

МРНТИ: 29.19.24

А.Н. Раскалиев¹, А.Б. Усеинов¹, А.Т. Акилбеков¹, Е.А. Котомин², А.И. Попов²,
Д.Д. Сеитов³, К.А. Некрасов³, Ш.Г. Гиниятова¹, Ж.Т. Карипбаев¹, Б.М. Усеинов⁴

¹ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

² Институт физики твердого тела, Латвийский университет, Рига, Латвия

³ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

⁴ Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева, Петропавловск, Казахстан

(E-mail: arlen.raskaliev@mail.ru)

Первопринципные расчеты поглощения CO₂ на поверхности (10 $\bar{1}0$) ZnO¹

Аннотация: газовые сенсоры на основе наноструктурированного оксида цинка (ZnO) (наностержни/нанопроволоки) обеспечивают возможность высокочувствительного и селективного обнаружения широкого спектра различных молекул газа и биомолекул в режиме реального времени. Механизм взаимодействия CO₂ с поверхностью (10 $\bar{1}0$) ZnO является сложным и требует детального изучения механизма адсорбции на атомном уровне. В данной работе мы смоделировали адсорбцию молекулы CO₂ на поверхности оксида цинка с использованием гибридного метода теории функционала плотности в приближении линейных комбинаций атомных орбиталей (LCAO). Все вычисления выполнялись с помощью программного кода CRYSTAL. Показано, что тридентатная конфигурация является наиболее энергетически благоприятной, энергия связи молекулы слабо зависит от покрытия поверхности. Бидентатная структура молекулы также энергетически благоприятна, что хорошо согласуется с различными экспериментальными данными по энергии адсорбции и с выводами NEXAFS. Наличие собственных дефектов на поверхности, таких как кислородная вакансия, приводит к небольшому снижению энергии связи. Полученные результаты объясняются по наблюдаемым данным эксперимента NEXAFS и гипотетическому образованию нового соединения H₂CO на поверхности.

Ключевые слова: оксид цинка, методы DFT, энергия связи, адсорбция молекулы, диоксид углерода, кислородная вакансия, газовые сенсоры.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6836-2022-138-1-30-39>

Введение. Разработка газовых сенсоров с высоким диапазоном чувствительности (несколько атомов/молекул на миллион атомов кристалла (ppm)) и расширенной функциональностью продолжает вызывать большой интерес. Газовые сенсоры на основе наноструктурированного оксида цинка (ZnO) (наностержни/нанопроволоки) обеспечивают возможность высокочувствительного и селективного обнаружения широкого спектра различных молекул газа и биомолекул в режиме реального времени. Работа такого газового сенсора зависит от электрохимической природы молекулы газа и основана на изменении проводимости канала нанопроволоки полевого транзистора (Field Effect Transistor - FET) из-за высокой химической активности наноструктур. Кроме того, из-за большой разницы в соотношении поверхности к объему наноструктуры, чувствительность детектирования биогазовых сенсоров полевых транзисторов может быть увеличена для

¹ Данная работа выполнена в рамках проекта грантового финансирования AP08856540 «Прозрачные керамики на основе оксида галлия: выбор составов и новые материалы для ядерной энергетики и оптоэлектроники»

обнаружения небольшого количества молекул путем обнаружения небольших изменений в электропроводимости, вызванных адсорбцией биомолекулы на канале наностержней. Все экспериментальные результаты показывают, что нанопроволоки ZnO, благодаря своей большой площади поверхности, обладают потенциалом для обнаружения большого количества различных газов [1–3]. неполярная ($10\bar{1}0$) поверхность ZnO однозначно считается способной активировать CO_2 за счет образования поверхностного карбоната [4-6]. Однако все еще существует дискуссия о конфигурации связи молекулы CO_2 с неполярной плоскостью. Используя спектры тонкой структуры на ближнем краю рентгеновской адсорбции, Davis с сотр. [7] предположил, что CO_2 связан с оксидной подложкой через бидентатную связь. Однако недавние теоретические исследования противоречат этой идее. Например, расчеты ONIOM [8] показали структуру адсорбции монодентата, в то время как расчеты с использованием методов теории функционала плотности [9] показали, что тридентатная форма адсорбции является наиболее стабильной геометрией связывания. Ранее опубликованные энергии связи CO_2 с поверхностью также расходятся. Согласно изотермам адсорбции типа Фрейндлиха, Notanc сотр. [10] обнаружили, что энергия адсорбции для CO_2 над поверхностью ($10\bar{1}0$) ZnO с различными значениями концентрации лежит в интервале от -1.45 до -0.67 эВ. В той же работе они еще больше сузили диапазон от -1.04 до -0.83 эВ, используя метод температурно-программируемой десорбции (the temperature programmed desorption - TPD). После этого в другом TPD - эксперименте, Waugh с сотр. [11], [12] дали гораздо более сильные энергии адсорбции (от -1.59 до -1.13 эВ). Опять же, соответствующие теоретические значения, оцененные в работах [8] и [9], -0.7-0.07 эВ, на удивление значительно слабее экспериментальных данных [10-12].

Из вышесказанного можно сделать вывод, что механизм взаимодействия CO_2 с поверхностью ($10\bar{1}0$) ZnO является сложным, требующим более детального рассмотрения. В связи с этим возникает необходимость детального изучения механизма адсорбции на атомном уровне. В настоящей работе представлены результаты компьютерного моделирования электронных свойств тонкой пленки ZnO с адсорбированной молекулой CO_2 с использованием квантово-механического метода первых принципов в сравнении с имеющимися экспериментальными результатами. Целью нашей работы является точное описание процесса адсорбции/десорбции молекулы на поверхности, определение электронных свойств и степени реакционной способности поверхности в зависимости от концентрации примеси, влияния собственных дефектов на сорбцию и возможности образования новых молекулярных комплексов.

