

# La reactividad de defectos en superficies de hierro: estudio teórico de la disociación e hidrogenación de dióxido de carbono sobre sitios adatómico y escalón

The reactivity of defects at iron surfaces: theoretical study of carbon dioxide dissociation and hydrogenation on adatom and step sites

Presentación: xx/10/2024

## Ana C. Rossi-Fernández

Instituto de Química del Sur (INQUISUR) – Instituto de Física del Sur (IFISUR), Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca  
[anarossi@ifisur-conicet.gob.ar](mailto:anarossi@ifisur-conicet.gob.ar)

## Carolina E. Zubieta

Instituto de Química del Sur (INQUISUR) – Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca  
[carozubieta80@hotmail.com](mailto:carozubieta80@hotmail.com)

## Lorena A. Meier

Instituto de Física del Sur (IFISUR) – Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca  
[lmeier@uns.edu.ar](mailto:lmeier@uns.edu.ar)

## Ricardo M. Ferullo

Instituto de Química del Sur (INQUISUR) – Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca  
[caferull@criba.edu.ar](mailto:caferull@criba.edu.ar)

## Patricia G. Belelli

Instituto de Física del Sur (IFISUR) – Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca  
[patricia.belelli@uns.edu.ar](mailto:patricia.belelli@uns.edu.ar)

## Resumen

En este trabajo se presentan los resultados de estudiar la adsorción, disociación e hidrogenación de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) sobre tres superficies de hierro (Fe). Dos de ellas están formadas a partir del plano (100): la terraza pura y la terraza que posee un átomo de Fe agregado (adatómico,  $\text{Fe}_{\text{ad}}\text{-Fe}(100)$ ). La tercera corresponde al plano Fe(310) que representa un escalón. Los cálculos teóricos fueron realizados usando el paquete de cálculo VASP, basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT), que es capaz de representar superficies extendidas. El  $\text{CO}_2$  encuentra más modos de adsorción sobre las superficies que contienen defectos topológicos, al compararlo con Fe(100). Sin embargo, sus energías de adsorción mejoran levemente. La disociación ( $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$ ) es más favorecida en las superficies con defectos. La barrera de activación para la hidrogenación (formación de  $\text{HCOO}$ ) disminuye mucho sobre Fe(100), pero es aún menor sobre  $\text{Fe}_{\text{ad}}\text{-Fe}(100)$ . Estos resultados sugieren que la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  ocurrirá preferentemente sobre Fe(100) y sobre  $\text{Fe}_{\text{ad}}\text{-Fe}(100)$ , mientras que existirá una competencia entre la disociación e hidrogenación sobre la superficie escalonada de Fe(310).

Palabras clave: dióxido de carbono, disociación, superficies de Fe, defectos topológicos, DFT



## Abstract

This study presents the results obtained from studying the adsorption, dissociation, and hydrogenation of carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) on three iron (Fe) surfaces. Two of these surfaces are derived from the (100) plane: the pure terrace and the terrace with an added atom (adatom,  $\text{Fe}_{\text{ad}}\text{-Fe}(100)$ ). The third surface corresponds to the plane  $\text{Fe}(310)$ , which represents a stepped surface. The theoretical calculations were performed using the VASP calculation package, based on density functional theory (DFT), which is capable of representing extended surfaces.  $\text{CO}_2$  finds more adsorption sites on surfaces containing topological defects, compared to the  $\text{Fe}(100)$  terrace. However, their adsorption energies improve slightly. The dissociation ( $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$ ) is more favorable on defected surfaces. The activation barrier for the hydrogenation (HCOO formation), is significantly reduced on  $\text{Fe}(100)$ , but it is even lower on the  $\text{Fe}_{\text{ad}}\text{-Fe}(100)$  surface. These results suggest that  $\text{CO}_2$  hydrogenation is more likely to occur on  $\text{Fe}(100)$  and  $\text{Fe}_{\text{ad}}\text{-Fe}(100)$ , whereas there will be competition between dissociation and hydrogenation on  $\text{Fe}(310)$ .

