



RELACIONES ESTRUCTURA – REACTIVIDAD DE MATERIALES  
ANÓDICOS EN LA ELECTROCOMBUSTIÓN DE DERIVADOS  
FENÓLICOS, POR RADICALES HIDROXILO EN MEDIO ACUOSO

---

Tesis que presenta

**Raciel Jaimes López**

Para obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)**

Bajo la dirección de:

Dr. Ignacio González Martínez

Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas

MÉXICO, CDMX. FEBRERO DEL 2017



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

Nº: 00129

Matrícula: 2121800353

RELACIONES ESTRUCTURA -  
REACTIVIDAD DE MATERIALES  
ANÓDICOS EN LA  
ELECTROCOMBUSTIÓN DE  
DERIVADOS FENÓLICOS, POR  
RADICALES HIDROXILO EN MEDIO  
ACUOSO.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:00 horas del día 24 del mes de febrero del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. MANUEL EDUARDO PALOMAR PARDAVE  
DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ  
DRA. ANA MARIA MARTINEZ VAZQUEZ  
DR. LUIS ANTONIO PEREZ LOPEZ  
DR. JOEL IRETA MORENO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: RACIEL JAIMES LOPEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

*Aprobar*

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



*Raciél Jaimes López*

RACIEL JAIMES LOPEZ  
ALUMNO

REVISÓ

*Lic. Julio César de Lara Isassi*  
LIC. JULIO CÉSAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

*Dr. José Gilberto Córdoba Herrera*  
DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

*Dr. Manuel Eduardo Palomar Parlave*  
DR. MANUEL EDUARDO PALOMAR PARDAVE

VOCAL

*Dr. Ignacio González Martínez*  
DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ

VOCAL

*Dr. Ana María Martínez Vázquez*  
DRA. ANA MARIA MARTINEZ VAZQUEZ

VOCAL

*Dr. Luis Antonio Pérez López*  
DR. LUIS ANTONIO PEREZ LOPEZ

SECRETARIO

*Dr. Joel Ireta Moreno*  
DR. JOEL IRETA MORENO

## Contenido

Publicaciones producto de esta tesis.....	4
Agradecimientos.....	5
Resumen.....	6
Abstract.....	8
CAPÍTULO 1.....	10
Introducción.....	10
CAPÍTULO 2.....	13
Antecedentes.....	13
2. Generalidades del tratamiento de efluentes industriales.....	14
2.1 Celda electroquímica de electrodegradación orgánica.....	15
2.2 Oxidación orgánica indirecta por formación de radicales hidroxilo in situ.....	16
2.3 Mecanismo de reacción. Hipótesis de Comninellis.....	18
2.4 Breve introducción al estudio experimental de reacciones electroquímicas.....	20
2.4.1 Corriente y potencial eléctrico en una celda electroquímica.....	20
2.4.2 Área electroactiva y resistencia de la película.....	26
2.5 Modelos teóricos y métodos de química cuántica en electroquímica.....	29
2.5.1 Modelo microscópico de Marcus.....	33
2.5.2 Modelo de distribución de estados energéticos de Gerischer.....	36
2.5.3 Potencial absoluto de electrodo.....	39
2.5.4 Acercamiento por química cuántica computacional.....	45
2.5.5 Método del Electrodo de Hidrógeno Computacional (CHE).....	49
2.6 Sólidos cristalinos e implementación de la Teoría del funcional de la densidad (DFT) en el estudio de su estructura electrónica.....	53
2.6.1 Estructura de sólidos cristalinos.....	53
2.6.2 Resolución de la estructura electrónica con funciones de onda.....	63
2.6.3 Teoría del funcional de la densidad.....	67
2.6.4 DFT en sólidos.....	77
2. 7. Hipótesis del trabajo de investigación doctoral.....	81
2. 7 Objetivo General del trabajo de investigación doctoral.....	81
CAPÍTULO 3.....	83

Generación de modelos de superficie para los sólidos considerados como electrodos para la oxidación de agua .....	83
3.1 Diamante dopado con boro.....	84
Detalles computacionales para el modelo de diamante dopado con boro .....	86
3.2 modelado de diferentes coberturas en la superficie del BDD. ....	90
3.3 Óxidos metálicos (SnO <sub>2</sub> , PbO <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub> , RuO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> ). ....	92
3.4 Modelado de diferentes coberturas en los óxidos metálicos. ....	94
CAPÍTULO 4 .....	97
Resultados y Discusión.....	97
4.1 Diamante dopado con boro.....	98
4.1.1 Estabilidad del BDD en función de la posición del boro en diferentes capas de carbono. ....	98
4.1.2 Densidad de estados .....	99
4.1.3 Estados superficiales ocupados en función de la posición del boro.....	101
4.1.4 Estados superficiales desocupados en función de la posición del boro.....	102
4.1.5 Adsorción de la molécula de agua.....	103
4.1.6 Adsorción del radical hidroxilo.....	105
4.1.7Efecto de la introducción de las contribuciones térmicas en los cálculos energéticos.....	108
4.2 Estructuras optimizadas de menor energía con diferentes grados de cobertura de agua y radical hidroxilo.....	109
4.3 Energía de adsorción del agua y del radical hidroxilo en los diferentes modelos de superficie. ....	111
4.4 Reactividad de los radicales hidroxilo y potencial de electrodo necesario para su formación a partir de la oxidación del agua. ....	113
CAPÍTULO 5 .....	118
Conclusiones y perspectivas.....	118
BIBLIOGRAFÍA .....	120

## Publicaciones producto de esta tesis

Jaimés-López, R.; Vázquez-Arenas, J.; González, I.; Galván, M. Delimiting the boron influence on the adsorptive properties of water and  $\bullet\text{OH}$  radicals on H-terminated boron doped diamond catalysts: A Density Functional Theory analysis. *Surface Science*, Vol. 653, pp 27–33 (2016).

Jaimés, R.; Vázquez-Arenas, J.; González, I.; Galván, M. Theoretical evidence of the relationship established between the  $\text{HO}\bullet$  radicals and  $\text{H}_2\text{O}$  adsorptions and the electroactivity of typical catalysts used to oxidize organic compounds. *Electrochimica Acta*. Vol. 229, pp 345-351 (2017).

## Agradecimientos

Son tantas las personas que me han apoyado en mi trayecto de doctorado, que ofrezco disculpas por adelantado por si omito a alguien.

Mi familia: mi esposa Lupita, mis hijos Leonardo César y Lía Itzel.

A mi mamá Tere, Don Aris, y mi hermano Hidilberto.

Mis compañeros y amigos, Edgar Carrera, Héctor Ortiz, Copytzy Cruz, Dora Alicia García Alicia-Paquita, Verito, Anita, Paco, Isaac, Reyna, Luciano, Ilda, Josué, Marcela, Greg, Carlos, Marbella, Mary, Hilda, Jaqueline, Lupe, Charly, Próspero, Memo, Miguel Angel, Obdulia, Cinthia y varios más por soportar trabajar al lado mío por tantos años.

A mis asesores, que dieron lo mejor de sí para guiarme por mejores rumbos que los que mi inspiración alcanzaba: El Dr. Ignacio González Martínez, el Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas.

Especialmente quiero agradecer al Dr. Marcelo Galván, cuyo apoyo fue fundamental para llevar a buen término esta tesis.

Gracias al CONACYT, honorable institución mexicana que con los recursos del pueblo, hace posible el desarrollo científico del país.