Методы исследования. Для решения задачи перераспределения заряда и поверхностной энергии были проведены расчеты первых принципов с использованием базисного набора в виде линейных комбинаций атомных орбиталей (the linear combinations of atomic orbitals - LCAO) в сочетании с гибридным обменно-корреляционным функционалом PBE0 [13]. Все вычисления выполняются с помощью программного кода CRYSTAL. Этот код выполняет расчеты электронной структуры кристаллических систем с использованием методов Хартри-Фока, теории функционала плотности (density functional theory - DFT) и различных гибридных приближений DFT в сочетании с базисными наборами локальных гауссовых функций для периодических (3D, 2D, 1D) систем. Он зарекомендовал себя как надежный инструмент для описания различных свойств широкого спектра современных материалов. Для описания атомных орбиталей неприводимых атомов были выбраны следующие базисные наборы функций типа Гаусса: для ZnO 8-411d1G [15] для кислорода и 86-411d31G [15] для цинка, а для CO_2 6-21G* [16] для атома углерода и 6-31d1 [17] для атома кислорода. Для процедуры SCF были выбраны точности 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-14} для расчетов кулоновского перекрытия, кулоновского проникновения, обменного перекрытия, первого обменного псевдо-перекрытия и второго обменного псевдо-перекрытия интегралов соответственно. Эффективные атомные заряды на чистых и с примесными поверхностями были рассчитаны с использованием популяционного анализа Малликена [18].

Для моделирования адсорбции диоксида углерода на поверхности ZnO ($10\bar{1}0$) была смоделирована периодическая модель атомной пленки (пластина) конечной толщины вдоль оси z (5 слоев) и протяженной вдоль осей x и y в виде 3×2 . Интегрирование взаимного пространства в модели атомной плиты было выполнено с помощью сетки Пак-Монкхорста $4 \times 4 \times 1$ [19].

Мы рассмотрели несколько геометрических конфигураций адсорбированной молекулы CO_2 (рис. 1 a, b, c, d, e, f). Концентрация адсорбата составляла 1/12 (8 ат.%). Концентрацию примеси CO_2 рассчитывали как отношение числа молекул к общему числу атомов первого слоя плиты. Для экономии времени вычислений и учета малой релаксации нижних слоев сляба расчеты проводились с частичной оптимизацией геометрии - оптимизировались положения атомов только верхних четырех атомных слоев и молекулы адсорбата, а пятый слой был зафиксирован как в объеме кристалла.

Энергию адсорбции CO_2 рассчитывали по следующему выражению:

$$E_{ad} = E_{ads/sub} - E_{ads} - E_{sub} \quad (1)$$

где $E_{ads/sub}$ и E_{sub} - полная энергия плиты с адсорбированной молекулой CO_2 и чистой плитой соответственно, а E_{ads} - полная энергия изолированной молекулы в основном состоянии. Из (1) следует, что адсорбция имеет место только в том случае, когда энергия адсорбции E_{ad} отрицательна.

Обратите внимание, что во время адсорбции CO_2 на поверхности нижележащего оксида происходят три изменения, а именно: структурные перестройки двух партнеров и их взаимодействие. Соответственно, чтобы получить более глубокое представление о процессе адсорбции, мы применили следующую схему, аналогичную той, которая была впервые предложена Raubaudi соав. [20], чтобы разложить энергию адсорбции на вклады деформации и взаимодействия. Энергию деформации для адсорбата, $E_{def}^{CO_2}$, оценивали по:

$$E_{def}^{CO_2} = E_{ads'} - E_{ads} \quad (2)$$

где $E_{ads'}$ - энергия фрагмента адсорбата с деформированной геометрической структурой, принятой в адсорбционном комплексе. По-видимому, параметр $E_{def}^{CO_2}$, можно рассматривать как меру степени активации поверхностной молекулы CO_2 . Аналогичным образом была рассчитана энергия деформации подложки E_{def}^{sub} . Энергия взаимодействия между двумя партнерами определяется как

$$E_{int} = E_{ads/sub} - E_{ads'} - E_{sub'} \quad (3)$$

где $E_{sub'}$ - энергия поверхностной части и была определена аналогично $E_{ads'}$. Объединение формул (1), (2), (3) выражение для энергии адсорбции будет состоять из E_{int} и двух энергий деформации:

$$E_{ad} = E_{int} + E_{def}^{CO_2} + E_{def}^{sub} \quad (4)$$

Энергия связи молекулы в поверхностной вакансии была рассчитана следующим образом:

$$E_{ad} = E_{ads/sub} - E_{sub} - E_{ads}^{CO} \quad (5)$$

где E_{ads}^{CO} - это полная энергия молекулы CO.

Из этих уравнений очевидно, что энергия адсорбции является адекватным балансом между тремя конкурирующими членами. Из-за негативного влияния, которое вклад взаимодействия обычно оказывает на энергию адсорбции, взаимодействие адсорбата с подложкой является движущей силой любого процесса адсорбции. Следует отметить, что энергия, вырабатываемая поверхностью для образования адсорбатной связи, может в очень большой степени уравниваться электронной и структурной релаксацией всей системы. В этой ситуации возможно, что значение конечной измеренной энергии хемосорбции близко напоминает типичные значения энергий физической адсорбции (от -0.43 до -0.09 эВ).

