

## Аннотация

*В работе представлены результаты теоретического исследования новых двумерных структур для получения водорода путем расщепления воды под действием солнечного света. В качестве модельных структур исследованы монослои халькогалогенидов молибдена различного состава, обладающие структурой фазы Шевреля и монослои дихалькогенидов молибдена тройного состава в A' фазе, с расположением разноименных атомов по разным сторонам монослоя, что позволяет рассматривать такие структуры как «Янус» структуры. Данное структурное свойство позволяет эффективно разделять носители заряда и проводить реакцию разложения воды на противоположных сторонах монослоев с получением различных продуктов реакции.*

**Тема работы:** Моделирование свойств двумерных материалов в области получения водорода.

### **Состав коллектива:**

Попов Захар Иванович, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, в.н.с., к.ф.-м.н.

Суханова Екатерина Владимировна, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, н.с.

**Финансовая поддержка:** грант РНФ 21-73-20183 «Дизайн низкоразмерных наноматериалов для искусственного фотосинтеза», руководитель Попов З.И., 2021-2024

### **Научное содержание работы:**

#### **1 Постановка задачи**

Теоретические подходы предсказания структуры и исследования свойств новых материалов позволяют значительно сократить затраты времени на экспериментальный синтез и исследование материалов, перспективных для применения в электронике, катализе и сенсорике. Высокая площадь поверхности и вариативность химических составов двумерных наноструктур соединений переходных металлов может быть использована для широкого спектра применений, особенно в области катализа. Поэтому цель работы заключалась в исследовании способности двумерных структур халькогенидов и халькогалогенидов переходных металлов в реакциях получения водорода.

#### **2 Современное состояние проблемы**

Расцвет области исследования двумерных (2D) материалов начался с успешного получения монослоя графена, он впервые был микромеханически отслоен от графита Новоселовым, Геймом и сотрудниками [1]. Графен представляет собой одноатомный слой  $sp^2$  гибридизованного углерода, и такая особая плоская структура наделяет графен уникальными физическими и химическими свойствами [2,3]. В течение последнего десятилетия был разработан целый класс графеноподобных двумерных материалов [4,5], таких как гексагональный нитрид бора (h-BN), графитовый нитрид углерода (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), дихалькогениды переходных металлов (ДПМ), слоистые двойные гидроксиды (LDHs), двумерные металлы, 2D цеолиты и 2D металлорганические каркасы (MOFs). Эти двумерные материалы нашли широкое применение в области накопления и преобразования энергии. Уникальные геометрические и электронные свойства двумерных материалов делают их отличными

катализаторами для различных каталитических процессов [6]. В случае с графеном, например, можно использовать его края, дефекты или легирующие вещества для безметаллового катализа, а одноатомно-слоистая структура с перестраиваемым размером позволяет получить более высокую плотность таких активных центров [7-8]; уникальная электронная структура графена может модулировать каталитическое поведение закрепленных на нем металлов [9,10], и, в свою очередь, инертная поверхность графена также может быть активирована металлами, расположенными под графеном, через эффект проникновения электронов [11-14]. Кроме того, состоящие из металла двумерные материалы могут создавать более координационно ненасыщенные металлические центры, которые иногда даже более активны и стабильны по сравнению со своими трехмерными аналогами [15-17]. Двумерные материалы являются идеальными модельными структурами для выявления реальных активных каталитических центров и определения механизма поверхностной реакции путем объединения теоретической расчетной химии и экспериментальных методов исследования поверхности на атомарном уровне. В целом, двумерные материалы стали отдельной категорией перспективных катализаторов для фундаментальных исследований и практического применения [18]. В настоящее время монослои типа Янус вызывают все больший интерес благодаря своим характерным свойствам, отличающимся от свойств традиционных двумерных материалов. Известно, что ДПМ типа Янус не существуют в природе, но они были успешно изготовлены с помощью модифицированного метода CVD в 2017 году [19,20]. Предварительная характеристика двумерных ДПМ типа Янус приписывает им уникальные качества, такие как снятие вырождения по спину благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию (эффект Рашбы), генерация второй гармоники (SHG), значительный пьезоэлектрический эффект и хорошая каталитическая активность [21].