## Resumen

La estructura química del ánodo ha mostrado ser el factor que tiene mayor impacto en la mineralización electroquímica de contaminantes orgánicos (oxidación de compuestos orgánicos hasta formar  $\text{CO}_2$ ) en medio acuoso. En procesos de mineralización basados en la generación de radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), el material de referencia es el diamante dopado con boro, BDD por sus siglas en inglés. La sustitución del BDD por un material con actividad similar, pero de mucho menor costo de fabricación, se ha visto impedida por la inestabilidad, y menor capacidad electrocatalítica de los materiales propuestos; encontrar sustitutos permitiría la implementación industrial de estos procesos de remediación ambiental. Del análisis del comportamiento experimental de diversos sistemas, se ha planteado la hipótesis de que una característica clave para el desempeño de estos ánodos está asociada a la energía de adsorción del radical  $\bullet\text{OH}$  en la superficie del ánodo; por lo que la evaluación de esta energía sería la piedra angular del desarrollo de nuevos ánodos. La complejidad intrínseca del fenómeno electroquímico, ha impedido la cuantificación tanto de la energía de adsorción como de reacción de los radicales formados, y por tanto, de la evaluación no ambigua de los materiales anódicos. Por tal motivo, la correlación estructura-reactividad necesaria en la electrocombustión ha quedado a nivel intuitivo en la literatura. Los métodos computacionales de química cuántica se presentan como una alternativa para el estudio de energías de adsorción y de reacción, pero desafortunadamente no han sido considerados en el estudio de estos fenómenos, debido a que el sistema a modelar exhibe retos importantes, y a que no existe al día de hoy, una propuesta universalmente aceptada del modelado de interfaces electroquímicas. En este trabajo se utilizan metodologías computacionales fundamentadas en principios electroquímicos, pero de aplicación simple, considerando la estructura electrónica ampliamente conocida de los materiales, así como las etapas elementales asociadas a formación de  $\bullet\text{OH}$  en las superficies de éstos. De esta manera, en este trabajo se demuestra que por métodos ab-initio es posible acceder a la dependencia de la estructura electrónica con la reactividad superficial hacia la generación de radicales hidroxilo, tanto del BDD con terminación en hidrógeno, como de los óxidos más empleados en la técnica de electrodegradación. Se discute el uso de este tipo de evaluaciones, hacia el diseño de nuevos materiales anódicos,

para la mineralización electroquímica, así como el empleo de las técnicas computacionales más populares, actualmente usadas, para modelar reacciones electroquímicas. De ellas, dos fueron empleadas en esta tesis (electrodo de hidrógeno computacional y relaciones lineales de energía libre de Gibbs), mostrando ser capaces de distinguir entre materiales activos y no activos para la oxidación de agua (p. ej. evolución de  $O_2$ ). Además, específicamente, se establece el impacto de la presencia de boro como dopante en el BDD, concluyendo que el efecto más favorable para la generación de radicales hidroxilo reactivos es una superficie con dopaje sustitucional en la segunda capa de átomos de carbono; mientras que la presencia de átomos de boro en capas más profundas, rápidamente asemeja el comportamiento del diamante sin dopar. De igual manera, el efecto lateral de la presencia del B es significativo únicamente en los primeros vecinos en la superficie. Se reproduce también la naturaleza hidrofóbica de la superficie del BDD terminada en H, así como la participación del boro en la generación de conductividad eléctrica en el diamante, mediante la determinación de la densidad de estados del material. Además, se determina la energía de adsorción del  $\bullet OH$ , para coberturas del 50 y 100% en el BDD y sobre las superficies más estables de óxidos metálicos con estructura tipo rutilo; encontrándose que dicha energía sigue la secuencia:  $IrO_2 > RuO_2 > SnO_2 \approx TiO_2 \approx PbO_2 > BDD$ , tendencia que correlaciona adecuadamente, con las observaciones experimentales conocidas de manera indirecta. Adicionalmente, se determinó, que la energía de reacción de los radicales adsorbidos, frente a una molécula orgánica modelo (catecol), presenta la tendencia contraria:  $IrO_2 < RuO_2 < SnO_2 \approx TiO_2 \approx PbO_2 < BDD$ , tendencia que también es conocida experimentalmente para la oxidación de materia orgánica en general. De igual forma, se demuestra que las tendencias de reactividad analizadas no cambian si el cálculo se realiza a partir de energías electrónicas (o internas), o si se involucra la adición de contribuciones térmicas, para el cálculo de la energía libre, simplificando el esfuerzo computacional necesario para la búsqueda de nuevas estructuras para la oxidación orgánica.

## Abstract

The chemical structure of dimensionally stable anodes (DSA) has been acknowledged as the most important factor in the electrochemical mineralization of organic contaminants (e.g. CO<sub>2</sub> conversion) in aqueous media. In electrochemical combustion relying on the generation of hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}$ ), the state-of-art catalyst is Boron Doped Diamond (BDD). Its replacement using a low-cost material displaying similar activity has not been achieved due to the instability and lower electrocatalytic capacity of proposed materials. Indeed, the implementation of wastewater treatment processes at industrial levels demands the search of new electrocatalysts with enhanced properties. From the experimental assessment of multiple candidate systems, it has been proposed that an overriding factor affecting the performance of these anodes is associated with the adsorption energy of  $\bullet\text{OH}$  on the anode surface, whence the evaluation of this energy is decisive to develop new electrocatalysts. To this concern, the intrinsic complexity of the electrochemical phenomena has hindered the quantification of both adsorption and reaction energies of formed radicals, consequently, there persists an ambiguous evaluation of the electrocatalytic behavior of the materials. The structure-reactivity relationship towards electrocombustion has been only intuitively established in the literature. Computational methods in quantum mechanics are a novel alternative for the determination of the adsorption and reaction energies, but unfortunately, they have not been considered in the study of similar phenomena since this particular system exhibits important challenges, including the inexistence of a methodology to tackle electrochemical interfaces (e.g. charge transfer). Thus, this study aims to use computational methods based on electrocatalytic principles, with a broadly reported crystal structure of the materials and rate-determining steps controlling the formation of  $\bullet\text{OH}$  on their surfaces, demonstrating that it is possible to have access to information revealing the dependence of the electronic structure with the surface reactivity of BDD with hydrogen termination, and typical oxides utilized to generate the radicals of interest. The use of this method is profoundly discussed towards the design of new anode materials to perform the electrochemical mineralization, as well as the

use of emblematic computational methods to account for electrochemical reactions. These methods include the computational hydrogen electrode and linear Gibbs energy relationship (LGER), which were able to discriminate between active and inactive materials for water oxidation (i.e. oxygen evolution reaction). In addition, the role of B doping was established for BDD, concluding that the more favorable effect to generate  $\bullet\text{OH}$  is a catalyst surface with substitutional doping in the second layer of C atoms, while the presence of B in deeper layers resemble the behavior observed for undoped diamond. Likewise, the lateral effect of B is only significant for neighbor atoms on the surface. The hydrophobic nature of BDD surface terminated in hydrogen is also reproduced, as well as the influence of B in the electronic conductivity of diamond throughout the computation of the density of states (DOS) of the electrocatalyst. The adsorption energies for  $\bullet\text{OH}$  are calculated for coverages of 50 and 100 % on BDD, and on the most stable surfaces of multiple metallic oxides with Rutile-type structure, showing the following sequence:  $\text{IrO}_2 > \text{RuO}_2 > \text{SnO}_2 \approx \text{TiO}_2 > \text{PbO}_2 > \text{BDD}$ . This trend adequately correlate the experimental observations indirectly determined. The final part of this study is focused on calculating the reaction energies of adsorbed radicals against an organic compound (catechol) as case study, presenting an opposite tendency:  $\text{IrO}_2 < \text{RuO}_2 < \text{SnO}_2 \approx \text{TiO}_2 < \text{PbO}_2 < \text{BDD}$ , well-known experimental trend for organic matter oxidation. Likewise, the analyzed reactivity trends do not considerably vary if the calculations are performed using electronic or internal energies, or whether the addition of thermal contributions are involved for the computation of the Gibbs free energy values. This finding confirms that the search and design of novel electrocatalysts to conduct the organic oxidation can be performed using this former approach.

