

# ESTUDIO TEÓRICO DE LAS ESTRUCTURAS ATÓMICA Y ELECTRÓNICA DEL SISTEMA CeO<sub>2</sub>-PrO<sub>2</sub>

Vanesa Tello<sup>1</sup>, Brian Milberg<sup>1</sup>, Beatriz Irigoyen<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Buenos Aires, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, (1428) Capital Federal, Argentina.*

\*beatriz@di.fcen.uba.ar

## Introducción

Los materiales basados en CeO<sub>2</sub> tienen un amplio empleo en el campo de la catálisis debido principalmente a su capacidad para almacenar oxígeno, con la formación de cuplas redox Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> [1]. Particularmente, el sistema CeO<sub>2</sub>-PrO<sub>2</sub> tiene gran potencial como catalizador de las reacciones de oxidación preferencial de CO [2], y desplazamiento de agua (WGS) [3]. Estas aplicaciones se benefician con el aumento de defectos superficiales de oxígeno y de la movilidad aniónica, resultantes por la inserción del Pr (reemplazando cationes Ce) en la red cristalina del CeO<sub>2</sub>.

Entonces, en este trabajo se realizaron cálculos de primeros principios, mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), para estudiar detalladamente las estructuras atómica y electrónica del sistema catalítico CeO<sub>2</sub>-PrO<sub>2</sub>. Se empleó la superficie Ce<sub>0,963</sub>Pr<sub>0,037</sub>O<sub>2</sub>(111), evaluándose longitudes de enlace (Ce-O y Pr-O), estados de oxidación (Ce y Pr), distribución de defectos superficiales de oxígeno, movilidad aniónica y propiedades redox.

## Modelo y método de cálculo

El CeO<sub>2</sub> tiene una estructura cristalina de tipo fluorita, en la que los cationes Ce<sup>4+</sup> forman una red cúbica centrada en las caras y los aniones O<sup>2-</sup> ocupan los agujeros tetraédricos. En esta estructura, el catión Pr<sup>4+</sup> puede reemplazar fácilmente al Ce<sup>4+</sup>, ya que ambos cationes tienen similar radio iónico (Ce<sup>4+</sup>: 0,97Å, Pr<sup>4+</sup>: 0,96Å).

Entonces, el sistema catalítico CeO<sub>2</sub>-PrO<sub>2</sub> se representó mediante un slab CeO<sub>2</sub>(111) p(3x3), en el que se sustituyó un catión superficial Ce<sup>4+</sup> por Pr<sup>4+</sup>; obteniéndose la superficie Ce<sub>0,963</sub>Pr<sub>0,037</sub>O<sub>2</sub>(111) que corresponde a un dopado con 3,7% de Pr. El slab está formado por 9 capas atómicas, 6 capas superiores se relajan y las 3 capas inferiores están fijas para representar el bulk, y un vacío de 18Å que se introdujo para evitar interacciones entre imágenes.

Los cálculos energéticos se efectuaron con el código VASP [4,5], que implementa la teoría DFT, empleándose la aproximación GGA con el funcional PBE. Para los electrones del core se usó la aproximación PAW y como electrones de valencia se consideraron las configuraciones: 5s<sup>2</sup>, 5p<sup>6</sup>, 6s<sup>2</sup>, 5d<sup>1</sup>, 4f<sup>1</sup> para el Ce; 5s<sup>2</sup>, 5p<sup>6</sup>, 6s<sup>2</sup>, 5d<sup>1</sup>, 4f<sup>2</sup> para el Pr; y 2s<sup>2</sup>, 2p<sup>4</sup> para el O. Además, se empleó una grilla de 4x3x1 puntos k (según el esquema Monkhorst-Pack), un valor corte para la energía cinética de 480 eV, y una tolerancia de 0,02 eV/Å para la convergencia de las fuerzas sobre cada átomo. Finalmente, teniendo en cuenta que la formulación DFT falla usualmente en la descripción de los electrones fuertemente correlacionados, se introdujo la corrección de Hubbard "U" para los electrones Ce(4f) y Pr(4f), tomándose un valor de 5,0 eV y 4,5 eV, respectivamente.

## Resultados y Discusión

Nuestro estudio de la estructura atómica de la superficie  $\text{Ce}_{0,963}\text{Pr}_{0,037}\text{O}_2(111)$  muestra que los enlaces Pr-O y Ce-O tienen similar longitud, en el rango [2,35Å – 2,43Å] y [2,32Å – 2,41Å], respectivamente. Por otro lado, el análisis de densidad de spin de los cationes Ce y Pr arroja valores de  $0\mu\text{B}$  y  $1,2\mu\text{B}$ , respectivamente; indicando un estado de oxidación (4+) para esos iones.

