

УДК 538.915

ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НАНОЛИСТОВ СУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА

© 2021 г. М. А. Солдатов^а, *, П. В. Медведев^а, И. Е. Горбань^а,
К. Лю^б, Ш. Вей^б, А. В. Солдатов^а

^аМеждународный исследовательский институт интеллектуальных материалов,
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^бNational Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China,
Hefei, Anhui, 230029 China

*e-mail: mikhail.soldatov@gmail.com

Поступила в редакцию 26.09.2020 г.

После доработки 22.12.2020 г.

Принята к публикации 27.12.2020 г.

Проведены расчеты геометрической и зонной структуры наноллистов сульфида железа (макинавита). Данный материал является одним из представителей нового класса двумерных нанокатализаторов для реакции выделения водорода. Расчеты показывают отсутствие запрещенной зоны для модельных структур кристаллического и наноразмерного макинавита. В модели окисленного наноразмерного макинавита половина атомов серы была замещена атомами кислорода, ширина запрещенной зоны составила 0.37 эВ. Уширение запрещенной зоны может объяснить появление каталитической активности у окисленного наноразмерного макинавита. Спектры рентгеновского поглощения показали высокую чувствительность метода к изменению локального атомного окружения, особенно в первой координационной сфере атомов железа. Рассчитанные модельные спектры позволяют определить особенности локальной атомной и электронной структуры поверхности наноразмерного макинавита в ходе реакции выделения водорода.

Ключевые слова: поверхность, граница раздела жидкость–твердое тело, сульфид железа, материалы для преобразования энергии, реакция расщепления воды, двумерные катализаторы, XANES, реакция выделения водорода, локальная атомная структура, электронная структура.

DOI: 10.31857/S1028096021060145

ВВЕДЕНИЕ

Глобальное изменение климата какое-то время назад перешло из разряда предостережений ученых [1, 2] в область того, с чем сталкиваются отрасли, не занимающиеся климатическими исследованиями [3]. Климатические изменения связывают с систематическим повышением уровня парниковых газов – углекислого газа, метана, оксидов азота и других. Значительный вклад в выделение парниковых газов вносит энергетика, построенная на базе таких сжигаемых источников энергии, как уголь, нефть и газ. Стоит отметить, что парниковые газы активно выделяются не только в результате работы электростанций, но и при сжигании топлива в двигателях транспортных средств. Таким образом, развитие экологически чистой энергетики является одной из важнейших задач замедления климатических изменений и сохранения окружающей среды. Важной задачей является не только получение энергии из возобновляемых источников, но также ее эффек-

тивное преобразование и хранение. Одно из давно развивающихся направлений возобновляемой энергетики – использование солнечной энергии. Комплексное решение этого вопроса предполагает превращение солнечной энергии в химическое топливо для дальнейшего использования в топливных элементах. Благодаря высокой удельной эффективности хранения энергии молекулярный водород является одним из перспективных видов химического топлива. Ячейки для прямого преобразования солнечной энергии в химическую путем реакции расщепления воды существуют на рынке уже долгое время. Однако существующие катализаторы на основе платины обладают высокой стоимостью [4], которая может подняться еще выше при полномасштабном распространении технологии. Для широкого применения технологии требуется решить важные материаловедческие задачи – перейти от платиновых катализаторов к катализаторам на основе распространенных

элементов, сохранив стабильность и эффективность платиновых катализаторов.

Заменой платиновых катализаторов могут стать нанообъекты на основе соединений недорогих и распространенных переходных металлов [4]. Ширина их запрещенной зоны может варьироваться в интервале 1–3 эВ [5], что позволяет поглощать основную часть спектра видимого света для эффективной генерации электронно-дырочных пар. Наноструктурированные материалы обладают большой площадью поверхности и могут содержать упорядоченные поры. Такое строение может обеспечить высокую скорость переноса заряда и доступность активных каталитических центров для ионов электролита. Именно это делает наноматериалы на основе соединений переходных металлов отличными кандидатами для накопления энергии [6]. В реакции фотокаталитического выделения водорода ключевым этапом является генерация фотоэлектронов и “дырок”, а также их последующее перемещение к каталитически активной поверхности для восстановления с последующим образованием молекулярного водорода. В силу низкой электрической проводимости и короткой диффузионной длины материала эффективность разделения электронно-дырочных пар может снижаться. Для повышения эффективности катализаторов целесообразно уменьшить их толщину до величины, сравнимой с расстоянием переноса электронно-дырочных пар в материале.

