

SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO SOBRE CÚMULOS DE PALADIO

G. Ramos-Sánchez, G. Vázquez, R. Grande-Aztatzi, A. Vela, O. Solorza-Feria

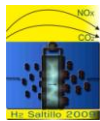
Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN,
A. Postal 14-740, 07360 México D.F., México.

gramos@cinvestav.mx

RESUMEN

La simulación molecular de las reacciones que ocurren en las celdas de combustible, es de vital importancia debido a que ayuda a entender profundamente los procesos que se llevan a cabo y así contribuir a mejorar los materiales más allá del nivel empírico. En este trabajo se presentan los resultados de estructuras de cúmulos de Pd de 4 a 38 átomos con diferentes grupos puntuales. Para simular los posibles intermediarios de la reacción de reducción de Oxígeno (RRO) y formar la superficie de energía potencial del cúmulo de Pd4 mediante la Teoría de funcionales de la densidad (DFT) implementada en el programa deMon2k. Todas las estructuras se optimizaron y caracterizaron por análisis armónico de frecuencias los mínimos y estados de transición, empleando el funcional de intercambio-correlación no empírico PBE y las bases DZVP para H y O y (QECP|SD) de 18 electrones para el Pd con multiplicidades de 1 a 8, según sea el caso. Los resultados muestran que las dos rutas de reducción, la directa de $4 e^-$ y la de $2 + 2 e^-$, con formación de Peróxido son posibles; sin embargo la ruta preferencial es la directa con muy poca o nula formación de peróxido.

Palabras clave: DFT, ORR, Electrocatalizador, Cúmulos



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

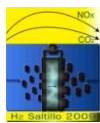
1. Introducción.

La Economía del Hidrógeno es una de las alternativas más viables ante el cambio climático ocasionado por el uso extensivo de combustibles fósiles para generación de energía y el inminente e inevitable agotamiento de las reservas de los mismos. La generación de Hidrógeno por medio de energías alternativas, el transporte de hidrógeno hacia los lugares de alta demanda energética y la utilización de este hidrógeno para generar energía, es un sistema que no genera contaminantes y es más eficiente que los métodos tradicionales. A pesar de las ventajas de la Economía del Hidrógeno, es necesario realizar mucha investigación y desarrollo a fin de mejorar los componentes del ciclo hasta el nivel de comercialización. Uno de los grandes problemas es la cinética lenta de la reducción de oxígeno (RRO) en celdas de combustible y de evolución de oxígeno (REO) en electrolizadores, es por esto que mucho del trabajo de investigación está centrado en la búsqueda de nuevos materiales electro-catalíticos para estas reacciones¹.

La búsqueda de nuevos materiales catalíticos requiere una comprensión profunda de los procesos que ocurren a nivel molecular. La búsqueda de los posibles intermediarios, estados de transición y la búsqueda de las propiedades que hacen que una reacción tenga una menor energía de activación, o una mayor velocidad y/o selectividad en la formación de productos, es posible gracias al desarrollo de los últimos años de la química computacional y en especial de DFT (Density functional theory)².

Se han realizado grandes avances en el aumento de la cinética de la RRO. La síntesis de nuevos materiales y su caracterización por medio de métodos electroquímicos, caracterización física y química, ha sido clave en los desarrollos de los últimos años, sin embargo, adelantos profundos requieren la incursión en los fenómenos que ocurren a nivel molecular, en este aspecto DFT es una opción ideal para el estudio de reacciones metal-oxígeno, solo una combinación de teoría y experimentación, permitirá el desarrollo de nuevos materiales que sobrepase el nivel puramente empírico³. De esta forma se permitirá el desarrollo de materiales con la alta actividad catalítica que se requiere para la comercialización masiva de celdas de combustible y el desarrollo de la Economía del Hidrógeno.

El modelado completo de la reacción de reducción de oxígeno es muy difícil, debido a la gran cantidad de intermediarios, posibles formas de adsorción de oxígeno, transferencia de protones por medio del medio ácido y de electrones por parte del electrodo, el modelado del electrodo, el medio de reacción y las posibles especies en competencia por adsorción y/o factores de cubrimiento del electrodo. Sin embargo un modelado simplificado es posible donde se pueda analizar la estabilidad de los intermediarios más importantes y de la estabilidad de estos intermediarios en aleaciones metálicas y bi metálicas.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

Mucho trabajo se ha realizado en determinar los intermediarios sobre Pt, en un solo átomo de Pt⁴, dos átomos de Pt⁵, un cúmulo de Pt₃⁶ y en superficies extendidas de Pt^{7,8}. Aunque se ha incursionado con otros metales, aun existe mucho trabajo por realizar, especialmente en el área de cúmulos de nuevos materiales, a fin de explicar cómo cambian las propiedades de los intermediarios al realizar, por ejemplo, una aleación Pd-Ni. En este trabajo se pretende determinar los intermediarios de la reacción de reducción de oxígeno sobre un cúmulo de Pd de 4, 9 y 13 átomos.

