

مطالعه‌ی ویژگی ساختاری، الکترونی، نوری و فتوکاتالیستی نانوساختارهای دو بعدی مکسین، به منظور بکارگیری در فرایند شکافت آب با روش نظریه‌ی تابعی چگالی

سیما رستگار^{۳،۲،۱}، علیرضا راستکار ابراهیم‌زاده^{۳،۲،۱*}، جابر جهان‌بین سردرودی^{۴،۲،۱}

۱. آزمایشگاه شبیه‌سازی مولکولی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

۲. گروه محاسباتی (CNRG)، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

۳. گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

۴. گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

چکیده

در این مقاله ویژگی ساختاری، الکترونی، نوری و فتوکاتالیستی مکسین‌های دو بعدی از جمله Hf_2CO_2 ، Hf_2CS_2 و Hf_2NO_2 با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی (DFT) مورد مطالعه قرار گرفته است. این محاسبات با استفاده از تابعی‌های GGA-PBE و HSE06 انجام شده است. سلول واحد مربوط به هر سه ساختار ذکر شده و همچنین، موقعیت اتمی آن‌ها به طور کامل بهینه‌سازی شده است. نتایج نشان می‌دهد که ثابت شبکه برای نانوساختارهای Hf_2CO_2 ، Hf_2CS_2 و Hf_2NO_2 به ترتیب ۳/۳۵۹۲، ۳/۴۰۲۶ و ۳/۲۳۷۸ آنگستروم است. با استفاده از محاسبات تابعی GGA-PBE، فقط نانوساختار Hf_2CO_2 نیمه‌رسانا با گاف نواری ۰/۹۲ الکترون‌ولت است و دو نانوساختار دیگر فلز هستند. بنابراین، ما محاسبات را با یک تابعی هیبریدی HSE06 نیز انجام دادیم. از اینرو نانوساختار Hf_2CS_2 از حالت فلزی به حالت نیمه‌رسانا تغییر پیدا کرد. گاف‌های نواری محاسبه شده برای نانوساختارهای Hf_2CO_2 و Hf_2CS_2 با استفاده از تابعی هیبریدی HSE06 به ترتیب ۱/۷۵ و ۰/۲۲ الکترون‌ولت هستند. نتایج بدست آمده در این مطالعه با سایر مطالعات پیشین دارای تطابق خوبی است. مهم‌ترین تفاوت این دو تابعی در محاسبه‌ی ساختار نواری، فاصله‌ی بین نوارهای رسانش و ظرفیت و همچنین، اندازه گاف نواری است. در این مطالعه، اختلاف گاف نواری محاسبه شده توسط این تابعی‌ها برای نانوساختارهای Hf_2CO_2 و Hf_2CS_2 به ترتیب ۰/۸۳ و ۰/۲۲ الکترون‌ولت است. بخش‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک نیز با هدف پی بردن به ویژگی‌های نوری این نانوساختارها مورد مطالعه قرار گرفته است. از میان نانوساختارهای مورد مطالعه، نانوساختار Hf_2CO_2 دارای جذب نوری بسیار بالایی می‌باشد. بنابراین، با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان گفت که از بین نانوساختارهای ذکر شده تنها نانوساختار Hf_2CO_2 تمامی خواص لازم را برای انتخاب آن به عنوان فتوکاتالیست در فرایند شکافت آب را دارد.

واژه‌های کلیدی: فتوکاتالیست، نظریه‌ی تابعی چگالی، نانوساختار، HSE06، گاف نواری، تابع دی‌الکتریک

ایمیل نویسنده مسئول: a_rastkar@azaruniv.ac.ir

۱- مقدمه

با توسعه و پیشرفت فناوری‌های نوین و توانایی بشر برای دستیابی به ساختارهایی با ابعاد چند نانومتر، مطالعه و بررسی ویژگی فیزیکی و شیمیایی نانوساختارها برای ارائه شناختی بنیادی از رفتار مواد در این ابعاد به‌منظور بکارگیری آن‌ها در زمینه‌های متفاوت علمی و صنعتی، امری ضروری و پراهمیت به‌شمار می‌رود. در کنار توسعه و پیشرفت‌های تجربی برای سنتز و بررسی نانوساختارها، روش‌های نظری بر پایه‌ی محاسبات مکانیک کوانتومی نیز در حال توسعه و پیشرفت بوده است. از آنجایی‌که مشخصات کوانتومی به‌سختی می‌تواند با شهود درک شود، شبیه‌سازی‌های نظری می‌توانند به‌عنوان یک روش قدرتمند مکمل برای آزمایش‌ها مفید باشند. به‌علاوه رویکرد نظری، امکان آزمودن انواع مولکول‌ها و نانوساختارها برای کاربردهای متفاوت و با هزینه‌های بسیار پایین‌تری نسبت به روش‌های تجربی و آزمایشگاهی را برای محققین فراهم می‌سازد. تولید و پیشرفت ابررایانه‌های با سرعت پردازش بالا از یک‌سو و بهبود روش‌های محاسباتی با به‌کارگیری تقریب‌های بالاتر به‌منظور دستیابی به دقت بیشتر و طراحی و تولید کدهای محاسباتی دقیق، محققان را قادر می‌سازد تا با استفاده از روش‌های نظری، نانوساختارهای جدیدی پیش‌بینی و طراحی کنند و همچنین به بررسی ویژگی متفاوت نانوساختارها از جمله ویژگی الکترونی، نوری، مکانیکی و ... بپردازند.

یک دسته‌ی بسیار مهم از نانوساختارها، نانوساختارهای دوبعدی می‌باشند. از زمان کشف اولین ماده‌ی دو بعدی (2D) گرافن^۱ در سال ۲۰۰۴، مواد 2D به‌دلیل طیف گسترده‌ای از کاربردهای آن‌ها از جمله ویژگی بی‌نظیر الکترونی، مکانیکی، نوری، ذخیره‌ی انرژی^۲ [۱]، حسگر^۳ [۲]، مدارهای نانوالکترونیکی^۴ [۳] و دستگاه‌های الکترونیکی^۵ [۴] مانند ترانزیستورهای اثر میدانی^۶ [۵] مورد توجه کثیری از محققان در سراسر دنیا قرار گرفته است. به‌طور کلی، مواد دو بعدی به‌دلیل دارا بودن مساحت سطح بزرگ و همچنین ویژگی متفاوت از همتایان سه‌بعدی خود برتری دارند. گرافن اولین ماده‌ی دو بعدی است و در سال‌های اخیر نسبت به سایر مواد دوبعدی غالب بوده است [۲]. به‌طور خاص، گرافن به‌طور گسترده‌ای در فتوکاتالیست^۷ [۶-۸]، الکتروکاتالیز^۸ [۱۰، ۹]، باتری‌های لیتیومی^۹ [۱۲، ۱۱]، ابرخازن‌ها^{۱۱} [۱۴، ۱۳]، وسایل الکترونیکی^{۱۱} [۱۵]، و غیره مورد مطالعه قرار گرفته است. مهم‌تر از همه، کشف پیشگام و کاربرد موفقیت‌آمیز گرافن منجر به توسعه‌ی انواع مواد دو

بعدی متفاوت، مانند دایکالکوجنایدزهای فلز انتقالی^{۱۲} (TMDs) [۱۷، ۱۶]، نیتريد کربن گرافیکی (g-C₃N₄) [۱۹، ۱۸] و فسفر سیاه (BP) [۲۱، ۲۰] می‌شود. مشابه گرافن، رسانایی الکتریکی بالا و ویژگی مشترک آن‌هاست، زیرا با محصور شدن الکترون‌ها در منطقه‌ای با ضخامت بسیار کم در فضای دو بعدی سبب ایجاد پتانسیل عظیمی در فتوکاتالیست‌ها می‌شوند که در نهایت با افزایش کارایی آن‌ها تبدیل به عامل تفکیک کننده در آن‌ها و به‌عنوان یک حامل ذرات نور (فوتون) در این فرایند به ایفای نقش می‌پردازد. علاوه بر این، مواد دو بعدی معمولاً دارای سطح ویژه خاصی هستند که می‌توانند به‌عنوان بستر رشد کاتالیزورها باشند و از تجمع کاتالیزورها جلوگیری کنند. با توجه به این خصوصیات جالب توجه، طراحی و اکتشاف مواد دو بعدی با ساختارهای یکسان و خصوصیات منحصر به فرد، نویدبخش بزرگی برای توسعه‌ی فتوکاتالیست است. با این حال، گرافن فقط شامل عنصر کربن است که به‌طور قابل توجهی کاربردهای عملی آن را محدود می‌کند. سنتز برخی از مواد دو بعدی جدید که دارای عناصر متفاوتند در حال افزایش هستند و ویژگی قابل توجه و کاربردهای گسترده‌ای را از خود به نمایش می‌گذارند [۲۳، ۲۲].

در سال ۲۰۱۱، کلاس جدیدی از مواد دو بعدی، کربیدها و نیتريدزهای فلزات واسطه (MXene) پدید آمد و به تدریج تبدیل به مواد فتوکاتالیستی قابل توجهی شد [۲۵، ۲۴]. بنابراین امکان لایه‌برداری شیمیایی از مواد کپه‌ای با ساختار لایه‌ای، امکان سنتز مواد دو بعدی جدیدی را با ویژگی مکانیکی و الکترونی منحصر به فردی را فراهم آورده است. به‌عنوان مثال کربیدها و نیتريدزهای فلزات واسطه که به‌عنوان MXene ها شناخته می‌شوند و از فاز MAX و از طریق لایه‌برداری سنتز شده‌اند، به‌عنوان دسته‌ی جدیدی از مواد دوبعدی با ویژگی فلزی معرفی شدند [۲۷، ۲۶]. به تازگی این کربیدها و نیتريدزهای فلزات واسطه (MXene) به‌عنوان نسل بعدی مواد دو بعدی، برای کاربردهای متفاوتی از جمله فتوکاتالیست، الکتروکاتالیز، ابررسانا و باتری‌های لیتیومی به‌دلیل ویژگی فیزیکی جذاب آن شناخته شده است. یکی از کاربردهای مهم فرایند فتوکاتالیست فراهم آوردن شرایط جداسازی حامل‌های بار ذرات نور تولید شده توسط MXene در زمان کمتر است که این به معنی انجام فرایند با سرعت بیشتر می‌توان تعبیر کرد. بنابراین، مطالعات نظری و تجربی عظیمی انجام شده و پتانسیل MXene را در کاربردهای متفاوت فتوکاتالیستی نشان داده است. فرمول شیمیایی عمومی فاز MAX به‌صورت M_nAX_{n+1} است که M

