

基于第一性原理研究Rh掺杂SnO₂(110)表面对CO的气敏吸附

贾晓敏

天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2024年4月8日; 录用日期: 2024年5月24日; 发布日期: 2024年5月31日

摘要

本文主要利用第一性原理研究Rh掺杂的SnO₂(110)表面对于CO气敏吸附行为, 通过计算CO分子在化学计量及Rh掺杂的SnO₂(110)表面的吸附能、电荷布居和吸附距离, 分析CO分子在表面掺杂前后的态密度图, 揭示气敏吸附机理。Rh原子的掺入使CO分子的吸附能从-1.09 eV降低到了-2.15 eV, mulliken电荷从0.44e增加至0.50e, 键长从1.176 Å降低到了1.108 Å, 结果说明Rh原子的掺杂有利于提高SnO₂(110)表面对CO的吸附性能。

关键词

CO, SnO₂(110), Rh掺杂, 密度泛函理论

Sensing Mechanism of Rh Doped SnO₂(110) Surface for CO

Xiaomin Jia

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: Apr. 8th, 2024; accepted: May 24th, 2024; published: May 31st, 2024

Abstract

In this paper, the first-principles adsorption behavior of CO on the surface of Rh-doped SnO₂(110) is mainly studied, and the adsorption energy, charge distribution and adsorption distance of CO molecules on the stoichiometric and Rh-doped SnO₂(110) surfaces are calculated, and the density of states and charge difference density of CO molecules before and after surface doping are analyzed, and the gas-sensitive adsorption mechanism is revealed. The adsorption energy of CO mo-

lecules decreased from -1.09 eV to -2.15 eV, the mulliken charge increased from $0.44e$ to $0.50e$, and the bond length decreased from 1.176 Å to 1.108 Å by the incorporation of Rh atoms, indicating that the doping of Rh atoms was beneficial to improve the adsorption performance of acetone on the surface of $\text{SnO}_2(110)$.

Keywords

CO, $\text{SnO}_2(110)$, Rh Doping, Density Functional Theory

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

CO 是一种无色无味的有毒气体，主要是由木材、木炭、煤等含碳燃料的不完全燃烧产生的。人体吸入 CO 后会与血红蛋白结合丧失携氧能力从而造成窒息甚至导致死亡。在工业领域、煤矿等场所的安全事故往往是由瓦斯等有害气体浓度过高造成的。因此，实时检测 CO 浓度有利于保障人体生命安全，在环境监测和工业生产中也发挥着重要的作用[1]。随着科学技术的不断发展和人类环保意识的不断提升，越来越多的人开始关注 CO 气体的检测，因此开发设计出一种高灵敏度与高选择性的 CO 气敏传感器具有至关重要的意义。

SnO_2 是一种优异的气敏材料，具有成本低、灵敏度高、易于制备小型器件等优点，已经被广泛应用于气敏传感领域，被证明对 H_2S 、CO、 H_2 、乙醇等气体都具有较高的响应。但是 SnO_2 作为气敏传感材料也存在一定的问题，大多数半导体气敏传感器工作温度需求很高，往往要达到几百摄氏度，在长期检测和低温条件下存在局限性，过长的响应与恢复时间无法满足对气体的实时检测。因此只有高灵敏度，低响应恢复时间的气敏材料才能满足目前对气敏传感器实时监测、循环控制的严格需求。Zeng 等人采用溶胶-凝胶法制备的纳米 SnO_2 粉末在工作温度为 300°C 时，对 200×10^{-6} 的甲醛具有较好的敏感性，且在不同的工作温度下，元件依然表现出较好的气敏选择性[2]。Kou 等人制作的静电纺丝 SnO_2 纳米纤维掺杂了 $0.5 \text{ mol}\%$ 的铈元素后气敏性能得到了极大的提高，在 200°C 下的响应范围为 $60.6\sim 50$ ppm 丙酮，是未掺 SnO_2 纳米纤维的 9.6 倍[3]。可见，气敏材料改性、贵金属掺杂、表面修饰等方式是提升气敏传感器性能的主要手段[4][5]。实验研究领域气敏传感技术已经取得了显著进展，但在理论模拟方面的研究仍然相对不足。这在一定程度上限制了人们对气敏传感机理的深入理解，进而影响了气敏传感领域的进一步发展。近 20 年来，第一性原理计算已经成为了计算实验方面的标杆，根据研究目的，可以将它的作用分为两类，一是进行解释性计算，帮助解释实验无法解释的物理和化学现象，二是进行预测性计算，在实验之前指导实验并进行合理的预测，在一定程度上可以节约不必要的实验耗材。例如，Wei 等人发现 Cu 掺杂可以大大改善 SnO_2 中表面氧空位的形成，增强对 H_2S 的敏感性[6]；B. Xue 等人在原子层面上解释了 Pd 掺杂的 SnO_2 材料吸附 CO 气体后电荷转移增强导致传感性能提升[7]。本文章通过利用第一性原理计算方法，在原子水平上深入研究了 CO 分子在 $\text{SnO}_2(110)$ 表面的吸附行为。这一研究不仅有助于我们更深入地理解 CO 分子与材料表面之间的相互作用，还为我们揭示气敏传感机理提供了重要线索。

