

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-1-140-147>
УДК 538.94

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ Rh НА АКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТЯХ BaTiO₃(001)

А. У. Абуова¹, У. Ж. Толеген^{1*}, Ф. У. Абуова¹, Т. М. Инербаев¹,
С. А. Нуркенов², Ж. Е. Зэкиева², Г. А. Каптагай³

¹ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

² Международный университет Астана, Астана, Казахстан

³ Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан

* E-mail для контактов: t-ulzhan@list.ru

Фотоиндуцированное расщепление воды с использованием фотокатализаторов в виде наночастиц является многообещающим и простым способом получения экологически чистого водорода. В настоящей работе мы исследуем потенциал модифицированного титаната бария (BaTiO₃), недорогого оксида перовскита, получаемого из широко распространенных на земле прекурсоров, для разработки эффективных фотокатализаторов окисления воды, используя расчеты из первых принципов.

Было показано, что терминирующая TiO₂ BaTiO₃(001) поверхность, является более перспективной с точки зрения ее использования в качестве катализатора. После замены Ti на Rh легирующий ион может перенять часть электронной плотности у соседних ионов кислорода. В результате во время реакции окисления воды ионы родия могут находиться в промежуточной степени окисления между 3+ и 4+. Это влияет на энергию адсорбции промежуточных продуктов реакции на поверхности катализатора, снижая величину избыточного потенциала.

Ключевые слова: фотокатализ, фотокатализ, титанат бария, ширина запрещенной зоны, перовскит, электродные материалы, расщепление воды.

ВВЕДЕНИЕ

По мере того, как общество движется к более экологически чистым источникам энергии, расщепление воды привлекает все большее внимание как метод производства чистого водорода [1–4]. Современное производство водорода предполагает значительное использование ископаемого топлива, что сводит на нет положительные эффекты производства экологически чистого топлива [5–7].

Расщепление воды дает возможность легко и чисто производить газообразный водород, если можно повысить эффективность, чтобы сделать это экономически выгодным. В этом процессе поверхность полупроводника используется для разделения воды на водород и кислород посредством падающего фотона [8].

Фотокаталитическое полное расщепление H₂O считается одним из эффективных методов получения H₂ из H₂O. Если фотокаталитическая реакция будет протекать эффективно при солнечном облучении, этот метод станет привлекательным для устойчивого и крупномасштабного производства H₂ из H₂O. Поэтому было проведено большое количество исследований с целью разработки фотокатализаторов, обладающих достаточными фотокаталитическими характеристиками для полного расщепления H₂O [10–16].

BaTiO₃ – один из наиболее изученных перовскитов, известный своим квантовым параэлектрическим поведением [17] и смешанными ионно-ковалентными связями, которые создают уникальную электронную структуру и интригующие свойства для применения в микроволновой электронике [18]. Однако ис-

следования также указывают на трудности, связанные со стехиометрией, которые приводят к локально нецентросимметричной структуре, что приводит к аномальному диэлектрическому или сегнетоэлектрическому отклику [19–22]. В дополнение к структурным дефектам, на поведение титаната также влияют микроструктурные свойства, особенно при меньшем размере частиц. Соответственно, структурные и микроструктурные дефекты по-прежнему имеют ключевое значение для функциональных характеристик BaTiO₃, и дефекты следует исследовать в контексте применяемого метода синтеза.

BaTiO₃ является одним из перспективных фотокатализаторов для полного расщепления воды при облучении ближним ультрафиолетовым светом, поскольку ширина запрещенной зоны этого фотокатализатора составляет 3,2 эВ и он широко изучался благодаря своей высокой диэлектрической проницаемости, низким потерям, хорошей термостабильности и отличной фотокаталитической активности и т.д. [23–28].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПОВЕРХНОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Структурные модели

В этой работе при проведении моделирования использовалась тетрагональная фаза BaTiO₃, которая энергетически невыгодна при нулевой температуре, но существует при комнатной температуре [29].

Исходная кристаллическая структура была взята из базы данных *Materials Project* [30]. Для создания моделей поверхности (001) BaTiO₃ были использованы пластины с одиннадцатью слоями TiO₂ и BaO,

симметричными относительно плоскости зеркала. Конец одной из этих пластин имеет плоскости BaO для кристалла и представляет собой суперячейку, содержащую 108 атомов. Вторая пластина заканчивается плоскостями TiO₂, содержащими 112 атомов. Поверхность (001) была выбрана потому, что она является наиболее энергетически благоприятной как для образования TiO₂, так и для образования BaO [31]. Вакуумный слой толщиной 15 Å наносится перпендикулярно ведомым элементам, чтобы избежать искусственных взаимодействий между пластиной и ее периодическими изображениями. Все расчеты были выполнены с использованием компьютерного кода плоской волны *ab initio* VASP [32, 33], использующего формализм плоских волн в сочетании с методом проецированных волн (PAW) [34]. Геометрическая оптимизация исследуемых моделей и расчеты термодинамики реакции расщепления воды были выполнены с использованием обменно-корреляционного функционала GGA-PBE (Пердью-Берка-Эрнцера) [35]. Термодинамические поправки на эффект сольватации были рассчитаны с использованием VASPsol [36], что позволило учесть смачивание поверхности в рамках континуальной модели воды и дифференцировать сухие и влажные условия. В случаях применения континуальной модели условия рассматривались как влажные. Распределение заряда на ионах было проанализировано с использованием топологического метода Бадера [37]. Все расчеты выполнялись с учётом спиновой поляризации, за исключением случаев чистых недопированных слоёв. Установлено, что учет спин-поляризованных электронных структур является существенным, поскольку адсорбированные частицы обладают спиновым моментом [38].