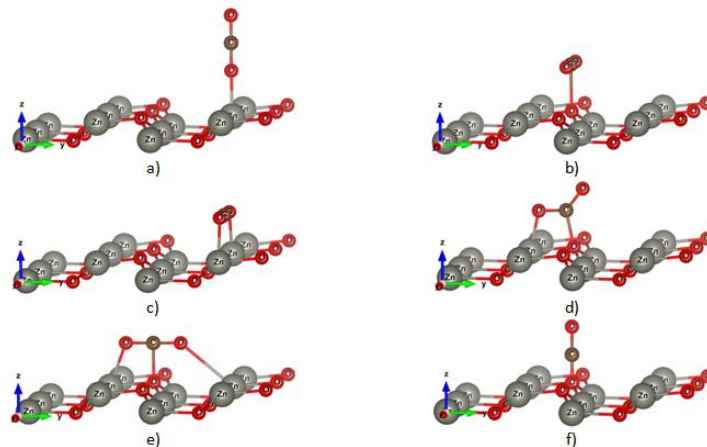


Рисунок 1 – Модели поверхности $(10\bar{1}0)$ ZnO с CO_2 в различных конфигурациях: (а) монодентат-1; (b) монодентат-2; (c) бидентат-1; (d) бидентат-2; (e) тридентат; (f) в вакансии. Для простоты показаны только два верхних слоя плиты. Средние красные шары-атомы O, а большие серые шары-атомы Zn, средние коричневые шары-атомы C

Для подтверждения достоверности использованного метода расчета мы провели расчеты параметров решетки (a , c , u), запрещенной зоны (E_g) и объемного модуля (B) объемного образца ZnO со структурой вюрцита, которые приведены в таблице 1 вместе с аналогичными расчетными и экспериментальными данными. Интегрирование зоны Бриллюэна во взаимном пространстве для примитивной элементарной ячейки ZnO выполняется по схеме Пак-Монкхорста с сеткой $6 \times 6 \times 4$ k-точек. Полученные параметры решетки несколько завышены по сравнению с экспериментальными данными ($\approx 1\%$). Ошибка в оценке ширины полосы пропускания составила $\approx 3.6\%$, что намного меньше, чем ошибка в стандартных расчетах GGA (Generalized Gradient Approximation - Обобщенное градиентное приближение) (0.74 эВ) [21]. Таким образом, полученные данные хорошо согласуются с экспериментом и принимаются в качестве исходного приближения при исследовании адсорбции CO_2 .

Результаты и их обсуждение. Результаты расчетов энергии адсорбции E_{ads} , эффективных ионных зарядов q_{eff} , расстояний d и углов α между поверхностью и молекулой, а также расстояния между атомами молекулы и угла изгиба молекулы (O_1-O_2) представлены в таблице 2. После релаксации атомы на поверхности и в молекуле перемещаются относительно друг друга, что приводит к структурным изменениям как на поверхности, так и в молекуле. Среди всех рассмотренных конфигураций мы обнаружили, что режим связывания тридентата является наиболее энергетически благоприятным, что согласуется с предыдущими расчетами [9]. Удивительно, но для бидентатного режима также было получено хорошее

Таблица 1 – Основные свойства ZnO

Рассчитанные параметры решетки (a,c) Рассчитанная запрещенная зона (E _g) Рассчитанный модуль упругости (B)	PBE0 (в данной работе)	GGA [21]	LDA+U [22]	Экс. [22]
a, Å	3.274	3.28	3.148	3.249
c, Å	5.267	5.29	5.07	5.187
u	0.382	-	0.379	0.381
E _g , эВ	3.57	0.74	1.51	3.43
B, ГПа	153	-	-	143 [23]

согласие с результатами экспериментальных энергий связи - Notan и соав., от -1.45 до -0.67 эВ [10], Waugh и соав. от -1.59 до -1.13 эВ [11]. Ранее процессы адсорбции CO₂ на поверхности других оксидов были изучены Ramis и соав. [24] с помощью спектроскопических методов. Они показали, что бидентатные или тридентатные изогнутые моды CO₂ преобладают (гораздо более прочные связи с поверхностью) над линейными видами при более высоких температурах.

В конфигурации тридентата два атома O во фрагменте молекулы имеют почти эквивалентную связь с ближайшими атомами Zn, причем вновь образованные расстояния связи 2.05 и 2.17 Å. Внутренние связи C=O CO₂ удлинились при адсорбции с начального значения 1.16 Å до 1.26-1.24 Å, что на 0.12-0.14 Å короче, чем внешняя связь C–O. Хемосорбированная молекула имеет изогнутую структуру O=C=O с углом около 130°. Для бидентатного режима также наблюдается выраженная релаксация, как и для конфигурации трезубца; однако из-за несколько большего перераспределения заряда расстояние между атомами молекулы значительно отличается (1.97 / 2.76 Å). Молекула не создает дополнительной химической связи, и ее конец смещается выше от поверхности.

Таблица 2 – Результаты расчетов

	монодентат-1	монодентат-2	бидентат-1	бидентат-2	тридентат
E _{ads} , (эВ)	-0.56	-0.31	-0.36	-1.3	-1.64
q _{eff} (O ₁ /C / O ₂), e	-0.59/+1.2 / -0.52	-0.56/+1.1 / -0.56	-0.54/+1.2 / -0.54	-0.65/+0.92 / -0.69	-0.67/+0.9 / -0.66
d(C-O _{surf}), Å	-	2.81	-	1.41	1.38
d/(Zn _{surf} -O ₁ / Zn _{surf} - O ₂), Å	2.26/-	-	2.49/2.49	1.97/2.76	2.05/2.17
α, °	68.49	0	0	-	-
d(O ₁ =C=O ₂), Å	1.16/1.17	1.16/1.16	1.16/1.16	1.22/1.27	1.26/1.25
∠(O ₁ - O ₂), °	177	171	-	130	130