#### Список использованных источников:

1. Novoselov K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films //science. – 2004. – Т. 306. – №. 5696. – С. 666-669.
2. Berger C. et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene //Science. – 2006. – Т. 312. – №. 5777. – С. 1191-1196.
3. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene //Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals. – 2010. – С. 11-19.
4. Xu M. et al. Graphene-like two-dimensional materials //Chemical reviews. – 2013. – Т. 113. – №. 5. – С. 3766-3798.
5. Tan C. et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials //Chemical reviews. – 2017. – Т. 117. – №. 9. – С. 6225-6331.
6. Deng D. et al. Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures //Nature nanotechnology. – 2016. – Т. 11. – №. 3. – С. 218-230
7. Deng D. et al. Size effect of graphene on electrocatalytic activation of oxygen //Chemical communications. – 2011. – Т. 47. – №. 36. – С. 10016-10018.
8. Deng D. et al. Toward N-doped graphene via solvothermal synthesis //Chemistry of Materials. – 2011. – Т. 23. – №. 5. – С. 1188-1193.
9. Wang Y. et al. Ruthenium nanoparticles loaded on functionalized graphene for liquid-phase hydrogenation of fine chemicals: Comparison with carbon nanotube //Journal of Catalysis. – 2016. – Т. 333. – С. 8-16.

10. Wang Y. et al. Graphene-based metal/acid bifunctional catalyst for the conversion of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone //ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – Т. 5. – №. 2. – С. 1538-1548.
11. Deng D. et al. Iron encapsulated within pod-like carbon nanotubes for oxygen reduction reaction //Angewandte Chemie International Edition. – 2013. – Т. 52. – №. 1. – С. 371-375.
12. Deng J. et al. Enhanced electron penetration through an ultrathin graphene layer for highly efficient catalysis of the hydrogen evolution reaction //Angewandte Chemie International Edition. – 2015. – Т. 54. – №. 7. – С. 2100-2104.
13. Cui X. et al. Single layer graphene encapsulating non-precious metals as high-performance electrocatalysts for water oxidation //Energy & Environmental Science. – 2016. – Т. 9. – №. 1. – С. 123-129.
14. Tu Y. et al. Structural and electronic optimization of graphene encapsulating binary metal for highly efficient water oxidation //Nano Energy. – 2018. – Т. 52. – С. 494-500.
15. Huang X. et al. Freestanding palladium nanosheets with plasmonic and catalytic properties //Nature nanotechnology. – 2011. – Т. 6. – №. 1. – С. 28.
16. Duan H. et al. Ultrathin rhodium nanosheets //Nature communications. – 2014. – Т. 5. – №. 1. – С. 1-8.
17. Gao S. et al. Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel //Nature. – 2016. – Т. 529. – №. 7584. – С. 68-71.
18. Wang Y. et al. Catalysis with two-dimensional materials confining single atoms: concept, design, and applications //Chemical reviews. – 2018. – Т. 119. – №. 3. – С. 1806-1854.
19. A.-Y. Lu, H. Zhu, J. Xiao, C.-P. Chuu, Y. Han, M.-H. Chiu, C.-C. Cheng, C.-W. Yang, K.-H. Wei, Y. Yang, Y. Wang, D. Sokaras, D. Nordlund, P. Yang, D. A. Muller, M.-Y. Chou, X. Zhang, L.-J. Li, Nat. Nanotechnol. 2017, 12, 744.
20. J. Zhang, S. Jia, I. Kholmanov, L. Dong, D. Er, W. Chen, H. Guo, Z. Jin, V. B. Shenoy, L. Shi, J. Lou, ACS Nano 2017, 11, 8192.
21. Li R., Cheng Y., Huang W. Recent Progress of Janus 2D Transition Metal Chalcogenides: From Theory to Experiments //Small. – 2018. – Т. 14. – №. 45. – С. 1802091.

### **3 Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы**

Фотокаталитические материалы для расщепления воды могут обладать структурой типа «Янус», состоящей из атомов переходных металлов, халькогена и галогена. В работе при помощи моделирования в рамках теории функционала плотности исследованы двумерные структуры халькогалогенидов молибдена со структурой Шевреля и новая А' фаза дихалькогенидов молибдена различного состава. Расчёт геометрической структуры, электронных свойств и моделирование химических взаимодействий выполнялся в рамках теории функционала электронной плотности в программном пакете VASP (<http://www.vasp.at>).