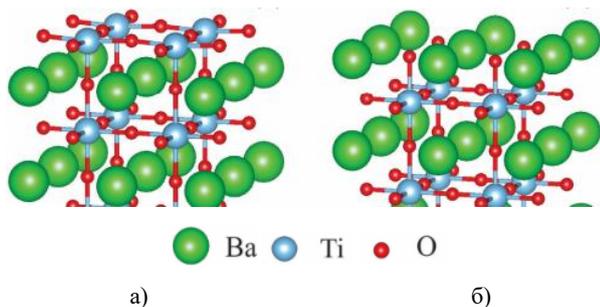
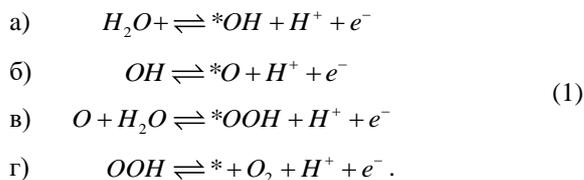


Рисунок 1. Поверхности тетрагонального BaTiO₃, терминируемые TiO₂ (а) и BaO (001) (б)

При стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ бар}$, $pH = 0$) идеальный термодинамический потенциал для окисления воды с образованием кислорода ($H_2O \rightarrow 1/2 O_2 + 4H^+ + 4e^-$) составляет 1,23 В. На практике для этой реакции требуется потенциал выше 1,23 В. Для гетерогенных катализаторов этот дополнительный потенциал называется избыточным потенциалом η . Каталитическая реакция выделения кислорода (OER) посредством окисления воды подразделяется

на четыре основные стадии, каждая из которых включает в себя обмен электрон-протонной парой (где * обозначает место адсорбции катализатора) [39, 40]:



Используя обычный (вычислительный) подход к водородному электроду, свободная энергия ΔG реакции переноса заряда $H^* \rightleftharpoons * + H^+ + e^-$ при стандартных условиях окружающей среды равна ΔG реакции $H^* \rightleftharpoons * + 1/2 H_2$. Свободные энергии Гиббса реакции на отдельных стадиях переноса заряда, ΔG_1 , ΔG_2 , ΔG_3 и ΔG_4 , уравнения (1), зависят от энергий адсорбции OH^* , O^* и OOH^* и включают энергию нулевой точки (ZPE) и поправки на энтропию:

$$\Delta G_i = \Delta E_i - T\Delta S_i + \Delta ZPE_i - eU, \quad (2)$$

где U – потенциал, измеренный на обычном водородном электроде при стандартных условиях. Энтропийный вклад в стандартных условиях взят из справочника CRC [41]. Разности энергий ΔE_i , рассчитанные относительно H_2O и H_2 (при $U = 0$ и $pH = 0$), приблизительно равны

$$\begin{aligned} \Delta E_{OH} &= E(OH^*) - E(*) - \left[E(H_2O) - \frac{1}{2} E(H_2) \right] \\ \Delta E_O &= E(O^*) - E(*) - \left[E(H_2O) - E(H_2) \right] \\ \Delta E_{OOH} &= E(OOH^*) - E(*) - \left[2E(H_2O) - \frac{3}{2} E(H_2) \right] \end{aligned} \quad (3)$$

Тогда теоретический избыточный потенциал легко определяется как:

$$\eta = \max[\Delta G_i] / e - 1,23(V) \quad (4)$$

Избыточный потенциал, представленный в уравнении (4), является просто термодинамической величиной. Из-за отсутствия барьеров активации экспериментально определенные значения избыточного потенциала нельзя напрямую сравнить с теоретическими. Кроме того, эксперименты обычно проводятся с использованием электродов, содержащих наночастицы используемого материала, точную величину активной поверхности которых определить трудно.

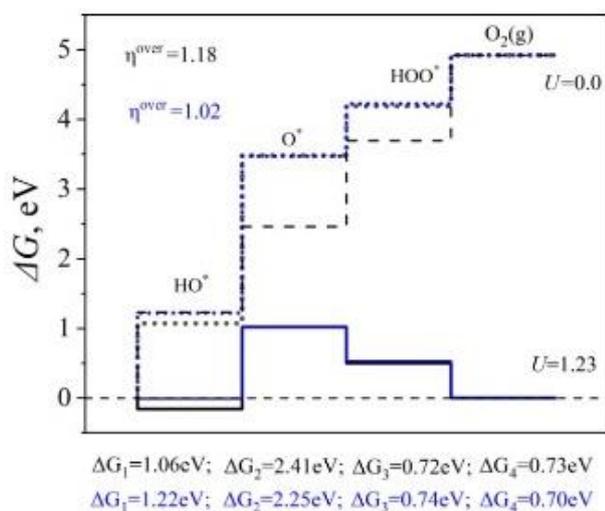
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция выделения кислорода (OER) из исходного и модифицированного Rh BaTiO₃

