

ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE CO SOBRE Pt₁₃/TiO₂(110) REDUCIDO

THEORETICAL STUDY OF CO ADSORPTION ON REDUCED Pt₁₃/TiO₂(110)

Abel S. Maldonado^a, Gabriela F. Cabeza^b y Susana B. Ramos^a

^a*Grupo de Física de la Materia Condensada, Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas – CONICET – UNCo, Buenos Aires 1400, 8300 Neuquén, Argentina, <https://probien.conicet.gov.ar>*

^b*Instituto de Física del Sur (IFISUR) Departamento de Física- Universidad Nacional del Sur (UNS), Conicet, Bahía Blanca, Argentina, <https://ifisur.edu.ar> - <http://www.fisica.uns.edu.ar>*

Palabras clave: Adsorción de CO, Pt₁₃/TiO₂(110), DFT + U.

Resumen. La adsorción de CO sobre clústeres de Pt₁₃ depositados sobre TiO₂(110) previamente reducido (TiO₂(110)+Vo) es investigada por medio de cálculos DFT+U (Density Functional Theory + término de Hubbard “U”) usando el código VASP. Este sistema juega un rol importante como catalizador del proceso de oxidación de CO para formar CO₂, proceso que se ve favorecido por la presencia del clúster de Pt en la superficie de TiO₂(110)+Vo. En este trabajo caracterizamos la estructura y energética del sistema CO/clúster/sustrato. Previamente consideramos, mediante dinámica molecular, clústeres aislados de Pt₁₃ en las configuraciones: cubo-octaédrica (Oh), doble planar (DT2) y cuboide. Al depositar estos clústeres sobre el óxido, su estabilidad se ve modificada dando lugar a estructuras fuertemente deformadas que se estabilizan por la interacción con el sustrato. Analizamos sus estructuras de equilibrio, energías de formación y efectos de transferencia de carga para las distintas configuraciones de clústeres adsorbidos. Seleccionamos el sistema Pt₁₃/TiO₂ más estable para considerar la adsorción de CO sobre los clústeres de Pt, evaluando los sitios más favorables para depositar la molécula.

Keywords: CO adsorption, Pt₁₃/TiO₂(110), DFT + U

Abstract. The CO adsorption on Pt clusters supported on the TiO₂ reduced surface (TiO₂(110)+Vo) is here investigated through DFT+U (Density Functional Theory + Hubbard “U” term) using the VASP code. This system plays an important role as a catalyst for the process of oxidation of CO to form CO₂, a process that is favored by the presence of the Pt cluster deposited on the TiO₂(110)+Vo surface. In this work we characterize the structure and energetic of the CO/cluster/substrate system. We previously studied, by molecular dynamics, isolated Pt₁₃ clusters in various configurations: the cuboctahedra (Oh), double planar (DT2) and cuboid. When these clusters are deposited over the oxide, their stability is modified giving rise to strongly deformed structures that are stabilized by the interaction with the substrate. We analyze the equilibrium structures, energies of formation, and charge transfer effects for the different configurations of clusters adsorbed. We choose the most stable Pt₁₃/TiO₂ system to adsorb a CO molecule, evaluating the most favorable sites for adsorption.