Keywords: carbon dioxide, dissociation, Fe surfaces, topological defects, DFT

## Introducción

Es sabido que la emisión de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a la atmósfera es la causante principal del efecto invernadero y, por ello, es necesario buscar alternativas que eviten y/o disminuyan su liberación al medio ambiente. Como la demanda mundial de energía no cesa, es fundamental encontrar estrategias que logren disminuir las emisiones de  $\text{CO}_2$  al mismo tiempo que se satisface la demanda energética. Una manera sería utilizarlo como materia prima para generar otros productos de interés comercial. Sin embargo, debido a su elevada estabilidad (termodinámica y química) es necesario el uso de catalizadores que favorezcan su activación y su posterior reacción. Por consiguiente, el objetivo es diseñar superficies catalíticas que sean capaces de activar el  $\text{CO}_2$ , ayudando a que la molécula esté más propensa a disociarse o a reaccionar con otro reactivo.

Se han estudiado superficies sólidas constituidas por metales de transición, monometálicas y bimetálicas, con óxidos metálicos y/o la combinación de ambos, para diferentes reacciones catalíticas que involucran  $\text{CO}_2$  (Freund y Roberts, 1996: 225–273). Pero además de la composición química del material, es importante considerar también el efecto que tiene su morfología, ya que es bien sabido que las superficies planas perfectas suelen no ser buenas en su interacción con el  $\text{CO}_2$ . Es por ello que analizar defectos topológicos, como bordes de escalones y esquinas, podrían mejorar la interacción (Fu y Somorjai, 1992: 68–76).

En este trabajo se diseñaron tres superficies monometálicas de hierro (Fe): una corresponde al plano (100), otra al plano (100) con un átomo de Fe adicionado (adátnomo), y el plano (310) que representa un escalón. La elección de este metal radica en su uso previo en reacciones de interés que involucran  $\text{CO}_2$ , tales como formación de hidrocarburos a través de reacciones Fischer-Tropsch, la reacción inversa del reformado de vapor de agua (*reverse-water gas shift*, r-WGSR), etc. (Jahangiri et al., 2014: 2210–2229). Existen diferentes caminos de reacción para la formación de hidrocarburos (como metanol, metano, etc.), pero el primer paso en todos ellos se resumen en dos alternativas: la disociación directa de un enlace C-O o la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  para dar la especie formiato (HCOO) (Nie et al., 2017: 13164–13174). Estas dos rutas conducen a la formación de una misma especie HCO, que luego se convierte en HC que constituyen los bloques necesarios para la formación de hidrocarburos. En este trabajo, se presentarán los resultados teóricos de estudiar la adsorción, disociación y primera hidrogenación de  $\text{CO}_2$  sobre las tres superficies monometálicas de Fe. Cabe destacar, que esta investigación es básica y podrá ser usada como punto de referencia para definir estrategias útiles para el experimentador.

## Desarrollo

### Método computacional y modelos

Se utilizó un método teórico-cuántico basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT) (Hohenberg y Kohn, 1964: 864–871), mediante el código VASP, *Vienna Ab initio Simulation Package* (Kresse y Furthmüller, 1996: 11169–11186) que usa la aproximación de *slabs* para representar superficies extendidas. Para los cálculos se utilizó el



funcional de correlación e intercambio PBE y una energía de corte de 400 eV (valor basado en nuestro estudio de error de convergencia, siendo menor a 0.01 eV).

Las superficies fueron representadas por una supercelda periódica de  $p(3\times 3)$  conteniendo 54, 55 y 60 átomos de Fe, dispuestos en 6, 6 y 10 capas, para Fe(100), Fe<sub>ad</sub>-Fe(111) (adatómico de Fe) y Fe(310), respectivamente. Durante el cálculo, las tres primeras capas más externas fueron optimizadas para simular adecuadamente las relajaciones superficiales, mientras que los átomos de Fe en el resto de las capas se mantienen fijos a la distancia calculada para Fe másico o *bulk* (2.833 Å).

