

ESTUDIO DFT+U DE LA INFLUENCIA DEL DOPADO CON Pr EN LA DISOCIACIÓN DE CH₄ SOBRE CeO₂(111)

Agustín Salcedo¹, Fernando Mariño¹, Beatriz Irigoyen^{1*}.

¹ITHES, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Buenos Aires, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, (1428) Capital Federal, Argentina.

*beatriz@di.fcen.uba.ar

Introducción

La creciente demanda energética motiva la búsqueda de procesos para la generación de energía en forma sustentable. Así surge el interés por la producción de combustible mediante gasificación de biomasa algal [1]. En ésta, se libera una corriente gaseosa conteniendo CH₄ que puede transformarse mediante un proceso catalítico en gas de síntesis (CO e H₂).

El óxido de cerio (CeO₂) ha demostrado potencial como soporte de fases activas principalmente debido a su capacidad para almacenar oxígeno (OSC) [2,3], que puede mejorarse mediante el dopado con metales de transición o tierras raras [4]. En particular, la sustitución de cationes Ce por Pr produce importantes mejoras en las propiedades redox [5, 6].

Aunque la fase metálica Ni es necesaria para lograr un desempeño catalítico satisfactorio, se cree que el mecanismo de reformado involucra la interacción de CH₄ con oxígeno superficial [7].

Entonces, en este trabajo estudiamos la interacción de CH₄ con las superficies CeO₂(111) y Ce_{0,963}Pr_{0,037}O₂(111) a través de cálculos de primeros principios implementados mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT).

Modelo y método de cálculo

Se realizaron cálculos DFT implementados con el código Viena Ab-initio Simulation Package (VASP) [8,9]. Las posiciones iónicas se optimizaron hasta 0,02 eV/Å. Se empleó la aproximación GGA con el funcional PBE. Los electrones del core se trataron con la aproximación PAW, con energía de cut-off de 480 eV. Se consideraron electrones de valencia: Ce (5s², 5p⁶, 6s², 5d¹, 4f¹), Pr (5s², 5p⁶, 6s², 5d¹, 4f²), C (2s², 2p²), O (2s², 2p⁴) y H (1s¹). Se utilizó el método Monkhorst-Pack para generar 3x3x1 puntos *k*.

Ya que la formulación DFT describe de forma incorrecta estados *d* y *f* altamente localizados [10], se introdujo la corrección de Hubbard *U*. Se utilizaron valores: *U* = 5,0 eV para Ce(4*f*) y *U* = 4,5 eV para Pr(4*f*).

Las superficies fueron modeladas en una supercelda *p*(3 x 3) de 9 capas con 18 Å de vacío (Fig. 1), permitiendo relajar las primeras 6 capas. El dopaje de 3,7% corresponde a reemplazar un catión Ce⁴⁺ por Pr⁴⁺ en nuestra celda.

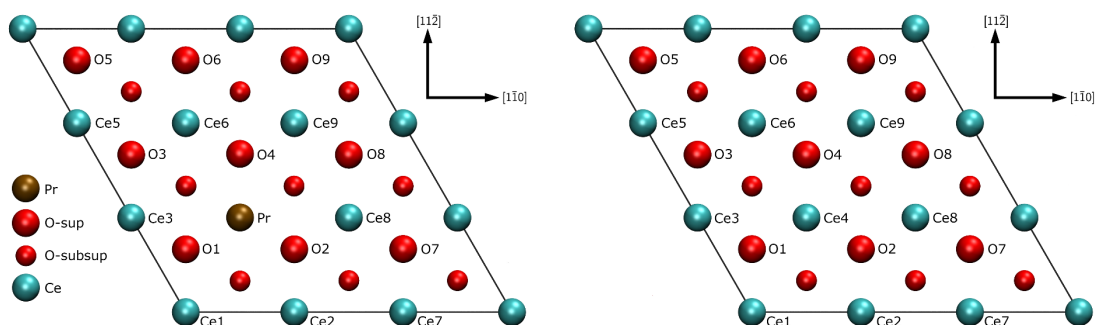


Figura 1. Superficies $\text{CeO}_2(111)$ (derecha) y $\text{Ce}_{0,963}\text{Pr}_{0,037}\text{O}_2(111)$ (izquierda).

Resultados y discusión

Disociación de CH_4 sobre $\text{CeO}_2(111)$

La energía de adsorción ΔE_{ads} fue calculada como la diferencia entre la energía total del sistema $\text{CH}_4/\text{superficie}$ y la suma de las energías de la superficie y la molécula de CH_4 . El CH_4 interactúa muy débilmente con la superficie ($\Delta E_{\text{ads}} = -0,02 \text{ eV}$), en concordancia con la bibliografía [4]. Su baja reactividad se debe a la incapacidad de formar enlaces dativos.

