



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

Oxidación parcial de hidrocarburos sobre óxidos

mixtos de vanadio y antimonio.

Modelado computacional

Ing. Hernán Seitz

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2014

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Instituto de Física del Sur (IFISUR), dependiente de la Universidad Nacional del Sur (UNS) y del CONICET, y en los Departamentos de Física e Ingeniería Química, durante el período comprendido entre Septiembre de 2009 y Marzo de 2014, bajo la dirección de la Dra. en Ingeniería Química Graciela Brizuela, Profesora Asociada de la Universidad Nacional del Sur e Investigadora Principal del CONICET, y la dirección adjunta de la Dra. en Ingeniería Química Beatriz del Luján Irigoyen, Profesora Asociada de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires.

Hernán Seitz



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/...../..... , mereciendo la calificación de(.....)

DEDICATORIA

En memoria de mi madre y de mi padre, pilares y ejemplos para mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a Graciela Brizuela y Beatriz del Luján Irigoyen, quienes me ha ofrecido su inestimable apoyo en los momentos difíciles, así como sus conocimientos en el tema de estudio y su experiencia, lo que ha facilitado mi trabajo de investigación y la realización de esta tesis, inspirando los diversos caminos que he tomado durante el desarrollo de la misma.

De la misma forma, resulta propicio agradecer la ayuda del grupo de investigación, especialmente en cuanto a la puesta en marcha de los recursos necesarios para realizar las actividades, en base a su experiencia en la materia y dedicación.

Agradezco también el apoyo económico recibido por parte del Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur (a través del PGI “*Estudio de la reactividad de catalizadores mediante técnicas computacionales F028/UNS*”, Directora: Dra. Graciela Brizuela) y del Instituto de Física del Sur (IFISUR-UNS-CONICET), de la Universidad Nacional de Buenos Aires, de la ANPCyT (Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica) a través de los PICT 1186/2006 (*Modelado Molecular en Catálisis Heterogénea*, a cargo de la Dra. Graciela Brizuela, Depto. de Física UNS) y 1312/2011 (*Estudio Computacional de Materiales Basados en Óxidos para su empleo en la Generación Sustentable de Energía*, a cargo de la Dra. Beatriz del Luján Irigoyen, Universidad de Buenos Aires).

Deseo agradecer al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur y a la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI-UNS-

AGRADECIMIENTOS

CONICET), por el marco institucional dentro del cual el programa de Doctorado en Ingeniería Química.

Finalmente quiero agradecer a mi familia, por el apoyo, comprensión y colaboración que han tenido durante estos años: a mi madre, por haber forjado en mí la persona que soy, a mi padre, por haberme dado la posibilidad de realizar mis estudios universitarios, a mis hermanas Adriana y María, por haberme apoyado a lo largo de mi carrera de grado, a mi mujer Natalia por la paciencia y comprensión.

RESUMEN

En esta tesis se ha estudiado la oxidación parcial de hidrocarburos sobre antimonato de vanadio (VSbO_4), empleando métodos computacionales para calcular energías de adsorción de diferentes modelos catalíticos.

Para explorar las geometrías de adsorción, la búsqueda se orientó en base a datos experimentales de adsorción, de estudios de estructuras de sólidos catalíticos y de mecanismos de reacción propuestos en la literatura. A su vez, se analizaron etapas iniciales de la reacción de amoxidación de hidrocarburos, ya que aún no se comprende de forma completa el comportamiento catalítico del sistema en estudio.

Los cambios en las estructuras electrónicas de las moléculas adsorbidas y de la superficie catalítica, provocados por la interacción catalizador-adsorbato, fueron analizados mediante VASP (*Vienna Ab-Initio Simulation Package*), SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) y el método de enlace apretado YAeHMOP (*Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Program*).

Se estudió la estructura de los sitios activos de Lewis (catión V) y Bronsted de la superficie catalítica $\text{VSbO}_4(110)$ estequiométrica, así como la adsorción de amoníaco sobre los mismos. Los resultados mostraron interacciones N-V (Lewis) y N-O (Bronsted) débiles. Las geometrías de adsorción no mostraron interacciones del N con los restantes átomos de la superficie.

Se presentó un modelo de superficie catalítica $\text{VSbO}_4(110)$ modificado, que represente la composición real reportada experimentalmente en la literatura. Se introdujeron vacancias de V y Sb, para presentar un modelo de estructura con

optimización de geometrías. Como resultado de esto, se obtuvieron los cambios en las estructuras electrónicas de los átomos adyacentes a las vacancias, y su posible correlato con la reactividad, la formación de cuplas redox y las propiedades ácido-base.

Finalmente, la adsorción de propileno fue analizada desde un punto de vista estructural y electrónico, obteniéndose la geometría de adsorción energéticamente más estable. Los resultados indican que la adsorción más estable ocurre sobre cationes Sb, mediante interacciones orbitales débiles. La geometría más estable permitiría la adsorción simultánea de amoníaco, para la posterior amoxidación del hidrocarburo.

ABSTRACT

In this thesis, the partial oxidation reaction of hydrocarbons on vanadium antimonate (VSbO_4), has been studied using computational methods to compute adsorption energies on different catalytic models.

In order to explore adsorption geometries, the study was started based on previous experimental studies data on the catalyst structure and reaction mechanisms from literature. Possible pathways for the ammoxidation reaction have also been analyzed. The catalytic behavior of this system is not completely understood yet.

The changes in the electronic structures of the adsorbed molecules and the catalyst surface, caused by the catalyst-adsorbate interaction, were analyzed using VASP (Vienna Ab- Initio Simulation Package), SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) and the tight-binding method YAeHMOP (Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Program).

The structure of the Lewis (V cation) and Bronsted active sites on the stoichiometric $\text{VSbO}_4(110)$ catalytic surface and the adsorption of ammonia on those sites was studied. The results showed weak N-V (Lewis) and N-O (Bronsted) interactions. The adsorption geometries showed no interactions with the rest of the atoms of the surface.

A modified model of the $\text{VSbO}_4(110)$ catalytic surface, which represents the composition experimentally reported in the literature was also presented. V and Sb vacancies were introduced to present geometrically optimized bulk and surface models. The changes in the electronic structures of the atoms adjacent to the vacancy were

ABSTRACT

obtained, and its possible correlation with the reactivity, redox couples formation and acid-base properties.

Finally, the adsorption of propylene was also analyzed from structural and electronic points of view, in order to obtain the most stable adsorption geometry. The results indicate that the most stable adsorption occurs on Sb cations, through weak orbital interactions. The most stable geometry allow simultaneous adsorption of ammonia, for subsequent hydrocarbon ammoxidation.

ÍNDICE GENERAL

PRÓLOGO.....	XV
1. Catálisis por óxidos.....	1
1.1. Mecanismos de las reacciones de oxidación parcial	6
1.2. Reactividad de la superficie catalítica	14
1.3. Reactividad de las especies oxígeno superficiales	19
1.4. Rol de las especies quimisorbidas	25
1.5. Rol de las propiedades ácido-base	27
1.6. Dinámica de la oxidación catalítica	32
Bibliografía	35
2. Catálisis heterogénea computacional. Métodos de cálculo.....	41
2.1. Idea básica detrás del modelado.....	42
2.1.1. Modelado y simulación numérica.....	43
2.1.2. Carácter predictivo y validez.....	44
2.1.3. El rol de la Computación en la Catálisis Heterogénea.....	44
2.2. Métodos teóricos y semiempíricos.....	47
2.2.1. Teoría de Huckel Extendido (EH).....	48
2.2.1.1. Modificaciones del método EH. Método ASED.....	52
2.2.2. Análisis poblacional de Mulliken.....	52
2.2.3. La matriz de carga.....	56

ÍNDICE GENERAL

2.2.4. Densidad de estados (DOS).....	58
2.2.5. Consideraciones en sistemas extendidos.....	60
2.2.5.1. Muestreo en la zona de Brillouin	61
2.2.6. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).....	63
2.2.6.1. Teoría de Kohn-Sham.....	65
2.2.6.2. Funcionales de intercambio y correlación	69
2.3. Programas de cálculo utilizados en los sistemas estudiados	73
2.3.1 SIESTA.....	74
2.3.2 VASP.....	77
2.3.3 Bader. Cálculo de cargas.....	79
Bibliografía	81
3. Óxidos de vanadio y antimonio.....	85
3.1. Estructura de la fase rutilo	87
3.2. Óxidos Simples de V y Sb.....	89
3.2.1. VO ₂ (dióxido de vanadio).....	89
3.2.2. V ₂ O ₃ (trióxido de vanadio).....	93
3.2.3. V ₂ O ₅ (pentóxido de vanadio).....	95
3.2.4. Sb ₂ O ₃ (trióxido de antimonio).....	99
3.2.5. Sb ₂ O ₄ (tetraóxido de antimonio).....	104
3.3. El antimonato de vanadio (VSbO ₄)	108
3.4. Estructura y reactividad de los óxidos de V y Sb	112
Bibliografía	121

4. Interacción del NH₃ sobre la superficie VSbO₄(110)	131
4.1. Métodos teóricos y modelos de adsorción.....	134
4.2. Resultados y discusión	138
4.2.1. Sitios de adsorción.....	138
4.2.1.1. Adsorción sobre sitio ácido de Lewis.....	141
4.2.1.2. Adsorción sobre sitio ácido de Brønsted.....	145
4.3. Conclusiones	150
Bibliografía.....	151
5. Estudio de la superficie VSbO₄(110) no estequiométrica	157
5.1. Introducción	157
5.2. Métodos teóricos y modelos	160
5.2.1. Detalles de cálculo.....	160
5.2.2. VSbO ₄ : modelos del seno del sólido, superficie y sitios ácidos.....	162
5.3. Resultados y discusión	165
5.3.1. Estructuras del seno del sólido.....	165
5.3.2. Estructura de la superficie no estequiométrica.....	169
5.3.3. Estructura electrónica de la superficie V _{0.92} Sb _{0.92} □ _{0.16} O ₄ (110).....	175
5.3.4. Sitios ácidos en la superficie con vacancias catiónicas.....	180
5.4. Conclusiones	189
Bibliografía.....	191
6. Adsorción de propileno sobre VSbO₄ (110) no estequiométrico	195
6.1. Detalles de cálculo	199
6.2. Resultados y discusión	203

ÍNDICE GENERAL

6.2.1. Estructura electrónica del propileno antes y después de la adsorción.....	209
6.2.2. Estructura electrónica de la adsorción de propileno sobre VSbO ₄ (110).....	211
6.2.3. Estructura electrónica de la adsorción perpendicular de propileno sobre V...	213
6.2.4. Estructura electrónica de la adsorción paralela de propileno sobre Sb.....	215
6.3. Conclusiones	217
Bibliografía	219
7. Conclusiones generales.....	223
8. Lista de publicaciones.....	225

PRÓLOGO

La comprensión de los procesos de adsorción implicados en la catálisis heterogénea, mediante la experimentación controlada, resulta fructífera para entender los mecanismos involucrados en procesos catalíticos. De la misma forma, pueden predecirse, tendencias de comportamiento de materiales catalíticos y reacciones superficiales en diferentes condiciones de operación.

Desde hace algunos años, han surgido metodologías de cálculo y simulación cuánticas como alternativa para la caracterización teórica de los procesos catalíticos. Actualmente se hacen grandes esfuerzos por aplicar dichas teorías a modelos de estudio que representen adecuadamente a sistemas catalíticos realistas, con el fin de predecir y aportar racionalidad al proceso de lograr catalizadores activos y selectivos de eventual uso práctico. Los resultados obtenidos muestran que es posible obtener tendencias, que predigan de forma razonable las estructuras atómicas y electrónicas, así como la reactividad química de las especies implicadas.

La oxidación de hidrocarburos constituye una alternativa interesante en la producción de intermediarios de un gran número de productos químicos; los cuales se emplean en la manufactura de plásticos, productos de interés agrícola, farmacéutico, etc. Sin embargo, la oxidación catalítica de hidrocarburos sobre óxidos de metales de transición involucra procesos complejos, que producen diferentes productos en función de las condiciones de operación. Así mismo, sin un control adecuado de las condiciones de operación, pueden generarse productos de combustión que, además de ser no deseados, provoquen la desactivación del catalizador.

Desde hace varios años se destacan las propiedades catalíticas de los óxidos de V y Sb en las reacciones de (am)oxidación de hidrocarburos tales como propano y propeno. A pesar de que el antimonato de vanadio resulta promisorio como catalizador, aún se requiere profundizar el conocimiento de los mecanismos de reacción, de forma tal de lograr procesos eficientes. A este efecto, la teoría puede brindar algunas respuestas o nuevas interpretaciones.

El objetivo de esta tesis es la comprensión estructural y electrónica del antimonato de vanadio. En particular, se ha seleccionado la superficie (110) de dicho óxido, ya que la misma presenta diferentes tipos de sitios catalíticos, y es la más estable en los óxidos de estructura tipo rutilo.

En el capítulo 1 se describen las características generales de la oxidación catalítica: mecanismos de las reacciones de oxidación selectiva de hidrocarburos, reactividad de la superficie catalítica, rol de las especies oxígeno y quimisorbidas, etc.

En el capítulo 2 se presentan los métodos computacionales desarrollados para los cálculos cuánticos, así como los códigos de implementación existentes y utilizados en esta tesis.

En el capítulo 3 se analizan los óxidos de vanadio y antimonio que presentan características particulares, y que pueden dar origen a las características y estructura observadas en el sistema en estudio.

En el capítulo 4 se reportan los resultados de la adsorción de amoníaco sobre la superficie VSbO₄(110) sobre sitios ácidos de Lewis y Bronsted, junto con el análisis de estructura electrónica que permite obtener las interacciones orbitales predominantes que producen la adsorción.

El capítulo 5 está dedicado a un modelo realista de la superficie, con vacancias catiónicas (de V y Sb). Así mismo, la estructura electrónica es analizada para

PRÓLOGO

determinar cambios en los estados de oxidación de catioens V, y su correlato en la reactividad de la superficie.

Finalmente, en el capítulo 6 se explora la geometría de adsorción de propileno energéticamente más estable, las modificaciones que sufre la superficie, y las consecuencias que generan dichas modificaciones en el ciclo catalítico.

CAPÍTULO 1

Catálisis por óxidos

En la actualidad, más de un tercio de la producción química y petroquímica mundial utiliza óxidos como catalizadores para reacciones como la hidrogenación, deshidrogenación, conversión de NO_x (remediación ambiental), además de utilizarlos como soportes para diferentes compuestos activos [1]. Además, es de gran importancia su uso en reacciones de oxidación selectiva, parcial y total [2]. La aplicación de tecnologías catalíticas, y el uso de materiales basados en óxidos como catalizadores heterogéneos, combina desafíos a nivel científico y económico [3]. A nivel científico, resulta de gran interés conocer las estructuras de los catalizadores, con el fin de predecir sus propiedades catalíticas y su desempeño en reacciones determinadas. En casi cualquier reacción ocurren procesos complejos que dan lugar a un amplio abanico de productos, y como resultado de esto, es necesario minimizar la conversión y selectividad hacia productos de poco valor agregado o contaminantes del producto principal, lo que representa un importante aspecto económico.

La aplicación de los procesos de oxidación catalítica parcial, es muy variada, e involucra desde escalas de producción pequeñas (química fina y farmacéutica), hasta la producción a gran escala de *commodities*. También resulta de gran vigencia la utilización de la oxidación catalítica total, para destruir trazas de contaminantes o de compuestos sospechados de ser (o probadamente) cancerígenos, de corrientes gaseosas. Adicionalmente, en gran parte de los procesos de oxidación, el agente oxidante es caro y

1. Introducción

su utilización debe ser necesariamente optimizada a fin de reducir los costos de producción. Una pequeña mejora en la selectividad hacia productos deseados puede mejorar en gran medida los márgenes de ganancia.

Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria la interacción química y/o física entre el catalizador y el sistema de reactivos/productos. Esta interacción no debería modificar la naturaleza química del catalizador, a excepción de su superficie. Esto significa que, en principio, la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del mismo y no involucra el interior del sólido. Este requerimiento nos lleva a introducir el concepto de adsorción. A pesar de lo dicho, la estructura interna del sólido participa al fijar la composición de defectos, la estructura cristalina y la recombinación de especies redox.

Los procesos catalíticos de oxidación catalítica selectiva, mediante los cuales las moléculas de hidrocarburos son oxidadas para formar alcoholes, aldehídos/cetonas y/o ácidos, pueden dividirse en dos grupos:

1) Procesos heterogéneos: reacciones en fase vapor catalizadas por óxidos sólidos.

Estos procesos son de tipo continuo, en los que el catalizador puede ser separado fácilmente de los productos.

2) Procesos homogéneos: reacciones en fase líquida. Se caracterizan por poseer una eficiente transferencia de calor y altas selectividades.

En los estudios teóricos de óxidos catalíticos, históricamente se han utilizado dos enfoques claramente diferenciados: el enfoque colectivo y el enfoque local [4]. En el *enfoque colectivo*, se consideraba que la transformación catalítica involucraba

1. Introducción

intercambio de electrones entre la molécula reaccionante y el óxido, que actúa como fuente o sumidero. En este enfoque, se postulaba el control de la actividad catalítica y selectividad del óxido mediante el dopaje del mismo con iones alervalentes, lo que modificaba su nivel de Fermi. Uno de los puntos débiles de este enfoque es que no consideraba la complejidad de la estructura del catalizador y la diversidad química de las especies adsorbidas. Consecuentemente, tuvo una aplicación limitada y propició la aparición del enfoque local. En el *enfoque local* se puso énfasis en la coordinación química, es decir, en la quimisorción previa a la transformación catalítica. En dicho proceso, se considera que la molécula se adsorbe mediante la formación de un enlace químico por su interacción con un átomo insaturado, o con un centro activo formado por un grupo de átomos. En este enfoque resultaba de gran importancia la estructura del óxido, así como la influencia de ésta en el desempeño catalítico.

Actualmente, ambos enfoques conviven. Si bien el enfoque local prevalece en la descripción del fenómeno catalítico, la teoría electrónica aporta el concepto del control de valencia y de estequiometría mediante el dopado con cationes alervalentes. Paralelamente, del enfoque colectivo aún se encuentran presentes los conceptos de energía de enlace metal-oxígeno, propiedades ácido-base y electronegatividad de los iones constituyentes. Dichos postulados están presentes en correlaciones de actividad catalítica y/o selectividad vs las propiedades de los catalizadores óxidos, que son de utilidad para seleccionar adecuadamente el catalizador indicado.

Desde los años 70, la aparición de varias técnicas de caracterización (físicas y fisicoquímicas), entre las que se incluyen la espectroscopía, la difracción, la microscopía electrónica y técnicas para el estudio de los procesos de desorción, reducción y reoxidación [5], han ayudado a revitalizar el desarrollo del enfoque local. Algunas de estas técnicas, permiten la caracterización *in situ* de los catalizadores óxidos

[6] (espectroscopía Raman [7]), mientras que las mediciones infrarrojas han sido útiles para el estudio de las transformaciones de moléculas adsorbidas [8-10].

A pesar de esto, las técnicas de caracterización presentan dificultades para obtener información fundamental de las capas superiores de la superficie de los óxidos mixtos. Esto se produce como consecuencia de la imposibilidad de la mayoría de las técnicas (XPS, XANES/EXAFS, Raman, IR, EPR, NMR, XRD, HR-TEM) de discriminar entre los elementos que se encuentran presentes tanto en las capas interiores y superiores, ya que los resultados suelen estar saturados de señales del seno del sólido [11]. La escasa información superficial sobre la capa más externa de los óxidos mixtos, ha derivado en un paradigma en catálisis, en el cual el desempeño catalítico se correlaciona con las características estructurales del seno del sólido. Más aún, se asume que las superficies son solo las terminaciones de los planos cristalinos del seno del sólido. Este paradigma es problemático porque la catálisis heterogénea es un proceso superficial, y la performance catalítica necesita ser relacionada con las características de la superficie (composición, morfología, coordinación, estados de oxidación y propiedades químicas) [12-14]

La mayoría de estas técnicas de caracterización han sido utilizadas en estudios que han tenido como objetivo la determinación de las relaciones estructura-actividad para diferentes reacciones, como por ejemplo la deshidrogenación oxidativa de alcanos en catalizadores de óxidos metálicos soportados. Se ha observado que la coordinación de las especies de óxidos metálicos superficiales y la energía de interacción de las especies superficiales y del soporte dependen del óxido metálico específico, del recubrimiento de la superficie y del óxido utilizado como soporte. La correlación de la estructura y la reactividad de los catalizadores de óxidos metálicos soportados, revela que las especies

de óxidos metálicos superficiales dispersos son las fases activas responsables de la actividad en la oxidación de alcanos.

Como conclusión general, en sistemas multicomponentes, se observa que participan y/o colaboran diferentes sitios activos en el proceso catalítico. Unos sitios consumen oxígeno estructural, mientras que otros activan el oxígeno molecular, de forma tal de incorporarlo al sólido. La actividad global depende de la cooperación entre diferentes sitios activos (separados espacialmente) [15,16], y también de la difusión de iones desde el seno del sólido, que puede ser acelerada mediante la existencia de vacancias en la red cristalina del catalizador. Debe tenerse en cuenta además, que las reacciones catalíticas involucran procesos muy complejos, así como la concertación de múltiples pasos, que deben coordinarse (adsorción de reactivos y desorción de productos, formación de intermediarios).

El enfoque local se considera implícitamente en estudios de mecanismos de reacción. En dichos estudios se postula que la reacción ocurre en un sitio activo, o en un conjunto de sitios de la superficie del sólido, siguiendo un esquema de pasos elementales consecutivos. Sin embargo, se ha considerado que la reactividad de la superficie depende fuertemente de las propiedades colectivas del sólido, de la superficie y las especies adsorbidas [2].

Las teorías de la Química Cuántica suministran un aporte importante en la comprensión de las estructuras de catalizadores, y de las transformaciones catalíticas. En los últimos años, varios encuentros internacionales se han dedicado a la discusión de diversos factores que influyen en el comportamiento catalítico (sensibilidad a la estructura, complejidad química) [17-19]. Esto resulta un gran desafío para las futuras investigaciones, con el fin no solo de entender la catálisis de procesos químicos, sino también de desarrollar procesos químicos sustentables, que eviten el uso de

solventes, disminuyan riesgos y consuman menos energía. Para lograr esto, se hace necesaria una fuerte interacción entre la teoría, el modelo, la caracterización superficial y el testeo que la reactividad [1].

1.1. Mecanismos de las reacciones de oxidación parcial

Está ampliamente aceptado [20,21] que las reacciones de oxidación selectiva en la superficie de los catalizadores óxidos se producen mediante dos pasos:

- i) reacción entre el reactante y el sólido. La superficie del sólido oxida al reactante y se originan productos oxigenados, mientras que el catalizador se reduce,
- ii) re-oxidación del catalizador reducido, por parte del O₂ de la fase gas.

Este tipo de mecanismo de reacción es conocido como mecanismo redox, o mecanismo de Mars-van Krevelen (Figura 1.1) [22,23].

En tales reacciones, los gases introducidos en el reactor contienen un agente reductor (por ejemplo, un alcano, CO, H₂) y un agente oxidante (O₂, CO₂, N₂O). En el mecanismo de Mars-van Krevelen, el agente reductor es oxidado por los átomos de oxígeno de la superficie del catalizador óxido (no por el oxígeno adsorbido o en fase gaseosa). Cuando los productos de oxidación se desorben, dejan tras de sí vacancias de oxígeno. El papel del agente oxidante en fase gaseosa es el de aniquilar las vacancias de oxígeno (reoxidación de la superficie). Esto ha sido demostrado mediante espectroscopía TPSR (*Temperature Programmed Surface Reaction*), mostrando que la cinética de las reacciones de oxidación es la misma cuando el experimento se realiza

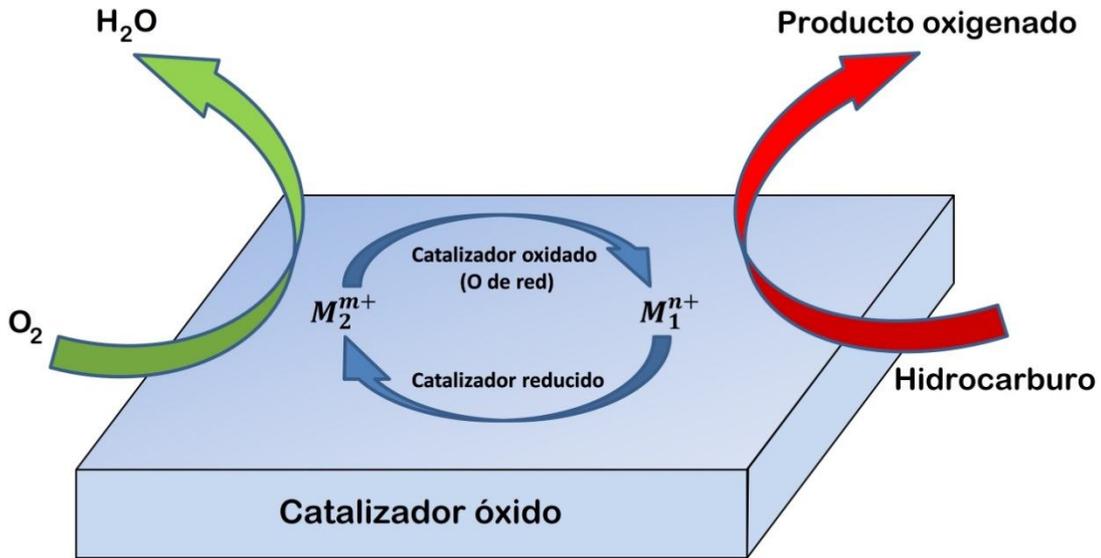
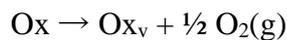


Figura 1.1. Esquema redox de Mars-van Krevelen para las reacciones de oxidación selectiva.

con o sin O_2 molecular en fase gaseosa. [24,25]. En muchos casos, la reoxidación de la superficie es muy rápida, y por esto el paso limitante es la reacción del agente reductor con el oxígeno superficial. Se asume que existe una conexión entre la habilidad del oxígeno superficial de actuar como agente oxidante y la energía ΔE_v requerida para la formación de una vacancia de oxígeno. Para ser precisos, ΔE_v es la energía de la reacción



donde O_x representa al óxido (dopado o no) y O_{x_v} es el óxido con una vacancia de oxígeno superficial. La suposición es que cuanto más pequeña es ΔE_v , mayor carácter

oxidante tiene la superficie. Luego de considerar esta idea, puede calcularse ΔE_v para varios óxidos (dopados o no), con el fin de comparar su poder oxidativo. Más aún, si lo que se busca que un óxido sea más oxidante, debería encontrarse la forma de realizar modificaciones que hagan a ΔE_v más pequeña. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que una ΔE_v muy pequeña significa que la superficie es un buen agente oxidante, pero no necesariamente significa que sea un buen catalizador de oxidación.

Para completar el ciclo catalítico, el oxidante gaseoso (oxígeno, CO₂, N₂O) debe ser capaz de oxidar la superficie. Si el oxígeno es fácilmente removible de la capa superficial, será difícil introducirlo nuevamente en la misma. Por lo tanto, en el diseño de un catalizador de oxidación, debe seguirse un “principio de moderación”, es decir, modificar la superficie para lograr una ΔE_v pequeña, pero no excesivamente pequeña [26].

Existen varios aspectos a tener en cuenta al estudiar la actividad y selectividad de las reacciones de oxidación parcial [2,19,27-29]:

- 1) *Carácter de las especies oxígeno superficiales que atacan al reactante.* La molécula de hidrocarburo puede ser atacada por oxígenos estructurales (nucleofílicos, O²⁻), o por especies de oxígeno adsorbido (electrofílicos, O₂⁻, O₂²⁻ y O⁻) para dar diferentes productos. La incorporación de oxígeno nucleofílico O²⁻ dentro de vacancias aniónicas en la superficie del catalizador (Figura 1.2), por difusión de oxígeno desde el seno del sólido, puede resultar afectada por la presencia de oxígeno electrofílico superficial, que se produce por la activación de oxígeno molecular en la fase gas, y la consecuente formación de iones oxígeno intermediarios (O₂⁻, O₂²⁻ y O⁻). En el caso del ataque por parte de oxígenos estructurales, estos se incorporan en la molécula de hidrocarburo,

1.1. Mecanismos de las reacciones de oxidación parcial

dando productos oxigenados, que se desorben dejando vacancias aniónicas en el sólido. Por su parte, el ataque de especies oxígeno adsorbido (O_2^- y O^-) puede producir la degradación de hidrocarburos, al interactuar con enlaces tipo π .

La reposición de oxígeno (desde el seno del sólido) en las vacancias aniónicas en la superficie del catalizador resulta lenta, disminuyendo la selectividad hacia productos de oxidación parcial [27]. Entonces, la geometría superficial y las propiedades redox del catalizador juegan un papel importante en la selectividad.

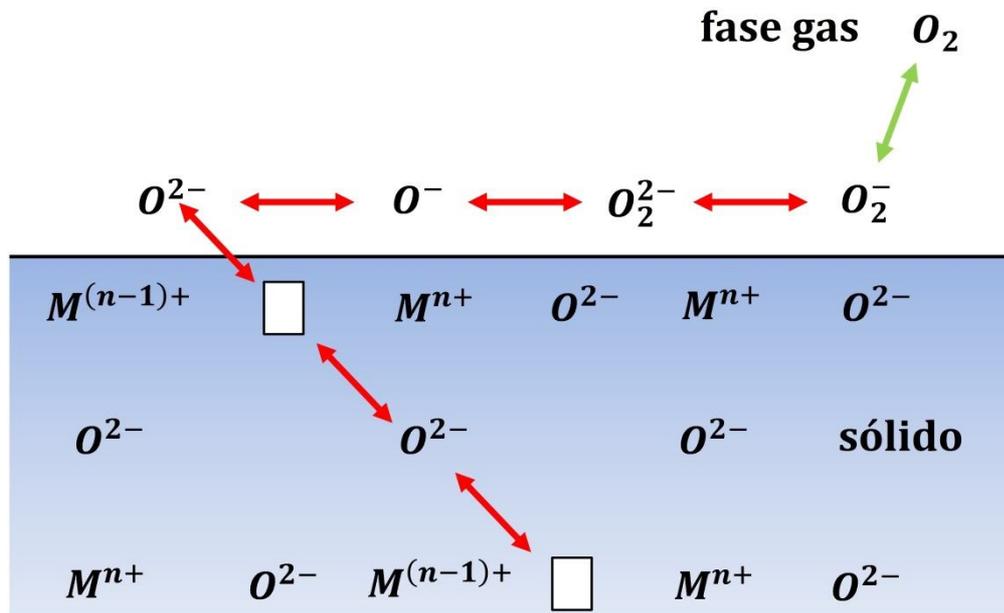


Figura 1.2. Esquema de incorporación de oxígeno de la fase gas dentro de la estructura del óxido, \square representa vacancias de oxígeno.

- 2) *Enlace adsorbato-catalizador.* Como se mencionó anteriormente, la superficie de un sólido es diferente al seno del mismo. Los enlaces de los átomos en la superficie difieren de los enlaces en el seno del sólido, por lo que debería esperarse que la química de la superficie sea única. Los átomos de la superficie pueden cambiar su configuración, ya que por el “corte” de la superficie

reaccionarán, tanto entre ellos como con átomos extraños, para estabilizarse energéticamente mediante la formación de enlaces [30]. Por ejemplo, una molécula de hidrocarburo puede interactuar con el sólido de diferentes maneras, determinando la estabilidad de los intermediarios, tiempo de vida dentro del sólido y susceptibilidad a sufrir transformaciones hacia productos de oxidación total [29]. Puede también generarse un enlace lateral o terminal.

Cuando un alqueno se enlaza a los sitios ácidos de Lewis de la superficie de un catalizador óxido básico (cationes de metales de transición coordinadamente insaturado), mediante electrones π (enlace lateral), el complejo formado es susceptible al ataque de átomos de oxígeno vecinos (Figura 1.3) La especie resultante, puede enlazarse de forma lateral, lo que produce un intermediario hacia productos pesados. Si se enlaza de forma terminal, puede sufrir un ataque de átomos de oxígeno nucleofílico, produciéndose cetonas o aldehídos. También puede darse la situación de interacción de enlaces tipo π con un sitio ácido de Brønsted (Me-O-H), formando un intermediario alcóxido, que mediante sucesivas abstracciones de hidrógeno se transforma en una cetona.

- 3) *Influencia de la estructura cristalina y los defectos superficiales.* Diferentes planos cristalinos pueden tener diferentes reactividades, ya que el empaquetamiento de átomos es distinto en cada plano, así como la presencia de defectos en la superficie. Los óxidos en general, presentan una estructura cristalina formada por poliedros, que pueden estar conectados por sus esquinas, compartir bordes y/o formar cadenas de átomos de metal y oxígeno. Así, diferentes planos pueden presentar diferentes arreglos en las cadenas M-O anteriormente nombradas,

1.1. Mecanismos de las reacciones de oxidación parcial

además de diferencias en las estructuras de cationes metálicos coordinativamente insaturados (sitios de Lewis), en la fuerza de interacción de los enlaces metal-oxígeno, y en la presencia o no de grupos OH en superficie. Estas diferencias sugieren que distintos planos cristalinos pueden tener diferente reactividad [31].

A su vez, se ha reportado la presencia de dominios a nivel microscópico en la superficie de diferentes óxidos, que presentan soluciones sólidas de diferente composición que la del sólido. La actividad del catalizador óxido se encuentra influenciada por la presencia de dichas fases microscópicas, además de la aparición de defectos puntuales (escalones, depresiones) en la superficie. En mu-

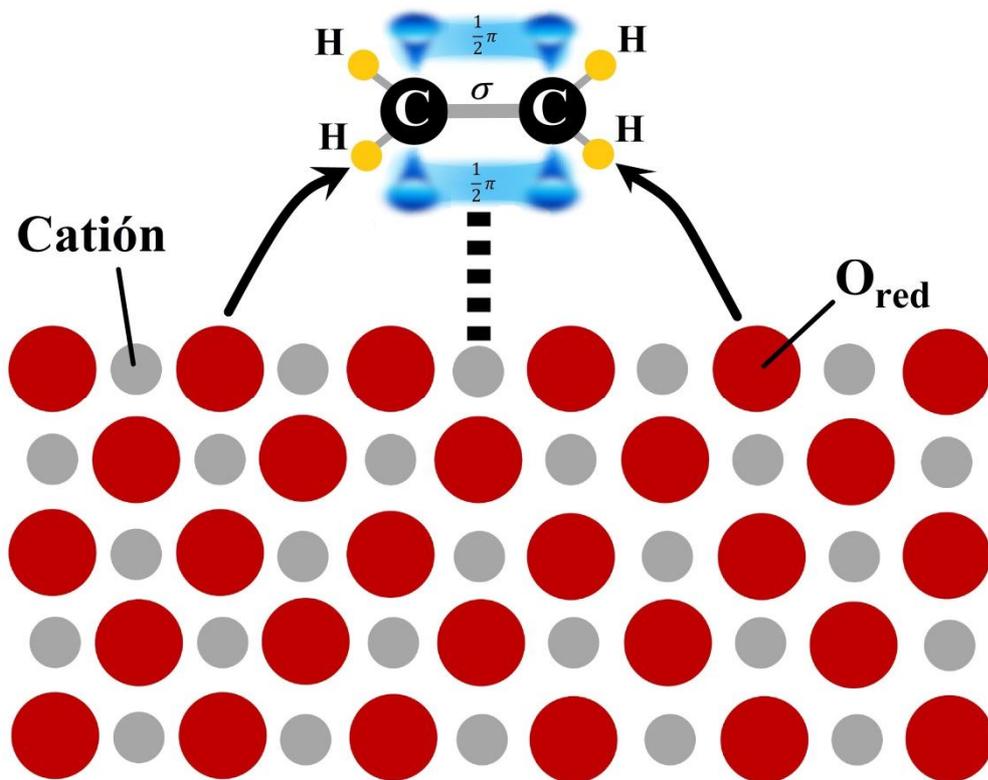


Figura 1.3. Ataque de átomos de oxígeno en la adsorción de etileno mediante electrones π .

chos casos, se ha demostrado que la superficie ideal de un catalizador es químicamente inerte, mientras que la introducción de defectos en la misma aumenta la reactividad del sistema.

La información experimental sobre la reactividad de diferentes planos de un catalizador, resulta de gran valor para seleccionar modelos de celdas de simulación en Química Cuántica, permitiendo optar por un arreglo de átomos que se corresponda con el plano más activo y/o selectivo.

4) *Activación del enlace C-H en la molécula del alcano.* La oxidación de un alcano comienza con la activación (ruptura) del enlace C-H. Este es, en realidad, el paso limitante o determinante de la reacción, cuando ocurre sobre la molécula de reactante inicial. En los productos intermedios, también puede producirse la ruptura de dicho enlace, pero la reacción es rápida. Se observan dos tipos de ruptura predominantes: homolítica y heterolítica. La ruptura homolítica, puede producirse mediante 3 mecanismos:

- i) Si el metal tiene electrones d no enlazantes, que pueden retrodonarse, se produce la adición oxidativa,
- ii) Si la superficie presenta un catión fácilmente reducible con propiedades básicas, se forma un radical alquílico, al producirse la separación de un átomo de H del hidrocarburo,
- iii) Formación de radicales alquílicos [28], por abstracción de hidrógeno, a través de radicales oxígeno (moleculares o atómicos) presentes en superficie.

La ruptura heterolítica ocurre en un par de sitios ácido-base, en los cuales ocurre una abstracción de hidrógeno en forma de H^+ (se forma un fragmento carbanión) o en forma de un hidruro (se forma un fragmento del hidrocarburo cargado positivamente) [4].

Diversos estudios experimentales parecen indicar que los alcanos se adsorben débilmente sobre la superficie, compitiendo con los oxígenos, para dar superficies casi totalmente oxidadas, mientras que los alquenos tienen una tendencia a adsorberse fuertemente, dando superficies catalíticas reducidas, con alta concentración de superficies carbonosas [32]. En muchos casos, las olefinas se adsorben formando complejos π superficiales con los iones coordinativamente insaturados (ácido de Lewis) [33].

Por otra parte, existe evidencia de que en la superficie de óxidos de metales de transición no se produce el debilitamiento del enlace C-H a través de la retrodonación de electrones, cuando los iones están en su máximo estado de oxidación. Ejemplo de esto son los óxidos MoO_3 y WO_3 , que sin embargo son eficientes para llevar a cabo la adición de oxígeno nucleofílico una vez que las moléculas de hidrocarburos han sido activadas.

- 5) *Transferencia de electrones.* La reacción de oxidación involucra la transferencia de electrones entre el catalizador y el reactante a través del mismo catalizador. De hecho, el catalizador participa de este intercambio como parte esencial del mecanismo redox, mientras que la banda de conducción de los óxidos funciona como un sumidero de los electrones producidos durante la activación del hidrocarburo [34].

1.2. Reactividad de la superficie catalítica

En casos donde los centros activos son iones metálicos aislados, la banda de conducción puede ser reemplazada por la densidad de estados vacíos [35]. Esto ha sido sugerido a partir de los resultados de trabajos teóricos referidos la oxidación de metanol sobre óxido de molibdeno, que muestran que el átomo de hidrogeno es removido del hidrocarburo (en el paso determinante de la velocidad) como un hidruro que va hacia el metal, en vez de como un protón que va hacia el oxígeno. Mediciones experimentales posteriores, ratificaron estos resultados, sobre catalizadores de molibdeno soportado [36]. Las mismas mostraron que la función partición electrónica, asociada a la densidad de estados vacíos, determina la velocidad de reacción.

1.2. Reactividad de la superficie catalítica

La cuestión más importante al momento de evaluar la reactividad, es conocer el mecanismo por el cual la oxidación selectiva de hidrocarburos se lleva a cabo. En principio, la reacción puede involucrar a todo el sólido en un proceso complejo, o alternativamente, ocurrir en sitios simples (o arreglos de átomos), en una secuencia de pasos elementales concertados [27].

El primer modelo propuesto para explicar la selectividad de los catalizadores a la oxidación, fue el *modelo del sitio aislado* [37]. Este modelo propone que la efectividad de un catalizador en la oxidación selectiva de hidrocarburos está relacionada con la distribución de los átomos de oxígeno. Dichos átomos deben estar ubicados espacialmente en grupos aislados de forma tal de actuar como limitantes de la reacción. Otro factor también resulta relevante: la energía de enlace metal-oxígeno, la cual debe encontrarse en un rango de valores tal que permita que la remoción de oxígeno

1.2. Reactividad de la superficie catalítica

(oxidación del hidrocarburo) y la incorporación del mismo al catalizador (regeneración) sean veloces. Es importante remarcar que la oxidación selectiva se produce sólo si la velocidad con la que el producto se desorbe es mayor que la velocidad con la que el catalizador se oxida. Por lo tanto, se observa que la selectividad es función de las condiciones de reacción, y las velocidades de las distintas etapas del mecanismo. El modelo de sitio aislado, propone que la concentración local de sitios oxígeno, influye en el modo en el que oxígeno se inserta en el intermediario, modificando el camino de la transformación catalítica.

La *teoría del control remoto* es otra de las teorías propuestas, con el fin de explicar la relación de distintas variables en las reacciones de oxidación, en mezclas de óxidos de metales de transición [38-40]. En esta teoría las hipótesis más importantes son:

- i) la generación continua de sitios activos durante la reacción,
- ii) la oxidación y reducción ocurre en sitios separados espacialmente (sitios donantes y receptores),
- iii) presencia de especies móviles (oxígeno, hidrógeno) que se generan en un sitio y migran sobre la superficie del óxido hacia el sitio aceptor.

Los fenómenos redox pueden inducir cambios en la estructura y reactividad de la superficie, aun cuando estos cambios también dependen fuertemente de otros factores, como la temperatura, presión parcial del hidrocarburo, etc. Las propiedades del catalizador van cambiando a medida que la reacción transcurre, y esos cambios pueden ser estudiados haciendo uso de, por ejemplo, técnicas de espectroscopia fotoelectrónica

1.2. Reactividad de la superficie catalítica

(XPS) de rayos X (para detectar los cambios en los estados de oxidación de los iones) *luego* de ocurrida la reacción. Pero en muchos casos, a la temperatura de reacción, el cambio de valencia de los iones se traduce en electrones que se transfieren y relocalizan nuevamente sobre iones diferentes (cambiando a su vez el estado de valencia de éstos últimos), aunque también pueden deslocalizarse en la banda de conducción del sólido, o quedar atrapados en agujeros superficiales. Para estos fenómenos, es necesario contar con técnicas de caracterización *in situ* (en las condiciones de reacción), ya que los resultados *ex situ* no representarían de forma adecuada el comportamiento dinámico del sólido. Un claro ejemplo de esto lo representan las mediciones de conductividad del vanadio soportado sobre TiO₂. Durante las pruebas catalíticas, los iones V⁴⁺ deberían representarse de forma más realista como V⁵⁺ con un electrón deslocalizado alrededor del sitio vanadio [41]. A temperatura ambiente, ese electrón se encuentra localizado preferentemente en el centro vanadio [42].

Otro aspecto relevante a tener en cuenta al evaluar la reactividad, es la competencia de los reactantes, intermediarios o productos por sitios activos, que influye no solo en la reactividad, sino en el camino en el cual la reacción procede. Estas especies adsorbidas juegan un papel fundamental en el desempeño del catalizador, ya que al moverse en la superficie (mediante un mecanismo de salto y/o difusión) pueden determinar que no exista un solo sitio activo aislado que actúe como punto de reacción. Este movimiento de especies se ve influenciado además por la temperatura. Una temperatura alta, característica típica de las reacciones catalíticas, produce vibraciones térmicas que debilitan los enlaces entre las especies adsorbidas y la superficie, generando mayor movilidad de las mismas. Si la velocidad de difusión de las especies quimisorbidas es similar a la de transformación, la reactividad resulta afectada de forma significativa.

1.2. Reactividad de la superficie catalítica

El análisis de la superficie catalítica debe realizarse en las condiciones bajo las cuales se produce la reacción, teniendo en cuenta el movimiento de las superficies quimisorbidas, intermediarios, y especies espectador, y la influencia que estas variables generan en la estructura del catalizador, reactividad, etc.

El fenómeno catalítico en la actualidad, se ve revitalizado por el uso de métodos de cálculo mecánico-cuánticos [43], que pueden resultar útiles para resolver diversos problemas de la disciplina:

- i) desarrollo de modelos de estructura de los catalizadores a nivel atómico,
- ii) comprensión de la estructura de sitios activos,
- iii) determinación de mecanismos de difusión y adsorción,
- iv) comprensión de mecanismos de reacción,
- v) dependencia de la reactividad del catalizador con el recubrimiento superficial provocado por las especies adsorbidas,
- vi) influencia de las fases presentes en el sólido y de la composición de la capa adsorbida, en la selectividad,
- vii) comprensión del rol de las especies no reaccionantes (espectador),
- viii) comprensión del rol de los defectos,
- ix) determinación de la influencia de las cuplas redox y estados de oxidación de cationes en superficie,
- x) determinación de frecuencias de vibración de adsorbatos.

1.2. Reactividad de la superficie catalítica

Los conceptos enunciados al aplicar los métodos de cálculo han sido [44]:

- i) El enlace adsorbato-sitio superficial está influenciado por el adsorbato. Esto sugiere que la reactividad del catalizador depende del cubrimiento superficial, formado por especies adsorbidas,
- ii) las fases presentes en la superficie, y la composición de dichas fases, repercuten en la selectividad,
- iii) la presencia de especies espectador (no participantes de la reacción o su mecanismo) influye en la selectividad.

Para llevar a cabo la descripción químico-cuántica del fenómeno catalítico, es necesario contar con un modelo geométrico que represente de forma adecuada al seno del sólido, la superficie y las especies participantes, así como su interacción. Por ejemplo, para sistemas bi y tridimensionales de óxidos se utilizan modelos de *slabs* (secciones finitas del sistema real, utilizando información experimental de la misma). A su vez, un modelo matemático robusto debe utilizarse para analizar la Física del modelo. Este requiere: i) el uso de información experimental (potencial de ionización, electronegatividad, energía de enlace, etc) y ii) métodos *ab initio*, dentro de los cuales se ubica la teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), la cual se ha transformado en un estándar a nivel internacional. Esta teoría ha tenido aplicaciones exitosas en el análisis de la oxidación sobre óxidos [45,46]. Como resultado de esto, pueden obtenerse densidades electrónicas, cargas locales, carácter de los enlaces, potenciales electrostáticos y estructuras de mínima energía y con mayor estabilidad.

Diversos estudios proponen que los óxidos presentan un comportamiento iónico. Aun así, algunas interacciones de adsorción y/o reacción superficial, deben describirse

1.3. Reactividad de las especies oxígeno superficiales

de forma covalente, por lo que en el uso de cálculos mecánico-cuánticos deben tenerse en cuenta estos aspectos.

En adición, los cálculos químico-cuánticos son de gran utilidad al momento de evaluar energías y reactividades [47]. En general, el análisis utilizando estos métodos de cálculo en una reacción catalítica, se considera a muy baja conversión, mientras que para una reacción de alta conversión, son necesarios procesos de simulación que se aparten del equilibrio. Es deseable el desarrollo de nuevos métodos que tengan en cuenta las condiciones de operación (temperatura, composición de alimentación, presencia de otros componentes en fase gas, conversión del hidrocarburo), además de incluir otros fenómenos que pueden darse en la superficie, como flujos netos de densidad de carga, o presencia de dominios a nivel microscópico, que cambian la reactividad y las características electrónicas en la superficie.

1.3. Reactividad de las especies oxígeno superficiales

Debido a su importante rol en las reacciones de oxidación, es de gran valor conocer las características fundamentales de los iones oxígeno presentes en la superficie de los catalizadores óxidos. Es posible distinguir dos especies de oxígeno [27]:

1. *Oxígeno de red.* Se distinguen dos tipos de oxígenos de red: terminal (enlace $M=O$) y puente (M_1-O-M_2). La diferencia principal entre estos dos tipos de oxígeno radica en la fuerza de sus enlaces, en la valencia del/los metales, y en la coordinación metal-oxígeno.

1.3. Reactividad de las especies oxígeno superficiales

2. *Oxígeno adsorbido tipo ion.* Se forman cuando el O_2 gaseoso se reduce, introduciéndose en la red como un ion O^{2-} , al ganar carga y estabilizarse, enlazándose a los iones metálicos superficiales. El oxígeno cambia su carácter electrofílico a nucleofílico al producirse la inserción en la red (oxígeno estructural).

Típicamente, durante los experimentos catalíticos se ha encontrado que se produce un cambio en la densidad de carga, que involucra los dobles enlaces $M=O$ [48]. Como consecuencia, el enlace $M=O$ se debilita, ya que se pueblan regiones de antienlace por la transferencia de carga. Los orbitales de antienlace del $M=O$ caen por debajo del nivel de Fermi de la superficie del catalizador, habilitándose el poblamiento de los mismos, por lo que el enlace pierde fuerza [49]. Cuanto menor es la contribución de Madelung (electrostática) del ion metálico, mayor es la probabilidad de debilitamiento del enlace $M=O$, así como también una mayor temperatura favorece energéticamente este proceso (equilibrio desplazado a la derecha en la Figura 1.4). Debido a la multiplicidad de factores que influyen en este comportamiento, es difícil distinguir de forma clara en la superficie de un óxido entre O^- (u otras especies O adsorbido) y O^{2-} , por lo que el rol de las especies oxígeno adsorbido en las reacciones de oxidación catalítica presenta dificultades en su comprensión.

La cantidad y naturaleza de las especies oxígeno adsorbido depende de las características del seno del óxido, de la temperatura, del estado de la superficie, etc. En la literatura no existe evidencia clara del tipo de especies oxígeno adsorbido presentes a las temperaturas de reacción catalítica en óxidos selectivos para oxidación parcial (entre 300°C y 500°C). La especie superóxido (O_2^-) es la más común, aunque se han detectado otras, como O_2^{2-} y O_2^{3-} , así como especies cargadas positivamente O_2^+ . La formación de

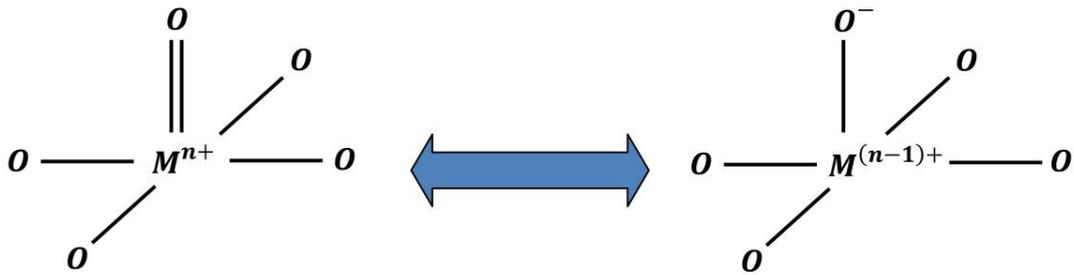


Figura 1.4. Cambios en la densidad electrónica del enlace metal-oxígeno.

especies oxígeno monoatómicas se ve favorecida con la existencia de especies O_2^{2-} , debido quizás a la mayor longitud de enlace de estas (la longitud de enlace se incrementa desde O_2^+ hasta O_2^{2-}) [50]. Además, es razonable suponer que las especies oxígeno adsorbido se encuentran en equilibrio dinámico con las especies presentes en el seno del sólido, e incluso es probable que puedan formarse en la superficie. Los óxidos metálicos pueden formar o no especies oxígeno adsorbido; pudiendo clasificarse [50] en:

1. *Óxidos semiconductores de tipo n* (ZnO, TiO₂, V₂O₅). Forman especies O_2^- y O^- . Estos óxidos presentan una estructura no estequiométrica, con exceso de cationes metálicos. Estos cationes se ubican en las posiciones intersticiales, por lo que se generan niveles electrónicos llenos (donantes), cercanos a la banda de conducción (Figura 1.5). Una pequeña cantidad de energía (térmica o radiación) promueve dichos electrones a la banda de conducción.
2. *Óxidos semiconductores de tipo p* (NiO, MnO). Forman especies O_2^- y O^- . Presentan exceso de vacancias aniónicas y catiónicas. Estas vacancias generan niveles electrónicos vacíos, cercanos a la banda de valencia. Desde allí, pueden promoverse fácilmente electrones (Figura 1.6).

1.3. Reactividad de las especies oxígeno superficiales

3. *Óxidos binarios*. En estos óxidos, el oxígeno de red está presente como O^{2-} , en forma de oxoaniones (bismuto, molibdatos). No se forman especies oxígeno adsorbido.

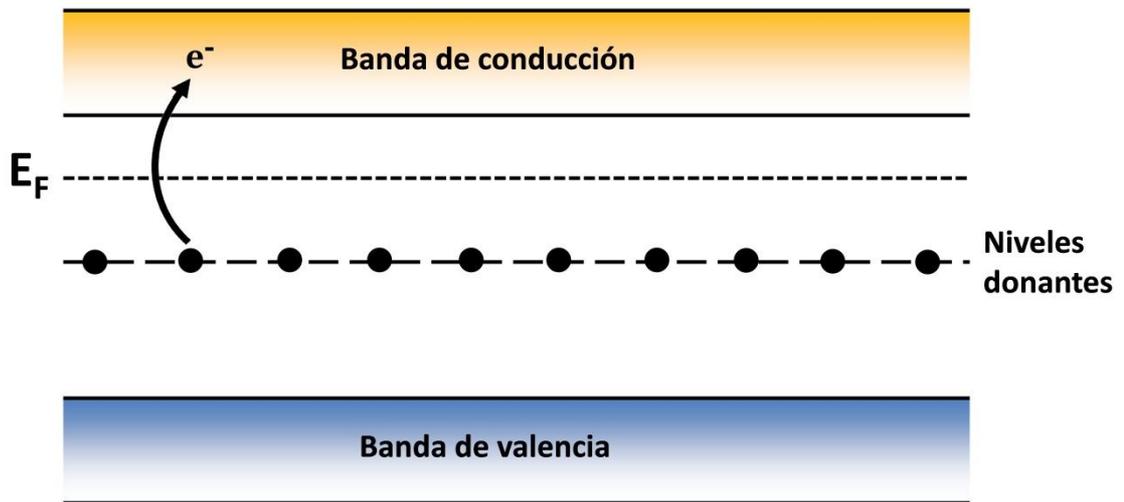


Figura 1.5. Estructura electrónica de los semiconductores tipo-n

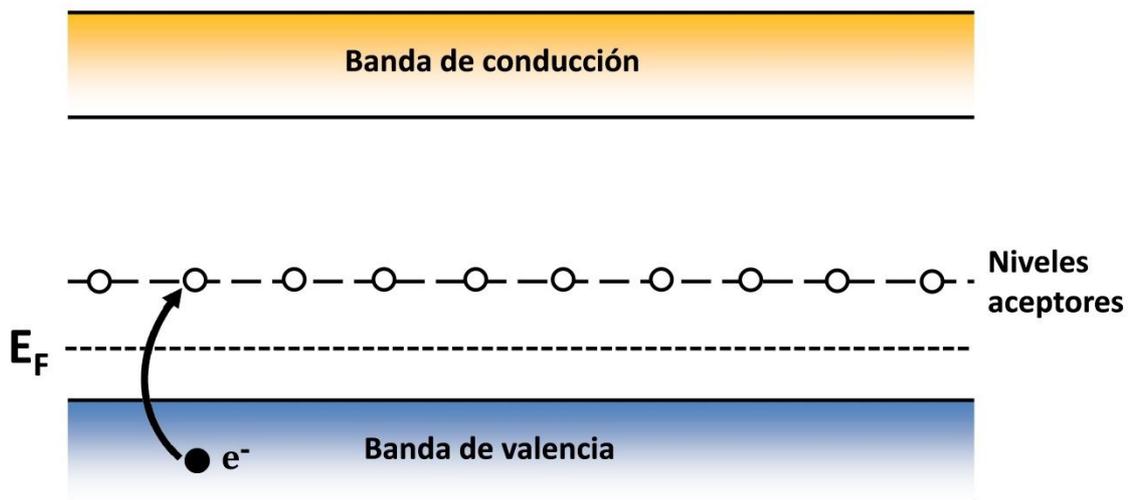


Figura 1.6. Estructura electrónica de los semiconductores tipo-p

1.3. Reactividad de las especies oxígeno superficiales

Es difícil distinguir entre diferentes especies oxígeno adsorbido, debido a que a temperaturas altas (de entre 200 y 250°C), se produce fácilmente la interconversión entre ellos (Figura 1.2). Aun así, se ha determinado que los hidrocarburos pueden reaccionar de tres formas diferentes:

- i) Reacción con oxígeno de red (Figura 1.7a).
- ii) Reacción con especies oxígeno activado, adsorbidas en la superficie del óxido (Figura 1.7b).
- iii) Reacción con oxígeno molecular de la fase gas, muy cerca de la superficie (Figura 1.7c).

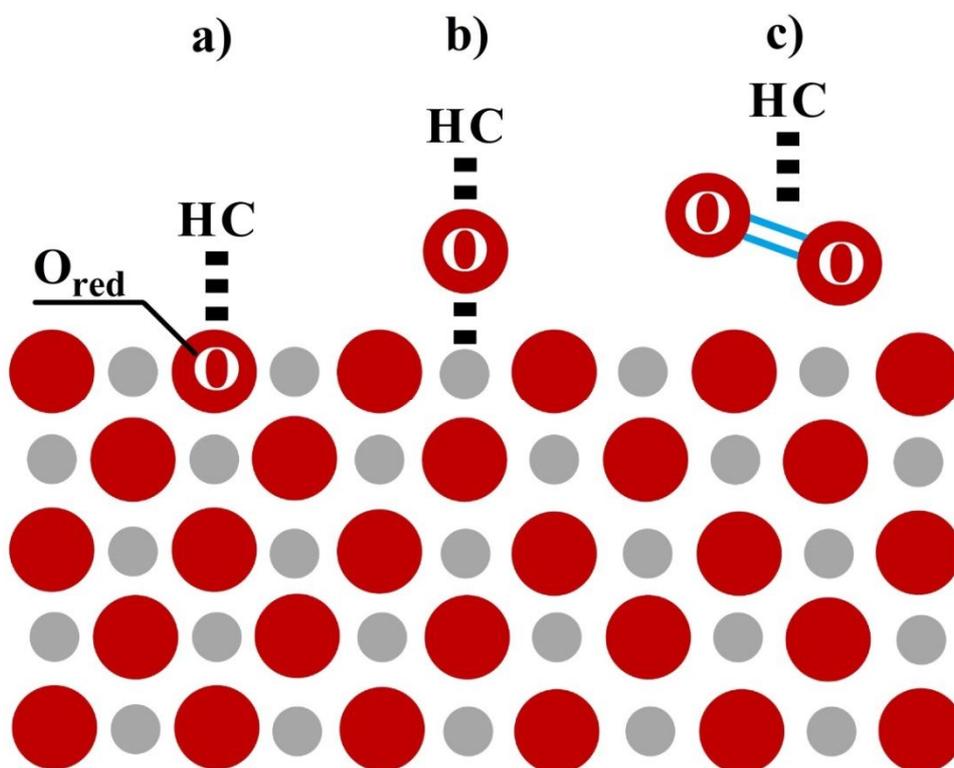


Figura 1.7. Tipos de reacciones de hidrocarburos sobre catalizadores.

1.3. Reactividad de las especies oxígeno superficiales

Las mediciones experimentales simultáneas de masa y carga de las especies superficiales de oxígeno, han aportado información sobre la reactividad de las diferentes especies oxígeno (nucleofílicas y electrofílicas) [51,52], siendo de gran utilidad para reconocer que distintas interacciones químicas del hidrocarburo con el oxígeno dan diferentes tipos de reacción. La reactividad de las especies electrofílicas O^- y O_2^- (caracterizadas por su baja movilidad), depende del tipo de interacción con la superficie del óxido [53].

Actualmente existe un consenso respecto a que las especies oxígeno electrofílicas son responsables de la oxidación total de los hidrocarburos, especialmente de alquenos. Las especies oxígeno nucleofílicas, por otra parte, están involucradas en la abstracción de hidrógeno de alquenos, y también en la inserción de oxígeno dentro de la molécula para formar aldehídos, ácidos, etc.