1 INTRODUCCIÓN

Los clústeres de Pt son ampliamente utilizados como catalizadores de reacciones químicas. Entre ellas se pueden mencionar la electro-oxidación de CO, la conversión catalítica de gases de los vehículos y la conversión química del etano. Cuando se los deposita sobre sustratos óxidos los clústeres de Pt logran estabilizarse, evitando de esta manera su sinterización. El sistema $Pt_n/TiO_2(110)$ es un eficiente catalizador para la reacción WGS (*water gas shift*): $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$, que ocurre a bajas temperaturas. La oxidación de CO a CO_2 representa un paso intermedio para la reacción WGS según uno de los mecanismos más aceptados propuestos. El mismo consiste en una molécula de CO adsorbida sobre el clúster de Pt, que es luego oxidada a CO_2 por átomos de oxígeno del soporte. La oxidación de CO se ve favorecida si el catalizador se encuentra en estado reducido (Ammal y Heyden, 2013). Como primera aproximación a este proceso, en este trabajo nos interesa modelar el CO adsorbido sobre el sistema reducido $Pt_n/TiO_2(110)$. Mediante cálculos DFT + U caracterizamos la adsorción de la molécula de CO depositada sobre el clúster de Pt_{13} soportado sobre el óxido. Analizamos primeramente la estabilidad de 3 isómeros de Pt_{13} (los de más bajas energías en el estado aislado) depositados sobre la superficie. Estos son: el octaédrico (Oh), el de doble capa (DT2) (Maldonado et al., 2019) y el cuboide (Henninen et al., 2019). Calculamos las energías de adsorción del clúster sobre la superficie, y para el sistema Pt_{13}/TiO_2 más estable, depositamos la molécula de CO sobre distintos sitios del clúster soportado. Caracterizamos las configuraciones de mínima energía para todos estos sistemas, evaluamos los efectos de transferencia de cargas en los procesos de adsorción y analizamos las tendencias en las densidades electrónicas. Analizamos estos resultados en vistas a la reacción oxidación de CO a CO_2 , comparando además con el caso $Pt_4/TiO_2(110)$ (Maldonado et al., 2017).

2 METODOLOGÍA DE CÁLCULO

Realizamos cálculos de energía total basados en la teoría DFT incluyendo polarización de espín y considerando una base de ondas planas, según lo implementado en el *Vienna Ab-Initio Simulation Package* (VASP) (Kresse y Hafner, 1993). Para reproducir los efectos de los electrones más internos se usó el método de ondas planas aumentadas proyectadas (PAW) (Blochl, 1994). Las energías de correlación e intercambio se calcularon mediante la aproximación de gradiente generalizado (GGA-PW91) según la propuesta de Perdew y Wang, 1991. Se consideraron 10 electrones de valencia para Pt ($5d^96s^1$), 4 para Ti ($3d^34s^1$) y 6 para O ($2s^2p^4$). La energía cinética de corte elegida para la expansión de ondas planas de las funciones de onda electrónicas fue de 450 eV, la cual da lugar a una precisión aceptable en las energías evaluadas. Los clústeres aislados están localizados en una supercelda de 20 Å de lado y la zona de Brillouin es considerada mediante una malla de puntos k ($1 \times 1 \times 1$) centrada en el punto Γ . La superficie $TiO_2(110)$ fue representada por un slab conteniendo 3 capas de átomos de Ti y O, y un vacío de 15 Å a lo largo de la dirección [110], incluida en una supercelda de $4 \times 1 \times 2$.

El criterio de convergencia usado para la energía y fuerzas es de 0.1 meV and 1 meV/Å, respectivamente. Utilizamos el coeficiente de Hubbard $U = 8$ eV (Morgade, 2015), que corrige las interacciones Coulombianas de los electrones d del Ti, elegido para reproducir el ancho de banda prohibida experimental del óxido. La redistribución de las cargas de los iones se realizó utilizando el análisis de cargas de Bader (Bader, 1990). La densidad de estados vibracional se calculó mediante la aproximación armónica y utilizando el código PHONOPY (Togo y Tanaka, 2015) el cual evalúa la matriz de constantes de fuerza por el método de los desplazamientos finitos.

Las estructuras de los clústeres de Pt_{13} aislados fueron: la octaédrica Oh, la de doble capa (DT2) (Maldonado et al., 2019) y la cuboide (Henninen et al., 2019). Una vez relajadas dichas

configuraciones, sus energías de cohesión (E_{coh}) y formación (E_{form}) del Pt_{13} sobre la superficie se calcularon como en trabajos previos nuestros (Maldonado et al., 2019). De forma similar se calcularon las energías de adsorción del CO depositado sobre el sistema $\text{Pt}_{13}/\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$, haciendo la diferencia en este caso entre la energía del sistema $\text{CO}/\text{Pt}_{13}/\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$ y la energía de $\text{Pt}_{13}/\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Sistema Pt_{13} aislado y depositado sobre el óxido

En la Tabla 1 se resumen los resultados correspondientes a los clústeres de Pt_{13} aislados considerados para el presente estudio (Maldonado et al., 2019). Hemos incluido un nuevo isómero, el cuboide, que resulta ser prácticamente degenerado con el isómero DT2. Además, el estudio vibracional indica que este clúster es estable.