La abstracción y adsorción del primer hidrógeno se evaluaron calculando la energía del sistema formado por H adsorbido sobre oxígeno y CH_3 en fase gas. Se encontró que el proceso es endotérmico y la energía del sistema es $0,92 \text{ eV}$ mayor que el estado inicial. El H adsorbido transfiere densidad electrónica a la superficie ocasionando la reducción de un catión Ce.

Disociación de CH_4 sobre $\text{Ce}_{0,963}\text{Pr}_{0,037}\text{O}_2(111)$

Las interacciones de CH_4 sobre Pr, Ce1 y O6 son similares a la superficie sin dopar. En cambio, sobre O4 (vecino al Pr) tiene lugar la abstracción espontánea de un hidrógeno. El sistema resultante, H adsorbido y CH_3 en fase gas, presenta una energía $0,8 \text{ eV}$ menor que en la superficie pura, lo que indica un aumento significativo en la reactividad.

El hidrógeno se adsorbe $0,98 \text{ \AA}$ sobre O4, que asciende $0,36 \text{ \AA}$. Los cationes vecinos Ce6 y Ce9 se alejan $0,12 \text{ \AA}$ de su posición original, aumentando la distancia Ce-O de $2,41 \text{ \AA}$ a $2,61 \text{ \AA}$. En este caso, se produce la reducción del catión Pr.

La densidad de estados (DOS) de la superficie $\text{Ce}_{0,963}\text{Pr}_{0,037}\text{O}_2(111)$ (Fig. 2) muestra un estado desocupado Pr(4f) localizado en el gap entre el nivel de Fermi y los estados Ce(4f), que puede recibir carga electrónica con mayor facilidad.

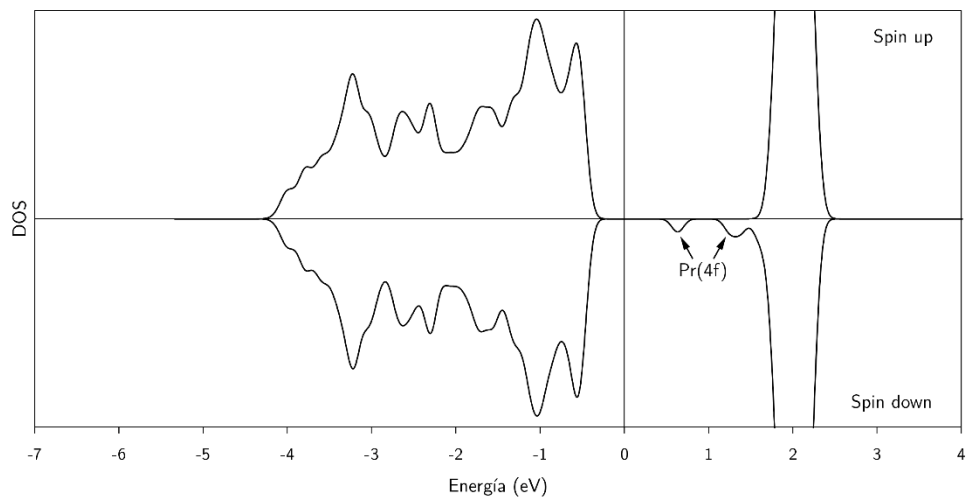


Figura 2. DOS de la superficie $\text{Ce}_{0,963}\text{Pr}_{0,037}\text{O}_2(111)$.

Tras la adsorción del H, el estado Pr(4f) queda parcialmente ocupado, desplazándose 0,52 eV por debajo del nivel de Fermi (Fig. 3).

