

## ESTUDIO DFT+U DE LAS INTERACCIONES DEL H<sub>2</sub>S SOBRE LA SUPERFICIE CeO<sub>2</sub>(111). INFLUENCIA DEL DOPADO CON Pr

Alejandro Kinbaum<sup>1</sup>, Eduardo Poggio-Fracari, Fernando Mariño<sup>1</sup>, Beatriz Irigoyen<sup>1\*</sup>

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

\*beatriz@di.fcen.uba.ar

### Introducción

El fuerte crecimiento de la demanda energética que se observa en las últimas décadas impone la necesidad de encontrar opciones sostenibles. La gasificación del sustrato de algas libera una corriente de metano, pero impurificada con especies conteniendo azufre, que puede transformarse mediante un proceso de reformado catalítico en gas de síntesis (syngas: CO e H<sub>2</sub>) y/o mejorar el contenido en hidrógeno.

El principal desafío es el desarrollo de un catalizador activo para reformar el metano impurificado con H<sub>2</sub>S, ya que éste envenena los sólidos empleados tradicionalmente en el reformado de gas natural con vapor de agua.

La capacidad para donar y almacenar oxígeno (OSC) del CeO<sub>2</sub> (ceria), originada por la fácil transición Ce<sup>4+</sup> → Ce<sup>3+</sup>, puede promoverse con el agregado de praseodimio [1]. El empleo de CeO<sub>2</sub> dopado con Pr como soporte de Ni podría mejorar su resistencia al envenenamiento con azufre.

Entonces, en este plan de trabajo se propone la realización de un estudio mecano-cuántico, que implemente la metodología DFT, para evaluar las interacciones de H<sub>2</sub>S sobre CeO<sub>2</sub> dopado con Pr.

### Modelo y método de cálculo

El catión Pr<sup>4+</sup> tiene similar radio iónico que el Ce<sup>4+</sup> por lo que puede reemplazarlo fácilmente en la estructura cristalina fluorita. Entonces, en este trabajo empleamos 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>. La Fig. 1, muestra la superficie resultante que corresponde a un dopado de 3,7% Pr.

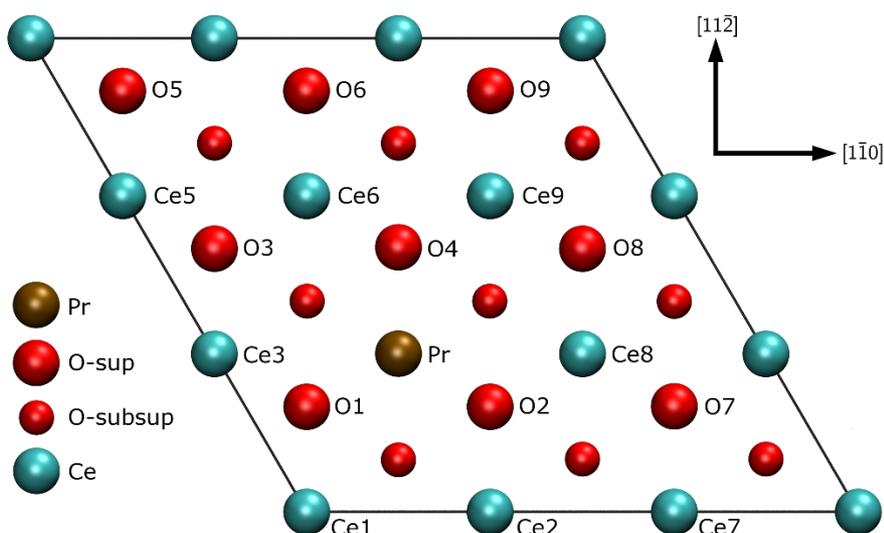


Figura 1. Superficie estequiométrica Ce<sub>0,963</sub>Pr<sub>0,037</sub>O<sub>2</sub>(111)

