بررسی نظری بهبود خواص فوتوکاتالیزوری اکسید روی و سولفید کادمیم در اثر هیبرید با چارچوب آلی- فلزی با استفاده از محاسبات تابعی چگالی

مریم دهستانی، لیلا زیدآبادی نژاد و صدیقه پوراسترآبادی*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر، کرمان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۱۰/۱۳- دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۱۲/۲۳)

چکیده – در این پژوهش، امکان تشکیل و اتصال لایه نازکی از Zn-MOF-5 بر روی زیرلایه اکسید روی و سولفید کادمیم برای بهبود خواص، انرژی و برهمکنش‌های شیمیایی بین فصل‌مشترک MOF/ZnO و MOF/CdS با استفاده از محاسبات تابع چگالی مورد مطالعه قرارگرفت. نتایج این مطالعه، افزایش پایداری و بهبود خواص را به‌دنبال اصلاح ساختار از طریق هیبریداسیون با چارچوب آلی- فلزی، نشان می‌دهد. هم‌چنین مقایسه سیستم اکسید روی و سولفید کادمیم، کارایی بهتر چارچوب آلی- فلزی (MOF) بر روی زیر لایه اکسید روی را پیش‌بینی می‌کند.

واژگان کلیدی: اکسید روی، سولفید کادمیم، چارچوب آلی- فلزی، ساختار هیبریدی، نظریه تابعی چگالی

Density Functional Theory Calculation on Improving the Photocatalytic Properties of Zinc Oxide and Cadmium Sulfide by Hybridization with Metal-Organic Framework

M. Dehestani, L. Zeidabadinejad and S. Pourestarabadi*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran

Abstract: ***In this study, energy and chemical interaction of ZnO and CdS surfaces interfaced with metal-organic framework (MOF), to improve their properties, have been investigated using density functional theory (DFT). Results show that reformation of structures by hybridation with MOF can increase their stability and improve their properties. Comparison of ZnO and CdS structures predict that deposition of MOF on ZnO substrate can be more effective.***

Keywords: ***ZnO, CdS, Metal-organic framework (MOF), Hybrid structure, DFT***

* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: S.Pourestarabadi@Gmail.com

فهرست علایم

E_{ad}	انرژی اتصال در فصل مشترک	کیلو ژول بر مول	رابطه ۱
E_{comb}	انرژی ساختار هیبریدی	کیلو ژول بر مول	رابطه ۱
E_{MOF}	انرژی چارچوب آلی- فلزی	کیلو ژول بر مول	رابطه ۱
E_{sub}	انرژی زیر لایه خالص	کیلو ژول بر مول	رابطه ۱