Энергия связи для тридентатной связи CO₂ на ZnO (10 $\bar{1}0$) составляла -1.64 эВ. Это значение близко к верхнему пределу энергии связи CO₂ из экспериментов TPD [11], [12], которая колеблется от -1.59 до -1.13 эВ. Однако это значение превышает диапазон энергий, полученных в других экспериментах - хемосорбции Notan и соав., от -1.45 до -0.67 эВ, извлеченные из изотерм адсорбции, а также из измерений TPD, которые дают от -1.04 до -0.83 эВ. Причиной расхождения в результатах может быть то, что конфигурация трезубца начинает возникать и эффективно накапливаться при температурах выше, чем режим бидентата, который стабилен при комнатной температуре. Итак, измерения TPD, выполненные Guo и соав. [25] показывают, что CO₂ остается на поверхности ZnO при температурах выше 450 °C

и отжигается при температурах до 800 °С. Как следует из таблицы 1, сильная структурная перестройка поверхности и молекул в конфигурации трезубца означает, что он появляется при более высоких температурах, что приводит к более стабильной карбонатной структуре.

Мы также изучили влияние собственных поверхностных вакансий на стабильность адсорбированного CO₂ на поверхности ZnO (10 $\bar{1}$ 0) с использованием моделей поверхности с покрытием 1/12 и сеткой k-точек (4×4×1) (рис. 1f). На бездефектной поверхности энергия адсорбции на молекуле CO₂ практически совпадает с энергией адсорбции для покрытия 1/24, что указывает на то, что снижение концентрации почти не влияет на энергию адсорбции. С другой стороны, на дефектной поверхности с одной кислородной вакансией мы обнаружили, что даже если свободный участок захватывает молекулу CO₂, происходит небольшое увеличение энергии системы, что приводит к снижению энергии связи CO₂ до 0.68 эВ и к большему отклонению от значений TPD (-1.59-1.13 эВ). После того, как CO₂ был захвачен вакансией, молекула CO остается на поверхности.

На рис. 2 показаны PDOS для всех рассмотренных конфигураций CO₂. Адсорбция приводит к образованию уровней молекулярной энергии в пределах запрещенной зоны ZnO. Первые три слабо связанные молекулярные конфигурации создают уровни в области от -5 до -6 эВ, вызванные орбиталями CO₂ 2p, сопровождающиеся уменьшением химической связи ближайших атомов Zn и O. В отличие от этого другие конфигурации показывают перекрытие орбиталей CO₂ 2p и O_{surf} 2p в широком диапазоне энергий (от -1 до -8 эВ). Это указывает на сильную ионную связь. В отличие от бидентатной структуры (d), тридентатная структура (e) демонстрирует значительное взаимодействие (энергетические уровни около -6 эВ) между орбиталями Zn_{surf} 4s и CO₂ 2p из-за химической связи поверхностных атомов Zn и атомов O в молекуле.

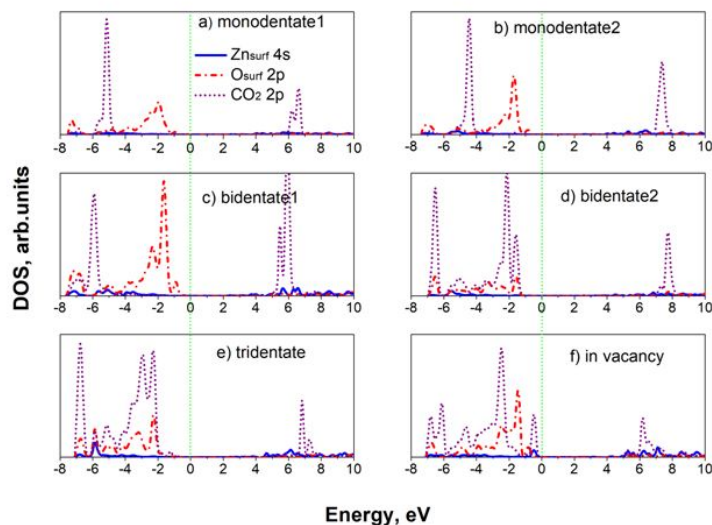


Рисунок 2 – Прогнозируемая плотность состояний (Projected density of states - PDOS) для молекулы CO₂ в различных конфигурациях, как показано на рис. 1. Уровень Ферми (EF) обозначен вертикальной пунктирной линией при 0 эВ

Следует подчеркнуть, что на реальной поверхности ZnO (10 $\bar{1}$ 0) CO₂ может вступать в реакцию с поверхностными атомами H, образуя промежуточные продукты, такие как H₂CO [26], [27]. Некоторые из поверхностных промежуточных видов, скорее всего, приводят к пикам TPD, сосредоточенным при высоких температурах между 390 и 560 К [11], [26]. Однако Во и его коллеги [11], [12] приписали эти пики адсорбированному CO₂ на поверхности и таким образом получили энергии адсорбции CO₂ из этих данных TPD. Так, в работе Тана и др. [28] была рассчитана энергия связи молекулы H₂CO с поверхностью, которая составила -1.25

эВ на основе результатов анализа [27], [29]. Они показали, что прогнозируемая температура максимума пика десорбции для адсорбированной H_2CO на неполярной поверхности, 425 К действительно лежит в диапазоне температур пика десорбции CO_2 , заявленном этими авторами (т.е. 390-560 К). Поэтому не исключено, что в эксперименте наблюдается десорбция H_2CO .

