

بررسی اثر اندازه کلاسترها روی خواص نانو ساختارهای MoS₂

زینب حجار، شکوفه طیبی، سعید سلطانعلی

پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه فن‌آوری‌های پالایش

چکیده

بدلیل اهمیت نانو ساختارهای MoS₂ در نانو تکنولوژی و خصوصاً در فرآیند HDS، اثر اندازه روی ساختار این دسته از نانو مواد و خواص مرتبط آن در این مطالعه بررسی می‌شود و ماهیت فازها و سایت های فعال این ساختارها ارزیابی شده تا در طراحی و ساخت کاتالیست های جدید و بهینه کردن عملکرد آنها استفاده شود. در این مطالعه، برای اولین بار از تصاویر STM همراه با محاسبات DFT برای تهیه نقشه و دسته بندی ساختارهای اتمی MoS₂ بعنوان تابعی از اندازه استفاده می‌شود. یک وابستگی بسیار زیاد در ساختار الکترونی و مورفولوژی به اندازه و یک گذار ساختاری در اندازه های مشخصی از کلاسترها مشاهده گردید که نشان داد ساختار لبه و در نتیجه خواص کاتالیستی مرتبط با آن بسیار به اندازه کلاسترها وابسته است. در قسمت آخر، مسیر واکنش روی این لبه های وابسته به اندازه بررسی گردید و مشخص شد که مسیر DDS روی لبه سولفور و مسیر HYD روی لبه مولیبدن انجام می‌گردد. از نتایج حاصل می‌توان با کنترل شرایط در سنتز نانو کلاسترها با اندازه مطلوب، بالاترین فعالیت کاتالیستی را بدست آورد و راندمان فرآیند را بالا برد.

واژه‌های کلیدی: نانو ساختارهای MoS₂، تصاویر STM، ساختار الکترونی، مورفولوژی

Hajjarz@ripi.ir

۱- مقدمه

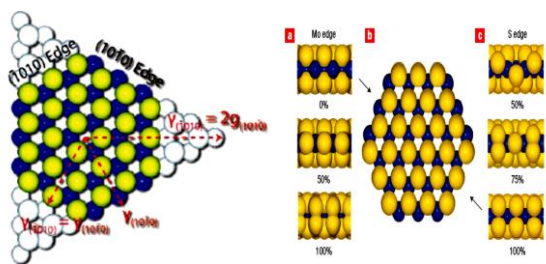
نانو ساختارهای MoS₂ کاربردهای مختلفی در نانو تکنولوژی دارند، از کاربرد نانولوله‌های غیرآلی در نانو الکترونیک گرفته تا استفاده بعنوان نانو ذرات فاز فعال در کاتالیست‌های هتروژن در تولید هیدروژن، سلول‌های خورشیدی و در واکنش‌های تصفیه هیدروژنی برای کاهش سولفوراز سوخت‌های فسیلی. بررسی اثر اندازه روی ساختار این دسته از نانو مواد و خواص مرتبط آن و همچنین بررسی ماهیت فازها و سایت‌های فعال سطح این ساختارها در طراحی و ساخت کاتالیست‌های جدید و بهینه کردن عملکرد آنها می‌تواند استفاده نمود. در مواد نانومتری، نقص‌های سطحی کم بعد مانند لبه‌ها، گوشه‌ها و kink مهم می‌شوند و محدودیت الکترون بواسطه این کاهش ابعادی سبب تغییر ساختار الکترونی کلاسترها می‌شود. در فلزات اثر جادویی اندازه وابسته به electronic shell closing در نانو کلاسترها مشاهده می‌شود و نانو کلاسترهای فلزی ممکن است خواص شیمیایی و اپتیکی وابسته به اندازه از خود نشان دهند. برای مواد مرکب مانند اکسیدها و یا سولفیدهای فلزی یک ساختار بسیار وابسته به اندازه در نانو کلاسترها با افزایش اتم‌های سطح دیده می‌شود [۲۰].

