

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA EVOLUCIÓN DE OXÍGENO SOBRE
ÓXIDOS METÁLICOS Y SUS DOPADOS**

LUIS EDUARDO CAMACHO FORERO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA EVOLUCIÓN DE OXÍGENO SOBRE
ÓXIDOS METÁLICOS Y SUS DOPADOS**

LUIS EDUARDO CAMACHO FORERO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:

Ingeniero Químico

Directora

PERLA BEATRIZ BALBUENA

Ingeniera Química, Ph.D

Texas A&M University

Codirector

GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO

Ingeniero Químico, Ph.D

Universidad Industrial de Santander

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

A Dios, porque he podido sentir su presencia en cada uno de los pasos que he dado, y me ha ayudado a darlos con sabiduría.

A mis padres, María y Rodrigo, por ser mi ejemplo de vida a seguir; con su amor, sacrificio, perseverancia y apoyo incondicional, han permitido que este sueño sea realidad.

A mis hermanitos, Jeco y Pao, por demostrarme cada día su cariño y así, ayudarme a crecer.

A Stefy, por su amor, paciencia y comprensión; por ser mi compañía durante todo este proceso y recordarme cada día que vale la pena seguir luchando por nuestros sueños.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis sinceros agradecimientos a:

Dra. Perla B. Balbuena, por concederme el privilegio de hacer parte de su grupo de investigación, por sus valiosas enseñanzas, por su dirección y soporte para la realización de este proyecto.

Dr. Javier G. Ramos, por sus múltiples enseñanzas y haber sido un guía fundamental para la realización de este proyecto de investigación.

Los miembros del grupo de investigación de la Dra. Balbuena en Texas A&M University, por el conocimiento compartido y valiosos aportes, que fueron de gran ayuda para la realización de este trabajo de grado.

El Departamento de Ingeniería Química de Texas A&M University y a la Universidad Industrial de Santander, por el convenio de intercambio que me permitieron realizar esta pasantía de investigación.

Los profesores y a la escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander, los cuales me brindaron una muy buena formación académica, profesional e integral durante la realización de mis estudios.

Dr. Gustavo E. Ramírez, por orientarme en la etapa final de escritura de este proyecto, y además, por depositar en mí su confianza y valiosas enseñanzas.

Mis amigos y compañeros, por su apoyo, enseñanzas y vida compartida, pues de una u otra manera participaron en mi proceso de crecimiento y formación personal y profesional.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. METODOLOGÍA	20
1.1. DETALLES COMPUTACIONALES.....	20
1.2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.....	21
1.2.1. Construcción del modelo.....	21
1.2.2. Adsorción de oxígeno atómico	24
1.2.3. Adsorción de dos especies intermedias: O y OH	25
1.2.4. Formación del grupo hidroperoxilo (OOH)	27
1.2.5. Ruptura del enlace O-H y formación de O ₂	28
1.2.6. Adsorción y desorción del oxígeno molecular	28
1.2.7. Estados de transición	29
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	30
2.1. ADSORCIÓN DE OXÍGENO ATÓMICO.....	30
2.2. ADSORCIÓN DE DOS ESPECIES INTERMEDIAS: O Y OH.....	31
2.3. FORMACIÓN DEL GRUPO HIDROPEROXILO (OOH).....	33
2.4. RUPTURA DEL ENLACE O-H Y FORMACIÓN DE O ₂	35
2.5. ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DEL OXÍGENO MOLECULAR	36
2.6. ESTADOS DE TRANSICIÓN.....	38
2.6.1. Influencia de la rotación de las especies adsorbidas	38
2.6.2. Estados de transición para la formación de OOH	38

2.6.3. Estados de transición para la ruptura del enlace O-H del OOH.....	40
3. CONCLUSIONES	41
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	42
BIBLIOGRAFÍA.....	47
ANEXOS	52

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de un electrolizador PEM y su funcionamiento.	16
Figura 2. Modelo de la celda unitaria de óxidos tipo rutilo	22
Figura 3. Representación de las superficies (110) para MO_2 puros y dopados	23
Figura 4. Esquema de combinaciones de adsorción de O y OH.....	26
Figura 5. Representación de la evolución de las especies O y OH.....	27
Figura 6. Metodología para las etapas de evolución de O y OH, en la OER.	28
Figura 7. Última etapa de la OER, desorción de O_2	29
Figura 8. Energías relativas para la evolución de las especies O y OH.....	33
Figura 9. Estados de transición para formación de OOH.....	39

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Energías de adsorción para el oxígeno atómico adsorbido en posición <i>top</i> en los diferentes sitios de las superficies estudiadas.....	30
Tabla 2. Energías de adsorción y carga transferida para adsorción de O y OH....	32
Tabla 3. Energías de reacción y cargas transferidas para la formación de OOH y ruptura del enlace O-H del OOH.....	35
Tabla 4. Energías de adsorción y carga transferida para adsorción de O ₂	37

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. ARTÍCULO NO PUBLICADO.....	52
ANEXO B. QUÍMICA COMPUTACIONAL.....	63
ANEXO C. MECANISMO DE REACCIÓN DE LA OER.....	69
ANEXO D. EFECTO DE LA ROTACIÓN DE LOS ADSORBATOS.....	70
ANEXO E. RESULTADOS DE LOS ESTADOS DE TRANSICIÓN.....	71

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA EVOLUCIÓN DE OXÍGENO SOBRE ÓXIDOS METÁLICOS Y SUS DOPADOS*

AUTOR: LUIS EDUARDO CAMACHO FORERO**

PALABRAS CLAVE: DFT, simulación molecular, óxidos dopados, reacción de evolución de oxígeno, electrólisis de agua.

DESCRIPCIÓN:

Los hidrocarburos son la principal fuente de generación de energía en la tierra. Sin embargo, estos son no renovables y su utilización conduce a la contaminación del medio ambiente. Por lo que, se requiere una fuente alternativa de energía limpia y sostenible. El hidrógeno parece ser el candidato idóneo para la producción de energía, no obstante, éste se postula únicamente como transportador de energía; pues debe ser producido, ya que no se encuentra en forma libre en la naturaleza. La electrólisis de agua usando una membrana de intercambio de protones (PEM) es una forma de producir hidrógeno de alta pureza de manera sostenible, ya que este sistema puede ser acoplado a una fuente de energía renovable. La reacción de evolución de oxígeno (OER) se lleva a cabo sobre el ánodo de un electrolizador PEM y es conocida como la etapa controlante del proceso de electrólisis. Se ha encontrado que adicionar Co durante el proceso de síntesis de RuO_2 y IrO_2 ha llevado a mejoras en la actividad catalítica para la OER. Sin embargo, solo han sido reportados estudios teóricos sobre el efecto del Co como dopante para las primeras etapas de la OER. En este trabajo se estudian, mediante simulación molecular (DFT), las últimas etapas del mecanismo de la OER sobre RuO_2 y IrO_2 puros y dopados con Co. Se encontró que la adición de Co como dopante favorece, en efecto, cada una de las etapas de la OER. Además, se encontró, en concordancia con estudios teóricos, que la etapa de formación del intermediario OOH es la limitante desde el punto de vista termodinámico de toda la OER, ya que se requiere superar grandes barreras energéticas para que ésta se lleve a cabo.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Perla Beatriz Balbuena. Codirector: Ph.D. Gustavo Emilio Ramírez Caballero

ABSTRACT

TITLE: COMPUTATIONAL STUDY OF OXYGEN EVOLUTION ON PURE AND DOPED METAL OXIDES*

AUTHOR: LUIS EDUARDO CAMACHO FORERO**

KEYWORDS: DFT, molecular simulation, doped oxides, oxygen evolution reaction, water electrolysis.

DESCRIPTION:

Hydrocarbons are the main source of power generation on Earth. However, these are non-renewable and their use leads to environmental pollution. Thus, a clean and sustainable alternative source of energy is required. Hydrogen appears to be the ideal candidate for energy production; however, it is postulated only as an energy carrier since it must be produced, because it is not in free form in nature. Electrolysis of water using a proton exchange membrane (PEM) is a way to produce high purity hydrogen in a sustainable way, because this system can be coupled to a source of renewable energy. Oxygen evolution reaction (OER) is conducted on the anode of a PEM electrolyzer and it is known as the rate-determining step of the overall electrolysis process. It has been found that adding Co during the synthesis process of RuO_2 and IrO_2 has led to improve the catalytic activity of the OER. However, theoretical studies about effect of Co as a dopant have only been reported for the first stages of the OER. In this work, the last stages of the mechanism of OER on pure and Co-doped RuO_2 and IrO_2 are studied by using molecular simulation (DFT). It was found that addition of Co as dopant promotes, in effect, each of stages of the OER. In addition, it was found, consistent with theoretical studies, that the stage of intermediate OOH formation is the rate limiting of the overall OER, from a thermodynamic perspective; since it is required to overcome large energy barriers for this stage to occur.

* Degree Work

** Physics-Chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Advisor: Ph.D. Perla Beatriz Balbuena. Codirector: Ph.D. Gustavo Emilio Ramírez Caballero

INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, el desarrollo tecnológico e industrial ha ocasionado un crecimiento acelerado en el consumo de los recursos naturales, y por ende el agotamiento de las reservas de estos, especialmente las fuentes de energía fósil como hidrocarburos [1]. Asimismo, el consumo de combustibles fósiles produce gases de combustión que contribuyen al efecto invernadero, uno de los responsables del calentamiento global y del cambio climático en el mundo [2]. Por esto, se requiere desarrollar una fuente de energía que sustituya a los combustibles fósiles tradicionales. Sin embargo, esta fuente debe ser limpia, eficiente y sostenible para suplir las necesidades [3-6].

El hidrógeno, por su parte, es catalogado como una opción de combustible sostenible, pues de su combustión solo se produce agua como subproducto. Además, puede ser usado de manera similar que los combustibles convencionales; usando aire para ser quemado en motores, turbinas o calderas. También, se puede obtener directamente energía eléctrica mediante la combustión electroquímica del hidrógeno en una celda de combustible [5]. Para este uso, el hidrógeno se requiere en alta pureza para evitar pérdida de eficiencia en la celda, debidas a impurezas tales como el CO [7]. A pesar que el hidrógeno es considerado hasta ahora como el candidato idóneo para producción de energía, éste no se encuentra en estado libre en la atmosfera terrestre [8], y así, no puede ser considerado como una fuente energética. Por lo tanto, el hidrógeno se convierte en un portador o transportador de energía [1, 9].

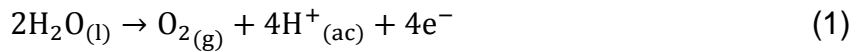
En la actualidad existen varias formas de producción de hidrógeno [2, 8, 10], entre las cuales la electrólisis de agua encaja en la llamada economía del hidrógeno, cuyo objetivo es producir hidrógeno a partir de fuentes de energía renovables (energía solar, energía eólica, hidráulica, etc.), para luego ser usado como

generador de energía [11, 12]. De esta manera, el hidrógeno es utilizado para almacenar energía renovable proveniente de fuentes que pueden ser de carácter intermitente, para ser usada cuando sea requerida.

La electrólisis consiste en dividir electroquímicamente el agua en sus componentes, hidrógeno y oxígeno, este proceso se lleva a cabo en una celda, bien sea en un ambiente alcalino o ácido, la cual puede ser acoplada a un sistema de generación de energía renovable. Los electrolizadores comerciales poseen un electrolito líquido de solución alcalina. Sin embargo, presentan ciertas desventajas respecto a la electrólisis ácida [8]. Algunas de las ventajas que hacen preferir los electrolizadores ácidos son la resistencia a altas presiones y generación de hidrógeno de alta pureza. Estas ventajas se le atribuyen a la utilización de una membrana de intercambio de protones (PEM, por sus siglas en inglés) como electrolito. Esta membrana está compuesta de polímero sólido de ácido perfluorosulfónico (Nafion®), la cual tiene excelente estabilidad química y mecánica, una alta conductividad iónica y es impermeable a los gases [13].

El hidrógeno obtenido por electrólisis ácida de agua, puede ser convertido, nuevamente, en energía eléctrica y agua mediante una celda de combustible, como se explicó anteriormente; cerrando así el ciclo del hidrógeno.

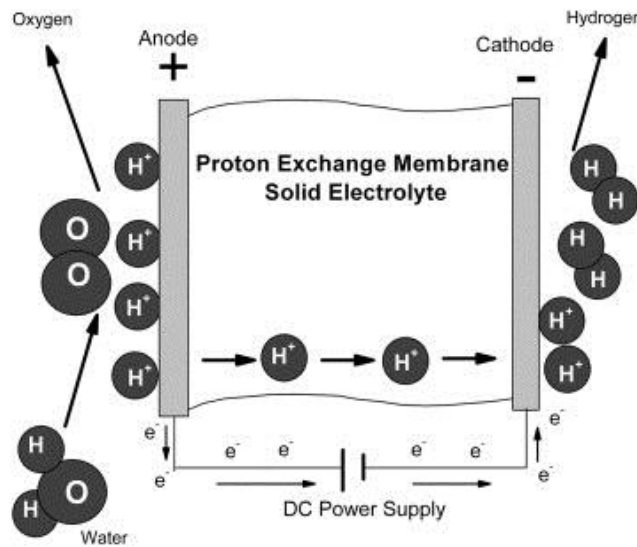
Un electrolizador ácido está formado por tres partes esencialmente: dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito (PEM). El hidrógeno es producido mediante la adición de agua al ánodo, donde es descompuesta en oxígeno, protones y electrones por medio de una reacción de oxidación, reacción de evolución de oxígeno (OER, *Oxygen Evolution Reaction*) (ecuación 1). Los protones son transferidos a través de la PEM hacia el cátodo. En el cátodo, los protones y electrones se unen, nuevamente, para producir hidrógeno gaseoso por medio de una reacción de reducción, reacción de evolución de hidrógeno (HER, *Hydrogen Evolution Reaction*) (ecuación 2).



De esta manera, la reacción total en la celda es: $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$

La Figura 1 [14], representa un esquema de un electrolizador de agua PEM, donde se ilustran las reacciones que se llevan a cabo en cada electrodo de la celda.

Figura 1. Esquema de un electrolizador PEM y su funcionamiento.



Fuente: Ma *et al.* [14].

Las reacciones mencionadas anteriormente se llevan a cabo en presencia de catalizadores, por lo que el desempeño de la celda dependerá en gran medida de la estructura y características electroquímicas de los materiales usados como electrodos [15]. De este esquema, se conoce que la etapa controlante del proceso se encuentra en el ánodo, pues es la etapa más lenta de la reacción. Esto se le atribuye principalmente al complejo camino de reacción que comprende la OER. Por otro lado, en el cátodo, bajo condiciones ácidas la HER se produce mucho más rápido [10, 16]. Por esta razón, los estudios realizados se han centrado en buscar un electrocatalizador que presente un buen desempeño para la OER. Se

han reportado resultados donde se han usado metales y óxidos metálicos como electrodo de oxígeno. Sin embargo, pocos materiales han exhibido un desempeño aceptable, bien sea por su baja estabilidad química en medio ácido, o por presentar poca actividad hacia la OER. Entre estos, los óxidos de metales nobles como rutenio (RuO_2) e iridio (IrO_2) en fase rutilo, son los que han presentado mejor desempeño [10, 17]. Aunque el RuO_2 es bien conocido por ser un electrocatalizador altamente activo, cuando el uso es prolongado, éste carece de estabilidad. Por otro lado, el IrO_2 es el material preferido debido a su estabilidad. Sin embargo, su actividad debe ser mejorada aún más con el objetivo de reducir el consumo energético [18]. Basado en las propiedades de cada material, estudios han mostrado que mezclar materiales podría conllevar a efectos sinérgicos que mejoren la actividad y estabilidad del catalizador [19].

Racionalmente, al momento de elegir el material a utilizar en el electrodo de oxígeno se debería inclinar hacia la elección de un óxido de metal noble. Sin embargo, las aplicaciones de estos materiales en el futuro se verán limitadas, debido a su alto precio y la baja disponibilidad de recursos. Por esta razón, la electrocatálisis moderna está tendiendo a reducir o reemplazar completamente el uso de metales preciosos en electrolizadores de agua PEM, tratando de mantener la misma eficiencia [15, 20]. Como respuesta a este planteamiento, hay dos rutas que están siendo estudiadas: la primera, consiste en formar catalizadores bimetalicos y la otra, adicionando dopantes como SnO_2 , Co_3O_4 , Ta_2O_5 , etc. [4, 7, 10, 20, 21], con el fin de hacer uso de los efectos sinérgicos y así, obtener materiales más activos, más estables y con menor cantidad de metales nobles. El cobalto (Co), por ejemplo, es un metal de transición que ha mostrado interesantes propiedades catalíticas como componente electrocatalizador para la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido, aunque ha mostrado ser inestable para ser utilizado en electrolizadores de agua PEM. No obstante, se ha observado que el óxido de cobalto (Co_3O_4) actúa como promotor reduciendo la cantidad de metales preciosos utilizada en las celdas de combustible, por lo que algunas

investigaciones se han enfocado en realizar mezclas de éste óxido con óxidos de metales nobles [15].