# CAPÍTULO 1

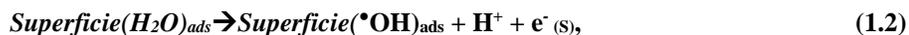
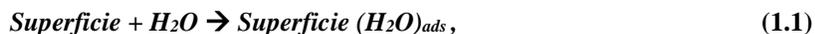
## Introducción

La mayoría de los contaminantes orgánicos recalcitrantes del agua, son considerablemente nocivos para los seres vivos, y ocasionan daños irreparables al medio ambiente<sup>1,2</sup>. En México, el gobierno y la iniciativa privada, han priorizado el desarrollo industrial y la generación de riquezas a expensas del medio ambiente, causando impactos importantes en la salud humana. Existe, por tanto, la necesidad de desarrollar tecnologías económicas, compactas y eficientes, con viabilidad de implementación industrial. Los métodos electroquímicos de tratamiento del agua presentan múltiples ventajas sobre los demás; sin embargo, para lograr un funcionamiento adecuado y redituable, deben optimizarse las variables que controlan su funcionamiento e impactan el costo del proceso, utilizando una base teórica sólida. La investigación efectuada en las últimas dos décadas en términos de la oxidación electroquímica para la mineralización de contaminantes orgánicos del agua, en ausencia de sales de cloruros (que involucra otro mecanismo), ha demostrado avances importantes, habiéndose demostrado, que la selección del ánodo, determina en gran medida, el mecanismo y tipo de reacciones químicas que ocurren en el tratamiento<sup>3-8</sup>. Los ánodos más estudiados para este fin son el platino, el grafito y los óxidos: PbO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, soportados en Titanio<sup>9</sup>, además de diamante dopado con boro (BDD). De ellos, el BDD, el PbO<sub>2</sub> y el SnO<sub>2</sub> han tenido el mejor desempeño en la conversión de moléculas orgánicas a CO<sub>2</sub>, por la generación de radicales hidroxilo ( $\bullet$ OH) a partir de la electrooxidación de agua, pero enfrentan dificultades técnicas que limitan fuertemente su implementación masiva: el alto costo de fabricación del BDD, la susceptibilidad a la disolución del plomo en el electrolito, o la alta resistividad y tiempo de vida útil muy corta del SnO<sub>2</sub><sup>10</sup>. El IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> o el Pt, son ejemplos de ánodos que no presentan capacidades de electrocombustión por radicales hidroxilo, debido a que catalizan la reacción de evolución de O<sub>2</sub>, reacción parásita en la formación de  $\bullet$ OH. La búsqueda de nuevos materiales capaces de mejorar el desempeño de los ya conocidos, requiere entender los parámetros determinantes del comportamiento de éstos. A pesar de que ha sido posible establecer modelos cinéticos semiempíricos basados en transporte de masa, generación de especies intermediarias en el electrodo, o en modelos con transporte masa y reacciones superficiales<sup>11</sup>, que permiten describir la respuesta de técnicas electroquímicas, para la mayoría de los electrodos mencionados, persiste una falta de investigación dirigida a la elucidación, de cómo la naturaleza química de los electrodos determina decisivamente las

reacciones que se llevan a cabo. Esta carencia es debida a las múltiples limitaciones para determinar la cinética de los procesos electroquímicos ( p.ej. concentraciones superficiales, consideraciones sobre las propiedades de los materiales) , y que a pesar del desarrollo de modelos a primeros principios, éstos son incorporados junto con parámetros semiempíricos, tales como velocidades de reacción, que consideran de manera superficial algunos de los eventos fisicoquímicos relacionados con barreras de activación (tales como adsorciones, transferencia de carga, desolvatación, nucleación). Específicamente, las técnicas de modelado teórico, de primeros principios, son muy útiles para estudiar reacciones electroquímicas desde el punto de vista molecular, y han sido incorporadas con éxito en los últimos 15 años<sup>12-21</sup>; sin embargo, aún no han sido aprovechadas en el tema de la electrodegradación orgánica.

De aquí, surge la necesidad de plantear el estudio de las propiedades que debe tener un material para ser considerado como un candidato fuerte para la mineralización orgánica a través de la formación de radicales hidroxilo.

En principio, este trabajo se enfoca en el estudio termodinámico de las tres etapas decisivas del proceso de electro-oxidación por radicales hidroxilo:



donde la superficie puede ser BDD, SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, por lo que el estudio abarca tanto materiales catalíticos para la producción de este tipo de radicales, como superficies no catalíticas. El sufijo ads, indica una adsorción, y ORG, denota una especie orgánica contaminante. Específicamente, se ha seleccionado el catecol como orgánico modelo, debido a que la substitución OH en la posición *orto* del fenol, hace particularmente difícil su reacción con el radical. La intención del trabajo es determinar procedimientos teóricos, que permitan reproducir las tendencias en reactividad experimental hacia la electrodegradación, de estos materiales, y relacionarlas con características electrónicas intrínsecas de ellos, contribuyendo a la generación de una guía metódica hacia el diseño de nuevos materiales.

# CAPÍTULO 2

## Antecedentes

## 2. Generalidades del tratamiento de efluentes industriales

Existen varios procedimientos generales para la destrucción de orgánicos contenidos en efluentes industriales<sup>10</sup>:

- 1) Métodos fisicoquímicos: adsorción, coagulación, filtración, intercambio iónico.
- 2) Métodos químicos: ozonación, ión hipoclorito.
- 3) Procesos de oxidación avanzada: fenton, fotocátalisis.
- 4) Tratamientos microbiológicos: lodos activados, cultivos mixtos, cultivos puros.
- 5) Descomposición enzimática.
- 6) Métodos electroquímicos: electrocoagulación, electro-oxidación indirecta con oxidantes fuertes, métodos electroquímicos foto-asistidos y oxidación electroquímica directa.

Varias de las técnicas mencionadas anteriormente ya han sido implementadas para la eliminación de determinados grupos orgánicos; sin embargo, la mineralización electroquímica presenta dos ventajas potenciales (en un proceso optimizado) que la destacan sobre las demás debido a su naturaleza, y que la convierten en el candidato idóneo para llevar a cabo la destrucción de contaminantes orgánicos:

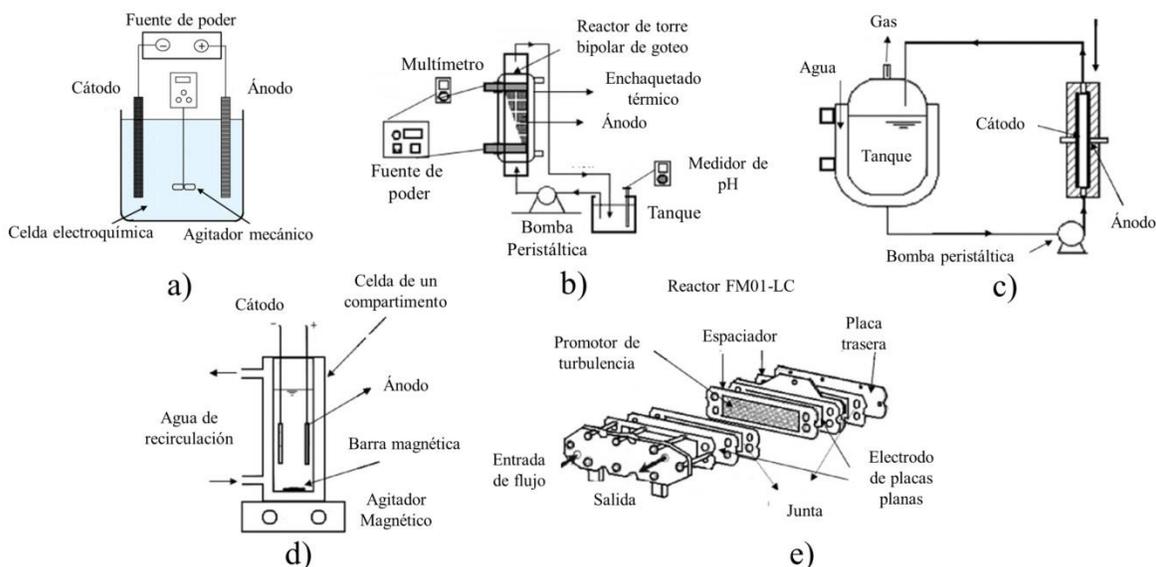
- 1) No utilizar otro reactivo además de un consumo razonable de electricidad.
- 2) No generar subproductos diferentes del CO<sub>2</sub>.

Además, de la susceptibilidad a la automatización, selectividad, seguridad y versatilidad características de los procedimientos electroquímicos.

Los avances en la aplicación práctica de la técnica de oxidación electroquímica incluyen el tratamiento de fenol, clorofenoles, nitrofenoles, cresol, naftol, bisfenol, cloroguayacol, estradiol, y muchos otros orgánicos, en diferentes escenarios experimentales<sup>3-8</sup>.

