

УДК 544.72546.6

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ H_2 НА ПОВЕРХНОСТИ In_2O_3 (011) С ПРЕАДСОРБИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛОЙ КИСЛОРОДА

© 2024 г. К. С. Курмангалеев^{1, *}, Т. Ю. Михайлова²,
Л. И. Трахтенберг^{1,3}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: f7033@mail.ru

Поступила в редакцию 14.11.2023 г.

После доработки 15.01.2024 г.

Принята к публикации 15.01.2024 г.

Модифицированным методом упругой ленты (CI-NEB) рассчитаны энергии активации реакции H_2 с преадресорбированной на поверхности $In_2O_3(011)$ молекулой кислорода с образованием молекулы воды в одном случае и гидроксильной группы в другом. При этом один гидроксил образуется в результате связывания OH с поверхностным атомом металла, а другой – за счет связи водорода с решеточным кислородом. Вычисления показывают, что энергии активации этих реакций имеют близкие величины: 0.99 и 0.98 эВ, однако термодинамически выгодным является гидрокселирование поверхности.

Ключевые слова: наночастица, тонкие пленки, дефектная поверхность оксида индия, сенсорный механизм, адатом кислорода, водород, оксид индия

DOI: 10.31857/S0002337X24030091, EDN: LKPXMR

ВВЕДЕНИЕ

Водород является простейшим газом, который может быть обнаружен с помощью кондуктометрических сенсоров, использующих чувствительный слой на основе оксида индия. Он взрывоопасен, если его концентрация в атмосфере превышает 4% [1, 2], поэтому важной проблемой водородной энергетики является разработка быстродействующих датчиков [3]. Сенсоры на основе оксидов металлов обнаруживают газы благодаря окислительно-восстановительным свойствам поверхности. Однако точный механизм взаимодействия молекул водорода с поверхностью оксидов металлов и адсорбированным на них кислородом до конца не изучен.

Как известно, в процессе синтеза или внешнего воздействия как в объеме, так и на поверхности наночастиц In_2O_3 образуются различного рода дефекты. Здесь интересны кислородные вакансии [4], поскольку они ответственны за

электронную проводимость оксида индия. Естественно, образование вакансии на поверхности менее энергозатратно по сравнению с той же вакансией в объеме материала вследствие пониженного координационного окружения [5]. Экспериментально и теоретически было показано, что проводимость в тонких нелегированных пленках оксида индия обусловлена преобладающей ролью поверхностных кислородных вакансий над объемными [6, 7], поэтому адсорбция окислительных газов на такие пленки может значительно понижать проводимость.

В данной работе методами квантовой химии исследуется полный процесс, протекающий при детектировании водорода на поверхности (011) оксида индия. Рассматриваются адсорбция O_2 на поверхностные нейтральные кислородные вакансии и взаимодействие молекулярного водорода из газовой фазы с адсорбированным кислородом с образованием либо ассоциированной молекулы воды, либо ее диссоциированной

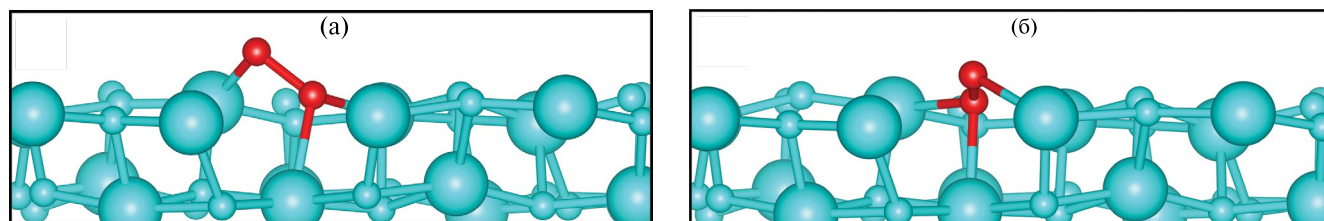


Рис. 1. Пластина $\text{In}_2\text{O}_3(011)$ с адсорбированной молекулой кислорода [17]: конфигурация пластины после релаксации; красным обозначены атомы $\text{O}_2(\text{ads.})$; до релаксации центры тяжести обеих молекул располагались на расстоянии $2 \text{ \AA}$ от самого верхнего атома пластины; а — ось молекулы изначально была параллельна пластине, б — перпендикулярна; большие сферы соответствуют атомам индия, малые — решеточному кислороду.