En los últimos años, la simulación molecular (ver Anexo B, para más información sobre química computacional), como enfoque teórico (DFT, *Density Functional Theory*), ha tomado gran fuerza en este campo, pues ha ayudado a entender, de cierta forma, el complejo mecanismo de reacción que presenta la electrólisis de agua, especialmente en la etapa controlante del proceso dada por la OER [10, 20]. Sin embargo, no se ha podido determinar un mecanismo de reacción definitivo para la OER.

Una investigación reciente, realizada en colaboración entre un grupo experimental y uno teórico (Anexo A, artículo en revisión), se ha encargado de estudiar las primeras etapas de la ruta de reacción de OER sobre RuO₂ y IrO₂ puros y dopados con Co. En dicha investigación, se discute acerca del efecto del dopante en el mecanismo y la cinética de la OER. Dicho estudio ha mostrado que, agregar Co como dopante mejora de manera significativa las propiedades electrónicas de la superficie, lo que conlleva a menores energías de activación y también a una mayor estabilidad del electrodo. Además, se encontró que entre las primeras etapas de la OER (adsorción de una molécula agua y ruptura del primer y segundo enlace O-H; de 0 a 4 según anexo C), la ruptura del segundo enlace O-H de la molécula de agua es la etapa que controla la velocidad de reacción; estos resultados fueron confirmados experimental y teóricamente.

Los resultados reportados por González *et al.* (Anexo A) corresponden a las primeras etapas de la OER, pero, si bien es un avance importante en el estudio del mecanismo y el efecto de un dopante sobre la reacción, dichos resultados no son totalmente concluyentes respecto a todo el mecanismo de la OER (ver mecanismo completo en Anexo C). Por esta razón, en el presente trabajo de investigación se realiza un estudio de las etapas posteriores en la evolución de oxígeno sobre IrO₂, RuO₂ puros y sus dopados con Co. Este estudio consiste en

modelar mediante simulación molecular (DFT) las etapas finales de la OER, y así, determinar cuál es la etapa controlante del proceso y el efecto del Co como dopante sobre el mecanismo y la cinética de la OER.

Este trabajo de investigación fue realizado durante el segundo semestre del 2013 y es producto de una pasantía de investigación realizada en Texas A&M University, en el grupo de investigación de la Dra. Perla B. Balbuena, adjunto al Departamento de Ingeniería Química de esa universidad.

1. METODOLOGÍA

En este capítulo se hace una descripción detallada de la metodología empleada para elaborar este proyecto de investigación. Para ello, primero se da una descripción general de los detalles computacionales, donde se indica el programa utilizado y la elección de los métodos con los correspondientes parámetros usados en éste. Por último, se aborda en detalle cada una de las etapas de este estudio.

1.1. DETALLES COMPUTACIONALES

Todos los cálculos fueron realizados usando DFT implementado en *Vienna ab Initio Simulation Package* (VASP) [22-25]. Las interacciones ion-electrón fueron descritas empleando los pseudopotenciales de proyector aumentado de onda (PAW, por su sigla en inglés) [26, 27]; proveídos en la base de datos de VASP. El funcional de intercambio y correlación fue tratado con la aproximación de gradiente generalizado *revised-Perdew-Becke-Ernzerhoff* (GGA-RPBE), el cual ha mostrado que describe bien las energías de adsorción de átomos y moléculas sobre superficies de metales de transición [28]. Las simulaciones fueron realizadas utilizando espín polarizado. Para relajar los iones a su estado fundamental se usó un algoritmo de gradiente conjugado. Además, las ocupaciones parciales fueron representadas mediante el método de tetraedros con correcciones de Blöchl. El criterio de convergencia para las iteraciones electrónicas y relajaciones iónicas, fue establecido como 0.1 y 1.0 meV, respectivamente, para cambios de energía en dos iteraciones consecutivas.

La transferencia de carga fue estudiada mediante análisis de cargas de Bader [29-31]. Este método se basa en la densidad de carga electrónica, la cual presenta un máximo en la posición de cada núcleo y decae rápidamente al alejarse de dicha posición. Así, teniendo en cuenta el gradiente de la densidad, se localizan zonas

en las que la densidad es mínima; las cuales, a su vez, permiten establecer el volumen asociado a cada átomo de la estructura. Típicamente, en los sistemas moleculares, la densidad de carga alcanza ese mínimo entre los átomos. De esta manera, la carga encerrada en el volumen asociado a cada átomo puede ser aproximada a la carga del átomo.

Los cálculos de la energía de activación entre dos etapas de la reacción fueron hechos mediante el método de bandas elásticas con escalado de imagen (cNEB, *climbing image Nudged Elastic Band*) [32-34]. El método funciona optimizando un número de imágenes intermedias a lo largo de un camino de reacción, donde la imagen inicial es el reactivo y la final el producto. Las etapas final e inicial deben ser optimizadas antes de realizar este cálculo.

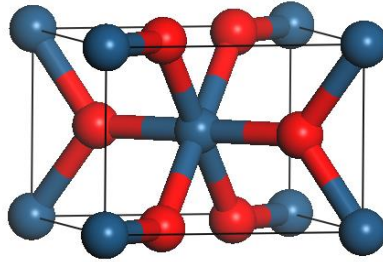
1.2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

1.2.1. Construcción del modelo

Al inicio de la investigación, los modelos y resultados computacionales presentados por González *et al.* (Anexo A) se encontraban disponibles para su revisión y análisis. Sin embargo, como etapa de entrenamiento, los modelos de las superficies fueron creadas nuevamente por el autor de este trabajo, y dicho proceso se describe en este apartado.

Para la construcción de las superficies, sobre las cuales se desea realizar el estudio de la OER, se debe partir de las estructuras cristalinas tipo rutilo de IrO₂ y RuO₂ (ver Figura 2). Además, debido a que las formas cristalinas de los dos óxidos son idénticas, en este trabajo se mostrará solo una de dichas estructuras.

Figura 2. Modelo de la celda unitaria de óxidos tipo rutilo. Las esferas rojas y azules representan los átomos de oxígeno y Ir/Ru, respectivamente.



Una vez obtenidos los modelos, se debe realizar una optimización del número de puntos k (k -points), para la malla de integración en el espacio recíproco mediante el método Monkhorst-Pack; y la energía de corte ($Encut$). Estos dos parámetros son de gran importancia, pues de ellos depende en gran medida la precisión, comparación y reproducibilidad de los cálculos realizados durante las simulaciones. Para ello, se toma un valor alto de energía de corte y se aumentan los puntos k hasta que la energía total del sistema no cambie; para este estudio se tomaron desde $3 \times 3 \times 3$ hasta $14 \times 14 \times 14$ puntos k , de los cuales se obtuvo que el óptimo correspondía a $11 \times 11 \times 11$. Luego, con los puntos k óptimos se aumenta la energía de corte hasta que la energía total del sistema permanezca aproximadamente constante; se obtuvo que la energía de corte óptima fue de 400 eV. Con los puntos k y la energía de corte optimizados, se realizó una optimización de los óxidos permitiendo que la forma de la celda y posición de los átomos cambiara, esto con el fin de obtener los parámetros de red óptimos. Se obtuvo que los parámetros de red calculados por DFT difieren en tan solo un 1% de los valores experimentales, lo cual indica que el modelo de simulación empleado representa bastante bien las estructuras cristalinas estudiadas.

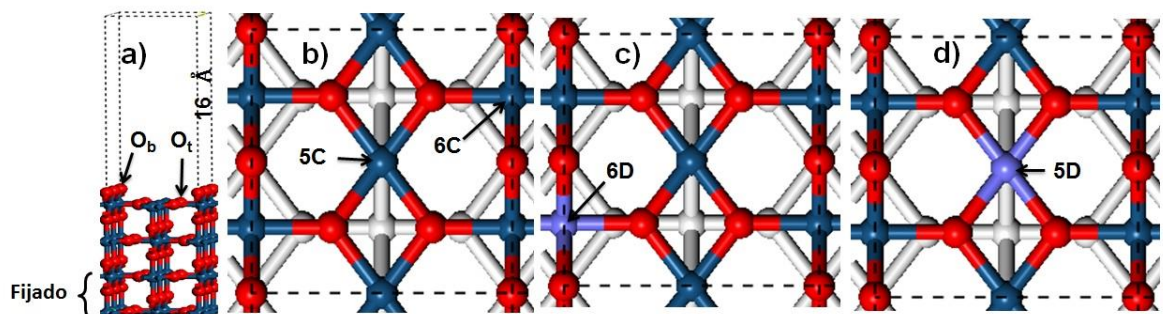
De acuerdo a la literatura [16], la superficie (110) corresponde a la más estable para los óxidos tipo rutilo. Para este estudio, las superficies (110) fueron modeladas por (2×1) superceldas de *slabs* constituidas por 4 capas de óxidos y un vacío de 16 Å entre la parte superior y su imagen vecina, en el eje z , para evitar interacciones debidas a las condiciones periódicas de frontera. Para la

construcción de los modelos anteriores se usó *Accelrys® Materials Studio*. Además, debido a que el número de puntos k es inversamente proporcional al parámetro de red en cierta dirección, los cálculos DFT, para el estudio de las superficies, se realizaron con una malla de puntos k igual a 11 x 11 x 1. Para la optimización de los *slabs*, las 2 capas de óxidos internas fueron fijadas (simulando el interior del material, *bulk*) y a las externas se les permitió relajarse.

En la Figura 3 (a y b), se puede observar la representación mencionada anteriormente, en esta se identifican los cuatro tipos de átomos que conforman la superficie (110); dos oxígenos de coordinación 2 (O_b), cuatro oxígenos de coordinación 3 (O_t), dos sitios metálicos de coordinación 5 (5C) y dos de coordinación 6 (6C).

Una vez modeladas y optimizadas las estructuras de los óxidos puros, se procede a realizar el dopaje de tipo sustitucional. Para este fin, se crean dos nuevas estructuras, para cada óxido base, reemplazando en cada una uno de los sitios metálicos por el dopante (Co), ver Figura 3 (c y d). Una vez realizado, las superficies que fueron dopadas fueron re-optimizadas para obtener los 6 *slabs* diferentes, con los cuales se estudió la OER.

Figura 3. Representación de las superficies (110) para MO_2 puros y dopados con Co: a) Vista completa del *slab* mostrando los oxígenos de coordinación 2 (O_b) y 3 (O_t) y el espacio de vacío; b) vista superior de la superficie (Color) mostrando los sitios metálicos de coordinación 5 (5C) y 6 (6C); c) vista superior de la superficie dopada en un sitio de coordinación 6 (6D), y d) vista superior de la superficie dopada en un sitio de coordinación 5 (5D). M representa a Ru o Ir. La línea punteada denota el límite de la celda unitaria.



Por último, se compararon los modelos y parámetros usados por el autor y los usados previamente por González *et al.* (Anexo A), y se verificó que no hubo ningún cambio apreciable entre los dos. Por lo cual se pueden realizar comparaciones, respecto a la energía, entre los dos estudios.

Para las etapas siguientes, todas las estructuras mencionadas en cada una de ellas; complejos superficies-adsorbatos, fueron optimizadas permitiendo que se relajen las dos capas superiores de óxidos y los adsorbatos. Para estas relajaciones la forma y volumen de las celdas fueron mantenidas constantes.

1.2.2. Adsorción de oxígeno atómico

En el estudio realizado por González *et al.* (Anexo A) se reportan las primeras etapas del mecanismo de reacción de la OER sobre las superficies descritas anteriormente. La primera etapa de la OER es la adsorción de agua. Luego el agua es oxidada por la superficie y se produce la ruptura del primer enlace O-H, la cual da como resultado un grupo OH adsorbido en un sitio metálico y el H sobre un oxígeno O_b . Además, se asume que el protón (H^+) y un electrón son transferidos a la membrana y al circuito de corriente, respectivamente, sin producir cambios significativos en las tendencias observadas en las demás etapas de la OER, por lo cual la etapa de transferencia del protón y el electrón no se estudian. El OH que queda adsorbido sobre la superficie y la ruptura del segundo enlace O-H constituye la siguiente etapa de la OER. De esta etapa queda un oxígeno adsorbido en la superficie. Sin embargo, este paso de la reacción no fue estudiado anteriormente. Por consiguiente en esta sección se estudiará la adsorción de oxígeno atómico, la cual constituye la última etapa de la oxidación de una sola molécula de agua sobre el ánodo del electrolizador de agua PEM.

Para la adsorción de oxígeno en posición *top* existen diferentes sitios metálicos en los cuales se puede adsorber dependiendo de si la superficie es dopada o no.

Para las superficies puras, la adsorción puede realizarse en sitios metálicos 5C y 6C; cuando la superficie es dopada en un sitio de coordinación 5, se presentan tres sitios distintos de adsorción: 5C, 6C y 5D; y por último, si el dopaje es realizado en un sitio de la superficie con coordinación 6, los posibles sitios de adsorción para el oxígeno serían: 5C, 6C y 6D. Con el fin de tener un panorama más claro del efecto de la adsorción de oxígeno sobre los diferentes sitios posibles, se realizaron los cálculos correspondientes a la energía de adsorción para todos los casos antes mencionados, mediante la siguiente ecuación.

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{O/MO}_2} - (E_{\text{O}} + E_{\text{MO}_2}) \quad (3)$$

Donde E_{ads} es la energía de adsorción, $E_{\text{O/MO}_2}$ es la energía del complejo superficie-átomo, E_{MO_2} es la energía de la superficie libre y E_{O} es la energía de un átomo de oxígeno confinado en una celda muy grande con el fin de evitar las interacciones con una de sus imágenes periódicas.

1.2.3. Adsorción de dos especies intermedias: O y OH

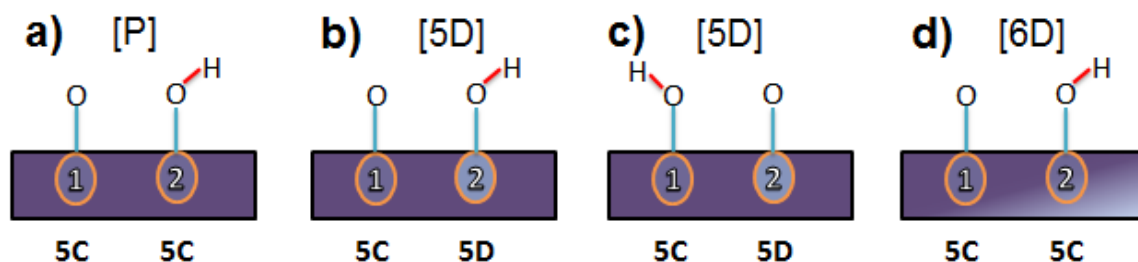
Como se explicará más adelante en este trabajo, los sitios metálicos de coordinación 6 (6C y 6D) son descartados como sitios de adsorción en las siguientes etapas de la OER, debido a que es poco probable que alguna especie se adsorba sobre ellos.

En la OER, dos moléculas de agua deben hacer parte del proceso de oxidación para que una molécula de oxígeno pueda ser producida. Por ello, en esta etapa de la reacción se ha supuesto que en un instante dado, dos especies intermedias formadas por el proceso de oxidación de agua, O y OH, se encuentran en dos sitios distintos de la superficie, de tal manera que éstas puedan reaccionar y convertirse a oxígeno molecular (O_2), liberando un protón (H^+ , transferido a la PEM) y un e^- (transferido al circuito de corriente) y así completar la reacción de evolución de oxígeno. Otra posibilidad hubiese sido que dos oxígenos atómicos,

como intermediarios, reaccionen para producir el oxígeno molecular. Sin embargo, estudios realizados han mostrado que este proceso puede llevar a barreras energéticas muy elevadas [35], por lo cual se decide tomar la ruta planteada.

Para este análisis, todas las posibles combinaciones de adsorción fueron estudiadas con el fin de verificar la influencia de los diferentes sitios en la OER. Las posibles combinaciones de adsorción son mostradas en la Figura 4.