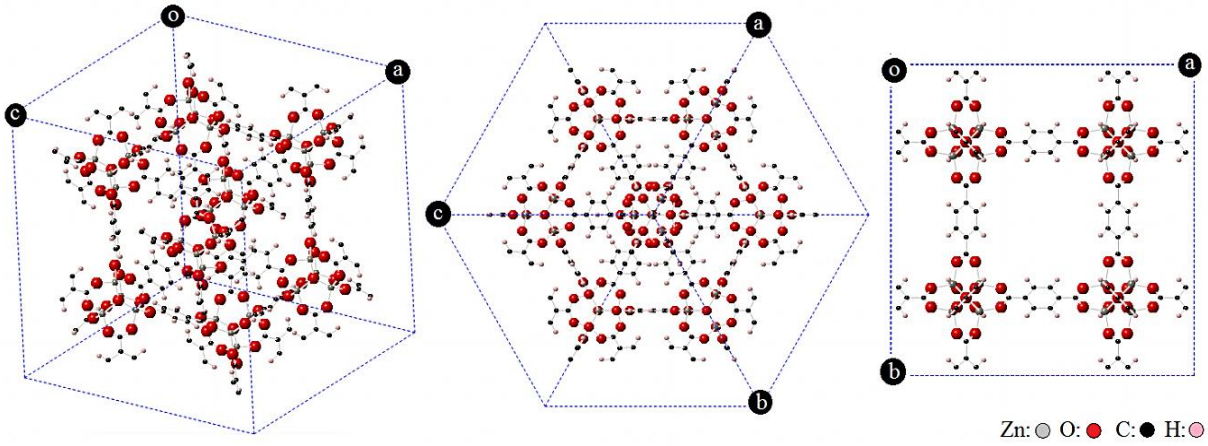
۱- مقدمه

امروزه بسیاری از مواد، از جمله فلزات، سرامیک‌ها و پلاستیک‌ها توانایی برآورده کردن تمامی نیازهای تکنولوژی برای کاربردهای گوناگون را ندارند. از این روی دانشمندان و مهندسان، بر روی گروهی از مواد ترکیبی متمرکز شده‌اند که بتوانند خواص برتری را در مقایسه با اجزای سازنده‌شان به صورت خالص نشان دهند. یکی از موفق‌ترین مثال‌ها از این گروه مواد، ترکیباتی هستند که از اتصال مواد ساختاری پایه به مواد ثانویه تشکیل می‌شوند [۱]. از جنبه‌های کاربردی این مواد می‌توان به پتانسیل بالقوه‌اشان در تکنولوژی‌های پیشرفته نوری و الکترونی از جمله کاتالیزورهای نوری[1] اشاره کرد.

ساختارهای نیمه رسانایی از جمله TiO_2، ZnO، CdS، ZnO_2 و SnO_2 با قرار گرفتن در معرض تابش نور، فعالیت کاتالیزوری از خود نشان می‌دهند. واکنش‌های فتوکاتالیزوری که در سطح نیمه رساناها اتفاق می‌افتد دارای کاربردهای بسیاری است که می‌توان به سنتز سوخت‌های شیمیایی (مانند هیدروژن از طریق شکافت آب)، اکسایش انتخابی، تخریب و حذف مواد آلی، تصفیه، محافظت فلزات از خوردگی و لیتوگرافی اشاره کرد [۲، ۳]. در ساختار نیمه رساناها، نوار ظرفیت[2] (VB) بیانگر تراز انرژی دارای الکترون و نوار رسانش[3] (CB) ترازی با انرژی بالاتر و خالی از الکترون است. تفاوت انرژی این دو تراز، شکاف انرژی[4] نامیده می‌شود که در صورت بزرگ‌تر یا مساوی بودن انرژی فوتون با انرژی این شکاف، انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش صورت می‌گیرد که الکترون و حفره تولید شده با انتقال به سطح مشترک می‌تواند باعث انجام واکنش‌های اکسایش- کاهش شود [۴ ، ۵].

به‌عنوان یک روش قابل توجه، ترکیب فوتوکاتالیزورها با مواد دیگر می‌تواند فعالیت و ثبات این مواد را نسبت به حالت خالص بهبود ببخشد. به‌منظور بررسی اولیه اثربخشی این روش و ترکیبات محتمل، بررسی‌های نظری اطلاعات رضایت بخشی برای طراحی ارزیابی‌های عملی در اختیار قرار خواهد داد. از جمله مثال‌های انجام شده برای این اصلاحات ساختاری، می‌توان به مطالعات نظری بر روی ساختار هیبریدی نقره ارتوفسفات/ گرافن [۶]، تیتانیوم اکسید/ چارچوب آلی- فلزی (MOF) [۷] اشاره کرد. در این پژوهش، برای مطالعه فعالیت فوتوکاتالیزی و پایداری سیستم‌های اصلاح شده، از اکسید روی و سولفیدکادمیم به‌عنوان زیرلایه و چارچوب آلی- فلزی[5] به‌عنوان بهبود دهنده خواص این زیرلایه استفاده شده است.