формы на поверхности. Взаимодействие водорода со стехиометрическими поверхностями оксида индия изучалось, например, в работе [8], однако расчеты проводились в отсутствие адсорбированного кислорода, который участвует в сенсорных реакциях на воздухе. Сенсорная реакция на H_2 рассматривалась также на поверхности SnO_2 [9]. Подчеркивалось, что на механизм взаимодействия H_2 с поверхностью $\text{SnO}_2(110)$ влияет воздействие различных перестроек этой поверхности, включая наличие кислородных вакансий, а также адсорбированного кислорода.

Задача данной статьи — расчет энергетических характеристик элементарных стадий реакций сенсорного процесса с участием H_2 на поверхности $\text{In}_2\text{O}_3(011)$ с преадсорбированной молекулой кислорода, по которым можно судить о целесообразности учета конкретных стадий.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ И МОДЕЛЬ

Расчеты проводятся в рамках теории функционала плотности (DFT), поскольку она успешно используется для изучения геометрических структур, электронных и химических свойств различных сенсорных материалов на основе оксидов металлов [9–11].

Поверхность $\text{In}_2\text{O}_3(011)$ рассматривалась в модели симметричной пластины, содержащей четыре атомных слоя. Использовалась суперъчейка размером $10.12 \times 4.31 \times 29.94 \text{ \AA}$. Пластины были разделены вакуумным промежутком $12 \text{ \AA}$. Спин-поляризованные расчеты проводились в рамках метода DFT, реализованного в программном пакете Quantum Espresso. Во всех расчетах использовался метод проектирования присоединенных плоских волн (PAW), энергия обрезки плоских волн была равна 55 Ry . Обменно-корреляционные эффекты учитывались в обобщенном градиентном приближении (GGA) с помощью обменно-корреляционного функ-

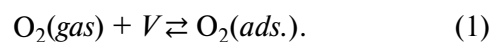
ционала с параметризацией Пердюю–Берка–Эрнзерхофа (PBE) [12]. Использовалась сетка k -точек, сгенерированная по методу Монкхорста–Пака $3 \times 3 \times 1$.

Поскольку GGA некорректно описывает локализацию электронов, использовался формализм Дударева $\text{DFT} + U$ [13] со значением полуэмпирической поправки U_{eff} для d -электронов атомов In, равным 7 эВ . Именно такое значение дает правильное описание экспериментальных данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии внутренних электронных состояний атома индия в материале оксида индия [14]. Влияние ван-дер-ваальсова взаимодействия при физической адсорбции молекул из газовой фазы учтено поправкой Гримме (DFT-D3) [15].

Порог сходимости при поиске самосогласованного решения равнялся 10^{-6} эВ . Условия сходимости сил были установлены на уровне $0.03 \text{ эВ/\AA}$ при оптимизации структур и $0.05 \text{ эВ/\AA}$ при расчете энергии активации с помощью модифицированного метода упругой ленты CI-NEB [16]. Энергии активации реакций на поверхности вычислялись на пластине с тремя атомными слоями с оптимизацией геометрической конфигурации двух верхних слоев.

ПРЕАДСОРБИРОВАННЫЙ КИСЛОРОД

Ранее [17] была рассмотрена адсорбция молекулы кислорода на восстановленной поверхности в соответствии с реакцией

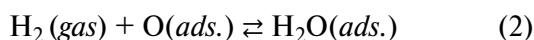


Показано, что ее адсорбция на нейтральную кислородную вакансию (V) на грани $\text{In}_2\text{O}_3(011)$ не требует энергии активации и дает выигрыш в энергии 1.657 и 1.054 эВ при параллельной и перпендикулярной ориентациях оси O_2 до релаксации соответственно. На рис. 1 представлены конфигурации после релаксации системы.