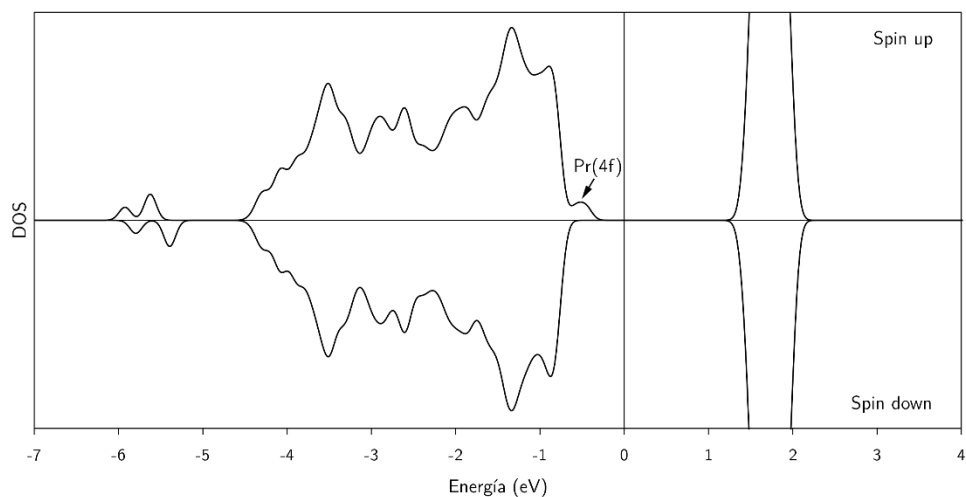


Figura 3. DOS para adsorción de H sobre $\text{Ce}_{0,963}\text{Pr}_{0,037}\text{O}_2(111)$.

Asimismo, el análisis de magnetización de spin (Fig. 4) presenta buen acuerdo con las curvas DOS, computándose un aumento de momento magnético desde $1,2\mu\text{B}$ a $2\mu\text{B}$ debido al electrón que ocupa el estado Pr(4f).

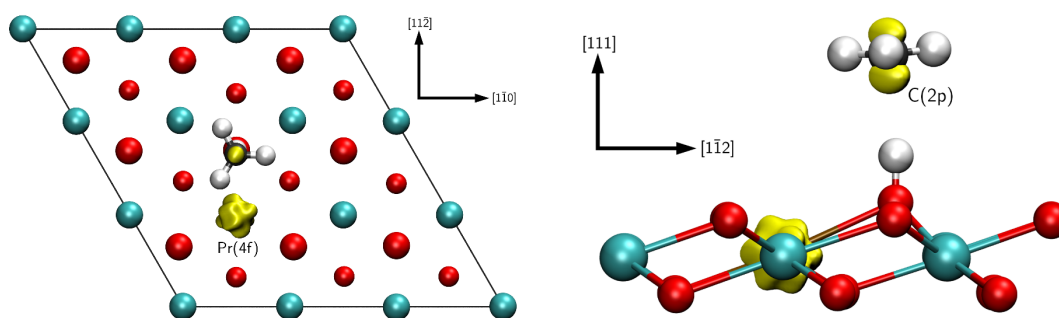


Figura 4. Adsorción de H sobre $\text{Ce}_{0,963}\text{Pr}_{0,037}\text{O}_2(111)$. Superficies de magnetización de spin: vistas superior (izquierda) y lateral (derecha). Isovalor: $0,05 \text{ e}/\text{Å}^3$. Valores positivos en amarillo.

Conclusiones

Nuestros cálculos DFT+U indican que el dopaje de la superficie $\text{CeO}_2(111)$ con Pr al 3,7% favorece la abstracción de hidrógeno de la molécula de CH_4 , dando lugar a la reducción de Pr^{4+} a Pr^{3+} . El efecto promotor del Pr se observa únicamente sobre los sitios oxígeno más cercanos. Los resultados de este trabajo permiten una mayor comprensión del rol del Pr como promotor de la actividad catalítica del soporte CeO_2 para el reformado de metano.

Referencias

- [1] Sanchez-Silva, L.; López-González, D.; Garcia-Minguillan, A. M.; Valverde, J. L.; *Bioresour. Technol.* 130 (2013) 321.
- [2] Trovarelli, A.; *Catalysis by Ceria & Related Materials*; Imperial College Press: London, 2002.
- [3] Skorodumova, N. V; Simak, S. I.; Lundqvist, B. I.; Abrikosov, I. A.; Johansson, B. *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 166601.
- [4] Krcha, M. D.; Mayernick, A. D.; Janik, M. J.; *J. Catal.* 293 (2012) 103.
- [5] Tello, V.; Milberg, B.; Irigoyen, B.; *XXIV CICAT* (2014).
- [6] Poggio-Fraccari, E.; Irigoyen, B.; Baronetti, G.; Mariño, F.; *Appl. Catal. A: Gen.* 485 (2014) 123.
- [7] Knapp, D.; Ziegler, T.; *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 1731.
- [8] Kresse, G., Furthmuller, J.; *Comp. Mat. Sci.* 6 (1996) 15.
- [9] Kresse, G.; Hafner, J.; *Phys. Rev. B: Cond. Matt. Phys.* 47 (1993) 558.
- [10] Nolan, M.; Parker, S. C.; Watson, G. W.; *Surf. Sci.* 595 (2005) 223.