



RESUMEN EXTENDIDO

Magnetización en sistemas binarios CuNi: estudios teóricos basados en DFT. Medina, Francisco¹

¹Instituto de Química Aplicada del Litoral IQAL-UNL
Directora: Quaino, Paola Mónica.

Área: Química.

Palabras claves: Cobre, Níquel, Magnetismo, Superficies.

INTRODUCCIÓN

Las nuevas tecnologías, junto con algunas ventajas de las celdas de combustible operando en medios alcalinos, han llevado a éstas a la vanguardia de la investigación. Los solventes son importantes debido a su influencia en la estructura de las nanopartículas y otras propiedades físicas y químicas [1-7]. Sin embargo, aunque los avances son significativos, varios problemas aún no están claros. Así, debe proporcionarse información para el desarrollo racional de electrocatalizadores, que deben ser estables y eficientes en condiciones alcalinas. El diseño de electrocatalizadores activos para la reacción de oxidación de hidrógeno (hor) que opera a pH alto ha estado en el centro de atención debido a problemas cinéticos [8,9]. El Ni parece ser una opción viable como ánodo para la celda de combustible alcalina debido a su bajo costo y alta estabilidad; aunque su menor actividad frente a la hor en comparación con el Pt es una desventaja [10-12]. Se requiere así una mejora en las propiedades electrocatalíticas. En este contexto, el Cu parece una elección interesante para combinar con Ni debido a su costo, estabilidad a la corrosión en electrolitos alcalinos y más débil adsorción de hidrógeno. Los catalizadores bimetálicos son utilizados en varias áreas debido a su selectividad, alta actividad y estabilidad, y una cuestión importante es obtener una descripción detallada de su estado superficial, particularmente los sitios activos en los que puede producirse la catálisis.

Desde nuestro conocimiento, estudios teóricos sobre el efecto magnético del Ni en los sistemas binarios, así como su influencia en reactividad son prácticamente inexistentes. En este contexto, la falta de comprensión e información nos estimuló a investigar el comportamiento de diferentes sistemas mixtos de NiCu por medio de cálculos computacionales basados en la Teoría de la Funcional Densidad (DFT en inglés). Por lo tanto, el presente trabajo se construyeron diferentes modelos de NiCu, y se evaluaron diferentes composiciones y configuraciones geométricas, mediante un análisis energético, geométrico, electrónico y magnético de los sistemas diseñados.

OBJETIVOS

- Estudiar el comportamiento de las densidades de cargas y el magnetismo de sistemas binarios de Cobre y Níquel.
- Investigar las causas de los cambios observados en el magnetismo.

Título del proyecto: Análisis teórico de la estructura y reactividad de nanomateriales para procesos electrocatalíticos.

Instrumento: PICT.

Año convocatoria: 2014.

Organismo financiador: Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica.

Directora: Quaino, Paola Mónica.

METODOLOGÍA

Para llevar a cabo la investigación de sistemas metálicos se realizaron cálculos periódicos basados en DFT utilizando el código VASP [13-15]. Los electrones del Core se mantuvieron inmóviles y su energía fue reemplazada por pseudopotenciales generados por el método de ondas planas aumentadas (“PAW” por sus siglas en inglés) [16-19]. La capa externa de electrones fue modelada por medio de un set de bases de ondas planas con una energía de corte de 450 eV. Las interacciones de correlación e intercambio electrón-electrón fueron tratadas con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en la versión de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [20]. La aplicación de esta funcional en los materiales masivos de Ni y Cu arrojó parámetros teóricos de red de $a_0^{Ni} = 3.51 \text{ \AA}$ y $a_0^{Cu} = 3.63 \text{ \AA}$. Considerando los típicos márgenes de error de DFT, los cuales son de 0.1, ambas constantes concuerdan con los datos experimentales reportados en la literatura [21, 22]. Se tuvo especial cuidado en el muestreo de los puntos k de la zona de Brillouin basada en una grilla de Monkhorst-Pack [23]. Los parámetros fueron incrementados sistemáticamente hasta que la variación de la energía total fue menor a 10 meV. Una grilla de puntos k de (5 x 5 x 1) fue utilizada.