Адсорбированная молекула O₂ заполняет вакансию одним из своих атомов, образуя на поверхности структуру типа адсорбированного пероксид-иона, и стабилизирует систему. При этом расчеты показали, что полный магнитный момент, приходящийся на ячейку, равен нулю, что делает необнаружимой такую форму кислорода на поверхности оксида металла при ЭПР-исследованиях. Учитывая большой выигрыш энергии, получаемый при адсорбции, десорбция молекулы O₂ является весьма маловероятным процессом.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С ПРЕАДСОРБИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛОЙ КИСЛОРОДА

Устойчивые конфигурации. Для дальнейшего анализа взаимодействия с водородом использовалась конфигурация, представленная на рис. 1а. Рассматривалась реакция свободной молекулы водорода с O₂(ads.), приводящая к образованию либо молекулы воды, либо гидроксильных групп на поверхности. Формально конфигурацию на рис. 1а можно рассматривать как атом кислорода, адсорбированный на стехиометрической поверхности. Поэтому запишем реакции с водородом в следующем виде:



В соответствии с реакциями (2) и (3) проводился поиск таких конфигураций адсорбиро-

ванной молекулы воды и гидроксильных групп на поверхности, при которых достигается минимум полной энергии системы. В результате такого поиска получены структуры (конечные состояния), представленные на рис. 2.

Атом кислорода молекулы H₂O(ads.) непосредственно связывается с ионом металла стехиометрической поверхности In₂O₃, при этом длина связи In–O равна 2.34 Å. Для сравнения средняя длина связи In–O в объеме пластины оксида индия равна 2.18 Å. Молекула H₂O(ads.) имеет характерные длины связей OH – 0.99 Å и 1.03 Å – и угол между ними 105.78°. Для свободной молекулы воды H₂O(gas) (использовались те же параметры расчета, что и для пластины) геометрические характеристики представлены в табл. 1 и показывают хорошее согласие с экспериментальными данными [18].

Что касается рис. 2б (конечное состояние), длина связи в OH(ads.) – 0.97 Å, угол ∠_{InOH} = 110.16°, длина связи между H(ads.) и решеточным кислородом равна 0.97 Å.

Энергия активации. Переходное состояние между реагентами и продуктами реакций (2) и (3) (см. также рис. 2) определяется с помощью

Таблица 1. Геометрические характеристики свободной молекулы воды

Параметр	Расчет	Эксперимент [18]
$r_{\text{O-H}}, \text{Å}$	0.971	0.957
$\angle_{\text{нон}}, \text{град}$	104.38	104.52