## 2.1 Celda electroquímica de electrodegradación orgánica.

El dispositivo empleado, consiste básicamente en un recipiente o celda en el que está contenido el efluente contaminado, y donde se introducen dos electrodos (cátodo y ánodo) a través de los cuales se aplica una corriente eléctrica, que genera una polarización inversa en cada uno de ellos. La **figura 2.1.1a y 2.1.1d** muestra el esquema básico del reactores de lote electroquímico, así como otros empleados en la técnica electroquímica, tal como los mencionan Martínez-Huitle y colaboradores<sup>10</sup>; reactores semicontínuos: reactor con electrodos bipolares (**figura 2.1.1b**), placas paralelas (**figura 2.1.1c y 2.1.1e**). Los diseños mostrados en las **figuras 2.1.1c y 2.1.1e**, son especialmente importantes para controlar el régimen de transferencia de masa, distribución de corriente y potencial, así como disminuir el potencial de celda gracias a la pequeña separación que hay entre los electrodos (descenso de la resistencia en el sistema), lo cual permite llevar a cabo un escalamiento adecuado a escalas mayores.



**Figura 2.1.1. Esquemas de celdas de electrodegradación orgánica. a) Celda básica, b) reactor de electrodos bipolares, c) celda de un solo compartimento de placas paralelas, d) reactor tipo tanque agitado, de un solo compartimento y enchaquetado térmico, e) reactor de tipo filtro-prensa FM01-LC (figura adaptada<sup>10</sup>).**

La efectividad del tratamiento depende de varios factores: potencial de celda, densidad de corriente, hidrodinámica, temperatura, naturaleza y concentración del agente orgánico,

presencia de otras especies químicas, pH y lo más importante, la naturaleza del electrodo que actúa como ánodo (electrodo polarizado y en donde se llevan a cabo los procesos de oxidación). Muchos materiales han sido evaluados en las últimas décadas, como materiales anódicos en términos de su estabilidad mecánica, química y electroquímica, alta actividad para la oxidación orgánica y costo, por ejemplo:

- 1) Para degradar diversos colorantes,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Ti/Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ ,  $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Tu}_{0.7}\text{O}_2$ , Pt, carbón activado, grafito, polipirrol<sup>10</sup>.
- 2) Fenol, a partir de Ta/  $\text{PbO}_2$ , Ti /( $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ )/  $\text{PbO}_2$ , Pb/  $\text{PbO}_2$ <sup>22,23</sup>, Pt<sup>1,24</sup>, Ti/ $\text{IrO}_2$ <sup>25</sup>, acero inoxidable<sup>26</sup>, espuma de Ti con recubrimiento de  $\text{SnO}_2$  dopado con Sb<sup>27</sup>, carbón activado con acero<sup>28</sup>, Ti-platinizado/  $\text{PbO}_2$  dopado con Co y/o F<sup>29</sup>.
- 3) 4-clorofenol con Ti / Ti/ $\text{TiO}_2$  y  $\text{RuO}_2$ <sup>4,30</sup>, Ti/  $\text{IrO}_2$ <sup>31</sup>.
- 4) Pentaclorofenol con carbón pirolítico, carbón vítreo, Au y Pt<sup>5</sup>.
- 5) 4-diclorofenol con Ti/ $\text{IrO}_2$ / $\text{RuO}_2$ / $\text{TiO}_2$ <sup>7</sup>.
- 6) P-metoxifenol y p-nitrofenol con Sb-  $\text{SnO}_2$ <sup>3</sup>.
- 7) Orto, meta y para-nitrofenol y 2,6-dinitrofenol, 2,5-dinitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2,4,6-trinitrofenol con Ti/Bi- $\text{PbO}_2$ <sup>2,32,33</sup>.

Además, el BDD (boro dopado con diamante), ha sido utilizado para gran diversidad de contaminantes, y ha brindado los mejores resultados como ánodo, en términos de parámetros como decaimiento de la demanda química de oxígeno (COD), de carbono orgánico total (TOC) y consumo de energía (KWh/m<sup>3</sup> de efluente tratado)<sup>9</sup>.

## 2.2 Oxidación orgánica indirecta por formación de radicales hidroxilo in situ.

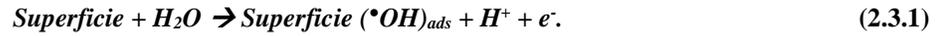
Varios autores han propuesto los mecanismos de oxidación electroquímica de compuestos orgánicos específicos. En general, estos procesos se pueden resumir de la siguiente forma<sup>10</sup>: La oxidación electroquímica puede proceder por dos vías: directa e indirecta. En la oxidación directa la molécula orgánica es adsorbida en la superficie, y cuando el electrodo es sujeto de la polarización anódica, cede electrones para formar una especie radicalaria que con frecuencia se polimeriza sobre la superficie. Este mecanismo ha mostrado muy poca eficiencia debido a que la capa polimérica es muy estable químicamente y no conductora de la corriente eléctrica, por lo que la transferencia de carga entre electrodo y electrolito es

impedida (pasivación del electrodo). Por otro lado, la oxidación anódica indirecta procede principalmente, a partir de la descarga de agua (oxidación de agua), donde ocurre la generación de oxidantes fuertes como el ozono, peróxidos y radicales hidroxilo, o por la generación de especies de cloro activo a partir de la oxidación de los iones  $\text{Cl}^-$ , cuando éstos están presentes en el electrolito. Sin embargo, el  $\bullet\text{OH}$ , con un potencial estándar de reducción ( $E^0$ ) de 2.80 V respecto del electrodo estándar de hidrógeno (SHE, por sus siglas en inglés), es el segundo mejor oxidante que se conoce después del Flúor, y es el que, además del cloro activo, ha mostrado la mayor capacidad de proporcionar una oxidación completa hasta  $\text{CO}_2$ .

El desempeño de los materiales anódicos es diferente en función básicamente de la presencia o ausencia de iones cloruros en el efluente contaminado. En ausencia de  $\text{Cl}^-$ , el BDD muestra un comportamiento sistemáticamente superior al de cualquier tipo de ánodo dimensionalmente estable (DSA)<sup>8,34,35</sup>, resultado adjudicado a una mejor formación de radicales hidroxilo fisisorbidos en su superficie, y que reaccionan con la materia orgánica que llega a ellos<sup>9,10</sup>, por convección o difusión. Los otros materiales que han mostrado capacidades de mineralización completa son el  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ ; sin embargo, cuando el  $\text{Cl}^-$  está presente, los DSA pueden disminuir hasta un 83% el tiempo empleado por el BDD para la destrucción del orgánico<sup>8</sup>. Esto se debe a que el cloro activo formado y adsorbido en la superficie anódica, es capaz, con un mayor tiempo de vida, de atacar eficientemente a los orgánicos<sup>36-38</sup>. Aunque algunos autores han sugerido que el cloro activo puede generar, bajo ciertas condiciones, productos órgano-clorados que en ocasiones, son más peligrosos que el orgánico original<sup>37,39,40</sup>, Rajkumar y colaboradores, reportan no haber detectado tales agentes<sup>41</sup>. Debido a esta complicación asociada con la presencia de cloruros, y a que muchos efluentes no presentan estos iones, o su presencia es indeseable, esta tesis únicamente aborda el estudio de materiales capaces de oxidar materia orgánica a partir de la generación exclusiva de radicales hidroxilo in situ. El tiempo de vida de estos radicales es tan pequeño que únicamente están presentes en el sistema cuando se está aplicando la perturbación eléctrica con ciertas características (vida media  $\sim 10^{-9}$  s<sup>42</sup>.), y no necesita la presencia de alguna otra especie reactiva.

