

ESTUDIO TEÓRICO DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS MODELO DE HIERRO-NÍQUEL PARA LA ACTIVACIÓN DE CO₂

Rossi Fernández Ana C¹, Aquino Linarez Luis G¹, Meier Lorena A², Zubieta Carolina E¹, Fuente Silvia A², Belelli Patricia G² y Ferullo Ricardo M¹

¹Instituto de Química del Sur - Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca

²Instituto de Física del Sur - Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca

ana.rossi@uns.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La presencia de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera es uno de los problemas ambientales más serios ya que es el principal componente del efecto invernadero [1]. Esto ha motivado el desarrollo de materiales que permiten la captura y posterior utilización de CO₂. Un tipo de catalizador utilizado para tal fin ha sido el sistema Ni-Fe, formado por Fe como metal de base y Ni como dopante [2].

OBJETIVO

Nuestro objetivo es determinar el efecto que produce la presencia de Ni en la activación del CO₂, que favorecería la posterior ruptura de uno de sus enlaces C-O.

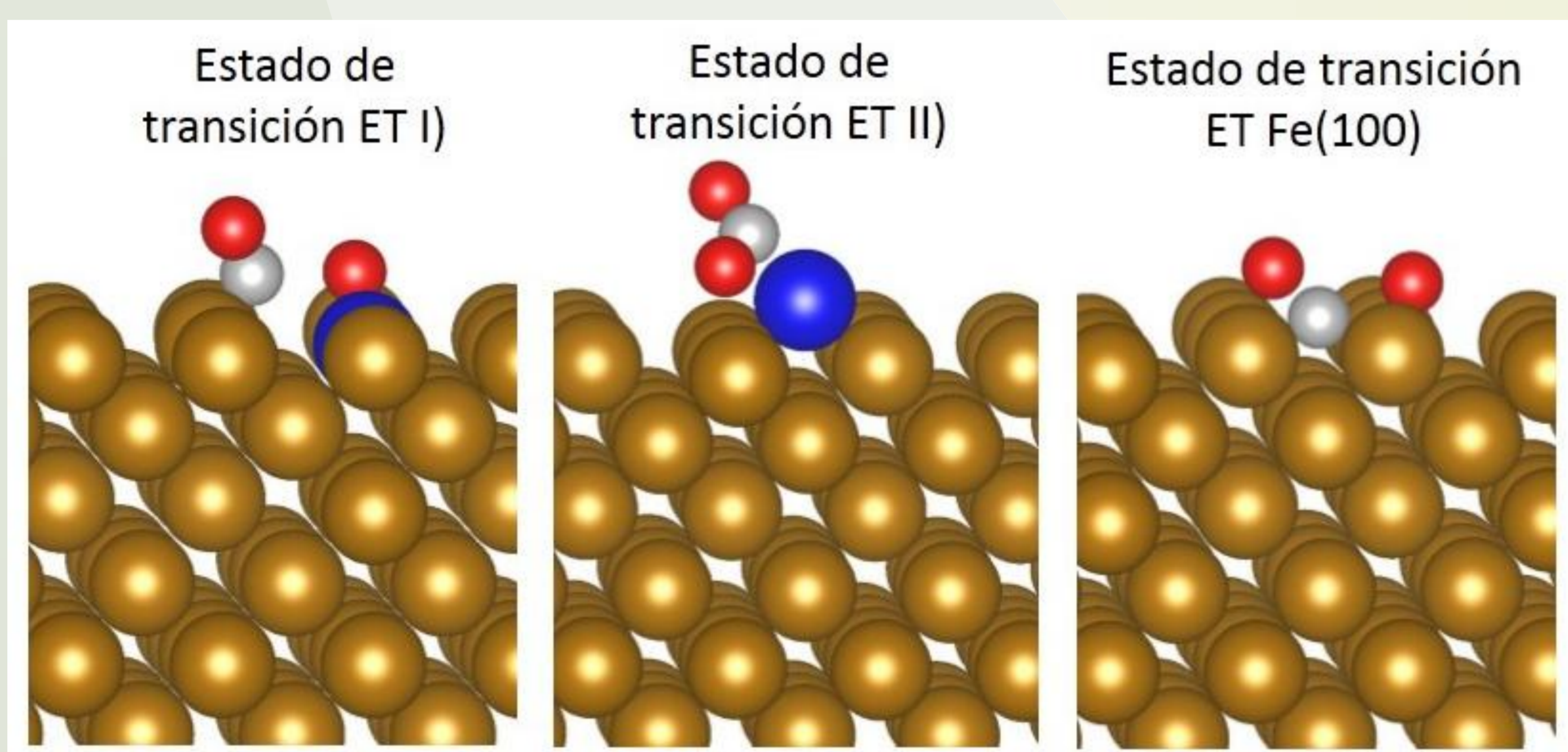


Figura 1. Estados de transición de la reacción de disociación de CO₂ sobre las diferentes superficies estudiadas (átomos de Fe en dorado, átomos de Ni en azul, átomos de C en blanco y átomos de oxígeno en rojo).