2. 计算方法与模型

2.1. 计算方法

本文使用的所有的关于密度泛函理论的计算都是基于 Material Studio 软件中的 CASTEP 模块，我们先

建立了本征 SnO_2 体块结构，进行了几何优化，优化完成以后的晶格参数为 $a = b = 4.734 \text{ \AA}$ ， $c = 3.186 \text{ \AA}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，这与实验值的晶格参数 $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ ， $c = 3.186 \text{ \AA}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 吻合较好误差范围均在 5% 以内，这证明了该计算方法的可行性[8]，采用的是 BFGS 算法寻找能量最低最稳定的结构。然后采用广义梯度近似(GGA)的算法对修正交换关联能，主要使用 OTFG 超软赝势对周期性结构进行处理，选用 PBE 作为相关能泛函，双数值基组选用带有极化函数的 DNP，且所有原子轨道全部按基态处理。设置了 $3 \times 1 \times 1$ 的 K 点，520 eV 的平面波截断能量。迭代过程中的最大迭代能量设置为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ Ha}$ 、最大受力设置为 0.03 eV/\AA 、原子最大位移设置为 0.001 \AA 。此外， SnO_2 作为一种宽禁带半导体材料，禁带宽可达到达 3.60 eV ，我们计算得到的禁带宽度仅为 1.328 eV ，和实验值相差比较大。这是因为该软件进行计算时往往不考虑交换关联式的不连续性，采用的赝势会导致带隙被低估，这在模拟计算中非常常见但并不影响我们的计算结果，所以我们对带隙值不加以修正[9]，体块的能带结构示意图如图 1 所示，我们可以看到费米能级处在价带顶部，因为能带结构示意图中的导带底与价带顶处在同一点 G 点处，所以我们可以认定本征的 SnO_2 材料是一种直接带隙半导体材料，这和实验值是一致的，这也证明了我们计算方法的可行性。