### 2.3 Mecanismo de reacción. Hipótesis de Comninellis.

Comninellis<sup>43</sup> propuso que el paso inicial de la oxidación del agua involucra la generación y adsorción de radicales hidroxilo:



Pero si en el metal (M) del óxido, están disponibles estados de oxidación más altos (ánodos denominados activos), como en el RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, ó Pt (PtO<sub>2</sub>), ocurrirá la formación de un superóxido a potenciales positivos:

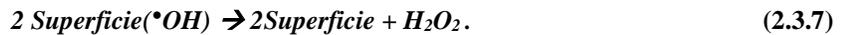
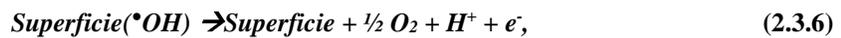
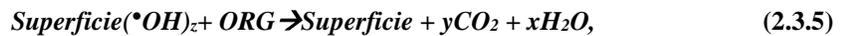


Que a su vez es capaz de reaccionar con la materia orgánica (ORG) por la reacción (2.3.3), o seguir los pasos posteriores hacia la evolución de oxígeno (2.3.4).



Las reacciones de estos “ánodos activos” con los agentes orgánicos suelen ser altamente selectivas hacia ciertos productos, y también presentan un bajo sobrepotencial de evolución de oxígeno por lo que presentan una menor eficiencia en la mineralización de orgánicos.

En ánodos “no activos”, como el BDD, TiO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, la interacción débil entre la superficie y el radical hidroxilo permite su reacción completa con el orgánico hasta formar CO<sub>2</sub> (reacción 2.3.5), que compite con las reacciones de evolución de oxígeno y peróxido:



Es preferible, por tanto, un alto sobrepotencial de evolución de oxígeno.

El proceso de interés en esta tesis es la reacción electroquímica (2.3.1) acoplada a una reacción química (2.3.5). En este trabajo se asume, como punto de partida que en todos los materiales anódicos, existe la generación de radicales hidroxilo, como primer paso de la

reacción de oxidación de agua a oxígeno (reacción 2.3.1). Esta etapa ocurre tanto en los llamados materiales “activos” como en los “no activos” para la evolución de oxígeno. La diferencia entre los primeros y los últimos es, entonces, la energía de adsorción del radical a la superficie; así, en los materiales activos la adsorción es más fuerte, favoreciendo la reacción de formación del super-óxido (reacción 2.3.2) como segundo paso hacia la evolución de  $O_2$  (reacción 2.3.4), sobre la reacción del radical con las moléculas orgánicas presentes en la interfase. La información reportada en la literatura, relacionada con la transformación de compuestos orgánicos utilizando óxidos metálicos o sus mezclas, presenta el uso de una gran variedad de concentraciones, geometrías, mecanismos de agitación, electrolitos soporte y condiciones eléctricas, por lo que la comparación rigurosa del desempeño de los ánodos es en algunos casos imposible. En la literatura se citan como ejemplos demostrados de ánodos activos, al  $IrO_2$  y  $RuO_2$ , y como ánodos no activos al BDD,  $SnO_2$  y  $PbO_2$ . Además, se reconoce al BDD como el mejor de los ánodos no activos. Como se quiere determinar descriptores electrónicos de la electrocombustión orgánica, una necesidad primaria es tener una cuantificación experimental de dicha electrocatálisis, en suficientes materiales para apreciar una tendencia clara. A pesar de la enorme cantidad de literatura disponible, esta información no está reportada. Uno de los motivos puede ser la dificultad experimental de sintetizar varios materiales por un mismo grupo, para hacer las pruebas en las mismas condiciones experimentales; por ello, la información útil extraíble de la literatura, corresponde a tendencias generales y no cuantitativas, en la reactividad de los materiales. Por otro lado, el modelado de procesos fisicoquímicos a nivel de química cuántica, requiere un grado de madurez importante en la comprensión fenomenológica y física de los fenómenos involucrados, pues hasta este momento, persiste la imposibilidad de modelar sistemas electroquímicos macroscópicos por estos métodos, que involucran procesos de transferencia de carga, siendo pues, necesaria, la simplificación de los procesos, a sus etapas más fundamentales y determinantes del comportamiento (un alto grado de avance en la determinación de los mecanismos de reacción). En las siguientes páginas se hace una revisión de los antecedentes que permiten mostrar, cómo ha sido posible acotar la complejidad del fenómeno electroquímico, desde las ideas fenomenológicas de la primera mitad del siglo XX, hasta los procedimientos computacionales más populares en la actualidad.

## 2.4 Breve introducción al estudio experimental de reacciones electroquímicas.

### 2.4.1 Corriente y potencial eléctrico en una celda electroquímica.

Toda interfase electrodo-solución en equilibrio, tiene un potencial eléctrico ( $U$ , asociado con la actividad de especies redox en ella), medible con respecto a algún otro electrodo, que se usa como referencia (de la naturaleza del potencial de electrodo se discutirá posteriormente), y cuando este potencial se mide en condiciones estándar (actividad de las especies igual a uno, presión de 1 bar) y contra el electrodo estándar de hidrógeno (SHE, un electrodo de Pt, sumergido en una solución ácida y con burbujeo de  $H_2$ , en el que se encuentra en equilibrio, y en condiciones estándar, la semirreacción electroquímica:  $H^+_{(aq)} + 1e_{(M)} \leftrightarrow 1/2H_{2(g)}$ ), el valor medido se denomina *potencial estándar de reducción*,  $U^\circ$ . La medición de la diferencia de potencial se realiza con un voltímetro, cuya impedancia (resistencia) de entrada es muy alta, por lo que no permite que esa diferencia de potencial, genere más que un paso de corriente infinitesimal entre electrodo medido y el de referencia, a través del mismo voltímetro, por ello se dice que es un potencial de circuito abierto. El potencial medido ( $U$ ) se relaciona directamente con la energía libre de reacción, obtenida cuando las semireacciones determinantes del potencial en los dos electrodos, se llevan a cabo en fase homogénea (reacción redox). Es decir, en una reacción redox hay dos especies químicas (una de las cuales sería el  $H^+_{(aq)}$  que se reduciría a  $H_{2(g)}$  y la otra una especie  $A$ , que se oxidaría a  $A^+$ ) que intercambian electrones entre ellas, al ponerse en contacto directo una con la otra, y la energía libre de reacción (calculada a partir de sus concentraciones iniciales), es una medida del trabajo reversible asociado con el avance de esta reacción en una unidad estequiométrica. Dicho trabajo máximo no puede ser aprovechado si la reacción se lleva a cabo en fase homogénea, pero puede ser proporcionado por una celda electroquímica, en la que los pares redox  $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$  y  $A^+/A$ , han sido separados en dos compartimentos comunicados por una membrana de intercambio iónico, que no permite la mezcla directa de las especies redox pero sí de otros iones presentes en el electrolito. En estas circunstancias, la diferencia de potencial o fuerza electromotriz medida con un par de electrodos sumergidos cada uno en una semicelda se relaciona con la energía libre por  $\Delta G_R = -nFU_{medido}$ , donde  $n$  es el número de electrones de las semirreacciones, y  $F$  la constante de Faraday. Mediante una fuente de poder externa, es posible modificar el

potencial del electrodo, a valores más positivos o más negativos que el que tiene en reposo (aplicación de un sobrepotencial, llamado en ocasiones, polarización, aunque este término, está técnicamente reservado para sistemas cuyo potencial de circuito abierto corresponda a un sistema mixto, p.ej. en corrosión). El sobrepotencial impuesto en el electrodo de trabajo por la fuente externa, requiere, necesariamente, la utilización de otro electrodo (distinto del de referencia), sumergido en el electrolito, en el que se aplique la polarización contraria a aquella que se está produciendo en el electrodo de trabajo. Este arreglo es denominado *sistema de tres electrodos* (ver figura 2.4.1.1); el electrodo de trabajo (WE), que es el que se está estudiando, el de referencia (RE), con el que se mide el potencial del WE y el contraelectrodo (CE), un electrodo auxiliar contra el que se polariza el WE y que cierra el circuito por el que pasa la corriente eléctrica. El CE es seleccionado de tal manera que las reacciones electroquímicas sean rápidas en él, y de área mucho mayor al WE, y, por tanto, la velocidad es determinada únicamente por este último.