Благодаря низкой цене и распространенности железа сульфид железа обладает высоким потенциалом для применения. Исследования показывают эффективность кристаллического дисульфида железа для катализа реакции выделения водорода [7–11]. Однако по эффективности и стабильности исследованные катализаторы существенно уступают платиновым. Более перспективны наноразмерные катализаторы [12]. Так, наноразмерный катализатор на основе пористого железа и сульфида железа [13] показал стабильность и эффективность, превосходящую платиновые аналоги. Более того, из одного материала на основе пористого железа и сульфида железа можно получать катализаторы, которые показывают высокую эффективность как для реакции выделения водорода, так и для реакции выделения кислорода. Другим подходом, позволяющим получить высокую эффективность, является допирование наночастиц сульфида железа кобальтом [14].

Для детального анализа механизма действия и повышения квантовой эффективности катализаторов на основе наноструктурированного сульфида железа необходимо глубокое понимание

фундаментальных взаимосвязей между параметрами его структуры и физико-химическими свойствами. Информацию о зонной структуре, плотности состояний, эффективной массе носителей заряда и периодической структуре могут дать расчеты на основе теории функционала плотности. Часто для исчерпывающего анализа структуры используют методы рентгеновской дифракции, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии рентгеновского поглощения. К преимуществам спектроскопии поглощения можно отнести элементную селективность, чувствительность к локальному окружению атомов в структурах без дальнего порядка и возможность получать данные в режиме *operando*, т.е. в реальных условиях исследуемой каталитической реакции. Данные спектроскопии рентгеновского поглощения, как правило, делятся на две области, которые обрабатывают, используя различные подходы. Анализ спектров EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure – протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения) позволяет путем подгонки параметров установить координационные числа и расстояния до нескольких координационных сфер. Теоретический анализ спектров рентгеновского поглощения XANES (X-Ray Absorption Near-Edge Structure – околопороговая структура спектров рентгеновского поглощения) в принципе может дать важную информацию о таких особенностях локальной атомной и электронной структуры материала, как зарядовое состояние, межатомные расстояния и углы между связями. Методы искусственного интеллекта для анализа спектров XANES позволяют получать данные о структуре даже без измерения эталонных соединений [15].

В настоящей работе были рассчитаны зонная структура, плотность состояний и спектры рентгеновского поглощения для модельных структур кристаллического и наноразмерного сульфида железа.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Геометрическая и зонная структуры макита были рассчитаны в рамках теории функционала плотности с использованием программного комплекса BAND [16–20]. Аналитические градиенты энергии для систем с трансляционной инвариантностью сформулированы в рамках теории функционала плотности Кона–Шэма. Энергетические градиенты реализованы в программе BAND, в которой непосредственно используется базисный набор функций Блоха, состоящий из числен-

