

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ H_2O_2 С ПОВЕРХНОСТЬЮ SnO_2 (110) ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

М.А. АГАМАЛЯН*, А.А. УНАНЯН, В.М. АРУТЮНЯН,
М.С. АЛЕКСАНИЯН, А.Г. САЮНЦ, А.А. ЗАКАРЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: misha.aghamalyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 25 марта 2020 г.)

Было исследовано взаимодействие H_2O_2 со стехиометрической поверхностью (110) SnO_2 методами первых принципов (*ab initio*). Рассчитаны релаксированные структуры, энергии адсорбции и перенос заряда между молекулой и поверхностью для несколько стартовых конфигураций молекулы H_2O_2 и поверхности SnO_2 . Представлены наиболее вероятные расположения адсорбции, их оптимизированные структуры и энергии адсорбции.

1. Введение

Перекись водорода (H_2O_2) это химическое соединение, которое широко используется в таких областях, как медицина, фармакология, пищевая промышленность и текстиль. Однако чистый H_2O_2 при больших концентрациях и определенных внешних условиях взрывоопасен [1]. Концентрированные растворы перекиси могут вызывать ожоги при контакте с кожей, слизистыми оболочками и дыхательными путями [2]. Поэтому разработка датчиков для его обнаружения и определения концентрации в окружающей среде является важной задачей. Обнаружение и измерение концентрации H_2O_2 также может помочь в быстрой и надежной постановке диагнозов различных заболеваний и проверок в течении курса лечения [3].

Известно, что пары перекиси водорода можно обнаружить с помощью полупроводниковых газовых сенсоров, а именно на основе оксидов металлов [4,5]. Оксиды металлов, такие как ZnO , In_2O_3 , SnO_2 и т. д., были тщательно изучены на реакцию окислительных и восстановительных газов. Обычно газочувствительные металлооксидные материалы представляют собой пористые толстые пленки. В газовом сенсоре молекулярная адсорбция или реакция молекул с поверхностями приводит к изменению электропроводности. Это изменение проводимости может быть легко обнаружено и часто используется в качестве сигнала адсорбции газа. Основной механизм, который вызывает изменение проводимости материала при адсорбции или реакции молекул на поверхности, является следствием

химического взаимодействия адсорбированных частиц. Перенос заряда от оксида к хемо- или ионсорбированной молекуле вызывает суммарный поверхностный заряд. Из-за этого поверхностного заряда в поверхностной области оксида-полупроводника индуцируется область пространственного заряда, которая уравнивает заряды на поверхности [6,7]. Эта область пространственного заряда описывается изгибом зон энергетических уровней или изменением химического потенциала носителей заряда, то есть сдвигом уровня Ферми, и, таким образом, вызывает накопление или уменьшение носителей заряда в зависимости от знака поверхностного заряда. Следовательно, изменение концентрации носителей заряда вследствие индуцированного адсорбатом изгиба зон является причиной появления сигнала в твердотельных газовых сенсорах.

Диоксид олова является одним из наиболее часто используемых материалов в коммерческих газовых сенсорах [8,9]. Это широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3.6 эВ [10]. Из-за электронной структуры атома олова, который имеет стабильное, более низкое состояние окисления, SnO_2 легко теряет или приобретает поверхностный кислород, и это вызывает измеримое изменение проводимости.

Реакции H_2O_2 с металлическими оксидными поверхностями изучались как экспериментальными, так и вычислительными методами [4,5,11–14], но детальный рабочий механизм процесса адсорбции до сих пор не полностью известен.

Эта статья посвящена изучению механизма и природе активного центра(ов), ответственных за адсорбцию перекиси водорода на стехиометрической поверхности SnO_2 (110). Давно известно, что (110) является наиболее устойчивой поверхностью в оксидах со структурой рутила, таких как SnO_2 и TiO_2 , и считается, что это преобладающая поверхность в поликристаллических образцах [15–17]. Мы будем использовать *ab initio* расчеты, основанные на теории функционала плотности (DFT), для расчета их энергий адсорбции, геометрии равновесия и переноса заряда между поверхностью и адсорбентом.

Оставшаяся часть статьи организована следующим образом. В следующем разделе дается краткое описание методов, в разделе 3 описаны и обсуждены результаты для энергий адсорбции и релаксированной геометрии наблюдаемых начальных конфигураций. В разделе 4 представлены выводы.

