

DISEÑO COMPUTACIONAL DE CATALIZADORES

EFECTO PROMOTOR DEL POTASIO EN
LA REACCIÓN DE WGS SOBRE SISTEMAS
METÁLICOS, ÓXIDOS Y MIXTOS



Tesis Doctoral

Elena Rodríguez Remesal

Sevilla 2021



Diseño computacional de catalizadores: efecto promotor del potasio en la reacción de WGS sobre sistemas metálicos, óxidos y mixtos.

Elena Rodríguez Remesal

Departamento de Química Física

Universidad de Sevilla

Tesis doctoral, Sevilla 2021

Directores:

Jesús Graciani Alonso

Javier Fernández Sanz

Memoria presentada para optar al
Grado de Doctora
por la Universidad de Sevilla

Programa de Doctorado en Química Teórica y
Modelización Computacional

Elena Rodríguez Remesal

Directores

Javier Fernández Sanz

Jesús Graciani Alonso

Agradecimientos

Enfrentarse a una tesis doctoral siempre es un gran reto, pero como decía Marie Curie *“En la vida no hay nada que temer, solo hay que comprender”*. Ahora, que llega a su fin una de las etapas más importantes de mi vida, puedo comprender y hacer balance de ella. Ha sido una carrera de lucha, enriquecedora, dura, estimulante y sobretodo difícil con adversidades inimaginables, como una pandemia mundial, pero que, a cambio, me ha abierto un sin fin de oportunidades.

El doctorado me ha brindado, entre otras cosas, nuevas experiencias, descubrimientos, aprendizajes, lugares y amistades, que han hecho posible que hoy esté escribiendo estos agradecimientos, escribiendo mi tesis, escribiendo un capítulo de mi vida. Capítulo en el que he ido acompañada de muchas personas que han formado parte, total o parcialmente, por lo que no podía dejar pasar la oportunidad de agradecer y de enorgullecerme de todos vosotros, porque cada uno ha sumado su granito de arena en esta montaña.

En primer lugar, comenzaré por los que me incitaron a estar hoy aquí, mis directores, Javier Fernández Sanz y Jesús Graciani Alonso. Javier, me descubriste el mundo de la química teórica y la modelización computacional y me acogiste como una más en tu grupo de investigación, convirtiéndote así en guía e impulsor de mi carrera investigadora. Jesús, gracias por esas explicaciones y debates en nuestras reuniones, siempre quedarán en mi recuerdo. Gracias, a ambos, por depositar en mí vuestra confianza.

Por otro lado, pero no menos importante, no podían faltar unas palabras para los que me han acompañado en el día a día. Ellos son Antonio, José, Javi y Arturo. Antonio, gracias por tu inteligencia, sabiduría, bondad y generosidad, además de ser un trabajador incansable, eres constantemente, fuente de inspiración. José, se te podría definir como mi apoyo incondicional, cuyas palabras han servido de

sostén y aliento. Trabajar con vosotros ha sido un verdadero honor y privilegio. Sois unos profesionales de la cabeza a los pies, más que compañeros, sois amigos, familia. Formáis parte de mí. Javi, mi compañero de batallas desde el inicio, junto con Arturo, siempre ayudándonos y superándonos cada día, por no hablar de los buenos momentos en la facultad y congresos, no podría haber elegido mejores acompañantes.

Tampoco me olvido de todas aquellos que han pasado por el grupo de química teórica y del departamento de química física, porque habéis sido los artífices de enseñarme el amor por la docencia y la investigación. Sin olvidar todos los buenos momentos de comidas en el seminario o los buffets mensuales. Quiero reconocer la ayuda de nuestros colaboradores del *Brookhaven National Laboratory* y la cálida acogida del grupo de investigación de Ricardo Grau-Crespo de *University of Reading*, donde realicé mi estancia.

Pero si a alguien tengo que agradecer, no solo esto, sino estar en cada paso del camino de mi vida, es a mi familia y, a la familia que se escoge, mis amigos: *fresones*, químicas, sanabreses y ESNers. Por estar de comienzo a fin, por aguantar mis inseguridades y mis reflexiones, por creer en mí, por brindarme un hombro donde apoyarme y una mano en la que impulsarme, por celebrar junto a mi cada pequeña meta, porque sin ellos, esto no sería posible, gracias de corazón. En especial, a mis padres, gracias por darme la vida, la educación y ser ejemplo de lucha, superación e unión. A mi hermana, gracias por tu fe ciega e incondicional, y por sacarme una sonrisa siempre. Rafael, gracias por tu serenidad, tu honestidad y tu amor. Por todo ello, mamá, papá, Sandra y Rafael, parte de esta tesis es vuestra.

Agradezco a este periodo doctoral, no solo mi crecimiento como investigadora sino como persona, docente, ciudadana y mujer. Dando sentido la palabra resiliencia, porque entre otras cosas, a nivel personal, es una de las mayores enseñanzas que me llevo de está, mi tesis doctoral.

A mi familia

Índice

1. Introducción	13
1.1. Catálisis heterogénea.....	15
1.2. Motivación y objetivos	18
2. Metodología	19
2.1. Ecuación de Schrödinger	19
2.1.1. Función de onda	22
2.2. Teoría del funcional de la densidad (DFT).....	23
2.2.1. Primeras aproximaciones	24
2.2.2. Teoremas de Hohenberg y Kohn.....	25
2.2.3. Aproximaciones al funcional de correlación e intercambio	28
2.2.4. Aproximación de la densidad local (LDA)	28
2.2.5. Aproximación del gradiente generalizado (GGA)	29
2.2.6. DFT+U	30
2.3. Sistemas periódicos.....	31
2.3.1. Espacio real y espacio recíproco	32
2.3.2. Base de ondas planas.....	33
2.3.3. Pseudopotenciales	34
2.4. Cargas de Bader	35
2.5. Método de localización de estados de transición, CI-NEB	37
2.6. Detalles computacionales	39
3. Interacción de metales alcalinos con la superficie $\text{TiO}_2(110)$	41
3.1. Introducción.....	41

3.2.	Detalles computacionales	43
3.3.	Antecedentes: metales alcalinos y $\text{TiO}_2(110)$	46
3.4.	Adsorción de metales alcalinos sobre $\text{TiO}_2(110)$	53
3.4.1.	Localización electrónica, Ti^{3+}	59
3.4.2.	Efecto del cubrimiento	62
4.	Interacción potasio-metal, cobre y oro, y promoción de la reactividad	71
4.1.	Introducción.....	71
4.2.	Detalles computacionales	72
4.3.	Adsorción de potasio sobre cobre y oro.	75
4.3.1.	Adsorción de potasio en superficies metálicas $\text{K/Cu}(111)$ y $\text{K/Au}(111)$	75
4.3.2.	Adsorción de los reactivos: agua y monóxido de carbono.....	84
4.3.3.	Reacción de desplazamiento de agua.....	102
5.	Interacción hidróxido de potasio-metal, oro o cobre, y promoción de la reactividad	117
5.1.	Construcción de un modelo hidroxilado representativo	118
5.2.	Adsorción de los reactivos: agua y monóxido de carbono.....	119
5.3.	Mecanismo de reacción de la WGS sobre los catalizadores hidroxilados $\text{KOH/Cu}(111)$ y $\text{KOH/Au}(111)$	126
6.	Interacción potasio-catalizador mixto y promoción de la reactividad	143
6.1.	Introducción.....	143
6.2.	Detalles computacionales	145
6.3.	Adsorción de cobre sobre $\text{TiO}_2(110)$. Co-adsorción potasio y cobre. ..	146
6.4.	Adsorción de agua y monóxido de carbono sobre $\text{TiO}_2(110)$, $\text{K/TiO}_2(110)$, $\text{Cu}_8/\text{TiO}_2(110)$ y $\text{K/Cu}_8/\text{TiO}_2(110)$	152

6.4.1. Adsorción de agua	152
6.4.2. Adsorción de CO	159
6.5. Mecanismo de reacción de la WGS sobre el catalizador mixto, K/Cu ₈ /TiO ₂ 164	
7. Conclusiones	173
7. Conclusions	176
Resumen.....	179
Summary	181
Referencias.....	183

1. Introducción

La catálisis tiene un enorme impacto en la sociedad moderna, estando presente en alrededor del 85-90% de los procesos químicos en la actualidad.¹ La catálisis es un fenómeno químico en el cual la velocidad de una reacción química es incrementada por una sustancia química denominada catalizador. El catalizador actúa generalmente desestabilizando los enlaces de los reactivos, haciéndolos más reactivos y acelerando así su transformación en los productos de reacción. En presencia del catalizador, la reacción química sigue un mecanismo de reacción diferente, con una energía de activación menor comparada con la reacción equivalente sin la presencia del catalizador. Este fenómeno se ilustra en la Figura 1.1, donde se representa un diagrama de energía hipotético.

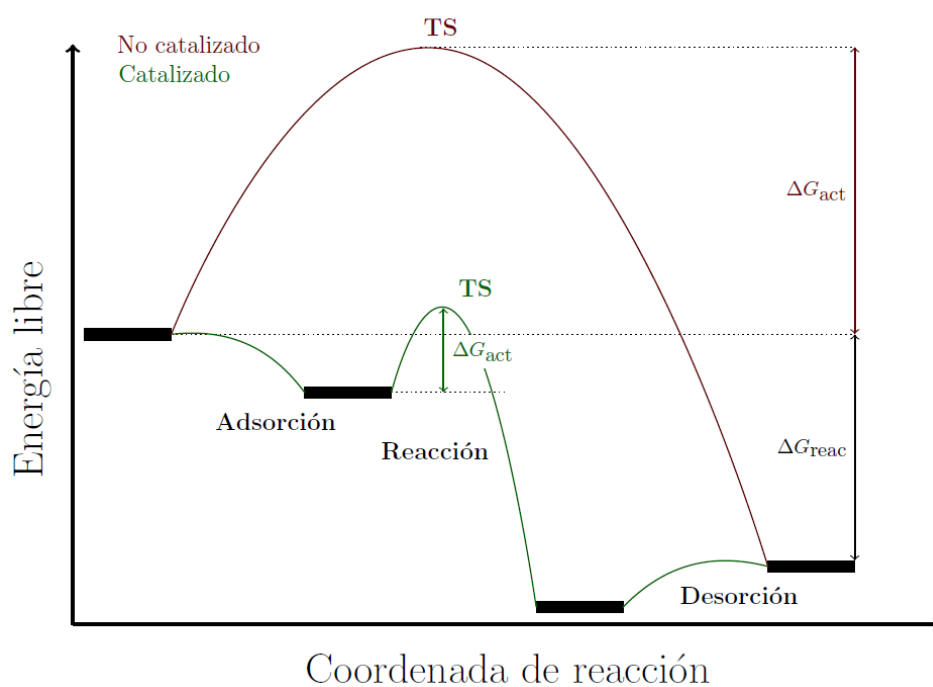


Figura 1.1. Diagrama de energía potencial de un camino de reacción hipotético, catalizado y sin catalizar. Se ha empleado como ejemplo un esquema de catálisis heterogénea, que conlleva siempre los procesos de adsorción y desorción.

Es importante no olvidar que el catalizador no afecta a la energía de reacción, sino que sólo altera la cinética de esta. Como se puede ver en la Figura 1.1, la diferencia entre la energía libre de activación, ΔG_{act} , del estado de transición (TS) y de los reactivos es la clave de la presencia del catalizador. El estado de transición es el punto máximo de energía a lo largo de la coordenada de reacción, y se suele llamar también complejo activado. La influencia del catalizador se observa incluso estando presente en pequeña cantidad, y la capacidad de catálisis se conoce como actividad del catalizador.

Existen infinidad de procesos catalizados como, por ejemplo, la síntesis de amoníaco,¹ síntesis de metanol,² el craqueo catalítico del petróleo^{3,4} o la oxidación selectiva de hidrocarburos.⁵ Los procesos químicos catalizados implican generalmente condiciones termodinámicas más eficientes, permitiendo llevar a cabo la reacción a menor temperatura y presión. Este hecho reduce coste, tiempo, así como la contaminación del proceso comparado con el proceso no catalizado. La catálisis reduce el impacto ambiental por la minimización de los desechos en los procesos químicos al mejorar la selectividad y eficiencia, y moderar las condiciones de reacción.^{6,7} La catálisis no solo está presente en los procesos inducidos por el ser humano, también ocurre en la naturaleza, por ejemplo, en nuestros propios cuerpos. Los catalizadores más eficientes conocidos hasta ahora, las enzimas, nos permiten vivir, realizando funciones como la regulación de nuestro metabolismo.^{8,9}

La catálisis es un área muy amplia y diversa y, comúnmente, se divide en biocatálisis, catálisis homogénea y catálisis heterogénea. La biocatálisis estudia, básicamente, las reacciones catalizadas por enzimas como, por ejemplo, la replicación o transcripción del ADN. En la catálisis homogénea, la menos común, todos los reactivos incluyendo el catalizador se encuentran en la misma fase, sólida, líquida o gaseosa. Por último, en la catálisis heterogénea el catalizador está presente en una fase distinta a las sustancias de reacción.

1.1. Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea tiene una importancia crucial en la industria química. Numerosos procesos industriales necesitan de un catalizador heterogéneo para producir las transformaciones en un tiempo aceptable. La finalidad de dichos procesos catalíticos puede ser por razones económicas, transformando los reactivos en productos con un mayor valor económico o con menor coste en el proceso completo; o ecológicas, transformando los reactivos en productos mediante procesos más eficientes.

En la catálisis heterogénea la reacción suele ocurrir en la interfase entre una fase sólida y un líquido o un gas, siendo la fase sólida la que actúa como catalizador. El ciclo catalítico en este tipo de catalizadores suele consistir en una etapa de adsorción de los reactivos que, a continuación, reaccionan y, para terminar, los productos desorben, Figura 1.1.

La adsorción puede ser resultado de una interacción molecular débil con el catalizador, sin formación de enlace químico, fisisorción, o con formación de enlace, llamada quimisorción. Esta primera etapa es crucial, ya que es donde se produce la activación de los reactivos. La activación se puede producir por la modificación de los enlaces internos de los reactivos debido a la interacción con el catalizador o también puede implicar la rotura de alguno de los enlaces de los adsorbatos, denominándose entonces, adsorción disociativa. Por ejemplo, una simple molécula de hidrógeno puede disociarse en dos átomos de hidrógeno por la interacción con el sitio activo del catalizador. El término *sitio activo*, fue acuñado por Hugh Stott Taylor para referirse al conjunto de átomos del catalizador responsables de la mejora de la reacción química.¹⁰

La interacción de los adsorbatos con el sitio activo debe ser lo suficientemente fuerte para activar las moléculas de reactivo, pero una interacción demasiado fuerte puede hacer difícil la posterior desorción de los productos. Se debe

encontrar la interacción óptima para la cual la velocidad de reacción sea máxima. Después de la desorción de los productos los sitios activos vuelven a estar disponibles para el nuevo ciclo de reacción.

En general, existen dos mecanismos para explicar cómo ocurre el camino de reacción en un proceso de catálisis heterogénea, mecanismos Langmuir-Hinshelwood y Eley-Rideal. En el primero, se considera que las especies reactivas se quimisorben sobre el catalizador, sin producirse ningún tipo de interacción previa entre adsorbatos. Seguidamente, un adsorbato reacciona con el otro dando lugar a los productos que, por último, desorben. En el mecanismo de Eley-Rideal, la reacción puede llevarse a cabo con solo uno de los reactivos adsorbidos, es decir no necesita sitios de activación para todos los reactivos pues puede reaccionar el reactivo A adsorbido con el reactivo B en fase gas. Sin embargo, esta reacción directa normalmente implica una considerable pérdida de entropía, lo que provoca que, cinéticamente, este mecanismo sea menos frecuente.

	Langmuir-Hinshelwood	Eley-Rideal
Quimisorción	$A + * \leftrightarrow A^*$	$A + * \leftrightarrow A^*$
Quimisorción	$B + * \leftrightarrow B^*$	
Reacción	$A^* + B^* \leftrightarrow AB^* + *$	
Desorción	$AB^* \leftrightarrow AB$	$A^* + B \leftrightarrow AB + *$

Figura 1.2. Etapas de los mecanismos de reacción tipo Langmuir-Hinshelwood y Eley-Rideal

En principio cualquier tipo de material puede ser un catalizador, no hay límite según la naturaleza de la sustancia. Sin embargo, un buen catalizador debe reunir ciertas propiedades. Es necesario que posea una gran área superficial, ya que a mayor área de superficie, mayor número de sitios activos están disponibles para los reactivos. Asimismo, es necesario que sea estable contra la desactivación, o fácilmente regenerable si la desactivación se produce de forma rápida, y estable

térmicamente evitando procesos de *sintering* o cambios estructurales producidos por la temperatura.

Pese a que la catálisis heterogénea ha sido utilizada en la industria desde hace más de un siglo, la investigación experimental a nivel atómico aún tiene mucho por avanzar pues aún se desconocen muchos de los mecanismos de reacción, factor indispensable para diseñar nuevos catalizadores y aumentar la eficacia. Muchos de los catalizadores utilizados en la industria han sido desarrollados mediante el método prueba y error, siendo este método costoso y poco eficaz. Sin embargo, la simulación teórica de procesos químicos sobre superficies se plantea como una alternativa para obtener la información necesaria de los mecanismos de reacción, poco accesible a través de técnicas experimentales. El gran aumento de la potencia computacional y el desarrollo de códigos teóricos ha provocado el auge de la química computacional en esta área. Estos métodos permiten explicar la naturaleza del enlace adsorbato-superficie y determinar propiedades importantes como superficies de energía potencial, posiciones de adsorción, frecuencias de vibración, caminos de reacción, barreras energéticas, entre otras.

La utilización de óxidos, metales, o la combinación entre ellos, como catalizadores es común en un amplio número de reacciones. En el diseño de catalizadores, dos combinaciones suelen ser utilizadas: catalizadores convencionales y catalizadores inversos.^{11,12} Los catalizadores convencionales consisten en un soporte óxido con nanopartículas metálicas adsorbidas, y los inversos, al contrario, un soporte metálico con nanopartículas de óxido. Según el tipo de reacción, será conveniente la utilización de un tipo de configuración u otro. Además, se ha observado que el uso de metales alcalinos tiene un efecto promotor en una amplia variedad de procesos, por lo que añadir estos metales alcalinos a dichas configuraciones puede ser una vía de obtener nuevos catalizadores.^{13,14} Para el correcto diseño de los mismos, es necesario conocer en detalle a qué se debe el efecto promotor de la presencia de dichos metales en el

catalizador, con el fin de encontrar la mejor combinación y proporción entre metal alcalino, metal y óxido.

1.2. Motivación y objetivos

La principal motivación de esta tesis doctoral estriba en el diseño de nuevos catalizadores con base en un óxido o en un metal, utilizando un metal alcalino como promotor, para la reacción de desplazamiento de agua o *Water-Gas shift*.

Los materiales escogidos para el diseño de los catalizadores han sido oro y cobre como metales, óxido de titanio en su fase rutilo, como material óxido, y potasio, como metal alcalino. El primer objetivo es comprender la interacción entre los distintos componentes del catalizador. Por ello, se considera la deposición de los metales alcalinos sobre la superficie de óxido de titanio para analizar los efectos electrónicos y cambios estructurales que se producen. Posteriormente se estudia la interacción de potasio con los soportes metálicos.

Una vez conocidas las interacciones metal alcalino-soporte, la siguiente meta se centra en el estudio de la reactividad en los catalizadores con base metálica de cobre y oro, con presencia de potasio y de hidróxido de potasio, para considerar el medio hidratado que suele producirse en la reacción. Por último, se analiza el efecto promotor del potasio en el catalizador mixto, formado por óxido de titanio y cobre.

2. Metodología

En este capítulo se desarrollan brevemente algunos de los formalismos teóricos en los que se basan los cálculos mecano-cuánticos utilizados para la obtención de los resultados de este trabajo. Dada la complejidad, y puesto que este trabajo no se centra en desarrollar una metodología sino en su aplicación al estudio de materiales catalíticos, se explica de forma resumida el desarrollo teórico en el cual se basa la química computacional, su evolución y las diferentes contribuciones que han convertido a la Química Cuántica en una herramienta relevante en el campo de la Química del Estado Sólido.

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés – *Density Functional Theory*) ha supuesto un punto de inflexión en el estudio de materiales, es por ello por lo que se ha utilizado para este trabajo de materiales catalíticos. Seguidamente, se realiza una breve descripción de la teoría del funcional de la densidad (DFT), así como de los principales funcionales de correlación e intercambio empleados en el estudio y modelado de catalizadores heterogéneos, basados en cobre, oro y óxido de titanio, desde un punto de vista teórico. A continuación, se describen distintos aspectos imprescindibles en el cálculo de sistemas con condiciones periódicas, se aborda el análisis de población según la teoría desarrollada por Bader y la búsqueda de estados de transición con el método Nudged Elastic Band (NEB). Finalmente, se concretan los detalles técnicos computacionales más relevantes que hemos aplicado en la realización de los cálculos de esta tesis.

2.1. Ecuación de Schrödinger

La química del estado sólido realiza una gran aportación al desarrollo tecnológico de materiales con diversas aplicaciones como catalizadores,

dispositivos magnéticos, ópticos, paneles solares o baterías. Para estudiar computacionalmente un material y sus propiedades, debemos centrarnos en el estudio de los elementos que componen la estructura interna de estos sólidos, es decir, en sus átomos constituyentes (núcleos y electrones).

El objetivo final de cualquier aproximación químico-cuántica es la resolución de la ecuación de onda de Schrödinger, la cual, en su formulación general, incluye la dependencia temporal del sistema. Sin embargo, en presencia de un potencial externo independiente del tiempo, las fuerzas que actúan sobre el sistema son también independientes del tiempo y solo dependen de las coordenadas espaciales de las partículas cargadas que lo componen. Por lo tanto, la energía es independiente del tiempo y el sistema se encuentra en lo que se llama un estado estacionario. En estas condiciones, la ecuación de Schrödinger se puede simplificar mediante la separación de las variables espaciales y temporales, lo que da lugar a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo que se expresa de la siguiente forma:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1)$$

donde \vec{r} y \vec{R} son las coordenadas electrónicas y nucleares respectivamente, \hat{H} es el operador hamiltoniano del sistema, E es un autovalor del operador y corresponde a la energía total del sistema y Ψ es una función de onda del sistema, función propia del operador hamiltoniano, que contiene toda la información del sistema en el estado descrito por Ψ .

Para un sistema con N núcleos y n electrones, el hamiltoniano puede escribirse como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2.2)$$

dentro del operador hamiltoniano se encuentran representados los operadores de energía cinética de los electrones \hat{T}_e y núcleos \hat{T}_N ; así como los operadores de energía potencial de atracción electrón-núcleo, \hat{V}_{eN} , y los de repulsión

interelectrónica e internucleares, \widehat{V}_{ee} y \widehat{V}_{NN} , respectivamente. Si se sustituye cada operador por sus expresiones matemáticas correspondientes en unidades atómicas se obtiene la siguiente expresión:

$$\widehat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \widehat{\nabla}_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \widehat{\nabla}_I^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^{Nn} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^N \sum_{j>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.3)$$

donde r_{iI} representa la distancia del electrón i al núcleo I , r_{ij} es la distancia entre los electrones i y j , y R_{IJ} simboliza la distancia entre los núcleos I y J .

Toda la información de un sistema puede conocerse si se resuelve la ecuación de Schrödinger (2.1) con el hamiltoniano definido anteriormente (2.3) encontrando las funciones propias (Ψ) y los valores propios (E) que satisfacen la ecuación. Desafortunadamente, la ecuación de Schrödinger solo puede resolverse analíticamente para un sistema de dos partículas como el átomo de hidrógeno. Para sistemas con tres o más partículas es necesario hacer aproximaciones que nos permitan resolver la ecuación de la forma más precisa posible con un margen de error mínimo y conocido. La aproximación más extensamente utilizada es la aproximación de Born-Oppenheimer,^{15,16} en la cual es posible desacoplar el movimiento electrónico y el movimiento nuclear en las moléculas, expresándose la función de onda como el producto de la función de onda electrónica (que contiene las coordenadas nucleares como parámetros) y la función de onda nuclear. De esta forma, los núcleos interactúan con los electrones como si constituyeran una distribución de carga tridimensional al mismo tiempo que los electrones interactúan con los núcleos como si fueran cargas puntuales en reposo. De la misma forma que la energía cinética nuclear se hace despreciable, el término de repulsión internuclear se hace constante para cada configuración nuclear ya que este término solo depende de las coordenadas nucleares. Así, el hamiltoniano de un sistema poliatómico (2.3) queda reducido a un hamiltoniano electrónico y la ecuación de Schrödinger poliatómica (2.1) a la ecuación de Schrödinger electrónica:

$$\widehat{H}_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.4)$$

$$\widehat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \widehat{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^N \frac{Z_l}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

Al tener la expresión para el hamiltoniano electrónico, se puede obtener la energía electrónica del sistema. Añadiendo la repulsión electrostática nuclear a la energía electrónica E_e , se obtiene la energía total del sistema.

$$E = E_e(\vec{R}) + \sum_{l=1}^N \sum_{j>l}^N \frac{Z_l Z_j}{R_{lj}} \quad (2.6)$$

2.1.1. Función de onda

Se debe introducir una propiedad intrínseca del electrón,¹⁷ el espín electrónico. Este término se introduce como una coordenada electrónica adicional. Esto hace que cada electrón se defina con cuatro coordenadas: las 3 coordenadas espaciales (\vec{r}_i) y la coordenada del espín ($\vec{\sigma}_i$).

$$\vec{\chi}_i = \vec{\chi}_i(\vec{r}_i, \vec{\sigma}_i) \quad (2.7)$$

Por lo tanto, la función de onda electrónica para un sistema poliatómico de n electrones sería:

$$\Psi = \Psi(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2, \vec{\chi}_3 \dots \vec{\chi}_n) \quad (2.8)$$

Un requerimiento esencial que debe cumplir esta función de onda es el Principio de antisimetría de Pauli, el cual dice que “la función de onda de un conjunto de electrones debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de cualquier par de electrones”.¹⁸ Esto se puede expresar como:

$$\Psi(\dots, i, \dots, j \dots) = - \Psi(\dots, j, \dots, i \dots) \quad (2.9)$$

Una vez establecida la aproximación de Born-Oppenheimer es necesario encontrar un método para obtener de modo sistemático la energía y la función de onda del estado fundamental del sistema. Para este fin se aplica el principio variacional,¹⁹ el cual establece que si se calcula el valor esperado del operador hamiltoniano \hat{H} para una función de prueba Ψ' , este valor será siempre mayor que la energía verdadera del estado fundamental E_0 .

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = E' \geq E_0 \quad (2.10)$$

Pudiendo así, obtenerse la función que minimiza lo máximo posible la energía del sistema dando lugar a la mejor aproximación posible de la función exacta del sistema.

2.2. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de densidad o *Density Functional Theory*, DFT,¹⁷⁻¹⁹ es una alternativa a las metodologías basadas en la función de onda como los métodos *Hartree-Fock* y *post-Hartree-Fock*. La idea básica detrás de la teoría del funcional de la densidad es que la energía de un sistema puede ser descrita por su densidad electrónica, ρ . Para un sistema de n electrones, la densidad electrónica $\rho(r)$ describe la probabilidad de encontrar un electrón en ese punto r del espacio, independientemente de la posición de los demás electrones

$$\rho(r) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(r, r_2, \dots, r_N) \Psi(r, r_2, \dots, r_N) \quad (2.11)$$

Mientras que la función de onda de un sistema polielectrónico estacionario depende de $3N$ variables, tres variables espaciales por cada uno de los N electrones (si no se tiene en cuenta el spin), la densidad sólo es función de tres variables lo que le confiere mayor simplicidad tanto conceptualmente como en la práctica. El coste computacional de un cálculo escala aproximadamente con N^3 por lo que los cálculos basados en la DFT suelen tener un coste bastante menor que aquellos basados en métodos *ab initio*, de esta manera, es posible abordar

sistemas de mayor tamaño, obteniendo unos resultados comparables con los experimentales, que usando metodologías basadas en la función de onda. Es este el motivo de la gran popularidad del DFT, la cual se ha convertido a lo largo de los últimos años en el método más utilizado para realizar cálculos a gran escala en sistemas que incluyen electrones interaccionantes.^{20,21}

2.2.1. Primeras aproximaciones

Las bases de la DFT se encuentran en el método de Thomas-Fermi (1927) que describe las propiedades del estado fundamental de un sistema polieletrónico. El modelo se basa en un tratamiento estadístico para conocer la distribución de los electrones en un átomo. Para ello se considera que los electrones se encuentran uniformemente distribuidos en el espacio sin interactuar unos con otros, formando un gas ideal de electrones o jellium. Con estas premisas es posible derivar la energía cinética del gas:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \quad (2.12)$$

donde

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (2.13)$$

la energía cinética, T_{TF} , del gas depende de la densidad electrónica que a su vez es una función de la posición, es por ello por lo que se describe T_{TF} como un funcional de la densidad electrónica.

Si se definen de manera clásica las interacciones entre núcleos y electrones, y teniendo en cuenta la expresión derivada anteriormente para la energía cinética es posible conocer la energía del sistema:

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] \quad (2.14)$$

Siendo J la energía clásica de interacción entre electrones (término de Coulomb) y E_{ne} la energía potencial entre núcleos y electrones. Sin embargo, no deja de ser una primera aproximación al modelo. Una mejora de este, es implementada por Dirac y Block¹⁷ en 1928 al introducir en la expresión anterior el término de intercambio (K), derivado del principio de antisimetría. Este modelo es conocido como TFD o de Thomas-Fermi-Dirac. A pesar de esta mejora, con dicho modelo se obtienen energías con un error de entre el 10 y el 15%. No obstante, no es este el mayor defecto del método. La problemática más importante es que ninguno de los métodos expuestos es capaz de predecir enlaces, por lo cual las moléculas son simplemente inexistentes. Las desviaciones y errores cometidos tienen sus orígenes principalmente en la aproximación a la energía cinética. Sin embargo, deficiencias en la descripción del término de intercambio y la ausencia de un término que tenga en cuenta la correlación electrónica también influyen.

No es hasta 1964 cuando Walter Kohn y Pierre Hohenberg²² demuestran la existencia de una relación bidireccional entre la densidad electrónica del estado fundamental y la función de onda del estado fundamental en un sistema polieletrónico. Demostraron que la energía de un sistema mecano-cuántico es únicamente función de la densidad electrónica, $\rho(r)$, y que la densidad del estado fundamental, $\rho_0(r)$, minimiza la energía del sistema.

2.2.2. Teoremas de Hohenberg y Kohn

En 1964, Hohenberg y Kohn ya habían demostrado que la ecuación 2.11 puede ser revertida, es decir, para la densidad del estado fundamental, es en un principio posible obtener la correspondiente función de onda del estado fundamental. Este planteamiento constituye el primero de los dos teoremas de Hohenberg-Kohn en el cual se expone que Ψ_0 es funcional única de ρ_0 y por lo tanto:

$$\Psi_0 = \Psi_0[\rho] \quad (2.15)$$

El segundo teorema se obtiene al aplicar el principio variacional a la energía del sistema expresada en función de la densidad. Si ρ' , no es la densidad correspondiente al estado fundamental, ρ_0 , entonces $E[\rho'] > E[\rho_0]$. De esta manera es posible obtener la energía del estado fundamental minimizando $E[\rho']$ con respecto a la densidad electrónica.

Teniendo en cuenta las premisas anteriores, la energía de un sistema polieletrónico puede describirse como:

$$\begin{aligned} E[\rho_0] &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{T} + V_{ee} | \Psi_0 \rangle + \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.16)$$

donde \hat{T} representa el operador energía cinética y V_{ee} el potencial de interacción entre electrones, ambos se denominan funcionales universales ya que son los mismos para todos los sistemas con N electrones. Por otro lado, V_{ext} , se corresponde con el potencial externo y depende del sistema a estudiar.

El problema que subyace de la expresión anterior es que no existe una expresión exacta para el funcional $F_{HK}[\rho_0]$ por lo que es necesario utilizar aproximaciones. En 1965, Kohn y Sham²³ propusieron un modelo práctico para la implementación de la DFT. Dicho método se basa en el uso de un modelo ficticio en el cual no existe interacción entre los electrones, pero se modifica el potencial de manera que la densidad sea idéntica a la del sistema real. El potencial resultante de este modelo es el llamado potencial de Kohn-Sham, V_{KS} . De esta manera se obtiene un sistema de referencia auxiliar de partículas no interaccionantes con exactamente la misma densidad electrónica que el sistema bajo estudio.

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.17)$$

$$E_{KS}[\rho_0] = T_S[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{KS}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.18)$$

Combinando debidamente las ecuaciones 2.17 y 2.18 se obtiene la siguiente expresión para la energía:

$$E[\rho_0] = T_S[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(\vec{r}_1) \rho_0(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho_0] \quad (2.19)$$

En la ecuación 2.19 se ha sustituido F_{HK} por la energía cinética del sistema no interaccionante y además del potencial externo aparecen dos nuevos términos, el primero de ellos representa la repulsión de Coulomb que define la parte clásica de la interacción entre electrones mientras que el segundo término es el denominado funcional de correlación e intercambio del cual aún no se conoce una expresión exacta.

Ahora es necesario conocer cuál es la expresión que define la densidad electrónica. Para un sistema de electrones no interaccionantes, la función de onda de referencia puede ser aproximada por un solo determinante de Slater construido a partir de los orbitales de Kohn-Sham ocupados.

$$\Phi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\varphi_1^{KS}(\vec{r}_1), \varphi_2^{KS}(\vec{r}_2) \dots \varphi_N^{KS}(\vec{r}_N)| \quad (2.20)$$

De esta manera la densidad electrónica y la energía cinética, T_S , quedan definidas como:

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i^{KS}(\vec{r}_i)|^2 \quad (2.21)$$

$$T_S[\rho_0] = \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i^{KS} \left| -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 \right| \varphi_i^{KS} \right\rangle \quad (2.22)$$

Por su parte los orbitales de K-S se obtienen de la solución de los sistemas de ecuaciones monoeléctricas conocidas como ecuaciones de Kohn-Sham.

$$\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + \vec{V}_{KS}(\vec{r}) \right) \varphi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS} \varphi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (2.23)$$

2.2.3. Aproximaciones al funcional de correlación e intercambio

La energía de intercambio puede ser definida como la estabilización que sufre un sistema producida por la aplicación del principio de antisimetría de la función de onda. Por su parte, la correlación electrónica es la contribución a la energía debida a la correlación o dependencia existente entre el movimiento de un electrón con respecto al movimiento del resto, esto ocurre porque las interacciones electrónicas se obtienen promediadas por la utilización de un único determinante de Slater para describir la función de onda.²⁴ Como ya se ha mencionado, el mayor problema del DFT es encontrar la expresión exacta que defina ambas contribuciones. De hecho, sólo se conoce la forma exacta de dicho funcional para el caso de un gas de electrones libre. Sin embargo, existen diferentes aproximaciones que permiten realizar el cálculo de distintas propiedades del sistema con una precisión considerablemente buena.

2.2.4. Aproximación de la densidad local (LDA)

En la aproximación LDA, la energía de correlación e intercambio (E_{xc}) del sistema es aproximada a la E_{xc} de un gas uniforme de electrones. Esta aproximación fue introducida por Kohn y Sham.²³ En este funcional, E_{xc} , depende exclusivamente de la densidad electrónica en un punto del espacio,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.24)$$

donde generalmente el funcional se separa en las contribuciones de la correlación y del intercambio.

$$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{hom}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{hom}[\rho(\vec{r})] \quad (2.25)$$

La contribución de intercambio es conocida de manera exacta en este caso, mientras que para la de correlación se utilizan expresiones analíticas parametrizadas sobre la base de cálculos cuánticos de alta precisión.^{25,26} La

aproximación LDA presenta deficiencias al calcular energías de interacción y energías de enlace, al considerar únicamente la densidad electrónica en un único punto del espacio.

2.2.5. Aproximación del gradiente generalizado (GGA)

Funcionales basados en la aproximación del gradiente generalizado (GGA) fueron desarrollados para corregir las deficiencias de la LDA. Estos se basan en el análisis teórico de la energía de correlación e intercambio de un gas ligeramente no homogéneo. Estos funcionales dependen explícitamente de la densidad y de su gradiente:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] f_{xc}(\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|) d\vec{r} \quad (2.26)$$

donde f_{xc} es una función analítica que contiene un diverso número de parámetros ajustables. Estos pueden ser obtenidos ajustando E_{xc} al sistema modelo o a la energía experimental de los átomos. Normalmente los términos de intercambio y correlación se modelan separadamente y pueden hacerse combinaciones de cualquier funcional de intercambio con cualquier funcional de correlación.

Varios grupos han generado diversos funcionales, algunos de los más comunes en química son BP86²⁷ o BLYP,²⁸ mientras que específicamente para estado sólido, son muy utilizados PW91,²⁹ PBE³⁰ o RPBE.³⁰ Las geometrías obtenidas con LDA son razonablemente buenas si bien para obtener resultados referentes a la termodinámica de procesos es necesario utilizar métodos GGA. Esto se debe a que el funcional LDA es bueno para el cálculo de geometrías de equilibrio, frecuencias armónicas y momentos dipolares, sin embargo, generalmente reproduce mal las energías de atomización y enlace, entre otras, siendo insuficiente para la mayoría de las necesidades de los sistemas químicos. El método GGA, al tener en cuenta el gradiente de densidad además del valor de la densidad de cada punto, permite mejorar los funcionales de correlación e intercambio.

2.2.6. DFT+U

Los funcionales anteriormente mencionados han mejorado a lo largo del tiempo mediante revisiones y actualizaciones, a pesar de ello, no describen bien comportamientos de sistemas en los cuales la correlación electrónica tiene un papel importante ya sea porque son materiales con fuerte correlación electrónica o por la presencia de interacciones débiles de largo alcance. Por ello, en el estudio de este tipo de sistemas se incluyen correcciones del funcional GGA, como los métodos DFT+U para sistemas con alta correlación electrónica.

Los funcionales LDA y GGA presentan una deficiencia, la autointeracción (*self-interaction*): dentro del potencial coulombiano, existe una contribución correspondiente a la repulsión del electrón consigo mismo. En el método Hartree-Fock ese término es anulado con el término de intercambio. Sin embargo, debido a que el término de intercambio para la DFT es aproximado, la autointeracción no es completamente anulada. Esta deficiencia provoca que los orbitales de Kohn-Sham muy localizados sean desestabilizados. Por este motivo, los electrones desapareados tienden a deslocalizarse espacialmente para minimizar la autointeracción. Cuando en un sistema existen estados electrónicos con electrones localizados se dice que se trata de un sistema fuertemente correlacionado.

Para intentar solventar este problema sin aumentar el coste computacional con métodos más costosos se ha implementado la corrección de los funcionales GGA, GGA+U. Este método solventa el exceso de deslocalización electrónica generado de manera sistemática por el funcional GGA. Es aplicable a los electrones más localizados de la capa de valencia. En nuestro caso, los electrones d (deslocalizados erróneamente por DFT) se tratan separadamente de los s y p. Para ello se aplica el parámetro U o término de interacción de tipo Hubbard E_{Hub} que corrige el funcional:³¹

$$E_{LSDA+U}[\rho(r)] = E_{LSDA}[\rho(r)] + E_{Hub}[\{n_i^\sigma\}] - E_{DC}[\{n_i^\sigma\}] \quad (2.27)$$

donde $\rho(r)$ es la densidad electrónica y n_i^σ son las ocupaciones de los orbitales del átomo i con espín σ que experimenta el término de Hubbard. El último término es añadido para evitar contar por duplicado las interacciones contenidas en E_{Hub} y E_{LSDA} . Puede describirse como:

$$E_{DC}[\{n_i\}] = \sum \frac{U}{2} n_i (n_i - 1) - \sum \frac{J}{2} [n_i^\alpha (n_i^\alpha - 1) + n_i^\beta (n_i^\beta - 1)] \quad (2.28)$$

donde $n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta$, $n_i^\sigma = Tr[n_i^\sigma(1 - n_i^\sigma)]$ y U y J son los parámetros de apantallamiento de Coulomb y de intercambio respectivamente. En el caso en el que el intercambio y la no esfericidad se desprecien, E_{LSDA+U} queda:

$$E_{LSDA+U} = \left[E_{LSDA} \frac{U}{2} \sum n_i n_j - \frac{U}{2} n_i (n_i - 1) \right] \quad (2.29)$$

En esta tesis, se ha utilizado el formalismo rotacionalmente invariable introducido por Dudarev *et al.*³² tal y como ha sido implementado en el código VASP. En este formalismo, los parámetros U y J se combinan en un único parámetro efectivo U_{eff} que se define como $U_{eff} = U - J$. Las energías de los orbitales afectados son desplazadas una cantidad $\frac{U_{eff}}{2}$ dependiendo de su ocupación.

2.3. Sistemas periódicos

Los cálculos mecanocuánticos de estado sólido presentan una peculiaridad particular, respecto al estudio de moléculas o átomos, debido a la red cristalina de su estructura infinita, que lleva al uso de las condiciones de contorno periódicas para definir los modelos. Esta propiedad es introducida a través del teorema de Bloch³³ en el cual se describe el movimiento de los electrones de un

sólido basándose en la estructura microscópica periódica y se establece la función de onda de los electrones. Las hipótesis de este teorema permiten estudiar el movimiento de los electrones de un sólido analizando la función de onda de un electrón.

2.3.1. Espacio real y espacio recíproco

Los sólidos cristalinos se caracterizan por poseer simetría traslacional a diferencia de los líquidos y los sólidos amorfos. Los átomos de un cristal forman una estructura periódica y ocupan las posiciones dentro de la red de Bravais definidas mediante vectores. Esto implica que los sólidos cristalinos pueden representarse con una celda unidad, caracterizada por tres vectores, tres ángulos y los átomos que contiene. Esta celda unidad, repetida por traslación en las tres direcciones del espacio, forma el sólido macroscópico. Si los vectores de la celda unidad son \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 la posición de cualquier átomo se puede representar como $\vec{r} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ donde n_i son las componentes en cada una de las direcciones respectivamente.

Para una celda caracterizada por los vectores \vec{a}_i , es posible definir una red recíproca dada por los vectores \vec{a}_j^* . Estos vectores se definen de forma que $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi$ para $i = j$, y $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 0$ para $i \neq j$. La expresión matemática para dichos vectores de la red recíproca:

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} ; \vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_3)} ; \vec{a}_3^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \quad (2.30)$$

El espacio descrito por estos vectores se conoce como espacio recíproco. Debido a la forma de definir los vectores, se cumple que el volumen de la celda recíproca es inversamente proporcional al volumen de la celda real. El uso del espacio recíproco facilita enormemente la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham descritas anteriormente en presencia de un potencial periódico.

2.3.2. Base de ondas planas

Para cumplir el teorema de Bloch, la función de onda en sistemas periódicos debe presentar forma periódica pudiendo expresarse como el producto de una función periódica e^{ikr} y una onda plana, $u(r)$ u orbitales localizados.

$$\Psi_r(r) = e^{ikr} \cdot u(r) \quad (2.31)$$

Las funciones de onda para cada punto k del espacio puede ser representadas mediante un paquete de ondas planas discretas. Las bases de ondas planas son un conjunto completo de funciones matemáticas sencillas, no centradas en los átomos con las que se puede resolver la ecuación de Kohn-Sham. Dicha función de onda monoeléctronica se puede escribir de la siguiente forma:

$$\Psi_{r,k}(r) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G},n,\vec{k}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad (2.32)$$

El sumatorio se realiza sobre todos los vectores del espacio recíproco \vec{G} y el vector de onda \vec{k} determina un punto en la primera zona de Brillouin. Los coeficientes de expansión $C_{\vec{G},n,\vec{k}}$ tienden a cero para valores altos de la energía cinética de las ondas planas, por ello las ondas planas con mayor contribución son aquellas que tienen asociadas una menor energía cinética. Esto implica que la ecuación 2.32 puede ser truncada a un número finito de ondas planas para cada \vec{k} , lo que reduce el coste computacional. De esta forma solo se tienen en cuenta las ondas planas con una energía cinética menor que un umbral, llamada energía de corte (E_{cut}) o *cut-off*. Tanto las dimensiones de la malla de puntos \vec{k} , como la energía de corte escogidas, dependen del sistema en cuestión. Por lo tanto, es necesario comprobar la convergencia de las diferentes propiedades (estructurales, electrónicas...) del sistema con respecto a estos dos parámetros.

2.3.3. Pseudopotenciales

A pesar de que las ondas planas pueden servir como funciones de base de uso general, estas son demasiado pobres para describir la función de onda electrónica. Este hecho se debe principalmente a la necesidad de una inmensa cantidad de ondas planas para describir las rápidas oscilaciones de las funciones de onda atómicas en las inmediaciones de los núcleos. Estas oscilaciones no pueden ser menospreciadas ya que reflejan la estructura interna del átomo.

Una primera aproximación al problema se realizó construyendo ondas planas, que representen niveles de valencia, forzadas a ser ortogonales con los niveles de *core* para un \vec{k} determinado. Este método se conoce como el método de ondas planas orthogonalizadas.³⁴ Las ondas planas orthogonalizadas oscilan en la región de *core* mientras se comportan como ondas planas en la región externa.

A pesar de haber centrado la discusión en el *core*, son los electrones más externos, electrones de valencia, los que tienen realmente influencia en las propiedades químicas de la materia, mientras los electrones de las capas más internas son químicamente inertes. Por esto, se puede aproximar que la distribución de los electrones de *core* no varía cuando los átomos se encuentran en distintos entornos químicos. Este razonamiento justifica que los electrones del *core* puedan considerarse congelados. Este es el supuesto que adopta la aproximación de los pseudopotenciales, que busca una manera más sistemática para tratar las oscilaciones de la función de *core*. La idea principal es eliminar los electrones de *core* y sustituir el fuerte potencial ion-electrón por un pseudopotencial mucho más débil (Figura 2.1).

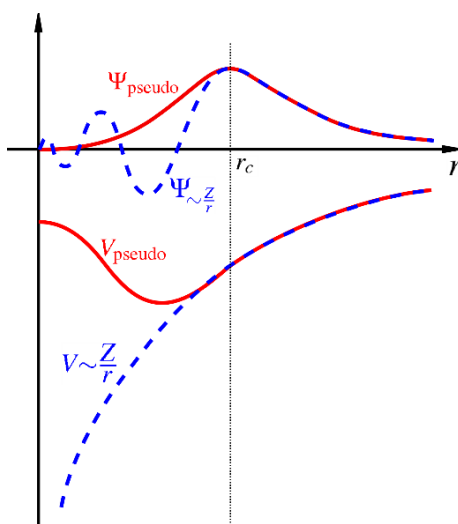


Figura 2.1. Representación esquemática de los potenciales y funciones de onda considerando todos los electrones (línea azul) y pseudoelectrones (línea roja)

En esta tesis, se ha utilizado el método del proyector de ondas aumentadas (PAW, de sus siglas en inglés “*Projector augmented wave method*”) donde se generalizan y aúnan los métodos de ondas planas aumentadas y los pseudopotenciales, permitiendo una mejoría en los resultados de los cálculos computacionales.³⁴

2.4. Cargas de Bader

A partir de la función de onda se pueden obtener muchas propiedades de los sólidos. Aunque, la descripción mecánico-cuántica de una molécula consiste en núcleos positivos rodeados de una nube de electrones, la química necesita una descripción y localización de los enlaces entre los átomos para poder analizar y racionalizar las propiedades del sistema. En este punto, es razonable preguntarse cómo se puede definir un átomo y sus enlaces con otros átomos usando la función de onda.

La carga atómica es un concepto frecuentemente utilizado para analizar la estructura y la reactividad. Existen tres métodos comúnmente utilizados para describir las cargas de un átomo: dividir la función de onda en los términos del

conjunto de bases; utilizar esquemas de ajuste y dividir la densidad electrónica en dominios atómicos.

Existe cierta controversia para conocer la carga de un átomo dentro de un sistema polieletrónico. Algunos autores centran su discusión en la ausencia de un operador asociado a la carga.³⁵ Sin embargo, otros autores se centran en la explicación de la imposibilidad de definir un átomo de forma única dentro de una molécula.³⁶

Uno de los esquemas más rigurosos para dividir el volumen de una molécula en subespacios atómicos es la teoría de átomos en moléculas (AIM, siglas por su nombre en inglés "Atom in Molecules") desarrollada por el químico cuántico Richard F. W. Bader.^{37,38} En esta teoría se caracteriza el enlace químico de un sistema basándose en la topología de la densidad de carga electrónica. La densidad electrónica es función de las tres coordenadas espaciales y puede ser analizada en términos de topología. Por ejemplo, cuando existe un máximo en la función de densidad electrónica se identifica con un núcleo que puede ser tratado como un punto en el cual hay una atracción de los electrones. El gradiente de densidad en cada punto, nos indica la dirección en la cual los electrones son más atraídos hacia el núcleo. Por ello, es posible definir subespacios de densidad electrónica asociados a cada uno de los núcleos que componen una molécula o sistema (Figura 2.2). Una vez definidos esos subespacios, integrando la densidad electrónica es posible conocer la carga atómica aproximadamente.³⁹ Además, la teoría de Bader, también, utiliza la Laplaciana de la densidad para localizar diferentes puntos clave como enlaces, cargas o anillos, permitiendo el estudio de la naturaleza del enlace y la predicción y explicación de la estructura y reactividad del sistema.

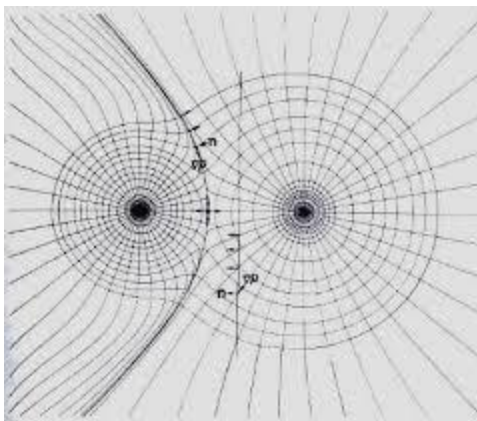


Figura 2.2. Representación esquemática de la densidad de electrónica y del vector del gradiente de densidad de un sistema diatómico.

2.5. Método de localización de estados de transición, CI-NEB

La caracterización de mínimos de una superficie de energía potencial nos da una información limitada del sistema. Por ejemplo, en el caso de reacciones químicas, si sólo caracterizamos los mínimos sólo tenemos información sobre la termodinámica del proceso. En ciertas situaciones la cinética del proceso de reacción tiene un rol importante o incluso preponderante desde un punto de vista tecnológico y científico. Por esta razón, esta sección se centra en la utilización de cálculos DFT para la determinación de las propiedades cinéticas de los procesos químicos.

La manera más ilustrativa de analizar el problema es centrarnos en la descripción de la superficie de energía potencial del sistema de estudio (Potencial Energy Surface, PES). Esta PES está constituida normalmente por un conjunto de mínimos locales. Primero, se puede considerar un proceso elemental en el cual el sistema evoluciona de un mínimo a otro sin cruzar por ningún otro mínimo. Existen infinitos posibles caminos que conecten dos mínimos, sin embargo, el proceso elemental se produce atravesando un punto de silla, el cual se define como el punto que puede considerarse un máximo en todas las direcciones excepto en la dirección que conecta los dos mínimos. El punto de silla define un estado de transición y combinado con dos puntos mínimos define el camino de

reacción (a modo de ejemplo aclaratorio véase Figura 2.3). El camino de reacción se caracteriza por ser el camino con mayor peso estadístico, las fuerzas que actuando en los átomos a lo largo del camino van en la dirección del camino de reacción y la energía es estacionaria en cualquier grado de libertad perpendicular al camino de reacción.