2. Detalles Computacionales.

Todos los cálculos de Teoría de los Funcionales de la Densidad fueron realizados por medio del programa deMon2K versión 2.4.4⁹. El cálculo de la energía de intercambio-correlación se llevo a cabo con el cálculo de la función de densidad auxiliar GEN-A2⁹. La optimización de la geometría se llevo a cabo con la aproximación del gradiente generalizado (GGA), empleando el funcional de intercambio-correlación de Perdew Becke Ernzerhof PBE¹⁰. Para H y O se utilizó la base doble ζ mas polarización de valencia DZVP¹¹, para Pd se utilizó una base quasi relativista de Stuttgart Dresden de 18 electrones QECP|SD¹². Para la optimización de las estructuras se utilizó un método Quasi-Newton en coordenadas internas redundantes, con gradientes de energía analíticos. Todas las optimizaciones fueron llevadas a cabo sin restricciones de Simetría, a menos que se establezca lo contrario.

3. Metodología

En 2007, Arslan¹³ reportó una serie de estructuras de Pd, utilizando un potencial de muchos cuerpos de Sutton-Chenn y dinámica molecular, a fin de encontrar los números mágicos de Pd, es decir, los cúmulos de Pd que serán más estables. En 2003 Ahlrichs et.al.¹⁴ realizó cálculos de DFT para cúmulos de Pd de 2-309 átomos con diferentes geometrías y multiplicidades. Se utilizó la información adicional de las referencias 7 y 13 para calcular las estructuras de cúmulos de Pd de 4,9,13,19,38 y 54 átomos para diferentes grupos puntuales y multiplicidades. La geometría del cúmulo con menor energía se utilizó para interactuar con los intermediarios de la RRO.

Se determinó el tipo de adsorción preferencial de oxígeno sobre un cúmulo de Pd₄, manteniendo fija la estructura del cúmulo de Pd₄. Se realizó la optimización del cúmulo con oxígeno para diferentes distancias fijas Pd-O₂, manteniendo un modo de adsorción preferencial: Puente (Bridged), sobre un solo átomo (Top) y en medio de tres átomos (Hollow).

Se determinaron los intermediarios posibles de la RRO sobre un cúmulo de Pd₄, permitiendo la movilidad en todas las coordenadas, para diferentes multiplicidades 1-7 para número de electrones impar y de 2-8 para número de electrones par. Los intermediarios fueron analizados para una sola molécula de oxígeno y las

subsecuentes adiciones consecutivas de electrón y protón, tal como ocurriría en un cátodo de celda PEM. Todas las estructuras fueron analizadas por su correspondiente análisis de frecuencias para mínimos y posibles estados de transición. En cúmulos de Pd 9 y Pd13 se analizaron los intermediarios más importantes.

4. Resultados y Discusión.

Los cúmulos de menor energía se muestran en la figura 1. La energía Electrónica de estos cúmulos con su respectivo grupo puntual y multiplicidad se muestran en la tabla I. El análisis de las diferentes estructuras con diferentes multiplicidades, mostró que las estructuras corresponden a las reportadas por Alhrichs en [14]; sin embargo el orden de estabilidad relativa para las diferentes estructuras de un mismo número de átomos no fue el mismo. Se analizaron estructuras de hasta 55 átomos, el programa de densidad electrónica deMon2k es capaz de realizar los cálculos, sin embargo el tiempo de cálculo fue excesivo, para los fines de este trabajo Pd₁₉ es adecuado.