Todas las superficies mixtas fueron modeladas por superceldas de (3x3) con 5 capas metálicas y 12 Å de vacío. Las últimas 2 capas metálicas inferiores se mantuvieron fijas a la distancia de vecinos más cercanos calculada correspondiente al material masivo, mientras que las 3 capas superiores fueron relajadas. El criterio de convergencia fue alcanzado cuando las fuerzas totales fueron menores que 0.02 eV/Å.

Como se mencionó previamente, el enfoque estuvo centrado en el comportamiento de la magnetización y la densidad de carga de los sistemas compuestos por ambos metales. El estudio se realizó considerando las superficies metálicas puras – Ni(111) y Cu(111) – tomadas como referencia y dos configuraciones diferentes del sistema binario en cuestión: una monocapa de Ni(111) depositada sobre Cu(111) (1Ni/4Cu) y una superficie intercalada bimetalica – 3 capas inferiores de Cu(111), 1 capa de Ni(111) y una capa superior de Cu(111) (1Cu/1Ni/3Cu).

La Fig. 1 muestra una imagen representativa del patrón geométrico para cada sistema considerado en el presente estudio.

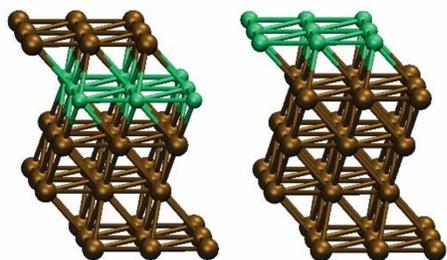


Figura 1: Vista lateral de las superficies binarias modeladas. Lado izquierdo: 1Cu/1Ni/3Cu. Lado derecho: 1Ni/4Cu. Las esferas de color verde corresponden a los átomos de Ni, mientras que las de color ocre corresponden a los átomos de Cu.

RESULTADOS

Análisis de diferencia de densidad de carga

En el marco de la investigación, se realizaron estudios del acomodamiento de las cargas electrónicas $\Delta\rho$ en cada sistema mixto. Esta variación de densidad de carga se define como la diferencia entre las densidades de carga de los sistemas no interactuantes – la superficie de Cu y la capa de Ni – y la densidad de carga perteneciente al sistema completo donde el Cu interactúa con el Ni. Las ecuaciones (1) y (2) muestran la forma matemática del cálculo de esta redistribución de cargas:

$$\Delta\rho_{1Ni/4Cu} = \rho_{MLNi(111)-Sup. Cu(111)} - \rho_{MLNi(111)} - \rho_{Sup. Cu(111)} \quad (1)$$

$$\Delta\rho_{1Ni/4Cu} = \rho_{MLNi(111)-Sup. Cu(111)} - \rho_{MLNi(111)} - \rho_{Sup. Cu(111)} \quad (2)$$

La [Fig. 2](#) exhibe la variación de densidad de carga promedio como función de la posición perpendicular a la superficie, es decir, en función de la posición en el eje z.

