

Modelado de electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno a partir de primeros principios.

Autor: Erica Schulte¹

¹Pasante (PRELINE- FIQ) – Santiago del Estero 2829 (3000). Santa Fe, Argentina, Estudiante de Licenciatura en Química. Universidad Nacional del Litoral- Bv. Pellegrini 2750-(3000) Santa Fe, Argentina.

Área temática: Ciencias exactas.

Sub-área: Química.

Palabras claves: orr, electrocatalizadores, DFT.

INTRODUCCIÓN:

Las celdas de combustible se consideran una opción viable para futuras aplicaciones móviles y estacionarias. Estos dispositivos electroquímicos pueden convertir diversos portadores de energía química en electricidad y su eficiencia no está limitada por el ciclo de Carnot, como es el caso de los motores de combustión interna. En este momento la humanidad se enfrenta a dos grandes condiciones de contorno en relación al uso de la energía: los recursos naturales y el clima. Es evidente que resulta necesario disponer de una fuente alternativa de generación de energía que disminuya el impacto ambiental negativo. La tecnología de celdas de combustible se plantea como una posible vía para lograr esto. Una de las celdas más desarrolladas en la actualidad es la de membrana de intercambio protónico (PEMFC). En estas celdas la reacción catódica es la reducción de oxígeno (*orr*); mientras que para la reacción anódica es la de oxidación de hidrógeno (*hor*) siendo los productos de la celda energía y agua. Todas las reacciones involucradas en las celdas PEMFC son motivo de investigación para tratar de incrementar la diferencia de potencial entregada por la celda y mejorar así su rendimiento o eficiencia energética. En este contexto, en el presente trabajo se estudiará teóricamente, aplicando herramientas de cálculo computacional, diferentes aspectos relacionados con la reacción de reducción de O₂ con énfasis en la influencia del material electrocatalítico sobre los procesos de adsorción de los intermediarios.

OBJETIVOS:

El presente trabajo tiene como objetivo general desarrollar modelos teóricos para la evaluación de la actividad electrocatalítica de la reacción de reducción de oxígeno (*orr*) sobre diferentes superficies electródicas, y su correlación con las propiedades del material (naturaleza química, estructura cristalina, propiedades adsorptivas). Se investigarán los procesos de difusión, adsorción y/o disociación de especies participantes de la *orr*. Estos estudios estarán particularmente orientados a la línea interfacial generada por ambos metales (M1-M2) con la hipótesis de que en superficies conteniendo más de un metal pueden existir interacciones entre éstos que modifiquen la conducta de la región intermetálica para cada una de estas etapas de dicha reacción.

METODOLOGÍA:

Detalles Computacionales.

Todos los cálculos se llevaron a cabo con el software libre JACAPO, que utiliza un esquema iterativo para resolver de forma consistente las ecuaciones de Kohn-Sham de la teoría de la funcional densidad. Un set de base de ondas planas se utilizó para expandir las funciones de onda electrónicas, mientras que los electrones internos

fueron representados por pseudopotenciales ultrasoft, los cuales permiten el uso de bajos cortes de energía. En este caso, se utilizó un corte de energía de 450 eV. Las interacciones de correlación e intercambio se trataron con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en la versión de PBE. La integración en la zona de Brillouin (celda unidad en el espacio recíproco) fue realizada con puntos k de (4x4x1).

Se consideró que la precisión en energía fue alcanzada cuando el cambio en los valores absolutos fue menor a 10 meV. Para las relajaciones, el criterio de convergencia fue alcanzado cuando las fuerzas totales fueron menores que 0.02 eV/Å. Correcciones dipolo-dipolo fueron usadas para evitar interacciones electroestáticas entre los slabs.

Los caminos de mínima energía fueron estudiados mediante el método Nudged Elastic Band (NEB). Se utilizaron 5 imágenes intermedias entre el estado inicial y final. Los parámetros de DFT fueron los mismos que los descriptos previamente.

Modelado.

En la ecuación (1) se describe la reacción global de la *orr*, en soluciones ácidas. Las ecuaciones (2), (3) y (4) corresponden a la *ruta directa*, mientras que (5) y (6) corresponden a la *ruta indirecta* de la *orr*.