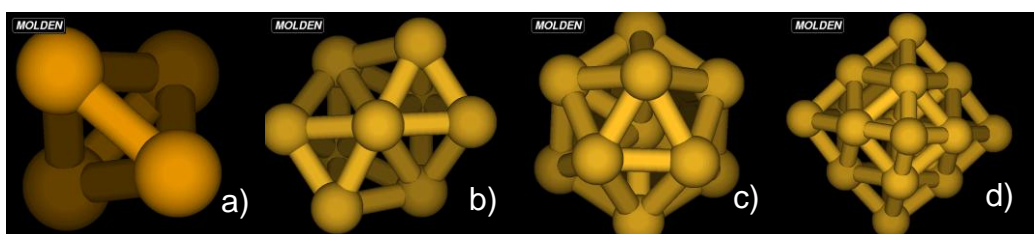


Figura1. Estructuras de menor energía para a) Pd₄, b) Pd₉, c) Pd₁₃ y d) Pd₁₉

Tabla I. Propiedades de los cúmulos de menor energía de Pd.

	Energía Electrónica/Hartrees	Grupo puntual	Multiplicidad
Pd ₄	-511.679166	D ₂ d	3
Pd ₉	-1151.432842	C ₂ v	5
Pd ₁₃	-1663.277553	D ₃ d	9
Pd ₁₉	-2431.117462	O _h	9

La optimización de geometría llevó a grupos puntuales de menor simetría, debido a que la restricción de simetría no fue impuesta; sin embargo, la estructura es prácticamente la misma con cambios en la segunda cifra decimal en la distancia Pd-Pd (Angstroms) y en la cuarta cifra decimal en el valor de energía (Hartrees).

Los diferentes tipos de adsorción de Oxígeno sobre Pd se muestran en la figura 2. Cada uno de estos tipos de adsorción se evaluó por medio del cambio de energía al variar la distancia de interacción de oxígeno con el cúmulo de Pd₄ de menor energía. La curva de energía potencial para los distintos tipos de interacción se muestra en la figura 3.

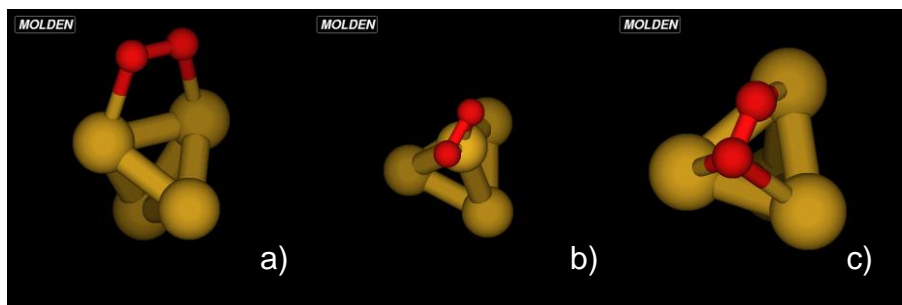


Figura 2. Tipos de Adsorción de Oxígeno sobre un cúmulo de Pd₄, a) Bridge, b) Top y c) Hollow.

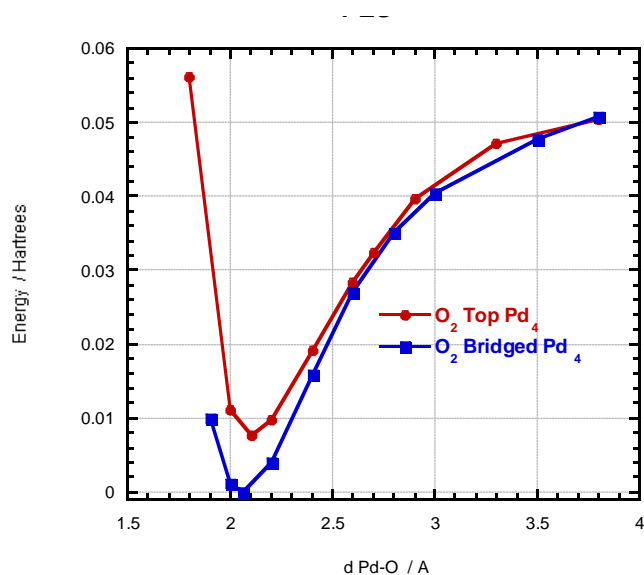


Figura 3. Superficie de Energía Potencial para la interacción de Oxígeno sobre Pd₄, con multiplicidad de 3.

La adsorción tipo puente es la energéticamente más favorecida, hay una diferencia de 0.01 Hartrees entre los dos tipos de adsorción, en la distancia mínima de energía de adsorción. El tipo Hollow invariablemente se transformo en tipo puente, de ahí que no se presente en la gráfica. Es importante resaltar que dependiendo del

tipo de adsorción en un cúmulo o superficie metálica, se tendrán diferentes intermediarios y/o rutas de reacción. El que un tipo de adsorción sea energéticamente más favorecida no significa que los otros tipos de adsorción no se llevarán a cabo, simplemente la probabilidad de que ocurran es menor.