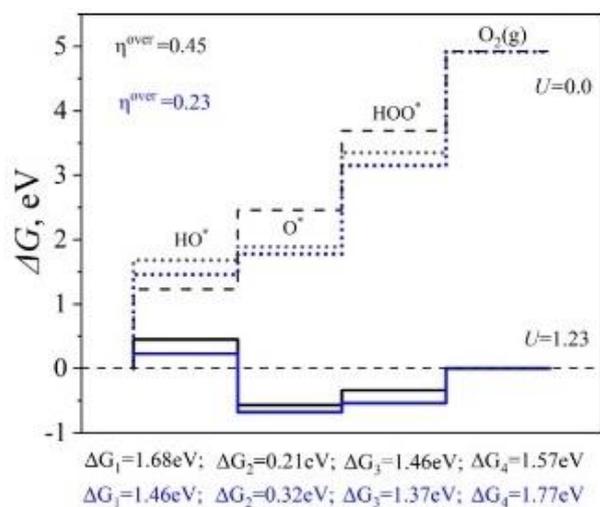
В наших предыдущих исследованиях [31] показано, что допирование Rh значительно улучшает способность BaTiO₃ поглощать солнечный свет в видимом диапазоне. Поверхность, терминируемая TiO₂, также более стабильна в отношении изменения $Ti^{4+} \rightarrow Rh^{4+}$, в то время как положение ионов Rh^{3+} на поверхности, терминируемой Ba, менее стабильно.

Ранее было показано, что поверхность, терминированная TiO₂, стабильна в рабочих условиях. Напротив, поверхность, терминированная BaO, нестабильна в отношении растворения Ba в широком диапазоне значений pH и потенциалов [42].

На рисунке 2 показаны свободные энергии реакций окисления воды на чистой и модифицированной Rh поверхности BaTiO₃ терминированной TiO₂ при нулевом потенциале и равновесном потенциале 1,23 В в зависимости от RHE. Реакция окисления отдельной молекулы воды рассматривается как на сухой поверхности, так и с учетом влияния водной среды.



а)



б)

Рисунок 2. Стандартная диаграмма свободной энергии для реакции выделения кислорода (OER) при нулевом потенциале ($U = 0$, пунктирные линии) и равновесном потенциале выделения кислорода ($U = 1,23$ В, сплошные линии) при $pH=0$ и $T=298$ К для чистой поверхности (а) и для поверхности, модифицированной Rh (б)

На поверхности, терминированной TiO₂, на рисунке 2а для чистой поверхности было обнаружено перенапряжение 1,18 В при сухих условиях. Это значение близко к ранее указанному значению, рассчитанному для той же поверхности и равному 1,22 В [43]. Из-за водной среды это значение снизилось до 1,02 В. Для поверхности, модифицированной Rh, значения перенапряжения составили 0,45 В и 0,23 В для сухой и влажной допированной поверхностей соответственно (рисунок 2б), что указывает на улучшение каталитической активности при допировании Rh. Полученные значения близки к таковым для пленок NiO_x, в которых церий использовался в качестве допирующей добавки, а золото – в качестве металлического носителя [42].

Черными и синими линиями показаны данные для сухой и влажной поверхностей соответственно. Пунктирные линии соответствуют идеальному катализатору.

Поскольку эффективность фотокатализатора в процессе реакции окисления воды определяется энергиями взаимодействия промежуточных продуктов реакции с поверхностью, необходимо проанализировать степени окисления активных центров в процессе расщепления воды.

Результаты анализа Бадера и спиновых состояний активных центров на поверхности катализатора и промежуточных продуктов реакции приведены в таблице 1.

Число активных центров на поверхности также включает ближайшие соседние ионы O1 и O2, поскольку их заряды и спиновые состояния изменяются на легированной поверхности в ходе реакций, представленных уравнением (1).

В случае немодифицированной поверхности, терминированной TiO₂, зарядовое и спиновое состояния ионов катализатора незначительно изменяются во время окисления воды, как в случае сухих, так и влажных поверхностей. Активный центр иона титана всегда находится в степени окисления 4+, а его ближайшие соседи – в O²⁻ состоянии. Водная среда заметно влияет только на промежуточный продукт реакции O*, что отражается в снижении перенапряжения на этой стадии реакции. В некотором смысле, электронный ион Ti⁴⁺ является слишком жестким по своим свойствам и не может регулировать свою электронную структуру для оптимизации процесса расщепления воды. Модификация поверхности с помощью Rh решает эту проблему.

**ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ Rh НА АКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
НА ПОВЕРХНОСТЯХ BaTiO₃(001)**

Таблица 1. Поверхность, терминированная TiO₂. Рассчитаны заряды Бадера q ($|e|$) и локальные магнитные моменты (μ_B) для пустых участков Ti (нелегированная поверхность) и Rh (легированная поверхность), а также участков, занятых O, OH и OOH

| Поверхность TiO ₂ | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Виды | | | OH* | | O* | | OOH* | |
| | | q | μ | q | μ | q | μ | q | μ |
| Сухой | Ti | 2,15 | 0 | 2,25 | 0 | 2,10 | 0 | 2,22 | 0 |
| | O1 | -1,18 | 0 | -1,15 | 0 | -1,15 | 0 | -1,13 | 0 |
| | O2 | -1,22 | 0 | -1,24 | 0 | -1,19 | 0 | -1,24 | 0 |
| | адсорбент | - | - | -0,49 | 0 | -0,74 | 0,53 | -0,31 | 0,14 |
| Влажный | Ti | 2,24 | 0 | 2,24 | 0 | 2,12 | 0 | 2,21 | 0 |
| | O1 | -1,22 | 0 | -1,16 | 0 | -1,19 | 0 | -1,15 | 0 |
| | O2 | -1,23 | 0 | -1,24 | 0 | -1,22 | 0 | -1,24 | 0 |
| | адсорбент | - | - | -0,52 | 0 | -0,91 | 0,48 | -0,35 | 0,13 |
| Поверхность TiO ₂ :Rh | | | | | | | | | |
| Сухой | Rh | 1,51 | 1,59 | 1,77 | 0,85 | 1,73 | 1,04 | 1,64 | 0,73 |
| | O1 | -1,06 | 0,17 | -1,04 | 0,11 | -1,03 | 0,129 | -1,02 | 0,13 |
| | O2 | -1,11 | 0,15 | -1,20 | 0,03 | -1,19 | 0,014 | -1,18 | 0,01 |
| | адсорбент | - | - | -0,37 | 0,86 | -0,33 | 1,04 | -0,19 | 0,28 |
| Влажный | Rh | 1,49 | 1,60 | 1,76 | 0,84 | 1,73 | 1,08 | 1,63 | 0,74 |
| | O1 | -1,08 | 0,17 | -1,08 | 0,11 | -1,05 | 0,14 | -1,05 | 0,13 |
| | O2 | -1,10 | 0,15 | -1,11 | 0,03 | -1,20 | 0,019 | -1,20 | 0,01 |
| | адсорбент | - | - | -0,43 | 0,84 | -0,46 | 1,08 | -0,23 | 0,29 |

При замене поверхностного иона титана родием легирующая добавка также воздействует на ближайшие соседние ионы O1 и O2. Данные в таблице 1 показывают, что по мере уменьшения абсолютного значения заряда Бадера на ионах O1 и O2 у этих ионов также появляется ненулевой магнитный момент. Это указывает на перенос заряда с ионов O1 и O2 на легирующую добавку. Спиновое состояние иона Rh также показывает, что он не находится в состоянии окисления 4+, поскольку в этом последнем случае его формальный магнитный момент равен 1 μ_B в низкоспиновом состоянии ($4d^5$). Настоящие расчеты показали, что значение спинового магнитного момента Rh равно 1,59 μ_B , что означает, что Rh находится в степени окисления 3+; т.е. формальный магнитный момент равен 2 μ_B в промежуточном спиновом состоянии. Это отклонение от формального значения связано с переносом заряда от O1 и O2 к легирующему катиону. При окислении воды магнитный момент Rh составляет 1,04 (O*) и уменьшается до 0,85 (OH*) и 0,75 (OOH*) μ_B . Это можно интерпретировать как изменение степени окисления Rh с 3+ (O*) на 4+ (OH* и OOH*).

В результате реакции окисления воды изменяется степень окисления и спиновый магнитный момент ионов на поверхности катализатора, а вместе с ними меняются и промежуточные продукты реакции. Способность Rh и окружающих ионов на поверхности изменять свои электронные свойства приводит к более эффективному окислению воды. Влияние водной среды существенно влияет на поведение частиц OH*, что, в свою очередь, приводит к снижению перенапряжения.

На рисунке 3 показано, как перераспределяется плотность электронного заряда между сухой поверхностью, на которой находится TiO₂, и промежуточными продуктами реакции. Перенос заряда ΔQ можно рассчитать по формуле, приведенной ниже:

$$\Delta Q = Q_{SA} - Q_S - Q_A \quad (5)$$

Здесь Q_{SA} , Q_S и Q_A представляют собой пространственные распределения плотности заряда для систем, в которых промежуточные продукты реакции адсорбируются на поверхности катализатора, открытой поверхности катализатора и адсорбированных частицах, обработанных отдельно от катализатора, соответственно. Атомы кислорода адсорбированных частиц в основном ответственны за перенос заряда. Эти результаты обобщены в таблице 1.

Мы сравнили геометрию оптимизированных нелегированных и легированных TiO₂ поверхностей катализатора с адсорбированными промежуточными продуктами реакции. В таблице 2 приведены расстояния между адсорбентами и поверхностью. Во всех случаях легирование уменьшает расстояние между адсорбентом и поверхностью катализатора, за исключением адсорбции OH-групп. Существует значительная разница между нелегированной и легированной поверхностями в отношении ориентации адсорбированной OH-группы. В случае адсорбции на нелегированной поверхности угол TiOH $\theta = 128^\circ$, во время как в случае легированной поверхности группа OH направлена перпендикулярно поверхности, а RhOH $\theta = 180^\circ$.