La energía de adsorción se definió como:

$$E_{ads} = E_{molécula/superficie} - E_{superficie} - E_{molécula}$$

La energía de reacción para un dado proceso, sea de disociación de CO<sub>2</sub> o de formación del formiato (HCOO) se realizó:

$$E_{reac} = E_{EF} - E_{EI}$$

siendo E<sub>EF</sub> la energía del estado final y E<sub>EI</sub> la energía del estado inicial.

La energía de activación fue calculada de la siguiente manera:

$$E_{act} = E_{ET} - E_{EI}$$

siendo E<sub>ET</sub> la energía del estado de transición y E<sub>EI</sub> la energía del estado inicial.

El estado de transición (ET) de la reacción se identificó buscando el camino de mínima energía mediante el método *Climbing-Image Nudge Elastic Band* (CI-NEB) (Henkelman et al., 2000), confirmando su naturaleza a través de una frecuencia imaginaria correspondiente al enlace que se disocia y/o forma. Esta frecuencia se determina en cada caso en particular y corresponde al punto de ensilladura de la superficie de energía potencial en el camino entre los estados inicial y final de la reacción en estudio. La dirección de la frecuencia marca el camino para formar y/o disociar el enlace. Todos los valores de energía fueron corregidos considerando la energía del punto cero (ZPE).

## Resultados y discusión

Inicialmente, se adsorbió el CO<sub>2</sub> en las tres superficies diseñadas. Sobre Fe(100) se obtuvieron cuatro modos de adsorción, cuyos valores de energías van entre -1.03 a -0.67 eV. Se presenta solo el más estable, donde la molécula está inclinada y con múltiples interacciones con la superficie (ver EI en Figura 1). La activación de uno de sus enlaces C-O es particularmente grande (1.35 Å), comparado con la distancia en la molécula libre que es de 1.18 Å. Existe otro modo de adsorción con similar energía pero diferente geometría (no mostrado aquí). Este último es el comúnmente encontrado en la literatura como el modo de adsorción más estable (Nie et al., 2016: 9364–9373).

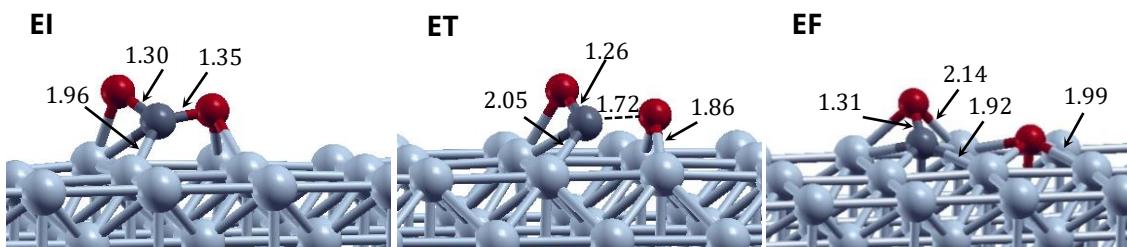


Figura 1. Geometrías optimizadas de adsorción de CO<sub>2</sub> (EI), estado de transición (ET) y estado final (EF) (CO + O) sobre Fe(100).

Sobre la superficie Fe<sub>ad</sub>-Fe(100), el número de geometrías de adsorción del CO<sub>2</sub> aumenta a ocho y sus valores de energías van desde -1.13 eV el más estable a -0.51 eV el menos estable. Cuatro de ellas tienen valores muy similares (diferencia de 0.1 eV), cambiando mucho la geometría de adsorción. En todos los casos, el CO<sub>2</sub> se adsorbe altamente



coordinado sobre esta superficie, estando siempre presente la interacción con el adátomo de Fe. En el modo más estable, el  $\text{Fe}_{\text{ad}}$  interacciona con un átomo de O, aunque el O perteneciente al enlace más estirado lo hace con otros dos átomos de Fe superficiales (ver EI de Figura 2).