Figura 4. Esquema de combinaciones de adsorción de O y OH sobre las superficies: a) adsorción sobre superficies no dopadas [P]; b) primera posibilidad de adsorción sobre superficies dopadas [5D]; c) segunda posibilidad de adsorción sobre superficies dopadas [5D]; y d) adsorción sobre superficies dopadas [6D]. El contenido de los corchetes representa la nomenclatura para cada tipo de superficie. 5C indica la posición de un Ru o Ir con coordinación 5.



Para esta etapa las energías de adsorción para cada caso fueron calculadas de acuerdo a la siguiente ecuación:

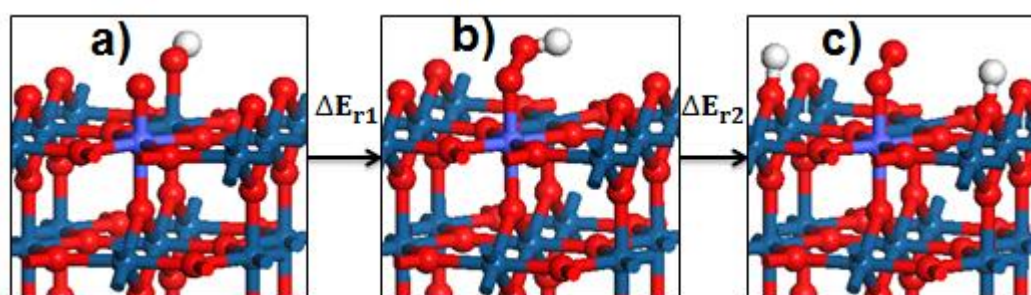
$$E_{\text{ads}} = E_{\text{O}_{\text{OH}}/\text{MeO}_2} - (E_{\text{O}} + E_{\text{OH}} + E_{\text{MeO}_2}) \quad (4)$$

Donde E_{ads} es la energía de adsorción, $E_{\text{O}_{\text{OH}}/\text{MeO}_2}$ es la energía del complejo superficie-adsorbato, E_{MeO_2} es la energía de la superficie limpia y E_{O} y E_{OH} son las energías de un átomo de oxígeno y un grupo hidroxilo, calculadas a una distancia infinita, es decir, cada una fue calculada independientemente en celdas muy grandes.

Se espera que la presencia de cobalto como dopante modifique las propiedades electrónicas de la superficie. Por ello, la transferencia de cargas de las superficies a los adsorbatos también es estudiada mediante un análisis de cargas de Bader.

Las siguientes etapas de la OER consisten en la evolución de los intermediarios O y OH hasta formar el oxígeno molecular. El estudio de dichas etapas son descritas en las siguientes secciones de la metodología. En la Figura 5, se representan las etapas de evolución de las dos especies sobre una de las superficies estudiadas.

Figura 5. Representación de la evolución de las especies O y OH sobre una superficie dopada: a) O y OH adsorbidos; b) formación del grupo hidroperoxilo (OOH); y c) ruptura del enlace O-H, y formación del oxígeno molecular. ΔE_{r_i} representa la energía de reacción que conlleva ir de una etapa a la otra. Las esferas de color azul, violeta, rojo y blanco representan a los átomos: M (Ru o Ir), Co, oxígeno e hidrógeno, respectivamente.



1.2.4. Formación del grupo hidroperoxilo (OOH)

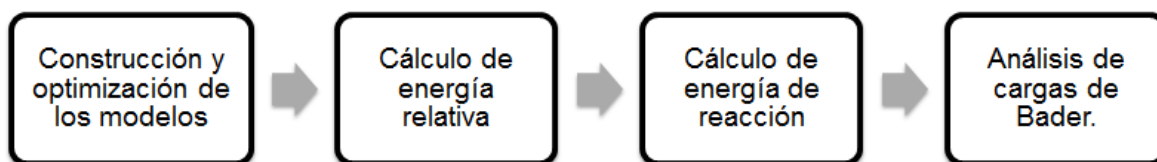
Para la formación del grupo OOH se asume que uno de los adsorbatos, en este caso OH, migra hacia donde está el otro; produciendo la reacción que forma el intermediario hidroperoxilo. En la Figura 5 (a→b), se puede observar el modelo utilizado para esta etapa.

Para ésta y la próxima etapa de reacción, se desarrolló la metodología esquematizada en la Figura 6. Donde las energías relativas y de reacción fueron calculadas con las dos siguientes ecuaciones, respectivamente.

$$E_{rel} = E_{etapa-i} - (E_O + E_{OH} + E_{MO_2}) \quad (5)$$

$$E_{r_i} = E_{etapa-i} - E_{etapa-(i-1)} \quad (6)$$

Figura 6. Metodología para las etapas de evolución de O y OH, en la OER.



1.2.5. Ruptura del enlace O-H y formación de O₂

La etapa de formación del oxígeno molecular es esquematizada en la Figura 5 (b→c). En ella, se asume que el enlace O-H se rompe y el hidrógeno migra hacia el O_b más cercano. Para esta etapa se sigue la metodología mostrada en la Figura 6.

Por motivos explicados anteriormente, el proceso de desorción del H⁺ y transferencia de éste y el e⁻ a la PEM y al circuito de corriente, respectivamente, no fueron tenidos en cuenta para este estudio. Por lo tanto, la siguiente etapa a estudiar fue la adsorción y desorción del oxígeno molecular.

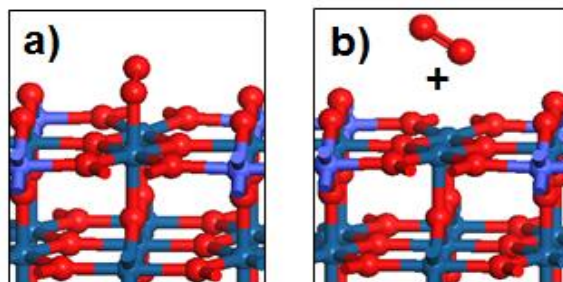
1.2.6. Adsorción y desorción del oxígeno molecular

Una vez formado el oxígeno molecular, a través de las etapas mencionadas anteriormente, éste queda adsorbido en la superficie y por lo tanto la última etapa de la OER consiste en la desorción de esa molécula. Para el análisis de esta etapa, fueron usados los modelos mostrados en la Figura 7.

Como resultados, fueron calculadas las energías de adsorción y la transferencia de cargas entre la superficie y el oxígeno adsorbido. La energía de adsorción que, además, equivale a la energía necesaria para desorber la molécula, se calcula mediante la ecuación (7).

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{O}_2/\text{MO}_2} - (E_{\text{O}_2} + E_{\text{MO}_2}) \quad (7)$$

Figura 7. Última etapa de la OER, desorción de O_2 : a) oxígeno molecular adsorbido en la superficie y b) desorción del oxígeno. . Las esferas de color azul, violeta y rojo representan a los átomos: M (Ru o Ir), Co y oxígeno, respectivamente.



En la ecuación (7), E_{ads} es la energía de adsorción, E_{O_2/MO_2} es la energía del complejo superficie-adsorbato, E_{MO_2} es la energía de la superficie limpia y E_{O_2} es la energía de una molécula de oxígeno aislada.

1.2.7. Estados de transición

Con el fin de obtener información acerca de la cinética (energía de activación), se realizaron los cálculos correspondientes a los estados de transición para las etapas de formación del grupo OOH y la ruptura del enlace O-H de dicho grupo. No obstante, el método empleado para realizar estos cálculos requiere que las imágenes, estructura inicial (reactivos) y estructura final (productos), tengan una conexión no tan compleja entre ellas, de tal manera que se puedan generar imágenes intermedias apropiadas. Por esta razón, se debió realizar un estudio del efecto de rotar los adsorbatos con el fin de que los estados quedaran correctamente conectados. Para esto, se realizaron rotaciones de los adsorbatos y se calculó la energía del sistema, sin optimizar. Luego, se procedió a re-optimizar las estructuras partiendo de la rotación que se consideró adecuada para poder conectar las imágenes. Una vez obtenidas las imágenes correspondientes a los reactivos y productos, se generaron tres imágenes intermedias y se procedió a calcular los estados de transición.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de las simulaciones realizadas. El orden en que aparecen dichos resultados corresponde al mismo descrito en el capítulo anterior, metodología.

2.1. ADSORCIÓN DE OXÍGENO ATÓMICO

En la Tabla 1, se muestran los resultados obtenidos de la adsorción de oxígeno sobre los distintos sitios posibles. En ésta se puede observar que la adsorción de oxígeno es mucho más débil sobre los sitios 6C, independientemente de la naturaleza de la superficie. También, para las estructuras dopadas en sitios de coordinación 6, la adsorción sobre los sitios 6D es más fuerte que para los 6C. Sin embargo, las energías de adsorción en dichos sitios son mucho menores que las obtenidas para los sitios 5C. Más aún, cuando se observó las geometrías optimizadas, se encontró que adsorber un átomo de oxígeno sobre los sitios 6C y 6D conlleva a una reconstrucción de la superficie. Esto era de esperarse ya que los sitios de coordinación 6 se encuentran saturados, por lo que es más fácil que una especie se adsorba en los sitios insaturados.

Tabla 1. Energías de adsorción para el oxígeno atómico adsorbido en posición *top* sobre los diferentes sitios de las superficies estudiadas.

Superficie	Energía de Adsorción [eV]			
	Sitio-5C	5D	Sitio-6C	6D
IrO ₂	-4.23		-1.46	
IrO ₂ _5D	-4.09	-3.09	-1.84	
IrO ₂ _6D	-4.22		-1.31	-3.38
RuO ₂	-4.15		-2.49	
RuO ₂ _5D	-4.08	-3.16	-2.61	
RuO ₂ _6D	-4.13		-1.59	-3.09

Los resultados encontrados van acorde con los reportados por González *et al.* (Anexo A), en donde se muestra que la adsorción de agua sobre estos sitios es muy débil. Basados en lo anterior y los resultados obtenidos, es poco probable que se encuentre un oxígeno adsorbido sobre un sitio de coordinación 6. Por lo tanto, los sitios de coordinación 6 (6C y 6D) fueron descartados como sitios de adsorción para el resto de la investigación.

Analizando sólo los resultados para la adsorción sobre sitios de coordinación 5 de la Tabla 1, se puede apreciar que, en general, la adsorción sobre sitios 5C de las superficies basadas en Ir es un poco más fuerte que para las basadas en Ru. Además, la presencia de Co como dopante hace que la adsorción de oxígeno sobre los sitios 5C sea más débil, siendo la más débil cuando el Co se encuentra en un sitio de coordinación 5 (5D). También se puede apreciar que la adsorción de oxígeno directa sobre el dopante es mucho menor comparada con los otros sitios de coordinación 5.

2.2. ADSORCIÓN DE DOS ESPECIES INTERMEDIAS: O Y OH

Los resultados obtenidos para la adsorción de las especies intermedias: O y OH, se presentan en la Tabla 2. De allí se puede observar que respecto a la energía de adsorción se forma cierta tendencia: la adsorción sobre las superficies puras es más fuerte; luego sobre las superficies dopadas donde el Co no interactúa directamente con los adsorbatos (6D's); y por último, las energías de adsorción más débil corresponden a aquellas donde una especie está adsorbida directamente sobre un sitio dopado (5D). De esta manera, se puede observar cómo el Co, por su diferente naturaleza electrónica, hace que las adsorciones sean más débiles. En general, se puede apreciar que las diferentes combinaciones de adsorción de estas dos especies (O y OH) conlleva a diferencias significativas en la energía de adsorción. Dichas diferencias pueden ser atribuidas a las distintas naturalezas de los sitios donde se realiza la

adsorción. Además, para el caso particular donde una de las especies está adsorbida en un sitio 5D, para superficies basadas en óxido de iridio, parece no haber una preferencia establecida por los adsorbatos, ya que para las dos combinaciones de adsorción se dan resultados casi indistintos. Sin embargo, esta tendencia no es observada para las superficies basadas en óxido de rutenio, donde las diferencias son bastante apreciables.

Tabla 2. Energías de adsorción y carga transferida para la adsorción de O y OH.

Superficie: sitios de adsorción	Eads [eV]	Carga transferida [a.u.]	
		O	OH
P: 5Ir-O_5Ir-OH	-7.22	-0.49	-0.30
5D: 5Ir-O_Co-OH	-6.06	-0.53	-0.26
5D: Co-O_5Ir-OH	-6.05	-0.48	-0.29
6D: 5Ir-O_5Ir-OH	-7.13	-0.51	-0.29
P: 5Ru-O_5Ru-OH	-6.51	-0.49	-0.34
5D: 5Ru-O_Co-OH	-5.82	-0.47	-0.24
5D: Co-O_5Ru-OH	-5.48	-0.45	-0.32
6D: 5Ru-O_5Ru-OH	-6.40	-0.53	-0.34

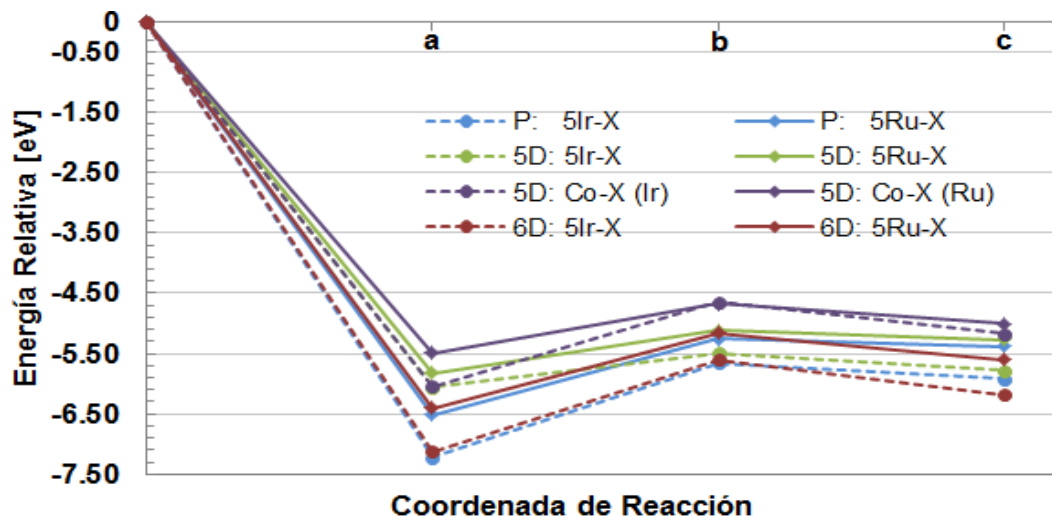
Respecto a la carga transferida, se puede observar que, en general, la transferencia de carga de la superficie hacia el O (valores negativos significan que la especie ha ganado carga) es mucho mayor que hacia el OH. Esto puede deberse a que en el grupo hidroxilo, el hidrógeno está compartiendo un electrón con el oxígeno, que está en contacto directo con la superficie, lo que hace que éste requiera menos carga proveniente de la superficie para estabilizarse que el oxígeno atómico que está adsorbido en otro sitio. De esta manera, se puede pensar que la interacción del oxígeno atómico con la superficie es más fuerte que la del grupo hidroxilo. También, se puede observar que la presencia del Co como dopante influye en la carga transferida, lo cual, puede observarse en los distintos valores de carga transferida para cada configuración de adsorción. Sin embargo, no se puede apreciar una tendencia clara en los resultados.

En la Figura 8, se puede observar que la etapa de adsorción (0-a), para todas las combinaciones, presenta una línea de pendiente negativa. Esto muestra que el proceso es exérgico y, por lo tanto, que existe una fuerza impulsora en las superficies que permiten la adsorción de las dos especies en un instante dado.

2.3. FORMACIÓN DEL GRUPO HIDROPEROXILO (OOH)

El supuesto de que el grupo OH migraría hacia el oxígeno atómico adsorbido para formar el OOH, puede ser validado por los resultados encontrados en la etapa de adsorción de las especies O y OH. Allí se pudo observar que hay una mayor transferencia de carga hacia el O, lo que hace que éste se encuentre más estable en la superficie. Además, si se compara la energía de adsorción del O (superiores a -4.00 eV; diferentes a adsorciones sobre el sitio dopado, Tabla 1) y los reportados por González *et al.* (Anexo A) para la adsorción de OH (inferiores a -3.00 eV), para sitios equivalentes, se puede ver claramente que la energía de adsorción del O es mayor que la del OH, lo que valida aún más la probabilidad de que sea el OH quien migre hacia el O con el fin de formar el OOH.

