный с помощью Bader анализа

Двумерный материал	Энергия адсорбции, eV	Расстояние между молекулой и двумерным материалом, Å	Перенос заряда (e), рассчитанный с помощью Bader анализа
$\text{MoS}_2\text{-T'}$	-0.28	2.5	-0.03
$\text{WSe}_2\text{-T'}$	-0.28	2.6	-0.04
$\text{MoSe}_2\text{-T'}$	-0.25	2.6	-0.04
W_2Se_3	-0.25	3.2	-0.01
$\text{WSe}_2\text{-H}$	-0.25	2.4	-0.04
$\text{WS}_2\text{-T'}$	-0.23	2.4	-0.02
W_2S_3	-0.22	3.2	-0.007
$\text{WS}_2\text{-H}$	-0.22	2.2	-0.03
$\text{MoS}_2\text{-H}$	-0.22	2.3	-0.03
$\text{MoSe}_2\text{-H}$	-0.21	2.3	-0.04
Mo_2Se_3	-0.21	2.9	-0.02
Mo_2S_3	-0.20	2.9	-0.01

Несмотря на то, что энергия адсорбции на других материалах выше, все значения отрицательные и ниже -0.2 eV, что означает, что адсорбция молекулы энергетически выгодна для всех структур. Чтобы понять вид адсорбции, перенос заряда из молекулы к двумерному материалу был рассчитан с помощью Bader анализа (Таблица 1). Из результатов видно, что переноса заряда не происходит, то есть адсорбция физическая. Известно, что при физической адсорбции расстояние между молекулой и материалом составляет в среднем 2.7 Å, что совпадает с результатами нашего исследования. Вид адсорбции подтверждает также функция локализации электронов, приведенная на Рис. 3. Нужно отметить, что адсорбция на структурах с не широкой запрещенной зоной ($0.6\text{--}0.8$ eV) $\text{MoS}_2\text{-T'}$,

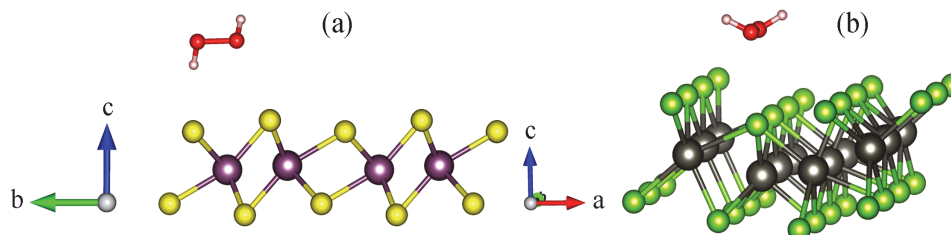


Рис.2. Физсорбированная молекула H_2O_2 на двумерные материалы (a) $\text{MoS}_2\text{-T'}$ (b) W_2Se_3 .

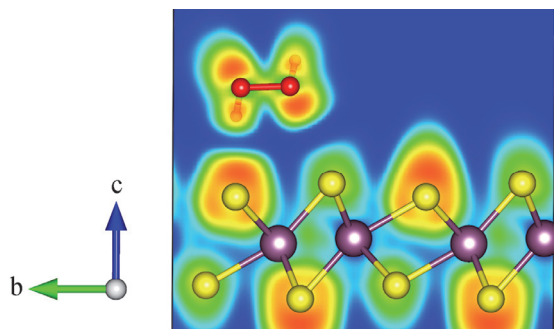


Рис.3. Функция локализации электронов в случае адсорбции H_2O_2 на $\text{MoS}_2\text{-T}'$.

$\text{WSe}_2\text{-T}'$ и W_2Se_3 , более выгодна чем на $\text{MX}_2\text{-H}$ структурах, поэтому двумерные M_2X_3 и $\text{MX}_2\text{-T}'$ материалы не будут уступать известным 2D $\text{MX}_2\text{-H}$ материалам при детектировании H_2O_2 .