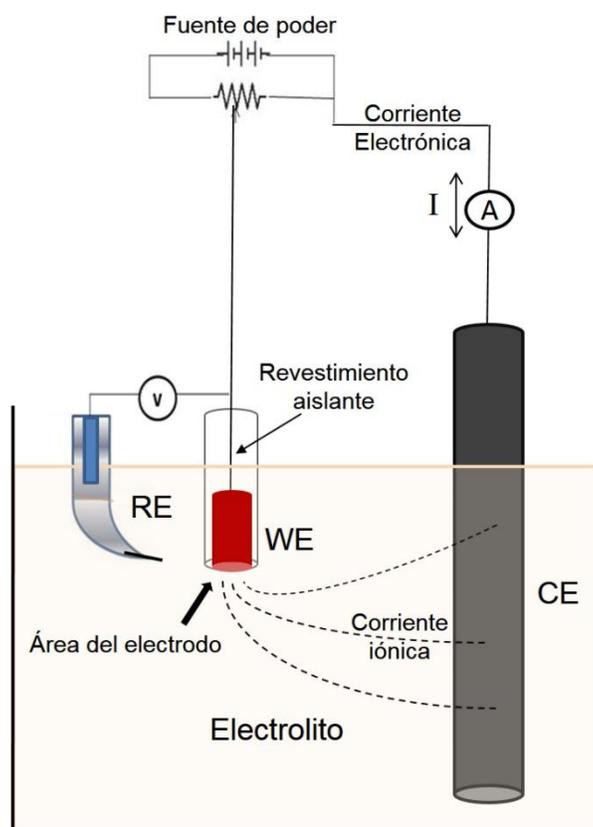


Figura 2.4.1.1. Esquema de una celda de tres electrodos. Acrónimos: RE, electrodo de referencia, WE, electrodo de trabajo, CE, contraelectrodo, A, amperímetro, V, voltímetro, I, corriente eléctrica.

La polarización contraria en ambos electrodos, da lugar al paso de corriente a través del circuito eléctrico que se ha cerrado, entre el WE, la fuente de poder y el CE, y, por tanto, mientras en un electrodo ocurre una reducción, en el otro ocurrirá una oxidación, a la misma velocidad de transferencia de electrones. En esta tesis, la reacción de interés en el electrodo es la oxidación del agua, por lo que en el contraelectrodo se lleva a cabo una reacción de reducción, probablemente del medio o solvente. Para una reacción electroquímica, la corriente que pasa por la celda (amperes =  $i$  = Coulombs/segundo = C/s) es una medida directa de la velocidad a la que están ocurriendo las reacciones de oxidación (en el ánodo, polarizado positivamente, por la fuente externa de poder) y reducción (en el cátodo, polarizado negativamente). De acuerdo con la ley de Faraday: por cada 96485 C, se transfiere 1 mol de electrones, que pueden relacionarse con la cantidad de especie oxidada o reducida, de acuerdo con su semirreacción electroquímica ( $O + ne^- \leftrightarrow R$ , donde  $n$ , es el número de moles de electrones transferidos por mol de O reaccionante). Una pregunta fundamental en electroquímica, es cómo la corriente depende del potencial impuesto y la cinética electroquímica clásica, ha sido ampliamente sustentada sobre la formulación de Butler-Volmer, que establece una relación exponencial entre la modificación del potencial eléctrico del electrodo, por la fuente externa ( $U$ ), desde el potencial estándar de la semirreacción, y la corriente que pasa por la celda. Para la reacción de transferencia de un solo electrón, la velocidad neta de la semirreacción electroquímica es:

$$v_{net} = v_f - v_b = k_f C_O(0, t) - k_b C_R(0, t) = \frac{i}{nFA}, \quad (2.4.1.1)$$

donde  $C_O(0,t)$  y  $C_R(0,t)$  son las concentraciones de la especie oxidada y reducida respectivamente, en la interfase (fuera del llamado plano externo de Helmholtz, la capa del electrolito sobre la superficie del electrodo cuya naturaleza química y eléctrica, difiere de la del seno del electrolito), y  $A$ , el área del electrodo expuesta al electrolito. Las constantes de velocidad absolutas en sentido directo ( $f$ ) e inverso ( $b$ ) son:

$$k_f = A_f e^{\frac{-\Delta G^{**}}{RT}} e^{\frac{-\alpha F}{RT}(U-U^\circ)}; k_b = A_b e^{\frac{-\Delta G^{**}}{RT}} e^{\frac{(1-\alpha)F}{RT}(U-U^\circ)}. \quad (2.4.1.2)$$

Aquí,  $\Delta G^{**}$  es la energía de activación estándar de la semirreacción, mientras  $A_f$  y  $A_b$  son asociadas al *factor de frecuencia* de intentos, por superar la barrera de energía de

activación, en el sentido de la teoría de Arrhenius.  $\alpha$ , es el *coeficiente de transferencia de carga*, el cual representa la tasa de cambio de la energía de activación de la semirreacción, en el sentido de la reducción, cuando el potencial (U), es modificado desde la condición de equilibrio en condiciones estándar ( $U^\circ$ ), F es la constante de Faraday, R, la constante de los gases, y T, la temperatura absoluta. Substituyendo 2.4.1.2 en 2.4.1.1, se obtiene la *ecuación de Butler-Volmer* para la reacción electroquímica en donde sólo se intercambia un electrón:

$$i = F A k^\circ \left[ C_R(0, t) e^{\frac{(1-\alpha)F}{RT}(U-U^\circ)} - C_O(0, t) e^{\frac{-\alpha F}{RT}(U-U^\circ)} \right]. \quad (2.4.1.3)$$

En el equilibrio y condiciones estándar ( $U=U^\circ$ ), y asumiendo que  $A_f = A_b$ , entonces  $k_f = k_b = A_f \exp(-\Delta G^{**}/RT) = k^\circ$ , la *constante de velocidad estándar*, un parámetro ampliamente usado en electroquímica, para cuantificar la velocidad intrínseca de las reacciones electroquímicas. Una  $k^\circ$  grande implica que el sistema alcanzará el equilibrio en un periodo de tiempo muy corto.

Si  $i=0$ , es decir, en condición de equilibrio, pero fuera del estado estándar,  $U=U_{eq}$ , en 2.4.1.3, y  $C_R(0,t)=C_R^*$  y  $C_O(0,t)=C_O^*$ , donde  $C^*$  representa las concentraciones en el seno del electrolito. La ecuación se simplifica a la ecuación de Nernst, la cual relaciona las actividades de las especies redox con el potencial medido del electrodo, respecto al electrodo estándar de hidrógeno:

$$U_{eq} = U^\circ + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{C_O^*}{C_R^*} \right). \quad (2.4.1.4)$$

En el equilibrio ( $U_{eq}$ ), las corrientes catódica y anódica de 2.4.1.3, son iguales entre sí, y su magnitud es llamada  $i_o$ , *corriente de intercambio*:

$$i_o = F A k^\circ C_O^* e^{\frac{-\alpha F}{RT}(U_{eq}-U^\circ)} = F A k^\circ C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha}. \quad (2.4.1.5)$$

Con la introducción de  $i_o$  y la ecuación de Nernst, la ecuación de Butler-Volmer, puede ser definida en función del sobrepotencial ( $\eta=U-U_{eq}$ ), en lugar de hacer referencia a las condiciones estándar ( $U-U^\circ$ ):

$$i = i_o \left[ \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} e^{\frac{(1-\alpha)F}{RT}(U-U_{eq})} - \frac{C_O(0,t)}{C_O^*} e^{\frac{-\alpha F}{RT}(U-U_{eq})} \right]. \quad (2.4.1.6)$$

Los cocientes de concentraciones pueden ser considerados unitarios si la corriente medida no supera el 10% de la *corriente límite* (obtenida cuando el sobrepotencial es tan grande, que la concentración de la especie reactiva en la interfase es cero, la  $i$  es función del transporte de masa y ya no se incrementa al aumentar el potencial). Por otra parte, en el límite de  $i \rightarrow 0$ ,  $i = -i_o F \eta / RT$ , se define la resistencia a la transferencia de carga  $R_{ct} = \eta / i = RT / F i_o$ .