Figura 8. Energías relativas para la evolución de las especies O y OH para formar O₂. Cambios de energía entre: 0-a: adsorción de O y OH; a-b: energía de reacción para formar OOH; y b-c: energía de reacción para romper enlace O-H del OOH. La X representa la especie adsorbida en cada sitio y estructura: para a) O; b) OOH; y c) O₂. Las líneas son dibujadas para guiar la vista.



De acuerdo a la Figura 8, la etapa de formación del grupo OOH (a-b) presenta una pendiente positiva. Ésta pendiente es característica de procesos endergónicos, lo cual es un indicio de que debe adicionarse energía al sistema para que la etapa pueda llevarse a cabo. Además, la energía relativa del OOH formado (punto b) muestra una tendencia hacia los mismos valores de ésta energía en función del sitio de adsorción, independiente de la presencia del dopante; las adsorciones del OOH sobre sitios Ir son las más fuertes, luego las de Ru y las más débiles corresponden a la adsorción directa del OOH sobre los sitios dopados (5D).

En la segunda columna de la Tabla 3, se muestran las energías de reacción para los sistemas que fueron estudiados. Entre más positiva sea la energía de reacción más desfavorable será el proceso. De esta manera, se puede observar que hay un efecto positivo de la presencia del dopante. Para las estructuras basadas en ambos óxidos, se puede inferir que las superficies puras son las que provocan una mayor energía de reacción, luego las dopadas en un sitio 6D y por último las dopadas en un sitio 5D, donde se aprecia una energía de reacción más baja si la formación del OOH no se realiza directamente sobre el sitio 5D. Este comportamiento de las energías de reacción está asociado a la fuerza de adsorción del OH, por lo que entre mayor sea la energía de adsorción de OH más energía es requerida para que éste migre hacia el sitio del O y forme el OOH.

Respecto a la carga transferida por la superficie al OOH (columna 3, Tabla 3), se puede notar que la presencia del Co provoca una leve disminución de la transferencia de carga, excepto cuando el OOH es formado sobre un sitio 5D de una superficie basada en RuO_2 , en la cual se observa un leve incremento de la transferencia de carga.

Hasta aquí, esta etapa se constituye en la más difícil de toda la OER. Sin embargo, estos resultados son complementados mediante el cálculo de las barreras energéticas asociadas a la reacción. Los resultados de dichos cálculos son presentados al final de este capítulo.

Tabla 3. Energías de reacción y cargas transferidas para la formación de OOH y ruptura del enlace O-H del OOH. La X representa la especie adsorbida, OOH u O₂, en cada sitio y estructura.

Superficie: sitio de adsorción	OOH		O ₂ , *H			
	ΔE_{r1} [eV]	C. Tr. [a.u.]	ΔE_{r2} [eV]	Carga Transferida [a.u.]		
		OOH		O ₂	H	Sup.
P: 5Ir-X	1.57	-0.33	-0.26	-0.44	0.63	-0.19
5D: 5Ir- X	0.57	-0.30	-0.29	-0.41	0.62	-0.21
5D: Co- X (Ir)	1.40	-0.28	-0.53	-0.35	0.65	-0.30
6D: 5Ir- X	1.53	-0.32	-0.59	-0.44	0.61	-0.17
P: 5Ru- X	1.25	-0.31	-0.12	-0.47	0.63	-0.16
5D: 5Ru- X	0.70	-0.30	-0.15	-0.40	0.67	-0.27
5D: Co-X (Ru)	0.81	-0.33	-0.33	-0.34	0.64	-0.30
6D: 5Ru- X	1.23	-0.30	-0.43	-0.42	0.67	-0.25

* El H se encuentra adsorbido sobre un O_b de la superficie.

2.4. RUPTURA DEL ENLACE O-H Y FORMACIÓN DE O₂

En contraste con la etapa anterior, se encontró que la ruptura del enlace O-H para formar el oxígeno molecular es un proceso exergónico, lo cual indica que las superficies proveen una fuerza impulsora que favorece la reacción, ver Figura 8 (b-c). Un estimativo de la presencia de dicha fuerza impulsora es la energía de reacción, mostrada en la columna 4 de la Tabla 3. Los resultados muestran que la presencia del dopante aumenta la fuerza impulsora que favorece la reacción. Para las superficies basadas en RuO₂ y IrO₂, independientemente, las fuerzas impulsoras más grandes se presentan cuando la reacción se efectúa sobre superficies dopadas 6D; este comportamiento puede ser dado debido a que el oxígeno O_b, hacia el cual migra el H después de la ruptura del enlace, está enlazado con el dopante, por lo que podría esperarse algún cambio en la densidad electrónica asociada a este átomo que influya en la energía de reacción. Para las superficies dopadas en 5D, se pudo observar que éstas conllevan a una mayor energía de reacción si el O₂ se forma directamente sobre el sitio dopado. De lo contrario, el efecto del dopante sobre la energía de reacción es leve.

En la Tabla 3, se observa que la cantidad de carga transferida de la superficie hacia O_2 es menor que la que le transfiere el átomo de H adsorbido en un O_b de la superficie. Por lo tanto, existe una transferencia de carga neta de los adsorbatos hacia la superficie. Sin embargo, dicha distribución no puede ser considerada en homogénea, ya que la superficie está cediendo carga en una región y aceptando carga en otra. Además, se observó que para las configuraciones donde el O_2 es formado sobre sitios 5D, la transferencia de carga neta hacia la superficie es mayor. Esto puede atribuirse a la menor interacción entre el sitio 5D y el O_2 adsorbido que conlleva a una menor transferencia de carga de la superficie hacia éste.

2.5. ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DEL OXÍGENO MOLECULAR

El proceso de desorción del oxígeno molecular es la última etapa de la OER. Para ello, primero debe analizarse la adsorción del O_2 , pues de esto depende en gran medida qué tan fácil o difícil sea la desorción. Los resultados para esta etapa son presentados en la Tabla 4. Si se analizan las superficies basadas en cada óxido de manera independiente, se puede observar que la adsorción directa del oxígeno sobre el sitio dopado (5D) conlleva a adsorciones mucho más débiles que sobre los otros. Además, la presencia del dopante tiene una influencia notable sobre los sitios vecinos que hace que la adsorción en las superficies dopadas sea más débil que en las puras.

La influencia del dopante también puede ser observada en la transferencia de carga, ya que la presencia de éste en la superficie hace que la transferencia de carga hacia el adsorbato sea más baja, y el valor más bajo puede ser observado, en efecto, cuando el O_2 está adsorbido sobre el sitio dopado.

Tabla 4. Energías de adsorción y carga transferida para una molécula de oxígeno.

Superficie: sitio de adsorción	Eads [eV]	Carga Transferida
		O ₂ [a.u.]
P: 5Ir-O ₂	-0.96	-0.33
5D: 5Ir- O ₂	-0.70	-0.29
5D: Co- O ₂ (Ir)	-0.12	-0.26
6D: 5Ir- O ₂	-0.87	-0.35
P: 5Ru- O ₂	-0.54	-0.37
5D: 5Ru- O ₂	-0.41	-0.31
5D: Co- O ₂ (Ru)	-0.14	-0.25
6D: 5Ru- O ₂	-0.46	-0.34

La carga transferida hacia el oxígeno en esta etapa es menor que en la etapa anterior. Esto puede atribuirse a la presencia del H en la etapa anterior. Pues éste aportaba un electrón más a la superficie, lo cual permitía una mayor distribución de cargas en la misma.

Para este caso, la desorción puede ser considerada como el proceso inverso de la adsorción, ya que la superficie es relativamente plana. Por lo tanto, la energía de desorción es equivalente a la de adsorción con signo contrario. Debido a esto, el proceso de desorción es un proceso endergónico. Así, entre más baja sea la energía de adsorción menos difícil será la desorción de la molécula de oxígeno. Por lo tanto, cuando el O₂ está adsorbido sobre sitios 5D de las superficies dopadas se requiere la menor energía de desorción, independientemente si la estructura es basada en IrO₂ o RuO₂. Las desorciones de sitios 5C de las superficies de óxido de iridio: puro, dopado en 6D y dopado en 5D (orden descendente) constituyen las energías de desorción más altas. Los valores de energías intermedias corresponden para las desorciones de sitios 5C de las superficies basadas en óxido de rutenio (con la misma tendencia).

2.6. ESTADOS DE TRANSICIÓN

2.6.1. Influencia de la rotación de las especies adsorbidas

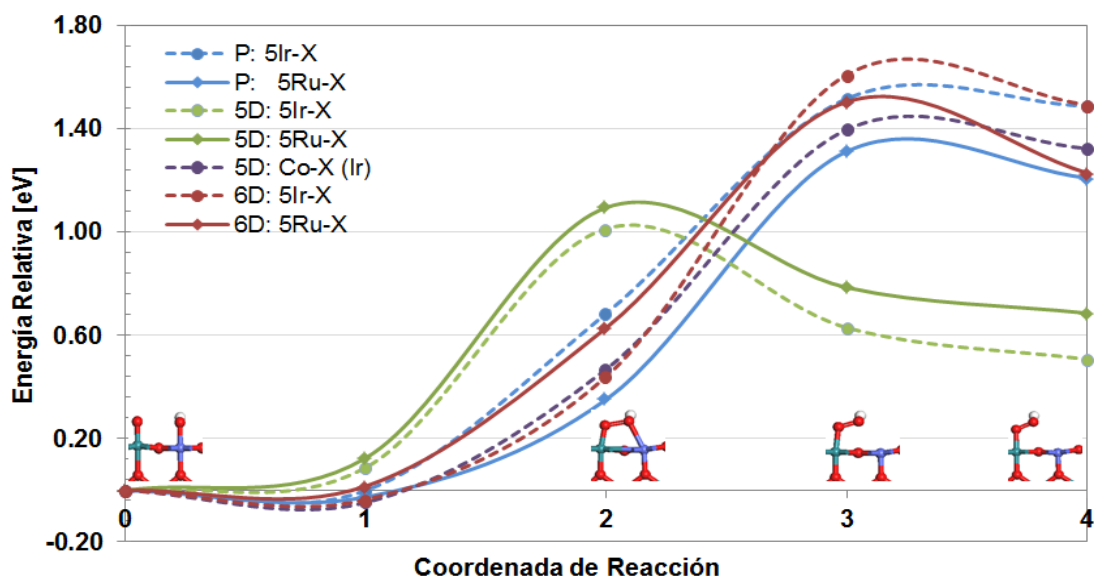
Se estudió el efecto de rotar las especies: OH, OOH y O₂ sobre tres diferentes sitios de coordinación 5 de las superficies basadas en óxido de iridio (P: 5Ir, 5D: 5Co-X y 6D: 5Ir-X; x=adsorbato). Se asumió que el efecto sobre las superficies basadas en óxido de rutenio sería el mismo, por lo que solo se realizó para las de iridio. Los resultados de este estudio se muestran en el anexo D (Figura D1). Se observó que hubo cambios significativos respecto a la energía calculada para el modelo optimizado. Estos cambios fueron de hasta: 0.11, 0.80 y 0.85 eV para rotaciones de OH, OOH y O₂, respectivamente, en los diferentes sitios, y son atribuidos a las interacciones débiles que pueden presentarse entre átomos tanto de la superficie como del adsorbato que no están en contacto directo. No obstante, una vez escogido el mejor modelo y re-optimizadas las superficies se obtuvo que las diferencias no eran mayores a 0.1 eV, y las tendencias indicadas anteriormente en el estudio se mantuvieron, por lo que se procedió a calcular los estados de transición.

2.6.2. Estados de transición para la formación de OOH

Se encontró que para el proceso de formación de OOH existe una barrera energética adicional a la requerida por el proceso endergónico, dada por la energía de reacción, ver Figura 9. Además, se pudo observar que la presencia del Co como dopante en un sitio 5D provoca una reducción significativa de la energía de activación (E_a) comparado con las superficies no dopadas (1.31 y 1.52 eV para RuO₂ y IrO₂, respectivamente). Esta reducción es más significativa, si el OOH se forma en un sitio 5C, donde los valores de la energía de activación fueron 1.01 y 1.09 eV para superficies basadas en IrO₂ y RuO₂, respectivamente. El efecto del

dopante en un sitio no relacionado directamente a la reacción (dopaje en sitio de coordinación 6), no produjo un efecto favorable en cuanto a la E_a . Sin embargo, los valores de E_a son levemente superiores a aquellos encontrados para las superficies puras, por lo que se podría pensar que el efecto no es del todo negativo, teniendo en cuenta que en otras etapas de la OER la presencia del Co en un sitio 6D ha favorecido la reacción.

Figura 9. Estados de transición para conectar a) y b) de la Figura 5 (formación de OOH). La X representa la especie adsorbida sobre el sitio y superficie indicada. 0 y 4 corresponden a reactivos (a) y productos (b), respectivamente. 1, 2 y 3 son las imágenes intermedias (estados de transición). Las líneas son dibujadas para guiar la vista.



Analizando los resultados obtenidos, por González *et al* (Anexo A) y por el autor. Se pudo apreciar que la etapa de formación del OOH corresponde a la etapa más difícil de toda la OER, pues las energías de activación requeridas se encuentran alrededor del doble de magnitud que aquellas obtenidas en la etapa de ruptura del segundo enlace O-H de la molécula de agua, siendo esa la etapa controlante hasta ese punto. Así, a pesar de que la presencia de Co facilita la reacción de formación del OOH, esta etapa se constituye como la controlante del proceso.

Los resultados encontrados están de acuerdo con otras investigaciones teóricas de la OER sobre distintos materiales de carácter metálico, que han encontrado

que la formación del OOH corresponde a la etapa más difícil del proceso [10, 16, 17].

2.6.3. Estados de transición para la ruptura del enlace O-H del OOH

Para este proceso, se encontró que sólo se producen barreras energéticas para superficies basadas en óxidos de rutenio; cuando el O₂ formado queda en sitio 5C de la superficie dopada en 5D y cuando la superficie es pura, ver Figura E1 (Anexo E). Sin embargo, las barreras encontradas fueron muy bajas (0.04 y 0.01 eV, respectivamente), por lo que el efecto de éstas sobre la OER puede ser despreciado si se compara con las energías de activación encontradas en la etapa anterior.

En general, la presencia de Co como dopante ha facilitado de alguna manera cada una de las etapas de la OER estudiadas en este trabajo y el realizado por González *et al* (Anexo A). Por lo tanto se podría pensar que estos resultados permiten sustentar los reportados experimentalmente [15], donde agregar Co durante la síntesis de los óxidos tipo rutilo (RuO₂ y IrO₂) usados como ánodos de electrolizadores de agua PEM, han llevado a mejorar la actividad catalítica de los mismos.

3. CONCLUSIONES

En este trabajo se encontró que la presencia de Co como dopante en las superficies de óxidos tipo rutilo (RuO_2 y IrO_2), produce cambios significativos en las propiedades electrónicas de la superficie, viéndose evidenciado principalmente en la transferencia de carga entre las superficies y los adsorbatos.

La adición de Co como dopante en las superficies base de estudio favorece las etapas finales de la reacción de evolución de oxígeno, este efecto se ve evidenciado claramente en la disminución de energía requerida para ciertas etapas de la reacción y además, en la reducción notable en las barreras energéticas, dadas por la energía de activación.

La etapa de formación del intermediario OOH es la más difícil de toda la OER, ya que se requiere superar energías de activación muy altas comparadas con otras etapas de la OER. De esta manera, se pudo confirmar que la formación de este intermediario se constituye como la etapa controlante en la velocidad de reacción dada la relación exponencial existente entre esta y la energía de activación.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Aguer-Hortal, M. y Miranda-Barreras, Á.L., *EI HIDRÓGENO: Fundamento de un futuro equilibrado*. 2da Edición. España: Díaz de Santos S.A., 2007. p. 10.
- [2] Winter, C.-J., *Hydrogen energy — Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. **34**(14, Supplement 1): p. S1-S52.
- [3] Mamaca, N., et al., *Electrochemical activity of ruthenium and iridium based catalysts for oxygen evolution reaction*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. **111–112**(0): p. 376-380.
- [4] Marshall, A.T., et al., *Performance of a PEM water electrolysis cell using Irx Ruy Taz O2 electrocatalysts for the oxygen evolution electrode*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. **32**(13): p. 2320-2324.
- [5] Mayousse, E., et al., *Synthesis and characterization of electrocatalysts for the oxygen evolution in PEM water electrolysis*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. **36**(17): p. 10474-10481.
- [6] Park, S., et al., *Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective*. *Energy & Environmental Science*, 2012. **5**(11): p. 9331-9344.
- [7] Maillard, F., et al., *Is carbon-supported Pt-WOx composite a CO-tolerant material?* *Electrochimica Acta*, 2007. **52**(5): p. 1958-1967.