۳- بحث و بررسی

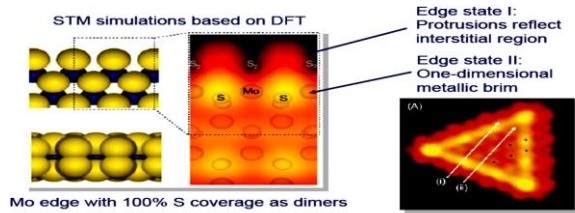
نانو کلاسترهای تک لایه MoS₂ روی پایه خنثی تک کریستال طلا بصورت یکنواخت S-Mo-S با جهت‌گیری (0001) موازی با سوپراترانت سنتز شدند [۱]. شکل تعادلی نانو کلاسترهای MoS₂ بدون توجه به اندازه آنها، بصورت مثلثی-هگزاگون است. MoS₂ ساختار ساندویچی لایه لایه ای از فشردگی لایه های S-Mo-S در جهت (0001) دارد. ساختار MoS₂ متشکل از لایه هایی از اتم‌های گوگرد است که به هم فشرد شده و فواصل آن توسط مولیبدن اشغال شده است. صفحات لبه (h00) و (0k0) عرضه کننده مراکز فعال کاتالیستی می‌باشند [۳]. در ساختار MoS₂، دو نوع لبه انتهایی در هگزاگون MoS₂ وجود دارد: لبه مولیبدن (101⁻⁰) و لبه سولفور (1⁻⁰10). لبه مولیبدن از ردیفی از اتم‌های Mo در ارتباط با اتم‌های S تشکیل شده است. دو اتم انتهایی سولفور در انتهای لبه بصورت عمود بر صفحه پایه کلاستر برای تشکیل دپره‌های S₂ قرار گرفته‌اند. تعداد دپره‌های S₂ در طول لبه Mo کلاستر، برابر با تعداد اتم‌های Mo بوده و در نتیجه اندازه کلاسترهای مثلثی بر اساس تعداد اتم‌های Mo، (n)، در وجه مثلث است [۱].

۲- اهداف

هدف از این مطالعه، استفاده از تصاویر STM همراه با محاسبات DFT برای تهیه نقشه و دسته‌بندی ساختارهای اتمی MoS₂ بعنوان تابعی از اندازه می‌باشد. همچنین، بررسی یک ارتباط میان ساختار الکترونی و مورفولوژی به اندازه کلاسترها مورد نظر می‌باشد. همچنین مکانیزم واکنش تصفیه هیدروژنی روی لبه‌های ساختار MoS₂ بررسی می‌گردد تا بتوان بالاترین فعالیت کاتالیستی را بدست آورد و راندمان فرآیند را بالا برد.

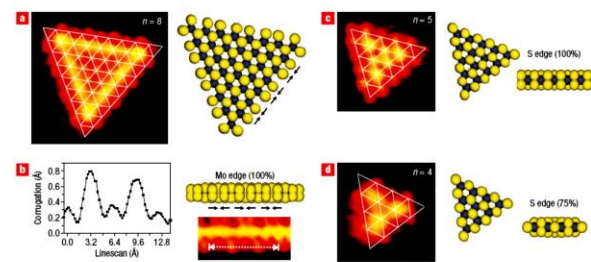


شکل ۱: مدل توپي لبه مولیبدن (101⁻⁰) و لبه سولفور (1⁻⁰10) با درصد های مختلف پوشش سولفور [۴۰]



شکل ۲: بالا: تصاویر STM از کلاسترهای MoS₂ با اندازه های مختلف n=4-12. پایین: نمایی نزدیک از تصویر STM کلاسترهای n>6 [۱ و ۵]

این اثر از خصوصیت حالت لبه فلزی مرتبط با برآمدگی های لبه منشا می‌گیرد. وقتی فاصله عرضی بین جفت های دپره‌های S₂ تغییر می‌کند، هم‌پوشانی بین اوربیتال‌های Px کاهش (افزایش) می‌یابد و یک کاهش (افزایش) در دانسیته الکترونی بین دپره‌های S₂ ایجاد می‌شود و در نتیجه طرح متناوب تاریک-روشن دیده می‌شود. محاسبات Schweiger برای n تا ۱۱ نشان داد که این طرح متناوب دوگانه به زوجیت لبه بستگی دارد و زمانی که تعداد دپره‌ها زوج باشد، مشاهده می‌شود. اگر تعداد دپره‌ها فرد وجود داشته باشد، یکی از دپره‌های S₂ نمی‌تواند جفت شود و موجب ناپایداری کلاستر می‌شود. این مشاهده نشان می‌دهد که مورفولوژی کلاستر با ساختار لبه به میزان زیادی کنترل می‌شود.