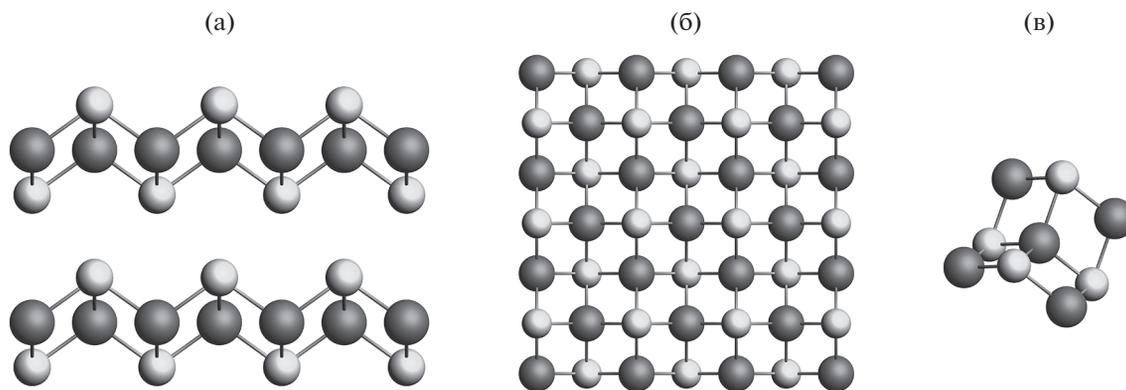


Рис. 1. Изображение периодической структуры макинавита вдоль (а) и перпендикулярно (б) оси c . Изображение локальной атомной структуры окружения железа (в). Атомы железа – крупные, темно-серые шары, атомы серы – светло-серые шары.

но рассчитанных атомных орбиталей и орбиталей слейтеровского типа [21].

При разработке методики расчетов были проведены вычисления с использованием обменно-корреляционных функционалов различных типов. В частности, рассматривали приближение обобщенных градиентов (GGA: BLYP [22, 23]) и приближение функционалов группы meta-GGA (SCAN) [24], которые показали хорошее согласие с экспериментальными данными для наноразмерных листов метацианооксида кобальта [25]. В случае приближения обобщенных градиентов использовали поправку на градиенты плотности, а в случае функционалов группы meta-GGA – зависимость от кинетической энергии и отсутствие эмпирических параметров [24]. Базисные наборы состояли из атомных орбиталей DZP (двухэкспонентные атомные орбитали с добавлением поляризационных функций), полученных в ходе численного решения уравнений Кона–Шэма для изолированных сферических атомов, дополненных набором слейтеровских орбиталей.

Спектры XANES были рассчитаны методом конечных разностей, реализованным в программе *fdmnes* [26–28]. Этот подход позволил избежать приближения *muffin-tin* и использовать “полный” потенциал системы для расчета спектров XANES. Данный подход хорошо зарекомендовал себя в случае систем с выраженными ковалентными связями или содержащих большие границы раздела – при исследовании пористых материалов на основе металл-органических каркасных структур [29] и метацианооксида кобальта [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Макинавит (FeS) представляет собой тонкодисперсное, слоистое, нерастворимое в воде со-

единение. Он образует черные кристаллы тетрагональной сингонии, пространственная группа $P4/nmm$, параметры ячейки $a = 0.36753$ нм, $c = 0.50328$ нм (база данных COD, № 9011800 [30]). Слоистость структуры наглядна при ее рассмотрении перпендикулярно оси c (рис. 1а). Расстояние между атомами серы двух соседних слоев составляет ~ 2.41 Å. Первая координационная сфера атома железа состоит из четырех атомов серы (рис. 1б), образующих почти идеальный тетраэдр, межатомные расстояния $R_{\text{Fe-S}} = 2.25(6)$ Å. Вторая координационная сфера удалена на $R_{\text{Fe-S}} = 2.95(8)$ Å и состоит из четырех атомов железа (рис. 1в). В случае рассмотрения двумерных наноллистов сульфида железа в воде практически весь материал представляет собой границу раздела между жидкостью и твердым телом. В данном случае существуют различные модели, описывающие активные центры наноструктурированных 2D катализаторов. Стоит отметить, что в чистом виде макинавит не проявляет выраженные каталитические свойства для реакции выделения водорода. Каталитические свойства обусловлены окислением макинавита [13], поэтому ожидается, что реакция выделения водорода будет проходить на атомах кислорода, замещающих атомы серы.