- [8] Carmo, M., et al., A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. **38**(12): p. 4901-4934.
- [9] Wang, M., et al., The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014. **29**(0): p. 573-588.
- [10] Velikokhatnyi, O.I., et al., Fluorine-Doped IrO₂: A Potential Electrocatalyst for Water Electrolysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. **117**(40): p. 20542-20547.
- [11] El-Sharkh, M.Y., et al., Economics of hydrogen production and utilization strategies for the optimal operation of a grid-parallel PEM fuel cell power plant. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. **35**(16): p. 8804-8814.
- [12] Arriaga, L.G., et al., Direct coupling of a solar-hydrogen system in Mexico. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. **32**(13): p. 2247-2252.
- [13] Lervik, I.A., et al., Electronic structure vs. electrocatalytic activity of iridium oxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010. **645**(2): p. 135-142.
- [14] Ma, L., Sui, S., y Zhai, Y., Investigations on high performance proton exchange membrane water electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. **34**(2): p. 678-684.
- [15] Corona-Guinto, J.L., et al., Performance of a PEM electrolyzer using RuIrCoO_x electrocatalysts for the oxygen evolution electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. **38**(28): p. 12667-12673.

- [16] Rossmeisl, J., et al., Electrolysis of water on oxide surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007. **607**(1–2): p. 83-89.
- [17] Rossmeisl, J., Logadottir, A., y Nørskov, J.K., Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. *Chemical Physics*, 2005. **319**(1–3): p. 178-184.
- [18] Over, H., Surface Chemistry of Ruthenium Dioxide in Heterogeneous Catalysis and Electrocatalysis: From Fundamental to Applied Research. *Chemical Reviews*, 2012. **112**(6): p. 3356-3426.
- [19] Cheng, J., et al., Preparation of Ir_{0.4}Ru_{0.6}MoxOy for oxygen evolution by modified Adams' fusion method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. **34**(16): p. 6609-6613.
- [20] Chen, D., Fang, Y.-H., y Liu, Z.-P., Searching for active binary rutile oxide catalyst for water splitting from first principles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012. **14**(48): p. 16612-16617.
- [21] Owe, L.-E., et al., Iridium–ruthenium single phase mixed oxides for oxygen evolution: Composition dependence of electrocatalytic activity. *Electrochimica Acta*, 2012. **70**(0): p. 158-164.
- [22] Kresse, G. y Hafner, J., Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 1993. **47**(1): p. 558-561.
- [23] Kresse, G. y Hafner, J., Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metalamorphous- semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, 1994. **49**(20): p. 14251-14269.

- [24] Kresse, G. y Furthmüller, J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 1996. **54**(16): p. 11169-11186.
- [25] Kresse, G. y Furthmüller, J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 1996. **6**(1): p. 15-50.
- [26] Blöchl, P.E., Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1994. **50**(24): p. 17953-17979.
- [27] Kresse, G. y Joubert, D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 1999. **59**(3): p. 1758-1775.
- [28] Hammer, B., Hansen, L.B., y Nørskov, J.K., Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 1999. **59**(11): p. 7413-7421.
- [29] Tang, W., Sanville, E., y Henkelman, G., A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2009. **21**(8).
- [30] Sanville, E., et al., Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *Journal of Computational Chemistry*, 2007. **28**(5): p. 899-908.

- [31] Henkelman, G., Arnaldsson, A., y Jónsson, H., A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 2006. **36**(3): p. 354-360.
- [32] Henkelman, G. y Jónsson, H., Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *Journal of Chemical Physics*, 2000. **113**(22): p. 9978-9985.
- [33] Henkelman, G., Uberuaga, B.P., y Jónsson, H., Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *Journal of Chemical Physics*, 2000. **113**(22): p. 9901-9904.
- [34] Sheppard, D., Terrell, R., y Henkelman, G., Optimization methods for finding minimum energy paths. *Journal of Chemical Physics*, 2008. **128**(13).
- [35] Nørskov, J.K., et al., Universality in heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis*, 2002. **209**(2): p. 275-278.
- [36] Levine, I.N., *Physical Chemistry*. 6th Edition. New York: McGraw Hill, 2009.
- [37] Ramachandran, K.I., Deepa, G., y Namboori, K., *Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications*. Berlin: Springer, 2008.
- [38] Sholl, D.S. y Steckel, J.A., *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. New Jersey: Wiley, 2009.

BIBLIOGRAFÍA

AGUER-HORTAL, M. y MIRANDA-BARRERAS, Á.L., EI HIDRÓGENO: Fundamento de un futuro equilibrado. 2da Edición. España: Díaz de Santos S.A., 2007. p. 10.

ARRIAGA, L.G., et al., Direct coupling of a solar-hydrogen system in Mexico. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(13): p. 2247-2252.

BLÖCHL, P.E., Projector augmented-wave method. Physical Review B, 1994. **50**(24): p. 17953-17979.

CARMO, M., et al., A comprehensive review on PEM water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(12): p. 4901-4934.

CHEN, D., FANG, Y.-H., y LIU, Z.-P., Searching for active binary rutile oxide catalyst for water splitting from first principles. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012. **14**(48): p. 16612-16617.

CHENG, J., et al., Preparation of Ir_{0.4}Ru_{0.6}MoxO_y for oxygen evolution by modified Adams' fusion method. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(16): p. 6609-6613.

CORONA-GUINTO, J.L., et al., Performance of a PEM electrolyzer using RuIrCoO_x electrocatalysts for the oxygen evolution electrode. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(28): p. 12667-12673.

EL-SHARKH, M.Y., et al., Economics of hydrogen production and utilization strategies for the optimal operation of a grid-parallel PEM fuel cell power plant. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. **35**(16): p. 8804-8814.

HAMMER, B., HANSEN, L.B., y NØRSKOV, J.K., Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 1999. **59**(11): p. 7413-7421.

HENKELMAN, G. y JÓNSSON, H., Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *Journal of Chemical Physics*, 2000. **113**(22): p. 9978-9985.

HENKELMAN, G., ARNALDSSON, A., y JÓNSSON, H., A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 2006. **36**(3): p. 354-360.

HENKELMAN, G., UBERUAGA, B.P., y JÓNSSON, H., Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *Journal of Chemical Physics*, 2000. **113**(22): p. 9901-9904.

KRESSE, G. y FURTHMÜLLER, J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 1996. **6**(1): p. 15-50.

KRESSE, G. y FURTHMÜLLER, J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 1996. **54**(16): p. 11169-11186.

KRESSE, G. y HAFNER, J., Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 1993. **47**(1): p. 558-561.

KRESSE, G. y HAFNER, J., Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metalamorphous- semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, 1994. **49**(20): p. 14251-14269.

KRESSE, G. y JOUBERT, D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 1999. **59**(3): p. 1758-1775.

LERVIK, I.A., et al., Electronic structure vs. electrocatalytic activity of iridium oxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010. **645**(2): p. 135-142.

LEVINE, I.N., *Physical Chemistry*. 6th Edition. New York: McGraw Hill, 2009.

MA, L., SUI, S., y ZHAI, Y., Investigations on high performance proton exchange membrane water electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. **34**(2): p. 678-684.

MAILLARD, F., et al., Is carbon-supported Pt-WO_x composite a CO-tolerant material? *Electrochimica Acta*, 2007. **52**(5): p. 1958-1967.

MAMACA, N., et al., Electrochemical activity of ruthenium and iridium based catalysts for oxygen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. **111–112**(0): p. 376-380.

MARSHALL, A.T., et al., Performance of a PEM water electrolysis cell using Irx Ruy Taz O2 electrocatalysts for the oxygen evolution electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. **32**(13): p. 2320-2324.

MAYOUSSE, E., et al., Synthesis and characterization of electrocatalysts for the oxygen evolution in PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. **36**(17): p. 10474-10481.

NØRSKOV, J.K., et al., Universality in heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis*, 2002. **209**(2): p. 275-278.

OVER, H., Surface Chemistry of Ruthenium Dioxide in Heterogeneous Catalysis and Electrocatalysis: From Fundamental to Applied Research. *Chemical Reviews*, 2012. **112**(6): p. 3356-3426.

OWE, L.-E., et al., Iridium–ruthenium single phase mixed oxides for oxygen evolution: Composition dependence of electrocatalytic activity. *Electrochimica Acta*, 2012. **70**(0): p. 158-164.

PARK, S., et al., Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective. *Energy & Environmental Science*, 2012. **5**(11): p. 9331-9344.

RAMACHANDRAN, K.I., DEEPA, G., y NAMBOORI, K., *Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications*. Berlin: Springer, 2008.

ROSSMEISL, J., et al., Electrolysis of water on oxide surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007. **607**(1–2): p. 83-89.

ROSSMEISL, J., LOGADOTTIR, A., y NØRSKOV, J.K., Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. *Chemical Physics*, 2005. **319**(1–3): p. 178-184.

SANVILLE, E., et al., Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *Journal of Computational Chemistry*, 2007. **28**(5): p. 899-908.

SHEPPARD, D., TERRELL, R., y HENKELMAN, G., Optimization methods for finding minimum energy paths. *Journal of Chemical Physics*, 2008. **128**(13).

SHOLL, D.S. y STECKEL, J.A., *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. New Jersey: Wiley, 2009.

TANG, W., SANVILLE, E., y HENKELMAN, G., A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2009. **21**(8).

VELIKOKHATNYI, O.I., et al., Fluorine-Doped IrO₂: A Potential Electrocatalyst for Water Electrolysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. **117**(40): p. 20542-20547.

WANG, M., et al., The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014. **29**(0): p. 573-588.

WINTER, C.-J., Hydrogen energy — Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. **34**(14, Supplement 1): p. S1-S52.

ANEXO A

Oxygen Evolution in Co-doped RuO₂ and IrO₂: Experimental and Theoretical Insights to Diminish Electrolysis Overpotential

R.G. González-Huerta¹, G. Ramos-Sánchez², P. B. Balbuena^{2,*}

¹ Instituto Politécnico Nacional-ESIQIE-, Laboratorio Electroquímica y Corrosión, UPALM, CP 07738, México D.F.

² Artie Mc. Ferrin Department of Chemical Engineering, Texas A&M University, College Station, TX, 77843, USA

*email: balbuena@tamu.edu; 3122 TAMU, College Station, TX 77843, phone: 979-845-3375

Submitted to J. of Power Sources, March 4, 2014

ABSTRACT

Development of proton exchange membrane (PEM) water electrolysis systems has been held back by the cost of membrane and precious metal electrocatalyst components, and by the high overvoltage for water splitting. Since non-noble metal electrocatalysts with satisfactory activities are not currently available, costs must be reduced by improving performance and durability of noble metal electrocatalysts. Moreover, it is mandatory to understand the mechanisms of oxygen evolution and find out how the reaction kinetics could be improved. Here the kinetic pathway for oxygen evolution reaction (OER) on RuO₂, IrO₂ and Ru_{1-x}Co_x surfaces is analyzed with electrochemical polarization and Density Functional Theory (DFT) analyses of the changes occurring when pure oxides are doped with Co and their effect during the first stages of oxygen evolution. Experimental electrochemical methods are used to find indicators of electrocatalyst quality: the lower the Tafel slope, the faster the reaction kinetics and the more active the electrocatalyst. It is found that Ru_{1-x}Co_x surfaces show the lowest Tafel slope value, 0.068 V dec⁻¹, and the rate determining step at low overpotential is the second H-O breaking. Changes in electronic structure responsible of the sluggish second reduction step in comparison to the first are identified by the theoretical study.

Keywords: density functional theory, doped oxides, oxygen evolution reaction, electrocatalysis

1. Introduction

Electrodes for PEM electrolysis should possess many desirable characteristics such as high stability, low cost and the lowest possible overpotential for the Oxygen Evolution Reaction. Among the different options, transition metal oxides have specific properties that can be modified in order to make them suitable for a vast range of applications: chemical nature of the oxide, morphology (dispersed state, crystal size, crystallinity, etc), non-stoichiometric characteristics (ionic defects, electronic defects, solid state redox proper-

ties, etc), magnetic properties, band structure of the oxide, surface electronic structure, geometric factors, crystal-field stabilization energy and synergistic effects (mixed and doped oxides). Many metal oxides show poor stability at anodic potentials of the OER; moreover, most of the overpotential losses during electrochemical hydrogen production are related to the electrochemical processes at the anode, where the OER takes place. Several studies have shown that noble metal oxides, such as iridium oxide (IrO₂) and ruthenium oxide (RuO₂), exhibit good OER perfor-

mance [1-4]. Although RuO_2 is known to be a highly active electrocatalyst it lacks long term stability [5]. On the other hand, IrO_2 is a preferred material because of its higher stability but its activity must be further improved to lower the specific electric power consumption [6]. Another route is to form mixtures of $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$, mixing non-precious metals having dissimilar electronic character induces pronounced synergetic effects on electrocatalytic activity, which has been previously reported to have a significant improvement in the catalytic activity [7]. Although it has been recognized that the use of mixed metals can lead to synergetic effects that could improve the kinetics for the OER and the stability/selectivity of the oxygen electrode, modern electrocatalysis trends tend to reduce or completely replace precious metals in the catalyst while keeping the same level of efficiency. Hence, two viable routes to address the cost saving/enhancing activity issue behind the development of new non-noble electrocatalysts are: 1) forming bimetallic catalysts and 2) adding a dopant such as SnO_2 , TiO_2 , Co_3O_4 , etc., to obtain a material with both high activity and stability so that the anode electrocatalyst loading can be reduced [4, 7, 8]. For example, Co is a transition element with incomplete electron shell that has shown interesting catalytic properties as component of electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in acid medium, but the catalytic activity of metallic cobalt in PEM water electrolyzer was reported as poor due to its instability in acid media. So, further research is oriented to electrocatalysts with mixed phases containing cobalt oxides, such as Co_3O_4 that has been shown as a promoter for reducing noble metal components in catalysts for fuel cells [9]. In this work an anodic electrocatalyst IrRuCoO_x is prepared by chemical reduction. Its synthesis, physical and electrochemical characterization were reported previously [1]. Here we discuss the kinetic pathway and a theoretical study of the OER on IrRuCoO_x sur-

faces. The effect of dopants on the overall OER mechanism and kinetics is investigated by a molecular modelling approach.

2. Methodology

2.1 Experimental procedure

As described previously [1], nanometric IrRuCo_x catalysts have been synthesized by a chemical reduction method using CoCl_2 , $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as precursors. Briefly, these precursors were diluted in tetrahydrofuran (99%) in order to prepare an atomic ratio IrRuCo 1:1:1. The solution was then heated (60 °C) under air atmosphere and magnetically stirred for 30 min; NaBH_4 was added as a reducing agent. The reaction products were washed with distilled water and filtered. After filtration, the powder was dried and weighted thus obtaining a 95% yield. In order to obtain the oxides, the compound was subjected to thermal treatment in an air atmosphere at 450 °C, in a temperature-controlled MTI model GSL-1100X furnace at 4 °C/min for 3 h. Thereafter, the resultant powder was maintained in a closed vessel located inside desiccators. Two extra samples of pure RuO_2 and IrO_2 catalysts were prepared by the same chemical method for comparison purposes.

The kinetic behavior of the RuIrCoO_x catalysts for the OER was analyzed by linear voltammetry experiments. A solution (60 mL of ethanol and 5 mL of Nafion® and 60 mL of water) of catalyst (1 mg) was prepared and mixed in an ultrasonic bath. 8 mL of aqueous solution of catalyst were deposited on a glassy carbon substrate. Electrochemical analyses were carried out at room temperature in a conventional three-electrode cell consisting of the RuIrCoO_x sample (working electrode), a reference electrode (Hg/HgSO_4 sat. 0.68 V vs NHE) and a platinum grid (counter electrode). The electrolyte solution was 0.5 M H_2SO_4 . An inert gas was fed to the solution for 10 min

before every test. The cell was connected to a Potentiostat/Galvanostat 263A (EG&G PAR) and PC (software EG&G Princeton Applied Research, PowerSuite 2.56, PowerSuit library 2.43.0). Linear voltammetry experiments were carried out from 1.23 to 1.68 V/NHE (Normal Hydrogen Electrode) at 20 mV s⁻¹ scan rates in a rotating disk electrode at 900 rpm; each experiment was repeated five times at the same conditions to evaluate the catalyst stability. Initial cyclic voltammetric experiments were used to activate and eliminate residual synthesis products in a nitrogen degassed solution, by scanning in the range 1.23 to 1.68 V/NHE at 20 mV s⁻¹ for 40 cycles.