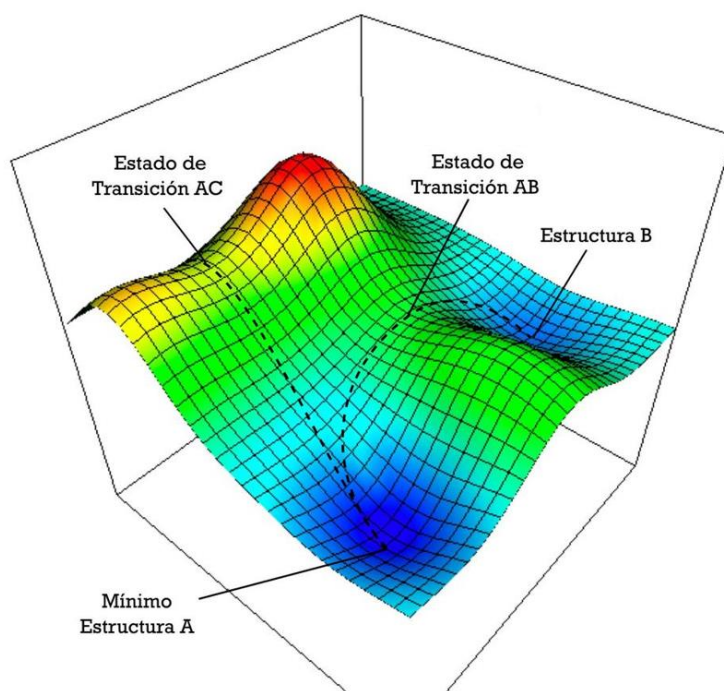


Figura 2.3. Ejemplo de superficie de energía potencial.

Varios métodos se han desarrollado para obtener el camino de mínima energía y los estados de transición que lo caracterizan. Los algoritmos se basan en maximizar un grado de libertad mientras minimizan los demás. Sin embargo, el reto se encuentra en saber qué grado de libertad se debe maximizar. En este trabajo se ha utilizado el método NEB (*Nudged elastic band*).⁴⁰ Este algoritmo ha sido ampliamente utilizado para el cálculo de estados de transición mediante DFT y ondas planas.⁴¹⁻⁴⁵

El método consiste en tomar varias geometrías o imágenes del camino de reacción, siendo la primera y la última imagen los mínimos de la PES y las demás geometrías interpoladas entre dichos mínimos. Se considera que dichas imágenes están conectadas mediante un oscilador o muelle que genera una banda elástica.

A lo largo del cálculo se busca minimizar la fuerza ejercida sobre los muelles para encontrar el camino de reacción. Las fuerzas que actúan sobre los muelles se pueden dividir en dos grupos: las fuerzas que van en la misma dirección que el camino de reacción y las fuerzas que son perpendiculares a dicho camino y el algoritmo intenta que la suma de ambas fuerzas sea cero.

Este método depende en gran medida de las geometrías iniciales utilizadas y es muy difícil encontrar el estado de transición entre dichas geometrías relajadas. Para resolver este problema, se utiliza el algoritmo CI-NEB (*Climbing Image Nudged Elastic Band*),⁴³ el cual es una modificación del algoritmo NEB que no representa un mayor coste computacional. CI-NEB identifica cual es la imagen de mayor energía y la utiliza de manera diferente a las demás imágenes. Minimiza las fuerzas de dicha imagen de máxima energía haciendo nulas las fuerzas perpendiculares al camino de reacción y maximizando las fuerzas paralelas, determinándose así el estado de transición.

Para caracterizar los estados de transición o puntos de silla, se realiza el cálculo de frecuencias vibracionales. Mientras que un mínimo de energía en la superficie de potencial debe mostrar todas las frecuencias de vibración reales, un punto de silla debe mostrar todas las frecuencias de vibración reales menos una que debe ser imaginaria. Esto es debido a que en el punto de silla hay una dirección normal en la que la energía disminuye. El valor propio de la matriz de derivadas segundas de la energía respecto de las coordenadas nucleares obtenido para esta dirección es negativo y por ello, se obtiene una frecuencia imaginaria.

2.6. Detalles computacionales

Los resultados presentados en esta tesis han sido obtenidos con el código *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP)⁴⁶⁻⁴⁸ usando el método PAW (*Projector-augmented Wave*).^{49,50} Las energías se obtuvieron mediante la aproximación de gradiente generalizado (GGA) usando funcionales PBE.^{51,52} Los cálculos PBE+U

se llevaron a cabo mediante el formalismo propuesto por Dudarev *et al.*³² en el que se usa un solo parámetro U_{eff} , de tal forma que $U_{eff} = U - J$. El número de electrones de valencia y el parámetro U_{eff} se seleccionaron siguiendo la bibliografía. El valor utilizado del parámetro U_{eff} para los estados de titanio 3d es de 4.5 eV.^{44,53} Los estados electrónicos se calculan usando como funciones de base un conjunto de ondas planas con energías cinéticas iguales o inferiores a 400 eV.

Las funciones de onda se consideraron convergidas cuando la diferencia de energía entre dos pasos consecutivos del campo autoconsistente (SCF) fue menor a 10^{-5} eV. Las geometrías se consideraron convergidas cuando las fuerzas actuantes sobre cada átomo fueron menores a 10^{-3} eV/Å para las celdas unidad de los sólidos y 10^{-2} eV/Å para los demás sistemas.

Para muestrear la primera zona de Brillouin se utilizaron diferentes mallas de puntos k dependiendo del sistema considerado. La malla concreta de puntos k usados se especifica al comienzo de cada capítulo concreto. La selección de las mallas se ha hecho de forma que se garantiza la convergencia de los valores de las propiedades estudiadas.

Por último, definir el cálculo de la energía de enlace o energía de adsorción del adsorbato con la superficie, magnitud fundamental en ciencia de superficies. Teóricamente, la energía de adsorción de una especie X, $E_{ads}(X)$, se calcula a partir siguiente expresión:

$$E_{ads}(X) = E_{X/Superficie} - E_X - E_{Superficie} \quad (2.33)$$

donde $E_{X/Superficie}$, corresponde a la energía del sistema completo adsorbato+superficie, E_X , a la energía del adsorbato puro y aislado en fase gas y $E_{Superficie}$, a la energía de la superficie sin adsorbato. Con esta definición energías de adsorción negativas corresponden estados enlazados del sistema. Este valor nos da idea de la estabilidad del adsorbato sobre la superficie, tomando como referencia el adsorbato en fase gas.

3. Interacción de metales alcalinos con la superficie $\text{TiO}_2(110)$

3.1. Introducción

La deposición de metales alcalinos sobre la superficie de un soporte es una técnica de activación que se ha usado extensamente en catálisis y fotocatalisis heterogéneas. El soporte suele estar formado por óxidos metálicos, típicamente alúminas, óxidos de titanio, óxidos de silicio..., relativamente inertes, cuya reactividad se incrementa al añadir un metal marcadamente electropositivo (por lo general alcalinos o alcalino-térreos).

Empezando por la fotocatalisis heterogénea, la idea de utilizar promotores para activar un sustrato se ha circunscrito, en su inmensa mayoría, al óxido de titanio. Este semiconductor es, probablemente, el fotocatalizador más estudiado, sobre todo el material conocido como Degussa P25, una mezcla de las fases anatasa y rutilo (y algo de amorfo) que constituye una referencia en fotocatalisis. El óxido de titanio es un semiconductor con un band gap moderado (3-4 eV). Al añadir un metal alcalino se consigue situar estados electrónicos en la región prohibida del band gap lo cual facilita la reacción fotoquímica en cuestión. Múltiples son los casos en los que se ha usado este fotocatalizador, desde procesos de autolimpieza hasta reducción de CO_2 y, sobre todo, en la fotodisociación del agua con vistas a la obtención de hidrógeno. No es la intención de este capítulo hacer una revisión exhaustiva del tema, por lo que simplemente se van a citar varios trabajos y revisiones recientes que pueden permitir conocer cuál es su estado actual.⁵⁴⁻⁵⁸

Centrándonos en la catálisis heterogénea clásica (o térmica), de nuevo el óxido de titanio es uno de los soportes más utilizados debido a su estabilidad químico-física, bajo coste y ausencia de toxicidad. El plano (110) de su fase rutilo resulta especialmente apropiado pues su preparación es relativamente simple, fácil de

manejar y reproducible, por lo que es idóneo en la elaboración y estudio de sistemas modelo.⁵⁹ En condiciones de trabajo real, se utilizan otros soportes, generalmente también óxidos de metales de transición o de metales representativos, en particular alúminas. En efecto, las alúminas, en sus diferentes formas, poseen excelente resistencia mecánica y térmica, a la vez que exhiben tanto sitios ácidos como sitios básicos en su superficie. Sin embargo, su estructura superficial es compleja lo cual, unido a su carácter higroscópico, dificulta su estudio experimental. Por razones similares, el desarrollo de modelos teóricos también resulta complejo, de modo que las superficies se describen mediante estructuras más o menos idealizadas resultantes de simulaciones teóricas realizadas utilizando métodos de dinámica molecular.^{60,61} Esta situación contrasta con la descrita para el óxido de titanio, lo cual hace que este sea el óxido metálico más estudiado hasta la fecha.⁵⁹

El estudio de la adsorción combinada de metales alcalinos y moléculas sobre una superficie ha constituido un tema de enorme interés en catálisis desde los trabajos iniciales efectuados por Langmuir en 1923.⁶² El efecto promotor ejercido por la presencia del metal alcalino ha sido considerado en un buen número de reacciones catalíticas tales como la reducción selectiva de NO, la epoxidación de olefinas, la oxidación preferencial de CO y la síntesis de etanol, entre otras.⁶³ También se ha demostrado que es capaz de favorecer procesos sintéticos de enorme interés industrial tales como la síntesis de Fisher-Tropsch o la síntesis de amoníaco.⁶⁴⁻⁶⁷ De particular relieve en este trabajo resulta la reacción de desplazamiento de agua, (WGS: *water-gas shift*) así como su inversa (RWGS: *reverse water-gas shift*).⁶⁸ En estos estudios, sean de carácter fundamental o más aplicados, se han considerado en mayor o menor grado todos los metales alcalinos, con excepción del francio.

El primer estudio sistemático del efecto promotor de los alcalinos en la reacción de WGS se debe a Panagiotopoulou y Kondarides,⁶⁹ quienes analizaron los cambios que se observan en la actividad de un catalizador, formado por un metal de transición (Pt, Ru o Pd) soportado sobre TiO_2 , al añadir un alcalino X, con $X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ y Cs . Sus medidas indicaron que la actividad dependía de la carga y de la naturaleza del alcalino. En el caso del catalizador Pt/TiO_2 , al añadir el alcalino, la actividad podía llegar a multiplicarse por un factor de tres. Hay que decir, no obstante, que la interpretación de estos resultados a escala atómica no es obvia debido a que el soporte utilizado fue el ya mencionado Degussa P25.

Para interpretar los efectos de un alcalino sobre la reactividad de una superficie se suelen barajar varios factores que van desde el mero bloqueo de sitios activos hasta reconstrucciones superficiales inducidas. Uno de los efectos más recurridos es el conocido como interacción fuerte metal-soporte o SMSI por sus siglas en inglés (*strong metal-support interaction*). La SMSI, a su vez, puede descomponerse en contribuciones: interacción química directa e interacción electrónica sea a través del metal o a través del espacio.^{62,70-72} En el caso que nos ocupa, la deposición del metal alcalino X viene acompañada de una reducción de la superficie con formación de iones cuya carga formal es X^+ y Ti^{+3} . Esta situación puede provocar una alteración sustancial de la SMSI y, por lo tanto, afectar a la actividad del catalizador.

3.2. Detalles computacionales

La superficie TiO_2 de rutilo (110) es ampliamente conocida, por lo que se van nombrar las características más relevantes que presenta para ayudar al seguimiento de los resultados obtenidos.

El plano (110) de la fase rutilo del TiO_2 , Figura 3.1a, consta de una serie hileras de átomos de oxígeno, dicoordinados, dispuestas a lo largo de la dirección [001] que forman puentes con los átomos de Ti hexacoordinados, $\text{Ti}(6c)$, del plano de la

superficie propiamente dicha. Entre estas filas de oxígenos puente, O(b) o O(2c), hay un canal en el que se sitúan átomos de oxígeno tricoordinados, O(3c), también llamados basales o *in plane*, y átomos de titanio pentacoordinados, Ti(5c). Para situar los átomos de titanio adecuadamente a lo largo de la discusión de los resultados, los Ti se nombran según la capa superficial en la que se encuentren (1,2,3,4...) y según el plano de titanios perpendicular a la superficie en la que se encuentren, plano 5c, de los Ti 5c (pentacoordinados o en el plano) y plano 6c, de los Ti6c (hexacoordinados o titanios enlazados a los Ob). Además, se puede indicar la posición relativa del adsorbato, añadiendo un último índice, siendo la posición 1 la más cercana posible. Como ejemplo: Ti_{2-5c-2} sería el titanio de la segunda capa dentro del plano de Ti 5c y la segunda posición más cercana al adsorbato.

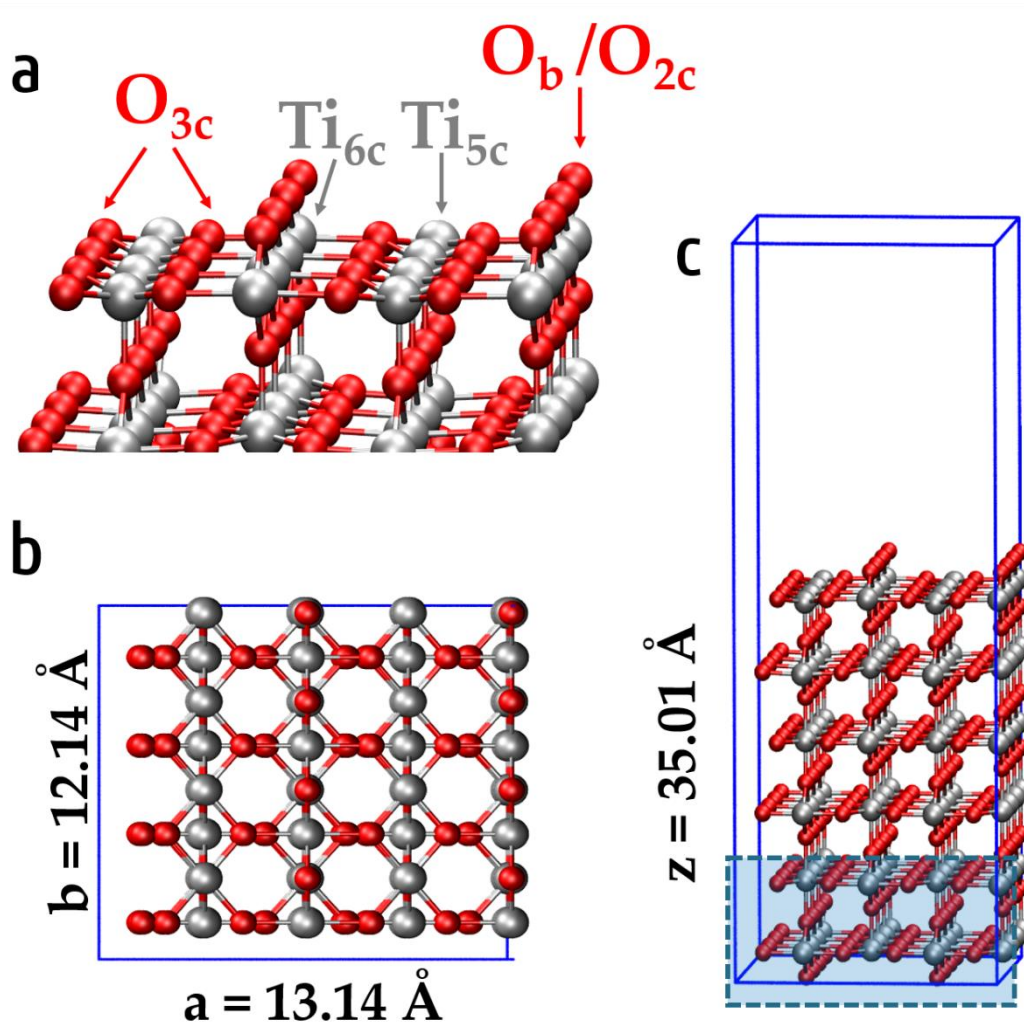


Figura 3.1. Superficie $\text{TiO}_2(110)$ a) Etiquetado de los tipos de átomos b) vista superior de la supercelda 4×2 c) Vista en perspectiva de la celda 4×2 con 6 capas triatómicas. Zona de punteada señala las capas congeladas durante el proceso de optimización. Código de color: Ti, plata y O, rojo.

Para los modelos utilizados en la representación de la superficie rutilo (110) de este capítulo se han utilizado superceldas 4×2 de tamaño con 18 capas atómicas de espesor, es decir, 6 planos de TiO_2 , en total 288 átomos. Cada celda tiene una región de vacío de 15 Å. Además, dos de las seis capas triatómicas de TiO_2 de la superficie modelo se encuentran congeladas para una mejor simulación del *bulk*, Figura 3.1c. Los parámetros de celda optimizados del *bulk* del material son $a = 4.669 \text{ \AA}$ y $c = 3.025 \text{ \AA}$.

Los estados de valencia definidos para cada átomo de los modelos estudiados en este capítulo son Ti (3d 4s), O (2s, 2p), Li (2s), Na (3s), K (3s, 3p, 4s), Rb (4s, 4p, 5s), Cs(5s 5p 6s) mientras el resto de los electrones se mantienen congelados como parte del núcleo. Para los modelos se ha estimado la energía en el punto Gamma debido a su tamaño. Con el objetivo de representar adecuadamente la estructura electrónica del titanio reducido se ha añadido para los niveles Ti 3d el término U_{eff} con un valor de 4.5, como se indicó en el capítulo metodológico de esta memoria.

3.3. Antecedentes: metales alcalinos y $\text{TiO}_2(110)$

La interacción entre un metal alcalino y la superficie (110) de rutilo ha sido objeto de bastantes estudios, tanto teóricos como experimentales. Entre estos últimos destacan los trabajos de Onishi *et col.*,⁷³ y los de Nerlov *et al.*,⁷⁴ sobre el sistema Na/ TiO_2 . Utilizando técnicas de caracterización (XPS, XAES, EELS y LEED) concluyen que el alcalino se ancla en la superficie uniéndose a dos de los oxígenos puentes, como se indica en la Figura 3.2. Sin embargo, hay otros experimentos que indican que el ion alcalino se situaría en una posición adyacente a unos de los átomos de oxígeno puente, interaccionando simultáneamente con dos de los oxígenos del plano basal del canal de la superficie.^{75,76}

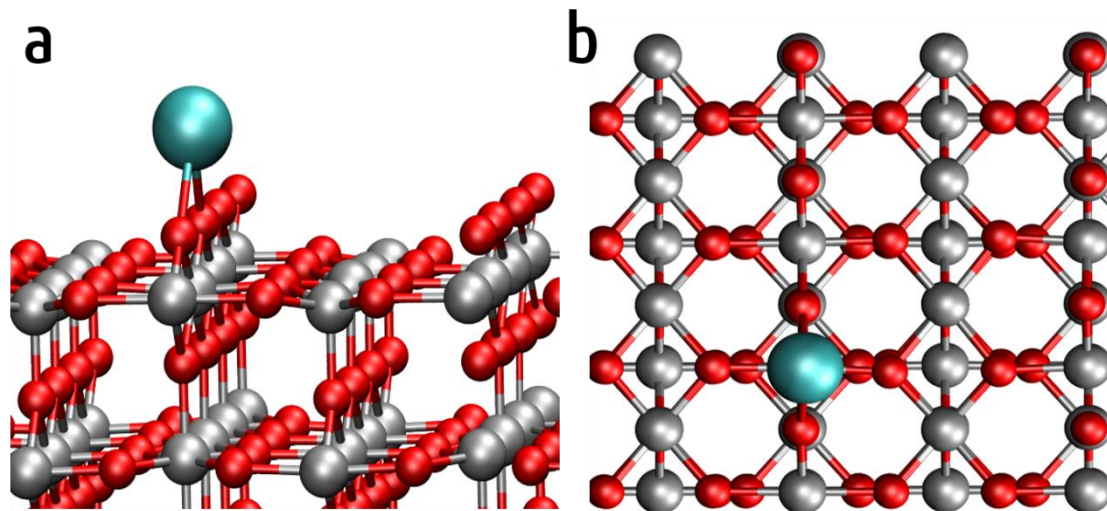


Figura 3.2. Geometría de adsorción del metal alcalino entre los O_b a) vista en perspectiva b) vista superior Código de color: Ti, plata, Metal alcalino, cian y O, rojo.

Los estudios teóricos iniciales, efectuados utilizando tanto modelos de tipo cluster finito como periódicos, indicaron claramente que, a bajo cubrimiento, los metales alcalinos transfieren casi totalmente un electrón a la superficie.⁷⁷⁻⁸² Además, también mostraron que los iones Na^+ prefieren unirse a los oxígenos puente. Sin embargo, al realizar simulaciones mediante dinámica molecular, quedó de manifiesto que al aumentar el cubrimiento aparecían posiciones adyacentes con mayor frecuencia. Estos resultados se ilustran en la Figura 3.3. Un estudio detallado mostró que los cationes alcalinos entran en el canal para disminuir la repulsión electrostática entre ellos ya que los oxígenos puente los apantalla en cierto grado. Asimismo, se demostró que hay una relación entre el grado de penetración, el cubrimiento y el radio iónico del catión alcalino.⁸³

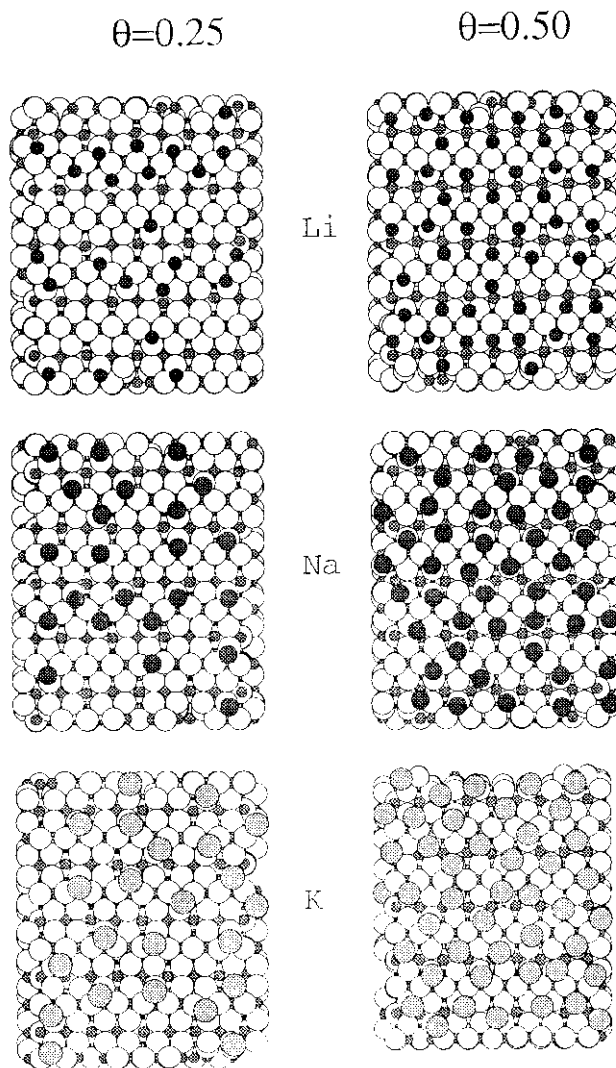


Figura 3.3. Instantáneas de la configuración final después de la relajación a 300K de temperatura para cubrimientos de 0.25ML y 0.5 ML

Respecto a la movilidad de los cationes por la superficie del soporte, parece claro que está gobernada por la magnitud de la interacción entre el catión alcalino y la superficie. Las simulaciones de dinámica molecular a bajo cubrimiento indicaron que, a temperatura ambiente, los cationes se mueven con relativa libertad y tratan de alejarse entre ellos para disminuir la repulsión electrostática. Al aumentar el cubrimiento algunos cationes se quedan atrapados y darían origen a la formación de clusters en los que la transferencia de carga sería, en este caso, parcial.

Estos estudios teóricos, a pesar de las limitaciones que ahora se comentarán, permitieron una interpretación suficientemente convincente de las observaciones experimentales y ofrecieron una perspectiva satisfactoria de la interacción metal alcalino/soporte. Grosso modo, son trabajos que se publicaron alrededor del año 2000, y resulta tremendamente llamativo que no se hayan revisado en estos 20 años, a pesar del espectacular desarrollo metodológico que desde entonces ha tenido lugar.

Pasemos ahora a comentar someramente las limitaciones mencionadas, limitaciones que resultan de la escasez de recursos computacionales. En primer lugar, empezando por las aproximaciones de tipo químico-cuántico, decir que se utilizaron dos tipos: de tipo agregado finito (*embedded cluster calculations*) y de tipo periódico (*periodic slab calculations*). Para describir la superficie, los primeros utilizaron un cluster simetrizado (por ej. Ti_7O_{14}) que incluía átomos solo de la primera capa de la superficie de TiO_2 . Siguiendo una elaborada estrategia, el cluster se rodeaba de potenciales modelos (TIPs: *total ion potentials*) y una matriz de cargas puntuales ajustada para reproducir el potencial de Madelung en la superficie. Los cálculos se hicieron en su inmensa mayoría a nivel UHF. Como consecuencia de ello se obtenían soluciones localizadas en las que se observaba la reducción de los $\text{Ti}(5c)$ de los canales de la superficie. Por su parte, los cálculos de tipo periódico, muy costosos para la época, también fueron de tipo UHF y utilizaban una supercelda relativamente pequeña siguiendo dos estrategias. Una de ellas⁷⁷ utilizó una supercelda 2×1 de tres capas de espesor, a la cual se añadieron dos átomos de K, uno por cada cara del *slab*, para poder explotar la simetría en el cálculo. En la otra,⁸³ se añadieron átomos alcalinos (de Na en este caso) solo por una cara, pero a cambio, de las tres capas del modelo, las inferiores estuvieron descritas por potenciales modelo. El resultado, en ambos casos, indicaba que había una transferencia prácticamente de un electrón por átomo de

metal alcalino, y la consiguiente reducción de forma exclusiva de los Ti(5c) de los canales desde Ti^{+4} a Ti^{+3} (cargas formales).

Estos resultados fueron decisivos para construir los potenciales de par y la forma del campo de fuerzas que se utilizaron en las simulaciones de dinámica molecular (DM) ya que, para la descripción de la componente de la interacción electrostática, se asignó una carga +1 a los alcalinos mientras que los Ti^{+3} , fruto de la reducción, fueron distribuidos al azar entre los Ti(5c) de los canales. Las simulaciones de dinámica molecular proporcionaron una descripción de las superficies totalmente coherentes con las medidas STM, AFM y SEXAFS disponibles.⁸⁴⁻⁸⁶

Que nosotros sepamos, la interacción entre un alcalino y la superficie de TiO_2 no ha sido revisada hasta ahora, sin embargo, el estudio de la formación de vacantes en TiO_2 resulta muy útil y pertinente aquí. Efectivamente, en el TiO_2 se forman vacantes fácilmente al perderse los átomos de oxígeno puente de la superficie. Cada oxígeno que se libera deja dos electrones en el sustrato, y no como centros F, sino en forma de Ti^{3+} . En 2006, Di Valentin *et al.*⁸⁷ estudiaron la formación de vacantes en la superficie (110) de rutilo mediante el funcional DFT híbrido B3LYP y una base de funciones Gaussianas contraídas, y observaron la formación de estados localizados en el band gap. Por su parte, los iones Ti^{3+} se situaban en posiciones Ti(5c) y Ti(6c) del primer plano de átomos de Ti de la superficie, próximos a la vacante. Antes de proseguir conviene comentar la dificultad metodológica que implica el cálculo químico-cuántico de estos sistemas. Descartando los modelos de tipo cluster finito, muy útiles en algunos casos, pero ya superados hoy en día, el cálculo de estado sólido se basa en la actualidad en la aproximación DFT. Pues bien, hay una interrelación entre el grado de localización de las soluciones y la naturaleza del funcional de correlación-intercambio, o, para ser más precisos, la contribución de intercambio que se

utiliza. Para obtener soluciones localizadas se requiere incluir el intercambio exacto HF en mayor o menor grado. Esto quiere decir que toda la serie de funcionales tan populares que se usan profusamente en estado sólido como LDA, GGA, etc., no son válidos. Solo aquellos funcionales híbridos que incorporan el intercambio exacto HF, tales como PBE0, HSE, HSE06, etc., son capaces de conducir a este tipo de estados localizados. La solución UHF es idónea a efectos de localización, pero nos deja la descripción a nivel HF. El problema de los funcionales híbridos, cuando se utilizan en sistemas periódicos, es su extraordinario coste computacional. Incluso hoy en día, su utilización queda restringida a sistemas relativamente pequeños y a cálculos puntuales a geometrías fijas obtenidas mediante otros funcionales.

Una aproximación teórica que ha mostrado ser extremadamente útil y eficaz en el tratamiento de este tipo de sistemas emplea un hamiltoniano efectivo de tipo Hubbard mediante el cual se introduce un parámetro U que viene a penalizar la deslocalización electrónica. En el contexto de la teoría DFT, la utilización de dicho parámetro se representa mediante las siglas DFT+ U y su utilización ha sido fundamental para desbloquear los estudios en catálisis computacional, en los que la mayor parte de las veces se trabaja con óxidos reducibles, como los de titanio y cerio, donde los efectos debidos a la correlación electrónica fuerte son decisivos (*strong correlated systems*). En la aproximación DFT+ U un aspecto clave es determinar el valor de U que debe usarse en cada circunstancia y para ello se han desarrollado varias estrategias que van desde meros ajustes empíricos hasta sofisticadas extracciones a partir de cálculos químico-cuánticos de tipo ab initio CAS-CI como el descrito por Calzado *et al.* en 2008.⁸⁸ De modo general, los valores propuestos para el parámetro U están en el intervalo 4.0-5.5 eV, y hay que tener en cuenta que este valor depende de las condiciones de cálculo particulares (base, funcional, pseudopotenciales,...) así como de la propiedad que se está investigando. Tomando un valor de $U=5.5$ eV, Calzado *et al.* aplicaron la

aproximación LDA+ U al estudio de vacantes en TiO_2 y observaron dos picos en la gráfica de la densidad de estados, DOS, a 0.88 y 1.27 eV por debajo del borde de la banda de conducción, lo cual está de acuerdo con los datos experimentales. Otra variable que consideraron fue la concentración de vacantes, para lo cual emplearon superceldas (2x1) y (4x1), de 5 capas de espesor en ambos casos, en las que, al crear una vacante su concentración superficial formal es 0.5 y 0.25, respectivamente. Pues bien, aunque la concentración de vacantes tiene poco efecto sobre la posición de los estados del gap, sí afecta a la distribución de los Ti^{3+} y se observó que, a una concentración de vacantes de 0.5, la reducción tiene lugar en un átomo de Ti de la superficie, posición Ti(5c) y otro de la capa inmediata inferior, Ti(sub). Para la concentración 0.25, los dos Ti^{3+} se hallaron localizados en capas de la sub-superficie.

Algo más tarde, en 2011, Dupuis *et col.*^{89,90} publicaron un trabajo sistemático sobre la distribución de Ti^{3+} en TiO_2 reducido a una concentración de vacante de oxígeno aún menor: 0.125, más próxima a valores reales. Para ello dispusieron una celda (4x2) de 5 capas de espesor y la aproximación DFT+ U , con valores de U en el intervalo 3.3-5.4 eV. Entre el más de un millar de distribuciones posibles seleccionaron las 49 soluciones únicas más significativas. Sus resultados mostraron que los Ti^{3+} preferían situarse en posiciones debajo de la superficie (sub-superficie), si bien muchas de estas configuraciones solo difieren en 0.3-0.4 eV. También observaron que los Ti^{3+} no muestran afinidad por posiciones próximas a las vacantes y se comportan de forma casi independiente.

Como se infiere de los párrafos anteriores, la localización y naturaleza de la distribución de los centros Ti^{3+} resultantes de la formación de vacantes en el TiO_2 depende de varios factores relacionados con la metodología teórica a utilizar. Por un lado, el tamaño de la supercelda en cuanto que determina el número de celdas que comprende y su espesor. El número de celdas unidad prefija el límite mínimo

de concentración de vacantes (o cubrimiento en el caso de deposición de un metal). A su vez, el espesor de la supercelda tiene que ser lo suficientemente grande para permitir que los electrones puedan acomodarse en átomos de titanio de capas profundas si ello fuera necesario. Por otra parte, el tipo de funcional, el cual o bien incluye el intercambio exacto mediante un funcional de intercambio-correlación híbrido, o bien introduce explícitamente la repulsión *on site* mediante la aproximación $\text{DFT}+U$, siendo esta última posibilidad la mejor elección para sistemas de gran tamaño y, además, carentes de simetría.

3.4. Adsorción de metales alcalinos sobre $\text{TiO}_2(110)$

Contando con todos los elementos expuestos hasta aquí, se ha decidido empezar esta parte de la memoria con una revisión de la deposición de metales alcalinos sobre la superficie de rutilo TiO_2 , centrándonos exclusivamente en su plano (110) (detalles estructurales en el apartado 3.2). En un primer paso se empezó por determinar la energía de adsorción de todo el grupo de alcalinos (excepto el francio). Dichas energías se presentan en la Tabla 3.1 y se calculan según se indicó en el capítulo de metodología.

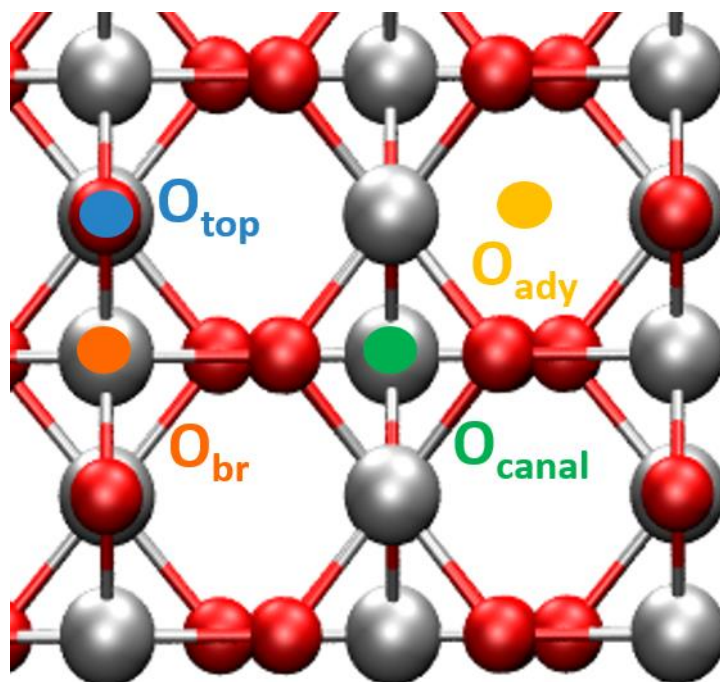


Figura 3.4. Sitios de adsorción para los metales alcalinos sobre la superficie rutilo $\text{TiO}_2(110)$. Código de color: Ti, plata, y O, rojo.

Tabla 3.1. Energías de adsorción los metales alcalinos sobre la superficie $\text{TiO}_2(110)$. Energía expresada en eV. Los sitios de adsorción están indicados en la Figura 3.4.

Atom	Sitio				Barreras		
	O _{br}	O _{top}	O _{canal}	O _{ady}	O _{top}	O _{canal}	O _{ady}
Li	-4.06	-3.57	-2.56	-3.57	0.49	1.50	0.49
Na	-3.33	-2.95	-2.24	-2.95	0.38	1.09	0.38
K	-3.59	-3.35	-2.84	-3.34	0.24	0.75	0.25
Rb	-3.58	-3.37	-2.94	-3.37	0.21	0.64	0.21
Cs	-3.71	-3.55	-3.12	-3.54	0.17	0.59	0.17

En primer lugar, se observa que la **adsorción más fuerte se da en la posición O_{br}**, en la que el catión alcalino interacciona con dos iones óxido puente en una configuración casi simétrica. La energía de adsorción es elevada, entre - 4.06 y - 3.33 eV, y, con la excepción de litio, su valor absoluto crece moderadamente al

descender en el grupo, conforme disminuye la electronegatividad. Esta tendencia, con alguna pequeña excepción, es la que se observa en todas las posiciones consideradas. El análisis de cargas mediante la técnica de Bader indica que, en todos los casos, la transferencia de carga hacia la superficie es elevada, entre 0.92 y 0.99 $|e|$. Esto quiere decir que la componente electrostática de la interacción es similar. Las diferencias entre los valores han de deberse a la mayor polarizabilidad de los cationes más pesados que aumentan la interacción entre los iones óxido y dichos cationes. El caso de Li es diferente ya que posee un radio iónico bastante más pequeño que los demás alcalinos (ver Tabla 3.2) lo cual lo convierte en un catión extremadamente polarizante. La relación más equilibrada se da en el caso del sodio, que también muestra la menor energía de adsorción.

Respecto a las otras posiciones, hay que empezar diciendo que no son estables y que se han obtenido bloqueando la simetría del sistema ya que, de otra manera, todas evolucionan al sitio O_{br} . La energía de adsorción en la posición O_{top} oscila entre -3.57 y -3.55 eV, valores también muy próximos al sitio adyacente O_{ady} , siendo las diferencias de energía entre O_{top} y O_{ady} del orden de la centésima de eV como mucho. La posición del canal, corresponde a un sitio en el cual el catión alcalino se sitúa entre dos hileras de O_{br} , interaccionando con los dos átomos de oxígeno del plano del canal. La interacción en estos sitios es bastante menor, oscilando entre -2.24 y -3.12 eV. Como se ha comentado, estos sitios no son verdaderos mínimos en la superficie de energía potencial, (Figura 3.5a), y tienden a evolucionar hacia O_{br} . Su interés, no obstante, radica en que vienen a significar las barreras para que un catión se mueva a lo largo de una hilera de oxígenos puente, o cruce el canal y se mueva entre diferentes hileras. Estas barreras se presentan también en la Tabla 3.1. Para que un catión se mueva a lo largo de una hilera o bien supera la posición O_{top} o la bordea a través de O_{ady} . A su vez, para moverse entre hileras lo más apropiado es caer hacia uno de los oxígenos del plano basal y, evitando los Ti(5c) del canal, cruzar por el sitio ente dos oxígenos

del canal (sitio O_{canal}) para terminar enlazando con los O_{br} de la otra hilera. Los valores calculados de las barreras para el movimiento a lo largo de la misma hilera oscilan entre 0.49 y 0.17 eV según se va desde Li hasta Cs, lo cual indica que la movilidad es relativamente superior para los alcalinos más pesados. Por su parte, el cruce entre hileras lleva asociado la superación de barreras considerables, entre 1.50 y 0.59 eV, valores que lo hacen altamente improbable. De hecho, en las simulaciones de DM a temperatura ambiente realizadas, jamás hemos visto este tipo de tránsitos.

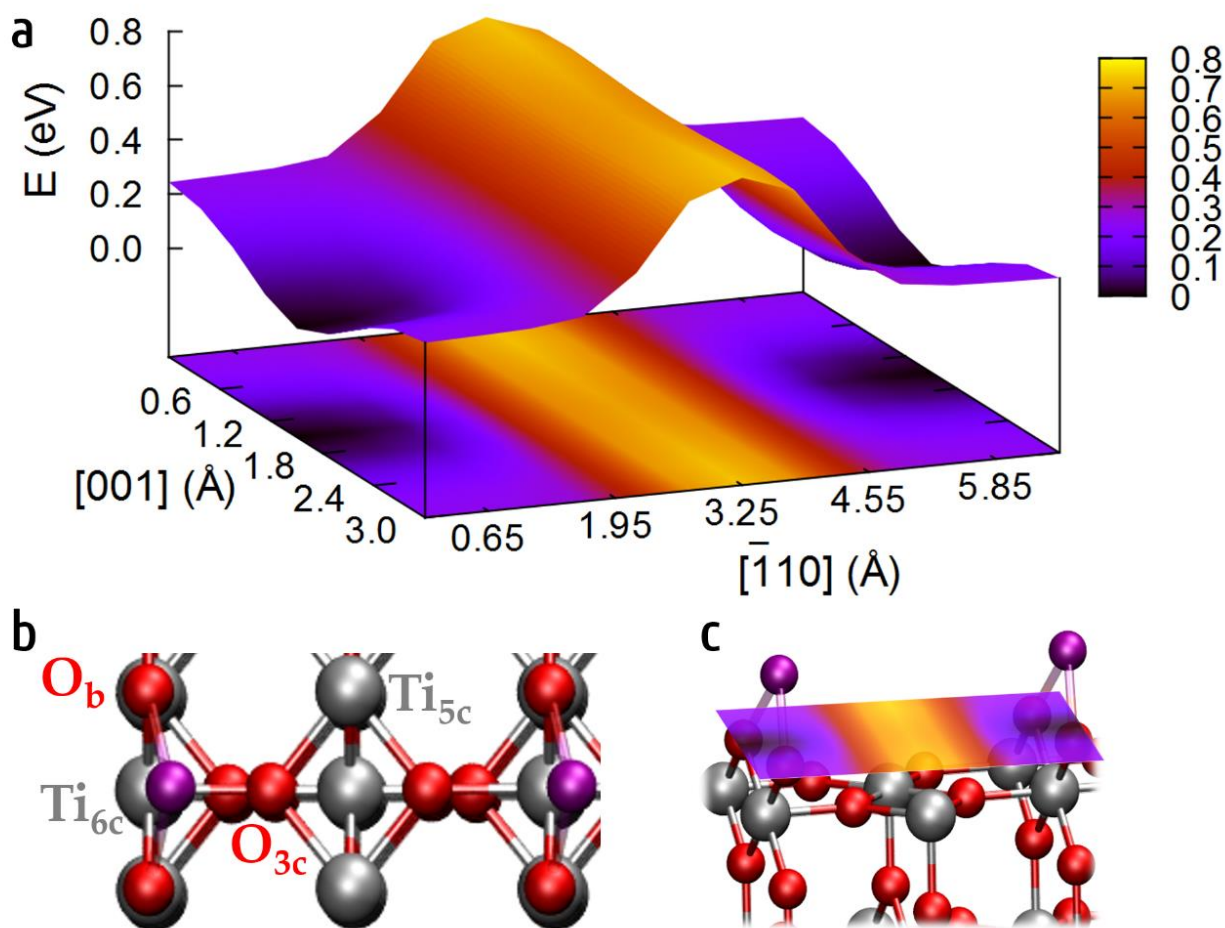


Figura 3.5. a) Superficie de energía potencial (PES) de la adsorción de potasio sobre $\text{TiO}_2(110)$
 b) vista superior de geometría optimizada de la adsorción de potasio sobre la posición más estable, entre dos O_b
 c) Vista en perspectiva de la celda 1×1 con la adsorción de potasio y superposición de la PES. Código de color: Ti, plata, K, morado y O, rojo.

Por fin, se podría tratar de comparar los resultados de las energías de adsorción con los trabajos previamente realizados, pero no es tarea fácil dado que no es una magnitud sobre la que se haya hecho énfasis y no aparecen en las publicaciones. Esto se debe a varias razones. Primero que la energía de interacción bruta depende del tamaño del cluster y del valor de las cargas utilizadas en la aproximación *embedded cluster*. Según se use las cargas formales +4/-2 para la pareja Ti/O, o sus cargas de Mulliken, o las obtenidas por otros análisis de población, se obtienen valores muy diferentes. Este efecto quedó claramente de manifiesto en un trabajo sistemático sobre la interacción Pd/TiO₂.⁹¹ Por otra parte, usando modelos periódicos, la limitación radica en el tamaño de la celda, que al ser relativamente pequeña implica fuertes repulsiones intercelda. Dependiendo entonces de las condiciones de cálculo, las energías publicadas para el caso concreto de potasio varían entre -7.94 eV (*embedded cluster* ROHF) y -1.39 eV (*periodic slab* UHF).⁷⁷ Dada la clara superioridad metodológica utilizada en nuestros cálculos, los valores de la Tabla 3.1 pueden ser considerados como referencia para las energías de adsorción en el límite de muy bajo cubrimiento. No obstante, para asegurar que la repulsión intercelda de los cationes no es significativa, se ha estimado la energía de adsorción para el caso de potasio con una supercelda aún mayor (6x2), obteniéndose un valor de -3.55 eV. Esto viene a decir que la energía de adsorción está convergida en la centésima de eV respecto al tamaño de la celda.

Lo que sí se puede comparar directamente son los parámetros estructurales para lo cual, se han incluido en la Tabla 3.2 los publicados para Li, Na y K obtenidos a partir de cálculos UHF de tipo *embedded cluster*.⁸³ Puede observarse un acuerdo satisfactorio entre las distancias X-O y X-Ti(6c) lo que de nuevo confirma la naturaleza puramente electrostática del enlace entre el catión y la superficie. Efectivamente, la energía depende enormemente de factores como el potencial

de Madelung o de la localización electrónica, sin embargo, la geometría viene determinada mayormente por los radios iónicos y cargas de los iones implicados.

Tabla 3.2. Radios iónicos de Shanon⁹² de los cationes alcalinos y distancias interatómicas (en Å).

Los valores entre paréntesis se obtuvieron mediante cálculos UHF de tipo embedded cluster.⁸³

Las carga de Bader q se dan en $|e|$.

X	r	O_{br}		O_{top}	δ	q
		X-O	X-Ti	X-O		
Li	0.76	1.87 (1.91)	2.59	1.71	0.013	0.990
Na	1.02	2.22 (2.32)	2.98	2.09	0.068	0.989
K	1.38	2.58 (2.47)	3.37	2.41	0.102	0.914
Rb	1.52	2.71	3.53	2.55	0.116	0.919
Cs	1.67	2.86	3.70	2.68	0.130	0.921

Por último, la reducción de la superficie también puede ilustrarse mediante la representación de la densidad de estados, DOS, que se aporta en la Figura 3.6. Se observa que al añadir K sobre la superficie de TiO₂ aparecen picos en el band gap que corresponden a la ocupación de orbitales Ti 3d.

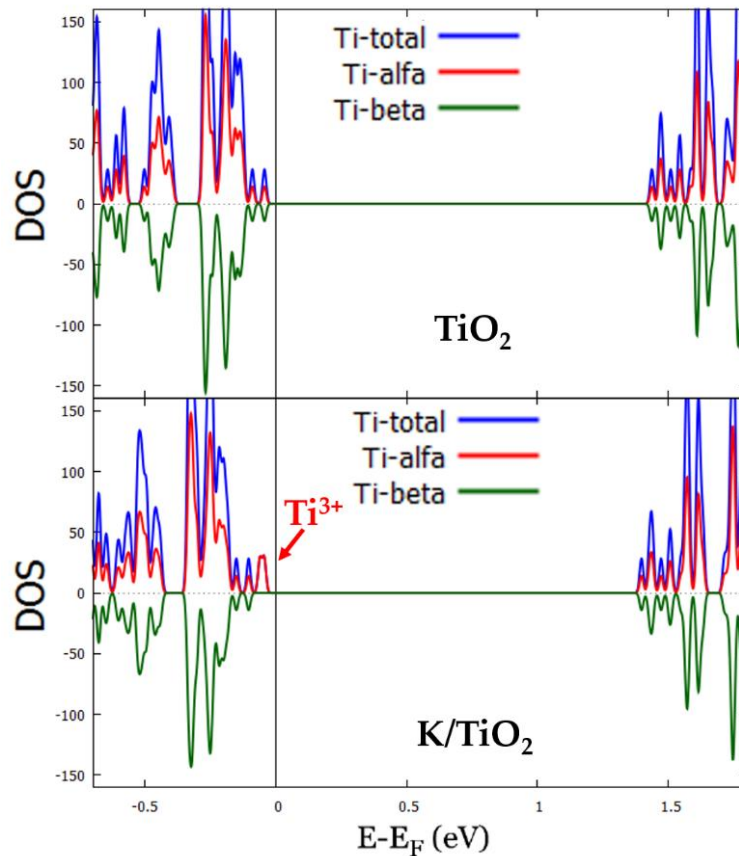


Figura 3.6. Ampliación de la densidad de estado (DOS) entorno al nivel de Fermi de los sistemas $\text{TiO}_2(110)$ y $\text{K/TiO}_2(110)$.

3.4.1. Localización electrónica, Ti^{3+}

Pasemos ahora examinar el fenómeno de localización electrónica,⁹³ lo cual se hará exclusivamente para el potasio. En primer lugar, es interesante visualizar el efecto que produce la introducción de la corrección *on site* sobre la estructura y densidad electrónica. En la Figura 3.7 se representa las estructuras y las isosuperficies de diferencia de densidad electrónica entre las componentes α y β de la densidad electrónica total, lo que es una indicación de la zona donde se localiza el spin electrónico. La parte **a** se ha obtenido a partir de un cálculo GGA simple y las partes **b** y **c** mediante GGA+ U . Cuando no se incluye la contribución de U se obtiene una solución en la que la diferencia de densidad electrónica ($\alpha - \beta$) está simétricamente distribuida por varios átomos de Ti en torno a la posición del átomo de K; se trata de la solución deslocalizada. Al incluir el término de

repulsión, $\text{GGA}+U$, el electrón aportado por el K se localiza en uno de los átomos de Ti de la superficie o subsuperficie. Según todas las indicaciones experimentales, este tipo de solución localizada es la que tiene sentido físico.

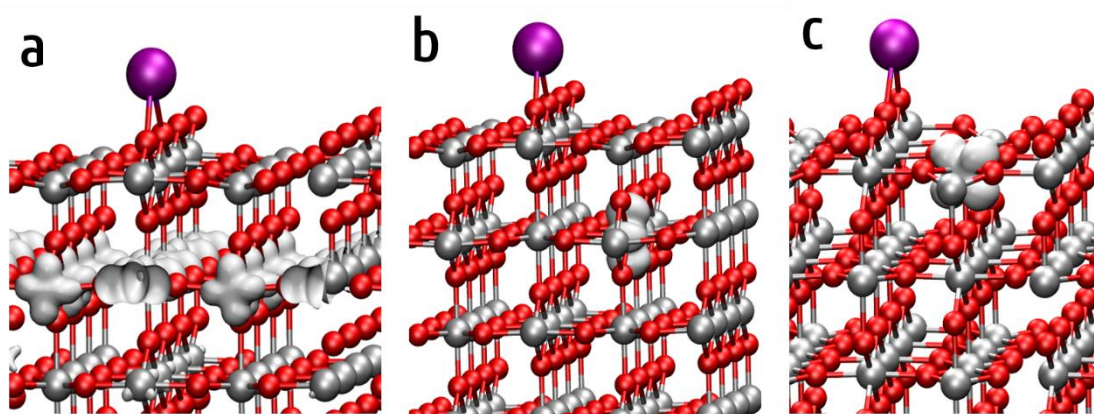


Figura 3.7. Adsorción de potasio, $\theta=1/8$, sobre $\text{TiO}_2(110)$. a) carga deslocalizada; b) carga localizada, especie Ti^{3+} , en la subsuperficie (Ti_{2-5c-1}); c) carga localizada, especie Ti^{3+} , en un titanio pentacoordinado de la superficie (Ti_{1-5c-2}). Código de color: Ti, plata, K, morado, O, rojo y blanco, densidad de carga.

La localización en solo uno de los átomos de Ti de la superficie viene acompañada de otros cambios estructurales. En primer lugar, al disminuir la carga de ese ion, formalmente de Ti^{4+} a Ti^{3+} , se produce una relajación de su esfera de coordinación que se refleja en un aumento de las distancias de enlace Ti-O. El efecto se amortigua rápidamente de modo que la distorsión da lugar a la formación de un polarón pequeño. El promedio de las seis distancias Ti-O en torno al centro Ti^{3+} es de 2.075 \AA lo cual supone una elongación de 0.085 \AA respecto al promedio de distancias de un grupo TiO_6 de la subsuperficie. El segundo efecto que se observa es que, como consecuencia de la ruptura de la simetría, los cationes alcalinos se inclinan ligeramente hacia el canal desplazándose hacia el centro del lado en que se sitúa el ion Ti^{3+} . Los desplazamientos son pequeños, pero no dejan de ser llamativos (valores de δ de la Tabla 3.2), y también se observa que crecen al bajar en el grupo, de modo que en el caso del Cs ya se hacen claramente ostensibles.