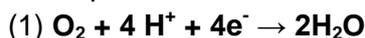
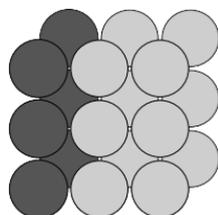
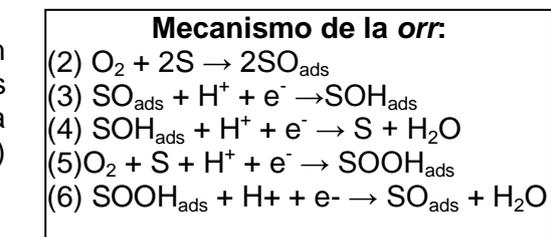


Figura 1: vista superior del sistema mixto estudiado (Pd(100)-Au(100)₂).



Se estudiaron los comportamientos de las siguientes especies O₂, O, OH y OOH (el cual está relacionado con la ruta del peróxido, o la ruta indirecta), como posibles intermediarios involucrados en la *orr*, sobre superficies metálicas Pd(100) y Rh(100), y de Pd combinadas con Au.



Estas superficies fueron modeladas por superceldas de (3x3) con 3 capas metálicas y 10 capas de vacío. La combinación estudiada hasta el momento es 1 fila de Pd con 2 filas de Au (figura 2).

La constante de red teórica para estas superficies fue obtenida como un promedio entre los valores de constante de red de los compuestos puros: para el sistema Pd(4.0117 Å)-Au(4.1800 Å) la constante de red utilizada es 4.0960 Å, donde las constantes de red teóricas para los sistemas puros se calcularon respecto al material masivo.

RESULTADOS:

Estudio energético y geométrico - Intermediarios de reacción.

Las energías totales obtenidas por DFT fueron usadas para determinar las energías de adsorción (E_{ads}), las cuales son definidas como la diferencia de energía entre el sistema en presencia de adsorbato y la suma del sustrato en ausencia de la especie adsorbida y la especie en fase gas. En este trabajo se analizaron las especies O₂, O, OH y OOH, ya que estas participan de la ruta directa e indirecta para la *orr*, definidas a continuación en las ecuaciones (2), (3), (4) y (5).

$$(2) E_{\text{ads}/\text{O}_2} = E_{\text{slab}+\text{O}_2} - E_{\text{slab}} - E_{\text{O}_2}$$

$$(3) E_{\text{ads}/\text{O}} = E_{\text{slab}+\text{O}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{O}}$$

$$(4) E_{\text{ads}/\text{OH}} = E_{\text{slab}+\text{OH}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{OH}}$$

$$(5) E_{\text{ads}/\text{OOH}} = E_{\text{slab}+\text{OOH}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{OOH}}$$

La energía de adsorción puede usarse como parámetro de reactividad y es uno de los resultados más importantes obtenidos por

DFT. Un valor de E_{ads} negativo, indicaría una interacción atractiva entre el sustrato y el adsorbato.

En las tablas 1, 2, 3 y 4 se resumen los resultados obtenidos para los intermediarios O_2 , O, OH, OOH. Los valores correspondientes a los sistemas Au, 1Pt/2Au y Pt fueron tomados de bibliografía a modo de comparación.

Tabla 1: resultados del intermediario O_2 .

Metal	Au	1Pt/2Au	Pt	1Pd/2Au	Pd	Rh
Sitio	Bridge	Bridge-Pt	Bridge	Bridge-Pd	Hollow	Disociación
E_{ads}	-0.009	-1.016	-0.910	-0.709	-0.293	-2.969
Geometría optimizada						

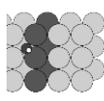
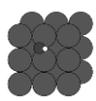
El intermediario O_2 se adsorbe más favorablemente en el sistema 1Pt/2Au. En el caso del Rh no es estable la adsorción como molécula. Además, se observa un mejoramiento en la energía en el caso de la superficie mixta de Pd con respecto a la de Pd puro (valor de energía más negativo).

Tabla 2: resultados del intermediario O.

Metal	Au	1Pt/2Au	Pt	1Pd/2Au	Pd	Rh
Sitio	Bridge	Bridge-Pt	Bridge	Bridge-Pd	Hollow	Hollow
E_{ads}	0.352	-1.340	-1.039	-0.483	-0.491	-1.527
Geometría optimizada						

El intermediario O es más estable en Rh, y no es estable en Au, donde presenta un valor de E_{ads} positivo. En este caso no se modifica considerablemente la energía de adsorción del sistema mixto respecto al Pd puro.

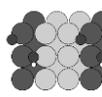
Tabla 3: resultados del intermediario OH.