Tabla 1. Energías de adsorción (E_{ads}), distancias de enlace C-O ($d(C-O)$), cargas de la molécula de CO₂ (q_{CO_2}) adsorbida sobre las distintas superficies evaluadas.

Sistema	E_{ads} (eV)	$d(C-O)^*$	q_{CO_2}
Fe(100)-CO ₂ -hollow	-1.01	1.35	-1.42
Fe(100)-Ni sust-CO ₂ -hollow (I)	-0.79	1.34	-1.17
Fe(100)-Ni-adát-CO ₂ -bridge (II)	-0.49	1.26	-0.72

*Distancia C-O calculada en CO₂ libre: 1.18 Å

Se calcularon los valores de energía de activación (E_a) y las energías de reacción (ΔE) para las distintas superficies, calculadas como diferencia entre los estados finales e iniciales (ver Tabla 2). En el caso I, la energía activación para la ruptura del enlace C-O resultó ser 0.85 eV, una barrera mayor comparado con Fe(100) puro. Aunque la reacción es 0.33 eV más exotérmica que en Fe(100). Para el caso II, la barrera es aún mayor (1.01 eV) e igual de exotérmica que en el caso I.

Tabla 2. Energías de activación de la ruptura de C-O (E_a) y Energías de reacción (ΔE) para la reacción de disociación de CO₂ sobre las distintas superficies.

Sistema	E_a (eV)	ΔE (eV)
Fe(100)-CO ₂ -hollow	0.58	-0.99
Fe(100)-Ni sust-CO ₂ -hollow (I)	0.85	-1.32
Fe(100)-Ni-adát-CO ₂ -bridge (II)	1.01	-1.30

[1] S. Chu, Science 325, 5948, 1599, 2009.

[2] R. Kwawu et al, Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 19478-19486, 2017.

[3] H. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, 864-871, 1964.

[4] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B, 54, 11169-11186, 1996.

[5] R. Bader, Oxford Uni. Oxford, 1990.

REFERENCIAS

MÉTODO TEÓRICO

Se utilizó un método teórico-cuántico basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT) [3], mediante el código VASP [4] que usa la aproximación de *slabs* para representar superficies extendidas.

La superficie de Fe(100) se modeló a partir de una celda de 3×3 con seis capas, y el efecto del Ni fue evaluado de dos maneras: I) sustituyendo un átomo de Fe por uno de Ni en la primera capa, y II) adicionando al Ni como adátomo sobre la superficie de Fe(100) (ver Fig. 1). Para los cálculos se utilizó el funcional de correlación e intercambio PBE y una energía de corte de 400 eV. La energía de adsorción se definió como:

$$E_{ads} = E_{superficie/molécula} - E_{superficie} - E_{molécula}$$

El análisis de las cargas atómicas fue calculado por el método de Bader [5].

RESULTADOS

Se calcularon las correspondientes energías de adsorción, distancias de enlace C-O y cargas de la molécula de CO₂ para ambos sistemas I y II. (ver Tabla 1). Se puede observar que la molécula de CO₂ adsorbida sobre las superficies bimetalicas I y II presentó menor energía de adsorción que sobre Fe(100).

En la superficie I el CO₂ se ubica en un sitio *hollow* al igual que en Fe(100) puro. A diferencia de la superficie II donde la molécula prefiere un sitio *bridge*.

En relación a la distancia del enlace C-O, podemos ver que sobre la superficie I y sobre Fe(100) el enlace se estira mucho más que en la superficie II. Cuanto más activado esté el CO₂ los enlaces C=O estarán más favorecidos para su ruptura (enlaces más estirados). La carga cedida por la superficie al CO₂ también fue mayor en la superficie I y en Fe(100) con respecto a la superficie II.

Se obtuvieron los correspondientes perfiles de energía de la reacción de ruptura del enlace C-O comparados con la reacción sobre Fe(100) (ver Fig 2).