Закключение. В данной работе мы смоделировали адсорбцию молекулы CO_2 на поверхности оксида цинка с использованием гибридного метода теории функционала плотности в приближении линейных комбинаций атомных орбиталей (LCAO). Согласно нашим результатам, наиболее выгодной конфигурацией адсорбции CO_2 является тридентатная, хотя мы не исключаем возможных “промежуточных” состояний с другими конфигурациями. Эти результаты согласуются с другими теоретическими исследованиями [9], [28]. Бидентатная структура молекулы также энергетически благоприятна, что хорошо согласуется с различными экспериментальными данными по энергии адсорбции и с выводами NEXAFS. На основании полученных результатов и результатов исследования адсорбции CO_2 на других оксидных поверхностях делается вывод о том, что структура трезубца начинает проявляться и накапливаться при высоких температурах в виде карбонатов. Увеличение покрытия молекулы не изменяет энергию адсорбции, а поверхностные вакансии только уменьшают ее. Возможным объяснением наблюдаемых результатов по адсорбции CO_2 может быть образование на поверхности нового химического продукта в результате взаимодействия CO_2 , например, с адсорбированным H_2 , с образованием H_2CO . Рассчитанная Tang и соав. энергия образования H_2CO , а также температура его десорбции хорошо согласуются с наблюдаемыми экспериментальными данными, которые предварительно приписываются CO_2 . Это говорит о том, что в эксперименте возможно наличие H_2CO или других водородсодержащих соединений, а не CO_2 , что должно быть подтверждено экспериментально.

Список литературы

- 1 Cho P.S., Kim K.W., Lee J.H. NO_2 sensing characteristics of ZnO nanorods prepared by hydrothermal method // J. Electroceramics. - 2006. - Т. 17. - № 2. - P. 975-978. doi: 10.1007/S10832-006-8146-7.
- 2 Devi G.S., Subrahmanyam V.B., Gadkari S.C., Gupta S.K. NH_3 gas sensing properties of nanocrystalline ZnO based thick films // Anal. Chim. Acta. - 2006. - Т. 568. - № 1-2. - P. 41-46. doi: 10.1016/J.ACA.2006.02.040.
- 3 Gong H., Hu J.Q., Wang J.H., Ong C.H., Zhu F.R. Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO // Sensors Actuators B Chem. - 2006. - Т. 115. - № 1. - P. 247-251. doi: 10.1016/J.SNB.2005.09.008.
- 4 Esken D., Noei H., Wang Y. ZnO@ZIF-8: stabilization of quantum confined ZnO nanoparticles by a zinc methylimidazolate framework and their surface structural characterization probed by CO_2 adsorption // J. Mater. Chem. - 2011. - Т. 21. - № 16. - P. 5907-5915. doi: 10.1039/C1JM10091B.
- 5 Noei H., Woll C., Muhler M., Wang Y. Activation of carbon dioxide on ZnO nanoparticles studied by vibrational spectroscopy // J. Phys. Chem. C. - 2011. - Т. 115. - № 4. - P. 908-914. doi: 10.1021/JP102751T.
- 6 Saussey J., Lavalley J.C., Bovet C. Infrared study of CO_2 adsorption on ZnO. Adsorption sites // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. - 1982. - Т. 78. - № 5. - P. 1457-1463. doi: 10.1039/F19827801457.
- 7 Davis R., Walsh J.F., Muryn C.A., Thornton G., Dhanak V.R., Prince K.C. The orientation of formate and carbonate on ZnO ($10\bar{1}\&\#x0304;0$) // Surf. Sci. - 1993. - Т. 298. - № 1. - P. 196-202. doi: 10.1016/0039-6028(93)90073-S.
- 8 Martins L., Longo J.B., Elson R.S., Espinoza V.A., Taft C.A. The interaction of H_2 , CO, CO_2 , H_2O and NH_3 on ZnO surfaces: an Oniom Study // Chem. Phys. Lett. - 2004. - Т. 400. - № 4-6. - P. 481-486. doi: 10.1016/J.CPLETT.2004.10.150.
- 9 Wang Y., Kovacic R. CO_2 Activation by ZnO through the Formation of an Unusual Tridentate Surface Carbonate // Angew. Chemie Int. Ed. - 2007. - Т. 46. - № 29. - P. 5624-5627. doi: 10.1002/ANIE.200700564.
- 10 Hotan W., Gopel W., Haul R. Interaction of CO_2 and CO with nonpolar zinc oxide surfaces // Surf. Sci. - 1979. - Т. 83. - № 1. - P. 162-180. doi: 10.1016/0039-6028(79)90486-2.
- 11 Bowker M., Houghton H., Waugh K.C. Mechanism and kinetics of methanol synthesis on zinc oxide // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. - 1981. - Т. 77. - № 12. - P. 3023-3036. doi: 10.1039/F19817703023.
- 12 Bowker M., Houghton H., Waugh K.C., Giddings T., Green M. Crystal plane dependence of adsorption and reaction on zinc oxide // J. Catal. - 1983. - Т. 84. - № 1. - P. 252-255. doi: 10.1016/0021-9517(83)90105-7.
- 13 Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. - 1996. - Т. 77. - № 18. - P. 3865. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