Для расчетов геометрической и зонной структуры были построены три модели: структуры кристаллического макинавита, наноразмерного макинавита и окисленного наноразмерного макинавита. Структура кристаллического макинавита была взята из открытой кристаллографической базы данных [30]. Для создания модельной структуры наноразмерного макинавита была построена суперъячейка на основе кристаллической структуры. Для этого было проведено сечение по плоскости (001) таким образом, чтобы на поверхности находились атомы серы. Суперъячейка состояла из монослоев S–Fe–S, разделенных расстоянием

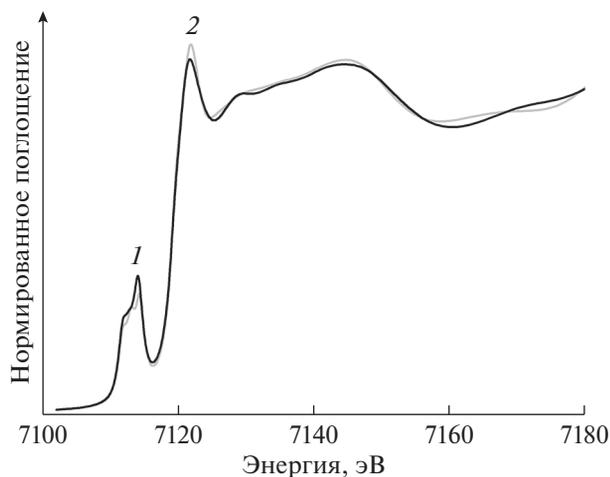


Рис. 2. Результаты теоретического расчета спектра XANES для кристаллического (1) и наноразмерного (2) макинавита.

15 Å. Оптимизация геометрической структуры кристаллического и наноразмерного макинавита не показала существенных изменений. Расчеты запрещенной зоны в рамках теории функционала электронной плотности позволяют говорить об отсутствии запрещенной зоны в кристаллическом и наноразмерном макинавите. Каталитически активные центры предполагают окисление сульфида железа [13], вплоть до достижения соотношения сера : кислород 1 : 1. Поэтому модельная структура окисленного наноразмерного макинавита была получена путем замещения половины атомов серы атомами кислорода. Расчеты в приближении теории функционала плотности показали увеличение ширины запрещенной зоны на 0.37 эВ. Этот результат может объяснить появление каталитической активности у окисленного наноразмерного макинавита. На основании проведенного моделирования были построены структурные модели макинавита.

Для моделирования структуры каталитически активных центров для реакции выделения водорода на базе структуры наноразмерного макинавита были построены три модели, включающие в себя дефекты замещения серы кислородом. Первая модель – замещение атомов серы атомами кислорода в транс-конфигурации, вторая – замещение в цис-конфигурации, третья модель – замещение в цис-конфигурации, в которой на атомах кислорода находятся атомы водорода. Для построенных моделей были вычислены спектры XANES. Сравнение теоретических спектров кристаллического и наноразмерного макинавита приведено на рис. 2. В случае наноразмерного макинавита наблюдается увеличение интенсивности основного максимума (7122 эВ) и сдвиг плеча

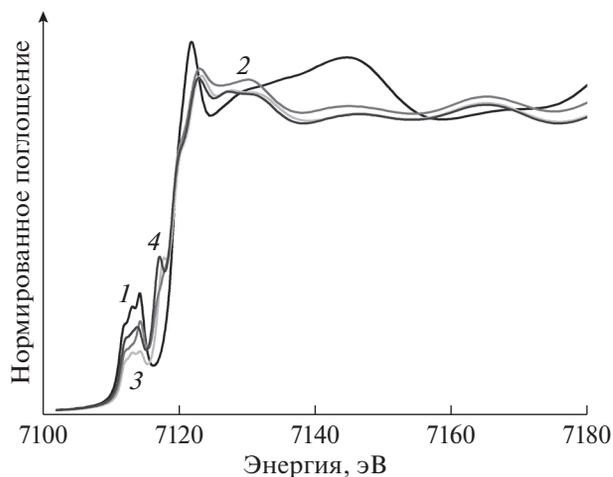


Рис. 3. Результаты теоретического расчета спектра XANES для модельных структур наноразмерного макинавита (1) и дефектов замещения двух атомов серы атомами кислорода в транс- (2) и цис-конфигурации (3), а также модели, учитывающей атомы водорода, связанные с атомами кислорода в цис-конфигурации (4).