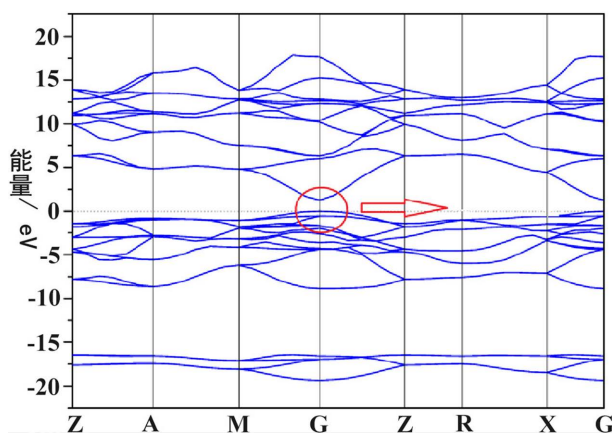


Figure 1. Diagram of the block energy band structure of SnO_2

图 1. SnO_2 体块结构能带图

2.2. $\text{SnO}_2(110)$ 表面的构建

对于晶体表面结构模型的建立，首先建立了 2×2 的超胞结构，原子数为 72 个，然后在 SnO_2 超胞晶

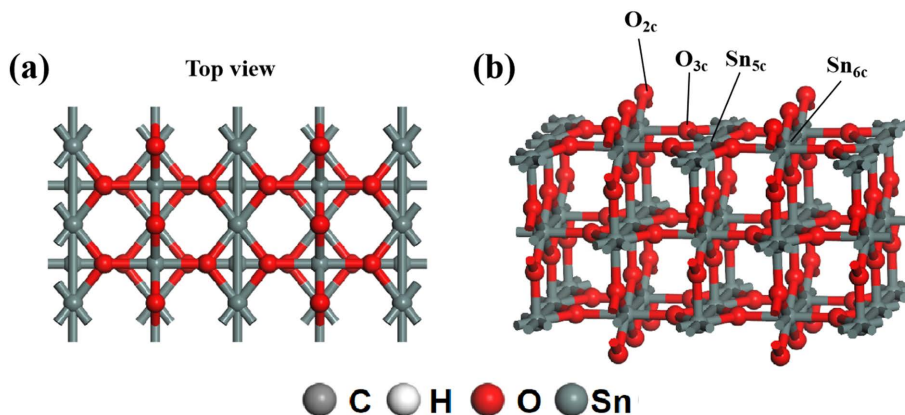


Figure 2. Schematic diagram of the surface structure of $\text{SnO}_2(110)$

图 2. $\text{SnO}_2(110)$ 表面结构示意图

体(110)方向切割大块后获得所需平板,在切割时我们也进行了相关测试,选取了能量最低的结构进行了切面,切面完成后我们又覆盖了 15 Å 的真空层得到了 SnO₂(110)的表面结构,这样做的目的是为了消除两个周期图像之间的杂散相互作用[10]。对于所有的几何优化计算,允许顶部的四层原子放松,而底部的五层原子固定在大块位置。优化完成的 SnO₂(110)表面的结构如图 2 所示。图 2(a)是 SnO₂(110)表面的俯视图,图 2(b)是 SnO₂(110)表面的正视图,在表面一共有四个吸附位点,分别是即五配位数的锡原子 Sn_{5c}、六配位数的锡原子 Sn_{6c}、三配位数的氧原子 O_{3c}(面氧原子)和二配位数的氧原子 O_{2c}(桥氧原子)。

3. 结果分析与讨论

3.1. CO 分子在 SnO₂(110)表面的吸附

将 CO 分子吸附在 SnO₂(110)表面后,分别计算了 CO 在本征的 SnO₂(110)表面四个吸附位点的吸附能、电荷布居和吸附键长,CO 分子在 SnO₂(110)表面的吸附能的计算表达式如下:

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{CO+surface}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{CO}} \quad (1-1)$$

其中 ΔE_{ads} 表示的是该吸附构型的吸附能, $E_{\text{CO+surface}}$ 表示丙酮分子吸附在表面上的总能量, E_{surface} 表示 SnO₂(110)表面的总能量, E_{acetone} 表示 CO 分子的能量。吸附能是指当 CO 分子吸附到 SnO₂(110)表面后体系放出的总能量,负的吸附能表示体系放出能量的过程是自发的,所放出的热量越多,表明反应越容易发生。计算结果如表 1 所示,当 CO 分子吸附在 O_{2c} 位点处具有最低的吸附能-1.09 eV,表示 CO 吸附在 O_{2c} 位点处放出最多的热量。电荷布居数为-0.44e 表示有 0.44e 从 CO 分子转移到 SnO₂(110)表面,表明 O_{2c} 位点是最有利于 CO 的最佳吸附位点。

Table 1. The adsorption energy, charge distribution and adsorption distance of CO adsorbed on the surface of SnO₂(110)
表 1. CO 在 SnO₂(110)表面吸附时的吸附能、电荷布居和吸附距离