اخیراً چارچوب‌های آلی- فلزی یا هیبریدهای آلی- معدنی، مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. اجزای سازنده این چارچوب آلی- فلزی، یک بخش معدنی (کلاسترهای فلزی یا فلز- اکسو) و یک بخش آلی (به‌عنوان اتصال دهنده) است که ایجاد ساختار متخلخلی می‌نماید که به‌عنوان ذخیره کننده گاز، کاتالیزور مواد شیمیایی، سیستم‌های دارو رسانی و سنسورهای شیمیایی کاربرد دارند. از اصلی‌ترین ویژگی‌های این ترکیبات می‌توان به عملکرد بالا، امکان طراحی در مقیاس مولکولی، مرتب بودن و نظم حفره‌ها، انعطاف پذیری و فرایند پوشش‌دهی آسان به‌صورت لایه‌های نازک اشاره کرد [۷-۹]. Zn-MOF-5 چارچوب آلی- فلزی مورد استفاده در این مطالعه است که



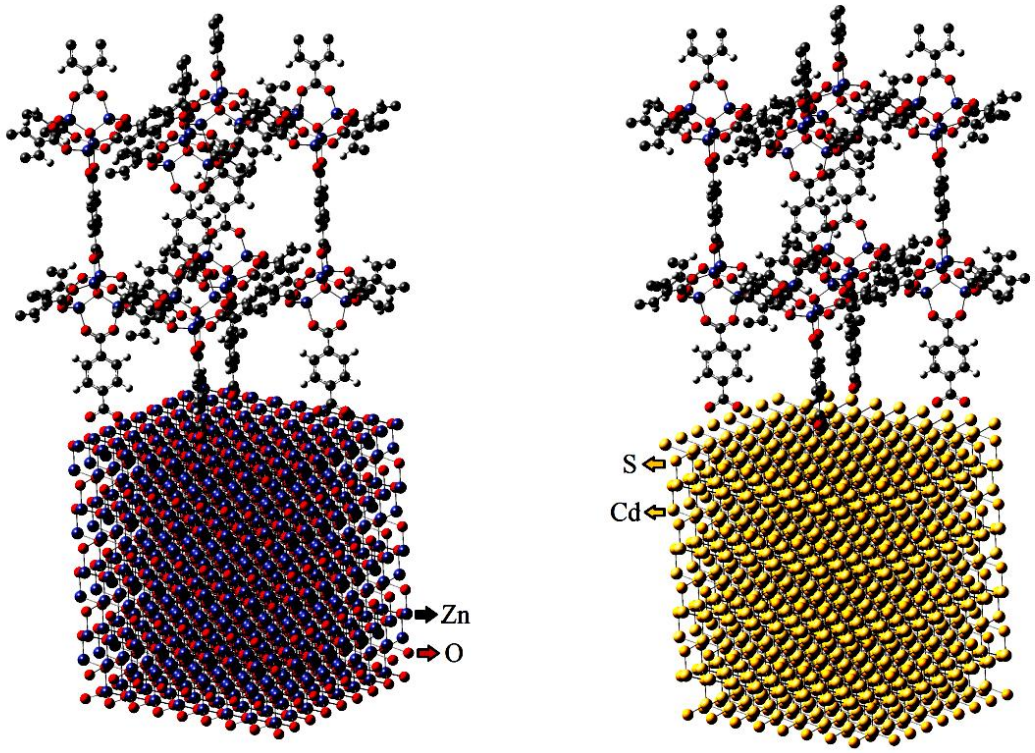
شکل ۱- (رنگی در نسخه الکترونیکی)، ساختار بلوری سلول متداول MOF از جهات مختلف

ساختار بلوری آن در شکل ۱ نمایش داده شده است. ساختار بلوری MOF-5 از گروه‌های اکتاهدرال معدنی $[OZn_4]^{6+}$ متصل‌شده به‌وسیله اتصال دهنده‌های آلی ۱و ۴- بنزن دی کربوکسیلات[۶](BDC) ساخته شده است. این ساختار یک چارچوب میکرومتخلخل با تقارن FCC و ثابت شبکه تجربی ۲۵/۸۹ آنگستروم است [۱۰] که سلول متداول آن، در بردارنده هشت واحد فرمولی $Zn_4O(BDC)_3$ (شامل ۴۲۴ اتم) است در حالی که یک سلول اولیه آن، تنها در بردارنده دو واحد فرمولی (۱۰۶ اتم) است. حفره‌های بزرگ شکل‌گرفته در این ساختار فضای ایده‌آلی برای ذخیره گاز هیدروژن از طریق جذب فیزیکی است [۱۱-۱۴].

