

ПОИСК НАИБОЛЕЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ ВЫГОДНОЙ КОНФИГУРАЦИИ СИСТЕМЫ «МОНОСЛОЙНЫЙ TiS_2 – АДСОБИРОВАННЫЙ ДВУХАТОМНЫЙ КЛАСТЕР TiO » С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Арсентьев М.Ю.¹, Тихонов П.А.², Калинина М.В.³
Email: Arsentiev655@scientifictext.ru

¹Арсентьев Максим Юрьевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

²Тихонов Петр Алексеевич – доктор химических наук, советник лаборатории;

³Калинина Марина Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

Российская Академия наук,

г. Санкт-Петербург

Аннотация: методом компьютерного моделирования исследован механизм адсорбции двухатомного нанокластера TiO на монослойном TiS_2 . Обнаружено, что наиболее энергетически выгодная конфигурация представляет собой нанокластер, ориентированный перпендикулярно поверхности монослойного материала. Атом титана образует тетраэдр из атома кислорода и трех атомов S монослойного TiS_2 . В такой конфигурации обеспечивается свободный доступ молекул H_2 к данному тетраэдру. Таким образом, обнаружены условия образования системы, которая может представлять собой интерес для создания материалов для хранения водорода.

Ключевые слова: хранение водорода, монослойные материалы, нанокластеры, метод теории функционала электронной плотности, дисульфид титана.

SEARCH FOR THE MOST ENERGETIC OF FAVORABLE CONFIGURATION OF THE SYSTEM "MONOLAYER TiS_2 - ADSORBED DIATOMIC CLUSTER TiO " USING THE METHOD OF COMPUTER SIMULATION

Arsentiev M.Yu.¹, Tikhonov P.A.², Kalinina M.V.³

¹Arsentiev Maxim Yurevich – PhD in Chemistry, Senior Researcher;

²Tikhonov Petr Alekseevich - Doctor of Chemistry, Laboratory Adviser;

³Kalinina Marina Vladimirovna – PhD in Chemistry, Senior Researcher,

Institute of Silicate Chemistry. I.V. Grebenshchikov

Russian Academy of Sciences,

St. Petersburg

Abstract: a computer simulation method was used to investigate the mechanism of adsorption of a diatomic TiO nanocluster on monolayer TiS_2 . It was found that the most favorable configuration is a nanocluster oriented perpendicular to the surface of the monolayer material. The titanium atom forms a tetrahedron of an oxygen atom and three S atoms of a monolayer TiS_2 . In this configuration, free access of H_2 molecules to this tetrahedron is provided. Thus, the conditions for the formation of a system, which may be of interest to create materials for the storage of hydrogen, are discovered.

Keywords: hydrogen storage, monolayer materials, nanoclusters, electron density functional theory method, titanium disulfide.

УДК 544.723.23

1. Введение

Водород считается экологически чистой альтернативой ископаемым видам топлива. Кроме того, высокое значение отношения энергии к массе водорода по сравнению с существующими источниками энергии делает его эффективным для использования в энергетике [1, 2].

В последнее время внимание исследователей направлено на поиск материалов, которые могли бы служить носителем для катионов щелочных и переходных металлов, а также нанокластеров [3, 4]. Так, перспективными оказались монослойные дисульфид молибдена и галоиды щелочноземельных и переходных металлов [3, 4].

Целью данного исследования является изучение особенностей адсорбции нанокластеров TiO на поверхности монослойного TiS_2 .

2. Методы исследования

Расчеты из первого принципа выполнялись с использованием методов теории функционала электронной плотности в приближении обобщенного градиента в схеме Пердью-Бурке-Эрнзерхова (GGA-PBE) [5], реализованным в программном пакете Quantum ESPRESSO [6]. В расчетах

использовалась энергия обрезания 50 Ry. Интеграция зон Бриллюэна проводилась с использованием сетки k-точек размером $6 \times 6 \times 1$ по методу Монкхорста-Пака [7].

Для выбора наиболее энергетически выгодных позиций для размещения нанокластера использовались алгоритмы случайного поиска структуры [4].

В качестве нанокластера TiO рассматривался линейный кластер, который ранее был получен Qi и др. в работе [8].

3. Результаты исследования

По результатам исследования (рис. 1а), энергия связи нанокластера с поверхностью TiS_2 составляет 4.713 эВ. Наиболее стабильной является конфигурация, в которой нанокластер расположен перпендикулярно поверхности, над атомом серы (рис. 1д). Анализируя далее, можно заметить, что в конфигурациях, отмеченных на рис. 1 как «В» и «Г» атом Ti нанокластера имеет химическую связь с тремя атомами серы монослойного TiS_2 . Данные связи наряду с уже имеющейся в нанокластере Ti-O связью позволяют атому Ti сформировать тетраэдр на основе связей с тремя атомами серы и одним атомом кислорода. Дополнительной особенностью является то, что во всех конфигурациях, представленных на рис. 1, нанокластер ориентирован так, что атом Ti оказывается ближе к поверхности, чем атом S. Данную особенность можно объяснить действием электростатического поля, создаваемого атомами S монослойного TiS_2 на нанокластер TiO, представляющий собой диполь.