2.2 Computational details

Plane-wave DFT as implemented in the Vienna ab Initio Simulation Package (VASP) [10, 11] was used to perform all calculations employing the projector augmented wave (PAW) pseudopotentials [12, 13]. The electron-exchange correlation was treated within the spin polarized general gradient approximation and the Revised Perdew-Becke-Ernzerhoff (RPBE) exchange correlation functional [14]. A

quasi-Newton algorithm was used to relax ions into their instantaneous ground state, the atoms were allowed to relax but the cell and its shape were kept constant. The tetrahedron method with Bloch corrections was used to represent partial occupancies and a conjugate gradient algorithm was used for electronic minimization. The criteria for ionic and electronic convergence were set to 10⁻⁴ and 10⁻⁵ eV respectively for the difference between successive optimization steps. RuO₂ and IrO₂ bulk structures were fully optimized using the RPBE functional; the agreement between experimental and calculated lattice constants is within the 1% which confirms the adequateness of the simulated structure. The (110) surface was used for slab calculations, a 5-layer slab model was constructed; the two bottom layers were fixed and the three top layers were allowed to move during relaxations. Both Ir and Ru oxide (RuO₂ and IrO₂) crystallize in the tetragonal rutile structure; they are electrical conductors and present very similar properties. The (110) oriented domain is one of the dominant surfaces [15, 16]. In the bulk structure metal atoms are

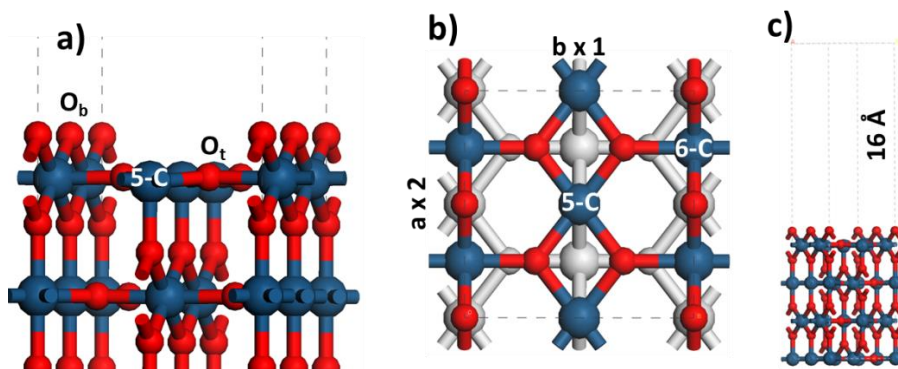


Figure 1. Representation of the (110) MO₂ surface in the rutile phase: a) side view of the surface showing the oxygen bridging atoms (O_b), tri-coordinated oxygen (O_t) and the pentacoordinated metal site (5-C); b) top view of the surface (in color) showing the metal penta (5-C) and hexa-coordinated sites (6-C) and c) full view of the slab used for the calculations showing the space between slabs. Dotted lines represent the limits of the unit cell.

coordinated to six oxygen atoms forming a slightly distorted octahedron (d^2sp^3 hybridization). When the (110) surface is formed two types of O atoms are formed: bridging O atoms above the surface which are coordinated to two metal atoms and three-coordinated atoms on the same plane of the metal atoms. The metallic atoms are penta-coordinated and hexa-coordinated atoms below the bridging atoms (Fig. 1 a, b). The size of the slab is 1×2 to have two penta-coordinated metallic atoms and two hexa-coordinated atoms, thus two oxygen atoms of each type. A vacuum space is allowed between slabs in the z direction to avoid artificial interactions. Doping with Co was allowed in the surface in both metallic sites, the addition of Co forms different adsorption sites depending on the site of doping.

3. Results

3.1 Kinetic pathway analysis

Linear voltammetry curves are shown in Figure 2 for the pure and doped oxides. The pure IrO_2 material shows an onset potential for oxygen evolution at 1.5 V; the current density obtained in the IrO_2 electrode (34 mA cm^{-2}) is higher than that in RuIrCoO_x catalysts (22 mA cm^{-2}) at 1.68 V, and the lowest current density is showed by RuO_2 electrode (only 10 mA cm^{-2}). However the RuIrCoO_x catalyst is more stable in the reaction medium than both RuO_2 and IrO_2 catalysts, since the linear voltamperogram of the RuIrCoO_x electrode are easily reproduced whereas on RuO_2 and IrO_2 electrodes the current density decreased in each cycle.

Linear sweep voltammetry was used to determine the Tafel slopes for the individual electrocatalysts (Figure 3). Tafel slopes are an indicator of electrocatalyst quality: the lower the Tafel slope, the faster the kinetics of the reaction and the more active the electrocatalyst (under constant electrocatalyst load

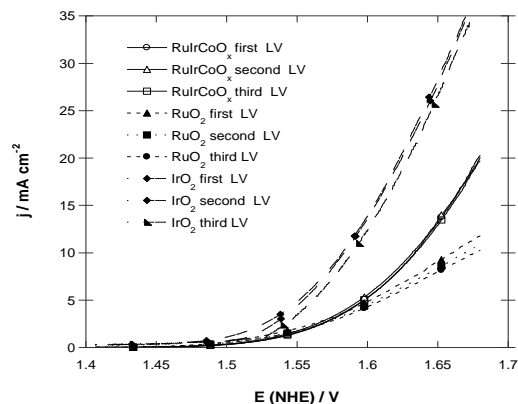


Figure 2. Linear sweep voltammetry in anodic direction in 0.5 M H_2SO_4 .

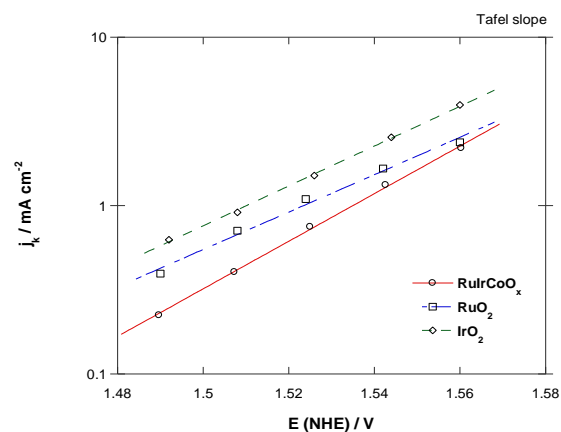
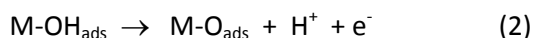


Figure 3. Tafel plots for oxygen evolution reaction on RuIrCoO_x , RuO_2 and IrO_2 electrocatalysts in H_2SO_4 0.5 M.

conditions). Here we measured the electrocatalyst activity towards oxygen evolution as the desired electrode reaction. In acidic electrolyte, several possible reaction mechanisms of the OER have been proposed [17, 18]. The Tafel slope cannot be used to directly identify the reaction pathway, but it may be used to determine the rate determining step in an assumed mechanism. However, this is not straightforward as the symmetry factor in the kinetic equations is usually not known and the considered value of 0.5 is not necessarily ac-

curate under the conditions studied [18]. Moreover, in the present case the electrocatalyst consist of agglomerates each of them probably having different reaction sites. Therefore, different rate-determining steps for different reaction sites can coexist and the measured Tafel slope then represents an average. The following reaction steps were generally proposed as the mechanism for the OER on anode electrocatalysts:



Here M represents an active site of the oxide electrocatalyst. OH_{ads} and O_{ads} represent adsorbed hydroxyl species and adsorbed oxygen atoms, respectively. A Tafel slope around of 120 mV dec^{-1} is generally attributed to the dissociative water adsorption with release of a proton and electron (equation 1) as rate determining step, whereas a value around 60 mV dec^{-1} suggests that the second step, equation 2, is the rate determining step. On the other hand, a low Tafel slope can be attributed to the presence of adsorption intermediates involving OH species on the electrode surface with different energy states. It should not be excluded that there may be a possible contribution to the rate determining step from the electrochemical desorption of a proton from the adsorbed M-OH intermediate species at low current densities.

The Tafel plots for the OER on RuIrCoO_x, RuO₂ and IrO₂ electrocatalyst surfaces are shown in Figure 3. The Tafel slope data were subject to IR compensation (it was considered 10 ohms solution resistance). Table 1 shows Tafel slopes analysis at low over potentials. At low over-potential current densities, the RuIrCoO_x sample shows the lowest Tafel slope value, 0.068 V dec^{-1} , whereas RuO₂ and IrO₂ have Tafel slope values of 90 and 85 mV dec^{-1}

respectively. Based on these results the rate determining step at low over-potentials is given by equation (2).

3.2 Electronic density changes induced by Co as a dopant

First we focus on the changes in electronic structure when the surface is doped with Co, the formation of the doped compound has been proposed and its effect on oxygen evolution has been confirmed by different experimental and theoretical groups [2, 19]. The effect of the addition of the dopant can be seen by analysis of the partial density of states (DOS). Metallic behavior of RuO₂ can be observed: from very low energy states up to $\sim -2 \text{ eV}$ oxygen states are the main component of the total DOS, after that Ru states become predominant near the Fermi level (Fig. 4a). The presence of Co as dopant modifies the DOS of the surface, in both positions 5-coordinated (RuO₂-5D) and 6-coordinated (RuO₂-6D). The first leads to new states in a region near -2 eV in which no states were available, and the second creates more states near the Fermi level, occupied as well as unoccupied ones (Fig. 4b). Similar properties are observed for IrO₂ and its corresponding doped structures (not shown).

As the dopant atom has different size and electronegativity than the oxide atoms it is expected to cause differences in the charges of individual atoms and in general on the electron density of the surface. Electronic density accumulation/depletion graphs were calculated as the difference in electronic den

Table 1. Tafel slope for oxygen evolution in H₂SO₄ 0.5 M

Catalyst	Tafel slope V dec^{-1}
RuO ₂	0.090
IrO ₂	0.085
RuIrCoO ₂	0.068

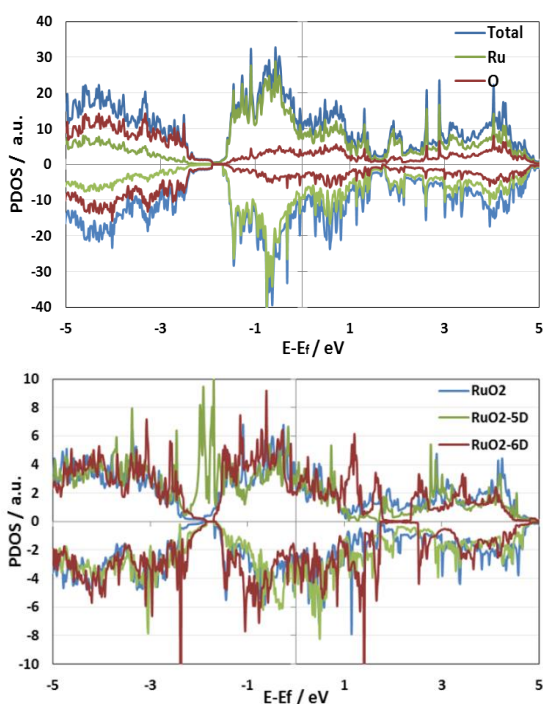


Figure 4. Partial DOS of a) RuO_2 slab showing the contributions from O and Ru atoms; b) Surface partial DOS showing the differences when Co is added as a dopant in two different sites.

sity of the pure and doped system in different sites. The graphs in Fig 5a and b show electron density accumulation (blue)/depletion (red) in the plane xy plane directly on the surface of the slab. The Co atom presents electron density accumulation while causing electron density depletion in the next neighbor atoms. Since the size of Co atoms is smaller than the original Ru or Ir atoms, there is also electron

depletion (red) in the region between Co and O atoms. Therefore differences in electronic partial charges of each of the atoms are expected. A quantitative analysis of the electronic density properties can be provided by Bader charge analysis [20], individual values of pristine and doped structures are shown in Table 2.

Bader charges of Pristine IrO_2 and RuO_2 are very similar, the charge of 6-coordinated atoms (3,4) is higher than those of 5-coordinated ones (1,2). When doped with Co, the Co charges are always less positive i.e. more electron density accumulated in Co. This higher electronic density induces a higher positive charge on Ru (2^{nd} and 3^{rd} highlighted columns) and Ir atoms (2^{nd} and 3^{rd} non highlighted columns) in comparison to the pure systems. The changes in electronic density for the doped systems confirm different chemical environments; therefore differences in reactivity are anticipated for the different sites comparing doped and un-doped cases.

3.3 Water adsorption and first oxidation stage

Water adsorption was simulated on top of all sites of doped and un-doped systems. The adsorption energy was calculated as the energy difference between the system containing the adsorbed water and those of separated water and slab systems. Adsorption energies and distances are reported in Table 3.

Table 2. Bader charges of surface *metal* atoms in pristine RuO_2 and IrO_2 and doped with Co in the 5-coordinated sites (5D) and 6-coordinated sites (6D). Only metal atoms are reported: 1 and 2 are five-coordinated atoms, 3 and 4 are six-coordinated atoms. Charges of Co atoms are underlined and in bold in each case, all other non-underlined data are Ir or Ru.

Metal atom	IrO_2	Ir 5D	Ir 6D	RuO_2	Ru 5D	Ru 6D
1	1.50	1.55	1.54	1.50	1.58	1.53
2	1.50	<u>1.33</u>	1.54	1.50	<u>1.36</u>	1.53
3	1.71	1.75	<u>1.40</u>	1.70	1.73	<u>1.38</u>
4	1.71	1.75	1.75	1.70	1.73	1.78

Table 3. Adsorption Energy of water (eV) on doped and un-doped sites of RuO₂ and IrO₂, Adsorption on Ru or Ir 5-coordinated and 6-coordinated sites (5C and 6C) and directly on Co (5C-Co and 6C-Co).

Surface	Adsorption Site			
	5C (Ru or Ir)	5C-Co	6C (Ru or Ir)	6C-Co
RuO ₂	-0.61		0.04	
Ru-6D	-0.69		-0.12	-0.02
Ru-5D	-0.56	-0.29	+0.07	
IrO ₂	-1.02		-0.11	
Ir-6D	-1.06		-0.14	+0.1
Ir-5D	-1.01	-0.38	+0.22	

The adsorption energy is stronger on 5C sites in comparison to adsorption on 6C sites, independently of the surface and presence or absence of dopants; in some cases is even positive indicating a forbidden adsorption process, as it has been previously reported for different oxides [21]. Therefore, in the following, 6C sites are discarded as adsorption sites in the analysis of the OER mechanism. Adsorption of water on Ir-based surfaces is stronger than on Ru-based surfaces, independently of the site and doping position. However, the presence of dopants influences the adsorption energy of water even if the adsorption is not directly on Co atoms. Compared to the undoped cases, water adsorption is stronger when the surface is doped in the M-6D site and adsorption is in a 5C site (-0.69 vs -0.61 eV in Ru based oxides). On the other hand when the

surface is doped in the M-5D site and adsorption occurs in another 5C site the adsorption energy is slightly weaker (-0.56 vs -0.61 eV in Ru based oxides) than on the undoped surface. Bigger differences are found when the adsorption occurs directly on Co atoms. In this case, independently of Ru or Ir-based surface the adsorption of water is very weak. The differences in adsorption are related to the specific nature of the site affected by the Co atoms, therefore different hybridization and bond orders are expected. Figure 6 shows the total electronic density in the plane along the O-M bond in three different water adsorption cases: on pure RuO₂, Ru-5D and Ru-6D structures. The electronic density shows different colors in the O-M bond area having a higher electronic density in the M-6D structure when adsorption is in the 5C site (Fig. 6b).

The proposed scheme of reaction for the breaking of the O-H bonds is shown in Figure 7. Even if the process changes with the presence of the acid electrolyte and the effect of the electrochemical potential, the easiness for O-H breaking is well represented by this model and it leads to the analysis of the effect of the doping atom. Hydrogen evolution is neglected as it is assumed as being very fast in comparison to O evolution; therefore it is assumed that H leaves the surface in the form of protons leaving unaffected the main trends observed for oxygen evolution.