فلز واسطه (Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo)، A یک اتم از گروه IIIA-VIA در جدول تناوبی است (Al, Ga, Si, ...) و X نمایشگر اتم کربن / نیتروژن است [۲۸]. فرمول ساختاری MXene به‌هنگام عامل‌دار شدن به‌صورت M_{n+1}X_nT_x است که M نشان‌دهنده‌ی فلز واسطه (مانند Ti, V, Zr و Nb)، X

- ¹ Graphene
- ² Energy storage
- ³ Sensing
- ⁴ Nanoelectronic circuits
- ⁵ Electronic devices
- ⁶ Field-Effect transistors
- ⁷ Photocatalysis
- ⁸ Electrocatalysis
- ⁹ Lithium-ion batteries
- ¹⁰ Supercapacitors
- ¹¹ Electric devices

¹² Transition metal dichalcogenides

به سیستم‌های انرژی تجدیدپذیر است و امروزه مورد توجه بسیاری از کشورهای توسعه‌یافته قرار گرفته است [۴۰]. در حال حاضر ۹۸ درصد از کل هیدروژن تولید شده در جهان از سوخت‌های فسیلی به‌دست می‌آید. در آینده نزدیک از سوخت هیدروژن برای کاربردهای متفاوت از جمله به حرکت درآوردن وسایل نقلیه، گرم کردن و پختن غذا در خانه‌ها و ... استفاده خواهد شد. در حال حاضر هیدروژن تولیدی در صنعت به‌عنوان یک فرآورده‌ی شیمیایی و نه به‌عنوان یک سوخت تلقی می‌شود. فروش تجاری هیدروژن، کمتر از ۱۰ درصد میزان تولید آن در دنیا هست که این رقم بالغ بر بیست میلیون تن در سال تخمین زده می‌شود. بدین معنی که ۹۰ درصد هیدروژن تولیدی در محل تولید به مصرف می‌رسد. به‌عنوان مثال امروزه صنایع هیدروژنی در ایالات متحده آمریکا سالیانه نه میلیون تن هیدروژن تولید می‌کند که این میزان سوخت مورد نیاز ۲۰ تا ۳۰ میلیون وسیله‌ی نقلیه هیدروژن‌سوز و تعداد ۵ تا ۸ میلیون خانوار را تأمین می‌کند [۴۱].

مجموعه‌ای از عوامل متفاوت از جمله محدودیت منابع فسیلی، تأثیرات منفی زیست‌محیطی، بهره‌گیری از منابع هیدروکربنی، افزایش قیمت سوخت‌های فسیلی از جمله دلایلی هستند که بسیاری از پژوهشگران را در زمینه‌ی مباحث انرژی و محیط‌زیست در حرکت به سوی ایجاد ساختاری نوین مبتنی بر امنیت ارائه انرژی، حفظ محیط‌زیست، ارتقاء کارایی سیستم انرژی وادار نموده است. از جمله منابعی که در آینده می‌توان به‌عنوان سوخت پاک، قابل حمل‌ونقل، مناسب و کارآمد مورد استفاده قرار گیرد، هیدروژن است.

به‌دلیل نگرانی رو به رشد از بابت تغییر اقلیم کره‌ی زمین، تلاش‌هایی به‌منظور ایجاد و توسعه‌ی منابع انرژی پاک و جایگزین جدید، مانند تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از منابع طبیعی، نظیر آب و انرژی خورشیدی انجام شده است، زیرا چنین منابعی فراوان و تجدیدپذیر است و در مقایسه با سوخت‌های فسیلی تأثیر بهتری بر محیط‌زیست می‌گذارند. در این راستا، هیدروژن به‌عنوان شکل جایگزین و قابل ذخیره‌ای از انرژی پاک در آینده، معرفی شده است. در سال‌های اخیر علاقه‌ی رو به رشدی در ابداع روش‌های جدید برای تولید هیدروژن از منابع تجدیدپذیر و پایدار برای جلوگیری از تولید گازهای گلخانه‌ای ناشی از مصرف سوخت فسیلی وجود داشته است. شکافت فتوکاتالیزوری آب با استفاده از انرژی خورشید برای تولید هیدروژن، روش نویدبخشی برای تولید هیدروژن ارائه می‌کند [۴۳، ۴۲]. به این دلیل، تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی شیمیایی در قالب هیدروژن به موضوع چالش‌برانگیز و جذابی تبدیل شده است [۴۲]. تولید هیدروژن از فرایندهای خورشیدی شکافت آب عموماً می‌تواند در شکافت گرمایشیایی

نمایشگر اتم کربن یا نیتروژن، و T نمایشگر گروه‌های عاملی (O، F و OH) هستند [۳۰، ۲۹]. در فاز MAX قدرت پیوند M-A به نسبت ضعیف‌تر از M-X است و این باعث می‌شود که پیوندهای M-A با استفاده از حلال‌های شیمیایی مناسب شکسته شوند، در حالی‌که پیوندهای M-X همچنان باقی می‌مانند. به عبارت دیگر، به کمک روش‌های شیمیایی، اتم‌های A از ساختار حذف شده و لایه‌های دو بعدی M_nX_{n+1} پایدار باقی می‌مانند. در حال حاضر بسیاری از مواد در فاز MAX به ساختارهای دو بعدی MXene مربوطه لایه‌برداری شده‌اند [۳۱، ۲۷، ۲۶]. MXene ها به‌دلیل کاربردهای بالقوه‌ی امیدوار کننده به‌عنوان آندهای باتری لیتیومی و خازن‌های الکتروشیمیایی ترکیبی، توجه فزاینده‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۳۳، ۳۲]. همچنین ویژگی MXene ها می‌تواند با عامل‌دار کردن سطح تنظیم شود. به عنوان مثال، MXene ها با جذب سطحی گروه‌های O یا F از حالت فلزی به حالت نیمه‌رسانا تبدیل می‌شوند و پهنای باند را می‌توان با عامل‌دار کردن سطح تنظیم کرد [۳۵، ۳۴]. تاکنون حداقل ۹ MXene از جمله Ti_2C ، Ti_3CN ، $(V_{0.5}Cr_{0.5})_2C_2$ ، $(Ti_{0.5}Nb_{0.5})_2C$ ، Mo_2C ، V_2C ، Nb_2C ، Ti_3C_2 و Nb_4C_3 سنتز شده‌اند [۳۳]، و خانواده MXene ها هنوز هم در حال رشد است، زیرا بیش از ۷۰ نوع فاز MAX شناخته شده وجود دارد [۲۸]. با توجه به پیش‌بینی‌های نظری قبلی [۳۶]، باید تعداد بیشتری MXene وجود داشته باشد که بتوانند از فازهای MAX آن‌ها سنتز شود. از سوی دیگر، به‌طور تجربی کاربرد بالقوه‌ای که تاکنون در مورد MXene ها مورد بررسی قرار گرفته است، می‌توان به آندهای باتری لیتیومی و خازن‌های الکتروشیمیایی ترکیبی اشاره کرد، ولی سایر کاربردهای احتمالی مانند شکافت آب فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار نگرفته است. خوشبختانه، با استفاده از محاسبات اصول اولیه و پیش‌بینی ویژگی‌های مرتبط با فتوکاتالیستی همچون ساختارهای الکترونی، ویژگی نوری، تحرک حامل و پایداری ترمودینامیکی [۳۸، ۳۷] اطلاعات مفیدی را ارائه می‌دهد که بتوان به‌طور قابل توجهی غربالگری MXene ها را برای فتوکاتالیست‌ها تسریع کرد.

امروزه نیاز به یک منبع انرژی پاک، ایمن و قابل اطمینان که بتواند زندگی پایدار و با کیفیت بالا را تضمین کند، احساس می‌شود [۳۹]. گاز طبیعی به‌عنوان یک منبع انرژی جهانی، در سال‌های اخیر به دلیل زیر به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است:

- نیاز به تنوع بخشیدن به انرژی و تأمین امنیت
- آگاهی رو به رشد جهانی در مورد مسائل زیست-محیطی

همچنین، موارد اشاره شده دلایلی برای در نظر گرفتن هیدروژن به‌عنوان یک حامل انرژی آینده هستند. بر این اساس، تولید هیدروژن از سوخت‌های فسیلی، گذاری از سوخت‌های فسیلی

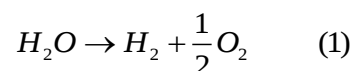
آب^{۱۳}، شکافت نورزیستی آب^{۱۴} و شکافت فتوکاتالیستی آب^{۱۵} طبقه‌بندی شود [۴۴].

در این مقاله، ما نانوساختارهای دوبعدی Hf_2CS_2 ، Hf_2CO_2 و Hf_2NO_2 از خانواده MXene را مورد مطالعه قرار می‌دهیم. هدف اصلی در مطالعه‌ی ما بررسی ویژگی ساختاری، الکترونی، نوری و فتوکاتالیستی این نانوساختارهای دو بعدی است تا بتوانیم از روی مطالعه‌ی این ویژگی، فتوکاتالیست مناسب برای فرایند شکافت آب را شناسایی کنیم. بدین منظور از بسته محاسباتی VASP استفاده می‌کنیم. از آنجائیکه تابعی GGA-PBE میزان شکاف نواری را خیلی کم می‌دهد، از تابعی هیبریدی HSE06 نیز برای محاسبه‌ی ویژگی این نانوساختارهای دو بعدی استفاده می‌شود. با اینکه محاسبات با تابعی هیبریدی HSE06 خیلی گران است، ولی مقدار شکاف نواری را نسبت به تابعی GGA-PBE بیشتر می‌دهد و برای محاسبه‌ی ویژگی فتوکاتالیستی این نانوساختارها از خانواده MXene بسیار مناسب است تا بتوان فتوکاتالیست مناسب برای فرایند شکافت آب را پیدا کرد.

۲- روند انجام فرایند فتوکاتالیستی

هیدروژن توسط شکافت مستقیم آب با یک فتوکاتالیست نیمه-رسانا تحت تابش نور خورشید تولید می‌شود که یک منبع انرژی جایگزینی برای سوخت‌های فسیلی در نظر گرفته شده است و یک راه‌حل امیدوارکننده‌ای برای مسائل و مشکلات زیست محیطی محسوب می‌شود. تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از آب به دلایل متفاوت، یکی از مؤثرترین و مقرون به‌صرفه‌ترین راه‌های تولید هیدروژن است، چرا که این فناوری بر پایه‌ی انرژی فوتون به‌عنوان یک منبع انرژی پاک بوده و همچنین آب به‌عنوان خوراک فرایند یک منبع تجدیدپذیر است، علاوه بر اینکه این فناوری بدون تولید محصولات جانبی نامطلوب و آلاینده، کاملاً سازگار با محیط‌زیست است. فرایند شکافت آب مطابق

واکنش فرمول (۱) و تبدیل آن به H_2 و O_2 ، به‌عنوان یک واکنش دشوار از لحاظ ترمودینامیکی طبقه‌بندی می‌شود چرا که این واکنش همراه با یک تغییر انرژی آزاد گیبس مثبت است.