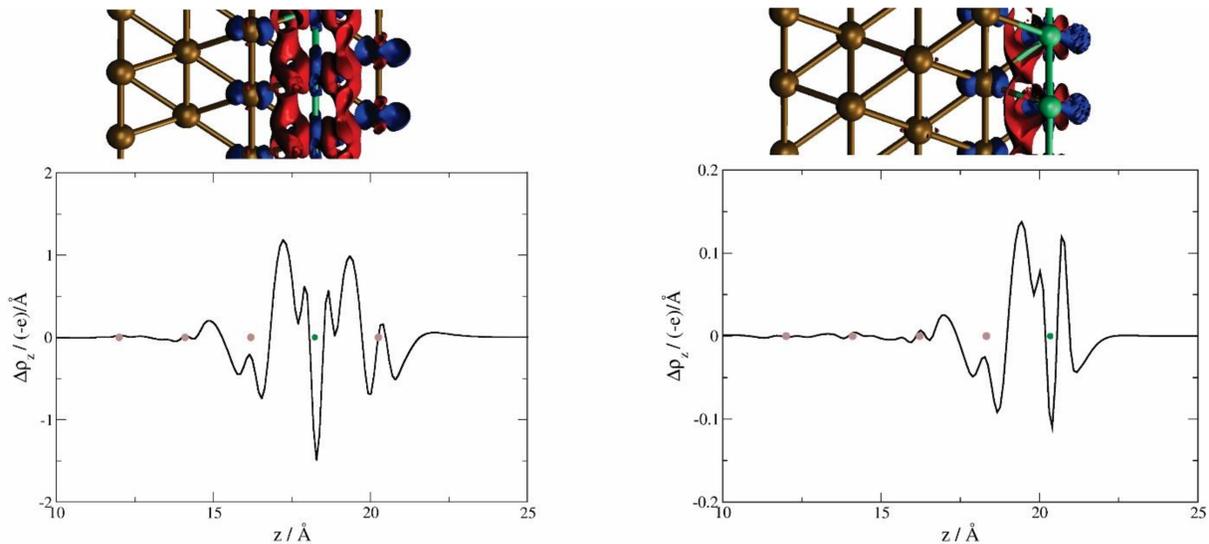
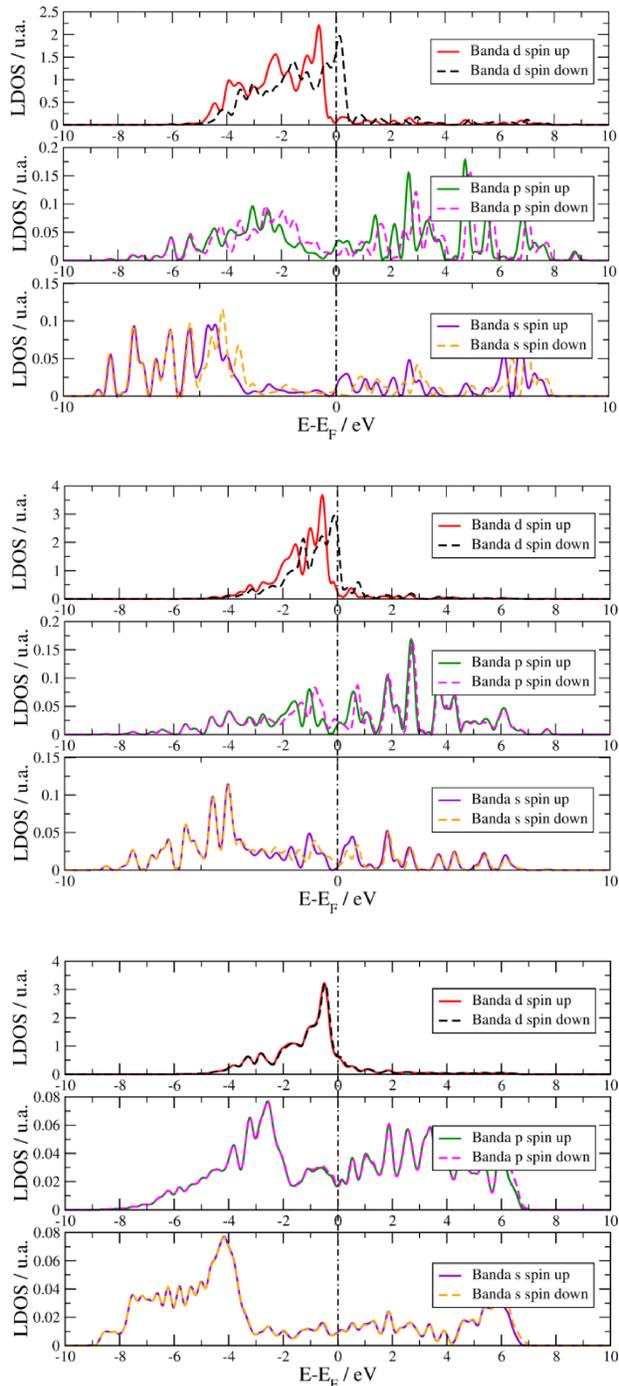


Figura 2: Parte inferior: variación de densidad de carga promedio en función de la posición en la dirección perpendicular a la superficie. Los puntos de colores simbolizan las diferentes posiciones en el eje z para cada uno de los átomos – marrón (Cu) y verde (Ni) –, el lado izquierdo representa el sistema 1Cu/1Ni/3Cu y el lado derecho el sistema 1Ni/4Cu. Parte superior: vista lateral de la variación volumétrica de densidad de carga para cada sistema binario. Las esferas de color verde corresponden a los átomos de Ni, mientras que las de color ocre corresponden a los átomos de Cu. Las isosuperficies de color rojo y azul representan acumulación y deficiencia de carga electrónica, respectivamente.