La reacción de oxidación selectiva consume oxígeno estructural al incorporarlo en la molécula de hidrocarburo, o al producirse las moléculas de agua producto de la abstracción de hidrógeno del hidrocarburo. En consecuencia, una reacción catalítica con alta selectividad a productos de oxidación parcial en ausencia de oxígeno gaseoso, provoca una reducción progresiva del catalizador, que conduce a su desactivación, y la subsiguiente disminución en la reactividad. Encontrar un camino de reacción por el cual la velocidad global de transformación de oxígeno gaseoso (O_2) a oxígeno de red (O^{2-}) sea rápida, de forma tal de que la concentración de oxígeno electrofílico sea baja, debería mejorar la selectividad. Adicionalmente, puede limitarse la concentración de intermediarios oxígeno electrofílico, por la presencia de metales redox que catalicen la reoxidación del sólido (por ejemplo, Fe o V en óxidos mixtos de Sb [54,55]), o la reestructuración de la superficie, para evitar la formación de defectos locales.

1.4. Rol de las especies quimisorbidas

Las especies adsorbidas pueden variar de forma significativa la reactividad de una superficie, respecto a la misma superficie limpia [56].

Las especies pueden adsorberse de dos formas distintas:

- i) *fisisortiva* (las moléculas se enlazan a la superficie mediante fuerzas débiles, tipo Van del Waals, y no se produce transferencia de carga), y
- ii) *quimisortiva* (generalmente hay transferencia de densidad electrónica entre la molécula y la superficie, y eso se traduce en un enlace fuerte, que puede ser iónico o covalente).

Existen varios efectos que pueden observarse debido a la presencia de especies coadsorbidas, junto con los reactantes e intermediarios. Estas especies pueden participar directamente en el mecanismo de reacción, transfiriendo densidad de carga entre reactantes/intermediarios y el catalizador, o modificando las propiedades de los iones metálicos superficiales (coordinación, propiedades electrónicas). Dichas especies pueden además:

- i) producir modificaciones en las propiedades ácido-base catalizando reacciones laterales,
- ii) bloquear sitios activos, controlando la concentración de oxígeno superficial, y
- iii) inhibir la difusión de especies superficiales hacia los reactantes [56].

1.4. Rol de las especies quimisorbidas

Las especies coadsorbidas puede afectar la velocidad global de reacción, ya que la quimisorción competitiva puede inhibir la adsorción de reactantes o su existencia puede ser de ayuda en la desorción de productos [57].

Algunos aditivos orgánicos pueden dar lugar a intermediarios estables durante las reacciones catalíticas. Su influencia en la reactividad de la superficie puede reflejarse en: i) cambios en la naturaleza de los complejos activos, ii) bloqueo de sitios donde se producen reacciones laterales, iii) mejoras en el transporte de oxígeno, hidrógeno y electrones en superficie, iv) participación directa al estabilizar intermediarios [56]. De la misma forma, especies carbonosas que se depositen sobre la superficie durante la reacción, como subproductos, pueden influir en la reactividad de la superficie [58].

Resultan también de gran importancia en el comportamiento de los catalizadores óxidos, las especies espectador y/o el cubrimiento superficial que se produce, debido a que la adsorción de una molécula a la superficie se produce mediante un enlace químico, el cual implica la transferencia de carga desde o hacia la superficie, modificándose la banda de conducción del catalizador. Particularmente, en las reacciones de oxidación selectiva, se producen los mayores cambios en la densidad electrónica. Así, las especies que se quimisorben pueden producir efectos electrónicos de largo alcance, o interactuar con los sitios activos, pero también participar directamente en el mecanismo de reacción. La selectividad y naturaleza de los productos deseados también dependen fuertemente de estos factores.

Para sintetizar, pueden observarse principalmente dos roles para las especies coadsorbidas:

1.5. Rol de las propiedades ácido-base

- i) modificación de las propiedades de coordinación y electrónicas de iones metálicos superficiales,
- ii) participación directa en el mecanismo de reacción (ayudando o impidiendo la coordinación de un reactante o intermediario de un modo específico) o contribuyendo a la modificación de la densidad electrónica, producida desde o hacia el reactante/intermediario (o mediante oxígeno o hidrógeno).

1.5. Rol de las propiedades ácido-base

Las características ácido-base del catalizador permiten también el control del proceso catalítico, y de la reactividad y selectividad del mismo. A lo largo de los años, muchas investigaciones han intentado relacionar la actividad catalítica con la acidez y basicidad de los óxidos [59-63].

Todas las etapas del proceso catalítico se ven influenciadas por las características ácido-base [64]:

- i) la activación de la molécula de hidrocarburo,
- ii) la velocidad de los mecanismos competitivos de transformación,
- iii) las velocidades de adsorción y desorción de reactantes y productos, respectivamente.

1.5. Rol de las propiedades ácido-base

Dependiendo del corte en la estructura del óxido que se realice para obtener la superficie expuesta, se pueden presentar diferentes arreglos de cationes en distintos planos específicos. Estos arreglos de cationes presentan sitios que pueden comportarse como sitios ácidos o básicos de Lewis y Brønsted, dependiendo de la naturaleza del catión, el tipo de metal enlazado al oxígeno, y el empaquetamiento de átomos del plano cristalino.

Es importante aquí, recordar las dos definiciones de ácidos y bases que coexisten. Brønsted y Lowry sugirieron que un compuesto que actúa como un donante de protones es un ácido, mientras que un compuesto que se comporta como un aceptor de protones es una base. Por otro lado, un ácido de Lewis es un compuesto que actúa como un aceptor de electrones, mientras que una base de Lewis se comporta como un donante de electrones. Las definiciones de ácido y base de Brønsted y Lewis son compatibles en general, ya que un ácido fuerte de Brønsted es generalmente un ácido fuerte de Lewis también. Por ejemplo, en la Figura 1.6 se muestra la formación de NH_4^+ , donde el amoníaco dona electrones (base de Lewis) al protón (ácido de Lewis), mientras que acepta el protón (base de Brønsted), formando el enlace N-H. Sin embargo, esto no siempre es así. Existen casos en los que un ácido fuerte de Brønsted no es necesariamente un ácido fuerte de Lewis.

Es importante enfatizar que la acidez y basicidad son propiedades de un par de compuestos: un compuesto puede comportarse como un ácido cuando interactúa con una molécula, o como una base cuando interactúa con otra. En este sentido, la acidez relativa entre compuestos puede compararse utilizando diferentes técnicas, tanto teóricas como experimentales. Los cálculos DFT han sido utilizados para calcular la acidez/basicidad relativa de diferentes compuestos [65].

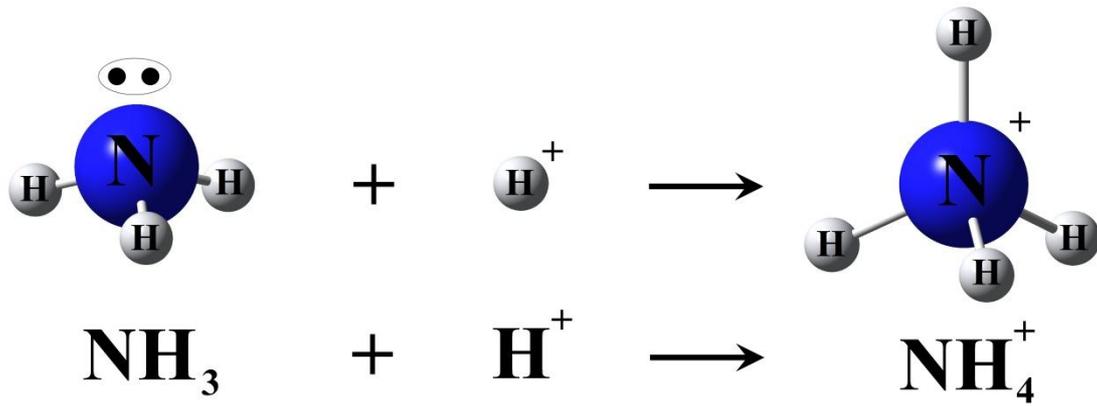


Figura 1.6. Formación de NH_4^+

Cuando la superficie del óxido está compuesta de metales con bajo estado de oxidación, el enlace con el oxígeno (M-O) tiene carácter fuertemente iónico, así los cationes metálicos insaturados se comportan como sitios ácidos de Lewis, mientras que los aniones oxígeno tienen carácter básico. Además, la presencia de agua genera grupos OH que se enlazan a los cationes metálicos en forma iónica, actuando como sitios de Brønsted.

En óxidos compuestos por metales en un estado de oxidación alto, los metales enlazan al oxígeno (M-O) mediante enlaces covalentes. La posibilidad adicional de formar dobles enlaces terminales (M=O) puede generar además sitios ácidos fuertes de Lewis. Entonces, los grupos OH pueden enlazarse al metal en forma covalente, y generar una deslocalización de carga sobre los grupos M=O, generando sitios ácidos de Brønsted [64].

En óxidos que se caracterizan por tener propiedades redox y presencia de sitios ácido-base, como los óxidos de metales de transición, se han hecho grandes esfuerzos para correlacionar estas características con la performance catalítica de los mismos [66,67]. Lamentablemente, estas características no pueden ser modificadas independientemente, por lo que no pueden correlacionarse de forma separada.

1.5. Rol de las propiedades ácido-base

La complejidad de caracterizar el comportamiento ácido-base de un óxido se debe a la multiplicidad de factores que lo afectan. Generalmente, la estructura del óxido tiene importancia (presencia de escalones, esquinas) en las predicciones, pero durante la reacción catalítica, la adsorción de reactantes puede modificar dicha estructura, ya que los metales se reducen parcialmente, produciendo una reorganización dinámica de la superficie [2]. De igual forma, la presencia de NH_3 y especialmente de H_2O induce cambios.

En cuanto a la etapa de activación del hidrocarburo, el efecto de las propiedades ácido-base de un catalizador, es muy complejo [68]. La ruptura del enlace C-H se considera que es el paso controlante de la velocidad en la conversión de alcanos. Según ocurra de forma homolítica o heterolítica, se forman distintas especies. En el caso del propano, si la ruptura es homolítica, se forma un radical propílico que luego se transforma en propeno [69]. El alqueno puede formarse en superficie o en fase gas luego de la desorción del radical correspondiente [70]. Ambas rutas compiten entre sí, y sus velocidades relativas dependen de la facilidad con que el catalizador se reduzca, y de la temperatura a la cual se produce la reacción. Cuando la transformación se produce en la superficie, se abstrae un segundo protón (probablemente por medio de un átomo de oxígeno vecino), que se une con un grupo OH^- generado en la primera abstracción de hidrógeno, formándose una molécula de agua. Claramente, las características del oxígeno de red y de la especie OH^- determinan la velocidad de reacción.

Si la ruptura del enlace C-H es heterolítica, puede producirse la abstracción de hidrógeno como un hidruro, formándose un carbocatión [71], o como un protón, formándose un carbanión [28]. El primer proceso se produce cuando el catalizador tiene fuerte carácter básico de Lewis, mientras que el segundo es característico de catalizadores con fuerte carácter ácido de Lewis. Dependiendo de las propiedades redox

1.5. Rol de las propiedades ácido-base

y ácido-base del catalizador, así como de las condiciones de reacción, cualquiera de los mecanismos propuestos pueden ocurrir.

Cuando se produce la activación del enlace C-H de un hidrocarburo, la transferencia de densidad electrónica desde la molécula del hidrocarburo hacia el orbital *d* vacío del catión metálico, ocurre mediante un mecanismo concertado. El enlace se debilita y se modifica la carga en los átomos de la molécula, y de esta forma es posible la abstracción de hidrógeno por los iones O^{2-} del catalizador. La densidad electrónica toma entonces una importancia primordial en cuanto puede considerarse un parámetro del sólido. Los cambios en la densidad electrónica pueden oscilar desde pequeños hasta de uno o más electrones. Si bien los hidrocarburos tienen propiedades ácido-base que son débiles (por lo tanto no producen grandes cambios en la densidad electrónica), las mayores transferencias electrónicas pueden ocurrir con reactantes como el NH_3 o el CO_2 [4].

El control cinético y energético de la adsorción y desorción involucra también a las propiedades ácido-base [72,73]. En términos generales, las oleofinas deberían absorberse fuertemente en los centros ácidos, mientras que los ácidos orgánicos y anhídridos en los centros básicos. En algunos casos, se ha observado que la selectividad aumenta hacia productos de oxidación parcial, aunque los productos tengan carácter ácido, como por ejemplo el anhídrido ftálico sobre catalizadores de V-Ti dopados con álcalis [74] o en óxidos de vanadio de diferente estructura [75]. Es necesario además, recordar que los sitios ácidos pueden estar involucrados no solo en la reacción principal, sino además en las reacciones paralelas. El agregado de protones que provengan de sitios de Brønsted a la molécula de hidrocarburo, puede dar reacciones ácidas, como el craqueo vía la formación del carbocatión, y la oxidación de los fragmentos rotos de la molécula del hidrocarburo a óxidos de carbono.

En síntesis, no es posible simplemente considerar las propiedades ácido-base como parámetros globales que puedan correlacionarse con el comportamiento catalítico. Es necesario comprender que el comportamiento catalítico depende de la naturaleza del óxido y del hidrocarburo que participan de la reacción, los cuales en conjunto determinan las características ácido-base del sistema.

1.6. Dinámica de la oxidación catalítica

Es conocido que en las condiciones de las reacciones de oxidación de hidrocarburos, la estructura y/o las propiedades de la superficie del catalizador difieren de las del catalizador fresco. Un sistema catalítico heterogéneo puede considerarse formado por tres fases: i) los reactantes gaseosos, ii) el catalizador sólido, y iii) la región superficial que se forma por las moléculas adsorbidas en la superficie del sólido [76].

La necesidad de comprender la correlación entre la estructura y propiedades del catalizador y el comportamiento catalítico, realza la importancia de los estudios *in situ*, que permiten obtener información sobre el comportamiento dinámico de la superficie de reacción. A pesar de que las investigaciones de las ciencias de superficie se acercan cada vez más a las condiciones reales de reacción, aún no es posible obtener resultados totalmente consistentes. Es por ello que se ha extendido el uso de resultados experimentales para mejorar el modelo utilizado, con el fin de determinar de forma más precisa la reactividad en las reacciones de oxidación selectiva.

Dependiendo del tipo de metal que forma al sólido y del plano cristalino sobre el cual se produzca la oxidación controlada, la estructura sufrirá diferentes ordenamientos, lo que producirá modificaciones en su reactividad, en la movilidad de las especies oxígeno adsorbido, etc. Esta información es difícil de correlacionar con las propiedades

de la superficie y su reactividad. Cobran relevancia los estudios de estado sólido de los materiales catalíticos, para entender el comportamiento catalítico de diferentes sólidos en variadas reacciones [77].

Existen en la literatura, discusiones sobre las propiedades ácido-base de superficies de óxidos simples, en los procesos en los cuales se ven involucrados [78-80]. En este sentido, el modelado computacional debe mejorarse por medio de la cooperación experimental para obtener una definición más exacta de la estructura y los defectos superficiales. Un ejemplo de esta cooperación se advierte claramente en investigaciones de adsorción de NO y CO sobre la superficie NiO(100), donde las mediciones de espectroscopia electrónica ha determinado que el NO se adsorbe sobre los iones níquel, concordando con los cálculos cuánticos [81].

Es bien conocido que la desorción de productos se produce en función del cubrimiento superficial, según el modelo de Langmuir-Hinshelwood. En este modelo clásico no se tiene en cuenta la posibilidad de un fenómeno asistido de adsorción-desorción. En el caso de que este se produzca, pueden aparecer grandes diferencias cuando se extrapolan propiedades de un cristal en condiciones de alto vacío a presiones mayores. La cuestión central es determinar en qué condiciones este fenómeno se transforma en relevante al modificar el comportamiento catalítico. La desorción puede verse favorecida por el sobrecalentamiento local de la superficie, como consecuencia de las colisiones provocadas por la alta temperatura, característica de las reacciones catalíticas. De esta forma se previene la repulsión y se induce una distorsión de la estructura local de la superficie catalítica [2].

Las especies adsorbidas también pueden modificar la dinámica de la oxidación. Un ejemplo de esto es la oxidación de metanol. Sobre Mo los productos son principalmente H₂ y CO. Sobre la misma superficie pero oxidada, el producto principal es

formaldehído. Pero la reacción solo se produce sobre la superficie oxidada, mientras que en la superficie con bajos recubrimientos de oxígeno preadsorbido, los productos son principalmente CH_4 , H_2 y C y O adsorbidos.

La movilidad de las especies adsorbidas influye en la reestructuración dinámica mientras la reacción catalítica transcurre. La teoría del control remoto propone la existencia de una fase que activa el oxígeno molecular, y una especie altamente reactiva migra desde esta hacia otra fase, con la cual reacciona. Durante los ciclos del mecanismo redox, existen creación y/o regeneración de sitios desactivados.

Como conclusión, la maximización de la selectividad no solo requiere la investigación de la estructura y la actividad. El conocimiento detallado de los mecanismos de reacción es necesario para obtener pistas que permitan modificar la reactividad de la superficie. Las propiedades colectivas del sólido, la química de la transformación en la superficie y las características de la misma influyen en los mecanismos de reacción. La comprensión del rol de las especies quimisorbidas, la existencia de múltiples caminos de reacción, la dinámica mediante la cual la superficie se reconstruye y la movilidad de las especies sobre la superficie, son valiosos para comprender la reactividad, lo que redundará en el diseño de catalizadores más selectivos [2].

Bibliografía

- [1] G. Centi, S. Perathoner; *Int. J. Mol. Sci.* **2**, 183-196, 2001.
- [2] G. Centi, F. Cavani, F. Trifiró; *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*. Kluwer Academic/Plenum: New York, 2001.
- [3] *Vision 2020, Catalysis Report*, <http://www.ccrhq.org/vision/index/roadmaps/catrep.html>.
- [4] B. Grzybowska-Swierkosz; *Top. Catal.* **11/12**, 23-42, 2000.
- [5] J.C. Védrine; *Surface Properties and Catalysis by Non Metals*, Volume **159**, pág. 123. (J.P. Bonnelle, B. Delmon and E. Derouane, eds.), Reidel: Dordrecht, 1983.
- [6] P.L. Gai-Boyes; *Catal. Rev. Sci. Eng.* **32**, 1-54, 1992
- [7] K. Knözinger; *Catal. Today* **32**, 71-80, 1996.
- [8] A.A. Davydov; *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*. Wiley, New York, 1984.
- [9] V.A. Matyshak, O.V. Krylov; *Catal. Today* **25**, 1-87, 1995.
- [10] G. Busca; *Catal. Today* **27**, 457-496, 1996.
- [11] C.R. Brundle, C.A. Evans, S. Wilson; *Encyclopedia of Materials Characterization*, Butterworth-Heinemann, 1992.
- [12] M. Boudart, in: R. Gomer (Ed.), *Interactions on Metal Surfaces*, Springer-Verlag, Berlin, 1975, p. 25.
- [13] G.A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley-Interscience: New York, 1994; p. 271.
- [14] J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. VCH: New York, 1997, p. 159.
- [15] Y. Moro-Oka, W. Ueda; *Adv. Cat.* **40**, 233-273, 1994.
- [16] Y. Moro-Oka, W. Ueda, K.-H. Lee; *J. Mol. Catal. A* **199**, 139-148, 2003.

- [17] *1st World Congress on Oxidation Catalysis*, Volume **55**. (G. Centi and F. Trifiró eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1990.
- [18] *2nd World Congress on Oxidation Catalysis*, Volume **82**. (V. Cortés Corberán, ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994.
- [19] *3rd World Congress on Oxidation Catalysis*, Volume **110**. (R.K. Graselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney and J.E. Lyons, eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997.
- [20] C. Doornkamp, V. Ponec; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **162**, 19-32, 2000.
- [21] M.A. Vannice; *Catal. Today* **123**, 18-22, 2007.
- [22] P. Mars, D.W. Van Krevelen; *Chem. Eng. Sci.* **3**, 41-59, 1954.
- [23] H.-J. Freund, G. Pacchioni; *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2224-2242, 2008.
- [24] K. Routray, W. Zhou, C.J. Kiely, W. Gruenert, I.E. Wachs, *J. Catal.* **275**, 84–98, 2010.
- [25] K. Routray, W. Zhou, C.J. Kiely, I.E. Wachs; *ACS Catalysis* **1**, 54–66, 2011.
- [26] S. Chrétien, H. Metiu; *Catal. Lett.* **107**, 143-147, 2006.
- [27] A. Bielski, J. Haber; *Oxygen in Catalysis*. Marcel Dekker, New York, 1991.
- [28] V.D. Sokolovskii; *Catal. Rev. Sci. Eng.* **32**, 1-49, 1990.
- [29] S.T. Oyama. *Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation*. (B.K. Warren and S.T. Oyama, eds.), ACS Symposium Series 638, Am. Chem. Soc.: Washington DC. Cap. 1, p. 1, 1996.
- [30] K.W. Kolasinski; *Surface Science. Foundations of Catalysis and Nanoscience*, JohnWiley & Sons Ltd., 2004.
- [31] J.M. Tatibouet, J.E. Germain, J.C. Volta; *J. Catal.* **82**, 240-244, 1983.
- [32] R. Burch, D.J. Crittle, M.J. Hayes; *Catal. Today* **47**, 229-234, 1999.

- [33] J. Haber; *3rd World Congress on Oxidation Catalysis*, Volume **110**, p. 1. (R.K. Graselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney and J.E. Lyons, eds.), Elsevier Science: Amsterdam, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997.
- [34] A.W. Sleight; *Advanced Materials in Catalysis*, Academic Press, New York, 1977.
- [35] R.S. Weber; *J. Phys. Chem.* **98**, 2999-3005, 1994.
- [36] W. Zhang, A.N. Desikan, S.T. Oyama, *J. Phys. Chem.* **99**, 14468-14476, 1995.
- [37] J.L. Callahan, R.K. Graselli; *AIChE J.* **9**, 755-760, 1963.
- [38] B. Delmon, P. Ruiz; *Catal. Today* **1**, 1-4, 1987.
- [39] P. Ruiz, B. Delmon; *Catal. Today* **3**, 199-209, 1988.
- [40] B. Delmon, G.F. Froment; *Catal. Rev. Sci. Eng.* **38**, 69-100, 1996.
- [41] J.M. Hermann; *Catal. Today* **20**, 35-44, 1994.
- [42] G. Centi; *Appl. Catal. A: Gen.* **147**, 267-298, 1996.
- [43] C.R.A. Catlow, L. Ackermann, R.G. Bell, D.H. Gay, S. Holt, D.W. Lewis, M.A. Nygren, G. Sastre, and P.E. Sinclair; *Computer Modelling of Electronic and Atomic Processes in Solids*, Volume **22**, p. 5. (R.C. Tennyson and E.V. Kiv, eds.), NATO ASI Series 3, Kluwer Academic: Dordrecht, 1997.
- [44] R.A. van Santen, M.N. Neurock; *Catal. Rev. Sci. Eng.* **37**, 557-698, 1995.
- [45] E. Broclawik, R. Vetivel, and A. Miyamoto, *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory* (J.M. Seminario, ed.), Elsevier: Amsterdam, p. 621, 1996.
- [46] E. Broclawik; *Adv. Quantum Chem.* **33**, 349-367, 1998.
- [47] M. Witko, J. Haber, R. Tokarz; *J. Mol. Catal.* **82**, 457-466, 1993.
- [48] M. Che, A.J. Tench; *Adv. Catal.* **32**, 1-148, 1983.
- [49] R. Hoffmann; *Rev. Mod. Phys.* **60**, 601-628, 1988.

- [50] A. Bielanski, H. Haber; *Catal. Rev.* **19**, 1-41, 1979.
- [51] J.M. Libre, Y. Barbaux, B. Brzybowska, J.P. Bonelle; *React. Kinet. Catal. Lett.* **20**, 249-254, 1982.
- [52] Y. Barbaux, A. Elamrani, J.P. Bonelle; *Catal. Today* **1**, 147-156, 1987.
- [53] J.H. Lunsford; *Catal. Rev. Sci. Eng.* **8**, 135-157, 1974.
- [54] G. Centi, F. Trifiró; *Catal. Rev. Sci. Eng.* **28**, 165-184, 1986.
- [55] R.K. Graselli; *Catal. Today* **49**, 141-153, 1999.
- [56] G. Centi, S. Perathoner; *Catal. Today* **41**, 457-469, 1998.
- [57] Y.A. Saleh-Alhamed, R.R. Hudgins, P.L. Silveston; *J. Catal.* **161**, 430-440, 1996.
- [58] D. Pinelli, F. Trifiró, A. Vaccari, E. Giamello, G. Pedulli; *Catal. Lett.* **13**, 21-26, 1992.
- [59] G. Busca, E. Finocchio, G. Ramis, G. Richiardi; *Catal. Today* **32**, 133-143, 1996.
- [60] A. Corma, H. Garcia; *Chem. Rev.* **102**, 3837-3892, 2002.
- [61] A. Corma; *Chem. Rev.* **95**, 559-614, 1995.
- [62] J.C. Vedrine, *Top. Catal.* **21**, 97-106, 2002.
- [63] P. Käbner, M. Baerns; *Appl. Catal. A* **139**, 107-129, 1996.
- [64] E. Finocchio, G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli, R.J. Willey; *Catal. Today* **28**, 381-389, 1996.
- [65] K. Gupta, D.R. Roy, V. Subramanian, P.K. Chattaraj; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **812**, 13-24, 2007.
- [66] M. Ai; *J. Catal.* **54**, 426-435, 1978.
- [67] W.-P. Han, M. Ai; *J. Catal.* **78**, 281-288, 1982.
- [68] P.F. Rosi, G. Busca, V. Lorenzelli; *Z. Phys. Chem.* **149**, 99-111, 1986.
- [69] K.T. Nguyen, H.H. Kung; *J. Catal.* **122**, 415-428, 1990.
- [70] E. Morales, J.H. Lunsford; *J. Catal.* **118**, 255-265, 1989.

- [71] G. Busca, G. Centi, F. Trifiró; *Appl. Catal.* **25**, 265-272, 1986.
- [72] J.E. Germain; *Intra-Sci. Chem. Rept.* **6**, 101, 1972.
- [73] M. Ai, S. Suzuki; *J. Catal.* **30**, 362-371, 1973.
- [74] G.K. Boreskov, A.A. Ivanov, O.M. Ilyinich, V.G. Ponomareva; *React. Kinet. Catal. Lett.* **3**, 1-8, 1975.
- [75] M. Gasior, B. Grzybowska-Swierkosz; *React. Kinet. Catal. Lett.* **32**, 281-285, 1986.
- [76] J. Haber; *Z. Chem.* **13**, 241, 1973.
- [77] P. Gellings, J.M. Bouwmeester; *Catal. Today.* **58**, 1-53, 2000.
- [78] V.E. Henrich, P.A. Cox; *The Surface Science of Metal Oxides*; Cambridge University Press: Cambridge , 1994.
- [79] C. Noguera; *Physics and Chemistry at Oxide Surfaces*; Cambridge University Press: Cambridge , 1996.
- [80] E.W. McFarland, H. Metiu; *Chem. Rev.* **113**, 4391–4427, 2013.
- [81] H. Kuhlenbeck, G. Odörfer, R. Jaeger, G. Illing, M. Menges, Th. Mull, H.-J. Freund, M. Pöhlchen, V. Staemmler, S. Witzel, C. Scarfschwerdt, K. Wennemann, T. Liedtke, N. Newumann; *Phys. Rev. B* **43**, 1969-1986, 1991.

CAPÍTULO 2

Catálisis heterogénea computacional. Métodos de cálculo

Los avances logrados recientemente en los métodos de predicción numérica, en diversas disciplinas, tales como la Ciencia e Ingeniería de los Materiales y Catálisis, abren nuevas fronteras en el estudio de las estructuras de los catalizadores y su desempeño en reacciones de interés científico y económico. El estudio interdisciplinario involucra elementos de Física, Matemáticas, Química e Ingeniería Química y Computación.

Cuando se estudian las estructuras y dinámicas en Catálisis, deben tenerse en cuenta las escalas espaciales y temporales. La escala espacial define la extensión del sistema estudiado y el detalle de la descripción, mientras que la escala temporal determina si el fenómeno estudiado corresponde a la dinámica atómica (del orden de los picosegundos) o global (selectividad, conversión). Existe una gran dispersión espacial y temporal, y la multiplicidad de interacciones entre diferentes reacciones y sistemas, crean la necesidad del modelado y la simulación.

La falta de expresiones analíticas aproximadas y la dificultad en el acceso a experimentos que puedan revelar procesos muy rápidos, o la existencia de intermediarios o estados de transición en una reacción, hacen surgir al modelado y la simulación como alternativa práctica. Además, el uso de aproximaciones numéricas de gran poder predictivo, pueden disminuir el número de experimentos requeridos para

2.1. Idea básica detrás del modelado

comprender el proceso estudiado y facilitar el diseño de nuevos procesos (optimización de los materiales y equipamiento).

El acercamiento al proceso estudiado depende (entre otras cosas) de la selección de los pasos característicos que definen al modelado y la simulación, y reflejan la aproximación física que se hace sobre el sistema, es decir, la teoría sobre la cual se apoya el método aplicado.

Las simulaciones computacionales complementan muchos de los campos de la Ingeniería y Catálisis, para predecir fenómenos microscópicos (a escala atómica) y macroscópicos. A escala atómica, la dinámica molecular juega un papel fundamental, y particularmente, los métodos *ab-initio* presentan actualmente una evolución destacada.

En general, puede decirse que la simulación computacional en Catálisis Heterogénea tiene el esperanzador potencial de ayudar a entender las propiedades de los catalizadores, así como su desempeño y dinámica durante procesos de importancia industrial. Más aún, el uso de la simulación computacional puede proveer la posibilidad de predecir procesos que aún no han sido estudiados o sometidos a experimentación.

2.1. Idea básica detrás del modelado

La intención al estudiar un proceso o fenómeno es entenderlo y controlarlo. Desafortunadamente, esta tarea no es tan obvia ni simple en muchos casos, por lo que se emplea recurrentemente el artilugio de aislarlo y reemplazar el sistema en estudio por un modelo que lo describa desde un punto de vista más fácil de tratar. Justamente, la abstracción es uno de los pasos más importantes del método científico. Ésta trata de formular una imitación simplificada de una situación real, pero preservando sus rasgos característicos. El modelo surge entonces naturalmente como el punto de partida de la

teoría que se intenta construir. A pesar de su uso extendido, no existen métodos unificados que permitan obtener modelos de forma más o menos mecánicas.

2.1.1. Modelado y simulación numérica

En algunos casos, se refiere al modelado como la solución numérica de las ecuaciones que gobiernan al modelo (modelado numérico), aunque algunos autores se refieren al mismo procedimiento como simulación. Independientemente de la ambigüedad semántica, ambos términos incluyen la solución de las expresiones numéricas de un número de funciones dependientes e independientes, que cuantifican el comportamiento del sistema, utilizando condiciones de borde y valores iniciales apropiados.

Es común que la noción de “modelado numérico” se aplique a la formulación del modelo y la generación del código de computadora, mientras que la “simulación” se utilice para describir la experimentación numérica. Según este esquema, el modelado incluye las etapas de trabajo fenomenológico, teórico y conceptual (incluida la programación), mientras que la simulación corresponde a la aplicación del programa bajo distintas condiciones conocidas y desconocidas.

Es importante aclarar que la diferencia más obvia entre modelado y simulación yace en el hecho de que muchos modelos no requieren el empleo de computadoras, ya que pueden resolverse analíticamente. En dichos casos, las técnicas a menudo son no discretas. En cambio, en la simulación, las expresiones matemáticas y parámetros son conocidos para un defecto o entorno particular pequeño, pero no para el conjunto del sistema. A causa de esto, la simulación numérica produce resultados a problemas que pueden ser “desmantelados” en un gran número de fenómenos microscópicos

individuales. La consecuencia directa de esto es que la solución del sistema aparece como un conjunto de soluciones discretizadas de problemas de muchos cuerpos (por ejemplo: átomos, moléculas, vacancias, etc).

2.1.2. Carácter predictivo y validez

Los modelos de primeros principios o *ab-initio* intentan capturar el comportamiento subyacente de un sistema con una cantidad lo más pequeña posible de suposiciones y leyes fenomenológicas. Aún los modelos de primeros principios deben incluir suposiciones provistas de validez detallada. Sin embargo, el número de tales ingredientes debe ser lo más limitado posible.

Muchas simulaciones incluyen datos fenomenológicos, es decir, la evolución del sistema a lo largo de la simulación debe ser acorde a ciertos fenómenos físicos conocidos (semi-empíricos). Por ello, los modelos fenomenológicos (semi-empíricos) tienen también carácter predictivo.

2.1.3. El rol de la Computación en la Catálisis Heterogénea

La demanda de nuevos materiales y el uso de nuevas materias primas han hecho que en años recientes se hayan producido rápidos avances tecnológicos en innumerables áreas (química, biología, microelectrónica, nanoelectrónica). El diseño de nuevos materiales y procesos para la producción de los mismos solo puede ser llevado a cabo de forma eficiente entendiendo la influencia de las características atómicas, moleculares y mesoscópicas en el comportamiento macroscópico.

2.1. Idea básica detrás del modelado

Los cálculos mecánico-cuánticos proveen una forma de entender y predecir interacciones entre átomos y moléculas, y modelar reacciones químicas a escala microscópica. Los importantes avances tecnológicos y algorítmicos, junto con la revolución en tecnología computacional, permiten abordar problemas de importancia práctica. Actualmente, el desafío es comprender el comportamiento de sistemas complejos, de casi infinitos átomos multielectrónicos y iones que forman el sistema (o el sólido) y obtener la necesaria precisión para estimar los resultados.

Dos consecuencias directas de la combinación de alta precisión y complejidad son:

- i) Los cálculos tienen carácter de experimento computacional y,
- ii) la estabilidad, precisión y eficiencia del algoritmo computacional son de suma importancia.

El rol de los experimentos computacionales en Catálisis Heterogénea tiene dos partes. En el primer rol la computación aplica la teoría a un problema complejo. El experimento de laboratorio refleja que ocurre, y esto, combinado con la informática permite encontrar por qué ocurre. Como resultado de esto, la esperanza radica en predecir el comportamiento bajo similares circunstancias. Sin embargo, el experimento computacional puede ser altamente demandante, lo que restringe frecuentemente la capacidad predictiva. Esto puede subsanarse si el experimento computacional se utiliza para construir un modelo simple, pero basado en predicciones fidedignas. El segundo rol es complementar el experimento llevado a cabo en el laboratorio.

Un punto importante consiste en el diseño apropiado del experimento computacional: la idealización del mecanismo a nivel atómico, la elección de cuales

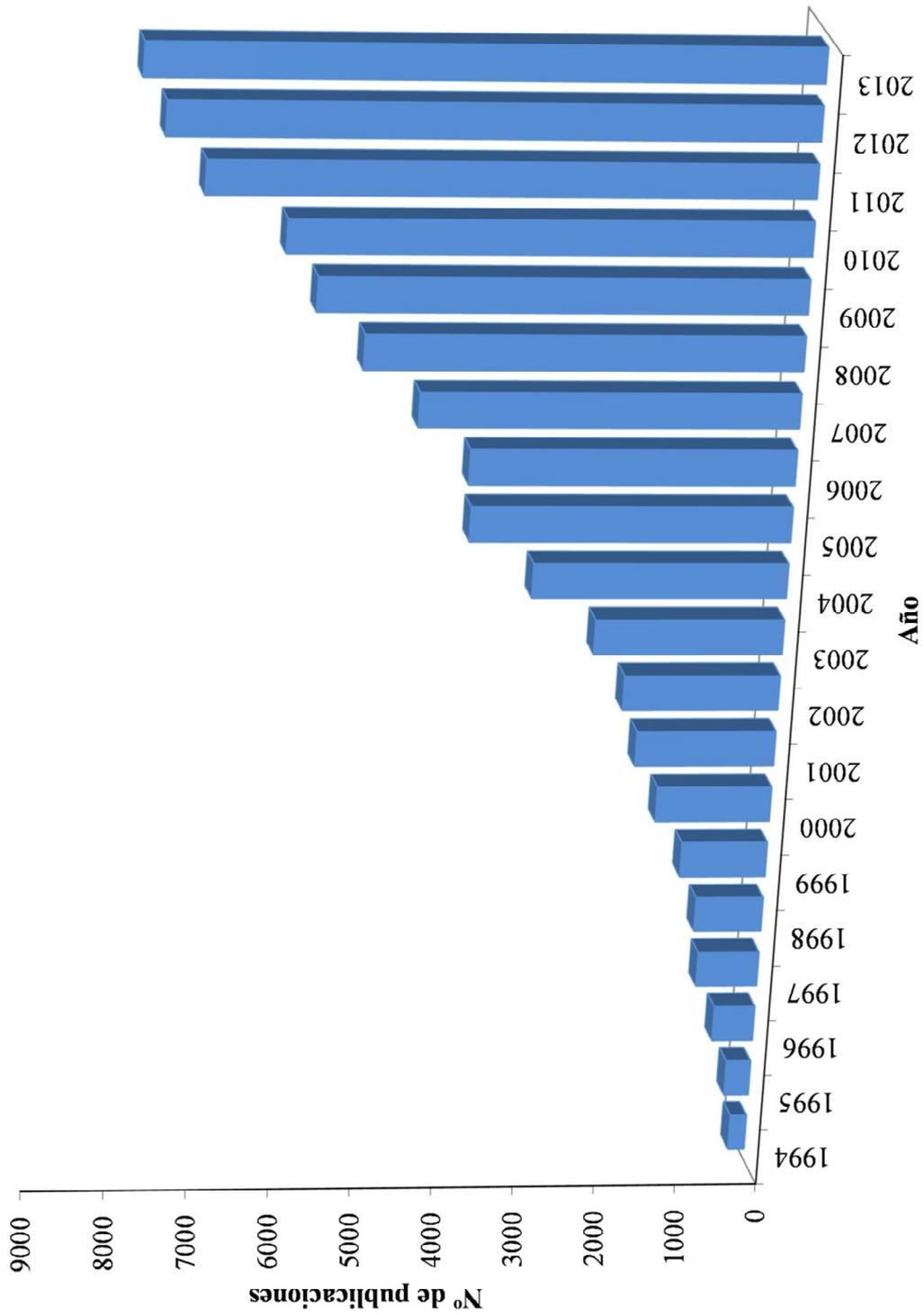


Figura 2.1. Tendencia en la cantidad de publicaciones sobre DFT en los últimos 20 años.

pasos van a ser realizados en el laboratorio (para utilizarlos en la validación de los resultados computacionales) y cuales es mejor analizarlos por computadora. Tanto la capacidad predictiva y explicativa de la teoría asistida por computadora, como la confiabilidad del experimento computacional, explican el creciente auge de la computación en la Catálisis Heterogénea. La figura 2.1 muestra el notable incremento del uso de cálculos a nivel de la Teoría del Funcional de la Densidad en los últimos 20 años (fuente: www.scopus.com).

2.2. Métodos teóricos y semiempíricos

En esta sección se describen los métodos utilizados para realizar los cálculos de energía y configuración electrónica en los sistemas sólidos estudiados en esta tesis. Discutiremos el método ASED y la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés).

El método ASED (Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica) es una modificación del método semiempírico de orbitales moleculares de Hückel Extendido (EH), y se desarrolla conjuntamente con el método de cálculo de las poblaciones electrónicas de Mulliken.

A pesar de ser (tanto EH como ASED) métodos aproximados, brindan información útil sobre diferentes aspectos de la estructura electrónica y reactividad química. Se trata de una metodología que revela claramente las interacciones básicas que son responsables del enlace químico. La principal virtud de ambos métodos es que permite trabajar con sistemas de tamaño considerable que incluyan metales con varios orbitales *d* (de particular interés catalítico) y es posible definir tendencias para realizar comparaciones relativas. Si bien no han sido utilizados extensamente, en esta tesis se los

describe pues permiten introducir importantes conceptos. Posteriormente se presentan consideraciones en sistemas periódicos y finalmente la Teoría del Funcional de la Densidad.

2.2.1. Teoría de Huckel Extendido (EH)

El método EH es básicamente una teoría de un electrón donde la energía total se toma como la simple suma de niveles de energía [1-7]. En principio, es deseable poder resolver la ecuación de Schrödinger para el sistema en estudio:

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi$$

donde \mathbf{H} es el Hamiltoniano para el sistema, el cual contiene términos para la energía cinética, la energía potencial (atractiva) y la energía interelectrónica (repulsiva). Ψ es la función de onda y E es la energía correspondiente a la misma. Como no se conoce la forma exacta de \mathbf{H} para un sistema multi-electrón deben hacerse algunas aproximaciones para resolver el sistema.

Considerando la aproximación de Born-Oppenheimer, la función de onda total, Ψ , para un sistema multi-electrón, se toma como el simple producto de orbitales moleculares de un electrón. Si se requieren M orbitales moleculares para N electrones, resulta:

$$\Psi(1, \dots, N) = \psi_1(1) \cdot \psi_1(2) \dots \dots \psi_M(N - 1) \cdot \psi_M(N)$$

2.2. Métodos teóricos y semiempíricos

El Hamiltoniano de los electrones de valencia, se toma como la suma de los Hamiltonianos para un electrón:

$$\mathbf{H}_{val} = \sum_i H(i) \quad (2.1)$$

donde la forma de $H(i)$ no se especifica explícitamente. Los orbitales moleculares ψ_α , se aproximan como combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO) de valencia (φ_j) de los átomos que conforman el sistema:

$$\psi_\alpha = \sum_j c_{\alpha j} \varphi_j \quad (2.2)$$

Para el Hamiltoniano (2.1), el problema es separable en varios problemas de un electrón:

$$H \psi_\alpha = \varepsilon_\alpha \psi_\alpha \quad (2.3)$$

$$\varepsilon_\alpha = \frac{\int \psi_\alpha^* \mathbf{H} \psi_\alpha d\tau}{\int \psi_\alpha^* \psi_\alpha d\tau} = \frac{\langle \psi_\alpha | \mathbf{H} | \psi_\alpha \rangle}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} = \langle \psi_\alpha | \mathbf{H} | \psi_\alpha \rangle \quad (2.4)$$

Los coeficientes $c_{\alpha j}$ son elegidos de forma tal de que la energía de la ecuación 2.4 sea minimizada, esto es:

$$\frac{\partial \varepsilon_\alpha}{\partial c_{\alpha j}} = 0$$

2.2. Métodos teóricos y semiempíricos

Para que el sistema de ecuaciones obtenido luego de aplicar el teorema variacional [8,9] se puede expresar en forma compacta como:

$$\sum_j [H_{ij} - \varepsilon_i S_{ij}] c_{ij} = 0 \quad (2.5)$$

Para que este sistema de ecuaciones tenga solución, se debe satisfacer que el determinante de los coeficientes sea cero:

$$|H_{ij} - \varepsilon_\alpha S_{ij}| = 0 \quad (2.6)$$

Esta, es la llamada *ecuación secular*, donde cada elemento S_{ij} forma parte de la matriz \mathbf{S} , que es la *integral de solapamiento* entre dos orbitales atómicos. Los elementos H_{ij} de \mathbf{H} se denominan *integral de resonancia* o de enlace:

$$S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \quad (2.7)$$

$$H_{ij} = \int \varphi_i^* \mathbf{H} \varphi_j d\tau = \langle \varphi_i | \mathbf{H} | \varphi_j \rangle \quad (2.8)$$

$$\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_{\alpha i} S_{ij} c_{\alpha j} = 1 \quad (2.9)$$

La solución (raíces) de la ecuación polinomial que resulta de la expansión del determinante 2.6, provee los valores de las N energías orbitales, $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots \varepsilon_N$. Al reemplazar cada una de las raíces en la ecuación 2.5, se obtiene un conjunto de coeficientes $c_{\alpha j}$ en función de ellos, para construir el orbital molecular ψ_i

correspondiente. La posterior normalización de este orbital permite asignarle un valor definido.

Para resolver la ecuación 2.6, el método EH introduce las siguientes suposiciones:

- i) los elementos diagonales (H_{ii}) del Hamiltoniano (2.8) se aproximan mediante los potenciales de ionización de un electrón en el orbital atómico de valencia del átomo aislado (*VSIP*), cambiado de signo [10,11],
- ii) los elementos no diagonales del Hamiltoniano (2.8) son evaluados de acuerdo a la expresión de Wolfsberg-Helmholtz [12]:

$$H_{ij} = KS_{ij} \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \quad (2.10)$$

donde es clave la elección del parámetro K .

En la ecuación 2.10, el parámetro K originalmente era una constante de valor 1.75 [4]. Más tarde fueron sugeridas distintas modificaciones para mejorar el modelo. Finalmente, Anderson incluye un factor exponencial en la expresión de K [13,14].

El método EH utiliza como funciones base, orbitales tipo Slater (STO) para la parte radial de las funciones de onda del orbital atómico (φ_j) [15].

Por último, para evaluar la energía total del sistema, se comienza llenando los orbitales moleculares con la cantidad apropiada de electrones (N_{el}) empleando el principio de *aufbau*. Esto genera un conjunto de números de ocupación, $\{n_\alpha\}$, donde n_α se define como el número de electrones en el orbital molecular α .

La energía calculada con el método EH, E_{EH} , viene dada por:

$$E_{EH} = \sum_{\alpha}^N n_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \quad n_{\alpha} = 0, 1, 2 \quad (2.11)$$

Es importante notar que E_{EH} sólo incluye contribuciones electrónicas, sin ninguna inclusión explícita de la repulsión núcleo-núcleo.

2.2.1.1. Modificaciones del método EH. Método ASED

En esta modificación, Anderson y Hoffmann introdujeron un término correctivo de interacción electrostática de dos cuerpos [16]. La energía total con términos repulsivos se calcula como:

$$E_{tot} = E_{EH} + E_{rep} \quad (2.12)$$

Esta es la expresión de la energía total utilizada en el método de Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica (ASED), donde E_{EH} es la energía calculada mediante el método EH (2.11) y el término E_{rep} representa la energía repulsiva carozo-carozo [16].

2.2.2. Análisis poblacional de Mulliken

Independientemente del método (semiempírico o DFT), las cargas atómicas y poblaciones de solapamiento suelen calcularse utilizando el análisis poblacional de Mulliken [17]. Para comprenderlo, consideremos primeramente una molécula diatómica para la cual un orbital molecular viene dado por:

$$\psi_1 = c_{j1}\varphi_j + c_{k1}\varphi_k$$

La densidad de carga asociada a este orbital molecular, si tiene ocupación doble, es:

$$2\psi_1\psi_1 = 2 c_{j1}^2 \varphi_j \varphi_j + 4 c_{j1} c_{k1} \varphi_j \varphi_k + 2 c_{k1}^2 \varphi_k \varphi_k$$

Luego de la integración resultan los tres términos:

$$2 = 2c_{j1}^2 + 4 c_{j1}c_{k1}S_{jk} + 2c_{k1}^2$$

Esta carga puede ahora ser dividida de la siguiente manera: los términos primero y tercero están en los centros atómicos j y k , y el término restante del medio es la carga de solapamiento. Mulliken sugiere que la carga de solapamiento se divida en partes iguales entre los dos centros atómicos j y k .

Basándose en el análisis de Mulliken se define la matriz de solapamiento \mathbf{P} como:

$$P_{jj} = \sum_{\alpha}^N n_{\alpha} c_{\alpha j}^2 \quad (2.13)$$

$$P_{jk} = 2 \sum_{\alpha}^N n_{\alpha} c_{\alpha j} c_{\alpha k} S_{jk} \quad (2.14)$$

recordando que n_{α} es la ocupación del orbital molecular α y la sumatoria se realiza sobre los orbitales moleculares. Los elementos diagonales de \mathbf{P} se definen como las ocupaciones netas de los orbitales atómicos, es decir, P_{jj} es la ocupación neta del orbital atómico φ_j en la molécula. Los elementos no diagonales de \mathbf{P} , P_{jk} constituyen la

2.2. Métodos teóricos y semiempíricos

población de solapamiento entre los orbitales atómicos j y k de la molécula. La población de solapamiento constituye una medida de la fuerza del enlace entre dos orbitales atómicos. La suma de todos los elementos de la matriz P debe ser igual al número total de electrones de valencia de la molécula.

Para obtener la población de solapamiento entre átomos, se utiliza la matriz de solapamiento reducida, P^{red} :

$$P_{\mu\mu}^{red} = \sum_j^{j\epsilon\mu} P_{jj} \quad (2.15)$$

$$P_{\mu\nu}^{red} = \sum_j^{j\epsilon\mu} \sum_k^{k\epsilon\nu} P_{jk} \quad (2.16)$$

donde con las letras μ y ν denotan átomos y la notación $\sum_j^{j\epsilon\mu}$ se refiere a una suma sobre el conjunto de los orbitales atómicos $\{\varphi_j\}$ centrados en el átomo μ . Los elementos no diagonales de esta matriz, $P_{\mu\nu}^{red}$ (ecuación 2.16) constituyen la **Población de Solapamiento** (OP) entre dos átomos μ y ν .

La matriz de población de solapamiento reducida se puede usar para definir las poblaciones atómicas particionando la densidad electrónica entre cada par de átomos (los elementos no diagonales de P^{red}). Dentro del análisis poblacional de Mulliken esta partición se realiza asignando la mitad de la densidad compartida a cada átomo. Esta aproximación resulta en la siguiente expresión para la población del átomo μ , Q_μ :

$$Q_\mu = P_{\mu\mu}^{red} + \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu} P_{\mu\nu}^{red} \quad (2.17)$$

Finalmente, la *carga neta* sobre el átomo μ , $Carga_{\mu}$, se define como:

$$Carga_{\mu} = NVal_{\mu} - Q_{\mu} \quad (2.18)$$

donde $NVal_{\mu}$ es el número de electrones de valencia en el átomo libre μ .

La carga así obtenida tiene como inconveniente no ser un observable, sino producto de una mera definición. En los métodos DFT el equivalente se obtiene integrando la densidad en un volumen esférico, situación que ha sido mejorada por el análisis Bader [18, 19].

Se puede utilizar una aproximación similar para generar la *población orbital* del orbital atómico j dividiendo los elementos no diagonales de la matriz de población de solapamiento \mathbf{P} equitativamente entre los orbitales atómicos:

$$P_{\varphi j} = P_{jj} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} P_{jk} \quad (2.19)$$

De lo cual se deduce que la suma de las poblaciones orbitales sobre todos los orbitales atómicos pertenecientes a un átomo μ , dará la población atómica de ese átomo:

$$Q_{\mu} = \sum_j^{j \in \mu} P_{\varphi j} \quad (2.20)$$

El análisis poblacional de Mulliken provee una forma sencilla (aunque no es la única ni la mejor) de interpretar la naturaleza de la distribución electrónica en la molécula. Las poblaciones de solapamiento calculadas miden en forma cualitativa la fuerza del enlace entre átomos (u orbitales atómicos).

2.2.3. La matriz de carga

Los orbitales moleculares utilizados (que surgen a partir de la diagonalización de la matriz) están normalizados y son ortogonales entre sí, esto es:

$$\langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad (2.21)$$

Los coeficientes de los orbitales atómicos para cada orbital molecular deben satisfacer la relación de normalización:

$$\begin{aligned} \langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle &= \left\langle \sum_{k=1}^N c_{\alpha k} \varphi_k \left| \sum_{j=1}^N c_{\alpha j} \varphi_j \right. \right\rangle \\ &= \sum_{k=1}^N c_{\alpha k} \sum_{j=1}^N c_{\alpha j} S_{jk} = 1 \end{aligned} \quad (2.22)$$

Se puede utilizar esta condición de normalización para generar la matriz de carga, **CM**, que contiene las contribuciones fraccionales de cada orbital atómico a cada orbital molecular, es decir, $CM_{\alpha j}$ es la contribución fraccional del orbital atómico j al orbital molecular α . La suma de las contribuciones de un determinado orbital molecular debe ser igual a uno:

$$\sum_{j=1}^N CM_{\alpha j} = 1 \quad (2.23)$$

2.2. Métodos teóricos y semiempíricos

Para obtener los elementos de la matriz de carga se utilizan las ecuaciones 2.22 y 2.23:

$$CM_{\alpha j} = c_{\alpha j} \sum_{k=1}^N c_{\alpha k} S_{jk} \quad (2.24)$$

La matriz de carga es de utilidad para asociar la cantidad relativa de contribución a una función de onda.

Se pueden relacionar los elementos de la matriz de carga con las ocupaciones netas de los orbitales atómicos. La contribución del orbital molecular ψ_{α} a la ocupación del orbital atómico φ_j es simplemente $n_{\alpha}CM_{\alpha j}$, donde n_{α} es otra vez el número de ocupación del orbital molecular ψ_{α} :

$$P_{\varphi j} = \sum_{\alpha=1}^N n_{\alpha} C M_{\alpha j} \quad (2.25)$$

Esta conexión entre el análisis poblacional de Mulliken y la matriz de carga se comprueba utilizando las ecuaciones 2.13, 2.14 y 2.19:

$$\begin{aligned} P_{\varphi j} &= P_{jj} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} P_{jk} \\ &= \sum_{\alpha=1}^N n_{\alpha} c_{\alpha j}^2 + \left(\sum_{\alpha=1}^N n_{\alpha} c_{\alpha j} \sum_{k \neq j} c_{\alpha k} S_{jk} \right) \\ &= \sum_{\alpha=1}^N n_{\alpha} c_{\alpha j} \sum_{\alpha=1}^N c_{\alpha k} S_{jk} \end{aligned} \quad (2.26)$$

2.2.4. Densidad de estados (DOS)

La Densidad de Estados (DOS) brinda información sobre el número y carácter de niveles de un electrón (orbitales moleculares) como función de la energía (del orbital). La densidad de estados $DOS(E)dE$ denota el número de niveles de un electrón en el intervalo infinitesimal de energía entre E y $E + dE$. La densidad total de estados (DOS) a la energía E se escribe usualmente:

$$DOS(E) = \sum_{\alpha} \delta(E - \varepsilon_{\alpha}) \quad (2.27)$$

donde ε_{α} denota la energía del nivel de un electrón (o energía del orbital molecular α). Así, la integral $DOS(E)$ sobre un intervalo de energía E_1 y E_2 da el número de estados de un electrón en ese intervalo.

La curva de Densidad de Estados cuenta niveles. La integral de la curva DOS hasta el nivel de Fermi es el número total de orbitales moleculares ocupados. Multiplicado por dos, es el número total de electrones, por lo tanto las curvas DOS muestran la distribución energética de los electrones.

En los cálculos, las funciones δ son aproximadas por funciones gaussianas. Es decir, las curvas DOS se realizan estableciendo una función gaussiana en cada punto y luego sumando la contribución de cada punto:

$$DOS(E) = \sum_{\alpha} g(E - \varepsilon_{\alpha}) \quad (2.28)$$

$$g(E - \varepsilon_{\alpha}) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(E-\varepsilon_{\alpha})^2/2\sigma^2} \quad (2.29)$$

El parámetro σ está vinculado con el ancho de las curvas gaussianas: un valor mayor genera picos gaussianos más angostos.

La densidad de estados total se puede particionar en contribuciones debidas a orbitales o a átomos. Para esto se introduce un factor de peso a cada nivel electrónico de la curva DOS. Si el factor de peso está determinado por la proyección del orbital atómico φ_j en el orbital molecular ψ_α :

$$\begin{aligned} PDOS_{\varphi_j}(E) &= \sum_{\alpha} |\langle \varphi_j | \psi_{\alpha} \rangle|^2 g(E - \varepsilon_{\alpha}) \\ &= \sum_{\alpha} |\sum_j c_{j\alpha} S_{ij}|^2 g(E - \varepsilon_{\alpha}) \end{aligned} \quad (2.30)$$

También es posible proyectar la densidad de estados en los átomos:

$$PDOS_{\mu}(E) = \sum_j^{j\in\mu} PDOS_{\varphi_j} \quad (2.31)$$

Se puede definir además una densidad de estados pesada por la población de solapamiento entre dos átomos. Esto se denomina MOOP (*Molecular Orbital Overlap Population*), o para el caso de los cristales COOP (*Cristal Orbital Overlap Population*) [7, 20]:

$$COOP_{\mu\nu}(E) = 2 \sum_{\alpha} \sum_k^{k\in\mu} \sum_j^{j\in\nu} c_{j\alpha} c_{k\alpha} S_{jk} g(E - \varepsilon_{\alpha}) \quad (2.32)$$

Las características generales de las curvas COOP muestran que las regiones con valores positivos corresponden a interacciones enlazantes y las negativas a interacciones

antienlazantes. Las amplitudes de estas curvas dependen del número de estados en el intervalo de energía, el solapamiento y la magnitud de los coeficientes de los orbitales moleculares.

La integral de la curva COOP hasta el nivel de Fermi es el valor total de población de solapamiento (OP) (ecuación 2.16) del enlace especificado.

2.2.5. Consideraciones en sistemas extendidos

En esta sección se describe la implementación del método EH dentro del formalismo *tight-binding*. Con esta metodología, se genera la estructura electrónica de sistemas extendidos espacialmente (sistemas extendidos infinitamente en una, dos o tres dimensiones) [7].

El conjunto de funciones base, son los orbitales $\{\varphi_\mu(\mathbf{k})\}$ que son sumas de Bloch de los orbitales atómicos χ_μ de la celda unidad:

$$\varphi_\mu(\mathbf{k}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.33)$$

La suma en \mathbf{R} es la sumatoria sobre las N celdas unidad del cristal; la función $\chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ es el orbital atómico μ de la celda unidad en un sitio de la red especificado por \mathbf{R} . El factor $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ especifica el cambio de fase en los orbitales $\{\varphi_\mu(\mathbf{k})\}$ al moverse desde una celda unidad de referencia (en el origen) hacia una celda unidad en el sitio especificado por \mathbf{R} . El problema completo puede ser dividido en problemas separados para cada vector de onda \mathbf{k} , siendo la dimensión de cada problema el número de orbitales atómicos por celda unidad. Debido a la periodicidad en $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ (respecto de \mathbf{k}) el problema se puede restringir a la primera zona de Brillouin en el espacio \mathbf{k} . A partir de

esta definición, puede definirse el hamiltoniano $\mathbf{H}(\mathbf{k})$ y la matriz de carga $\mathbf{S}(\mathbf{k})$, utilizando ahora funciones de Bloch en lugar de orbitales moleculares (OM). El desarrollo detallado puede consultarse en [21].

2.2.5.1. Muestreo en la zona de Brillouin

Para obtener una descripción adecuada de la estructura electrónica de un sistema extendido, es necesario generar y diagonalizar $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ y $\mathbf{H}(\mathbf{k})$ para un número de valores de vectores \mathbf{k} . Estos valores de \mathbf{k} (generalmente denominados “puntos \mathbf{k} ”), están elegidos dentro de la primera Zona de Brillouin de la red (ZB). La primera zona de Brillouin se define como la celda de Wigner-Seitz de la red recíproca [22].

En general, el conjunto de puntos \mathbf{k} para sistemas extendidos se elige teniendo en cuenta la simetría de la red y la base, para reducir el número de puntos requeridos para tener un buen muestreo. Solo se considera la zona de Brillouin irreducible (BZI, la menor región a partir de la cual se puede generar toda la BZ a partir de operaciones de simetría) de la primera zona de Brillouin. Las dos formas utilizadas para obtener conjuntos de puntos \mathbf{k} son:

- i) método propuesto por Ramirez y Böhm [23,24] y,
- ii) esquema de Monkhorst-Pack [25].

La Figura 2.2 muestra la primera ZB, la ZBI, los puntos de alta simetría de la BZ y algunos puntos en la ZBI para una red cuadrada. La simetría de la red cuadrada permite usar solo 1/8 de la ZB en la ZBI [23]. El uso de la ZBI requiere introducir el concepto

de peso de los puntos k $\{\omega_i\}$. El peso de un determinado punto k dentro de la ZBI puede ser determinado contando el número de veces que ese punto aparece en la primera ZB. P_1 , un punto en general, aparece en una ubicación arbitraria dentro de la ZBI. Como la ZBI es $1/8$ de la ZB, este punto aparece ocho veces en la ZB, por lo tanto $\omega_1 = 8$. P_2 , en la línea que va desde Γ a X y P_4 , en la línea que va de Γ a M , aparecen cuatro veces, por lo tanto $\omega_2 = \omega_4 = 4$. P_3 , en la línea que va desde X a M , se encuentra en el borde de la zona, entonces, aunque aparece ocho veces, cada una cuenta como un medio (la mitad del punto se encuentra en la primera ZB), por lo tanto, $\omega_3 = 4$. También se pueden asignar pesos a los puntos especiales $\omega_\Gamma = 1$, $\omega_X = 2$ y $\omega_M = 1$.