در این پژوهش، امکان تشکیل و اتصال لایه‌نازکی از Zn-MOF-5 (به صورت تک لایه) بر روی زیر لایه اکسید روی و سولفید کادمیم با استفاده از مدل سازی ساختار و شیمی کوانتومی انرژی و برهم‌کنش‌های شیمیایی بین فصل مشترک MOF/ZnO و MOF/CdS مورد مطالعه قرار گرفته است. اگرچه مقالات متعددی با محاسبات تابعی چگالی در مورد ساختار MOF و ذخیره مولکول‌های کوچک در این ساختارها وجود دارد [۷، ۱۵- ۱۷]، اما برای اولین بار در این‌جا برهمکنش MOF/ZnO و MOF/CdS با استفاده از محاسبات مولکولی توصیف شده است.

۲- بخش نظری

به‌منظور مدل‌سازی سطح صفحه [۰۰۰۱] اکسید روی و سولفید کادمیم، مساحتی معادل با سطح صفحه [۱۰۰] یک سلول متداول Zn-MOF-5 از ساختار ZnO و CdS با استفاده از نرم‌افزار دیاموند۳.۲[۷] رسم شد. در مدل‌سازی‌ها از پایدارترین وجه ساختار بلوری استفاده می‌شود. در اینجا از مساحتی معادل با سطح صفحه [۱۰۰] یک سلول متداول Zn-MOF-5 از سطح صفحه فعال اکسید روی و سولفید کادمیم [۰۰۰۱] استفاده شد. طول، عرض و ارتفاع برای بلور اکسید روی به‌ترتیب ۱۲/۷۸، ۱۲/۱۵ و ۶/۳۹ انگستروم و برای بلور سولفید کادمیم به‌ترتیب ۱۳/۱۱، ۱۲/۸۵ و ۶/۷۸ انگستروم است. از پنج لایه اتمی برای هر دو بلور مورد نظر در مدل سازی استفاده شد. برای انجام محاسبات با افزایش تعداد اتم‌ها و تعداد کل الکترون‌های ساختار، زمان انجام محاسبات طولانی می‌شود، بنابراین کامپیوترمحاسباتی به تعداد پردازنده‌ها و حافظه بالایی نیازدارد. محاسبات با برنامه گوسین[۸][۱۸] تحت لینوکس نصب شده بر روی کامپیوتر محاسباتی دو پردازنده ای که هر پردازنده شامل هشت هسته با حافظه ده گیگا بایت در آزمایشگاه شیمی نظری انجام شد. همان‌گونه که در قسمت بحث و نتایج ذکر خواهد شد، بیش‌تر برهم‌کنش‌های Zn-MOF-5 با لایه اول و دوم ساختارهای بلوری است. بنابراین از پنج لایه در نظر گرفته شده برای ساختارهای کرسیتالی، لایه‌های چهارم و پنجم به صورت



شکل ۲- (رنگی در نسخه الکترونیکی)، ساختارهای بهینه شده MOF/ZnO (سمت چپ) و MOF/CdS (سمت راست)

آنیوم[۹] در نظر گرفته شده‌اند. پایدارترین موقعیت مکانی MOF نسبت به سطح زیرلایه بامجموعه پایه 6-31g(d) و روش تابعی چگالی با به‌کارگیری بسته نرم افزاری گوسین حاصل شد. روش به‌کار برده شده در این پروژه، تابع تغییر غیر موضعی سه پارامتری بکر[۱۰] با تابع همبستگی غیر موضعی است که توسط لی و همکارانش ارائه شده و به نام روش B3LYP شناخته شده است [۱۹، ۲۰]. از آن‌جایی که تعداد بار هسته اتم‌های روی و کادمیم به‌ترتیب ۳۰ و ۴۸ است و اثرات نسبیتی در اتم‌های نام‌برده واضح نیست، مجموعه پایه 6-31g می‌تواند نتایج قابل قبولی را ارائه دهد [۱۵].