### **4 Полученные результаты**

При помощи компьютерного моделирования был исследован новый тип структуры вида «Янус» с фазовой топологией Шевреля (Рис. 1) и рассмотрены физические свойства и стабильность. Рассчитанная энергия отслаивания соответствующих объемных халькогенидов продемонстрировала возможность отщепления монослоя, который может быть преобразован

в соответствии со структурами Януса путем замены атомов халькогена атомами галогена с одной стороны монослоя. Расчеты электронной структуры показали, что легирование галогенами увеличивает ширину запрещенной зоны по сравнению с чистыми структурами, что делает эти материалы подходящими для HER и OER реакций. Среди всех рассмотренных двумерных структур  $S_2Mo_3I_2$  является наиболее перспективным кандидатом для полного расщепления воды благодаря соответствующему расположению зон электронной структуры относительно окислительно-восстановительных потенциалов воды (Рис. 2) и способности поглощать свет в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (Рис. 3). Рассчитанные спектры комбинационного рассеяния света могут играть роль характерных схем, облегчая экспериментальную идентификацию и проверку рассматриваемых структур (Рис. 4). Полученные теоретические результаты открывают перспективы для экспериментального синтеза и исследования новых соединений на основе монослойной фазы Шевреля как для фотокаталитического, так и для других технологических применений.

Теоретическое исследование новых двумерных структур «Янус» типа на основе молибдена со структурой A' фазы (Рис. 5) показало, что A'-SMoTe обладают выдающимися показателями эффективности преобразования солнечной энергии в водород (STH) - 54,0% и 67,1% для нейтральных и кислых сред (Рис. 6), что делает этот материал идеальным кандидатом для фотокаталитического расщепления воды. Соотношение между положениями краев уровней (VBM и CBM) A'-SMoTe и окислительно-восстановительными потенциалами  $O_2/H_2O$  и  $H^+/H_2$  делает структуру подходящей как для нейтральных, так и для кислых сред (Рис. 7). Кроме того, другие рассмотренные составы: SMoSe, SMoO и SeMoO подходят для кислых сред, в то время как SeMoTe – для нейтральных, а значения STH превышают общепринятый теоретический предел (18%). Предсказанные спектры комбинационного рассеяния света (Рис. 8) могут быть применены для будущей экспериментальной проверки предлагаемых структур, которые потенциально могут быть изготовлены из известных H- и T-фаз, например, путем структурного фазового перехода, вызванного деформацией. Было показано, что семейство ДПМ все еще может содержать некоторые новые динамически стабильные структуры с выдающимися свойствами для практического применения.

## 5 Иллюстрации

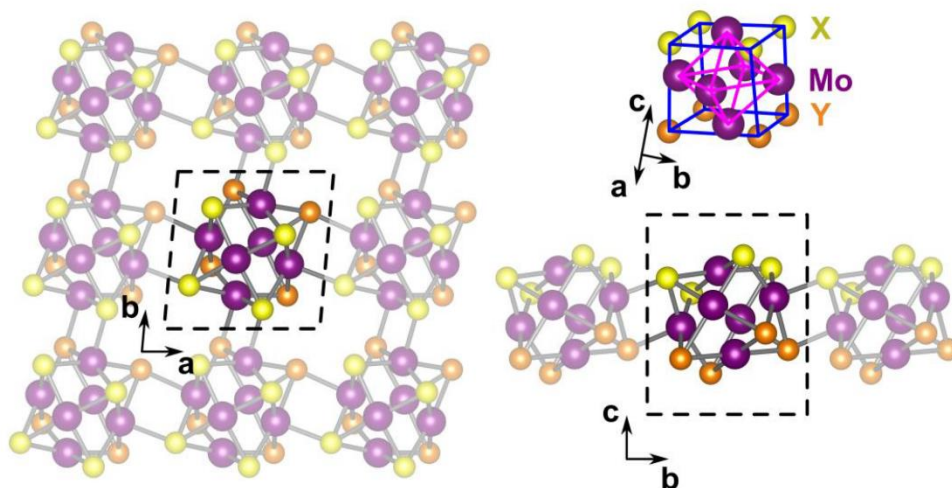


Рисунок 1. Атомная структура монослойной фазы Шевреля  $X_4Mo_6Y_4$  ( $X/Y = O, S, Se, Te$  или  $X = O, S, Se, Te; Y = F, Cl, Br, I$ ) и одиночного кластера  $X_4Mo_6X_4$ . Элементарная ячейка выделена черной пунктирной линией. Октаэдры  $Mo_6$  и кубы  $X_4Y_4$  обозначены фиолетовой и синей линиями соответственно.