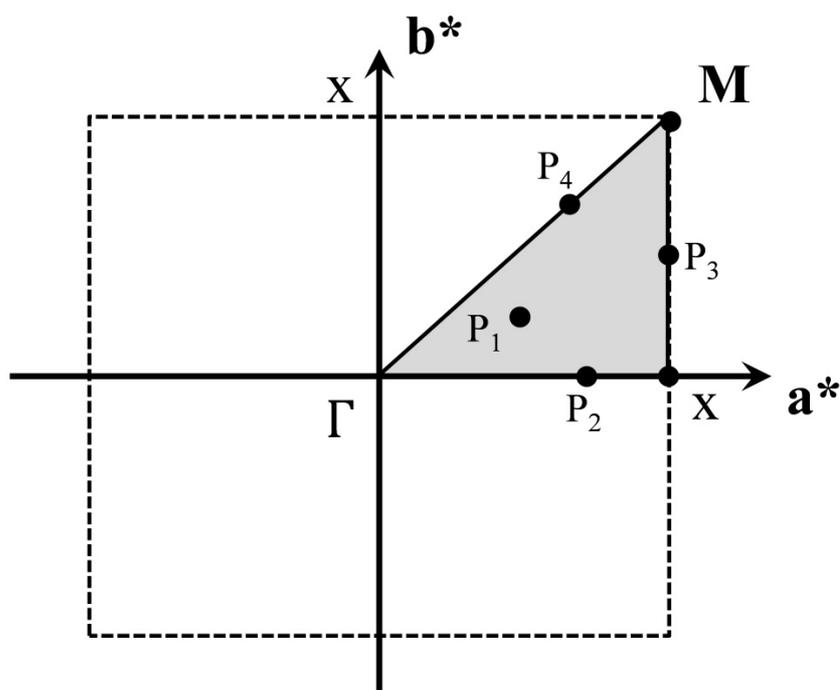


Figura 2.2. Esquema de la primera ZB de una red cuadrada y la ZBI (zona sombreada). a^* y b^* son los vectores de translación en el espacio recíproco. Están indicados los puntos de alta simetría: $\Gamma = (0,0)$, $X = (1/2,0)$, $M = (1/2,1/2)$ y los puntos P_{1-4} .

Una de las consecuencias de usar en los cálculos la ZBI de la primera ZB es que átomos y orbitales equivalentes en simetrías pueden ser tratados de formas diferentes. Por ejemplo, en la Figura 2.2 se puede ver que para la red cuadrada las direcciones x^* e

y^* no son equivalentes. Esto hace que las direcciones x e y del cristal sean tratadas de formas diferentes. Como resultado, las propiedades deben ser promediadas para átomos y orbitales equivalentes en simetría.

2.2.6. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

El cálculo de la función de onda de muchos cuerpos para un sistema de electrones interactuantes es una tarea enorme y solo puede ser llevada a cabo para sistemas de muy pocos electrones. Por lo tanto, si se desea determinar observables para sistemas grandes, debe evitarse el cálculo de la función de onda de muchos cuerpos. Una posibilidad es escribir las cantidades deseadas como funcionales de la densidad electrónica, que es función de solo tres variables, r_x, r_y, r_z .

La Teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory*, DFT) permite reemplazar la función de onda de N electrones $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ y su ecuación de Schrödinger asociada, por una función densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, mucho más simple. El objetivo es calcular la energía electrónica del estado fundamental de un sistema de N electrones únicamente por medio de su densidad, sin necesidad de conocer previamente la función de onda del sistema. De esta manera, un problema de $3N$ dimensiones se reduce a uno tridimensional que es mucho más simple.

Los intentos por resolver este problema comienzan con los trabajos de Thomas y Fermi en la década de 1920, quienes aproximaron la distribución electrónica de un átomo haciendo uso de consideraciones estadísticas. Sin embargo, fueron los trabajos de Hohenberg y Kohn (HK) [26], en 1964, demostrando dos teoremas que daban un marco teórico a las ideas originales, y luego Kohn y Sham (KS) [27], en 1965, los que establecieron las bases de la DFT moderna.

El primer teorema de HK legitima el uso de la densidad como variable fundamental del problema que determina todos los aspectos de la estructura electrónica. El teorema establece que existe una relación biunívoca entre el potencial externo $v(\mathbf{r})$ y la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.

Es posible entonces escribir una ecuación para la energía electrónica total de un sistema arbitrario de N electrones en términos de la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, de una forma completamente general como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.34)$$

donde $T[\rho(\mathbf{r})]$ y $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ son los funcionales de la energía cinética y de la repulsión electrónica respectivamente.

El segundo teorema establece que dado un potencial externo $v(\mathbf{r})$, la densidad del estado fundamental correcta $\rho(\mathbf{r})$ minimiza la energía del estado fundamental E , que es un funcional unívocamente determinado por $\rho(\mathbf{r})$,

$$E[\rho(\mathbf{r})] \leq E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \quad (2.35)$$

donde $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ es una densidad de prueba que cumple con la condición $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ y $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N$, siendo N el número de electrones del sistema.

Este teorema, cuya prueba es extraordinariamente sencilla, garantiza la existencia de una funcional de la energía $E[\rho(\mathbf{r})]$ que llega a su mínimo para la densidad $\rho(\mathbf{r})$ correcta pero no predice ninguna forma explícita para ella, es decir para $T[\rho(\mathbf{r})]$ y $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$.

2.2.6.1. Teoría de Kohn-Sham

Para solucionar el problema de la indeterminación del funcional $T[\rho(\mathbf{r})]$, KS introducen un conjunto de funciones auxiliares que permiten calcular la energía cinética y a la vez controlar el error cometido al efectuar dicha aproximación.

La densidad electrónica de un sistema de N electrones puede escribirse en forma exacta como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^\infty n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.36)$$

donde $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$ es el conjunto completo de funciones monoeléctricas usadas para construir la función de onda exacta y $\{n\}$ es el conjunto de números de ocupación. La energía cinética de dicho sistema es:

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i^\infty n_i \langle \psi_i(\mathbf{r}) | \nabla_i^2 | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle \quad (2.37)$$

KS propusieron aproximar la energía cinética exacta del sistema, $T[\rho(\mathbf{r})]$, con la de un sistema de electrones no interactuantes sometidos únicamente a la acción de un potencial externo $v_s(\mathbf{r})$, gobernados por el Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \hat{\nabla}_i^2 + \hat{v}_s(\mathbf{r}) \quad (2.38)$$

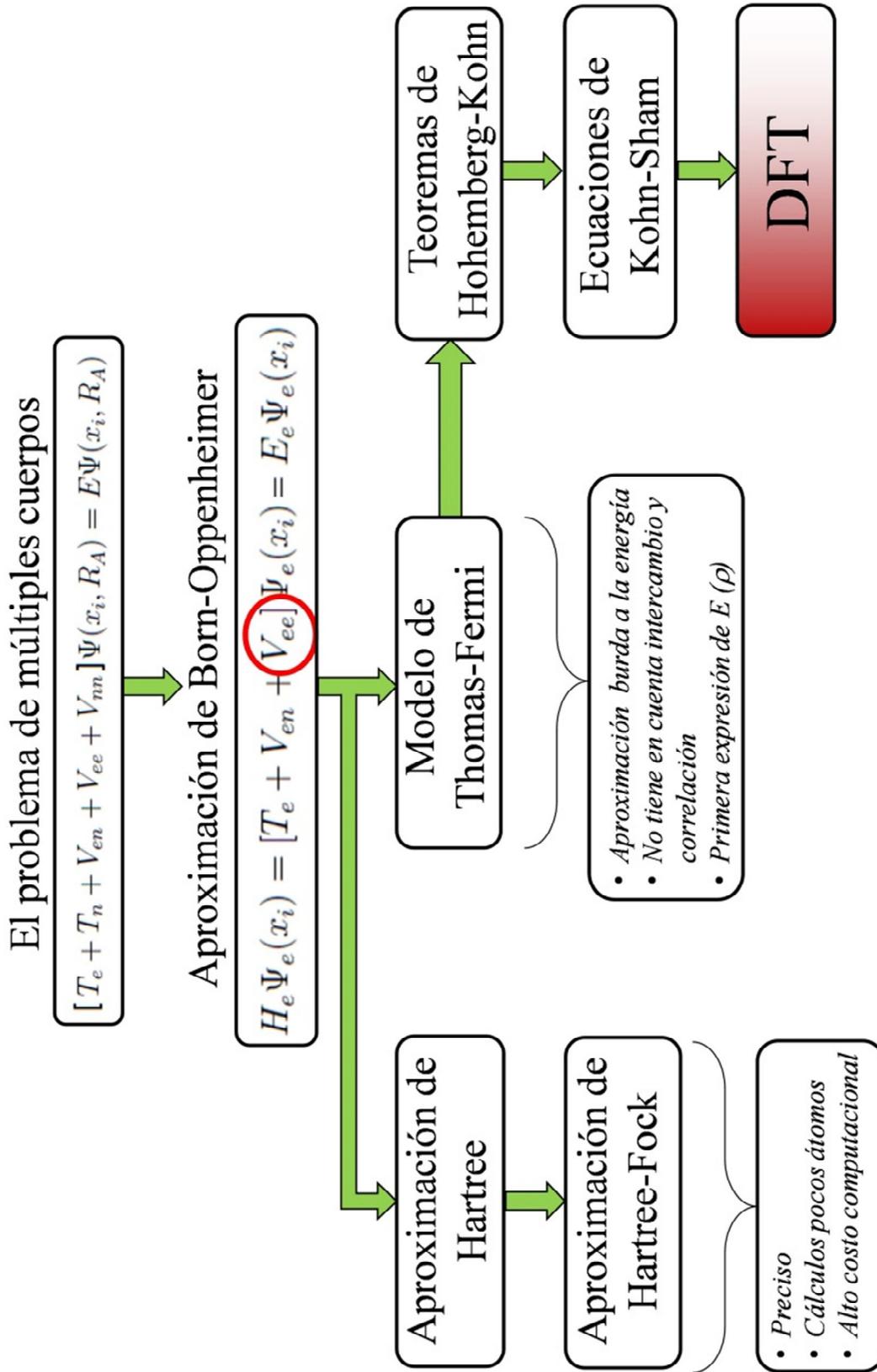


Figura 2.3. Esquema de aproximaciones para resolver el problema de múltiples cuerpos.

y cuyo estado fundamental se describe por la función de onda:

$$\Psi_S(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = -\frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_1(\mathbf{r}_1) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N)] \quad (2.39)$$

La densidad electrónica asociada a Ψ_S se escribe como:

$$\rho_S(\mathbf{r}) = \sum_i^N n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.40)$$

y la energía cinética se calcula a partir de:

$$\langle T_S \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i(\mathbf{r}) | \nabla_i^2 | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle \quad (2.41)$$

El sistema de referencia no interactuante se define de forma tal que su densidad $\rho_S(\mathbf{r})$ sea exactamente igual a la del sistema real, $\rho(\mathbf{r})$. De esta manera, la energía total del sistema de N electrones interactuantes (ecuación 2.34) se puede reescribir como:

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= T[\rho(\mathbf{r})] + T_S[\rho(\mathbf{r})] - T_S[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] \\ &\quad - J[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= T_S[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.42)$$

donde

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.43)$$

es la interacción electrónica coulombica y

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})] + T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.44)$$

es la energía de intercambio y correlación conformada por la parte no clásica de la interacción electrónica y por el error cometido al reemplazar el verdadero funcional de la energía cinética por el correspondiente al sistema de electrones no interactuantes.

Para asegurar la representación del funcional de la energía cinética a través de $T_s[\rho(\mathbf{r})]$, se requiere aplicar el principio variacional a la expresión (2.42) sujeta a la condición (2.40) y a la condición de ortonormalidad de los elementos del conjunto $\{\psi(\mathbf{r})\}$. Así se define un nuevo funcional contemplando la ortonormalidad de las funciones auxiliares:

$$\Omega[\{\psi_i(\mathbf{r})\}] = E[\rho(\mathbf{r})] \sum_i^N \sum_j^N \varepsilon_{ij} \int \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.45)$$

donde $\{\varepsilon\}$ es el conjunto de multiplicadores de Lagrange que aseguran la ortonormalidad mencionada.

El principio variacional establece que para que $E[\rho(\mathbf{r})]$ sea un mínimo se debe cumplir

$$\delta\Omega[\{\psi_i(\mathbf{r})\}] = 0 \quad (2.46)$$

lo que conduce al conjunto de ecuaciones

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j^N \varepsilon_{ij}\psi_j(\mathbf{r}), i = 1, \dots, N \quad (2.47)$$

donde

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.48)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.49)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.50)$$

El conjunto de ecuaciones 2.47 a 2.50 constituye las ecuaciones de Kohn-Sham.

El potencial efectivo $v_{ef}(\mathbf{r})$, depende de la propia solución, $\{\psi(\mathbf{r})\}$, lo que convierte al método en autoconsistente.

La energía total puede calcularse a partir de la expresión:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int v_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.51)$$

2.2.6.2. Funcionales de intercambio y correlación

Como se mencionó en la sección anterior, los teoremas de Hohenberg y Kohn aseguran la existencia de funcionales de la energía cinética y de intercambio y correlación pero no da la forma explícita exacta de los mismos. El método de Kohn y

Sham proporciona una solución al desconocimiento del funcional $T[\rho(\mathbf{r})]$, pero no define el nuevo funcional $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$.

Hasta ahora no se han realizado aproximaciones, la aproximación entra en la expresión para el funcional de correlación e intercambio desconocida $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$.

Es común separar las contribuciones a $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ según:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.52)$$

lo cual conduce a dos potenciales, $v_x(\mathbf{r})$ y $v_c(\mathbf{r})$ dentro de $v_{eff}(\mathbf{r})$ (ecuación 2.48).

El modo más sencillo de darle forma a $E_x[\rho(\mathbf{r})]$ y $E_c[\rho(\mathbf{r})]$ es utilizando resultados de un modelo muy sencillo, el gas homogéneo de electrones, dando lugar a un entorno de trabajo llamado Aproximación de Densidad Local (LDA). Sin embargo, sistemas reales como los átomos moléculas y sólidos están lejos de ser sistemas uniformes u homogéneos. Por ello es razonable introducir correcciones al modelo que tengan en cuenta dicha inhomogeneidad. Una función adecuada resulta ser el gradiente de la densidad electrónica ya que si el sistema fuera realmente homogéneo el gradiente sería nulo en todos los puntos. Esta nueva aproximación da lugar a lo que se conoce como Aproximación de la Densidad No Local (NLDA) o Teoría del Funcional de la Densidad con Corrección de Gradiente (*Gradient-Corrected Density Functional Theory*, GC-DFT).

Al igual que en el caso de la LDA, es usual separar las contribuciones de intercambio y correlación.

Para tratar el intercambio en la NLDA se parte del término debido a Dirac, para el funcional de intercambio:

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.53)$$

y se lo modifica mediante una función que tenga en cuenta la inhomogeneidad:

$$E_x^{NLDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int F(s) \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.54)$$

donde

$$s = \frac{|\nabla(\rho(\mathbf{r}))|}{(24\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}(\mathbf{r})} \quad (2.55)$$

es el factor adimensional de inhomogeneidad.

Distintas formas para el funcional $F(s)$ han sido propuestas. La forma matemática propuesta por Becke [28] reproduce el comportamiento asintótico correcto de la densidad de energía de intercambio por partícula y viene dado por:

$$F(s) = 1 - \beta \frac{s^2}{1 + 6\beta \sinh^{-1}(s)} \quad (2.56)$$

donde β es un parámetro determinado para ajustar las energías de intercambio de los seis primeros átomos de gases nobles. A este funcional de intercambio se lo conoce como B88.

También existen diversas expresiones para el funcional de correlación en la aproximación NLDA. Un funcional muy popular fue el propuesto por Lee, Yang y Parr

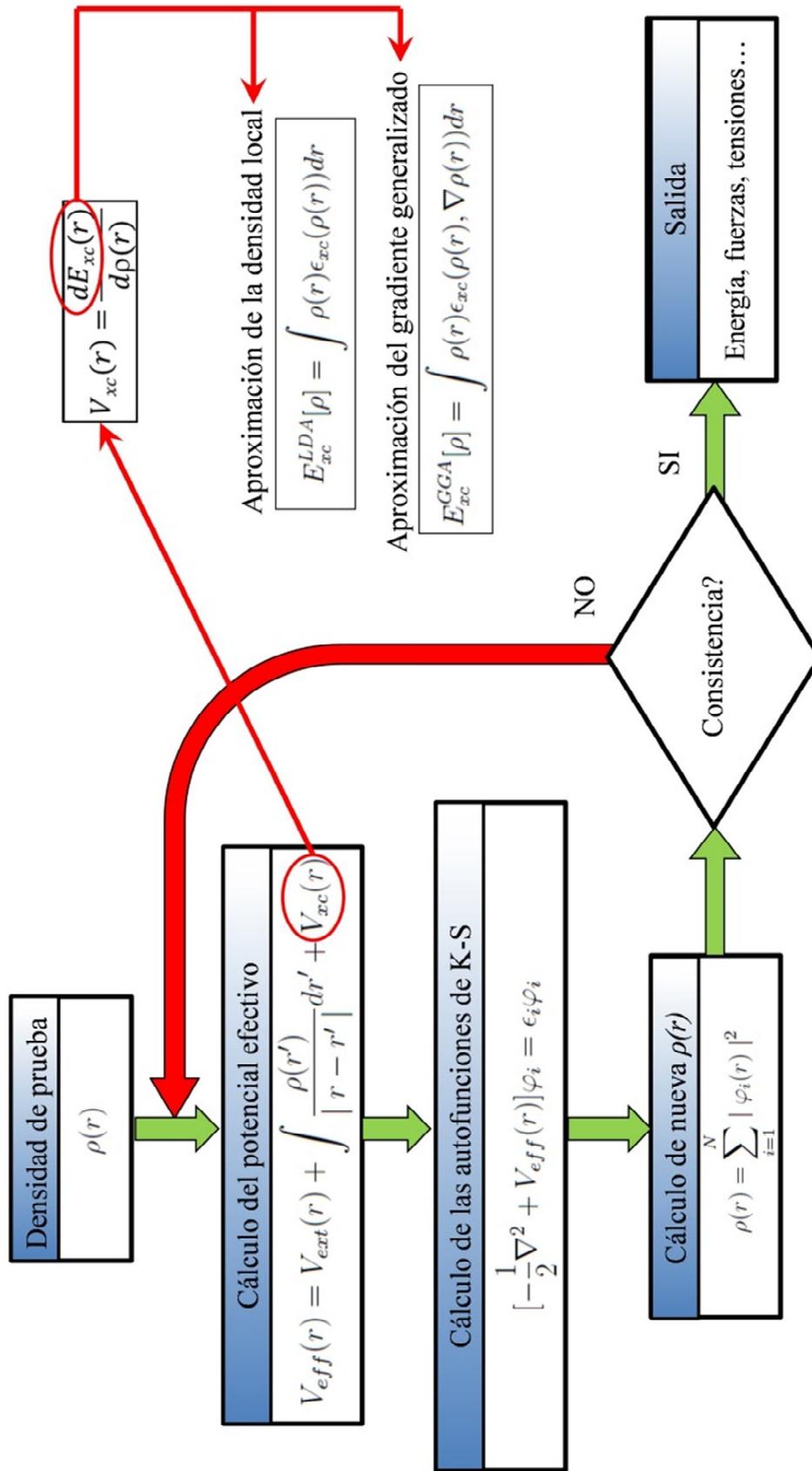


Figura 2.4. Esquema de cálculo basado en DFT.

conocido como LYP [29]. La expresión matemática para la energía de correlación electrónica es:

$$E_c^{LYP}[\rho(\mathbf{r})] = -a \int \frac{G(\rho(\mathbf{r}))}{1+d\rho^{-1/3}(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (2.57)$$

donde la función $G(\rho(\mathbf{r}))$ viene dada por:

$$G(\rho(\mathbf{r})) = \rho(\mathbf{r}) + b\rho^{-2/3}(\mathbf{r}) \left[\frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}(\mathbf{r}) + \frac{21}{72} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) - \frac{17}{72} \left| \frac{\nabla(\rho(\mathbf{r}))}{\rho(\mathbf{r})} \right| \exp(-c\rho^{-1/3})(\mathbf{r}) \right] \quad (2.58)$$

donde a , b , c y d son constantes.

Al combinar el funcional de intercambio B88 en E_x^{NLDA} con el funcional de correlación LYP para E_c^{NLDA} se tiene un método muy utilizado en química cuántica llamado BLYP.

2.3. Programas de cálculo utilizados en los sistemas estudiados

Los cálculos de energía total y optimización geométrica fueron realizados utilizando VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) [30-32]. Los cálculos de densidades de estados totales y proyectada y COOP, y los cálculos extendidos fueron realizados utilizando el programa SIESTA [33].

2.3.1 SIESTA

El programa de cálculos *ab-initio* Siesta (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) está diseñado para cálculos de estructura electrónica mecano-cuántica lineal. Asimismo, realiza cálculos de dinámica molecular *ab initio* en moléculas o sólidos.

El programa SIESTA emplea orbitales que se han generado de pseudoátomos con condiciones de contorno que cumplan que la pseudofunción del vector de onda se anule de acuerdo a radios de corte que se han determinado en concordancia con los valores de energía de confinamiento definidos en el programa “*The Siesta method for ab initio order-N materials simulation*” [33].

SIESTA es un novedoso programa para la simulación electrónica de sistemas moleculares y materiales, estudiando sus propiedades a nivel atómico. El programa realiza una resolución de las ecuaciones de la Mecánica Cuántica que gobiernan el comportamiento de los electrones, para determinar cómo se mueven los átomos y simular los procesos físicos y químicos que ocurren a escala atómica. El software se basa en un nuevo método que permite realizar cálculos de sistemas muy grandes en tiempos razonables. Es fácil imaginar las ventajas que ello supone a la hora de tratar, por ejemplo, con moléculas biológicas que poseen miles de átomos, como el ADN, las proteínas o los virus.

Tanto en su concepción como en su ejecución, SIESTA es un proyecto netamente español. En su desarrollo inicial participaron los científicos Pablo Ordejón (*Institut de Ciència de Materials del CSIC y la Universidad Autónoma de Barcelona*), Emilio Artacho (*University of Cambridge*) y José María Soler (*Universidad Autónoma de Madrid*). Este equipo ha ido creciendo con el tiempo, incorporando también a algunos

2.3. Programas de cálculo utilizados en los sistemas estudiados

colaboradores extranjeros. Aparte de los ya mencionados, entre los líderes actuales del equipo figuran el ya citado investigador de la UC Javier Junquera, Julian Gale (*Curtin University of Technology*, Australia), Richard Martin (*University of Illinois at Urbana-Champaign*, Estados Unidos), Alberto García y Daniel Sánchez-Portal (ambos de la Universidad del País Vasco).

Las simulaciones con el programa SIESTA se aplican actualmente en el estudio de las propiedades de numerosos sistemas con interés en áreas de la ciencia muy variadas: Física, Química, Ciencia de Materiales, Biología, Mineralogía, Nanociencia, Farmacología. Ejemplos de líneas de investigación en este sentido son el desarrollo de fármacos anticancerígenos, el almacenamiento de residuos radioactivos o la miniaturización de los dispositivos microelectrónicos de los circuitos que constituyen el núcleo de los procesadores. Su interés no está centrado únicamente en problemas académicos. Numerosas empresas, como *Samsung*, *General Electric*, *Electricité de France* o *Sumitomo*, lo utilizan asiduamente en sus grupos de I+D. Por ejemplo, en el año 2000, Motorola lo utilizó para el desarrollo del que fue en aquellos momentos el transistor más pequeño del mundo.

El código SIESTA está teniendo un impacto internacional importante: actualmente lo utilizan más de 800 grupos de investigación de todo el mundo, principalmente europeos pero con un peso creciente de Estados Unidos y Asia (especialmente en Japón y China). El número de artículos científicos publicados en los que se presentan simulaciones realizadas utilizando SIESTA asciende a más de 475, de los cuales 300 han aparecido en los últimos tres años (un promedio constante de dos artículos por semana). No sólo la cantidad de los trabajos científicos es importante, sino también la calidad y el impacto de los mismos, que ha permitido la publicación de los resultados en

2.3. Programas de cálculo utilizados en los sistemas estudiados

las revistas científicas más importantes como son "*Nature*", "*Science*" o "*Physical Review Letters*".

SIESTA es un programa para la simulación electrónica de sistemas moleculares y materiales, estudiando sus propiedades a nivel atómico. El programa realiza una resolución de las ecuaciones de la Mecánica Cuántica que gobiernan el comportamiento de los electrones, para determinar cómo se mueven los átomos y simular los procesos físicos y químicos que ocurren a escala atómica. Con este programa se calcula la energía y la densidad electrónica en configuraciones nucleares fijas dentro de una celda unidad mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), cuya característica principal es el uso de los orbitales atómicos numéricos. Variando las posiciones de los átomos y mediante las técnicas de minimizaciones analíticas y numéricas se llega a obtener una configuración de átomos y/o moléculas en la celda unidad de mínima energía. Así, SIESTA desarrolla cálculos de estructura electrónica y simulaciones de dinámica molecular *ab-initio* para moléculas y sólidos. Realiza los cálculos mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), usando la aproximación de la densidad local (LDA) o la aproximación del gradiente generalizado (GGA).

- ✓ Utiliza la aproximación de los pseudopotenciales.
- ✓ Emplea una combinación lineal de orbitales atómicos.
- ✓ Los cálculos realizados en SIESTA pueden ser paralelizados, esto significa que el mismo cálculo puede ser lanzado en varias computadoras a la vez, haciendo que el tiempo de cálculo sea menor.

2.3. Programas de cálculo utilizados en los sistemas estudiados

Con SIESTA se pueden realizar los siguientes cálculos de un sistema determinado:

- ✓ Energías parciales y totales.
- ✓ Fuerzas atómicas.
- ✓ Tensor de tensiones.
- ✓ Momento dipolar eléctrico.
- ✓ Cargas de Mulliken.
- ✓ Densidad electrónica.
- ✓ Bandas electrónicas.
- ✓ Frecuencias infrarrojo.
- ✓ Geometría de relajación en celda fija o variable.
- ✓ Transporte electrónico.

2.3.2 VASP

VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) [30-32] es un paquete de cálculo complejo que utiliza pseudopotenciales o métodos de LAPW y ondas planas como bases, pudiendo desarrollar simulaciones de dinámica molecular (MD) y cuantomecánicas a nivel *ab-initio* [30,31]. La aproximación implementada en VASP está basada en una aproximación local de densidad (a temperatura finita) con la energía libre como cantidad variacional y una evaluación exacta del estado instantáneo del estado fundamental electrónico a cada paso de MD.

VASP utiliza esquemas eficientes para la diagonalización de matrices y una combinación eficientes de mezclado de densidad del tipo Pulay/Broyden. Estas técnicas evitan los problemas del método original de Car-Parrinello, que está basado en la

integración simultánea de las ecuaciones electrónicas y las ecuaciones de movimiento de los iones.

La interacción entre iones se describe por pseudopotenciales Vanderbilt “ultra-soft” (USPP) o por los métodos de onda proyectada aumentada (PAW). Esto permite una considerable reducción de las ondas planas por átomo para los metales de transición y para los elementos de la primera fila de la tabla periódica. Las fuerzas y el tensor de tensiones se pueden calcular y ser utilizados para relajar los átomos a sus estados fundamentales instantáneos.

Generalmente no son necesarias más de 100 ondas planas (PW) por átomo para describir materiales másicos, y en muchos casos alcanza con 50 PW. Como en cualquier programa de PW los tiempos de ejecución se escalan con N^3 , donde N es el número de electrones de valencia del sistema. En VASP los pre-factores de las partes cúbicas son casi despreciables, logrando un escalado eficiente con respecto al tamaño del sistema. Esto hace posible evaluar contribuciones no locales en el espacio real y mantener bajo el número de ortogonalizaciones.

VASP es útil para sistemas con hasta 4000 electrones de valencia. Los ciclos de autoconsistencia son tradicionales, mientras que los métodos numéricos logran una combinación eficiente y robusta para la solución autoconsistente del funcional de KS. VASP incluye una sección de simetría que determina la misma para cualquier configuración de manera automática.

Emplearemos el método PAW para la totalidad de electrones de Bloch [34] y para el intercambio y correlación electrónica la aproximación GGA. Utilizaremos un corte en la energía cinética de 400 eV para todos los cálculos que convergen a una energía total de 1 *meV/átomo* por celda primitiva (por ejemplo, para Fe másico). Para el muestreo del espacio k se utilizará el esquema de Monkhorst-Pack [25]. El método de

primer orden de Methfessel-Paxton se utilizará para el “smearing” de la superficie de Fermi [35] con un ancho de 0.1 eV, para obtener valores precisos de fuerzas. Se utilizará una grilla-k de $15 \times 15 \times 15$ o superior, hasta obtener los valores de constante de red para Fe, el módulo elástico y momento magnético.

2.3.3 Bader. Cálculo de cargas

El método de orbitales utilizado más frecuentemente es el método de Mulliken. Este método puede aplicarse cuando las funciones base (centradas en átomos) son utilizadas en el cálculo de las funciones de onda electrónicas del sistema. La carga asociada con las funciones base centradas en un átomo en particular son asignadas a dicho átomo. Si bien es una forma rápida y útil de determinar cargas parciales de átomos, presenta un inconveniente importante, ya que el análisis es sensible a la elección del conjunto de bases utilizadas. Además, en el límite de una base infinita, la asignación resulta arbitraria. Aplicado de forma extrema, podría formarse un conjunto completo de funciones base, donde todas estén centradas en el mismo átomo de un sistema. En consecuencia, el análisis de Mulliken es claramente engañoso, ya que se asignarían todos los electrones del sistema a un átomo. Por otra parte, muchos cálculos se llevan a cabo con funciones base de onda plana que no están asociadas a ningún átomo en particular del sistema. En dichos casos, el análisis de Mulliken no es aplicable.

Una aproximación diferente ha sido propuesta por Bader [18], y consiste en enfocarse enteramente en la densidad de carga. El método de Bader divide al espacio en regiones, mediante superficies divisorias situadas en los mínimos de la densidad de carga. Más precisamente, en la ubicación de las superficies divisorias, el gradiente de densidad electrónica no tiene componente normal a la superficie. Dichas regiones se

denominan *regiones Bader*. Debido a que el análisis se basa solamente en la densidad de carga, es menos sensible al conjunto de bases utilizadas en el cálculo de la función de onda electrónica y puede utilizarse para analizar cálculos basados en ondas planas, así como en cálculos que utilizan funciones de base atómicas. Así mismo, puede utilizarse para analizar densidades electrónicas obtenidas de otras fuentes, como por ejemplo cristalografía de rayos X. A menudo, cada región Bader contiene un núcleo, aunque no siempre es necesariamente así. Algunas veces no se encuentra ningún núcleo dentro de una región Bader. Mediante la integración de la densidad electrónica dentro de la región Bader donde se encuentra el núcleo de un átomo, y, en lo posible, la adición de la carga electrónica en las regiones cercanas que no incluyen un núcleo, puede estimarse la carga total de un átomo.

Una de las desventajas del análisis Bader es el esfuerzo computacional y la complejidad de los algoritmos que han sido desarrollados [36,37]. Las implementaciones más comúnmente utilizadas [18,38,39], realizan la búsqueda de los puntos críticos de la densidad de carga, donde $\nabla\rho = 0$, y seguidamente construyen las superficies de flujo cero que intersectan dichos puntos. Finalmente, integran la densidad electrónica dentro de cada región.

En esta tesis se utilizó el análisis de Bader, luego de los cálculos realizados con VASP, haciendo uso de sus archivos de resultados, para encontrar la distribución de carga de cada átomo en los sistemas estudiados.

Bibliografía

- [1] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb; *J. Chem. Phys.* **36**, 2176-2189, 1962.
- [2] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb; *J. Chem. Phys.* **36**, 3489-3493, 1962.
- [3] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb; *J. Chem. Phys.* **37**, 2872-2883, 1963.
- [4] R. Hoffmann; *J. Chem. Phys.* **39**, 1397-1412, 1963.
- [5] R. Hoffmann; *J. Chem. Phys.* **40**, 2745, 1964.
- [6] R. Hoffmann; *J. Chem. Phys.* **40**, 2474-2480, 1964.
- [7] R. Hoffmann; *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, New York, 1988.
- [8] I. Levine; *Química Cuántica*; Ed. AC Madrid, 1977.
- [9] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë; *Quantum Mechanics*, John Wiley, NY 1977.
- [10] W. Lotz; *J. Opt. Soc. Amer.* **60**, 206-210, 1970.
- [11] A. Vela, J.L. Gazquez; *J. Phys. Chem.* **92**, 5688-5693, 1988.
- [12] M. Wolfsberg, L. Helmholz; *J. Chem. Phys.* **20**, 837-843, 1952.
- [13] A.B. Anderson; *J. Chem. Phys.* **62**, 1187-1188, 1975.
- [14] F. Savary, J. Weber, G. Calzaferri; *J. Phys. Chem.* **97**, 3722-3727, 1993.
- [15] J.C. Slater; *Phys. Rev.* **36**, 57-64, 1930.
- [16] A.B. Anderson, R. Hoffmann; *J. Chem. Phys.* **60**, 4271-4273, 1974.
- [17] R.S. Mulliken; *J. Chem. Phys.* **23**, 1841-1846, 1955.
- [18] R. Bader; *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, 1990.
- [19] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jonsson; *Comput. Mater. Sci.* **36**, 354-360, 2006.

- [20] A. de Koster, A.P.J. Jansen, R.A. van Santen, J.J.C. Geerlings; *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **87**, 263-273, 1989.
- [21] P.V. Jasen; *Estudio teórico del efecto del hidrógeno en la estructura electrónica de aleaciones metálicas*, Tesis en Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad Nacional del Sur, 2006.
- [22] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin; *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, NY, 1976.
- [23] R. Ramirez, M. C. Böhm; *Int. J. Quant. Chem.* **30**, 391, 1986.
- [24] R. Ramirez, M. C. Böhm; *Int. J. Quant. Chem.* **34**, 571, 1988.
- [25] H.J. Monkhorst, J. Pack; *Phys. Rev. B* **13**, 5188-5192, 1976.
- [26] P. Hohenberg, W. Kohn; *Phys. Rev.* **136**, B864-B871, 1964.
- [27] W. Kohn, L.J. Sham; *Phys. Rev.* **140**, A1133-A1138, 1965.
- [28] A. D. Becke; *Phys. Rev. A* **38**, 3098-3100, 1988.
- [29] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr; *Phys. Rev. B* **37**, 785-789, 1988.
- [30] G. Kresse, J. Furthmüller; <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>.
- [31] G. Kresse, J. Furthmüller; *Comp. Mat. Sci.* **6**, 15-50, 1996.
- [32] G. Kresse, J. Hafner; *Phys. Rev. B* **47**, 558-561, 1993.
- [33] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal; *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745, 2002.
- [34] P.E. Blöchl; *Phys. Rev. B* **50**, 17953-17979, 1994.
- [35] M. Methfessel, A.T. Paxton; *Phys. Rev. B* **40**, 3616-3621, 1989.
- [36] P.L.A. Popelier; *Theor. Chem. Acc.* **105**, 393-399, 2001.
- [37] F.D. Proft, C.V. Alsenoy, A. Peeters, W. Langenaeker, P. Geerlings; *J. Comput. Chem.* **23**, 1198-1209, 2002.
- [38] P.L.A. Popelier, MORPHY98, *A program written by P.L.A. Popelier with a contribution from R.G.A. Bone*. UMIST, Manchester, England, 1998.

- [39] B.B. Stefanov, J. Cioslowski; *J. Comput. Chem.* **16**, 1394-1404, 1995.

CAPITULO 3

Óxidos de vanadio y antimonio

Los óxidos que contienen dos elementos diferentes, uno de los cuales es oxígeno, son denominados óxidos binarios en química del estado sólido. Estos incluyen no solo los óxidos metálicos, como los de Ni y Fe, sino también los óxidos de elementos tales como Al y Si. A su vez, existen óxidos mixtos, formados por la combinación de dos o más elementos (además del oxígeno), como por ejemplo, LaAlO_3 y FeTiO_3 . Este tipo de óxidos, son denominados ternarios, ya que contienen tres elementos diferentes. Existen también óxidos cuaternarios y mayores aun, dependiendo de la cantidad de átomos diferentes que los componen.

Casi todos los catalizadores basados en óxidos metálicos utilizados tanto en aplicaciones prácticas e industriales como en la descomposición de sustancias peligrosas, son óxidos mixtos. El alto desempeño catalítico (actividad, selectividad y vida útil) requerido en las aplicaciones prácticas, solo puede obtenerse mediante la combinación de múltiples componentes.

Entre los catalizadores a base de óxidos metálicos se distinguen los óxidos estequiométricos y los óxidos que ganan o pierden oxígeno de su superficie. Otros compuestos metálicos destacados por su carácter catalizador son los sulfuros, que se emplean en procesos de eliminación de azufre, y los cloruros, que son catalizadores de los procesos de oxiclорación.

3. Introducción

Los óxidos mixtos actuales a menudo contienen fases amorfas o son mezclas de diferentes fases. Sin lugar a dudas, la comprensión de su estructura cristalina es la base del estudio de su comportamiento catalítico. Las propiedades químicas y electrónicas, así como el comportamiento catalítico varían en función de dichos factores estructurales, ya que las propiedades electrónicas cambian fuertemente aun cuando existe una pequeña cantidad de defectos.

Algunos ejemplos de óxidos mixtos ampliamente utilizados como catalizadores en la industria son:

- $(VO)_2P_2O_7$ en la oxidación de n-butano a anhídrido maleico,
- óxidos Mo–Nb–V–O en la amoxidación de propano a acrilonitrilo,
- óxidos de Mn–Ce, en la reducción catalítica de NO_x con NH_3 ,
- óxidos de Mo–Bi–O, en la oxidación de isobuteno a metacroleína,
- óxidos de Mo–V–O, en la oxidación de acroleína a ácido acrílico,
- óxidos de Fe–Mo–O, en la deshidrogenación de metanol a formaldehído.

La disponibilidad y bajo costo de los alcanos ha generado recientemente un considerable interés en la industria petroquímica en la conversión oxidativa de alcanos, para producir olefinas, productos oxigenados y nitrilos. Particularmente, los óxidos mixtos de V y Sb han recibido mucha atención, especialmente debido a su buen desempeño catalítico en las reacciones de (am)oxidación de hidrocarburos alifáticos [1-4]. Además, tienen aplicaciones tales como la remediación ambiental (oxidación de compuestos orgánicos volátiles de nitrógeno), y la oxidación catalítica selectiva de sulfuro de hidrógeno a azufre. En particular, el $VSbO_4$ (antimonato de vanadio) ha sido ampliamente estudiado en su estructura y reactividad, con el fin de encontrar un modelo

que describa de forma correcta su comportamiento catalítico e incrementar su selectividad y conversión en las reacciones antes mencionadas.

3.1. Estructura de la fase rutilo

La estructura rutilo presenta una celda unidad tetragonal, donde cada centro metálico está coordinado octaédricamente a 6 átomos de oxígeno, mientras que cada átomo de oxígeno se encuentra enlazado de forma plana a 3 átomos metálicos (Figura 3.1). Los octaedros se unen al compartir sus bordes y esquinas para formar cadenas infinitas, que se conectan a otras cadenas por sus esquinas (con una diferencia de orientación de 90°), para constituir una red de octaedros. En esta estructura, cada ion oxígeno pertenece a tres octaedros. A lo largo del eje c se presentan canales abiertos, con un diámetro promedio de 0.77 Å. Estos canales son los responsables de facilitar la rápida difusión iónica, permitiendo acomodar iones dopantes de diferente valencia induciendo la no estequiometricidad.

La estructura tipo rutilo [5] es adoptada por fluoruros de metales divalentes y por un gran número de dióxidos de metales de transición tetravalentes con orbitales d incompletos (Ti, V, Os, Mn, Mo), así como por los elementos pertenecientes al grupo 14 (Ge, Sn, Pb) y óxidos complejos (FeSbO₄, VSbO₄).

La estructura rutilo también permite el balance de carga para el exceso de electrones que se crea en los procesos de reducción o dopado, ya que se forman fácilmente planos cristalográficos compartidos. La facilidad con que evoluciona un ion oxígeno durante la transformación desde un arreglo octaédrico metal-oxígeno unido por esquinas a otro unido por los bordes, pone en evidencia la habilidad de los catalizadores basados en esta estructura para insertar oxígeno en una molécula orgánica durante la

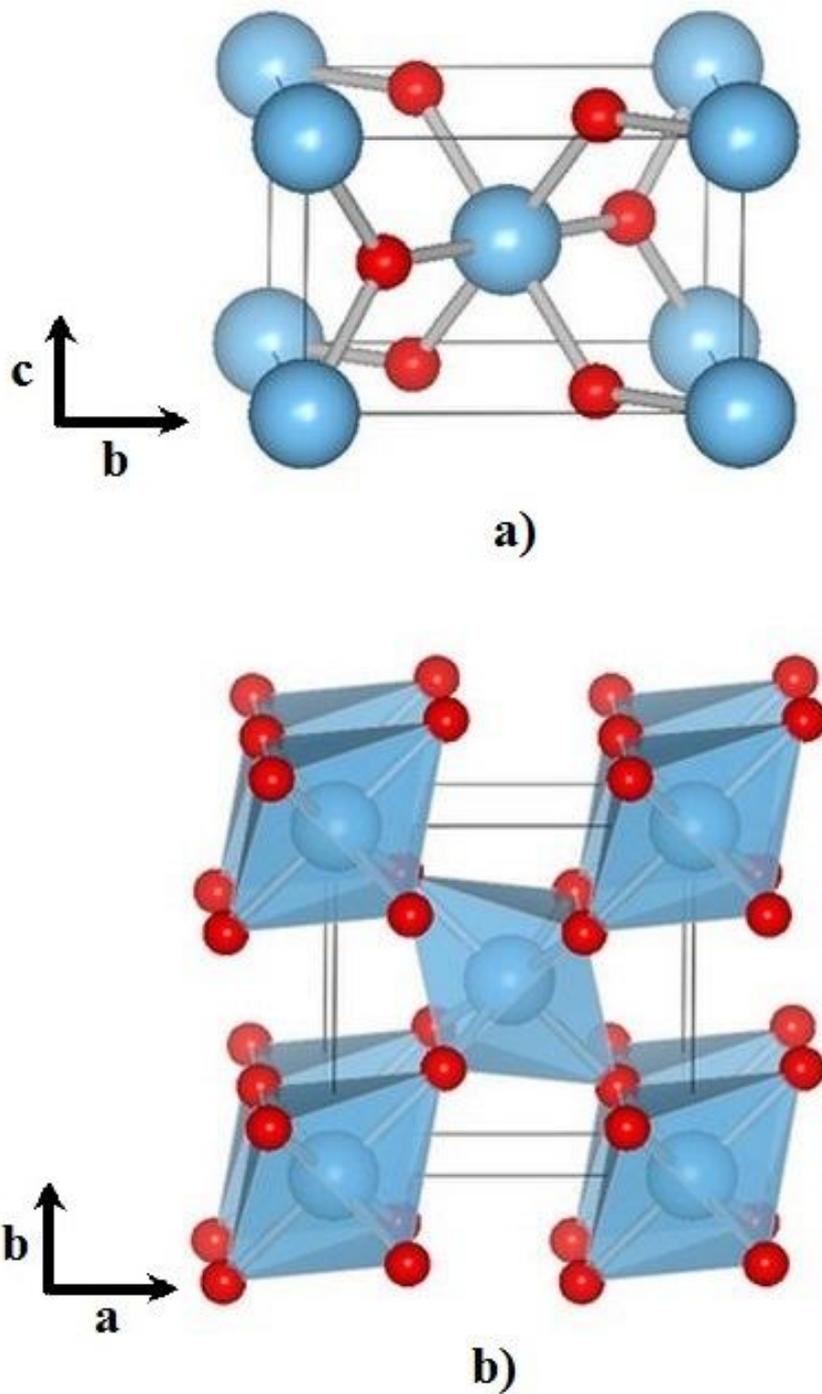


Figura 3.1. Estructura tetragonal tipo rutilo. a) Celda unidad rutilo, b) Estructura 3D octaédrica resultante del enlace entre celdas tipo rutilo. Los átomos metálicos y de oxígeno se presentan en color celeste y rojo respectivamente.

oxidación selectiva de hidrocarburos y la relativa estabilidad de estos catalizadores bajo ciclos redox severos.

3.2. Óxidos Simples de V y Sb

3.2.1. VO₂ (dióxido de vanadio)

Los dióxidos de metales de transición con estructuras tipo rutilo presentan una interesante variedad de propiedades eléctricas y magnéticas. El VO₂ es un conductor tipo n, y entre sus características más importantes se encuentra su transición metal/semiconductor [6]. Dicha transición se produce a una temperatura de 340 K. La celda unidad del VO₂ metálico es tetragonal tipo rutilo (Figura 3.2a), mientras que por debajo de la temperatura de transición se transforma en monoclinica; dicha deformación estructural altera las distancias V-V a lo largo del eje c (Figura 3.2b), dando como resultado un parámetro c que duplica al de la celda tetragonal y la formación de un *band gap* de 0.7 eV [7,8]. En la estructura tetragonal tipo rutilo, el mayor acercamiento de los átomos de V ocurre a lo largo del eje c, donde los octaedros M-O comparten sus bordes [9]. A lo largo de dichas cadenas ocurren las interacciones electrónicas más importantes entre los orbitales V(3d).

El VO₂ es de particular interés entre los materiales que presentan una transición metal/semiconductor, ya que su temperatura de transición puede ajustarse a la temperatura ambiente introduciendo dopantes [10, 11], o tensiones [12] en el cristal. La transición es acompañada por cambios abruptos en sus propiedades eléctricas y ópticas del óxido, y lo hacen adecuado para una variedad de aplicaciones prácticas, como los

switches ultra rápidos [13], transistores [14] y dispositivos de memoria ópticos o eléctricos [15].

Diversos estudios teóricos y experimentales han analizado la estructura del VO₂. Desde un punto de vista teórico, Caruthers y col. [16] calcularon la energía de la estruc-

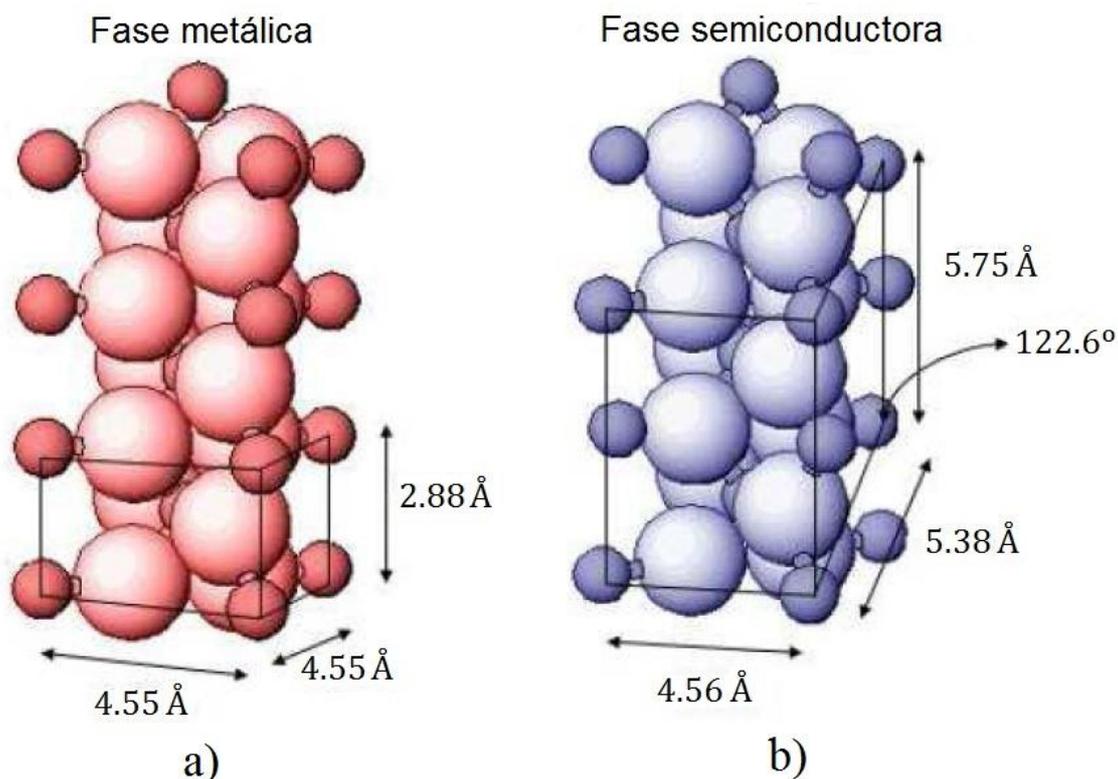


Figura 3.2. Celdas unitarias del VO₂ por encima (izquierda) y por debajo (derecha) de la temperatura de transición de fases.

tura metálica del VO₂, combinando ondas planas aumentadas (PAW) y combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), verificando el esquema de bandas propuesto por Goodenough [8] en los inicios de la década de 1970. Años más tarde, Sommers y Doniach [17] obtuvieron la correlación electrónica interatómica del VO₂, utilizando el método de cluster. Guelfucci [18] obtuvo la estructura de bandas del VO₂, a través de métodos basados en la aproximación de densidad local (LDA). En general, los

resultados muestran estructuras de bandas similares a las reportadas para óxidos de fórmula análoga, como el RuO_2 , OsO_2 e IrO_2 [19]. En la Figura 3.3 se presentan las Densidades de Estados (DOS) para las fases metálica y semiconductora del VO_2 . Para el caso en particular de la fase metálica del VO_2 , las bandas ubicadas desde -10 eV hasta -3eV corresponden a niveles d metálicos. A energías más altas, aparecen las bandas metálicas s y p , cercanas al nivel de Fermi. Estas bandas interactúan fuertemente con los orbitales $\text{O}(2s)$ y $\text{O}(2p)$, participando en los enlaces covalentes. Esto eleva su nivel energético, de forma tal de que caen por encima de las bandas d . Del análisis de los picos de la DOS surge el solapamiento presente entre orbitales moleculares para la misma zona de energía. A valores menores de energía bajos (-23 eV, no mostrados en la Figura 3.3a), los picos presentes se deben principalmente a la interacción entre orbitales $\text{O}(2s)$ y $\text{V}(4s)$. Cerca de -5 eV, se observa el solapamiento de orbitales $\text{O}(2p)$ y $\text{V}(3d)$. Puede apreciarse el *band gap* (Figura 3.3a), de alrededor de 1 eV de ancho, que separa las regiones donde dominan los estados $\text{O}(2p)$ (debajo del *gap*) y $\text{V}(3d)$ (encima del *gap*). El nivel de Fermi cruza la banda superior de valencia, revelando el carácter metálico del VO_2 .

La mayor parte de los estudios mencionados se han concentrado en las bandas de energía del VO_2 puro. La deformación producida por el dopado con impurezas y su efecto en las propiedades de la transición de fases no fue ampliamente estudiado hasta 2004, cuando Pan y col. [20] realizaron cálculos de primeros principios junto a pruebas experimentales, demostrando que la sustitución de V por Cr en el VO_2 , resulta en una transferencia de carga desde el átomo de V al átomo de Cr, aumentando la temperatura de la transición de fases. La transición de fases, comprobando las estructuras antes y después de dicha transición también ha sido estudiada mediante cálculos teóricos *ab-initio* y experimentales (EELS) [21]. Adicionalmente, el control del comportamiento

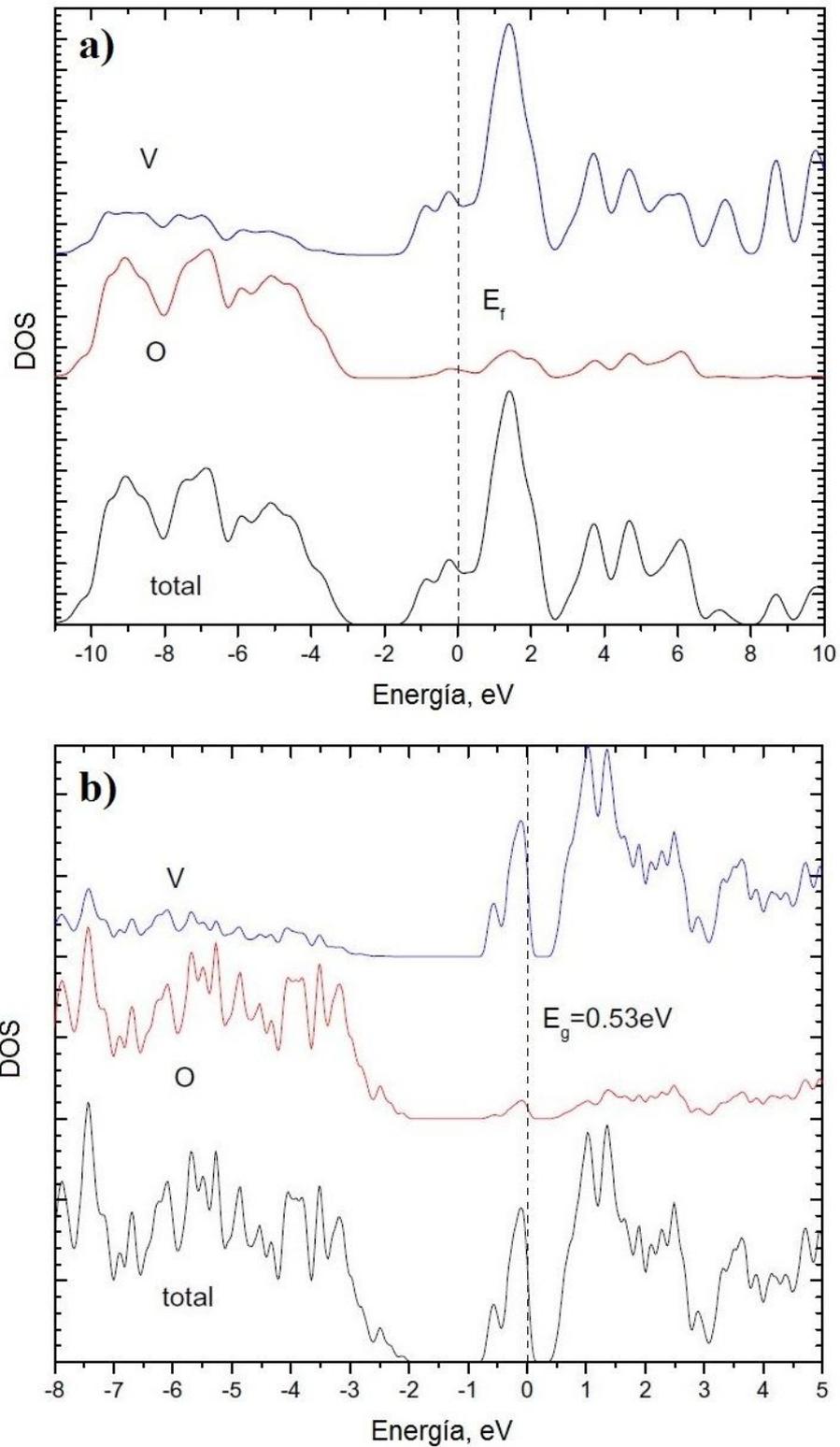


Figura 3.3. Densidad de Estados (DOS) total del VO₂, a) fase metálica tipo rutilo y, b) fase semiconductora monoclinica. Se muestran las contribuciones de las especies V (azul) y O (rojo) [18].

metal/semiconductor ha sido explorado mediante técnicas experimentales [22]. Existen numerosas indicaciones de que la transición a la fase semiconductor está conectada a una distorsión estructural [23], aunque también se advierte que la distorsión cristalográfica no es suficiente para explicar tal transición. En cambio, se ha propuesto que los efectos de correlación electrónica podrían contribuir a dicha transición [24].

Debido a que el VO₂ presenta propiedades físicas interesantes, recientemente se ha estudiado mediante cálculos teóricos DFT su uso en el diseño de dispositivos de memoria (RRAM) [25]. Sus aplicaciones en catálisis están conectadas principalmente a su comportamiento metálico. Aun cuando el óxido de V(+5) (V₂O₅) se presenta como mejor alternativa catalítica, bajo condiciones de reacción, los catalizadores preparados a partir de V(V) se reducen de forma parcial, apareciendo fases de óxidos de vanadio con menor estado de oxidación. Por ejemplo, en el óxido de vanadio soportado sobre TiO₂, la especie activa sería el VO₂ [26] y existen estudios recientes que postulan el potencial del sistema VO₂/TiO₂ para un amplio rango de aplicaciones donde se requieren diferentes temperaturas de transición [27]. A pesar de que el papel del VO₂ en catálisis no es importante (debido a su baja reactividad superficial), puede ser útil como fuente de electrones para la necesaria reoxidación de la superficie de los catalizadores basados en óxidos de vanadio [28].

3.2.2. V₂O₃ (trióxido de vanadio)

El V₂O₃ presenta iones vanadio con una valencia formal de 3+, y se produce como producto de la oxidación profunda del V₂O₅ en muchos procesos catalíticos. Al igual que el VO₂, este óxido presenta varias fases. Por debajo de 160 K, su estructura es monoclinica aislante antiferromagnética. Por encima de la temperatura mencionada, se

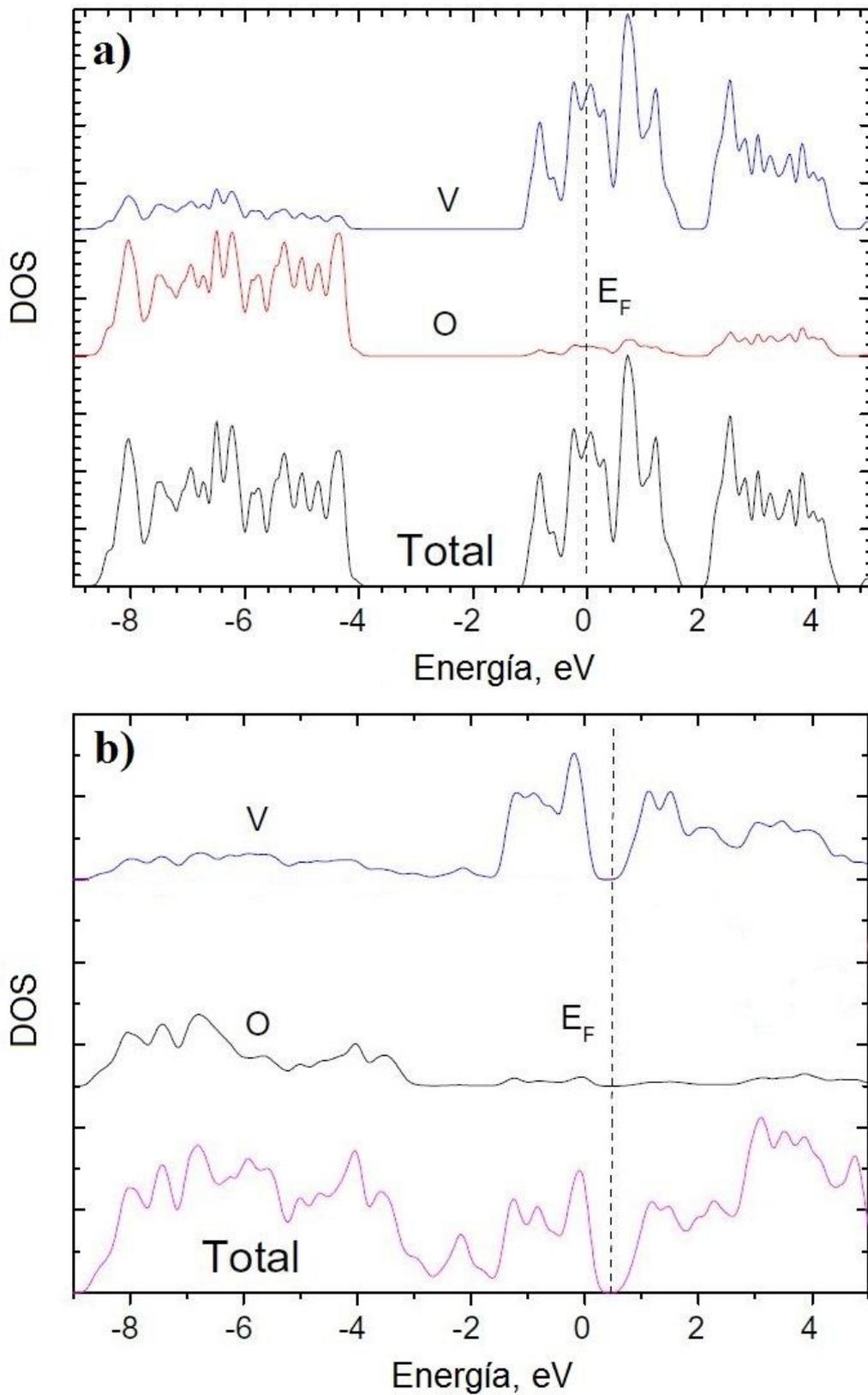


Figura 3.4. Densidad de Estados (DOS) total del V_2O_3 , a) fase metálica romboédrica y, b) fase aislante monoclinica [18].

produce una transición de fases, dando como resultado una estructura romboédrica (corundum) metálica [29].