A sobrepotenciales  $|\eta| > 118$  mV, una de las contribuciones de la ecuación, anódica o catódica, es inferior al 1% de la corriente neta. Si, por ejemplo, el sentido anódico es despreciable:

$$i = i_o e^{\frac{-\alpha F}{RT}(U - U_{eq})}, \quad (2.4.1.7)$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln(i_o) - \frac{RT}{\alpha F} \ln(i), \quad (2.4.1.8)$$

$$\eta = a + b * \log(i), \quad (2.4.1.9)$$

donde la última expresión es la ecuación de Tafel (1905), conocida experimentalmente mucho antes del desarrollo de Butler-Volmer. Para una  $T = 298$  K,  $R = 8.314$  J/molK,  $F = 96485$  C/mol- $e^-$ , y suponiendo un  $\alpha$  de 0.5,  $b = -2.3RT/\alpha F = 118$ mV. El comportamiento tipo Tafel requiere la ausencia de efectos de transferencia de masa. Por su simplicidad, la ecuación de Tafel, 2.4.1.9, ha sido comúnmente usada para comparar velocidades de reacción de procesos electroquímicos, y para la oxidación de agua en los materiales de interés, existen varias propuestas.

La ecuación de Butler-Volmer es también aplicable a reacciones de más de un solo electrón, siempre y cuando, los parámetros involucrados en ella (concentraciones, constante de velocidad estándar, coeficiente de transferencia de carga, potencial estándar), correspondan al *paso monoelectrónico determinante de la velocidad* de reacción (RDS, el más lento), multiplicado por  $n$ , el número de electrones involucrados en la semirreacción electroquímica

$$i = nFAk^o_{RDS} \left[ C_{O,RDS}(0, t) e^{\frac{-\alpha_{RDS} F}{RT}(U - U^o_{RDS})} - C_{R,RDS}(0, t) e^{\frac{(1-\alpha_{RDS}) F}{RT}(U - U^o_{RDS})} \right]. \quad (2.4.1.10)$$

Los parámetros no son comúnmente accesibles experimentalmente. Es posible demostrar; sin embargo, que a bajos sobrepotenciales,  $i = -i_0 n F \eta / RT$  y  $R_{ct} = RT / n F i_0$ , pero  $i_0$ , ya no tiene la interpretación dada por 2.4.1.4, sino una más compleja, que dependerá del mecanismo específico de la reacción multietapas. La pendiente de Tafel es ahora interpretada (para un proceso catódico) como

$$b = -\frac{RT}{(n' + \alpha_{RDS})F} \quad (2.4.1.11)$$

donde  $n'$  es el número de electrones transferidos antes del paso determinante de la reacción, y  $\alpha_{RDS}$  es el coeficiente de transferencia de carga del paso determinante. Cuando no se tiene acceso a los parámetros del paso determinante, la reciente recomendación de Guidelli y colaboradores es definir el coeficiente de transferencia de carga de la reacción completa, como<sup>44,45</sup>

$$\alpha = \pm \frac{RT}{F} + \left( \frac{d \ln |j|}{dU} \right). \quad (2.4.1.12)$$

Sin la consideración de un mecanismo en específico (número de electrones), el signo es (-) para el sentido catódico y (+) para el anódico,  $j = i/A$  es la densidad de corriente corregida, por cualquier cambio en la concentración en la superficie del electrodo, respecto de la del electrolito. El coeficiente de transferencia tiene valores entre cero y uno, pero para reacciones de un solo electrón suele estar entre  $0.5 \pm 0.2$ . Además, para un proceso electródico, en el que el RDS es el mismo en el sentido anódico y catódico,  $(1-\alpha)$ , el coeficiente de la rama anódica de la ecuación de Butler-Volmer, es sustituido por un coeficiente  $\alpha_a$ , que cumple con  $\alpha_c + \alpha_a = n/\nu$ , donde  $\alpha_c$  es el coeficiente de transferencia catódica,  $n$  el número de electrones totales y  $\nu$  es el número de veces que ocurre el RDS. El uso del modelo de Butler-Volmer, implícitamente asume que  $\alpha$  no depende del potencial de electrodo, lo cual, según la experiencia, es solo cierto a bajos sobrepotenciales.

En el equilibrio, una reacción multipasos, adquiere la forma de la ecuación de Nernst, afectada por  $n$ :

$$U_{eq} = U^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{C_O^*}{C_R^*} \right), \quad (2.4.1.13)$$

donde  $U^\circ = \sum U^\circ_i/n$ , en que los  $U^\circ_i$  son los potenciales estándar de los pasos electrónicos individuales.

La ecuación de Butler-Volmer ha sido masivamente implementada en el estudio de los sistemas electroquímicos, sin embargo, la crítica principal a su utilización, es que es totalmente empírica. No proporciona información específica sobre la naturaleza de las moléculas involucradas, el solvente o el electrodo.

#### 2.4.2 Área electroactiva y resistencia de la película

La corriente medida (velocidad de la reacción electroquímica), también es función del área expuesta del electrodo, la tasa de transferencia de masa al electrolito, y la resistencia eléctrica del material mismo que compone el electrodo (película). Es de vital importancia, por lo tanto, la medición de los efectos de área y resistencia eléctrica de la película en la velocidad de degradación, para distinguir la electroactividad intrínseca de una superficie. Existen metodologías electroquímicas desarrolladas para la determinación del área electroactiva de un material<sup>46</sup>, tales como el uso de las ecuaciones de Randles & Sevcik (2.4.2.1), de Levich (2.4.2.2), o de Cottrell (2.4.2.3):

$$i_p = 0.4463 \left( \frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D_O^{1/2} \nu^{1/2}, \quad (2.4.2.1)$$

$$i_{l,c} = 0.62 n F A D_O^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_O^*, \quad (2.4.2.2)$$

$$i(t) = \frac{n F A D_O^{1/2} C_O^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}}. \quad (2.4.2.3)$$

La ecuación 2.4.2.1 (ecuación de Randles & Sevcik) se aplica en experimentos de voltamperometría, experimento en el que se modifica linealmente el potencial del electrodo, mientras se registra la corriente, sin agitación en el electrolito, y permite relacionar la corriente de pico (el máximo en la curva corriente-potencial) con parámetros como el área (A), coeficiente de difusión (D), concentración en el seno del electrolito ( $C^*$ ) y velocidad de barrido del potencial ( $\nu$ ), tanto de reacciones reversibles como totalmente irreversibles (modificando 2.4.2.1), en las que la especie electroactiva, debe trasladarse

desde el seno del electrolito a la interfase para reaccionar. La segunda (ecuación de Levich), se aplica en experimentos de *disco rotatorio* en los que el área expuesta del electrodo a la solución, tiene forma de disco, y se hace girar con velocidad controlada, Relaciona la corriente *límite*, con el área, coeficiente de difusión, concentración en el seno del electrolito, la velocidad angular del disco rotatorio ( $\omega$ ), y la viscosidad cinemática del solvente ( $\nu$ ). La corriente límite es obtenida cuando el sobrepotencial es suficientemente grande, que obliga al sistema a que la concentración de especie electroactiva en la interfase sea cero, y por tanto se vuelva independiente del potencial. Por su parte la ecuación de Cottrell (2.4.2.3), predice la corriente límite en función del tiempo, teniendo como parámetros,  $D$ ,  $C^*$  y  $A$ , en electrodos planos y ausencia de agitación, en experimentos en los que se aplica un potencial constante. La práctica común para el empleo de estas ecuaciones para determinar el área electroactiva de los materiales, es realizar los experimentos utilizando una especie reactiva modelo, cuyo coeficiente de difusión en el medio es conocido, de modo que la única incógnita en las expresiones es el área. Sin embargo, este procedimiento asume que el área electroactiva para la especie modelo es la misma que la de la especie de interés específico del sistema en estudio, lo cual debe demostrarse. Lo adecuado sería emplear estas ecuaciones en experimentos en los que se lleve a cabo la misma semirreacción que se está estudiando (en este caso, la oxidación del agua), para lo cual las condiciones de frontera, que llevan a la deducción de las ecuaciones deben modificarse, debido a que, en este caso, la especie reactiva es el mismo solvente, y su reacción no se encuentra limitada por mecanismos de transferencia de masa. Sin embargo, debido a la importancia de tener una estimación cuantitativa, y a la dificultad de adaptar la ecuación a esta reacción, algunos autores optan por usar estas ecuaciones como referencia, o la medición con adsorción de  $N_2$ , Brunauer, Emmett, y Teller (BET), que permite determinar el área superficial (regiones activas y no activas).