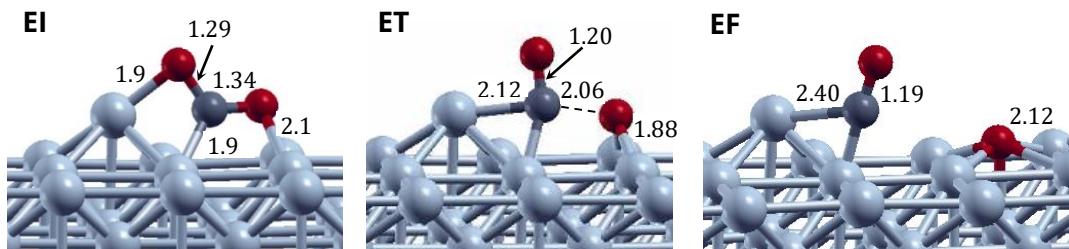


Figura 2. Geometrías optimizadas de adsorción de  $\text{CO}_2$  (EI), estado de transición (ET) y estado final (EF) ( $\text{CO} + \text{O}$ ) sobre  $\text{Fe}_{\text{ad}}\text{-Fe}(100)$ .

En la superficie escalonada de Fe(310), el  $\text{CO}_2$  se adsorbe con seis geometrías diferentes y los valores de energía de adsorción van desde -1.10 eV a -0.64 eV. En el modo más estable, el  $\text{CO}_2$  se adsorbe transversalmente al escalón, con ambos átomos de O en el borde del mismo átomo de O doblemente enlazado C-O más estirado

Al evaluar la  $\rightarrow \text{CO} + \text{O}$ , observamos

Superficie	$E_{\text{ads}}$ (eV)	$E_{\text{reac}}$ (eV)	$E_{\text{act}}$ (eV)
Fe(100)	-1.03	-1.25	0.84
$\text{Fe}_{\text{ad}}\text{-Fe}(100)$	-1.13	-0.61	0.62
Fe(310)	-1.10	-0.57	0.67

resultaron exotérmicas, indicando la mayor estabilidad energética de las especies generadas (Tabla 1). En todas las superficies, el átomo de O disociado prefiere adsorberse en un sitio hueco, mientras que el CO varía su ubicación en cada superficie (ver EF en Figuras 1-3). Los valores de las barreras de activación fueron menores en las superficies que presentan defectos (adátomo y escalón), respecto de la superficie terraza Fe(100) y similares entre sí. Las mejoras superan el 20% (Tabla 1).

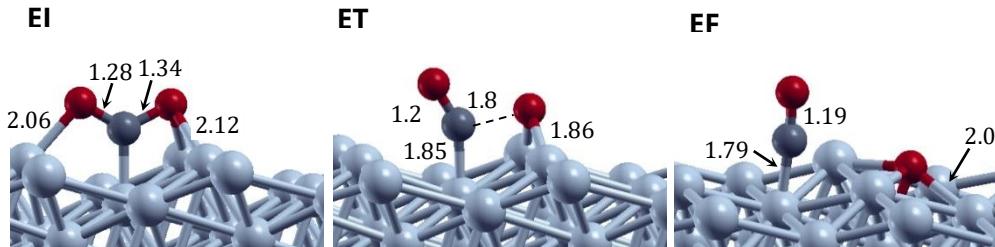


Figura 3. Geometrías optimizadas de adsorción de  $\text{CO}_2$  (EI), estado de transición (ET) y estado final (EF) ( $\text{CO} + \text{O}$ ) sobre Fe(310).

Tabla 1: Energías de adsorción ( $E_{\text{ads}}$ ), energías de reacción ( $E_{\text{reac}}$ ) y barreras de activación ( $E_{\text{act}}$ ) para la disociación de  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO} + \text{O}$ ) sobre Fe(100),  $\text{Fe}_{\text{ad}}\text{-Fe}(100)$  y Fe(310).

Hasta aquí podemos señalar que el  $\text{CO}_2$  se activa en las tres superficies evaluadas, Fe(100),  $\text{Fe}_{\text{ad}}\text{-Fe}(100)$  y Fe(310), aunque las barreras de disociación son menores en los sustratos con defectos que en Fe(100). El estiramiento de uno de los enlaces C-O en el  $\text{CO}_2$  es una condición necesaria para su disociación pero no suficiente para disminuir la barrera



de activación. Los defectos topológicos son capaces de aumentar la cantidad de modos de adsorción del CO<sub>2</sub> y mejorar las condiciones geométricas que facilitan su disociación.