吸附位点(Site)	吸附能 E_{ads} (eV)	电荷布居 Q (e)	吸附距离 D (Å)
Sn _{5c}	-0.39	-0.08	2.530
O _{2c}	-1.09	-0.44	1.176
O _{3c}	-0.40	-0.07	2.976
Sn _{6c}	-0.39	-0.06	3.018

铑是一种贵金属,具有很强的催化活性,在很多领域都展现了其独特的好处,Rh 的掺杂可以优化材料性能,促进特定反应的进行[11]。之后用 Rh 原子替代掺杂表面的 Sn_{5c} 位点处的锡原子,分别计算了在四个吸附位点的吸附能、电荷布居和吸附键长。计算结果如表 2 所示。Rh 原子的掺入使 CO 在 Rh 原子掺杂的 SnO₂(110)表面的吸附能降低,表示体系放出了更多的热量。掺杂后有 0.50e 从 CO 分子转移到了 Rh 掺杂的 SnO₂(110)表面,使材料表面的电导率提升。此外,CO 的 C 原子和 SnO₂(110)表面的 O_{2c} 位点

Table 2. The adsorption energy, charge distribution and adsorption distance of CO on the surface of Rh-doped SnO₂(110)
表 2. CO 在 Rh 掺杂的 SnO₂(110)表面吸附时的吸附能、电荷布居和吸附距离

吸附位点(Site)	吸附能 E_{ads} (eV)	电荷布居 Q (e)	吸附距离 D (Å)
Rh _{5c}	-1.61	-0.10	1.856
O _{2c}	-2.15	-0.50	1.108
O _{3c}	-0.41	-0.07	3.065
Sn _{6c}	-0.44	-0.08	2.996

处的 O 原子间的 C-O 键长从 1.176 Å 降低到了 1.108 Å，都处于范德华半径(3 Å~5 Å)的范围之内，表明化学吸附发生在了 SnO₂(110)表面上。此外，键长越短说明原子之间成键作用越强，Rh 的掺杂使 CO 中的 C 原子和表面原子之间的成键作用增强了。且 Rh_{5c} 位点处的吸附能也大幅度降低，Rh 原子的掺杂使得 Rh_{5c} 位点的吸附性能增强，更有利于 CO 分子的吸附。

3.2. DOS 图分析

为了更深入地研究材料的电子结构和性质，图 3 展示了 CO 分子吸附到 SnO₂(110)表面的 PDOS 图。通过上文的计算得知，在未掺杂时，O_{2c} 位点是最有利于 CO 吸附的位点，Rh 掺入以后，O_{2c} 位点处 CO 的吸附性能有所提升，Rh_{5c} 位点处的吸附性能也得到了很大程度的提升，所以仅仅只展示 Sn_{5c} 位点和 O_{2c} 位点处的 PDOS 图。(a)表示 CO 在本征 SnO₂(110)表面上 Sn_{5c} 位点吸附时 CO 的 C 原子和 Sn 原子的 PDOS 图。(b)表示 CO 在本征 SnO₂(110)表面上 O_{2c} 位点吸附时 CO 的 C 原子和表面的 O 原子的 PDOS 图。(c)表示 CO 在 Rh 掺杂的 SnO₂(110)表面上 Rh_{5c} 位点吸附时 CO 的 C 原子和 Rh 原子的 PDOS 图。(d)表示 CO 在 Rh 掺杂的 SnO₂(110)表面上 O_{2c} 位点吸附时 CO 的 C 原子和表面的 O 原子的 PDOS 图。

Rh 原子的掺入改变了材料表面的电子分布，从而改变了材料表面的传感性能。当 CO 吸附在本征 SnO₂(110)表面时，C 原子的 p 轨道与桥氧 O 原子的 p 轨道在 -10 eV~-8 eV 及 1 eV~6 eV 有很大程度的重叠，C 原子的 p 轨道与 Sn 原子的 s 轨道仅在 2 eV~4 eV 有小部分的重叠，这也就是本征表面 O_{2c} 位点的