Чтобы проиллюстрировать влияние водной среды, мы рассчитали пространственное распределение разности плотностей заряда между влажными и сухи-

ми поверхностями, терминированными TiO₂; это распределение было рассчитано следующим образом:

$$\Delta Q = Q_{\text{влажный}} - Q_{\text{сухой}} \quad (6)$$

Рисунок 3 иллюстрирует полученные результаты. Водная среда приводит к переносу электронной плотности с поверхностных ионов кислорода на ионы титана. В водной среде легированная структура испытывает снижение электронной плотности на рудии.

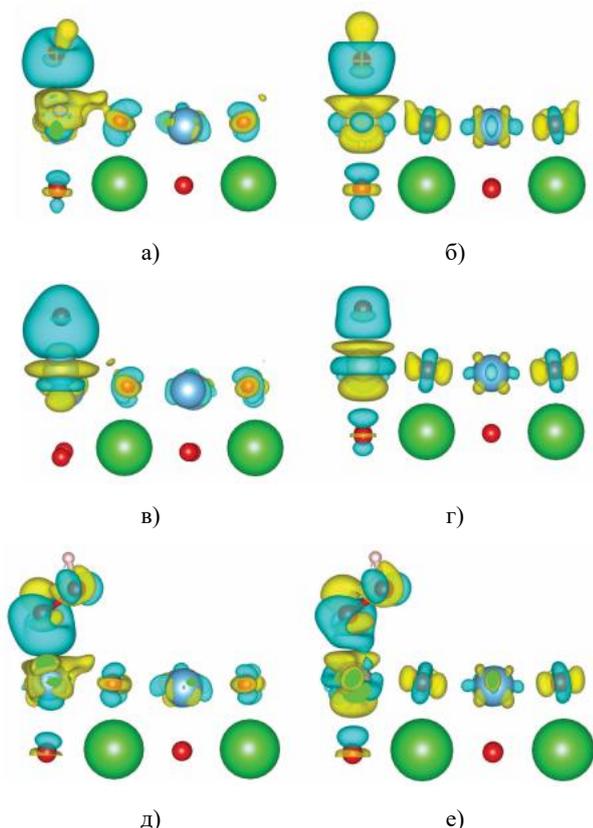


Рисунок 3. Уравнение (5) рассчитывает перенос заряда между поверхностью катализатора, на конце которой находится TiO₂, и промежуточными продуктами реакции. Представлен вид сбоку на поверхности двух верхних слоев. OH адсорбируется на недопированных (а) и допированных Rh (б) поверхностях; O адсорбируется на недопированных (в) и допированных Rh (г) поверхностях; и не адсорбируется на недопированных (д) и допированных Rh (е) поверхностях. Желтые и синие оболочки обозначают изокоординаты положительных и отрицательных значений плотности электронного заряда соответственно.

Таблица 2. Расстояние (Å) между адсорбентами и поверхностями катализаторов с нелегированным и легированным терминированными TiO₂

| Поверхность | Адсорбент | | |
|-----------------|-----------|-------|-------|
| | O | OH | OOH |
| Недopированная | 1,655 | 1,836 | 2,055 |
| Rh-допированная | 1,754 | 1,897 | 1,902 |

Хотя прогнозируемые значения избыточного потенциала невелики, на практике для создания электрода с такими показателями потребуется много работы. Здесь мы рассмотрим идеальный случай допирования, при котором все ионы Rh расположены на поверхности BaTiO₃ при допировании 1,8%. На практике значительная часть допирующих атомов будет располагаться внутри наночастиц. Когда степень допирования повышается для увеличения концентрации поверхностных ионов Rh, образуется гексагональная фаза BaTiO₃ [43]. Каталитические свойства гексагональной фазы все еще нуждаются в изучении.

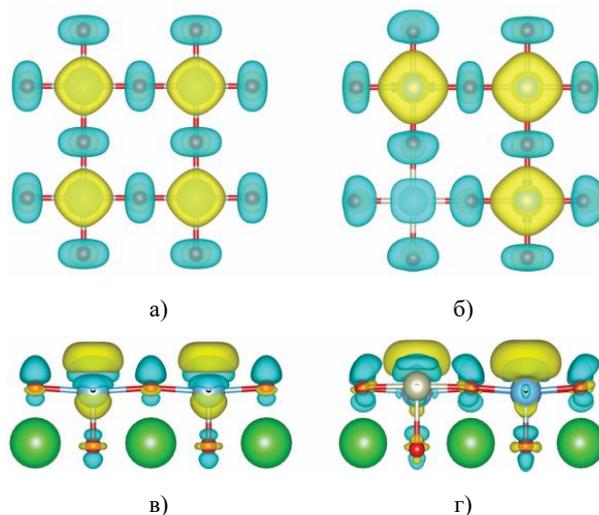


Рисунок 4. Уравнение (6) рассчитывает перенос заряда между влажной и сухой поверхностями катализатора, терминированными TiO₂. Вид сверху на верхний слой недopированной (а) и допированной Rh (б) поверхностей; вид сбоку на два верхних слоя недopированной (в) и допированной Rh (г) поверхностей. Желтые и синие оболочки обозначают изокоординаты положительных и отрицательных значений плотности заряда электронов соответственно.

Оптимизация активности катализатора зависит от открытия катализатора со значительно большей площадью поверхности и более высокой концентрацией атомов допирующей примеси. Все это очень важно для обеспечения максимально эффективной работы тетрагональной фазы BaTiO₃, допированной Rh.