به‌دلیل اینکه آب خالص نمی‌تواند تابش نور را جذب کند، بنابراین، شکافت آب نیاز به یک ماده‌ی نیمه‌رسانای نوری دارد که بتواند به‌طور مؤثر انرژی نور را جذب کرده و سپس مولکول را به‌طور غیرمستقیم تجزیه نماید. از آنجاکه تجزیه الکتروشیمیایی آب به هیدروژن و اکسیژن یک فرایند الکترونی

دومرحله‌ای است، در این فرایند استفاده از نیمه‌رساناهایی امکان‌پذیر است که توانایی جذب نور برای تولید الکترون و حفره‌ها را داشته و بتوانند به کمک آن‌ها مولکول‌های آب جذب شده روی فتوکاتالیست‌ها به ترتیب کاهش و اکسایش کنند. در این واکنش، انرژی فوتون به انرژی شیمیایی تبدیل می‌شود که بسیار مشابه با فرایند فتوسنتز در گیاهان است. فتوکاتالیست یک فناوری بسیار پیشرفته برای تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی شیمیایی است، که پتانسیل عظیمی را در رفع کمبود انرژی و بحران محیط‌زیست نشان داده است. فرایند شکافت آب فتوکاتالیستی شامل موارد زیر است:

- ۱- تولید حامل‌های بار (الکترون‌ها و حفره‌ها) توسط فتوکاتالیست از طریق جذب نور خورشید
- ۲- مهاجرت الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده به سطح نیمه‌رسانا
- ۳- واکنش‌های کاهش و اکسایش به‌ترتیب توسط الکترون‌ها و حفره‌ها به‌شکل H_2 و O_2 بر روی سطح [۴۶،۴۵].

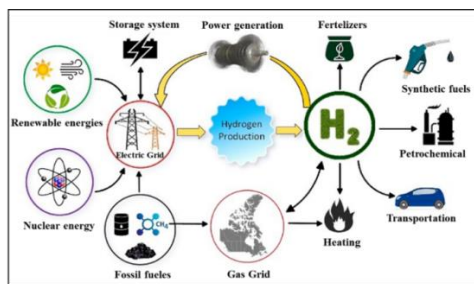
مرحله‌ی نخست، واکنش فتوکاتالیستی، جذب فوتون‌های با طول‌موج کمتر از مقدار $(1240 \text{ eV} \cdot \text{\AA})/E_g$ ، برای تشکیل جفت الکترون-حفره است. در مرحله‌ی دوم الکترون موجود در نوار ظرفیت فتوکاتالیست بر اثر تابش نور به نوار رسانش منتقل می‌شود و حالت برانگیخته را به‌وجود می‌آورد. پروتون‌ها که برای تولید گاز هیدروژن به الکترون نیاز دارند، الکترون مورد نیاز خود را از الکترون برانگیخته فتوکاتالیست تامین و گاز هیدروژن را تولید می‌کنند. حفره موجود در نوار ظرفیت نیز با انتقال الکترون‌های تولید شده ناشی از تشکیل اکسیژن پر می‌شود. مرحله‌ی نهایی در فرایند شکافت فتوکاتالیستی آب شامل واکنش‌های شیمیایی سطحی‌اند (شکل ۱). در میان این سه مرحله، جدایی و مهاجرت حامل‌های بار مرحله‌ی تعیین‌کننده‌ی سرعت برای فتوکاتالیست است، و دلیل آن این است که انتقال آرام و سرعت بالای بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها به‌شدت به فعالیت فتوکاتالیستی و کارایی تبدیل انرژی خورشیدی محدود شده است [۴۸،۴۷]. با توجه به این، راهکارهای متفاوتی به‌منظور تسهیل در بهره‌وری جدایی حامل‌های بار برای دستیابی به برنامه‌های کاربردی فتوکاتالیستی کارآمد ارائه شده است [۵۰،۴۹].

یک نیاز اولیه برای یک فتوکاتالیست مناسب این است که مینیمم نوار رسانش (CBM) بایستی بالاتر از (منفی‌تر) از پتانسیل کاهش هیدروژن (H^+ / H_2) و ماکسیمم نوار ظرفیت (VBM) بایستی پایین‌تر از (مثبت‌تر) از پتانسیل اکسایش آب باشد ($\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$). از این‌رو، کوچکترین گاف نواری برای یک نیمه‌رسانا به‌منظور استفاده از آن به‌عنوان فتوکاتالیست ۱/۲۳ الکترون ولت است. از آنجایی که نور مرئی شامل نیمی از تابش نور خورشید است، به‌منظور استفاده‌ی

¹³ Thermochemical Water Splitting

¹⁴ Photo-Biological Water Splitting

¹⁵ Photocatalytic Water Splitting



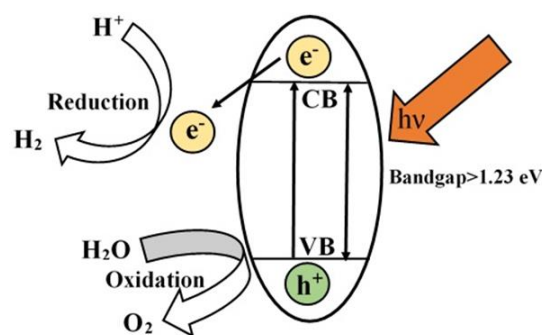
شکل ۲. اهمیت هیدروژن در ادغام بخش های متفاوت انرژی [82].

۳- روش محاسباتی

در این مطالعه، محاسبات به منظور دستیابی به ساختار هندسی بهینه در شرایط متفاوت و تعیین ویژگی ساختاری و الکترونی آن با استفاده از نظریه تابعی چگالی انجام شده است. در تمامی محاسبات از تقریب گرادیان غیرمحل و پارامترهای PBE [۵۳] برای تابعی تبدیلی-همبستگی استفاده شده است. تمامی محاسبات DFT در این مطالعه با استفاده از بسته نرم افزاری VASP^{۱۶} انجام شده است [۵۵،۵۴]. شایان ذکر است که بسته شبیه سازی ابتدا به ساکن VASP یک برنامه کامپیوتری برای مدل سازی مواد در مقیاس اتمی همچون محاسبات ساختار الکترونی و دینامیک مولکولی مکانیک کوانتومی است. در این کد محاسباتی، کمیت های مرکزی مانند اوربیتال های تک-الکترونی، چگالی بار الکترونی و پتانسیل محلی در مجموعه های پایه موج صفحه بیان می شوند. برهم کنش بین الکترون ها و یون ها با استفاده از یک سری شبه پتانسیل ها توصیف می شوند. مش بندی منخورست-پک برای نمونه برداری از منطقه بریلوئن با نقاط $11 \times 11 \times 1$ برای سلول واحد انتخاب شده است. همچنین فضای خالی بزرگتر از ۲۰ آنگستروم در راستای محور z به منظور عدم برهم کنش میان صفحات در نظر گرفته شده است. در این مقاله به منظور بالا بردن دقت در محاسبات انجام شده ما تمامی طول پیوندها، اندازه زوایا و همچنین سلول واحد را بهینه سازی کردیم. برای انرژی موجود در محاسبات، معیار همگرایی به منظور خاتمه دادن به فرایند چرخه حل خودسازگار 10^{-6} الکترون ولت در سلول واحد در نظر گرفته شده است. از طرفی در محاسبات انجام شده، فرایند بهینه سازی را تا زمانی انجام می دهیم که حداکثر نیرو در هر اتم به مقدار کمتر از $0.05 \text{ eV/\AA}$ برسد. محققان با استفاده از بسیاری مطالعات در زمینه شکاف باند به این نتیجه رسیده اند که تابعی GGA-PBE همیشه شکاف باند را کم می دهد، در حالی که یک تابعی هیبریدی به نام HSE06^{۱۷} [۵۶] مقادیر دقیقی از شکاف باند را می دهد و به خوبی با آزمایشات بسیاری در طیف گسترده ای از سیستم ها، همچون تک لایه MoS_2 ، فسفرین، SrZrO_3 ، TiS_3 ، ZrS_3 و HfS_3 در توافق بالایی قرار دارد [۵۸،۵۷]. از این رو، در محاسبات مربوط به این ساختارهای دو بعدی از تابعی

مؤثر از نور خورشید گاف نواری برای یک فتوکاتالیست بایستی مابین $1/55$ و $3/10$ الکترون ولت باشد. بنابراین یک مقدار تعادلی، اطراف $1/8$ الکترون ولت به عنوان یک گاف نواری ایده آل برای فتوکاتالیست در نظر گرفته شده است. علاوه بر این، کارایی و بهره وری فتوکاتالیست ها به شدت توسط مهاجرت آرام (کند) حامل و باز ترکیب جفت الکترون - حفره ایجاد شده توسط فوتون، محدود می شود. از این رو، کارهای گسترده ای برای کشف فتوکاتالیست های مناسب یا بهینه سازی فتوکاتالیست های موجود به منظور دستیابی به شکافت آب فتوکاتالیستی با کارایی بالا انجام شده است.

با این اوصاف، یک سیستم تک ماده ای که شاخص و معیار ذکر شده در بالا را برآورد می کند یک گاف نواری ای که حدود $1/8$ الکترون ولت است و باعث مهاجرت سریع حامل جداسازی الکترون ها و حفره های تولید شده توسط فوتون می شود تاکنون گزارش نشده است. در اصل جداسازی مؤثر الکترون ها از حفره های تولید شده توسط فوتون هنوز چالش بزرگی محسوب می شود.



شکل ۱. روند انجام فرایند فتوکاتالیستی.

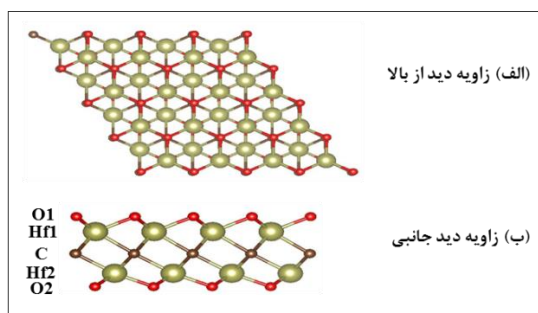
هیدروژن به دلیل چگالی انرژی بیشتر، مشکلات زیست محیطی کمتر، وجود فراوان آن در اشکال متفاوت در جهان و تبدیل آن به الکتریسیته (برق) یا مواد شیمیایی مفید دیگر، به عنوان حامل انرژی جایگزین در آینده محسوب می شود. آن سبک ترین عنصر جهان است که در شرایط عادی بدون طعم، رنگ، بو و غیر سمی است و دارای مقادیر گرمایشی $2/4$ ، $2/8$ و 4 برابر بیشتر از عناصر متان، بنزین و زغال سنگ است [۵۱]. که در شکل ۲ نشان داده شده است، هیدروژن زنجیره ای کلیدی بین صنایع مصرف کننده هیدروژن مانند آمونیاک و کارخانه های تولید اتانول و برخی از بخش های مهم مانند شبکه برق، شبکه گاز، حمل و نقل، مسکونی، کشاورزی و ذخیره انرژی است [۵۲]. هیدروژن نقش یکپارچه سازی بین این بخش ها را دارد و در عین حال عملکرد شبکه برق را نیز بهبود می بخشد.