ساختارهای بهینه شده در شکل ۲ نشان داده شده است. پس از دست‌یابی به ساختار بهینه، انرژی برهم‌کنش محاسبه شد و هم‌چنین سیستم زیر لایه به‌صورت خالص و پس از هیبرید شدن با چارچوب آلی- فلزی از نظر پایداری، توزیع بار، ترازهای انرژی و چگالی حالات[۱۱] با استفاده از برنامه مولتی دبلیو .اف. ان[۱۲] مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفت.

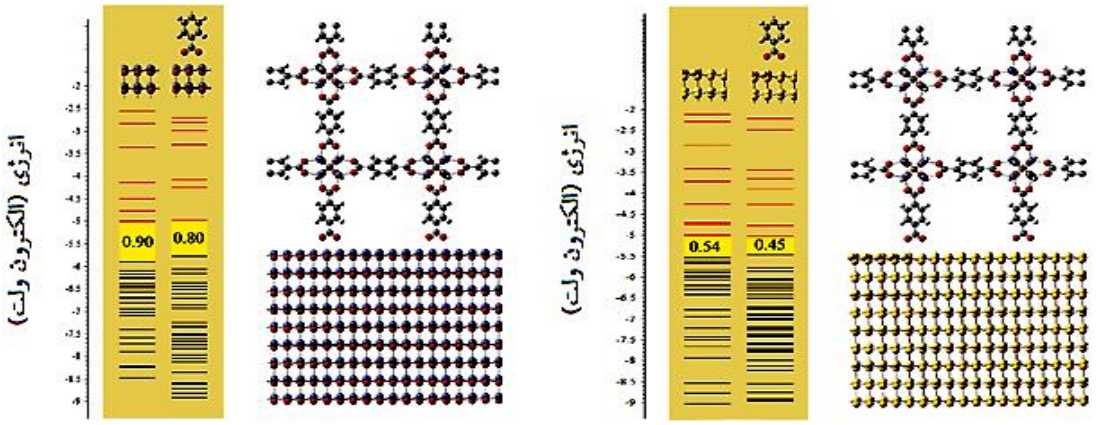
۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساختار هندسی

به‌منظور بررسی پایداری، مکانیسم انتقال الکترون و فعالیت فوتوکاتالیزوری، برهم‌کنش میان سطح زیرلایه و MOF در ساختارهای هیبریدی بهینه شده مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۳، مدل مورد استفاده در محاسبات فصل مشترک MOF/ZnO و MOF/CdS را به نمایش می‌گذارد. فاصله تعادلی محاسبه شده میان اکسیژن MOF با سطح فوقانی ZnO و CdS به‌ترتیب، ۱/۷۴ و ۲/۱۶ آنگستروم است که با طول پیوند تعادلی اکسیژن- روی و اکسیژن- کادمیم مطابقت دارد (طول پیوند تعادلی Cd-O بزرگ‌تر از Zn-O است). برای بررسی پایداری هیبریدهای طراحی شده، انرژی اتصال در فصل مشترک[۱۳] (E_{ad}) با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد.

$$E_{ad}= E_{comb}- E_{MOF}- E_{sub} \qquad (۱)$$

در رابطه ۱، E_{comb}، E_{MOF} و E_{sub} به‌ترتیب بیانگر انرژی هیبرید، انرژی MOF خالص و زیرلایه خالص اکسید روی یا



شکل ۳- (رنگی در نسخه الکترونیکی)، مدل مولکولی مورد استفاده در محاسبات MOF/ZnO (سمت چپ) و MOF/CdS (سمت راست) به‌همراه ترازهای انرژی محاسبه شده پیش و پس از برهم‌کنش (ترازهای اشغال شده به رنگ مشکی و ترازهای خالی به رنگ قرمز نشان داده شده‌اند)

سولفید کادمیم است. با توجه به رابطه ۱، مقادیر منفی برای E_{ad} نشان‌دهنده جذب پایدار MOF بر سطح زیر لایه مورد بررسی است. انرژی اتصال محاسبه‌شده برای سیستم‌های MOF/ZnO و MOF/CdS به‌ترتیب $۱۰^{۴}\times$ ۱۵۹/۸۶- و $۱۰^{۴}\times$ ۱۵۹/۸۳- کیلوژول بر مول گزارش شد که بیانگر افزایش پایداری در اثر هیبریداسیون و پایداری بیش‌تر سیستم روی نسبت به سیستم کادمیم است.