La multiplicidad del cúmulo resultó ser un factor importantísimo en la determinación tanto de la geometría y estabilidad (Energía de Adsorción) de la interacción para los subsecuentes intermediarios de la reducción de Oxígeno a Agua. El análisis de todas las estructuras de todos los intermediarios y de todas las multiplicidades, implicaría más de 40 intermediarios, durante la presentación en el congreso se presentarán todos ellos; sin embargo, en este escrito se presentan los intermediarios correspondientes a la multiplicidad de menor energía. Están presentados en forma de un diagrama de energía potencial con cada uno de los intermediarios, presentado en la figura 4.

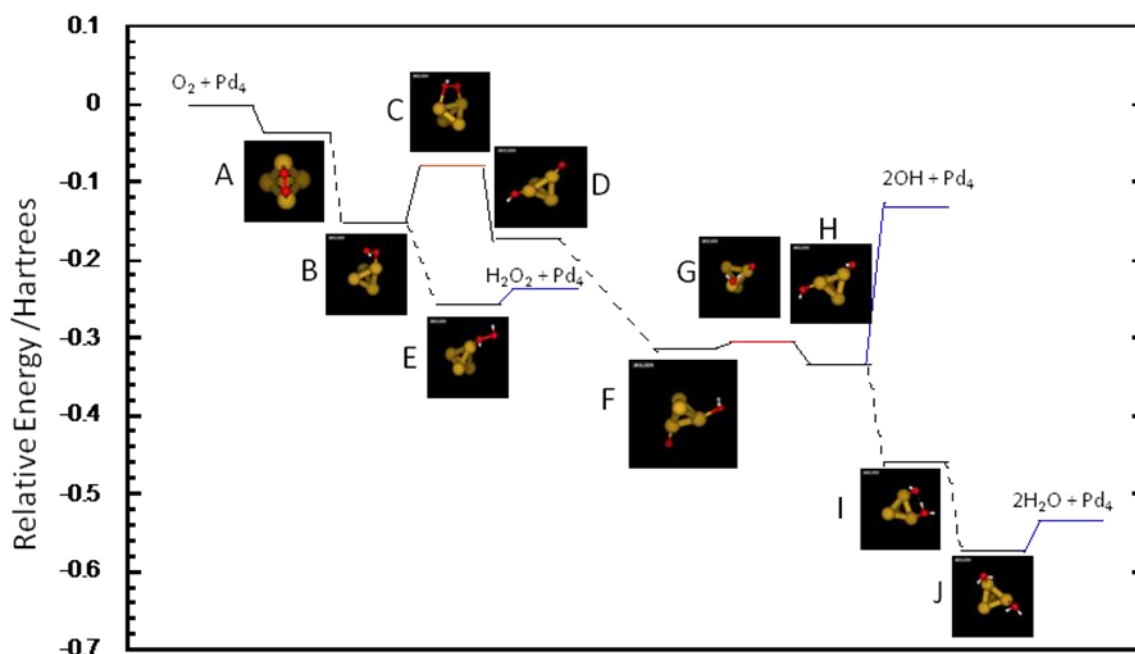
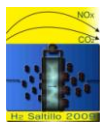


Figura 4. Superficie de Energía Potencial de la Reacción de Reducción de Oxígeno sobre un cúmulo de Pd_4 . Las líneas punteadas representan etapas de reducción (Adición de e^- y H^+). Las líneas rojas representan estados de transición y las líneas azules etapas de desorción.

La figura 4 es muy rica en información, la cual se resume en los siguientes apartados:

- i) La adsorción preferencial de oxígeno es puente.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ii) La primera etapa de reducción lleva al rompimiento del enlace O-O (D), a través de un estado de transición puente (C) y partiendo de una adsorción lineal (B).
- iii) El intermediario (B) da lugar a la formación de peróxido (E), el cual es muy débilmente adsorbido. La diferencia de energía entre el peróxido adsorbido y la de aquel separado a una distancia infinita, es muy pequeña.
- d) La diferencia energética entre (E) y (H), los dos mínimos para intermediarios de dos hidrógenos, es muy grande ~ 0.1 Hartrees, lo cual indica que la ruta preferencial es la de reducción directa sin peróxido. Las dos rutas son posibles, pero debe haber muy poca o nula formación de peróxido.
- e) La formación de H_2O y O (F), está menos favorecida que tener 2 OH (H). Existe un estado de transición entre estos dos estados (G), en el cual hay una estabilización por medio de un puente de Hidrógeno y la posterior transferencia de Hidrógeno hacia el O. La fuerza de adsorción de OH es muy grande 0.1 Hartrees por molécula de OH. Indicando que la reducción de esta especie implicaría la aplicación de mayores potenciales de reducción.
- f) En la etapa final persiste un cúmulo con 2 moléculas de H_2O adsorbidas, esta adsorción es muy débil ~ 0.018 Hartrees por molécula de agua. Esta reducción es más fácil que la de OH.
- g) No se ha encontrado un estado de transición que conecte la ruta de peróxido con la directa de 4e^- , sin embargo es necesario hacer más simulaciones a fin de encontrar este intermediario o estado de transición.