¹⁶ Vienna ab initio simulation package

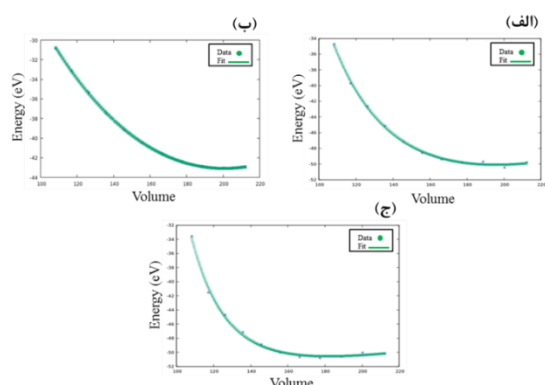
¹⁷ Heyd-Scuseria Ernzerhof

Hf2-O2, Hf1-S1, Hf1-O1, Hf2-N, Hf2-C, Hf1-C, Hf2 و Hf2-S2 بعد از عمل بهینه‌سازی نسبت به فاز MAX اندکی تغییر پیدا کرده است [۶۳،۶۲].

هیبریدی HSE06 برای محاسبه‌ی ساختارهای الکترونی و پهنای باند (E_g) از ساختار بهینه شده‌ی GGA-PBE استفاده شده است. ساختارهای اتمی با استفاده از کد VESTA مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد [۵۹].



شکل ۳. شکل ساختار بهینه شده برای نانوساختار Hf_2CO_2 . (الف) زاویه دید از بالا و (ب) زاویه دید جانبی.



شکل ۴. نمودار انرژی بر حسب حجم سلول واحد برای (الف) Hf_2CO_2 ، (ب) Hf_2CS_2 و (ج) Hf_2NO_2 و منحنی برازش شده.

جدول ۴-۱: ثابت‌های شبکه (a,b,c) برای ساختارهای متفاوتی از نانوساختار دو بعدی از نوع MXene بر حسب (Å).

Nanostructure	ثابت‌های شبکه (Å)		
	a	b	c
Hf_2CO_2	3.3592	3.3592	20
Hf_2CS_2	3.4026	3.4026	20
Hf_2NO_2	3.2378	3.2378	20

۴- بحث و نتایج

ساختارهای Hf_2CO_2 ، Hf_2CS_2 و Hf_2NO_2 از نوع MXene های دو بعدی با یک شبکه‌ی هگزagonal هستند. ساختار اولیه‌ی صفحات دو بعدی این نانوساختارها از حذف اتم‌های Al از فاز MAX با فرمول Ti_2AlC بدست آمده است. در نوع Hf_2CO_2 یک لایه از اتم‌های کربن بین دو لایه از اتم‌های فلز انتقالی و اکسیژن عامل‌دار شده است. در MXene نوع Hf_2CS_2 یک لایه از اتم کربن بین دو لایه از اتم‌های فلز انتقالی با سولفور عامل‌دار شده قرار دارد. در MXene نوع Hf_2NO_2 اتم کربن با یک اتم نیتروژن جایگزین شده است که یک لایه از اتم نیتروژن بین دو لایه از اتم‌های فلز انتقالی و اکسیژن عامل‌دار شده قرار دارد. بعد از حذف اتم Al، موقعیت اتم‌ها و همچنین ابعاد سلول واحد این نانوساختارها به طور کامل بهینه شده است. در شکل ۳، ساختارهای هندسی مربوط به این نانوساختارهای دو بعدی نشان داده شده است. مدل نشان داده شده از این نانوساختارها در شکل ۳، پایدارترین حالت برای این MXene ها بعد از بهینه‌سازی است. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، نانوساختارهای دو بعدی Hf_2CO_2 ، Hf_2CS_2 و Hf_2NO_2 پیکربندی یکسانی دارند. این نتایج با گزارش‌هایی که در مقالات قبلی آورده شده است، کاملاً مطابقت دارد [۶۰].

به منظور محاسبه‌ی پارامترهای شبکه مناسب برای نانوساختارهای دو بعدی Hf_2CO_2 ، Hf_2CS_2 و Hf_2NO_2 ، سلول‌های واحد شبیه‌سازی شده برای این نانوساختارها بهینه‌سازی شدند. بدین منظور مقادیر حجم و انرژی کل سلول‌های واحد در ثابت‌های شبکه متفاوت حول ثابت شبکه تعادلی محاسبه شدند و طبق شکل ۴ نمودار انرژی کل بر حسب حجم سلول واحد رسم شد و با معادله حالت بیرخ-مورناگان [۶۱] برازش شد. این فرایند برای بدست آوردن بهترین ثابت شبکه برای نانوساختارهای دو بعدی Hf_2CO_2 ، Hf_2CS_2 و Hf_2NO_2 انجام شد. مقادیر بدست آمده برای ثابت‌های شبکه این نانوساختارهای دو بعدی توسط تابعی GGA-PBE، به همراه سایر نتایج تئوری و تجربی در جدول ۱ به صورت خلاصه گردآوری شده است. ثابت شبکه بهینه شده برای نانوساختارهای دو بعدی Hf_2CO_2 ، Hf_2CS_2 و Hf_2NO_2 به ترتیب ۳/۳۵۹۲، ۳/۴۰۲۶ و ۳/۲۳۷۸ آنگستروم می‌باشند. بدیهی است که نتایج بدست آمده توسط محاسبات ما با نتایج نظری و تجربی بدست آمده توسط محققان دیگر همخوانی کامل دارند [۶۳،۶۲،۶۰،۴۶،۴۴]. دیده می‌شود که طول پیوند اتم‌های Hf1-

نانوساختارهای مورد نظر از تابعی‌های GGA-PBE و HSE06 استفاده شده است. همانطور که در شکل ۵ (الف) نشان داده شده است، محاسبات با استفاده از تابعی GGA-PBE انجام شده است و در ساختار نواری مربوط به نانوساختار Hf_2CO_2 دیده می‌شود که این نانوساختار نیمه‌رسانا است. در زیر تراز فرمی این نانوساختار، چندین مولفه‌ی نواری وجود دارد. مهم‌ترین پارامتر در بررسی ساختار نواری، گاف انرژی است. گاف انرژی محاسبه شده برای نانوساختار Hf_2CO_2 با استفاده از تابعی GGA-PBE، ۰.۹۲ eV. الکترون‌ولت است. ولی برای نانوساختارهای Hf_2CS_2 و Hf_2NO_2 همانطور که در بخش‌های (ب) و (ج) شکل ۵ مشخص است، سطح فرمی تعدادی از حالت‌های الکترونی را قطع می‌کند و در نتیجه این نشان دهنده‌ی آن است که نانوساختارهای Hf_2CS_2 و Hf_2NO_2 رفتار فلزی از خود نشان می‌دهند. بنابراین، میتوان این نتیجه را گرفت که با استفاده از محاسبات نظریه‌ی تابعی چگالی با تابعی GGA-PBE تنها نانوساختار دو بعدی Hf_2CO_2 از بین نانوساختارهای مورد مطالعه از خانواده MXene، خاصیت نیمه‌رسانایی دارد. از طرفی، با توجه به اینکه تابعی GGA-PBE میزان گاف نواری را مقدار بسیار کمی می‌دهد، ما محاسبات را با تابعی هیبریدی HSE06 نیز انجام دادیم و نتایج مربوط به محاسبات در شکل‌های ۷ و ۸ قابل مشاهده است. همانطور که در شکل ۷ (الف) قابل مشاهده است، مقدار گاف نواری به ۱/۷۵ الکترون‌ولت افزایش پیدا کرده است و نوارهای ظرفیت و رسانش از هم فاصله گرفتند. در شکل ۷ (ب) دیده می‌شود که با محاسبات HSE06، نانوساختار دو بعدی Hf_2CS_2 از حالت فلزی به حالت نیمه‌رسانا با گاف نواری ۰.۲۲ eV. الکترون‌ولت تبدیل شده است. در شکل ۷ (ج) با اینکه نوارهای ظرفیت و رسانش از همدیگر فاصله گرفتند، ولی باز هم دیده می‌شود که سطح فرمی تعدادی از حالت‌های الکترونی را قطع می‌کند و این نشانگر آن است که با محاسبات HSE06 نیز این نانوساختار باز هم حالت فلزی از خود نشان می‌دهد.

چگالی حالت‌ها توزیع الکترون‌ها را در طیف انرژی توصیف می‌کند. مطالعه‌ی چگالی حالت‌های کل و تصویر شده می‌تواند تصویر بهتری از تغییر حالت‌ها در بازه‌ی انرژی معین و به ویژه در اطراف سطح فرمی ارائه دهد. سطح زیر منحنی چگالی حالت‌ها در هر گستره‌ی انرژی، بیانگر تعداد حالت‌های مجاز حضور الکترون در آن بازه‌ی انرژی است. ما چگالی حالت‌های کل و جزئی را با استفاده از تابعی‌های GGA-PBE و HSE06 محاسبه کرده‌ایم. شکل ۶ (الف) و شکل ۸ (الف)، چگالی حالت‌های کل و تصویر شده‌ی نانوساختار دو بعدی Hf_2CO_2 را به ترتیب با استفاده از تابعی‌های GGA-PBE و HSE06 نشان می‌دهد. از بررسی چگالی حالت‌های الکترونی، به این نتیجه می‌رسیم که حالت‌های اطراف سطح فرمی بیشتر از اوربیتال‌های d اتم‌های Hf ناشی می‌شود. همانطور که در این شکل قابل مشاهده است، حالت‌های p از اتم کربن و حالت‌های d از اتم فلز واسطه Hf به شدت هیبرید شده هستند و

 جدول ۴-۳: طول پیوند برای نانوساختار دو بعدی Hf_2CO_2 .

طول پیوند (Å)				
Hf1-Hf2	Hf1-C	Hf2-C	Hf1-O1	Hf2-O2
3.41	2.34	2.49	2.13	2.14

 جدول ۴-۳: طول پیوند برای نانوساختار دو بعدی Hf_2CS_2 .

طول پیوند (Å)				
Hf1-Hf2	Hf1-C	Hf2-C	Hf1-S1	Hf2-S2
3.32	2.35	2.40	2.52	2.53

 جدول ۴-۴: طول پیوند برای نانوساختار دو بعدی Hf_2NO_2 .