Clústeres aislados	Pt_{13}Oh	$\text{Pt}_{13}\text{cuboide}$	$\text{Pt}_{13}\text{DT2}$
			
E_{coh} (eV/atom)	-3.63	-3.84	-3.86
μ (μ_B/atom)	0.48	0.33	0.31

Tabla 1: Energías de cohesión y momento magnético para clústeres de Pt_{13} aislados.

Una vez que estos clústeres se depositan sobre la superficie reducida $\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$, las configuraciones finales obtenidas son las mostradas en la Figura 1, donde con colores se indican los efectos de transferencia de cargas, azul (reducción) y rojo (oxidación). Además, se detallan las correspondientes energías de formación, así como la carga neta del clúster.

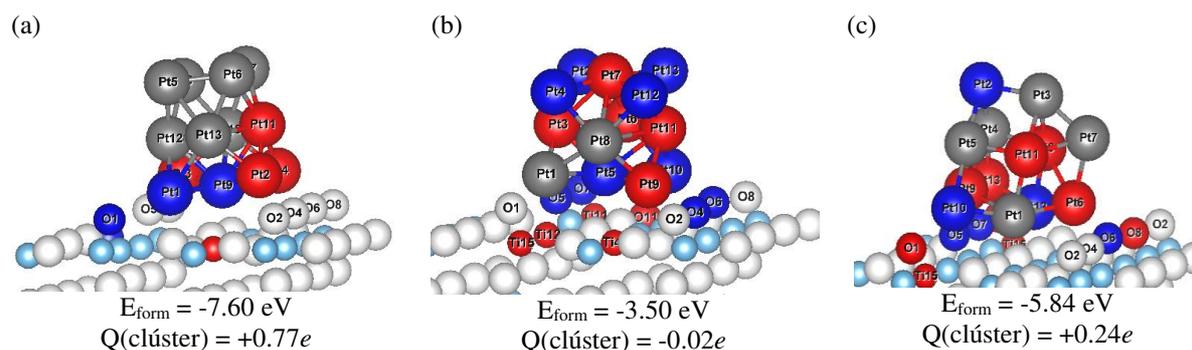


Figura 1: Configuraciones de equilibrio para clústeres de Pt_{13} Oh (a), cuboide (b) y DT2 (c), depositados sobre $\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$. Se reportan las energías de formación para la adsorción de los clústeres de Pt_{13} sobre la superficie y la transferencia de carga del clúster de Pt. En azul se indican los átomos reducidos, en rojo los átomos oxidados.

Los resultados muestran que, a pesar de que el clúster Pt_{13} Oh es inestable en forma aislada, se estabiliza al depositarse sobre la superficie reducida de TiO_2 con una energía de formación que es la más baja obtenida (-7.6 eV) con respecto a las Pt_{13} cuboide y Pt_{13} DT depositados sobre el óxido. Por otro lado, se observa que la carga electrónica fluye del clúster hacia la superficie, con el resultado global de que el clúster se oxida, excepto para el caso de cuboide.

No obstante, hay ciertos átomos del clúster de Pt que se reducen, y éstos resultan ser los más favorables para la adsorción de la molécula de CO.

3.2 Adsorción de CO sobre Pt₁₃Oh/TiO₂(110)+Vo

La adsorción de CO sobre el clúster de Pt la consideramos para el sistema Pt₁₃Oh/TiO₂(110)+Vo, que es el que presenta menor energía de formación.