Con objeto de determinar cuáles son las configuraciones más estables se ha procedido a considerar varias posibilidades que resultan de distribuir el catión Ti^{3+} en torno al catión K^+ en las capas primera, segunda y tercera de la superficie, Figura 3.8. Hay que resaltar que para lograr la convergencia sobre las soluciones deseadas no basta con partir de la ocupación electrónica deseada (variable MAGMOM en VASP) sino que es necesario inducir la distorsión adecuada en el sitio deseado. Para fijar el polarón en la posición de interés hemos realizado una primera optimización de geometría colocando un átomo de vanadio en la posición objetivo, a la vez que se controla el número de electrones (variable NELECT en VASP). Una vez creada la distorsión se repite la optimización sustituyendo V por Ti, controlando la ocupación de spin. De esta manera se pueden alcanzar selectivamente las diferentes soluciones que, de otra manera, al azar, convergerían siempre al mismo estado. La solución más estable, que corresponde a la energía de adsorción -3.59 eV de la Tabla 3.1, localiza el Ti^{3+} en la subsuperficie y es la que se muestra la Figura 3.7b. Las soluciones localizadas en los Ti(5C) del canal son entre 0.05 y 0.10 eV menos estables según su proximidad al ion K^+ . La más estable de ellas se representa en la Figura 3.7c. El resto de soluciones en las que el Ti^{3+} se coloca en otras posiciones debajo de los Ti(5c) del canal o bien debajo de los Ti(6c) de las hileras de O_b , son entre 0.2 y 0.3 eV menos estables. En resumen, la localización preferente corresponde a la localización del electrón en un Ti de la subsuperficie, solución muy próxima a la localización en un Ti del canal.

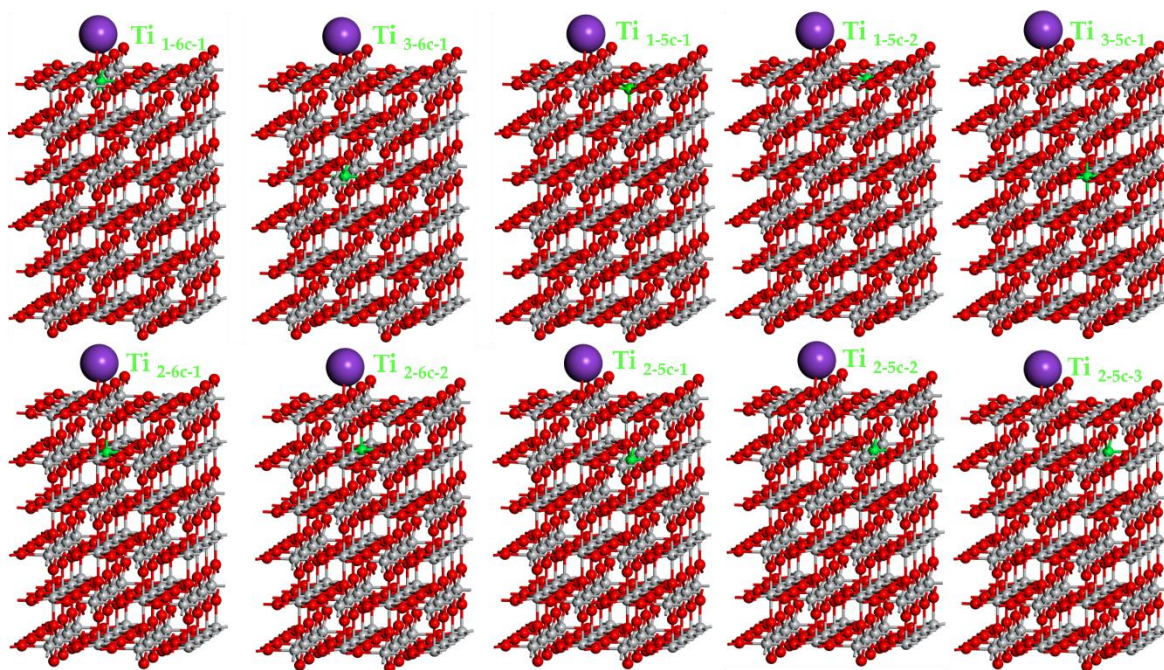


Figura 3.8. Estructuras optimizadas del sistema K/TiO_2 , indicando en color verde la localización de la especie Ti^{3+} .

3.4.2. Efecto del cubrimiento

La siguiente cuestión que vamos a examinar son los cambios que se producen cuando aumentamos el cubrimiento, θ . Añadiendo un solo átomo de K tenemos $\theta = 1/8$, 12.5%. Al añadir un segundo átomo alcalino pasamos a $\theta=1/4$, 25%. El número de posibilidades de distribuir tanto los dos Ti^{3+} como los iones K^+ es muy elevado y, a parte de la complicación, no muestra mayor interés explorar todas ellas, por lo que hemos tomado una geometría para los K en la que se sitúan de la forma más alejada posible en posiciones O_{br} , y sobre esta configuración se han explorado algunas posibilidades para situar los iones Ti^{3+} . Algunas de las soluciones obtenidas están representadas en la Figura 3.9. Sus energías relativas, expresadas en eV por átomo de K añadido, oscilan entre -3.26 y -3.40 eV. En primer lugar, las energías de adsorción son algo menores, ~ 0.2 eV, que en el caso $\theta=12.5\%$. En segundo lugar, se detecta que la magnitud de carga transferida a la superficie también es algo menor, pasando de 0.914 $|e|$ por átomo en el caso de $\theta=1/8$, a 0.898 $|e|$ en el caso de $\theta=1/4$. En cuanto a la localización electrónica, en

la estructura más favorable, los iones Ti^{3+} se sitúan en posiciones de la subsuperficie (Figura 3.9b). El efecto global más importante, la disminución en la energía de interacción, puede interpretarse fácilmente como resultante de la mayor repulsión electrostática entre los iones K^+ que se produce al aumentar el cubrimiento θ .

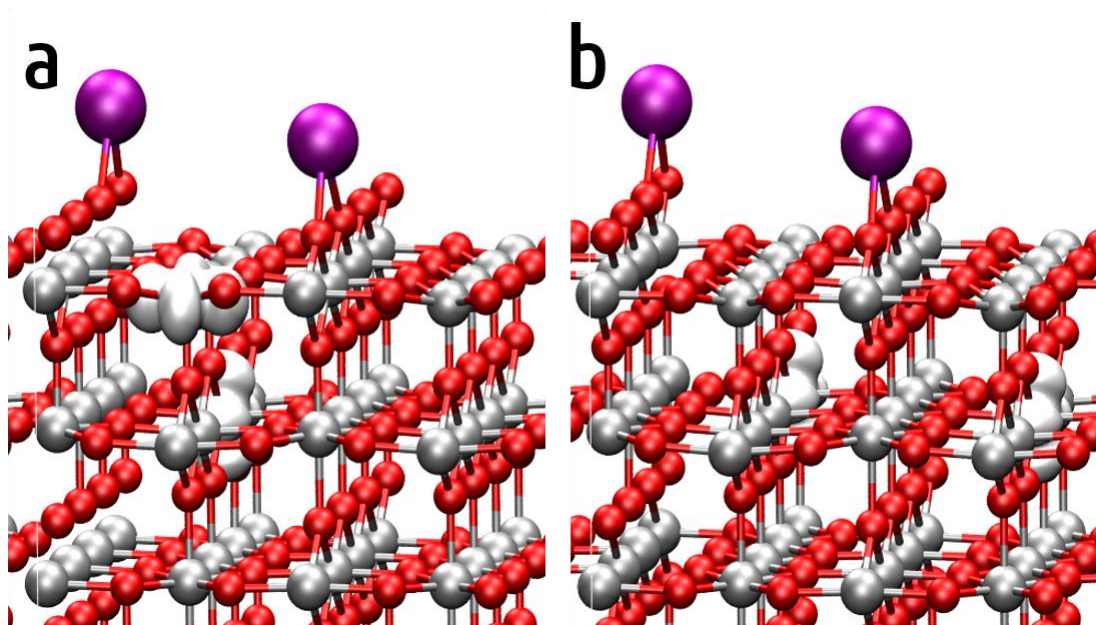


Figura 3.9. Adsorción de potasio, $\theta=1/4$, sobre $\text{TiO}_2(110)$ a) carga localizada, especies Ti^{3+} , en la subsuperficie (Ti_{2-5c-2}) y en la superficie Ti_{1-5c-1} b) carga localizada, especies Ti^{3+} , en dos titanios pentacoordinado de la subsuperficie (Ti_{2-5c-2} y Ti_{2-5c-1}). Código de color: Ti, plata, K, morado, O, rojo y blanco, densidad de carga.

La disminución de la energía de interacción entre el metal alcalino y la superficie al aumentar el cubrimiento puede comprobarse de un modo sencillo aumentando de forma sistemática el número de átomos de K añadidos manteniendo la celda (4×2) inicial. Los resultados obtenidos para las distribuciones más probables vienen recogidos en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Energías de adsorción (E_{ads} , eV/ átomo de K) y cargas de Bader, (q , |e|), promedio de los iones K⁺ al añadir n átomos de K por cada celda (4x2).

n	1	2	3	4	5
E_{ads}	-3.59	-3.21	-2.87	-2.64	-1.66
q	0.914	0.898	0.882	0.870	0.852

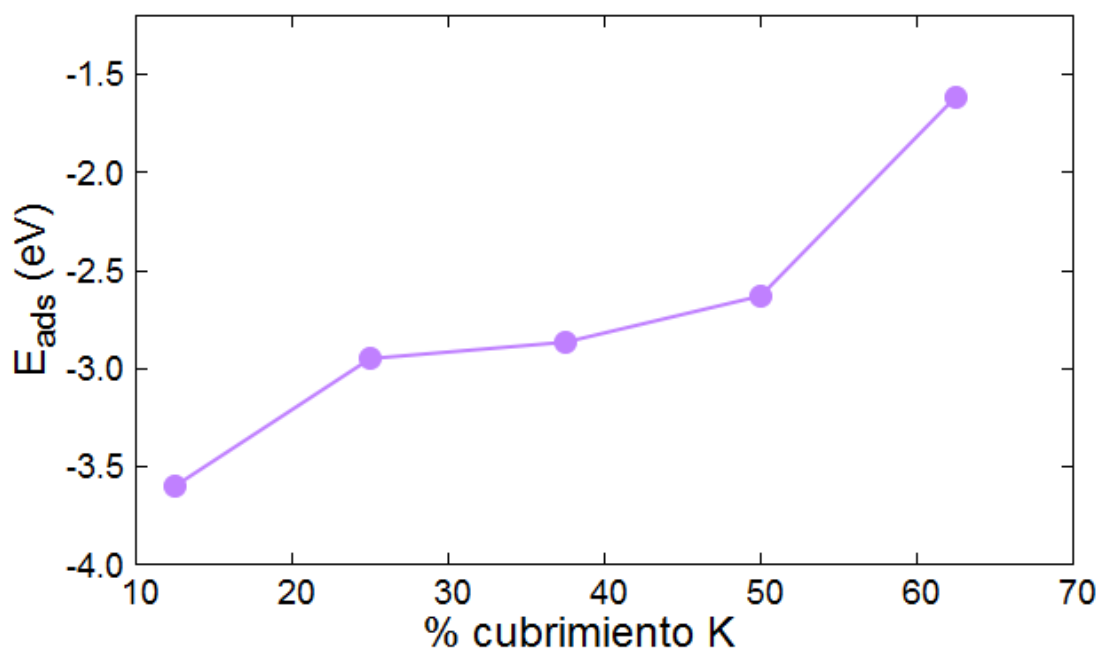


Figura 3.10. Evolución de la energía de adsorción con respecto al cubrimiento de potasio sobre la superficie TiO₂ (110).

Efectivamente, se observa que, al aumentar n , es decir, el cubrimiento $\theta=n/8$, la energía de adsorción disminuye de forma sistemática, monótonamente a bajo cubrimiento ($\Delta E \sim 0.35$ eV), y de forma abrupta al pasar θ de 4/8 a 5/8 ($\Delta E \sim 1$ eV, Figura 3.10). Por su parte, la carga transferida hacia la superficie por cada átomo de potasio disminuye también de forma monótona. El enorme salto que se produce en las energías de interacción al pasar de $n=4$ a $n=5$ se puede interpretar teniendo en cuenta la disposición de los átomos de potasio sobre la superficie. Hasta $n=4$, cada K puede alojarse ocupando al menos 2 celdas (1x1). De hecho, en

este caso, como puede verse en la Figura 3.11, los K se disponen en zigzag, minimizando la repulsión entre ellos. Es imposible conocer su radio atómico en este estado, pero podemos aventurar que deber ser algo entre 1.52 Å (radio 100% iónico) y 2.2 Å (radio 100% atómico). Para una carga de 0.87 |e|, el área que precisa dicho $\text{K}^{+0.87}$ estará comprendida entre 7.3 y 15.2 Å², de modo que un solo potasio necesita ocupar casi una celda (1x1) completa (~20 Å²). Esto quiere decir que la adición del quinto átomo de K introduce unas repulsiones electrostáticas muy significativas, penalizando la energía de adsorción.

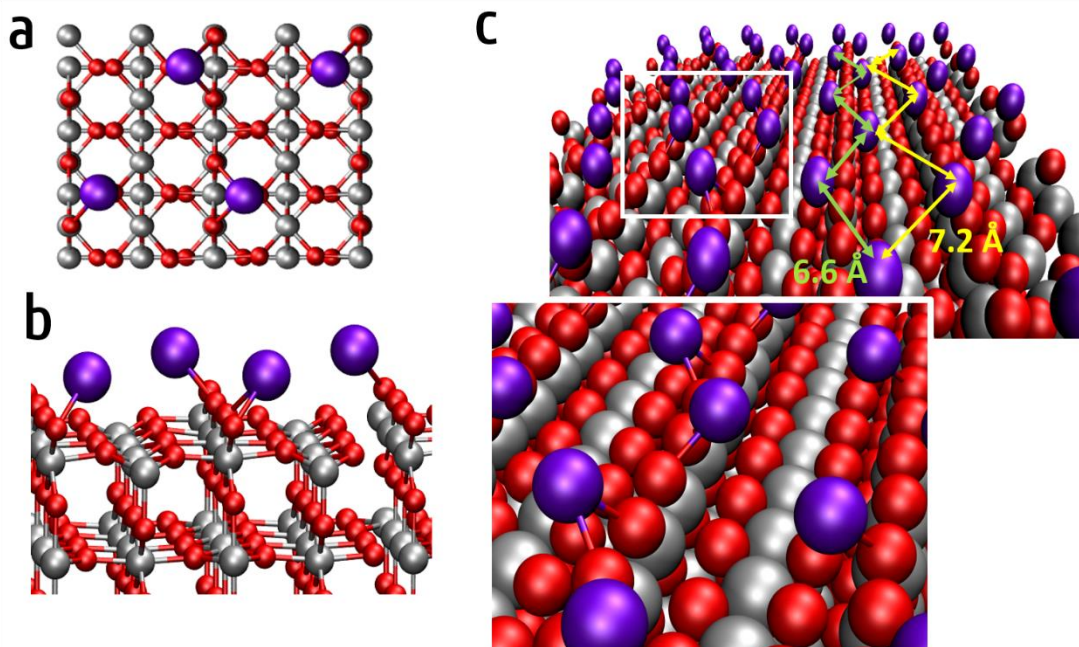


Figura 3.11. Adsorción de potasio sobre $\text{TiO}_2(110)$ a) Geometría optimizada de la 4K ($\theta=50\%$), vista superior b) Geometría optimizada de 4K ($\theta=50\%$), vista lateral. C) supercelda de $\theta=50\%$ con las distancias de la disposición en zigzag adoptada por los K. Código de color: Ti, plata, K, morado y O, rojo.

Como se ha comentado, a medida que se aumenta el cubrimiento, el número de posibilidades crece desmesuradamente, y tratar de aislar todas ellas mediante optimizaciones carece de sentido, máxime cuando cualquier referencia a experimentos debe tener en cuenta que estos se hacen a una temperatura determinada y no a 0 K. Por esta razón nos ha parecido interesante explorar el

comportamiento del sistema a través de simulaciones de dinámica molecular (MD, Molecular Dynamics). El modelo y esquema teórico utilizados han sido algo distintos, por lo que se va a comenzar por su justificación. En primer lugar, se ha tomado una celda (6x2) pero de 4 capas de espesor en lugar de 6. Para analizar el efecto que produce el espesor sobre la magnitud de la interacción entre un átomo de K y la superficie se han determinado las energías de adsorción utilizando las celdas (4x2x4) y (6x2x4), obteniéndose los valores de -3.52 y -3.53 eV respectivamente, muy próximos a los que se calcularon con las celdas (4x2x6) y (6x2x6): -3.59 y -3.55 eV. La siguiente aproximación que se ha hecho para acelerar los cálculos ha sido disminuir la precisión utilizando la variable $\text{PREC} = \text{LOW}$, cuyo efecto principal es reducir el *cutoff* de las ondas planas a 300 eV, así como el tamaño de la malla de puntos en la etapa de FFT. Estas condiciones de precisión son usuales en las simulaciones de dinámica molecular con VASP.

Las simulaciones empiezan con una etapa de calentamiento que llevan al sistema hasta una temperatura de 325 K, seguida de una etapa de equilibrado durante 6 ps, y termina con una etapa de producción de otros 6 ps, ambas en el colectivo canónico. El tiempo de integración se fijó en 3 fs y el termostato elegido fue el de Nosé-Hoover.⁹⁴ Las simulaciones se hicieron para los casos que resultan de añadir 4 y 8 átomos de potasio sobre el sistema, es decir cubrimiento $\theta=1/3$ y $2/3$. En el caso de 4 átomos de K se partió de 2 configuraciones iniciales diferentes. Una en la que se situaron 2 átomos de K en cada hilera de oxígenos, y otra en la que los 4 K estaban dispuestos en la misma hilera. En el caso de los 8 átomos de K se consideró una única configuración inicial en la que se distribuyeron al azar.

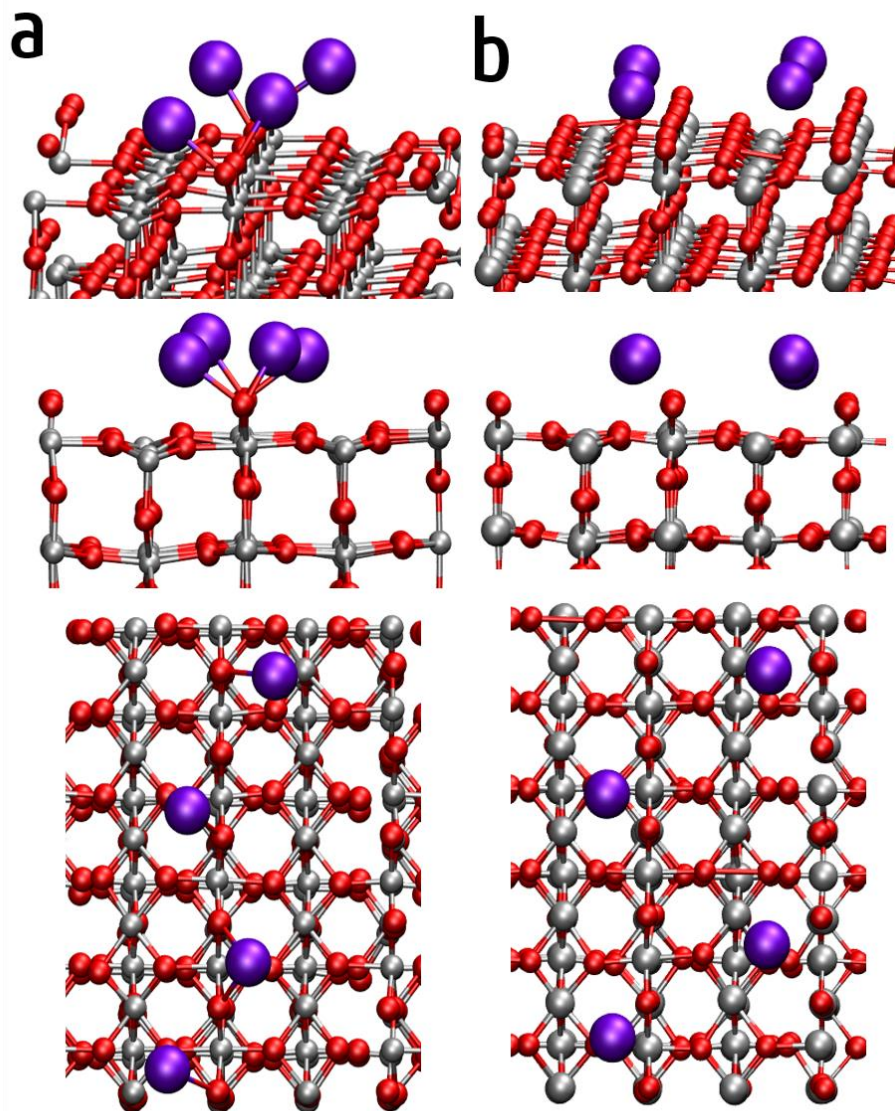


Figura 3.12. Configuración final de la celda $6 \times 2 \times 4$ $\text{TiO}_2(110)$ con $\theta=1/3$ vista perspectiva, lateral y superior de a) disposición en zigzag entorno a una hilera de oxígenos puente b) disposición en zigzag entre hileras de oxígeno paralelas.

En la Figura 3.12 se muestra dos de las configuraciones finales para $\theta=1/3$. Puede verse que los átomos de K tienden a colocarse en zigzag bien sobre la misma hilera de oxígeno, bien sobre hileras paralelas. Durante los tiempos de simulación utilizados, nunca se ha visto que un átomo de K cruce el canal y cambie de hilera, lo cual concuerda con las barreras comentadas anteriormente. En la Figura 3.13 se presenta una configuración para el caso de $\theta=2/3$, donde se aprecia que algunas

parejas de K están relativamente próximas. Esto se refleja en la función de distribución radial $g(r)$ correspondiente a la pareja K-K, representada en la parte inferior de la Figura 3.14, en la que se observa un hombro a 4.35 Å que precede al pico principal situado en torno a 4.65 Å. A su vez, en la parte superior de dicha figura se representa la $g(r)$ correspondiente a la pareja K-O, dominada por un pico a ~2.60 Å, que coincide con la distancia K-O optimizada aportada en la Tabla 3.2.

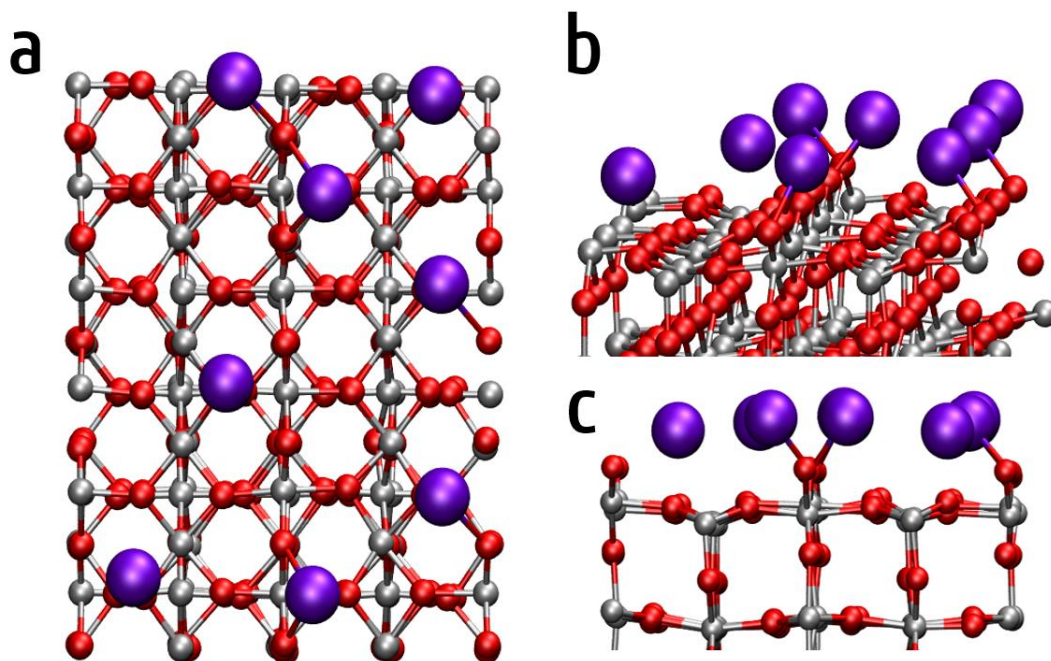


Figura 3.13. Fotograma de la DM del modelo con máximo cubrimiento $\theta=2/3$, a) vista superior
b) vista en perspectiva c) vista lateral

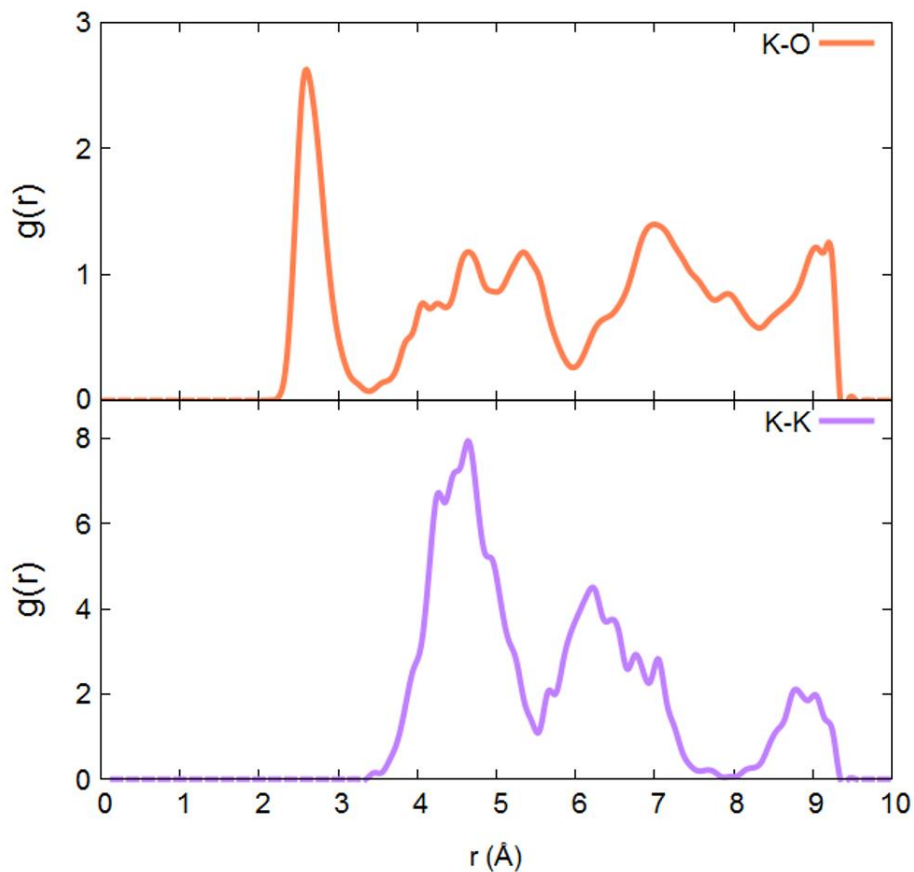


Figura 3.14. Funciones de distribución radial $g(r)$ para las parejas K-O y K-K.

En definitiva, en este capítulo hemos revisado teóricamente la deposición de metales alcalinos sobre la superficie (110) de TiO_2 con objeto de comprender cuáles son los efectos electrónicos y estructurales que se producen. En primer lugar, se ha discutido cuáles son los métodos de cálculo apropiados para describir adecuadamente los efectos de localización electrónica en situaciones de *strong correlation*, optando por una aproximación de tipo GGA+ U en la cual dichos efectos se describen mediante la introducción de un parámetro U de tipo Hubbard. El segundo aspecto metodológico se refiere al tamaño de la supercelda que se requiere para minimizar las repulsiones intercelda en el caso de muy bajo cubrimiento, y en su espesor, de modo que se tenga certeza de que se permita una reorganización electrónica adecuada. Para la adsorción de un solo átomo de K, una celda 4x2 de TiO_2 es suficiente y, aunque la mayoría de los cálculos se han

hecho tomando un espesor de 6 capas, se ha podido comprobar que con 4 capas se obtienen resultados muy similares.

El proceso de adsorción de un metal alcalino es claramente exotérmico, con energía de adsorción que varían entre -4.06 y -3.33 eV, para un cubrimiento $\theta=1/8$. En este proceso el metal alcalino se oxida, transfiriendo una carga de entre -0.92 y -0.99 $|e|$ al soporte. Esta carga negativa se localiza en átomos de titanio, que formalmente pasan a ser Ti^{3+} , y que se sitúan en la subsuperficie preferentemente. No obstante, las diferencias de energía con los casos en que la carga se sitúa en los Ti del canal de la superficie son pequeñas.

La influencia del cubrimiento se ha hecho únicamente para el caso del potasio. Se observa que al aumentar θ la energía de adsorción por átomo de K varía poco hasta $\theta=0.5$, aumentando rápidamente para cubrimiento mayor. Este cambio va acompañado también de una disminución de la cantidad de carga que se transfiere a la superficie. Este comportamiento se puede comprender teniendo en cuenta la creciente repulsión entre los iones K^+ que, a su vez, se relaja si disminuye su carga.

A bajo cubrimiento, $\theta=1/3$, la configuración más estable consiste en iones K^+ dispuestos en zigzag en torno a las hileras de átomos de oxígeno puente, y los estudios de MD muestran que, si bien dichos iones se mueven a lo largo de las hileras, no parece probable que se muevan entre ellas. A cubrimiento mayor, $\theta=2/3$, no se observa una distribución homogénea de K sobre la superficie y hay parejas en la que los K se disponen más próximos, tal y como queda reflejado en la función de distribución radial, $g(r)$ para el par K-K.

4. Interacción potasio-metal, cobre y oro, y promoción de la reactividad

4.1. Introducción

En la mayoría de los catalizadores utilizados para la industria química existe la presencia de un metal, asociado o no a otro metal u óxidos. En el caso del cobre y el oro se han estudiado muchas reacciones como la síntesis de metanol, síntesis de amonio, WGS..., utilizando catalizadores basados en estos metales.

El cobre, concretamente la superficie Cu(111), es un típico punto de referencia para los estudios fundamentales de la reacción de WGS, en presencia o no de metales alcalinos.^{95, 96-98} La baja reactividad del Cu(111) hacia el agua^{97, 98} desaparece con la adición de potasio. Según un estudio de Pérez *et al.*⁹⁹, la adición de potasio favorece la adsorción de agua, la cual presenta preferencia por unirse al metal alcalino hasta llegar a una esfera de coordinación de más de 5 moléculas de agua, punto en el cual el agua se adsorbe sobre el cobre. Ello pone de manifiesto que los átomos del metal alcalino pueden afectar la unión de los reactivos de la reacción de desplazamiento de agua, H₂O y CO, con la superficie de metal puro. Este fenómeno puede producirse debido a las interacciones potasio ↔ H₂O y potasio ↔ CO, o a la modificación de las propiedades electrónicas y químicas por una transferencia de carga del metal alcalino al metal subyacente. El efecto del metal alcalino depende en gran medida del cubrimiento (θ) de dicho metal y el cambio de ionicidad del enlace metal-alcalino, de altamente iónico en cubrimientos bajo ($\theta_{\text{alcalino}} < 0.25$ monocapa) a mayoritariamente metálicas en alto cubrimiento ($\theta_{\text{alcalino}} > 0.35$ ML)

El estudio de la coadsorción de potasio junto con monóxido de carbono sobre superficies metálicas comenzó a desarrollarse entorno a los años noventa, debido al efecto promotor que se había observado en muchas reacciones catalíticas.^{100, 101}

En estudios más recientes se ha demostrado que la adición de potasio o sodio a catalizadores en polvo que contienen oro experimentan un aumento sustancial de la actividad catalítica en la reacción de WGS al inducir la formación de un sitio activo (Au)–O(OH)_x–(Na o K).¹⁰² Los sitios activos, que contienen sólo un centro metálico, se forman como consecuencia de las interacciones del metal con los grupos (OH)_x–(Na o K), aunque no está claro el mecanismo de formación de dichos grupos.

De la misma manera que en el capítulo anterior se ha analizado la interacción de K con el óxido de titanio, se ha considerado de interés conocer los detalles de la interacción del K con la superficie del metal, y la razón que confiere el efecto promotor al potasio en la reacción de desplazamiento de agua.

4.2. Detalles computacionales

Para el modelado de la superficie metálica, cobre y oro, (111) se han utilizado celdas de tamaño 2x2, 4x4 y 6x6 con un espesor de cuatro capas descritas por 16, 64 y 144 átomos metálicos respectivamente. (Figura 4.1 y 4.2) Cada celda tiene una región de vacío de 15 Å. Además, dos de las cuatro capas de espesor de la superficie modelo, se encuentran congeladas para una mejor simulación del *bulk* (Figura 4.1).¹⁰³ El parámetro de celda optimizado del *bulk* del material es $a=3.64$ Å y $a=4.12$ Å, para el cobre y el oro, respectivamente.

Los estados de valencia definidos para cada átomo de los modelos estudiados en este capítulo son Cu (3d, 4s), Au (5d,6s), K (3s, 3p, 4s) O (2s, 2p) y C (2s, 2p), mientras el resto de los electrones se mantienen congelados como parte del núcleo. La energía para los modelos de cobre se ha estimado con una zona de Brillouin centrada en el punto gamma de 6x6x1 puntos k y para los modelos de oro, con 4x4x1 puntos k.

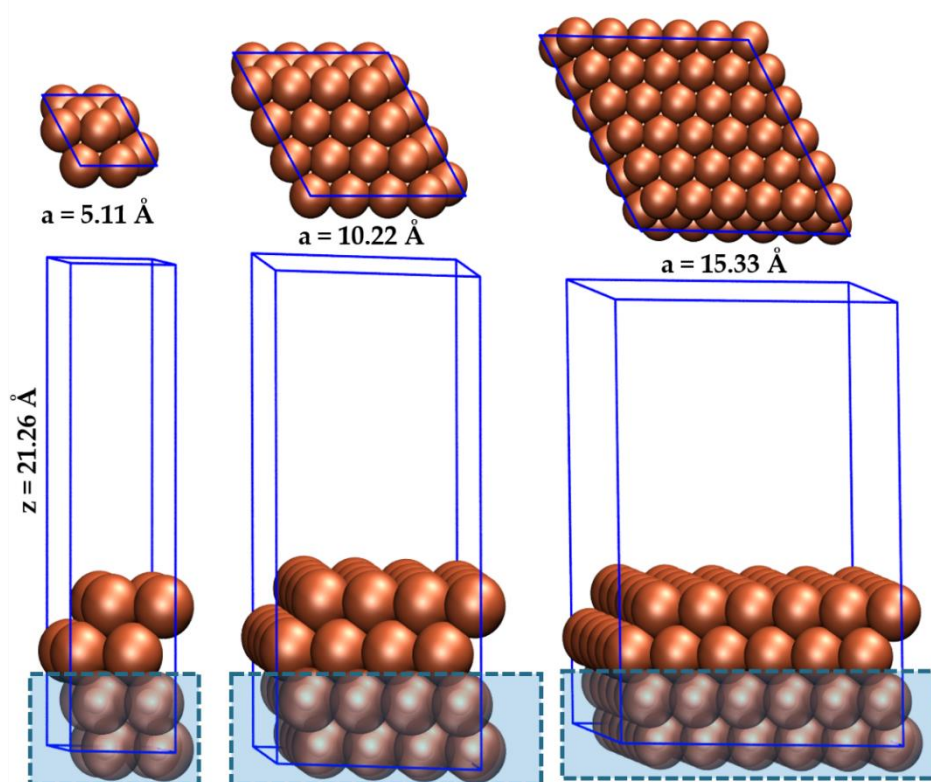


Figura 4.1. Superceldas optimizadas de los modelos para representar la superficie cobre (111) vista superior y en perspectiva de las celdas 2x2, 4x4 y 6x6. Zona de punteada señala las capas congeladas durante el proceso de optimización. Código de color: Cu, cobrizo y celda, azul.

Otro aspecto a tener en cuenta, es que las fuerzas de Van der Waals, VdW, pueden tener un papel destacable en la interacción de átomos o moléculas neutras con superficies metálicas. Esta situación se ha puesto de manifiesto en la interacción del agua con un metal en varios estudios previos.^{104, 105} La corrección de Van der Waals implementada en los códigos DFT usuales tiene mayoritariamente en cuenta las fuerzas de dispersión, muchas veces como una contribución que se suma a la energía total calculada. En el caso que nos ocupa, puesto que las superficies están cargadas debido a la deposición del potasio, la interacción del agua no es igual que con una superficie metálica, sino que debido a la carga presente, la interacción es principalmente de tipo electrostático, entre el dipolo del agua y la carga de la superficie, por lo que es de esperar que esas fuerzas de dispersión sean de menor importancia. No obstante, utilizando la

aproximación de Tkatchenko y Scheffler,¹⁰⁶ se ha comprobado el efecto que tiene incluir las fuerzas de VdW en la adsorción de potasio sobre el metal y en el sistema agua/K/M (M=Cu, Au). En el primer caso, las energías de interacción no se ven afectadas lo cual se encuentra en sintonía con que las interacciones son de tipo electrostático mayoritariamente. En el caso del agua-potasio-superficie, las diferencias obtenidas en las energías de adsorción son del orden de la décima de eV. Estos resultados vienen a corroborar que, aunque dichas fuerzas de dispersión sean importantes en la interacción agua-superficie, una vez que la superficie está cargada por la presencia del potasio, pierden relevancia frente a la mayor interacción que resulta de las fuerzas electrostáticas, tanto con el catión potasio como con la superficie metálica. Teniendo en cuenta estos resultados, y para disminuir el coste computacional, se ha decidido no incluir sistemáticamente las correcciones de VdW en nuestros estudios.

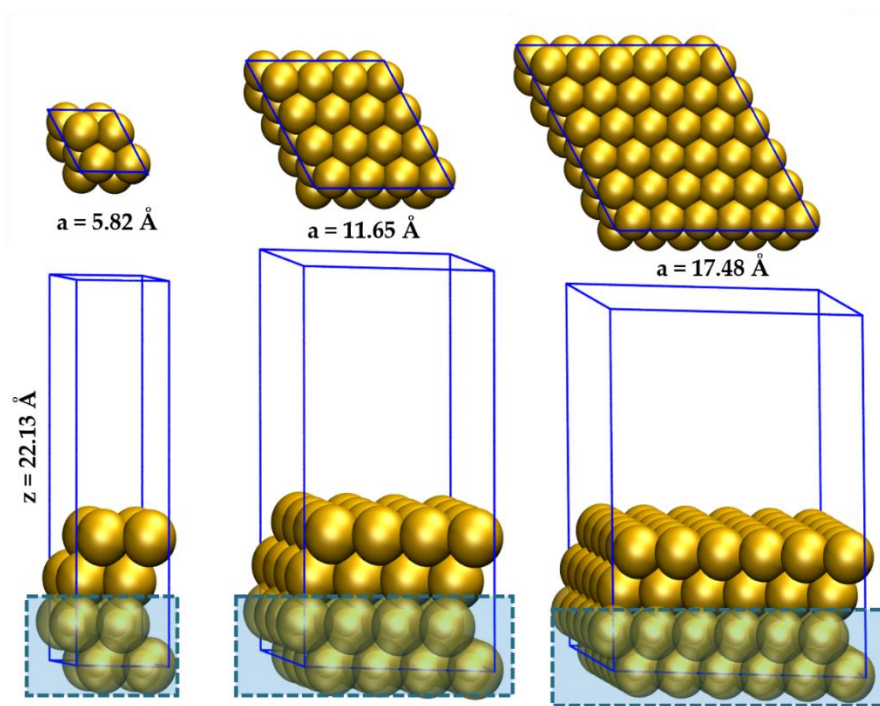


Figura 4.2. Superceldas optimizadas de los modelos para representar la superficie oro (111) vista superior y en perspectiva de las celdas 2x2, 4x4 y 6x6. Zona de punteada señala las capas congeladas durante el proceso de optimización. Código de color: Au, amarillo y celda, azul.

Los estados de transición han sido localizados utilizando el algoritmo CI-NEB, como se mencionó en el capítulo dos, utilizando en este caso 3 imágenes. Además, para caracterizar la naturaleza de estos estados de transición se ha realizado el análisis vibracional y en todos los casos, se ha obtenido una única frecuencia imaginaria para dichas estructuras.

4.3. Adsorción de potasio sobre cobre y oro.

En la bibliografía existe un gran número de estudios que indican el efecto promotor de algunos metales alcalinos en un amplio número de reacciones. La utilización de dichos metales alcalinos puede afectar a las propiedades químicas o al rendimiento catalítico de los materiales presentes en el catalizador de la reacción, como se ha explicado en la introducción de este capítulo.

Con el fin de aislar y conocer el efecto concreto del potasio sobre catalizadores metálicos, se han utilizado sistemas modelo basados en la superficie (111) de cobre y oro. En este apartado se ha estudiado: (1) la adsorción del metal alcalino sobre los metales soporte; (2) la interacción de los distintos reactivos y productos sobre los sistemas potasio-metal, y, por último, (3) la reactividad de los sistemas catalíticos alcalino-metal en la reacción de desplazamiento de agua (WGS).

4.3.1. Adsorción de potasio en superficies metálicas, K/Cu(111) y K/Au(111)

En este apartado se presenta primero los resultados obtenidos sobre la superficie de cobre (111) y a continuación sobre la superficie de oro (111). Finalmente, se termina con un resumen comparativo entre ambas superficies.

Antes de exponer los resultados es necesario advertir que las superficies metálicas de cobre y oro (111) muestran principalmente cuatro sitios de adsorción diferentes para átomos libres, que denominaremos de la siguiente forma: *on top* (encima de un átomo de la superficie), *bridge* (en puente entre dos átomos metálicos), *fcc* (sobre un hueco fcc) y *hcp* (sobre un hueco hcp)

K/Cu(111)

Los átomos de potasio aislados se depositan en la superficie desnuda de cobre con un grado de cubrimiento inferior al 25%, de acuerdo con los datos experimentales que muestran las interacciones más fuertes del álcali con Cu(111) a dichos cubrimientos.¹⁰¹ Es importante señalar que, debido al tamaño de los átomos de K, el 25% es la cobertura máxima alcanzable para formar una monocapa del metal alcalino. Esto se debe a que la sección transversal de una esfera del átomo de potasio, con un radio atómico de 2.3 Å, es 16.6 Å²; siendo necesario, al menos, una superficie p (2 × 2) (4 celdas unidades de cobre), 22.6 Å², para que dicha esfera entre completa en la supercelda, Figura 4.3.

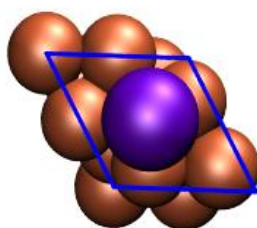


Figura 4.3. Vista superior modelo de adsorción de potasio sobre superficie de cobre (111) con cubrimiento de 25% de potasio en una celda 2x2. Código de color: Cu, cobrizo, K, morado y celda, azul.

Se han estudiado modelos con cubrimientos, θ , de potasio desde 6.25 a 25% como reflejan los datos de la Tabla 4.3.1.1, y cuyas geometrías optimizadas se pueden visualizar en la Figura 4.4. En todos ellos, el potasio no tiene preferencia por ninguno de los sitios de adsorción anteriormente descritos –top, bridge, fcc o hcp– debido a su gran tamaño respecto a los átomos superficiales y los átomos de potasio se disponen dejando una distancia mínima entre ellos de 5.11 Å.

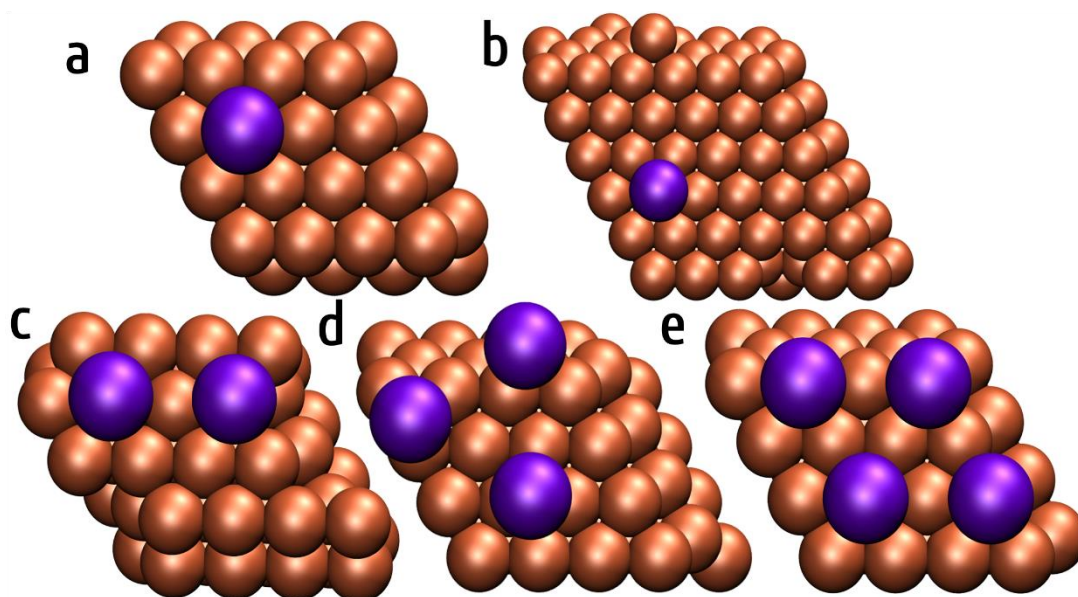


Figura 4.4. Vista superior de la geometría optimizada del modelo de adsorción de potasio sobre superficie 4x4 de cobre (111) con cubrimiento de 6.25% (a), 12.5%(c), 18.75% (d) y 25%(a) de potasio y la celda 6x6 con cubrimiento de 2.8%(b). Código de color: Cu, cobrizo y K, morado.

La interacción de los átomos de potasio con la superficie de Cu(111) se encuentra caracterizada por los siguientes hechos relevantes. Primero, hay una gran transferencia de carga de los átomos de K a la superficie de cobre, como muestra el análisis de Bader. Esto implica una primera contribución a la energía de enlace ya que los electrones se transfieren porque de ese modo disminuyen su energía; al caer a estados de más baja energía, estabilizando el estado final respecto al inicial. Para una cobertura del 6.25%, la distancia entre átomos de K es de 10.22 Å y se obtiene un valor para la carga de potasio de 0.82 | e | (Tabla 4.3.1.1), Estos datos estructurales están de acuerdo con los experimentos reportados en el trabajo de Hadenfeldt y Benndorf.¹⁰¹ Por otro lado, se observa que la cantidad de transferencia de carga disminuye cuando aumenta el cubrimiento (disminuye la distancia entre átomos de K y aumenta la repulsión electrostática entre los K, desestabilizándose). Para un cubrimiento del 25%, la distancia interatómica K – K se ha reducido a 5.11 Å y la carga de Bader es $q_K = 0.62 | e |$. En segundo lugar, la carga negativa se acumula casi exclusivamente en los átomos de cobre más

cercanos de la capa superior de la superficie. Formalmente, la reducción de cobre implica la transferencia de electrones a la banda de Cu 4s, que en principio está deslocalizada. Sin embargo, debido a la atracción electrostática, la presencia de carga positiva de potasio polariza el exceso de densidad de electrones a su entorno, por lo que la carga se localiza en el entorno del ion K. En tercer lugar, una fuerte interacción K – Cu tiene lugar debido a la energía electrostática favorable por la interacción entre el catión K⁺ y la carga negativa de la capa superficial. Finalmente, dado que el tamaño de los iones K producidos (radio que cae de alguna manera entre el atómico 2.3 Å y el iónico 1.52 Å¹⁰⁷) es mayor que el de los átomos de Cu (1.35 Å),¹⁰⁸ casi no hay preferencia por un sitio específico de adsorción en la superficie, ya que un solo átomo de K alcanza varios átomos de cobre al mismo tiempo. El enlace K – Cu debe verse como un tipo de interacción promedio entre un solo ion K⁺ y una porción de una superficie de Cu cargada negativamente. Con respecto a la energía de adsorción, a menor cubrimiento mayor es la energía de adsorción como se ve en la Tabla 4.3.1.1, este comportamiento refleja como la repulsión electrostática entre las especies K⁺ aumenta con el cubrimiento, disminuyendo en consecuencia la transferencia de carga y, por tanto, la interacción electrostática favorable entre el K y el Cu:

Tabla 4.3.1.1. Energía de adsorción y carga de Bader de la interacción potasio-cobre en función del cubrimiento de potasio sobre la superficie de cobre (111).

% θ potasio	Eads (eV)	Carga Bader potasio (e)	d_{K-K} promedio
6.25	-2.29	0.82	15.35
11.11*	-2.35	0.83	10.22
12.5	-2.03	0.74	8.85
18.75	-1.88	0.68	6.35
25	-1.79	0.62	5.11

*Obtenido con una celda 6x6

Por último, se realizó un estudio de adsorción con diferentes estructuras 3D, de potasio, *clusters* de entre 3 y 8 átomos, y se comprobó que el potasio tiene preferencia por la interacción con el metal y la formación de estructuras 2D, en lugar de formar agregados en tres dimensiones sobre la superficie metálica. Esto puede explicarse, ya que la interacción potasio-potasio en el bulk es de -0.87 eV y la interacción del potasio con el metal es al menos el doble considerando un alto cubrimiento.

K/Au(111)

En el caso de la adsorción de potasio sobre oro, al igual que lo comentado anteriormente para el cobre, se depositan átomos aislados de potasio sobre la superficie perfecta de oro (111) estableciendo cubrimientos de entre 6.25% a 31.25%.

Es importante destacar que, debido al tamaño de los átomos de K, el 31.25% es el cubrimiento máximo alcanzable para formar una monocapa del metal alcalino. Esto se debe a que la sección transversal de una esfera del átomo de potasio, con un radio atómico de 2.3 Å, es 16.6 Å²; siendo necesario, al menos, una superficie p (2 × 2) (4 celdas unidades de oro), 29.41 Å², para que dicha esfera entre completa en la supercelda (Figura 4.5). En este caso, al ser la superficie del oro ligeramente mayor a la del cobre, el cubrimiento de una monocapa de Au llega a alcanzar el 31.25% de cubrimiento (5 átomos de K por cada 16 de Au en la capa superficial) en lugar del 25% de cubrimiento máximo en el Cu (4 átomos de K por cada 16 de Cu en la capa superficial). Compare las Figuras 4.4e y 4.6e.

Si analizamos las energías de adsorción en los diferentes sitios de interacción- *top*, *bridge*, *fcc* o *hcp*- sobre la superficie de oro se aprecian pequeñas diferencias. Los átomos de potasio presentan preferencia por interaccionar con dos átomos de oro en posición *bridge* (-2.44eV) y/o con tres átomos de oro en posición sobre un hueco *fcc* (-2.44eV). La energía de adsorción sobre el hueco *hcp* es del orden de 0.1 eV menor y, sin embargo, la posición *top* no es estable.

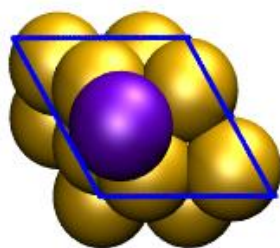


Figura 4.5. Vista superior modelo de adsorción de potasio sobre superficie de oro (111) con cubrimiento de 25% de potasio en una celda 2x2. Código de color: Au, Amarillo, K, morado y celda, azul.

