

Introducción

Las especies NO_x son emitidas generalmente por automóviles y generadores de electricidad de combustibles fósiles. Se sabe que éstas son altamente contaminantes y nocivas para la salud humana (1). Una solución a este inconveniente es el uso de óxido de Cerio (CeO_2) como catalizador (2). El objetivo de nuestro trabajo es estudiar la adsorción de NO y NO_2 sobre dos cortes de la superficie CeO_2 (Ceria): (111) (prístino y con vacancia de oxígeno) y (331). Se analizaron las propiedades adsorptivas superficiales en Ceria a partir de su interacción con las moléculas de NO y NO_2 , por medio de cálculos de primeros principios basado en la teoría DFT implementada por el paquete VASP (3)

Metodología

Se realizaron cálculos utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad, DFT (GGA) con el código periódico VASP de ondas planas. En todos los casos fueron relajadas las capas externas del adsorbente y las moléculas que interaccionan con la superficie. Fueron analizadas las geometrías y las energías de adsorción (E_{ads}) de NO y NO_2 como también las cargas atómicas netas y las densidades de estados. Para estas superficies se consideró la aproximación DFT+U ($U_{\text{eff}} = 3 \text{ eV}$). En todos los casos estudiados se utilizaron los siguientes parámetros:

- CeO_2 (111) $a = 7.64 \text{ \AA}$, $b = 7.64 \text{ \AA}$, $c = 19.35 \text{ \AA}$ and $\gamma = 120^\circ$ (Figura 1-a)
- La vacancia de Oxígeno en CeO_2 (111) se modela removiendo un átomo de oxígeno en la capa superior de la superficie CeO_2 (111) (Figura 1-b)
- CeO_2 (331) $a = 7.64 \text{ \AA}$, $b = 8.54 \text{ \AA}$, $c = 19.27 \text{ \AA}$ and $\gamma = 103^\circ$ (Figura 1-c)
- Energía de corte 415 eV, grilla de puntos k 11x11x1
- Cálculos spin-polarizados
- Se probaron diferentes sitios de adsorción y orientaciones de cada molécula

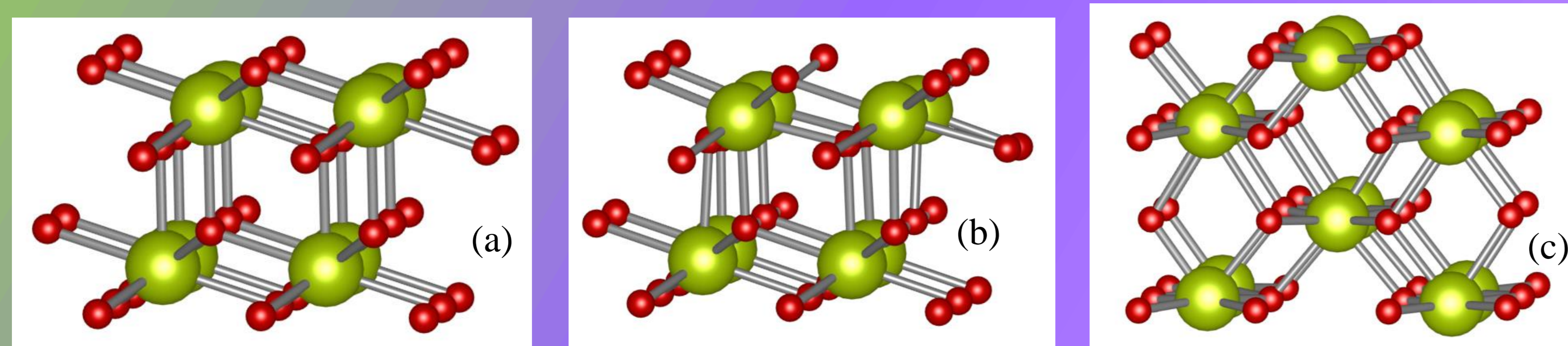


Figura 1. Modelo de las superficies utilizadas para el estudio de adsorción de NO_x . a) CeO_2 (111), b) CeO_2 -Vac (111) y c) CeO_2 (331)

Resultados y Discusión:

En la tabla 1, se presentan las energías de adsorción (E_{ads}), nivel de Fermi (E_F) y momento magnético (μ) para las superficies, antes de la adsorción de NO_x y estas superficies con la molécula adsorbida. De la Tabla 1 se puede notar que:

- La presencia de defectos tipo vacancia de Oxígeno o escalón, i.e. CeO_2 (331), mejora la adsorción de NO_x .
- La superficie más favorable energéticamente para la adsorción de NO_x es CeO_2 -Vac (111).
- La adsorción de NO_x lleva a un corrimiento del nivel de Fermi hacia valores de energía más altos.
- La vacancia de Oxígeno en CeO_2 (111) induce un momento magnético respecto a la superficie prístina.
- En todas las superficies estudiadas la adsorción de NO y NO_2 induce un momento magnético, siendo más significativo en el caso de la adsorción de estas moléculas en CeO_2 -Vac (111) de $3\mu_B$.

