

# ESTUDIO DFT DE LA SUPERFICIE $V_{0,92}Sb_{0,92}\square_{0,16}O_4(110)$ . ANÁLISIS DE LAS CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS Y ELECTRÓNICAS

Hernán Seitz<sup>1</sup>, Ignacio Alliat<sup>2</sup>, Alfredo Juan<sup>1</sup>, Graciela Brizuela<sup>1</sup> y Beatriz Irigoyen<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>IFISUR-UNS-CONICET

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Buenos Aires, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, (1428) Capital Federal, Argentina.

\*beatriz@di.fcen.uba.ar

## Introducción

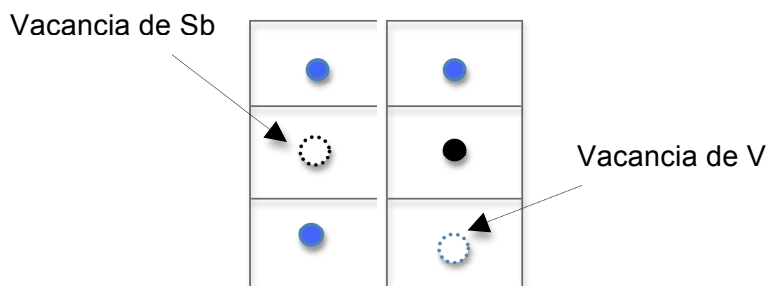
El antimonato de vanadio es un catalizador eficiente de las reacciones de amoxidación de propano y propileno, remediación del medio ambiente, oxidación selectiva de  $SH_2$ , etc. La fase activa  $VSbO_4$  tiene una estructura cristalina tipo-rutilo con 16% de defectos catiónicos ( $\square$ ):  $V_{0,64}^{4+}V_{0,28}^{3+}Sb_{0,92}^{5+}\square_{0,16}O_4$  [1]. Estos defectos, vacancias de V y Sb, tienen un rol muy importante en el desempeño catalítico del  $VSbO_4$  ya que originan las cuplas redox  $V^{4+}/V^{3+}$ , relacionadas con la elevada actividad del sólido en reacciones de oxidación selectiva.

El comportamiento del antimonato de vanadio también ha sido estudiado teóricamente, empleando cálculos químico-cuánticos, en reacciones de oxidación de tolueno e hidrocarburos livianos [2,3]. Sin embargo, esas reacciones fueron estudiadas solamente sobre la fase estequiométrica  $VSbO_4$  por lo que es importante desarrollar un modelo más realista de la superficie catalítica.

Recientemente hemos obtenido, a partir de cálculos DFT de la energía de superestructuras  $VSbO_4$  tipo-rutilo con diferentes configuraciones de sitios deficientes de V y Sb, un modelo que representa preferentemente el seno del sólido [4]. Entonces, en este trabajo se estudian las características estructurales, geométricas y electrónicas, de la superficie  $V_{0,92}Sb_{0,92}\square_{0,16}O_4(110)$  construida a partir de ese modelo.

## Modelo y métodos de cálculo

*Modelo del Sólido.* El modelo del sólido consiste en una superestructura periódica  $2 \times 2 \times 1$ , que contiene 12 celdas unidad rutilo  $VSbO_4$ , en la que se introdujeron las vacancias de V y Sb. Con esto se obtuvo un 16,67 at % de sitios deficientes de cationes. Se encontró que la supercelda que representa preferentemente la fase rutilo no-estequiométrica  $V_{0,92}Sb_{0,92}\square_{0,16}O_4$  exhibe los sitios vacantes de V y Sb, ubicados en forma alternada en los centros de celdas unidad rutilo adyacentes (ver Fig. 1, y Ref. 4).



**Figura 1.**  $VSbO_4$  no-estequiométrico.

*Métodos de Cálculo.* Los cálculos de energía se efectuaron con el código Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [5,6], que implementa la teoría del funcional de la densidad (DFT). Se empleó la aproximación GGA con el funcional

PW91. Los electrones del core se trataron con la aproximación PAW. Los electrones de valencia: V(4s2, 3d3), Sb (5s2, 5p3) y O(2s2, 2p4), se describieron con ondas planas con un valor de corte para la energía cinética de 30 Ry. Para la integración en la zona de Brillouin se empleó una grilla de 2x3x1 puntos k, según el esquema de Monkhorst–Pack. Además, se consideró la polarización de espín en todos los cálculos. En tanto, para los cálculos de población de solapamiento (OP) entre átomos específicos se empleó el programa SIESTA [7].