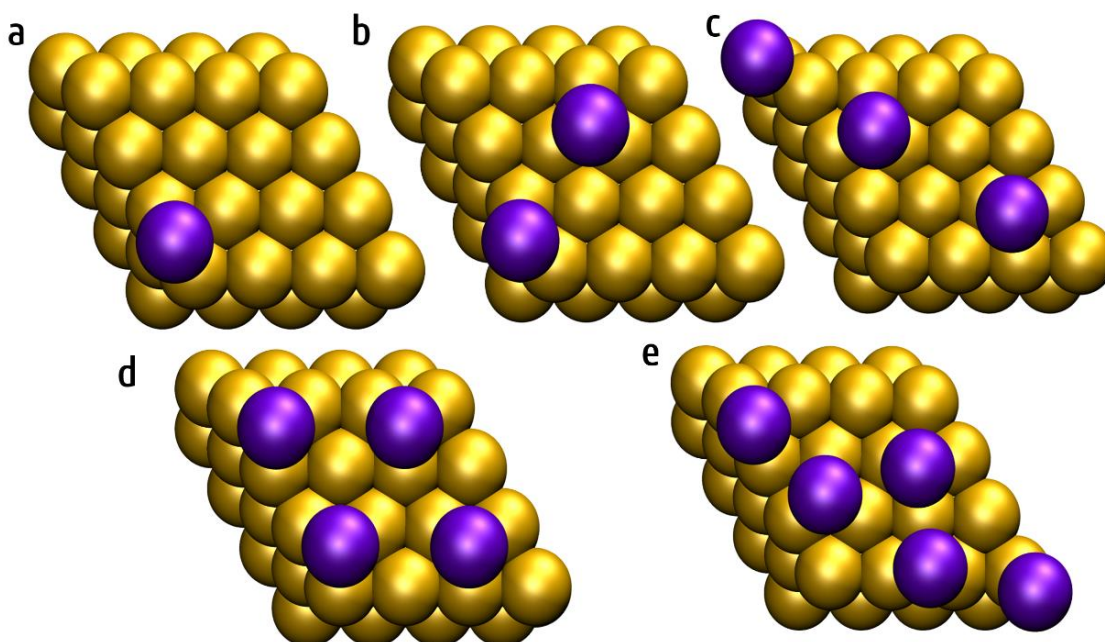


Figura 4.6. Vista superior de la geometría optimizada del modelo de adsorción de potasio sobre superficie 4x4 de oro (111) con cubrimiento de 6.25% (a), 12.5%(b), 18.75% (c) 25%(d) y 31.25% (e) de potasio. Código de color: Au, amarillo y K, morado.

La interacción de los átomos de potasio con la superficie de Au(111) es bastante fuerte, presentando energías de adsorción de entre -3.59 eV y -2.35eV en función del cubrimiento de potasio. (Tabla 4.3.1.2) Esto se debe a la transferencia de carga del potasio, que pasa a ser K^+ , a la superficie metálica. Las energías disminuyen al aumentar el cubrimiento, debido a la repulsión electrostáticas entre las especies

K^+ que aumenta con el cubrimiento debido a que la distancia entre átomos de K disminuye.

Se observa una gran transferencia de carga de los átomos de K a la superficie de oro, como muestra el análisis de la carga de Bader presente en la Tabla 4.3.1.2 y en la Tabla 4.3.1.3. La evolución de la carga de Bader promedio de los átomos de potasio tiene una tendencia descendente al aumentar su cubrimiento, Figura 4.7. El cubrimiento máximo es del 31.25% de potasio y a continuación, se empezaría a formar una segunda monocapa de K sobre la primera cambiando el estado oxidación de los potasios de dicha capa a cargas neutras.

Tabla 4.3.1.2. Energía de adsorción y carga de Bader de la interacción potasio-oro en función del cubrimiento de potasio sobre la superficie de oro (111).

% θ potasio	Eads (eV)	Carga Bader potasio (e)	d_{K-K} promedio
6.25	-3.59	0.86	11.65
12.5	-2.92	0.83	8.73
18.75	-2.61	0.81	7.04
25	-2.35	0.75	5.94
31.25	-2.15	0.68	5.16

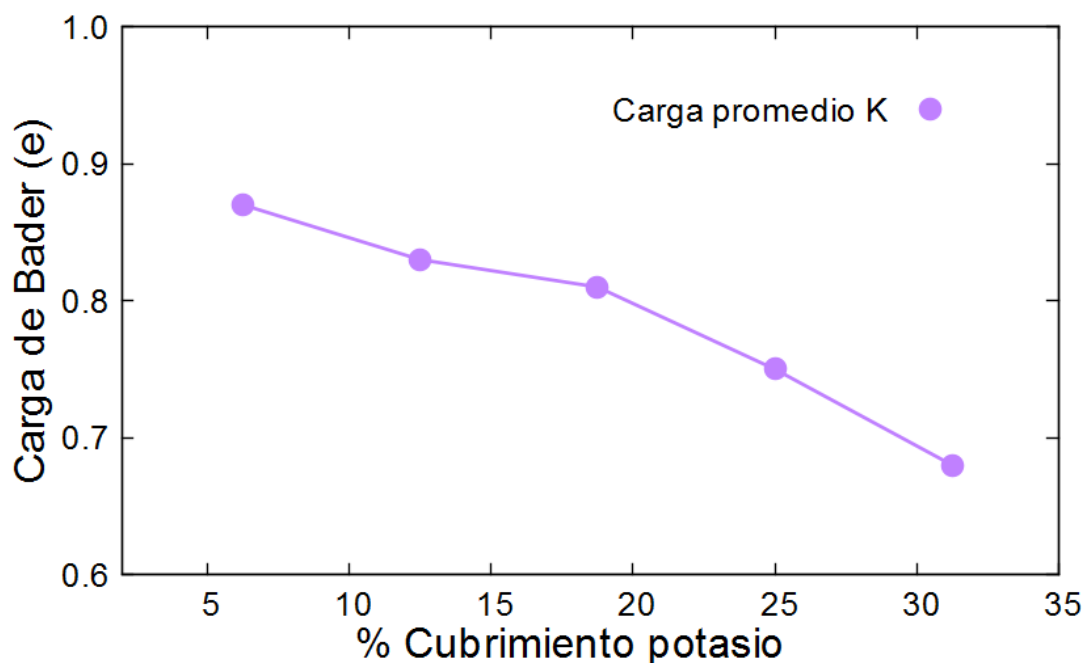


Figura 4.7. Representación gráfica de la evolución de la carga promedio de los átomos de potasio en función del aumento del cubrimiento de potasio sobre la superficie de oro (111).

La evolución de la carga de los potasios provoca que la carga total de la superficie de oro cambie de 0 en la superficie sin átomos alcalinos a $-3.41 e$, con el mayor cubrimiento de potasios. En la superficie de oro, se observa una acumulación de la carga negativa en los átomos de oro más cercanos al K en la capa superficial. Formalmente, la reducción del oro implica la transferencia de electrones a la banda de Au 6s, que en principio está deslocalizada. Sin embargo, debido a la atracción electrostática, la presencia de carga positiva de potasio polariza el exceso de densidad de electrones a su entorno, provocando la acumulación de la carga negativa en la superficie de oro. (Tabla 4.3.1.3) Este hecho se observa perfectamente si se compara la carga total del *slab* de superficie con respecto a la carga de la primera capa. Dicha carga negativa superficial es la responsable de la fuerte interacción potasio-oro, por la interacción electrostática favorable entre el catión K^+ y la superficie.

Tabla 4.3.1.3. Carga de Bader (e) de la superficie de oro y cada capa en función del cubrimiento de potasio.

Capa	% Cubrimiento potasio					
	0	6.25	12.5	18.75	25	31.25
1	-0.52	-1.12	-1.77	-2.38	-2.90	-3.23
2	0.42	0.30	0.25	0.18	0.17	0.07
3	0.57	0.52	0.49	0.45	0.42	0.43
4	-0.47	-0.57	-0.64	-0.68	-0.70	-0.68
Carga total	0.00	-0.87	-1.67	-2.43	-3.02	-3.41

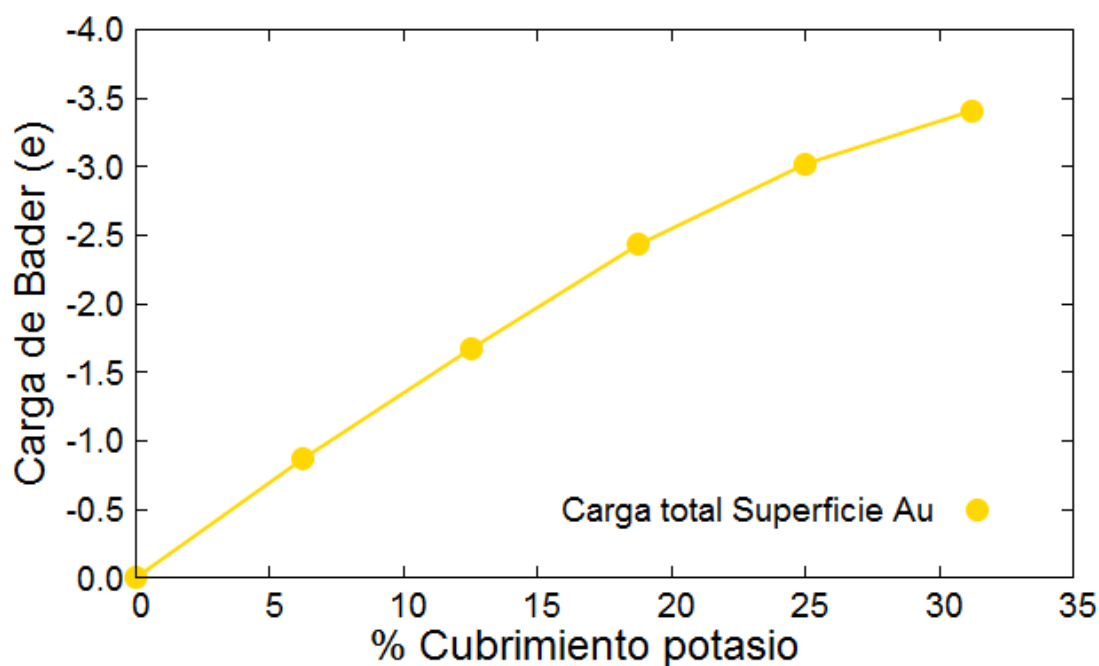


Figura 4.8. Representación gráfica de la evolución de la carga superficial del oro en función del aumento del cubrimiento de potasio.

Por último, al igual que en el caso de la superficie de cobre, se estudió la adsorción de diferentes estructuras 3D de potasio, *clusters* de entre 3 y 8 átomos, y se comprobó que el potasio tiene preferencia por la interacción con el metal y la formación de estructuras 2D, en lugar de formar agregados en tres dimensiones sobre la superficie metálica. Dicho resultado es consistente, ya que

la interacción potasio-potasio en el bulk es de -0.87 eV y la interacción del potasio con el oro es más del doble de dicho valor considerando el máximo cubrimiento.

Para terminar este epígrafe, es importante comparar el comportamiento del metal alcalino en ambas superficies (Tabla 4.3.1.1 y 4.3.1.2). Respecto a la energía de adsorción del potasio, los datos reflejan una acusada diferencia a favor del oro, de hasta 1 eV en algún caso. En otras palabras, la interacción es más fuerte sobre la superficie de oro. Además, las cargas de Bader descienden en ambos casos, pero sobre la superficie de oro dicho descenso es menos acusado que en el caso de la interacción potasio-cobre, ya que la distancia entre potasios sobre la superficie del oro es ligeramente mayor y la repulsión electrostática es menor. La gran diferencia se debe a la diferencia entre las afinidades electrónicas del Cu y el Au. El Au tiene mucha más facilidad para cargarse negativamente que el Cu, para el cual no se contempla un compuesto estable con un estado de oxidación negativo, mientras que sí es posible para el oro. Por tanto, la facilidad de reducción del oro respecto al cobre hace más favorable la interacción K-Au. Otro detalle interesante es que la energía de adsorción de K sobre Au es muy parecida a la que se calculó para el sistema K/TiO₂, indicando nuevamente la naturaleza electrostática de la interacción.

4.3.2 Adsorción de los reactivos: agua y monóxido de carbono.

En este apartado, se exponen los resultados de las interacciones de los reactivos de la reacción de desplazamiento de agua sobre los catalizadores potasio-cobre y potasio-oro.

Interacción H₂O -Cu(111).

Iniciamos nuestro estudio analizando la interacción entre una molécula de agua y la superficie metálica de cobre (111), para tomarla de referencia y conocer el alcance de los efectos inducidos por la presencia del metal alcalino. La interacción del agua con el cobre ha sido analizada teóricamente en varias publicaciones utilizando diferentes funcionales y teniendo en cuenta varios tamaños y grosores de los modelos de superficie, así como distintos porcentajes de cubrimiento de agua.^{95, 109-112, 113} Por ello, es difícil comparar los resultados de estas publicaciones de forma directa. Aun así, es posible obtener algunas conclusiones.

En dichas publicaciones se refleja que con una cobertura del 25%, la molécula de agua se encuentra prácticamente plana en la superficie a una distancia de 2.0–2.5Å y la energía de adsorción es de aproximadamente -0.20 eV. Dicha energía de adsorción aumenta con la disminución del cubrimiento de agua, como también han indicado Hao *et al.*¹¹¹

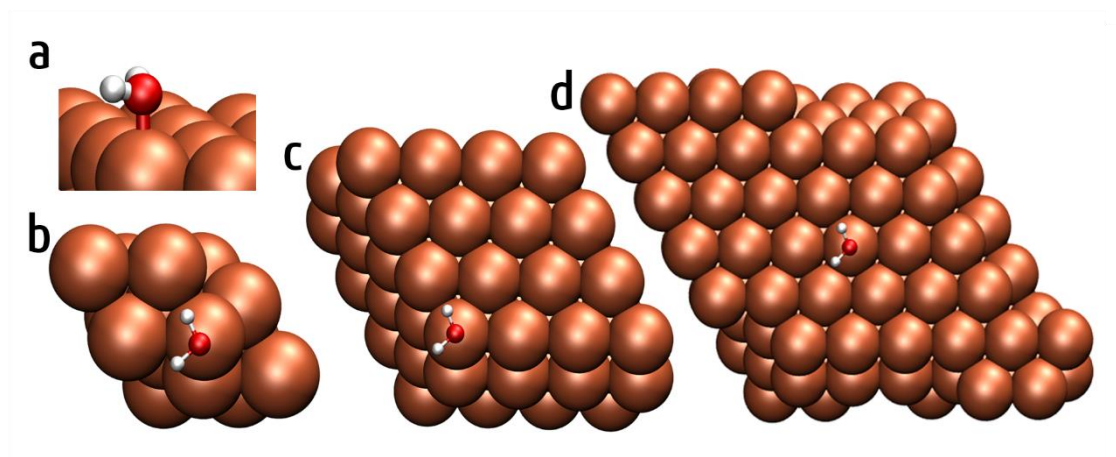


Figura 4.9. Geometría optimizada de la adsorción de agua sobre superficie de cobre (111) con distintos cubrimientos de agua a) vista lateral con $\theta=25\%$ b) vista superior con $\theta=25\%$ (celda 2x2) c) vista superior con $\theta=6.25\%$ (celda 4x4) d) vista superior con $\theta=2.8$ (celda 6x6). Código de color: Cu, cobrizo, O, rojo y H, blanco.

En la Tabla 4.3.2.1, se reflejan las energías de adsorción y los datos estructurales calculados utilizando superceldas de diferentes tamaños (Figura 4.9) y valores seleccionados de la bibliografía. Además, al estar interesados en la reactividad, también incluimos la energía de disociación del agua y la energía de activación para la disociación. Nuestros resultados concuerdan con las tendencias reportadas en la bibliografía, aunque debe tenerse en cuenta que la configuración de los cálculos puede diferir en varios aspectos. Sin embargo, se pueden sacar las siguientes conclusiones relevantes. Primero, la energía de adsorción aumenta de -0.20 a -0.36 y finalmente a -0.63 eV para coberturas decrecientes de 25, 6.25 y 2.8%, respectivamente, de acuerdo con los resultados de Hao *et al.*¹¹¹ La orientación inicial casi plana de la molécula de agua (ángulo de 3°) cuando el cubrimiento es alto cambia a un ángulo de entre 22° – 23° a cubrimientos menores; estos cambios geométricos están de acuerdo con los resultados previamente obtenido de simulaciones MD.¹¹³ Además, la distancia Cu-O disminuye de 2.45 a 2.30 Å al pasar de alto a bajo cubrimiento. Estas observaciones concuerdan con el crecimiento de la interacción agua-superficie al disminuir el cubrimiento (como reflejan las energías de adsorción). Por otro lado, esta interacción más fuerte favorece la disociación del agua, haciendo el proceso menos endotérmico, pasando de 0.47 eV a una cobertura de 25% a 0.16 eV a 2.8%. Sorprendentemente, la energía de activación para la disociación del agua apenas se ve afectada por el cubrimiento. En resumen, descubrimos que bajar la cobertura aumenta la interacción débil de las moléculas de agua con el cobre, favoreciendo termodinámicamente su adsorción y disociación.

Tabla 4.3.2.1. Comparación de las energías de adsorción y datos estructurales de la interacción de diferentes cubrimientos de agua sobre modelos de superficie de cobre (111) con diferentes tamaños.

Referencia	Nº capas atómicas	Modelo de superficie	DFT	Cubrimiento (%)	E _{ads} (eV)	E _{dis} (eV)	E _a (eV)	α (°)	d _{Cu-O} (Å)
Gokhale <i>et al.</i>	3 (3.0)	p(2x2)	PW91	25.0	-0.18	0.37	1.36	flat	2.81
Fajin <i>et al.</i>	3 (3.0)	p(2x2)	PBE	25.0	-0.20	0.24	1.11	flat	2.54
Phatak <i>et al.</i>	3(3/0)	P(3x3)	PW91	0	-0.21	-	1.01	7	2.34
Nadler <i>et al.</i>	7 (6.1)	p(4x4)	PBE	25.0	-0.15	-	-	1.5	2.50
Wang <i>et al.</i>	4 (2.2)	p(3x3)	PW91	11.1	-0.20	0.20	1.37	flat	1.99
Hao <i>et al.</i>	4 (3.1)	p(3x3)	PBE	11.1	-0.56	0.23	1.43	-	2.45
Hao <i>et al.</i>	4 (3.1)	P(2x2)	PBE	25	-0.47	0.32	1.35	-	2.53
Hao <i>et al.</i>	4 (3.1)	p(2x1)	PBE	50	-0.48	0.78	1.47	-	2.84
Este estudio	4 (2.2)	p(6x6)	PBE	2.8	-0.57	0.10	1.30	22.6	2.31
Este estudio	4 (2.2)	p(4x4)	PBE	6.25	-0.36	0.12	1.21	22.2	2.32
Este estudio	4 (2.2)	p(2x2)	PBE	25.0	-0.20	0.47	1.29	3.0	2.45

*Número de capas atómicas (capas relajadas. capas fijas)

E_{ads} (energía de adsorción). E_{dis} (energía disociación). E_a (energía de activación); α (ángulo de inclinación); d_{Cu-O} (distancia Cu-O).

Interacción H₂O - K/Cu(111).

Para estudiar el efecto de la presencia de potasio atómico sobre la superficie de cobre (111) en la adsorción y disociación del agua se han estudiado los siguientes cubrimientos de potasio: 6.25% (1 átomo de K cada 16 átomos de Cu de superficie), 12.5% (2 átomos de K cada 16 átomos de Cu de superficie), 18.75% (3 átomos de K cada 16 átomos de Cu de superficie) y 25% (4 átomos de K cada 16 átomos de Cu de superficie o 1 átomo de K cada 4 átomos de Cu de superficie). Es importante destacar que estas dos últimos cubrimientos, 18.75% y 25%, son justamente los valores de cubrimiento a los que experimentalmente se observa la mayor actividad catalítica,¹¹⁴ y no se debe olvidar que el cubrimiento del 25%, es

el límite práctico para la monocapa de potasio, como se ha mencionado anteriormente. Para esta cobertura de potasio, también se ha considerado el efecto del cubrimiento de agua, tomando 6.25% y 25% de cubrimiento de la misma.

Lo primero destacable de la presencia de potasio en la adsorción de agua sobre la superficie de cobre, es el cambio de orientación que experimenta la molécula de agua. En ausencia de metal alcalino, la molécula se sitúa plana paralela a la superficie, (véase Figura 4.9a) sin embargo en cuanto hay un mínimo cubrimiento de K, el agua tiene preferencia por adsorberse sobre el metal alcalino, respecto a la superficie, y la molécula se gira aproximadamente 45° , como puede verse en la Figura 4.10a. Si aumentamos el cubrimiento, el giro aumenta, hasta 90° quedando la molécula anclada a dos potasios con los hidrógenos apuntando hacia el cobre.

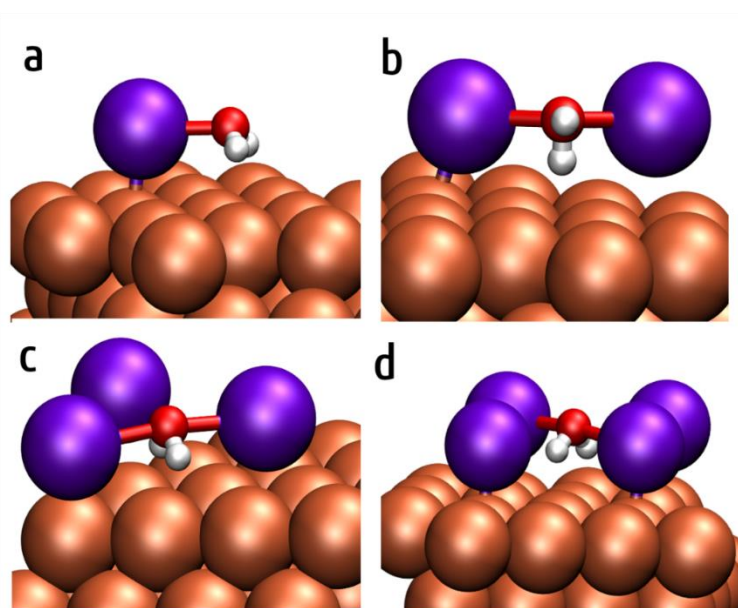


Figura 4.10. Vista superior modelo de adsorción de agua al 6.25% sobre superficie (4x4) de cobre (111) con cubrimiento de potasio de a) 6.25%, b) 12.5% c) 18.75% y d) 25%. Código de color: Cu, cobrizo, K, potasio, O, rojo y H, blanco.

Al aumentar el cubrimiento de agua a 25%, no se aprecian diferencias estructurales, Figura 4.11. Asimismo, dichos cationes K^+ pueden tener una esfera de coordinación de hasta 5 moléculas de agua,⁹⁹ lo que indica que podrá seguir

adsorbiendo agua hasta un cubrimiento mayor, siempre que el impedimento estérico con los voluminosos cationes de potasio lo permita.

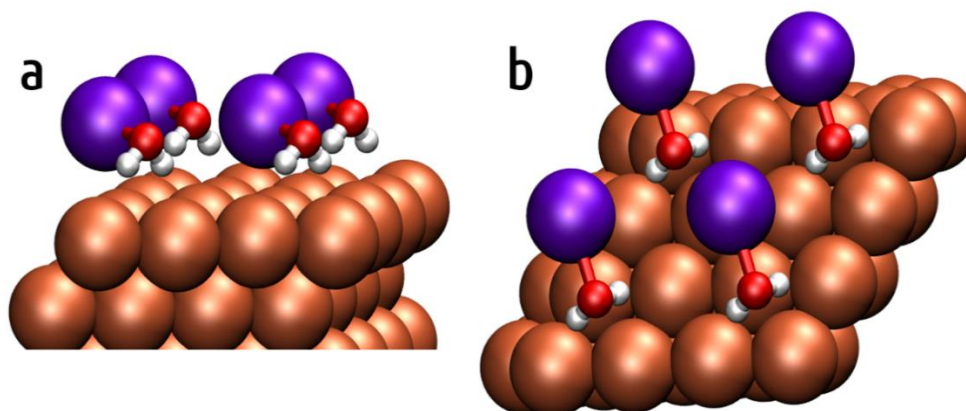


Figura 4.11. Vista superior modelo de adsorción de agua al 25% sobre superficie de cobre (111) con cubrimiento de 25% de cubrimiento de potasio. Código de color: Cu, cobrizo, K, potasio, O, rojo y H, blanco.

Los valores calculados de las energías para la adsorción, disociación y las barreras de disociación se muestran en la Tabla 4.3.2.2.

Tabla 4.3.2.2. Energía de adsorción, energía de disociación y energía de activación del agua con cubrimiento 6.25% y 25.0% en función del cubrimiento de potasio sobre la superficie de Cu(111).

% Cubrimiento		E_{ads} (eV)	E_{dis} (eV)	E_{a} (eV)
H ₂ O	K			
6.25	0.0	-0.36	0.12	1.21
6.25	6.25	-0.79	0.33	1.23
6.25	12.5	-1.05	0.22	0.68
6.25	18.75	-0.82/-1.10	-0.84/-0.56	0.56/0.85
6.25	25.0	-0.90	-0.74	0.72
25.0	0.0	-0.20	0.47	1.29
25.0	25.0	-0.71	0.17	0.87
11.1*	11.1	-0.60	0.37	1.08

* Wang *et al.*⁹⁵

E_{ads} (energía de adsorción). E_{dis} (energía disociación). E_{a} (energía de activación)

Consideremos primero la interacción de una sola molécula de agua (cobertura del 6.25%) con el modelo de superficie (4x4), Figura 4.10. Como se puede observar, la presencia de átomos de potasio en la superficie aumenta drásticamente la energía de adsorción de -0.36 eV (sin K) a -1.10 eV (18.75% K), donde se encuentra el máximo de adsorción, ya que para un cubrimiento del 25% de potasio la energía de adsorción del agua desciende ligeramente hasta -0.90 eV. Para una superficie cubierta en un 25% de agua, Figura 4.11, se cumple el aumento drástico de -0.20 eV (sin K) a -0.71 eV (25.0% K), pero debido a la saturación de la superficie con los adsorbatos (25% H₂O -25%K) provoca un valor ligeramente inferior (-0.71 eV) con respecto a la situación de menor cantidad de agua ya mencionada, (-0.90 eV).

Con respecto a las energías de disociación del agua, podemos ver que la presencia de iones potasio adsorbidos aislados, correspondiente a cubrimientos de 6.25% K y 12.5% K, no ayuda lo suficiente a estabilizar las especies hidroxilo que se generan en la superficie. Al menos en comparación con la fuerte estabilización que presenta la molécula de agua, en el caso de los cubrimientos más elevados como son 18.75% y 25.0% de potasio. Por dicha razón, el proceso de disociación es más endotérmico a bajas concentraciones de potasio (0.33 eV y 0.22eV) que cuando no se ha añadido K (0.12 eV). Sin embargo, en las concentraciones más altas de potasio estudiadas, los iones K⁺ estabilizan los hidroxilos procedentes de la disociación de agua haciendo el proceso exotérmico.

Este comportamiento puede entenderse si consideramos que con una cobertura de potasio muy baja, los iones K⁺ están relativamente separados entre sí y actúan como centros aislados que podrían estabilizar una molécula de agua o una especie hidroxilo. En la Figura 4.12 se muestra la estructura de los estados inicial, estado de transición y estado final de la disociación. Podemos observar como el agua se une a la superficie interactuando con el ion K⁺ y orientando los átomos de hidrógeno hacia la superficie metálica. Después de la disociación, el grupo

hidroxilo parece unirse tanto al ión K^+ como a un átomo de cobre. Estos valores concuerdan con los indicados por Wang *et al.*⁹⁵. La situación cambia cuando la superficie con un 6.25% de H_2O está prácticamente cubierta de iones K^+ (25% K y 18.75% K). Más allá del incremento de la energía de adsorción ya comentado, se observa un cambio sobresaliente en la energía de disociación, siendo el proceso ahora claramente exotérmico. Además, lo más importante para la reactividad del sistema, la barrera para la disociación, cae casi a la mitad.

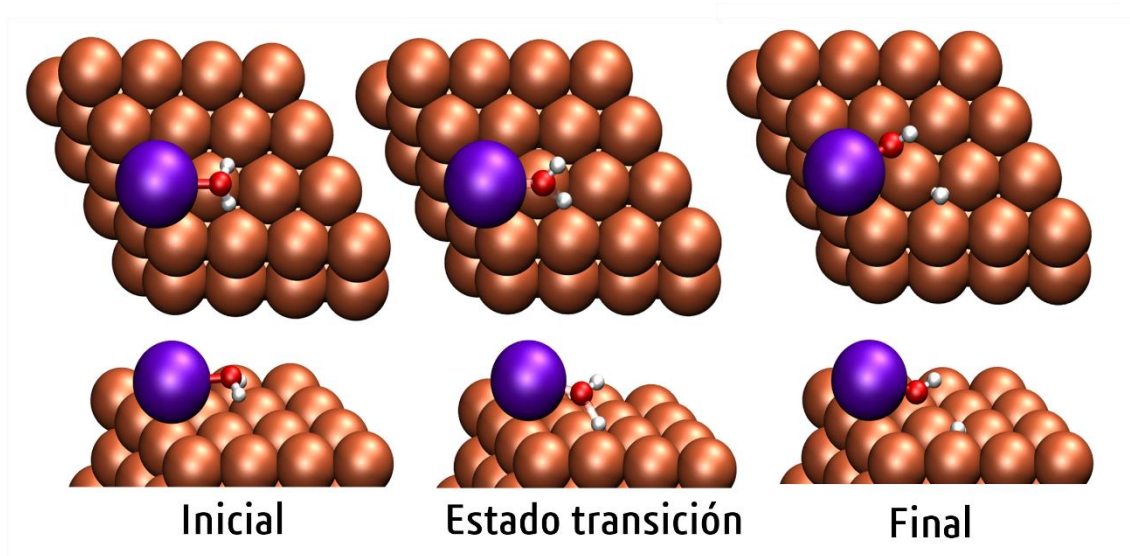


Figura 4.12. Geometrías optimizadas del estado inicial (izquierda), estado de transición (centro) y estado final de la disociación (derecha) del modelo de superficie de cobre (111) con cubrimiento de 6.25% de agua y de potasio. Código de color: Cu. Cobrizo, K, morado, O, rojo y H, blanco.

Este comportamiento podría entenderse analizando las geometrías de los estados inicial, de transición y final reportados en la Figura 4.13. Como se puede ver, la optimización del estado inicial muestra que el agua adsorbida se coordina a 2 iones K^+ , y se ubica justo entre ellos, apantallando así su repulsión electrostática. Por supuesto, esta configuración es consistente con la alta energía de adsorción estimada a partir de nuestros cálculos de DFT. Esta disposición especial, en la que el átomo de oxígeno se encuentra entre dos iones K^+ , se mantiene a lo largo de la ruta de reacción, lo que finalmente conduce a un grupo hidroxilo que une

los tres cationes (Figura 4.13.c). Con respecto al átomo de hidrógeno, forma un enlace H-Cu con los átomos de la superficie en todos los casos, situándose preferentemente en un hueco fcc. Dado que los átomos de cobre de la superficie cercanos a los sitios K están cargados negativamente, la ruptura del enlace O-H involucrada en esta disociación podría atribuirse como de tipo heterolítico. Atribuimos a esta disposición atómica especial la notable disminución de la energía de activación calculada para la disociación del agua. En otras palabras, para un efecto de promoción eficaz, los iones potasio depositados deben ubicarse relativamente cerca entre sí para permitir que los iones hidroxilo que provienen de la disociación del agua se estabilicen mediante la formación de puentes entre los iones K^+ vecinos. Además, la presencia de iones K^+ cercanos asegura también, la presencia de los centros cobre necesarios para unir el protón resultante de la disociación.

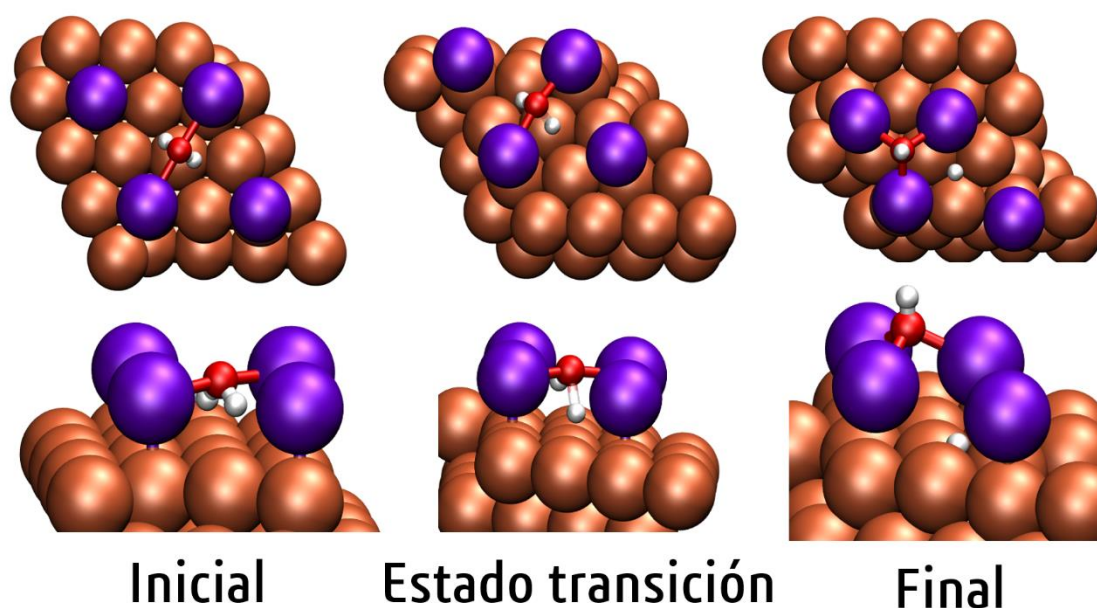


Figura 4.13. Geometrías optimizadas del estado inicial (izquierda), estado de transición (centro) y estado final de la disociación (derecha) de agua del modelo de superficie de cobre (111) con cubrimiento de 25% de potasio. Código de color: Cu, cobrizo, K, morado, O, rojo y H, blanco.

Este efecto no solo afecta a los productos de disociación, sino también a la barrera de activación. Por tanto, el efecto promotor de la deposición de potasio se debe a

su disposición en la superficie. Esta afirmación es consistente con la pequeña influencia que juega el cubrimiento de agua, ya que, como se muestra en la Tabla 4.3.2.2, aumentar la cobertura de agua al 25% solo hace que la reacción sea ligeramente endotérmica, mientras que la activación (la barrera) permanece prácticamente sin cambios, en comparación con un cubrimiento menor de agua. Para comprender el efecto que el cubrimiento de K produce sobre la reactividad de nuestro sistema, debemos volver a la idea mencionada anteriormente del límite de cobertura "teórico" para una monocapa de potasio sobre la superficie de cobre (111) que es del 25%, por simples consideraciones geométricas. Dicho cubrimiento está muy cerca del cubrimiento al que se alcanza el máximo de actividad en la producción de hidrógeno observado experimentalmente, Figura 4.14. Desde un punto de vista computacional, los efectos de aumentar la cobertura de potasio más allá de este límite son relevantes para su análisis. Nuestros cálculos muestran que aumentar la cobertura más allá del 25% conduce a que los átomos de potasio empiecen a formar una segunda capa. Aunque la capa de potasio subyacente todavía está cargada positivamente ($q_K = 0.63 |e|$), los átomos de potasio adicionales de la segunda capa no se oxidan ($q_K = \sim 0 |e|$). Su interacción con la superficie subyacente de K/Cu también parece ser más débil, siendo la energía de adsorción de -0.87 eV (casi la mitad de la encontrada para el 25%. -1.71 eV). Este hecho se correlaciona muy bien con la evolución de la actividad catalítica con el cubrimiento de potasio experimentalmente observada: aumenta continuamente desde 0% hasta alrededor de 18.75% - 25%, disminuyendo a partir de ese cubrimiento. Suponiendo que, para obtener la mayor actividad, se necesita tanto la presencia de K^+ como algo de cobre disponible en la superficie, a medida que aumenta la cobertura de K, la actividad aumenta. Sin embargo, más allá del 25% de cubrimiento de potasio, los átomos de potasio adicionales realmente comienzan a cubrir el sistema K/Cu con una segunda capa, disminuyendo la disponibilidad de pares superficiales de K^+ / Cu y, por lo tanto, dificultando la reacción.

Además, los átomos de potasio en una segunda capa estarán más libres para reaccionar con CO y formar especies de carbonato que eventualmente podrían parar la reacción de WGS. ^{115, 116}

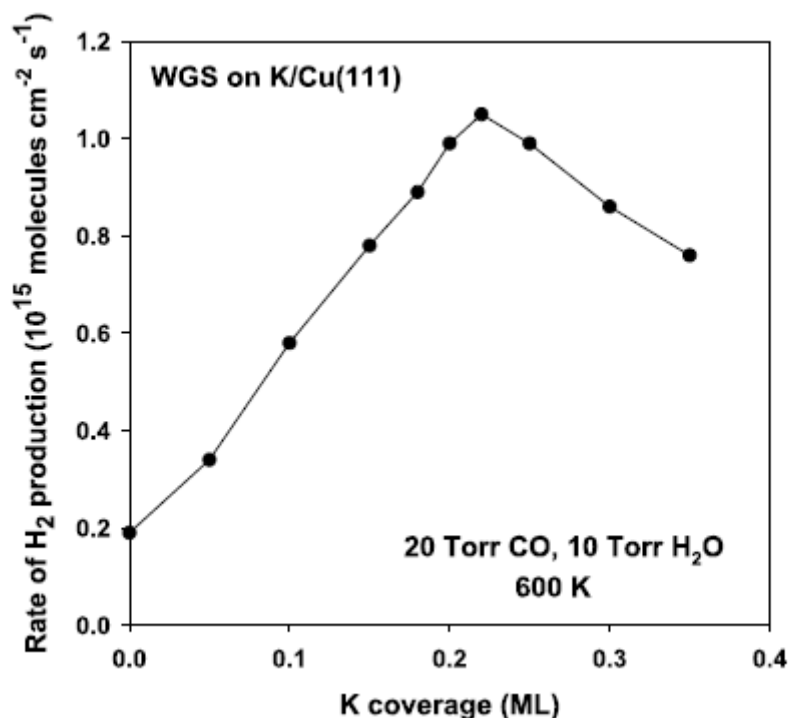


Figura 4.14. Producción de H₂ durante la reacción de WGS sobre el sistema K/Cu(111).

$T=600\text{K}$, $P_{\text{CO}}=20\text{Torr}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=10\text{Torr}$. ¹¹⁴

Interacción H₂O - Au(111).

Al igual que en el caso de la superficie metálica de cobre, iniciamos nuestro estudio con la adsorción de agua en una superficie de oro (111) limpia y sin defectos. Según los datos bibliográficos de estudios teóricos previos,^{112, 104, 117} la molécula de agua se adsorbe en posición top, plana y paralela a la superficie, con el oxígeno ligeramente desplazado respecto al átomo metálico, geometría que puede observarse en la Figura 4.15. La energía de adsorción sobre el oro sin presencia de potasio es de **-0.24 eV**, estando en consonancia con la bibliografía, -0.14 eV (dato utilizando PW91). La distancia molécula-superficie es de 2.63Å en el caso de Phatak *et al.*¹¹² y **2.84 Å** en nuestro estudio. En el caso del cobre ya vimos que el efecto de aumentar el cubrimiento de agua era pequeño en la reactividad

del sistema K/Cu, por lo que, en el caso de la superficie de oro, únicamente vamos a estudiar el cubrimiento de 6.25% de agua. Pasamos por tanto al estudio de la coadsorción del agua con el potasio sobre la superficie de oro (111).

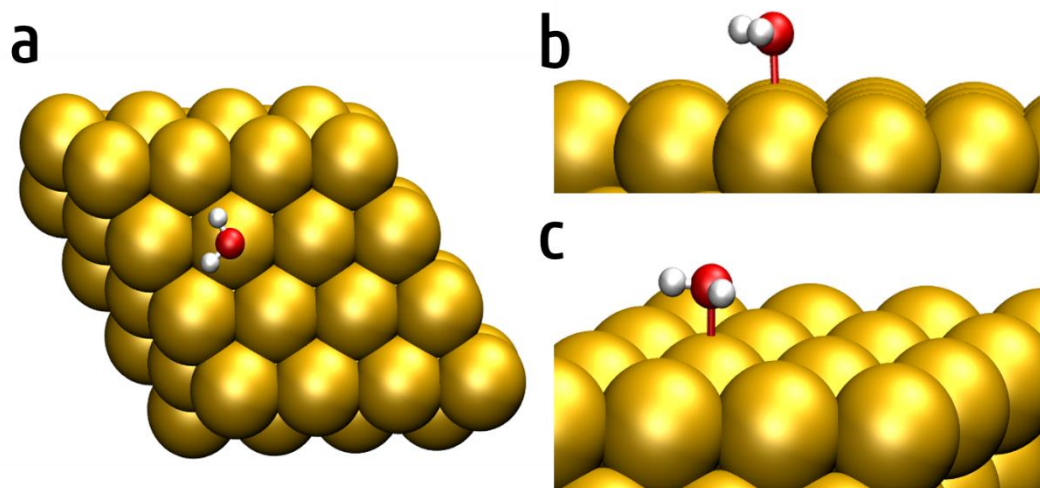


Figura 4.15. Geometría optimizada de la adsorción de agua sobre superficie de oro (111). Código de color: Au, amarillo, O, rojo y H, blanco.

Interacción H₂O -K/Au(111).

Para estudiar el efecto de la deposición de potasio sobre la superficie de oro (111) en la adsorción y disociación del agua se han estudiado los mismos cubrimientos de potasio, que en el caso del cobre: 6.25% (1 átomo de K cada 16 átomos de Au de superficie), 12.5% (2 átomos de K cada 16 átomos de Au de superficie) 18.75% (3 átomo de K cada 16 átomos de Au de superficie) y 25% (4 átomos de K cada 16 átomos de Au de superficie). Es importante destacar que estos dos últimos cubrimientos, 18.75% y 25%, son justamente los valores a los que se observa la mayor actividad catalítica experimentalmente y no se debe olvidar que la cobertura del 25%, se encuentra cerca del límite práctico para la monocapa de potasio (31.25%K). Los datos estructurales y los valores calculados de las energías para la adsorción, disociación y las barreras de disociación se muestran en la Tabla 4.3.2.3.

Tabla 4.3.2.3. Energía de adsorción, energía de disociación y energía de activación del agua con cubrimiento 6.25.0% de agua en función del cubrimiento de potasio sobre la superficie de Au(111).

Referencia	Nº capas atómicas	Modelo de superficie	DFT	Cubrimiento K (%)	E _{ads} H ₂ O (eV)	E _{dis} (eV)	E _a (eV)	d _{Au-O} (Å)
Phatak <i>et al.</i> ¹¹²	3(3/0)	P(3x3)	PW91	0	-0.14	1.25	1.80	2.63
Este trabajo	4 (2.2)	p(4x4)	PBE	0	-0.24	1.72	1.87	2.84
Este trabajo	4 (2.2)	p(4x4)	PBE	12.5	-0.02	0.99	-	3.29
Este trabajo	4 (2.2)	p(4x4)	PBE	18.75	-0.04	0.13	-	3.01
Este trabajo	4 (2.2)	p(4x4)	PBE	25.0	-0.08	-0.02	0.70	2.88

Como se puede ver por los datos reflejados en la Tabla 4.3.2.3, la presencia del potasio no favorece la adsorción de las moléculas de agua, pasando de una adsorción -0.24 eV sin presencia de potasio, a la tercera parte en presencia de un cubrimiento alto de potasio (-0.08 eV). Por el contrario, pese a no estar favorecida la adsorción, la presencia de potasio provoca la disminución de la energía de disociación, de un valor de 1.72 eV a valores prácticamente termoneutros (-0.02eV), seguramente debido a la estabilización de los grupos hidroxilos por parte del potasio (Figura 4.16) y a la disminución de la energía de activación (de 1.87 a 0.70 eV).

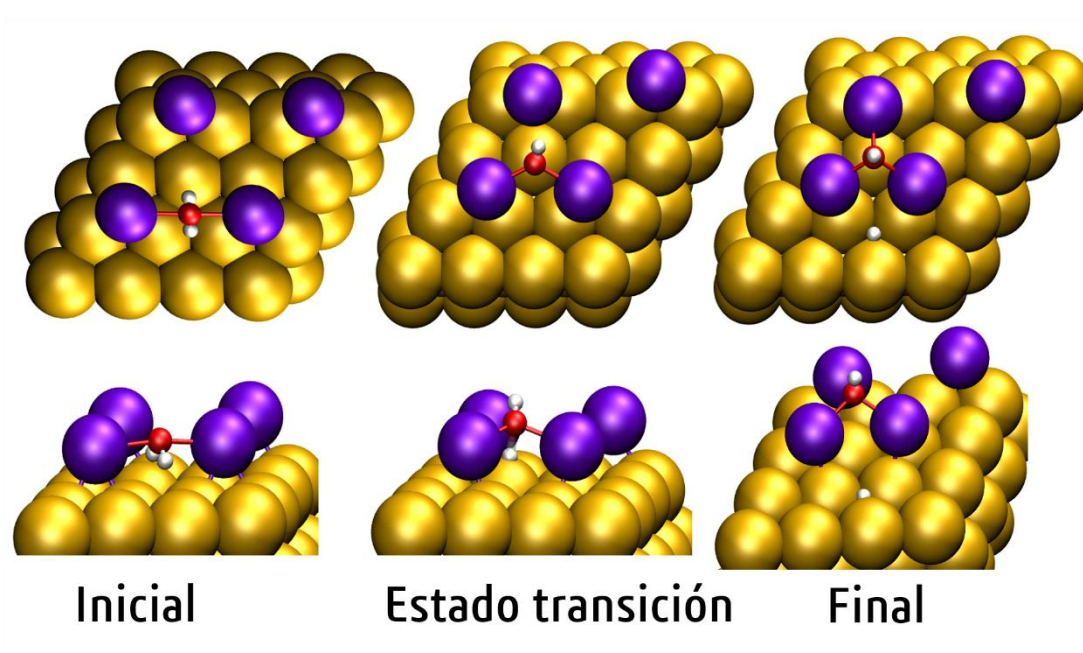


Figura 4.16. Geometrías optimizadas del estado inicial (izquierda), estado de transición (centro) y estado final de la disociación (derecha) del modelo de superficie de oro (111) con $\theta=25\%$ de potasio. Código de color: Au, amarillo, K, morado, O, rojo y H, blanco.

Estudiando las cargas de Bader del sistema se observa cómo la presencia de los potasios sigue provocando la acumulación de carga negativa en la superficie de oro y la polarización de la misma, concentrada en la capa superficial. Dicha carga es sutilmente menor en presencia de agua, (Tablas 4.3.1.3 y 4.3.2.4). Lo representativo en este caso, es ver si la molécula de agua se carga debido al promotor. Según los resultados obtenidos de las cargas de Bader, se puede ver que la molécula de agua tiende a coger carga ligeramente al adsorberse como consecuencia de su interacción con el potasio, dicha carga negativa crece entre -0.09 a -0.15 con el crecimiento del cubrimiento de potasio. Analizando las cargas del conjunto del modelo computacional se observa que dicha carga proviene mayoritariamente del potasio, el cual se oxida aún más para ceder carga a la molécula del agua. Por lo tanto, el efecto promotor del potasio es debido a que cede carga a la molécula directamente.

Tabla 4.3.2.4. Carga de Bader (*e*) de la superficie de oro y cada capa en función del cubrimiento de potasio con el agua adsorbida.

Capa	% Cubrimiento potasio			
	0	12.5	18.75	25
1	-0.52	-1.71	-2.33	-2.83
2	0.42	0.22	0.13	0.07
3	0.57	0.49	0.48	0.44
4	-0.47	-0.60	-0.64	-0.67
Carga total Au(111)	0.00	-1.60	-2.36	-2.98
Carga H₂O	0.02	-0.09	-0.10	-0.15

Adsorción de monóxido de carbono

El monóxido de carbono interacciona con la superficie metálica a través del conocido mecanismo de donor-aceptor propuesto por Blyholder.¹¹⁸ El CO dona carga al metal a través de un enlace sigma y el metal retro-dona carga al CO mediante un enlace pi. Por eso, la interacción del CO con un átomo metálico crece en el sentido $M^+ > M > M^-$, ya que conforme el átomo receptor tiene más carga negativa más difícil le resulta al CO poder donar su carga a dicho átomo mediante enlace sigma. Por ejemplo, la interacción del CO con un átomo de Au sigue la tendencia -1.86 eV (Au⁺), -0.92 eV (Au), 0.02 eV (Au⁻).¹¹⁹

Interacción CO - Cu(111).

Iniciamos el estudio de la adsorción del monóxido de carbono sobre una superficie limpia de cobre (111). De los cuatro sitios de adsorción diferenciados presentes en esta superficie metálica ya mencionados, *on top*, *bridge*, *fcc* y *hcp*; se observa en las energías de absorción obtenidas (Tabla 4.3.2.5) la preferencia como lugar de adsorción del CO es sobre los huecos fcc y hcp, -1.15 eV y -1.14 eV; aunque en todos los sitios estudiados la interacción carbono-metal es favorable.

Tabla 4.3.2.5. Energía de adsorción del monóxido de carbono sobre la superficie Cu(111) en función de la posición y el cubrimiento de potasio.

Posición CO	Cubrimiento K (%)			
	0	6.25	18.75	25.0
Top	-0.97		-0.94	-0.35
Bridge	-1.06			
Fcc	-1.15		-1.69	-1.54
Hcp	-1.14	-1.29	-1.59	-1.49

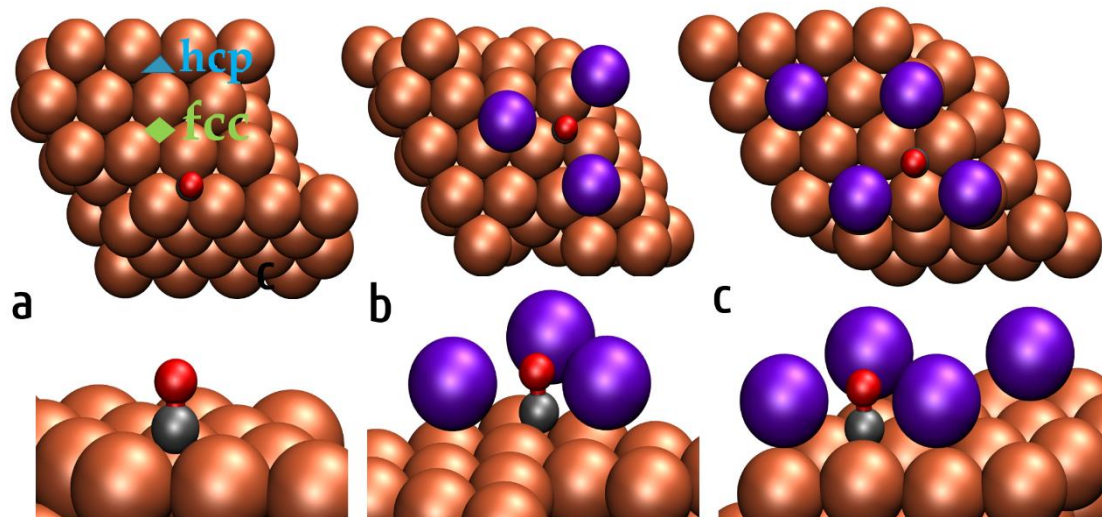


Figura 4.17. Geometrías optimizadas de los modelos de adsorción de monóxido de carbono sobre la superficie (4x4) de Cu(111) con cubrimiento de a) 0%, b) 18.75% y c) 25% de potasio.

Código de color: Cu, cobrizo, K, potasio, O, rojo y H, blanco.