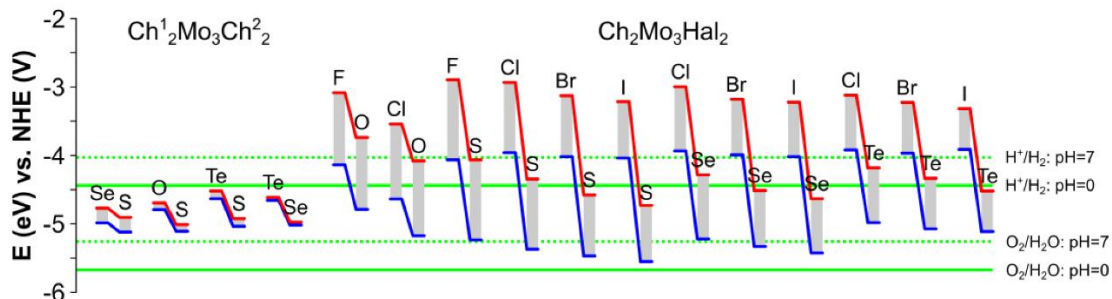


Рисунок 2. Положения краев зон электронной структуры монослоев  $Ch^1_2Mo_3Ch^2_2$  и  $Ch_2Mo_3Hal_2$  ( $Ch^1/Ch^2 = O, S, Se, Te; Hal = F, Cl, Br, I$ ) сравниваются с окислительно-восстановительными потенциалами воды. Значения приведены для уровня вакуума (в эВ). Значения CBM и VBM обозначены красной и синей линиями. Окислительно-восстановительные потенциалы воды обозначены зелеными линиями для  $pH = 7$  (пунктирная линия) и  $pH = 0$  (сплошная линия).

