

DISOCIACIÓN DE O₂ EN ALEACIONES AuIr: NUEVO ENFOQUE CATALÍTICO CÁLCULOS DE LOS PRIMEROS PRINCIPIOS PARA LA OXIDACIÓN DE CO

Cappellari Paula S.¹, Soldano Germán J.² y Mariscal Marcelo M.².

¹IITEMA, CONICET Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados, Universidad Nacional de Río Cuarto

²INFIQC, CONICET, Departamento de Química Teórica y Computacional, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba
pcappellari@exa.unrc.edu.ar

Las estructuras bimetalicas de IrAu se presentan como catalizadores ideales de la reacción $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, denominada reacción de oxidación del CO (COOR). Un factor fundamental en COOR es la activación catalítica de O₂, en la que el O₂ se disocia en la superficie del catalizador (Fig. 1). En superficies de Au, esta vía conlleva un alto costo energético, mientras que en materiales basados en Ir se considera un proceso espontáneo. La sinergia establecida en aleaciones Au-Ir permite una mejora sustancial en la COOR.

En este trabajo, se emplea la teoría funcional de la densidad (DFT) para explorar la disociación de O₂. Mediante un estudio de energías de adsorción se evalúan las superficies más estables para Ir, Au y IrAu. A través del método de banda elástica modificada (NEB) se estudia las energías de activación (E_a) para la disociación de O₂.

Adsorción de O₂ Molecular Superficie de Ir y Au

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Slab+O}_2} - E_{\text{Slab}} - E_{\text{O}_2}$$

Posición*	Ir(100)	Au(100)	IrAu(100)	IrAu(100)	IrAu(100)
Top	-3.98	0.63	-0.28	0.07	-
Bridge	-2.97	-0.03	-2.95	-0.07	-1.07
Hollow	-4.15	0.33	-3.78	0.45	-2.95/-0.75

* valores energéticos expresados en eV (electronvoltios)

La adsorción de O₂ es más favorable en átomos de Ir. La adsorción sobre los átomos de Ir promueve la reacción de disociación de O₂ en la mayoría de ellos.