En presencia del potasio, las energías de adsorción se ven afectadas Figura 4.18. En el caso de la posición *on top*, la energía de adsorción disminuye al aumentar el cubrimiento del metal alcalino. Sin embargo, en las dos posiciones preferentes, *fcc* y *hcp*, el aumento del cubrimiento favorece la adsorción del monóxido de carbono, presentando su máximo en el cubrimiento de 18.75%. Además, se estudió la posibilidad de adsorción directa del CO sobre los átomos de potasio,

pero dicha interacción resulto muy inferior, -0.19eV , despreciable comparada con la interacción carbono-cobre.

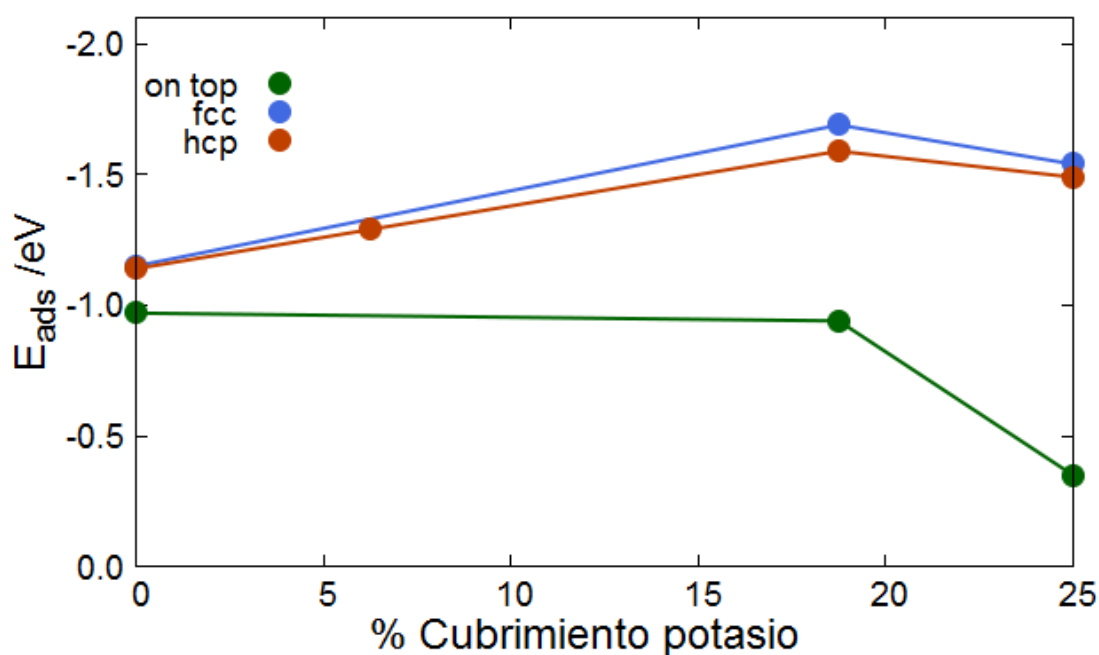


Figura 4.18. Representación gráfica de la energía de adsorción del monóxido de carbono en la superficie de cobre (111) en función del cubrimiento de potasio.

Interacción CO - Au(111).

Para conocer la interacción entre el monóxido de carbono y la superficie de oro, estudiamos dicho fenómeno en presencia y ausencia del metal alcalino. En ausencia del potasio, la adsorción del CO está favorecida termodinámicamente, con valores en torno a -0.40eV , en las posiciones *on top* y *fcc*, Tabla 4.3.2.6. Sin embargo, al introducir el metal alcalino en cualquiera de los cubrimientos estudiados, dicha adsorción no está favorecida, con energías de entre 0.30 y 0.50eV . Estos resultados llamaron nuestra atención, pues las geometrías obtenidas de las optimizaciones mostraban el monóxido de carbono sobre la superficie metálica e interaccionando el O con uno de los potasios depositados en la superficie. Ello nos llevó a estudiar más a fondo la cuestión, encontrando que existe una barrera de desorción. En otras palabras, existe un equilibrio entre las moléculas de CO adsorbidas y desorbidas, y en función de la temperatura a

la cual se realice la reacción se favorecerá el desplazamiento del equilibrio hacia una forma u otra. Desde un punto de vista experimental, el gas impacta con la superficie y si la energía cinética es suficiente, mayor que la barrera para adsorberse, se quedará adsorbido y no se desorberá hasta obtener la energía necesaria para superar la barrera de desorción.

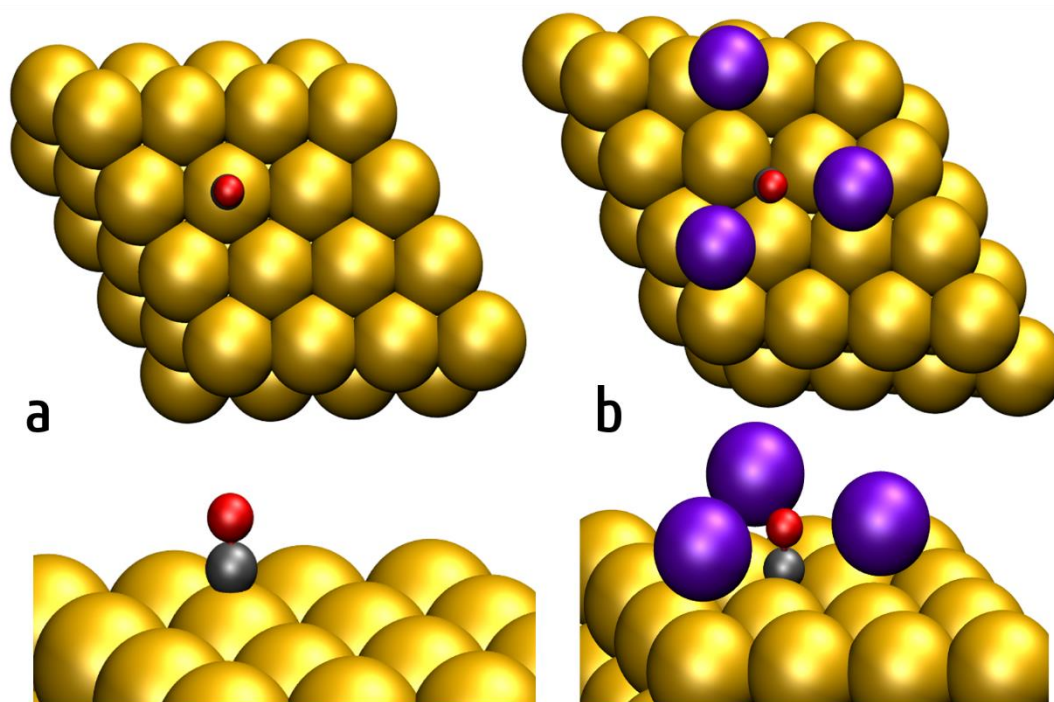


Figura 4.19. Geometrías optimizadas de los modelos de adsorción de monóxido de carbono sobre la superficie (4x4) de cobre (111) con cubrimiento de a)0% y b) 18.75% de potasio. Código de color: Cu, cobrizo, K, potasio, O, rojo y H, blanco.

Tabla 4.3.2.6. Energía de adsorción del monóxido de carbono sobre la superficie de oro (111) en función de la posición y el cubrimiento de potasio.

Posición CO	Cubrimiento K (%)			
	0	12.5	18.75	25.0
Top	-0.42	0.51	0.35	0.30
Fcc	-0.39			

En definitiva, la presencia del potasio, no favorece la adsorción y, por lo tanto, el inicio de la reacción de desplazamiento de agua que vamos a estudiar a continuación.

En conclusión, de este apartado 4.3.2 obtenemos que la adsorción de ambos adsorbatos agua y monóxido de carbono se ve favorecida por la presencia del metal alcalino sobre la superficie de cobre (111) pero desfavorecida en el caso de la superficie de oro (111). En ambas superficies afecta el cubrimiento de potasio por lo que para estudiar la reacción de desplazamiento de agua utilizaremos dos modelos con distinto cubrimiento.

4.3.3. Reacción de desplazamiento de agua

En el mundo químico, la reacción de desplazamiento de agua o *Water gas shift reaction* (WGS) es ampliamente conocida como se ha mencionado anteriormente. En ella, a partir de agua y monóxido de carbono se obtiene dióxido de carbono e hidrogeno. Por ello, es una reacción clave para la producción de hidrógeno puro.



La formulación del mecanismo e identificación de los intermedios estables de la reacción es vital para el diseño de catalizadores adecuados, cinética y termodinámicamente, y para la obtención de la selectividad y actividad deseadas.

El mecanismo de esta reacción se puede proponer de varios modos diferentes: mecanismo redox: $(CO^* + O^* \rightarrow CO_2(g))$; mecanismo asociativo o vía carboxilo: $CO^* + OH^* \rightarrow COOH^* \rightarrow CO_2(g) + H^*$; y mecanismo vía formiato $CO^* + H^* + O^* \rightarrow CHO^* + O^* \rightarrow HCOO^{**} \rightarrow CO_2(g) + H^*$. La bibliografía indica que pese a ser el mecanismo redox el más común para la reacción de desplazamiento de agua, en el caso de catalizadores con base de cobre el mecanismo preferente es vía carboxilo,^{44, 120} quedando constatado por un estudio exhaustivo de los intermedios de reacción.¹¹⁰ Por ello, vamos a centrar nuestros

estudios en dicho camino de reacción para poder conocer el efecto del metal alcalino como promotor, Figura 4.20.

En el caso del catalizador con base de oro, la bibliografía indica que el oro en formato *bulk* no es activo para la reacción de desplazamiento de agua. Sin embargo, ha sido estudiado ampliamente en combinación con óxidos, en formato nanopartícula o como soporte de nanopartículas del óxido. En dichos estudios, unos autores observan una preferencia del mecanismo de reacción vía redox^{121,122} y otros estudian el mecanismo vía carboxilo.^{123,124} En los resultados experimentales que comparan la actividad de K/Cu(111) y K/Au(111), Figura 4.21, se observa una evolución muy similar de la actividad con el cubrimiento de K, lo cual parece sugerir que ambos están evolucionando a través de un mismo mecanismo.

Así pues, a la vista de los hechos experimentales y de la bibliografía parece acertado estudiar la actividad vía carboxilo en ambos catalizadores, lo cual, además, nos permitirá comparar los caminos de reacción en ambos y destacar las principales similitudes y diferencias.

Para que la reacción siga el mecanismo vía carboxilo, a grandes rasgos, deben reaccionar el monóxido de carbono y el grupo hidroxilo (procedente de la disociación del agua) para formar el grupo carboxilo, y seguidamente dicho grupo debe ceder el hidrógeno dando lugar a dióxido de carbono (que desorbe); finalmente los dos átomos de hidrógeno (el procedente de la disociación y el liberado por el grupo carboxilo) deben recombinar para formar el hidrógeno, que desorbe, Figura 4.20. No debemos olvidar que en la realidad coexisten diversos caminos y reacciones, aunque uno de ellos sea el principal o determinante. Por ello es probable que se forme, por ejemplo, el intermedio HCO, a partir del cual se podrían seguir otros caminos de reacción. Nosotros nos centraremos en la reacción de WGS vía carboxilo que, basándose en la bibliografía y en los hechos experimentales, pensamos que puede ser el mecanismo determinante.

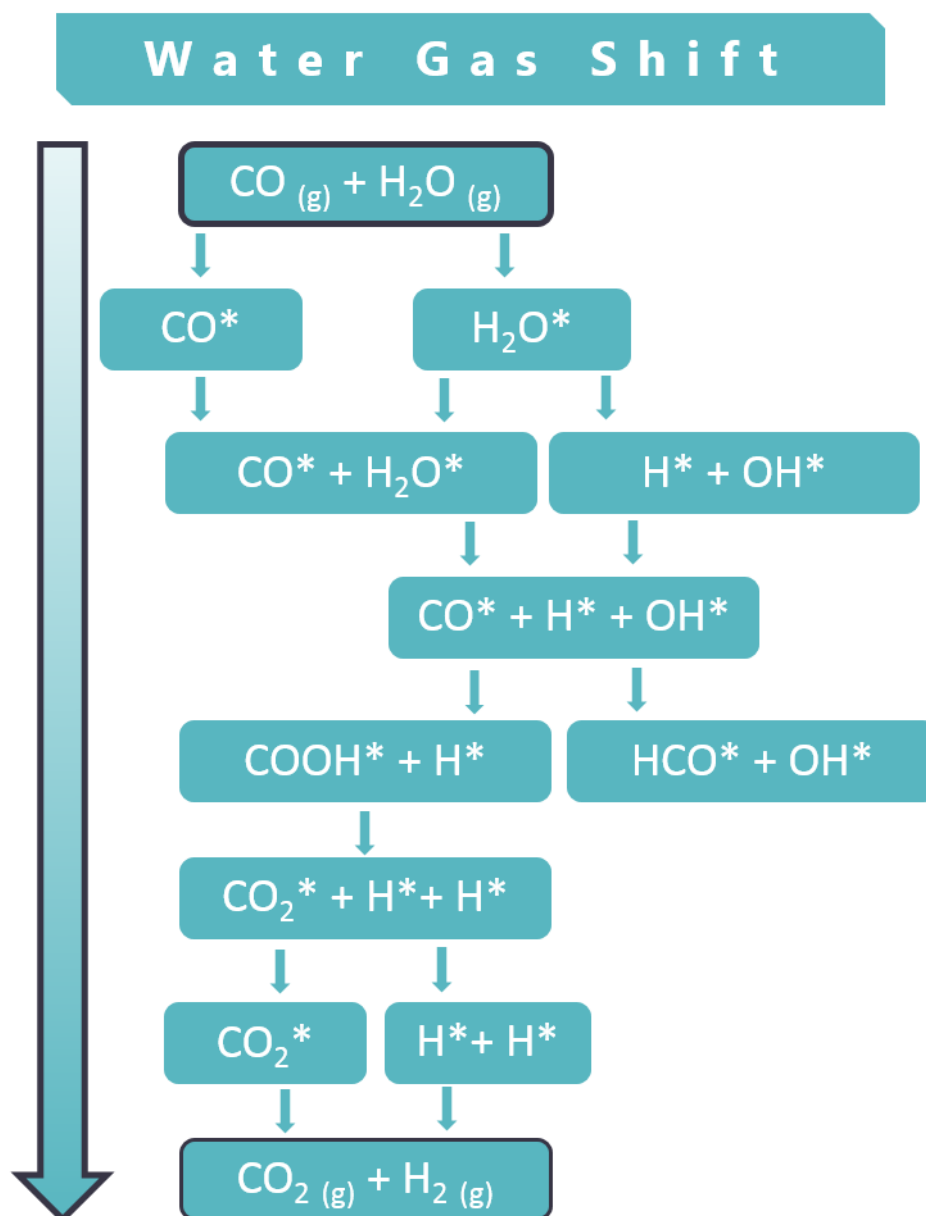


Figura 4.20. Esquema de las etapas de la reacción de desplazamiento de agua (WGS) vía carboxilo.

Para el estudio de esta reacción se han utilizado los catalizadores de base cobre (111) y oro (111) con dos cubrimientos del promotor potasio diferentes, 18.75% y 25%. Dichos cubrimientos se han escogido porque abarcan precisamente el rango de mayor actividad catalítica experimental de estos sistemas, cuyos resultados proceden del grupo de investigación de José A. Rodríguez en el *Brookhaven National Laboratory*, Figura 4.21.

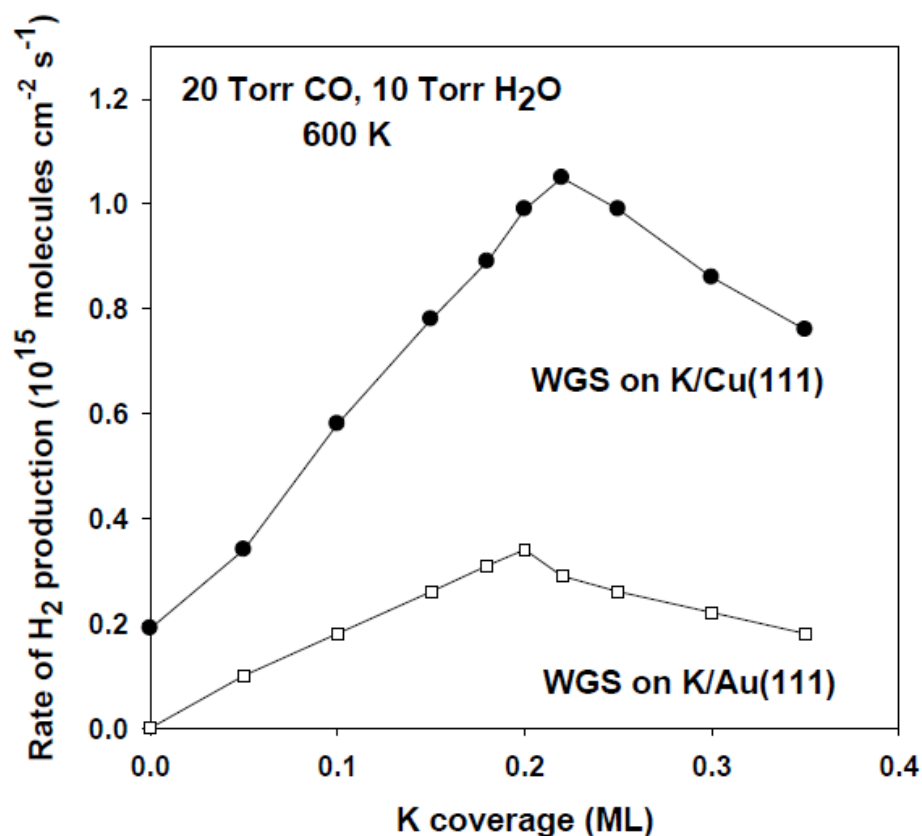


Figura 4.21. Producción de hidrógeno durante la reacción de WGS sobre los sistemas K/Cu(111) y K/Au(111).

Comenzaremos con el sistema basado en Cu con cubrimiento de 25% de potasio (25% K/Cu(111)).

Para iniciar la reacción es necesario la adsorción de los reactivos, monóxido de carbono sobre el metal y el agua en la interfase K/Cu. Según los resultados obtenidos en este estudio, la adsorción molecular de los mismos es de -1.54 eV y -0.90 eV, respectivamente, por lo que la reacción se iniciará sin problemas con la adsorción de ambos reactivos. Existiría la posibilidad de una adsorción disociativa del agua, pero los cálculos realizados nos hicieron descartar dicho inicio de reacción, Figura 4.22.

En la etapa tres de esta reacción, se produce la disociación del agua favorecida termodinámicamente por la presencia del potasio. Seguidamente, se puede

producir la unión del CO con el hidroxilo o con el hidrógeno, dando lugar al grupo carboxilo (-COOH) o al grupo carbonilo (-CHO), respectivamente. Esta es una de las etapas de mayor coste energético, 1.32 eV y 0.60 eV, respectivamente. Se podría pensar en seguir por el grupo carbonilo, pero para terminar en los productos de la reacción de WGS, el sistema tendría que pasar por el formiato cuya formación es mucho más costosa energéticamente en este sistema ya que conllevaría la disociación del enlace O-H del hidroxilo KOH. De manera que no tendría más remedio que volver atrás y pasar por el carboxilo. Se puede considerar, por tanto, como una vía muerta (de cara a la WGS), como un desvío que no puede llevar a los productos de la WGS y que compite con la reacción más directa. Continuando por tanto con el grupo carboxilo, éste debe liberar el hidrógeno. En esta etapa el H está apuntando hacia arriba. A este carboxilo le llamamos *cis* porque los dos O también apuntan hacia arriba). Así que, para poder ceder el H a la superficie de Cu, primero ha de pasar a la configuración *trans*, lo que cuesta sólo -0.15eV. A partir de esta configuración se produce la rotura del enlace O-H, quedando como estado final el dióxido de carbono adsorbido en la superficie de cobre junto a los átomos de hidrógeno.

A partir de esta configuración, se producen de modo indistinto la desorción del dióxido de carbono y la formación y desorción de la molécula de hidrógeno (vías 1 y 1 - B). En la Figura 4.22 se pueden ver representado los diferentes caminos de reacción estudiados.

Además, se estudió la energía requerida para la difusión de monóxido de carbono sobre la superficie de cobre, y observamos que era una energía muy pequeña entre 0-0.1eV e independiente de la presencia o no de agua (molecular o disociada), por lo cual no es determinante para el mecanismo de reacción.

Tabla 4.3.3.1. Energías de los diferentes caminos de reacción en cada paso de la reacción de desplazamiento del agua sobre la superficie de cobre (111) con 25% de cubrimiento.

Paso	Vía 1-B	Vía 1	Vía 2	Vía 3
1	-1.54	-1.54	-0.32	-0.90
2	-2.25	-2.25	-2.25	-1.62
3	-2.87	-2.87	-2.16	-2.87
4	-1.56	-1.56	-1.56	-1.56
5	-1.71	-1.71	-1.71	-1.71
6	-2.27	-2.27	-2.27	-2.27
7	-0.95	-2.16	-2.16	-2.16
8	-0.73	-0.73	-0.73	-0.73

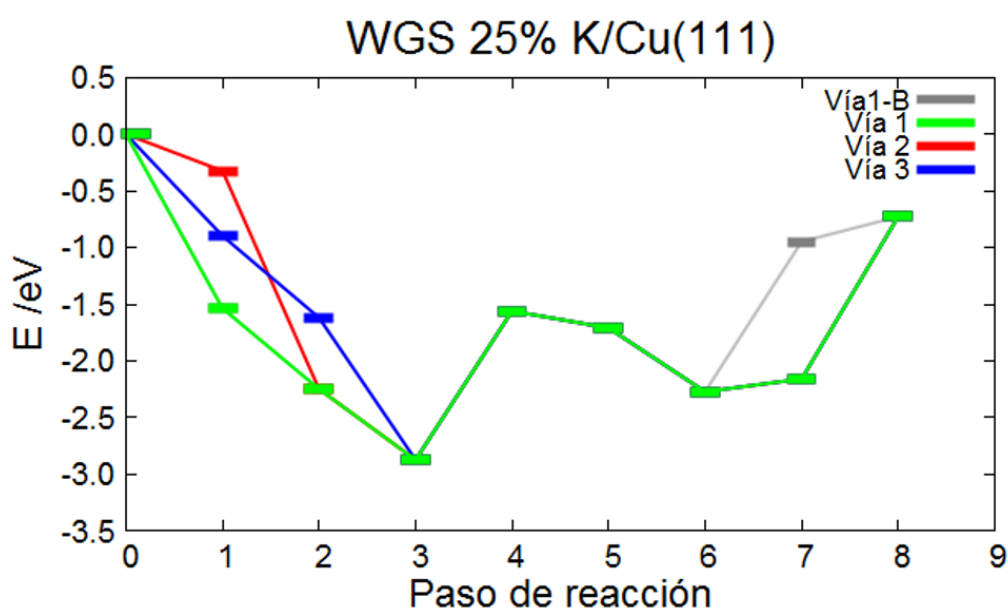


Figura 4.22. Representación de los caminos de reacción para la reacción de desplazamiento de agua. **Vía 1:** paso 1, adsorción CO, paso 2, adsorción agua, paso 3, disociación del agua; paso 4 formación especie carboxilo con H en cis; paso 5, carboxilo con H trans; paso 6 formación dióxido de carbono, paso 7 desorción H₂; paso 8 desorción CO₂. **Vía 1-B:** Vía 1 con paso 7 desorción CO₂ y paso 8 desorción H₂. **Vía 2:** paso 1, adsorción agua, paso 2, adsorción CO, paso 3, disociación del agua; los siguientes pasos son idénticos a los de la Vía 1. **Vía 3:** paso 1, adsorción agua, paso 2, disociación del agua, paso 3, adsorción CO, los siguientes pasos son idénticos a los de la Vía 1.

El camino representado en color verde en la Figura 4.22, se muestra claramente como el camino de mínima energía. En el azul se produce inicialmente una adsorción disociativa del agua que se encuentra menos favorecida que la adsorción del monóxido de carbono seguida de la adsorción y posterior disociación del agua. Además, se observa que la etapa inicial menos favorecida es la adsorción del agua representada en el camino rojo, como se indicó anteriormente. En la etapa final, comparando el camino verde y el gris, se observa perfectamente cómo se encuentra más favorecido la formación y desorción de la molécula de hidrógeno seguida de la molécula de dióxido de carbono. Las energías de la liberación del hidrógeno en primer lugar, 0.11eV y después el dióxido de carbono, 1.43eV; por lo que, siguiendo el criterio de mínima energía, se encontrará más favorecido respecto al orden inverso, con energías de 1.33 eV para el dióxido de carbono y de 0.22eV para el hidrógeno. Las estructuras de dicho camino de mínima energía se encuentran representadas en la Figura 4.23.

En realidad, lo que se puede concluir respecto a la desorción final de productos es que la del hidrógeno se produce mucho más fácilmente que la de CO₂ lo cual, al mismo tiempo, es realmente sorprendente, ya que indica una tremenda interacción del CO₂ con la superficie, abriendo la puerta a la posible actividad de este catalizador también para la síntesis de metanol a través de la reacción CO₂ e H₂. Es resaltable, por tanto, que este sistema es capaz de capturar con tremenda fuerza al CO₂.

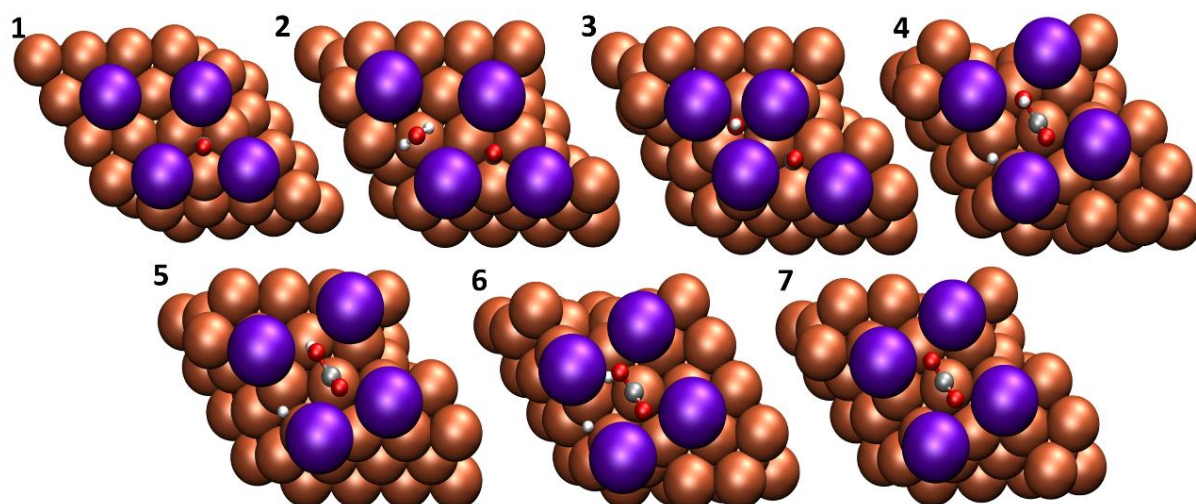


Figura 4.23. Geometrías optimizadas de los pasos de la reacción WGS del camino de mínima energía sobre el sistema 25% K/Cu(111) Código de color: Cu. Cobrizo, K, morado, C, gris, O, rojo y H, blanco.

Centrándonos en el camino de reacción de mínima energía (vía 1), las barreras energéticas para la disociación del agua, 0.53 eV y rotura del grupo carboxilo, 0.23 eV, son moderadas. Sin embargo, la formación del grupo carboxilo es la etapa más costosa con una barrera de 1.51 eV, Figura 4.24.

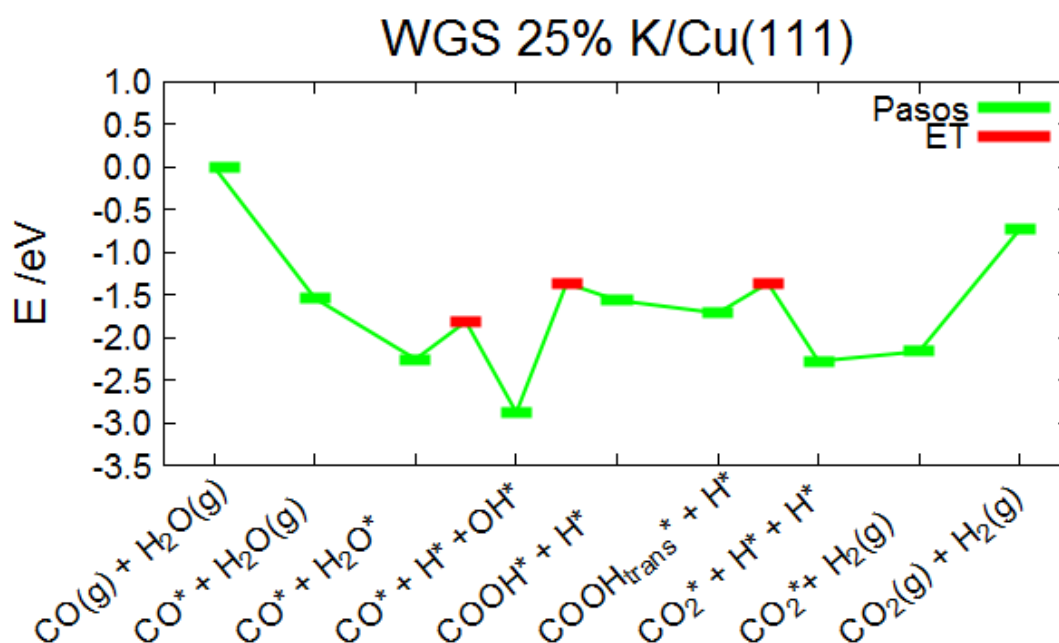


Figura 4.24. Representación del camino de reacción termodinámico para la reacción de desplazamiento de agua 25% K/Cu(111) y principales barreras (rojo) del proceso.

A continuación, pasaremos a exponer los resultados obtenidos con la utilización del catalizador con cubrimiento de 18.75 % de potasio sobre cobre (18.75 % K/Cu(111)). Si comparamos la Figura 4.22 y 4.26 no se observan diferencias muy significativas, en cuanto a los caminos de reacción con cubrimiento 25% y 18.75% de potasio. Son todas las diferencias inferiores a 0.35 eV comparando los pasos de reacciones con los dos cubrimientos. Sin embargo, cabe destacar, que con el cubrimiento del 18.75% la adsorción y disociación del agua, sin la presencia del monóxido de carbono, está más favorecida teniendo energías de -1.10eV y -0.90 eV, con 18.75% y 25% respectivamente. Lo que propicia una mayor cantidad de hidroxilos disponibles para la etapa de formación del grupo carboxilo, cuya barrera para la formación del enlace carbono-oxígeno disminuye ligeramente, ~0.15 eV.

Como en la reacción de WGS es conocido que uno de los factores limitantes es la disociación de agua, la caída de actividad comparando el cubrimiento del 18.75% y el 25% puede ser debida a un aumento en la barrera de disociación de agua de un 25%, 0.56eV y 0.72eV, respectivamente (Tabla 4.3.2.2, Figura 4.26). Dicha diferencia puede deberse a la interacción del hidroxilo con los potasios, provocando la formación de un agregado K_3OH , que estabiliza sobremanera el hidroxilo, Figura 4.27. Este hecho puede llevarnos a una explicación de lo que se observa experimentalmente para el caso del Cu, al producirse el punto máximo de actividad con el cubrimiento entorno al 18.75%.

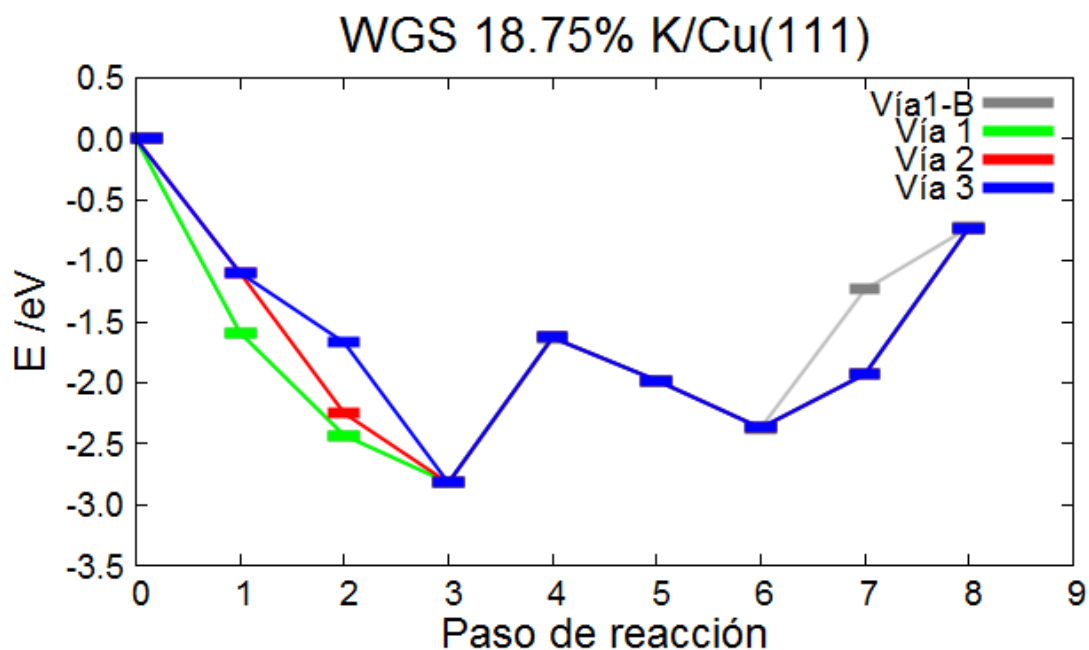


Figura 4.25. Representación de los caminos de reacción para la reacción de desplazamiento de agua. Vía 1: paso 1, adsorción CO, paso 2, adsorción agua, paso 3, disociación del agua; paso 4 formación especie carboxilo con H en cis; paso 5, carboxilo con H trans; paso 6 formación dióxido de carbono, paso 7 desorción H₂; paso 8 desorción CO₂. Vía 1-B: Vía 1 con paso 7 desorción CO₂ y paso 8 desorción H₂. Vía 2: paso 1, adsorción agua, paso 2, adsorción CO, paso 3, disociación del agua; paso 4, formación especie carboxilo con H en cis; paso 5, carboxilo con H trans; paso 6 formación dióxido de carbono, paso 7 desorción H₂; paso 8 desorción CO₂. Vía 3: paso 1, adsorción agua, paso 2, disociación del agua, paso 3, adsorción CO, paso 4, formación especie carboxilo con H en cis; paso 5, carboxilo con H trans; paso 6 formación dióxido de carbono, paso 7 desorción H₂; paso 8 desorción CO₂.

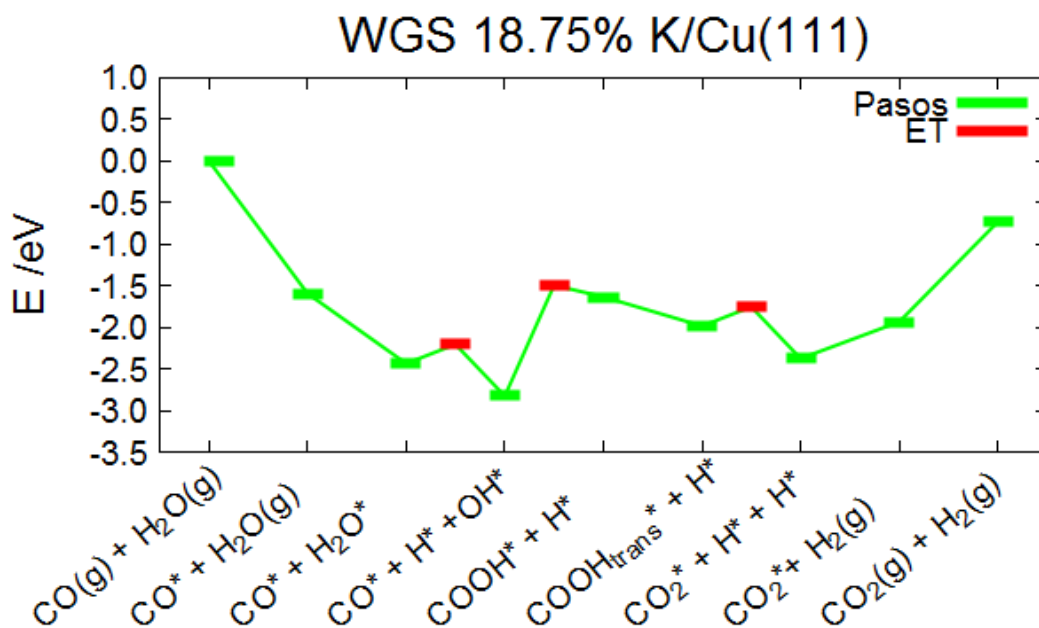


Figura 4.26. Representación del camino de reacción termodinámico para la reacción de desplazamiento de agua sobre 18.75% K/Cu(111) y principales barreras (rojo) del proceso.

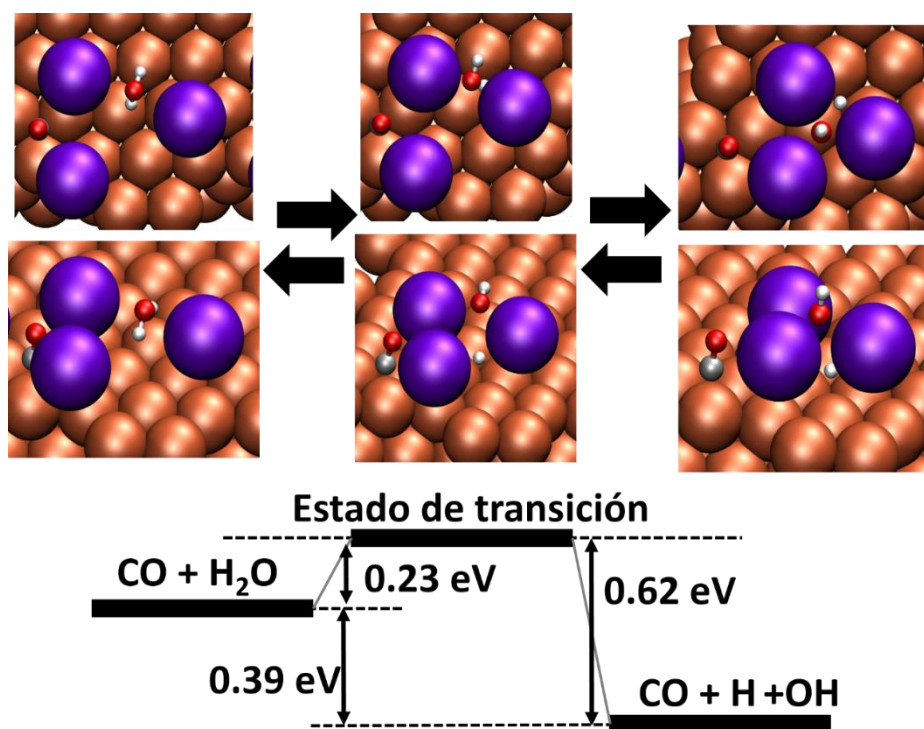


Figura 4.27. Barreras de energía y estado de transición para la disociación de agua sobre sobre el sistema 25% K/Cu(111) Código de color: Cu. Cobrizo, K, morado, C, gris, O, rojo y H, blanco.

A continuación, se explica el mecanismo de reacción, así como las etapas más relevantes, de la reacción WGS utilizando el catalizador con cubrimiento de 18.75% de potasio sobre oro (18.75% K/Au(111)). Se escoge este cubrimiento porque prácticamente coincide con el máximo de actividad catalítica experimental, mientras que el 25% ya supone un descenso notable de actividad en el sistema K/Au.

Es conocido que en las reacciones en las que se utiliza como catalizador un metal puro, suele ocurrir que dicho metal no es capaz de promover la disociación de agua pero, una vez disociada, el resto de los pasos de reacción son exotérmicos y con barreras bajas o moderadas.¹¹ En el oro puro el agua no puede disociarse, pero con la presencia del metal alcalino es posible debido a la reducción de la barrera de disociación a menos de la mitad, 1.81eV sobre el oro puro y 0.70 eV con potasio. Esta sustanciosa caída de la barrera es la que permite que en presencia de potasio el agua se disocie y el catalizador con base de oro sea activo. Un punto débil de la reacción sobre el catalizador K/Au(111) es la débil adsorción del CO. Sin embargo, los resultados indican que dicha adsorción se ve favorecida por la presencia de agua. Es decir, en un ambiente húmedo el CO se adsorbe más fácilmente sobre el sistema catalítico que en un ambiente seco. Lo que provoca que la adsorción del monóxido de carbono no sea independiente de la adsorción del otro reactivo, iniciándose la reacción con la adsorción del agua, para luego propiciar la adsorción del CO. A pesar de todo, este punto débil implicaría que este catalizador no debería funcionar tan bien como se observa experimentalmente. La explicación puede deberse a que, en realidad, bajo condiciones de reacción, el K no permanece como tal sino que se hidroxila completamente pasando de K/Au(111) a KOH/Au(111). Justamente esto es lo que se dilucidará en el siguiente capítulo de esta tesis: el efecto de la hidroxilación del catalizador sobre su actividad catalítica.

En cualquier caso, una vez coadsorbidos los dos reactivos, se producirían los dos pasos decisivos de la reacción: la disociación de agua y la formación del grupo carboxilo, en este caso mucho menos costosa, 0.15 eV, que sobre el sistema catalítico con base Cu (1.19 eV). A partir de la formación del grupo carboxilo, todo el camino de reacción es exotérmico. Únicamente cabe destacar en estas etapas finales que, a diferencia de lo que sucede en el K/Cu, la desorción de ambos productos es exotérmica en K/Au. De manera que, mientras el K/Cu es capaz de capturar el CO₂ el K/Au no puede hacerlo. Esto implica que el K/Cu podría ser un buen catalizador para la síntesis de metanol a partir de CO₂ e hidrógeno, mientras que el K/Au no.

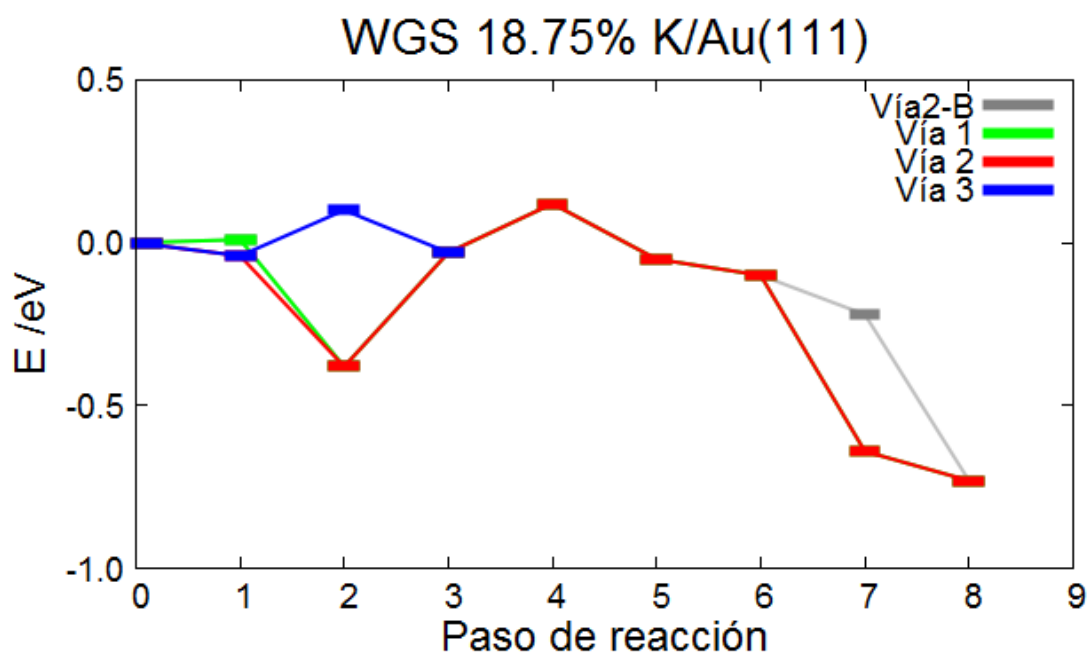


Figura 4.28. Representación de los caminos de reacción para la reacción de desplazamiento de agua. **Vía 1:** paso 1, adsorción CO, paso 2, adsorción agua, paso 3, disociación del agua; **Vía 2:** paso 1, adsorción agua, paso 2, adsorción CO, paso 3, disociación del agua, **Vía 3:** paso 1, adsorción agua, paso 2, disociación del agua, paso 3, adsorción CO. A partir del paso 4 via 1, 2 y 3 son iguales: paso 4 formación especie carboxilo con H en cis; paso 5, carboxilo con H trans; paso 6 formación dióxido de carbono, paso 7 desorción CO₂ y paso 8 desorción H₂. **Vía 2-B** vía 2 con el paso 7 desorción H₂ y paso 8 desorción CO₂.

En resumen, considerando los sistemas K/Cu(111) y K/Au(111) la clave del efecto promotor del potasio estaría en la **acción de los cationes K⁺** producidos por la transferencia de carga del K al metal soporte. La presencia de los cationes K⁺ **mejora la actividad en la adsorción y disociación de agua**, que se considera habitualmente el paso limitante de la reacción de WGS. Este hecho ayuda a explicar, en parte: (i) el aumento de la actividad catalítica en el caso del cobre y (ii) que el **oro pase de ser totalmente inactivo sin K a tener cierta actividad**. Véase la Tabla 4.3.3.2, donde se destaca numéricamente este efecto beneficioso del K en ambos metales.

Tabla 4.3.3.2. Comparación de las energías de adsorción, disociación y activación de una molécula de agua en los diferentes sistemas catalíticos. Todos los valores se expresan en eV.

	Cu(111)	K(18,75%)/Cu(111)	Au(111)	K(18,75%)/Au(111)
Adsorción de H₂O	-0.36	-0.82	-0.24	-0.04
Disociación de H₂O	0.12	-0.84	1.43	0.09
Energía de activación	1.21	0.56	1.87	0.70

5. Interacción hidróxido de potasio-metal, oro o cobre, y promoción de la reactividad

El objeto principal de la presente tesis es el estudio del potasio como agente promotor de la catálisis en la reacción de desplazamiento de agua (*Water-Gas Shift; WGS*). Para aislar el papel concreto que juega dicho promotor se ha analizado la reactividad de la superficie de cobre Cu(111) -que suele tomarse como referencia para la reacción de WGS- y el efecto que causa la presencia del potasio en dicha superficie (véase capítulo anterior).

Sin embargo, la presencia de agua en la reacción de WGS hace que el potasio se hidroxile, de manera que cuando las reacciones alcanzan su estado estacionario el catalizador ya no es K/M(111) sino KOH/M(111). Así pues, el capítulo anterior describe de alguna manera lo que sucede en los primeros momentos de reacción. Falta por analizar de qué manera actúa el catalizador promocionado por el potasio hidroxilado, que representa al catalizador bajo condiciones estacionarias.

Experimentalmente se observa (Figura 4.21) que la actividad catalítica cae cuando se superan cubrimientos del 20-25%. Dichos cubrimientos hacen referencia al número de átomos de K por átomos de metal en la superficie. Como ya se discutió en el capítulo anterior, el tamaño del átomo de K hace que para un cubrimiento superior a 20-25% las superficies de Cu(111) y Au(111) estén de facto completamente cubiertas. Para la reacción de WGS es fundamental que el C del CO pueda interaccionar con el elemento metálico, de ahí la necesidad de que el cubrimiento de la superficie (111) del cobre o del oro no sea completo. La actividad catalítica a partir del 20-25%, cae porque desaparecen lugares metálicos disponibles para la adsorción de las especies que contienen carbono. Cuando el cubrimiento de facto no es completo (inferior al 20-25%) se generan interfases

KOH/M(111) accesibles a los reactivos, que suelen ser los sitios activos en estas dos reacciones.

Desgraciadamente no ha sido posible hacer el cálculo de las barreras de energía, pero sí hemos realizado los cálculos de energía para multitud de caminos posibles. De manera que las conclusiones que se pueden extraer del presente capítulo son de tipo termodinámico y no cinético. A pesar de todo, se pueden deducir varios puntos clave del propio desarrollo energético de la reacción.

5.1. Construcción de un modelo hidroxilado representativo

En los cálculos computacionales es siempre necesario alcanzar un equilibrio entre la representatividad del modelo y el coste computacional. Escogemos por eso una supercelda 4x4 (16 átomos de Cu en superficie) en la que soportamos 3 átomos de K. El cubrimiento de nuestro modelo es por tanto del 18.75%. De este modo el modelo es representativo del sistema experimental en condiciones cercanas al máximo de actividad catalítica tanto para K/Cu(111) como para K/Au(111), situado en torno al 20%.

En el capítulo anterior ya se estudió la interacción de los sistemas K/Cu(111) y K/Au(111) con agua. En dichas simulaciones computacionales se observó que la presencia de un grupo hidroxilo en la superficie hacía que los tres átomos de K se unieran espontáneamente entorno a él formando una pequeña estructura triangular. Partiendo de dicha estructura, basándonos en estudios previos de K_2O_2 ¹²⁵ y buscando la estequiometría 1:1 representativa del sistema KOH/M(111), se unieron otros dos grupos OH. Se estudió también la posibilidad de que las tres unidades KOH estuvieran separadas en superficie, pero era inestable respecto a la agregación. Por tanto, a este cubrimiento, las unidades KOH no sobreviven por separado, sino que tienden a agregarse formando partículas $(KOH)_3$. La estructura más estable encontrada para dicha partícula de 3 unidades de KOH se representa en la Figura 5.1.

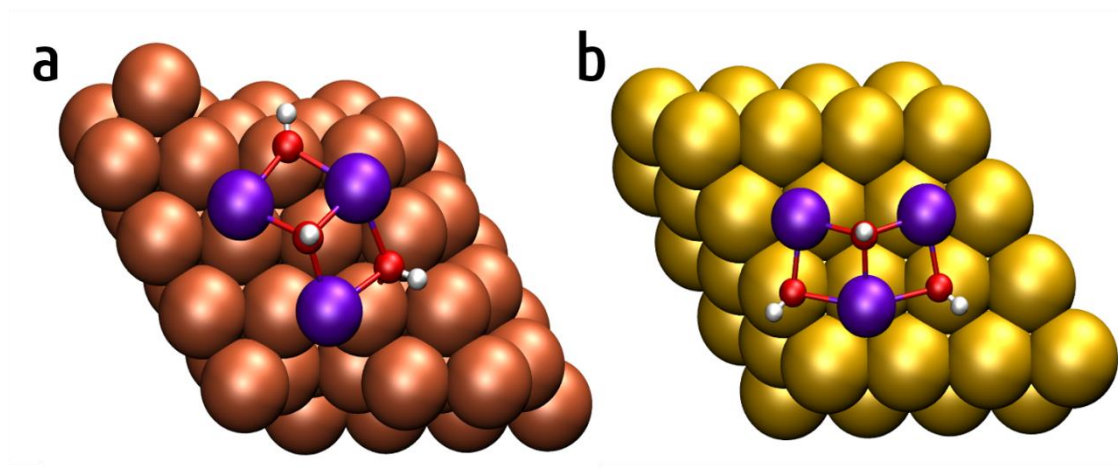


Figura 5.1. Visión superior de las geometrías optimizadas de los sistemas a) $\text{KOH}/\text{Cu}(111)$ y b) $\text{KOH}/\text{Au}(111)$

Es importante hacer constar en este punto que la carga transferida por los átomos de K a las superficies metálicas en los sistemas K/M(111) es recuperada ahora por los hidroxilos, de manera que la superficie metálica vuelve a ser neutra en el sistema KOH/M(111). La principal contribución al enlace entre KOH y M(111) es ahora la polarización de la nube electrónica de la superficie metálica debido a las cargas de los cationes K^+ y los aniones OH^- .

5.2. Adsorción de los reactivos: agua y monóxido de carbono.

Empezaremos analizando la interacción de los reactivos (CO y H_2O) con este sistema modelo, y compararemos con los sistemas K/M(111) y M(111).