Tabla 1. Energías de adsorción (E_{ads}), nivel de Fermi (E_F) y momento magnético (μ) para las superficies antes y después de la adsorción de NO_x

Sistema	E_{ads} (eV)	E_F (eV)	$\mu(\mu_B)$
Superficies Prístinas	$\text{CeO}_2(111)$	-	-2.23
	$\text{CeO}_2(111)\text{Vac}$	-	-0.25
	$\text{CeO}_2(331)$	-	-1.04
Adsorción de NO	$\text{CeO}_2(111)$	3.16	-0.37
	$\text{CeO}_2(111)\text{Vac}$	-2.43	-0.62
	$\text{CeO}_2(331)$	0.58	+1.00
Adsorción de NO_2	$\text{CeO}_2(111)$	-1.12	-0.32
	$\text{CeO}_2(111)\text{Vac}$	-4.05	-0.56
	$\text{CeO}_2(331)$	-2.63	0.28

En la Figura 2 se muestran las geometrías optimizadas obtenidas para NO y NO_2 sobre CeO_2 -Vac (111), ya que son las más favorables para la adsorción de estas moléculas

En la Figura 3 se presentan las densidades de estados Totales (TDOS), se puede observar que:

- las moléculas actúan como donoras al sistema.
- la aparición de nuevos estados electrónicos dentro de la zona prohibida, denominados “estados trampa”.

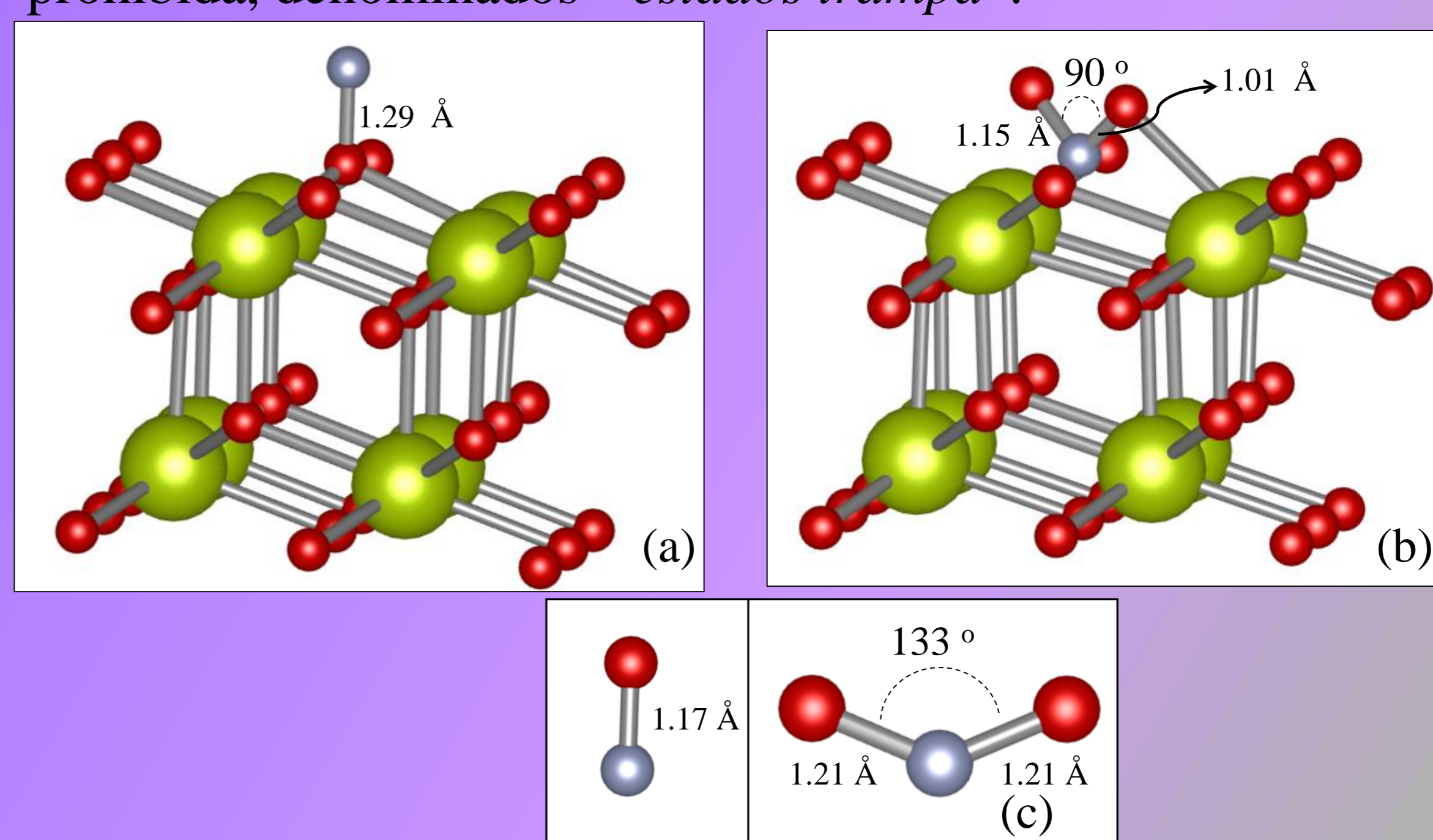


Figura 2. Adsorción de a) NO y b) NO_2 en CeO_2 -Vac (111). C) distancias de enlace de moléculas aisladas.