4. Заключение

В данной работе с помощью теории функционала плотности исследовано взаимодействие молекул пероксида водорода с двумерными халькогенидами переходных металлов $\text{MX}_2\text{-H}$, $\text{MX}_2\text{-T}'$ и M_2X_3 , где $\text{M}=\text{W}$, Mo , а $\text{X}=\text{Se}$, S . Адсорбционные энергии, Bader анализ заряда и функция локализации электронов показали, что для всех структур имеет место физическая адсорбция. Самые низкие энергии адсорбции имеют материалы $\text{MoS}_2\text{-T}'$, $\text{WSe}_2\text{-T}'$ и W_2Se_3 , которые могут применяться в газовых сенсорах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке КН РА и РФФИ (РФ) в рамках совместной научной программы 20RF-185 и № 20-53-05009, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Plauck, E.E. Stangland, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., **113**, E1973 (2016).
2. N. Näther, L.M. Juárez, R. Emmerich, J. Berger, P. Friedrich, M.J. Schöning. Sensors, **6**, 308 (2006).
3. J.S. Lee, D.W. Jeong, Y.T. Byun. Sensors Actuators, B Chem., **306**, 127518 (2020).
4. V.M. Aroutiounian. J. Contemp. Phys., **56**, 332 (2021).
5. C.M. Lousada, A.J. Johansson, T. Brinck, M. Jonsson. J. Phys. Chem. C, **116**, 9533 (2012).
6. G.H. Shahkhatuni, V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan. Armen. J. Phys., **11**, 153 (2018).
7. H.A. Zakaryan, V.M. Aroutiounian. J. Contemp. Phys., **52**, 227 (2017).
8. V. Aroutiounian, V. Arakelyan, G. Shahnazaryan, P. Kacer, P. Picha. Sensors & Transducers, **213**, 46 (2017).
9. Y. Guo, R. Hu, X. Zhou, J. Yu, L. Wang. Appl. Surf. Sci., **479**, 989 (2019).
10. L. Chen, Z. Xu, C. He, Y. Wang, Z. Liang, Q. Zhao, Q. Lu. Appl. Surf. Sci., **457**, 821 (2018).

11. M.S. Aleksanyan, A.G. Sayunts, A.A. Zakaryan, V.M. Harutyunyan. J. Contemp. Phys., **55**, 205 (2020).
12. S. Yang, C. Jiang, S. Wei, S. Yang, C. Jiang, S. Wei. Appl. Phys. Rev., **4**, 021304 (2017).
13. W. Yuan, G. Shi. J. Mater. Chem. A, **1**, 10078 (2013).
14. M. Donarelli, L. Ottaviano. Sensors, **18**, 3638 (2018).
15. E. Lee, Y.S. Yoon, D.J. Kim. ACS Sensors, **3**, 2045 (2018).
16. Y. Zeng, S. Lin, D. Gu, X. Li. Nanomaterials, **8**, 851 (2018).
17. C. Mattevi, M.S. Sokolikova. Chem. Soc. Rev., **49**, 3952 (2020).
18. X. Duan, C. Wang, A. Pan, R. Yu, X. Duan. Chem. Soc. Rev., **44**, 8859 (2015).
19. A. Chaves, J.G. Azadani, H. Alsalman, D.R. da Costa, R. Frisenda, A.J. Chaves, S.H. Song, Y.D. Kim, D. He, J. Zhou, A. Castellanos-Gomez, F.M. Peeters, Z. Liu, C.L. Hinkle, S.H. Oh, P.D. Ye, S.J. Koester, Y.H. Lee, P. Avouris, X. Wang, T. Low. Npj 2D Mater. Appl., **4**, 29 (2020).
20. S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O.V. Yazyev, A. Kis. Nat. Rev. Mater., **2**, 17033 (2017).
21. X. Wang, X. Guan, X.B. Ren, T. Liu, W. Huang, J. Cao, C. Jin. Nanoscale, **12**, 8285 (2020).
22. A. Singh, S.N. Shirodkar, U.V. Waghmare. 2D Mater., **2**, 35013 (2015).
23. A. Soltani, A.A. Peyghan, Z. Bagheri. Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures, **48**, 176 (2013).
24. C. Zhou, B. Wang, Z. Song, et al., Fuel, **202**, 318 (2017).
25. P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev., **136**, B864 (1964).
26. W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev., **140**, A1133 (1965).
27. G. Kresse, J. Furthmüller. Phys. Rev. B, **54**, 11169 (1996).
28. G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B, **59**, 1758 (1999).
29. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).
30. H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B, **13**, 5188 (1976).
31. W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman. J. Phys. Condens. Matter, **21**, 084204 (2009).
32. K. Momma, F. Izumi. J. Appl. Crystallogr., **44**, 1272 (2011).

HYDROGEN PEROXIDE ABSORPTION ON TWO-DIMENSIONAL TRANSITION METAL CHALCOGENIDES

M.A. AGHAMALYAN, V.M. AROUTIOUNIAN, E.Sh. MAMASAKHLISOV,
E.V. SUKHANOVA, A.G. KVASHNIN, Z.I. POPOV, H.A. ZAKARYAN

Two-dimensional transition metal chalcogenides are promising materials for gas sensors. In this paper, we investigate and compare the activity of hexagonal ($\text{MX}_2\text{-H}$), triclinic ($\text{MX}_2\text{-T}$), and nonstoichiometric M_2X_3 (where $\text{M}=\text{Mo}$, W and $\text{X}=\text{S}$, Se) two-dimensional metal chalcogenides in the presence of an H_2O_2 molecule, using first principles methods. Charge transfer, adsorption energy, and electron localization function are calculated for various adsorption structures. As a result, it was shown that during the adsorption of H_2O_2 , physical adsorption mainly occurs. The lowest adsorption energies were observed in $\text{MoS}_2\text{-T}$, $\text{WSe}_2\text{-T}$ and W_2Se_3 materials, indicating that they may be more efficient in gas sensing applications.