7145 эВ в сторону меньших значений энергии. При рассмотрении моделей с дефектами замещения атомов серы атомами кислорода (рис. 3) следует отметить уменьшение интенсивности основного максимума (7122 эВ) и его смещение на 1.5 эВ в область высоких энергий, что согласуется с окислением. Также уменьшается интенсивность максимума при 7145 эВ, что можно объяснить снижением симметрии. Следует обратить внимание на появление предкраевого пика (7117 эВ). Отдельного внимания требует спектр структуры с дефектом замещения двух атомов серы двумя атомами кислорода в цис-конфигурации со связанными атомами водорода. Можно заметить еще большее снижение интенсивности основного максимума (7124 эВ) и интенсивности предкраевого пика (7114 эВ).

Стоит отметить, что аналогичные работы по теоретическому анализу спектров XANES на границе раздела двумерных наноструктурированных материалов практически отсутствуют. Основным преимуществом теоретически предсказанных спектров рентгеновского поглощения XANES является возможность провести моделирование принципиально новых типов структур, которые могут реализовываться как статически, так и в ходе динамических процессов, в том числе в ходе реакций в реальных технологических условиях (в режиме *operando*). Данный метод позволяет определять параметры локальной атомной структуры материалов с высокой точностью при сравнении теоретических данных с экспериментом. Данный метод является наиболее быстрым среди

имеющихся в мировой практике аналогов, что позволяет использовать его для изучения процессов преобразования локальной атомной структуры материалов в ходе быстропротекающих процессов.