Los sitios para estudiar la adsorción de la molécula de CO se han elegido de manera de poder mapear diferentes posibilidades, además de considerar puntualmente ubicar a la molécula cerca del Pt más reducido del clúster, como se indica en la Figura 2. La configuración (a) corresponde a la molécula de CO adsorbida sobre un sitio *top* correspondiente a un Pt reducido cercano a la vacancia de oxígeno sobre la superficie; en la configuración (b) la molécula se adsorbe entre dos átomos de Pt (*bridge*), y en la configuración (c) sobre un sitio tricoordinado (*hollow*) en la parte superior del clúster. En la misma figura se indican en color, las oxidaciones y reducciones más preponderantes observadas luego de la optimización.

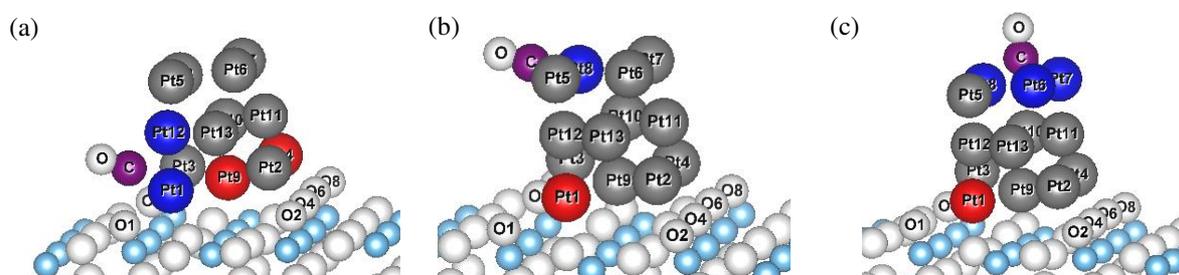


Figura 2: Configuraciones de equilibrio para la adsorción de CO sobre Pt₁₃Oh/TiO₂(110)+Vo. (a) top, (b) bridge y (c) hollow. En azul se indican los átomos reducidos, en rojo los átomos oxidados.

Los resultados obtenidos para las energías de adsorción y la transferencia de carga se resumen en la Tabla 2.

Sitio	E _{ads} (eV)	dCO-Pt (Å)	Q (CO) (e)	Q (clúster) (e)	Q (superficie) (e)
(a) top	-1.32	1.90 (C-Pt1)	-0.198	+0.384	-0.186
(b) bridge	-2.70	1.94 (C-Pt8)	-0.250	+0.630	-0.380
(c) hollow	-2.21	2.01 (C-Pt6-Pt7-Pt8)	-0.360	+0.672	-0.314

Tabla 2: Energías de adsorción de CO sobre Pt₁₃Oh/TiO₂(110)+Vo con la molécula de CO adsorbida sobre diferentes sitios. Se reportan las distancias entre el átomo de C y el Pt más cercano a la molécula, y las cargas de la molécula de CO, el clúster y la superficie. Las configuraciones (a), (b) y (c) están descriptas en el texto y representadas en la Fig. 2.

Se puede observar que el sitio más favorable es el bridge con una transferencia de carga de -0.25 *e*. Le sigue como más favorable el sitio hollow. Esto difiere en parte con lo esperado para CO depositado sobre las superficies densas de Pt (111) y Pt (100), donde el CO se adsorbe sobre los sitios top y bridge (Blyholder, 1964). Por otro lado, cabe notar que, en ambas configuraciones más favorables, el CO experimenta la mayor transferencia de carga en el sentido de que la carga electrónica es cedida desde el clúster a la molécula.

En la Figura 3, se observan las curvas de densidades de estados (DOS) totales de los sistemas estudiados para la adsorción de CO. Se incluyen además la densidad de estados de la molécula de CO, solapadas con el aporte de las densidades proyectadas (PDOS) correspondiente a la banda 5*d* de los platinos. Se observa que para las configuraciones de adsorción más favorables,

bridge y hollow, los sistemas son semiconductores, a diferencia del sitio top, y que además, son las configuraciones que presentan mayor nivel de hibridización entre los orbitales moleculares de la molécula de CO y los estados $5d$ de los átomos de Pt.