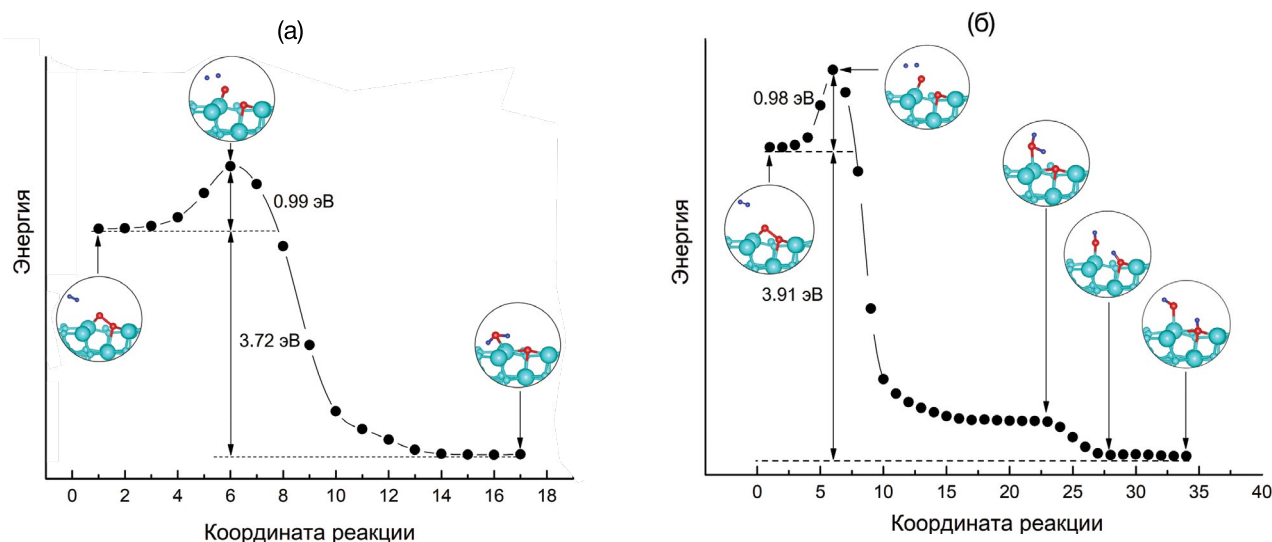


Рис. 2. Энергетические профили реакций (2) (а) и (3) (б), рассчитанные методом CI-NEB: черные кружки соответствуют каждому изображению NEB; сплошной линией показана кривая, полученная методом кубической сплайн-интерполяции.

модифицированного метода упругой ленты [16]. Этот расчет дает энергию активации E_a (разность энергий между начальным и переходным состояниями) и тепловой эффект реакции ΔE (разность энергий между начальным и конечным состояниями):

$$E_a = E_{TS} - E_{IS}, \quad (4)$$

$$\Delta E = E_p - E_r, \quad (5)$$

где E_{TS} — полная энергия, отвечающая структуре переходного состояния, E_r — полная энергия системы реагентов (начальное состояние), E_p — полная энергия системы продуктов (конечное состояние).

На рис. 2 приведены энергетические профили каждой из реакций. Для обеих реакций характерно наличие потенциального барьера и отрицательного теплового эффекта. Так, для реакции (2) имеем $E_a = 0.99$ эВ и $\Delta E = -3.72$ эВ (см. рис. 2а), тогда как для реакции (3) получаем $E_a = 0.98$ эВ и $\Delta E = -3.91$ эВ (см. рис. 2б). Из рис. 2 видно, что в использованном приближении алгоритм упругой ленты представляет поверхность вблизи переходного состояния как достаточно гладкую, с близкими друг к другу, как геометрически, так и энергетически, экстремумами, так что небольшие вариации положения на поверхности потенциальной энергии могут приводить к качественно разным путям реакции.

Из сравнения тепловых эффектов следует, что более выгодной является реакция H_2 с предсорбированной молекулой кислорода на поверхности оксида индия с последующим образованием гидроксильных групп. Расчет вдоль пути наименьшей энергии указывает на наличие преддиссоциированного состояния молекулы воды на поверхности оксида индия, прежде чем произойдет образование гидроксильных групп. Для перехода из преддиссоциированного состояния в диссоциированное необходимо преодолеть активационный барьер величиной 0.008 эВ (см. рис. 2б, переход из состояния 28 в 34 по координате реакции).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Молекулы кислорода из газовой фазы могут встраиваться в поверхностные кислородные вакансии, выступая в качестве акцептора электронов, тем самым понижая проводимость пластины. Отметим, что адсорбция молекулы кислорода в данном случае является безактивационным процессом. Далее H_2 вступает в реакцию с предсорбированной молекулой кислорода, что