Experimentalmente se ha encontrado que el contenido de Pr disminuye rápidamente desde la superficie hacia el interior de las soluciones sólidas  $\text{CeO}_2\text{-PrO}_2$ , y que la formación de vacancias de oxígeno aumenta con la sustitución de cationes Ce por Pr [6]. Entonces, se evaluó la capacidad de donar oxígeno de este sistema a través del cálculo de la energía de formación de vacancias aniónicas superficiales. Para ello se estudió la creación de defectos de los aniones O1, O3, O4 y O6 (ver Figura 1), ya que éstos presentan diferentes entornos, y se estudió su influencia en la modificación de los estados de oxidación de los cationes Ce y Mn.

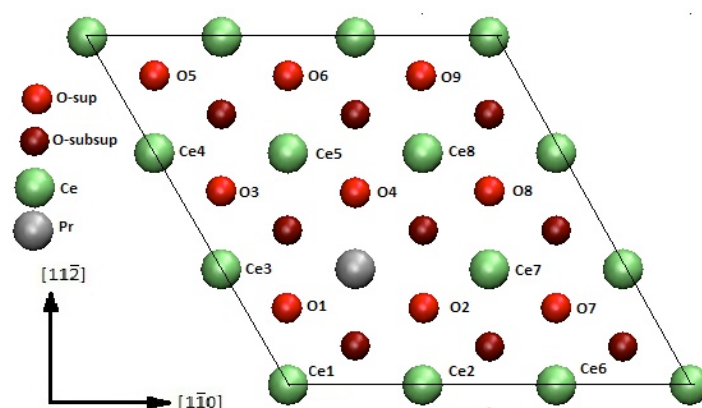


Figura 1. Superficie  $\text{Ce}_{0,963}\text{Pr}_{0,037}\text{O}_2(111)$

La energía de formación de una vacancia superficial de oxígeno ( $\Delta E_{\text{vac-O}}$ ), se calculó restando la energía total del sistema  $\text{Ce}_{0,963}\text{Pr}_{0,037}\text{O}_2(111)$  (estequiométrico) de la suma de las energías totales del sistema  $\text{Ce}_{0,963}\text{Pr}_{0,037}\text{O}_{2-x}(111)$  (con una vacancia de oxígeno) y de media molécula de oxígeno. Los cálculos muestran que la energía requerida para la creación de un defecto aniónico en la superficie limpia  $\text{CeO}_2(111)$  es de 1,71 eV y que disminuye ~40% por la presencia de Pr (ver Tabla 1).

Tabla 1. Formación de una vacancia de oxígeno en la superficie  $\text{Ce}_{0,963}\text{Pr}_{0,037}\text{O}_2(111)$

	O1	O4	O3	O6
$\Delta E_{\text{vac-O}}$ , eV	1,00	1,01	0,99	1,08
Cationes reducidos	Pr, Ce3	Pr, Ce5	Pr, Ce4	Pr, Ce2

En el  $\text{CeO}_2$  puro, el proceso de donación de un oxígeno da lugar a la transferencia de dos electrones a los cationes Ce; resultando en la reducción de un par de iones  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  ( $0,99 \mu\text{B}$ ). En cambio, nuestros cálculos muestran que la creación de una vacancia de oxígeno (O1, O4, O3 u O6) en la superficie  $\text{Ce}_{0,963}\text{Pr}_{0,037}\text{O}_2(111)$  provoca la formación de  $\text{Pr}^{3+}$  ( $2,01 \mu\text{B}$ ), concomitantemente con el cambio  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  de un catión Ce (ver Tabla 1). En cuanto a la estructura atómica,

se computaron longitudes de los enlaces Pr-O y Ce-O en el rango [2,28Å – 2,47Å] y [2,21Å – 2,47Å], respectivamente. Además, se detectaron importantes relajaciones en las posiciones de aniones oxígeno subsuperficiales que resultan por su desplazamiento hacia el agujero superficial de O1, O4, O3 u O6, originado por la remoción de esos aniones oxígeno.

### **Conclusiones**

Nuestros cálculos indican que el agregado de Pr facilita la desorción de oxígeno en el sistema CeO<sub>2</sub>-PrO<sub>2</sub>, aumentando la movilidad aniónica, reduciendo al Pr y por ende favoreciendo la formación de cuplas redox Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> y Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup>.

### **Referencias**

1. A. Trovarelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 439.
2. Z. Pu, X. Liu, A. Jia, Y. Xie, J. Lu, M. Lou, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 15045.
3. E. Poggio-Fraccari, F. Mariño, M. Laborde, G. Baronetti, *Appl Catal A: Gen.* 460 (2013) 15.
4. G. Kresse, J. Furthmuller, *Comp. Mat. Sci.* 6 (1996) 15.
5. G. Kresse, J. Hafner, *J. Phys. Rev. B: Cond. Mat. Phys.* 47 (1993) 558.
6. H. Borchert, Y. Frolova, V. Sadykov, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 5728.

### **Agradecimientos**

Agradecemos el apoyo económico de ANPCyT, subsidio PICT-2011-1312.