La estructura electrónica del V_2O_3 ha sido objeto de investigaciones teóricas y experimentales, debido a su comportamiento físico y químico interesante y sus potenciales aplicaciones prácticas [30-36]. En la Figura 3.4, se observan las DOS para las dos fases anteriormente nombradas. La composición orbital de las bandas presentes es similar a las del VO_2 , así como su descripción cualitativa. Al producirse la transición a 160 K de una fase metálica (Figura 3.4a) a una fase aislante (Figura 3.4b), se produce la aparición de un pequeño *band gap*. Recientemente, Liu y col. [37] llevaron a cabo cálculos DFT, para estudiar las propiedades ópticas y electrónicas del V_2O_3 . Los resultados muestran un *band gap* en la Densidad de Estados de ambas fases (monoclínica y romboédrica), de acuerdo a los resultados obtenidos experimentalmente mediante adsorción de rayos X [38]. Esto demostraría que el comportamiento metálico/aislante está relacionado con efectos de correlación y ocupación orbital y que la transición de fases se lleva a cabo independientemente de la distorsión geométrica, Por otra parte, se indica que las propiedades ópticas cambian fuertemente entre fases, y en virtud de esto, el V_2O_3 resulta de gran atractivo para aplicaciones prácticas.

3.2.3. V_2O_5 (pentóxido de vanadio)

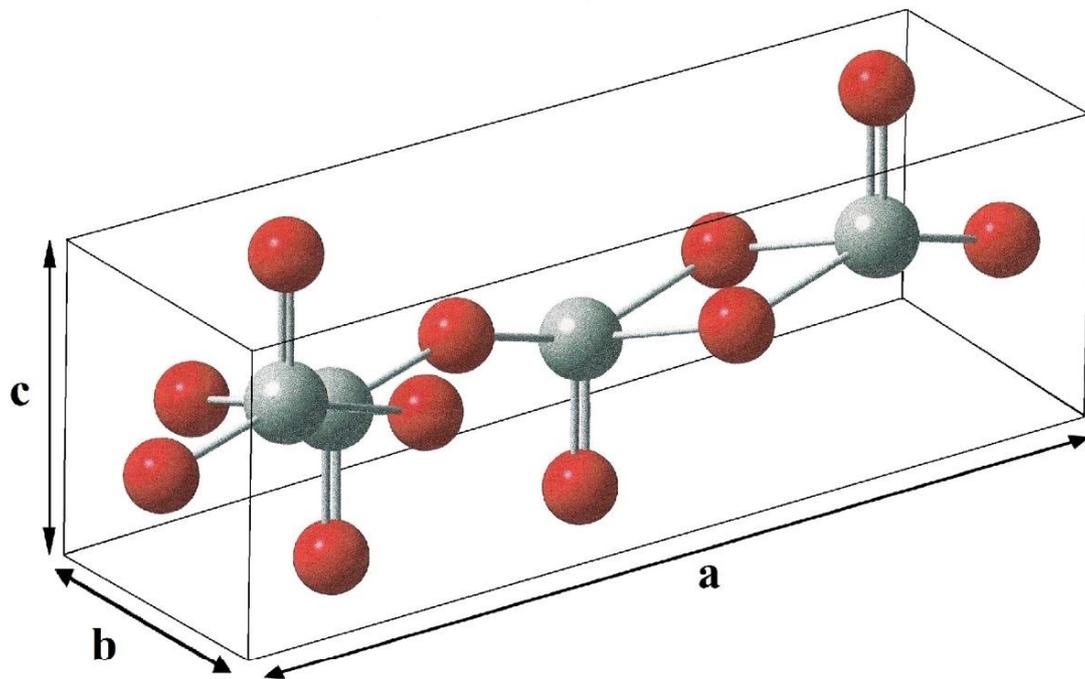
Este compuesto (al igual que la mayor parte de los óxidos de metales de transición) posee una gran variedad de propiedades físicas y químicas, resultantes de la hibridación de los estados *d* del metal con los estados *p* del oxígeno. En este óxido, el vanadio presenta una valencia formal (5+). También presenta una transición de fases a 530 K rápida y reversible, donde su comportamiento cambia de semiconductor ($T < 530$ K) a

3.2. Óxidos simples de V y Sb

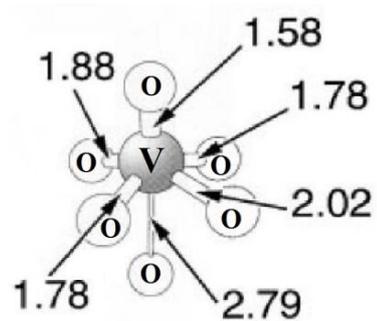
metálico ($T > 530$ K) [39]. Existen trabajos en la literatura relacionados a la transición de fases de films de V_2O_5 [40] que muestran que la transición de fases se produce sin cambios estructurales significativos.

La estructura del V_2O_5 está formada por octaedros VO_6 , que comparten bordes y esquinas. En cuanto a su estructura cristalina, ésta se describe con una celda ortorrómbica, con parámetros de red $a=11.51$ Å, $b=3.56$ Å y $c=4.37$ Å (Figura 3.5a) [41-43]. Los átomos de vanadio forman 6 enlaces con los átomos de oxígeno, mientras que las interacciones V-V son muy débiles. El átomo de vanadio se encuentra desplazado de su posición geométrica ideal en el octaedro (Figura 3.5b), ya que sus enlaces con los átomos de oxígeno no son equivalentes, presentando 2 enlaces tipo vanadil (V=O) y 4 enlaces con oxígenos tipo puente (V-O, enlaces tipo Van der Waals). Las distancias de enlace vanadio-oxígeno oscilan entre 1.584 Å (V=O) y 2.027 Å (V-O).

La estructura electrónica del V_2O_5 ha sido la más estudiada del grupo de los óxidos de vanadio. Se han utilizado cálculos Hartree-Fock (HF) [45], cálculos de estructura de bandas y densidad de estados (DOS) [39,46], e investigaciones experimentales mediante espectroscopia de fotoemisión ultravioleta (UPS) y de rayos X (XPS), de absorción de rayos X (XAS), y de electrones Auger (AES) [47-52]. El motivo de los trabajos presentes en la literatura se debe principalmente al interés que suscita su aplicación en diversas tecnologías: interruptores ópticos y eléctricos de activación térmica, sensores de temperatura, etc. En catálisis, son utilizados como catalizadores activos y selectivos en muchas reacciones redox y procesos ácido-base [53,54]. En la Figura 3.6 puede observarse la Densidad de Estados total (DOS) para el V_2O_5 semiconductor (másico). Existen dos bandas de conducción: una se encuentra 2eV por encima del nivel de Fermi, mientras que la otra aparece 0.5 eV por debajo de la sub banda superior de conducción.



a)



b)

Figura 3.5. a) Celda unidad del V_2O_5 , b) octaedro VO_6 elemental, con distancias V-O no equivalentes, en Å [44]. Los átomos de V y O llevan los colores gris y rojo, respectivamente.

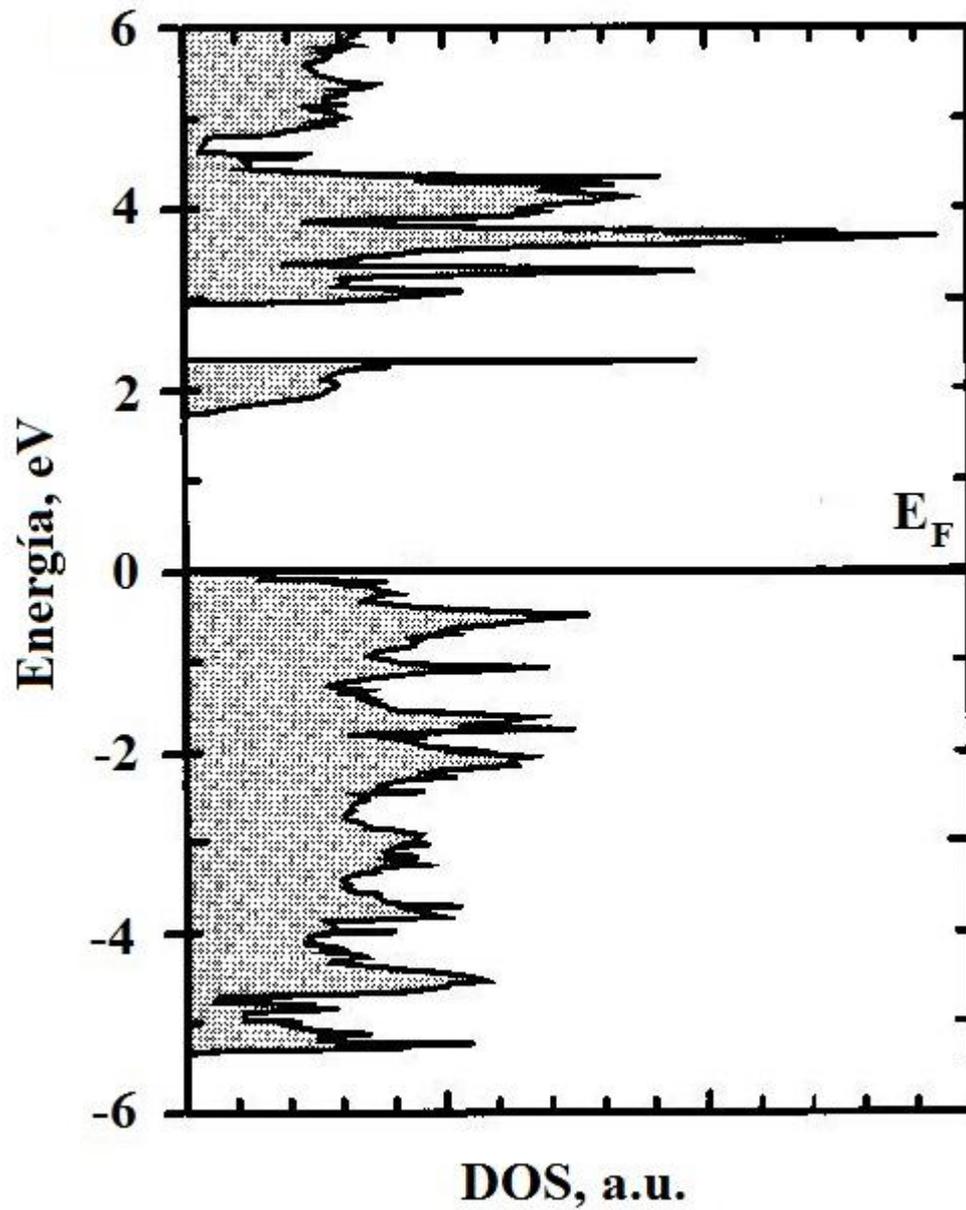


Figura 3.6. Densidad de Estados (DOS) total de la fase semiconductora del V_2O_5 [39].

3.2. Óxidos simples de V y Sb

Esta última banda tiene un carácter $V(3d_{xy})$ dominante, con pequeñas contribuciones $O(2p_{xy})$. Existen discusiones en la literatura acerca de este desdoblamiento de bandas [46,55,56], ya que la presencia de este fenómeno indicaría que es posible la excitación a estados electrónicos localizados. Esto resulta de gran interés en experimentos de absorción óptica y conductividad en el V_2O_5 . La banda de valencia (debajo del nivel de Fermi) tiene un ancho de 5.5 eV, medida que ha sido verificada por Hermann y col. [57] mediante espectroscopia de emisión ultravioleta sobre V_2O_5 .

La banda de valencia del V_2O_5 está constituida por contribuciones de estados $O(2p)$ y $V(3d)$. Cabe destacar que las contribuciones $O(2p)$ a la banda de valencia se dividen dependiendo de la coordinación de cada tipo de átomo de oxígeno presente en la estructura. Así, los oxígenos di y tricoordinados dominan en las regiones altas y bajas de la banda de valencia, mientras que en la parte central dominan los estado p de los oxígenos de coordinación simple.

Existen además numerosos trabajos dedicados a comprender el comportamiento catalítico superficial del V_2O_5 [44], en reacciones de adsorción de NH_3 [58], y de agua [59]. Recientemente se ha propuesto la utilización de $V_2O_5-WO_3$ impregnado en nanotubos de titanio ($H_2Ti_3O_7$) para mejorar la actividad en reacciones de reducción catalítica selectiva (SCR) [60]. El campo de acción del V_2O_5 es amplio y aún abierto a investigaciones en desarrollo.

3.2.4. Sb_2O_3 (trióxido de antimonio)

Este óxido es un miembro importante del grupo de los materiales semiconductores, y ha sido ampliamente utilizado en agentes catalíticos, retardadores de fuego, sensores y como material de ánodos en baterías de Li-ion [61- 63]. La utilización como agente

3.2. Óxidos simples de V y Sb

retardante de llama, se extiende a plásticos en general, cauchos, fibras textiles, telas, papeles, pinturas, etc. Es también utilizado como componente de las formulaciones de esmaltes. Incrementa la dureza y resistencia química de los enlozados y es opacificador en esmaltes para cerámicas. Su característica de agente decolorante se utiliza en la industria del vidrio en agregados entre el 0.1 y 2 %. La participación del Sb_2O_3 en la composición de vidrios coloreados disminuye la sensibilidad de los mismos a los cambios de color por exposición a la luz solar. Además, se usa en aplicaciones de iluminación fluorescente.

En el sistema Sb_2O_3 , se ha reportado la existencia de dos fases cristalinas diferenciadas: $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (senarmonita, ver Figura 3.7) y $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (valentinita, ver Figura 3.8). La fase $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ es estable a bajas temperaturas ($T < 570$ K) y presenta una estructura cúbica, con un parámetro de celda $a = 11.1519$ Å, basada en especies Sb_4O_6 , donde aparecen pirámides $\text{SbO}_3(\text{E})$ conectadas por sus esquinas, formando una estructura tipo “jaula” (E representa un par de electrones libres). La fase $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ es estable a temperaturas superiores a 570 K, y su estructura es ortorrómbica (parámetros de red $a = 4.911$ Å, $b = 12.464$ Å, $c = 5.412$ Å, 4 moléculas por celda unidad [64]), compuesta por pirámides $\text{SbO}_3(\text{E})$ formando una estructura de cadenas dobles, con eslabones formados por 4 pirámides [65,66].

Se ha puesto especial atención a las propiedades ópticas y electrónicas, así como a sus aplicaciones potenciales en micro y nanoestructuras. Presenta una resistencia eléctrica muy alta, lo que lo hace atractivo para su uso en celdas solares, pantallas planas, etc. De la misma forma, se han reportado varios métodos de síntesis de Sb_2O_3 [68-81], y es conocido que las propiedades dependen fuertemente del método de síntesis utilizado [82].

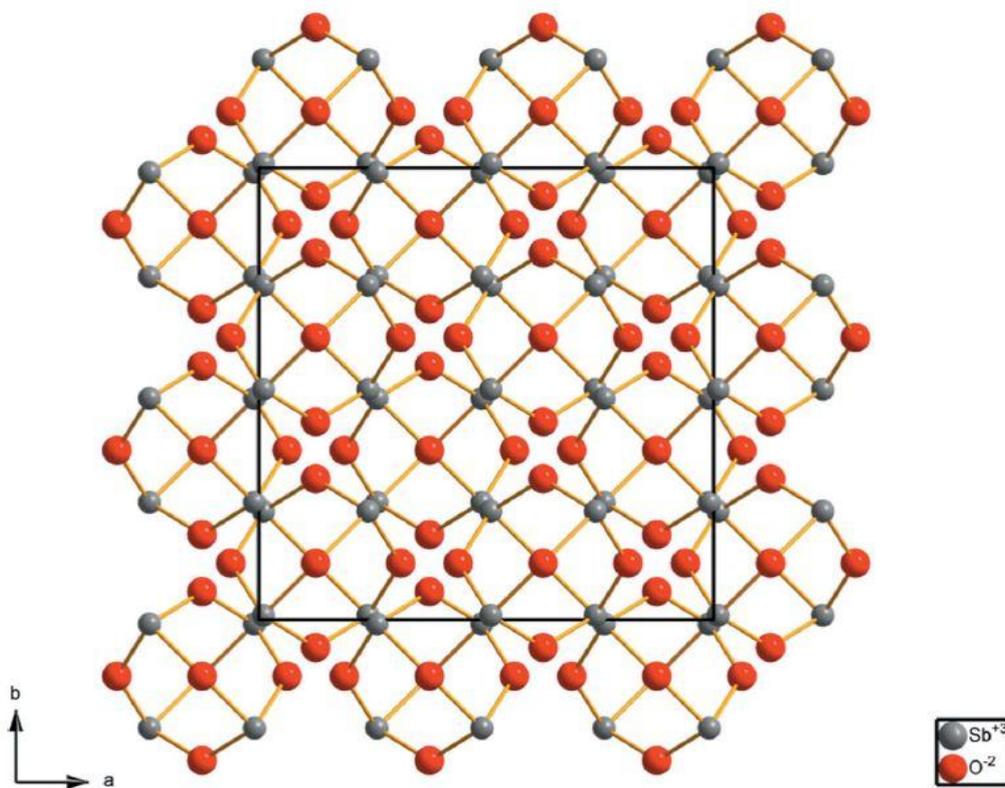


Figura 3.7. Diagrama de empaque de la senarmonita (α - Sb_2O_3 , $T < 570$). Vista en perspectiva a lo largo del eje c [67].

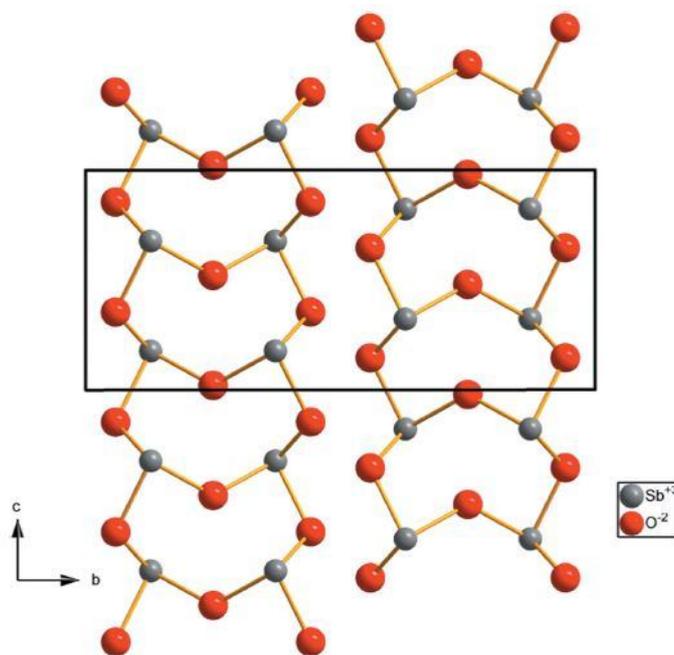


Figura 3.8. Diagrama de empaque de la valentinita (β - Sb_2O_3 , $T > 570$). Vista en perspectiva a lo largo del eje a [67].

3.2. Óxidos simples de V y Sb

Desde el punto de vista de su estructura electrónica, en la Figura 3.9 se presenta la densidad de estados del Sb_2O_3 . La parte más baja de la banda de conducción (región 4), presenta un ancho de 5.5 eV, y está compuesta principalmente por estados $\text{Sb}(5s)$ y $\text{O}(2p)$ antienlazantes. Por otra parte, la banda de valencia (región 3) tiene un carácter $\text{O}(2p)$ predominante, excepto en su parte superior (cercana al nivel de Fermi), donde se mezclan estados $\text{O}(2p)$ con estados $\text{Sb}(5s)$ y $\text{Sb}(5p)$. El fondo de la banda de valencia (alrededor de -8 eV) está formada por las contribuciones enlazantes de los estados $\text{Sb}(5s)$ y $\text{O}(2p)$.

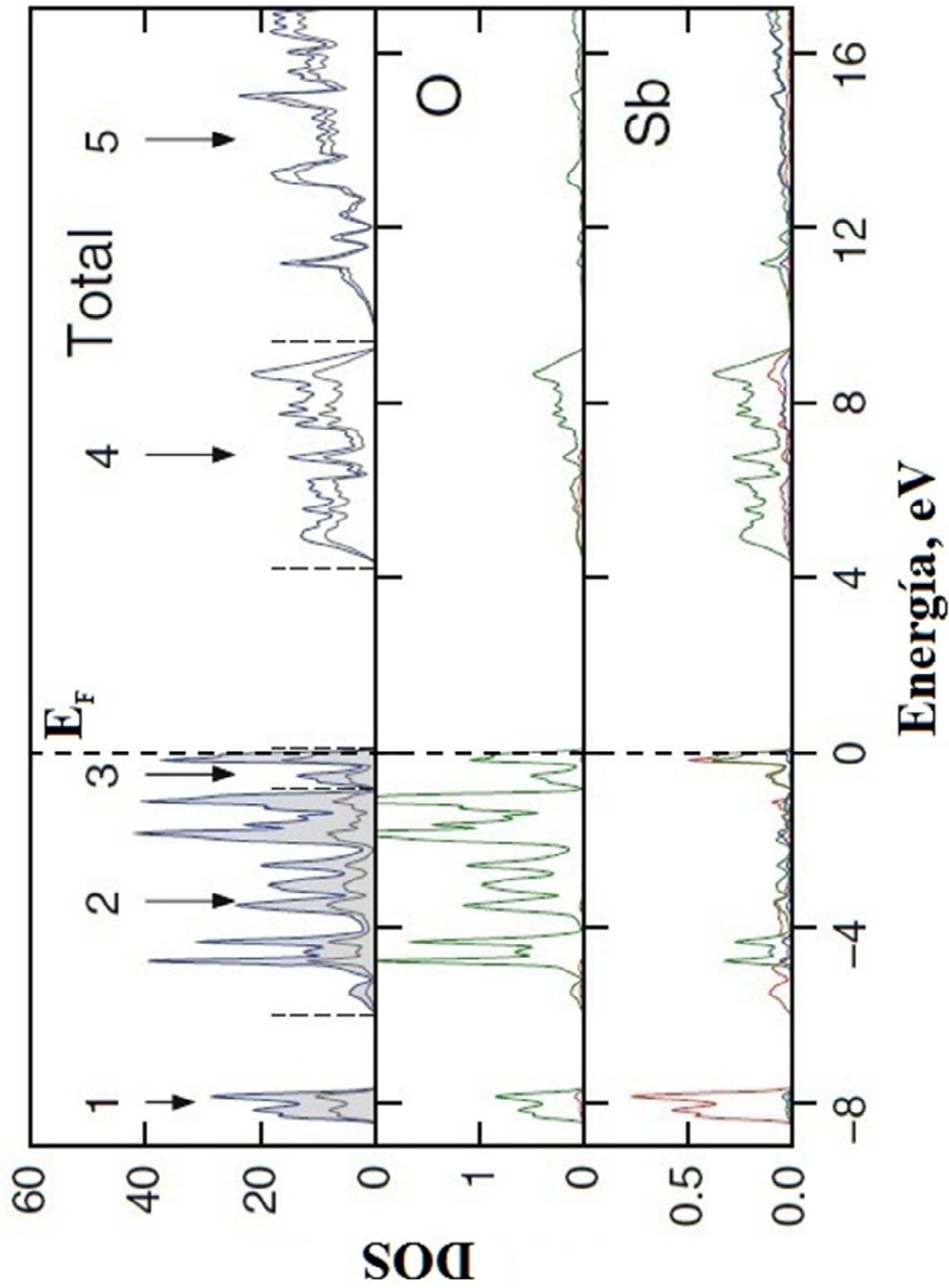


Figura 3.9. Densidad de estados de la fase α - Sb_2O_3 . Los gráficos inferiores muestran las contribuciones atómicas y orbitales. Las curvas rojas, verdes y azules denotan estados atómicos s, p y d, respectivamente.

3.2.5. Sb_2O_4 (tetróxido de antimonio)

Los óxidos de antimonio estabilizados en matrices con estructura tipo rutilo han mostrado gran actividad y selectividad en la (am)oxidación de olefinas [83]. La especie activa durante estas reacciones es el Sb^{5+} , aunque se reduce rápidamente cuando no se encuentra en una matriz tipo rutilo, la cual cumple un rol fundamental al estabilizar los iones antimonio superficiales en la forma de especie $\text{Sb}^{5+}=\text{O}$.

Los óxidos de Sb usualmente se sintetizan por precipitación, al neutralizar soluciones acuosas de SbCl_5 con NH_3 . Seguidamente, el precipitado se seca y calcina en aire, a temperaturas de entre 300°C y 900°C . De esta forma, se obtiene Sb_2O_5 con estructura cúbica [84], que a temperaturas mayores se transforma en Sb_2O_4 . Este óxido presenta 2 fases (α y β - Sb_2O_4). Además, se ha reportado la formación de α - Sb_2O_4 mediante calcinación a 600°C de muestras de Sb_2O_3 [85].

La fase α - Sb_2O_4 cristaliza produciendo una estructura ortorrómbica ($a=5.434 \text{ \AA}$, $b=4.809 \text{ \AA}$, $c=11.779 \text{ \AA}$), mientras que la fase β - Sb_2O_4 presenta una estructura monoclinica ($a=12.057 \text{ \AA}$, $b=4.835 \text{ \AA}$, $c=5.384 \text{ \AA}$) [86]. En la fase α - Sb_2O_4 pueden distinguirse dos tipos de átomos de Sb: i) pentavalentes y, ii) trivalentes. Los átomos pentavalentes (Sb^{5+}) coordinan con 6 átomos de oxígeno, situados en los vértices de un octaedro ligeramente distorsionado. Al mismo tiempo, los átomos trivalentes (Sb^{3+}) presentan un par de electrones libre (E), y se enlazan a 4 átomos de oxígeno situados a distancias de entre 2.0 y 2.2 \AA . A pesar de que estos átomos de oxígeno no son coplanares, el poliedro resultante puede pensarse como una pirámide tetragonal $\text{Sb}^{3+}\text{O}_4(\text{E})$ que contiene un átomo de Sb trivalente en el centro, 4 átomos de oxígeno formando la base, y el par de electrones libres constituyendo el vértice restante.

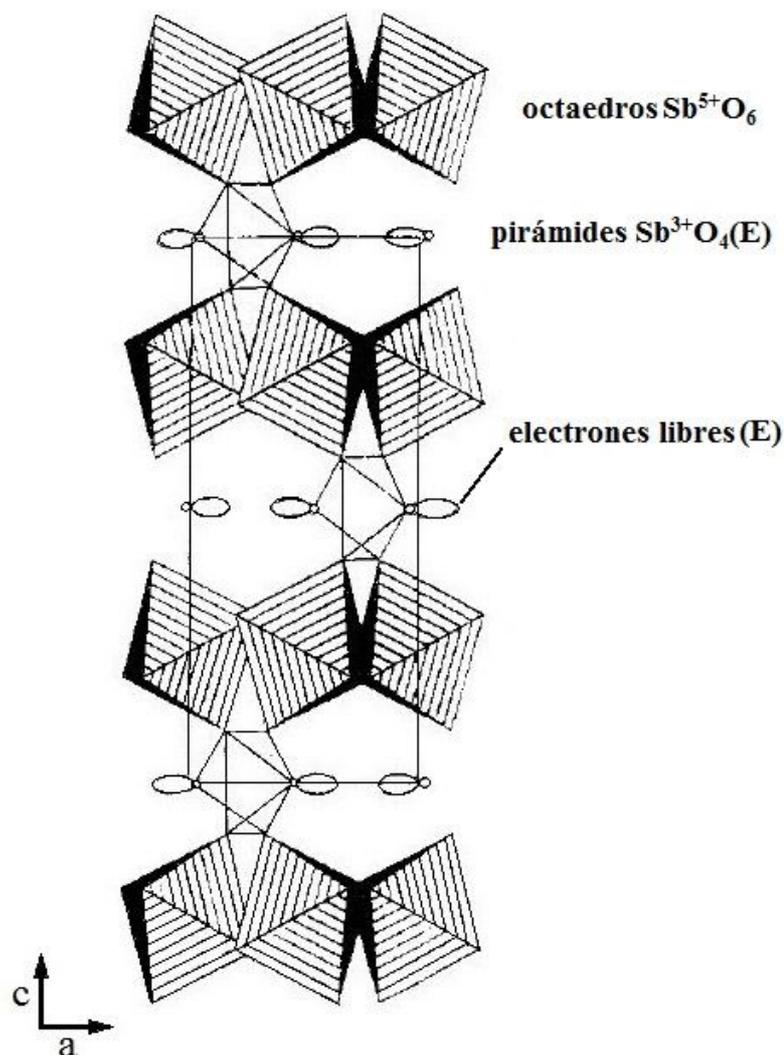


Figura 3.10. Vista *ac* de la celda unitaria ortorrómbica de la fase $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ [86].

Los octaedros Sb^{5+}O_6 se coordinan compartiendo vértices y formando capas, y las capas se unen mediante pares de átomos Sb^{3+} . Las pirámides $\text{Sb}^{3+}\text{O}_4(\text{E})$ se unen entre sí compartiendo 2 átomos de oxígeno, y forman capas paralelas alternadas a las capas de octaedros Sb^{5+}O_6 . En la figura 3.10 se muestra la geometría resultante.

La estructura monoclinica $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ puede parecer similar a la de la fase $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$, si los parámetros *a* y *c* de la celda se intercambian. La diferencia principal radica en los ángulos de la celda unitaria (en la estructura ortorrómbica los tres ángulos son de 90° , mientras que en la monoclinica, dos se mantienen en ese valor, mientras el restante tiene

3.2. Óxidos simples de V y Sb

un valor diferente). En la fase β - Sb_2O_4 , los átomos Sb^{3+} se sitúan en ejes dobles, y los átomos Sb^{5+} ocupan centros de simetría, resultando en octaedros Sb^{5+}O_6 menos distorsionados que en la fase α - Sb_2O_4 . En este caso, las capas de octaedros Sb^{5+}O_6 son paralelos al plano bc , mientras que las filas de pares Sb^{3+} se ubican a lo largo de la dirección c .

En la Figura 3.11 se muestra la DOS para las fases α y β del Sb_2O_4 , incluyendo las densidades de estado proyectadas de los átomos que las constituyen, así como su composición orbital. En el caso de la fase α - Sb_2O_4 (Figura 3.11a), la banda de valencia puede dividirse en 3 regiones (I, II y III). Las regiones I y II son dominadas por estados $\text{Sb}(5s)$ y $\text{O}(2p)$, sin embargo, el tope de la región muestra contribuciones de estados $\text{Sb}(5p)$. La región I contiene principalmente estados $\text{Sb}(5s)$, mientras que la región II (que se extiende hasta el tope de la banda de valencia) contiene estados $\text{Sb}(5p)$. El pico de $\text{Sb}(5p)$, centrado en -5.5 eV, disminuye al aproximarse al tope de la banda de valencia. La DOS total y las DOS parciales para la fase β - Sb_2O_4 es muy similar a la de la fase α - Sb_2O_4 . La diferencia principal entre ambas formas polimorfas es la reducción en el ancho de los picos, producida por la mayor simetría observada en los entornos de coordinación del Sb en la estructura β .

Las aplicaciones del Sb_2O_4 son variadas. Al igual que otros óxidos de antimonio, se usa como retardador de llama en polímeros, pero además tiene utilidad como colorante de alta eficiencia en pigmentos, pinturas, adhesivos y en materiales para recubrimientos industriales [87].

En años recientes, la preocupación por la contaminación del medio ambiente ha disparado el interés en óxidos metálicos como agentes de degradación de contaminantes. Algunas investigaciones han reportado diversos tipos de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos [88-95]. En este sentido Jamal y col. [96]

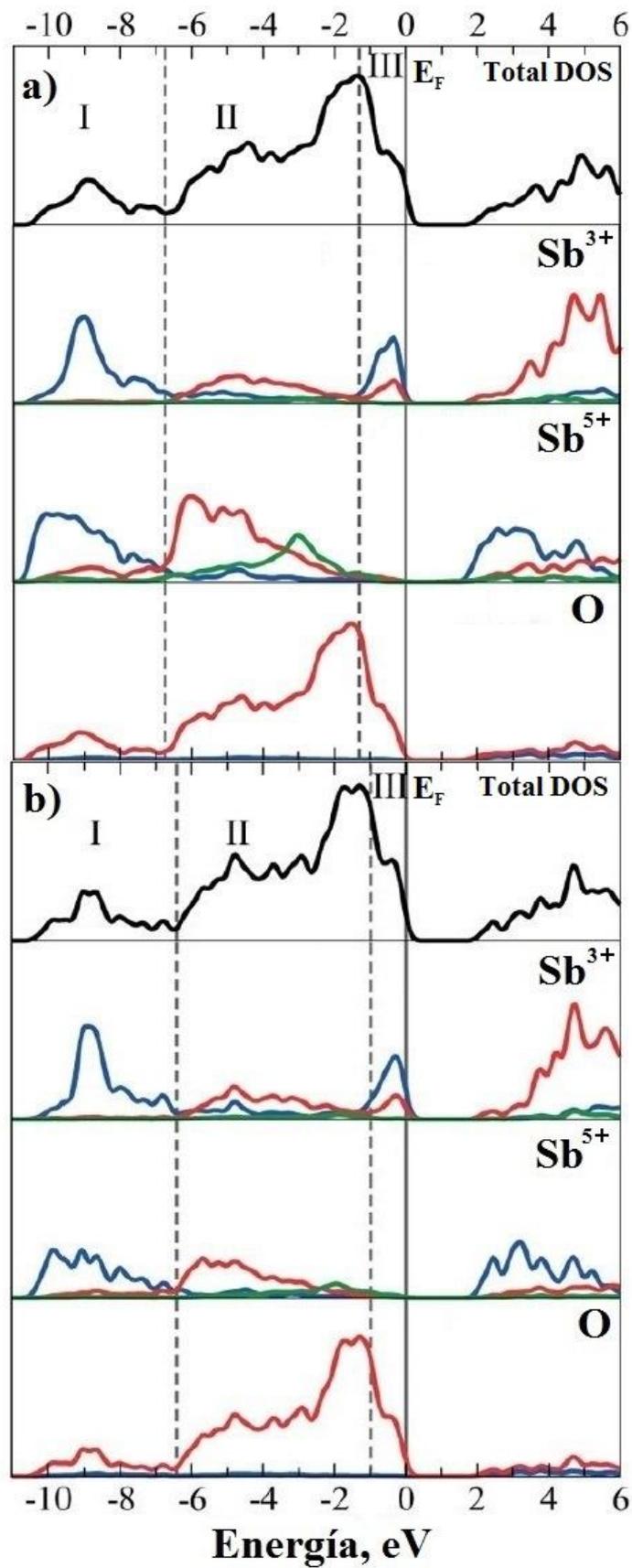


Figura 3.11. Densidad de estados (DOS) para el Sb_2O_4 , a) α - Sb_2O_4 y, b) β - Sb_2O_4 . Los estados s , p y d son representados con colores azul, rojo y verde, respectivamente.

han explorado la capacidad del α - Sb_2O_4 como degradante fotocatalítico, haciendo hincapié en sus propiedades ópticas. Adicionalmente, el Sb_2O_4 es utilizado ampliamente como catalizador, con otros óxidos metálicos (Fe_2O_3 y MoO_2) en la oxidación y amoxidación de hidrocarburos [97-101].

3.3. El antimonato de vanadio ($VSbO_4$)

Desde hace más de 20 años, los óxidos de V-Sb han recibido gran atención, debido a sus propiedades catalíticas en reacciones de oxidación selectiva y amoxidación de hidrocarburos [1-4]. La síntesis del $VSbO_4$ fue reportada inicialmente por Birchall y Sleight [102], quienes observaron una estructura tetragonal tipo rutilo (isoestructural con el $FeSbO_4$) en la que el catión Sb se encuentra como Sb^{5+} , mientras que del análisis de valencia surge que el vanadio tendría el estado de oxidación V^{3+} . A partir de este modelo, investigaciones subsiguientes han utilizado una supercelda tetragonal trirutilo para estudiar y modelar teóricamente la estructura tridimensional del antimonato de vanadio [103-105]. En la Figura 3.12 se muestra la supercelda tetragonal trirutilo. De forma experimental, Berry y col. [106] han obtenido parámetros de red $a = b = 4.636 \text{ \AA}$ y $c = 9.144 \text{ \AA}$. La estructura correspondiente contiene las combinaciones metal-oxígeno más probables reportadas por Hansel y col. [107]. Cada celda tipo rutilo presenta átomos metálicos coordinados con 6 átomos de oxígeno (formando un octaedro), mientras que los átomos de oxígeno enlazan con 3 átomos metálicos. La estructura tridimensional resulta en un arreglo de octaedros MO_6 que comparten aristas y vértices. Las estructuras de los óxidos metálicos de V y Sb presentadas en las secciones anteriores muestran entornos de coordinación y estructuras similares.

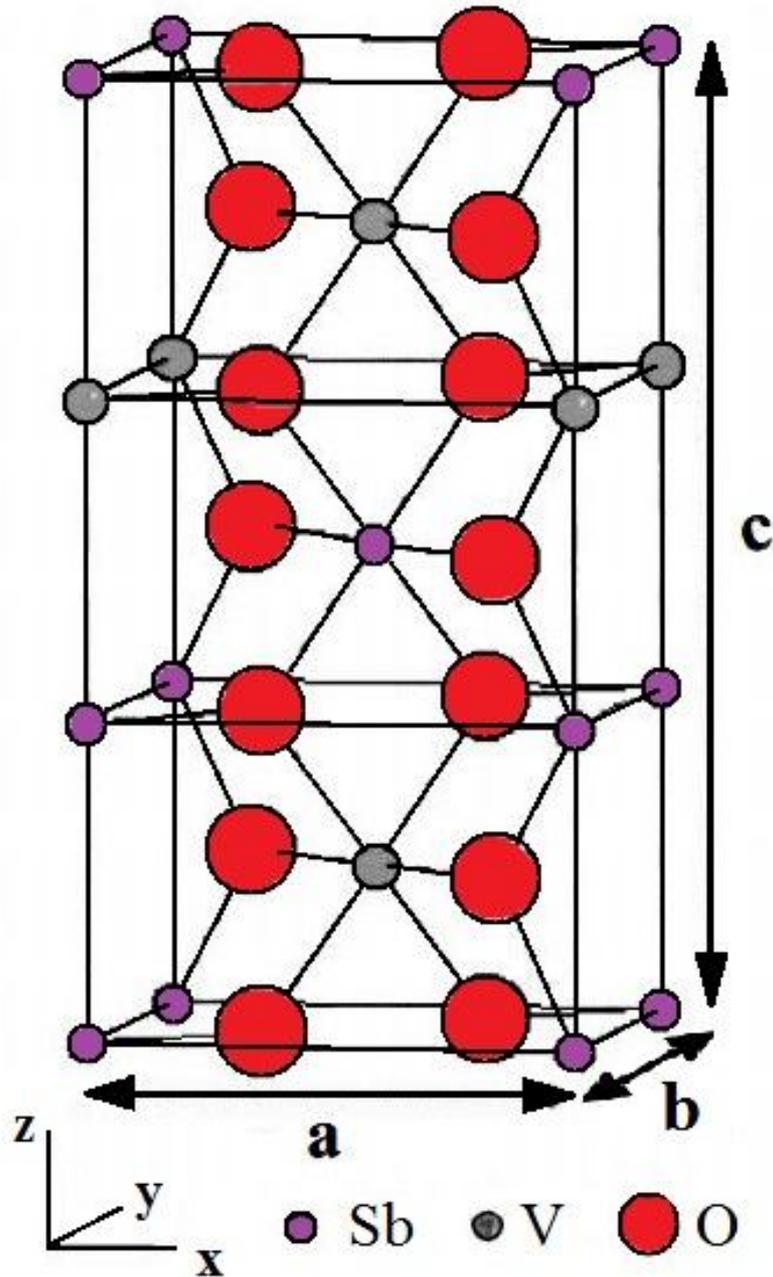


Figura 3.12. Supercelda tetragonal tipo trirutilo del $VSbO_4$. [108]

Adicionalmente, se ha reportado que las características estructurales del antimonato de vanadio dependen de la relación Sb/V [102]. Para relaciones Sb/V=1, se ha reportado una estructura tipo rutilo con diferentes combinaciones probables metal-oxígeno [107]: $OSb_2\Box$, $OSbV\Box$ y $OV_2\Box$ (\Box denota una vacancia catiónica). En este

3.3. El antimonato de vanadio ($VSbO_4$)

sentido, Messina y col. [109] han analizado la influencia de las vacancias catiónicas en las propiedades catalíticas de la superficie $VSbO_4(110)$ en la adsorción de tolueno.

En cuanto a la estructura electrónica del $VSbO_4$, la densidad de estados total de su estructura tridimensional se presenta en la Figura 3.13. Esta muestra bandas O(2s), O(2p), Sb y V bien diferenciadas [104]. La banda a -24 eV está formada fundamentalmente por orbitales enlazantes O(2s), aunque se advierte la presencia de estados Sb(5s) en el fondo y Sb(5p) en el tope. La contribución de V(3d) en esta zona es débil. A niveles más altos de energía, aparece una pequeña banda (entre -10 y -7 eV) que corresponde a estados Sb(5s), mientras que entre -7 y -4 eV se pueden encontrar contribuciones de los estados O(2p) provenientes de los enlaces O-metal, y en menor medida de Sb(5p) y V(3d). Aún menores son los aportes de los orbitales Sb(5p) a -5 eV.

El pico que se observa al nivel de Fermi corresponde a orbitales V(3d), mientras que las bandas V(4s) y V(4p) se encuentran en niveles muchos más altos de energía y se encuentran desocupadas.

El TiO_2 (que también presenta estructura tipo rutilo) es un semiconductor con un amplio band-gap (3 eV), cuyas propiedades han sido bien descritas mediante cálculos de densidad de estados. Sin embargo, el VO_2 (de estructura similar al TiO_2) es un ejemplo de óxido con comportamiento metálico y semiconductor, como se describió anteriormente. Es por esto, que se infiere que la presencia de vanadio en el $VSbO_4$ es la causa del pico que aparece al nivel de Fermi en la figura 3.13. De la misma manera, en la estructura del TiO_2 hay infinitas cadenas de octaedros MO_6 (M: metal), compartiendo sus aristas a lo largo del eje c, con distancias metal-metal relativamente grandes [110, 111]. La estructura tipo rutilo del $VSbO_4$ presenta los niveles O(2s) y O(2p) bien diferenciados, y no muestra interacciones importantes O-O, Sb-Sb y V-V, con distancias sustanciales para los enlaces mencionados [104].

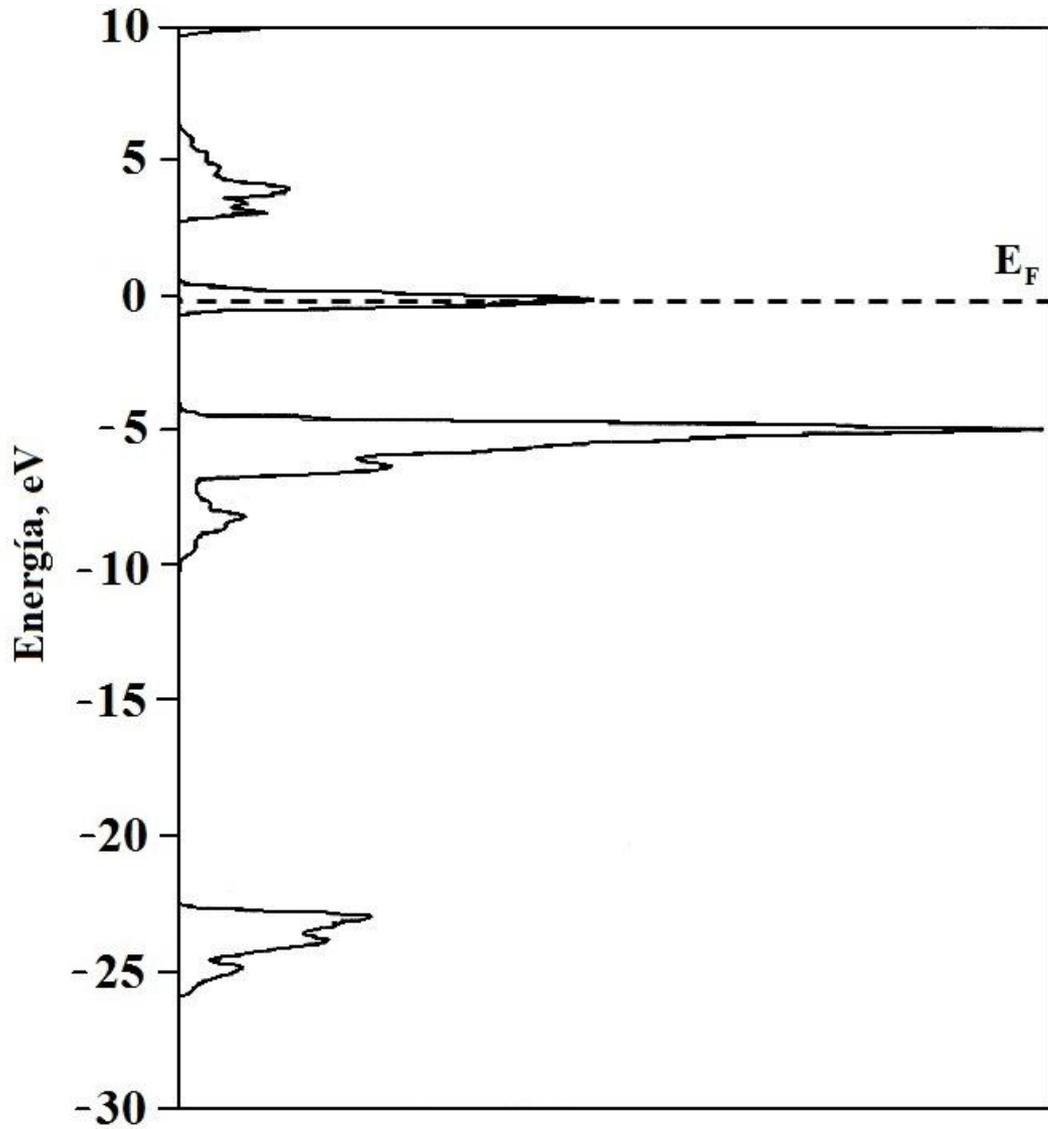


Figura 3.13. Densidad de estados (DOS) para la estructura tridimensional del VSbO_4 . La línea punteada indica el nivel de Fermi [104].

3.4. Estructura y reactividad de los óxidos de V y Sb

Los óxidos de V y Sb muestran estructuras y reactividad similares a las de los catalizadores óxidos mixtos basados en Sb [83] y en Fe, particularmente el antimonato de hierro (FeSbO_4) [84,112-114]:

1. Las dos fases cristalinas que se presentan con la fase tipo rutilo M-antimonato (M indica metal) y la fase α o β - Sb_2O_4 (el óxido de antimonio sólo se detecta para relaciones $\text{Sb}/\text{M} > 1$).
2. Se requiere exceso de antimonio con respecto a la relación estequiométrica para que el óxido del metal reaccione en su totalidad con el óxido de antimonio.

Del estudio de la naturaleza de la fase activa de los antimonatos, surgen dos hipótesis [115]: i) las que indican que se produce una reacción entre la fase rutilo y el Sb_2O_4 , formándose así una superestructura tri-rutilo, y ii) las que no consideran que se produce una modificación estructural específica, pero que suponen que existen sitios entre las fases, las cuales cooperan entre sí, y que el exceso de óxido de antimonio evita la formación de fases laterales no selectivas.

No existen evidencias concluyentes de estas dos hipótesis, pero existen características típicas de los catalizadores ricos en Sb [83]: i) al removerse el Sb_2O_4 cristalino (con una solución diluida de HCl), la oxidación de alquenos no se ve afectada, y ii) la existencia de sitios Sb^{5+} parece ser crítica. Se ha observado que la fase Sb^{5+} es activa y selectiva en la amoxidación de alquenos, pero si no es reoxidada por oxígeno

3.4. Estructura y reactividad de los óxidos de V y Sb

gaseoso, se convierte de forma irreversible a Sb_2O_4 . Además, en los catalizadores frescos, la fase Sb^{5+} se encuentra sobre la fase rutilo (incluso para relaciones Sb/M cercanas a 1), pero se transforma rápidamente a Sb_2O_4 durante los estudios catalíticos. Esto provoca una disminución en el desempeño catalítico. Además, los parámetros de la celda unidad se modifican, cuando el óxido de antimonio se encuentra en exceso. Todos estos hechos sugieren que, tanto la reestructuración superficie/seno del sólido para formar fases ricas en Sb, así como la formación de óxidos no estequiométricos tipo rutilo, son determinantes en la reactividad de la superficie de los catalizadores tipo rutilo enriquecidos en Sb [83].

Los catalizadores frescos basados en óxidos de V y Sb, se caracterizan por la existencia de dos tipos de fases cristalinas:

i) fase antimonato de vanadio tipo rutilo (VSbO_4),

ii) fase α ó β - Sb_2O_4 .

Dependiendo de la preparación y de la temperatura de calcinación, se encuentra presente la fase α ó β del Sb_2O_4 [116]. Además, sobre los cristales de antimonato de vanadio se observa una sobrecapa de óxidos de V^{5+} y Sb^{5+} dispersos, en muestras frescas, luego de la calcinación. Al incrementar la relación Sb/V, se aprecia un cambio en las cantidades relativas de las fases amorfas, y el sistema cambia de monofásico a bifásico. El óxido de V^{5+} no desaparece totalmente, aunque exista un gran exceso de antimonio [116].

Para los catalizadores óxidos de V y Sb, es crítica la naturaleza de la fase rutilo. Esta depende de las condiciones de preparación y en particular, de la presión parcial de

3.4. Estructura y reactividad de los óxidos de V y Sb

oxígeno en el tratamiento térmico. Cuando reaccionan cantidades equimolares de V_2O_5 y Sb_2O_3 , en aire a 800 °C, se forma la fase $V_{0.92}Sb_{0.92}O_4$, mientras que cuando se lleva a cabo la preparación en un tubo cerrado, se forma la fase $V_{1.05}Sb_{0.95}O_4$ [102].

Se ha reportado la formación de antimonato de vanadio monofásico no estequiométrico de fórmula $VSb_{1-y}O_{4-1.5y}$ ($0 < y < 0.1$), mediante el mezclado equimolar de los óxidos de Sb^{3+} y V^{5+} a 750 °C [117].

Posteriormente se informó la formación de dos fases reducidas, dependiendo del procedimiento de preparación [118,119]. La preparación en un tubo cerrado o con flujo de nitrógeno comercial, genera una fase de composición $VSb_{1-y}O_{4-2y}$ ($0 < y < 0.1$), mientras que con flujo de oxígeno libre de nitrógeno, genera la composición $VSb_{1-y}O_{4-1.5y}$ ($0 < y < 0.1$). La principal diferencia entre estas fases radica en que, en presencia de oxígeno, los parámetros de celda presenta valores $a = b$ expandidos y c contraído.

Por otra parte, se ha reportado la formación de antimonato de vanadio no estequiométrico, aunque solo se ha observado expansión de los parámetros $a = b$ (celda tetragonal) y la contracción de c para un crecimiento (posiblemente epitaxial) del antimonato de vanadio sobre β - Sb_2O_4 [120]. Además, se ha indicado que en el $V_{1-a}Sb_{1-a}O_4$ (formado por crecimiento epitaxial), el octaedro metal-oxígeno está comprimido con respecto al octaedro simétrico del antimonato de vanadio, a causa posiblemente del exceso de Sb.

Estos resultados sugieren que la presión parcial de oxígeno no es el único factor que determina la estructura de la fase antimonato de vanadio.

Originalmente, se consideró que en la fase $VSbO_4$, los cationes vanadio y antimonio se encontraban en estados de oxidación V^{5+} y Sb^{3+} [121]. En oposición a esto, el estudio Mössbauer del antimonio reportó que se encontraba como Sb^{5+} [102].

3.4. Estructura y reactividad de los óxidos de V y Sb

En el caso del estudio del estado de oxidación del vanadio, estudios de resonancia ESR (*Electron Spin Resonance*) de las diferentes fases formadas en el sistema V-Sb-O (según el método de preparación), han concluido que los antimonatos oxidados de fórmula $V_{1-y}Sb_{1-y}O_4$ ($0 < y < 0.1$), presentan un espectro que indica la presencia de V^{4+} [122]. Los antimonatos de vanadio preparados en nitrógeno de fórmula $VSb_{1-y}O_{4-2y}$ y $VSb_{1-y}O_{4-2y}$ ($0 < y < 0.1$) contenían V^{3+} .

Resultados posteriores, reportaron que la estructura rutilo catión-deficiente preparada en aire, presenta valencias mixtas, originando la composición $Sb_{0.92}^{5+}V_{0.28}^{3+}V_{0.64}^{4+}\square_{0.16}O_4$ (\square denota vacancias catiónicas) [107]. Las sumas de valencias, a partir de las longitudes de enlace experimentales, indicaron que los cationes se encontraban en estados de oxidación Sb^{5+} y V^{3+}/V^{4+} . Adicionalmente, los cálculos de valencia de los enlaces, permitieron sugerir que el entorno más favorable para un átomo de oxígeno asociado a una vacancia metálica sería $OSb_2\square$.

En los catalizadores de antimonato de vanadio preparados por reacción redox en una solución (conteniendo Sb^{3+} y V^{5+}) y calentada en aire o bajo vacío, se encontró (mediante análisis químico de estados de valencia del vanadio y antimonio) que la fase rutilo es un óxido de valencia mixta con una proporción V^{3+}/V^{4+} de alrededor de 1/3 [2].

La síntesis de antimonato de vanadio en un flujo de gas con relaciones variables O_2/N_2 , produce series $Sb_{0.9}V_{0.9+x}\square_{0.2-x}O_4$ ($0 < x < 0.2$) no estequiométricas de tipo rutilo, con cantidades variables de α - Sb_2O_4 [123]. La relación V^{3+}/V^{4+} aumenta de forma progresiva desde el miembro final oxidado $Sb_{0.9}^{5+}V_{0.1}^{3+}V_{0.8}^{4+}\square_{0.2}O_4$ al miembro final reducido $Sb_{0.9}^{5+}V_{0.9}^{3+}V_{0.2}^{4+}\square_{0.2}O_4$. Adicionalmente, se observó la contracción de los parámetros $a = b$ y la expansión de c . La proporción de V^{3+}/V^{4+} está de acuerdo con los resultados obtenidos por análisis químico [2].

3.4. Estructura y reactividad de los óxidos de V y Sb

Los resultados señalan que el cambio en los parámetros de la celda como función de la proporción Sb/V y del tratamiento térmico, no puede relacionarse solamente con la formación de un ordenamiento catiónico tal como en la estructura tri-rutilo [115]. A pesar de esto, las investigaciones citadas solo se refieren a muestras preparadas por reacción de mezclas equimolares de Sb_2O_3 y V_2O_5 a temperaturas de 800 °C o más. Estas condiciones son diferentes a las de preparación de los catalizadores óxidos de V y Sb.

Puede afirmarse entonces que existen cuestiones todavía abiertas, como la estructura exacta de la fase activa de antimonato de vanadio, la dependencia con la relación Sb/V, el método de preparación, el tratamiento térmico y la composición de la fase gas.

Los primeros estudios sobre los intermediarios superficiales en la amoxidación de propileno sobre antimonatos reportaron que los sitios activos del FeSbO_4 están constituidos por átomos de oxígeno puente, que conectan a dos cationes Sb^{5+} y dos cationes Sb^{3+} [124]. Adicionalmente, los sitios que insertan O están asociados a dos cationes Sb^{5+} y los sitios que abstraen H están enlazados a dos cationes Sb^{3+} .

Otros estudios sobre el comportamiento catalítico del óxido de Fe-Sb en la amoxidación de propano y propeno, muestran que el exceso de óxido de Sb superficial provoca un cambio en las cantidades relativas de las especies oxígeno nucleofílicas y electrofílicas [125].

Otros estudios han indicado que en la amoxidación de tolueno con antimonato de vanadio, los sitios V participan en la activación del tolueno, mientras que los sitios Sb no cumplen un rol específico en el mecanismo de reacción [126]. Por otra parte, en la oxidación selectiva de propano, se ha sugerido que la fase activa del antimonato de vanadio es la fase tipo tri-rutilo con el óxido de Sb^{5+} soportado sobre la misma,

indicándose que el vanadio tiene un papel en la activación del propano y en la reoxidación de antimonio [127].

El comportamiento selectivo del óxido de V-Sb, ha sido asociado con la creación de sitios antimonio suprasuperficiales sobre el antimonato de vanadio, creados a partir de la migración de Sb desde la fase α -Sb₂O₄ durante la reacción [3,4,98,128,129]. Estos sitios provocarían el aislamiento de centros vanadio superficiales.

El efecto de aislamiento de los centros vanadio, que reemplaza cadenas V-O-V por V-O-Sb, se ha utilizado para interpretar el buen desempeño del antimonato de vanadio en la oxidación selectiva de parafinas y en particular, en la amoxidación selectiva de parafinas [130].

Así mismo, al avanzar la reacción de amoxidación de propano, la dilución y aislamiento de los centros vanadio en la fase VSbO₄, inducidos al sustituir el V por elementos como Al, Ti o W, produce mejoras en la selectividad hacia acrilonitrilo, pero la actividad decrece [131].

La hipótesis del sitio aislado permite explicar algunos comportamientos catalíticos, pero es inconsistente con lo propuesto por Centi y col. [115]: i) el rol del Sb en el mecanismo de reacción, ii) el efecto del método de preparación en las características catalíticas y iii) los datos de reactividad de otros catalizadores tipo rutilo (análogos en su estructura), ricos en Sb [132,133].

La no estequiometricidad del antimonato de vanadio ha atraído mucha atención, tanto para el estudio de la reactividad superficial, como de las características de los catalizadores óxidos de V-Sb durante la (am)oxidación de propano [115]. La modificación de la estructura octaédrica metal-oxígeno, deriva en una fase rutilo VSbO₄ rica en Sb, la cual puede evidenciarse en un cambio en las características superficiales y en la reactividad. Lo esperable es un incremento en el carácter ácido de Brønsted de los

átomos de oxígeno ecuatoriales y en la labilidad del carácter redox de los átomos de oxígeno apicales (Figura 3.14). Entonces, si se considera el mecanismo de conversión de propano sobre los óxidos de V-Sb, es esperable que estas modificaciones superficiales favorezcan la transformación selectiva del propano (originando el intermediario propeno, mediante abstracción de H) más que el ataque oxidativo por parte de los átomos de oxígeno superficiales al grupo metilo del propano, que produce la formación de óxidos de carbono.

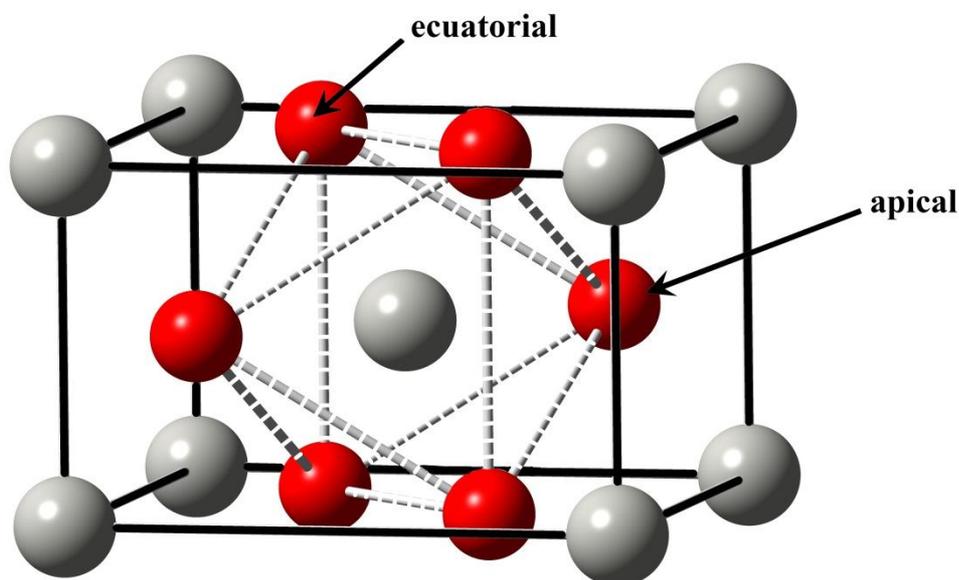


Figura 3.14. Estructura rutilo. Octaedro metal-oxígeno en la celda unitaria.