Результаты показывают, что при добавлении 8 мол.% Rh 85% тетрагональной фазы BaTiO₃ преобразуется в гексагональную структуру. При синтезе кристаллов BaTiO₃ с содержанием относительной влажности ниже указанного уровня возникает необходимость в измельчении кристаллов. Этот процесс увеличивает площадь рабочей поверхности катализатора, тем самым повышая вероятность обнаружения атомов Rh на поверхности полученных наночастиц. Следуя результатам данного исследования, мы можем получить наиболее эффективный катализатор на основе BaTiO₃, допированного Rh.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя расчеты DFT, мы показали, как изменяется свободная энергия Гиббса вдоль OER на чистых поверхностях и поверхностях, допированных Rh (001) BaTiO₃. При изменении степени окисления руды с 3+ на 4+ в процессе расщепления воды и адсорбции промежуточных продуктов поверхностные ионы кислорода приобретают заряд с поверхности, что, в свою очередь, увеличивает энергию связи между поверхностными ионами и адсорбатами. Это уменьшает энергию связи между ионами адсорбата, что приводит к уменьшению избыточного потенциала. Избыточный потенциал поверхности, Rh допированной TiO₂, значительно снижается по сравнению с нелегированной поверхностью. Ожидается, что из-за значительного избыточного потенциала эффективность OER на недопированной поверхности BaTiO₃ будет низкой, и, таким образом, допирование Rh эффективно увеличивает ее. Это означает, что BaTiO₃, легированный Rh, активен при электрохимическом окислении воды, что полностью согласуется с экспериментальными наблюдениями и предыдущими исследованиями [23].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, грант AP23489103 «Разработка гибридных перовскитных наноструктур для фотогенерации водорода».

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Fujishima, A., & Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // *Nature*. – 1972. – Vol. 238(5358). – P. 37–38.
- Chen, X., & Mao, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107(7). – P. 2891–2959.
- Grätzel, M. Photoelectrochemical cells // *Nature*. – 2001. – Vol. 414(6861). – P. 338–344.
- Kudo, A., & Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting // *Chemical Society Reviews*. – 2009. – Vol. 38(1). – P. 253–278.
- Singh, D. P., & Zhao, H. Ferroelectric photocatalysis: The influence of polarization on surface chemical reactions // *Nano Energy*. – 2018. – Vol. 53. – P. 550–561.
- Chen, D., Cheng, Y. B., & Caruso, R. A. Surface modification of BaTiO₃ nanoparticles and their application in dye-sensitized solar cells // *Advanced Functional Materials*. – 2010. – Vol. 20(2). – P. 339–345.
- Lin, X., & Wang, X. BaTiO₃ nanostructures: Controlled synthesis and applications in photocatalysis // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – Vol. 198. – P. 168–176.
- Zhang, Y., & Tang, Z. Advances in BaTiO₃-based photocatalysts for solar-driven water splitting // *Journal of Materials Science*. – 2019. – Vol. 54(12). – P. 9408–9424.
- Liu, H., & Zhang, W. (2021). Interface engineering of BaTiO₃ nanoparticles for enhanced photocatalytic performance // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2021. – Vol. 298, 120580.
- Kim, T. H., & Park, J. Enhanced charge separation in BaTiO₃ nanostructures through surface modification: A route to high-efficiency photocatalysis // *Nano Energy*. – 2020. – Vol. 77. – P. 105266.
- Y.M. Rangel-Hernandez, J. C. Rendón Angeles, Z. Matamoros-Veloza, Kazumichi Yanagisawa. One-step synthesis of fine SrTiO₃ particles using SrSO₄ ore under alkaline hydrothermal conditions // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – Vol. 155(s 1–2). – P. 483–492. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.07.024>
- Vittorio Berbenni, Amedeo Marini, Giovanna Bruni. Effect of Mechanical Activation on the Preparation of SrTiO₃ and Sr₂TiO₄ Ceramics from the Solid State Systems SrCO₃-TiO₂ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2001. – Vol. 329(s 1–2). – P. 230–238. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01574-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01574-2)
- Xiaohua Liu, Haixin Bai. Liquid–solid reaction synthesis of SrTiO₃ submicron-sized particles // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – Vol. 127(s 1–2). – P. 21–23. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.01.056>
- Shuang Zhi Liu, Tian Xi Wang, Li Yun Yang. Low temperature preparation of nanocrystalline SrTiO₃ and BaTiO₃ from alkaline earth nitrates and TiO₂ nanocrystals // *Powder Technology*. – 2011. – Vol. 212(2). – P. 378–381. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.06.010>
- Tao Xian, Hwami Yang, J.-F. Dai, W.-J. Feng. Photocatalytic properties of SrTiO₃ nanoparticles prepared by a polyacrylamide gel route // *Materials Letters*. – 2011. – Vol. 65(21). – P. 3254–3257. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.07.019>
- Qi-An Zhu, Jun-Gu Xu, S. Xiang, Zhi-Gang Tan. Preparation of SrTiO₃ nanoparticles by the combination of solid phase grinding and low temperature calcining. March 2011. *Materials Letters* 65(5):873-875. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.07.019>
- Thanawat Klaytae, Phiram Panthong. Preparation of nanocrystalline SrTiO₃ powder by sol–gel combustion method // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – P.405–408. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.103>
- Kuang Q, Yang S. Template synthesis of single-crystal-like porous SrTiO₃ nanocube assemblies and their enhanced photocatalytic hydrogen evolution // *ACS Appl Mater Interfaces*. – 2013. – Vol. 5. – P. 3683–3690.
- Xu X, Lv M, Sun X, et al. Role of surface composition upon the photocatalytic hydrogen production of Cr-doped and La/Cr-codoped SrTiO₃ // *J Mater Sci*. – 2016. – Vol. 51. – P. 6464–6473.
- Ali S, Granbohm H, Ge Y, et al. Crystal structure and photocatalytic properties of titanate nanotubes prepared by chemical processing and subsequent annealing // *J Mater Sci*. – 2016. – Vol. 51. – P. 7322–7335.
- Nageri, M.; Kumar, V. Manganese-doped BaTiO₃ nanotube arrays for enhanced visible light photocatalytic applications // *Mater. Chem. Phys*. – 2018. – Vol. 213. – P. 400–405. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.003>
- Demircivi, P.; Simsek, E.B. Visible-light-enhanced photoactivity of perovskite-type W-doped BaTiO₃ photocatalyst for photodegradation of tetracycline // *J. Alloys Compd*. – 2019. – Vol. 774. – P. 795–802. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.354>
- Artrith, N.; Sailuam, W.; Limpijumnong, S.; Kolpak, A.M. Reduced overpotentials for electrocatalytic water splitting over Fe- and Ni-modified BaTiO₃ // *Phys*.