A continuación, se estudió la primera hidrogenación de CO<sub>2</sub> hacia la formación de HCOO, que resultó ser la especie más probable sobre Fe(100) al compararla con la especie COOH (0.65 eV más estable), estando de acuerdo también con resultados de la literatura (Nie et al., 2017: 13164–13174). Primeramente, es necesario evaluar las diferentes geometrías de co-adsorción CO<sub>2</sub> + H que podrían ser utilizadas como estado inicial (EI) de reacción. Sobre cada superficie se eligieron las co-adsorciones teniendo en cuenta las situaciones más cercanas y estables (ver EI en Figuras 4-6). Para esta reacción se obtuvieron energías de reacción endotérmicas o isoenergéticas (ver ET en Figuras 4-6). Si bien la reacción sobre Fe(100), el requerimiento energético para la formación de la especie HCOO es mucho menor que para la disociación de CO<sub>2</sub> (0.48 eV vs. 0.84 eV) (Tabla 2). Este resultado puede entenderse al comparar las geometrías del EI y EF, donde se observa que prácticamente no hay cambio geométrico del CO<sub>2</sub> y que mantiene todos sus enlaces con la superficie (Figura 4).

Superficie	E <sub>co-ads</sub> (eV)	E <sub>reac</sub> (eV)	E <sub>act</sub> (eV)
Fe(100)	-1.43	0.23	0.48
Fe <sub>ad</sub> -Fe(100)	-1.42	-0.01	0.34
Fe(310)	-1.30	0.41	0.65

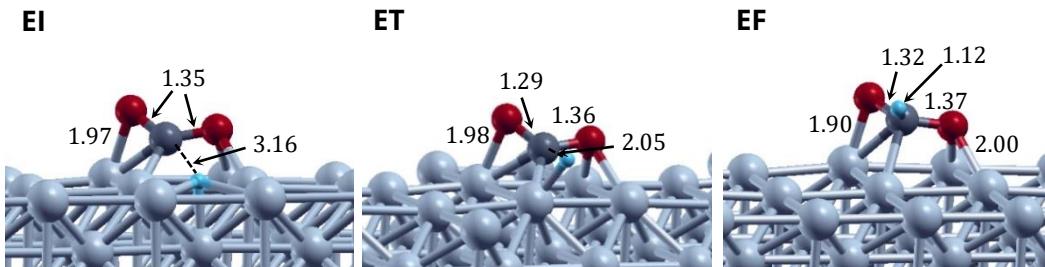


Figura 4. Geometrías optimizadas de co-adsorción CO<sub>2</sub> + H (EI), estado de transición (ET) y estado final (EF) (HCOO) sobre Fe(100).

La energía necesaria para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre Fe<sub>ad</sub>-Fe(100) fue menor a la obtenida sobre Fe(100) (ver Tabla 2). Como sucedió en la adsorción de CO<sub>2</sub>, el HCOO también queda interactuando con el adatómico de Fe y solo se disocia el enlace C-Fe para formar el nuevo enlace C-H (ver EF en Figura 5). Uno de los O queda doblemente coordinado con la superficie. Sobre la superficie de Fe(310), la formación de HCOO fue la que requirió más energía, posiblemente debido a la endotermicidad de la reacción (Tabla 2), sumado a la ruptura de más de un enlace del átomo de C con la superficie para formar el enlace C-H (ver Figura 6).

Tabla 2: Energías de co-adsorción (E<sub>co-ads</sub>), energías de reacción (E<sub>reac</sub>) y barreras de activación (E<sub>act</sub>) para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> (HCOO) sobre Fe(100), Fe<sub>ad</sub>-Fe(100) y Fe(310).