Los átomos de metal y oxígeno se representan con los colores gris y rojo, respectivamente.

Aun no se ha alcanzado la comprensión total de la química estructural y superficial de los catalizadores óxidos de V-Sb, ni su relación con el comportamiento catalítico, debido a la gran complejidad que presenta. Es así que las investigaciones en esta tesis intentan abordar el problema en algunos de sus aspectos fundamentales utilizando

3.4. Estructura y reactividad de los óxidos de V y Sb

modelos que permiten entender el peso relativo de los diferentes factores que determinan el comportamiento catalítico del VSbO₄ en la amoxidación del propileno.

Bibliografía

- [1] A.T. Guttman, R.K. Grasselli, J.F. Brazdil; U.S. Patents 4784979 (1988) and 4879264 (1989).
- [2] G. Centi, E. Foresti, F. Guarneri; *New Developments in Selective Oxidation II*, Volume 82, p. 281. (V. Cortés Corberán and S. Vic Bellón, eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, 1994.
- [3] R. Nilsson, T. Lindblad, A. Andersson; *J. Catal.* **148**, 501-, 1994.
- [4] R. Nilsson, T. Lindblad, A. Andersson, C. Song, S. Hansen; *New Developments in Selective Oxidation II*, Volume 82, p. 283. (V. Cortés Corberán and S. Vic Bellón, eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, 1994.
- [5] S. Bordoni, F. Cavani, F. Trifirò; *La Chimica & L'Industria* **74**, 194-209, 1992.
- [6] D. Adler; *Solid State Chemistry*, Volume 21, p. 1. Academic: New York, 1968.
- [7] N. Mott; *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, 1997.
- [8] J.B. Goodenough; *J. Solid State Chem.* **3**, 490-500, 1971.
- [9] P.A. Cox; *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*. Oxford University Press Inc., New York, 1995.
- [10] C. Petit, J.-M. Frigerio, M. Goldmann; *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 3259-3264, 1999.
- [11] T.D. Manning, I. P. Parkin, M. E. Pemble, D. Sheel, D. Vernardou; *Chem. Mater.* **16**, 744-749, 2004.
- [12] Y. Muraoka, Y. Ueda, Z. Hiroi; *J. Phys. Chem. Sol.* **63**, 965-967, 2002.
- [13] E. Sovero, D. Deakin, J.A. Higgins, J.F. De Natale, S. Pittman; IEEE GaAs Symposium, p. 101, 1990.
- [14] H.-T. Kim, B.-G. Chae, D.-Y. Youn, S.-L. Maeng, G. Kim, K.-Y. Kang, Y.-S. Lim; *New J. Phys.* **6**, 52, 2004.

- [15] M. Fukuma, S. Zembutsu, S. Miyazawa; *Appl. Opt.* **22**, 265-268, 1983.
- [16] E. Caruthers, L. Kleinman, H.I. Zhang; *Phys. Rev. B* **7** 3753-3760, 1983.
- [17] C. Sommers, S. Doniach; *Solid State Communications* **28**, 133-135, 1978.
- [18] M.F. Guelfucci; *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 1961-1966, 2001.
- [19] L.F. Mattheiss; *Phys. Rev. B* **13**, 2433-2450, 1976.
- [20] M. Pan, H. Zhong, S. Wang, Z. Li, X. Chen, W. Lu; *Chem. Phys. Letters* **398**, 304–307, 2004.
- [21] F. Espinosa-Magaña, A. Rosas, H.E. Esparza-Ponce, M.T. Ochoa-Lara, A. Aguilar-Elguezabal; *Micron* **40**, 787–792, 2009.
- [22] G. Rampelberg, D. Deduytsche, B. De Schutter, P.A. Premkumar, M. Toeller, M. Schaekers, K. Martens, I. Radu, C. Detavernier; *Thin Solid Films* **550**, 59–64, 2014.
- [23] J.B. Goodenough; *Bull. Chem. Soc. Fr.* **4**, 1200, 1965.
- [24] C. Sommers, R. de Groot, D. Kaplan, A. Zylbersztein; *J. Physique Lett.* **36**, L157, 1975.
- [25] Y. Guo, J. Robertson; *Microelectronic Engineering* **109**, 278–281, 2013.
- [26] V.E. Henrich and P.A. Cox; *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press: Cambridge, 1994.
- [27] M.R. Bayati, R. Molaei, F. Wu, J.D. Budai, Y. Liu, R.J. Narayan, J. Narayan; *Acta Materialia* **61**, 7805–7815, 2013.
- [28] B. Grzybowska-Swierkosz; *Appl. Catal. A: Gen.* **157**, 409-420, 1999.
- [29] R.L. Kurtz, V.E. Henrich; *Phys. Rev. B* **28**, 6699–6706, 1983.
- [30] G.A. Sawatzky, D. Post; *Phys. Rev. B* **20**, 1546-1555, 1979.
- [31] L.F. Mattheiss; *J. Phys. Condens. Matter* **6**, 6477, 1994.
- [32] M. Catti, G. Sandrone; *Faraday Disc.* **106**, 189-203, 1997.

- [33] T. Uozumi, K. Okada, A. Kotani, R. Zimmermann, P. Steiner, S. Hufner, Y. Tezuka, S. Shin; *J. Elec. Spectr. Rel. Phenom.* **83**, 9-20, 1997.
- [34] P.J. Brown, M.M.R. Costa, K.R.A. Ziebeck; *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 9581, 1998.
- [35] S.Y. Ezhov, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii, G.A. Sawatzky; *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4136-4139, 1999.
- [36] K. Hermann, M. Witko, in: D.P. Woodruff (Ed.), *The Chemical Physics of Solids Surfaces, vol. 9: Oxide Surfaces*, Elsevier Science, Amsterdam, 2001, p. 136.
- [37] G.-H. Liu, X.-Y. Deng, C.-H. Wang; *Chinese J. Struct. Chem.* **30**, 638-643, 2011.
- [38] O. Müller, J.P. Urbach, E. Goering, T. Weber, R. Barth, H. Schuler, M. Klemm, S. Horn; *Phys. Rev. B* **56**, 15056–15061, 1997.
- [39] A. Chakrabarti, K. Hermann, R. Druzinic, M. Witko, F. Wagner, M. Petersen; *Phys. Rev. B* **59**, 10583-10590, 1999.
- [40] M. Kang, I. Kim, S.W. Kim, J.-W. Ryu, H.Y. Park; *Appl. Phys. Lett.* **98**, 131907 (2011).
- [41] A. Byström, K.A. Wilhelmi, O. Brotzen; *Acta Chem. Scandinavica* **4**, 1119-1130, 1950.
- [42] H.G. Bachman, F.R. Ahmed, W.H. Barnes; *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **115**, 110, 1981.
- [43] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience, Wiley, New York, 1965.
- [44] M. Witko, K. Hermann, R. Tokarz; *Cat. Today* **50**, 553-565, 1999.
- [45] J.Y. Kempf, B. Silvi, A. Dietrich, C.R.A. Catlow, B. Maignet; *Chem. Mater.* **5**, 641-647, 1993.
- [46] V. Eyert, K.-H. Höck; *Phys. Rev. B* **57**, 12727-12737, 1998.
- [47] L. Fiermans, R. Hoogewijs, J. Vennik; *Surf. Sci.* **47**, 1-40, 1975.

- [48] S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi; *Phys. Rev. B* **41**, 4993-5009, 1990.
- [49] Z. Zhang, V.E. Henrich; *Surf. Sci.* **321**, 133-144, 1994.
- [50] O.Y. Khyzhun, T. Strunskus, W. Grunert, Ch. Woll; *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* **149**, 45-50, 2005.
- [51] E. Goering, O. Müller, M. Klemm, J.P. Urbach, H. Petersen, C. Jung, M.L. denBoer, S. Horn; *Physica B: Cond. Matt.* **208–209**, 300-302, 1995.
- [52] G. Silversmit, H. Poelman, D. Depla, N. Barrett, G.B. Marin, R.D. Gryse; *Surf. Sci.* **584**, 179-186, 2005.
- [53] H.K. Kung, in: B. Delmon, J.T. Yates (Eds.), *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*, vol. 45: Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [54] A. Bielski, J. Haber, *Oxygen in Catalysts*, Dekker, New York, 1991.
- [55] J. C. Parker, D. J. Lam, Y.-N. Xu, W. Y. Ching; *Phys. Rev. B* **42**, 5289-5293, 1990.
- [56] W. Lambrecht, B. Djafari-Rouhani, J. Vennik; *J. Phys. C* **14**, 4785, 1981.
- [57] K. Hermann, M. Witko, R. Druzinic, A. Chakrabarti, B. Tepper, M. Elsner, A. Gorschlüter, H. Kühlenbeck, H.-J. Freund; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **98–99**, 245-256, 1999.
- [58] H. Yao, Y. Chen, Y. Wei, Z. Zhao, Z. Liu, C. Xu; *Surf. Sci.* **606**, 1739–1748, 2012.
- [59] P. Hejduk, M. Szaleniec, M. Witko; *J. Mol. Catal. A: Chemical* **325**, 98–104, 2010.
- [60] R. Camposeco, S. Castillo, V. Mugica, I. Mejía-Centeno, J. Marína; *Chem. Eng. J.* **242**, 313-320, 2014.

- [61] A. Geng, L. Cao, C. Wan, Y. Ma; *Phys. Status Solidi C* **8**, 1708–1711, 2011.
- [62] Z. Deng, F. Tang, D. Chen, X. Meng, L. Cao, B. Zou; *J. Phys. Chem. B* **110**, 18225–18230, 2006.
- [63] B.S. Naidu, M. Pandey, V. Sudarsan, R.K. Vatsa, R. Tewari; *Chem. Phys. Lett* **474**, 180-184, 2009.
- [64] C. Svensson; *Acta Cryst. B* **30**, 458–461, 1974.
- [65] G. Mestl, P. Ruiz, B. Delmon, H. Knozinger; *J. Phys. Chem.* **98**, 11276-11282, 1994.
- [66] M. Nalin, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, M. Poulain, V. Briois, G. Brunklaus, C. Rosenhahn, B.D. Mosel, H. Eckert; *J. Mater. Chem.* **14**, 3398-3405, 2004.
- [67] D. Orosel, R.E. Dinnebier, V.A. Blatovc, M. Jansen; *Acta Cryst. B* **68**, 1-7, 2012.
- [68] Z. Zhang; *J. Mater. Res.* **17**, 1698–1701, 2002.
- [69] L. Guo, Z.H. Wu, T. Liu, W.D. Wang, H.S. Zhu; *Chem. Phys. Lett.* **318**, 49–52, 2000.
- [70] X.C. Ma, Z.D. Zhang, X.B. Li, Y. Du, F. Xu, Y.T. Qian; *J. Solid State Chem.* **177**, 3824–3829, 2004.
- [71] L. Liu, Z.L. Hu, Y.M. Cui, B. Li, X.F. Zhou; *Solid State Sci.* **12**, 882–886, 2010.
- [72] X.Y. Chen, H.S. Huh, S.W. Lee; *J. Solid State Chem.* **181**, 2127–2132, 2008.
- [73] Ch. Ye, G. Wang, M. Kong, L. Zhang; *J. Nanomater.* 2006, 1–5.
- [74] Y. Liu, Y. Zhang, M. Zhang, W. Zhang, Y. Qian, L. Yang, Ch. Wang, Z. Chen; *Mater. Sci. Eng. B* **49**, 42–45, 1997.
- [75] N. Tigau, V. Ciupina, G. Prodan, G.I. Rusi, E. Vasile; *J. Cryst. Growth* **269**, 392–400, 2004.
- [76] D.W. Zeng, C.S. Xie, B.L. Zhu, W.L. Song; *Mater. Lett.* **58**, 312–315, 2004.

- [77] D.W. Zeng, B.L. Zhu, C.S. Xie, W.L. Song, A.H. Wang; *Mater. Sci. Eng. A* **366**, 332–337, 2004.
- [78] C.H. Xu, S.Q. Shi, C. Surya, C.H. Woo; *J. Mater. Sci.* **42**, 9855–9858, 2007.
- [79] K. Qiu, R. Zhang; *Vacuum* **80**, 1016–1020, 2006.
- [80] S. Mohan, S. Pushpavanam, S. Vasudevan; *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 7870–7874, 2007.
- [81] A.K. Jha, Kamlesh Prasad, K. Prasad; *Biochem. Eng. J.* **43**, 303–306, 2009.
- [82] H.S. Chin, K.Y. Cheong, K.A. Razak; *J. Mater. Sci.* **45**, 5993–6008, 2010.
- [83] G., F. Trifiró; *Catal. Rev. Sci. Eng.* **28**, 165-184, 1986.
- [84] F. Sala, F. Trifiró; *J. Catal.* **41**, 1-13, 1976.
- [85] Z.J. Zhang, X.Y. Chen; *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 1121-1131, 2009.
- [86] J. Amador, E. Gutiérrez Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, C. Ruiz Valero; *Inorg. Chem.* **27**, 1367-1370, 1988.
- [87] K. Ozama, Y. Sakka, A. Amano; *J. Mat. Res.* **13**, 830-833, 1998.
- [88] M.M. Rahman, S.B. Khan, M. Faisal, M.A. Rub, A.O. Al-Youbi, A.M. Asiri; *Talanta* **99**, 924-931, 2012.
- [89] S.B. Khan, M. Faisal, M.M. Rahman, A. Jamal; *Sci. Total Environ.* **409**, 2987-2992, 2011.
- [90] M.M. Rahman, A. Jamal, S. B. Khan, M. Faisal; *J. Nanopart. Res.* **13**, 3789-3799, 2011.
- [91] S.B. Khan, M. Faisal, M.M. Rahman, A. Jamal; *Talanta* **85**, 943-949, 2011.
- [92] M. Faisal, S. B. Khan, M.M. Rahman, A. Jamal; *J. Mater. Sci. Technol.* **27**, 594-600, 2011.
- [93] A. Jamal, M.M. Rahman, M. Faisal, S.B. Khan; *Mater. Sci. Appl.* **2**, 676-683, 2011.

- [94] M. Faisal, S. B. Khan, M. M. Rahman and A. Jamal; *Chem. Eng. J.* **173**, 178-184, 2011.
- [95] M. Faisal, S.B. Khan, M.M. Rahman, A. Jamal, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 672-677, 2011.
- [96] A. Jamal, M.M. Rahman, S.B. Khan, M.M. Abdullah, M. Faisal, A.M. Asiri, A.A. Parwaz Khan, K. Akhtar; *J. Chem. Soc. Pak.* **35**, 570-576, 2013.
- [97] E.M. Gaigneaux, P. Ruiz, B. Delmon; *Catal. Today* **32**, 37-46, 1996.
- [98] J. Nilsson, A. Landa-Cánovas, S. Hansen, A. Andersson; *Catal. Today* **33**, 97-108, 1997.
- [99] R. Díaz, R.S. Mann; *Mater. Lett.* **33**, 19–22, 1997.
- [100] T. Shishido, A. Inoue, T. Konishi, I. Matsuura, K. Takehira; *Catal. Lett.* **68**, 215–221, 2000.
- [101] H. Matsumura, K. Okumura, T. Shimamura, N.O. Ikenaga, T. Miyake, T. Suzuki; *J. Mol. Catal. A* **250**, 122–130, 2006.
- [102] T. Birchall, A.E. Sleight, *Inorg. Chem.* **15**, 868-870, 1976.
- [103] E. Rojas, M. Calatayud, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares; *Catal. Today* **158**, 178-185, 2010.
- [104] B. Irigoyen, A. Juan, S. Larrondo, N. Amadeo; *Catal. Today* **107–108**, 40-45, 2005.
- [105] H. Seitz, E. Germán, A. Juan, B. Irigoyen; *Appl. Surf. Sci.* **258**, 3617-3623, 2012.
- [106] F.J. Berry, L.E. Smart, S. Duhalde, *Polyhedron* **15**, 651-654, 1996.
- [107] S. Hansen, K. Ståhl, R. Nilsson, A. Andersson, *J. Solid State Chem.* **102**, 340-348, 1993.
- [108] B. Irigoyen, A. Juan, S. Larrondo, N. Amadeo; *J. Catal.* **201**, 169-182, 2001.

- [109] S. Messina, A. Juan, S. Larrondo, B. Irigoyen, N. Amadeo; *Appl. Surf. Sci.* **254**, 5837–5843, 2008.
- [110] J.K. Burdett, T. Hughbanks; *Inorg. Chem.* **24**, 1741-1750, 1985.
- [111] J.K. Burdett; *Inorg. Chem.* **24**, 2244-2253, 1985.
- [112] R.G. Teller, J.F. Brazdil, R.K. Grasselli; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **81**, 1693-1704, 1985.
- [113] M. Carbuicchio, G. Centi, F. Trifiró; *J. Catal.* **91**, 85-, 1985.
- [114] M.D. Alien, M. Bowker; *Catal. Lett.* **33**, 269-277, 1995.
- [115] G. Centi, F. Cavani, F. Trifiró; *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*. Kluwer Academic/Plenum: New York, 2001.
- [116] G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiró; *Appl. Catal. A: Gen.* **157**, 143-172, 1997.
- [117] F.J. Berry, M.E. Brett, W.R. Patterson; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 695, 1982.
- [118] F.J. Berry, M.E. Brett, W.R. Patterson; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 9, 1983.
- [119] F.J. Berry, M.E. Brett, W.R. Patterson; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 13, 1983.
- [120] R.G. Teller, M.R. Antonio, J.F. Brazdil, R.K. Grasselli; *J. Solid State Chem.* **64**, 249-260, 1986.
- [121] L.W. Vernon, W.O. Milligan; *Texas J. Sci.* **3**, 82, 1951.
- [122] F.J. Berry, M.E. Brett; *Inorg. Chim. Acta* **76**, L205, 1983.
- [123] A. Landa-Canovas, R. Nilsson, S. Hansen, K. Ståhl; *J. Solid State Chem.* **116**, 369-377, 1995.
- [124] J.D. Burrington, C.T. Kartisek, R.K. Grasselli; *J. Catal.* **87**, 363-380, 1984.
- [125] E. van Steen; *3rd World Congress on Oxidation Catalysis*, volumen 110, p. 423. (R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney, J.E. Lyons, eds.), Elsevier Science. Amsterdam, *Studies in Surface and Catalysis*, 1997.

- [126] A. Andersson, S.L.T. Andersson, G. Centi, R.K. Grasselli, M. Sanati, F. Trifiró; *Appl. Catal. A: Gen.* **113**, 43-57, 1994.
- [127] G. Centi, P. Mazzoli; *Catal. Today* **28**, 351-362, 1996.
- [128] R. Nilsson, T. Lindblad, A. Andersson; *Catal. Lett.* **29**, 409-420, 1994.
- [129] R. Nilsson, A.R. Landa-Canovas, S. Hansen, A. Andersson; *J. Catal.* **160**, 244-260, 1996.
- [130] R.K. Grasselli; *Top. Catal.* **15**, 93-101, 2001.
- [131] A. Andersson, S. Hansen, A. Wickman; *Top. Catal.* **15**, 103-110, 2001.
- [132] H.W. Zanthoff, M. Lahmer, M. Baerns, E. Klemm, M. Seitz, G. Emig; *J. Catal.* **172**, 203-210, 1997.
- [133] S. Albonetti, G. Blanchard, P. Burattin, S. Masetti, F. Trifiró. *3rd World Congress on Oxidation Catalysis*, volumen 110, p. 403. (R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney, J.E. Lyons, eds.), Elsevier Science. Amsterdam, Studies in Surface and Catalysis, 1997.

CAPÍTULO 4

Interacción del NH_3 sobre la superficie $\text{VSbO}_4(110)$ [†]

El amoníaco (NH_3) es uno de los compuestos químicos más ampliamente utilizados. Es el precursor para la mayoría de los compuestos que contienen nitrógeno y es ampliamente empleado en la producción de fertilizantes para la agricultura. Las principales reacciones que involucran amoníaco son:

- i) la amoxidación de hidrocarburos saturados, a los correspondientes nitrilos,
- ii) la oxidación catalítica selectiva (SCR, por sus siglas en inglés), sobre catalizadores de vanadio/titanio [1].

Otra importante aplicación del amoníaco es la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno (NO_x) a N_2 sobre óxidos metálicos, representando un camino útil para disminuir la polución ambiental. Además, la interacción del amoníaco sobre superficies metálicas (Fe, Ni, Cu, Pt, I o Ru) resulta en la producción de $\text{HNO}_3(\text{aq})$ [2], HCN [3], o H_2 de alta pureza [4].

Las reacciones de adsorción y disociación de NH_3 han sido evaluadas experimentalmente sobre metales [5], óxidos metálicos (puros o mixtos) [6] y sobre

[†] Publicado en *Applied Surface Science* **258**, 3617-3623, 2012. Autores: H. Seitz, E. Germán, A. Juan, B. Irigoyen.

superficies de carbono [7]. Sobre óxidos metálicos, el amoníaco se adsorbe sobre sitios ácidos de Lewis, para producir especies NH_3 coordinadas; mientras que sobre sitios ácidos de Brønsted se producen especies NH_4 [8]. Adicionalmente, existen gran cantidad de estudios teóricos sobre la adsorción de NH_3 sobre superficies de metales de transición, VO_x y TiO_2 . Los valores de energía computados para la interacción preferencial sobre las superficies Pt (100) y (111) son de alrededor de 1.0 eV [9-14]. Resultados similares han sido reportados para la adsorción de NH_3 sobre Ni(111), mientras que sobre Au(111) y clusters icosaédricos de Fe, las energías de adsorción calculadas son visiblemente menores, de alrededor de un tercio de la energía calculada sobre Pt [15-18]. En el caso de la adsorción de amoníaco sobre las superficies (001) y (101) de la fase tipo anatasa de TiO_2 , se ha predicho que las distancias de enlace N-Ti son de 2.1-2.3 Å [19-21]. Las reacciones de adsorción de NH_3 sobre los sitios ácidos de Brønsted y Lewis del V_2O_5 (010) y clusters de VO_x soportados sobre TiO_2 han sido calculadas utilizando cálculos DFT en estudios periódicos. En dichos estudios, el amoníaco se adsorbe centrándose preferencialmente en los átomos de Ti [22-26]. Los resultados de un estudio *ab-initio* detallado, de las reacciones ácido base sobre TiO_2 (110) tipo rutilo ha sido publicado por McGill e Idriss [27] y es consistente con datos FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) previos [28]. Por otra parte, otros estudios teóricos han explorado la adsorción de amoníaco sobre catalizadores RuO_2 (110) y perovskitas [29, 30].

Si se tienen en cuenta las reacciones industriales de oxidación catalítica que involucran al NH_3 , es preciso destacar los procesos de amoxidación de hidrocarburos para producir acrilonitrilo. El acrilonitrilo es la materia prima para la manufactura de termoplásticos ABS/SAN (resinas basadas en acrilonitrilo, butadieno y estireno) y fibras acrílicas. Mientras que la mayor parte del acrilonitrilo se obtiene por amoxidación de

propileno, el uso de propano ha atraído gran interés debido a su menor costo. Los catalizadores preferidos para estos procesos son aquellos basados en óxidos de vanadio, puros o mezclados con otros metales [31-37]. Particularmente, los óxidos mixtos de V-Sb han mostrado los mejores desempeños como catalizadores para la oxidación de propileno o propano para producir acrilonitrilo [31-33, 38-42].

Experimentalmente, la actividad de los catalizadores V-Sb ha sido relacionada a la formación de la fase tipo rutilo VSbO₄ [43] (ver Fig. 4.1); mientras que la selectividad hacia acrilonitrilo se atribuye a la presencia de centros de vanadio aislado en la superficie [44, 45]. Recientemente, las interacciones del amoníaco sobre la superficie VSbO₄(110) han sido evaluadas, empleando un modelo tri-rutilo para la fase activa y cálculos a nivel DFT [46]. Los resultados de este estudio muestran que el amoníaco se adsorbe fuertemente, de forma preferencial sobre sitios ácidos de Brønsted, mientras que se disocia a NH₂ y NH sobre cationes V aislados. La estructura tri-rutilo del VSbO₄ ha sido utilizado previamente para estudiar el desempeño de dicho sólido durante las reacciones de oxidación parcial de tolueno para producir benzaldehído [47-49], y la influencia de las vacancias catiónicas sobre las propiedades catalíticas del VSbO₄(110) [50]. La formación de la fase VSbO₄ con esta estructura tipo rutilo ha sido observada además, como resultado de un fuerte dopaje con antimonio del catalizador V₂O₅ [51].

A pesar del gran esfuerzo aplicado al estudio de las reacciones de adsorción sobre óxidos mixtos de V-Sb, las características químicas y electrónicas de estas interacciones no han sido completamente comprendidas aun. Es por esto que el propósito principal de esta sección es la realización de un estudio computacional de las estructuras (molecular y electrónica) del sistema NH₃/VSbO₄. Para las diferentes geometrías, resultantes de las interacciones preferenciales del NH₃ sobre la superficie VSbO₄(110), se analizó la

evolución de los enlaces químicos entre los componentes (COOP) y las correspondientes estructuras electrónicas (DOS).

4.1. Métodos teóricos y modelos de adsorción

El óxido VSbO₄ se modeló utilizando una supercelda tetragonal tipo rutilo, que contiene las combinaciones más probables metal-oxígeno, reportadas por estudios de cristalografía de rayos X [52]. La superficie (110) fue seleccionada debido a que es la superficie más estable para los óxidos de metales de transición tipo rutilo, y es el resultado de la ruptura de la menor cantidad de enlaces metal-oxígeno superficiales. La superficie VSbO₄(110) exhibe cationes V separados por iones Sb (Figura 4.2 y 4.3). Esta estructura está de acuerdo con la reportada en las referencias [52,53], además de que refleja el concepto de “sitio aislado” [54]; el cual explica la mejora en la selectividad, presente en las reacciones de oxidación sobre catalizadores de antimonio de vanadio.

Los resultados presentados en este capítulo fueron obtenidos mediante cálculos DFT autoconsistentes, utilizando el programa *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP) [55-57]. Las ecuaciones Kohn-Sham fueron resueltas utilizando la aproximación del gradiente generalizado (GGA), y el funcional de correlación e intercambio de Perdew-Wang (PW-91) [58]. Los electrones *core* se representaron mediante el método PAW (Projector Augmented Wave) [59]. Las funciones de onda de los electrones de valencia fueron expandidas usando un valor de energía de corte de 408 eV, y la tolerancia para el cambio de energía total fue establecida en 10⁻⁴ eV. La zona de Brillouin fue muestreada con una grilla de 3x2x1 puntos k, de acuerdo al esquema Monkhorst-Pack [60], y un suavizado gaussiano de 0.2 eV.

4.1. Métodos teóricos y modelos de adsorción

Se ha utilizado un *slab* de 12 capas y se introdujo un espacio vacío de 15 Å, para prevenir la interacción entre sucesivos *slabs*. Para los cálculos de interacción de amoníaco, las especies adsorbidas y las 6 capas superiores fueron relajadas; mientras que las 6 capas inferiores se mantuvieron fijas en sus posiciones correspondientes al seno del sólido. El método de cálculo y el modelo del VSbO₄ empleado en este capítulo, es similar a aquel recientemente reportado por Rojas y col. [46].

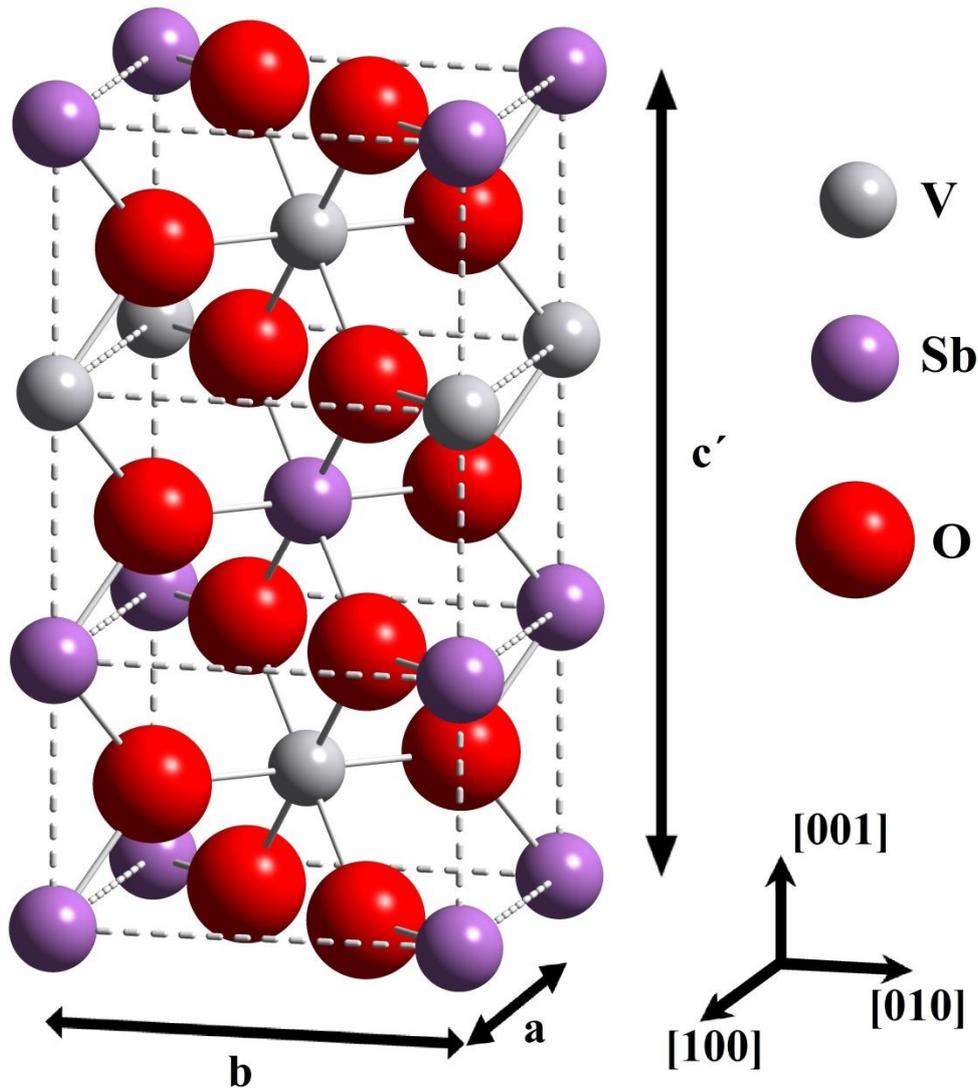


Figura 4.1. Celda tri-rutilo VSbO₄ (parámetros de red, $a=b=4.675$ Å, $c'=9.374$ Å).

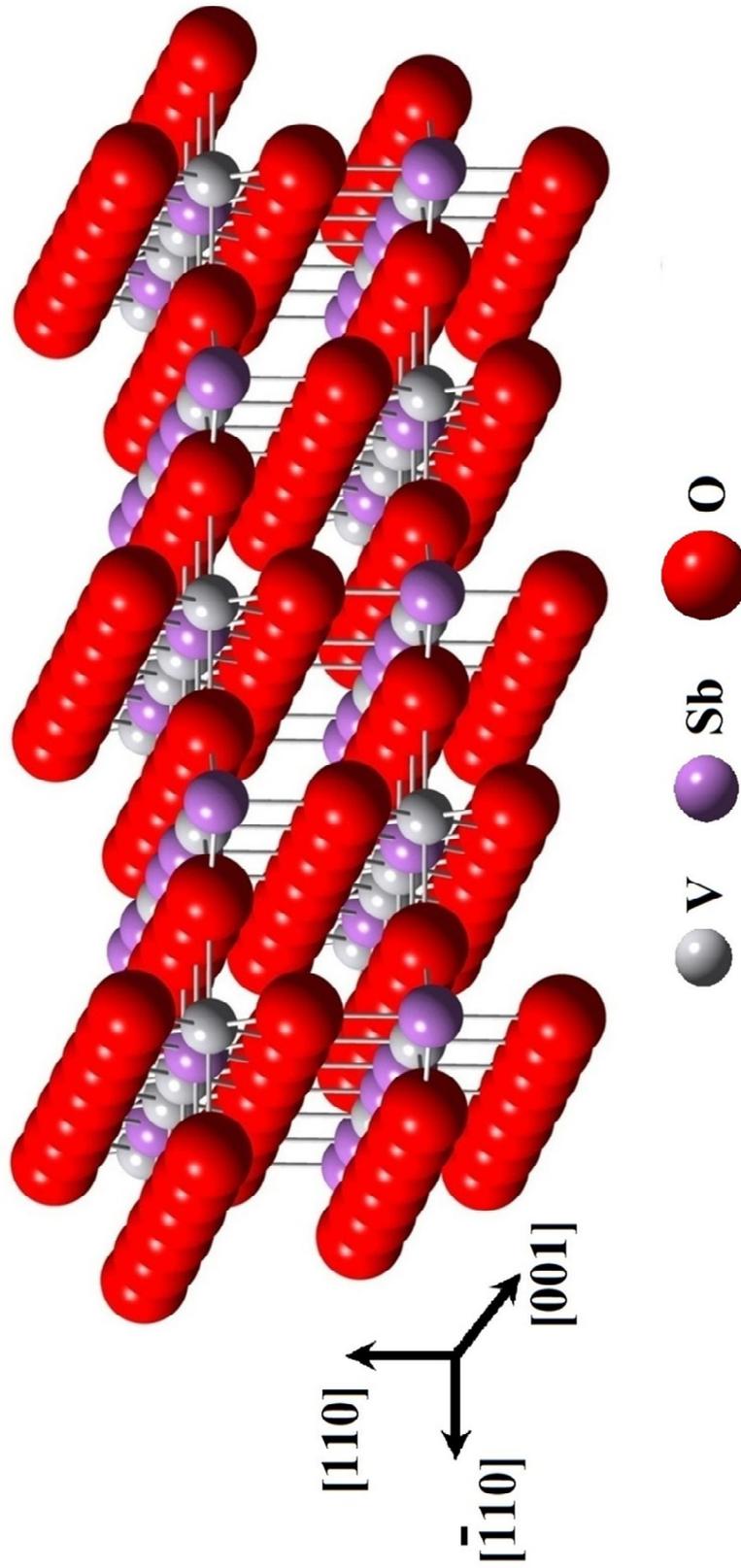


Figura 4.2. Superficie VSbO₄(110) analizada.

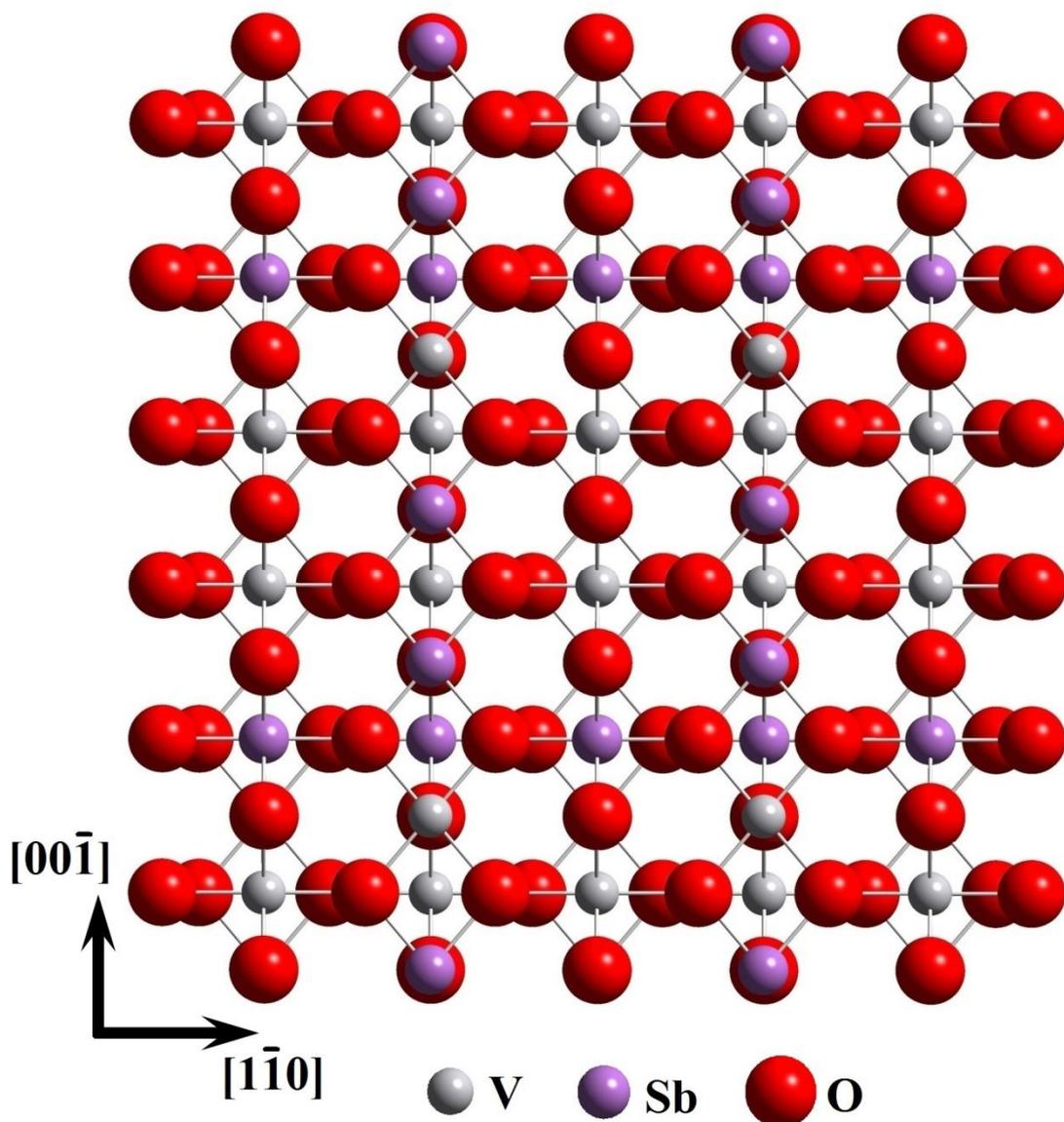


Figura 4.3. Superficie VSbO₄(110), vista top.

La densidad de estados proyectada (PDOS) se calculó como la proyección de los estados de un electrón sobre orbitales atómicos esféricos armónicos, centrados en los sitios atómicos. El estudio cualitativo de los enlaces entre diferentes átomos fue realizado utilizando el concepto de población de solapamiento de orbitales cristalinos (COOP) [61], tal como se encuentra implementado en el código YAeHMOP [62]. Un procedimiento similar fue realizado por Papoian y col. [63].

En este estudio, se consideraron dos sitios de adsorción: sitios ácidos de Lewis y Brønsted. En el caso del sitio de Lewis, se presenta como un cation V aislado (ver Figura 4.4). El sitio de Brønsted se simuló enlazando un átomo de hidrogeno a un sitio metal-O (posiblemente procedente de la disociación de agua, ver H4, H5 y O5 en la Figura 4.5). Un procedimiento análogo fue reportado recientemente por Soyer y col. [24].

4.2. Resultados y discusión

4.2.1. Sitios de adsorción

Los parámetros de red optimizados del VSbO₄ $a = b = 4.675 \text{ \AA}$, y $c' = 9.374 \text{ \AA}$ (donde $c' = 3c$, $c = 3.1246 \text{ \AA}$), están de acuerdo con los datos obtenidos mediante técnicas experimentales de difracción de rayos X [64].

La evaluación de las interacciones del NH₃ sobre la superficie VSbO₄(110), luego de minimizar la energía total, dio como resultado los sitios de adsorción preferencial y las distancias de enlace entre la molécula y la superficie del sólido. Estos valores dependen del sitio superficial considerado (Lewis o Brønsted). Luego de la interacción con la superficie, la estructura molecular del NH₃ permanece casi sin distorsión, respecto a la correspondiente en fase gas. La adsorción de amoníaco sobre un cation V representa la interacción sobre el sitio ácido de Lewis, ya que el átomo superficial de V tiene coordinación incompleta (Figura 4.4a).

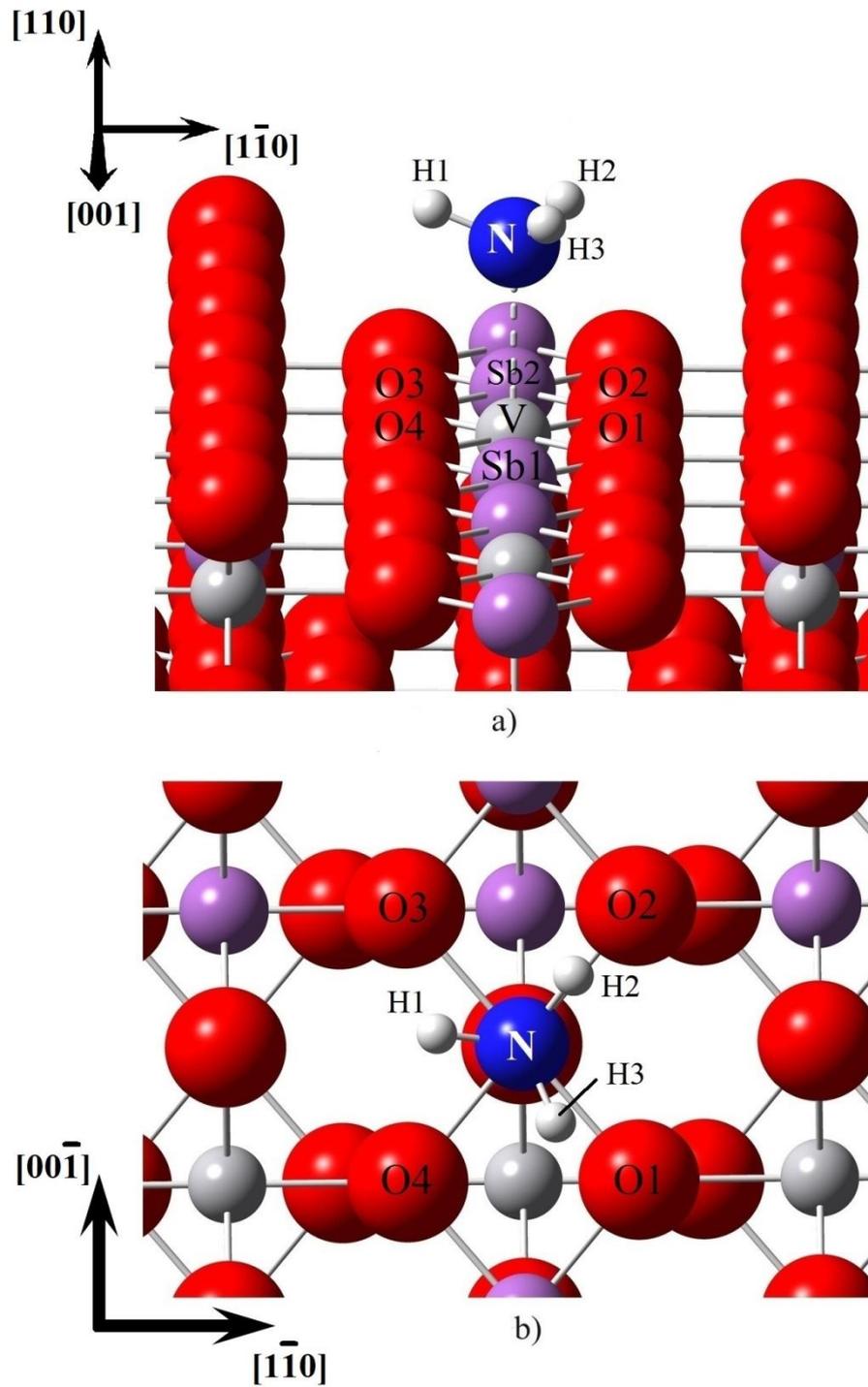


Figura 4.4. Adsorción de NH_3 sobre sitio ácido de Lewis, a) vista lateral, b) vista superior.

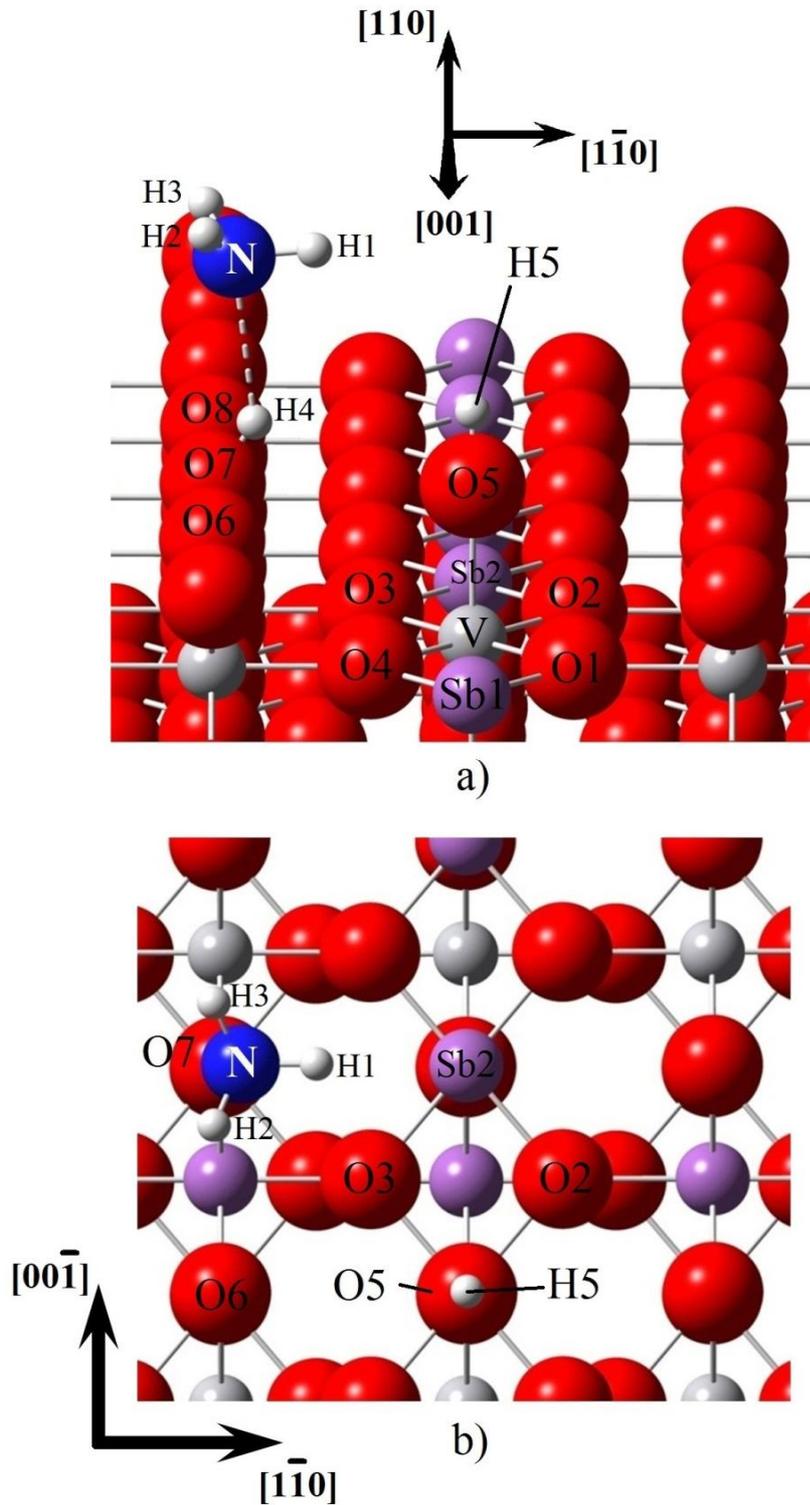


Figura 4.5. Adsorción de NH_3 sobre sitio ácido de Brønsted, a) vista lateral, b) vista superior.

El NH_3 adsorbido se enlaza a la superficie mediante el átomo de N, mientras que los átomos de H permanecen apuntando en dirección opuesta a la superficie. No se encontraron distribuciones azimutales preferenciales, indicando que la molécula de amoníaco adsorbido, presenta rotación casi libre lo largo del eje C_3 . Resultados similares se reportan en las referencias [9,10]. El valor final de equilibrio calculado para la distancia de enlace N-V es de 2.26 Å. Esta longitud es similar a las observadas en diferentes compuestos moleculares que contienen N [65-67], y a las distancias N-metal, calculadas para la adsorción de NH_3 sobre metales [9-18] y óxidos metálicos [19-26,28].

Para la adsorción de NH_3 sobre el sitio de Brønsted, las distancias N-H4 y N-O7 fueron 2.17 Å y 2.74 Å, respectivamente (ver Figura 4.5a). Los resultados coinciden con los reportados en la referencia [46].

4.2.1.1. Adsorción sobre sitio ácido de Lewis

La Figura 4.6 muestra la curva DOS total, correspondiente a la adsorción de NH_3 sobre el sitio ácido de Lewis (cation V). De la comparación entre las curvas DOS de la Figura 4.6, surge que las bandas del amoníaco sufren un ligero ensanchamiento luego de la adsorción, debido a la interacción entre los orbitales a energías, entre -1 y -2eV. La Tabla IV muestra los resultados de la ocupación electrónica de orbitales involucrados, mientras que la Figura 4.7 presenta las curvas DOS de orbitales atómicos seleccionados. Comparando la población electrónica del orbital N($2p_z$) antes y después de la adsorción de NH_3 , se advierte que la misma decrece de 1.92 a 0.92 e^- , mientras que la población del orbital V($3d_z^2$) se incrementa de 0.25 a 0.33 e^- (ver Tabla 4.I). Esta donación de densidad electrónica $p \rightarrow d$ es consistente con resultados teóricos previamente

4.2. Resultados y discusión

reportados, que muestran una transferencia de carga desde el amoníaco hacia los cationes metálicos de la superficie limpia del TiO_2 [26] y $\text{VO}_x\text{-TiO}_2$ [25].

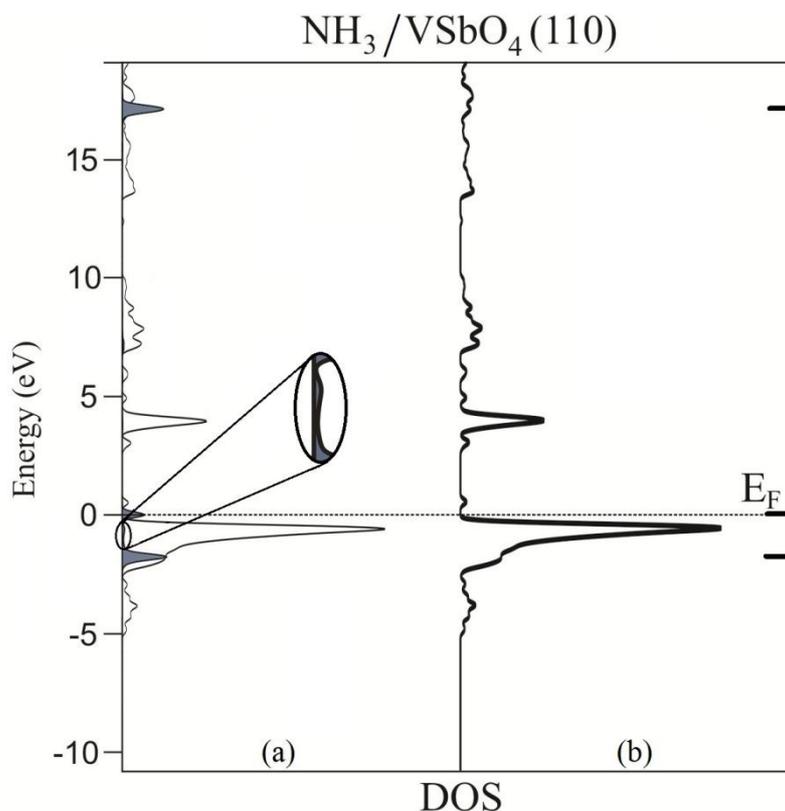


Figura 4.6. Adsorción de NH_3 sobre sitios ácido de Lewis, (a) DOS total de NH_3 (relleno gris) adsorbido sobre $\text{VSbO}_4(110)$, (b) DOS de la superficie $\text{VSbO}_4(110)$ desnuda (negrita). Las marcas de la derecha representan los estados moleculares del NH_3 aislado.

Tabla 4. I. Ocupación orbital para el sistema $\text{NH}_3/\text{VSbO}_4(110)$: adsorción sobre sitio ácido de Lewis.

Átomo †	s	p_x	p_y	p_z	$d_{x^2-y^2}$	d_z^2	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
V^a	0.09	0.01	0.00	0.02	0.11	0.25	0.33	0.15	0.16
V^b	0.10	0.01	0.00	0.00	0.11	0.33	0.33	0.16	0.17
N^a	1.54	1.28	1.28	1.92					
N^b	1.55	1.27	1.27	0.92					
H1^a	0.66								
H1^b	0.67								

^aAntes y ^bdespués de la adsorción.

† La identificación de los átomos provienen de la Fig.4.4.

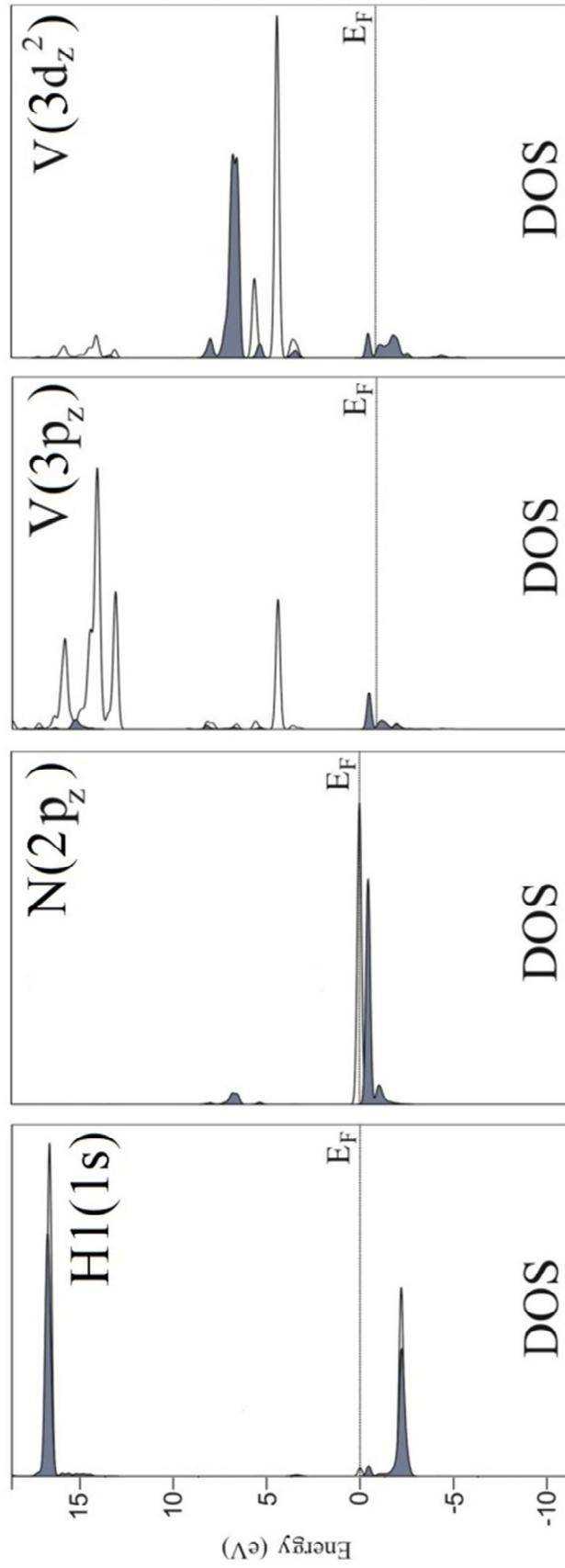


Figura 4.7. DOS de orbitales seleccionados. Adsorción de NH_3 sobre sitio ácido de Lewis (Sombreado: después de la adsorción).

4.2. Resultados y discusión

El análisis de población de solapamiento (OP) muestra que los enlaces N-H del amoníaco se refuerzan ligeramente, situación que se encuentra de acuerdo con la aparición de una ligera dispersión en la curva DOS del orbital H1(1s) (ver Tabla 4.II). El átomo de N no interactúa con los oxígenos que rodean a los centros V, mientras que los correspondientes enlaces O-Sb no presentan cambios significativos. Como se menciona anteriormente, el análisis de ocupación orbital, y los resultados DOS y COOP, muestran que el enlace N-V está formado principalmente por la interacción de los orbitales N(2p_z) and V(3d_z²). El orbital V(3d_z²) pierde densidad electrónica cerca del nivel de Fermi, lo que redonda en un mayor carácter enlazante de este orbital. De forma similar, el orbital N(2p_z) presenta una pequeña banda de estados por debajo del nivel de Fermi, luego de la adsorción de amoníaco. Por debajo del nivel de Fermi, la curva COOP del enlace N-V es enlazante, formada por la contribución de los orbitales V(3d_z²) and N(2p_z) (ver Figura 4.8). Los resultados de población de solapamiento (OP) para el enlace N-V, sugieren que la interacción que produce la adsorción de NH₃ es débil, el solapamiento de los orbitales V(3d_z²) y N(2p_z) es pequeño y la distancia de enlace N-V es grande.

Tabla 4.II. Poblaciones de solapamiento seleccionadas para el sistema NH₃/VSbO₄(110): adsorción sobre sitio ácido de Lewis.

Enlace †	Longitud de enlace (Å)	NH ₃	VSbO ₄ (110)	NH ₃ /VSbO ₄ (110)
N-H1	1.02	0.68	-	0.70
N-V	2.26	-	-	0.07
N-Sb1	3.79	-	-	0.00
V-O1	1.99	-	0.19	0.18
Sb1-O1	1.99	-	0.42	0.42
N-O3	3.00	-	-	0.00

† La identificación de los átomos proviene de la Fig.4.4.

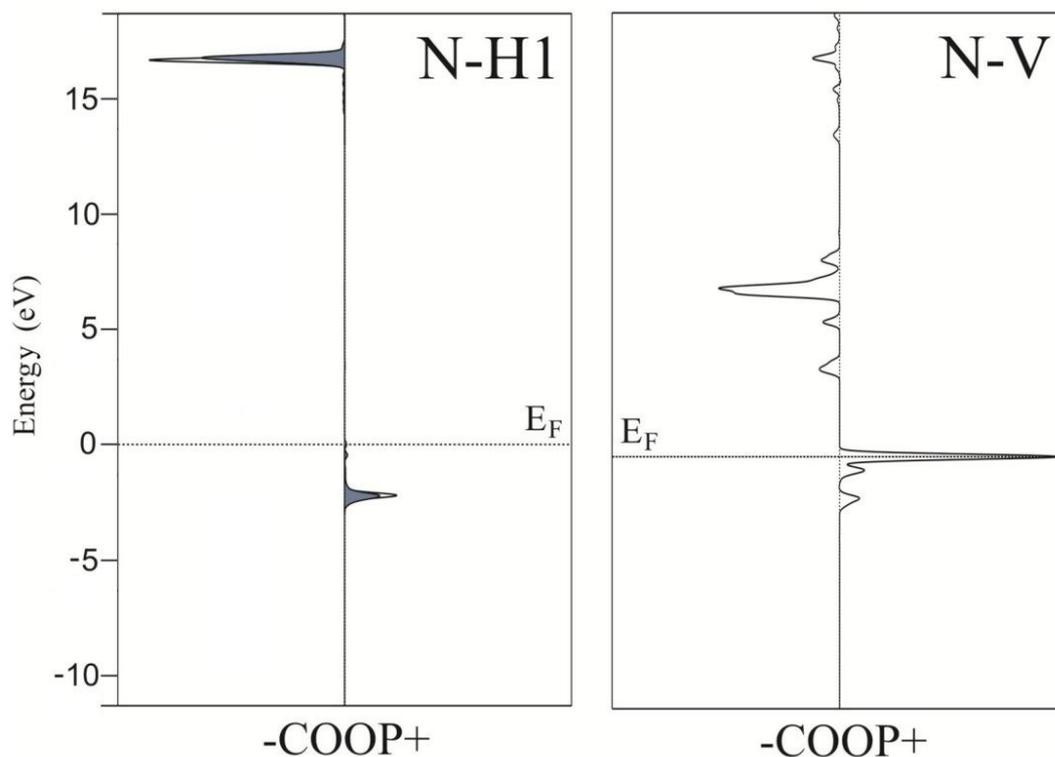


Figura 4.8. Adsorción de NH_3 sobre el sitio ácido de Lewis. Curvas COOP de enlaces seleccionados. (Sombreado: después de la adsorción).