2. Теории и методы расчетов

Расчеты выполнены на основе DFT, реализованной в пакете Quantum Espresso [18–21]. Мы используем обобщенное градиентное приближение (GGA) в форме, предложенной Perdew, Burke и Ernzerhof [22], для описания обменно-корреляционного функционала. Орбитали Кона-Шама расширяются в базисе

плоских волн с граничной энергией 40 Ридберг (Ry). Электрон-ионные взаимодействия рассматриваются с использованием метода проектора расширенной волны (PAW) [23]. Зона Бриллюэна отбирается по методу Монкхорста-Пак [24] с использованием сетки $3 \times 3 \times 1$.

Система молекула/диоксид олова моделировалась с использованием геометрии поверхности (slab) с периодически повторяющейся (1×2) элементарной ячейкой и четырьмя атомными слоями SnO_2 . Эта модель обеспечивает 6.8 Å разделения молекул газа в обоих направлениях от образа молекулы в соседних ячейках. Вакуумный слой толщиной 15 Å был добавлен в направлении, перпендикулярном поверхности.

Энергии адсорбции, указанные здесь, были рассчитаны как

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{molecule+slab}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{molecule}},$$

где $E_{\text{molecule+slab}}$, E_{slab} и E_{molecule} представляют оптимизированные энергии системы молекула газа на поверхности оксида, чистой поверхности и свободной молекулы соответственно. Это означает, что чем более отрицательная энергия электронной адсорбции, тем сильнее адсорбция.

Перенос заряда между молекулой и поверхностью для каждой позиции адсорбции рассчитывался методом анализа заряда Бадера [25] с использованием кода, разработанного группой Хенкельмана [26].

3. Результаты и их обсуждение

SnO_2 имеет тетрагональную решетку рутила ($a = 4.373$ Å, $c = 3.186$ Å). Каждый Sn координируется с шестью атомами кислорода, расположенными в вершинах искаженного октаэдра, в котором четыре атома кислорода (экваториальные) лежат в одной плоскости и имеют более короткие связи Sn-O, чем два других атома кислорода (апикальные). В этой работе исследована поверхность SnO_2 (110). На этой поверхности присутствуют как пяти-, так и шестикратно координированное олово. В координационном полиэдре пятикратно координированного олова отсутствует один апикальный кислород, а экваториальные атомы кислорода лежат в плоскости поверхности. Для шестикратно координированных катионов олова экваториальные атомы кислорода расположены в плоскости, образованной направлениями [110] и [001], что приводит к появлению рядов двойных координированных атомов кислорода в направлении [001].

Чтобы найти стабильные конфигурации, адсорбированных молекул H_2O_2 , были использованы несколько различных исходных структур. Естественные места для размещения перекиси водорода это места, где H из молекулы может быть близко к атомам O на поверхности и где атомы O из молекулы будут близки к атомам Sn. На поверхности есть три различных места, с которыми может взаимодействовать молекула: сверху атомов Sn_{5c} , поверх мостиковых атомов

O_{2c} и поверх экваториальных атомов O_{3c}.

Чтобы исследовать возможные взаимодействия H₂O₂ с поверхностью диоксида олова, мы провели расчеты ионной релаксации. Мы рассмотрели восемь различных начальных конфигураций. Были построены 4 различных ориентации молекулы сверху атомов Sn_{5c} (см. Рис.1) и 4 ориентации сверху атомов O_{2c} (см. Рис.3). Все исходные и оптимизированные конфигурации, а также подробная информация об энергиях адсорбции, переносе заряда и оптимизированных геометрических параметрах приведены в таблице. Оптимизированные структуры представлены на Рис.2 и Рис.4

Хотя из 8 конфигураций 3 конфигурации также имеют атом Н поверх O_{3c} на поверхности, связь с O_{3c} не образуется ни в одной из конфигураций.

Энергии адсорбции, перенос заряда и параметры оптимизированной структуры

Конфигурация	Энергия адсорбции, eV	Заряд на H ₂ O ₂ , e	Расстояние от Н в молекуле до ближайшего О на поверхности*, Å	Расстояние от О в молекуле до ближайшего Sn на поверхности**, Å	Длина связи О-О в молекуле***, Å	Длина связи О-Н в молекуле*, Å
Sn ^a	-0.976	0.07	1.417	2.225	1.479	1.122, 0.995
Sn ^b	-1.170	0.05	1.043	2.167	1.470	1.023, 1.378
Sn ^c	-1.012	0.03	1.610	2.300	1.477	1.477, 0.985
Sn ^d	-0.962	0.06	1.804	2.308	1.480	0.988, 1.036
O ^a	-0.364	0.21	1.520	3.936	1.434	0.989, 1.038
O ^b	-0.493	0.12	1.548	3.980	1.449	0.981, 1.038
O ^c	-0.462	0.17	1.543	3.949	1.441	0.980, 1.037
O ^d	-0.470	0.14	1.804	2.308	1.480	0.988, 1.036
* Расчетная длина связи О-Н в изолированной H ₂ O ₂ составляет 0,987 Å. ** Расчетная длина связи Sn-О в объемном SnO ₂ составляет 2,095 Å. *** Расчетная длина связи О-О в изолированной H ₂ O ₂ составляет 1.473 Å.						