La concentración de carga electrónica en la interfase bimetalica concuerda con un enlace de tipo covalente debido a la pequeña diferencia de electronegatividad de ambos metales. A su vez, esto genera una deficiencia de carga negativa en la capa superficial, lo que hace que la superficie sea más electro-atractora, favoreciendo las reacciones con especies cargadas negativamente como lo es el grupo HO^- (especie de nuestro interés, y está siendo actualmente estudiada como continuidad del presente trabajo). Este efecto se ve observado más pronunciado en la superficie del sistema 1Cu/1Ni/3Ni.

Análisis de magnetización y densidad de estados

Por otra parte, se analizó el comportamiento del magnetismo del Ni en los diferentes sistemas – superficie de Ni(111) puro, superficie 1Ni/4Cu y superficie 1Cu/1Ni/3Cu – mediante densidades de estados proyectadas de cada una de las bandas s, p y d.



Aquí se observó que las estructuras en las que el Ni presentaba magnetización, las densidades de estado de las bandas tanto de spin up y spin down presentaban diferencias. Sin embargo, para el caso de la superficie bimetalica intercalada, se observó que el Ni pierde completamente su magnetización intrínseca, mostrando perfiles de PDOS perfectamente solapados. Este resultado concuerda con una investigación experimental previamente realizada que indica que si la proporción de Cu en la estructura del sistema supera el 60% y el Ni no se encuentra superficial, éste último pierde su magnetización [24]. Por otro lado, para el sistema 1Ni/4Cu, es decir átomos de Ni en la superficie de la estructura, la magnetización por átomo de Ni arrojó un valor igual a 0.41mB, un valor menor en comparación con el material puro donde se encuentra un valor de magnetización igual a 0.62mB.

Adicionalmente, se observó ensanchamiento en los perfiles PDOS de la banda d para el Ni(111) puro, indicando una mayor deslocalización electrónica en comparación con los perfiles más estrechos de las nanoestructuras, donde la localización electrónica se observa claramente y puede atribuirse a efectos geométricos, electrónicos y químicos por ser un sistema binario.

Figura 3: Densidad de estados proyectada de las bandas d, p y s de los tres sistemas – Ni(111), 1Ni/4Cu, 1Cu/1Ni/3Cu. Las líneas continuas y de puntos corresponden al spin up y al spin down, respectivamente. Parte superior: bandas de valencia Ni(111). Parte media: bandas de valencia de Ni(111) en sistema 1Ni/4Cu. Parte inferior: bandas de valencia de Ni(111) en sistema 1Cu/1Ni/3Cu. En el primer panel de cada gráfico se presentan las bandas 3d, en el segundo panel las bandas 4p, y en el tercer panel las bandas 4s.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se realizó el estudio de las variaciones en las densidades de cargas electrónicas, donde se encontró que ambos sistemas bimetalicos planteados poseen una deficiencia de carga negativa en su superficie, lo que los hace propicios para la adsorción de compuestos ricos en electrones o reacciones de oxidación.