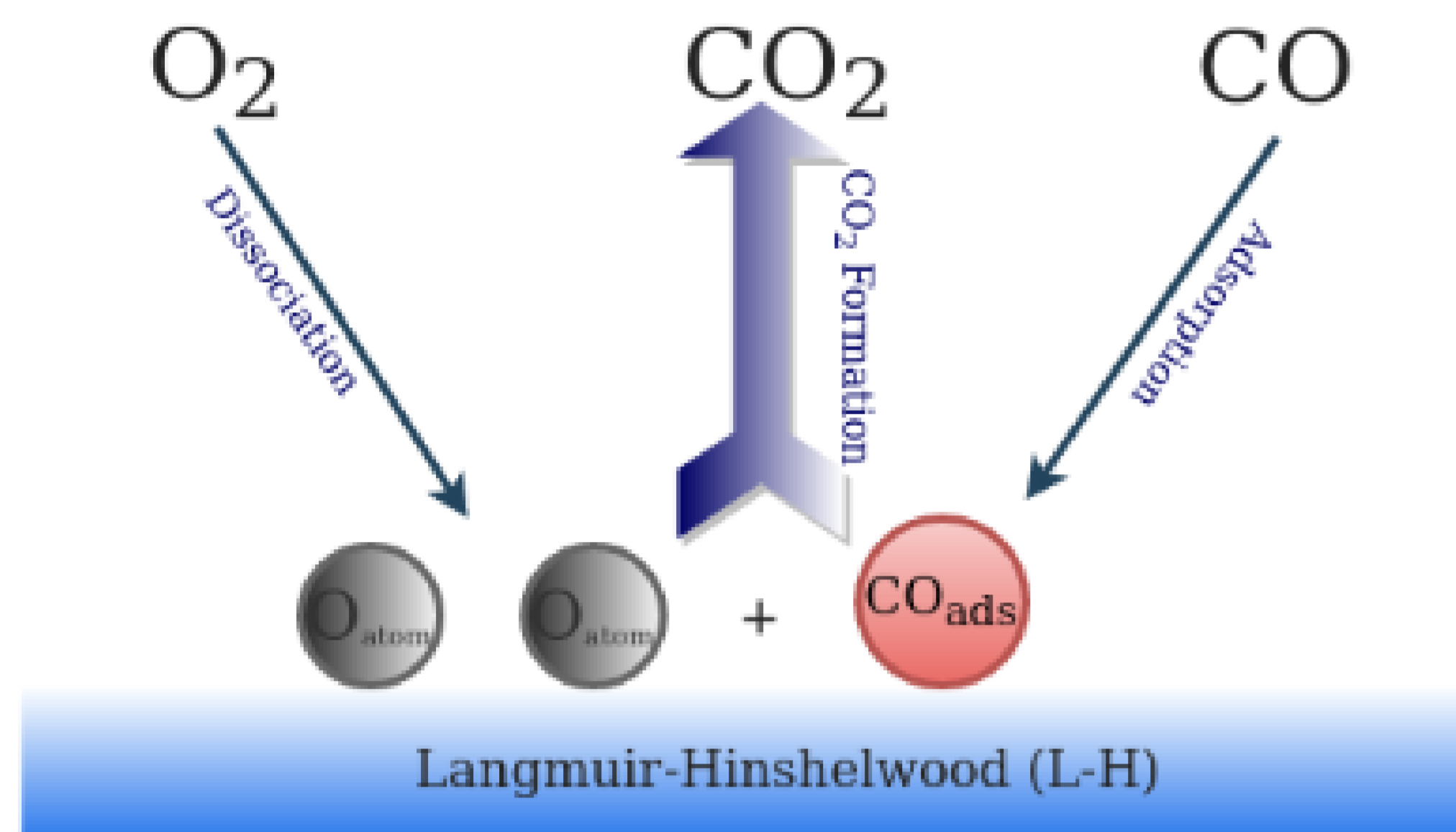


Figura 1. Esquema para la COOR a través de un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood