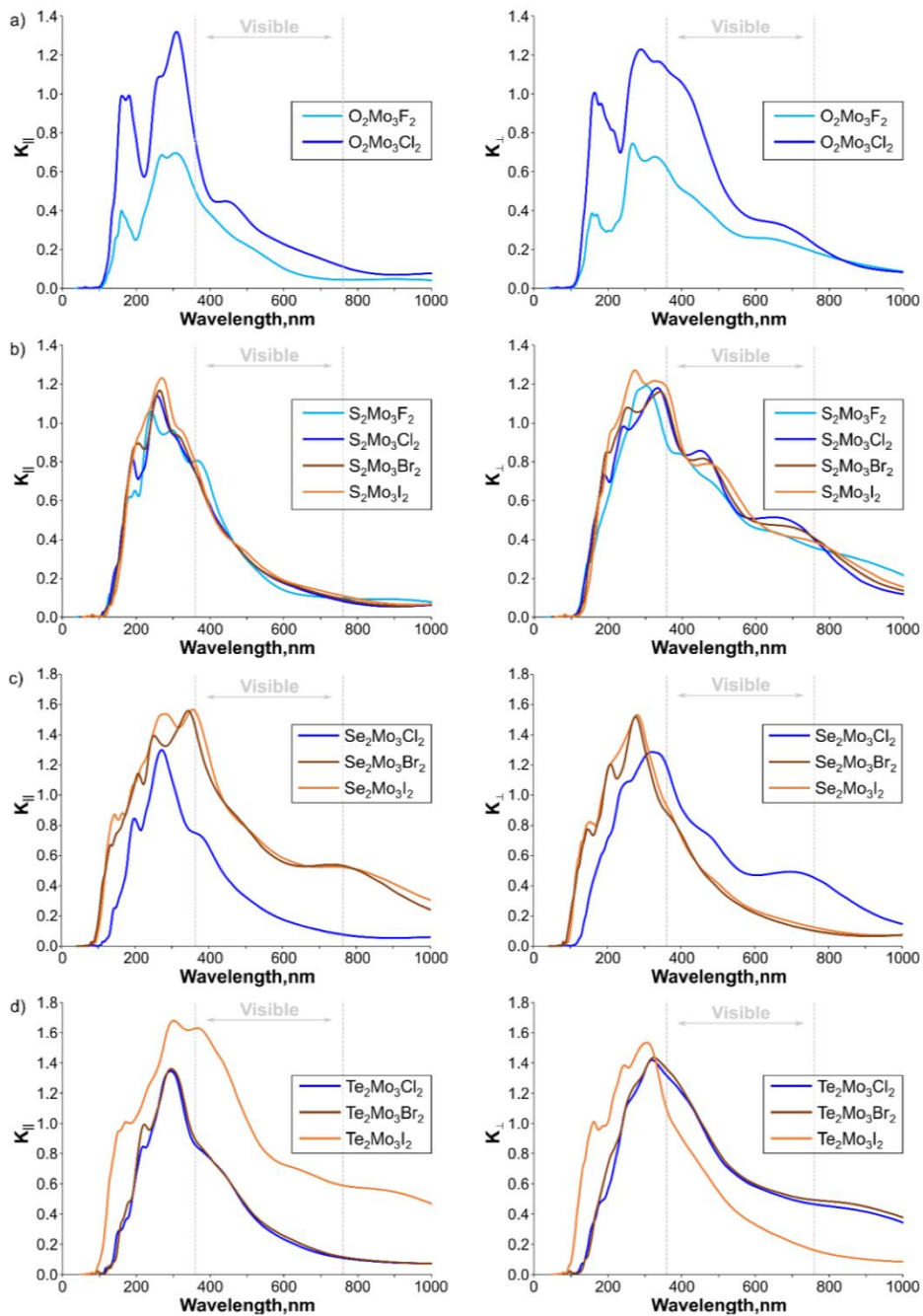


Рисунок 3. Зависимость коэффициента поглощения от длины волны в поперечном направлении и перпендикулярно поверхности для динамически стабильных монослоев фаз Шевреля Янус структуры  $\text{Ch}_2\text{Mo}_3\text{Hal}_2$  ( $\text{Ch} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), содержащих: (а) кислород, (б) серу, (с) селен, и (д) теллур.