También se realizaron estudios de magnetización de tres sistemas – superficie de Ni(111) puro, superficie 1Ni/4Cu y superficie 1Cu/1Ni/3Cu. Se observó una pérdida de la magnetización en los sistemas donde el Ni no está ubicado en la superficie, indicando una redistribución electrónica interna, la cual provoca la desmagnetización. Este efecto no se evidenció en las estructuras binarias donde el Ni está superficialmente localizado, mostrando solamente cambios leves en la magnetización en comparación con el material puro.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- [1] **Varcoe, J. R.; Slade, R. C. T.; Lam How Yee, E.; Poynton, S. D.; Driscoll, D. J. y Apperley, D. C.**, 2007. *Chem. Mater.*, 19, 2686–2693.
- [2] **Robertson, N. J.; Kostalik IV, H. A.; Clark, T. J.; Mutolo, P. F.; Abruña, H. D. y Coates, G. W.**, 2010. *Revista Am. Chem. Soc.*, 132, 3400–3404.
- [3] **Hibbs, M. R.; Fujimoto, C. H. y Cornelius, C. J.**, 2009. *Macromolecules*, 42, 8316–8321.
- [4] **Varcoe, J. R. y Slade, R. C. T.**, 2005. *Fuel Cells*, 5, 187–200.
- [5] **Wang, Y. J.; Qiao, J.; Baker, R. y Zhang, J.**, 2013. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 5768–5787.
- [6] **Varcoe, J. R.; Atanassov, P.; Dekel, D. R.; Herring, A. M.; Hickner, M. A.; Kohl, P. A., Kucernak, A. R.; Mustain, W. E.; Nijmeijer, K.; Scott, K.; Xu, T. y Zhuang, L.**, 2014. *Energy Environ. Sci.*, 7, 3135–3191.
- [7] **Dang-Bao, T.; Pla, D.; Favier, I. y Gómez, M.**, 2017. *Catalysts*, 7, 1–33.
- [8] **Durst, J.; Siebel, A.; Simon, C.; Hasche, F.; Herranz, J. y Gasteiger, H. A.**, 2014. *Energy Environ. Sci.*, 7, 2255–2260.
- [9] **Sheng, W.; Gasteiger, H. A. y Shao-Horn, Y.**, 2010. *Revista Electrochem. Soc.*, 157, B1529–B1536.
- [10] **Sheng, W.; Myint, M.; Chen, J. G. y Yan, Y.**, 2013. *Energy Environ. Sci.*, 6, 1509–1512.
- [11] **Marini, S.; Salvi, P.; Nelli, P.; Pesenti, R.; Villa, M. y Kirov, Y.**, 2013. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 11484–11495.
- [12] **Cherstiouk, O.; Simonov, A.; Oshchepkov, A.; Zaikovskii, V.; Kardash, T.; Bonnefont, A.; Parmon, V. y Savinova, E.**, 2016. *Revista Electroanal. Chem.*, 783, 146–151.
- [13] **Kresse, G. y Hafner, J.**, 1993. *Phys. Rev. B* 47, 558–561.
- [14] **Kresse, G. y Furthmuller, J.**, 1996. *Comput. Mater. Sci.* 6, 15–50.
- [15] **Kresse, G. y Furthmuller, J.**, 1994. *Phys. Rev. B* 49, 14251–14269.
- [16] **Bloch, P.E.**, 1994. *Phys. Rev. B* 50, 17953–17979.
- [17] **Kresse, G. y Hafner, J.**, 1994. *J. Phys. Condens. Matter.* 6, 8245.
- [18] **Vanderbilt D.**, 1990. *Phys. Rev. B* 41, 7892–7895.
- [19] **Kresse, G. y Joubert, D.**, 1999. *Phys. Rev. B* 59, 1758–1775.
- [20] **Perdew, J.P.; Burke, K. y Ernzerhof M.**, 1996. Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865
- [21] **Araújo-Barbosa, S.; Morales, M.A.**, 2017. Magnetic studies of nickel hydride nanoparticles embedded in chitosan matrix, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.
- [22] **Ahmed, J.; Ramanujachary, K. V.; Lofland, S. E.; Furiato, A; Gupta, G.; Shivaprasad, S.M. y Ganguli, A. K.**, 2008. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 331, 206–212.
- [23] **Monkhorst, H.J. y Pack, J.D.**, 1976. *Phys. Rev. B* 13, 5188.
- [24] **Ahern, S. A.; Martin, M. J. C. y Sucksmith, W.**, 1958. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 248, No. 1253, pp. 145-152.

- [25] **Schulte, E.**, 2016. Modelado Teórico de electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno, Universidad Nacional del Litoral.
- [26] **Schulte, E.; Belletti, G.; Arce, M. y Quaino, P.**, 2018. Oxygen reduction reaction (orr) on bimetallic AuPt and AuPd(100) – electrodes: Effects of the heteroatomic junction on the reaction paths, Applied Surface Science 441, 663–669.
- [27] **Colombo, E.; Belletti, G.; Tielens, F. y Quaino, P.**, 2018. Induced electronic changes at the fluorinated polyphenylthiols on nanostructured Au(1 1 1) interfaces, Applied Surface Science 452, 141–147.
- [28] **Quaino, P.; Belletti, G.; Shermukhamedov, S. A.; Glukhov, D. V.; Santos, E.; Schmickler, W. y Nazmutdinov, R.**, 2017. Understanding the structure and reactivity of NiCu nanoparticles: an atomistic mode, Phys.Chem.Chem.Phys., 19, 26812.