ВЫВОДЫ

В ходе работы проведены расчеты атомной и электронной структур наноллистов сульфида железа, которые являются новыми перспективными двумерными нанокатализаторами для реакции выделения водорода. Установлено расширение запрещенной зоны для модельной структуры активного катализатора на основе макинавита в результате замещения половины атомов серы атомами кислорода по сравнению с наноразмерным макинавитом. Рассчитанные спектры XANES показывают чувствительность к изменению локального окружения атома железа, особенно его первой координационной сферы. Рассчитанные модельные структуры позволят определить особенности локальной атомной и электронной структуры на поверхности макинавита в ходе реакции выделения водорода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-52-53046).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Walther G.R., Post E., Convey P. et al.* // Nature. 2002. V. 416. № 6879. P. 389. <https://doi.org/10.1038/416389a>
2. *Parmesan C.* // Annu. Rev. Ecology, Evolution, and Systematics. 2006. V. 37. P. 637.
3. *Lesk C., Rowhani P., Ramankutty N.* // Nature. 2016. V. 529. № 7584. P. 84. <https://doi.org/10.1038/nature16467>
4. *Kang D., Kim T.W., Kubota S.R. et al.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 23. P. 12839. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00498>
5. *Huang J.H., Shang Q.C., Huang Y.Y. et al.* // Ang. Chem. 2016. V. 55. № 6. P. 2137. <https://doi.org/10.1002/anie.201510642>
6. *Dhawale D.S., Kim S., Park D.H. et al.* // ChemElectroChem. 2015. V. 2. № 4. P. 497. <https://doi.org/10.1002/celec.201402365>
7. *Miao R., Dutta B., Sahoo S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 39. P. 13604. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07044>
8. *Faber M.S., Lukowski M.A., Ding Q. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 37. P. 21347. <https://doi.org/10.1021/jp506288w>
9. *Giovanni C.D., Reyes-Carmona A., Coursier A. et al.* // ACS Catal. 2016. V. 6. № 4. P. 2626. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02443>
10. *Di Giovanni C., Wang W.-A., Nowak S. et al.* // ACS Catal. 2014. V. 4. № 2. P. 681. <https://doi.org/10.1021/cs4011698>
11. *Wu Z., Li X., Liu W. et al.* // ACS Catal. 2017. V. 7. № 6. P. 4026. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00466>
12. *Heift D.* // Inorganics. 2019. V. 7. № 6. P. 75. <https://doi.org/10.3390/inorganics7060075>
13. *Zou X., Wu Y., Liu Y. et al.* // Chem. 2018. V. 4. № 5. P. 1139. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.02.023>
14. *Wang D.Y., Gong M., Chou H.L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 4. P. 1587. <https://doi.org/10.1021/ja511572q>
15. *Martini A., Guda S.A., Guda A.A. et al.* // Comput. Phys. Commun. 2020. V. 250. P. 107064. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.107064>
16. *Franchini M., Philipsen P.H.T., van Lenthe E. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2014. V. 10. № 5. P. 1994. <https://doi.org/10.1021/ct500172n>
17. *Franchini M., Philipsen P.H.T., Visscher L.* // J. Comput. Chem. 2013. V. 34. № 21. P. 1819. <https://doi.org/10.1002/jcc.23323>
18. *Velde G.T., Baerends E.J.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. № 15. P. 7888. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.7888>
19. *Wiesenecker G., Baerends E.J.* // J. Phys.: Condes. Matt. 1991. V. 3. № 35. P. 6721. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/35/005>
20. *Wiesenecker G., Tevelde G., Baerends E.J.* // J. Phys. C. 1988. V. 21. № 23. P. 4263. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/23/012>
21. *Kadantsev E.S., Klooster R., De Boeij P.L. et al.* // Mol. Phys. 2007. V. 105. № 19–22. P. 2583. <https://doi.org/10.1080/00268970701598063>
22. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 6. P. 3098. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
23. *Lee C.T., Yang W.T., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
24. *Tao J.M., Perdew J.P., Staroverov V.N. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. № 14. P. 4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401>
25. *Soldatov M.A., Medvedev P.V., Wei S. et al.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 6. P. 1028. <https://doi.org/10.1134/s1027451019060193>
26. *Joly Y.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. № 12. P. 125120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.125120>
27. *Joly Y.* // J. Synchr. Rad. 2003. V. 10. P. 58. <https://doi.org/10.1107/s0909049502017211>
28. *Joly Y., Grenier S.* // X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications / Ed. van Bokhoven J.A., Lamberti C. Chichester: John Wiley & Sons, 2016. P. 73.
29. *Guda S.A., Guda A.A., Soldatov M.A. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2015. V. 11. № 9. P. 4512. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00327>
30. *Lennie A.R., Redfern S.A.T., Schofield P.F. et al.* // Mineral. Magazine. 1995. V. 59. № 397. P. 677. <https://doi.org/10.1180/minmag.1995.059.397.10>

Local Atomic and Electronic Structure of Iron Sulfide Nanosheets

M. A. Soldatov^{1,*}, P. V. Medvedev¹, I. E. Gorban¹, Q. Liu², S. Wei², A. V. Soldatov¹

¹*Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

²*National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui, 230029 China*

**e-mail: mikhail.soldatov@gmail.com*

Geometry and band structure of iron sulfide nanosheets (mackinawite) have been calculated. This material is one of the representatives of a new class of two-dimensional nanocatalysts for the hydrogen evolution reaction. Calculations show the absence of a band gap for model structures of crystalline and nanosized mackinawite. In the model of oxidized nanosized mackinawite, half of sulfur atoms were replaced by oxygen atoms, and the band gap was 0.37 eV. The broadening of the band gap can explain the appearance of catalytic activity in oxidized nanosized mackinawite. The X-ray absorption spectra have shown a high sensitivity of the method to changes in the local atomic environment, especially in the first coordination sphere of iron atoms. The calculated model spectra make it possible to determine the features of the local atomic and electronic structures of the surface of nanosized mackinawite during the hydrogen evolution reaction.

Keywords: surface, liquid–solid interface, iron sulfide, materials for energy conversion, water splitting reaction, two-dimensional catalysts, XANES, hydrogen evolution reaction, local atomic structure, electronic structure.