

## SOLUCIONES SÓLIDAS CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub>: ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE H<sub>2</sub>O

Delfina García Pintos<sup>1</sup>, Oriana D'Alessandro<sup>2</sup>, Alfredo Juan<sup>3</sup>, Jorge Sambeth<sup>2</sup> y Beatriz Irigoyen<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Buenos Aires, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, (1428) Capital Federal, Argentina.*

<sup>2</sup>*CINDECA, UNLP-CCT-CONICET.*

<sup>3</sup>*IFISUR-UNS-CONICET.*

\*beatriz@di.fcen.uba.ar

### Introducción

Las soluciones sólidas CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub> han recibido gran atención en los últimos años por su variada aplicación catalítica, especialmente para el control de la contaminación. Éstas se han empleado extensamente en la remoción de hollín y en la oxidación de etanol, formaldehído, amoníaco, polietilenglicol, piridina, etc. Más recientemente, se ha mostrado la capacidad de las mismas para la remoción de hidrocarburos en el tratamiento y descontaminación de efluentes acuosos.

Los sólidos Ce-Mn-O han mostrado ser eficientes catalizadores para la adsorción-oxidación del fenol contenido en aguas residuales [1]. El efecto sinérgico Mn-Ce cumple un rol muy importante en la remoción de este nocivo contaminante, postulándose que el fenol podría adsorberse a una especie OH presente en la superficie del sólido.

Resulta muy valioso entonces, poder entender a nivel fundamental las propiedades de las soluciones sólidas CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub> y las características de la superficie catalítica hidroxilada. Por lo tanto, en este trabajo se realizaron cálculos de primeros principios para estudiar la formación de vacancias aniónicas en el sólido y la adsorción de H<sub>2</sub>O en la superficie catalítica. Para ello se empleó la teoría del funcional de la densidad con la corrección de Hubbard (DFT+U), implementada con el código Vienna Ab-Initio Simulation Program (VASP).

### Modelo y método de cálculo

La estructura cristalina del CeO<sub>2</sub> es de tipo fluorita ( $a_{\text{experim}} = 5,41\text{Å}$ ) cúbica centrada en las caras (FCC), con los cationes Ce ocupando los sitios FCC y los aniones O ubicados en los huecos tetrahédricos. El Mn se inserta fácilmente dentro de esta red sin generar tensiones excesivas, debido a que ambos óxidos poseen similar estructura cristalina, formándose una solución sólida CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub>.

El modelo empleado en este trabajo corresponde a un dopado del CeO<sub>2</sub> con 12,5% de Mn y consiste en una supercelda de 2x2x2 celdas unidad CeO<sub>2</sub>, con un valor óptimo del parámetro de red de 5,46 Å.

Los cálculos periódicos de energía se efectuaron aplicando la teoría del funcional de la densidad (DFT), implementada con el código Viena Ab-initio Simulation Package (VASP) [2,3]. Las ecuaciones de Kohn-Sham se resolvieron con la aproximación GGA, usando el funcional PBE. Los electrones del core se trataron con la aproximación de ondas aumentadas proyectadas (PAW). Como electrones de valencia se tomaron los Ce (5s), (5p), (5d), (4f) y (6s), O (2s) y (2p), y Mn (3d) y (4s). Se empleó un valor de corte para la energía cinética de 408 eV, y una grilla de 4x3x1 puntos k para la integración en la zona de Brillouin según el esquema de Monkhorst-Pack.

La formulación DFT estándar falla usualmente en la descripción de electrones fuertemente correlacionados, por lo que en este trabajo se introdujo la corrección de Hubbard “U” para los electrones Ce(4f) y Mn(3d), tomando un valor  $U = 5,0$  eV.

## Resultados y Discusión

Experimentalmente se ha encontrado que el Mn se encuentra parcialmente reducido en las soluciones sólidas  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ , por lo que en este trabajo se estudió la formación de vacancias aniónicas y su influencia en los estados de oxidación de los cationes Ce y Mn. Nuestros cálculos muestran valores negativos de la energía de formación de defectos de O, indicando la generación espontánea de los mismos. Esta tendencia, que no se observa en el  $\text{CeO}_2$  puro, se debería al efecto sinérgico  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ . Los estados de oxidación de los diferentes iones se evaluaron empleando la densidad de spin; ya que, a diferencia de la densidad de carga, permite calcular adecuadamente la carga del Mn al filtrar la contribución de los estados  $\text{O}(2p)$ . Se encontró que la presencia de vacancias aniónicas no provoca modificaciones en la carga de los cationes Ce, que permanecen como  $\text{Ce}^{+4}$ ; mientras que sí lo hace en la de algunos cationes Mn que cambian de  $\text{Mn}^{+4}$  a  $\text{Mn}^{+2}$ .

El modelo construido para el sólido no-estequiométrico se corresponde con la fórmula  $\text{Ce}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{O}_{1,9375}$ ; mientras que la superficie catalítica se generó mediante el clivaje del mismo con el plano ideal (111), y se retuvo una capa extra de átomos de oxígeno. Esta superficie muestra distintos sitios activos: Ce, Mn, O superficial y subsuperficial, y posiciones puente catión-catión, catión-O y O-O. Con esto, la energía de adsorción del agua se evaluó como:

$$\Delta E_{\text{ads,H}_2\text{O}} = E[\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{O}_{1,9375}(111)] - E[\text{Ce}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{O}_{1,9375}(111)] - E[\text{H}_2\text{O}].$$

De esta forma, un valor negativo de  $\Delta E_{\text{ads,H}_2\text{O}}$  indica que la deposición de  $\text{H}_2\text{O}$  en ese sitio es estable.

Sitio	$\Delta E_{\text{ads,H}_2\text{O}}$ (eV)
Mn	-0,81
Ce vecino al Mn y a un defecto aniónico	-0,53
Ce vecino al Mn	-0,50
Ce vecino a un defecto aniónico	-0,44
Ce	-0,29

Tabla 1. Energía de adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  sobre  $\text{Ce}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{O}_{1,9375}(111)$

En la Tabla 1 se muestran los valores calculados para la energía de adsorción de una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  sobre la superficie  $\text{Ce}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{O}_{1,9375}(111)$ . La interacción más favorable ocurre sobre un catión Mn.

Además esta molécula puede disociarse, resultando en una estructura con el grupo OH enlazado al catión Mn y el protón remanente unido a un O superficial ( $\Delta E_{\text{ads,H-OH}} = -1,215$  eV). La longitud del enlace HO-Mn es 1,89 Å, muy similar a la distancia Mn-O en el seno del sólido; mientras que la del  $\text{H-O}_{\text{sup}}$  es 1,01 Å.

## Conclusiones

Nuestros cálculos DFT+U indican la formación espontánea de vacancias de O en la solución sólida  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ , lo que da lugar a la presencia de cationes  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  en el seno de la misma. En tanto, la deposición de agua y posterior formación de la especie OH ocurriría preferentemente sobre un catión Mn superficial.

## Referencias

1. O. D’Alessandro, G. Valle, H. Thomas, J. Sambeth, *Proc. XXII CICAT*, Chile (2010).
2. G. Kresse, J. Furthmuller, *Comp. Mat. Sci.* 6 (1996) 15.

3. G. Kresse, J. Hafner, *J. Phys. Rev. B: Cond. Matt. Mat. Phys.* 47 (1993) 558.

**Agradecimientos**

Agradecemos el apoyo económico UBACyT-20020090200157, UNS y UNLP.