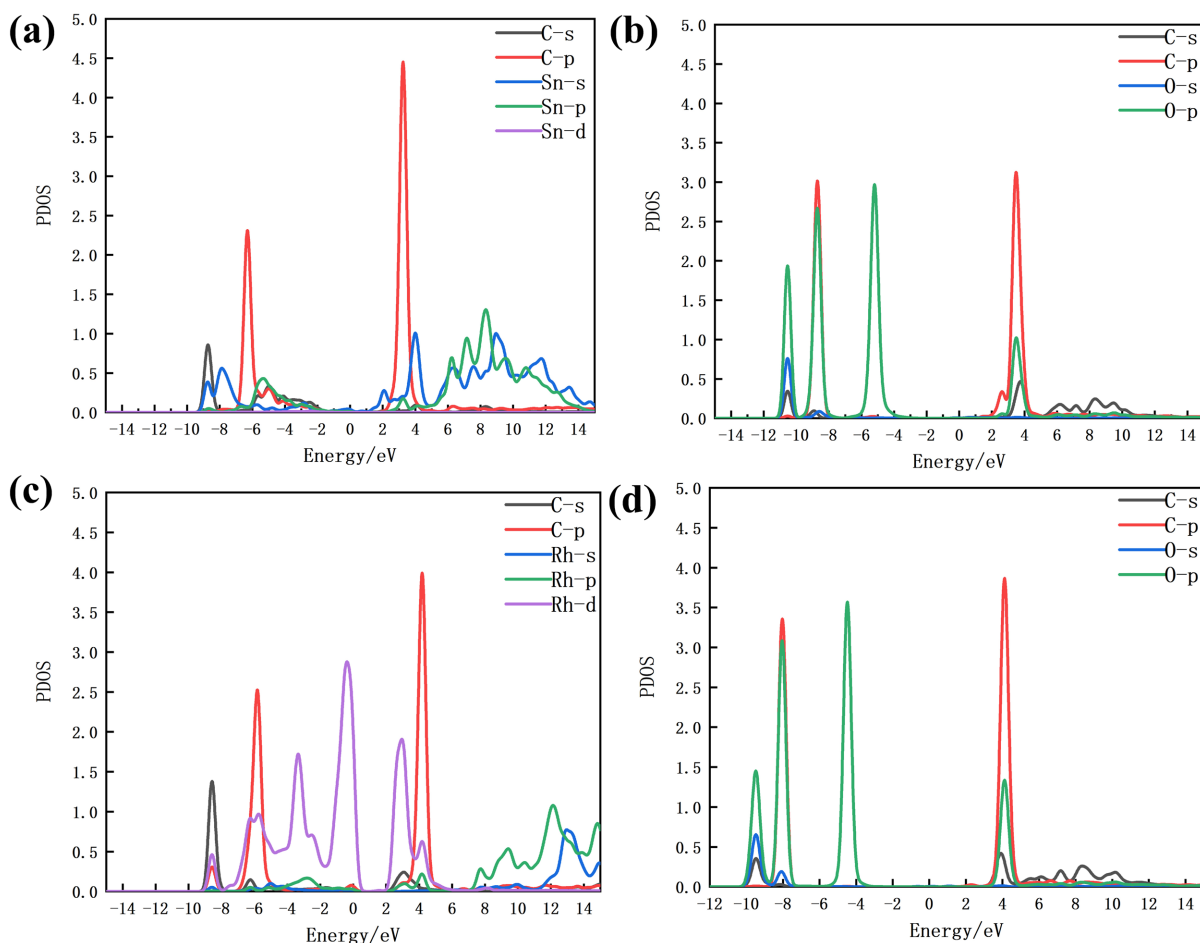


Figure 3. PDOS when CO is adsorbed on the surface of SnO₂(110)

图 3. CO 在 SnO₂(110)表面吸附时的 PDOS

效果优于 Sn_{5c} 位点的原因。

Rh 原子的掺入改变了 CO 在 $\text{SnO}_2(110)$ 表面的吸附行为, 当 CO 吸附在 Rh 掺杂的 $\text{SnO}_2(110)$ 表面时, 态密度峰值有所升高, C 原子的 p 轨道和 Rh 原子的轨道在 $-8\text{ eV}\sim-4\text{ eV}$ 及 $2\text{ eV}\sim6\text{ eV}$ 重叠明显, 说明 C 原子和 Rh 掺杂的 $\text{SnO}_2(110)$ 表面的 Rh 原子和桥氧原子发生了很强的相互作用, 这解释了 Rh 原子的掺杂有利于 CO 在 $\text{SnO}_2(110)$ 表面吸附的原因。