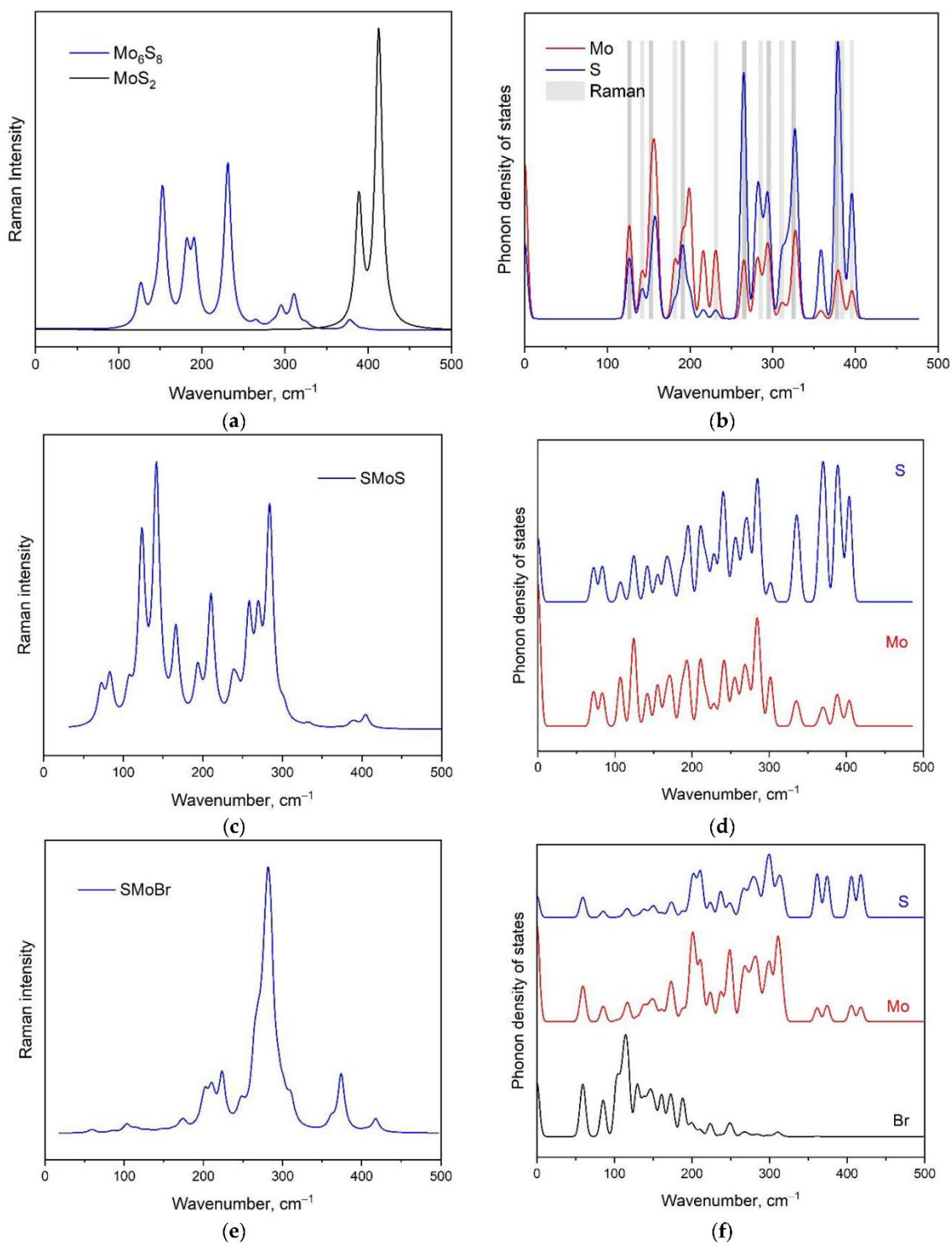


Рисунок 4. Смоделированные спектры комбинационного рассеяния света (а) объемных  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  (синий) и  $\text{MoS}_2$  (черный); (с) монослоя  $\text{Mo}_3\text{S}_4$ ; (д) монослоя  $\text{S}_2\text{Mo}_3\text{Br}_2$ . Соответствующие плотности состояний фононов показаны в (b,d,f), соответственно.

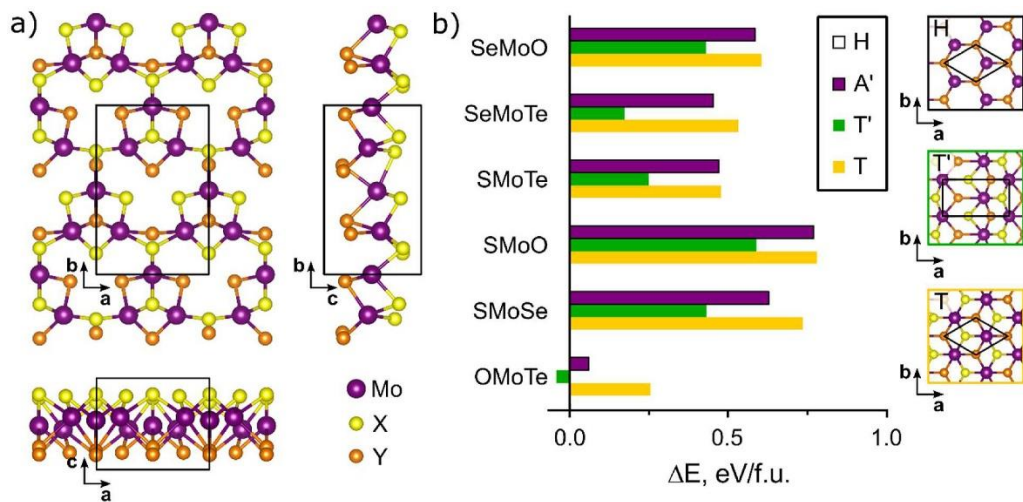


Рисунок 5. (а) Вид сверху и сбоку атомной структуры А'-фазы  $XMoY$  ( $X/Y = S, Se, Te, O$ ). Фиолетовым, желтым/оранжевым цветами изображены атомы молибдена и различных халькогенов (S, Se, Te, O). Элементарная ячейка выделена черной сплошной линией. (б) Разность энергий между фазами А' (фиолетовой), Т' (зеленой) и Т (оранжевой) и Н-фазой Janus  $XMoY$  на формальную единицу (эВ/ф.е.).