Interacción con H_2O

Pasamos a analizar la interacción con el agua. Este paso reviste particular importancia para la reacción de WGS ya que habitualmente la adsorción-disociación de H_2O suele ser el paso limitante de todo el mecanismo de reacción. Antes que nada conviene recordar que la adsorción de agua en las superficies metálicas puras es pequeña: -0.36 y -0.24 eV para los modelos 4x4 de Cu(111) y Au(111) respectivamente. Cualquier modificación que facilite la adsorción de agua es ya un paso de gigante en la catálisis de la reacción de WGS.

En el caso del cobre la deposición de potasio es francamente positiva ya que la adsorción de agua aumenta de -0.36 eV en Cu(111) a -1.10 eV en el sistema K/Cu(111) y -0.80 eV en el sistema KOH/Cu(111). A cubrimientos de K próximos al 20% se dan unas posiciones de adsorción para el agua que no se dan a bajos cubrimientos ni a cubrimientos superiores: la adsorción entre dos átomos de potasio, donde el O del agua (formalmente O^{2-}) se sitúa entre dos K^+ , con los 2H (formalmente H^+) apuntando hacia la superficie metálica. Esta posición tan especial creemos que es uno de los factores determinantes de que se alcance el máximo de actividad catalítica justo a esos cubrimientos de K y disminuya a cubrimientos menores y mayores (donde dicha posición se hace cada vez más improbable).

El hecho de que disminuya la energía de adsorción de -1.10 a -0.80 eV al hidroxilar el sistema, pasando de K/Cu(111) a KOH/Cu(111), se puede explicar acudiendo a dos factores: (a) la estructura hidroxilada es menos flexible y adaptable que los átomos de K libres, lo que hace que las distancias K-O del K al agua no puedan optimizarse del todo en el sistema hidroxilado; (b) al mismo tiempo, en el sistema K/Cu(111) la superficie de Cu tiene cierta carga negativa que aporta una interacción electrostática favorable entre los H del agua y los Cu de la superficie, mientras que en KOH/Cu(111) dicho efecto disminuye al volver a recuperarse prácticamente en la superficie metálica la neutralidad. En cualquier caso, ambas energías de adsorción son altas. Quizás la de -1.10 eV sea demasiado alta, lo que haga después difícil la evolución a productos y la desorción. En este sentido quizás la rebaja a -0.80 eV sea favorable para la reacción general: debe haber adsorción para que la reacción heterogénea se produzca, pero no demasiada como para bajar demasiado la energía y que el sistema no sea capaz de evolucionar a productos. Así que la hidroxilación suaviza la adsorción de agua respecto al sistema K/Cu(111) donde la interacción es demasiado fuerte (como sería esperable: alcalino+agua).

Respecto a la disociación del agua, la adsorción disociativa sigue siendo ligeramente exotérmica tras la hidroxilación de los potasios (-0.10 eV) aunque no tanto como en K/Cu(111) (-1.66 eV). Es lógico que así sea ya que ahora el K que recibe al agua está ya completamente hidroxilado. Es conocido que la hidratación de alcalinos es francamente exotérmica, pudiendo llegar a ser explosiva. Ese efecto ya ha ocurrido previamente en la hidroxilación. Ahora el agua interacciona con potasios hidroxilados. De todas maneras, la situación en KOH/Cu(111) es parecida a la del Cu(111) donde la adsorción disociativa era también ligeramente exotérmica (-0.24 eV).

En el caso del oro ya vimos que la deposición de K es negativa para la adsorción de agua, ya que disminuye la ya exigua energía de adsorción de -0.24 eV en Au(111) a -0.04 eV en el sistema K/Au(111). Esto se debe a una transferencia de carga de la superficie metálica al agua cuya carga es -0.13 |e|, y a que la carga de la primera capa superficial es -2.33 |e| (distribuyéndose de modo aproximadamente homogéneo entre los átomos de Au de dicha capa con una carga promedio de -0.14 |e|). Hay una interacción electrostática repulsiva entre la superficie y la molécula de agua. En la superficie pura ni la capa superficial ni la molécula tienen una carga significativa y la adsorción es una fisisorción. La ventaja catalítica del sistema K/Au(111) sobre Au(111) es que la energía de disociación pasa de 1.7 a 0.13 eV, y la barrera de disociación cae de 1.87 a 0.7 eV. Claramente la densidad de carga “metálica” extra en la capa superficial del sistema K/Au(111) y su polarizabilidad están estabilizando tanto los grupos H⁺ y OH⁻ como el propio estado de transición.

En el sistema hidroxilado KOH/Au(111) la energía de adsorción de agua aumenta hasta -0.48 eV, situándose por encima de la energía de adsorción sobre la superficie pura Au(111). Así pues, el sistema hidroxilado hace que la adsorción de agua pase de fisisorción (-0.24 eV) sobre la superficie pura Au(111) a quimisorción (-0.48 eV) sobre KOH/Au(111). No obstante, quizás esta energía sea

demasiado baja para alcanzar alta actividad en la catálisis de la reacción de WGS, lo que contribuiría a explicar su inferior actividad experimental comparada con el sistema basado en cobre KOH/Cu(111), donde la energía de adsorción es significativamente superior (-0.80 eV).

Respecto a la disociación de agua, en los sistemas Au(111) y K/Au(111) la adsorción disociativa es 1.46 y 0.09 eV, respectivamente. Ni siquiera la fuerte reacción entre el alcalino y el agua consigue volver exotérmica la adsorción disociativa. El sistema hidroxilado se sitúa en un punto intermedio, más reactivo que el Au puro menos que el alcalino “seco”, siendo la adsorción disociativa de 1.17 eV. Esta es, sin duda, la principal diferencia entre el sistema basado en Cu y el basado en Au. En Cu, la adsorción disociativa es ya exotérmica en el propio Cu puro, mientras que en el oro, ni siquiera la ayuda de átomos de potasio “secos” consigue volver exotérmica la disociación. Es evidente, por tanto, que este factor es el decisivo para explicar la diferencia experimental de actividad entre ambos sistemas. El Cu puro ya tiene actividad por sí mismo, mientras el Au no es activo por sí mismo. A partir de ahí, aunque la adición del promotor alcalino mejora la actividad (y en el caso del Au la posibilita), la superficie de oro siempre parte de un estado inicial mucho menos activo que la de cobre, y dicha diferencia se mantiene en la actuación del promotor: ambos mejoran su actividad, pero el Cu-promocionado consigue llegar a actividades significativamente mayores que el Au-promocionado.

Así pues, en las superficies hidroxiladas KOH/M(111) con cubrimiento de 18.75% de K (máxima actividad catalítica experimental para los sistemas basados en Cu y Au), la energía de adsorción de la molécula de agua es -0.48 y - 0.80 eV para Au y Cu respectivamente, siendo la posición más estable la que sitúa la molécula de agua entre dos átomos de K de partículas KOH vecinas (ver Figura 5.2). Una diferencia fundamental es que la adsorción disociativa es ligeramente exotérmica en KOH/Cu(111) pero muy endotérmica en KOH/Au(111): -0.10 eV frente a 1,17

eV. Esta última observación es suficiente para justificar la notable diferencia experimental en la actividad catalítica de ambos sistemas.

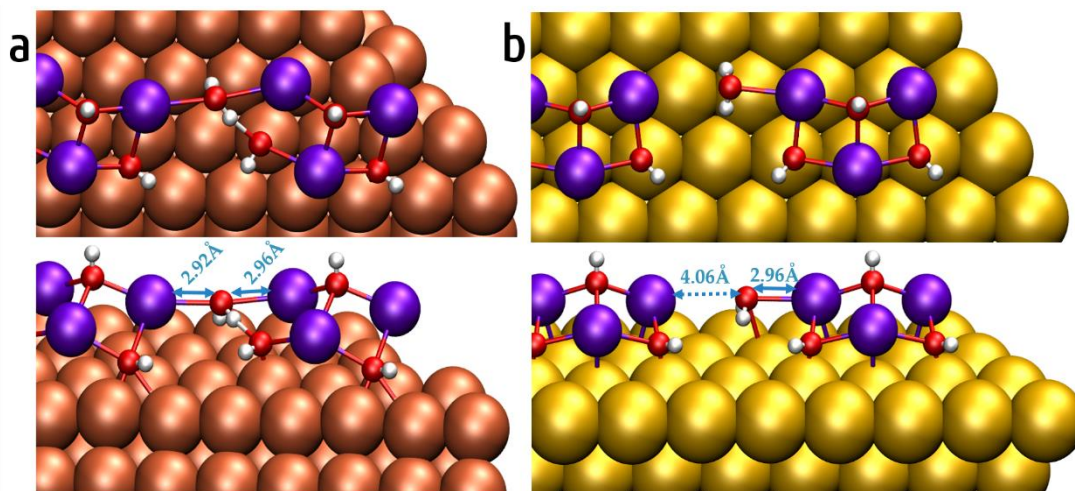


Figura 5.2. Geometrías optimizadas de la adsorción de agua molecular, vista superior y lateral, sobre los sistemas a) KOH/Cu(111) y b)KOH/Au(111).

Interacción con CO

Para empezar, es de vital importancia recordar el mecanismo donador-aceptor con el que interacciona el monóxido de carbono con la superficie metálica, explicado en el apartado anterior.¹¹⁸ Por eso, la interacción del CO con un átomo metálico crece en el sentido $M^+ > M > M^-$, ya que conforme el átomo receptor tiene más carga negativa más difícil le resulta al CO poder donar su carga a dicho átomo mediante enlace sigma. Por ejemplo, la interacción del CO con un átomo de Au sigue la tendencia -1.86 eV (Au^+), -0.92 eV (Au), 0.02 eV (Au^-).¹¹⁹

De esto se pueden sacar varias conclusiones que comprobamos en nuestros cálculos. El CO no se adsorbe sobre los K^+ del KOH porque, aunque es un catión no dispone de los orbitales d para la retro-donación, impidiendo el enlace de tipo Blyholder. Se probaron dos posibilidades de interacción de CO-K obteniéndose básicamente no-adsorción con energías -0.06 y 0.00 eV en KOH/Cu(111) y -0.10 y -0.08 eV sobre KOH/Au(111). Probablemente las pequeñas energías de -0.06, -0.08 y -0.10 eV se deban a la interacción de dipolo entre el K^+ y la ligera polarización

negativa que pueda tener el oxígeno del CO por la diferencia de electronegatividad entre el C y el O.

Segunda conclusión, la interacción del CO con la superficie metálica apunta claramente a la formación de un enlace siendo las energías de adsorción en las posiciones más estables encontradas: -1.19 eV y -0.34 eV para KOH/Cu(111) y KOH/Au(111) respectivamente. Que se parecen mucho a las energías de adsorción sobre los metales puros: -1.15 y -0.42 eV para Cu(111) y Au(111) respectivamente. Esto tiene sentido si se considera que el metal con el KOH soportado es neutro.

En cambio, si comparamos nuestras energías de adsorción con el sistema K/M(111) notamos inmediatamente las diferencias. Pero conviene diferenciar lo que ocurre en el cobre con respecto a lo que ocurre en el oro:

- a. En el caso del Au las energías de adsorción son: -0.34 y 0.04 eV para KOH/Au(111) y K/Au(111). En el sistema de K sobre Au, la superficie está reducida y eso disminuye la posibilidad de donación del CO al metal en el mecanismo de Blyholder, disminuyendo la ya pequeña energía de adsorción. Mientras en el sistema KOH el Au vuelve a ser neutro y recupera gran parte de la energía de adsorción que el CO tenía sobre el Au(111) puro (-0.42 eV).
- b. En el caso del Cu encontramos también diferencias notables, pero en el sentido inverso: -1.19 y -1.69 eV para KOH/Cu(111) y K/Cu(111). En este caso parece que la presencia de los potasios (reducción de la superficie metálica) favorece el enlace del CO. La explicación se puede encontrar en la diferencia de electronegatividad del Cu (1.90 en la escala de Pauling) y el Au (2.40). También se manifiesta en la afinidad electrónica del Cu (119.159 kJ/mol) y el Au (222.749 kJ/mol). El cobre es netamente electropositivo, no adquiriendo cargas negativas en la formación de compuestos. En cambio, el oro se puede encontrar tanto en estados de

oxidación positivos como negativos. Es decir, en el cobre la banda 4s es de alta energía y tiende a perder ese electrón, mientras que en el oro la banda 6s se encuentra a energía relativamente más baja situándose cerca del nivel de Fermi en sistemas compuestos, lo que hace energéticamente asequible tanto la adquisición de carga como su pérdida. Cuando se adsorbe, la banda 4s del K está todavía a energía más alta que la del Cu, obligando a éste a acoger dicha carga. Pero la banda s del Cu sigue siendo de alta energía. Eso provoca que el Cu tienda a perder dicha carga en cuanto tenga alguna especie cerca con capacidad de aceptarla. Al mismo tiempo, la carga que adquiere la superficie de Cu(111) con los K no se distribuye de modo homogéneo entre los átomos de cobre de la superficie, sino que se localiza principalmente en los átomos de Cu situados en torno a los K^+ adsorbidos. Por tanto, el resto de los átomos de cobre de la superficie siguen siendo básicamente neutros. Cuando el CO se adsorbe sobre uno de estos de Cu percibe un Cu neutro (que facilita la donación sigma), pero con mucha más capacidad de retro-donación pi debido a la inestabilidad de la carga recibida por los Cu vecinos reducidos (fácilmente transferible). Con lo cual, en este caso, se refuerza el mecanismo de Blyholder. Esto no es lo que ocurre en el caso del Au, que reparte la carga adquirida entre todos los átomos del plano exterior de la superficie de un modo prácticamente homogéneo. En consecuencia, la adsorción de CO se realiza sobre un átomo de Au parcialmente reducido, lo cual dificulta la donación sigma.

Como conclusión, **el comportamiento de los átomos de la superficie de Cu y Au en el sistema KOH/M(111) es extremadamente parecido al de los mismos átomos de la superficie pura neutra M(111). Y la interacción del CO con la superficie metálica es básicamente la misma.**

5.3. Mecanismo de reacción de la WGS sobre los catalizadores hidroxilados KOH/Cu(111) y KOH/Au(111)

Pasamos ahora a una parte central de este capítulo: tratar de dilucidar un posible mecanismo para la reacción de WGS sobre los sistemas KOH/M(111) que sean representativos de la máxima actividad catalítica experimental para cobre y oro. En este contexto, una vez propuesto un mecanismo para la misma reacción en los sistemas K/M(111), lo lógico es estudiar el mismo mecanismo en esta superficie modificada, para poder así determinar las diferencias que aparecen en dicho mecanismo debido a la hidroxilación. Al comparar el mecanismo en K/M(111) con el mismo mecanismo en KOH/M(111) podremos llegar a establecer si la hidroxilación de los K (inevitable en las condiciones de reacción para la WGS) favorece o no el desarrollo de la reacción, y por qué.

Una cuestión que, aunque parece trivial, es necesario afrontar, es si el momento en que se adsorben los reactivos CO y H₂O es importante o no. En ocasiones se encuentran sinergias que hacen que la co-adsorción sea superior a la simple suma de las adsorciones individuales. Se han calculado y analizado infinidad de posibilidades. La conclusión principal es que no se ha encontrado un contexto especial que libere sinergias: las adsorciones de CO y H₂O son bastante independientes entre sí y del momento concreto dentro del mecanismo de reacción en que se produce la adsorción. Lo realmente significativo es que el CO siempre se adsorbe sobre el metal a través del C (con energías de adsorción alrededor de -0,3 eV para el sistema basado en Au y -1.0 eV para el basado en Cu), y el H₂O en la interfase KOH/M(111) con el oxígeno interaccionando con los cationes K⁺ (con energías de adsorción molecular alrededor de -0.5 eV para ambos metales).

A continuación, es preciso considerar todos los posibles caminos que llevan hasta los productos (H₂ y CO₂) a partir de los reactivos (CO y H₂O) pasando por el

intermedio clave, grupo carboxilo $-\text{COOH}$. Para formar dicho intermedio, a diferencia de lo que ocurría en los sistemas de K "seco" $\text{K}/\text{M}(111)$, en los sistemas hidroxilados $\text{KOH}/\text{M}(111)$ existe la posibilidad de que el CO adsorbido interaccione con un OH de la partícula $(\text{KOH})_3$, y que después venga el agua a sanar el sitio vacante mediante su disociación en OH e H. Obviamente, el CO adsorbido también podría tomar el OH procedente de la disociación de agua sin necesidad de generar la vacante en la nanoestructura $(\text{KOH})_3$. Debemos analizar estas posibilidades con particular detalle.

La cantidad de posibilidades de caminos de reacción es inmensa y se ilustra para la superficie de cobre (111), sólo a modo de demostración visual, algunas de las estudiadas en la Figura 5.3. Sería engorroso e inútil tratar de describir todas las posibilidades analizadas. Pensamos que es mucho más significativo analizar sólo los caminos que consideremos más representativos.

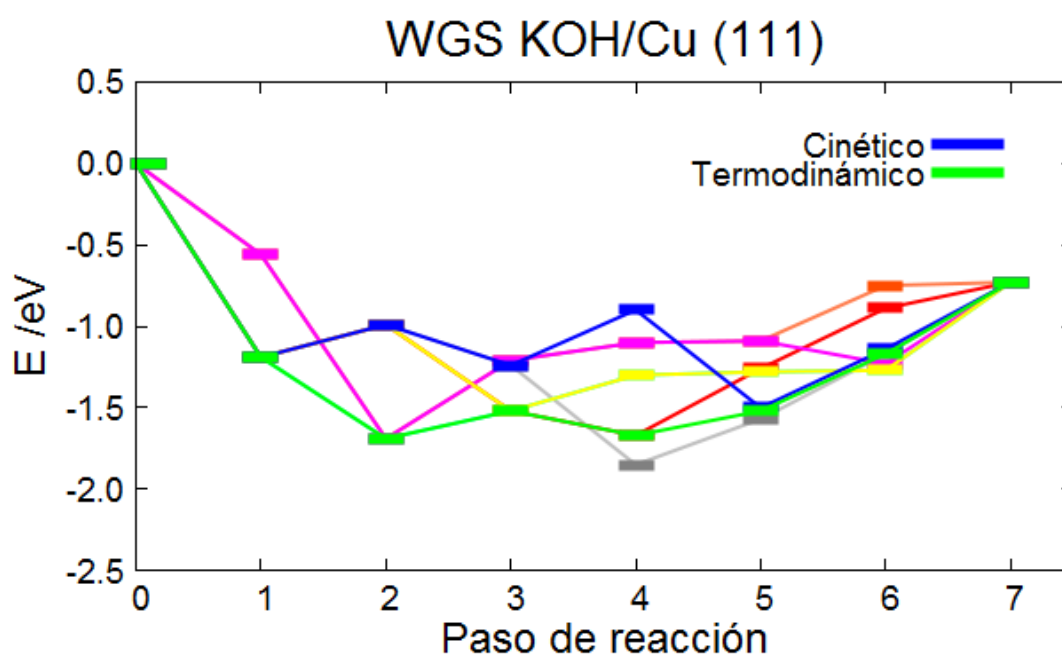


Figura 5.3. Caminos de reacción estudiados para la reacción de desplazamiento de agua sobre el sistema $\text{KOH}/\text{Cu}(111)$

Empezaremos con el sistema KOH/Cu(111), para el que hemos seleccionado dos caminos alternativos: el de más baja energía -que llamaremos “termodinámico”- y una alternativa que baja menos en energía que llamaremos “cinético”. El de más baja energía es interesante porque al tener intermedios más estables es más probable su formación. Le llamamos camino “termodinámico” porque en él gobierna la máxima disminución de energía del sistema. Y el “cinético” hace referencia al camino que menos sube y baja en energía: avanza más suavemente de reactivos a productos. Al demandar energías menores puede suceder más rápido. Desde el punto de vista cinético sería el preferido. Obviamente, en la realidad se dan muchos caminos al mismo tiempo, pero dichos caminos siempre serán combinaciones de los caminos “termodinámico” y “cinético”. En las figuras 5.4 y 5.5 mostramos los dos caminos alternativos seleccionados como más representativos para KOH/Cu(111).

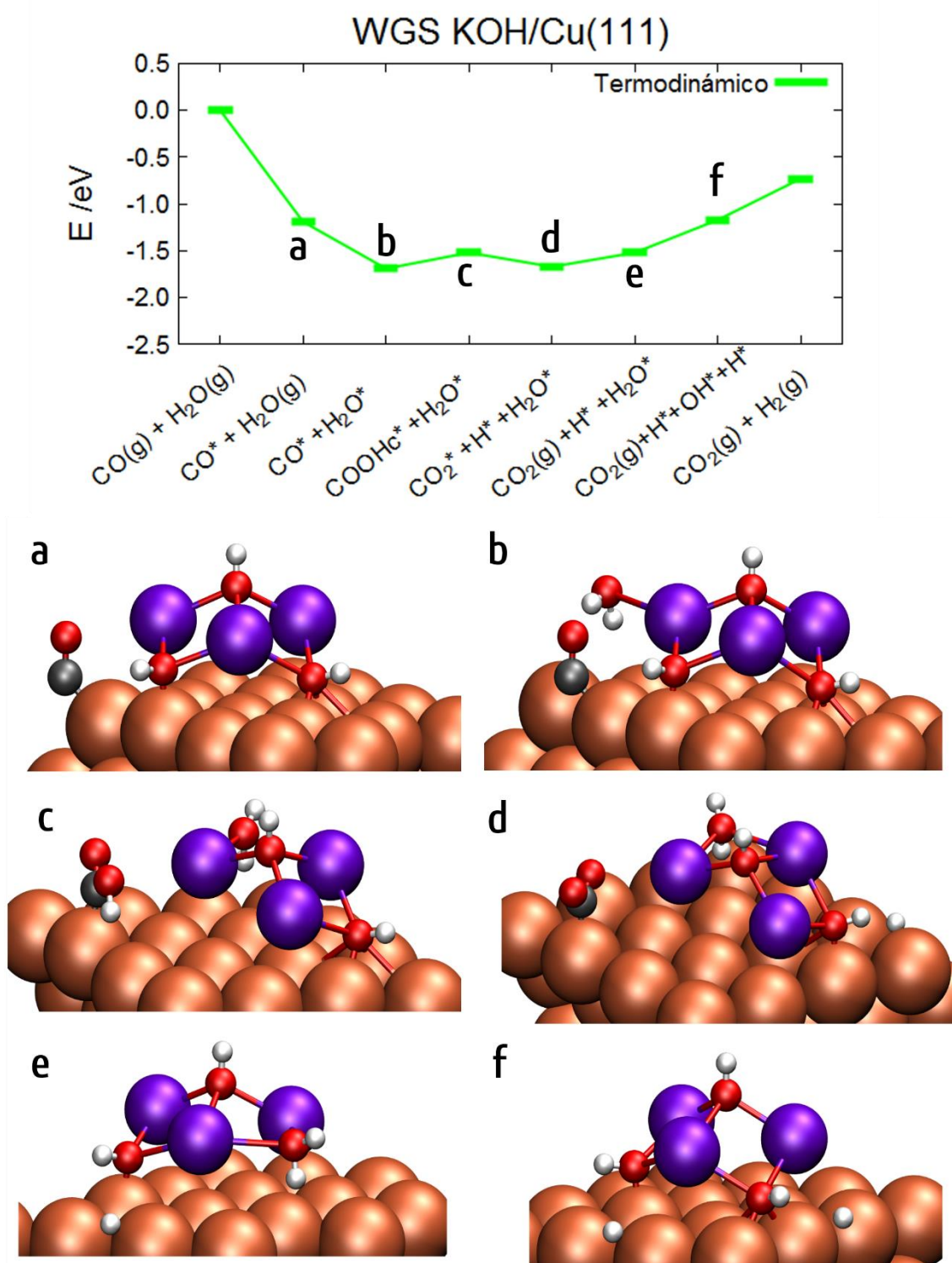


Figura 5.4. Camino “termodinámico” para la reacción de WGS sobre el sistema KOH/Cu(111), (OHc indica que se toma uno de los hidroxilos del cluster (KOH)₃) y geometrías optimizadas de los correspondientes intermedios de reacción (a-f).

En ambos caminos, los primeros y últimos pasos coinciden, sólo se diferencian en los pasos 2-4. El primer paso, que es común, es la adsorción del CO sobre el Cu(111) en las cercanías de la partícula de KOH, siendo la energía de adsorción de -1.19 eV. A continuación, existe la posibilidad de considerar la adsorción de H₂O o bien pensar en la interacción directa del CO con un OH de la partícula de KOH para formar el grupo -COOH. Así se abren dos caminos. Veremos primero el camino que baja en energía.

En el camino "termodinámico" se adsorbe a continuación una molécula de agua, en la interfase KOH/Cu(111) interaccionando con uno de los K de la partícula de KOH, siendo la energía de adsorción de -0.50 eV. En este camino se considera a continuación la formación de la especie -COOH por interacción del CO con un OH de la partícula KOH, lo que cuesta sólo 0.17 eV en términos termodinámicos. La desprotonación del grupo hidroxilo para formar CO₂ adsorbido en la interfase KOH/Cu(111) e H adsorbido sobre el metal es ligeramente exotérmica (-0.15 eV). La molécula de CO₂ está sólo débilmente adsorbida, de manera que su desorción es endotérmica por sólo 0.15 eV. Nótese que en este proceso la partícula de KOH ha perdido un grupo OH (vacante de OH): el O se ha ido con el CO₂ y el H está adsorbido sobre el metal. A partir de aquí los siguientes pasos son comunes para este camino de baja energía y para el alternativo (ver paso 6 en Figuras 5.4e y 5.5e). Para completar la reacción de WGS es necesaria la disociación de H₂O, de manera que el OH generado cubra la vacante que dejó el OH que se unió al CO, y quede un segundo átomo de H adsorbido sobre el metal. Este paso cuesta 0.35 eV en términos termodinámicos. Una vez regenerada la partícula de KOH (como corresponde a un verdadero catalizador), sólo falta que los dos átomos de hidrógeno sobre el metal se unan para formar H₂ y desorban. Este último paso es el más costoso de todo el camino, siendo endotérmico por 0.44 eV. Como puede observarse, salvo por la adsorción de CO, no hay grandes diferencias de energía entre los diversos pasos energéticos, lo que facilita la evolución de la reacción,

explicando en parte la gran actividad catalítica medida experimentalmente para este sistema catalítico.

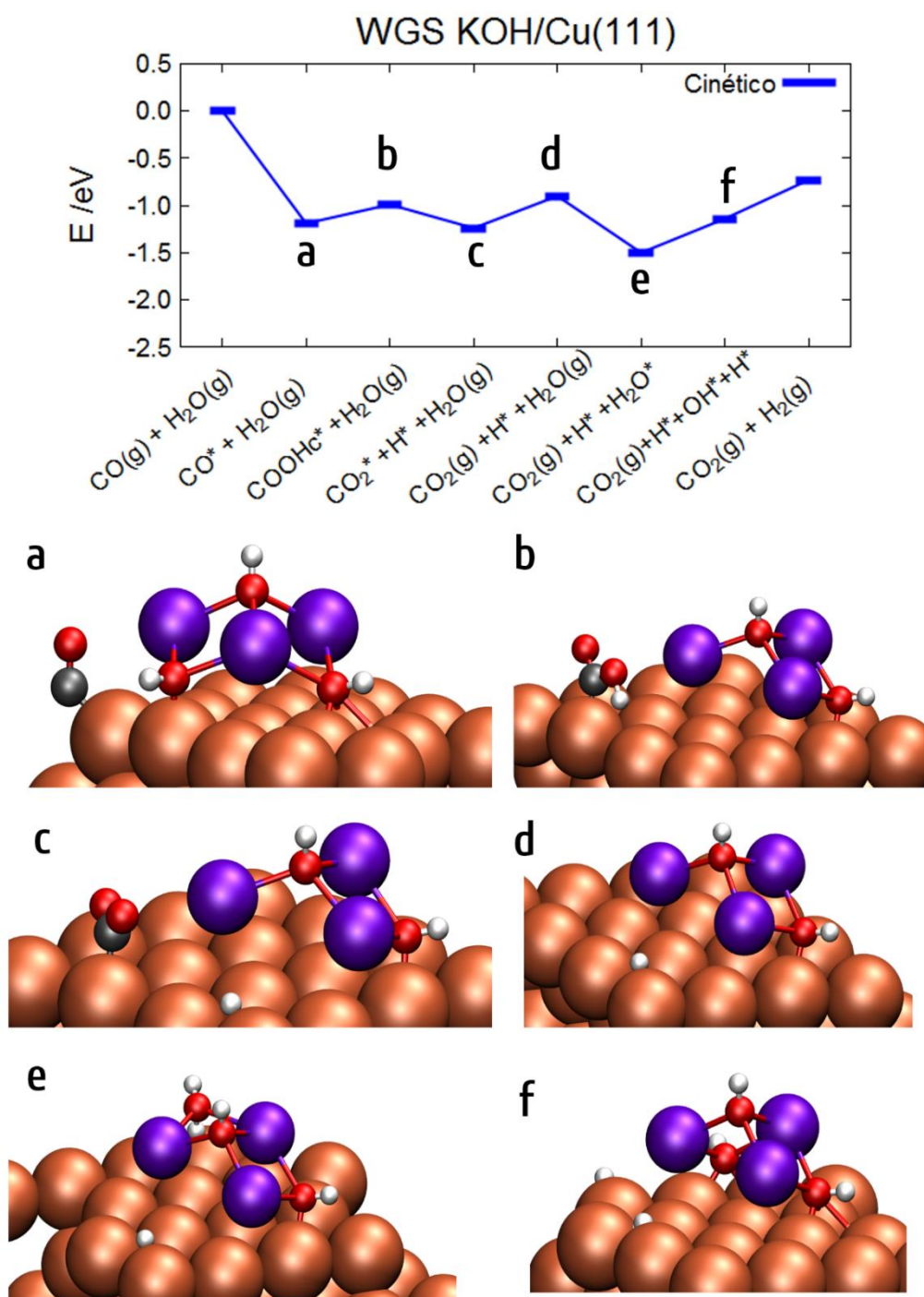


Figura 5.5. Camino "cinético" para la reacción de WGS sobre el sistema KOH/Cu(111), (OHc indica que se toma uno de los hidroxilos del cluster $(\text{KOH})_3$) y geometrías optimizadas de los correspondientes intermedios de reacción (a-f).

En el camino alternativo, que llamamos camino “cinético”, después de la adsorción de CO se considera su interacción directa con un OH de la partícula de KOH, formando la especie -CO-OH adsorbida en la interfase KOH/Cu(111), siendo este paso endotérmico por sólo 0.21 eV. A continuación, se produce la desprotonación del COOH formando una molécula de CO₂ adsorbida en la interfase KOH/Cu(111) y un H adsorbido sobre el metal, resultando ser exotérmico por -0.25 eV. La molécula de CO₂ está débilmente adsorbida por lo que su desorción cuesta sólo 0.34 eV en términos termodinámicos. En el siguiente paso se produce la adsorción de agua en la interfase KOH/Cu(111) siendo su energía de adsorción de -0.60 eV. Obsérvese que es ligeramente superior a los -0.50 eV de la adsorción sobre KOH/Cu(111) sin vacante de OH. Obviamente la presencia de la vacante hace al sistema más reactivo y aumenta la energía de adsorción. A partir de aquí el camino cinético se une al otro camino en los pasos finales que vimos en el párrafo anterior: disociación de agua y regeneración del catalizador (0.36 eV) y formación-desorción de H₂ (0.42 eV).

La diferencia de ambos caminos reside en si la molécula de agua se adsorbe antes o después de la formación del COOH (siempre lo hace tomando un grupo hidroxilo de la partícula de KOH, por ser más favorable energéticamente). En cualquier caso, ambos caminos representan una buena aproximación a los principales pasos que involucra la reacción de WGS en el sistema KOH(18.75%)/Cu(111). Como puede verse es un camino suave energéticamente, siendo los cambios endotérmicos siempre menores de 0.45 eV.

En el caso del Au se ha seleccionado un único camino porque no se detectaron muchas diferencias entre los distintos caminos más allá de que un determinado paso sucediera antes o después, sin que dicha diferencia se notara significativamente en los cambios de energía implicados. En la Figura 5.6 mostramos dicho camino seleccionado como más representativo para la superficie de oro (111).

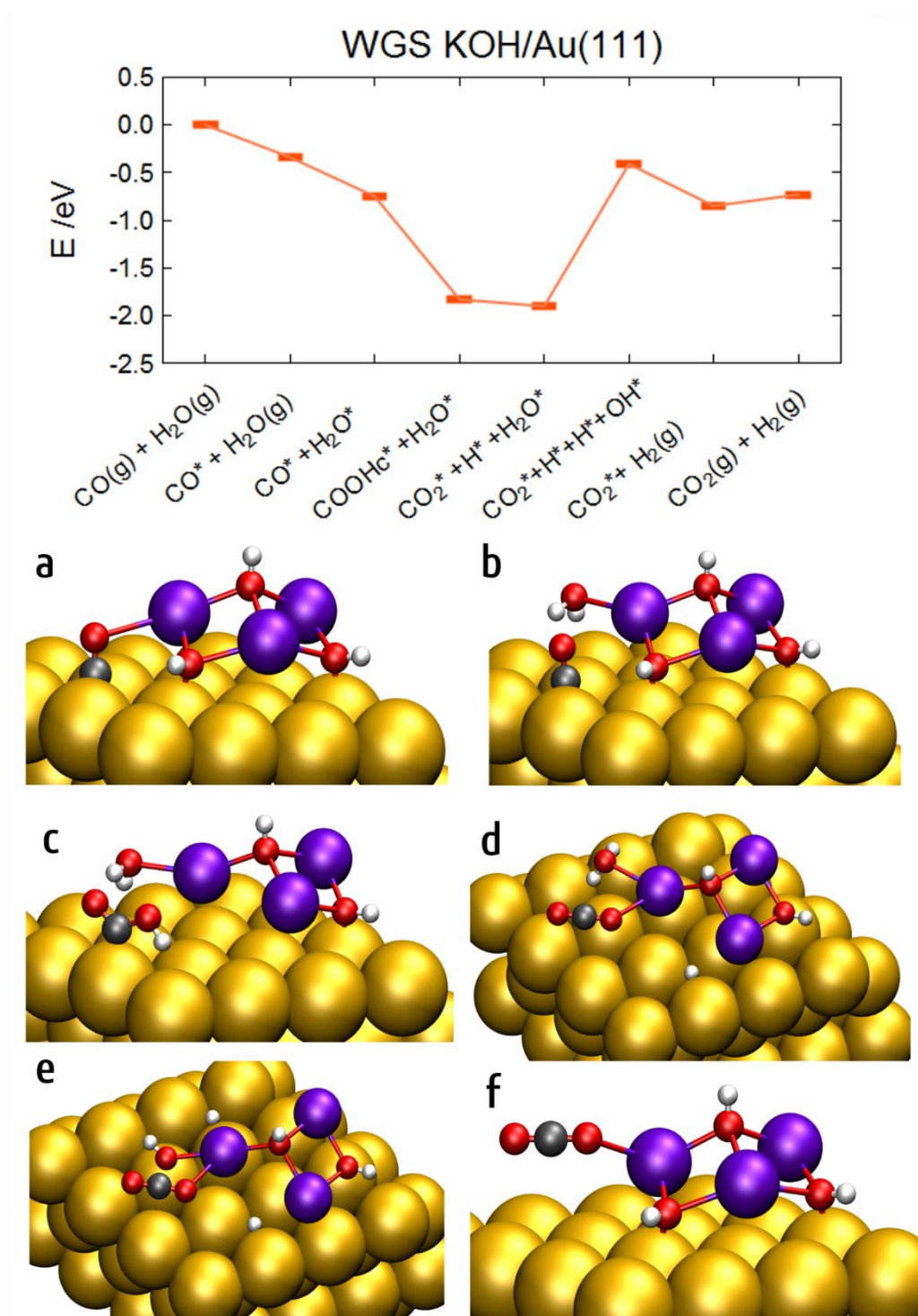


Figura 5.6. Camino de la reacción WGS sobre el sistema KOH/Au(111), (OHc indica que se toma uno de los hidroxilos del cluster $(\text{KOH})_3$) y geometrías optimizadas de los correspondientes intermedios de reacción (a-f).

A primera vista ya hay dos diferencias con lo que sucedía en el caso del cobre que llaman nuestra atención. En primer lugar, este camino baja más en energía.

La mínima energía (relativa al estado inicial) que se alcanzaba en el Cu era -1.69 eV en el paso 2 del camino termodinámico. En el sistema basado en oro se alcanza una energía relativa de -1.90 eV en el paso 4. En segundo lugar, en el sistema basado en oro hay un paso terriblemente endotérmico, que no está presente en el cobre: se trata de la disociación de agua. En el sistema hidroxilado basado en Cu ese paso costaba 0.35 eV, mientras que en el sistema basado en Au cuesta nada menos que 1.49 eV. A pesar de todo, el sistema es catalíticamente activo respecto al Au(111) ya que en la superficie pura la disociación de agua costaba 1.70 eV. Ciertamente ese coste energético es mucho menor en el sistema K/Au(111) “seco” por la fuerte interacción entre el agua y los átomos alcalinos (sólo cuesta 0.13 eV). No obstante, aunque el coste de la disociación de agua es mayor en el sistema hidroxilado (porque el K es mucho menos reactivo que cuando estaba “seco”), la adsorción de agua es significativamente mayor en el sistema hidroxilado: -0.48 eV frente a -0.04 eV (KOH/Au y K/Au, respectivamente). Dado que experimentalmente el sistema no pierde su actividad catalítica con la inevitable hidroxilación, debe concluirse que **para la actividad catalítica es más importante una adsorción molecular significativa con el soporte que el coste termodinámico de la disociación.**

Una vez resaltadas estas dos diferencias entre el sistema basado en Cu y el basado en Au, vamos a recorrer paso a paso el camino completo de reacción que consideramos más significativo para el sistema KOH (18.75%)/Au(111). En primer lugar, ocurren dos procesos exotérmicos sucesivos; la adsorción del CO sobre el metal (-0.34 eV) y del agua en la interfase KOH/Au(111) (-0.42 eV).

En tercer lugar, el CO se enlaza a un grupo OH de la partícula KOH, siendo un proceso fuertemente exotérmico (-1.08 eV). Este hecho es muy importante, ya que es energía disponible para utilizar en los pasos fuertemente endotérmicos (como la disociación de agua), haciendo posible su superación. Además, es una diferencia tremendamente significativa con respecto a lo que sucede en el sistema

basado en Cu, donde el enlace CO-OH en las mismas circunstancias es endotérmico en torno a 0.20 eV. Tanto las distancias K-OH que son mayores sobre Au(111) que sobre Cu(111) debido a la diferencia de parámetro de celda, como la gran diferencia de electronegatividades (siendo el Cu mucho más electropositivo) hacen que los grupos OH⁻ sean mucho más estables en el sistema KOH/Cu que en el KOH/Au. De manera que cuesta mucho más extraerlos para enlazarlos al CO en el sistema basado en cobre que en el basado en oro. Es bonito resaltar la belleza de esta diferencia de reactividad basada netamente en la diferente química del cobre y del oro, y que modifica profundamente la energética del mismo camino de reacción sobre ambos metales.

A continuación, en cuarto lugar, sucede la desprotonación del COO-H, generando un CO₂ adsorbido en la interfase (no activado, véase Figura 5.6d) y un H adsorbido sobre el metal. Este proceso vuelve a ser ligeramente exotérmico por -0.07 eV (muy parecido a los -0.15 eV detectados en el sistema basado en Cu).

En quinto lugar, sucede otro de los pasos que marca tremendamente la diferente reactividad química entre el sistema basado en Au y el basado en Cu: la disociación de H₂O para dar un OH que llena la vacante de la partícula KOH (regenerando el catalizador) y un H sobre el metal. Como mencionamos un poco más arriba, este paso clave para la reacción de WGS es muy endotérmico en el sistema basado en Au (1.49 eV) frente a los (0.35 eV) que cuesta en el sistema basado en Cu. No obstante, conviene observar que se cuenta con un paso muy exotérmico anterior (-1.08 eV en la formación del enlace CO-OH) que ayuda al progreso de la reacción. De hecho, es interesante comprobar que la suma de ambos procesos es similar energéticamente en ambos sistemas: en Au (- 1.08 + 1.49 = **0.41 eV**) y en Cu (0.17 + 0.35 = **0.52 eV**). La diferencia esencial es que en el caso del Cu son endotérmicos y pequeños, mientras que en el caso del Au uno es fuertemente exotérmico y el otro fuertemente endotérmico. Pero el neto es equivalente. Dado que la actividad catalítica del Cu es superior a la del

Au, se confirma que cinéticamente es preferible pasos pequeños que grandes subidas y bajadas, aunque la suma termodinámica sea equivalente.

En sexto lugar, se considera la unión de los dos H que hay sobre la superficie metálica para dar H₂ y desorber, siendo un proceso exotérmico por -0.44 eV.

Y finalmente, para completar la reacción de WGS se produce la desorción del CO₂, que está débilmente adsorbido, costando sólo 0.12 eV.

Para destacar aún más las similitudes y principales diferencias entre la reactividad de los sistemas KOH(18.75%)/Au(111) y KOH(18.75%)/Cu(111) para la reacción de WGS, presentamos la siguiente Tabla que compara la energética de los pasos fundamentales sobre ambos sistemas:

Tabla 5.3.1. Energías de los pasos de la reacción de desplazamiento del agua sobre las superficies KOH(18.75%)/Cu(111) y KOH(18.75%)/Au(111).

Proceso	KOH/Cu(111)	KOH/Au(111)
Adsorción de CO	-1.19	-0.34
Adsorción de H ₂ O	-0.50	-0.42
Formación enlace CO-OH	0.17	-1.08
Desprotonación COO-H	-0.15	-0.07
Disociación de H₂O	0.35	1.49
Formación-desorción de H₂	0.44	-0.44
Desorción de CO ₂	0.15	0.12

Es un hecho experimental que el sistema basado en Cu es más activo que el basado en Au. A la luz de la Tabla anterior podemos comentar lo siguiente desde el punto de vista termodinámico:

1. La interacción del sistema con el CO y el H₂ es mucho **mayor** (alrededor de 0.85 eV de diferencia) **en cobre** que en oro (más exotérmica la adsorción de CO y más endotérmica la desorción del H₂).

2. La formación del enlace CO-OH y la disociación de H₂O son **pasos energéticamente suaves sobre Cu** (0.17 y 0.35 eV), pero muy energéticos en el Au (-1.08 y 1.49 eV).
3. En general, los pasos intermedios del mecanismo son energéticamente suaves sobre Cu (mínimo de -0.50 eV y máximo de 0.44 eV) mientras que tiene enormes altos y bajos sobre Au (mínimo de -1.08 eV y máximo de 1.49 eV).

Así pues, desde el punto de vista energético parece que es importante para la actividad catalítica una suficiente interacción con los reactivos (quizás demasiado débil sobre Au) a la vez que un suave intercambio energético en los sucesivos pasos (demasiado extremo sobre el Au en algunos pasos). A pesar de todo, el sistema KOH/Cu(111) y el KOH/Au(111) actúan catalíticamente porque mejoran los valores de dichos pasos si se comparan con los de las superficies puras de metal Cu(111) y Au(111). En el caso del cobre mejoran la actividad que ya de por sí tiene el Cu(111) sólo, y en el caso del Au hacen posible la reactividad ya que el Au(111) es completamente inactivo para la reacción de desplazamiento de agua en el rango de presiones y temperaturas habituales de la reacción.

Comparación de los caminos de más baja energía para la WGS sobre K/M(111) y KOH/M(111) para M= Cu y Au

Se trata ahora de apreciar las principales diferencias en los caminos de baja energía entre el catalizador “seco” y el catalizador hidroxilado, tanto para el sistema basado en cobre como el basado en oro. Para ello hemos elaborado las tablas (*Tablas 5.3.2 y 5.3.3*) que comparan las energías involucradas en los principales pasos del camino de reacción de la WGS para los catalizadores “secos” e hidroxilados, tanto para Cu como para Au.

Empezamos por los sistemas basados en cobre. Si dejamos fuera la adsorción de CO, que es muy exotérmica (aunque la hidroxilación la suaviza un poco), lo

primero que conviene destacar es que la energética de la reacción se suaviza tremendamente pasando de un camino muy abrupto en el catalizador seco (máxima: 1.43 eV; mínima: -0.71 eV) a un camino muy suave en el catalizador hidroxilado (máxima: 0.44 eV; mínima: -0.50 eV). Obviamente, esto facilita enormemente el desarrollo de la reacción ya que no precisa el intercambio de grandes cantidades de energía.

Una segunda diferencia muy notable, y muy significativa desde el punto de vista de la reactividad, es la tremenda caída del coste de la formación del enlace CO - OH, pasando de requerir 1.18 eV en el catalizador seco a sólo 0.17 eV en el catalizador hidroxilado. Es más fácil extraer un grupo hidroxilo de una partícula de potasio completamente hidroxilada que extraer el único grupo hidroxilo del sistema que interacciona fuertemente con 3 átomos de potasio.

Una tercera diferencia es la disminución de la energía de interacción de los reactivos con el sistema: la adsorción de CO cae de -1.54 a -1.19 eV; la adsorción de H₂O cae de -0.71 a -0.50 eV; la adsorción de CO₂ cae de -1.43 a -0.15 eV; y la disociación de agua pasa de ser exotérmica (-0.63 eV) a endotérmica (0.35 eV). Se puede afirmar que el catalizador seco basado en Cu es demasiado reactivo lo que, por ejemplo, dificulta mucho la formación del enlace CO-OH (el grupo OH interacciona demasiado fuerte con los átomos alcalinos) y la desorción del CO₂. Al hidroxilar por completo los átomos alcalinos, se estabilizan, y disminuye muy notablemente la reactividad del sistema, situándola en unos márgenes óptimos para la actividad catalítica.

Tabla 5.3.2. Comparación de las energías de los pasos de la reacción de desplazamiento del agua sobre la superficies K/Cu(111) y KOH/Cu(111)

Proceso	K(18.75%)/Cu(111)	KOH(18.75%)/Cu(111)
Adsorción de CO	-1.54	-1.19
Adsorción de H ₂ O	-0.71	-0.50
Formación enlace CO-OH	1.18	0.17
Desprotonación COO-H	-0.56	-0.15
Disociación de H ₂ O	-0.63	0.35
Formación-desorción de H ₂	0.11	0.44
Desorción de CO ₂	1.43	0.15

Pasemos ahora al catalizador basado en oro. En este caso sucede justo al revés que en el caso del cobre. La reacción era energéticamente suave sobre el catalizador seco (máxima: 0.35; mínima: -0.53 eV) y se vuelve tremendamente abrupta cuando se hidroxila (máxima: 1.49 eV; mínima: -1.08 eV).

A pesar de todo, la actividad catalítica se ve favorecida en este caso porque en el catalizador seco la interacción con los reactivos era prácticamente nula (0.01 y -0.04 eV para CO y H₂O, respectivamente) lo que conlleva una reactividad nula o muy pobre y pasa a una interacción razonable (-0.34 y -0.42 eV para CO y H₂O, respectivamente). Además, la formación del intermedio clave CO-OH pasa de ser endotérmica (0.15 eV) a estar tremendamente favorecida (-1.08 eV).

La alta exotermicidad de los primeros pasos (la suma de las adsorciones más la formación del intermedio CO-OH da un neto de energía de -1.84 eV) es justamente la que hace posible la superación del paso más complicado de la reacción de WGS en este sistema, que es la disociación de agua (1.49 eV).

Así que, el catalizador seco debe ser un catalizador pobre por la extremadamente débil interacción con los reactivos iniciales (aunque los pasos sucesivos serían

fáciles) mientras que el catalizador hidroxilado aumenta la actividad porque consigue llevar la interacción con los reactivos iniciales a unos márgenes suficientes. El aumento de la dificultad de los pasos sucesivos es superado por la alta exotermicidad de los pasos iniciales.

Tabla 5.3.3. Comparación de las energías de los pasos de la reacción de desplazamiento del agua sobre las superficies K/Au(111) y KOH/Au(111)

Proceso	K(18.75%)/Au(111)	KOH(18.75%)/Au(111)
Adsorción de CO	0.01	-0.34
Adsorción de H ₂ O	-0.04	-0.42
Formación enlace CO-OH	0.15	-1.08
Desprotonación COO-H	-0.06	-0.07
Disociación de H ₂ O	0.35	1.49
Formación-desorción de H ₂	-0.53	-0.44
Desorción de CO ₂	-0.10	0.12

La principal diferencia en los efectos que la hidroxilación produce entre el sistema basado en Cu y el basado en Au es que en el Cu disminuye la reactividad (demasiado elevada) del catalizador seco, y en el Au aumenta la reactividad (demasiado débil) del catalizador seco. Este hecho, sin duda, está relacionado de nuevo con la diferente electronegatividad del Cu y del Au.

Al cobre le cuesta mucho adquirir carga negativa (no hay compuestos de cobre con estado de oxidación negativo). La deposición de K fuerza al Cu a aceptar carga. Pero dicha carga extra es tremendamente inestable, de manera que el sistema se vuelve muy reactivo respecto a cualquier molécula que pueda interaccionar con él (esto explica en parte la demasiado alta reactividad del sistema K/Cu(111)). Cuando el sistema se hidroxila, la carga forzada del Cu se va

a los grupos OH, de manera que la inestabilidad desaparece y la reactividad vuelve a unos márgenes más suaves.

En el Au, en cambio, debido a su mayor electronegatividad (existen compuestos de Au con estado de oxidación -1), la aceptación de la carga que le viene de los átomos de K en el sistema K/Au(111) no le supone una gran inestabilidad, máxime cuando puede repartir esa carga en la nube metálica. De manera que la reactividad sigue siendo pobre, como lo era en el Au(111), e incluso peor porque la carga negativa dificulta la adsorción de CO (Blyholder). La hidroxilación, retira la carga del metal para darla a los grupos OH, vuelve a permitir que el CO interaccione más fuertemente, al mismo tiempo que aumenta la interacción electrostática favorable con el agua en la interfase KOH/Au(111).

La principal similitud en los efectos que la hidroxilación produce entre el sistema basado en cobre y el basado en oro, es que en ambos casos se ve tremendamente favorecida la formación del intermedio clave CO-OH (en Cu pasa de 1.18 a 0.17 eV; en Au pasa de 0.15 a -1.08 eV), debido a que es más fácil extraer ese grupo de una partícula de potasio completamente hidroxilada que extraer un único grupo hidroxilo que interacciona con tres átomos alcalinos. El hecho de la exotermicidad alcanzada en el caso del Au se debe a que la formación de la partícula KOH sobre el Au está mucho menos favorecida, probablemente debido a que el parámetro de celda es demasiado grande y fuerza los enlaces K-OH a distancias mayores. En cambio, en el Cu, que tiene un parámetro de celda menor, los enlaces K-OH se pueden optimizar a distancias de enlace adecuadas alcanzando la partícula de KOH una estabilidad sobre Cu que no tiene sobre Au. Una mayor estabilidad implica una mayor dificultad para extraer el OH, y viceversa.

6. Interacción potasio-catalizador mixto y promoción de la reactividad

6.1. Introducción

La reacción de WGS ha recibido mucha atención debido a sus importantes aplicaciones tecnológicas, como se comentó en la introducción de esta tesis doctoral. Muchos sistemas catalíticos, generalmente basados en partículas metálicas soportadas sobre un óxido, se han estudiado desde un punto de vista teórico y experimental para mejorar el rendimiento de la reacción de desplazamiento de agua (WGS).^{53, 102, 126, 127, 128, 129, 130} La principal conclusión de esos estudios, es que el catalizador WGS es bifuncional: la fase metálica (normalmente nanopartículas soportadas) es necesaria para adsorción de monóxido de carbono,¹³¹ mientras que una fase de óxido reducible (generalmente TiO_2 o CeO_2) es necesaria para la adsorción y disociación de agua.^{120, 128, 132, 133, 134}

Es interesante tener en cuenta que ni el metal puro,^{112, 135} ni el óxido puro pueden llevar a cabo por sí mismo la reacción de WGS de una manera eficaz,¹³² pero en conjunto logran una gran actividad, presentando por tanto una notable sinergia entre ellos. Esto se debe a que el óxido por sí mismo crea intermedios demasiado estables que detienen la reacción y la presencia del metal desestabiliza dichos intermedios, permitiendo la evolución de la reacción.¹²⁸ Según los estudios bibliográficos, cuando existe una fuerte interacción metal-soporte disminuye el tamaño de las partículas del metal, aumentando así la actividad catalítica, siendo los más efectivos el platino y el cobre seguido del oro.¹³⁶ Los sistemas estudiados M/TiO_2 muestran claramente un rendimiento superior con respecto a TiO_2 . Entre los metales soportados, el platino es solo ligeramente más activo que el cobre, pero el cobre es un metal de menor coste. Por tanto, Cu es un muy buen candidato

como fase metálica para estos sistemas catalíticos al considerar la posibilidad de una producción industrial.