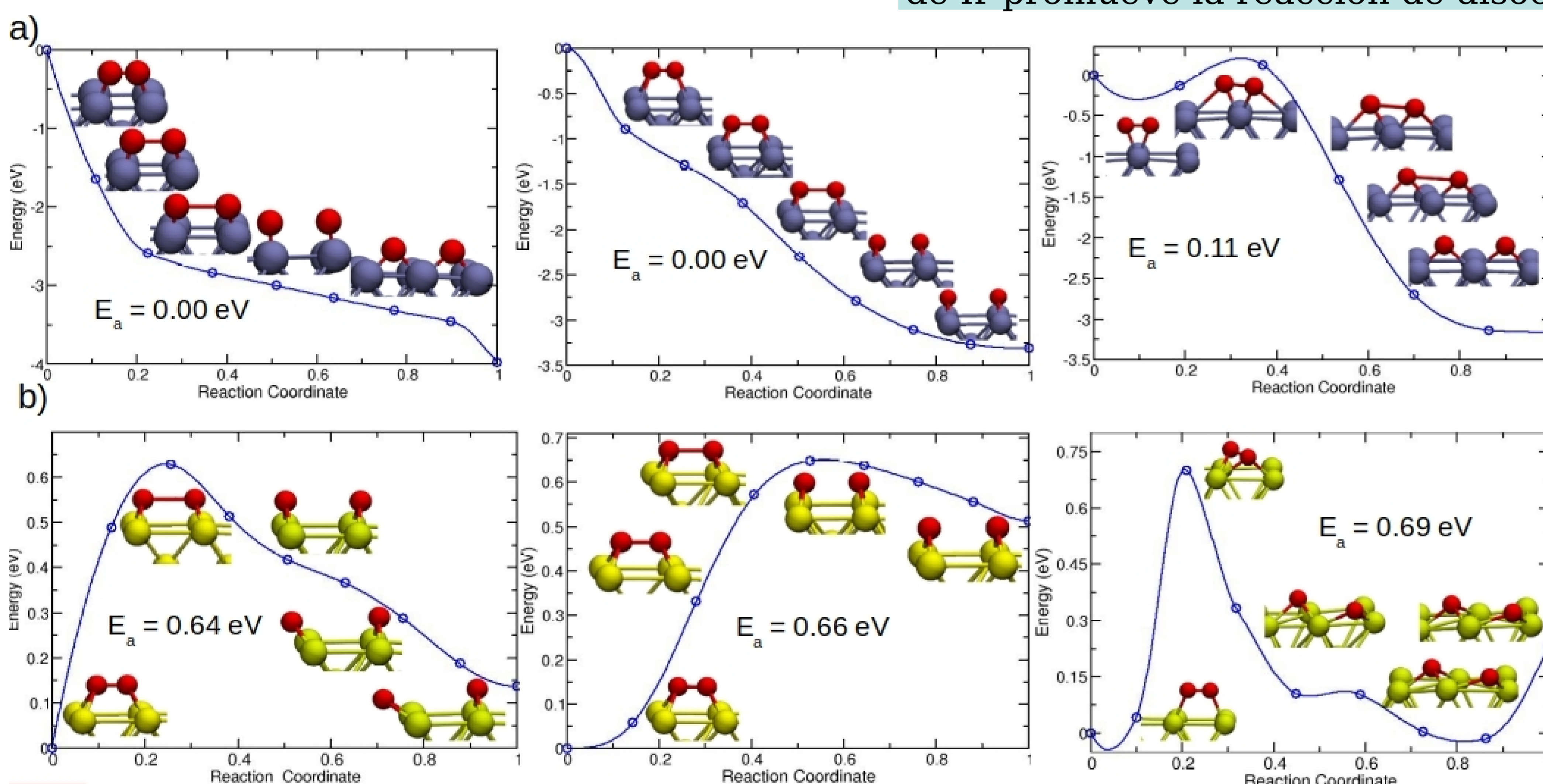


Figura 2. Vía de reacción de mínima energía para la disociación de O₂ en a) Slab Ir (1 0 0) y b) Slab Au (1 0 0) según se determina a partir de los cálculos de NEB. Insertadas las vistas laterales sobre cada trayectoria de las diferentes coordenadas de reacción durante la disociación y el valor de cada energía de activación (E_a), respectivamente.

El O₂ molecular se adsorbe en los sitios "Bridge" y "Hollow" (Fig. 3) con cada átomo alojado en ambas porciones metálicas de la interfase (Ir-Au). Las E_{ads} son relativamente bajas, lo que permite una correcta adsorción sin activación. La disociación de O₂ adsorbido en la interfaz Ir-Au es un proceso facilitado (Fig. 4). El sitio Hollow tiene una E_a nula, respecto sitio Bridge que posee una pequeña barrera energética (E_a = 0.18 eV). De esta manera se puede considerar que la disociación de O₂ ocurre espontáneamente en la interfaz Ir-Au, generando una nueva vía de reacción propia de la aleación IrAu. Cabe destacar que este último hecho es coincidente con la formación de CO₂ que se produce también en la interfaz con una E_a muy baja evidenciando la eficacia catalítica del sistema bimetalico.

Conclusiones Finales

La disociación de O₂ en Ir es espontánea y sin barrera energética, en contraste sobre la superficie de Au es activada. En la interfaz Ir-Au se encontró una nueva ruta de reacción cuya E_a es considerablemente menor a sus contrapartes puras. Estos últimos resultados son propios y exclusivos de la aleación Ir-Au, manifestando la importancia de la sinergia catalítica de estos sistemas bimetalicos.

Se encontró que el proceso es espontáneo en átomos de Ir, mientras que en el ambiente de Au es activo. Se ha considerado el paso limitante en COOR sobre nanopartículas bimetalicas de Au. Este hecho se manifiesta tanto en las superficies metálicas puras de Au e Ir como en la contraparte de cada metal en la superficie mixta AuIr.