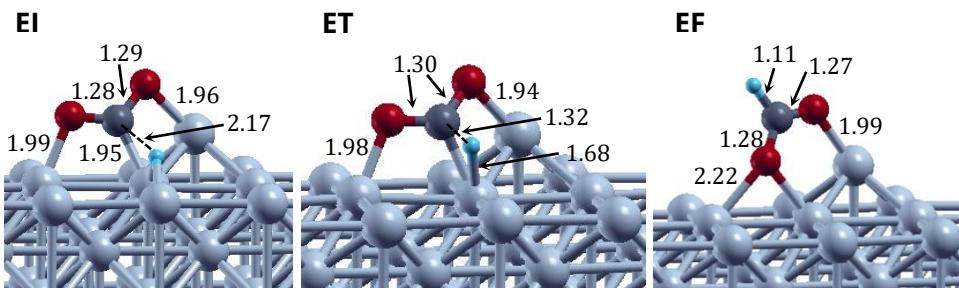


Figura 5. Geometrías optimizadas de co-adsorción CO<sub>2</sub> + H (EI), estado de transición (ET) y estado final (EF) (HCOO) sobre Fe<sub>ad</sub>-Fe(100).

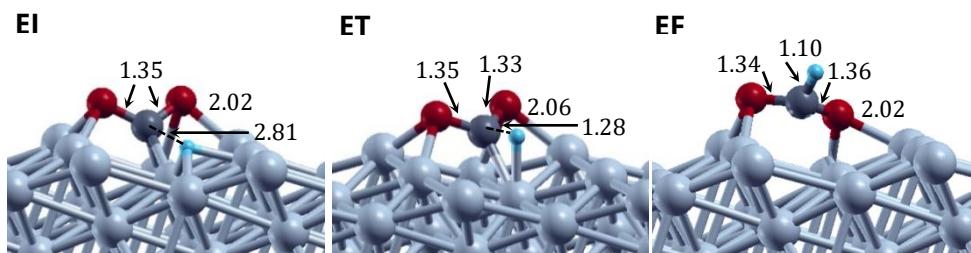


Figura 6. Geometrías optimizadas de co-adsorción CO<sub>2</sub> + H (EI), estado de transición (ET) y estado final (EF) (HCOO) sobre Fe(310).

Por último, se reunieron los valores de las energías de activación para ambas reacciones sobre los diferentes sustratos a modo comparativo (Figura 7). Como ya se pudo percibir de la discusión previa, las reacciones cambian su preferencia dependiendo de la morfología de la superficie de Fe estudiada. Sobre la superficie de Fe(100), la hidrogenación de CO<sub>2</sub> será mucho más beneficiada que la disociación. Algo similar ocurrirá sobre la superficie de Fe(100) con un adatómico de Fe (Fe<sub>ad</sub>-Fe(100)), pero con requerimientos energéticos mucho menores que sobre Fe(100). En cambio, ambas reacciones competirán sobre la superficie escalonada Fe(310), en presencia de H<sub>2</sub>. Estos resultados muestran que si se busca un catalizador que disocie CO<sub>2</sub>, la superficie de Fe<sub>ad</sub>-Fe(100) como la de Fe(310) son las más indicadas, mientras que si se requiere uno que hidrogene el Fe<sub>ad</sub>-Fe(100) será el más conveniente de los tres.