4.2.1.2. Adsorción sobre sitio ácido de Brønsted

Los resultados de los cálculos de Densidad de Estados (DOS) para la adsorción de NH_3 sobre el sitio ácido de Brønsted se presentan en la Figura 4.9. Existe un pequeño incremento en la cantidad de estados superficiales presentes, a valores de energía de -2.5 eV. Este incremento es causado por la interacción orbital con el amoníaco. Los resultados de población electrónica orbital (ver Tabla 4.III), muestra cambios en el orbital $\text{N}(2p_x)$, cuya población electrónica decrece de 1.33 a $1.25 e^-$, y en el orbital $\text{N}(2p_z)$, cuya población electrónica decrece de 1.87 a $0.99 e^-$. La Figura 4.10 presenta las curvas DOS de orbitales atómicos seleccionados.

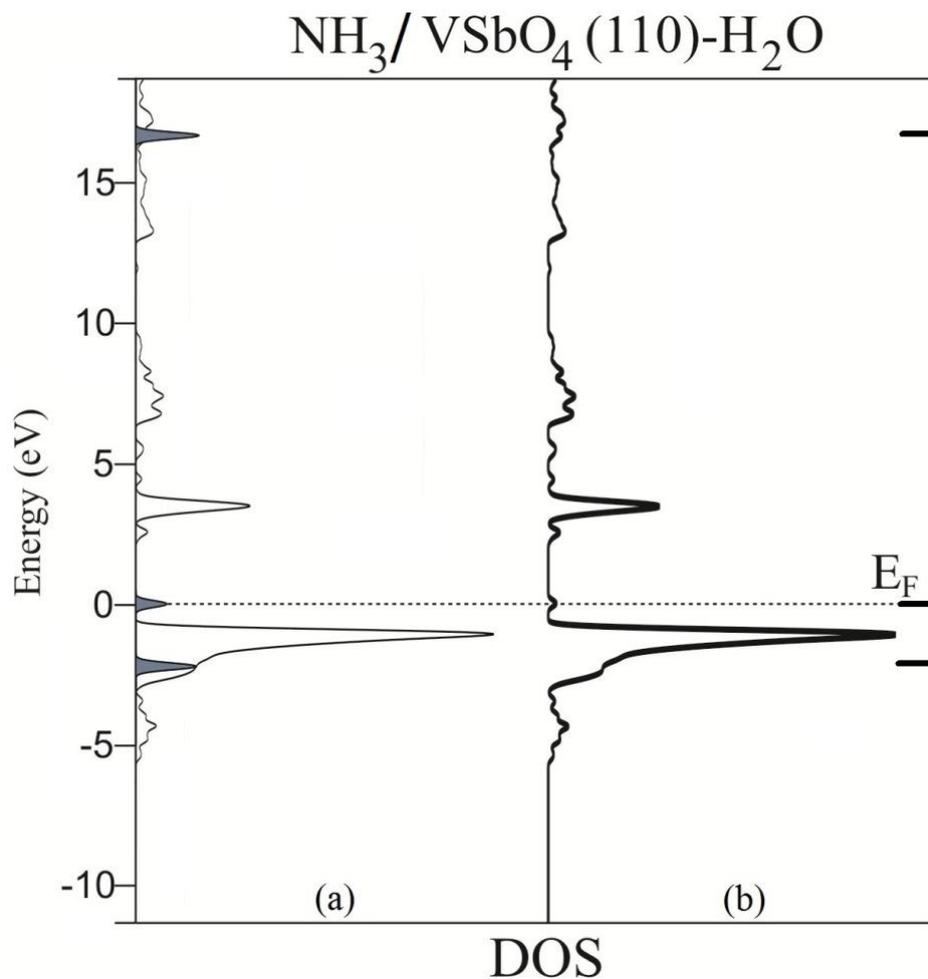


Figura 4.9. Adsorción de NH_3 sobre el sitio ácido de Brønsted, (a) DOS total del NH_3 (sombreado gris) adsorbido sobre $\text{VSbO}_4(110)\text{-H}_2\text{O}$, (b) DOS de la superficie $\text{VSbO}_4(110)\text{-H}_2\text{O}$. Las marcas de la derecha representan los estados moleculares del NH_3 aislado.

Tabla 4.III. Ocupación orbital para el sistema $\text{NH}_3/\text{VSbO}_4(110)\text{-H}_2\text{O}$: adsorción sobre sitio ácido de Brønsted.

Átomo †	s	p_x	p_y	p_z
N^a	1.54	1.33	1.28	1.87
N^b	1.53	1.25	1.28	0.99
H1^a	0.66			
H1^b	0.65			
H4^a	0.50			
H4^b	0.51			

^aAntes y ^bdespués de la adsorción.

† La identificación de los átomos provienen de la Fig.4.5.

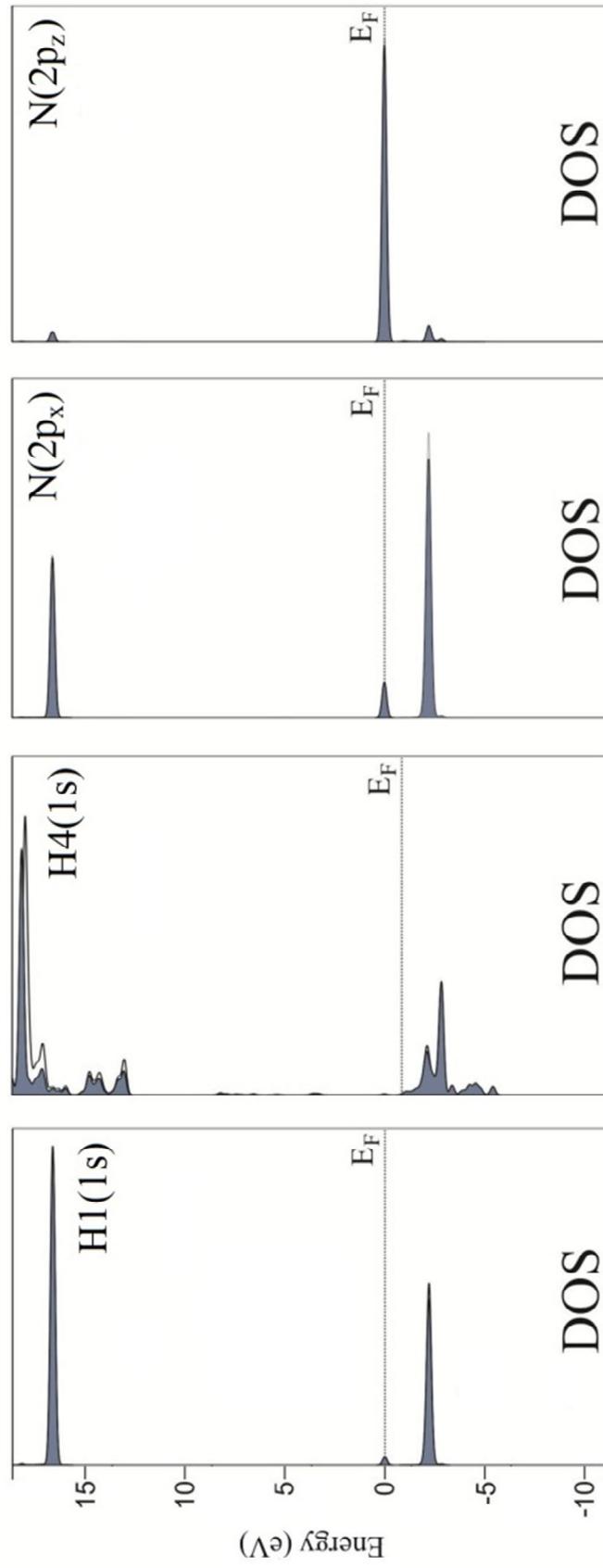


Figura 4.10. DOS de orbitales seleccionados. Adsorción de NH_3 sobre sitio ácido de Brønsted (Sombreado: después de la adsorción).

4.2. Resultados y discusión

Los valores de población de solapamiento (OP) calculados se presentan en la Tabla 4.IV, mientras la Figura 4.11 muestra las curvas COOP de enlaces seleccionados.

Tabla 4.IV. Poblaciones de solapamiento seleccionadas para el sistema $\text{NH}_3/\text{VSbO}_4(110)\text{-H}_2\text{O}$, adsorción sobre sitio ácido de Brønsted.

Enlace †	Longitud de enlace (Å)	NH_3	$\text{VSbO}_4(110)$	$\text{NH}_3/\text{VSbO}_4(110)$
N-H1	1.02	0.68	-	0.67
N-H4	2.17	-	-	0.02
H4-O7	0.96	-	0.58	0.58

† La identificación de los átomos provienen de la Fig.4.5.

Los enlaces N-H del amoníaco se debilitan ligeramente debido a su interacción sobre el sitio de Brønsted. El análisis de ocupación orbital, junto con los resultados de las curvas DOS y COOP, muestran que la adsorción de amoníaco ocurre a través de la formación del enlace N-H4, principalmente debido a la interacción orbital entre los orbitales $\text{N}(2p_z)$ y $\text{H4}(1s)$. El orbital $\text{N}(2p_z)$ muestra una nueva banda de estados por debajo del nivel de Fermi, reforzando su carácter enlazante. Observando la curva COOP del enlace N-H4, se advierte que por debajo del nivel de Fermi, el perfil tiene carácter enlazante. Esto se produce por las contribuciones de los orbitales $\text{N}(2p_z)$ y $\text{H4}(1s)$, a energías del orden de -3 eV. La interacción orbital $\text{N}(2p_z)\text{-H4}(1s)$ es pequeña, en consonancia con una distancia N-H4 mayor (2.17 Å). Yin y col. han calculado distancias de enlace $\text{H}_3\text{N-H}$ de 1.10 Å para sitios de Brønsted en V_2O_5 [22], mientras Soyer y col. reportan 1.07 Å para los enlaces N-H sobre clusters $\text{V}_2\text{O}_9\text{H}_8$ [24]. Los resultados indican que la interacción amoníaco- VSbO_4 se encuentra mucho menos desarrollada que en óxidos puros de vanadio.

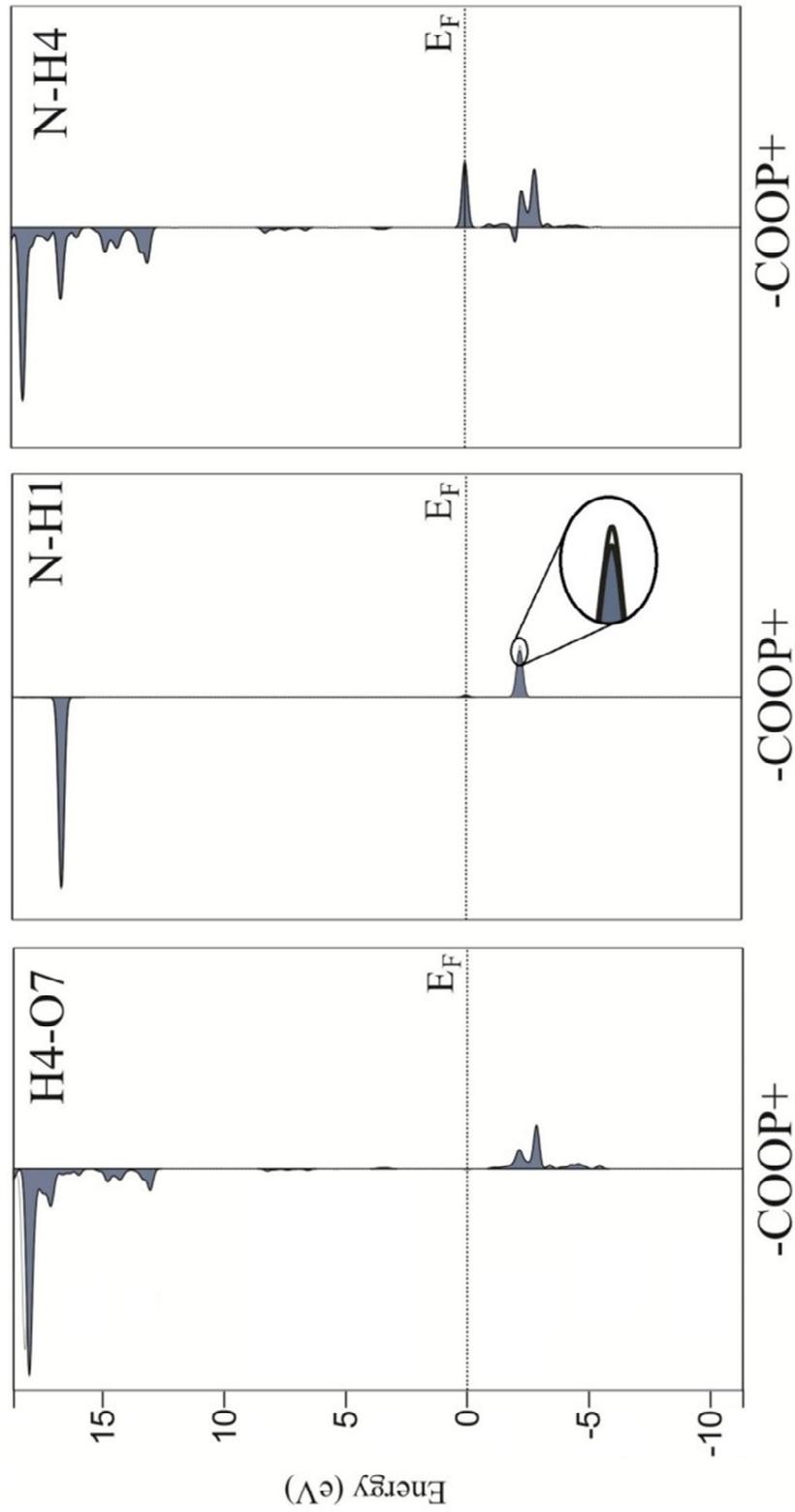


Figura 4.11. Adsorción de NH_3 sobre sitios ácido de Brønsted. COOPs de enlaces seleccionados. (Sombreado: después de la adsorción).

4.3. Conclusiones

En este capítulo, se estudió la fuerza de los enlaces atómicos y las estructuras electrónicas resultantes de la adsorción de NH_3 sobre los sitios de Lewis y Brønsted de la superficie $\text{VSbO}_4(110)$. La molécula de NH_3 se adsorbe en ambos sitios, orientando su átomo de N hacia la superficie, donde el orbital $\text{N}(2p_z)$ interactúa. El análisis de población de solapamiento (OP) muestra que la principal interacción se produce entre los átomos de N y V (para el sitio ácido de Lewis), y entre los átomos de N y H4 (para el sitio ácido de Brønsted). En el caso de la adsorción de amoníaco sobre el sitio ácido de Lewis, el orbital $\text{N}(2p_z)$ interactúa con el orbital $\text{V}(3d_z^2)$ del vanadio superficial. En ambos casos, no se observó ninguna interacción entre el átomo de N y los restantes átomos de la superficie o de las capas inferiores. Los resultados sugieren que la interacción del amoníaco sobre la superficie estequiométrica $\text{VSbO}_4(110)$ es débil y el amoníaco casi no modifica su geometría luego de la adsorción. En el caso del sitio ácido de Brønsted, la distancia de enlace N-H es mayor que la reportada para la adsorción de amoníaco sobre óxidos puros de vanadio.

Bibliografía

- [1] N.Y. Topsøe, J.A. Dumesic, H. Topsøe; *J. Catal.* **151**, 241-252, 1995.
- [2] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed.; Wiley-VCH Verlag GMBH: Weinheim, 2005.
- [3] C. N. Satterfield; *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2nd ed.; McGraw-Hill: New York, 1991.
- [4] S. F. Yin, B. Q. Xu, X. P. Zhou, C. T. Au; *Appl. Catal. A* **277**, 1-9, 2004.
- [5] J.R. Jennings, *Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice*, Ed. Plenum Press, New York, 1991.
- [6] H. Schneider, S. Tschudin, M. Schneider, A. Wokaum, A. Baiker; *J. Catal.* **147**, 5-14, 1994.
- [7] T. J. Bandosz, C. Petit; *J. Colloid Interf. Sci.* **338**, 329-345, 2009.
- [8] M. Anstrom, J. A. Dumesic, N.-Y. Topsøe; *Cat. Letters* **78**, 281-289, 2002.
- [9] F. Illas, N. López, M. García-Hernández, I. de P.R. Moreira; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **458**, 93-98, 1998.
- [10] M. Garcia-Hernández, N. López, I.de P.R. Moreira, J.C. Paniagua, F. Illas; *Surf. Sci.* **430**, 18-28, 1999.
- [11] G. Novell-Leruth, A. Valcarcel, A. Clotet, J.M. Ricart, J. Pérez-Ramírez; *J. Phys. Chem. B* **109**, 18061-18069, 2005.
- [12] G. Novell-Leruth, A. Valcárcel, J. Pérez-Ramírez, J.M. Ricart; *J. Phys. Chem. C* **111**, 860-868, 2007.
- [13] O.L. Cortés Bracho, V.A. Ranea, I.M. Irurzun, R. Imbihl, E.E. Mola; *Chem. Phys. Lett.* **505**, 21-25, 2011.
- [14] D. C. Ford, Y. Xu, M. Mavrikakis; *Surf. Sci.* **587**, 159-174, 2005.

- [15] B. Diawara, L. Joubert, D. Costa, P. Marcus, C. Adamo; *Surf. Sci.* **603**, 3025-3034, 2009.
- [16] T. Kurten, M. Biczysko, T. Rajamäki, K. Laasonen, & L. Halonen; *J. Phys. Chem. B* **109**, 8954-8960, 2005.
- [17] G. Lanzani, K. Laasonen; *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 6571-6577, 2010.
- [18] R. Liu, W. Shen, J. Zhang, M. Li; *App. Surf. Sci.* **254**, 5706-5710, 2008.
- [19] I. Onal, S. Soyer, S. Senkan; *Surf. Sci.* **600**, 2457-2469, 2006.
- [20] R. Wanbayor, V. Ruangpornvisuti; *Mat. Chem. & Phys.* **124**, 720-725, 2010.
- [21] R. Wanbayor, V. Ruangpornvisuti; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **952**, 103-108, 2010.
- [22] X. Yin, H. Han, I. Gunji, A. Endou, S. Salai Cheettu Ammal, M. Kubo, A. Miyamoto; *J. Phys. Chem. B* **103**, 4701-4706, 1999.
- [23] M. Anstrom, N.-Y. Topsøe; J.A. Dumesic, *J. Catal.* **213**, 115-125, 2003.
- [24] S. Soyer, A. Uzun, S. Senkan, I. Onal; *Cat. Today* **118**, 268-278, 2006.
- [25] T. Bredow, T. Homann, K. Jug; *Res. Chem. Interm.* **30**, 65-73, 2004.
- [26] D. Cheng, J. Lan, D. Cao, W. Wang; *App. Cat. B* **106**, 510-519, 2011.
- [27] P.R. McGrill, H. Idriss; *Langmuir* **24**, 97-104, 2008.
- [28] K. Hadjiivanov; *Appl. Surf. Sci.* **135**, 331-338, 1998.
- [29] Ch.-Ch. Wang, Y.-J. Yang and J.-Ch. Jiang; *J. Phys. Chem. C* **113**, 2816-2821, 2009.
- [30] L. Sun, H. Qin, F. Gao, E. Cao, K. Fan, J. Hu; *Appl. Surf. Sci.* **257**, 2633-2636, 2011.
- [31] M.O. Guerrero-Pérez, J.L. García Fierro, M.A. Bañares; *J. Catal.* **206**, 339-348, 2002.

- [32] M.O. Guerrero-Pérez, M.V. Martínez-Huerta, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares; *Appl. Catal. A* **298**, 1-7, 2006.
- [33] G. Centi, F. Marchi, S. Perathoner; *Appl. Catal. A* **149**, 225-244, 1997.
- [34] G. Centi, S. Perathoner, F. Trifirò; *Appl. Catal. A* **157**, 143-172, 1997.
- [35] G. Centi, S. Perathoner; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 1147-1158, 1997.
- [36] G. Centi, S. Perathoner; *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **40**, 175-208, 1998.
- [37] M.O. Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares; *Top. Catal.* **41**, 43-53, 2006.
- [38] J.R. Ebner, US Patent 4,405,498 (1983).
- [39] A.T. Guttman, R.K. Grasselli, J.F. Brazdil, US Patent 4,746,641; 4,788,317 (1988).
- [40] R. Nilsson, T. Lindblad, A. Andersson; *J. Catal.* **148**, 501-513, 1994.
- [41] S. Hamid, G. Centi, P. Pal, E. Derouane; *Top. Catal.* **15**, 161-168, 2001.
- [42] R.K. Grasselli, J.D. Burrington, D.J. Buttrey, P. DeSanto, C.G. Langmuir; *Top. Catal.* **23**, 5-22, 2003.
- [43] T. Birchall, A.E. Sleight; *Inorg. Chem.* **15**, 868-870, 1976.
- [44] R.K. Grasselli; *Topics Catal.* **15**, 93-101, 2001.
- [45] A. Andersson, S. Hansen, A. Wickman; *Top. Catal.* **15**, 103-110, 2001.
- [46] E. Rojas, M. Calatayud, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares; *Catal. Today* **158**, 178-185, 2010.
- [47] B. Irigoyen, A. Juan, S. Larrondo, N. Amadeo; *J. Catal.* **201**, 169-182, 2001.
- [48] B. Irigoyen, A. Juan, S. Larrondo, N. Amadeo; *Surf. Sci.* **523**, 252-266, 2003.
- [49] B. Irigoyen, A. Juan, S. Larrondo, N. Amadeo; *Catal. Today* **107/108**, 40-45, 2005.
- [50] S. Messina, A. Juan, S. Larrondo, B. Irigoyen, N. Amadeo; *App. Surf. Sci.* **254**, 5837-5843, 2008.

- [51] R. K. Grasselli; *Catal. Today* **49**, 141-153, 1999.
- [52] S. Hansen, K. Ståhl, R. Nilsson, A. Andersson; *J. Solid State Chem.* **102**, 340-348, 1993.
- [53] R.K. Grasselli, in: G. Ertl, H. Knoezinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis: Ammoxidation*, Vol. **5**, John Wiley and Sons, New York, 1997, p. 2302.
- [54] J.L. Callahan, R.K. Grasselli; *AIChE J.* **9**, 755-760, 1963.
- [55] G. Kresse, J. Furthmüller; <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>.
- [56] G. Kresse, J. Furthmüller; *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15-50, 1996.
- [57] G. Kresse, J. Hafner; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **47**, 558-561, 1993.
- [58] J. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M. Pederson, D.J. Singh; *Phys. Rev. B* **46**, 6671-6687, 1992.
- [59] G. Kresse, D. Joubert; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **59**, 1758-1775, 1999.
- [60] H. Monkhorst, J. Pack; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **13**, 5188-5192, 1976.
- [61] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, New York, 1988.
- [62] G. Landrum, W. Glassey, Yet Another Extended Hückel Molecular Orbital Package (YAeHMOP), Cornell University, 1997. <http://yaehmop.sourceforge.net>.
- [63] G. Papoian, J. Nørskov, R. Hoffmann; *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 4129-4144, 2000.
- [64] F. J. Berry, L. E. Smart, S. Duhalde; *Polyhedron* **15**, 651-654, 1996.
- [65] M. Zerner, M. Gouterma; *Inorg. Chem.* **5**, 1699-1706, 1966.

- [66] M. Weyand, H. J. Hecht, M. Kieß, M. F. Liaud, H. Vilter, D. Schomburg; *J. Mol. Biol.* **293**, 595-611, 1999.
- [67] C. Ravi; *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* **33**, 469-477, 2009.

CAPÍTULO 5

Estudio de la superficie VSbO₄(110) no estequiométrica[†]

En este capítulo, se analiza la distribución de vacancias de V y Sb en la fase tipo rutilo del antimoniato de vanadio, y la influencia de dichos defectos catiónicos en las propiedades de la superficie VSbO₄(110). Utilizando la teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), se calculó la estabilidad energética de diferentes superceldas, cada una de ellas con diferentes arreglos geométricos de sitios deficientes de cationes metálicos (V y Sb). Luego, se generó un modelo de la superficie no estequiométrica VSbO₄(110), que exhibe una capa extra de O y cationes V aislados (átomos de V rodeados de iones Sb), que actúan como sitios ácidos de Lewis. El gráfico de Densidad de Estados (DOS) de dicha superficie muestra contribuciones de estados O(2p) (provenientes de átomos superficiales de O, primeros vecinos de la vacancia de V) y V(3d) cercanos al nivel de Fermi. Se estudió además la influencia de las vacancias catiónicas antes mencionadas en la formación de sitios ácidos de Brønsted.

5.1. Introducción

Los óxidos mixtos de V y Sb son reconocidos como catalizadores activos y selectivos para un gran número de procesos de oxidación. Estos catalizadores son

[†] Publicado en *J. Phys. Chem. C* **117**, 20548-20556, 2013. Autores: H. Seitz, A. Juan, G. Brizuela, B. Irigoyen.

utilizados para la destrucción selectiva de compuestos volátiles orgánicos de nitrógeno [1], y para la oxidación de sulfuros de hidrógeno a azufre [2,3], de metano a formaldehído [4], y de isobuteno a metacroleína [5]. Los óxidos mixtos de V–Sb son los catalizadores preferidos para la reacción de oxidación de propileno y/o propano para obtener acrilonitrilo [6-11]. El acrilonitrilo es un componente importante utilizado en la manufactura de resinas termoplásticas y fibras acrílicas, y se obtiene mayormente mediante la amoxidación de propileno. En los últimos años, la producción de acrilonitrilo vía amoxidación de propano ha atraído gran atención debido al menor costo del propano, en comparación al propileno.

El óxido VSbO₄ fue inicialmente sintetizado por Birchall y Sleight, quienes observaron su estructura tetragonal tipo rutilo [12]. Desde un punto de vista formal, los cationes V y Sb se presentarían en la fase VSbO₄ como V³⁺ y Sb⁵⁺, respectivamente. Sin embargo, se ha reportado que la estructura VSbO₄ presenta un 16% de defectos catiónicos; lo que genera la presencia de cationes vanadio con un estado de oxidación V⁴⁺ [13]. La formación de una fase rutilo VSbO₄ deficiente en cationes, de fórmula V_{0.64}⁴⁺V_{0.28}³⁺Sb_{0.92}⁵⁺□_{0.16}O₄²⁻ (donde □ representa vacancias catiónicas), ha sido conectada a la actividad de los catalizadores de V y Sb [13]. En este sentido, la presencia de defectos de cationes metálicos promueve la formación de cuplas redox V⁴⁺/V³⁺, que promueve una mayor actividad catalítica del antimoniato de vanadio en reacciones muy valiosas de oxidación selectiva de hidrocarburos [14,15]. Por otra parte, la presencia de átomos de V aislados en la superficie de dicho catalizador ha sido relacionada con la alta actividad y selectividad de la fase VSbO₄ en reacciones de amoxidación de propano a acrilonitrilo [14,16-18].

El comportamiento catalítico de los óxidos mixtos de V y Sb ha sido evaluado desde un punto de vista teórico, mediante el cómputo de cálculos químico-cuánticos

[19-22]. Diversas reacciones de adsorción de tolueno sobre la superficie estequiométrica VSbO₄(110) han sido estudiadas mediante la aproximación de enlace débil (*tight-binding*) [19-20]. Adicionalmente, esta metodología fue utilizada para evaluar procesos de oxidación/reducción de la superficie VSbO₄(110) [22]. Más recientemente, se han evaluado reacciones de adsorción de amoníaco en una superficie (110) similar, utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) [21]. Las interacciones de hidrocarburos livianos han sido estudiadas tanto sobre la superficie VSbO₄(110), como sobre la misma superficie con vacancias de Sb [14].

Es importante notar que la amoxidación de hidrocarburos sobre óxidos mixtos de V y Sb, requiere de la adsorción de especies derivadas del NH₃ e involucra la participación de sitios ácidos de Brønsted y Lewis [21]. Estos sitios tienen roles activos no solamente en el óxido antimoniato de vanadio, sino también en otros compuestos como zeolitas [23], mordenitas [24] y catalizadores V₂O₅/TiO₂ [25]. Con respecto a la superficie VSbO₄(110), se ha reportado que los átomos de V aislados (rodeados de iones Sb), representan a los sitios ácidos de Lewis involucrados en la adsorción preferencial de NH₃, y proveen un entorno ideal único para reacciones de amoxidación [21]. Mientras tanto, el modelo para los sitios ácidos de Brønsted fue construido mediante la adsorción de agua en forma de grupos OH⁻ (directamente encima de los sitios de Lewis) y H⁺ (directamente encima de la cadena lateral de oxígeno) [21].

A pesar de la importante influencia de las vacancias catiónicas metálicas en el comportamiento catalítico de los óxidos mixtos de V y Sb, solo se han utilizado modelos estequiométricos de la superficie VSbO₄(110) para estudiar su desempeño desde un punto de vista fundamental. En este sentido, sería interesante modelar la estructura cristalina de la fase VSbO₄ no estequiométrica y los sitios activos de la superficie catalítica. Este modelo sería útil para el estudio de las interacciones de

diferentes hidrocarburos y especies intermediarias sobre la superficie de óxidos mixtos de V-Sb. Adicionalmente, el estudio químico-cuántico de la formación de vacancias catiónicas (defectos de Sb y V) en la estructura tipo rutilo, y de los cationes V aislados, podría proveer pistas a nivel atómico que ayudarían a una mejor comprensión del comportamiento catalítico de la fase activa VSbO₄. Por esto, en este capítulo, se realizan cálculos periódicos utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), con el objetivo de estudiar la distribución de vacancias de V y Sb en la estructura tipo rutilo del VSbO₄ y su efecto en la formación de sitios ácidos de Lewis (sitios de V aislado superficiales) y de Brønsted.

5.2. Métodos teóricos y modelos

5.2.1. Detalles de cálculo

En este capítulo, se reportan cálculos químico-cuánticos autoconsistentes llevados a cabo con la teoría DFT, tal como se encuentra implementada en el paquete *Vienna Ab-Initio Simulation Package* (VASP) [26-28]. Las ecuaciones de Kohn–Sham fueron resueltas mediante la aproximación del gradiente generalizado (GGA), utilizando el funcional de correlación e intercambio PW91 [29]. Los electrones *core* se representaron mediante el método PAW (*Projector Augmented Wave*) [30]. Los electrones de Valencia V(4s², 3d³), Sb(5s², 5p³) y O(2s², 2p⁴) fueron descritos mediante ondas planas y se utilizó un valor de energía de corte de 408 eV. La tolerancia para el cambio de energía total en los cálculos fue establecido en 10⁻³ eV. Para los cálculos de optimización geométrica y energía total, se aplicó un muestreo gaussiano con un ancho de muestreo de 0.2 eV, así como también se consideró la polarización de spin en todos

los núcleos. Los cálculos fueron realizados en una supercelda $2 \times 2 \times 1$, derivada de la celda convencional tipo tri-rutilo.

El 16% de vacancias catiónicas en la estructura del seno del sólido del VSbO_4 fue simulada introduciendo dos vacancias catiónicas metálicas (Sb y V) en la supercelda $2 \times 2 \times 1$. De esta forma, la integración sobre la zona de Brillouin fue realizada utilizando una grilla de $3 \times 3 \times 2$ k-points, de acuerdo al esquema Monkhorst-Pack [31].

La superficie no estequiométrica $\text{VSbO}_4(110)$ fue modelada con un *slab* de $13.316 \times 9.286 \times 28 \text{ \AA}^3$; que consiste en 12 capas atómicas y un espacio de vacío de alrededor de 15 \AA , para evitar así interacciones entre *slabs* sucesivos. La supercelda superficial está formada por 22 cationes de V, 22 cationes de Sb y 96 átomos de oxígeno. La zona de Brillouin fue muestreada usando nuevamente el esquema Monkhorst-Pack, con una grilla de $2 \times 3 \times 1$ k-points. Para todos los cálculos de energía, las posiciones atómicas de los adsorbatos y de los iones V, Sb y O localizados en las 6 capas superiores del *slab* fueron optimizadas dinámicamente, mientras que aquellos iones ubicados en las 6 capas inferiores se mantuvieron fijos en sus posiciones *bulk*.

La densidad de estados proyectada (PDOS) se calculó como la proyección de los estados de un electrón sobre orbitales atómicos esféricos armónicos, centrados en los sitios atómicos. El estudio cualitativo de enlaces entre los diferentes átomos fue llevado a cabo utilizando el concepto de población de solapamiento (*Overlap Population, OP*) [32], tal como se encuentra implementado en el código SIESTA [33]. Se calcularon los valores OP de los enlaces V-O y Sb-O en los modelos del seno del sólido VSbO_4 y de la superficie (110). Para completar la información, se reportan los valores OP para las estructuras estequiométricas.

5.2.2. VSbO₄ : modelos del seno del sólido, superficie y sitios ácidos

El antimoniato de vanadio (VSbO₄) presenta una estructura tetragonal tipo rutilo [12]. La estructura rutilo está formada por infinitas cadenas de octaedros metal-oxígeno, con esquinas y aristas compartidas. En esta estructura, cada centro metálico se enlaza a 6 átomos de oxígeno (O), mientras cada átomo de oxígeno se enlaza a tres átomos metálicos (M). Así, queda determinado que la estructura presenta una coordinación 6:3. Las distancias metal-metal son siempre relativamente largas, por lo que no se presentan interacciones efectivas M-M y O-O. Adicionalmente, se forman canales abiertos paralelos al eje c en el cristal.

En la aproximación teórica presentada, primeramente se estudió la estructura rutilo del VSbO₄ de composición estequiométrica. El seno del sólido fue modelado con una supercelda trirutilo (Figura 5.1), y contiene las combinaciones más probable metal-oxígeno, tal como han sido reportadas por estudios de difracción (método de polvo) [13]. Los parámetros de red calculados para la estructura tipo tri-rutilo del VSbO₄ fueron: $a = b = 4.708 \text{ \AA}$ and $c' = 9.286 \text{ \AA}$ (donde $c' = 3c$, $c = 3.095 \text{ \AA}$), y están en buen acuerdo con aquellos obtenidos experimentales (XRD) [34].

La superficie estequiométrica VSbO₄(110) fue generada cortando el seno del sólido con el plano ideal (110), y reteniendo una capa extra de oxígeno.

Seguidamente, se estudió la fase VSbO₄ deficiente en cationes, modelando superestructuras del seno del sólido, que representan la formula $V_{0.92}Sb_{0.92}\square_{0.16}O_4$ reportada [13]. Estas superceldas (Figura 5.2 a-e) están formadas por 12 celdas unitarias tipo rutilo, e incluyen un 16.67% de vacancias catiónicas de V y Sb. Se muestran 5 distribuciones espaciales diferentes de dichas vacancias. A partir de estas superceldas,

se construyó la superficie no estequiométrica (110) más estable, que resulta de la ruptura de la menor cantidad de enlaces metal-oxígeno.

Finalmente, se exploró la formación de los sitios ácidos de Lewis y Brønsted. En el caso de los sitios de Lewis, se consideró un catión superficial de V aislado en un estado de oxidación alto, el cual provee un entorno local único para reacciones de amoxidación, tal como se reporta en resultados experimentales y teóricos [21]. La configuración más estable para el sitio ácido de Brønsted fue encontrada computando la energía de adsorción de las especies H y OH en dos secuencias diferentes. En la primera

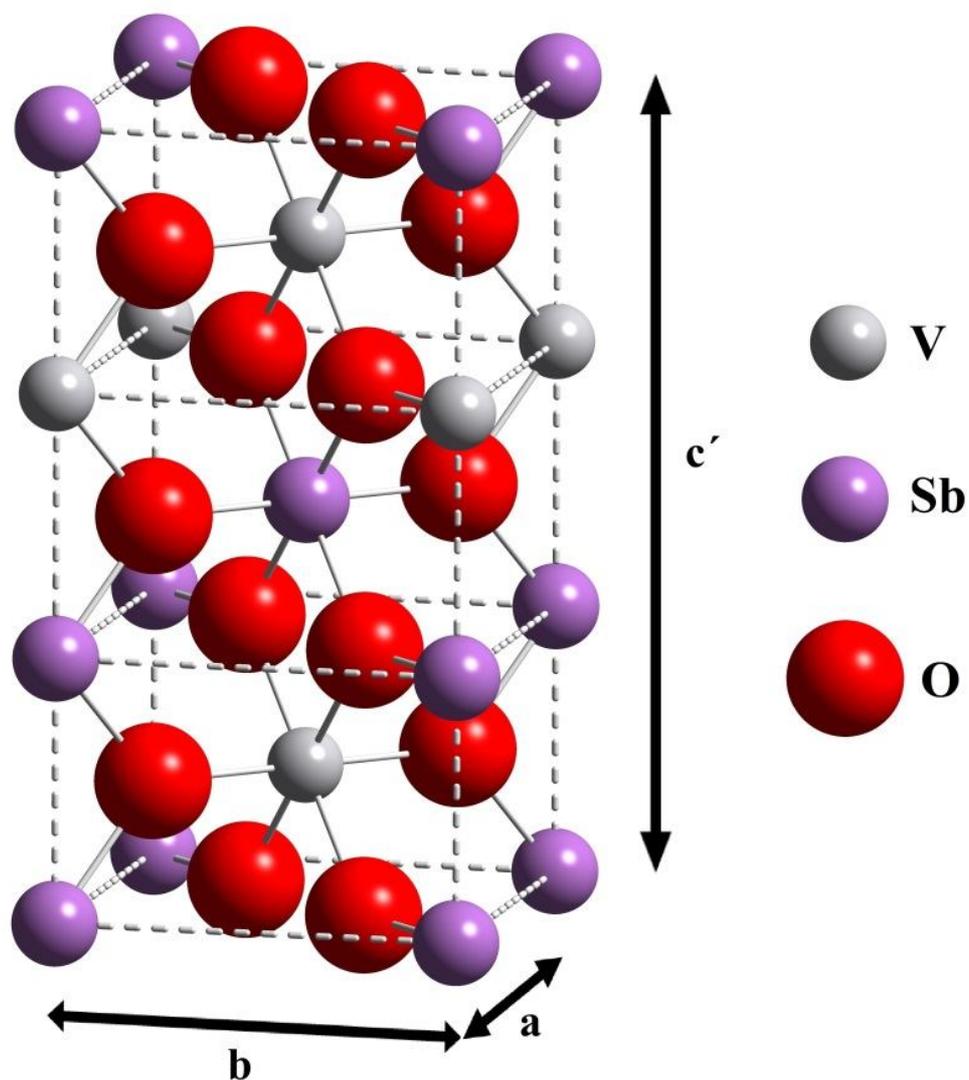


Figura 5.1. Estructura tipo tetragonal del VSbO₄ tipo tri-rutilo.

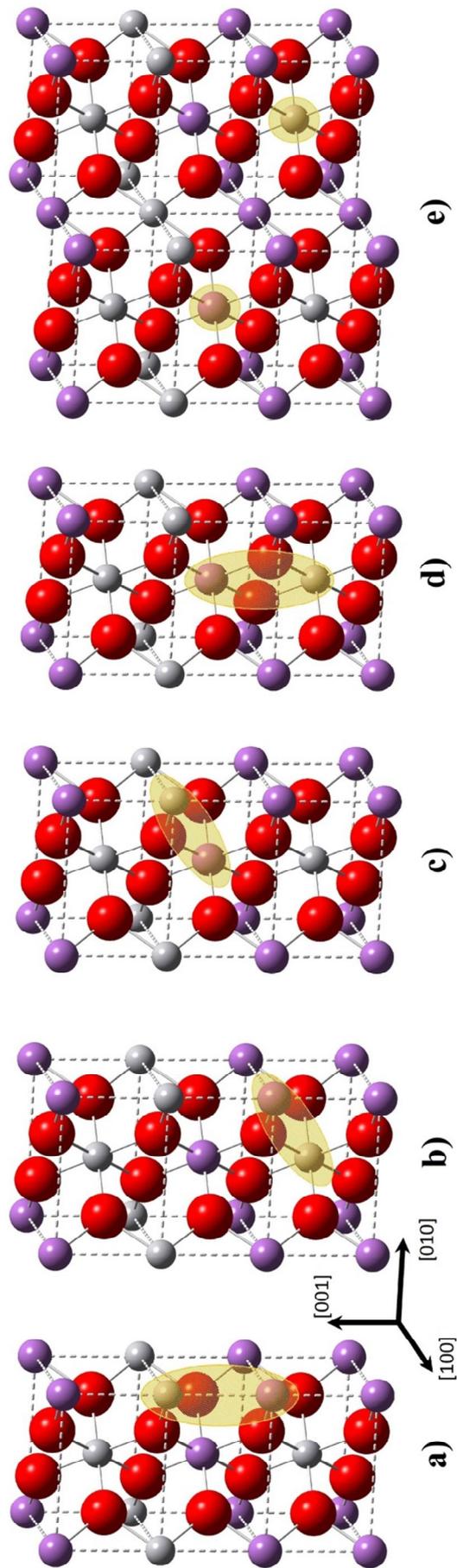


Figura 5.2. Superceldas con las 5 combinaciones de vacancias de V y Sb en el seno del sólido estudiadas.

secuencia, se calculó la energía de adsorción de especies H sobre diferentes sitios oxígeno-metal, y luego se consideró la adsorción de especies OH sobre la superficie protonada más estable. En la segunda secuencia, se evaluaron las interacciones del grupo OH sobre la superficie, y luego aquellas correspondientes al grupo H en la superficie hidroxilada más estable.

Para identificar las vacancias de V y Sb y los átomos localizados en las proximidades de dichas vacancias o de los sitios Brønsted, se utilizaron diferentes etiquetas. Las vacancias de V y Sb son indicadas con círculos blancos y etiquetadas como Sb y V, respectivamente. Los átomos localizados en las proximidades de la vacancia de V (V) se indican como V_V , Sb_V y O_V , mientras que aquellos cercanos a la vacancia de Sb (Sb) se indican como Sb_{Sb} , V_{Sb} y O_{Sb} . De manera análoga, los átomos localizados en cercanías del sitio de Brønsted son etiquetados como Sb_B , V_B y O_B .

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Estructuras del seno del sólido

La estructura del seno del sólido estequiométrico $VSbO_4$ fue modelada utilizando la supercelda mostrada en la figura 5.1. Luego de la optimización dinámica de las posiciones atómicas de los átomos de V, Sb y O en esta supercelda, las distancias de enlace V-O oscilan entre 1.78 y 2.07 Å, mientras que para los enlaces Sb-O, presentan valores entre 2.03 y 2.13 Å. Entre tanto, los valores de población de solapamiento (OP) para los enlaces V-O y Sb-O se encuentran entre 0.54 y 0.27 (V-O) y entre 0.34 y 0.38 (Sb-O). Las distancias de enlace y los valores de población de solapamiento de enlaces de V-O y Sb-O seleccionados se muestran en las figuras 5.3 y 5.4 (lado izquierdo, ver

5.3. Resultados y discusión

estructura del seno del sólido estequiométrico VSbO₄).

La estructura del seno del sólido con deficiencias catiónicas, cuya estructura reportada es V_{0.92}Sb_{0.92}□_{0.16}O₄ [13], fue modelada mediante superceldas formadas por 12 celdas tipo rutilo. Estas superceldas, incluyen un 16.67% de vacancias catiónicas (V y Sb), distribuidas en 5 combinaciones diferentes (Figuras 5.2 a-e), y las posiciones atómicas de los átomos de V, Sb y O fueron optimizadas dinámicamente. La representación esquemática de dichas estructuras y sus correspondientes valores de energía total calculados se presentan en las Figuras 5.5a-e. De la comparación de estos valores de energía, se infiere que las configuraciones 5.5a y 5.5e son las más estables.

A partir de estos resultados, se estudiaron los efectos de las vacancias catiónicas (V y Sb) en las distancias de enlace V-O y Sb-O, así como en los valores de población de solapamiento (OP), de los átomos de V y Sb primeros vecinos a las vacancias. Los cationes V localizados en las cercanías de la vacancia de V, acortan sus distancias de enlace V-O hasta un 12%, en comparación con aquellas distancias encontradas en el seno del sólido estequiométrico (ver Figura 5.3: 1.75 Å y 1.99 Å, respectivamente). En consecuencia, estos enlaces V-O casi duplican sus valores OP. En el caso de los cationes Sb primeros vecinos a las vacancias de V, éstos se ven menos afectados; los cálculos muestran que sus enlaces Sb-O disminuyen sus distancias 1%, comparados con aquellos del seno del sólido estequiométrico. Mientras tanto, los valores de OP correspondientes se incrementan 6%.

Cuando se considera el efecto de las vacancias de Sb en los átomos de su vecindad, el análisis muestra que los cationes V más cercanos disminuyen sus distancias de enlace V-O hasta 14%, comparados con aquellos del seno del sólido estequiométrico (ver Figura 5.4: 2.07 Å y 1.77 Å, respectivamente). En consonancia con esto, los valores de OP(V=) correspondientes se duplican. Los cambios en las distancias de enlace Sb-O

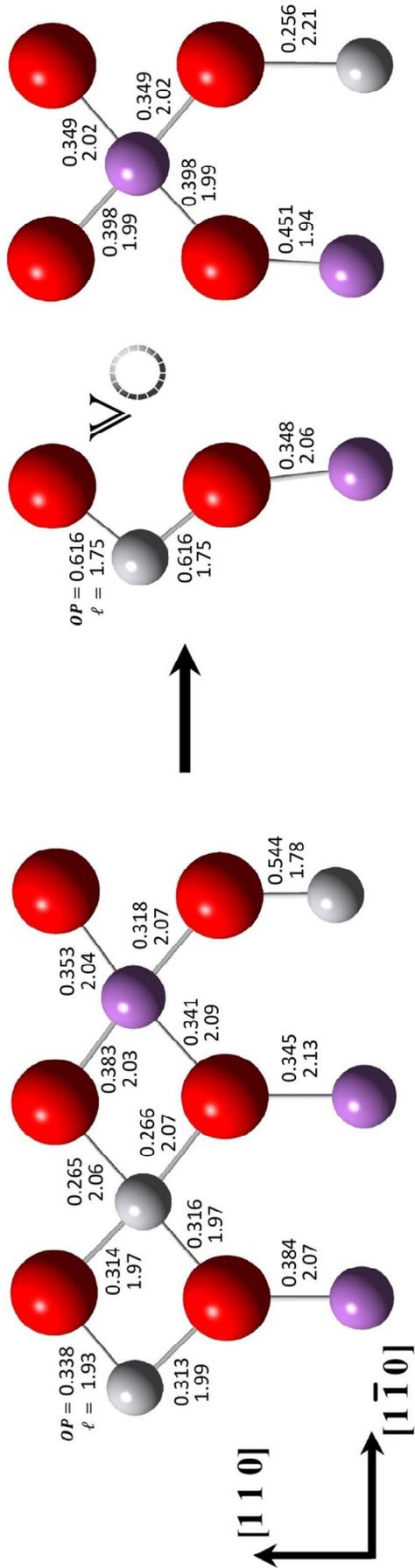


Figura 5.3. Distancias de enlace (l) y población de solapamiento (OP) para enlaces V-O y Sb-O seleccionados, cercanos a la vacancia de V en la estructura del VSbO₄ (sólido estequiométrico: izquierda, sólido no estequiométrico: derecha).

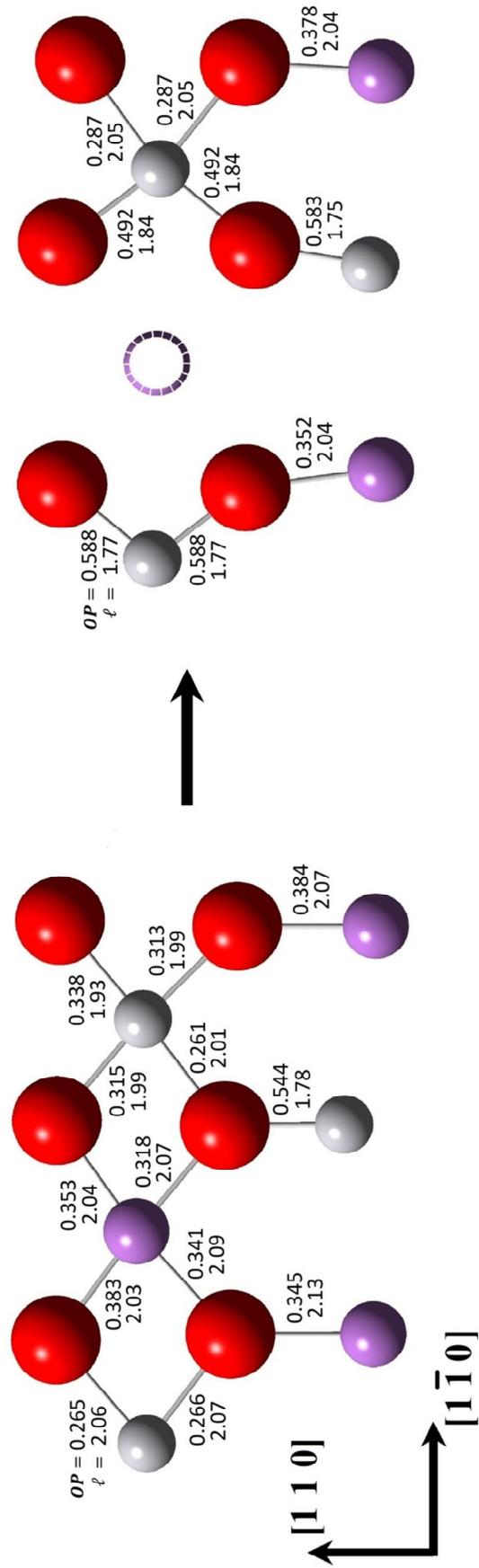


Figura 5.4. Distancias de enlace (l) y población de solapamiento (OP) para enlaces V-O y Sb-O seleccionados, cercanos a la vacancia de Sb en la estructura del VSbO₄ (sólido estequiométrico: izquierda, sólido no estequiométrico: derecha).

y los valores de OP de cationes de Sb localizados en la vecindad del defecto de Sb son sutiles, mostrando un acortamiento de 1%, mientras que el valor de OP presenta cambios de alrededor del 9%.

5.3.2. Estructura de la superficie no estequiométrica

Considerando las superceldas deficientes en cationes de menor energía (Figuras 5.5a y 5.5e), se encontró que la superficie (110) no estequiométrica más estable es la que resulta del corte de la configuración 5.5e. La superficie no estequiométrica $\text{VSbO}_4(110)$ optimizada se muestra en la Figura 5.6. El modelo de dicha superficie muestra un plano extra de oxígeno y presenta diferentes arreglos locales oxígeno-metal - $\text{OSb}_2\Box$, $\text{OSbV}\Box$, and $\text{OV}_2\Box$; notar que el cuadro \Box denota vacancias catiónicas- de acuerdo con aquellos reportados por Hansen y col. [13]. El desempeño catalítico de la fase tipo rutilo del VSbO_4 en reacciones de amoxidación de hidrocarburos ha sido relacionado a la presencia de sitios superficiales de V aislado (cationes V rodeados por iones Sb) [6,16,17,21], y de vacancias catiónicas [14,18,35]. Por lo tanto, se remarca que el modelo no estequiométrico de la superficie $\text{VSbO}_4(110)$ utilizado, muestra algunas vacancias de V y Sb próximas a la superficie (cubiertas por el plano extra de oxígeno), además de que existen vacancias en las capas interiores (ver Figura 5.6, las vacancias de Sb y V se indican con círculos blancos). Adicionalmente, esta superficie presenta una configuración de cationes V separados por iones Sb, representando el concepto de “sitio aislado” [36,37].

La introducción de vacancias de V y Sb, da como resultado un estrechamiento de los enlaces metal-O primeros vecinos a las vacancias. Los detalles de las distancias de

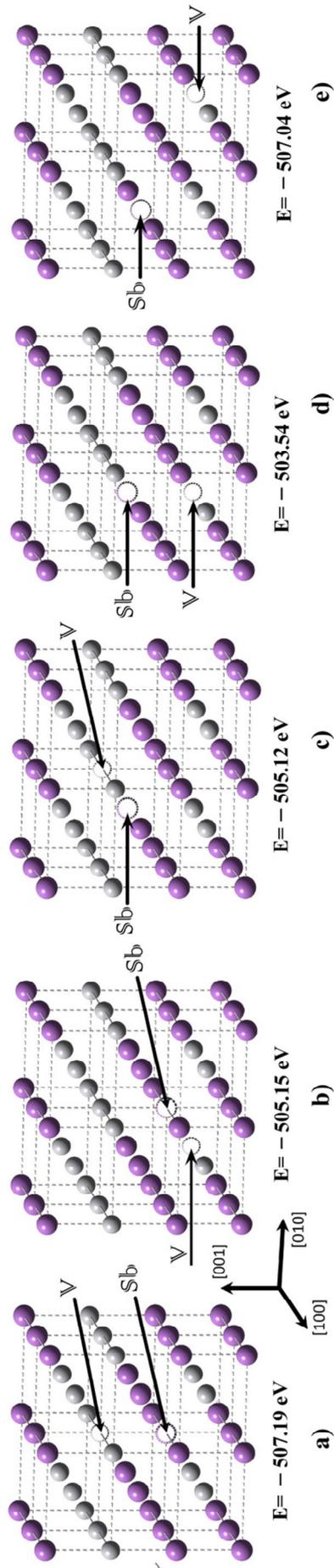


Fig. 5.5. Representación esquemática de las cinco estructuras no estequiométricas del VSbO₄ optimizadas, con sus correspondientes valores de energía. Los átomos de oxígeno se omiten para mayor claridad.

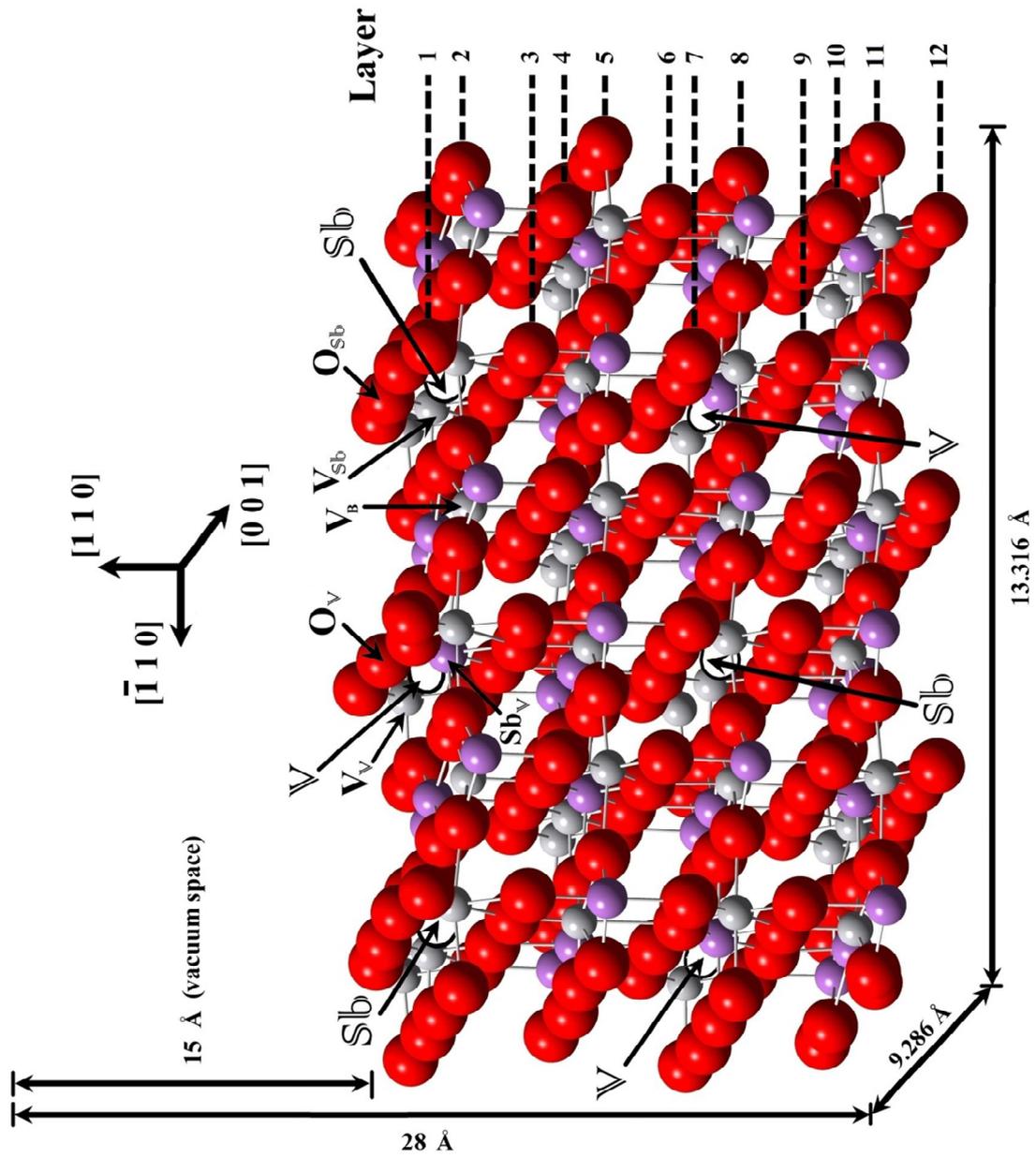


Figura 5.6. Superficie $VSbO_4(110)$ no estequiométrica.

enlace V-O y Sb-O y sus correspondientes valores de población de solapamiento (OP) en las proximidades de la vacancia de V se ilustra en la Figura 5.7, mientras que los mismos detalles en las proximidades de una vacancia de Sb se muestran en la Figura 5.8. Los valores correspondientes para la superficie VSbO₄(110) estequiométrica, se incluyen para completar la información (ver Figuras 5.7 y 5.8, izquierda).

Los cationes V situados en las cercanías de la vacancia de V (ver Figura 5.7: V_V), acortan sus enlaces V-O hasta un 12%, y en consecuencia, se refuerzan, tal como lo reflejan los valores correspondientes de OP de hasta un 81% mayores. Los cationes Sb próximos al defecto de V (ver Figura 5.7: Sb_V) disminuyen las distancias de enlace Sb-O cerca del 22% e incrementan sus valores OP. Cabe destacar también, que los enlaces Sb-O más distantes también se acortan (3%).

Para finalizar, la distorsión geométrica en la vecindad de los defectos Sb es muy importante. Los cationes V vecinos (ver Figura 5.8: V_{Sb}), acortan sus enlaces V-O alrededor del 12%, con un incremento del 90% en los valores de OP. Los cambios en los enlaces Sb-O (distancias y OP) circundantes son sutiles.

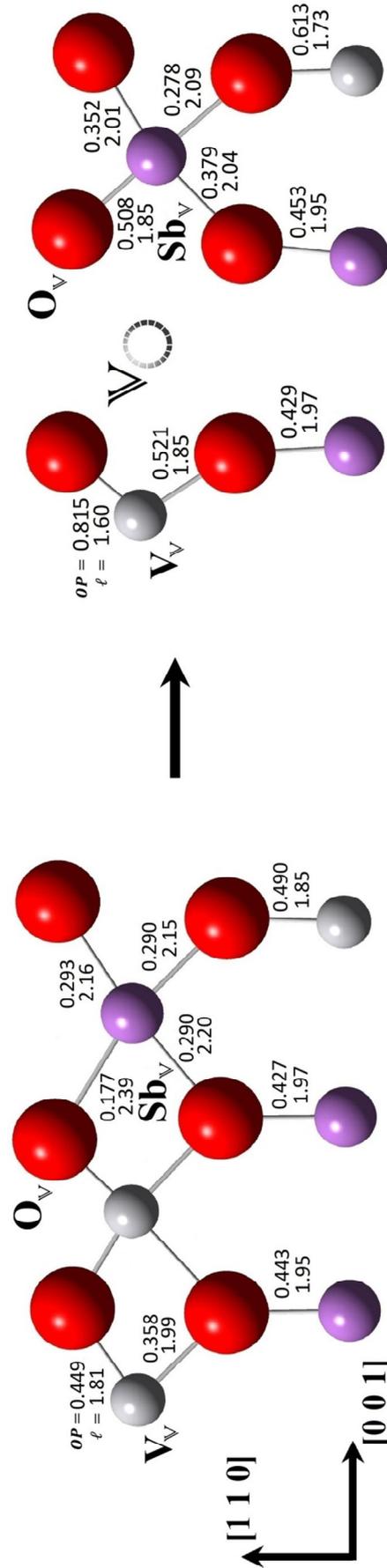


Figura 5.7. Distancias de enlace (l) y población de solapamiento (OP) para enlaces V-O y Sb-O seleccionados, cercanos a la vacancia de V en la superficie VSbO₄ (sólido estequiométrico: izquierda, sólido no estequiométrico: derecha).