Aunque la información obtenida de la simulación con el cúmulo de Pd_4 es muy valiosa, es necesario hacer notar que este tamaño de cúmulo es muy pequeño en comparación con los tamaños de partícula reportados en catalizadores de celdas de combustible. Al realizar simulaciones computacionales con cúmulos, es mandatorio que el tamaño del cúmulo no represente propiedades artificiales dependientes del tamaño del cúmulo¹⁵. De esta forma se realiza la simulación de los intermediarios más importantes en cúmulos de Pd_9 y Pd_{13} . El objetivo general del proyecto es realizar simulaciones con cúmulos de hasta 38 átomos, en el presente trabajo nos limitamos hasta cúmulos de 13 átomos.

En la figura 5 se presentan las estructuras de adsorción de Oxígeno en Pd_9 y Pd_{13} . En esta figura, se aprecia que la adsorción preferencial sigue siendo la de tipo puente.

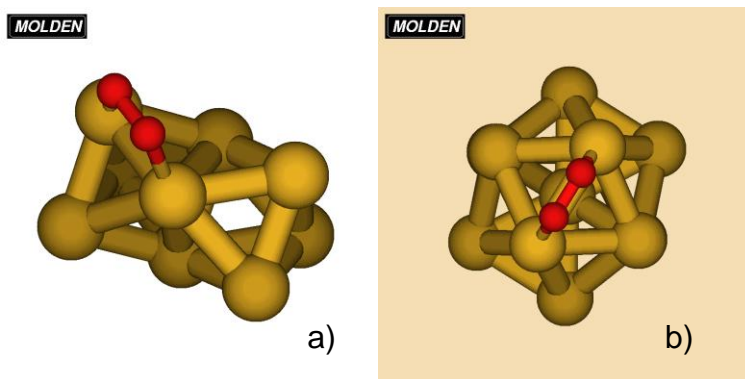


Figura 5. Adsorción de Oxígeno sobre a) Pd_4 y b) Pd_{13}

En la adsorción de oxígeno sobre estos cúmulos, fue muy evidente la influencia del adsorbato sobre el cúmulo. En todas las simulaciones se comenzó con la estructura metálica de menor energía. En Pd_9 se distorsionó la geometría inicial del cúmulo, incluso cambiando la conectividad hasta llegar a la estructura de menor energía aquí mostrada. En Pd_{13} , no se modificó la conectividad al adsorber Oxígeno.

La primera etapa de reducción es mostrada en la figura 6. Se observa que en esta etapa, a diferencia de Pd_4 , el enlace O-O no se rompe y se forma una especie estable OOH. En la figura 7, se observa que en Pd_9 , la segunda etapa de reducción implica el rompimiento del enlace O-O.

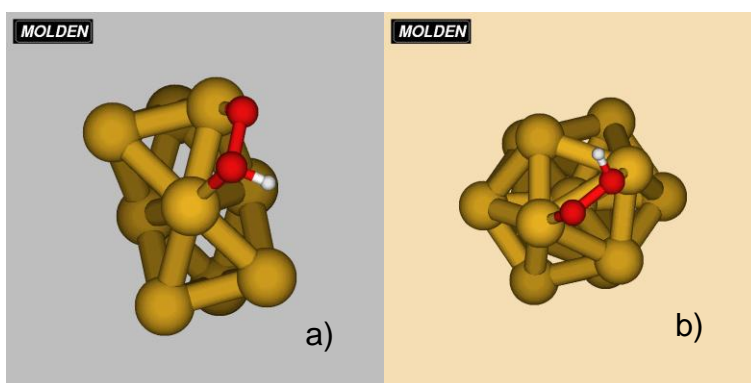


Figura 6. Primera etapa de Reducción de Oxígeno en a) Pd_9 y b) Pd_{13} .