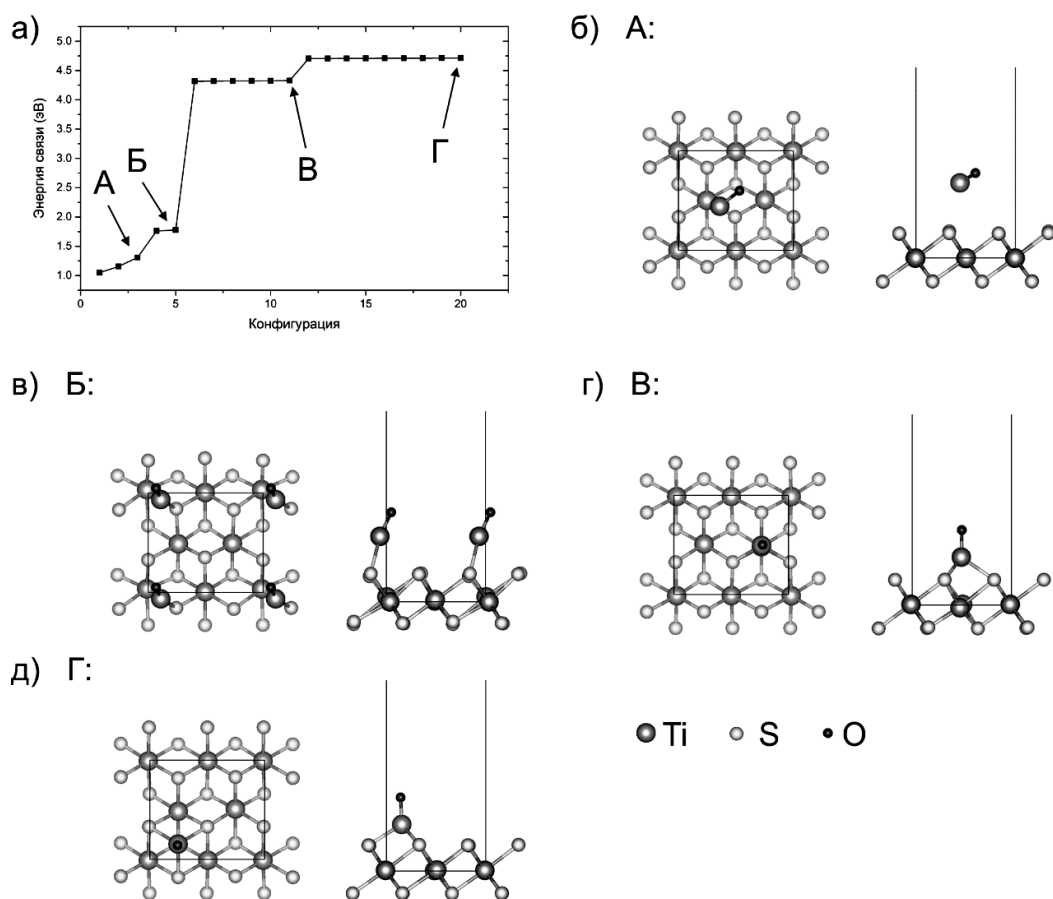


Рис. 1. Результаты исследования адсорбции нанокластера TiO на поверхности монослойного TiS_2 с использованием алгоритма случайного поиска структуры методом *ab initio* (а). Вид конфигураций адсорбированного нанокластера TiO, соответствующий данным результатам (б-д)

Заключение

В результате исследования выявлено, что нанокластер представляет собой диполь Ti-O, который ориентируется в электростатическом поле, создаваемом поверхностью монослойного TiS_2 . Дополнительной особенностью является образование данным атомом Ti тройной связи с тремя атомами S. Таким образом, данный атом Ti оказывается в центре тетраэдра, образованном анионами S-S-S-O.

Работа поддержана стипендией Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики: СП-1826.2018.1.

Список литературы / References

1. *Dunn S.* Hydrogen futures: Toward a sustainable energy system. *Int J Hydrogen Energy*, 2002; 27 (3):235-264. doi:10.1016/S0360-3199(01)00131-8.
2. *Machrafi H.* Green Energy and Technology. (Machrafi H, ed.). Springer-Verlag, 2012. doi:10.2174/97816080528511120101.
3. *Lin S-H, Kuo J-L.* Towards the ionic limit of two-dimensional materials: monolayer alkaline earth and transition metal halides. *Phys Chem Chem Phys*. 2014;16(38):20763-20771. doi:10.1039/C4CP02048K
4. *Putungan D.B., Lin S.-H., Wei C.-M., Kuo J.-L.* Li adsorption, hydrogen storage and dissociation using monolayer MoS₂: an ab initio random structure searching approach. *Phys Chem Chem Phys.*, 2015; 17 (17):11367-11374. doi:10.1039/C5CP00977D.
5. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett.*, 1996;77(18):3865-3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
6. *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J Phys Condens Matter*. 2009;21(39):395502. doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502.
7. *Pack J.D., Monkhorst H.J.* Special Points for Brillouin Zone Integrations. *Phys Rev B.*, 1977; 16(4):1748-1749. doi:10.1103/PhysRevB.16.1748.
8. *Qu Z., Kroes G.-J.* Theoretical Study of the Electronic Structure and Stability of Titanium Dioxide Clusters (TiO₂)_n with n = 1-9. *J Phys Chem B*. 2006;110:8998-9007.