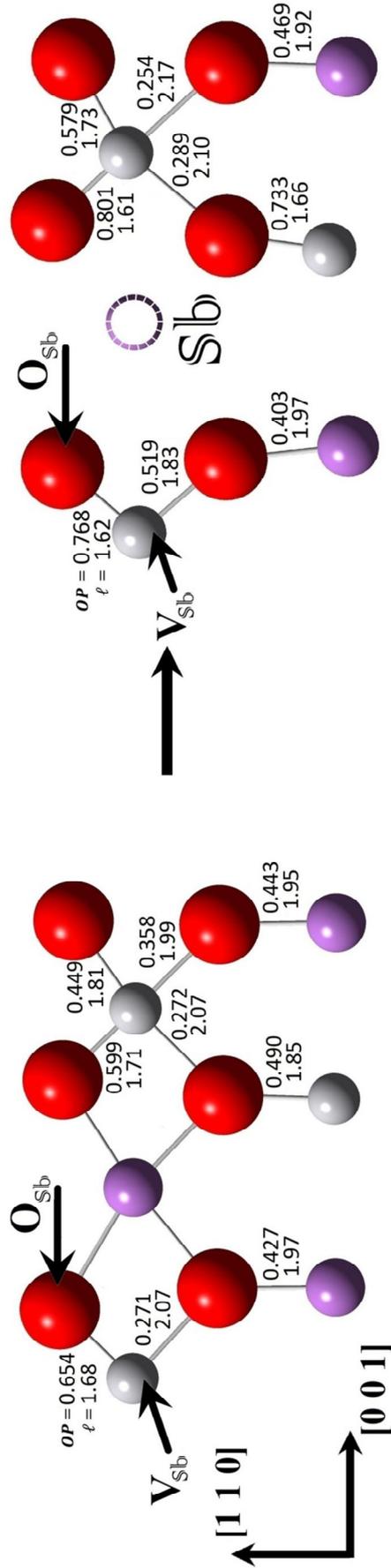


Figura 5.8. Distancias de enlace (l) y población de solapamiento (OP) para enlaces V-O y Sb-O seleccionados, cercanos a la vacancia de Sb en la superficie VSbO₄ (sólido estequiométrico: izquierda, sólido no estequiométrico: derecha).

5.3.3. Estructura electrónica de la superficie $V_{0.92}Sb_{0.92}\square_{0.16}O_4(110)$

La densidad de estados (DOS) total de la superficie $V_{0.92}Sb_{0.92}\square_{0.16}O_4(110)$ se muestra en la Figura 5.9. El gráfico presenta bandas de O, V y Sb localizadas a diferentes valores de energía. Entre -21 y -17 eV, la curva DOS está formada principalmente por contribuciones de orbitales Sb(5s), Sb(5p), y V(3d). En esta región energética, los orbitales mencionados contribuyen en proporciones similares. La pequeña banda entre -12 y -8 eV es originada por orbitales Sb(5s). El tope de banda (entre -8 eV y el nivel de Fermi) está compuesto principalmente por estados orbitales O(2p) (enlaces O-metal) y V(3d), mientras que la contribución de los orbitales Sb(5p) es muy pequeña. El pico en -1 eV, corresponde a orbitales V(3d). Por encima del nivel de Fermi, pueden observarse contribuciones de orbitales Sb(5s), Sb(5p) y O(2p).

Aunque la fase $VSbO_4$ es del tipo rutilo, los cálculos DOS no reflejaron la característica brecha entre bandas (*band gap*) del TiO_2 (rutilo), pero se presentan analogías con la curva correspondiente al dióxido de vanadio (VO_2) de estructura tipo rutilo [38,39].

Haras y col. [38] ha calculado las propiedades electrónicas de la superficie $VO_2(110)$ tipo rutilo, utilizando cálculos DFT. Los resultados muestran que la banda V(3d) se encuentra localizada en la región comprendida entre -2 y 0 eV. Alrededor de 2 eV por debajo del HOMO, la curva DOS presenta un decrecimiento y luego comienza a incrementarse nuevamente alrededor de 1 eV por debajo del HOMO. Esta densidad es atribuida a cationes V de coordinación 5 y 6. La densidad de estados de niveles no ocupados permanece finita por debajo del HOMO, reflejando el carácter metálico de la superficie [38]. Los cálculos electrónicos para el seno del sólido VO_2 realizados por Guelfucci y col. [39] está de acuerdo con el análisis espectroscópico XPS, reportado por Werthein [40]. La banda O(2p) medida, se compone de dos estructuras principales, que

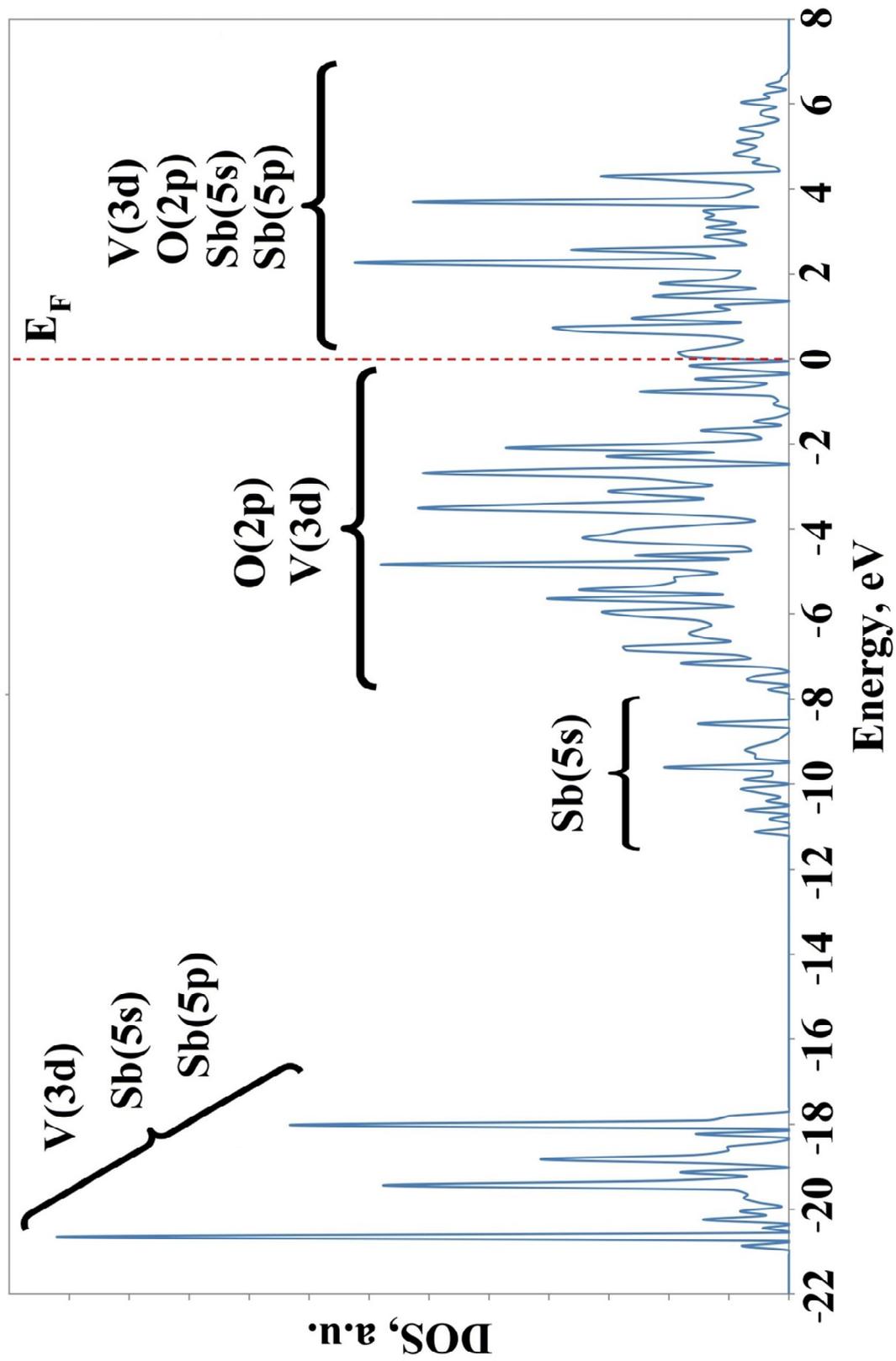


Figura 5.9. DOS total de la superficie $V_{0.92}Sb_{0.92}\square_{0.16}O_4(110)$.

se encuentran en la misma región que reporta Haras y col. [38]. Además, el espectro XPS muestra un pico intenso por debajo de -20 eV, que corresponde a estados O(2s) débilmente mezclados con estados O(2p) y V(3d) [40]. Nótese que en el modelo de la superficie VSbO₄(110) no estequiométrica estudiada, la curva DOS está dominada por contribuciones O(2p) en la región de banda de valencia entre -2 y -8 eV. Recientemente, Mellan y Grau-Crespo han reportado cálculos DFT de superficies VO₂ rutilo [41]. El gráfico DOS de sus resultados en la región entre -8 y 0 eV está de acuerdo con los resultados obtenidos en el modelo propuesto aquí, lo que provee un soporte adicional para las similitudes electrónicas entre las superficies VSbO₄(110) y VO₂ (rutilo).

La Figura 5.10 muestra las curvas DOS de átomos superficiales de O seleccionados, cercanos a la vacancia de V (O_V, ver figura insertada) y cercanos a la vacancia de Sb (O_{Sb}, ver figura insertada). Puede observarse que el átomo O_V muestra una banda de estados O(2p) cercanos al nivel de Fermi, con un pico agudo a -1 eV. A su vez, también existen contribuciones de orbitales V(3d) a este valor de energía. Para la fase VSbO₄, se encuentra que la presencia de sitios superficiales de vanadio aislado es el factor clave requerido para alcanzar alta actividad y selectividad en reacciones de amoxidación de propano [16-18]. En particular, la actividad parece estar relacionada con la creación de sitios oxígeno altamente activos para la activación de propano. Por otra parte, la presencia de vacancias catiónicas se relaciona con la presencia de cationes V⁴⁺, los cuales están involucrados en el primer paso de activación de propano, mediante transferencia de carga en la formación de especies oxígeno [18]. Por lo tanto, estos estados O_V(2p) cercanos al nivel de Fermi en la curva DOS del modelo de la superficie VSbO₄(110) no estequiométrica presentado, sugieren que el oxígeno superficial (átomo O_V) podría estar involucrado en la activación de hidrocarburos.

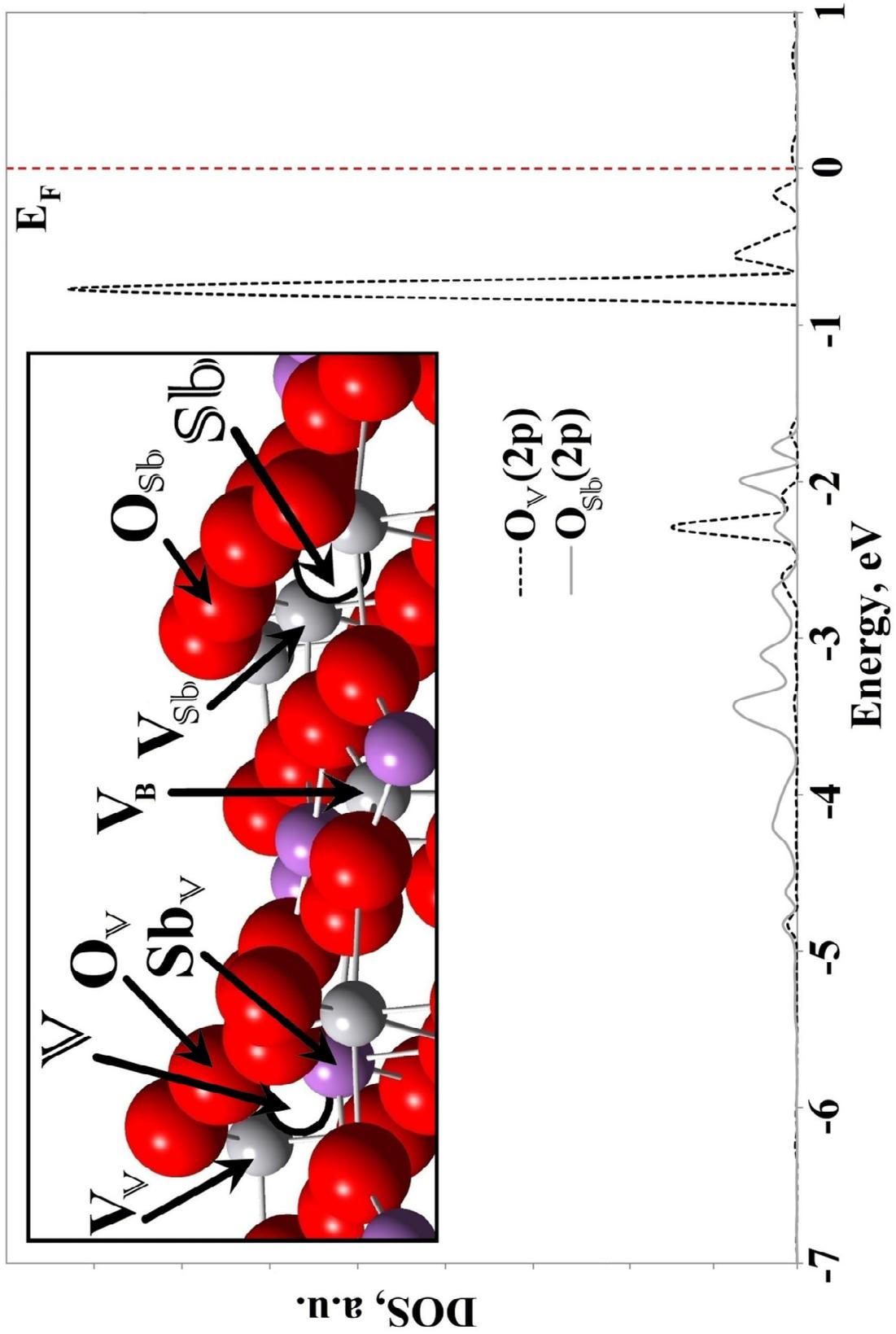


Figura 5.10. DOS proyectada de aniones oxígeno superficiales seleccionados (O_V y O_{Sb}).

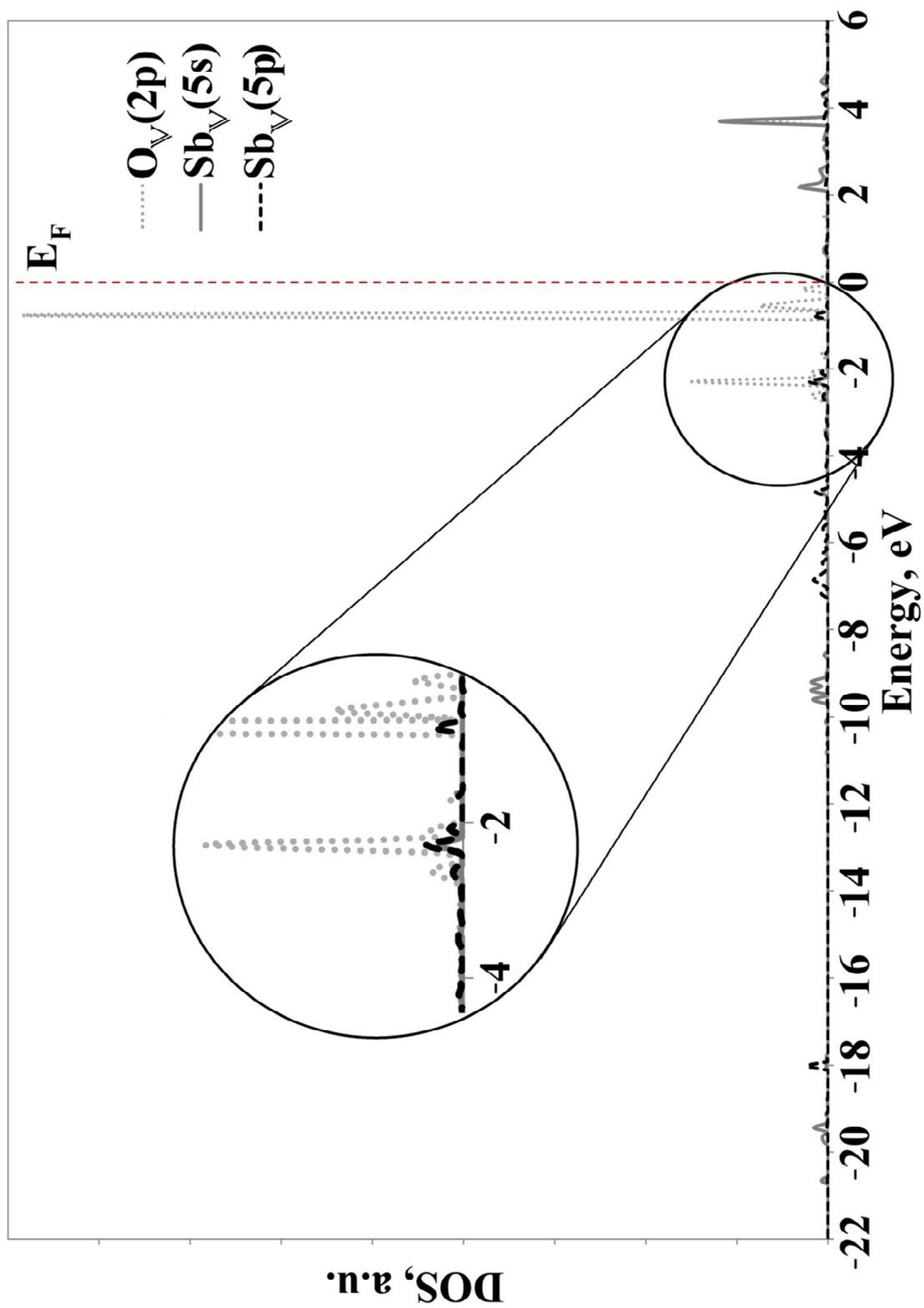


Figura 5.11. DOS proyectada de especies superficiales Sb_V y O_V (como se indica en la imagen inserta en la Figura 5.10).

Además, se analizaron las características electrónicas de los enlaces superficiales Sb-O y V-O más distorsionados, debido a la formación de vacancias catiónicas. El enlace Sb_V-O_V (ver geometría local en la Figura 5.7) se distorsiona debido a la presencia de la vacancia de V. La Figura 5.11 muestra las curvas de densidad de estados proyectadas de los átomos Sb_V y O_V . En la figura mencionada, se advierte una pequeña banda a niveles de energía cercanos a -2 eV, formados principalmente por orbitales $Sb_V(5p)$ y $O_V(2p)$. El átomo O_V presenta estados $O(2p)$ disponibles cercanos al nivel de Fermi, que no contribuyen al enlace Sb_V-O_V . La Figura 5.12 expone una curva análoga para el enlace $V_{Sb}-O_{Sb}$ (ver geometría local en la Figura 8). Se observan contribuciones de orbitales $V_{Sb}(3d)$ y $O_{Sb}(2p)$ entre -6 y -2 eV, que originan el enlace $V_{Sb}-O_{Sb}$. Cerca del nivel de Fermi, no se advierten contribuciones $O_{Sb}(2p)$.

5.3.4. Sitios ácidos en la superficie con vacancias catiónicas

Los materiales basados en óxidos de V-Sb son reconocidos por su gran desempeño catalítico en reacciones de amoxidación de hidrocarburos C3 hacia acrilonitrilo. La incorporación de especies adsorbidas, derivadas del NH_3 , podría implicar la participación de sitios ácidos superficiales de Lewis y Brønsted. Rojas y col. [21] ha realizado un estudio DFT de las interacciones del amoníaco sobre la superficie $VSbO_4(110)$. Como resultado, ha mostrado que las especies NH_3 y NH_2 se adsorben sobre cationes de V aislado, que actúan como sitio de Lewis y proveen un entorno local único para reacciones de amoxidación. Estudios espectroscópicos experimentales indican que el NH_3 se quemisorbe en sitios ácidos de Lewis y Brønsted, influyendo en la reactividad de la superficie catalítica hacia reacciones de amoxidación selectiva de hidrocarburos [42]. Por lo tanto, teniendo en cuenta estas afirmaciones, se estudió la for-

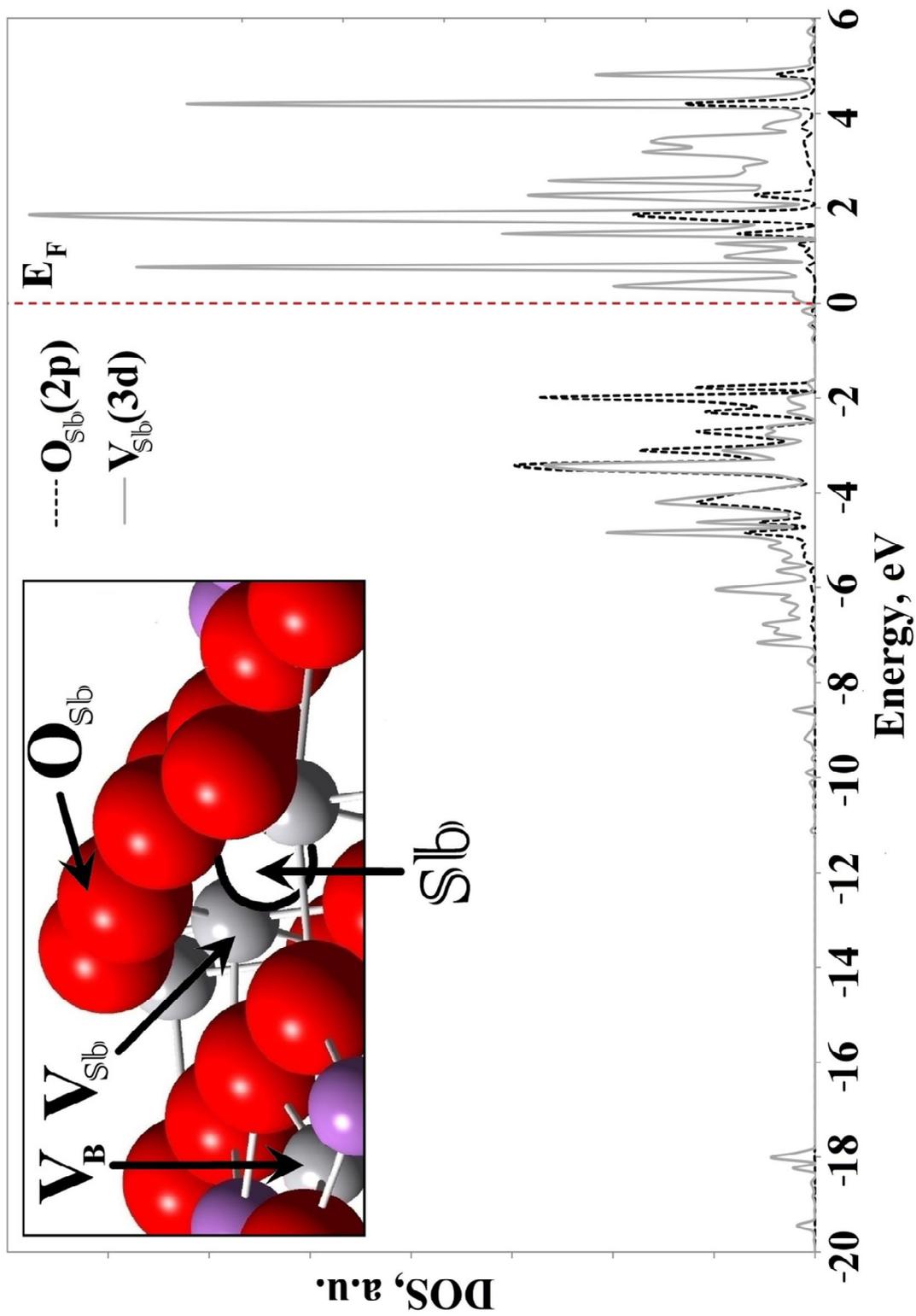


Figura 5.12. DOS proyectada de especies O_{Sb} y V_{Sb} superficiales.

mación de sitios ácidos de Lewis y Brønsted en la superficie VSbO₄(110) no estequiométrica.

La Figura 5.6 muestra que la superficie VSbO₄(110) no estequiométrica presenta cationes V aislados, rodeados de iones Sb. Estos cationes V exhiben baja coordinación, y así, pueden actuar como sitios ácidos de Lewis. En estudios semiempíricos previos, se ha evaluado la influencia de las vacancias catiónicas en el estado de oxidación de cationes V vecinos a las vacancias [22], y se ha encontrado indicadores de que la formación de defectos catiónicos podría estabilizar a dichos cationes en un estado de oxidación más alto. Además, algunos reportes experimentales indican que la formación de vacancias catiónicas en el antimonio de vanadio, se refleja en la presencia de cationes V⁴⁺, conduciendo a la siguiente composición: V_{0.28}³⁺V_{0.64}⁴⁺Sb_{0.92}⁵⁺□_{0.16}O₄ [13,15]. Por consiguiente, se realiza el cálculo de carga electrónica de átomos de V, utilizando el análisis Bader [43]. La contribución de estados O(2p), que usualmente tiene un spin electrónico neto muy pequeño, fue filtrada mediante la integración de la densidad de carga de spin. Los resultados mostraron una carga de 2.54e y una magnetización de spin de 0.03μ_B para el catión V_B (ver V_B en la Figura 5.6). Existen 14 cationes V adicionales con valores de carga que oscilan entre 2.42 y 2.55e y una magnetización de spin con valores entre 0.01 y 0.37μ_B. Por lo tanto, en base a la fórmula experimental V_{0.64}⁴⁺V_{0.28}³⁺Sb_{0.92}⁵⁺□_{0.16}O₄²⁻ reportada, se asignó un estado de oxidación (4+) a aquellos cationes V oxidados. El catión superficial aislado V_B está circundado por iones Sb (ver Figura 5.6: Sb-Sb-V-Sb cadenas catiónicas superficiales), y presenta baja coordinación con O. Este catión V forma enlaces V-O de diferentes longitudes: 1.66 Å (1), 1.8 Å (2), y 2.02 Å (2). Nótese que los cationes V muestran una coordinación regular octahédrica en la superficie estequiométrica (distancia (V-O) = 2.02 Å). Por otra parte, existen 7 cationes V con cargas entre 2.65 y 2.80e y valores de

5.3. Resultados y discusión

magnetización de spin de entre 0.92 y 1.5 μ_B . Entonces, considerando los cationes Sb como Sb⁵⁺, se asignaron estados de oxidación (3+) a aquellos cationes V reducidos, con el objetivo de mantener la electroneutralidad del sólido.

A partir del sólido estequiométrico, las cargas asignadas fueron V³⁺Sb⁵⁺O₄²⁻ [12]. Luego de introducir las vacancias catiónicas, el análisis de cargas Bader muestra que 15 iones V (de un total de 24 átomos de vanadio presentes originalmente en el *slab* superficial estequiométrico) se encuentran en un estado de oxidación (V⁴⁺), permitiendo calcular una composición aproximada de V_{0.625}⁴⁺V_{0.292}³⁺Sb_{0.916}⁵⁺□_{0.167}O₄²⁻ para el *slab* no estequiométrico. Esta composición concuerda con la formula experimental V_{0.64}⁴⁺V_{0.28}³⁺Sb_{0.92}⁵⁺□_{0.16}O₄²⁻ [13]. Por lo tanto, los resultados indican que la introducción de defectos catiónicos en la estructura tipo rutilo de la superficie VSbO₄(110) facilita la formación de cationes superficiales aislados V⁴⁺ (cationes V rodeados por iones Sb), considerados como sitios ácidos de Lewis, formando las cuplas redox V⁴⁺/V³⁺. Experimentalmente, estas características son consideradas esenciales para promover reacciones de amoxidación de hidrocarburos sobre el catalizador VSbO₄. Los catalizadores de antimoniato de vanadio son de naturaleza multifuncional y presentan propiedades clave, incluyendo diferentes sitios activos. Con el fin de alcanzar la selectividad deseada, los sitios activos deben estar separados espacialmente unos de otros para permitir disociar el oxígeno molecular (O₂) e incorporarlo al sólido en la red del sólido catalítico [37]. Los sitios activos de catalizadores (basados en antimonio) selectivos en la oxidación de alquenos están compuestos de átomos de oxígeno “puente” asociados a cationes Sb³⁺ (relacionados con la abstracción de α -H) y Sb⁵⁺ (relacionados con la inserción de oxígeno en fragmentos de hidrocarburos) [1]. Como consecuencia de esto, se forma una superficie reducida, que es subsecuentemente reoxidada por el oxígeno de red proveniente de un sitio de reoxidación adyacente. Graselli [44] atribuye

esa función a cationes V^{4+} presentes en los catalizadores basados en antimonio. Centi y col. [35] ha comparado las características de la estructura, de la superficie y de la reactividad, de diferentes muestras de óxidos tipo rutilo de V-Sb, en reacciones de amoxidación de propano hacia acrilonitrilo, y ha establecido una correlación entre la no estequiometría del catalizador y su reactividad. Larrondo y col. [15] estudió la oxidación catalítica de tolueno sobre óxidos de vanadio y antimonio y mostró que la selectividad hacia benzaldehído podría estar correlacionada con las propiedades redox de los sólidos. Los sitios vanadio (V^{4+}) estuvieron involucrados en la incorporación de oxígeno gaseoso como oxígeno de red y el mantenimiento del estado de oxidación de los sitios Sb como (Sb^{5+}), el tiempo suficiente para insertar el oxígeno de red en la molécula de hidrocarburo.

Por otra parte, los sitios ácidos de Brønsted en los catalizadores de antimonato de vanadio son considerados como grupos V-OH, formados por la adsorción disociativa de agua. Por esto, se buscaron las localizaciones óptimas de los grupos H y OH, realizando relajaciones energéticas sucesivas de la estructura en dos pasos, en el modelo de superficie presentado. Es razonable especular que el origen de las especies H y OH es el agua que se disocia en la superficie. El papel de la disociación de agua sobre la superficie $TiO_2(110)$ tipo rutilo es descrito con detalles por Hammer y col. [45]. Imágenes STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) de moléculas de agua adsorbidas sobre sitios Ti en dicha superficie, muestran recubrimientos de hidrógeno formando puentes con oxígeno, que luego originan dos grupos OH. Si la superficie presenta alguna vacancia de oxígeno, el estudio STM indica que el agua se disocia sobre estos sitios, dejando un grupo OH sobre la vacancia y el átomo de H se localiza en un oxígeno vecino. Este mecanismo fue reportado también sobre la superficie $TiO_2(001)$ tipo rutilo [46]. Miao y col. [47] estudiaron la activación de agua sobre la superficie $TiO_2(110)$

estequiométrica tipo rutilo. Adicionalmente, encontró que la configuración más estable es la que muestra un grupo OH enlazado a un catión Ti superficial, y un átomo de H enlazado a un oxígeno lateral, en concordancia con cálculos previos [48,49]. Debe señalarse que en el estudio presentado en este capítulo, no se incluye la reacción de disociación de agua, debido a que el interés radica en las especies finales H y OH adsorbidas que generan el sitio de Brønsted. De acuerdo a los resultados previamente mencionados, existen 2 posibilidades para la co-adsorción de los grupos H y OH, dependiendo de cuál sea la especie que se adsorbe primeramente. Se ha encontrado que la secuencia de co-adsorción influye en la configuración final.

Inicialmente, se estudió la adsorción de un átomo de H sobre diferentes sitios superficiales: átomos de O, Sb y V. la energía de adsorción ($\Delta E_{\text{ads,H}}$) se calculó como la diferencia entre la energía de la superficie $V_{0.92}Sb_{0.92}\square_{0.16}O_4(110)$ con un átomo de H adsorbido ($E_{\text{H/Surf}}$) y las energías de la superficie limpia (E_{Surf}) y de la molécula de hidrógeno en el vacío (E_{H_2}):

$$\Delta E_{\text{ads,H}} = E_{\text{H/Surf}} - E_{\text{surf}} - \frac{1}{2} E_{\text{H}_2}$$

Luego de la relajación de las estructuras correspondientes a un átomo de H localizado sobre diferentes sitios superficiales, se encontró que la interacción del H sobre cationes V fue repulsiva; y sobre cationes Sb presentó carácter no enlazante. Por otra parte, la adsorción de H sobre un sitio O_V-Sb_V (cercano a una vacancia de V) fue exotérmica ($\Delta E_{\text{ads,H}} = -2.32$ eV), formado un enlace H-(O_V-Sb_V) con una longitud de 0.98 Å. Esta interacción del H resultó ser 1.62 eV más favorable que sobre entornos O-V. Luego, se evaluó la adsorción del grupo OH sobre la superficie protonada, probando su interacción sobre diferentes sitios de cationes superficiales V y Sb. Los cálculos indi-

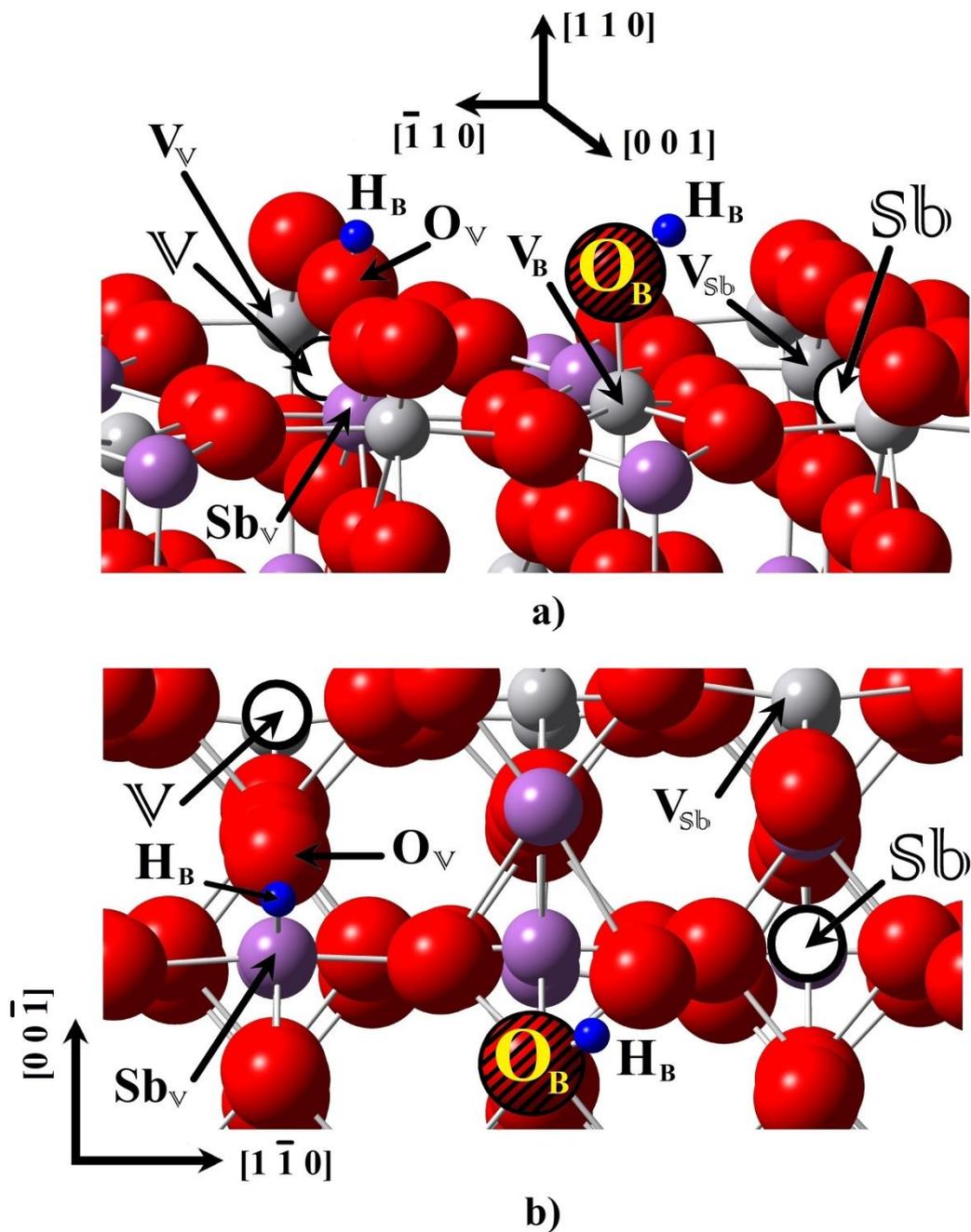


Fig. 5.13. Formación del sitio ácido de Brønsted, a) vista lateral, b) vista superior. Secuencia H (1°), luego OH.

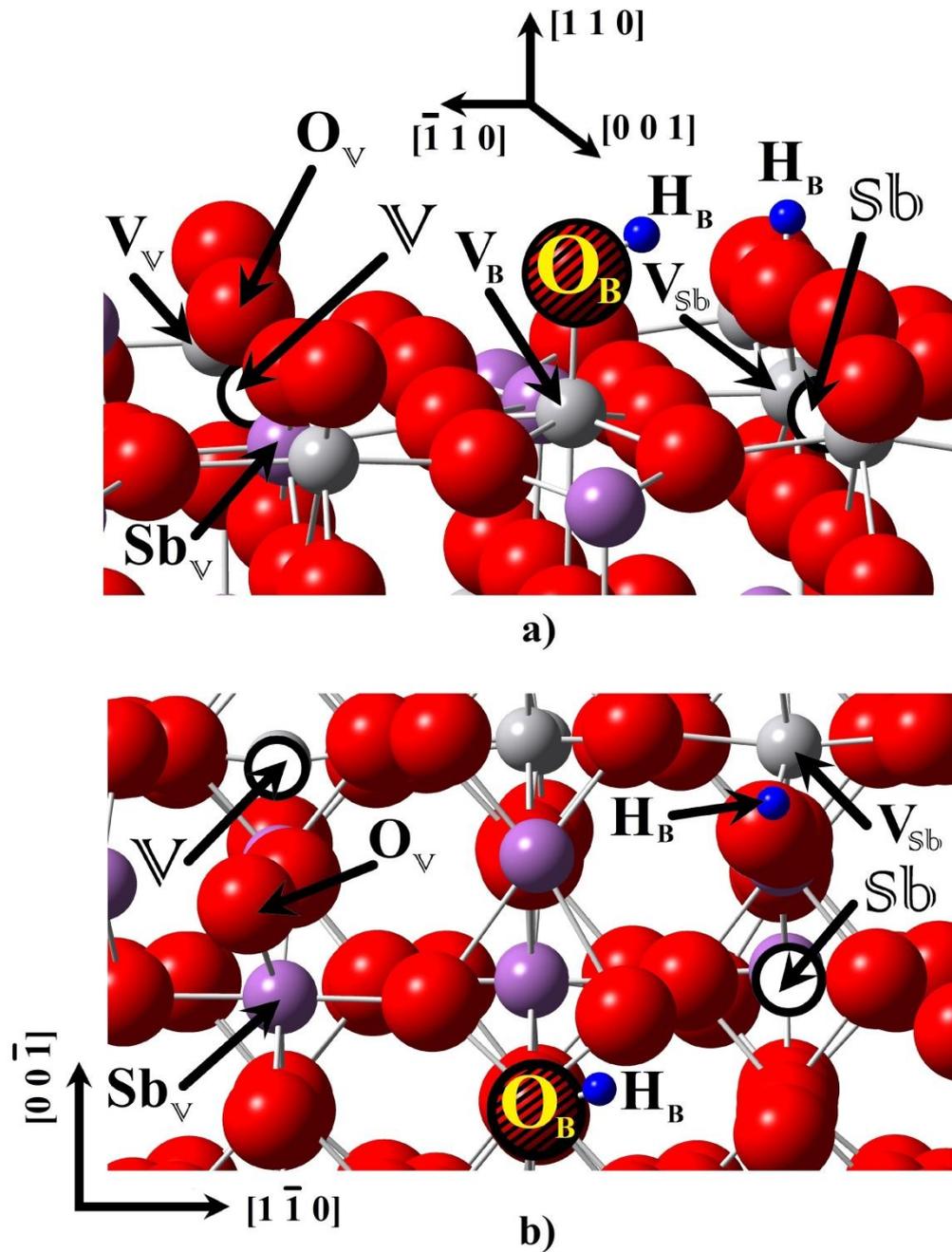


Figura 5.14. Formación del sitio ácido de Brønsted, a) vista lateral, b) vista superior. Secuencia OH (1°), luego H.

5.3. Resultados y discusión

can una interacción favorable del OH sobre cationes V y Sb, siendo la adsorción sobre cationes V ligeramente más exotérmica que sobre cationes Sb (~ 0.20 eV). El grupo OH enlaza con el catión superficial de V oxidado, a través de su oxígeno ($d(\text{O-V}) = 1.79$ Å), mientras que el átomo de V se desplaza 0.55 Å en dirección a la superficie. (ver Figura 5.13).

Considerando la segunda secuencia, se comenzó con la adsorción de especies OH. La interacción de grupos OH sobre cationes V fue 0.53 eV más estable que sobre cationes Sb. Luego de esto, se adsorbió el H sobre la superficie hidroxilada. Los cálculos revelan que el H se adsorbe preferentemente sobre el sitio $\text{O}_{\text{Sb}}\text{-V}_{\text{Sb}}$ (ver Figura 5.14). La segunda secuencia fue 0.20 eV más estable energéticamente que la secuencia que comienza con la protonación de la superficie.

Se remarca que el enlace $\text{H}_\text{B}\text{O}_\text{B}\text{-V}_\text{B}$ formado exhibe una longitud de enlace de 1.79 Å y un valor de población de solapamiento (OP) de 0.534 , valores similares a los encontrados en los enlaces V-O de la estructura de la superficie. El enlace O-H formado por la quimisorción del H sobre el sitio $\text{O}_\text{V}\text{-Sb}_\text{V}$ presenta una longitud de 0.97 Å y su valor de OP es de 0.594 . Mientras tanto, el enlace O-H creado por la interacción sobre el sitio $\text{O}_{\text{Sb}}\text{-V}_{\text{Sb}}$ muestra una distancia de 0.98 Å. Nótese que en ambos casos, las longitudes de los enlaces O-H son similares a aquellas presentes en una molécula de agua aislada. Los átomos O_V y O_{Sb} debilitan sus interacciones con los cationes Sb_V y V_{Sb} alrededor del 20%, debido a la formación del enlace O-H. Por lo tanto, el modelo presentado será de gran utilidad en el estudio de las interacciones de diferentes hidrocarburos y especies intermediarias sobre la superficie de óxidos de V y Sb.

5.4. Conclusiones

Se utilizaron cálculos a nivel de la Teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory, DFT*) para estudiar el efecto de las vacancias de V y Sb en las propiedades de la superficie del antimoniato de vanadio. La superficie VSbO₄(110) no estequiométrica, generada por el corte de una estructura tipo rutilo del seno del sólido con una deficiencia de cationes del 16.67%, expone una capa extra de oxígeno y cationes V aislados rodeados de átomos de Sb. La introducción de vacancias de V y Sb provoca una contracción en los enlaces metal-oxígeno más cercanos a las mismas. Los resultados del análisis de cargas Bader indican que la introducción de defectos catiónicos se refleja además en la generación de cationes de V oxidados. Los cationes V⁴⁺ superficiales de baja coordinación podrían actuar como sitios ácidos de Lewis. Por otro lado, los sitios ácidos de Brønsted están formados por la adsorción del grupo OH sobre cationes V, mientras que las especies H interaccionan preferentemente con los átomos de oxígeno más cercanos a la vacancia de Sb. La curva de Densidad de Estados (*Density of States, DOS*) de la superficie VSbO₄(110) no estequiométrica, muestra bandas provenientes de átomos de O, V y Sb, localizadas a diferentes valores de energía. Los cálculos de densidades de estados no reflejan la característica brecha del TiO₂ (rutilo), pero presentan analogías con el óxido de vanadio (VO₂) de estructura tipo rutilo. El tope de banda (entre -8 eV y el nivel de Fermi) está compuesta principalmente por estados V(3d) y orbitales O(2p), provenientes de átomos de O cercanos a vacancias de V. Este hecho sugiere que átomos de oxígeno próximos a defectos de V podrían estar involucrados en reacciones de hidrocarburos.

Bibliografía

- [1] M.O. Guerrero-Pérez, J. Janas, T. Machej, A. Haber, A. Lewandowska, J. García-Fierro, M.A. Bañares; *Appl. Catal. B: Environ.* **71**, 85–93, 2007.
- [2] B. Kim, D. Park, I. Kim, H. Woo; *Catal. Today* **87**, 11–17, 2003.
- [3] K. Li, K. Wu; *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 1052–1057, 2001.
- [4] H. Zhang, J. Zhang, K. Sun, Z. Feng, P. Ying, C. Li; *Catal. Lett.* **106**, 89–93, 2006.
- [5] T. Shishido, A. Inoue, T. Konishi, I. Matsuura, K. Takehira; *Catal. Lett.* **68**, 215–221, 2000.
- [6] A. Guttman, R.K. Grasselli, J.F. Brazdil; US Pat. 4, 746, 641, 4, 788, 317, 1988.
- [7] G. Centi, F. Marchi, S. Perathoner; *Appl. Catal. A: General* **149**, 225–244, 1997.
- [8] M.O. Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro, M.A. Vicente, M.A. Bañares; *J. Catal.* **206**, 339–348, 2002.
- [9] M.O. Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares; *Top. Catal.* **41**, 43–53, 2006.
- [10] S. Hamid, G. Centi, P. Pal, E. Derouane; *Top. Catal.* **15**, 161–168, 2001.
- [11] R.K. Grasselli, J.D. Burrington, D.J. Buttrey, P. De Santo, C.G. Langmuir; *Top. Catal.* **23**, 5–22, 2003.
- [12] T. Birchall, A.E. Sleight; *Inorg. Chem.* **15**, 868–870, 1976.
- [13] S. Hansen, K. Stahl, R. Nilsson, A. Andersson; *J. Solid State Chem.* **102**, 340–348, 1993.
- [14] E. Rojas, M. Calatayud, M.A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez; *J. Phys. Chem. C* **116**, 9132–9141, 2012.
- [15] S. Larrondo, B. Irigoyen, G. Baronetti, N. Amadeo; *Appl. Catal. A: General* **250**, 279–285, 2003.
- [16] G. Centi, P. Mazzoli; *Catal. Today* **28**, 351–362, 1996.

- [17] A. Andersson, S.L.T. Andersson, G. Centi, R.K. Grasselli, M. Sanati, F. Trifiro; *Appl. Catal.* **113**, 43–57, 1994.
- [18] H. Roussel, B. Mehlomakulu, F. Belhadj, E. van Steen, J.M.M. Millet; *J. Catal.* **205**, 97–106, 2002.
- [19] B. Irigoyen, A. Juan, S. Larrondo, N. Amadeo; *J. Catal.* **201**, 169–182, 2001.
- [20] B. Irigoyen, A. Juan, S. Larrondo, N. Amadeo; *Surf. Sci.* **523**, 252–266, 2003.
- [21] E. Rojas, M. Calatayud, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares; *Catal. Today* **158**, 178–185, 2010.
- [22] S. Messina, A. Juan, S. Larrondo, B. Irigoyen, N. Amadeo; *Appl. Surf. Sci.* **254**, 5837–5843, 2008.
- [23] H. Fujita, T. Kanougi, T. Atoguchi; *Appl. Catal. A: General* **313**, 160–166, 2006.
- [24] A. Alberti; *Zeolites* **19**, 411–415, 1997.
- [25] S. Soyer, A. Uzun, S. Senkan, I. Onal; *Catal. Today* **118**, 268–278, 2006.
- [26] G. Kresse, J. Furthmüller; <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>.
- [27] G. Kresse, J. Furthmüller; *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15–50, 1996.
- [28] G. Kresse, J. Hafner; *Phys. Rev. B* **47**, 558–561, 1993.
- [29] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais; *Phys. Rev. B* **46**, 6671–6687, 1992.
- [30] G. Kresse, D. Joubert; *Phys. Rev. B* **59**, 1758–1775, 1999.
- [31] H.J. Monkhorst, J. Pack; *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192, 1976.
- [32] R. Hoffmann; R., *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*; VCH: New York, 1988.
- [33] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal; *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745, 2002.
- [34] F.J. Berry, L.E. Smart, S. Duhalde; *Polyhedron* **15**, 651–654, 1996.

- [35] G. Centi, P. Mazzoli, S. Perathoner; *Appl. Catal. A* **165**, 273–290, 1997.
- [36] J.L. Callahan, R.K. Grasselli; *AIChE J.* **9**, 755–760, 1963.
- [37] R.K. Grasselli; In *Handbook of Heterogeneous Catalysis: Ammoxidation*; G. Ertl, H. Knoezinger, J. Weitkamp; Eds.; John Wiley and Sons: New York; Vol. 5, p 2302, 1997.
- [38] A. Haras, M. Witko, D.R. Salahub, K. Hermann, R. Tokarz; *Surf. Sci.* **491**, 77–87, 2001.
- [39] M.F. Guelfucci; *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 1961–1966, 2001.
- [40] G.K. Wertheim, M. Campagna, H.J. Guggenheim, J.P. Remeika, D.N.E. Buchanan; *AIP Conf. Proc.* **24**, 235–237, 1975.
- [41] T.A. Mellan, R. Grau-Crespo; *J. Chem. Phys.* **137**, 154706 (1–8), 2012.
- [42] G. Centi, F. Marchi, S. Perathoner; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 5151–5159, 1996.
- [43] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jonsson; *Comput. Mater. Sci.* **36**, 354–360, 2006.
- [44] R.K. Grasselli; *Catal. Today* **49**, 141–153, 1999.
- [45] B. Hammer, S. Wendt, F. Besenbacher; *Top. Catal.* **53**, 423–430, 2010.
- [46] J. Nisar, C.M. Araujo, R. Ahuja; *Appl. Phys. Lett.* **98**, 083115 (1–3), 2011.
- [47] M. Miao, Y. Liu, Q. Wang, T. Wu, L. Huang, K.E. Gubbins, M.B. Nardelli; *J. Chem. Phys.* **136**, 064703 (1–5), 2012.
- [48] P.J.D. Lindan, N.M. Harrison, M.J. Gillan; *Phys. Rev. Lett.* **80**, 762–765, 1998.
- [49] P.J.D. Lindan, C. Zhang; *Phys. Rev. B* **72**, 075439 (1–7), 2005.

CAPÍTULO 6

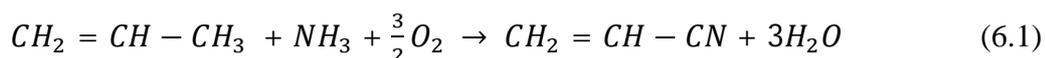
Adsorción de propileno sobre VSbO₄ (110) no estequiométrico

Los procesos de oxidación selectiva son una de las tecnologías más importantes en la industria química actual. Durante las últimas seis décadas, una de las aplicaciones más importantes de este tipo de reacciones ha sido la funcionalización de olefinas e hidrocarburos aromáticos para su transformación en monómeros de gran interés en la industria de polímeros. Estos procesos son imprescindibles en la sociedad actual, ya que a partir de ellos se produce alrededor del 25% de los compuestos orgánicos más relevantes usados en la producción industrial de bienes de consumo [1-15]. Entre estos compuestos se incluyen: óxido de etileno, óxido de propileno, acrilonitrilo, ácido acrílico, acroleína, ácido metacrílico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, 1,2-dicloroetano, ciclohexanol, ciclohexanona, fenol, y MTBE (metil tert-butil éter). En la mayoría de los casos, los procesos se llevan a cabo en fase heterogénea, aunque todavía existe un número considerable de procesos que se realizan mediante procesos de catálisis homogénea.

El acrilonitrilo es uno de los principales productos químicos, con una producción mundial de alrededor de 6 millones de toneladas en el 2003. Sus aplicaciones más importantes son la producción de fibras acrílicas, termoplásticos (SAN, ABS), caucho, adiponitrilo, polímeros especiales. Su uso se extiende además a la industria del

6. Introducción

automóvil, farmacéutica, textil, electrónica, de telecomunicaciones, papelera, de tratamiento de minerales, de depuración de aguas, de electrodomésticos, etc. Alrededor del 90% del acrilonitrilo producido a nivel mundial se obtiene por amoxidación de propileno:



La reacción es altamente exotérmica ($\Delta H = -123 \text{ kcal/mol}$) y se lleva a cabo en fase gaseosa sobre un catalizador adecuado, a temperaturas de entre 300°C y 500°C y presiones de entre 1.5 y 3 bar, en reactores de lecho fijo o fluidizado con enfriamiento suficiente. El catalizador empleado depende de la tecnología utilizada. El primer catalizador utilizado comercialmente fue el $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$ [16]. A partir de allí, se han patentado numerosas formulaciones químicas. En la actualidad, los catalizadores más utilizados contienen óxidos de molibdeno o antimonio mezclados con otros metales de transición (Fe, Ni, Co, V) [1, 11, 17-20].

La velocidad de reacción es suficientemente alta para alcanzar una conversión por paso casi total, a proporciones de reactantes cercanas a la estequiometricidad. Por otro lado, la alta selectividad hacia acrilonitrilo aún sigue siendo un desafío. Actualmente, los mejores catalizadores alcanzan rendimientos hacia acrilonitrilo de 80-82%. Este rendimiento no supera dichos valores principalmente debido a la combustión del propileno. Adicionalmente, se forman numerosas especies tóxicas (HCN, acetonitrilo, y nitrilos pesados), que presentan dificultades en su remoción de mezclas acuosas, y además provocan altos costos en el tratamiento de agua y en energía.

En años recientes, se ha propuesto el uso de propano como materia prima, en lugar del propileno. Esto es motivado por el menor costo del propano (que es 15-20% menor

al del propileno). Se ha puesto énfasis en que la conversión de etano y propano en compuestos químicos útiles tiene el potencial de transformar la industria química [21]. Es por esto que, en los últimos veinte años, se ha estudiado intensamente, tanto desde un punto de vista fundamental como aplicado, la síntesis de nuevos materiales para ser empleados como catalizadores en procesos de oxidación parcial de alcanos. Para ello, se requerirían materiales capaces de incorporar, al mismo tiempo, diferentes centros activos en entornos adecuados, con los que fuera posible llevar a cabo los procesos de oxidación selectiva de alcanos en una única etapa. Particularmente, la oxidación parcial de hidrocarburos (alcanos ligeros, C_2 y C_3), es de gran interés debido al bajo costo y disponibilidad de los mismos como materia prima para la producción de intermediarios químicos de valor agregado. El etano y el propano son dos de los principales componentes del gas natural luego del metano. Pero es un desafío tecnológico muy grande lograr altas selectividades, ya que el catalizador debería llevar a cabo una deshidrogenación *in situ* simultánea a la amoxidación; problema que se suma a que los alcanos son químicamente muy estables. Una gran cantidad de catalizadores han sido patentados, pero su desempeño es aún insuficiente para justificar el reemplazo de las tecnologías actuales.

La amoxidación de propileno a acrilonitrilo se describe globalmente mediante la Ecuación 6.1, pero involucra un complejo mecanismo de reacción. La reacción de amoxidación se refiere a la interacción del NH_3 con un hidrocarburo (alcano, alqueno o aromático) en presencia de oxígeno y un catalizador adecuado. El catalizador de la reacción de amoxidación debe cumplir 2 condiciones: poseer propiedades redox y ser multifuncional. Primeramente, el amoníaco interactúa con los centros activos bifuncionales (M_1 y M_2 en la Figura 6.1), generando un sitio de amoxidación extendido. La primera especie activa se forma a partir del amoníaco como NH . Seguidamente, en

dicho sitio se adsorbe el alqueno, formando un complejo alílico (mediante la abstracción de un hidrógeno α del hidrocarburo) (Figura 6.1). Luego del acomodamiento de los átomos, el complejo superficial se transforma en el producto $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$, el cual se desorbe de la superficie. El resultado de este proceso es un sitio superficial reducido, cuya regeneración es llevada a cabo por el oxígeno (O^{2-}) proveniente exclusivamente de la estructura del catalizador (oxígeno de red). Subsecuentemente, la estructura del catalizador debe “llenarse” nuevamente con oxígeno proveniente de la fase gaseosa. Por lo tanto, la reacción ocurre sobre y a través de sólidos capaces de intercambiar electrones, vacancias catiónicas y átomos de oxígeno.

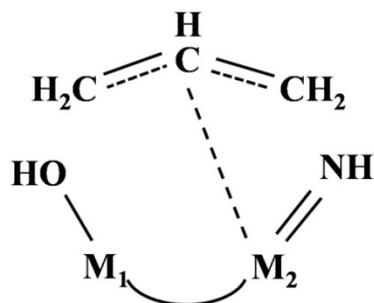


Figura 6.1. Complejo alílico formado en el sitio bifuncional (M_1 y M_2).

El conocimiento del mecanismo de reacción es importante en el diseño del proceso. En primer lugar, solo las olefinas con grupos metilo activado pueden someterse a reacciones de amoxidación hacia nitrilos. De no ser así, se produce preferentemente la deshidrogenación oxidativa. Por ejemplo, de los isómeros C_4 , solo el isobuteno puede producir nitrilo metacrílico. El tolueno y los xilenos también pueden convertirse en los nitrilos correspondientes. En segundo lugar, el rol del amoníaco (especies NH quimisorbidas) es primordial en la reacción, ya que comienza el ciclo catalítico, antes que el propileno. Por consiguiente, en la mezcla de reacción debe estar presente el amoníaco en cantidad suficiente, en valores ligeramente superiores a los

estequiométricos. De otra forma, los sitios son ocupados por oxígeno y prevalece la reacción de combustión. Paralelamente, el oxígeno debe alimentarse en cantidades tales que reemplacen solo lo consumido en la estructura del sólido (en una cantidad sutilmente superior a la estequiométrica).

La adsorción de propileno ha sido explorada mediante técnicas teóricas y experimentales, y sobre numerosas superficies catalíticas: Pt/alúmina [22], Ag(111) [23], zeolitas [24], catalizadores Mo–V–Te–Nb–O [25]. El uso de diferentes materiales apunta tanto a la producción de productos de valor agregado mediante una reacción específica, así como a la purificación de productos (la producción de propileno requiere la separación del propileno no polimerizado para lograr máxima pureza). Recientemente, se han reportado diferentes catalizadores con el objetivo de remediación ambiental (eliminación de compuestos orgánicos volátiles, entre los que se encuentra el propileno) [26]. Es por esto que la adsorción de propileno continúa siendo un tema de gran actualidad y sujeto a diversos estudios.

6.1. Detalles de cálculo

Los cálculos en este capítulo se realizaron mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), tal como se encuentra implementada en el paquete VASP (*Vienna Ab-Initio Simulation Package*) [27-29]. Las ecuaciones de Kohn-Sham se resolvieron utilizando la aproximación del gradiente generalizado (GGA) y el funcional de correlación e intercambio PW91 [30]. Los electrones core fueron representados con el método (PAW) (*Projector Augmented Wave*) [31]. Los electrones de valencia V($4s^2$, $3d^3$), Sb($5s^2$, $5p^3$), O($2s^2$, $2p^4$), C($2s^2$, $2p^2$) y H(1s) fueron descriptos mediante ondas

planas, con un valor de energía de corte de 408 eV. La tolerancia al cambio de energía total fue establecida en 10^{-3} eV.