- 14 Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civalieri B., Doll K., Harrison N.M., Bush I.J., D'Arco P., Llunell M. CRYSTAL14 User's Manual University of Torino, Italy. [Электрон. ресурс] – URL: <http://www.crystal.unito.it> (дата обращения: 20.01.2019).
- 15 Jaffe J.E., Hess A.C. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure // Phys. Rev. B. - 1993. - Т. 48. - № 11. - P. 7903. doi: 10.1103/PhysRevB.48.7903.
- 16 Catti M., Pavese A., Dovesi R., Saunders V.R. Static lattice and electron properties of ZnO // Phys. Rev. B. - 1993. - Т. 47. - № 15. - P. 9189. doi: 10.1103/PhysRevB.47.9189.
- 17 Gatti C., Saunders V.R., Roetti C. Crystal field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals: The case of urea // J. Chem. Phys. - 1993. - Т. 101. - № 12. - P. 10686. doi: 10.1063/1.467882.
- 18 Mulliken R.S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I // J. Chem. Phys. - 2004. - Т. 23. - № 10. - P. 1833. doi: 10.1063/1.1740588.
- 19 Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. - 1976. - Т. 13. - № 12. - P. 5188. doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- 20 Valero M.C., Raybaud P., Sautet P. Interplay between molecular adsorption and metal-support interaction for small supported metal clusters: CO and C₂H₄ adsorption on Pd₄/γ-Al₂O₃ // J. Catal. - 2007. - Т. 247. - № 2. - P. 339–355. doi: 10.1016/J.JCAT.2007.02.014.
- 21 Oba F., Togo A., Tanaka I., Paier J., Kresse G. Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. - 2008. - Т. 77. - № 24. - P. 245202. doi: 10.1103/PHYSREVB.77.245202/FIGURES/3/MEDIUM.
- 22 Janotti A., Van De Walle C.G. Native point defects in ZnO // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. - 2007. - Т. 76. - № 16. - P. 165202. doi:10.1103/PHYSREVB.76.165202/FIGURES/13/MEDIUM.
- 23 Karzel H., Potzel W., Kofferlein M., Schiessl W., Steiner M., Hiller U., Kalvius G., Mitchell D., Das T. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures // Phys. Rev. B. - 1996. - Т. 53. - № 17. - P. 11425. doi: 10.1103/PhysRevB.53.11425.
- 24 Ramis G., Busca G., Lorenzelli V. Low-temperature CO₂ adsorption on metal oxides: spectroscopic characterization of some weakly adsorbed species // Mater. Chem. Phys. - 1991. - Т. 29. - № 1–4. - P. 425–435. doi: 10.1016/0254-0584(91)90037-U.
- 25 Gouvea D., Ushakov S.V., Navrotsky A. Energetics of CO₂ and H₂O adsorption on zinc oxide // Langmuir. - 2014. - Т. 30. - № 30. - P. 9091 - 9097. doi: 10.1021/LA500743U/SUPPL FILE/LA500743U SI 001.PDF.
- 26 Xia X., Strunk J., Busser W., D'Alnoncourt R.N., Muhler M. Probing the Surface Heterogeneity of Polycrystalline Zinc Oxide by Static Adsorption Microcalorimetry. 1. The Influence of the Thermal Pretreatment on the Adsorption of Carbon Dioxide // J. Phys. Chem. C. - 2008. - Т. 112. - № 29. - P. 10938–10942. doi: 10.1021/JP8007464.
- 27 Edwards J.F., Schrader G.L. Infrared spectroscopy of copper/zinc oxide catalysts for the water-gas shift reaction and methanol synthesis // J. Phys. Chem. - 2002. - Т. 88. - № 23. - P. 5620–5624. doi: 10.1021/J150667A032.
- 28 Tang Q.L., Luo Q.H. Adsorption of CO₂ at ZnO: A Surface Structure Effect from DFT+U Calculations // J. Phys. Chem. C. - 2013. - Т. 117. - № 44. - P. 22954–22966. doi: 10.1021/JP407970A.
- 29 Redhead P.A. Thermal desorption of gases // Vacuum. - 1976. - Т. 12. - № 4. - P. 203–211. doi: 10.1016/0042-207X(62)90978-8.

А.Н. Расқалиев¹, А.Б. Усеинов¹, А.Т. Ақылбеков¹, Е.А. Котомин², А.И. Попов², Д.Д. Сеитов³,
К.А. Некрасов³, Ш.Г. Гиниятова¹, Ж.Т. Карипбаев¹, Б.М. Усеинов⁴

¹ Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

² Латвия университетінің қатты дене физикасы институты, Рига, Латвия

³ Орал федералдық университеті, Екатеринбург, Ресей

⁴ М. Козыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Петропавл, Қазақстан

(10 $\bar{1}0$) ZnO бетіндегі CO₂ сіңірудің алғашқы принципті есептеулері

Аннотация. Наноқұрылымды мырыш оксиді (ZnO) негізіндегі газ сенсорлары (наноөзектер/наноөткізгіштер) нақты уақыт режимінде әртүрлі газ молекулалары мен биомолекулалардың кең спектрін жоғары сезімтал және селективті анықтауға мүмкіндік береді. CO₂-нің (10 $\bar{1}0$) ZnO бетімен әрекеттесу механизмі күрделі және атомдық деңгейде адсорбция механизмін егжей-тегжейлі зерттеуді қажет етеді. Бұл жұмыста біз атомдық орбитальдардың (LCAO) сызықтық комбинацияларын жақындатуда тығыздық функционалы теориясының гибридті әдісін қолдана отырып, мырыш оксиді бетіндегі CO₂ молекуласының адсорбциясын модельдедік. Барлық есептеулер CRYSTAL бағдарламалық кодымен жүргізілді. Трентат конфигурациясы ең энергетикалық жағынан қолайлы екендігі көрсетілген, молекуланың байланыс энергиясы бетінің жабылуына әлсіз тәуелді. Молекуланың бидентаттық құрылымы да энергетикалық жағынан қолайлы, ол адсорбция энергиясы бойынша әртүрлі эксперименттік деректермен және NEXAFS қорытындыларымен жақсы үйлеседі. Оттегі бос орны сияқты беткі ақаулардың болуы байланыс энергиясының аздап төмендеуіне әкеледі. Алынған нәтижелер NEXAFS экспериментінің байқалған мәліметтеріне және бетінде жаңа H₂CO қосылысының гипотетикалық түзілуіне байланысты түсіндіріледі.