Los cálculos energéticos se efectuaron con el código VASP [2,3], 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: Ce ( $5s^2, 5p^6, 6s^2, 5d^1, 4f^1$ ), Pr ( $5s^2, 5p^6, 6s^2, 5d^1, 4f^2$ ), O ( $2s^2, 2p^4$  para el O), H ( $1s^1$ ) y S ( $3s^2, 3p^4$ ). Asimismo, se empleó una grilla de  $4 \times 3 \times 1$  puntos k (según el esquema Monkhorst-Pack), un valor de 480 eV para el corte de energía cinética y 0,02 eV/Å de tolerancia para converger las fuerzas sobre cada átomo. Además, se introdujo la corrección de Hubbard "U" para los electrones 4f del Ce ( $U_{\text{efect}}=5$  eV) y Pr ( $U_{\text{efect}}=4,5$  eV).

En el slab formado por 9 capas atómicas y un vacío de 18Å, se relajaron todas las posiciones de los iones en las 6 capas superiores (las 3 capas inferiores están fijas para representar el bulk).

Finalmente, se hizo un análisis de carga Bader [4,5] para algunos casos de interés, lo que aportó más información respecto de la configuración electrónica de los mismos.

## Resultados y Discusión

Para el cómputo de las interacciones de  $H_2S$  sobre la superficie  $Ce_{0,963}Pr_{0,037}O_2(111)$  se consideraron distintas posibilidades: O superficial y cationes Ce y Pr (ver Fig. 1). En cambio, en la superficie reducida  $Ce_{0,963}Pr_{0,037}O_{2-x}(111)$  con vacancia del oxígeno O1, se evaluaron los sitios Pr, Ce1 (oxidado) y Ce3 (reducido).

La energía de adsorción se calculó como:

$$\Delta E_{ads} = E[H_2S/Sup] - (E[H_2S] + E[Sup]),$$

donde  $E[H_2S/Sup]$  representa la energía total del sistema con  $H_2S$  adsorbido sobre la superficie  $Ce_{0,963}Pr_{0,037}O_2(111)$  estequiométrica o con vacancias de oxígeno,  $E[H_2S]$  la energía total del  $H_2S$  en el vacío, y  $E[Sup]$  la de la superficie limpia.

### *Interacciones del $H_2S$ sobre la superficie $Ce_{0,963}Pr_{0,037}O_2(111)$ .*

La interacción del  $H_2S$  sobre la superficie estequiométrica es fisisorbida. Sobre un oxígeno superficial da  $\Delta E_{ads} = -0,14$  eV y distancia O–S=3,51Å, sobre Ce2 (próximo al Pr) da  $\Delta E_{ads} = -0,34$  eV y distancia Ce–S=3,20Å, y sobre Ce4 (inmediatamente más lejano al Pr) da  $\Delta E_{ads} = -0,34$  eV y distancia Ce–S=3,22Å. Para el Pr se obtuvo  $\Delta E_{ads} = -0,31$  eV y distancia Pr–S=3,23Å.

La interacción  $H_2S$ – $CeO_2(111)$  también es fisisorbida sobre Ce ( $\Delta E_{ads} = -0,21$  eV,  $d(Ce-S)=3,20$ Å); mientras que sobre oxígeno es nula ( $\Delta E_{ads} = -0,02$  eV).

### *Interacciones del $H_2S$ sobre la superficie $Ce_{0,963}Pr_{0,037}O_{2-x}(111)$ con vacancia del oxígeno O1.*

El  $H_2S$  se quimisorbe sobre los cationes reducidos Pr y Ce3; con valores de energía de adsorción de  $-1,98$  eV y  $-1,96$  eV, respectivamente. La distancia Pr–S es 3,14Å y Ce–S de 3,02Å.

En ambos casos, se observó la inclinación del  $H_2S$  hacia la superficie, la ruptura de un enlace H–S y el enlace de ese H al O cercano. La distancia H–O es 0,97Å y la especie HS quedó ubicada sobre la vacancia aniónica (ver Fig. 2).