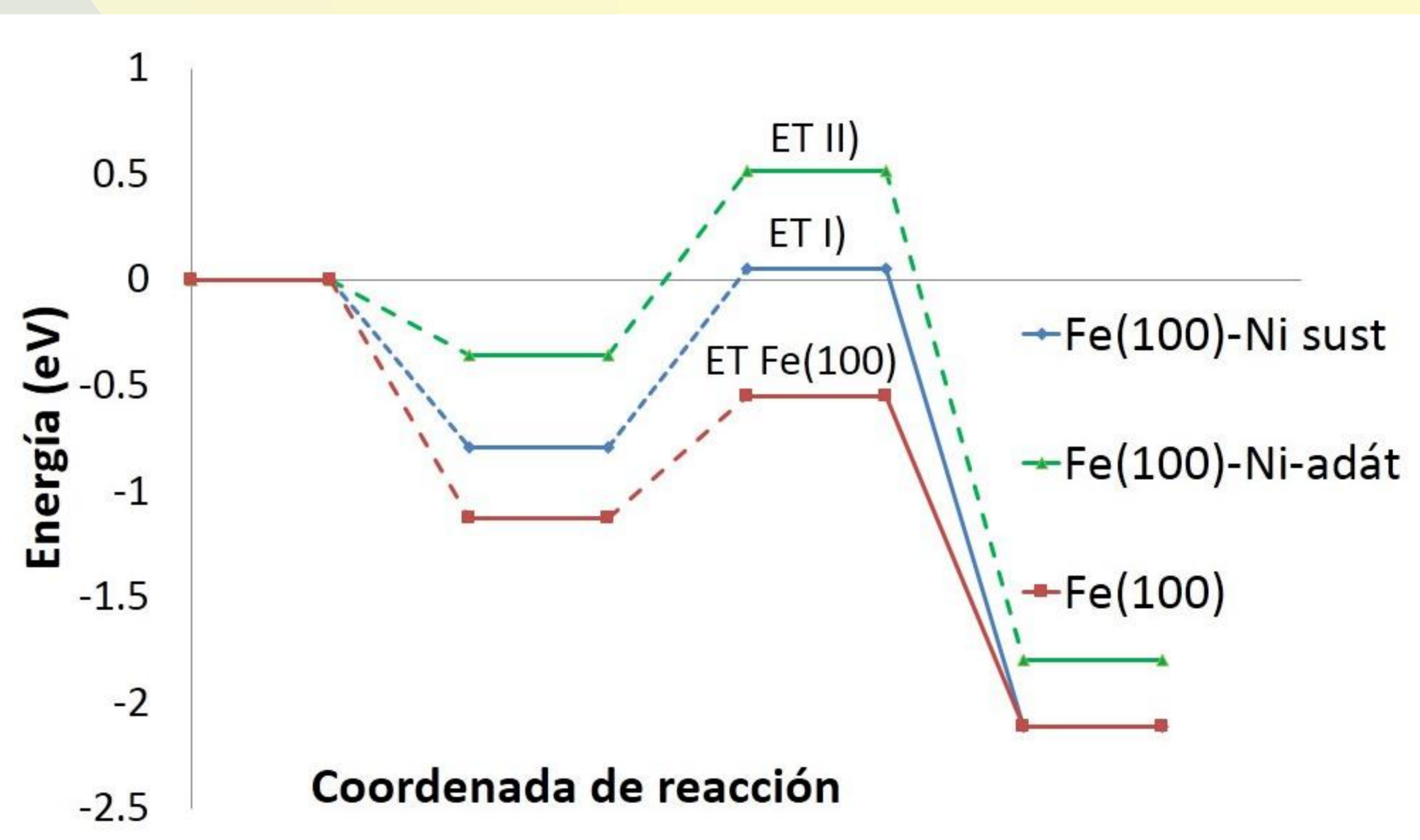


Figura 2. Perfiles de energía de la reacción de ruptura del enlace C-O comparados con la reacción sobre Fe(100), (ET: estado de transición).

CONCLUSIONES

- Las adsorciones de CO₂ sobre las superficies bimetalicas I y II son menos estables que sobre Fe(100) puro.
- Ambas geometrías sobre los sistemas Ni-Fe permitieron la activación de CO₂ aunque en diferente grado. En la superficie I el enlace de C-O se activó mucho más que en la superficie II (1.34 Å vs 1.26 Å), siendo similar la activación de la geometría I a lo que sucede en Fe(100) puro.
- Se obtuvo una clara correlación entre la carga cedida por las superficies metálicas al CO₂ y la longitud de los enlaces C=O.
- En la superficie I, la barrera energética de activación para la ruptura del enlace C-O es mayor que en Fe(100) pero menor que en la superficie II, aunque en ambos casos la reacción resultó más exotérmica que en Fe(100).