Түйін сөздер: мырыш оксиді, DFT әдістері, байланыс энергиясы, молекуланың адсорбциясы, көмірқышқыл газы, оттегі бос орны, газ сенсорлары.

A.N. Raskaliyev¹, A.B. Useinov¹, A.T. Akylbekov¹, E.A. Kotomin², A.I. Popov², D.D. Seitov³,
K.A. Nekrasov³, Sh.G. Giniyatova¹, Zh.T. Karipbaev¹, B.M. Useinov⁴

¹ L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

² Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia

³ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

⁴ M. Kozybaev North Kazakhstan State University, Petropavlovsk, Kazakhstan

The first principles calculations of CO₂ adsorption on (10 $\bar{1}0$) ZnO surface

Abstract. Gas sensors based on nanostructured zinc oxide (ZnO) (nanorods/nanowires) provide the possibility of highly sensitive and selective detection of a wide range of different gas molecules and biomolecules in real time. The mechanism of interaction of CO₂ with the surface of (10 $\bar{1}0$) ZnO is complex and requires a detailed study of the adsorption mechanism at the atomic level. In this paper, the authors modeled the adsorption of a CO₂ molecule on the surface of zinc oxide using the hybrid method of density functional theory in the approximation of linear combinations of atomic orbitals (LCAO). All calculations were performed using the CRYSTAL program code. It is shown that the tridentate configuration is the most energetically favorable, the binding energy of the molecule weakly depends on the surface coating. The bidentate structure of the molecule is also energetically favorable, which is in good agreement with various experimental data on adsorption energy and with the conclusions of NEXAFS. The presence of intrinsic defects on the surface, such as an oxygen vacancy, leads to a slight decrease in the binding energy. The results obtained are explained by the observed data of the NEXAFS experiment and the hypothetical formation of a new H₂CO compound on the surface.

Keywords: oxide, DFT methods, bond energy, molecule adsorption, carbon dioxide, oxygen vacancy, gas sensors.

References

- 1 Cho P.S., Kim K.W., Lee J.H. NO₂ sensing characteristics of ZnO nanorods prepared by hydrothermal method, *J. Electroceramics*, 2(17), 975-978 (2006).
- 2 Devi G.S., Subrahmanyam V.B., Gadkari S.C., Gupta S.K. NH₃ gas sensing properties of nanocrystalline ZnO based thick films, *Anal. Chim. Acta.*, 1-2(568), 41-46 (2006).
- 3 Gong H., Hu J.Q., Wang J.H., Ong C.H., Zhu F.R. Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO, *Sensors Actuators B Chem.*, 1(115), 247-251 (2006).
- 4 Esken D., Noei H., Wang Y. ZnO@ZIF-8: stabilization of quantum confined ZnO nanoparticles by a zinc methylimidazolate framework and their surface structural characterization probed by CO₂ adsorption, *J. Mater. Chem.*, 21(16), 5907-5915 (2011).
- 5 Noei H., Woll C., Muhler M., Wang Y. Activation of carbon dioxide on ZnO nanoparticles studied by vibrational spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.*, 4(115), 908-914 (2011).
- 6 Saussey J., Lavalley J.C., Bovet C. Infrared study of CO₂ adsorption on ZnO. Adsorption sites, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, 5(78), 1457-1463(1982).
- 7 Davis R., Walsh J.F., Murny C.A., Thornton G., Dhanak V.R., Prince K.C. The orientation of formate and carbonate on ZnO(101 $\bar{1}0$), *Surf. Sci.*, 1(298), 196-202 (1993).
- 8 Martins L., Longo J.B., Elson R.S., Espinoza V.A., Taft C.A. The interaction of H₂, CO, CO₂, H₂O and NH₃ on ZnO surfaces: an Oniom Study, *Chem. Phys. Lett.*, 400(4-6), 481-486 (2004).
- 9 Wang Y., Kovacic R. CO₂ Activation by ZnO through the Formation of an Unusual Tridentate Surface Carbonate, *Angew. Chemie Int.*, 29(46), 5624-5627 (2007).
- 10 Hotan W., Gopel W., Haul R. Interaction of CO₂ and CO with nonpolar zinc oxide surfaces, *Surf. Sci.*, 1(83), 162-180 (1979).
- 11 Bowker M., Houghton H., Waugh K.C. Mechanism and kinetics of methanol synthesis on zinc oxide, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, 12(77), 3023-3036 (1981).
- 12 Bowker M., Houghton H., Waugh K.C., Giddings T., Green M. Crystal plane dependence of adsorption and reaction on zinc oxide, *J. Catal.*, 1(84), 252-255 (1983).
- 13 Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 18(77), 3865 (1996).
- 14 Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civalleri B., Doll K., Harrison N.M., Bush I.J., D'Arco P., Llunell M. CRYSTAL14 User's Manual University of Torino, Italy. [Electronic resource] - Available at: <http://www.crystal.unito.it> (Accessed: 20.01.2019).
- 15 Jaffe J.E., Hess A.C. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure, *Phys. Rev. B.*, 11(48), 7903 (1993).
- 16 Catti M., Pavese A., Dovesi R., Saunders V.R. Static lattice and electron properties of ZnO, *Phys. Rev. B.*, 15(47), 9189 (1993).
- 17 Gatti C., Saunders V.R., Roetti C. Crystal field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals: The case of urea, *J. Chem. Phys.*, 12(101), 10686 (1993).
- 18 Mulliken R.S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I, *J. Chem. Phys.*, 10(23), 1833 (2004).