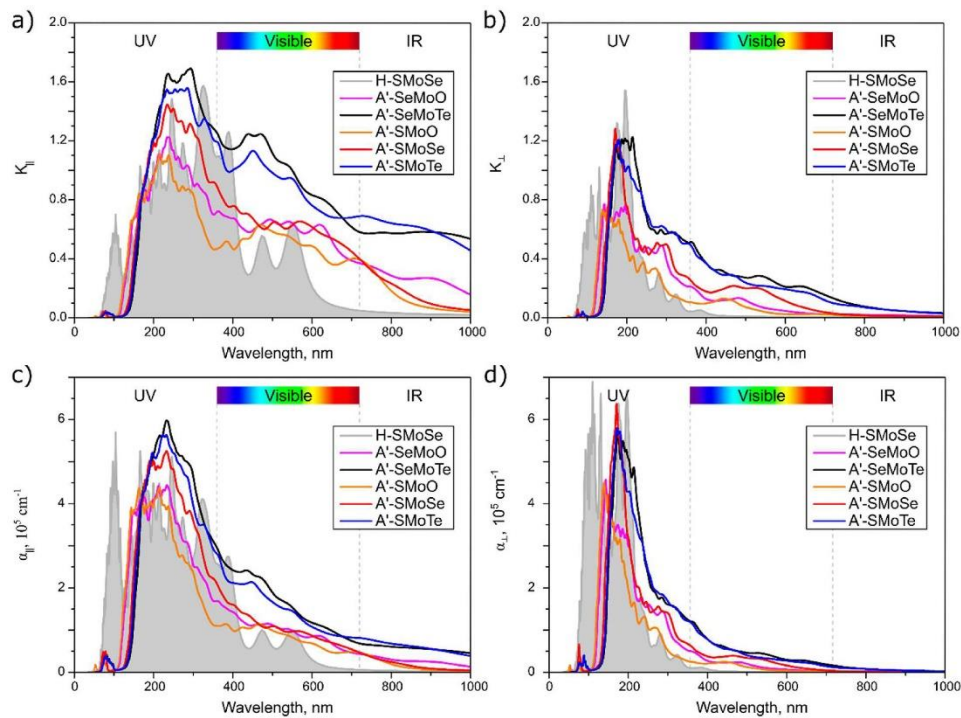


Рисунок 6. (а, б) Зависимость коэффициента экстинкции от длины волны и (с, д) энергетическая зависимость коэффициента поглощения в (а, д) поперечном и (б, с) перпендикулярном к поверхности направлениях  $XMoY$  ( $X/Y = O, S, Se, Te$ ) и структуры H-SMoSe, рассчитанные с помощью функционала HSE06.



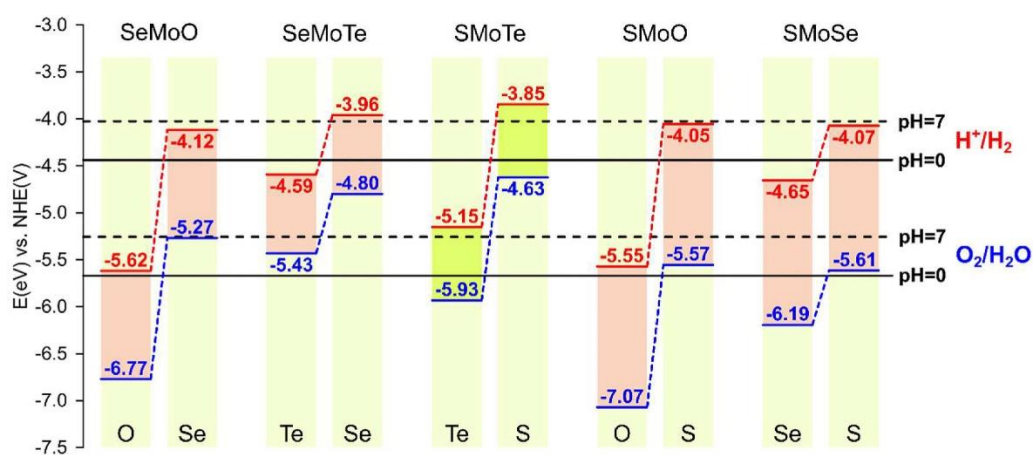


Рисунок 7. Положения границ зон в структурах 1A' Janus XMoY (X, Y = O, S, Se, Te) сравниваются с окислительно-восстановительными потенциалами воды на основе результатов, полученных с помощью функционала HSE06. Значения приведены для уровня вакуума (в эВ). Окислительно-восстановительные потенциалы воды обозначены фиолетовыми и розовыми пунктирными линиями для значений рН = 0 и рН = 7.