4. 结论

本文通过研究 CO 在本征 $\text{SnO}_2(110)$ 表面及 Rh 原子掺杂的 $\text{SnO}_2(110)$ 表面的吸附行为, 发现本征 $\text{SnO}_2(110)$ 表面上的 O_{2c} 位点是最有利于 CO 分子吸附的位点, 当 Rh 掺杂以后, CO 的吸附能降低、电荷布居数增加、吸附距离减少, Rh_{5c} 、 O_{2c} 位点都有利于 CO 在 $\text{SnO}_2(110)$ 表面的吸附。通过绘制 DOS 图发现, Rh 的掺入改变了材料表面的电子态, 使 Rh 的 d 轨道和 C 的 p 轨道发生了很强的相互作用。综上, Rh 的掺杂可以提升 SnO_2 材料对 CO 的传感性能, Rh 掺杂的 SnO_2 材料确实具有检测 CO 的潜力。

参考文献

- [1] Mahajan, S. and Jagtap, S. (2019) Metal-Oxide Semiconductors for Carbon Monoxide (CO) Gas Sensing: A Review. *Applied Materials Today*, **18**, Article ID 100483. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100483>
- [2] Capone, S., Benkovicova, M., Forleo, A., *et al.* (2017) Palladium/ γ - Fe_2O_3 Nanoparticle Mixtures for Acetone and NO_2 Gas Sensors. *Sensors & Actuators B Chemical*, **243**, 895-903. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.027>
- [3] Krishna, K.G., Parne, S., Pothukanuri, N., *et al.* (2021) Nanostructured Metal Oxide Semiconductor-Based Gas Sensors: A Comprehensive Review. *Sensors and Actuators A: Physical*, **341**, Article ID 113578. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113578>
- [4] Kou, X.Y., Xie, N., Chen, F., *et al.* (2018) Superior Acetone Gas Sensor Based on Electrospun SnO_2 Nanofibers by Rh Doping. *Sensors & Actuators B Chemical*, **256**, 861-869. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.011>
- [5] Lin, Y., Wang, Y., Wei, W., *et al.* (2015) Synergistically Improved Formaldehyde Gas Sensing Properties of SnO_2 Microspheres by Indium and Palladium Co-Doping. *Ceramics International*, **41**, 7329-7336. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.033>
- [6] Wei, W., Dai, Y. and Huang, B. (2011) Role of Cu Doping in SnO_2 Sensing Properties toward H_2S . *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 18597-18602. <https://doi.org/10.1021/jp204170j>
- [7] Xue, Y.B. and Tang, Z.A. (2009) Density Functional Study of the Properties of CO Adsorption on $\text{SnO}_2(110)$ Surface. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, **30**, 583-587.
- [8] Xu, J., Huang, S.P. and Wang, Z.S. (2009) First Principle Study on the Electronic Structure of Fluorine-Doped SnO_2 . *Solid State Communications*, **149**, 527-531. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.01.010>
- [9] Wang, Q.B., Zhou, C., Chen, L., *et al.* (2014) The Optical Properties of Nias Phase ZnO under Pressure Calculated by GGA + U Method. *Optics Communications*, **312**, 185-191. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2013.09.035>
- [10] Wang, F., Fan, J.M., Sun, Q., *et al.* (2016) Adsorption Mechanism of Cu-Doped $\text{SnO}_2(110)$ Surface toward H_2 Dissolved in Power Transformer. *Journal of Nanomaterials*, **2016**, Article ID 3087491. <https://doi.org/10.1155/2016/3087491>
- [11] Tian, L., Li, Z. and Xu, X.N. (2021) Advances in Noble Metal (Ru, Rh, and Ir) Doping for Boosting Water Splitting Electrocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 13459-13470. <https://doi.org/10.1039/D1TA01108A>