## Resultados y Discusión

En este trabajo se desarrolló un modelo representativo de la superficie no-estequiométrica del antimonato de vanadio y se evaluaron sus características geométricas y electrónicas.

La superficie  $V_{0,92}Sb_{0,92}\square_{0,16}O_4(110)$ , la más estable dentro de las correspondientes a la estructura rutilo, se obtuvo mediante el clivaje con el plano (110) de la superestructura de la Fig. 1; reteniéndose la capa externa de átomos de oxígeno. Para la geometría preferencial, se calcularon las distancias V-O y Sb-O, el grado de enlace (OP) entre pares Sb-O y V-O, y los estados de oxidación de los cationes Sb y V.

El análisis de la geometría de equilibrio muestra modificaciones en algunas coordenadas atómicas como resultado de la formación de las vacancias catiónicas. Alrededor de la vacancia de V, la distancia V-O se alarga (~5%) y su OP disminuye (17%); en cambio, la Sb-O se acorta (~4%) y su OP aumenta proporcionalmente. Por otro lado en las vecindades del defecto de Sb las relajaciones geométricas son más notorias; se acorta la distancia V-O (~11%) y se alarga la Sb-O (~12%), con el consiguiente reflejo en la fuerza del enlace correspondiente.

Los estados de oxidación de los átomos de Sb, V y O se evaluaron a partir de cálculos de carga Bader, ya que con el empleo de la densidad de spin es posible filtrar la contribución de los estados O(2p). Nuestro estudio muestra que la formación de defectos de Sb y V no modifica el estado de oxidación de los cationes Sb. Sin embargo la situación es diferente para los cationes V, y los cálculos indican que el 68% de los mismos se oxidan. Para el modelo desarrollado de la superficie  $V_{0,92}Sb_{0,92}\square_{0,16}O_4(110)$  se encontró una relación  $V^{4+}/V^{3+}$  : 0,62/0,29; la cual es muy similar a la reportada a partir de un estudio Mössbauer de Sb y de suma de valencias [1]. Experimentalmente, se asigna un rol muy importante al  $V^{4+}$ ; ya que participaría en la activación de propano y en la reoxidación del sitio activo [9]. En este sentido, nuestro modelo muestra V oxidados en la capa catiónica superficial; reflejando las características que hacen del antimonato de vanadio un buen catalizador de las reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos.

## Conclusiones

En este trabajo se ha desarrollado un modelo para la superficie catalítica  $V_{0,92}Sb_{0,92}\square_{0,16}O_4(110)$ , que reproduce acertadamente las principales propiedades geométricas y electrónicas de la fase activa tipo-rutilo VSbO<sub>4</sub>. Nuestros cálculos indican que las vacancias catiónicas provocan la oxidación de parte de los iones V, originando pares redox  $V^{4+}/V^{3+}$ , y promoviendo, consecuentemente, su actividad catalítica.

## Referencias

1. S. Hansen, K. Stahl, R. Nilsson, A. Andersson; *J. Solid State Chem.* 102 (1993) 340.
2. B. Irigoyen, A. Juan, S. Larrondo, N. Amadeo; *J. Catal.* 201 (2001) 169.
3. E. Rojas, M. Calatayud, M. Guerrero, M. Bañares; *Catal. Today* 158 (2010) 178.
4. H. Seitz, G. Brizuela, B. Irigoyen, *Actas XVII CAC- VI Mercocat*, Salta (2011).
5. G. Kresse, J. Furthmuller, *Comp. Mat. Sci.* 6 (1996) 15.

6. G. Kresse, J. Hafner, *J. Phys. Rev. B: Cond. Matt. Mat. Phys.* 47 (1993) 558.
8. J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal; *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 2745.
9. G. Centi, P. Mazzoli, *Catal. Today* 28 (1996) 351.

**Agradecimientos.**

Agradecemos el apoyo económico UBACyT-20020090200157 y UNS.