Энергии адсорбции конфигураций, где молекула расположена сверху атома Sn, меньше, поэтому это положение будет предпочтительным. Самая низкая энергия адсорбции имеет конфигурацию Sn^b (см. Рис. 1). Другие конфигурации, с молекулой на этом активном центре, имеют аналогичные конечные геометрии и энергии адсорбции.

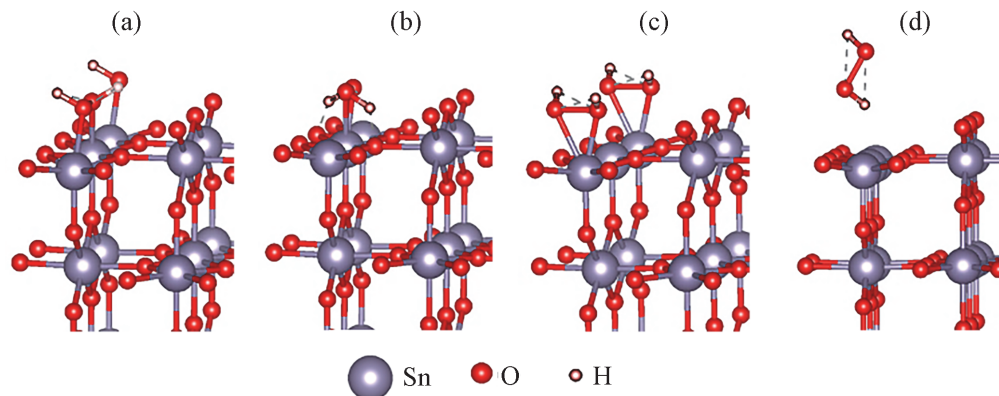


Рис.1. Начальные конфигурации системы молекулы/поверхности, где молекула расположена сверху атома Sn. (a) Конфигурация Sn^a (b) Конфигурация Sn^b (c) Конфигурация Sn^c (d) Конфигурация Sn^d .

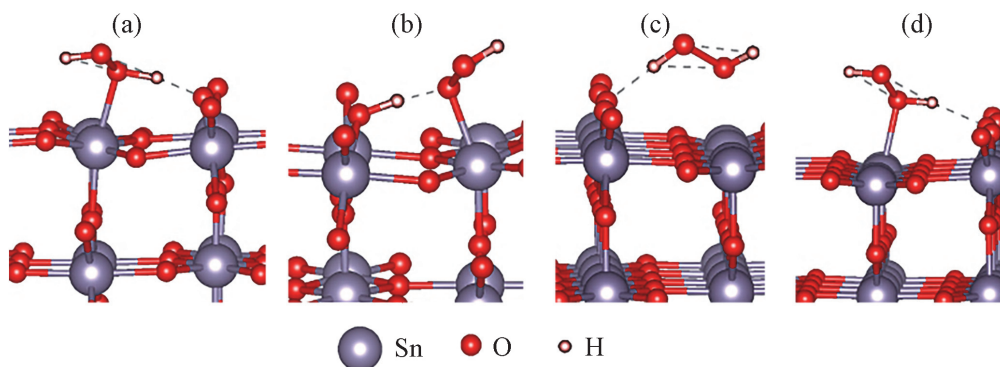


Рис.2. Конечные конфигурации системы молекулы/поверхности, где молекула расположена сверху атома Sn. (a) Конфигурация Sn^a (b) Конфигурация Sn^b (c) Конфигурация Sn^c (d) Конфигурация Sn^d .

В конечном состоянии конфигурации Sn^b мы можем наблюдать, что атом H из молекулы перемещается ближе к O_{2c} на поверхности. Расстояние H от O на поверхности равно $1.04 \text{ \AA}$, что сопоставимо с длиной связи O-H связи в изолированной молекуле ($1.0 \text{ \AA}$). Таким образом, можно сделать вывод, что H оторван от молекулы и связан с атомом O_{2c} на поверхности. Учитывая, что O также приблизился к поверхности и имеет расстояние $2.167 \text{ \AA}$ от атома Sn_{5c} , близкое к длине связи $2.095 \text{ \AA}$ для связи Sn-O в объемном SnO_2 , можно сделать вывод, что Sn и O также образовали связь. Следовательно, H из молекулы переносится на поверхность оксида, и в процессе образуются две молекулы: H и OOH. Один из них связан с O_{2c} , а другой - сверху атома Sn_{5c} .