- Chem. Chem. Phys. – 2016. – Vol. 18. – P. 29561–29570. <https://doi.org/10.1039/C6CP06031E>;
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27748475>
24. Xie, P.; Yang, F.; Li, R.; Ai, C.; Lin, C.; Lin, S. Improving hydrogen evolution activity of perovskite BaTiO₃ with Mo doping: Experiments and first-principles analysis // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – P. 11695–11704. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.145>
 25. Tanwar, N.; Upadhyay, S.; Priya, R.; Pundir, S.; Sharma, P.; Pandey, O. Eu-doped BaTiO₃ perovskite as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction // *J. Solid State Chem.* – 2023. – Vol. 317. – P. 123674. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123674>
 26. Maeda, K. Rhodium-doped barium titanate perovskite as a stable p-type semiconductor photocatalyst for hydrogen evolution under visible light // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – P. 2167–2173. <https://doi.org/10.1021/am405293e>;
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24410048>
 27. Konta, R.; Ishii, T.; Kato, H.; Kudo, A. Photocatalytic activities of noble metal ion doped SrTiO₃ under visible light irradiation // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – Vol. 108. – P. 8992–8995. <https://doi.org/10.1021/jp049556p>
 28. Nishioka, S.; Maeda, K. Hydrothermal synthesis of rhodium-doped barium titanate nanocrystals for enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light // *RSC Adv*. – 2015. – Vol. 5. – P. 100123–100128. <https://doi.org/10.1039/C5RA20044J>
 29. Закиева Ж.Е., Инербаев Т.М., Абуова А.У., Абуова Ф.У., Мерали Н.А., Толеген У. Ж., Каптагай Г.А.. Ab-Initio расчеты родий допированной (001) поверхности ромбоэдрической фазы BaTiO₃ // *Вестник НЯЦ РК*. – 2024. – Вып. 2. – С. 104–109. [Zakiyeva Zh.Ye., Inerbaev T.M., Abuova A.U., Abuova F.U., Merali N.A., Tolegen U.Zh., Kaptagay G.A. Ab-Initio calculations of the rhodium-doped (001) surface of the rhombohedral phase BaTiO₃ // *NNC RK Bulletin*. – 2024. – Vol. 2. – P. 104–109. (In Russ.) <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-104-109>]
 30. Inerbaev T.M., Zakiyeva Zh.Ye., F.U., Abuova A.U., Nurkenov S.A., Kaptagay G.A. DFT studies of BaTiO₃ // *Вестник Карагандинского университета*. – 2023. P. 72–78].
 31. Закиева Ж.Е., Инербаев Т.М., Абуова А.У., Абуова Ф.У., Нуркенов С.А., Каптагай Г.А., Кабдрахимова Г.Д. Влияние допирования Rh на оптическое поглощение поверхности (001) BaTiO₃ // *Вестник НЯЦ РК*. – 2024. – Вып. 2. – С. 185–191. [Zakiyeva Z.Ye., Inerbaev T.M., Abuova A.U., Abuova F.U., Nurkenov S.A., Kaptagay G.A., Kabdrakhimova G.D. Effect of Rh-doping on the optical absorption of the (001) BaTiO₃ surface // *NNC RK Bulletin*. – 2024. – Vol. 2. – P. 185–191. (In Russ.) <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-185-191>]
 32. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 59. – No. 3. – P. 1758. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
 33. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 54. – No. 16. – P. 11169. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
 34. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method // *Physical Review B*. – 1994. – Vol. 50. – No. 24. – P. 17953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
 35. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. – 1996. – Vol. 77. – No. 18. – P. 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
 36. Mathew, K.; Sundararaman, R.; Leitchworth-Weaver, K.; Arias, T.A.; Hennig, R.G. Implicit solvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways // *J. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 140. – P. 084106. <https://doi.org/10.1063/1.4865107>
 37. Bader, R.F.W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. – Oxford University Press, Oxford, UK. – 1990.
 38. Mom, R.V.; Cheng, J.; Koper, M.T.M.; Sprik, M. Modeling the Oxygen Evolution Reaction on Metal Oxides: The Influence of Unrestricted DFT Calculations // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – Vol. 118. – P. 4095–4102.
 39. Haynes, W.M. *CRCHandbook of Chemistry and Physics*, 93rd ed. – CRC Press: Boca Raton, FL, USA. – 2012.
 40. Man, I.C., et al., Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces // *ChemCatChem*. – 2011. – Vol. 3(7). – P. 1159–1165.
 41. García-Mota, M., et al., Importance of correlation in determining electrocatalytic oxygen evolution activity on cobalt oxides // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 116(39). – P. 21077–21082.
 42. Shi, K.; Zhang, B.; Liu, K.; Zhang, J.; Ma, G. Rhodium-Doped Barium Titanate Perovskite as a Stable p-Type Photocathode in Solar Water Splitting // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2023. – Vol. 15. – P. 47754–47763. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c09635>;
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/37769117>
 43. Ng, J.W.D.; García-Melchor, M.; Bajdich, M.; Chakhranont, P.; Kirk, C.; Vojvodic, A.; Jaramillo, T.F. Gold-supported cerium-doped NiOx catalysts for water oxidation // *Nat. Energy*. – 2016. – Vol. 1. – P. 16053. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.53>