El análisis de cargas Bader revela una ruptura heterolítica del  $H_2S$ , en las especies ( $H^+$ ) y ( $HS^-$ ); mientras que los cationes Pr y Ce3 permanecen reducidos en la superficie catalítica.

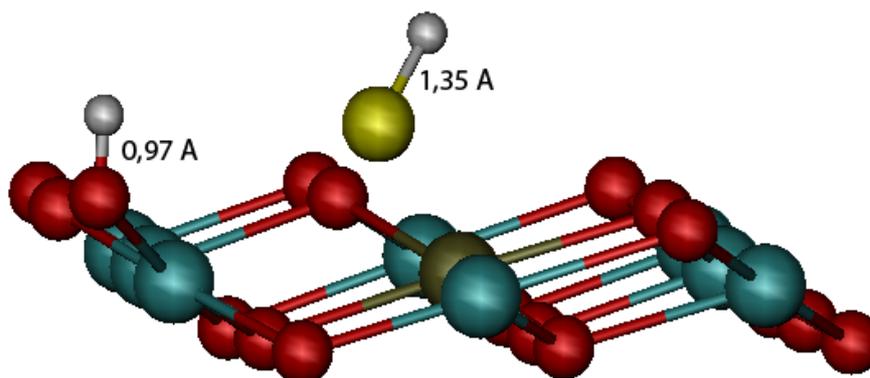


Figura 2. Interacción  $\text{H}_2\text{S}-\text{Ce}_{0,963}\text{Pr}_{0,037}\text{O}_{2-x}(111)$

En cambio, la interacción  $\text{H}_2\text{S}-\text{CeO}_{2-x}(111)$  es fisisortiva. Sin embargo, sobre  $\text{Ce3}$  ( $\Delta E_{ads} = -0,320 \text{ eV}$ ) se observó el alargamiento de uno de los enlaces H-S ( $d(\text{S}-\text{H}) = 1,48\text{\AA}$ ); aunque sin llegar a romperse.

Posteriormente, se optimizó una configuración con las especies HS sobre  $\text{Ce3}$  ( $d(\text{S}-\text{Ce3})=3,02\text{\AA}$ ) y H sobre O2 ( $d(\text{H}-\text{O})=0,97\text{\AA}$ ); para la cual se calculó  $\Delta E_{ads} = -3,8 \text{ eV}$ .

### Conclusiones

La molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  interactúa débilmente sobre la superficie  $\text{Ce}_{0,963}\text{Pr}_{0,037}\text{O}_2(111)$ . En cambio, la interacción de  $\text{H}_2\text{S}$  sobre la superficie  $\text{Ce}_{0,963}\text{Pr}_{0,037}\text{O}_{2-x}(111)$  con una vacancia de O1 (oxígeno próximo al Pr) provoca la ruptura heterolítica de la molécula. En este caso, la especie ( $\text{HS}^-$ ) puede enlazarse a cualquiera de los cationes reducidos ( $\text{Pr}^{3+}$  o  $\text{Ce}^{3+}$ ); mientras que la especie ( $\text{H}^+$ ) lo hace al anión oxígeno más cercano. Finalmente, se hace notar que las interacciones del  $\text{H}_2\text{S}$  sobre la superficie limpia  $\text{CeO}_{2-x}(111)$  tanto estequiométrica como con defectos de oxígeno son de tipo fisisortivo.

### Referencias

- [1] E. Poggio-Fraccari, B. Irigoyen, G. Baronetti, F. Mariño . *Appl. Catal. A: Gen.* 485 (2014) 123–132.
- [2] G. Kresse, J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15–50.
- [3] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558–561.
- [4] R.F.W. Bader, *Chem. Rev.* 91 (1991) 893–928.
- [5] W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman, *J. Phys.: Condens. Mat.* 21 (2009) 084204.