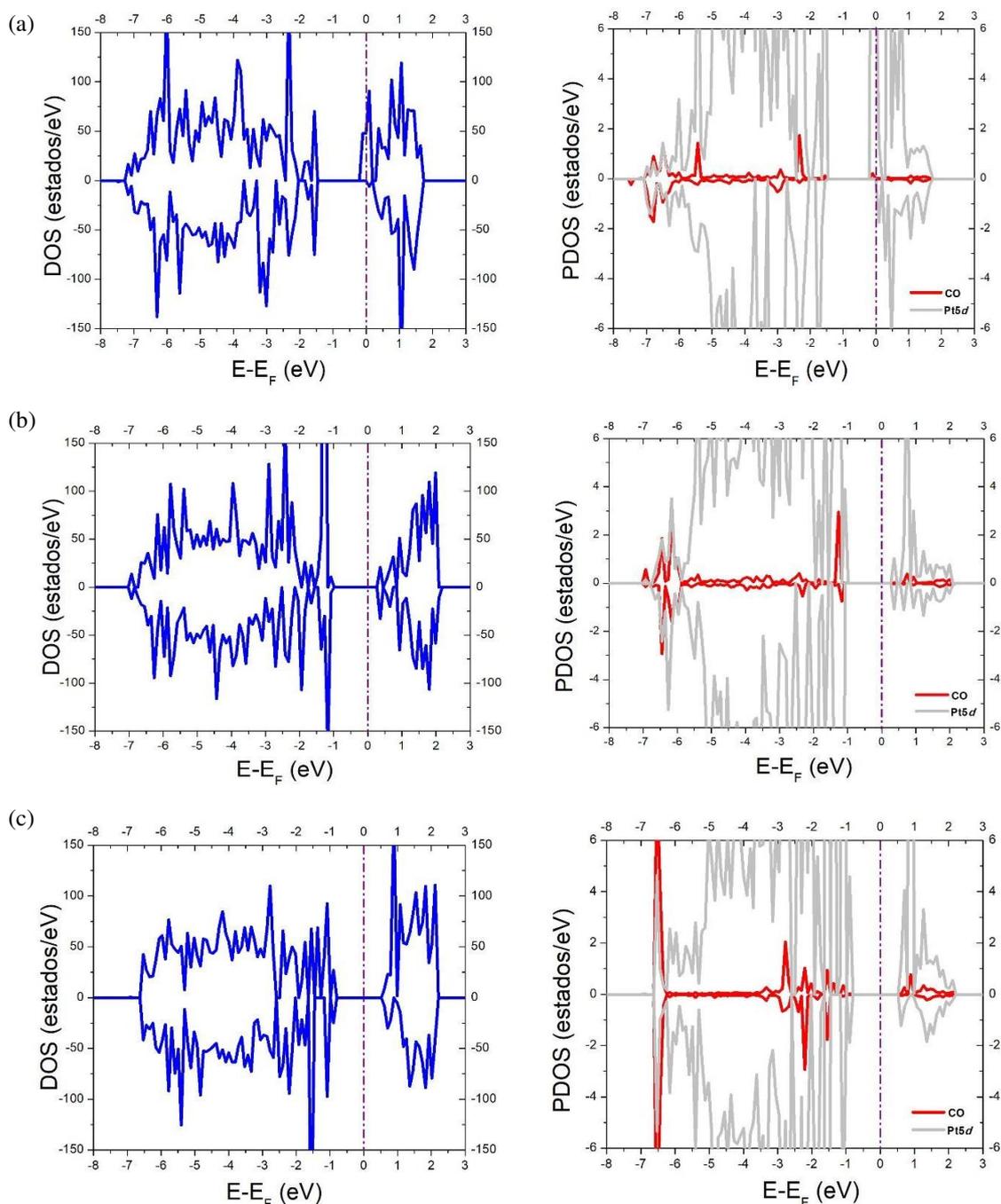


Figura 3: A la izquierda se indican las DOS totales del CO adsorbido sobre $\text{Pt}_{13}\text{Oh}/\text{TiO}_2(110)+\text{Vo}$. A la derecha las PDOS correspondientes a la banda $5d$ de los Pt y de la molécula de CO. Sitos de adsorción top (a), bridge (b) y hollow (c) en orden descendente.