**Rh ҚОСПАСЫНЫҢ BaTiO₃(001) БЕТТЕРІНДЕГІ ОТТЕГІНІҢ БӨЛІНУ РЕАКЦИЯСЫНЫҢ
БЕЛСЕНДІЛІГІНЕ ӘСЕРІ**

**A. У. Абуова¹, У. Ж. Толеген^{1*}, Ф. У. Абуова¹, Т. М. Инербаев¹,
С. А. Нұркенов^{1,2}, Ж. Е. Зәкиева², Г. Ә. Қаптағай³**

¹ *Л. Н. Гумилев атындағы Евразия Ұлттық Университеті, Астана, Қазақстан*

² *Астана Халықаралық университет, Астана, Қазақстан*

³ *Қазақ Ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан*

* Байланыс үшін E-mail: t-ulzhan@list.ru

Нанобөлшектер түріндегі фотокатализаторларды қолдана отырып, судың фотоиндукцияланған бөлінуі экологиялық таза сутекті алудың перспективалы және қарапайым тәсілі болып табылады. Бұл жұмыста біз модификацияланған барий титанатының (BaTiO₃), жердегі кең таралған прекурсорлардан алынған арзан перовскит оксидінің потенциалын зерттейміз, бірінші принциптерден есептеулерді қолдана отырып, судың тотығуының тиімді электрокатализаторларын жасаймыз.

TiO₂ терминалы бар BaTiO₃(001) беті оны катализатор ретінде пайдалану тұрғысынан перспективалы екендігі көрсетілген. Ti-ді Rh-ге ауыстырғаннан кейін легирленген ион көршілес оттегі иондарынан Электрон тығыздығының бір бөлігін қабылдай алады. Нәтижесінде, судың Тотығу реакциясы кезінде родий иондары 3+ мен 4+ арасындағы аралық тотығу күйінде болуы мүмкін. Бұл катализатор бетіндегі аралық реакция өнімдерінің адсорбция энергиясына әсер етіп, артық потенциалдың мөлшерін азайтады.

Түйін сөздер: *электрокатализ, фотокатализ, барий титанаты, жолақ ені, перовскит, электрод материалдары, судың бөлінуі.*

**EFFECT OF Rh DOPING ON THE ACTIVITY OF THE OXYGEN RELEASE REACTION
ON BaTiO₃(001) SURFACES**

**A. U. Abuova¹, U. Zh. Tolegen^{1*}, F. U. Abuova¹, T. M. Inerbaev¹,
S. A. Nurkenov^{1,2}, Zh. Ye. Zakiyeva², G. A. Kaptagay³**

¹ *L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

² *Astana International University, Astana, Kazakhstan*

³ *Kazakh National Women's Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan*

* E-mail for contacts: t-ulzhan@list.ru

Photoinduced splitting of water using photocatalysts in the form of nanoparticles is a promising and simple way to produce environmentally friendly hydrogen. In this paper, we investigate the potential of modified barium titanate (BaTiO₃), an inexpensive perovskite oxide obtained from precursors widely distributed on earth, to develop effective electrocatalysts for water oxidation using first-principles calculations.

It has been shown that the BaTiO₃(001) surface terminated with TiO₂ is more promising in terms of its use as a catalyst. After replacing Ti with Rh, the dopant ion can take over part of the electron density from neighboring oxygen ions. As a result, during the oxidation reaction of water, rhodium ions can be in an intermediate oxidation state between 3+ and 4+. This affects the adsorption energy of the reaction intermediates on the surface of the catalyst, reducing the excess potential.

Keywords: *electrocatalysis, photocatalysis, barium titanate, band gap, perovskite, electrode materials, water splitting.*