۳-۲- چگالی حالات (DOS)

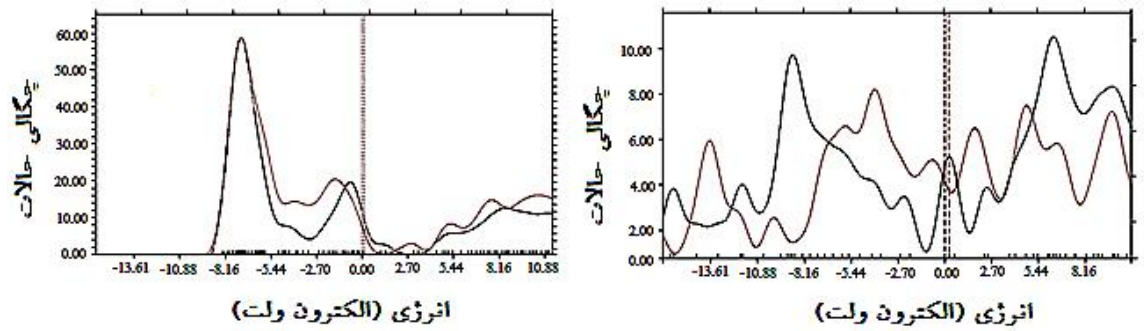
به‌دنبال مطالعه اثر هیبریداسیون MOF بر خواص الکترونی اکسید روی و سولفید کادمیم، ترازهای الکترونی زیرلایه خالص و هیبرید محاسبه شد که در شکل ۳ نمایش داده شده‌اند. همان گونه که در شکل به وضوح قابل مشاهده است، در اثر هیبریداسیون شکاف انرژی در اکسید روی از ۰/۹۰ به ۰/۸۰ الکترون ولت و در سولفید کادمیم از ۰/۵۴ به ۰/۴۵ الکترون ولت کاهش یافته است. بنابراین، افزودن چارچوب آلی- فلزی به زیر لایه اکسید روی و سولفید کادمیم منجر به جذب طول موج‌های بلندتر در سیستم‌های مربوطه می‌شود. این تغییر جذب، فعالیت کاتالیزوری اکسید روی و سولفید کادمیم را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

برای درک ساختار الکترونی ترکیب MOF/ZnO و MOF/CdS، چگالی حالات کل[۱۴] (TDOS) برای زیر لایه خالص و هیبرید شده مورد بررسی قرار گرفت و نمودار حاصل از محاسبات در شکل ۴ نشان داده شده است.

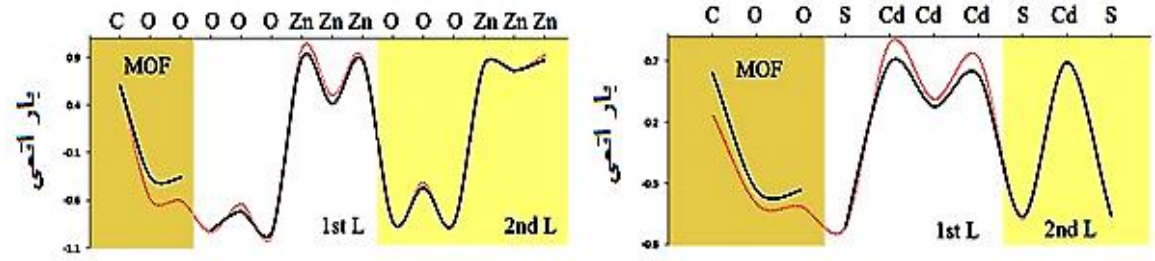
از آنجا که تعداد حالت‌های الکترونی در یک نوار الکترونی (رسانش یا ظرفیت) بسیار زیاد است، برای بیان تعداد این حالت‌ها از مفهوم چگالی حالات استفاده می‌شود. چگالی حالات بیانگر تعداد حالت‌های در دسترس در واحد انرژی یا به‌عبارتی تعداد حالت‌هایی است که انرژی آن‌ها در محدوده کوچک و مشخصی از انرژی باشد. در محاسبات، غالباً چگالی حالت‌ها در نزدیکی سطح فرمی مورد توجه است. همانطور که مشاهده می‌شود مقدار چگالی حالت برای زیرلایه خالص و هیبرید شده در مجاورت سطح فرمی تغییر کرده است و موقعیت تراز فرمی هم جابه جا شده است که به‌علت جابه‌جایی تراز رسانش و ظرفیت در هیبریداسیون است.