Metal	Au	1Pt/2Au	Pt	1Pd/2Au	Pd	Rh
Sitio	Top	Top-Pt-x	Top	Top-relxyz	Bridge	Hollow
E_{ads}	-2.310	-3.338	-2.620	-2.444	-2,699	-3.184
Geometría optimizada						

El intermediario OH presenta una adsorción más estable sobre el sistema mixto de Pt, pero al ser un radical presenta energía de adsorción muy favorable en todos los sistemas.

Tabla 4: resultados del intermediario OOH.

Metal	Au	1Pt/2Au	Pt	1Pd/2Au	Pd	Rh
Sitio	Bridge-top	Bridge-bridge	Bridge-top	Disociación	Bridge-hollow.	Disociación
E_{ads}	-0.493	-1.436	-1.980	-1.667	-1.294	-4.859

Geometría optimizada						
----------------------	--	--	--	--	---	---

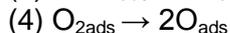
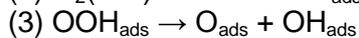
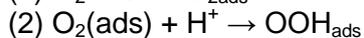
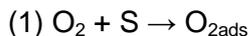
El intermediario OOH se adsorbe favorablemente sobre Pt. En el mixto de Pd y sobre Rh no es estable como molécula, produciéndose la disociación.

Caminos de reacción (NEB).

Se han planteado diferentes posibles caminos de reacción para cada sistema metálico teniendo en cuenta las energías de adsorción calculadas.

Por medio del método NEB es posible calcular las barreras energéticas para cada paso de la reacción.

En las ecuaciones (1), (2), (3) y (4) se detallan los NEBs estudiados.



A partir del análisis de las barreras de energía se podrá concluir acerca del catalizador metálico que presenta mejor performance para la *orr*.

Análisis de la densidad de estados (DOS) de los sistemas metálicos.

La densidad de estados (DOS) para la banda d del metal varía de metal en metal y a su vez ésta puede verse modificada por varios factores como efectos de ligando y geométricos, lo que conlleva a una variación en la posición del centro de banda y por lo tanto a una modificación de las propiedades electrónicas del metal. En el caso aquí planteado, el sistema mixto presenta cambios en sus propiedades electrónicas que se ven reflejadas en mayor o menor medida en los perfiles de las DOS. En la Figura 3 se muestran las DOS normalizadas para los sistemas estudiados.

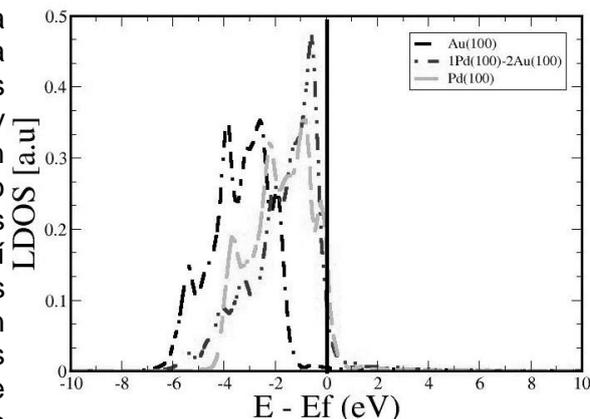


Figura 3: Densidad de estados (DOS) de las bandas d, para la primera capa electrónica de los sistemas estudiados.

CONCLUSIÓN:

En el presente trabajo se realizó el estudio de los posibles intermediarios de la reacción de reducción de oxígeno, sobre diferentes superficies metálicas. Se han calculado las energías de adsorción de los intermediarios en diferentes metales y combinaciones, sin embargo, este dato no es suficiente para decidir a cerca de que sistema resulta poseer mejor performance para la reacción.

Para tener una idea más acabada de esta cuestión se realizó un análisis de posibles caminos de reacción por medio del método NEB.

Finalmente se confirmó que variaciones en los parámetros de red del material y de estructura electrónica (posición de la banda d respecto al nivel de Fermi) así como interacciones químicas específicas entre el material y el Pd influyen la reactividad de los materiales.

BIBLIOGRAFÍA:

M. Arce, Tesis doctoral “Estudios cinéticos de la reacción de reducción electroquímica de oxígeno sobre electrodos metálicos”, 2014.

P. M. Quaino, E. Santos, G. Soldano and W. Schmickler, Advances in Physical Chemistry, Article ID 851640, doi:10.1155/2011/851640, (2011)