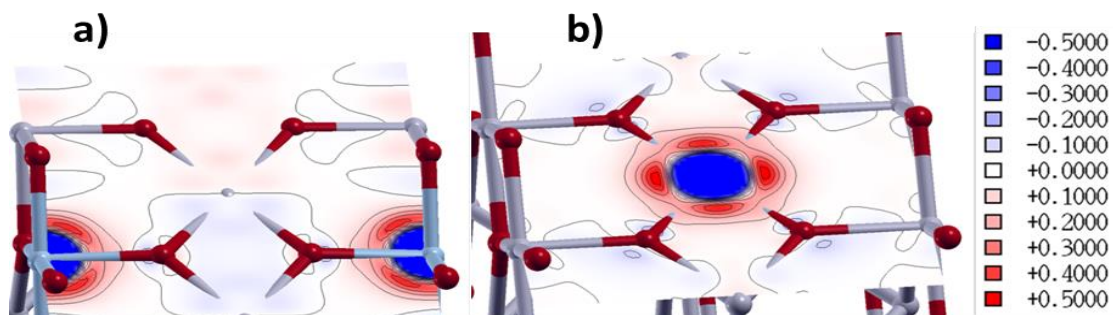


Figure 5. Electronic density accumulation (blue) / depletion (red) on the surface plane of doped structures. Red, gray and light blue spheres represent O, Ru and Co atoms respectively. In b) the Co atom is located in the center of the figure.

The reaction energy from water to OH + H is an indicative of the driving force for breaking the first O-H bond. Therefore doping RuO₂ and IrO₂ in the 6-coordinated site (M-6D) leads to a higher driving force for water splitting. On the other hand the direct adsorption of water on Co does not have a driving force for water splitting (purple lines) and is highly unlikely that the reaction may occur directly on Co atoms, because of both the weak adsorption energy and null driving force for O-H breaking. In the same analysis, the M-5D surfaces leads to a small decrease of the reaction energy; however in a real situation all sites will be present and the probability of the reaction occurring in each of them will determine the catalytic activity for the reaction.

For the calculation of transition states we used the climbing image nudged elastic band method (CINEB) [22]. For the un-doped systems the activation barrier is null. As has been reported for other systems this step is easy and no activation energy or potential is needed. This behavior indicates that the breaking of the first O-H bond is not the rate-determining step. The adsorption energy directly on Co was the weakest and possibly no adsorption will be observed in this site. Following the same trend, the reaction energy is the lowest and consequently also the activation energy for this site is the highest (~0.2 eV) which however is still a very low activation

energy. This gives a first indication that a direct reaction on Co atoms is prohibited but the influence of doping has an effect in neighboring sites allowing a higher driving force with no activation barrier. The barrier for O-H breaking was calculated on Pt and Au adatoms supported on TiO₂, the results indicated very different reaction barriers depending on the adatom nature [23]. In our case just analyzing adsorption and first stage dissociation would lead to a lower catalytic activity because of the small adsorption energy, high activation barrier and null driving force for O-H breaking directly on Co. Therefore we expanded the study in order to investigate the second O-H breaking.

3.4 OH adsorption and second oxidation stage

During the second stage of the OER, the OH formed during the first stage is transformed to an adsorbed O atom resulting from the O-H breaking. As in the first section we found out that water adsorption is less likely on 6-coordinated sites, therefore 6 coordinated sites were neglected and we only focus in adsorption on 5-coordinated sites.

OH adsorption energy is about three times stronger than water adsorption. Within the OER pathway, the adsorbed OH geometry is depicted in Figure 8d. The OH adsorption behavior can be grouped in three different sets:

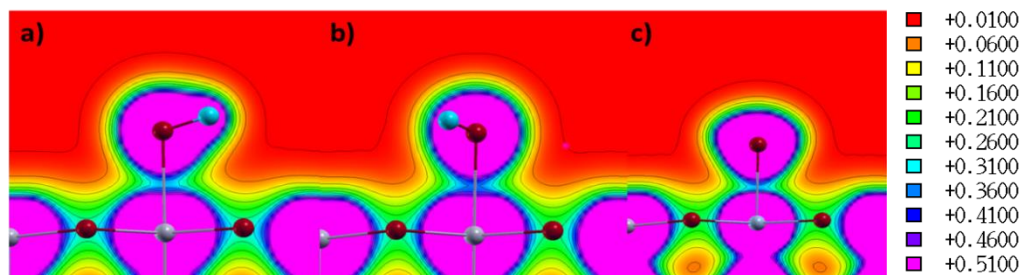


Figure 6. Total electronic density along the O-M plane perpendicular to the surface. a) RuO₂ surface with water adsorbed in 6C site, b) Ru-6D with adsorption in 5C(Ru) and c) Ru-5D with water adsorption in 5C(Co). Scale is shown at right.

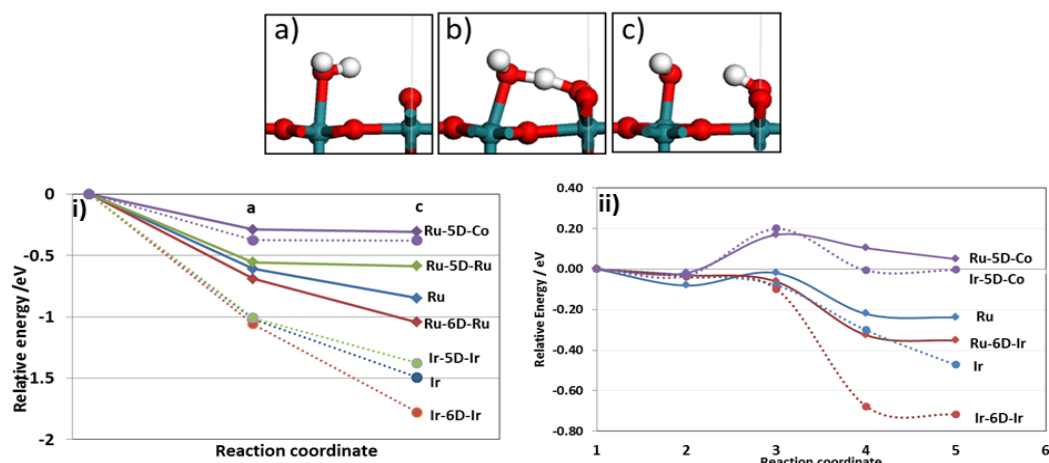


Figure 7. Top: Reaction scheme for the first step of water splitting: a) Water adsorption, b) transition state, and c) formation of OH and H adsorbed. Bottom: i) Adsorption and reaction energy for O-H bond breaking and ii) CNEB calculations for the transition state connecting a and b. Lines are drawn to guide the eye, solid line for Ru-based and dotted line for Ir-based materials. M_1 -xD- M_2 where M_1 is the metal base, x is the site where Co is present as dopant and M_2 is the metal where adsorption occurs.

the first includes structures where OH adsorption is done directly on Co atoms independently of the basic material being Ru or Ir oxide, the second group includes all structures where adsorption is done directly on Ru and the third where adsorption is on Ir sites. As in the case of water, the OH adsorption energy on Co sites is the weakest, so if water adsorption is weak, the formation of OH is even less likely which confirms that Co sites won't participate directly on the evolution reaction. For all sites containing Ru, independently of site, doping or without doping, the adsorption of OH is relatively the same; similarly for all Ir containing surfaces the OH adsorption is similar, but adsorption of OH is always stronger in Ir than in Ru-based surfaces. Therefore, differences in adsorption of OH only depend greatly on whether the adsorption is done directly on Co atoms or in the original Ru or Ir metal sites.

For the O-H bond breaking bigger differences are observed. There are surfaces that lead to an augment of the relative energy from O-H to O + H, i.e. formation energy of atomic O adsorbed on the surface is an en-

dergonic process, while other configurations have a negative change in the relative energy, i.e. an exergonic process for O formation. Many materials present an endergonic reaction energy for O formation including pure oxides and doped structures when the adsorption is directly on Co; however for M-6D systems on both Ir and Ru oxides the process is exergonic, thus there is a driving force only in those structures that allow the formation of adsorbed oxygen. Therefore the effect of the dopant is more likely to be observed in this reduction step. As in the first step this particular structure (Co dopant on 6-coordinate site) presents advantages for the OER in comparison to the process on the pure oxides: 1) A more exergonic process for the breaking of the first O-H bond and 2) an exergonic process for breaking the second O-H bond.

The activation energy for O-H breaking depicted in Figure 8-ii is higher than that observed in Figure 7-ii; considering the exponential dependence of the kinetic parameters on activation energy, it clearly reveals a much more sluggish process. The highest activation barrier (0.56 eV) is observed on pure Ir oxide,

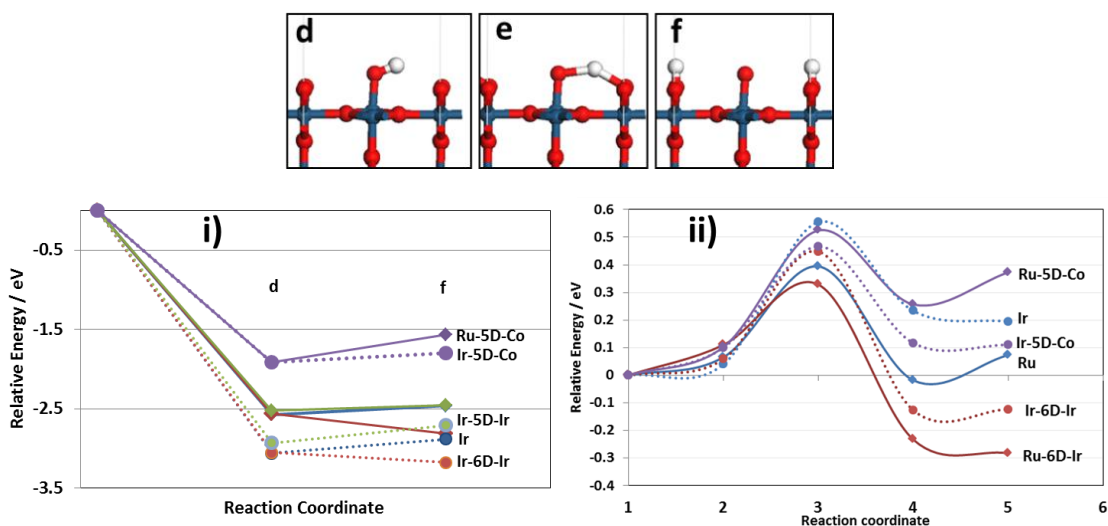


Figure 8. Top: schematic representation of the second OER reduction step, Bottom: i) Adsorption and reaction energy for O-H breaking and ii) Activation energy for O-H breaking. In i) and ii) same line color represents same site, solid and dotted lines represent Ru and Ir-based surfaces respectively. M_1 - x D- M_2 where M_1 is the metal base, x is the site where Co is present as dopant and M_2 is the metal where adsorption occurs

which is also the structure with the highest adsorption energy. Thus, this higher adsorption energy could be responsible of the higher activation energy; on the other hand the activation energy on pure Ru oxide is only 0.39 eV with a weaker OH adsorption energy. By doping the oxides an effect on activation energies is also observed: doping Ir decreases the activation energy whether OH is adsorbed on Co or in Ir. But doping Ru has two opposite effects: doping on the M-6D site decreases the activation energy but when doping on the 5D site and adsorbed directly on Co the activation energy is higher although still lower than that on pure Ir. The effect of doping on the 6D site is observed again in this second step: the O-H reaction energy is endergonic and the activation energy for the same process is decreased.

4. Conclusions

Doping oxides presents a good opportunity to enhance the catalytic activity of electrolysis electrodes towards the OER, we have demonstrated that Co added as dopant in random surface sites during the synthesis has

a significant effect on the electronic properties of the surface which leads to lower OER barriers and higher reaction driving force. Our complete description of the OER in doped Ru and Ir oxides using both experimental and theoretical simulations reveals that the $RuIrCoO_x$ catalyst is more stable in the reaction medium than RuO_2 and IrO_2 catalysts. A Tafel slope around 60 mV dec^{-1} for the $RuIrCoO_x$ suggests that the second H-O breaking is the rate determining step. The simulation of the process indicated that the second OH bond breaking has a higher barrier than the first one, and doping with Co allows higher driving force and a small activation barrier, confirming that this is the rds. New opportunities can be found by allowing doping in specific sites, synthesizing specific structures and changing the dopant concentration and nature.

Acknowledgements

GRS acknowledges CONACYT for support this research with a postdoctoral fellowship. This work was partially supported by IPN mul-

tidisciplinary project SIP-1540/2014 and by Secretaría de Ciencia, Tecnología, e Innovación del DF, SECITI DF, agreement ICYTDF/193/2012. Computational resources from Texas A&M Supercomputer facility, Texas A&M University Brazos HPC cluster, and Texas Advanced Computer Center (TACC) are greatly acknowledged.

References

- [1] J.L. Corona-Guinto, L. Cardeno-Garcia, D.C. Martinez-Casillas, J.M. Sandoval-Pineda, P. Tamayo-Meza, R. Silva-Casarin, R.G. Gonzalez-Huerta, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38** (2013) 12667-12673.
- [2] L.M. Da Silva, J.F.C. Boodts, L.A. De Faria, *Electrochim. Acta*, **46** (2001) 1369-1375.
- [3] J. Polonsky, I.M. Petrushina, E. Christensen, K. Bouzek, C.B. Prag, J.E.T. Andersen, N.J. Bjerrum, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 2173-2181.
- [4] S. Song, H. Zhang, X. Ma, Z. Shao, R.T. Baker, B. Yi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** (2008) 4955-4961.
- [5] A.J. Terezo, E.C. Pereira, *Mater. Lett.*, **53** (2002) 339-345.
- [6] C.P. De Pauli, S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **538** (2002) 145-151.
- [7] J. Cheng, H. Zhang, H. Ma, H. Zhong, Y. Zou, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** (2009) 6609-6624.
- [8] K. Kadakia, M.K. Datta, O.I. Velikokhatnyi, P. Jampani, S.K. Park, P. Saha, J.A. Poston, A. Manivannan, P.N. Kumta, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 3001-3013.
- [9] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, *Nature Materials*, **10** (2011) 780-786.
- [10] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **47** (1993) 558-561.
- [11] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 11169-11186.
- [12] P.E. Blochl, *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 17953-17979.
- [13] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 1758-1775.
- [14] K. Yang, J.J. Zheng, Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, **132** (2010).
- [15] C.-C. Wang, S.S. Siao, J.-C. Jiang, *Langmuir*, **27** (2011) 14253-14259.
- [16] H. Over, *Chem. Rev.*, **112** (2012) 3356-3426.
- [17] K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley, 1992.
- [18] Y. Matsumoto, E. Sato, *Mater. Chem. Phys.*, **14** (1986) 397-426.
- [19] V. Petrykin, K. Macounova, M. Okube, S. Mukerjee, P. Krtil, *Catal. Today*, **202** (2013) 63-69.
- [20] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, *Comput. Mater. Sci.*, **36** (2006) 354-360.
- [21] M. Garcia-Mota, A. Vojvodic, H. Metiu, I.C. Man, H.Y. Su, J. Rossmeisl, J.K. Nørskov, *ChemCatChem*, **3** (2011) 1607-1611.
- [22] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jonsson, *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 9901-9904.
- [23] S.-F. Peng, J.-J. Ho, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35** (2010) 1530-1536.

ANEXO B

QUÍMICA COMPUTACIONAL [36-38]

La mecánica cuántica surge a comienzos del siglo XX como una serie de leyes que describían el comportamiento de partículas muy pequeñas, electrones o moléculas, que la mecánica clásica newtoniana no podía describir acertadamente.

La mecánica cuántica se basa, fundamentalmente, en la ecuación descubierta por el físico austriaco Erwin Schrödinger y la cual lleva en su honor el nombre de ecuación de Schrödinger (B1); esta ecuación tiene la capacidad de describir las propiedades de un sistema cuántico.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{B1})$$

En la ecuación B1, \hat{H} es el operador Hamiltoniano que reúne términos relacionados a la energía cinética de cada electrón, las interacciones energéticas entre cada electrón y los núcleos de los átomos, y la interacción entre los diferentes electrones; Ψ es la función de onda, la cual describe el estado del sistema a través de las coordenadas de los electrones, sin embargo, debido a la naturaleza estadística de la mecánica cuántica, la función de onda describe la probabilidad de encontrar un electrón en alguna parte del sistema; y E es la energía del sistema.

La ecuación B1 posee una gran capacidad descriptiva de los sistemas, no obstante, la solución de esta ecuación es muy complicada y solo se puede resolver analíticamente para el caso del átomo de hidrogeno y con algo de dificultad para el Helio. Por ello, se requieren una serie de aproximaciones que permitan resolver dicha ecuación de la manera más cercana posible a su solución real. Para esto, se han diseñado métodos para resolver y calcular propiedades de

manera aproximada; estos son: métodos de mecánica molecular, semiempíricos y mecano-cuánticos.