Ya se mencionó en el capítulo 3 que la deposición de metales alcalinos sobre la superficie de un soporte es una técnica de activación que se ha usado extensamente en catálisis heterogénea. El soporte suele estar formado por óxidos metálicos cuya reactividad se incrementa al añadir un metal marcadamente electropositivo (por lo general alcalinos o alcalino-térreos).

En este capítulo se va a intentar dilucidar si el K es capaz de seguir desarrollando su papel de promotor no sólo si se deposita sobre un óxido sino sobre un catalizador clásico basado en nanopartículas metálicas soportadas sobre óxido. Para ello analizaremos el efecto de la presencia de átomos de K en la reacción de desplazamiento de agua sobre un catalizador clásico previamente estudiado en nuestro grupo de investigación: nanopartículas de Cu soportadas sobre óxido de titanio (rutilo).

Inicialmente, se va a profundizar en la interacción del K con el óxido de titanio ($K\text{-TiO}_2$) y se analizará su capacidad para modificar la interacción del óxido con reactivos claves para la reacción de desplazamiento de agua. Después, para estudiar el posible efecto promotor del K sobre un catalizador metal/óxido, es necesario enfocarse en los efectos del álcali sobre la interfaz metal-óxido, que suele ser el sitio activo para la reacción.

Por tanto, es preciso realizar un estudio de: (i) la co-adsorción del metal alcalino, potasio, junto con el metal noble, cobre, y (ii) el comportamiento de los reactivos clave de la reacción de desplazamiento de agua sobre los sistemas TiO_2 (óxido puro), K/TiO_2 (óxido modificado con K), Cu/TiO_2 (interfase metal/óxido) y $K/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ (interfase metal/óxido modificada con potasio, que llamaremos catalizador mixto). Finalmente, se analizará con detalle la reacción de desplazamiento de agua sobre el catalizador mixto $K/\text{Cu}/\text{TiO}_2(110)$.

6.2. Detalles computacionales

La superficie (110) de TiO₂ (rutilo) es ampliamente conocida y ha sido brevemente presentada en el capítulo 3 de esta tesis doctoral. Por lo que directamente se van a nombrar los detalles relevantes para las simulaciones realizadas para este capítulo.

Los estados de valencia definidos para cada átomo de los modelos estudiados en este capítulo son Ti 4 (d³ s¹), Cu (3d, 4s), K (3s, 3p, 4s) O (2s, 2p) y C (2s, 2p), mientras el resto de los electrones se mantienen congelados como parte del núcleo. Para los modelos se ha estimado la energía en el punto Gamma debido a su tamaño. Con el objetivo de representar adecuadamente la estructura electrónica del titanio reducido se ha añadido para los niveles Ti 3d el termino U_{eff} con un valor de 4.5, como se indicó en el capítulo metodológico de esta tesis doctoral.

Para los modelos utilizados en la representación de la superficie rutilo (110) de este capítulo se han utilizado superceldas 4x2 y 6x2 de tamaño con 12 capas atómicas de espesor, es decir, 4 capas de TiO₂, en total 192 y 288 átomos, respectivamente. El uso de este modelo con 4 capas triatómicas, ya ha sido justificado en el capítulo 3. Cada celda tiene una región de vacío de 15 Å en la dirección perpendicular a la superficie. Además, las posiciones de los átomos de dos de las cuatro tricapas se encuentran congeladas para una mejor simulación del *bulk*, Figura 6.1. Los parámetros de celda optimizados del *bulk* del material son $a = 4.669\text{Å}$ y $c = 3.025\text{Å}$.

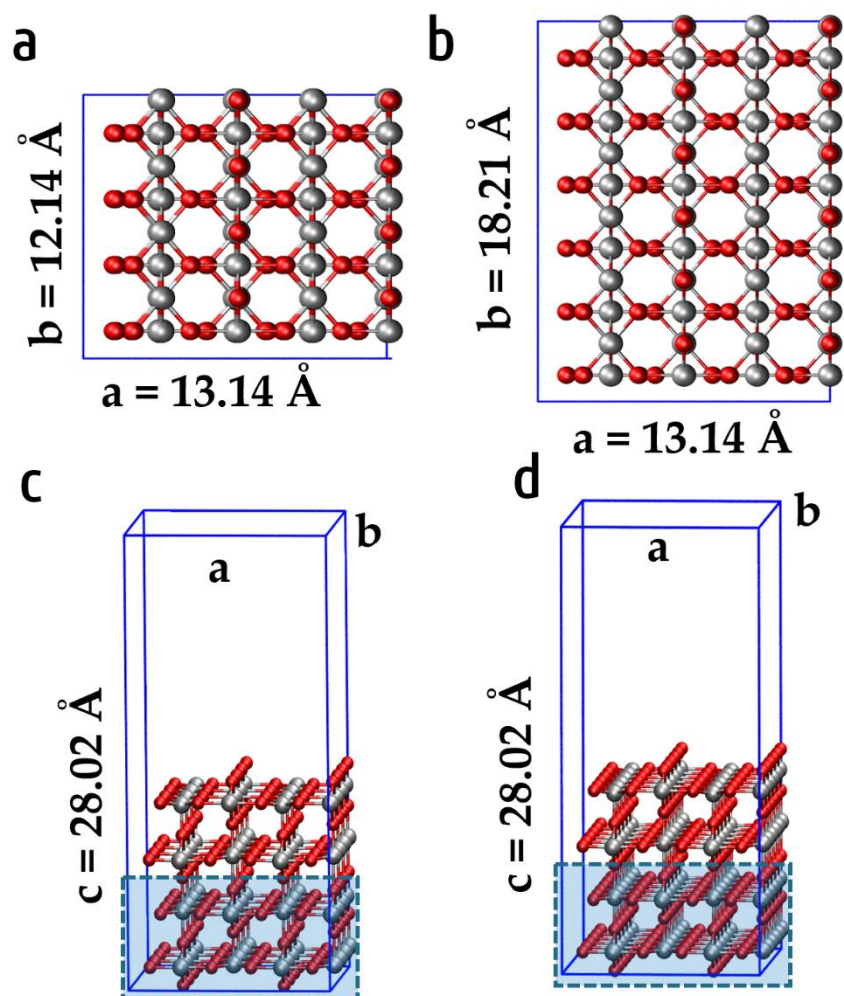


Figura 6.1. Geometrías optimizadas de la superficie $\text{TiO}_2(110)$ a) vista superior de la celda 4×2 b) vista superior de la celda 6×2 c) vista lateral de la celda 4×2 con 6 capas triatómicas d) vista lateral de la celda 4×2 con 4 capas triatómicas e) vista lateral de la celda 4×2 con 4 capas triatómicas. Zona de punteada señala las capas en las que las posiciones de los átomos están congeladas durante el proceso de optimización. Código de color: Ti, plata y O, rojo.

6.3. Adsorción de cobre sobre $\text{TiO}_2(110)$. Co-adsorción potasio y cobre.

Una vez estudiada la interacción potasio-óxido de titanio, expuesta en el capítulo 3 de esta tesis doctoral, el siguiente paso para el estudio del catalizador mixto, es analizar la interacción cobre-óxido sin presencia del metal alcalino y a continuación, estudiar la co-adsorción de los metales. Para el primer paso, se ha

estudiado la deposición de un átomo aislado de cobre y de una nanopartícula del metal compuesta por 8 átomos.^{44, 134, 137}

La deposición de átomos aislados de cobre da lugar a iones Cu^+ y reduce el sustrato dando lugar a la formación de especies de Ti^{3+} . La energía de interacción entre el ion cobre y un par de átomos de oxígeno puente (Ob) es la estructura más estable (Figura 6.2a) con una energía de adsorción de -2.45 eV. Se observa un mecanismo de adsorción por transferencia de carga, lo que provoca esta fuerte interacción.

El sitio preferido para la adsorción del *nanocluster* de cobre (Cu_8) se produce en la parte superior de una fila de oxígenos puente (Ob), concretamente interaccionando con 3 átomos Ob, y un oxígeno del canal (Figura 6.2b). El *cluster* Cu_8 presenta una forma piramidal truncada formada por 5 átomos en contacto con la superficie y 3 átomos en la parte superior, coincidiendo dicha estructura con trabajos de estudios catalíticos anteriores.^{44, 134} La energía de adsorción en este sitio es -3.80eV, presentando el *cluster* de cobre una mayor interacción con la superficie que los átomos aislados de cobre, como cabría esperar. Además, debido a que 5 átomos de Cu están en contacto con la superficie, hay una mayor transferencia de electrones ($\sim 1.43 |e|$) respecto al modelo con un átomo aislado. Sin embargo, el estado de oxidación promedio de estos 5 átomos de cobre es aproximadamente 0.3 $|e|$ y los tres átomos de cobre en la parte superior de la nanopartícula de metal permanecen casi neutros.

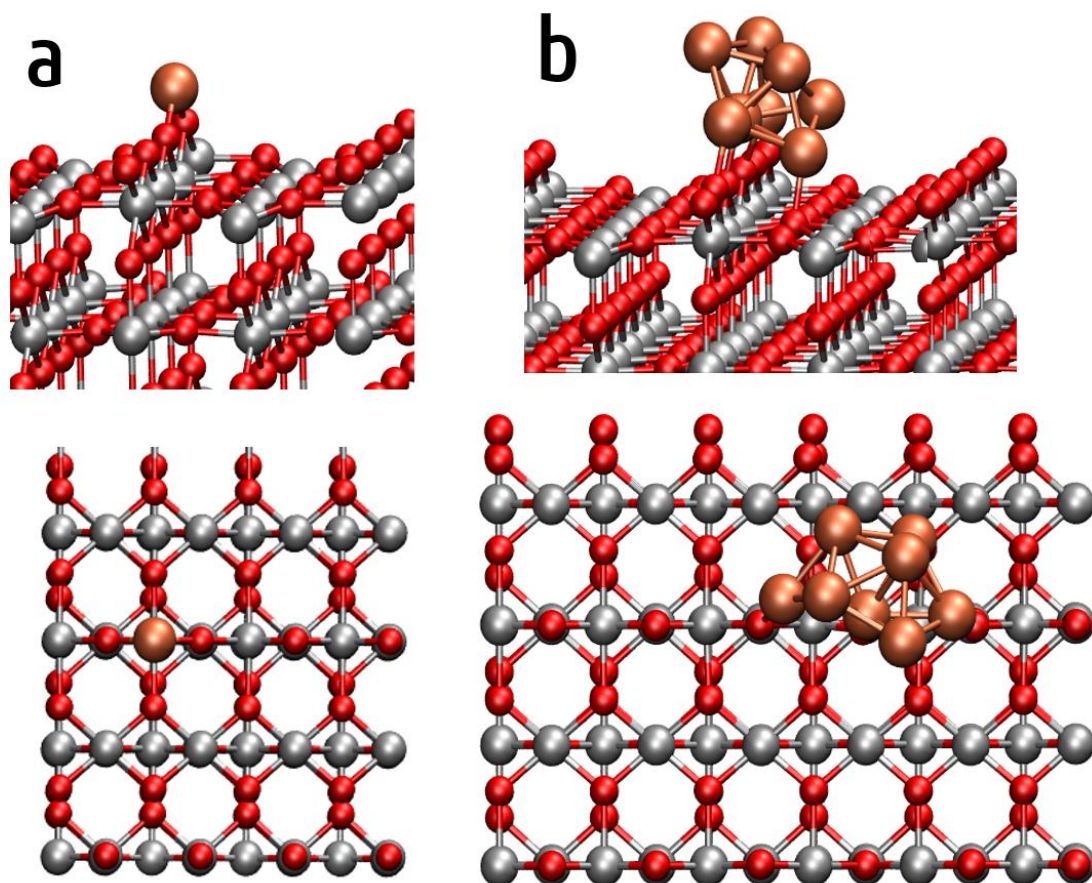


Figura 6.2. Geometrías optimizadas, vista lateral y superior, de la adsorción a) de un átomo aislado de cobre b) de la nanopartícula de cobre formada por 8 átomos. Código de color: Ti, plata, Cu, cobrizo y O, rojo.

Para examinar la co-adsorción del promotor y del metal, potasio y cobre, se realiza un estudio variando la distancia y posición de los adsorbatos sobre dos tipos de modelos. En el primero, se co-adsorben átomos aislados de ambos metales en una celda de tamaño 4x2 (K/Cu/TiO₂) con un cubrimiento de 6.25% para ambos. En el segundo, se co-adsorbe el *cluster* de 8 átomos de cobre junto con un átomo aislado de potasio en una celda 6x2 (K/Cu₈/TiO₂), teniendo cubrimiento de 4.17% potasio y 33.33% de cobre.

En el primer tipo de modelo, al interactuar ambos metales con la superficie mediante el mismo mecanismo (transferencia de carga), puede existir una competición entre ellos, pues ambos átomos aislados buscan situarse entre los

oxígenos puente. Se estudian geometrías situando los metales co-adsorbidos en la misma hilera de oxígenos puente consecutivamente y alternados, y en hileras enfrentadas. Los datos de la Tabla 6.3.1 reflejan cómo ambos adsorbatos disminuyen su energía de interacción con la superficie respecto a la situación en que estaban solos. En el caso del potasio, pasa de -3.60 eV, a valores de entre -3.03 eV y -3.49 eV, y en el caso del cobre de -2.45 eV a valores entre -1.83 eV y -2.29 eV. El potasio, al ser más electropositivo, tiene más capacidad que el cobre para reducir la superficie, lo que dificulta la transferencia de carga del cobre a la superficie, haciendo que la interacción Cu-TiO₂ disminuya ligeramente en mayor medida que la interacción K-TiO₂.

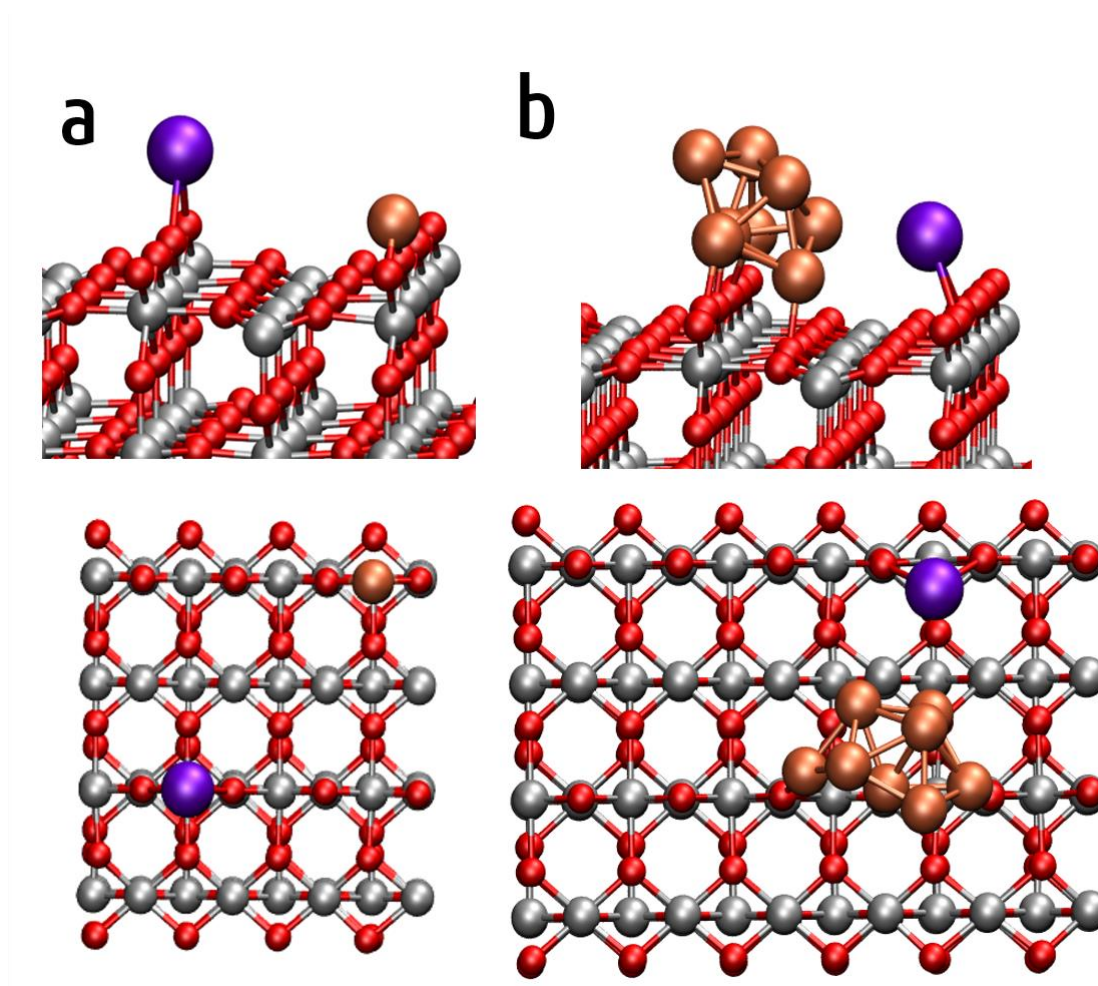


Figura 6.3. Geometrías optimizadas de las posiciones más estables de co-adsorción sobre el TiO₂(110) de un átomo de potasio con a) átomos aislados de cobre b) la nanopartícula de cobre (Cu_s) Código de color: Ti, plata, Cu, cobrizo, K, morado, O, rojo y H, blanco.

Tabla 6.3.1. Energías de adsorción (eV) de potasio y cobre, átomos aislados o nanopartícula, sobre TiO₂ (110) y distancia entre metales adsorbidos (Å).

Modelo	E _{ads} K	E _{ads} Cu o Cu ₈	d _{K-Cu}
K/TiO ₂	-3.60	-	-
Cu/TiO ₂	-	-2.40	-
Cu ₈ /TiO ₂	-	-3.80	-
K/Cu/TiO ₂	-3.03	-1.83	3.70
	-3.23	-2.04	6.21
	-3.33	-2.13	6.80
	-3.46	-2.27	7.06
	-3.49	-2.29	8.80
K/Cu ₈ /TiO ₂	-3.42	-3.34	3.32
	-3.66	-3.57	5.36
	-3.86	-3.78	3.66
	-3.74	-3.65	3.66
	-3.74	-3.65	5.52
	-3.73	-3.65	8.94

En el sistema K/Cu₈/TiO₂, el análisis de la carga de Bader muestra que el átomo de potasio también se oxida, como ocurría en la superficie de óxido de titanio limpia. Los resultados de energías de adsorción obtenidos nos indican que a partir de una distancia mayor de 3.60 Å, la repulsión entre el *cluster* de cobre y el átomo de potasio se estabiliza. Cabe destacar que, excepto si ambos adsorbatos están a distancias pequeñas, menor a 3.5 Å, donde existe una repulsión electrostática fuerte, el potasio aumenta su energía de interacción con la superficie, de -3.60 eV sobre la superficie limpia de óxido, a entre -3.74 eV y -3.86 eV en presencia del clúster de cobre. (Figura 6.4) Sin embargo, en el caso de

sistema K/Cu/TiO₂ el potasio disminuye su interacción con la superficie en todos los casos estudiados. Esto probablemente se deba a la fácil polarización que se produce en la nube electrónica del *cluster* metálico en función de la posición del ión K⁺ según indican las cargas de Bader calculadas para dichos sistemas. Además, la adsorción con mayor valor (-3.86 eV) presenta una peculiaridad, pues el ión interactúa con 2 átomos del clúster, a distancias de 3.66 Å y 3.96 Å, generando en el sistema una nueva interfase Cu/K que podría tener consecuencias en la reactividad. Esto nos llevará al estudio detallado de la reactividad del sistema K/Cu₈/TiO₂, formado por la nanopartícula de cobre y el potasio co-adsorbido (catalizador mixto).

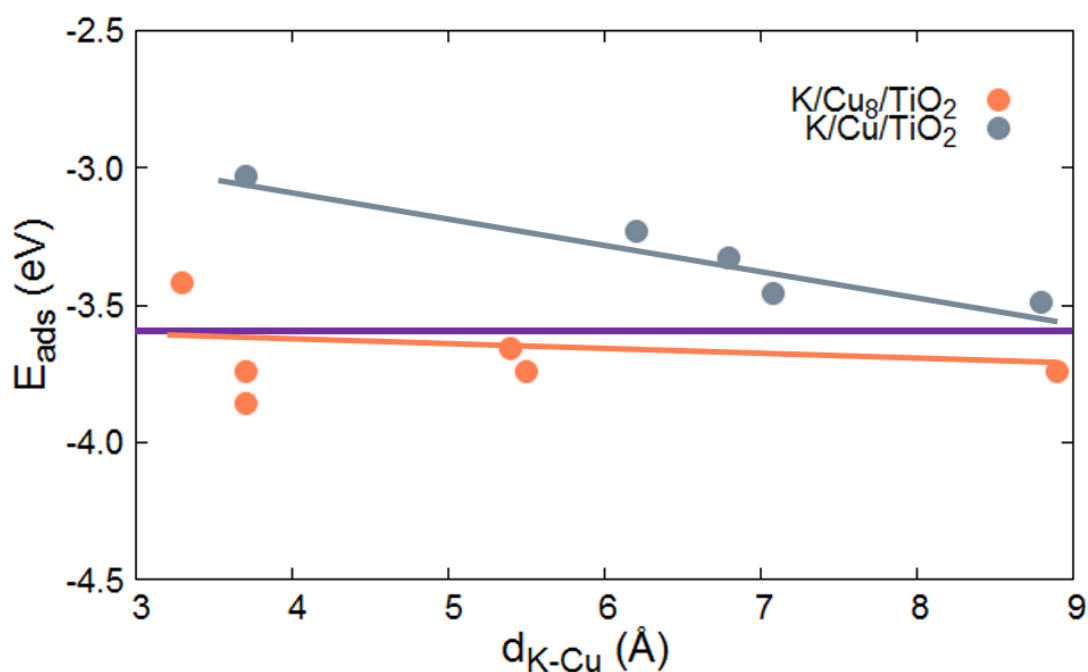


Figura 6.4. Energía de adsorción del potasio sobre los sistemas K/Cu/TiO₂ y K/Cu₈/TiO₂ frente a la distancia potasio-cobre. Línea morada indica la energía de adsorción del potasio sobre la superficie de TiO₂ limpia. La línea gris-azulada indica como aumenta la energía de adsorción del K (en valor absoluto) cuando aumenta la distancia Cu-K (disminuye la repulsión electrostática). La línea naranja indica como la energía de adsorción del K se mantiene aproximadamente estable para distancias K-Cu mayores de 3.5 Å

6.4. Adsorción de agua y monóxido de carbono sobre $\text{TiO}_2(110)$, $\text{K/TiO}_2(110)$, $\text{Cu}_8/\text{TiO}_2(110)$ y $\text{K/Cu}_8/\text{TiO}_2(110)$.

En este apartado, se exponen los resultados de las interacciones de los reactivos clave de la reacción de desplazamiento de agua con los distintos sistemas de interés: TiO_2 , K/TiO_2 , Cu_8/TiO_2 y $\text{K/Cu}_8/\text{TiO}_2$. Esto nos permitirá analizar la aportación de cada uno de los componentes del sistema catalítico en el proceso reactivo.

6.4.1. Adsorción de agua

Para examinar la interacción de la molécula de agua se comienza comparando la adsorción en los modelos de $\text{TiO}_2(110)$, $\text{K/TiO}_2(110)$ y $\text{Cu}_8/\text{TiO}_2(110)$. El primer punto de interés es la influencia de la presencia de potasio sobre la adsorción y disociación del agua.

El agua se adsorbe sobre la superficie limpia del óxido de titanio, obteniéndose como sitio de adsorción más estable, sobre uno de los titanios pentacoordinados del plano de la superficie orientándose la molécula de agua paralela al plano superficial, Figura 6.5. Uno de los hidrógenos de la molécula de agua forma enlace por puente de hidrógeno con un oxígeno puente del óxido. La adsorción de la molécula de agua en este sistema tiene una componente electrostática importante: interacción del oxígeno del agua (carga formal: -2) con el catión Ti de la superficie (carga formal: +4), y del H del agua (+1) con el oxígeno puente del óxido (-2).

En el sistema con los átomos de potasio depositados ocurre lo mismo, siendo el sitio de adsorción del agua sobre un titanio del plano, pero orientándose la molécula de agua para interactuar con el metal alcalino a través del oxígeno. Básicamente, lo único que ocurre es que la molécula nota la presencia del catión K^+ y se reorienta consecuentemente. Como puede verse en la Tabla 6.4.1.1, las energías de adsorción del agua molecular para la superficie de óxido de titanio y

la superficie modificada con potasio, son moderadas y cercanas entre sí (-1.02 y -1.06 eV).¹³⁸

En ambos sistemas, la disociación del agua es exotérmica (-0.15 y -0.39 eV), pero ahora la presencia del metal alcalino favorece significativamente la disociación debido a la reducción de la superficie de óxido y a la estabilización del grupo hidróxido mediante la formación de la especie K-OH, como puede observarse en la Figura 6.5 d. De hecho, la formación de dicha especie justifica la observación experimental mediante imágenes STM: (i) en ausencia de agua, no se pueden observar los átomos de K debido a su alta movilidad (expuesta en el capítulo 3 de esta tesis), pero (ii) en presencia de agua los átomos de K se hacen “visibles” al STM al quedar anclados por la formación de la especie K-OH. En las imágenes STM donde el K se puede observar se comprueba que la posición de la especie K está entre las filas de oxígeno puente y Ti_{5c} , Figura 6.6, lo cual coincide perfectamente con la predicción de nuestro modelo.

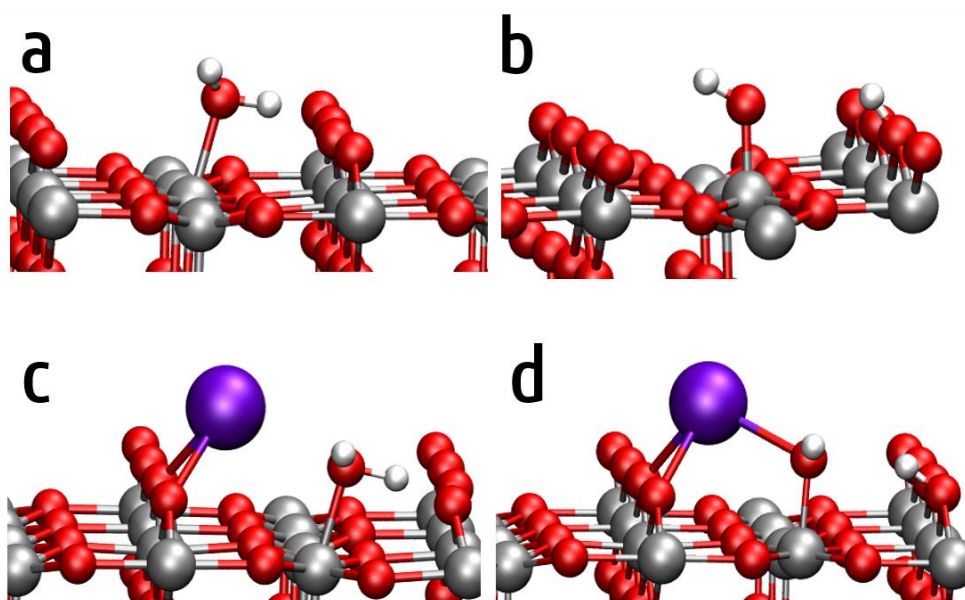


Figura 6.5. Geometrías optimizadas de a) adsorción de agua sobre la superficie $TiO_2(110)$ b) disociación de agua sobre la superficie $TiO_2(110)$ c) adsorción de agua sobre la superficie $K/TiO_2(110)$ d) disociación de agua sobre la superficie K/TiO_2 Código de color: Ti, plata, K, morado, O, rojo y H, blanco.

Tabla 6.4.1.1. Energías de adsorción molecular (E_{ads}) y disociativa (E_{dis}) del agua calculadas a partir de diferentes modelos de superficie. Todos los valores en eV.

Modelo de superficie	E_{ads}	E_{dis}	ΔE
TiO₂	-1.02	-1.17	-0.15
K/TiO₂	-1.06	-1.46	-0.39
Cu₈/TiO₂ (clúster)	-1.08	-0.70	0.37
Cu₈/TiO₂ (interfaz)	-1.58	-2.08	-0.50
Cu₈/TiO₂ (titanio 5c)	-1.45	-1.66	-0.21

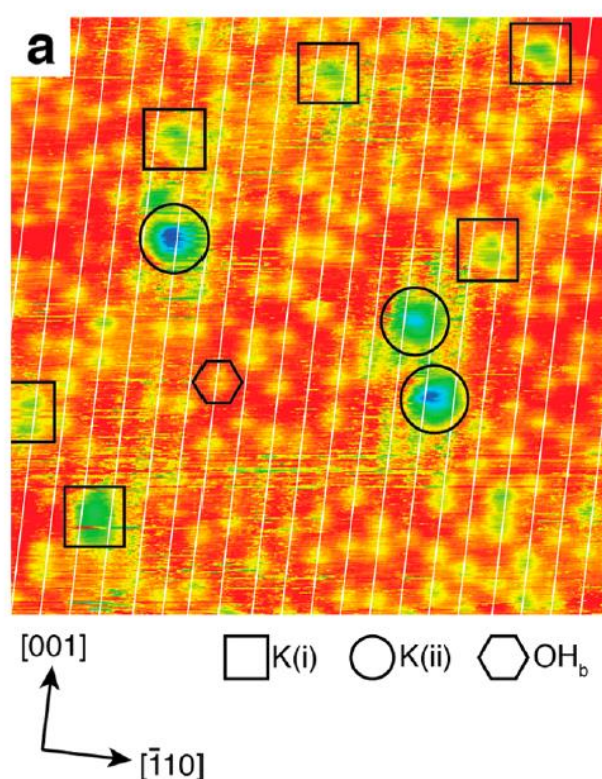


Figura 6.6. Imagen STM 13x13 nm², V=+1.78 V, I = 0.10 nA, la posición de las líneas de oxígenos puentes están indicadas con las líneas blancas en la imagen. ¹³⁸

En el caso de Cu₈/TiO₂(110), la molécula de agua puede interactuar: (1) directamente con un átomo de cobre del clúster (Figura 6.7a); (2) en la interfase Cu₈/TiO₂ interaccionando a la vez con un átomo de cobre y con la superficie del óxido (Figura 6.7b) o (3) con un titanio del plano alejado de la interfaz de la nanopartícula (Figura 6.7c). En el primer caso, la energía de adsorción es -1.08 eV

cercana a la reportada por Peng *et al.*¹³⁷, utilizando un *nanocluster* de cobre similar. Mientras en el segundo caso, la energía de adsorción aumenta a -1.58 eV y en el tercero, la adsorción es ligeramente menor que en la interfaz, -1.45 eV, pero mayor que en la superficie de óxido pura (-1.02 eV).

Si se centra la atención en la disociación de agua, (Tabla 6.4.1.1) el proceso de disociación es endotérmico en el caso de la adsorción sobre el *cluster* y exotérmico en los otros dos casos estudiados. En el caso de la interfaz nanopartícula-óxido, la disociación se encuentra beneficiada, -0.50eV, comparado con los -0.21eV del otro caso. Por lo que **la posición preferente de la adsorción y disociación de la molécula de agua, se produce en la interfaz nanopartícula-superficie.**

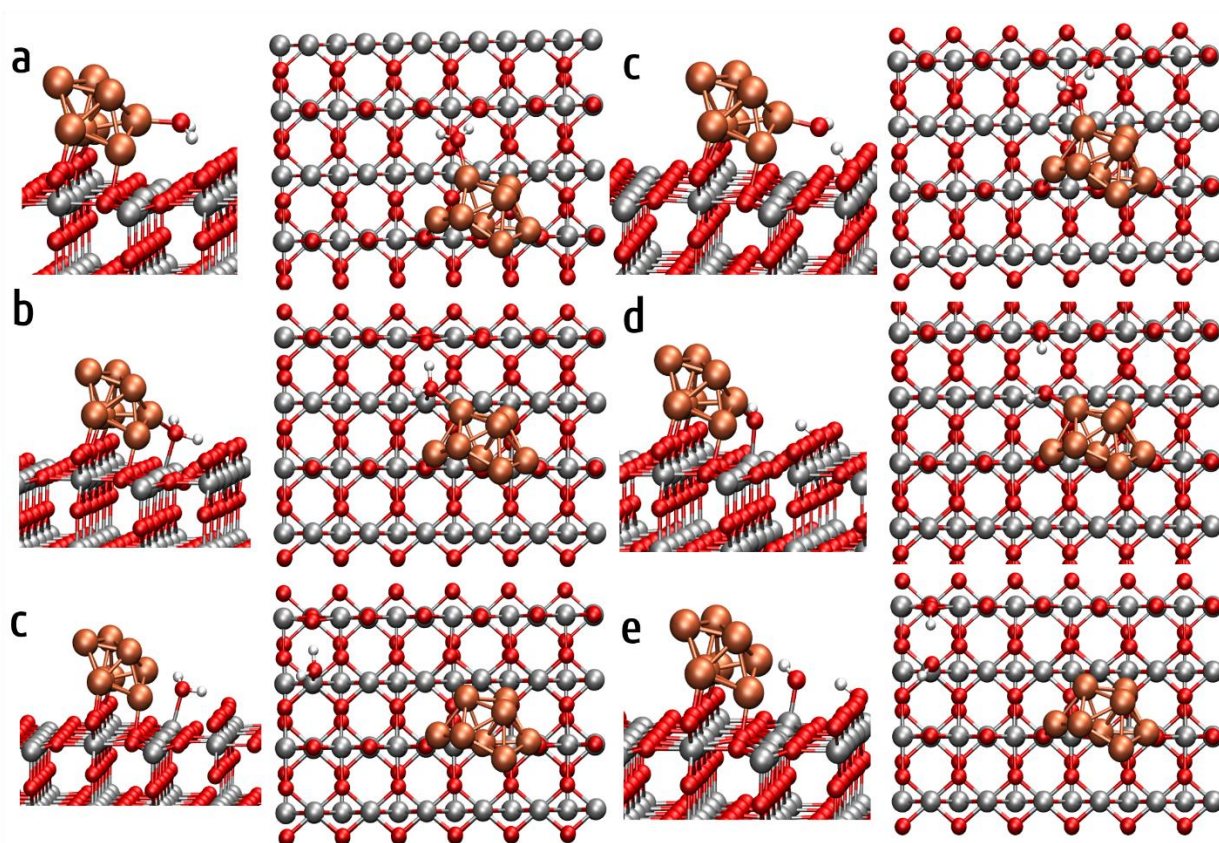


Figura 6.7. Geometrías optimizadas sobre la superficie Cu_s/TiO_2 , vista lateral y superior, de a) adsorción de agua sobre el clúster de cobre b) adsorción de agua en la interfaz cobre- titanio 5c del plano c) adsorción de agua sobre un Titanio 5c alejado del cluster d) disociación de agua sobre clúster de cobre e) disociación de agua en la interfaz cobre- titanio 5C del plano e) disociación de agua sobre un Titanio 5c alejado del cluster. Código de color: Ti, plata, K, morado, Cu, cobrizo, O, rojo y H, blanco.

Finalmente, se aborda la interacción del agua con el sistema de tres componentes que contiene potasio y la nanopartícula de Cu, depositados sobre la superficie de TiO₂(110) (K/Cu₈/TiO₂(110)). De todas las posibilidades consideradas, las más representativas se encuentran en la Figura 6.8. En general, la energía de adsorción en torno a los metales adsorbidos es moderada, entre - 0.87 eV y -0.52 eV, Tabla 6.4.1.2, la mitad o inferior de las calculadas para el modelo Cu₈/TiO₂(110), Tabla 6.4.1.1.

Tabla 6.4.1.2. Energías de adsorción molecular (E_{ads}) y disociativa (E_{dis}) del agua sobre K/Cu₈/TiO₂ y distancias del oxígeno del agua respecto a los átomos más cercano del tipo indicado. Valores energías en eV y distancias en Å.

Interacción agua molecular (Figura 6.8)	E_{ads}	E_{dis}	ΔE	d_{O-Ti}	d_{O-K}	d_{O-Cu}
Interfaz (K-Cu-Ti) (a)	-	-0.98	-	2.29*	2.81*	2.05*
K-Ob(b)	-0.67	-	-	-	2.71	-
K-Cu (c)	-0.87	-1.59	-0.72	-	3.47	2.06
Ti (d)	-0.82	-1.62	-0.80	2.20	-	-
K (e)	-0.52	-1.34	-0.83	2.45	3.0	3.0

*distancia respecto al oxígeno del grupo hidroxilo.

Es muy significativo que el agua en la interfaz óxido-cobre-potasio se disocia espontáneamente, teniendo una energía de disociación de -0.98eV. Este tipo de sitios especiales son a veces los responsables de una gran actividad catalítica. Sucede, por ejemplo, en los sistemas M/CeO_x/TiO₂(110) (M, metal: Au, Cu, Pt; CeO_x: nano-óxido soportado), donde las interfases especiales que se crean entre los componentes son la clave para la altísima actividad catalítica registrada.¹³⁶ Sin embargo, cuando la molécula de agua interacciona únicamente con el potasio y sobre la hilera de oxígenos puente, la adsorción es favorable, -0.67 eV, pero la

disociación no es posible pues el grupo hidroxilo, necesita estabilizarse sobre un titanio del óxido.

Lo que llama la atención en este caso, es la gran energía de disociación sobre el canal de $\text{TiO}_2(110)$. En los casos estudiados se puede ver cómo los grupos hidroxilos se estabilizan sobre los titanios del plano y a su vez esta energía de disociación varía ligeramente según la distancia a la que se encuentre de la nanopartícula y el metal alcalino, favoreciéndose cuanto más cerca de los metales se adsorba el agua. Estos valores muestran que el sistema es capaz de adsorber agua y dividirla eficientemente para dar grupos hidroxilo preparados para participar en la reacción. Teniendo en cuenta que el paso limitante de la reacción de desplazamiento de agua, es la disociación del agua, este resultado concuerda con la alta actividad observada experimentalmente para el sistema $\text{K/Cu}_8/\text{TiO}_2(110)$, como se puede ver en la Figura 6.9¹¹⁴ realizada por nuestros colaboradores del Brookhaven National Laboratory. En dicha figura se observa: (i) que al añadir K al $\text{Cu}(111)$ lo activa aumentando su actividad (disminuyendo la energía aparente de activación desde 18 a 12 kcal/mol); (ii) que cambiar la fase del Cu de *bulk* ($\text{Cu}(111)$) a nanopartícula soportada (Cu_8/TiO_2), aumenta aún más la actividad, disminuyendo la energía de activación hasta las 9 kcal/mol; y (iii) que la adición de K promueve la ya alta actividad del sistema mixto Cu/TiO_2 , disminuyendo la energía de activación hasta las 6 kcal/mol. Así pues, en el sistema mixto $\text{K}/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ se alcanza la máxima actividad porque se combina sinérgicamente la fase más activa del Cu (nanopartículas soportadas) con el efecto promotor del K.

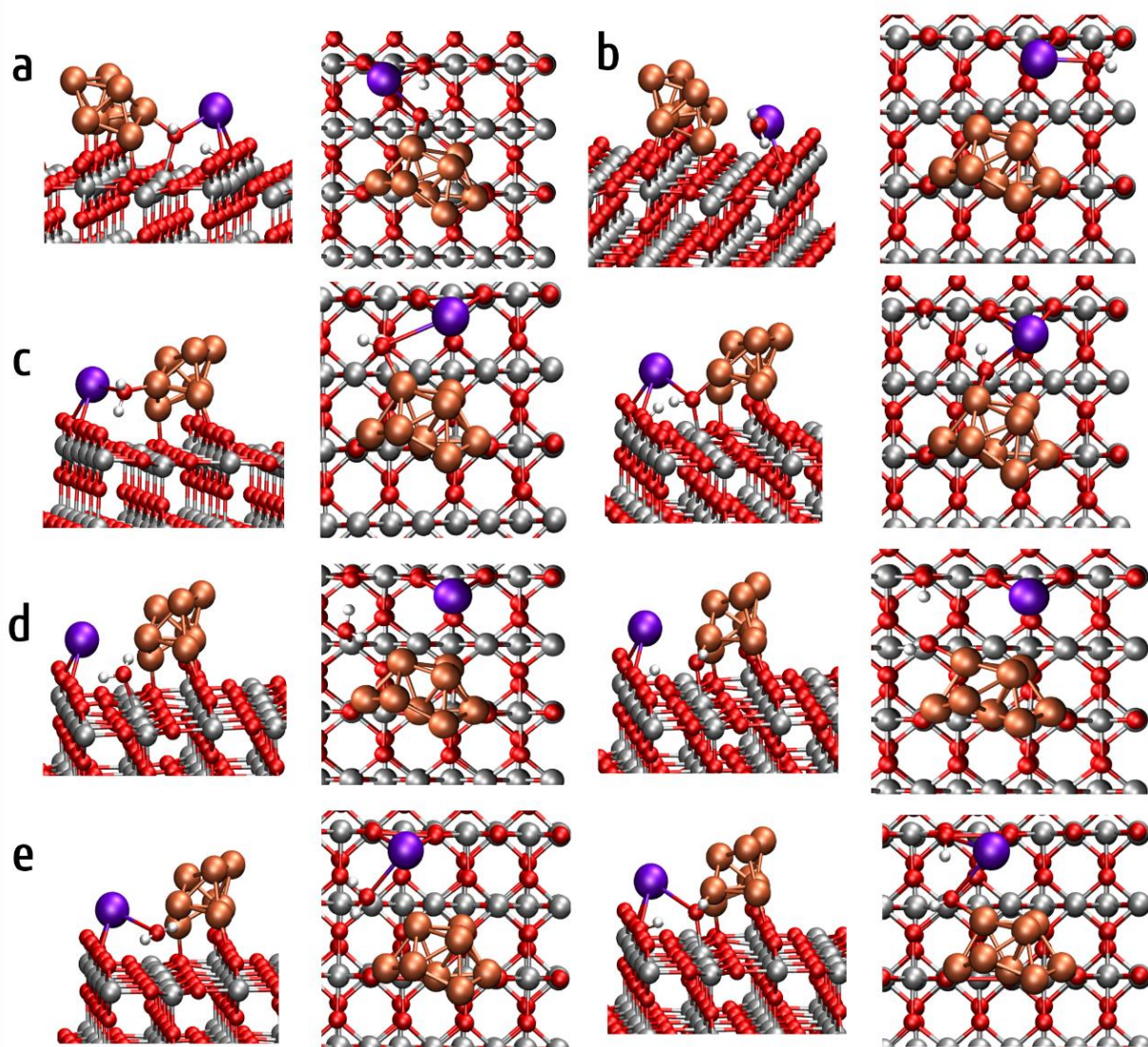


Figura 6.8. Geometrías optimizadas sobre la superficie $K/Cu_s/TiO_2$, vista lateral y superior, de a) adsorción disociativa del agua en la interfaz b) adsorción del agua sobre los oxígenos puente (O_b) y el potasio c) adsorción del agua entre el potasio y la nanopartícula de cobre/disociación del agua d) adsorción del agua sobre el titanio del canal/disociación del agua e) adsorción del agua al potasio sobre el canal/ disociación del agua. Código de color: Ti, plata, K, morado, Cu, cobrizo, O, rojo y H, blanco.

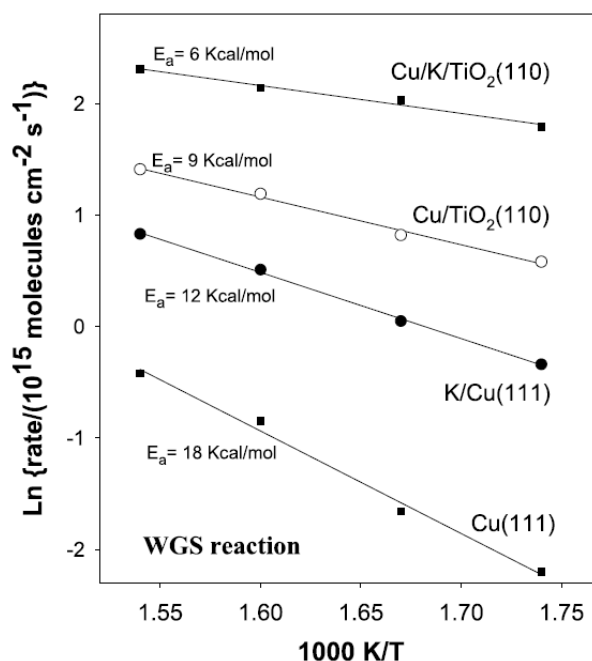


Figura 6.9. Representación gráfica de Arrhenius para la reacción de desplazamiento de agua sobre superficies Cu(111) y K/Cu(111) ($\theta_K \approx 0.2 \text{ ML}$), Cu/TiO₂(110) ($\theta_K \approx 0.3 \text{ ML}$) y K/Cu/TiO₂(110) ($\theta_K \approx 0.3 \text{ ML}$; $\theta_K \approx 0.15 \text{ ML}$). Condiciones de reacción: 20 torr de CO y 10 Torr de agua.

En resumen, el agua molecular presenta favorable interacción con la superficie de óxido de titanio, la cual se incrementa en presencia del cobre debido a la reducción de la superficie. Además, la presencia de metal alcalino, potasio, genera interfases específicas K/Cu_s/TiO₂ que favorecen la disociación de la molécula de agua, haciendo el sistema catalítico altamente activo para la adsorción y disociación de agua.

6.4.2. Adsorción de CO

Para analizar la interacción del monóxido de carbono se comienza comparando la adsorción en modelos de TiO₂(110), K/TiO₂(110) y Cu_s/TiO₂(110). El monóxido de carbono se adsorbe en la superficie TiO₂(110) sobre un titanio pentacoordinado del canal (-0.44eV), orientado verticalmente como puede verse en la Figura 6.10 a, coincidiendo con los resultados obtenidos por Sorescu *et al.*¹³⁹

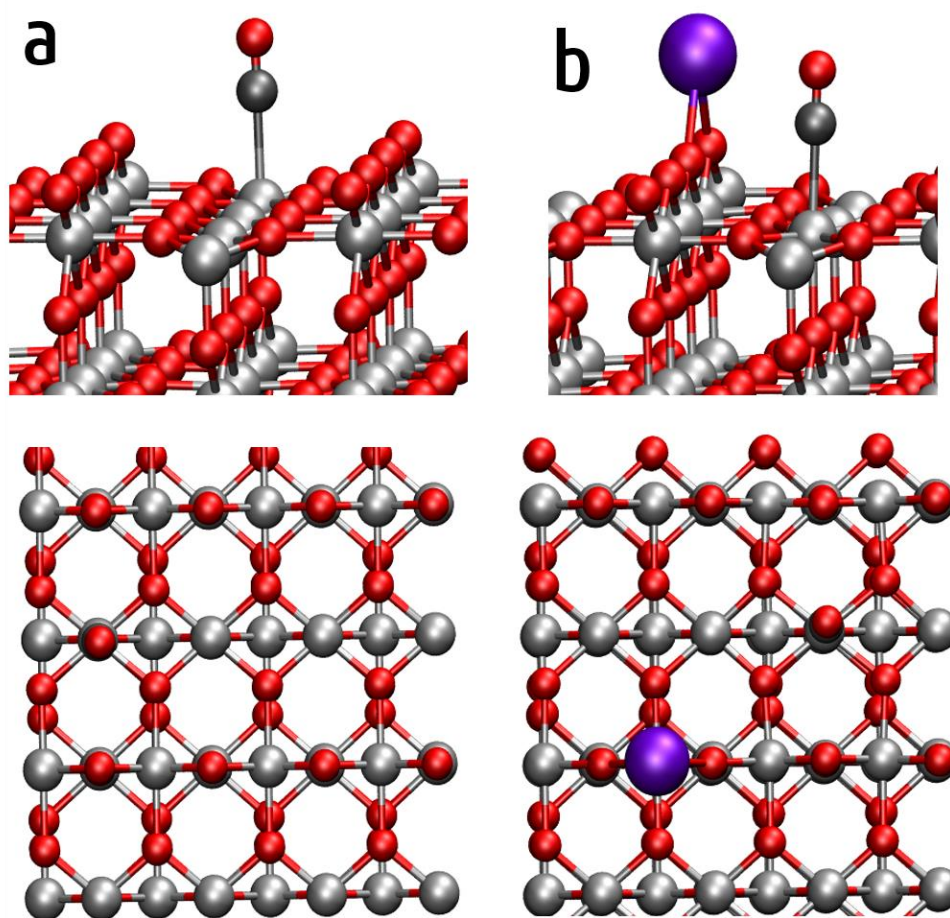


Figura 6.10. Geometrías optimizadas de la adsorción de monóxido de carbono sobre a) la superficie $\text{TiO}_2(110)$ b) la superficie $\text{K/TiO}_2(110)$ Código de color: Ti, plata, K, morado, O, rojo, C, gris y H, blanco.

En presencia del metal alcalino, la superficie se encuentra reducida, teniendo especies Ti^{3+} en la superficie o en la sub-superficie, como se ha explicado anteriormente. El lugar preferente de adsorción sigue siendo sobre un titanio del canal de la superficie de óxido, como ocurre sin presencia de potasio. La adsorción sobre el metal alcalino es termodinámicamente favorable, -0.15 eV, pero inferior a las energías de adsorción sobre el óxido. Es destacable la diferencia de energía encontrada según el monóxido de carbono se adsorba sobre la especie Ti^{3+} , localizada en la primera capa, -0.47 y -0.40 eV, o no -0.26 eV (tabla 6.4.2.1), y las ligeras variaciones en función a la distancia entre el carbono y el potasio, que muestran la preferencia del monóxido a estar alejado del catión potasio.

Tabla 6.4.2.1. Energías de adsorción (E_{ads}) del monóxido de carbono calculadas sobre la superficie de $TiO_2(110)$ en ausencia y presencia de potasio. Los valores de E_{ads} expresados en eV y las distancias en Å.

Modelo de superficie	Localización Ti^{3+}	E_{ads}	d_{C-Ti}	d_{C-K}
TiO₂	-	-0.44	2.41	-
	1º capa	-0.47	2.38	5.8
	1º capa	-0.40	2.37	4.1
K/TiO₂	1º capa	-0.26	2.43	4.1
	1º capa	-0.15	-	3.2
	2º capa	-0.33	2.44	5.6
	2º capa	-0.28	2.43	4.0

Teniendo la nanopartícula de cobre, se observa una clara preferencia de interacción del CO con el cobre, (Tabla 6.4.2.2) situándose sobre los átomos superiores del *cluster*, -1.02eV, o los átomos de cobre de la interfaz con el óxido, -0.80 eV, como puede verse en la Figura 6.11. Prácticamente se triplica la energía de interacción sobre la nanopartícula respecto a la adsorción sobre la especie Ti^{3+} de la superficie de óxido de titanio.