۳-۳- انتقال بار

تغییر در نمودارهای DOS، نشان دهنده انتقال بار در فصل مشترک سیستم مورد مطالعه است. به‌منظور ارزیابی تغییرات بار در سطوح، تحلیل جمعیتی مولیکن بر روی سطح MOF، ZnO و CdS پیش و پس از هیبریداسیون صورت گرفت. شکل ۵، تغییرات بار را در اتم‌های اصلی درگیر در برهم‌کنش در سطح



شکل ۴- (رنگی در نسخه الکترونیکی)، نمودار چگالی حالات اکسید روی (سمت چپ) و سولفید روی (سمت راست): (نمودار مشکی مربوط به زیرلایه خالص و نمودار قرمز مربوط به هیبرید زیرلایه با MOF است، سطح فرمی نیز به‌صورت نقطه‌چین در نمودار مشخص شده است)



شکل ۵- (رنگی در نسخه الکترونیکی)، توزیع بار اتمی در سیستم اکسید روی (سمت چپ) و سیستم سولفید کادمیم (سمت راست): (نمودار قرمز نمایانگر توزیع بار در هیبرید و نمودار مشکی نمایانگر توزیع بار ساختار خالص است)

نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، بیشترین انتقال بین اتم‌های فلزی موجود در لایه اول زیرلایه و اکسیژن انتهایی گروه ۱و ۴- بنزن دی کربوکسیلات چارچوب آلی- فلزی است و مجموع انتقال بار نسبی برای سیستم اکسید روی، ۰/۴۷۳ و برای سیستم سولفید کادمیم، ۰/۲۴۰ است که تأییدی بر پایداری بیش‌تر سیستم اکسید روی است.

۴- نتیجه‌گیری

با به‌کارگیری روش تابعی چگالی، ساختارهای MOF، سولفید کادمیم، اکسید روی، چارچوب آلی فلزی سولفید کادمیم و اکسید روی بهینه شده‌اند. انرژی اتصال برای سیستم‌های MOF/ZnO و MOF/CdS به‌ترتیب $-۱۵۹/۸۶\times۱۰^{۴}$ و $-۱۵۹/۸۳\times۱۰^{۴}$ کیلو ژول بر مول به‌دست آمد، که بیانگر افزایش پایداری در اثر هیبریداسیون و پایداری بیش‌تر سیستم روی نسبت به سیستم کادمیم است. در سیستم چارچوب آلی فلزی با اکسید روی و سولفید کادمیم شکاف انرژی به‌ترتیب ۰/۱ و ۰/۰۹ الکترون ولت کاهش یافته است، کاهش شکاف انرژی منجر به افزایش خاصیت فوتوکاتالیزوری می‌شود.