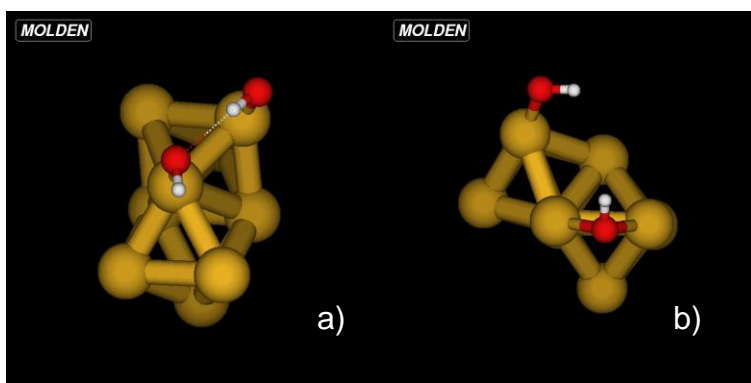


Figura 7. Segunda etapa de reducción de Oxígeno sobre Pd₉, con diferente multiplicidad. a) $M=3$, b) $M=5$.

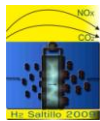
El resultado de la figura 7, muestra que la multiplicidad sigue siendo un factor determinante en la geometría de los intermediarios, en este caso el OH es estabilizado por un oxígeno en a) y por dos átomos de Pd en b). La geometría (b) es energéticamente más estable por 0.03 Hartrees.

5. Conclusiones

El análisis energético de cúmulos de diferente tamaño indicó que la geometría y multiplicidad de los cúmulos es muy importante para determinar la estructura de cúmulo que será más favorecida, de la misma forma, la multiplicidad de los intermediarios es determinante en la energía y geometría de cada uno de ellos. Un esquema simplificado de la reacción de Reducción de Oxígeno mostró que las dos rutas de reducción son posibles, directa hacia la formación de agua y la ruta en serie con la formación de peróxido; sin embargo la ruta directa es mucho más favorecida energéticamente. La movilidad de los átomos sobre los cuales se adsorben los intermediarios es importante para llegar a la estructura de mínima energía, la presencia de oxígeno puede cambiar por completo la estructura original del cúmulo, especialmente en bajo orden de simetría para el cúmulo. Es necesario aumentar el tamaño del cúmulo hasta el punto en que las características de adsorción y propiedades de los intermediarios no cambien con el tamaño, así como incluir efectos de factores de recubrimiento y solvente.

6. Agradecimientos

Se agradece el apoyo y facilidades obtenidas por parte del grupo de Química Teórica de Cinvestav. GRS agradece el apoyo obtenido por parte de ICyTDF para la asistencia al congreso y de CONACYT por la beca de doctorado.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

7. Referencias

- ¹ *Libros de Ciencia y Tecnología No. 1*, ISBN 978-968-5441-11-7, Editor Tecnológico de Estudios superiores de Ecatepec, pp 98.
- ² W. Khon, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 1253.
- ³ J.K. Norskov, M. Scheffler and H. Toulhoat, *MRS Bull.* 31 (2006) 669.
- ⁴ A.B. Anderson and T.V. Albu. *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4229.
- ⁵ R. A. Sidik and A. B. Anderson., *J. Electroanal. Chem.* 528 (2002) 69.
- ⁶ Y. Wang and P B. Balbuena, *J. Chem. Theory Comput.* 1 (2005) 935.
- ⁷ V. Stamenkovic; T. J. Schmidt; P. N. Ross and N. M. Markovic, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 11970.
- ⁸ S. Nakanishi, Y. Mukouyama, K. Karasumi, A. Imanishi, N. Furuya and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B* 104 (200) 4181.
- ⁹ Köster A. M.; Calaminici P.; Flores-Moreno P.; Geudtner G.;Goursot A.; Heine T.; Janetzko F.;Patchkovskii S.; Reveles J. U.; Vela A.; Salahub D. R. deMon2k; The deMon developers: 2004.
- ¹⁰ J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- ¹¹ N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, and E. Wimmer, *Can. J. Phys.* **70** (1992) 560.
- ¹² D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.* 77 (1990) 123.
- ¹³ H. Arslan, *Int. J. Modern Physics C.* 18 (2007) 1351.
- ¹⁴ P. Nava, M. Sierka and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 3372.
- ¹⁵ B. Hammer and J.K. Nørskov, *Advances in Catalysis*, 45 (2000) 71.