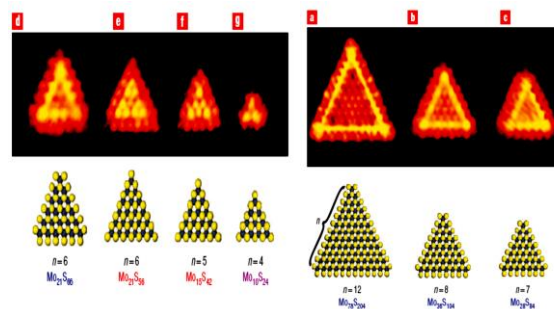
شکل ۳: ساختار MoS₂، n=4,5,8

با کاهش سایز نانوکریستال‌ها (n<6)، یک گذار دیده می‌شود. مشخصه ساختار باریکه درخشان در کلاسترهای بزرگ‌تر جای خود را به شبکه هگزگونال با برآمدگی‌های کاملاً مشخص می‌دهد. در تصاویر STM، ساختار لبه در کلاسترهای n=5,6 بسیار شبیه به ساختار لبه سولفور (1⁻010) می‌باشد. لبه سولفور دارای برآمدگی‌های شفاف و واضح در ردیف پشت لبه و یکسری برآمدگی‌های لبه کم رنگ‌تر صفحه پایه می‌باشد. وجود این تصاویر STM، گذار کامل به موقعیتی است که لبه سولفور از نظر انرژی برای لبه انتهایی در کلاسترهای کوچک‌تر بسیار مطلوب‌تر است. در تصویر STM برای کلاستر n=4، برآمدگی‌ها با شدت کمتر بوده و یک ساختار buckling را نشان می‌دهد. این مشاهدات وجود لبه‌های متفاوت را در کلاسترهای کوچک مثلثی نشان می‌دهد. این ساختار buckling، نوع سوم ساختار لبه با پوشش سولفور کمتر از ۱۰۰٪ را پیشنهاد می‌کند. بنابراین، بر اساس مشاهدات STM، ساختار لبه در نانو کلاسترهای MoS₂ به اندازه واقعی کلاسترها وابسته است.

پی بردن به مورفولوژی واقعی کلاسترهای MoS₂ دارای اهمیت فراوانی است. زیرا این کلاسترها به لبه‌های مختلفی منتهی می‌شوند که از لحاظ ساختاری و دانسیته الکترونی متفاوتند و بنابراین انتظار می‌رود که خواص کاتالیستی متفاوتی نیز عرضه کنند. انرژی نسبی آزاد لبه مولیبدن (10⁻¹0) و لبه سولفور (1⁻010) تعیین کننده شکل تعادلی نانو کلاسترها می‌باشد.