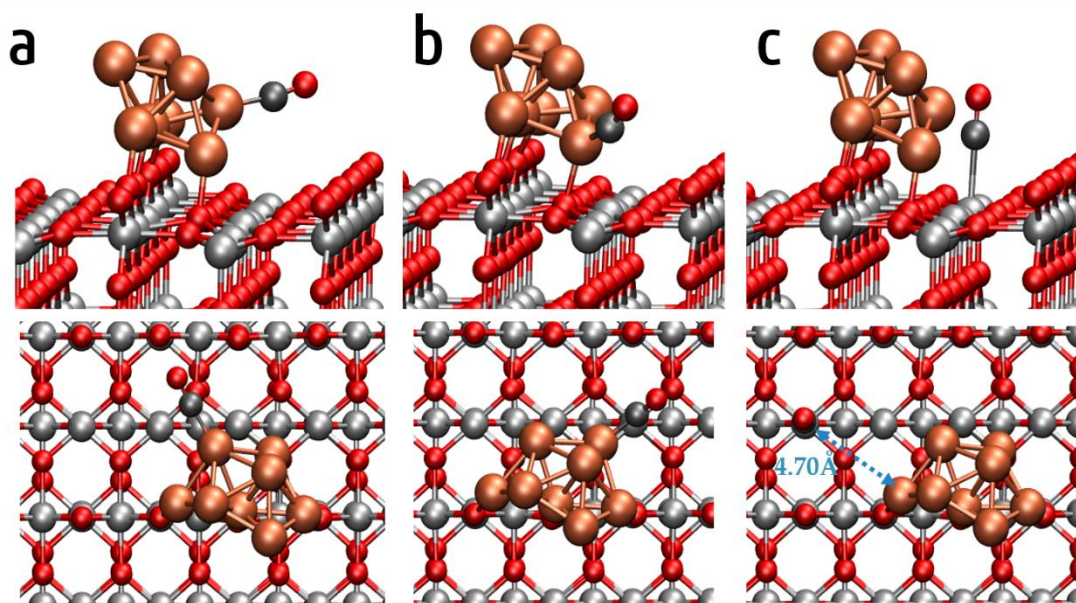


Figura 6.11. Geometrías optimizadas sobre la superficie Cu_s/TiO_2 , vista lateral y superior, de a) adsorción CO sobre el cluster b) adsorción CO en la interfaz c) adsorción CO sobre el titanio del canal. Código de color: Ti, plata, Cu, cobrizo, C, gris, O, rojo y H, blanco.

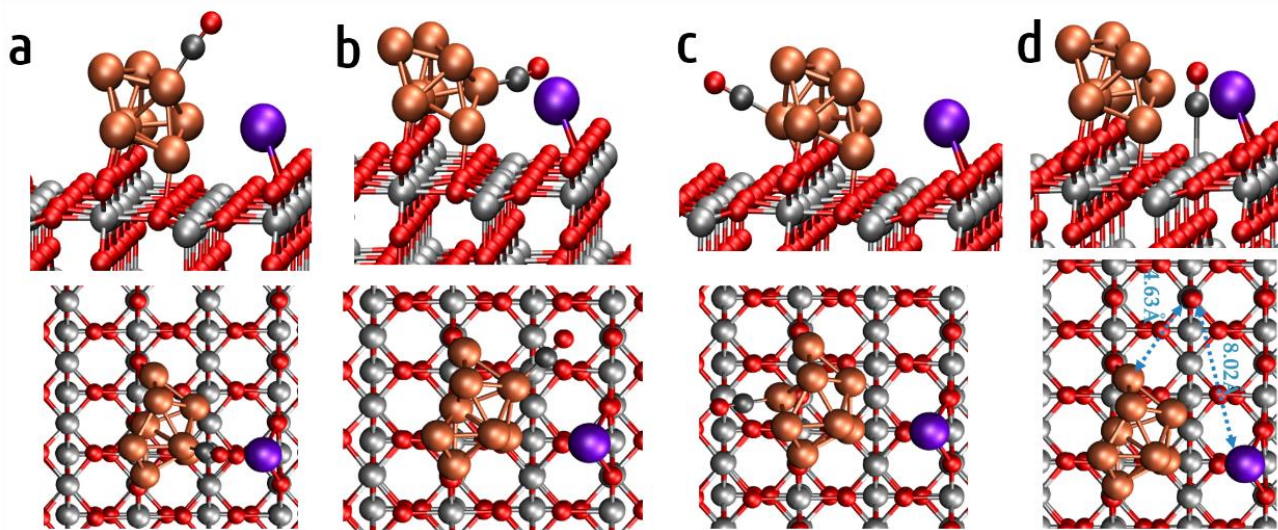


Figura 6.12. Geometrías optimizadas sobre la superficie $K/Cu_s/TiO_2$, vista lateral y superior, de adsorción CO a) sobre la nanopartícula b) en la interfaz del canal con potasio c) en la interfaz del canal sin potasio d) adsorción CO sobre el titanio del canal Código de color: Ti, plata, Cu, cobrizo, C, gris, K, morado, O, rojo y H, blanco.

Al añadir el potasio, la energía de interacción aumenta hasta -1.24 eV constatándose, según los datos recogidos en la Tabla 6.4.2.2, que la adsorción sobre los átomos de la interfaz tiene la mitad de energía de adsorción, -0.65 eV, y además, si situamos el CO en la interfaz en el canal donde no hay metal alcalino disminuye aún más, llegando a -0.52 eV. La adsorción en el canal sobre un titanio pentacoordinado no se ve afectada por la presencia del K, siendo la menos favorable (-0.36 eV). Por tanto, la **presencia de potasio aumenta ligeramente la adsorción del CO, cuyo sitio preferente sigue siendo sobre la nanopartícula de cobre.**

Tabla 6.4.2.2. Energías de adsorción (E_{ads}) del monóxido de carbono calculadas sobre $\text{Cu}_8/\text{TiO}_2(110)$ en ausencia y presencia de potasio. Los valores de E_{ads} expresados en eV y las distancias en Å.

Modelo de superficie	Sitio adsorción	E_{ads}	d_{C-Ti}	d_{C-Cu}	d_{C-K}
Cu_8/TiO_2	Nanopartícula	-1.02	-	1.85	-
	Cu interfaz	-0.80	3.06	1.86	-
	Canal	-0.37	2.41	4.70	-
$\text{K}/\text{Cu}_8/\text{TiO}_2$	Nanopartícula (Figura 6.12a)	-1.24	-	1.82	3.95
	Nanopartícula	-1.23	-	1.83	5.05
	Nanopartícula (Figura 6.12b)	-0.97	-	1.82	2.86
	Nanopartícula	-0.96	-	1.86	3.36
	Cu interfaz	-0.65	-	1.82	-
	Cu interfaz (Figura 6.12c)	-0.52	-	1.82	5.27
	Canal (Figura 6.12d)	-0.36	2.42	4.63	8.02

6.5. Mecanismo de reacción de la WGS sobre el catalizador mixto, K/Cu₈/TiO₂

En este apartado se va a abordar el estudio del mecanismo de la reacción de WGS para comprender la influencia de la interacción trifásica metal alcalino- metal- soporte en la actividad catalítica del sistema K/Cu₈/ TiO₂ y así comprender el papel desempeñado por cada componente del catalizador y aportar datos para diseño de nuevos catalizadores con mayor actividad.

Esta reacción fue estudiada en un sistema muy similar, formado por nanopartículas de cobre sobre una superficie de óxido de titanio con vacantes,¹³⁴ determinándose que en el sistema Cu/TiO₂(110) el camino preferente de reacción era el mecanismo vía carboxilo $\text{CO}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{COOH}^* \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}^*$. Por ello, en nuestro estudio nos centramos en dicho camino de reacción para poder aislar el efecto del metal alcalino como promotor comparando la reacción en los sistemas Cu₈/TiO₂ y K/Cu₈/TiO₂. Para detalles del camino de reacción vía carboxilo véase en el capítulo 4, Figura 4.20.

Para iniciar la reacción lo primero que es necesario es la adsorción de los reactivos. Por ello, se ha realizado un estudio exhaustivo sobre la co-adsorción de los mismos para averiguar si existe algún tipo de sinergia entre ellos o las adsorciones son independientes. Como se ha explicado en el apartado anterior, en Cu₈/TiO₂ la adsorción más favorable del **CO**, es sobre la **nanopartícula metálica de cobre**, -1.02 eV, y la del **agua molecular**, sobre uno de los **titanios del canal**, preferiblemente **entorno a la nanopartícula metálica**, -1.58 eV. Teniendo estos resultados en cuenta se estudia en profundidad la co-adsorción de ambos adsorbatos a diferentes distancias, obteniéndose los datos de la Tabla 6.5.1.

Tabla 6.5.1. Energías de adsorción (E_{ads}) del monóxido de carbono y agua molecular estando co-adsorbidos, calculadas sobre $Cu_8/TiO_2(110)$ en ausencia y presencia de potasio. Los valores de E_{ads} expresados en eV y las distancias en Å.

Modelo de superficie	E_{ads} CO	E_{ads} H ₂ O	d_{C-Cu}	d_{C-O^a}	d_{O^a-Ti}	d_{O^a-Cu}	d_{O^a-K}
Cu₈/TiO₂	-1.47	-1.04	1.83	7.40	2.20	-	-
	-1.46	-1.03	2.00	4.50	2.20	-	-
	-1.35	-0.91	1.85	2.90	2.22	3.21	-
	-1.32	-0.89	1.85	5.50	2.20	2.80	-
K/Cu₈/TiO₂	-1.70	-1.33	1.81	4.60	-	2.02	3.38
	-1.47	-1.05	1.82	6.38	2.22	3.22	5.20
	-1.16	-1.06	1.84	4.72	-	2.06	-
	-1.05	-0.89	1.84	3.16	2.20	3.42	5.28

^aO: representa en todos los casos al oxígeno de la molécula de agua

Según dichos datos, y comparando con las energías de adsorción de la Tabla 6.4.2.2, la energía de adsorción del monóxido de carbono aumenta de -1.02 a -1.47 eV en presencia del agua. Así mismo, el agua disminuye su energía de adsorción en torno a 0.3 eV. Otro hecho a destacar, es que el agua al estar el CO adsorbido en el *cluster*, prefiere alejarse del *cluster* de cobre siendo favorable la adsorción en todos los casos, pero con una diferencia de 0.15 eV en función de la distancia agua-nanopartícula de cobre. Existe un caso concreto especial, en el cual el agua se adsorbe en la interfaz, nanopartícula-óxido, el monóxido de carbono se sitúa en los átomos superiores del *cluster* y el agua se disocia espontáneamente, -0.75 eV, Figura 6.13b. Al estar alejada del *cluster*, la disociación sigue siendo favorable, pero con valores energéticos inferiores de entre -0.5 y -0.3 eV, lo cual muestra una mejoría comparado con el valor -0.21 eV (Tabla 6.4.1.1) de la disociación sin la presencia del monóxido de carbono.

En resumen, la **adsorción del monóxido se encuentra favorecida por la presencia de agua** y el agua pese a disminuir ligeramente su interacción, **mejora**

su **disociación** llegando en algún caso a una **disociación espontánea en la interfaz óxido-nanopartícula**.

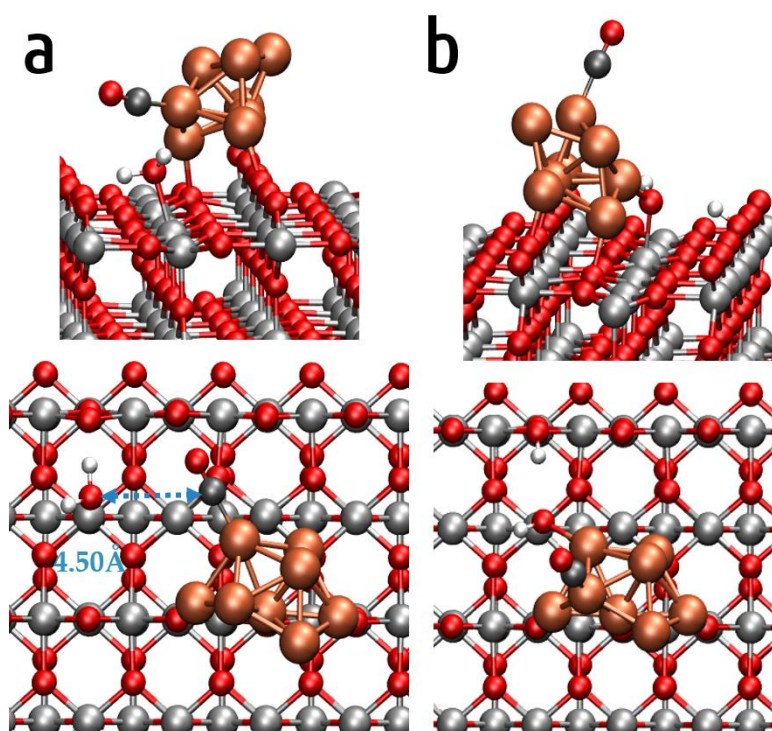


Figura 6.13. Geometrías optimizadas sobre Cu_s/TiO_2 , vista lateral y superior, de la adsorción de CO y a) adsorción de agua molecular b) adsorción disociativa del agua. Código de color: Ti, plata, Cu, cobrizo, C, gris, O, rojo y H, blanco.

En presencia de potasio, el monóxido de carbono sigue aumentando su energía de adsorción, hasta -1.70 eV. Respecto al agua, los valores energéticos de la adsorción sobre la nanopartícula aumentan 0.3 eV y, la adsorción sobre la interfaz *cluster*-óxido y sobre un titanio del plano, se igualan entre sí. La adsorción sobre el titanio del plano alejada del *cluster* y el metal alcalino, no se ve afectada.

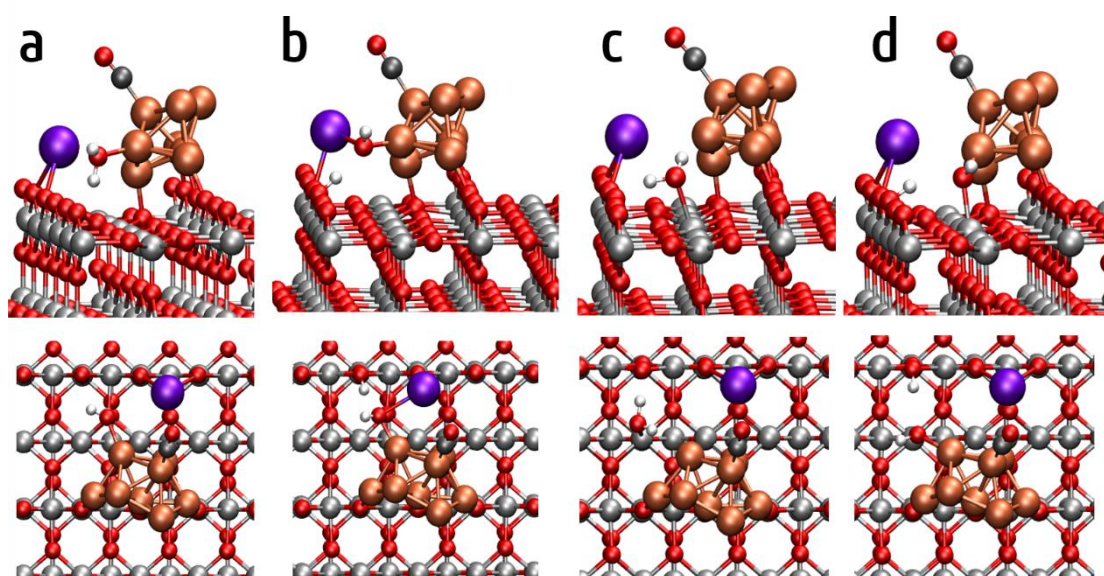


Figura 6.14. Geometrías optimizadas más representativas, vista lateral y superior, sobre el sistema $K/Cu_8/TiO_2$ de la adsorción de CO y a) adsorción de agua molecular sobre el cluster b) disociación del agua sobre el cluster c) adsorción de agua molecular sobre el titanio del canal en la interfaz d) disociación del agua sobre el titanio del canal en la interfaz. Código de color: Ti, plata, Cu, cobrizo, C, gris, K, morado, O, rojo y H, blanco.

Lo destacable en este sistema es que existe más de un sitio activo para la disociación. Esta se puede producir sobre un titanio del canal, -1.05 eV, véase estructura en la Figura 6.14d, como ya ocurre sin presencia de potasio; y también es posible y exotérmica sobre la nanopartícula, aunque con valores energéticos inferiores, -0.16 eV. Esto se debe a la estabilización del grupo hidroxilo entre el potasio y la nanopartícula (Figura 6.13b). Este hecho aumenta los sitios activos para la disociación haciendo el sistema mucho más efectivo no solo para la adsorción de agua molecular, sino para su óptima disociación, liberándose así los hidroxilos para la reacción de desplazamiento de agua. En conclusión, en el **sistema $K/Cu_8/TiO_2$ la co-adsorción incrementa la interacción de los reactivos con la superficie y aumentan los sitios activos para la disociación de agua.**

Continuando con el camino de reacción, la siguiente etapa es la formación del intermedio carboxilo, la cual tiene un coste de 1.25 eV sobre el sistema Cu/TiO_2 ,

siendo una de las etapas más endotérmicas de todo el proceso. El carboxilo se forma en la interfase óxido-metal estando anclado a un átomo de la nanopartícula por el C. Una vez superada esta etapa, el grupo carboxilo libera el hidrógeno, que se ancla a la nanopartícula, favorablemente -0.44eV , y se desorbe el dióxido de carbono, -0.54eV . Finalmente, la otra etapa costosa del proceso es la formación y desorción del hidrógeno debido al fuerte anclaje que presentan sobre los oxígenos puente del óxido, se debe producir una migración de uno de los H anclado a un Ob a la nanopartícula metálica, 0.60eV para producirse la formación y desorción, con un coste de 1.24eV (coste total= 1.84eV). Si ambos H están en los Ob el coste de la formación y desorción del H_2 es de 2.1eV .

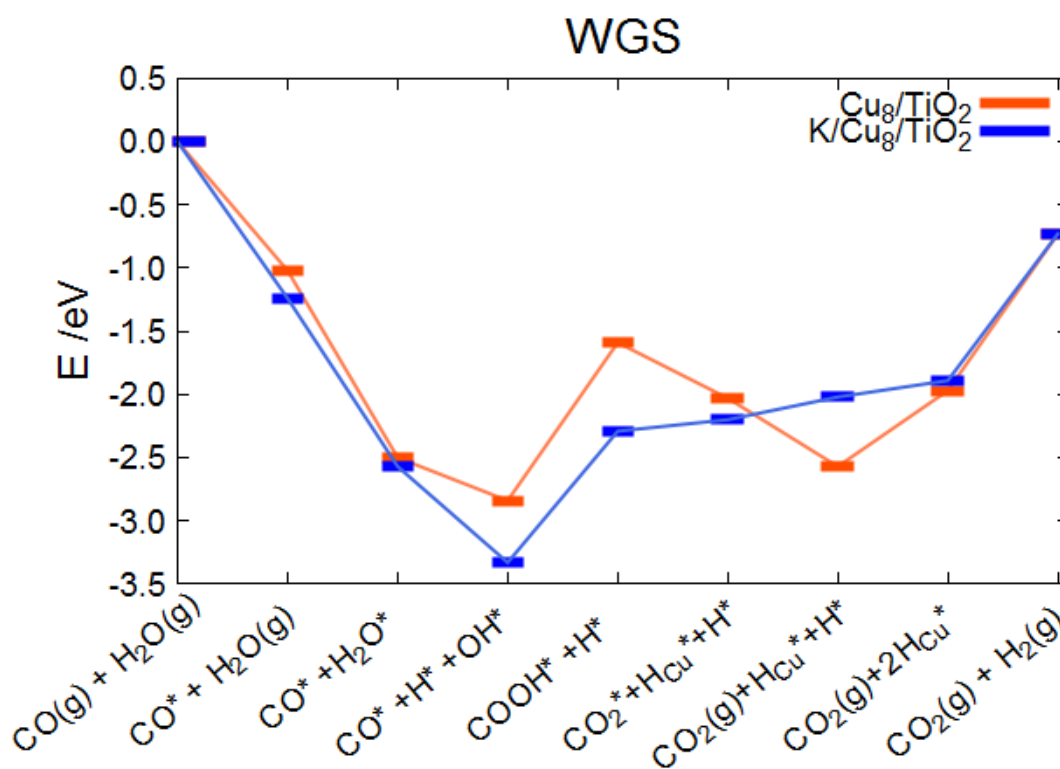


Figura 6.15. Comparativa de los caminos de reacción para la reacción de desplazamiento de agua sobre los sistemas Cu_8/TiO_2 y $\text{K}/\text{Cu}_8/\text{TiO}_2$

En el sistema con deposición de potasio, una vez co-adsorbidos los reactivos y disociada la molécula de agua, el siguiente paso de reacción es la formación del grupo carboxilo, COOH , mediante la unión del monóxido de carbono y el grupo

hidroxilo. El grupo hidroxilo puede proceder de las moléculas de agua disociadas en el canal, estando a un titanio del canal, 1.05eV, o de una de las filas de oxígenos puente creando una vacante en la superficie, 1.60eV. Este es el segundo paso más costoso, en el primer caso debido a la estabilización del grupo OH por el potasio, y en el segundo, a la creación de la vacante en la superficie. Dichas energías indican que el potasio sólo favorece sutilmente la formación de carboxilo, pues en el sistema Cu/TiO₂ la energía requerida en esta etapa es ~0.2 eV mayor.

Tabla 6.5.2. Energías de los pasos de la reacción de desplazamiento del agua sobre las superficies Cu/TiO₂(110) y K/Cu/TiO₂(110).

Proceso	Cu ₈ /TiO ₂ (110)	K/Cu ₈ /TiO ₂ (110)
Adsorción de CO	-1.02	-1.24
Adsorción de H ₂ O	-1.47	-1.33
Formación enlace CO-OH	1.25	1.05
Desprotonación COO-H	-0.44	0.08
Disociación de H₂O	-0.34	-0.76
Formación-desorción de H₂	1.24	1.16
Desorción de CO ₂	-0.54	0.19eV

A continuación, el grupo carboxilo, libera el hidrógeno, el cual puede adsorberse sobre la nanopartícula de cobre, prácticamente sin barrera energética, 0.08eV, o sobre un oxígeno puente del óxido de titanio, siendo este último 0.20 eV más estable. Este hecho indica que puede realizarse una primera adsorción sobre la nanopartícula, por razones estructurales, y luego el hidrógeno puede migrar a la fila de oxígenos puente.

Por último, se debe producir la desorción de los productos. En este caso, la desorción del dióxido de carbono es endotérmica, 0.19 eV, muy inferior a la desorción sobre el sistema K/Cu(111), 1.20 eV. Esto provoca que la desorción de

CO₂ sea menos costosa que la salida del hidrógeno. Lo destacable en este caso, (véase Tabla 6.5.3) es el descenso del proceso de migración de H al cluster, 0.13 eV, (muy inferior a los 0.60 eV del sistema sin potasio) produciendo que la migración junto con la formación y desorción del H₂ (1.16eV) sea en total 1.29eV, relevantemente inferior en comparación con el sistema sin metal alcalino, 1.84eV. Además, se ha de mencionar que la salida directa del hidrógeno desde el óxido sin pasar por la nanopartícula de cobre es 1.60eV y 2.10eV, con y sin potasio, respectivamente. Esta es otra razón por la cual es necesaria la nanopartícula de cobre, ya que su presencia facilita la desorción del H₂, cuyo coste energético se ve rebajado en 0.50 eV. Por último, si se tiene en cuenta la corrección entrópica para la molécula de hidrógeno, calculada mediante la expresión de Campbell *et al.*¹⁴⁰, para la molécula de hidrógeno, 0.20eV, la desorción es inferior a 1eV y la del dióxido de carbono es -0.09eV.

Tabla 6.5.3. Comparación de las energías (eV) del proceso de salida del H₂ desde el óxido o desde el cluster metálico, tanto en presencia como ausencia del promotor K. (Los valores entre paréntesis incluyen la corrección entrópica a temperatura ambiente)

	Sobre óxido		Sobre el cluster de Cu		
	Migración de un H al óxido	Formación-desorción de H ₂	Migración de un H al cluster	Formación-desorción de H ₂	Total
Sin K	-0.26	2.10	0.60	1.24	1.84 (1.64)
Con K	-0.31	1.60	0.13	1.16 (0.96)	1.29 (1.09)

En conclusión, los efectos que realiza la presencia del metal alcalino, en orden de mayor a menor, son: (1) **importante disminución de la energía necesaria para la formación-desorción de H₂**, (2) **aumento de la exotermicidad de la disociación**

de agua y (3) ligera modificación en la adsorción del CO (aumenta) y en la formación del carboxilo (disminuye).

Podemos concluir que el efecto promotor del K observado experimentalmente en el sistema K/Cu₈/TiO₂ se basa fundamentalmente en: (i) crear **sitios específicos trifásicos** en los que la disociación de agua no sólo es más favorable energéticamente, sino que llega a ser espontánea (sin barrera), y (ii) disminuir la interacción del sistema con el H lo que facilita su difícil salida como H₂. En cualquier caso, la interacción fuerte del H con el óxido lleva a pensar en la posibilidad de que, para poder abandonar el sistema en forma de H₂, los átomos de H deban migrar primero del óxido al metal, para poder entonces recombinarse sobre él y formar H₂ que desorba. Esto podría ser objeto de ulteriores estudios.

Nos gustaría hacer constar para terminar, que la forma del camino de la WGS que se observa en la Figura 6.15 es la característica para un óxido, que suele interaccionar muy fuerte con los reactivos y los primeros intermedios, lo que provoca que después necesite mucha energía para llegar a productos y poder liberarlos.¹¹ En este contexto, el K ayuda a disminuir la interacción con el H, lo que mejora la situación respecto al óxido puro y al metal/óxido.

7. Conclusiones

El diseño y desarrollo de nuevos materiales *ad hoc* es la vía objetivamente práctica para mejorar los procesos químicos tanto desde el punto de vista económico como ecológico. En esta memoria se han presentado varias alternativas a los catalizadores industriales actuales que mejoran la eficacia del proceso WGS, mediante el uso del potasio como promotor.

En general, se puede afirmar que los metales alcalinos se adsorben favorablemente a las superficies metálicas y de óxido estudiadas, teniendo energías de adsorción exotérmicas en todos los casos. En la superficie de óxido de titanio, la deposición de los metales alcalinos reduce la superficie, creando especies Ti^{3+} las cuales se localizan preferentemente en los átomos de titanio de la subsuperficie y la superficie. Dicha interacción disminuye casi en 1 eV al aumentar el cubrimiento de 12.5% a 62.5%.

En las superficies metálicas, la adsorción va acompañada también de una transferencia de carga desde los átomos de potasio que, en este caso, se acumula principalmente en la capa superficial del metal, como indican los análisis de las cargas de Bader realizados. Dichas transferencias de carga se ven afectadas por el cubrimiento del metal alcalino debido a la repulsión electrostática que se genera entre los cationes de potasio vecinos, disminuyendo tanto la carga de los cationes como la energía de interacción al incrementar el cubrimiento. Debido a la diferencia de tamaño de los cationes K^+ y los átomos de la superficie soporte, un cubrimiento de potasio del 25% y 31.25% cubre completamente la superficie (111) de cobre y oro, respectivamente. Por encima de dicho cubrimiento nominal, empieza a formarse una segunda capa de potasio neutro sobre la primera capa de potasio catiónico.

La reactividad de las superficies de oro y cobre puros varía en función de la humedad del ambiente. En ambientes secos los átomos aislados de potasio se

distribuyen sobre las superficies minimizando la repulsión electrostática, mientras que en ambientes húmedos forman nanopartículas de hidróxido de potasio. Centrándonos en ambientes secos, los resultados apuntan a que, sobre cobre, la presencia de potasio favorece la adsorción de los reactivos, H_2O y CO , pero no ocurre lo mismo sobre el oro. Ambas superficies mejoran la disociación del agua, disminuyendo su barrera, lo que provoca el aumento de reactividad de reactividad en acuerdo con los resultados experimentales. De esta manera, la reactividad se incrementa considerablemente en el caso del cobre, y en el caso del oro la reacción, al menos, se hace factible, aunque no sea el sistema más eficiente para la WGS. En ambientes húmedos, la elevada reactividad del sistema con soporte de cobre se ve suavizada beneficiando la cinética de la reacción. Sin embargo, la del sistema KOH/Au , demasiado débil en seco, se ve aumentada al incrementar la interacción de los reactivos, beneficiando así también la cinética de la reacción. En ambos casos, KOH/Cu y KOH/Au , se favorece la formación del grupo carboxilo, intermedio clave en el mecanismo de reacción propuesto para estos sistemas.

Por último, en el sistema mixto cobre-óxido de titanio se observa el efecto creado por el metal en formato nanopartícula, así como la participación del soporte reducible en la reactividad. El mecanismo de reacción es similar en presencia y ausencia de potasio. En ambos casos el perfil de reacción se parece inicialmente a la reacción sobre el rutilo, pero el metal alcalino confiere al sistema la capacidad de liberar más fácilmente el hidrógeno producido en la reacción, a la vez que aumenta la capacidad de adsorción y disociación del agua, etapa que, comúnmente es la limitante en la reacción de WGS.

Cabe resaltar que mediante este estudio se vuelve a comprobar la enorme importancia de crear y optimizar interfases a escala nanométrica, como sitios altamente activos en los catalizadores, aportando en muchas ocasiones sitios especiales que no poseen ninguno de los componentes por separado. El trabajo

desarrollado en esta tesis, por tanto, parece asentar la idea de que el futuro de la catálisis heterogénea pasa precisamente por los catalizadores estructurados a escala nanométrica o nano-estructurados de carácter polifuncional, ya que en dichos catalizadores se generan sinergias entre las fases presentes que no son alcanzables de otro modo.

7. Conclusions

New materials development is the way that chemistry needs to improve chemical processes both from an economic and ecological point of view. In this work, several alternatives to industrial catalysts have been presented that increase the reactivity of the WGS reaction, through the use of potassium as a promoter.

By and large, alkali metals favorably adsorb on metal and oxides surfaces studied, with exothermic adsorption energy. On the rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface, the deposition of alkali metals reduces the surface, creating Ti^{3+} species, which are preferentially located on the surface and subsurface planes. Because of the electrostatic repulsion between K^+ ions, increasing the coverage θ leads to a significant lowering of the interaction energy, which amounts by ~ 1 eV going from $\theta = 12.5\%$ to 62.5% .

On the Cu and Au(111) metal surfaces, K adsorption is also accompanied by a strong charge transfer, which mainly accumulates at the outermost surface layer of the noble metal. As observed in the case of TiO_2 support, and also due to the electrostatic repulsions between K ions, increasing the coverage leads to a decreasing of the K-metal interaction energy as well as to a drop of the Bader charge of the K atoms.

K atoms deposited on anhydrous Cu and Au(111) surfaces try to get as far away from each other as possible, first arranging as a monolayer that reaches full coverage at $\theta = 25\%$ and 31.25% , respectively. These values are consistent with the K ionic radius and the cell parameter of Cu and Au. Above this coverage, a second layer of almost neutral potassium begins to form on top of the first layer of potassium cations. In the presence of water, the K^+ ions may associate bridged

by hydroxyl groups, which in the limit lead to the formation of potassium hydroxide.

The activity in the WGS reaction on Cu and Au supports changes depending on whether or no water is present. Under anhydrous conditions, the results suggest that K deposition on the Cu surface favors the adsorption of reactants, H₂O and CO. This effect is not observed in the case of Au. On both surfaces the barrier for water dissociation, the rate limiting step in the WGS, is reduced. Our calculations indicate that K addition makes Cu(111) surfaces extremely active, while Au(111) surfaces, which were not active at all, are now slightly reactive. These findings are consistent with the experimental results. In wet environments, the high activity of the K promoted Cu surfaces is smoothed, favoring the kinetics of the reaction. However, the activity of the KOH/Au system, which is too weak in dry environment, is increased by increasing the interaction of the reactants, thus also benefiting the kinetics. In both cases, KOH/Cu and KOH/Au, the formation of carboxyl group, key intermediate in the WGS mechanism proposed for these systems, is favored,

Finally, the activity of a complex catalyst that put the different ingredients together has been modeled. This model is obtained by K deposition on a system consisting of Cu₈ nanoparticles supported on a TiO₂(110) surface: K/Cu₈/TiO₂. The results show that the electron transfer from potassium atoms towards the surface promotes the WGS reaction because it favors the water dissociation and lowers the hydrogen desorption energy. Likewise, the metal nanoparticle facilitates the CO adsorption. K deposition at mixed catalysts creates interfaces (K/metal/oxide) on a nanometric scale that generate highly reactive sites in which synergies are produced that are not otherwise achievable.

Resumen

En este trabajo se ha profundizado en el estudio del diseño de nuevos catalizadores para la reacción de desplazamiento de agua, WGS, utilizando como promotor un metal alcalino.

En el capítulo 1, se realiza una breve introducción general a los conceptos básicos de la catálisis heterogénea utilizados a lo largo de la discusión de los resultados de la memoria, y se expone la motivación y objetivos de este trabajo.

Pasando a los resultados, en el capítulo 3 se analizan los antecedentes y la interacción de los metales alcalinos, excepto el francio, sobre la superficie de óxido de titanio rutilo (110) y se estudia en profundidad la localización electrónica de las especies Ti^{3+} generada por dicha interacción y el efecto provocado por la variación del cubrimiento del metal alcalino. Dichos metales disminuyen su interacción con la superficie al aumentar el cubrimiento debido al aumento de la repulsión electrostática entre los cationes que se generan.

Los capítulos 4 y 5 se centran en el estudio de reactividad en los catalizadores con base metálica de cobre y oro, con presencia de potasio y de hidróxido de potasio, para considerar el medio hidratado que suele producirse en las condiciones de reacción. Observándose el efecto beneficioso del potasio en ambos casos. En el caso del cobre, la reactividad se dispara en ambiente seco y se suaviza convenientemente en ambiente húmedo, debido a la migración de la carga donada por el potasio, desde el soporte metálico a los grupos hidroxilos de la especie KOH. En el sistema con soporte de oro, la presencia de potasio permite que se produzca la reacción, aunque con niveles pobres de energía de interacción, y en el modelo hidroxilado aumenta la reactividad debido al aumento de la interacción electrostática favorable del agua en la interfase KOH/Au y a la disminución de la carga negativa del oro (procedente del K), que va ahora a los hidroxilos de la especie KOH, y favorece, así, la adsorción del CO.

Resumen

Por último, en el capítulo 6, se analiza el efecto promotor del potasio en el catalizador mixto, formado por óxido de titanio y una nanopartícula de cobre, Cu_8/TiO_2 . Los resultados reflejan que el potasio es un buen promotor de la reacción de WGS, debido a que reduce la superficie, favorece la disociación de agua y disminuye la energía de desorción del hidrógeno. Así mismo, la presencia de la nanopartícula metálica favorece la adsorción del monóxido. En definitiva, la presencia del K en el catalizador mixto crea interfases (K/metal/óxido) a escala nanométrica que generan sitios de alta reactividad en los que se producen sinergias no alcanzables de otro modo.

Summary

This work focusses on the design of new catalysts for the water-gas shift reaction, WGS, using an alkali metal as promoter.

Chapter 1 presents a brief, general introduction to the basic concepts of heterogeneous catalysis used throughout the memory, results and discussion, and the motivation and objectives of this work. In chapter 2, density functional theory, DFT, methodology and the most relevant computational details and approximations are outlined.

Results start in chapter 3. The deposition of alkali metals on the rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface is analyzed in detail. Electronic structure, electronic localization and polaronic behavior, and coverage effects are considered. The interaction between the alkali metals and the support decreases when the coverage increases due to augmented electrostatic repulsion.

Chapters 4 and 5 focus on the study of reactivity in copper and gold catalysts, with the presence of potassium and potassium hydroxide, to consider the wet environment that usually occurs under reaction conditions. Beneficial effect of potassium in both cases is observed. In the case of copper, reactivity shoots up in a dry environment and smooths in a wet environment, due to migration of the metal charge to the hydroxyl groups. In gold-supported systems, the presence of potassium allows the reaction to happen, although with poor energy exchange. In hydroxylated models, the reactivity increases due to increased electrostatic interaction of water at the KOH/Au interface and depletion of the negative charge of gold, which shifts to the hydroxyl group and favors CO adsorption.

Finally, in chapter 6, the potassium promoter effect at the mixed catalyst, formed by titanium oxide and a copper nanoparticle, Cu_8/TiO_2 , is analyzed. Results show that deposited potassium atoms facilitate the WGS reaction because the electron

Summary

transfer and concomitant surface reduction favors the water dissociation and diminishes the hydrogen desorption energy. Likewise, the Cu metal nanoparticle favors the CO adsorption. K deposition at mixed catalyst creates interfaces (K/metal/oxide) on a nanometric scale that generate highly reactive sites in which synergies are produced that are not otherwise achievable.

Referencias

- (1) Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W. In *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*; Wiley, **2003**; 79–128.
- (2) Klankermayer, J.; Wesselbaum, S.; Beydoun, K.; Leitner, W. *Angewandte Chemie - International Edition*. **2016**, *55*, 7296–7343.
- (3) Amghizar, I.; Vandewalle, L. A.; Van Geem, K. M.; Marin, G. B. *Engineering* **2017**, *3*, 171–178.
- (4) Ren, T.; Daniëls, B.; Patel, M. K.; Blok, K. *Resour. Conserv. Recycl.* **2009**, *53*, 653–663.
- (5) Blaser, H. U.; Steiner, H.; Studer, M. *Chem. Cat. Chem.* **2009**, *1*, 210–221.
- (6) Iwamoto, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130 A*, 23–47.
- (7) Armor, J. N. *Appl. Catal. B Environ.* **1992**, *1*, 221–256.
- (8) Shevelev, I. V.; Hübscher, U. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*. 2002, 364–375.
- (9) Radzicka, A.; Wolfenden, R. *Science* **1995**, *267*, 90–93.
- (10) Taylor, H. S. *Proc. R. Soc. London*. **1925**, *108*, 105–111.
- (11) Graciani, J.; Sanz, J. F. *Catal. Today* **2015**, *240*, 214–219.
- (12) Rodriguez, J. A.; Liu, P.; Graciani, J.; Senanayake, S. D.; Grinter, D. C.; Stacchiola, D.; Hrbek, J.; Fernández-Sanz, J. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2016**, *7*, 2627–2639..
- (13) Kiskinova, M. P. *Poisoning and Promotion in Catalysis Based on Surface Science Concepts and Experiments. Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier: New York, 1992; 70
- (14) Uner, D. O. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 2239–2245.
- (15) Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457–484.
- (16) Kolos, W.; Wolniewicz, L. J. *Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3663–3673.
- (17) Dirac, P. A. M. *Proc. R. Soc. London A. Math. Phys. Eng. Sci.* **1928**, *117*, 610–624.
- (18) Massimi, M. *Pauli's Exclusion Principle*; Cambridge University Press, **2005**.
- (19) Griffiths, D.; Schroeter, D. *Cambridge Univ. Press* **2018**.

- (20) Burke, K. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 150901.
- (21) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 18–301.
- (22) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- (23) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- (24) Szabo, A.; Ostlund, N. L. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; 1989.
- (25) Dirac, P. A. M. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1930**, *26*, 376–385.
- (26) Wigner, E. *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 678–685.
- (27) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- (28) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- (29) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671–6687.
- (30) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (31) Anisimov, V. I.; Zaanen, J.; Andersen, O. K. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 943–954.
- (32) Dudarev, S.; Botton, G. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **1998**, *57*, 1505–1509.
- (33) Kittel, C. *Wiley* **2004**, 704.
- (34) Herring, C. *Phys. Rev.* **1940**, *57* 1169–1177.
- (35) Cramer, C. J. *Essentials of computational chemistry: theories and models*; 2004.
- (36) Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry, 3rd Edition*, Wiley, VCH.; **2007**.
- (37) Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928.
- (38) Bader, R. F. W. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9–15.
- (39) Kumar, P. S. V.; Raghavendra, V.; Subramanian, V. *J. Chem. Sci.* **2016**, *128*, 1527–1536.
- (40) Henkelman, G.; Jónsson, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9978–9985.
- (41) Schlexer, P.; Chen, H. Y. T.; Pacchioni, G. *Catal. Letters* **2017**, *147*, 1871–1881.
- (42) Nguyen, T. T. H.; Le, V. K.; Le Minh, C.; Nguyen, N. H. *Comput. Theor. Chem.* **2017**, *1100*, 46–51.
- (43) Sheppard, D.; Terrell, R.; Henkelman, G. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 134106.
- (44) Plata, J. J.; Graciani, J.; Evans, J.; Rodriguez, J. A.; Sanz, J. F. *ACS Catal.* **2016**,

- 6, 4608–4615.
- (45) Frei, M. S.; Capdevila-Cortada, M.; García-Muelas, R.; Mondelli, C.; López, N.; Stewart, J. A.; Curulla Ferré, D.; Pérez-Ramírez, J. J. *Catal.* **2018**, *361*, 313–321.
- (46) Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.
- (47) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- (48) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- (49) Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- (50) Blöchl, P. E. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- (51) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (52) Perdew, J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048–5079.
- (53) Graciani, J.; Plata, J. J.; Sanz, J. F.; Liu, P.; Rodríguez, J. A. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 104703.
- (54) Abdelnasser, S.; Al Sakkaf, R.; Palmisano, G. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 104873.
- (55) Yahya, N.; Aziz, F.; Jamaludin, N. A.; Mutalib, M. A.; Ismail, A. F.; Salleh, W. N.; Jaafar, J.; Yusof, N.; Ludin, N. A. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 7411–7425.
- (56) Piątkowska, A.; Janus, M.; Szymański, K.; Mozia, S. *Catalysts.* **2021**, *11*, 1–56.
- (57) Li, K.; Peng, B.; Peng, T. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7485–7527.
- (58) Abdullah, H.; Khan, M. M. R.; Ong, H. R.; Yaakob, Z. *Journal of CO₂ Utilization.* **2017**, *22*, 15–32..
- (59) Diebold, U. *Surface Science Reports.* **2003**, *48*, 53–229.
- (60) Alvarez, L. J.; Sanz, J. F.; Capitán, M. J.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 3623–3628.
- (61) Alvarez, L. J.; León, L. E.; Sanz, J. F.; Capitán, M. J.; Odriozola, J. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17872–17876.
- (62) Bonzel, H. P. *Surf. Sci. Rep.* **1988**, *8*, 43–125.
- (63) Ertl, G.; Knozinger, H.; Schuth, F.; J. Weitkamp. *Handbook of heterogeneous Catalysis*; **2007**; Vol. 1.
- (64) Liu, P.; Niu, R.; Li, W.; Wang, S.; Li, J. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2019**, *41*, 689–699.

- (65) Mirzaei, A. A.; Habibpour, R.; Faizi, M.; Kashi, E. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *301*, 272–283.
- (66) Cosultchi, A.; Pérez-Luna, M.; Morales-Serna, J. A.; Salmón, M. *Catal. Letters* **2012**, *142*, 368–377.
- (67) Feyzi, M.; Irandoust, M.; Mirzaei, A. A. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 1136–1143.
- (68) Chen, X.; Chen, Y.; Song, C.; Ji, P.; Wang, N.; Wang, W.; Cui, L. *Frontiers in Chemistry.* **2020**, *709*, 1–21.
- (69) Panagiotopoulou, P.; Kondarides, D. I. *J. Catal.* **2009**, *267*, 57–66.
- (70) Uner, D. O.; Pruski, M.; Gerstein, B. C.; King, T. S. *J. Catal.* **1994**, *146*, 530–536.
- (71) Pacchioni, G.; Bagus, P. S. *Chem. Phys.* **1993**, *177*, 373–385.
- (72) Huo, C. F.; Wu, B. S.; Gao, P.; Yang, Y.; Li, Y. W.; Jiao, H. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 7403–7406.
- (73) Onishi, H.; Aruga, T.; Egawa, C.; Iwasawa, Y. *Surf. Sci.* **1988**, *199*, 54–66.
- (74) Nerlov, J.; Christensen, S. V.; Weichel, S.; Pedersen, E. H.; Møller, P. J. *Surf. Sci.* **1997**, *371*, 321–336.
- (75) Hird, B.; Armstrong, R. A. *Surf. Sci.* **1999**, *431*, 570–576.
- (76) Brause, M.; Skordas, S.; Kempter, V. *Surf. Sci.* **2000**, *445*, 224–234.
- (77) Bredow, T.; Aprà, E.; Catti, M.; Pacchioni, G. *Surf. Sci.* **1998**, *418*, 150–165.
- (78) Sanz, J. F.; M. Zicovich-Wilson, C. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *303*, 111–116.
- (79) Calzado, C. J.; San Miguel, M. A.; Sanz, J. F. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 480–486.
- (80) San Miguel, M. A.; Calzado, C. J.; Sanz, J. F. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 351–357.
- (81) San Miguel, M. A.; Calzado, C. J.; Sanz, J. F. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 351–357.
- (82) Muscat, J.; Thornton, G.; Harrison, N. M. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *59*, 15457–15463.
- (83) San Miguel, M. A.; Calzado, C. J.; Sanz, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1794–1798.
- (84) Majzik, Z.; Balázs, N.; Berkó, A. *Catal. Today* **2012**, *181*, 89–94.
- (85) Mutombo, P.; Kiss, A. M.; Berko, A.; Chab, V. *Nanotechnology* **2006**, *17*,

- 4112–4116.
- (86) Panayotov, D. A.; Morris, J. R. *Surface Science Reports*. **2016**, *71*, 77–271.
- (87) Di Valentin, C.; Pacchioni, G.; Selloni, A. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 166803.
- (88) Calzado, C. J.; Hernández, N. C.; Sanz, J. F. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 045118.
- (89) Deskins, N. A.; Rousseau, R.; Dupuis, M. J. *Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7562–7572.
- (90) Deskins, N. A.; Rousseau, R.; Dupuis, M. *Journal of Physical Chemistry C*. **2014**, *118*, 13326–13327.
- (91) Sanz, J. F.; Hernández, N. C.; Márquez, A. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 317–322.
- (92) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- (93) Chrétien, S.; Metiu, H. J. *Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4696–4705.
- (94) Kunieda, M.; Nakaoka, K.; Liang, Y.; Miranda, C. R.; Ueda, A.; Takahashi, S.; Okabe, H.; Matsuoka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18281–18286.
- (95) Wang, Y.; Wang, G. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2261–2274.
- (96) Nakamura, J.; Campbell, J. M.; Campbell, C. T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 2725–2734.
- (97) Gokhale, A. A.; Dumesic, J. A.; Mavrikakis, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1402–1414.
- (98) Fajín, J. L. C.; Illas, F.; Gomes, J. R. B. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 224702.
- (99) Paz, A. P.; Rubio, A. J. *Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 3868–3879.
- (100) Bonzel, H. P. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **1984**, *2*, 866–872.
- (101) Hadenfeldt, S.; Benndorf, C. *Surf. Sci.* **1995**, 331–333, 110–115.
- (102) Yang, M.; Li, S.; Wang, Y.; Herron, J. A.; Xu, Y.; Allard, L. F.; Lee, S.; Huang, J.; Mavrikakis, M.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Science*. **2014**, *346*, 1498–1501.
- (103) Graciani, J.; Vidal, A. B.; Rodriguez, J. A.; Sanz, J. F. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 26931–26938.
- (104) Nadler, R.; Sanz, J. F. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 114709.
- (105) Carrasco, J.; Liu, W.; Michaelides, A.; Tkatchenko, A. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140* (8), 084704.
- (106) Tkatchenko, A.; Scheffler, M. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (7), 073005.

- (107) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- (108) Kittel, C. *Wiley* **2004**, 704.
- (109) Fajín, J. L. C.; Illas, F.; Gomes, J. R. B. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 224702.
- (110) Gokhale, A. A.; Dumesic, J. A.; Mavrikakis, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1402–1414.
- (111) Hao, X.; Zhang, R.; He, L.; Huang, Z.; Wang, B. *Mol. Catal.* **2018**, *445*, 152–162.
- (112) Phatak, A. A.; Delgass, W. N.; Ribeiro, F. H.; Schneider, W. F. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7269–7276.
- (113) Nadler, R.; Sanz, J. F. *J. Mol. Model.* **2012**, *18*, 2433–2442.
- (114) Rodriguez, J. A.; Remesal, E. R.; Ramírez, P. J.; Orozco, I.; Liu, Z.; Graciani, J.; Senanayake, S. D.; Sanz, J. F. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 10751–10760.
- (115) Campbell, J. M.; Nakamura, J.; Campbell, C. T. *J. Catal.* **1992**, *136*, 24–42.
- (116) Rodriguez, J. A.; Clendening, W. D.; Campbell, C. T. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5238–5248.
- (117) Wang, Y. X.; Wang, G. C. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 15474–15484.
- (118) Blyholder, G. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 2772–2777.
- (119) Márquez, A. M.; Graciani, J.; Sanz, J. F. *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *126*, 265–273.
- (120) Mudiyansele, K.; Senanayake, S. D.; Feria, L.; Kundu, S.; Baber, A. E.; Graciani, J.; Vidal, A. B.; Agnoli, S.; Evans, J.; Chang, R.; Axnanda, S.; Liu, Z.; Sanz, J. F.; Liu, P.; Rodriguez, J. A.; Stacchiola, D. J. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 5101–5105.
- (121) Sun, K.; Kohyama, M.; Tanaka, S.; Takeda, S. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 12178–12187.
- (122) Rodriguez, J. A.; Grinter, D. C.; Ramírez, P. J.; Stacchiola, D. J.; Senanayake, S. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 4324–4330.
- (123) Ahlers, S. J.; Pohl, M. M.; Radnik, J.; Linke, D.; Kondratenko, E. V. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *176–177*, 570–577.
- (124) Palomino, R. M.; Gutiérrez, R. A.; Liu, Z.; Tenney, S.; Grinter, D. C.; Crumlin, E.; Waluyo, I.; Ramírez, P. J.; Rodriguez, J. A.; Senanayake, S. D. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 10783–10791.
- (125) Ren, J.; Wang, Y.; Zhao, J.; Tan, S.; Petek, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4438–4444.

- (126) Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W. *Science* (80-.). **1998**, *281*, 1647–1650.
- (127) Burch, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5483–5500.
- (128) Rodríguez, J. A.; Liu, P.; Hrbek, J.; Evans, J.; Pérez, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 1329–1332.
- (129) Deng, W.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*, 2285–2289.
- (130) Ma, Z.; Dai, S. *Nano Res.* **2011**, *4*, 3–32.
- (131) Chen, M. S.; Goodman, D. W. *Top. Catal.* **2007**, *44*, 41–47.
- (132) Rodríguez, J. A.; Evans, J.; Graciani, J.; Park, J. B.; Liu, P.; Hrbek, J.; Sanz, J. F. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7364–7370.
- (133) Park, J. B.; Graciani, J.; Evans, J.; Stacchiola, D.; Ma, S.; Liu, P.; Nambu, A.; Sanz, J. F.; Hrbek, J.; Rodríguez, J. A. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2009**, *106*, 4975–4980.
- (134) Rodríguez, J. A.; Evans, J.; Graciani, J.; Park, J. B.; Liu, P.; Hrbek, J.; Sanz, J. F. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7364–7370.
- (135) Liu, P.; Rodríguez, J. A. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126* (16), 164705.
- (136) Park, J. B.; Graciani, J.; Evans, J.; Stacchiola, D.; Senanayake, S. D.; Barrio, L.; Liu, P.; Sanz, J. F.; Hrbek, J.; Rodríguez, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 356–363.
- (137) Peng, S. F.; Ho, J. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20393–20400.
- (138) Grinter, D. C.; Remesal, E. R.; Luo, S.; Evans, J.; Senanayake, S. D.; Stacchiola, D. J.; Graciani, J.; Fernández Sanz, J.; Rodríguez, J. A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 3866–3872.
- (139) Sorescu, D. C.; Yates, J. T. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4556–4565.
- (140) Campbell, C. T.; Sellers, J. R. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (43), 18109–18115.

El diseño y desarrollo de nuevos materiales es la vía objetivamente práctica para mejorar los procesos químicos tanto desde el punto de vista económico como ecológico. En esta memoria se presentan varias alternativas a los catalizadores industriales actuales que mejoran la eficacia del proceso de Water-Gas Shift (WGS), mediante el uso del potasio como promotor.