Mecánica molecular

Estos métodos establecen una expresión algebraica simple para la energía total del sistema, sin necesidad de calcular una función de onda o la densidad electrónica. Los átomos son descritos como pesos esféricos, donde los electrones se encuentran pegados al núcleo; esto está basado en la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual considera que los electrones por tener un peso aproximadamente 1800 veces menor se mueven mucho más rápido que el núcleo y pueden responder instantáneamente a cualquier movimiento del mismo. Así, la expresión de energía consta de ecuaciones clásicas simples, tales como la ecuación del oscilador armónico con el fin de describir la energía asociada los enlaces (estiramiento, flexión y rotación) y las fuerzas intermoleculares (van der Waals y puentes de Hidrógeno). Todas las constantes en estas ecuaciones se deben obtener a partir de datos experimentales o cálculos *ab initio*. Así, el éxito de este modelo depende en gran medida de las bases de un conjunto de parámetros y funciones llamado “Campo de fuerza”.

Semiempíricos

Estos métodos tratan de proponer soluciones analíticas de ciertos términos de la ecuación de Schrödinger. De esta manera, información, como interacciones entre electrones, son omitidas por completo o aproximadas. Además, este método es parametrizado con el fin de corregir el error producido y acercarse a los valores experimentales. La ventaja de este método es que es mucho más rápido que los *ab initio*. La desventaja es que los resultados pueden ser equívocos debido a que dependen mucho de sí la molécula que está siendo estudiada es similar a las que están parametrizadas en las bases de datos.

Mecano-cuánticos

Entre estos se encuentran los *ab initio* y la teoría del funcional de densidad:

Métodos *ab initio*

Los métodos *ab initio* (del latín “desde el comienzo”) usan un Hamiltoniano muy preciso basándose en leyes de mecánica cuántica y los únicos datos experimentales que tiene en cuenta son algunas constantes físicas fundamentales. Sin embargo, este método no garantiza la exactitud pues está basado en aproximaciones de Hartree-Fock, en el cual no incluye la repulsión electrón-electrón. Además, considera que cada electrón experimenta un potencial idéntico con respecto al núcleo, que es función únicamente de las distancias entre estos (aproximación de campo central).

DFT

La DFT (teoría del funcional de densidad) es considerada un método *ab initio* dado que no incluye información experimental. Está basada, fundamentalmente, en dos teoremas matemáticos probados por Kohn y Hohenberg, y un conjunto de ecuaciones derivadas por Kohn y Sham a mediados de los 60s. El primer teorema anuncia que: “el estado fundamental de energía de la ecuación de Schrödinger es un funcional ([]) único de la densidad de electrones, $n(\mathbf{r})$ ”. Es decir, la energía, E , puede ser representada como $E[n(\mathbf{r})]$. Así, DFT permite calcular todas las propiedades mediante la densidad electrónica, la cual es función únicamente de las coordenadas espaciales, $n(\mathbf{r})=n(x, y, z)$.

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn define que si el verdadero funcional fuese conocido, entonces se podría variar la densidad electrónica haya que la energía del funcional sea mínima, lo cual da una manera de encontrar la densidad electrónica correspondiente. Este teorema puede ser escrito en función de la función de onda de un solo electrón, ψ_i , pues la densidad electrónica está dada

por $2 \cdot \sum_i \psi_i^*(r) \psi_i(r)$, donde el * denota el conjugado de la función de onda (ésta tiene forma compleja). Entonces, el funcional puede ser separado en dos partes, (B2).

$$E[\{\psi_i\}] = E_{\text{conocido}}[\{\psi_i\}] + E_{\text{XC}}[\{\psi_i\}] \quad (\text{B2})$$

La parte conocida corresponde a: la energía cinética, las interacciones Columbinas entre: núcleos y electrones, entre pares de electrones y entre pares de núcleos. El termino desconocido, $E_{\text{XC}}[\{\psi_i\}]$, es el funcional de intercambio correlación, y está definido para incluir todo los efecto dos de la mecánica cuántica que no son incluidos en el término conocido.

Hasta ese momento no se tenía aún un panorama claro. Fue, entonces, cuando Kohn y Sham mostraron que la tarea de encontrar la correcta densidad electrónica podía ser expresada en una manera que implicaba resolver un conjunto de ecuaciones en las cuales cada ecuación involucraba un solo electrón. Las ecuaciones de Kohn-Sham tienen la forma:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{\text{XC}}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{B3})$$

La ecuación B3, tiene una forma similar a la ecuación de Schrödinger, solo que esta no tiene sumatorias, ya que es para un solo electrón. El primer término de la izquierda corresponde a la energía cinética (\hbar es la constante de Plank y m la masa de un electrón); V define la interacción entre los núcleos y electrones, V_H es el potencia de Hartree, el cual define las repulsiones entre electrones; y V_{XC} es la derivada del funcional intercambio correlación. Con todo esto se puede plantear un algoritmo (auto-consistente) de solución:

1. Definir una densidad inicial, $n(r)$
2. Resolver las ecuaciones B3, usando la $n(r)$ del paso anterior, para encontrar las funciones de onda de cada partícula, $\psi_i(r)$
3. Calcular un nuevo $n(r) = 2 \cdot \sum_i \psi_i^*(r) \psi_i(r)$.

4. Comparar el nuevo $n(r)$ con el anterior, si son igual entonces esta densidad electrónica corresponde a la del estado fundamental, por lo que se puede calcular la energía total. Si son diferentes, entonces el valor de la densidad debe ser actualizado e ir al paso 2.

Lo anterior se puede hacer si se conoce el funcional intercambio correlación. Sin embargo, la verdadera forma del funcional intercambio correlación, que permita garantizar el segundo teorema de Hohenberg-Kohn, aún no se conoce. Por lo que se hace necesario utilizar funcionales aproximados; entre lo más usados se encuentran: la aproximación de densidad local (LDA), el cual es definido usando solo la densidad electrónica en cada punto; y la aproximación de gradiente generalizada (GGA) la cual incluye, además de la densidad local, el gradiente de la densidad electrónica. Hay varios funcionales GGA que difieren por la manera en como es agregado el termino del gradiente, los más comunes son el Perdew-Wang (PW91) y el Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

Cálculos básicos usando métodos computacionales

Algunos de los cálculos esenciales que se pueden hacer mediante los métodos computacionales son:

Cálculo de la Energía en un Punto

Esto solo permite conocer la energía de un sistema en cierta configuración, sin embargo, no siempre representa el estado más estable del mismo.

Optimización Geométrica (relajación del sistema)

La optimización geométrica se utiliza para localizar la conformación más estable de un modelo. Es un proceso iterativo y comienza con una geometría inicial y sigue el siguiente esquema:

1. Se calcula la energía en un punto para la geometría de partida.

2. Se cambian las posiciones de un conjunto de átomos y se calcula la energía de la nueva conformación (la primera o segunda derivada de la energía, según el método, con respecto a las coordenadas atómicas determina cuanto y en qué dirección se debe cambiar la geometría)
3. Se determina de nuevo la energía y sus derivadas y el proceso continúa hasta que se alcanza la convergencia que se fijó, terminando en ese momento el proceso de minimización de la energía.

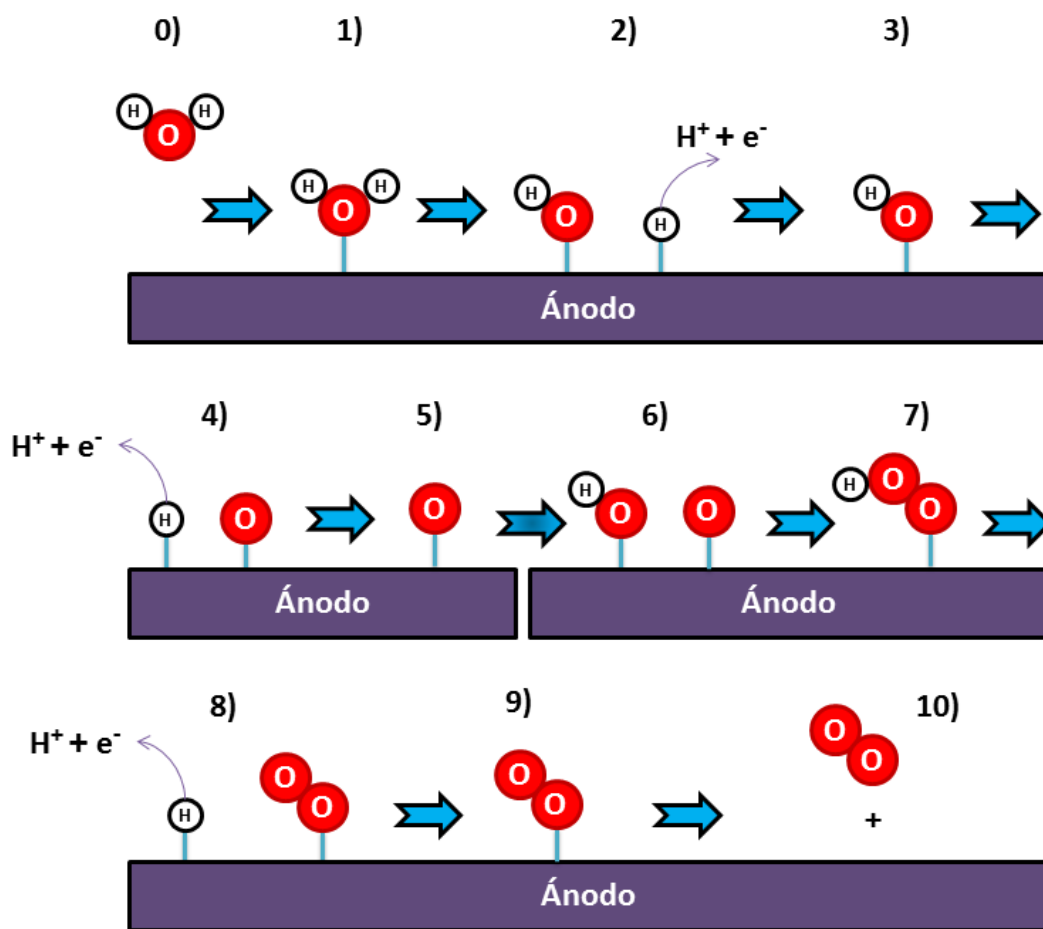
Cálculo de propiedades

Consiste en la predicción de determinadas propiedades físicas y químicas, tales como la carga, momento dipolar, calor de formación, entre otras.

ANEXO C

MECANISMO DE REACCIÓN USADO PARA EL ESTUDIO DE LA OER

Figura C1. Esquema del mecanismo de reacción usado para este estudio.

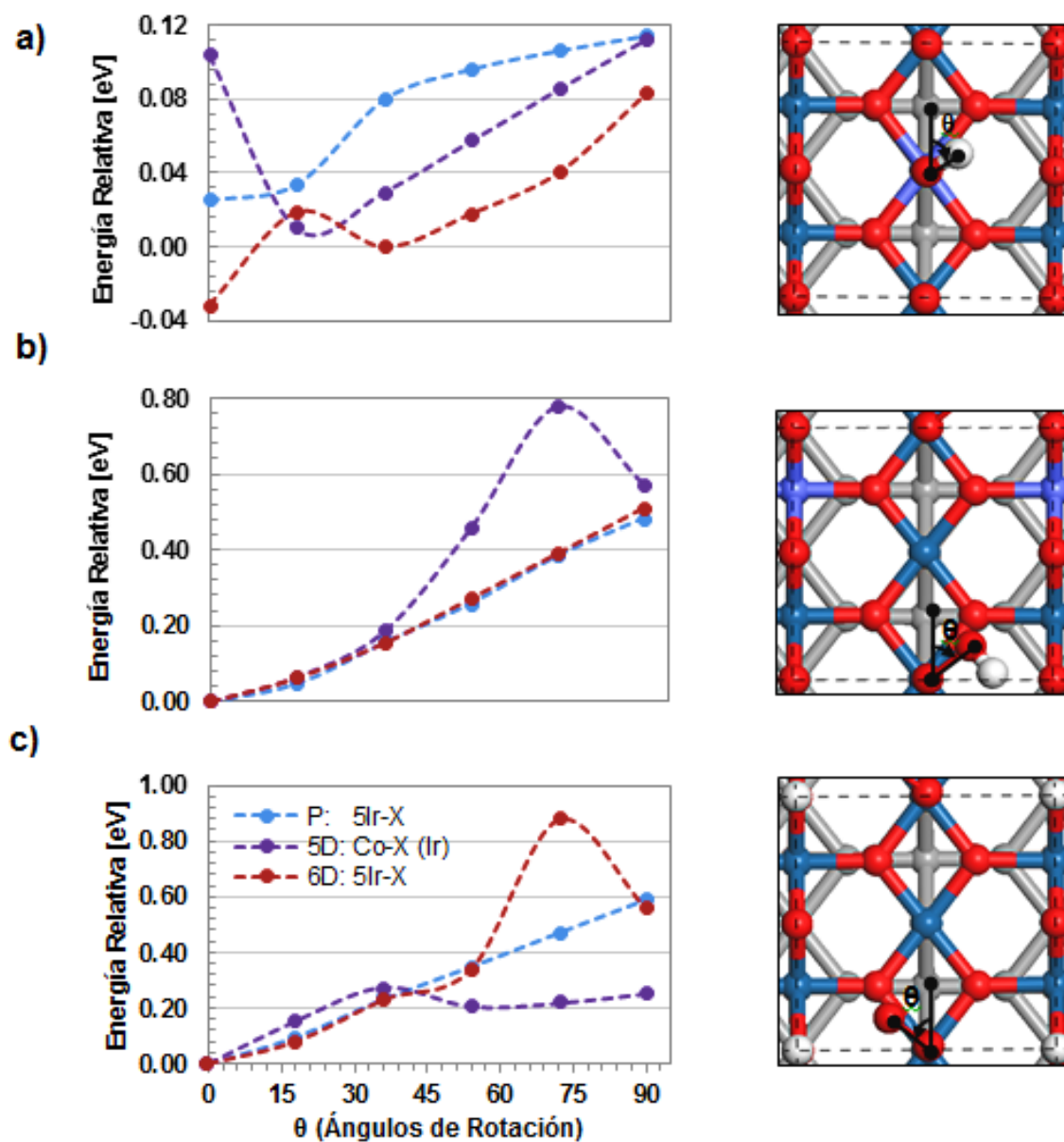


- | | |
|--|---|
| <p>0) Agua y superficie sin contacto.</p> <p>1) Adsorción de una molécula de agua</p> <p>2) Ruptura del primer enlace O-H del agua.</p> <p>3) Adsorción de OH, ya que la etapa de transferencia del protón y electrón no se estudian.</p> <p>4) Ruptura del segundo enlace O-H</p> | <p>5) Adsorción de oxígeno atómico.</p> <p>6) Dos intermediarios de reacción adsorbidos en el mismo instante.</p> <p>7) Formación del grupo OOH</p> <p>8) Ruptura del enlace O-H del grupo OOH.</p> <p>9) Adsorción de oxígeno molecular.</p> <p>10) Desorción del oxígeno molecular.</p> |
|--|---|

ANEXO D

EFECTO DE LA ROTACIÓN DE LOS ADSORBATOS: OH, OOH Y O₂

Figura D1. Izquierda: influencia de la rotación de las especies sobre la energía; derecha: esquemas de los diferentes adsorbatos y como fue medido el ángulo en cada caso: a) OH, b) OOH y c) O₂. Capa superior y los adsorbatos, en color; las esferas de color azul, violeta, blanco y rojo representan los átomos de Ir, Co, H y O, respectivamente. La X representa a OH, OOH y O₂, adsorbidos en el sitio y estructura correspondiente. La energía relativa es la calculada para cada rotación menos la energía de la estructura usadas para el estudio de la OER.



ANEXO E

RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS DE ESTADOS DE TRANSICIÓN

Figura E1. Estados de transición para conectar b) y c) de la Figura 5 (ruptura del enlace O-H del OOH). Estos resultados son para las superficies basadas en RuO_2 . La X representa la especie adsorbida sobre el sitio y superficie indicada. 0 y 4 corresponden a reactivos (b) y productos (c), respectivamente. 1, 2 y 3 son las imágenes intermedias (estados de transición). Las líneas son dibujadas para guiar la vista.