واژه‌های کلیدی

1. photocatalyst
2. valence band
3. conduction band
4. band gap
5. metal-organic framework
6. 1, 4- benzenedicarboxylate
7. Diamond 3.2
8. Gaussian 09

9. Oniom (Our own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics)
10. Becke's three-parameter nonlocal exchange functional
11. density of states
12. Multi-WFN
13. interface adhesion energy
14. total density of states

مراجع

1. Furukawa, H., Cordova, K.E., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks", *Science,* Vol. 341, pp. 974-975, 2013.
2. Chen, X., Shen, S., Guo, L. and Mao, S.S., "Semiconductor-Based Photocatalytic Hydrogen Generation", *Chemical Reviews,* Vol. 110, pp. 6503-6570, 2010.
3. Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C. and Sumathy, K., "A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using TiO_2 for Hydrogen Production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* Vol. 11, pp. 401-425, 2007.
4. Okamoto, H., "Semiconductor Quantum-Well Structures for Optoelectronics–Recent Advances and Future Prospects", *Japanese Journal of Applied Physics,* Vol. 26, pp. 315-330, 1987.
5. Sarma, S.D. and Mason, B.A., "Optical Phonon Interaction Effects in Layered Semiconductor Structures", *Annals of Physics,* Vol. 163, pp. 78-119, 1985.
6. Xu, L., Huang, W.Q., Wang, L.L., Huang, G.F. and Peng P., "Mechanism of Superior Visible-Light Photocatalytic Activity and Stability of Hybrid Ag_3PO_4/Graphen Nanocomposite", *The Journal of Physical Chemistry C,* Vol. 118, pp. 12972-12979, 2014.
7. Zasada, F., Piskorz, W., Grybos, J. and Sojka, Z., "Periodic DFT+D Molecular Modeling of the Zn-MOF-5(100)/(110) TiO_2 Interface: Electronic Structure, Chemical Bonding, Adhesion, and Strain", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118, pp. 8971–8981, 2014.
8. Zhang, T. and Lin, W., "Metal-Organic Frameworks for Photocatalysis", *Structure Bond,* Vol. 157, pp. 89-104, 2014.
9. Dey, C., Kundu, T., Biswal, B.P., Mallick, A. and Banerjee, R., "Crystalline Metal-Organic Frameworks (MOFs): Synthesis, Structure and Function", *Acta Crystallographica B,* Vol. 70, pp. 3-10, 2014.
10. Woll, C., "The Chemistry and Physics of Zinc Oxide Surface", *Progress in Surface Science,* Vol. 82, pp. 55-120, 2007.
11. Huang, Y. and Ke, S.H., "Hydrogen Storage in MOF-5 with Fluorine Substitution: A Van Der Waals Density Functional Theory Study", *Advanced Materials Research*, Vol. 716, pp. 244-247, 2013.
12. Macgillivray, L.R., *Metal-Organic Frameworks: Design and Application,* John Wiley, New Jersey, 2010.
13. Rowsell, J.L.C. and Yaghi, O.M., "Metal-Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials", *Microporous and Mesoporous Materials,* Vol. 73, pp. 3-14, 2004.
14. Ferey, G., "Metal-Organic Frameworks: The Young Child of the Porous Solids Family, from Zeolites to Porous MOF Materials", *Proceedings of the 40th Anniversary of International Zeolite Conference*, Amsterdam, pp. 66-86, 2007.
15. Cheng, X., Li, F. and Zhao, Y., "A DFT Investigation on ZnO Clusters and Nanostructures", *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Vol. 894, pp. 121–127, 2009.
16. Jain, K,S., Josefesson, I., Odelius, M., and Ramaniah, L.M., "First Principles DFT Study of Dye-Sensitized CdS Quantum Dots", *Proceedings of AIP Conference,* Vol. 1591, pp. 583-585, 2014.
17. Malloci, G., Chiodo, L., Rubio, A. and Mattoni, A., "Structural and Optoelectronic Properties of Unsaturated ZnO and ZnSNanoclusters", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, pp. 8741−8746, 2012.
18. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., et al., *Gaussian 09 Users Reference*, Gaussian Inc., Walling ford CT, 2009.
19. Becke, A.D., " Densityfunctional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange", *The Journal of Chemical physics,* Vol. 98, pp. 5648-5652 , 1993.
20. Gill, P.M.W., Johnson, B.G. and Pople, G.A., "The Performance of the Becke-Lee-Yang-Parr (B-LYP) Density Functional Theory with Various Basis Sets", *Chemical Physics Letters*, Vol. 192, pp. 499–505, 1992.