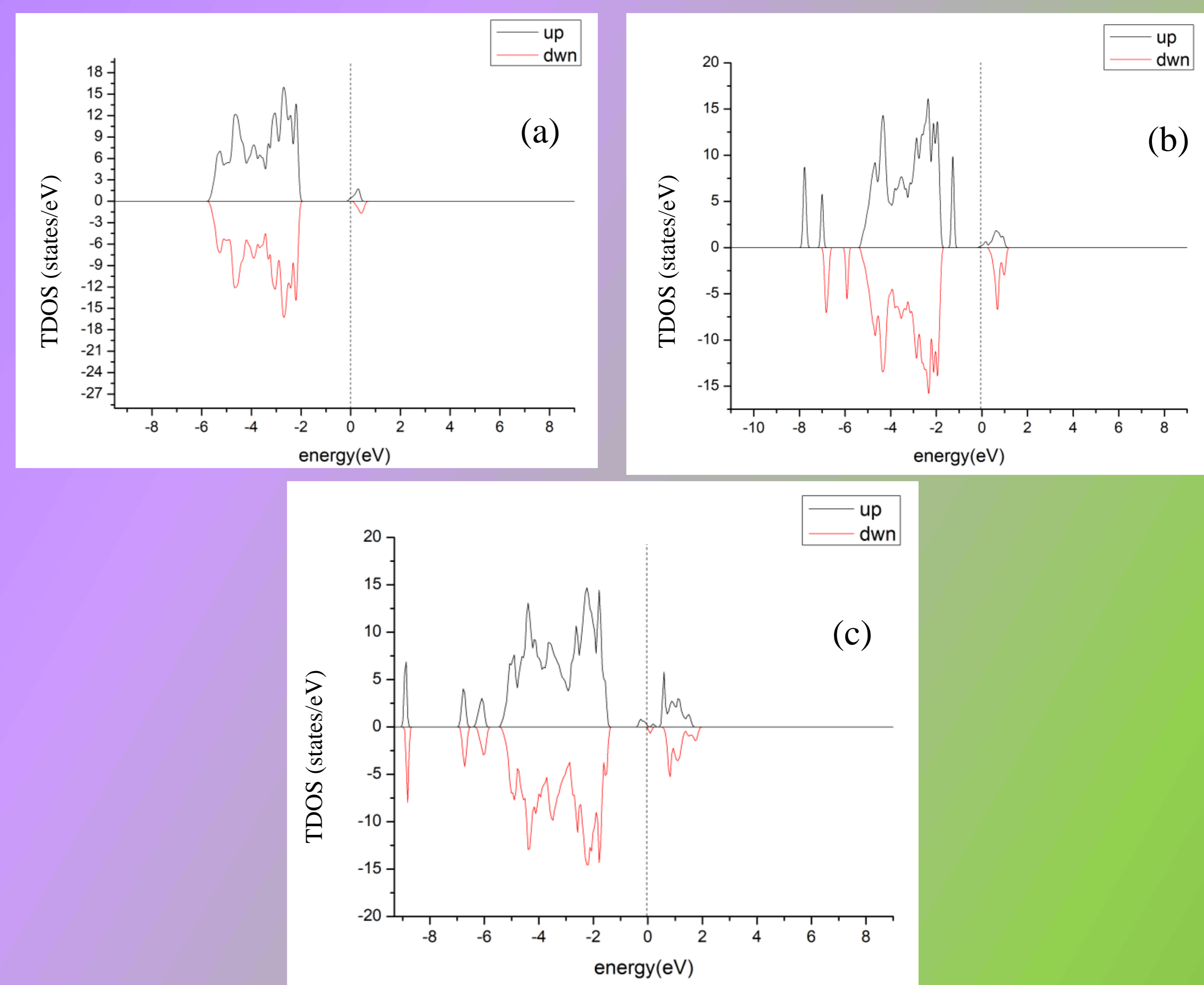


Figura 3. Densidad de estados total (TDOS) para: a) CeO_2 -vac (111), b) NO y c) NO_2 adsorbidas en CeO_2 -Vac (111)

Conclusión

- La adsorción mejora en el siguiente orden de superficies. CeO_2 -Vac (111) > CeO_2 (331) > $\text{CeO}_2(111)$ prístina.
- La presencia de defectos en la superficie CeO_2 mejoran la adsorción de las especies NO_x , siendo los defectos puntuales tipo vacancia los más favorables energéticamente.
- La adsorción de NO_x induce un comportamiento paramagnético en las superficies
- Las especies NO_x ceden electrones a la superficie (donoras).
- Se propone CeO_2 como potencial catalizador para el control de las especies NO_x .

Referencias

- 1) Robert J. Blaszcak *EPA Tech. Bulletin*, EPA-456/F-99-006R (<https://www.epa.gov/>)
- 2) Masaaki, H *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4696-4700
- 3) <https://www.vasp.at/>