بررسی فراوانی و اندازه کلاسترها نشان داد که تعداد کلاسترهای بزرگ‌تر با n زوج: n=8,10,12,14 نسبت به کلاسترهای با n فرد: n=7,9,11,13 بیشتر است. در مورد کلاسترهای کوچک‌تر تعداد مثلث‌های n=6 کم بوده و n=4, 5 تعداد بیشتری دارند. برای بررسی فاکتورهای کنترل کننده اندازه و شکل نانوکلاسترهای مثلثی و ساختار کلاسترها از تصاویر با رزولوشن اتمی استفاده می‌شود. در کلاسترهای بزرگ‌تر یک باریکه درخشان در ردیف نزدیک به خارجی‌ترین برآمدگی‌های لبه مشاهده می‌شود که بدلیل تغییر قابل توجه ساختار الکترونی لبه MoS₂ بوده و محاسبات DFT نشان می‌دهد که دو حالت لبه الکترونیکی در لبه Mo کاملاً سولفید شده وجود دارد که لبه را برخلاف سایر نقاط نیمه هادی کلاستر، فلزی می‌کند. یکی از حالت‌های لبه الکترونیکی در باریکه درخشان، از هیبرید شدن اوربیتال 3d مولیبدن با 2p سولفور بوده و در سه ردیف اول لبه کلاستر گسترش می‌یابد. حالت لبه الکترونیکی دیگر از هم‌پوشانی اوربیتال‌های P_x دپره‌های S₂ بوده و ماکزیم دانسیته موضعی حالات (LDOS) را در ناحیه درون شبکه‌ای بین جفت دپره S نتیجه می‌دهد. برآمدگی لبه در تصاویر STM که بازتاب LDOS در سطح تراز فرمی است، به گونه‌ای نماینده مکان بین دپره‌های S₂ است. در نتیجه تعداد اتم‌های مولیبدن n (برابر با تعداد دپره‌های S) با تعداد برآمدگی‌های لبه در تصویر STM بعلاوه یک برابر می‌شود. این مشاهده در کلاسترهای بزرگ n≥6 دیده می‌شود و نتیجه می‌شود که لبه این کلاسترها مولیبدن اشباع شده با دپره‌های S₂ است (لبه مولیبدن).

یک شیفت به اندازه نصف ثابت شبکه در خارجی‌ترین برآمدگی‌های لبه نسبت به شبکه S صفحه پایه دیده می‌شود. آنالیز دقیق ساختار لبه در کلاسترهای بزرگ‌تر با آزایی دپره‌های S₂ روی لبه را نشان می‌دهد. یک طرح متناوب تاریک-روشن از برآمدگی‌ها در طول لبه دیده می‌شود. دپره‌های S₂ در طول لبه قرار می‌گیرند و در STM، این ترتیب موجب تغییر در شدت برآمدگی‌های لبه می‌شود.

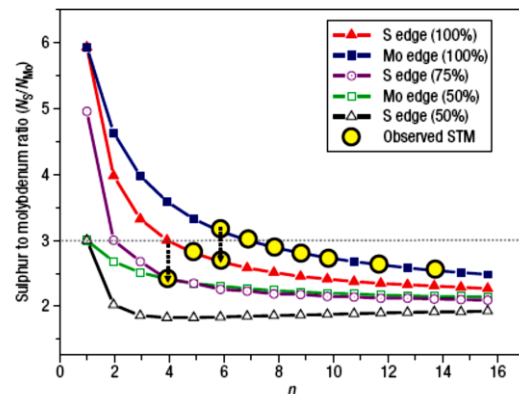


هیدروژناسیون مناسب نیست. اما در لبه مولیبدن، مولکول ها به دلیل دانسیته الکترونی زیاد جذب این سایت ها شده و با استفاده از گروه های S-H مجاور واکنش های هیدروژناسیون انجام می شود [۶ و ۳].