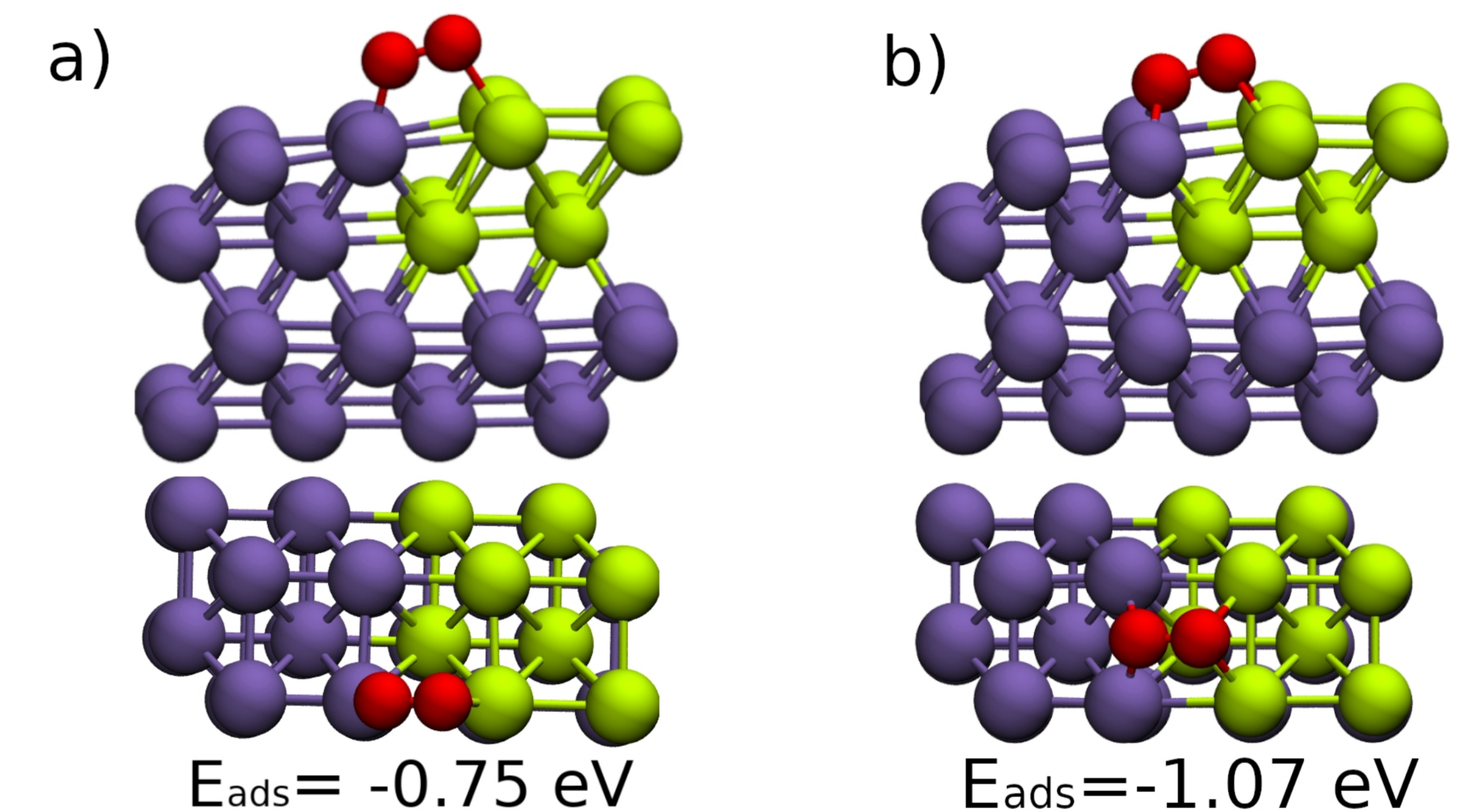


Figura 3. Adsorción O₂ molecular en una superficie mixta Ir-Au. a) Sitio Bridge b) Sitio Hollow.