4 CONCLUSIONES

En este trabajo estudiamos en forma teórica clústeres de Pt_{13} aislados y depositados sobre una superficie de $\text{TiO}_2(110)$ reducido. Para ello consideramos tres morfologías diferentes: la octahédrica (Oh), la configuración DT2 que es una estructura de capas apiladas y la estructura

de tipo cuboide observada recientemente en forma experimental. En el caso de los clústeres aislados determinamos sus estructuras de equilibrio, sus energías de cohesión y configuraciones magnéticas. Los resultados muestran el siguiente orden de estabilidad: $Pt_{13}DT2 > Pt_{13}cuboide > Pt_{13}Oh$. En particular, cabe aclarar, que el $Pt_{13}Oh$ resulta inestable en forma aislada, pues su espectro vibracional presenta frecuencias imaginarias. Para el caso de los clústeres soportados sobre el óxido, consideramos las distintas configuraciones de clústeres antes mencionados, y determinamos sus configuraciones de equilibrio, sus energías de formación y los efectos de transferencia de carga. Si bien el clúster de $Pt_{13} Oh$ es inestable en fase gaseosa, al adsorberse sobre la superficie de rutilo reducido, se estabiliza resultando ser la configuración más estable frente a la cuboide y DT2. Esto se correlaciona con una mayor transferencia de carga desde el clúster hacia la superficie. A partir de esta configuración (Oh) más estable, se estudió la adsorción del CO ubicando la molécula sobre diferentes sitios: top, bridge y hollow ubicados en cercanías de un átomo de Pt reducido según lo obtenido del análisis de transferencia de cargas del sistema clúster/superficie. Los resultados obtenidos muestran que el sitio bridge es el más favorecido en cuanto a su energía de adsorción (-2.7 eV), seguido del sitio hollow (-2.2 eV). El análisis de las densidades de estado electrónicas indica que, para las configuraciones de adsorción más favorables, los sistemas son semiconductores, a diferencia del sitio top, y que, además, son las configuraciones que presentan mayor nivel de hibridización entre los orbitales moleculares de la molécula de CO y los estados $5d$ de los átomos de Pt.

REFERENCIAS

- Ammal S.C., and Heyden A., Origin of the unique activity of Pt/TiO₂ catalysts for the water–gas shift reaction. *Journal of Catalysis*, 306: 78-90 (2013).
- Bader R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University, Press, Oxford, 1990.
- Blöchl P., Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 50:17953-17979, 1994.
- Blyholder G., *The Journal of Physical Chemistry*, 68: 2772, 1964.
- Henninen T.R., Bon M., Wang F., Passerone D., and Erni R., The structure of sub-nm platinum clusters at elevated temperatures. *Angewandte Chemie* 131:2-9, 2019.
- Kresse G., and Hafner J., *Ab Initio* Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Physical Review B*. 47:558-561, 1993.
- Maldonado A.S., Cabeza G.F., and Ramos S.B., Dynamical stability and vibrational properties of Pt clusters. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 131:131-138, 2019.
- Maldonado A.S., Cabeza G.F., and Ramos S.B., Comparative study of CO adsorption on planar and tetrahedral Pt nanoclusters supported on TiO₂(110) stoichiometry and reduced surfaces. *The Journal of Molecular Catalysis: Chemical A* 433:403-413, 2017.
- Morgade C.I.N., Vignatti Ch., Avila S., Cabeza G.F., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 407:102–112, 2015.
- Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J., and Fiolhais C., Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation. *Physical Review B* 46: 6671-6687, 1992.
- Togo A., and Tanaka I., First principles phonon calculations in materials science, *Scripta Materialia*, 108:1-5, 2015.