Здесь мы рассмотрели первую стадию взаимодействия перекиси водорода со стехиометрической (110) поверхностью диоксида олова. Необходимы дополнительные исследования, чтобы рассмотреть последующие стадии реакции. Кроме того, важно изучить влияние дефектов и других соединений в

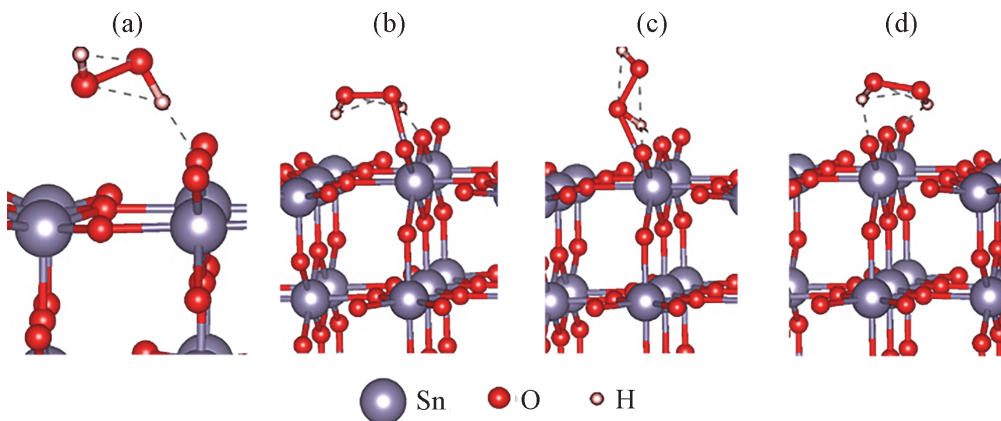


Рис.3. Начальные конфигурации системы молекулы / поверхности, где молекула расположена сверху атома O. (a) Конфигурация O^a (b) Конфигурация O^b (c) Конфигурация O^c (d) Конфигурация O^d.

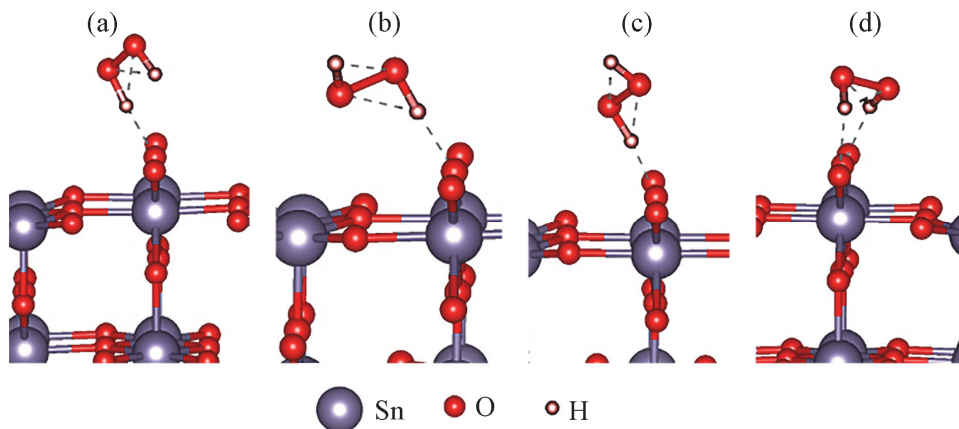


Рис.4. Конечные конфигурации системы молекулы/поверхности, где молекула находится сверху атома O. (a) Конфигурация O^a (b) Конфигурация O^b (c) Конфигурация O^c (d) Конфигурация O^d.

окружающей среде, поскольку известно, что они могут значительно влиять на процессы адсорбции [27–32].

4. Заключение

В данной работе было исследовано взаимодействие перекиси водорода со стехиометрической поверхностью (110) диоксида олова методами *ab initio*. Были исследованы несколько стартовых конфигураций H₂O₂ и поверхностью SnO₂. Их релаксированные структуры, энергии адсорбции и перенос заряда между молекулой и поверхностью были рассчитаны методом анализа заряда Бадера. Из результатов наших расчетов видно, что наиболее вероятными исходами взаимодействия являются привязка молекулы с атомом O_{2c} на поверхности с водородной связью, или диссоциация молекулы на H и OOH, которые связываются с поверхностными атомами Sn и O.