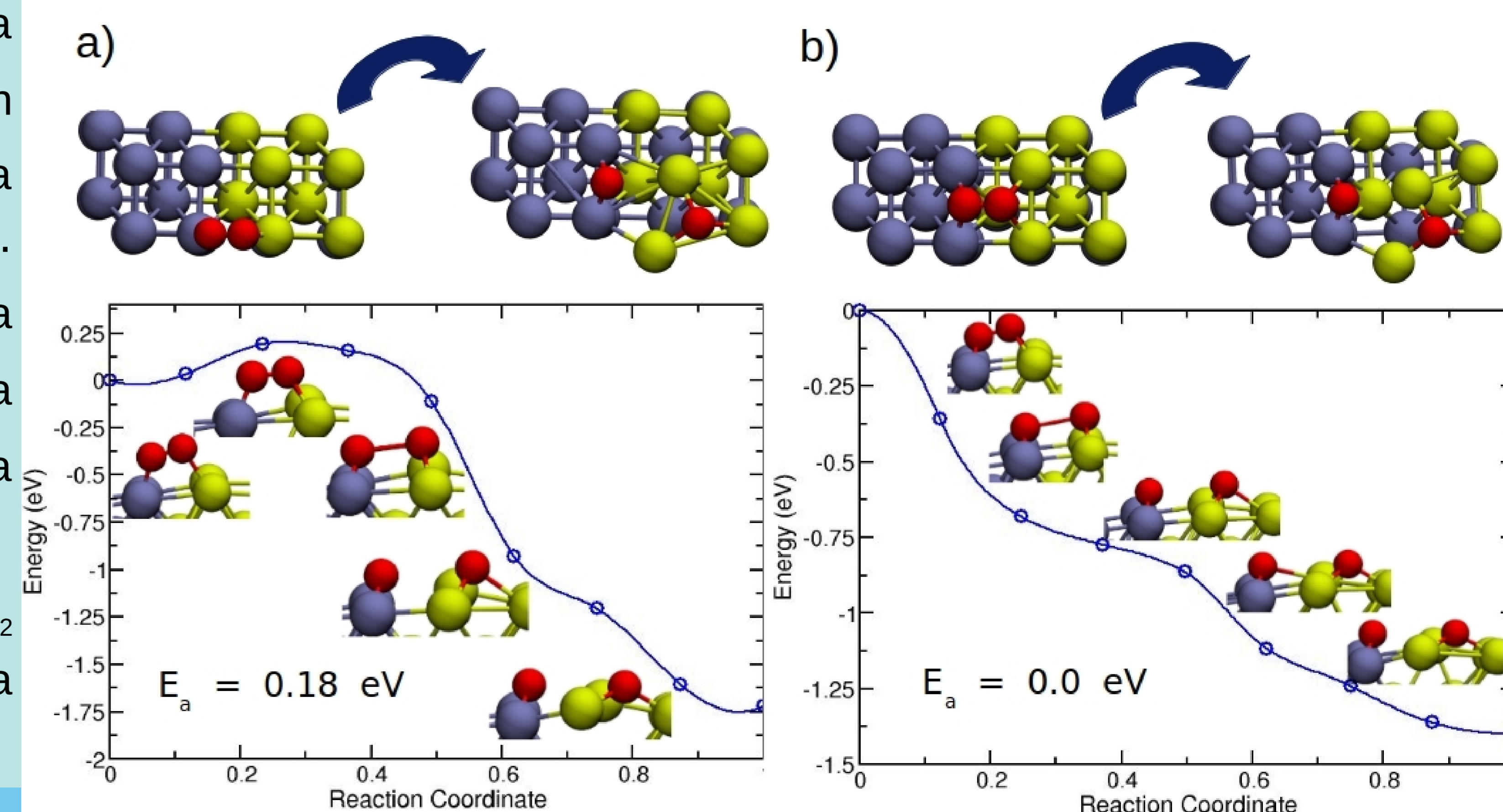


Figura 4. Una vista superior del estado inicial y final en la trayectoria de mínima energía para la disociación de O₂ a partir de los cálculos de NEB a) en el "Bridge" de Ir-Au y b) en Hollow Ir-Au. Se informa el valor de la energía de activación (E_a) respectivamente.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) a través de PIP 11220150100141CO y SeCyT-UNC. Este trabajo ha utilizado recursos computacionales de la CCAD, Universidad Nacional de Córdoba (<http://ccad.unc.edu.ar/>), en particular el Clúster de Eulogia.