۴- نتایج

در ساختارهای لبه Mo کاملاً اشباع با اتم های گوگرد (لبه هایی فاقد هر نوع سایت تهی) در کلاسترهای مولیبدن سولفید، ساختار الکترونی حالت فلزی (نه شبه فلزی، نظیر صفحه پایه توده مولیبدن سولفید) یک بعدی (سایت های درخشان) وجود دارد که این لبه ها بسیار واکنش پذیرند و که قادرند مولکول های حاوی گوگرد را جذب کرده و هیدروژناسیون و شکست پیوند C-S را تسهیل نمایند. این نگرش جدید نشان می دهد که لبه هایی با دانسیته الکترونی زیاد می توانند به اندازه نواحی تهی از گوگرد در گوگردزایی نقش ایفا کنند. زیرا قادرند همانند سطوح فعال کاتالیستی معمولی الکترون گرفته و یا دست بدهند. با استفاده از تصاویر STM، تغییر ساختار مثلثی نانو ساختارهای MoS₂ بعنوان تابعی از اندازه بررسی شد. بازآرایی اتم های سولفور در انتهای لبه کلاسترها روی پایداری موثر بوده که نیاز به بهینه کردن مقدار سولفور اضافی نسبت به مولیبدن موجب بازآرایی لبه کلاستر می شود. وابستگی زیاد مورفولوژی و ساختار الکترونیکی با اندازه نانوکلاستر بدلیل تمایل برای بهینه کردن مقدار سولفور اضافی در لبه کلاستر دیده می شود. یکسری انتقال ساختاری بعنوان تابعی از اندازه نانوکریستال ها مشاهده شد و دیده شد که کلاسترهای که دارای بیشتر از ۲۱ (n=6) اتم مولیبدن هستند، تمایل به ایجاد لبه مولیبدن با اشباع کامل سولفور دارند و کلاسترهای کوچک تر تمایل به لبه سولفور با درصد های مختلف سولفور دارند. مطالعات تئوری برای تخمین انرژی آزاد MoS₂ بعنوان تابعی از پتانسیل شیمیایی سولفور برای تعیین پارامترهای اصلی خواص کاتالیستی نانوکلاسترهای MoS₂ مانند قدرت پیوند سولفور و یا تمایل به تجزیه هیدروژن استفاده می شود. هردو این پارامترها مانند ساختار با تغییر اندازه، تغییر می کنند زیرا نوع لبه های مختلف میل ترکیبی مختلفی با سولفور و هیدروژن دارند. کوچک ترین کلاستر (n=4) بصورت خود به خود دارای نواحی تهی سولفور می باشد اما در کلاسترهای بزرگ تر تنها بعد از تزریق هیدروژن در دماهای بالا بصورت عمده، یکسری حفره هایی مشاهده شد. تشکیل خودبه خودی نواحی تهی در کلاسترهای کوچک تر به این مفهوم است که انرژی تشکیل نواحی تهی و در نتیجه فعالیت کاتالیستی نه تنها به نوع لبه و پوشش اولیه سولفور وابسته است بلکه به اندازه واقعی نانوکلاسترهای MoS₂ نیز بستگی دارد. بالاترین فعالیت کاتالیستی در کلاسترهایی که برهم کنش کمی با پایه داشته و با اندازه ای در محدوده ای که تغییر ساختاری رخ می دهد، مشاهده شده است. همان طور که ذکر گردید، MoS₂ در حالت بالک تقریباً غیرفعال بوده اما بصورت نانوکلاستر تک لایه روی سطح از نظر کاتالیستی برای فرآیندهای تصفیه هیدروژنی فعال می باشد. این فعالیت به سایت های لبه در نانوکلاسترهای MoS₂ مربوط می شود که دارای استوکیومتری و ساختار موضعی

می توان از مدل ساختاری نانوکریستال های MoS₂ برای بررسی اثر اندازه استفاده نمود. استوکیومتری نانوکریستال های مثلثی MoS₂ با اندازه بدلیل تغییر نسبت اتم های لبه نسبت به اتم های بالک، تغییر می کند. در شکل ۴ نسبت سولفور به مولیبدن بعنوان تابعی از اندازه کلاستر (n) برای ۵ نوع لبه MoS₂ رسم شده است. بالاترین منحنی مربوط به کلاستر های بزرگ MoS₂ با لبه مولیبدن کاملاً سولفید شده نشان می دهد که افزایش سولفور اضافی نسبت به استوکیومتری بالک برای کلاسترهای کوچک بسیار سریع است. این نقطه های تلاقی دقیقاً انتقال از لبه مولیبدن به سولفور (نزدیکی n=6) و انتقال از لبه سولفور کاملاً اشباع به لبه سولفور ۷۵٪ (نزدیکی n=4) را بترتیب نشان می دهد. این انتقال با فوق اشباعی سولفور در کلاستر مرتبط است. نوع لبه انتهایی مثلث ها توسط دو عامل تعیین می شود: تمایل به انرژی آزاد لبه پایین تر با ایجاد لبه پایدار Mo و تمایل برای کاهش اضافی سولفور لبه.