Para las optimizaciones geométricas y cálculos de energía total, se aplicó un esquema de muestreo gaussiano, con un ancho de suavizado de 0.2 eV y se utilizó polarización de spin en todos los núcleos. Los cálculos fueron realizados utilizando una supercelda superficial formada por 22 cationes V, 22 cationes Sb y 96 oxígenos, obtenida en el capítulo 5 (la cual representa la optimización geométrica de la superficie VSbO₄(110) con 16% de vacancias catiónicas). Las integrales en la zona de Brillouin fueron muestreadas utilizando una grilla de 3 x 3 x 2 puntos k, de acuerdo al esquema Monkhorst-Pack [32].

La superficie VSbO₄(110) no estequiométrica fue modelada con un *slab* de 13.316 x 9.286 x 28 Å³, que consiste en 12 capas atómicas con un espacio vacío de alrededor de 15 Å, para evitar interacciones entre *slabs* sucesivos, así como la interacción del propileno con el *slab* inmediatamente superior.

Los cálculos de energía de adsorción de propileno se llevaron a cabo teniendo en cuenta dos tipos de configuraciones: aproximaciones del propileno perpendiculares y paralelas a la superficie VSbO₄ (110). De la misma forma, se consideraron dos sitios de adsorción posibles: sobre un átomo de V o sobre un átomo de Sb. Se realizó en forma simultánea la optimización de cada una de las geometrías de adsorción propuestas, obteniéndose no solamente las energías de adsorción, sino también las longitudes de enlace de las geometrías de adsorción optimizadas. Cabe destacar que la optimización geométrica se permitió para la molécula de propileno, así como para las 6 capas superiores de la superficie, mientras que las 6 capas inferiores se mantuvieron fijas en sus posiciones optimizadas en los cálculos *bulk*.

6.1. Detalles de cálculo

La molécula de propileno está formada por 3 átomos de carbono, enlazados por 2 tipos de enlace: un enlace simple (C_1-C_2) y uno doble ($C_2=C_3$) (ver Figura 6.2). Los átomos presentan las siguientes etiquetas: en el caso de la molécula de propileno, C_1 representa al átomo de carbono terminal del grupo metilo (CH_3), C_2 representa al átomo secundario enlazado al grupo metilo, y C_3 corresponde al átomo de carbono terminal restante, y que forma parte del grupo metileno ($=CH_2$). Los átomos C_2 y C_3 presentan hibridación sp^2 , por lo que el enlace $C_1-C_2=C_3$ debería presentar un ángulo $\beta=120^\circ$. El valor real del ángulo se encuentra ligeramente distorsionado por el desbalance entre los grupos CH_2 y CH_3 adyacentes, siendo $\beta=124^\circ43'$.

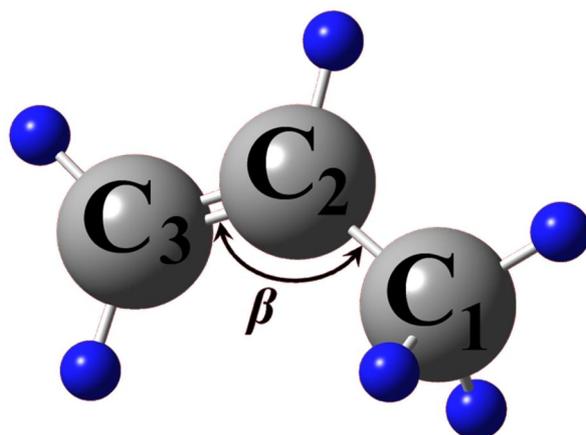


Figura 6.2. Molécula de propileno. Los átomos de carbono e hidrógeno se presentan en colores gris y azul, respectivamente.

Las configuraciones geométricas exploradas se muestran en la Tabla 6.I, dependiendo del tipo de aproximación de la molécula de propileno. Las configuraciones 1-4 representan la adsorción perpendicular a la superficie $VSbO_4(110)$ no estequiométrica de la molécula de propileno, a los átomos superficiales de V y Sb, mediante los átomos de carbono terminales C_1 y C_3 . En tanto que las configuraciones 5

6.1. Detalles de cálculo

y 6 corresponden a las aproximaciones paralelas a la superficie, vía el doble enlace C₂=C₃, a los átomos de V y Sb, respectivamente.

La energía de adsorción ($\Delta E_{\text{ads,propileno}}$) se calculó como la diferencia entre la energía de la superficie V_{0.92}Sb_{0.92}O₄(110) con una molécula de propileno adsorbida ($E_{\text{propileno/surf}}$) y las energías de la superficie limpia (E_{surf}) y de la molécula de propileno en el vacío ($E_{\text{propileno}}$):

$$\Delta E_{\text{ads,propileno}} = E_{\text{propileno/surf}} - E_{\text{surf}} - E_{\text{propileno}}$$

Tabla 6.I. Configuraciones de geometría de adsorción de propileno sobre la superficie VSbO₄(110) no estequiométrica.

Configuración	Geometría	Figura
1 H ₃ C ₁ -----V	(Perpendicular)	6.1a
2 H ₂ C ₃ -----V	(Perpendicular)	6.1b
3 H ₃ C ₁ -----Sb	(Perpendicular)	6.2a
4 H ₂ C ₃ -----Sb	(Perpendicular)	6.2b
5 H ₂ C ₃ -----C ₂ H \ / V	(Paralela)	6.3a
6 H ₂ C ₃ -----C ₂ H \ / Sb	(Paralela)	6.3b

6.2. Resultados y discusión

En las Figuras 6.3, 6.4 y 6.5 se muestran las geometrías resultantes con sus valores correspondientes de energía de adsorción.

En el caso de la adsorción de propileno perpendicular sobre V (Figura 6.3), se observa una mayor estabilidad en la configuración 2 (Figura 6.3b), siendo 1.32 eV más estable que la configuración 1. Para la configuración 2, existe una gran distorsión en la superficie, ya que el átomo de Sb sobre el cual se adsorbe el propileno (que forma parte de la cadena de cationes Sb-Sb-V-Sb expuesta) se retira de la superficie moviéndose poco más de 1 Å en dirección a la molécula de propileno. Esta podría ser una pista de la abstracción de α -H (perteneciente al grupo metilo C_1). Sin embargo, no se advierte debilitamiento alguno en los enlaces de ninguno de los tres átomos de H con el átomo C_1 . Por otra parte, el ángulo β no muestra diferencias en relación al propileno aislado en las configuración 1, aunque un leve aumento del 0.4% se observa en la configuración 2.

Para las configuraciones 3 y 4 de la Figura 6.4, se encuentra mayor estabilidad en la configuración 4 (Figura 6.4b), la cual es 1.22 eV más estable que la configuración 3. En ambas configuraciones, la superficie no muestra gran distorsión, no así la molécula de propileno en la configuración 4, que rota sobre el eje ($\bar{1}10$), mostrando una tendencia a adsorberse de forma paralela. La molécula de propileno presenta un ligero aumento en el ángulo β del 0.5% en la configuración 4, mientras que los átomos de hidrógeno pertenecientes al grupo metilo debilitan levemente sus enlaces con C_1 .

Las configuraciones 5 y 6 paralelas a la superficie y sobre átomos de V y Sb, respectivamente (Figura 6.5) presentan grandes diferencias entre sí. La configuración 6 es la más estable de todas las adsorciones estudiadas (1-6), con un valor de energía de adsorción de -1.6 eV, mostrando (al igual que la configuración 2) la distorsión en un

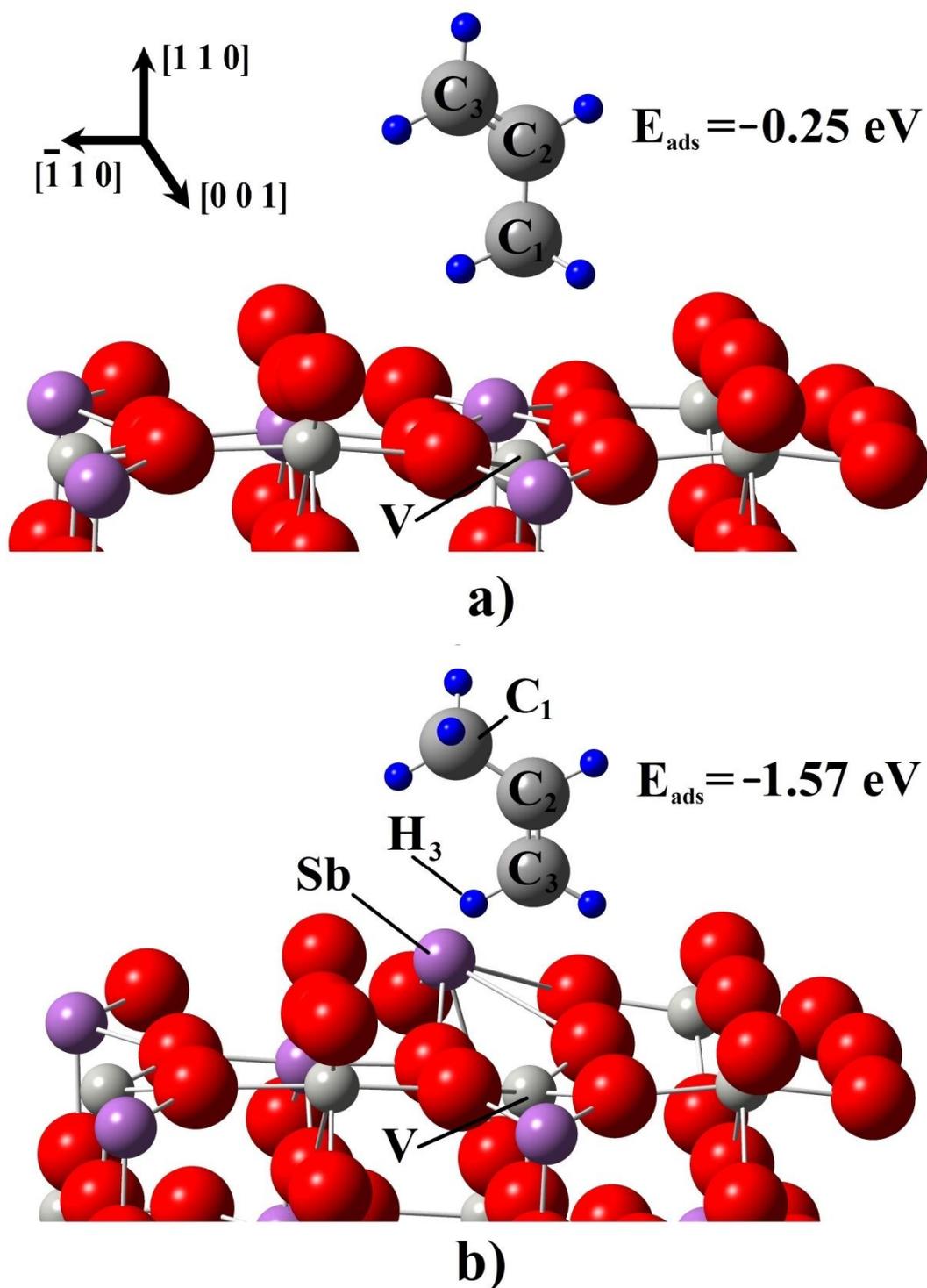


Figura 6.3. Adsorción perpendicular de propileno sobre V en la superficie $\text{VSbO}_4(110)$ no estequiométrica, a) geometría $\text{C}_1\text{-V}$ y, b) geometría $\text{C}_3\text{-V}$.

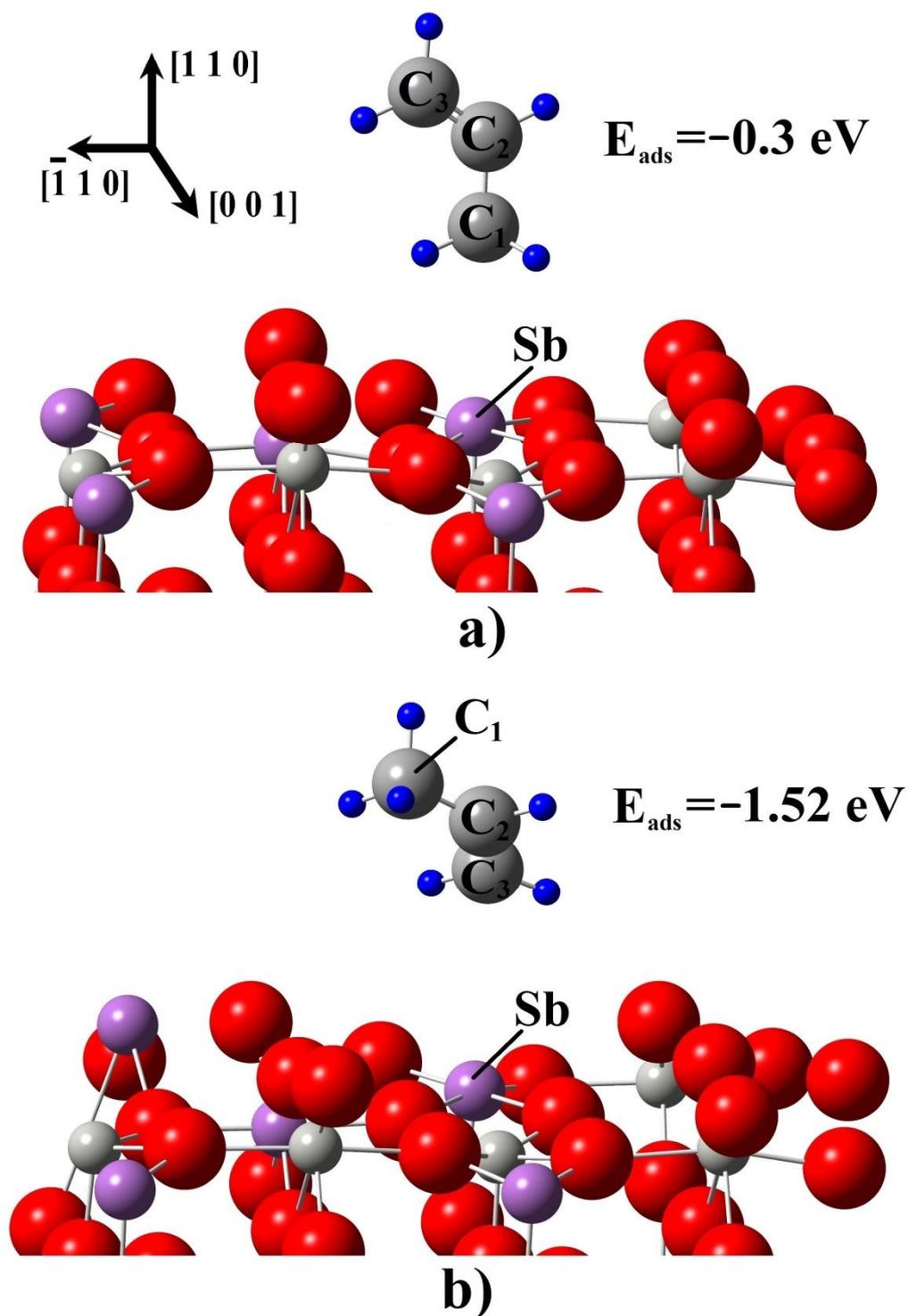


Figura 6.4. Adsorción perpendicular de propileno sobre Sb en la superficie VSbO₄(110) no estequiométrica, a) geometría C₁-Sb y, b) geometría C₃-Sb.

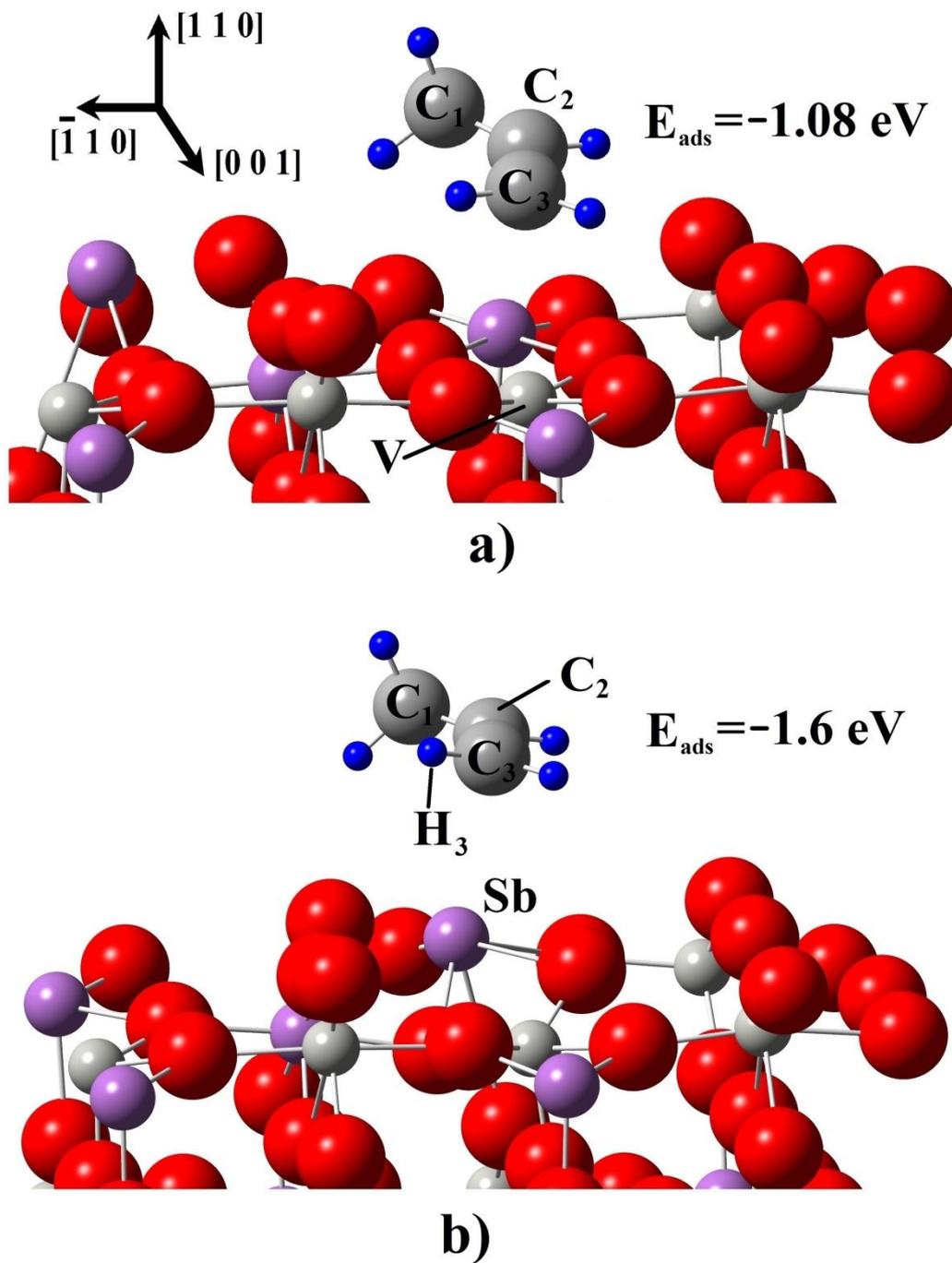


Figura 6.5. Adsorción paralela de propileno sobre la superficie $\text{VSbO}_4(110)$ no estequiométrica, a) sobre V, geometría $\text{C}_2\text{-V-C}_3$ y, b) sobre Sb, geometría $\text{C}_2\text{-Sb-C}_3$.

átomo de Sb superficial (que se aproxima 0.78 \AA hacia el propileno). En este caso, la distancia entre los α -hidrógenos (del grupo metilo C_1) al sitio Sb es menor a la presente en la configuración 2. Los hidrógenos del grupo metilo no muestran debilitamiento en su enlace con el átomo C_1 , siguiendo la misma tendencia que la configuración 2. El ángulo β presenta un aumento del 0.5%. La configuración 6 (la adsorción de propileno de forma paralela sobre el átomo de Sb) es la más estable según los resultados, presumiendo que el doble enlace ($C_2=C_3$, orbitales π a lo largo del eje (110)) es altamente reactivo. Adicionalmente, dicha configuración haría factible la adsorción de NH_3 en el sitio V, el cual es el sitio de adsorción preferencial del NH_3 [33]. De esta forma es posible la adsorción simultánea del propileno y del NH_3 , condición necesaria para producirse la reacción de amoxidación hacia acrilonitrilo. Por otra parte, es importante notar que en la configuración 6 (Figura 6.5b), se aprecia que la aproximación ocurre de forma tal que sería posible la formación del complejo alílico mencionado al inicio del capítulo, luego de la formación de las especies NH adsorbidas en el átomo de V.

En las configuraciones 2 y 6 (Figuras 6.3b y 6.5b) se observa un comportamiento similar en el átomo de Sb superficial, que tiende a moverse en dirección a la molécula de propileno. La sugerencia de que este átomo puede tener un rol importante (actuando como catión Sb^{3+}) en la activación y abstracción de α -H, se reporta en la literatura, en la adsorción de propileno sobre óxidos mixtos [34] y de tolueno sobre $VSbO_4$ [35].

Los valores de distancias de adsorción se exhiben en la Tabla 6.II. Los valores más pequeños corresponden a la configuración 6, que además representa la de menor energía. Los valores encontrados en todas las configuraciones se encuentran dentro del rango para la adsorción de hidrocarburos sobre óxidos mixtos. En la adsorción paralela

6.2. Resultados y discusión

Tabla 6.II. Energía de adsorción, distancias de enlace y ángulos calculados para las configuraciones de adsorción de propileno sobre la superficie VSbO₄(110) no estequiométrica.

Configuración	Ángulo C1-C2=C3 (β)	E _{ads} (eV)	Interacción	Distancia (Å)
1	124° 51'	-0.25	C ₁ ----V	3.48
2	125° 13'	-1.57	C ₁ ----V	3.56
3	124° 32'	-0.3	C ₁ ----Sb	3.30
4	125° 20'	-1.52	C ₃ ----Sb	3.63
5	124° 55'	-1.08	C ₃ ----V	3.22
			C ₂ ----V	3.62
6	125° 18'	-1.6	C ₃ ----Sb	2.85
			C ₂ ----Sb	3.23

de tolueno sobre VSbO₄, las distancias de adsorción son menores debido principalmente a la interacción del anillo aromático y a que la molécula de tolueno requiere de la adsorción sobre dos cationes por su tamaño. Los valores obtenidos están en buen acuerdo con los obtenidos por Rojas y col. [36].

Los valores de energía de adsorción indican que la adsorción perpendicular de propileno mediante el grupo metilo resulta en adsorciones fisisorptivas tanto sobre V como sobre Sb (configuraciones 1 y 3), mientras que la adsorción perpendicular mediante el grupo metileno produce adsorciones más estables sobre V y Sb (configuraciones 2 y 4). Por su parte, la adsorción paralela de propileno sobre sitios V y Sb, exponiendo el doble enlace C=C, produce en ambos casos las adsorciones más estables (configuraciones 5 y 6), siendo la interacción del doble enlace con el sitio Sb la más importante (configuración 6). Los valores de energía de adsorción obtenidos son menores a los reportados en la literatura para el mismo sistema [36]. Estos cambios

pueden atribuirse al modelo utilizado, ya que la superficie VSbO₄(110) utilizada en este capítulo, presenta una distribución de vacancias diferente a la mencionada por Rojas y col. [36].

6.2.1. Estructura electrónica del propileno antes y después de la adsorción

Las curvas DOS para el propileno se muestran en la Figura 6.6. La Densidad de Estados del propileno aislado (Figura 6.6a) muestra picos bien localizados a niveles de energía fijos, como es esperable para una molécula. A menores valores de energía, dominan los estados C(2s), con pequeñas contribuciones de orbitales C(2p) y H(1s), los cuales se presentan en picos a -13.5 y -11 eV. A partir de -8 eV, la tendencia se invierte y aparecen varios picos de orbitales moleculares basados en C(2p) y H(1s). Particularmente, entre -6 y -2 eV se advierten las interacciones C(2p)-H(1s), que forman parte del enlace C-H. A valores de energía cercanos al nivel de Fermi, aparece un pico de estados C(2p) no hibridizados, los cuales no interactúan con los orbitales H(1s) y que forman parte del enlace C₂=C₃.

En las configuraciones más estables encontradas, 2 y 6 (Figuras 6.6b y 6.6c, respectivamente), los resultados muestran picos de densidad menos intensos. La composición orbital de las bandas es la misma que en el caso del propileno aislado. Así mismo, en ambas configuraciones, las bandas se corren a menores valores de energía ligeramente menores, indicando la estabilización de la molécula adsorbida. En la configuración 6, este corrimiento es más notorio, además de que la banda a -9 eV se ensancha levemente, y se advierte la incipiente aparición de una banda adicional alrededor de -2 eV, de carácter C(2p).

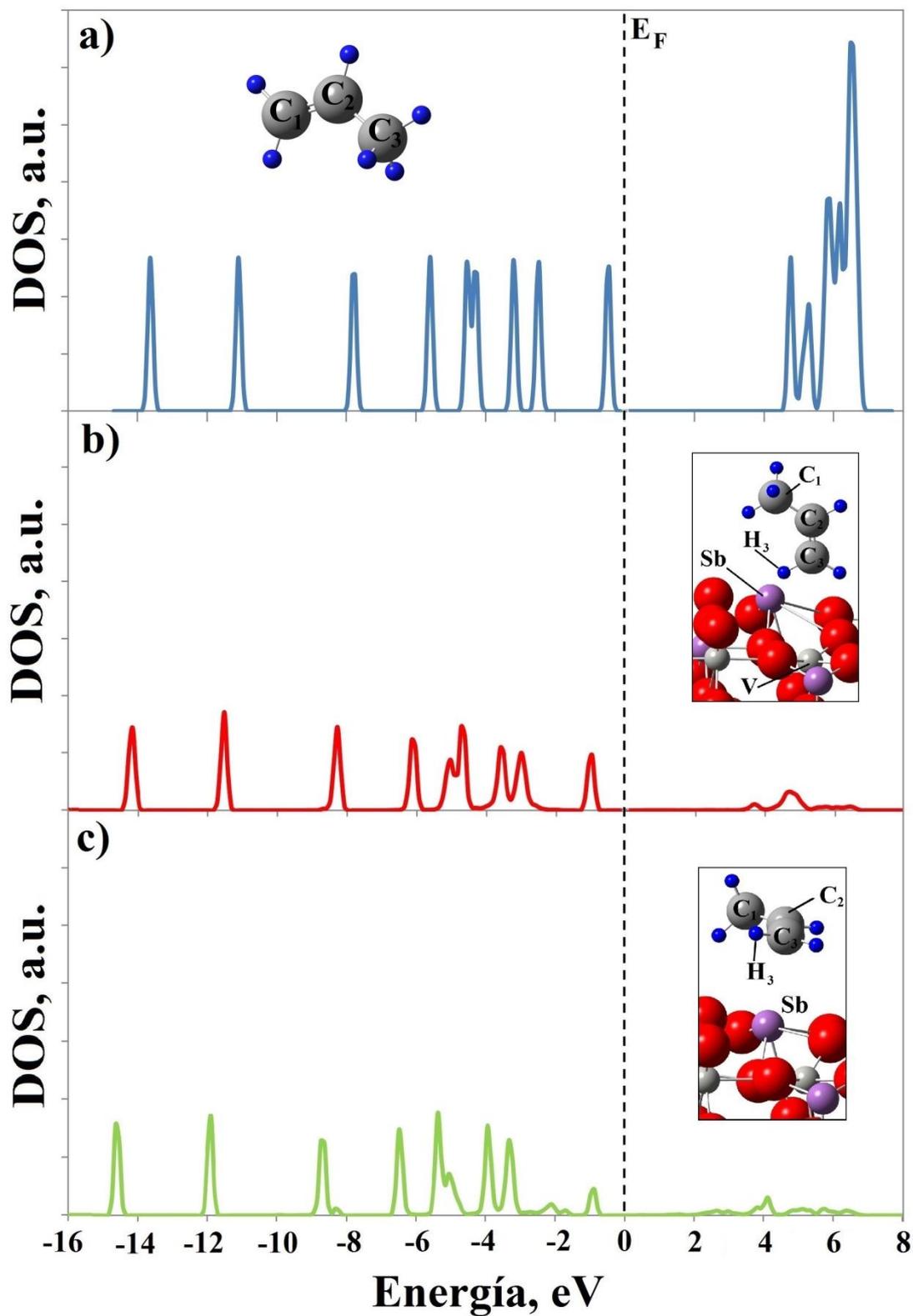


Figura 6.6. DOS totales del propileno, a) aislado, b) adsorción perpendicular sobre $VSbO_4(110)$ (configuración 2) y, c) adsorción perpendicular sobre $VSbO_4(110)$ (configuración 6).

6.2.2. Estructura electrónica de la adsorción de propileno sobre VSbO₄(110)

En la Figura 6.7 se muestran las curvas DOS totales para las configuraciones 2 (Fig. 6.7a) y 6 (Fig. 6.7b), incluyendo las contribuciones del propileno adsorbido. Ambas configuraciones presentan aspectos similares y una composición que muestra bandas localizadas a diferentes valores de energía. Entre -21 y -17 eV, las contribuciones observadas corresponden a estados Sb(5s) y Sb(5p), con una importante contribución de orbitales V(3d) en el tope de dicha banda. La pequeña banda ubicada a -14 eV proviene principalmente de estados C(2s), con pequeñas contribuciones de orbitales H(1s) y C(2p). Entre -12 y 8 eV, predominan los estados Sb(5s). En este rango de energía, los orbitales C(2s) y H(1s) se ubican en el fondo y el tope de esta banda (-11.5 y -8.5 eV), mientras que los estados C(2p) se presentan solo en el tope.

Entre -8 eV y el nivel de Fermi, aparecen estados O(2p), C(2p), H(1s) y V(3d), con pequeñas contribuciones Sb(5p) y aún más pequeñas de estados Sb(5s). En este rango de energía, el hecho de que las bandas V(3d) y O(2p) sean más amplias que las bandas Sb(5s) y Sb(5p), indicaría que la fuerza de enlace Sb-O (en términos de solapamiento orbital) sería en promedio menor a la del enlace V-O. Esto explicaría la distorsión que sufre el átomo superficial de Sb cercano al sitio de adsorción del propileno en ambas configuraciones.

A -1 eV la configuración 2 muestra un pico correspondiente a estados C(2p) (Figura 6.7a). El mismo pico se presenta en la configuración 6 (Figura 6.7b), pero a diferencia de la configuración 2, este pico se debe a estados C(2p) mezclados con orbitales Sb(5s) y Sb(5p), lo que indicaría la interacción C₃-Sb, responsable de la adsorción del propileno sobre el sitio Sb.

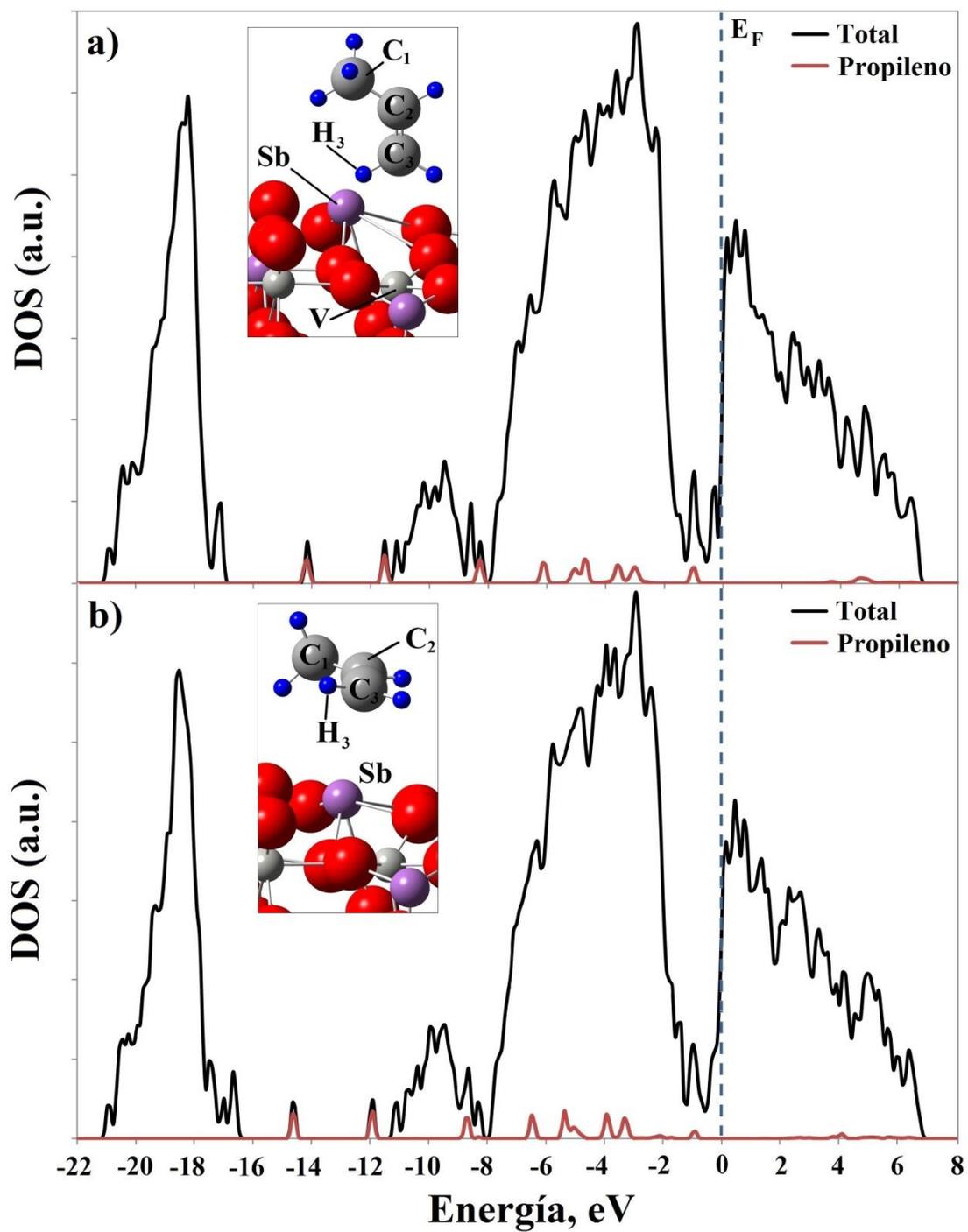


Figura 6.7. DOS totales para la adsorción de propileno sobre VSbO₄(110), a) perpendicular a V (configuración 2) y, b) paralela a Sb (configuración 6).

En ambas configuraciones, a valores superiores al nivel de Fermi, aparecen estados Sb(5p), C(2p) y O(2p), y en menor medida de orbitales Sb(5s).

Cabe remarcar que los picos presentes a -14, -11.5 y -8 eV (Figura 6.7a) y a -14.5, -12 y -8.5 eV (Figura 6.7b) pertenecen exclusivamente a contribuciones del propileno (estados C(2s), C(2p) y H(1s)). Esto picos no se encuentran presente en la DOS de la superficie VSbO₄(110).

6.2.3. Estructura electrónica de la adsorción perpendicular de propileno sobre V

En la adsorción perpendicular de propileno sobre V (configuración 2), la principal interacción se produce entre el átomo H₃ (perteneciente al grupo metileno del C₃) y el átomo de Sb superficial más cercano. Particularmente, esta interacción se produce entre orbitales Sb(5p) y H₃(1s), a valores de energía de -5 y -3 eV (ver Figura 6.8). Sin embargo, aunque algo menores, aparecen contribuciones Sb(5s)-H₃(1s) a -8 eV. No existen interacciones H₃-V ni C₃-V importantes. El enlace C₃-H₃ no sufre distorsiones, ya que la interacción Sb-H₃ es pequeña en comparación con el enlace C-H del grupo metileno.

Por otra parte, la distorsión geométrica del átomo superficial de Sb se produce como consecuencia de la disminución de la fuerza de enlace entre el Sb y el átomo de oxígeno de la capa inmediatamente inferior (el solapamiento orbital disminuye más del 90%), elongando el enlace desde 2.15 Å hasta 3.54 Å.

Finalmente, no se observa interacción entre ninguno de los átomos de hidrógeno del grupo metilo con el átomos de Sb.

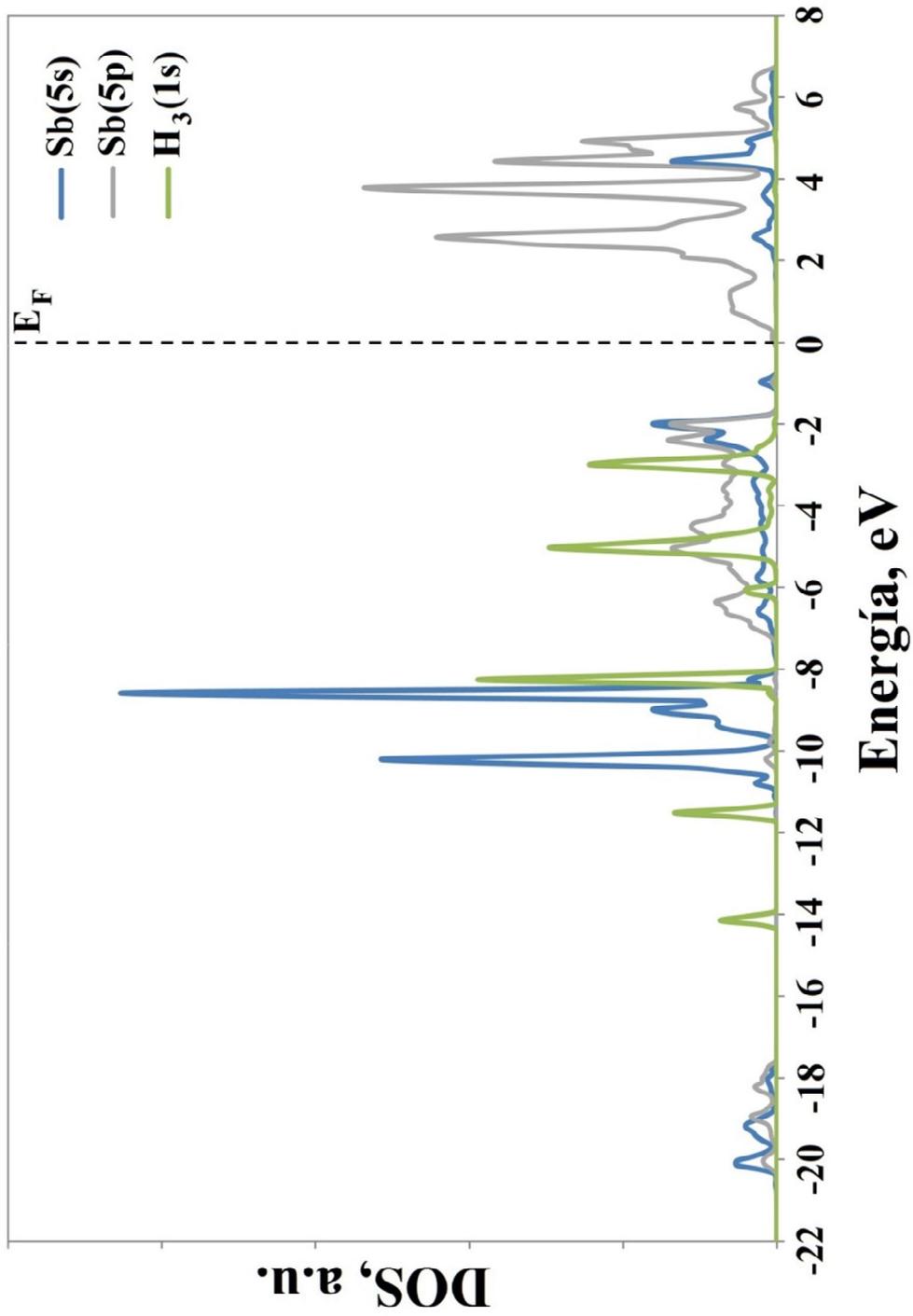


Figura 6.8. DOS de los orbitales atómicos seleccionados del Sb y H₃. Adsorción de propileno perpendicular a V (configuración 2).

6.2.4. Estructura electrónica de la adsorción paralela de propileno sobre Sb

El entorno Sb/C₂/C₃ se muestra en la Figura 6.9, con las distancias Sb-C₂ y Sb-C₃.

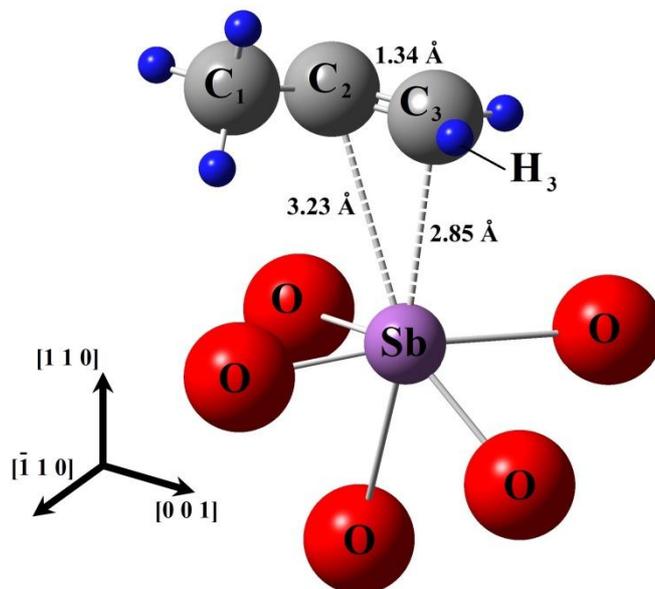


Figura 6.9. Entorno Sb/C₂/C₃ para la adsorción paralela de propileno sobre Sb en la superficie VSbO₄(110), configuración 6.

En la adsorción paralela de propileno sobre Sb, la principal interacción observada corresponde a C₃-Sb. Esta interacción es más fuerte que la interacción Sb-H₃ observada en la configuración 2 (un orden de magnitud mayor en términos de solapamiento orbital). La diferencia de energía a favor de la configuración 6, puede ser una consecuencia directa de este hecho.

Las DOS de los orbitales C₃(2p), Sb(5s) y Sb(5p) se muestran en la Figura 6.10. Existen interacciones C₃(2p)-Sb(5p) a diferentes valores de energía (-6.5, -5.5, -4, -3.5 y -2 eV). Además, existe un pico a -1 eV, que representa la interacción entre orbitales C₃(2p) no hibridizados, con orbitales Sb(5s) y Sb(5p). La reactividad del doble enlace,

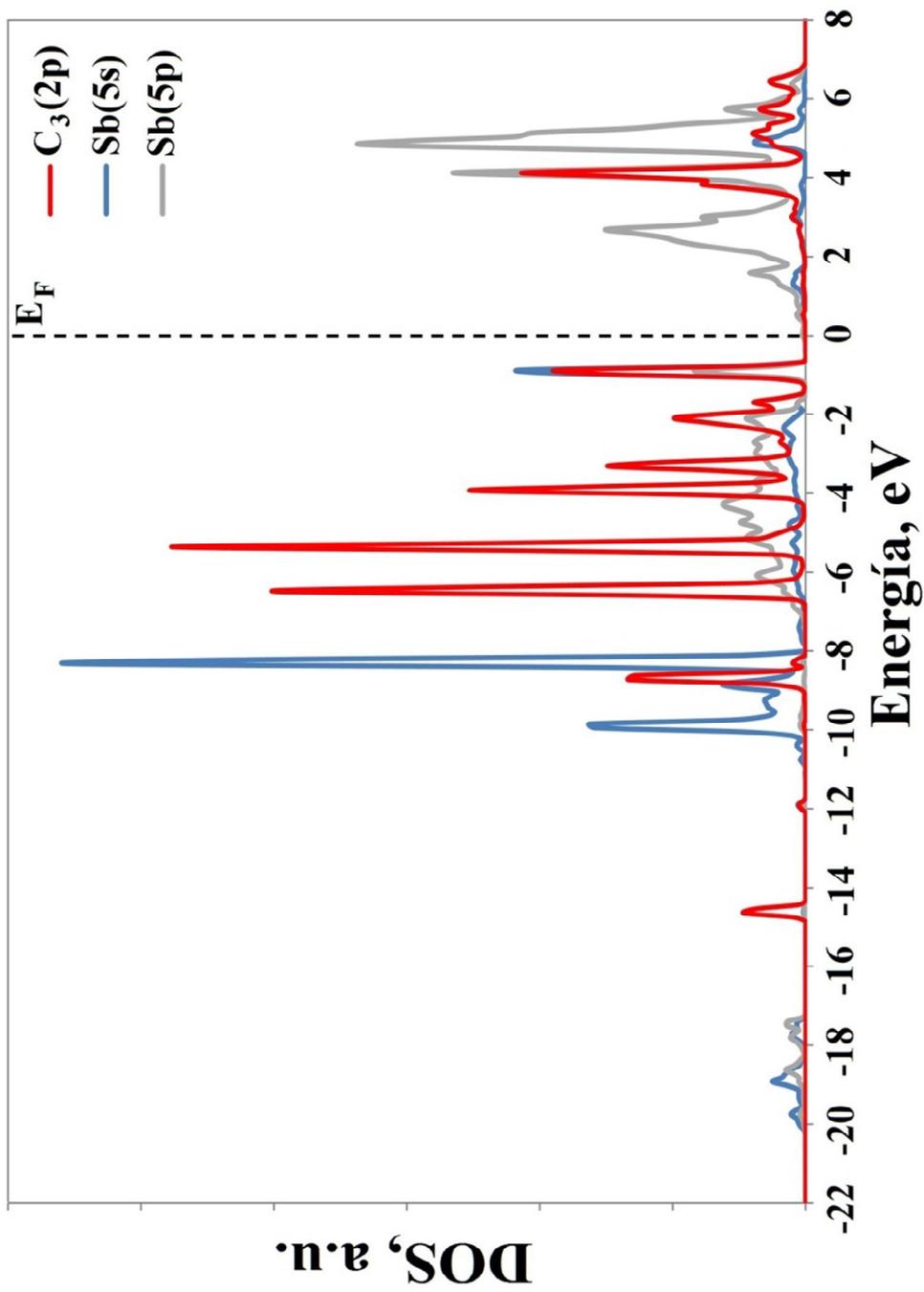


Figura 6.10. DOS de los orbitales atómicos seleccionados del C₃ y Sb. Adsorción de propileno paralelo a Sb (configuración 6).

6.3. Conclusiones

mediante los electrones π deslocalizados (representados por los orbitales $C_3(2p)$) puede ser una de las causas de que la configuración 6 sea energéticamente más estable que la configuración 2. La interacción C_3 -Sb no provoca distorsiones importantes en el enlace C_3 -H₃ del hidrocarburo.

No se manifestaron interacciones entre el átomo C_2 y el Sb, así como tampoco entre los átomos de hidrógeno (tanto del grupo metileno como del metilo) con el Sb.

En esta configuración, nuevamente la distorsión del átomo de Sb se produce al disminuir el solapamiento orbital del mismo con el átomo de oxígeno de la capa inmediatamente inferior. Sin embargo, la distorsión geométrica es menor que la presente en la adsorción perpendicular (configuración 2). Los valores de solapamiento Sb-O disminuyen casi un 90%, mientras que la distancia de enlace se incrementa desde 2.15 Å hasta 3.18 Å.

6.3. Conclusiones

En este capítulo se presentó el estudio de la adsorción de propileno sobre la superficie VSbO₄(110) no estequiométrica. Se consideraron dos tipos de sitios superficiales (V y Sb), y dos formas de aproximación a la superficie: perpendicular y paralela. Se realizaron cálculos de energía de adsorción, distancias de enlace y optimización geométrica. Los resultados indican que la geometría de adsorción preferencial corresponde a la aproximación paralela a la superficie, en el sitio Sb, que resultó ser la más estable energéticamente, y presentó menores distancias de enlace propileno-Sb. Esta geometría además, permite la adsorción simultánea de NH₃ en el sitio V (sitio de adsorción preferencial del NH₃), para la posterior amoxidación del propileno hacia acrilonitrilo.

6.3. Conclusiones

Los cálculos de Densidad de Estados permitieron explorar las principales interacciones entre los átomos que forman el propileno y los átomos superficiales, para las configuraciones geométricas más estables.

En el caso de la adsorción perpendicular sobre V, se observa que la mayor interacción se produce entre los orbitales $1s$ del átomo de H del grupo metileno del propileno y los orbitales $Sb(5p)$. El enlace C-H del grupo metileno no se distorsiona de forma perceptible, ya que la interacción Sb-H es pequeña (la distancia H_3-Sb es de 3.10 Å).

En el caso de la adsorción paralela sobre el sitio Sb, se observan interacciones de orbitales $2p$ del átomo terminal de C que forma parte del doble enlace, con estados $Sb(5s)$ y $Sb(5p)$. No se encontró interacción entre los átomos de H de los grupos CH_3 y CH_2 con el átomo superficial de Sb (la distancia H_3-Sb es de 3.07 Å).

En ambas configuraciones se presenta una distorsión geométrica del átomo de Sb, aunque en la adsorción paralela la distorsión es menor, con un solapamiento orbital C_3-Sb un orden de magnitud mayor que en el caso del solapamiento H_3-Sb de la adsorción perpendicular. Esta sería la causa de una menor energía de interacción.

Bibliografía

- [1] R.K. Grasselli; *Top. Catal.* **21**, 79-88, 2002..
- [2] J.D. Burrington, R.K. Grasselli; *J. Catal.* **59**, 79-99, 1979.
- [3] R.K. Grasselli; J.D. Burrington, *Adv. Catal.* **30**, 133-163, 1981.
- [4] P. Arpentinier, F. Cavani, F. Trifirò; *The Technology of Catalytic Oxidations. Chemical, Catalytic and Engineering Aspects*, Vol. **1**; Ed. Technip: Paris, 2001.
- [5] P. Arpentinier, F. Cavani, F. Trifirò; *The Technology of Catalytic Oxidations. Safety Aspects*, Vol. **2**; Ed. Technip: Paris, 2001.
- [6] G. Centi, F. Cavani, F. Trifiró; *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*. Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2001.
- [7] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro; *Catalysis Reviews: Science and Engineering* **38**, 413-438, 1996.
- [8] M.M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary, J.C. Lavalley; *Appl. Catal. A: General* **145**, 1-48, 1996.
- [9] J. Haber; *Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation* **638**, 20-, 1996.
- [10] S.T. Oyama; *Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation* **638**, 2-, 1996.
- [11] R.K. Grasselli; *Catal. Today* **49**, 141-153, 1999.
- [12] J.C. Vedrine; *Top. Catal.* **21**, 97-106, 2002.
- [13] E.K. Novakova, V.C. Vedrine; *Metal Oxides, Chemistry and Applications*. J.L.G.Fierro, Ed.; CRC Press: New York, 2006.
- [14] F. Cavani, J.H. Teles; *Chemsuschem* **2**, 508-534, 2009.
- [15] J.M. López Nieto; *Top. Catal.* **41**, 3-15, 2006.
- [16] J.L. Callahan, E.C. Milberg; *Process for preparing olefinically, unsaturated nitriles*, USP 3230246, 1966.

- [17] R.K. Grasselli; *Catal. Today* **99**, 23-31, 2005.
- [18] R.K. Grasselli; in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (G. Ertl, H. Knötzinger, J. Weitkamp, eds), Chap 4.6.6., p. 2302, 1997.
- [19] Q. Chen, X. Chen, L. Mao , W. Cheng , *Catal. Today* **51**, 141-146, 1999.
- [20] X. Guan, X. Chen, L. Wu; *Catalyst for producing acrylonitrile*, USP, 6596987, 2003.
- [21] J.F. Brazdil, *Top. Catal.* **38**, 289-294, 2006.
- [22] S. Benard, A. Baylet, P. Vernoux, J.L. Valverde, A. Giroir-Fendlera; *Catal. Comm.* **36**, 63-66, 2013.
- [23] W.X. Huang, J.M. White; *Surf. Sci.* **513**, 399-404, 2002.
- [24] C.A. Grande, S. Cavenati, P. Barcia, J. Hammer; H.G. Fritz, A.E. Rodrigues; *Chem. Eng. Sci.* **61**, 3053-3067, 2006.
- [25] M. Lin, T.B. Desai, F.W. Kaiser, P.D. Klugherz; *Catal. Today* **61**, 223-229, 2000.
- [26] S. Ivanova, A. Pérez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola; *Structured Catalysts for Volatile Organic Compound Removal*. In: *New and Future Developments in Catalysis. Catalysis for Remediation and Environmental Concerns*, Cap. 9, 233-256. (S.L. Suib ed.), Elsevier Science, Amsterdam, 2013.
- [27] G. Kresse, J. Furthmüller; <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>.
- [28] G. Kresse, J. Furthmüller; *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15-50, 1996.
- [29] G. Kresse, J. Hafner; *Phys. Rev. B* **47**, 558-561, 1993.
- [30] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais; *Phys. Rev. B* **46**, 6671-6687, 1992.
- [31] G. Kresse, D. Joubert; *Phys. Rev. B* **59**, 1758-1775, 1999.
- [32] H.J. Monkhorst, J. Pack; *Phys. Rev. B* **13**, 5188-5192, 1976.

- [33] E. Rojas, M. Calatayud, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares; *Catal. Today* **187**, 212-213, 2012
- [34] R.K. Grasselli; *Catal. Today* **49**, 141-153, 1999.
- [35] B. Irigoyen, A. Juan, S. Larrondo, N. Amadeo; *J. Catal.* **201**, 169–182, 2001.
- [36] E. Rojas, M. Calatayud, M.A. Bañares, M.O Guerrero-Pérez; *J. Phys. Chem. C* **116**, 9132–9141, 2012.

CAPÍTULO 7

Conclusiones generales

A lo largo de esta tesis, se estudiaron aspectos fundamentales en la comprensión del comportamiento catalítico del óxido VSbO₄, y particularmente de su superficie (110). Se investigó la dinámica básica de la amoxidación de hidrocarburos, exponiéndose el papel fundamental de las especies superficiales y adsorbidas. Se expuso la complejidad de dicho estudio, cuyos conceptos se utilizaron en las investigaciones posteriores.

Se exploraron las actuales implementaciones para realizar los complejos cálculos químico cuánticos, y las teorías subyacentes en ellos, con el objetivo de utilizarlos correctamente. La comprensión de dichos programas de cálculo, permitieron obtener resultados consistentes y de interés para la comunidad científica.

Como primera aproximación al sistema en estudio, se estudió la fuerza de los enlaces atómicos y las estructuras electrónicas resultantes de la adsorción de NH₃ sobre los sitios de Lewis y Brønsted de la superficie VSbO₄(110) estequiométrica. Los resultados indican que la molécula de NH₃ se adsorbe débilmente en ambos sitios, orientando su átomo de N hacia la superficie, donde interactúa mediante el orbital N(2p_z). El análisis de población de solapamiento (OP) muestra que la principal interacción se produce entre los átomos de N y V (para el sitio ácido de Lewis), y entre los átomos de N y H superficial (para el sitio ácido de Brønsted). En el caso de la adsorción de amoníaco sobre el sitio ácido de Lewis, el orbital N(2p_z) interactúa con el orbital V(3d_{z²}) del vanadio superficial. En ambos casos, no se observó ninguna

7. Conclusiones generales

interacción entre el átomo de N y los restantes átomos de la superficie o de las capas inferiores. Los resultados sugieren que la interacción del amoníaco sobre la superficie estequiométrica $\text{VSbO}_4(110)$ es débil y el amoníaco casi no modifica su geometría luego de la adsorción. En el caso del sitio ácido de Brønsted, la distancia de enlace N-H es mayor que la reportada para la adsorción de amoníaco sobre óxidos puros de vanadio.

Seguidamente, el estudio DFT permitió además construir un modelo de la fase activa de la superficie no estequiométrica tipo rutilo $\text{V}_{0.92}\text{Sb}_{0.92}\square_{0.16}\text{O}_4(110)$ más acorde a las evidencias experimentales. La curva DOS revela que los picos a nivel de Fermi y por encima de él, tienen como origen cationes V. Los cálculos de carga manifiestan la importancia del rol de los defectos de V y Sb, en la formación de cationes de baja coordinación V^{4+} y pares redox $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$. Los sitios V^{4+} están representados por cationes V aislados, rodeados por átomos de Sb, y constituyen los sitios ácidos de Lewis, altamente reactivos. La reacción de adsorción disociativa de agua, resulta en el enlace preferencial del grupo OH- con un cation V de baja coordinación, constituyendo así un sitio ácido de Brønsted.

Finalmente, se presentó el estudio de la adsorción de propileno sobre la superficie $\text{VSbO}_4(110)$ no estequiométrica. Se consideraron dos tipos de sitios superficiales (V y Sb), y dos formas de aproximación a la superficie: perpendicular y paralela. Los resultados de los cálculos de energía de adsorción, distancias de enlace, optimización geométrica y Densidad de Estados, indican que la geometría de adsorción preferencial corresponde a la aproximación paralela a la superficie, en el sitio Sb, que resultó ser el más estable energéticamente, y presentó menores distancias de enlace propileno-Sb. La interacción se produce entre el átomo de C que forma parte del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ y el átomo de Sb superficial. Esta geometría permitiría la adsorción simultánea de NH_3 en el sitio V, para la posterior amoxidación del propileno hacia acrilonitrilo.

CAPÍTULO 8

Lista de publicaciones

Las publicaciones directamente relacionadas con las investigaciones llevadas a cabo en esta tesis se listan a continuación:

Revistas internacionales y Proceedings con referato:

- 1. “The effect of metal vacancies on vanadium antimoniate surface properties. A theoretical study”**
Hernán Seitz, Alfredo Juan, Graciela Brizuela, Beatriz Irigoyen.
(ISSN 1932-7447) *Journal of Physical Chemistry C* **117** (2013), 20548-20556.
American Chemical Society, Washington D.C.
- 2. “Adsorption of ammonia on vanadium antimony mixed oxides”**
Hernán Seitz, Estefanía Germán, Alfredo Juan, Beatriz Irigoyen.
(ISSN 0169-4332) *Applied Surface Science* **258** (2012), 3617-3623.
Elsevier Science BV, Amsterdam, Países Bajos.
- 3. “Estudio DFT de la superficie $V_{0,92}Sb_{0,92}\square_{0,16}O_4(110)$. Análisis de las características geométricas y electrónicas”**
Hernán Seitz, Ignacio Alliati, Alfredo Juan, Graciela Brizuela, Beatriz Irigoyen.
(ISSN 1852-1207) *The Journal of the Argentine Chemical Society* **99**, 2012.
Asociación Química Argentina, Buenos Aires, Argentina.

Presentaciones a Congresos y/o Reuniones nacionales:

- 1. “Estudio DFT atómico y electrónico de la superficie VSbO₄(110) no estequiométrica”**

Hernán Seitz, Alfredo Juan, Graciela Brizuela, Beatriz Irigoyen.

13° Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales (SAM/CONAMET 2013)

Puerto Iguazú, República Argentina, del 20 al 23 de agosto de 2013.
- 2. “Estudio DFT de la superficie V_{0.92}Sb_{0.92}□_{0.16}O₄(110). Análisis de las características geométricas y electrónicas”**

Hernán Seitz, Ignacio Alliat, Alfredo Juan, Graciela Brizuela, Beatriz Irigoyen.

XXIX Congreso Argentino de Química

Mar del Plata, República Argentina, del 3 al 5 de octubre de 2012.
- 3. “Adsorción de amoníaco sobre óxidos mixtos de Sb y V”**

Hernán Seitz, Estefanía Germán, Alfredo Juan, Beatriz Irigoyen.

11° Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales (SAM/CONAMET 2011)

Rosario, República Argentina, del 18 al 21 de octubre de 2011.
- 4. “Modelado computacional de la distribución de los sitios deficientes de cationes en la fase rutilo VSbO₄”**

Hernán Seitz, Graciela Brizuela, Beatriz Irigoyen.

XVII Congreso Argentino de Catálisis y VI Congreso de Catálisis del Mercosur

Salta, República Argentina, del 17 al 20 de octubre de 2011.
- 5. “Comparación de la adsorción de ciclopenteno sobre Ge(001)-2x1 y Si(001)-2x1”**

Estefanía Germán, Ignacio López-Corral, Hernán Seitz, Graciela Brizuela.

XVII Congreso Argentino de Catálisis y VI Congreso de Catálisis del Mercosur

Salta, República Argentina, del 17 al 20 de octubre de 2011.

Presentaciones a Congresos y/o Reuniones internacionales:

1. “Physicochemical properties of the non-stoichiometric rutile-type VSbO₄ phase”

Hernán Seitz, Susana Gesari, Alfredo Juan, Beatriz Irigoyen.

7th World Congress on Oxidation Catalysis

Saint Louis, Missouri, EE.UU., del 9 al 12 de Junio de 2013.