Поскольку дефекты и другие молекулы в окружающей среде могут оказывать существенное влияние на процессы адсорбции, необходимы дополнительные исследования, чтобы выяснить, как эти параметры могут повлиять на процесс. Наши результаты могут послужить отправной точкой для изучения более поздних стадий процесса адсорбции H_2O_2 .

Работа выполнена в рамках программы 19YR-2K002 (Молодые ученые 2019-2021) тематического финансирования Научного комитета Министерства образования, науки, культуры и спорта Республики Армения. Авторы также благодарны Институту проблем информатики и автоматизации НАН РА (<http://cloud.asnet.am/>), проекту EaPEC2019 и «Jülich supercomputing centre» за компьютерные ресурсы, предоставленные для расчётов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. C.N. Satterfield, G.M. Kavanagh, H. Resnick. *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2507 (1951).
2. B.E. Watt, A.T. Proudfoot, J.A. Vale. *Toxicol. Rev.*, **23**, 51 (2004).
3. R. Stolarek, P. Bialasiewicz, M. Krol, D. Nowak. *Clin. Chim. Acta*, **411**, 1849 (2010).
4. V. Aroutiounian, V. Arakelyan, M. Aleksanyan, S. Gohar, P. Kacer, P. Picha, J. Kovarik, J. Pekarek, B. Joost. *J. Sens. Sens. Syst.*, **7**, 281 (2018).
5. Z.N. Adamyan, A.G. Sayunts, E.A. Khachaturyan, V.M. Araquelyan, V.M. Aroutiounian, B. Joost. *J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.)*, **54**, 57 (2019).
6. M. Batzill. *Sensors*, **6**, 1345 (2006).
7. W. Gopel. *Prog. Surf. Sci.*, **20**, 9 (1985).
8. J. Watson. *Sensors and Actuators*, **5**, 29 (1984).
9. M. Batzill, U. Diebold. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 2307 (2007).
10. Z.M. Jarzebski. *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 299C (1976).
11. C.M. Lousada, A.J. Johansson, T. Brinck, M. Jonsson. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 9533 (2012).
12. A. Soltani, A.A. Peyghan, Z. Bagheri. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, **48**, 176 (2013).
13. A. Plauck, E.E. Stangland, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **113**, E1973 (2016).
14. G. Flätgen, S. Wasle, M. Lübke, C. Eickes, G. Radhakrishnan, K. Doblhofer, G. Ertl. *Electrochim. Acta*, **44**, 4499 (1999).
15. M. Batzill, K. Katsiev, U. Diebold. *Surf. Sci.*, **529**, 295 (2003).
16. H. Zakaryan, V. Aroutiounian. *J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.)*, **52**, 227 (2017).
17. A.A. Hunanyan, M.A. Aghamalyan, V.M. Aroutiounian, H.A. Zakaryan. *J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.)*, **54**, 282 (2019).
18. P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
19. W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).

20. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch. *J. Phys. Condens. Matter*, **21**(39), 395502 (2009).
21. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni. *J. Phys. Condens. Matter*, **29**, 465901 (2017).
22. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
23. D. Joubert. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **59**, 1758 (1999).
24. H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976).
25. R.F. W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, 1990.
26. G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson. *Comput. Mater. Sci.*, **36**, 354 (2006).
27. M. Batzill, U. Diebold. *Prog. Surf. Sci.*, **79**, 47 (2005).
28. U. Diebold. *Surf. Sci. Rep.*, **48**, 53 (2003).
29. K.D. Schierbaum, U.K. Kirner, J.F. Geiger, W. Göpel. *Sensors Actuators B. Chem.*, **4**, 87 (1991).
30. K.D. Schierbaum, X. Wei-Xing, W. Göpel. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, **97**, 363 (1993).
31. M.C. Horrillo, J. Gutiérrez, L. Arés, J.I. Robla, I. Sayago, J. Getino, J.A. Agapito. *Sensors Actuators B. Chem.*, **25**, 507 (1995).
32. N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama. *Sensors and Actuators*, **4**, 283 (1983).

FIRST-PRINCIPLES STUDY OF THE INTERACTION OF H₂O₂ WITH THE SnO₂ (110) SURFACE

M.A. AGHAMALYAN, A.A. HUNANYAN, V.M. AROUTIOUNIAN,
M.S. ALEKSANYAN, A.G. SAYUNTS, H.A. ZAKARYAN

The interaction of H₂O₂ with the stoichiometric surface of (110) SnO₂ was studied by first principle methods. Relaxed geometries, adsorption energies, and charge transfer between the molecule and the surface were calculated for several starting configurations of the H₂O₂ molecule and the SnO₂ surface. The most probable adsorption sites and their optimized geometries are presented.