شکل ۴: نسبت N_S/N_{Mo} اتم های سولفور نسبت به اتم های مولیبدن بعنوان تابعی از n [۱]

با استفاده هم زمان از STM و شبیه سازی DFT می توانیم سایت های فعال کاتالیستی تصویر برداری و ارزیابی کنیم و در مورد ساختار الکترونی که نقش کلیدی در واکنش های کاتالیستی دارد، اطلاعات لازم را بدست آوریم. همان طور که ذکر گردید، نانوکلاسترهای سولفیدی دارای سایت های با خصوصیات فلزی تحت عنوان brim site بوده که سایت مهمی در واکنش های کاتالیستی است. محققین در مطالعات قبل بر این باور بودند که واکنش سولفورزایی در سایت های لبه تهی از سولفور اتفاق می افتد و از دو مسیر پیشرفت می کند، یکی از مسیر سولفورزایی مستقیم و در مسیر دیگر ابتدا هیدروژناسیون و سپس سولفورزایی انجام می شود. یکی از پارامترهای موثر در تعیین مسیر، سایت فعال کاتالیست است. اما علاوه بر سایت های لبه تهی از سولفور، brim site بعنوان سایت فعال شناخته شدند. brim site ها بدلیل خاصیت فلزی خود، ترکیب گوگردی را به سمت خود جذب کرده و با کمک گروه های S-H واکنش هیدروژناسیون انجام می شود. در سایت های تهی از سولفور، مسیر سولفورزایی مستقیم انجام می شود و مستقیماً سولفور ترکیب روی سایت های تهی از سولفور جذب می شود. این سایت ها برای



[4] J. Kibsgaard, B. S. Clausen, Henrik Topsøe, E. Lægsgaard, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher, "Scanning tunneling microscopy studies of TiO₂-supported hydrotreating catalysts : Anisotropic particle shapes by edge-specific MoS₂-support bonding", Journal of Catalysis, 263 (2009) 98-103.

[5] M. V. Bollinger, J. V. Lauritsen, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, S. Helveg, and F. Besenbacher, "One-Dimensional Metallic Edge States in MoS₂", Physical Review Letters, 87 (2001) 1968031- 1968034.

[6] Á. Logadóttir, P. G. Moses, B. Hinnemann, N. Topsøe, K. G. Knudsen, H. Topsøe, J. K. Nørskov, "A density functional study of inhibition of the HDS hydrogenation pathway by pyridine, benzene, and H₂S on MoS₂-based catalysts", Cata.Today 111 (2006) 44-51.

[7] Y. V. Joshi, P. Ghosh, M. Daage, W. N. Delgass, "Support effect in HDS catalyst: DFT analysis of thiolysis and hydrolysis energies of metal-support linkages", Journal of Catalysis, 257 (2008) 71-80.

متفاوت با صفحه پایه MoS₂ (0001) می باشد ساختار لبه در نانو کلاسترهای MoS₂ به اندازه واقعی کلاسترها وابسته است و کنترل اندازه کلاستر در طی سنتز نانوساختارهای MoS₂ سبب تولید نانومواد فعال شیمیایی- اپتیکی با عملکرد عالی می شود. همچنین شناخت سایت های فعال و ماهیت آنها در سنتز کاتالیست ها موجب سنتز کاتالیست های با عملکرد بالا می شود.

۵- منابع

[1] J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, S. Helveg, H. Topsøe, B.S. Clausen, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, "Size-dependent structure of MoS₂ nanocrystals", Nature Nanotechnology, 2 (2007) 53-58.

[2] H.G. Führtbauer, A. K. Tuxen, Z. Li, H. Topsøe, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, "Morphology and Atomic-Scale Structure of MoS₂ Nanoclusters Synthesized with Different Sulfiding Agents", Journal of Catalyst, 57 (2014) 207-214.

[3] H. Topsøe, "The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts", Applied Catalysis A: General, 322 (2007) 3-8.