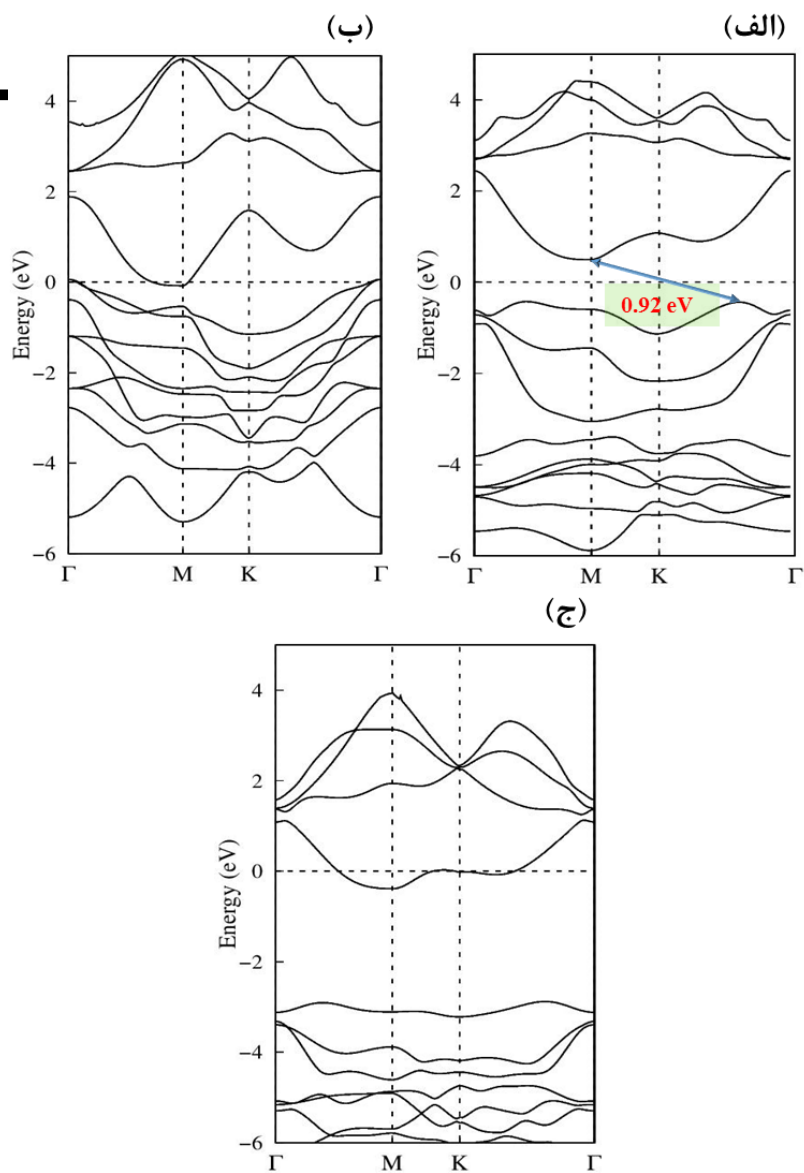
طول پیوند (Å)				
Hf1-Hf2	Hf1-N	Hf2-N	Hf1-O1	Hf2-O2
3.31	2.24	2.39	2.10	2.21

 جدول ۴-۵: گاف انرژی برای نانوساختار دو بعدی Hf_2CO_2 .

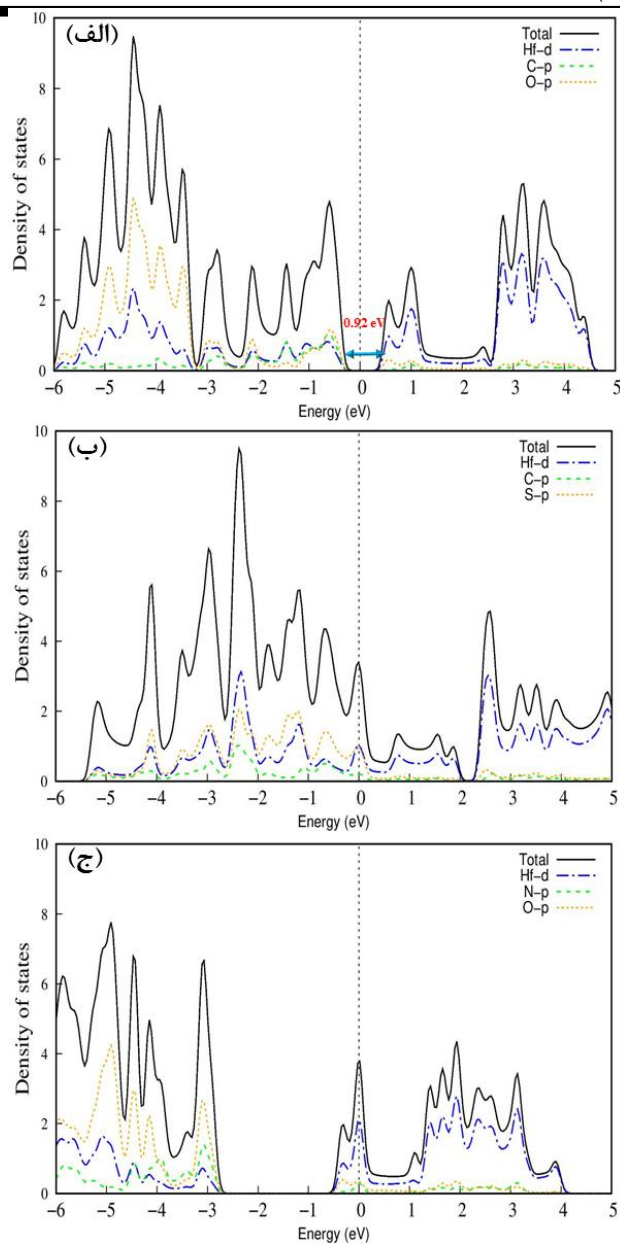
Energy gap (eV)				
E_g (GGA-PBE) (Present)	E_g (HSE06) (Present)	E_g (HSE06) (ref. 84)	E_g (HSE06) (ref. 60)	E_g (HSE06) (ref. 62)
0.92	1.75	1.75	1.79	1.657

برای بررسی ویژگی الکترونی Hf_2CO_2 ، Hf_2CS_2 و Hf_2NO_2 ساختار نواری و چگالی حالت‌های کل و تصویر شده (TDOS و PDOS) را مورد مطالعه قرار می‌دهیم. با بررسی ساختار نواری از مقدار گاف نواری، مستقیم یا غیر مستقیم بودن آن و همچنین با توجه به روند تغییرات آن می‌توان بسیاری از ویژگی فیزیکی ساختار را بدست آورد. ساختار نواری الکترونی یک نانوساختار دو بعدی توصیف کننده گستره‌های انرژی نوارهای مجاز و گاف‌های نواری است و با رسم ویژه‌مقادیر در دسترس برای الکترون‌های نانوساختار بر حسب بردارهای موج k بدست می‌آید. برای محاسبه‌ی ساختار نواری، ابتدا محاسبات خودسازگار انجام می‌شود تا انرژی فرمی بدست آید. در تمام نمودارهای مربوط به ساختار نواری، سطح انرژی صفر بیانگر موقعیت تراز فرمی است که با خط‌چین افقی مستقیمی در شکل‌ها نشان داده شده است. در محاسبات ساختار نواری

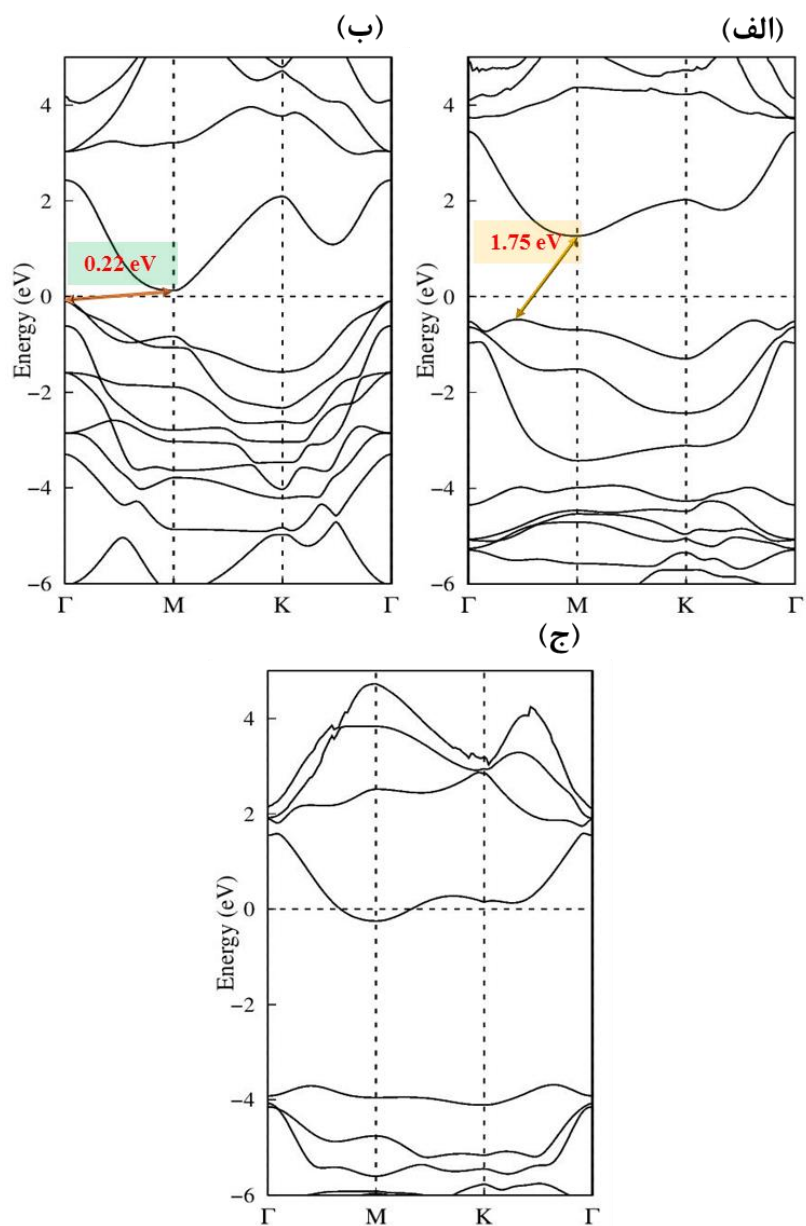
این ویژگی نشأت گرفته از پیوندهای بین اتم کربن و اتمهای فلزات واسطه در MXene ها است. شکل‌های ۶ (ب و ج) و ۸ (ب و ج)، چگالی حالت‌ها را برای نانوساختارهای Hf_2CS_2 و Hf_2NO_2 نشان می‌دهند. همپوشانی بین نوارهای ظرفیت و رسانش در این MXene ها نشان می‌دهد که نانوساختارهای Hf_2NO_2 و Hf_2CS_2 خاصیت فلزی از خود نشان می‌دهند. بنابراین، با توجه به محاسبات ویژگی الکترونی نانوساختارهای ذکر شده، قابل مشاهده است که جایگزین کردن اتم نیتروژن بجای اتم کربن، باعث می‌شود که این نانوساختار حالت فلزی از خود نشان دهد. همچنین در نانوساختار Hf_2CO_2 ، از اتم سولفور بجای اتم عامل‌دار شده اکسیژن استفاده کردیم و مشاهده شد که با جایگزین کردن اتم سولفور بجای اتم اکسیژن این نانوساختار با تابعی GGA-PBE حالت فلزی از خود نشان می‌دهد، ولی با تابعی هیبریدی HSE06 تبدیل به یک نیمه‌رسانا با گاف بسیار کم می‌شود.