- 19 Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B, 13(12), 5188 (1976).
- 20 Valero M.C., Raybaud P., Sautet P. Interplay between molecular adsorption and metal-support interaction for small supported metal clusters: CO and C₂H₄ adsorption on Pd₄/γ-Al₂O₃, J. Catal, 2(247), 339–355 (2007).
- 21 Oba F., Togo A., Tanaka I., Paier J., Kresse G. Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study, Phys. Rev. B, 24(77), 245202 (2008).
- 22 Janotti A., Van De Walle C.G. Native point defects in ZnO, Phys. Rev. B, 16(76), 165202 (2007).
- 23 Karzel H., Potzel W., Kofferlein M., Schiessl W., Steiner M., Hiller U., Kalvius G., Mitchell D., Das T. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures, Phys. Rev. B, 17(53), 11425 (2006).
- 24 Ramis G., Busca G., Lorenzelli V. Low-temperature CO₂ adsorption on metal oxides: spectroscopic characterization of some weakly adsorbed species, Mater. Chem. Phys., 29(1–4), 425–435 (1991).
- 25 Gouvea D., Ushakov S.V., Navrotsky A. Energetics of CO₂ and H₂O adsorption on zinc oxide, Langmuir, 30(30), 9091–9097 (2014).
- 26 Xia X., Strunk J., Busser W., D’Alnoncourt R.N., Muhler M. Probing the Surface Heterogeneity of Polycrystalline Zinc Oxide by Static Adsorption Microcalorimetry. 1. The Influence of the Thermal Pretreatment on the Adsorption of Carbon Dioxide, J. Phys. Chem.C, 112(29), 10938–10942 (2008).
- 27 Edwards J.F., Schrader G.L. Infrared spectroscopy of copper/zinc oxide catalysts for the water-gas shift reaction and methanol synthesis, J. Phys. Chem., 23(88), 5620–5624 (2002).
- 28 Tang Q.L., Luo Q.H. Adsorption of CO₂ at ZnO: A Surface Structure Effect from DFT+U Calculations, J. Phys. Chem. C, 44(117), 22954–22966 (2013).
- 29 Redhead P.A. Thermal desorption of gases, Vacuum, 4(12), 203–211 (1976).

Сведения об авторах:

Раскалиев А.Н. - автор для корреспонденции, магистрант второго года обучения по специальности «Наноматериалы и нанотехнологии» кафедры ядерной физики, новых материалов и технологий физико-технического факультета Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан.

Усеинов А.Б. - PhD, и.о. доцента кафедры ядерной физики, новых материалов и технологий физико-технического факультета Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, Нур-Султан, Казахстан.

Усеинов Б.М. - к.ф.-м.н., профессор кафедры «Физика» факультета математики и естественных наук Северо-Казахстанского государственного университета им. М. Козыбаева, ул. Пушкина, 86, Петропавловск, Казахстан.

Акилбеков А.Т. - д.ф.-м.н., профессор кафедры технической физики физико-технического факультета Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, Нур-Султан, Казахстан.

Карипбаев Ж.Т. - PhD, и.о. доцента кафедры технической физики физико-технического факультета Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, Нур-Султан, Казахстан.

Гиниятова Ш.Г. - к.ф.-м.н., доцент, заместитель декана физико-технического факультета Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, Нур-Султан, Казахстан.

Котомин Е.А. - PhD, Dr.Sc по физике, доктор физ.-мат.наук, профессор, действительный член Латвийской академии наук, Институт физики твердого тела Латвийского университета, ул. Кенгарага, 8, LV-1063, Рига, Латвия.

Попов А.И. - Dr.Sc по физике, приглашенный профессор Евразийского национального университета, Институт физики твердого тела Латвийского университета, ул. Кенгарага, 8, LV-1063, Рига, Латвия.

Сеитов Д.Д. - младший научный сотрудник, аспирант, кафедра технической физики, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, ул. Мира, 21, Екатеринбург, Россия.

Некрасов К.А. - кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра технической физики, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 21, Екатеринбург, Россия.

Raskaliyev A.N. - **corresponding author**, The 2nd year Master’s student in Nanomaterials and Nanotechnology of the Department of Nuclear Physics, New Materials and Technologies of the Faculty of Physics and Technology, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Usseinov A.B. - Ph.D., Associate Professor, The Nuclear Physics, New Materials and Technologies Department, Faculty Of Physics and Technology, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpaev str., Nur-Sultan, Kazakhstan.

Useinov B.M. - Candidate of Physical And Mathematical Sciences, Professor of the Physics Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, M. Kozybaev North Kazakhstan State University, 86 Pushkin str., Petropavlovsk, Kazakhstan.

Akilbekov A.T. - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department of Technical Physics, Physics and Technology Faculty, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpaev str., Nur-Sultan, Kazakhstan.

Karipbayev Zh.T. - Ph.D., Acting Associate Professor of the Department of Technical Physics of the Faculty of Physics and Technology, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukana str., Nur-Sultan, Kazakhstan.

Giniyatova Sh.G. - Ph.D., Associate Professor, Deputy Dean of the Faculty of Physics and Technology, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukana str., Nur-Sultan, Kazakhstan.

Kotomin E.A. - Ph.D., Doctor of Physics, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, full member of the Latvian Academy of Sciences, Institute of Solid State Physics, University of Latvia, 8 Kengaraga str., Riga, Latvia.

Popov A.I. - Doctor of Physics, Invited Prof. of Eurasian National University, Institute of Solid State Physics, University of Latvia, 8 Kengaraga str., Riga, Latvia.

Seitov D.D. - Junior Researcher, Post-graduate student, Department of Technical Physics, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N.Yeltsin, 21 Mira str., Yekaterinburg, Russia.

Nekrasov K.A. - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Technical Physics, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, 21 Mira str., Yekaterinburg, Russia.