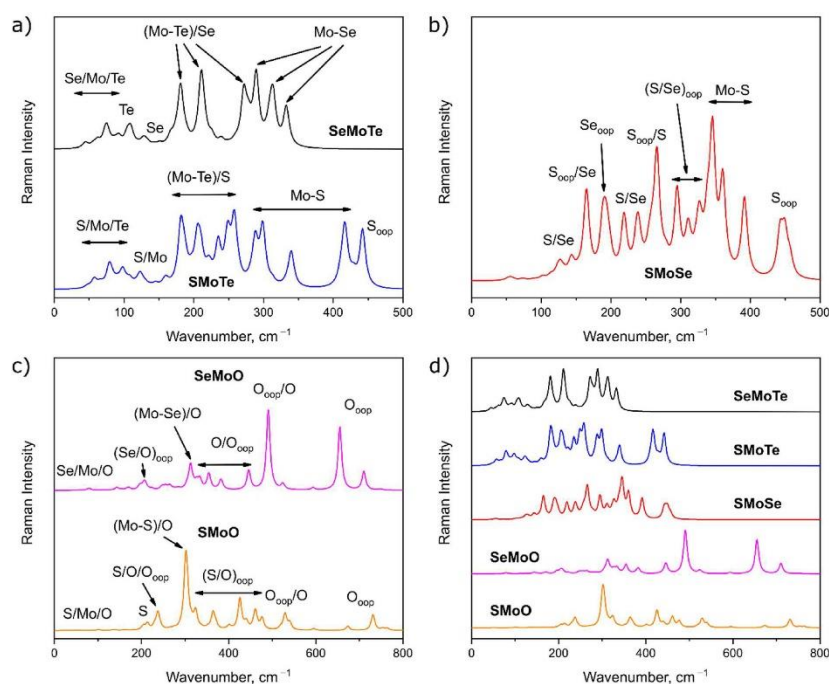


Рисунок 8. Рассчитаны спектры комбинационного рассеяния света для A'-фазы для (a) SeMoTe и SMOte, (b) SMOSe, (c) SeMoO и SMOO. Сравнение всех полученных спектров представлено в (d). Нижний индекс “oop” соответствует обозначению внеплоскостных колебаний.

### Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование кластера ИВЦ НГУ позволило эффективно применить пакеты для теоретического моделирования свойств вещества. Возможность выполнять расчеты на кластере ИВЦ НГУ сыграла значительную роль в получении приведенных результатов.

## **Перечень публикаций**

1. Sukhanova E.V. et al. Novel Janus 2D structures of XMoY (X, Y = O, S, Se, Te) composition for solar hydrogen production // International Journal of Hydrogen Energy. 2023. Vol. 48, № 38. P. 14226–14237. DOI 10.1016/j.ijhydene.2022.12.286, Impact Factor 8.1
2. Sukhanova E.V. et al. Halogen-Doped Chevrel Phase Janus Monolayers for Photocatalytic Water Splitting// Nanomaterials. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2023. Vol. 13, № 2. P. 368. DOI 10.3390/nano13020368, Impact Factor 4.4
3. Sukhanova E.V. et al. Hydrogen production from H<sub>2</sub>S on metal-doped FeS Mackinawite monolayer via DFT calculations // Applied Surface Science. 2023. Vol. 609. P. 155322. DOI 10.1016/j.apsusc.2022.155322, Impact Factor 6.3
4. Oreshonkov A.S., Sukhanova E.V., Popov Z.I. Phonon dynamics in MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>: insights from DFT calculations // Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry, 2023. Vol. 25, № 43. P. 29831–29841. DOI 10.1039/D3CP02921B, Impact Factor 2.9

## **Впечатления от работы вычислительной системы и деятельности ИВЦ НГУ**

Авторы отчета выражают благодарность всему коллективу ИВЦ НГУ и персонально Владиславу Анатольевичу Калюжному. В качестве предложения можно пожелать дальнейшего развития вычислительной инфраструктуры и увеличения мощностей кластера.