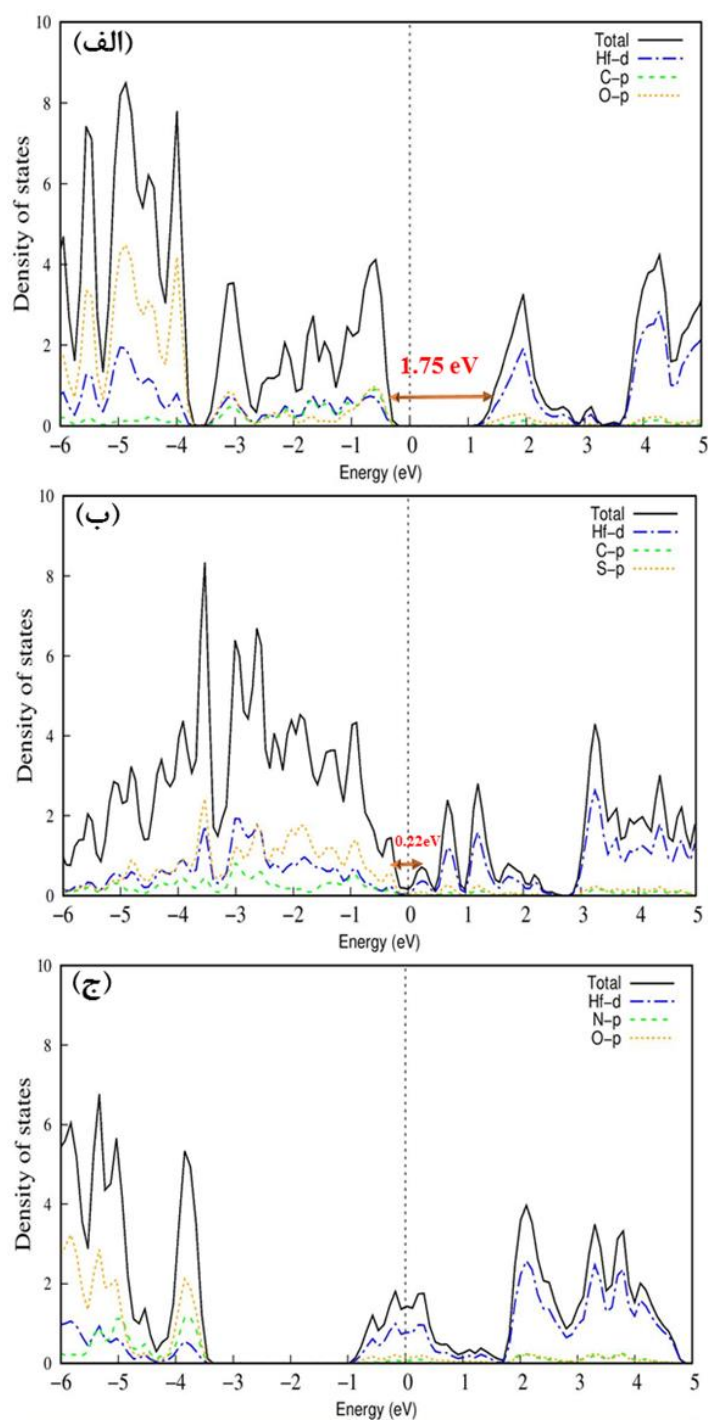
شکل ۵. نمودار ساختار نواری با استفاده از تابعی GGA-PBE برای نانوساختارهای (الف) Hf_2CO_2 ، (ب) Hf_2CS_2 و (ج) Hf_2NO_2 .



شکل ۶. طیف چگالی حالت‌های کل و جزئی با استفاده از تابعی GGA-PBE برای نانوساختارهای (الف) Hf_2CO_2 ، (ب) Hf_2CS_2 و (ج) Hf_2NO_2 .



شکل ۷. نمودار ساختار نواری با استفاده از تابعی هیبریدی HSE06 برای نانوساختارهای (الف) Hf_2CO_2 ، (ب) Hf_2CS_2 و (ج) Hf_2NO_2 .



شکل ۸. طیف چگالی حالت‌های کل و جزئی با استفاده از تابعی هیبریدی HSE06 برای نانوساختارهای (الف) Hf_2CO_2 ، (ب) Hf_2CS_2 و (ج) Hf_2NO_2 .

دنیای نانو

افزون بر گاف انرژی، معیار دیگری که باعث تسهیل در انجام فرایند شکافت آب می‌شود، این است که مینیمم نوار رسانش (CBM) و ماکسیمم نوار ظرفیت (VBM) باید به ترتیب بالاتر (منفی‌تر) و پایین‌تر (مثبت‌تر) از پتانسیل کاهش هیدروژن H^+/H_2 و پتانسیل اکسایش آب H_2O/O_2 باشند. شکل ۹.

تابع دی‌الکتریک مختلط است که توصیف‌گر ویژگی نوری یک ترکیب است و به صورت معادله‌ی زیر بیان می‌شود:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2)$$

که $\varepsilon_1(\omega)$ و $\varepsilon_2(\omega)$ به ترتیب بخش‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک می‌باشند. قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\text{Im} \varepsilon(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_k \left| \langle \psi_K^C | \hat{u} \cdot \vec{r} | \psi_K^V \rangle \right|^2 \delta(E_K^C - E_K^V - E) \quad (3)$$

که در آن e بار الکترون، $\hat{u}$ بردار یک‌ه‌ی قطبش میدان الکتریکی فرودی، ψ_K^V و ψ_K^C به ترتیب تابع موج نوار رسانش و ظرفیت در K ، و E_K^V و E_K^C انرژی مربوط به این حالت‌ها است. قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک بر اساس تبدیلات کرامرز-کرونیک از تغییرات قسمت موهومی به دست می‌آید [۶۴]. ویژگی نوری نظیر ضریب شکست $n(\omega)$ ، ضریب خاموشی $k(\omega)$ ، ضریب جذب $\alpha(\omega)$ و ضریب انعکاس $R(\omega)$ بر اساس $\text{Re} \varepsilon(\omega)$ و $\text{Im} \varepsilon(\omega)$ محاسبه می‌شوند [۶۵].

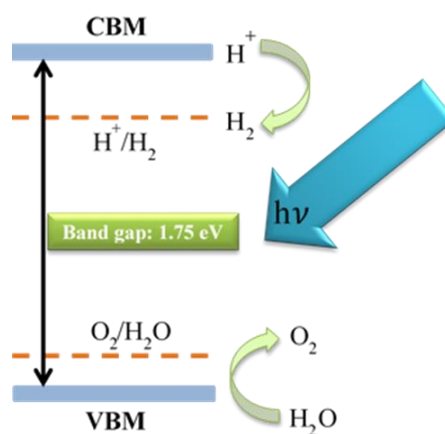
بخش حقیقی $\varepsilon_1(\omega)$ با استفاده از رابطه‌ی کرامرز-کرونیک به دست می‌آید و بخش موهومی $\varepsilon_2(\omega)$ می‌تواند با محاسبه‌ی ماتریس تابع موج به دست آید. قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک $\varepsilon_1(\omega)$ با استفاده از رابطه‌ی کرامرز-کرونیک به صورت زیر محاسبه می‌شود [۶۷، ۶۶]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4)$$

که در آن p ، قسمت اصلی انتگرال است. تابع دی‌الکتریک دارای دو سهم درون‌نواری و بین‌نواری است. گذارهای درون‌نواری متناظر با سهم الکترونی حامل‌های آزاد هستند و لذا اهمیت خاصی در مواد رسانا مثل فلزات و شبه‌فلزات دارند. از گذارهای بین‌نواری غیر مستقیم که سهم کوچکی در ویژگی نوری مواد دارند و در برگیرنده‌ی پراکندگی فونونی می‌باشند صرف‌نظر می‌کنیم [۶۹، ۶۸]. با داشتن تغییرات سهم موهومی، بر اساس تبدیلات [۶۷، ۶۶] می‌توانیم تغییرات سهم حقیقی را به دست آوریم.

شکل ۱۰، بخش حقیقی توابع دی‌الکتریک را به عنوان تابعی از انرژی فوتون (بر حسب eV)، برای MXene های مورد مطالعه با استفاده از تابعی HSE06 نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۱۰ قابل مشاهده است، این ساختارها رفتارهای ناهمسانگردی را در جهات متفاوت نشان می‌دهند. از سهم

تراز پتانسیل کاهش هیدروژن و اکسایش آب را با توجه به لبه‌های نواری Hf_2CO_2 ، به منظور بررسی احتمال ترمودینامیکی اکسایش و کاهش آب نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل قابل مشاهده است، برای نانوساختار دو بعدی Hf_2CO_2 فرایند اکسایش و کاهش آب از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر است. افزون بر این، موقعیت‌های نوار رسانش این نانوساختار با توجه به پتانسیل کاهش آب به اندازه کافی بالا است که این نشان می‌دهد نیروی محرک واکنش کاهش آب بسیار قوی است. بنابراین از بین نانوساختارهای مورد مطالعه در این پژوهش، نانوساختار دو بعدی Hf_2CO_2 ، با دارا بودن گاف انرژی مناسب و موقعیت‌های لبه‌ی نواری می‌تواند فتوکاتالیست مناسبی برای واکنش شکافت آب باشد.



شکل ۹. موقعیت‌های لبه‌ی نواری و گاف نواری بدست آمده از تابعی هیبریدی HSE06 برای نانوساختار دو بعدی Hf_2CO_2 .

تابع دی‌الکتریک

ویژگی‌های نوری نانوساختارها را می‌توان با استفاده از محاسبات تابع دی‌الکتریک توصیف کرد. بررسی تابع دی‌الکتریک با استفاده از طیف نمایی نوری در مطالعه‌ی ساختار نواری بسیار سودمند است. ویژگی نوری (نوری) یکی از مهم‌ترین خصوصیات است و ارتباط نزدیکی با ساختار نواری فلزات و گذارهای الکترونی در آن‌ها دارد.