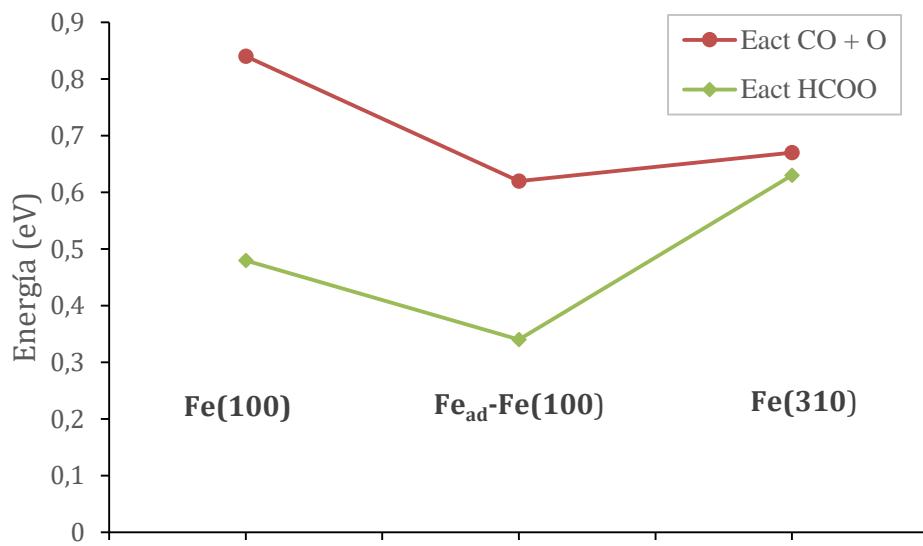


Figura 7. Gráfico comparativo de energías de activación (Eact) para las reacciones de disociación de CO<sub>2</sub> (CO + O) y de hidrogenación (HCOO) sobre Fe(100), Fe<sub>ad</sub>-Fe(100) y Fe(310).

## Conclusiones

Se presentaron los resultados teóricos obtenidos a partir de modelar tres superficies metálicas de Fe, sobre las cuales se estudió la adsorción, disociación e hidrogenación de CO<sub>2</sub>. Dos de las superficies modeladas exhiben defectos topológicos tales como un átomo superficial (adátomo) y un escalón. Las adsorciones más estables de CO<sub>2</sub> presentan valores superiores a 1 eV, para las tres superficies, siendo levemente favorecida sobre las que tienen defectos. El grado de activación de al menos un enlace C-O es similar en los tres catalizadores. Sin embargo, la barrera para disociarse a CO + O es mejorada sobre ambas superficies con defectos, con valores similares. En el caso de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> hacia la formación de la especie HCOO, se obtuvo una disminución importante de la energía de activación sobre Fe<sub>ad</sub>-Fe(100), respecto de Fe(100), mientras que sobre Fe(310) se observó lo opuesto. Al comparar ambas reacciones es posible destacar que la reacción de disociación de CO<sub>2</sub> ocurrirá preferentemente siguiendo el orden Fe<sub>ad</sub>-Fe(100) > Fe(310) > Fe(100). En cambio, el orden de preferencia para la hidrogenación será Fe<sub>ad</sub>-Fe(100) > Fe(100) > Fe(310). Estos resultados indican que un simple adátomo de Fe mejora ambas reacciones estudiadas, respecto de su correspondiente terraza Fe(100).

## Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento para llevar a cabo este estudio a la Universidad Nacional del Sur (UNS), a la FRBB de la UTN (proyecto: MSINIBB0010065TC), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT).

## Referencias

- Fu, S. S. y Somorjai, G. A. (1992). Interactions of O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, and D<sub>2</sub> with the stepped Cu(311) crystal face: comparison to Cu(110), Surf. Sci., 262, 68–76. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(92\)90460-N](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)90460-N)
- Hohenberg, H. y Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. B, 136, 864-871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>



Jahangiri, H.; Bennett, J.; Mahjoubi, P.; Wilson, K. y Gu, S. (2014). A review of advanced catalyst development for Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas, *Catal. Sci. Technol.*, 4, 2210–2229. <https://doi.org/10.1039/C4CY00327F>

Freund, H. J. y Roberts, M. W. (1996). Surface chemistry of carbon dioxide, *Surf. Sci. Rep.* 25, 225–273. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(96\)00007-6](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(96)00007-6)

Henkelman, G., Uberuaga, B. P., & Jónsson, H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, 113(22), 9901-9904. <https://doi.org/10.1063/1.1329672>.

Kresse, G. y Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B*, 54, 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>

Nie, X.; Wang, H.; Janik, M.J.; Guo, X. y Song C. (2016). Computational Investigation of Fe–Cu Bimetallic Catalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *J. Phys. Chem. C*, 120, 9364–9373. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03461>

Nie, X.; Wang, H.; Janik, M.J.; Chen, Y.; Guo, X. y Song C. (2017). Mechanistic Insight into C–C Coupling over Fe–Cu Bimetallic Catalysts in CO<sub>2</sub> Hydrogenation, *J. Phys. Chem. C*, 121, 13164–13174. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02228>