приводит либо к образованию молекулы воды на поверхности, при этом сама поверхность становится стехиометрической, либо к гидроксильрованию поверхности. Одна гидроксильная группа образуется за счет связывания ОН с поверхностным атомом металла, а другая — за счет связи водорода с соседним от атома металла кислородом. Энергии активации этих реакций имеют схожие величины и равны 0.99 и 0.98 эВ соответственно. Из сравнения тепловых эффектов следует, что более выгодной является реакция H_2 с предсорбированной молекулой O_2 на поверхности оксида индия с последующим образованием гидроксильных групп.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Межведомственный суперкомпьютерный центр Российской академии наук за предоставление необходимой вычислительной мощности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00037.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sayago I., Terrado E., Lafuente E., Horrillo M.C., Maser W.K., Benito A.M., Navarro R., Urriolabeitia E.P., Martinez M.T., Gutierrez J. Hydrogen Sensors Based on Carbon Nanotubes Thin Films // Synth. Met. 2005. V. 148. P. 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.09.013>
2. Kumar M., Ramaprabhu S. Palladium Dispersed Multiwalled Carbon Nanotube Based Hydrogen Sensor for Fuel Cell Applications // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 2518–2526. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.015>
3. Ikim M.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. Phase Composition, Conductivity, and Sensor Properties of Cerium-Doped Indium Oxide // Nano Mater. Sci. 2023. V. 24. № 2. P. 1570. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2023.09.001>
4. Kumar M., Mehta B.R., Singh V.N., Chatterjee R., Milikisiyants S., Lakshmi K.V., Singh J.P. The Role of Stoichiometry of Indium and Oxygen on Gas Sensing Properties of Indium Oxide Nanostructures // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. № 12. P. 123114:1–3. <https://doi.org/10.1063/1.3371717>

5. *Walsh A.* Surface Oxygen Vacancy Origin of Electron Accumulation in Indium Oxide // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 261910:1–3. <https://doi.org/10.1063/1.3604811>
6. *Lany S., Zakutayev A., Mason T.O., Wager J.F., Poepelmeier K. R., Perkins J.D., Berry J.J., Ginley D.S., Zunger A.* Surface Origin of High Conductivities in Undoped In₂O₃ Thin Films // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. P. 016802:1–5. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.108.016802>
7. *Lany S., Zunger A.* Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. № 4. P. 045501:1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.045501>
8. *Posada-Borbón A., Grönbeck H.* Hydrogen Adsorption on In₂O₃(111) and In₂O₃(110) // *PCCP*. 2020. V. 22. P. 16193–16202. <https://doi.org/10.1039/D0CP01749C>
9. *Chen Y., Wang X., Shi C., Li L., Qin H., Hu J.* Sensing Mechanism of SnO₂(110) Surface to H₂: Density Functional Theory Calculations // *Sens. Actuators, B*. 2015. V. 220. P. 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.061>
10. *Posada-Borbón A., Grönbeck H.* CO₂ Adsorption on Hydroxylated In₂O₃(110) // *PCCP*. 2019. V. 21. № 39. P. 21698–21708. <https://doi.org/10.1039/c9cp04097h>
11. *Li M., Zhu H., Wei G., He A., Liu Y.* VOCs Gas Sensing Properties on SnO₂ (110) Surface with Dissociated Oxygen Species Pre-adsorbed: Experiments and DFT Analysis // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2019. V. 30. P. 19625–19638. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02336-3>
12. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
13. *Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y., Humphreys C.J., Sutton A.P.* Electron-energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+U Study // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 57. № 3. P. 1505–1509. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>
14. *Klein A.* Electronic Properties of In₂O₃ Surfaces // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77. № 13. P. 2009–2011. <https://doi.org/10.1063/1.1312199>
15. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H.* A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H–Pu // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. № 15. P. 154104:1–18. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
16. *Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H.* A Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. № 22. P. 9901–9904. <https://doi.org/10.1063/1.1329672>
17. *Курмангалеев К.С., Михайлова Т.Ю., Трахтенберг Л.И.* Неэмпирическое исследование особенностей адсорбции кислорода на поверхность In₂O₃ (011) // *Неорган. материалы*. 2022. Т. 58. № 3. С. 290–296. <https://doi.org/10.1134/S0020168522030086>
18. *Benedict W.S., Gailar N., Plyler E.K.* Rotation-vibration Spectra of Deuterated Water Vapor // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 24. P. 1139–1165. <https://doi.org/10.1063/1.1742731>