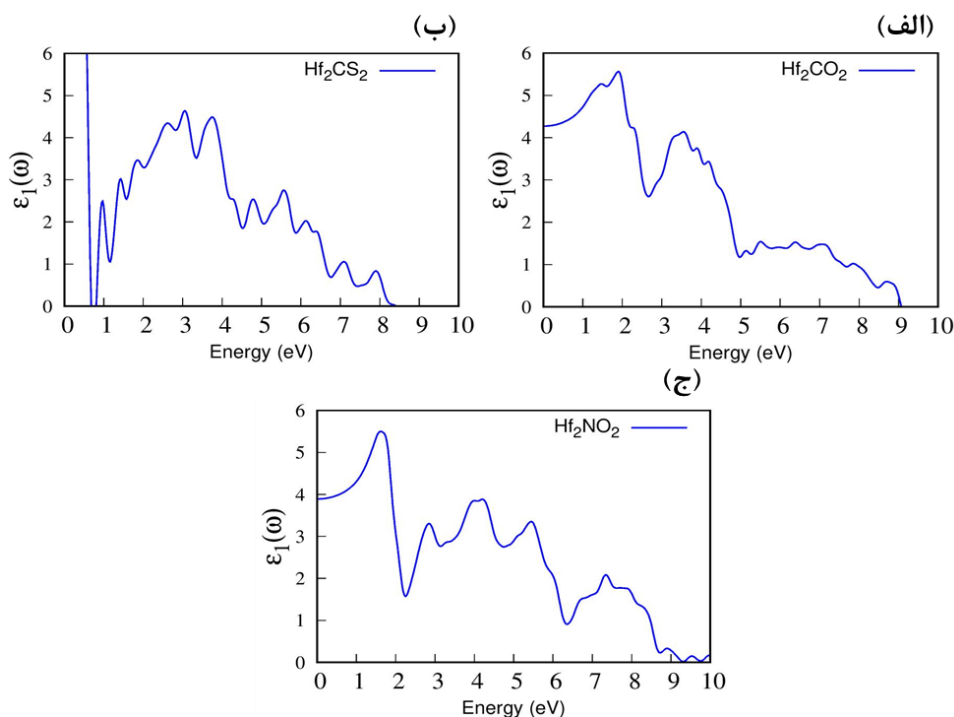
ویژگی نوری، یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های ماده است، که باید مورد مطالعه قرار گیرد و بیانگر پاسخ ماده به تابش‌های الکترومغناطیسی به‌ویژه نور مرئی است و می‌تواند با استفاده از تابع دی‌الکتریک در بازه‌ی پاسخ خطی تعیین شود. تابع دی‌الکتریک یک تابع مختلط وابسته به فرکانس است و به صورت زیر بیان می‌شود:

طیف نوری منبع وسیعی از اطلاعات را برای مطالعه‌ی ساختار نواری، ویژگی الکترونی، برانگیختگی‌ها و نوسانات شبکه در اختیار ما قرار می‌دهد. یکی از مهم‌ترین کمیت‌های اپتیکی،

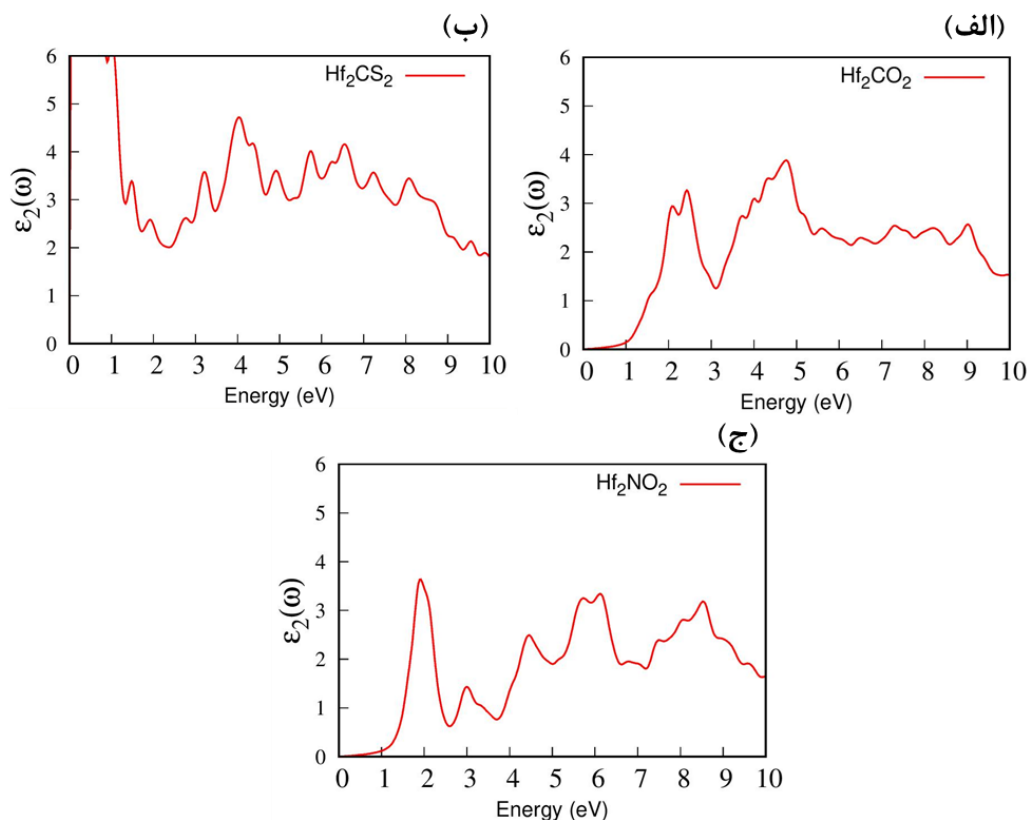
به دلیل گاف نواری کوچک Zr_2CO_2 است. برخلاف ویژگی جذبی متفاوت در این ۲ نوع ماده‌ی دوبعدی، هر دو می‌توانند در فرایند شکافت آب به‌عنوان فتوکاتالیست استفاده شوند. برای فتوکاتالیست‌های کارآمد و عملی در برنامه‌های کاربردی، هنوز معیارهای متفاوتی وجود دارد که نانو ساختار دو بعدی Hf_2CO_2 ، از جمله استفاده کارآمد از انرژی خورشیدی، جداسازی مؤثر جفت‌های الکترون-حفره و پایداری خوب در آب را باید برآورده سازند. ویژگی جذب نوری این نانو ساختار دو بعدی بر اساس بخش موهومی محاسبه شده از تابع دی-الکتریک بررسی می‌شود. بدیهی است که جذب نور بسیار بالای Hf_2CO_2 ، کارایی بالایی را در استفاده از انرژی خورشیدی تضمین می‌کند.

حقیقی تابع دی‌الکتریک، مقدار دی‌الکتریک استاتیکی که مقدار تابع دی‌الکتریک در انرژی صفر است، به‌دست می‌آید. تابع دی‌الکتریک دارای دو سهم گذار بین‌نواری و درون‌نواری است. شکل ۱۱، بخش موهومی توابع دی‌الکتریک را به عنوان تابعی از انرژی فوتون (بر حسب eV)، برای MXene های مورد مطالعه با استفاده از تابعی HSE06 نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۱۱ (الف) قابل مشاهده است، مقدار موهومی تابع دی‌الکتریک تا مقادیر $1/2$ الکترون ولت به صورت آرام است، این بدان معناست که در این ناحیه صرفاً گذارهای درون نواری رخ دهد. اما پس از این انرژی این سهم به‌طور ناگهانی زیاد می‌شود و این بیانگر جذبی است که به دنبال آن گذارهای بین نواری اتفاق می‌افتد. از نمودار سهم موهومی تابع دی‌الکتریک می‌توان گاف اپتیکی ماده را تشخیص داد.

ویژگی جذب نوری ساختارهای دوبعدی MXene را می‌توان براساس بخش موهومی محاسبه شده‌ی تابع دی‌الکتریک تجزیه و تحلیل کرد. جذب نوری بالای این ساختارهای دوبعدی نشان-دهنده‌ی کارایی بسیار بالای آن‌ها در انرژی خورشیدی است. به عنوان مثال، همانطور که در رفرنس [82] قابل مشاهده است، جذب بالاتر Zr_2CO_2 نسبت به Hf_2CO_2 در ناحیه‌ی نور مرئی



شکل ۱۰. تابع دی‌الکتریک بخش حقیقی برای نانو ساختارهای (الف) Hf_2CO_2 ، (ب) Hf_2CS_2 و (ج) Hf_2NO_2 .



شکل ۱۱. تابع دی‌الکتریک بخش موهومی برای نانوساختارهای (الف) Hf_2CO_2 ، (ب) Hf_2CS_2 و (ج) Hf_2NO_2 .

نظر ترمودینامیکی پایدار است. افزون بر این ما ویژگی نوری این نانوساختارها را نیز مورد مطالعه قرار دادیم. از نمودار تابع دی‌الکتریک برای نانوساختار Hf_2CO_2 قابل مشاهده است که این نانوساختار دارای جذب نوری بسیار بالایی است و می‌تواند فتوکاتالیست مناسبی برای فرایند شکافت آب باشد.

۵. منابع

- [1] Y. Zhao, Y. Zhang, Z. Yang, Y. Yan, K. Sun, Sci. Technol. Adv. Mater, 14, 043501 (2013).
- [2] D. J. Late, Y. K. Huang, et al., ACS Nano, 7, 4879, (2013).
- [3] B. Radisavljevic, A. Radenovic, et al., Nat. Nanotechnol, 6, 147–150 (2011).
- [4] K. Xu, Z. Wang, et al., Nanotechnology, 24, 465705 (2013).
- [5] M. Chhowalla, H. S. Shin, et al., Nat. Chem, 5, 263 (2013).
- [6] J. Low, J. Yu, J. Phys. Chem. Lett, 6, 4244–4251 (2015).
- [7] L. Yang, Y. Liu, et al., Chin. J. Catal, 39, 646–653 (2018).
- [8] K. L. He, J. Xie, M. L. Li, X. Li, Appl. Surf. Sci, 430, 208–217 (2018).

۴. نتیجه گیری

در این مقاله، به منظور یافتن فتوکاتالیست مناسب برای فرایند شکافت آب، نانوساختارهای دو بعدی Hf_2CS_2 ، Hf_2CO_2 و Hf_2NO_2 که از نوع MXene هستند را مورد مطالعه قرار دادیم. با استفاد از نظریه‌ی تابعی چگالی، ما ویژگی ساختاری، الکترونی، نوری و فتوکاتالیستی این نانوساختارها را محاسبه کردیم. محاسبات برای این نانوساختارها با استفاده از تابعی‌های GGA-PBE و HSE06 انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که نانوساختار دو بعدی Hf_2CO_2 با استفاده از تابعی GGA-PBE با گاف انرژی ۰/۹۲ الکترون‌ولت یک نانوساختار نیمه‌رسانا است. در حالیکه دو نانوساختار Hf_2CS_2 و Hf_2NO_2 با استفاده از تابعی GGA-PBE خاصیت فلزی از خود نشان می‌دهند. افزون بر این محاسبات همچنین، با استفاده از تابعی هیبریدی نیز انجام شد که گاف انرژی نانوساختار Hf_2CO_2 به ۱/۷۵ الکترون‌ولت افزایش یافت. نانوساختار Hf_2CS_2 با استفاده از تابعی هیبریدی HSE06 تبدیل به نیمه‌رسانا شد. نانوساختار Hf_2NO_2 با استفاده از تابعی هیبریدی HSE06 همچنان خاصیت فلزی خود را حفظ کرد. همچنین ما تراز پتانسیل کاهش هیدروژن و اکسایش آب را با توجه به لبه‌های نواری Hf_2CO_2 ، به منظور بررسی احتمال ترمودینامیکی اکسایش و کاهش آب نشان دادیم. از اینرو تنها نانوساختار Hf_2CO_2 از

- [34] C. Si, J. Zhou, Z. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 17510 (2015).
- [35] M. Khazaei, M. Arai, *Adv. Funct. Mater*, 23, 2185 (2013).
- [36] Z. Guo, L. Zhu, J. Zhou, Z. Sun, *RSC Adv*, 5, 25403 (2015).
- [37] A. K. Singh, K. Mathew, H. L. Zhuang, R. G. Hennig, *J. Phys. Chem. Lett*, 6, 1087 (2015).
- [38] J. Liao, B. Sa, J. Zhou, R. Ahuja, Z. Sun, *J. Phys. Chem. C*, 118, 17594 (2014).
- [39] M. Ni, D. Y. Leung, M. K. Leung, K. Sumathy, *Fuel Processing Technology*, 87, 461-472 (2006).
- [40] M. Sterner, M. Jentsch, U. Holzhammer, "Energiewirtschaftliche und kologische Bewertung eines Windgas-Angebotes", Fraunhofer IWES, Kassel (2011).
- [41] D. Stolten, V. Scherer, "Transition to Renewable Energy Systems, First Edition", Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1-977 (2013).
- [42] Q. Xie, Y. Wang, et al., *Catalysis Communications*, 27, 21-25 (2012).
- [43] N. L. Wu, M. S. Lee, *Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1601-1605 (2004).
- [44] C. H. Liao, C. W. Huang, J. Wu, *Catalysts*, 2, 490-516 (2012).
- [45] A. Meng, L. Zhang, B. Cheng, J. Yu, *Adv. Mater*, 31, 1807660 (2019).
- [46] J. Low, J. Yu, et al., *Advanced materials*, 29(20), 1601694 (2017).
- [47] B. Wang, J. T. Zhang, F. Huang, *Appl. Surf. Sci*, 391, 449-456 (2017).
- [48] Y. B. Li, Z. L. Jin, L. J. Zhang, K. Fan, *Chin. J. Catal*, 40, 390-402 (2019).
- [49] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, *Chem. Soc. Rev*, 41, 782-796 (2012).
- [50] M. Hu, Z. Yao, X. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res*, 56, 3477-3502 (2017).
- [51] M. Pagliaro, A. G. Konstandopoulos, "Solar Hydrogen: Fuel of the Future", Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry (2012).
- [52] H₂@Scale concept. (2017). US department of energy. <http://www.energy.gov/eere/fuelcells/h2scale>.
- [53] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys*, 54, 16533 (1996).
- [54] J. Hafner, Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond, *J. Comput. Chem*, 29, 2044 (2008).
- [55] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys*, 48, 13115 (1993).
- [56] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *J. Chem. Phys*, 118, 8207 (2003).
- [9] P. Kuang, M. He, et al., *Appl. Catal. B-Environ*, 254, 15-25 (2019).
- [10] Q. Yan, G. M. Huang, et al., *J. Mater. Sci. Technol*, 34, 2515-2520 (2018).
- [11] Y. Hu, H. Y. Zhao, et al., *J. Mater. Sci. Technol* (2019).
- [12] P. Zhang, Q. Ru, et al., *J. Mater. Sci. Technol*, 35, 1840-1850 (2019).
- [13] F. Han, S. Luo, et al., *ACS Appl. Energy Mater*, 11, 8443-8452 (2019).
- [14] X. Zhang, X. Liu, S. Dong, J. Yang, Y. Liu, *Appl. Mater. Today*, 16, 315-321 (2019).
- [15] N. Zhang, X. Jiang, et al., *Nanotechnology*, 30, 505201 (2019).
- [16] Q. Lu, Y. Yu, Q. Ma, B. Chen, H. Zhang, *Adv. Mater*, 28, 1917-1933 (2016).
- [17] P. Kuang, T. Tong, K. Fan, J. Yu, *ACS Catal*, 7, 6179-6187 (2017).
- [18] J. Fu, J. Yu, C. Jiang, *Adv. Energy Mater*, 8, 1701503 (2018).
- [19] Z. Li, Y. N. Ma, et al., *Chin. J. Catal*, 40, 434-445 (2019).
- [20] D. He, Z. Zhang, et al. *Chem. Eng. J*, 384, 123258 (2020).
- [21] Q. Zhang, J. Zhang, et al., *Appl. Surf. Sci*, 504, 144366 (2020).
- [22] Q. Tang, Z. Zhou, Z. F. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 115, 18531-18537 (2011).
- [23] W. Chen, Y. F. Li, et al., *J. Am. Chem. Soc*, 132, 1699-1705 (2010).
- [24] L. Cheng, X. Li, H. Zhang, Q. Xiang, *J. Phys. Chem. Lett*, 10, 3488-3494 (2019).
- [25] X. Zhang, Z. Zhang, et al., *J. Mater. Chem. A*, 5, 12899-12903 (2017).
- [26] M. Naguib, M. Kurtoglu, et al., *Advanced Materials* 23(37), 4248-53 (2011).
- [27] M. Naguib, O. Mashtalir, et al., *ACS Nano*, 6(2), 1322-31 (2012).
- [28] M. W. Barsoum, M. Radovic, *Annu. Rev. Mater. Res*, 41, 195 (2011).
- [29] H. Zou, B. He, P. Kuang, J. Yu, K. Fan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 22311-22319 (2018).
- [30] J. Peng, X. Chen, W. Ong, X. Zhao, N. Li, *Chem*, 5, 18-50 (2019).
- [31] M. Naguib, J. Halim, *Journal of the American Chemical Society*, 135(43), 15966-9 (2013).
- [32] M. R. Lukatskaya, O. Mashtalir, et al., *Science*, 341, 1502 (2013).
- [33] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, *Adv. Mater*, 26, 992 (2014).



- [57] J. Liao, B. Sa, J. Zhou, R. Ahuja, Z. Sun, J. Phys. Chem. C, 118, 17594 (2014).
- [58] B. Sa, Y. L. Li, et al., J. Phys. Chem. C, 118, 26560 (2014).
- [59] K. Momma, J. Izumi, J. Appl. Crystallogr, 44, 1272 (2011).
- [60] Z. Guo, J. Zhou, L. Zhu, Z. Sun, Journal of Materials Chemistry A, 4(29), 11446-11452 (2016).
- [61] F. Birch, Physical review, 71(11), 809 (1947).
- [62] S. Rastegar, A. Rastkar Ebrahimzadeh, J. Jahanbin Sardroodi, *Journal of Nanoanalysis*, 2021.
- [63] X. H. Zha, Q. Huang, et al., Scientific reports, 6(1), 1-10 (2016).
- [64] D. Ter Haar, Nature, 178(4529), 337-8 (1956).
- [65] S. Saha, T. P. Sinha, A. Mookerjee, Physical Review B, 62(13), 8828-34 (2000).
- [66] F. Wooten, "Optical properties of solids", Academic Press, New York (1972).
- [67] H. A. Kramers, Collected, "Science Papers", North Holland, Amsterdam (1956).
- [68] J. S. Tell, Phys. Rev, 104, 1760 (1956).
- [69] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, "Electrodynamics in Continuous Media, Pergamon", press, Oxford (1960).



Investigation of the Structural, Electronic, Optical and Photocatalytic Properties of Two-Dimensional MXene Nanostructures in order to Using in Water Splitting Process by Density Functional Theory Method

Sima Rastegar^{1, 2, 3}, Alireza Rastkar Ebrahimzadeh^{1, 2, 3,*}, Jaber Jahanbin Sardroodi^{1, 2, 4}

¹ Molecular Simulation Laboratory (MSL), Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

² Computational Nanomaterials Research Group (CNRG), Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

³ Department of Physics, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

⁴ Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

Abstract:

In this study, the structural, electronic, optical, and photocatalytic properties of two dimensional (2D) Hf_2CO_2 , Hf_2CS_2 , and Hf_2NO_2 MXenes nanostructures were investigated by density functional theory (DFT) calculations. These computations were used with GGA-PBE and HSE06 functionals. The unit cell of these three structures and their atomic positions are fully optimized. The results show that the lattice constants for 2D nanostructures of Hf_2CO_2 , Hf_2CS_2 and Hf_2NO_2 are 3.3592, 3.4026 and 3.2378 Å, respectively. Using calculations GGA-PBE functional, only nanostructure Hf_2CO_2 is semiconductor with a band gap 0.92 eV and the two nanostructures Hf_2CS_2 and Hf_2NO_2 are metal. So we did the calculations with a HSE06 hybrid functional, too. Hence the nanostructure Hf_2CS_2 changed from metal to semiconductor. The computed band gaps in HSE06 hybrid functional for nanostructures Hf_2CO_2 and Hf_2CS_2 were 1.75 and 0.22 eV, respectively. The results obtained in this study are in good agreement with other previous studies. The results show the overall form of band structures is independent of the functional. The distance between conduction and valence bands is the band gap, which is the main difference in calculating the band structure using two functionals. In this study, the band gap difference calculated by these functionals for Hf_2CO_2 and Hf_2CS_2 nanostructures is 0.83 and 0.22 eV, respectively. The real and imaginary parts of the dielectric function have been calculated to investigate the optical properties of these nanostructures. We show that the Hf_2CO_2 nanostructure has high absorption in visible and ultraviolet regions. Thus Hf_2CO_2 nanostructure may apply in designing optoelectronic devices.

Keywords: Photocatalyst, DFT, Nanostructure, HSE06, Band Gap, Dielectric Function