En cuanto a la resistencia de la película, Shub y Reznik<sup>47</sup>, en 1985, propusieron una metodología para la corrección por caída óhmica. Partiendo de la ecuación de Tafel:

$$\eta = a + b \ln(i) + iR^*, \quad (2.4.2.4)$$

donde  $R^*$  es una resistencia global del circuito eléctrico formado en la celda, es decir, involucra la resistencia (en ohms), de los cables de conexión, la resistencia del electrolito,

resistencia de la película (el material electroactivo del ánodo, que recubre al Ti), y resistencia debida a la formación de burbujas de oxígeno generadas durante la oxidación de agua. Derivando respecto a la corriente, y considerando a  $R^*$  constante e independiente del potencial:

$$\frac{d\eta}{di} = \frac{b}{i} + R^*. \quad (2.4.2.5)$$

Por lo que, la ordenada al origen de la derivada del sobrepotencial, respecto de la corriente proporciona el valor de la resistencia global.

La técnica de *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica* (EIS), puede ser utilizada para calcular no solo la resistencia global, sino descomponerla en la resistencia de la solución y la resistencia de la película<sup>48</sup>. La impedancia electroquímica, requiere que el electrodo de trabajo, se encuentre en estado estacionario. Consiste en aplicar una perturbación eléctrica sinusoidal (ya sea de corriente o potencial), de baja amplitud al electrodo de trabajo, y medir la respuesta (corriente, si se perturbó con un potencial, y potencial, si se perturbó aplicando una corriente). Esta perturbación sinusoidal se aplica secuencialmente a varias frecuencias (de ahí el nombre de espectroscopia), iniciando con frecuencias altas (típicamente  $10^5$  Hz), hasta frecuencias del orden de  $10^{-3}$  Hz. A cada frecuencia de perturbación se obtienen dos parámetros que caracterizan la respuesta del sistema: la magnitud de la impedancia ( $|Z|$ ), y el ángulo de fase ( $\theta$ ). La respuesta (medida como  $|Z|$  y  $\theta$ ), del sistema electrodo-solución depende de la velocidad inherente de los procesos en el sistema, y se manifiestan según la frecuencia de la perturbación. A frecuencias altas se manifiestan los procesos más rápidos y a bajas frecuencias, los más lentos. El análisis de los espectros de impedancia, permite cuantificar diversos parámetros con significado físico de los sistemas, siendo el único inconveniente de la técnica, que la asociación de dichos parámetros, con la respuesta de impedancia, requiere el auxilio de otras técnicas químicas cualitativas, cuantitativas y espectroscópicas. Una de las formas de abordar el análisis de los espectros de impedancia, consiste en asociar los procesos que ocurren en la celda electroquímica, con elementos simples de circuitos eléctricos; resistencias, capacitores, inductores, elementos de Warburg y elementos de fase constante (capacitores no ideales). Con ellos se propone un circuito eléctrico equivalente al sistema real, y se ajustan los datos

de impedancia experimentales a dichos elementos eléctricos. Con esta técnica se han obtenido las contribuciones separadas, de la resistencia de la película y resistencia de la solución.

## 2.5 Modelos teóricos y métodos de química cuántica en electroquímica.

Los modelos macroscópicos basados en parámetros fenomenológicos, no son adecuados para el estudio de cómo las reacciones electroquímicas dependen de la naturaleza o estructura de las especies químicas involucradas en estas reacciones, por lo que en los últimos 50 años se han desarrollado algunas metodologías que abordan el problema desde un punto de vista molecular, por medio de la química computacional. El estudio teórico de sistemas electroquímicos por métodos *ab initio*, tanto de función de onda como de la teoría del funcional de la densidad es un reto complejo (que involucra paralelamente, el modelamiento del estado sólido, líquido, transferencia de carga y potencial eléctrico) que pocos grupos en el mundo han explorado, y que no se ha abordado de manera integral para el tipo de reacciones que se describen en esta tesis. En especial, la aplicación de la teoría del funcional de la densidad (DFT), se está convirtiendo cada vez más en una herramienta común para modelar sistemas químicos, debido a la dificultad que presentan los cálculos de función de onda para estudiar sistemas de utilidad práctica. A continuación, se presenta una revisión de varias aplicaciones de métodos *ab initio* a sistemas electroquímicos afines al objeto de estudio de esta tesis:

**1) Interacción potencial eléctrico-material del electrodo (conductor electrónico).** El modelamiento del potencial de electrodo es fundamental para la descripción correcta del ambiente electroquímico. En la literatura reciente es posible identificar al menos cuatro tendencias, tres de las cuales han sobresalido, y se describen más detalladamente en la sección 2.5.4: **a)** De acuerdo con Y. Fang y Z. Liu<sup>49</sup>, una aproximación directa para modelar el potencial consiste, en la adición al Hamiltoniano de un campo eléctrico externo, homogéneo y perpendicular a la superficie simulada, mediante un término de potencial adicional. Así el potencial eléctrico es modulado, al modificar la fuerza del campo externo. Esta aproximación ha sido utilizada por Koper y R. A. Van Santen<sup>50</sup> para estudiar la

adsorción de CO en Pt(111), Olivera y Patrito<sup>51</sup> para estudiar la interacción de H<sub>2</sub>O y OH en Ag(111), Hyman y colaboradores<sup>52</sup> para el estudio de la adsorción de oxígeno en Pt(111), Panchenko y colaboradores para la reducción de oxígeno en Pt<sup>53</sup>. Desafortunadamente, con este método no ha sido posible relacionar el potencial adicionado, con el potencial medible experimentalmente respecto al SHE, por lo que no se vuelve a mencionar en esta tesis. **b)** Anderson y colaboradores<sup>54</sup>, han desarrollado el modelo de Centro Local de Reacción, partiendo de que el potencial químico electrónico en el centro de reacción (cúmulo electrodo-especie reactiva) es igual al negativo del valor de la función trabajo termodinámica, la cual se puede relacionar con la escala electroquímica del SHE por la ecuación: Potencial (U/V) = Función trabajo (eV) – Función trabajo del SHE (4.6 eV), de modo que las energías de las estructuras involucradas se calculan al potencial químico indicado por U. El método ha sido aplicado entre otros por P. Chaplin y colaboradores<sup>55</sup> a la oxidación de agua en BDD y perfeccionado en años recientes por K. Iday colegas<sup>56</sup>, aplicándolo a los procesos electroquímicos de adsorción de Ag<sup>+</sup> sobre Au (111) y Ag (111). **C)** En otra metodología, Norskov y colaboradores<sup>57</sup>, realizan cálculos termodinámicos de semireacciones electroquímicas de tipo \*AH → A + H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>, basados en que el potencial químico del hidrógeno en fase gas, es igual al potencial químico de los iones hidronio en condiciones estándar, más el potencial químico de los electrones en el electrodo, a un potencial U = 0 V vs SHE. Con lo que la semirreacción es transformada en \*AH → A + ½ H<sub>2</sub>, y es posible calcular la energía libre de la semirreacción a ese potencial (0.0 V vs SSE). Se asume que el efecto de un potencial U, es desplazar la energía libre calculada a 0.0 V en una magnitud ΔG=-nēU. **D)** Y. Fang y Z. Liu<sup>49</sup>, basados en el modelo de doble referencia de Neurock<sup>58</sup>, desarrollaron un método para modelos periódicos de DFT, en los cuales la carga en el electrodo se modela por la adición o substracción de electrones y balanceándolas por cargas planas con distribución gaussiana en el eje z, calculando el potencial de electrodo, como la función trabajo de los electrones del mismo, respecto de un punto en el vacío, cercano a la superficie del solvente.

**2) Interacción material anódico-agua y generación del radical hidroxilo.** La generación del •OH representa el primer paso del mecanismo de la electrooxidación de agua; y el estudio teórico completo, tendría que enfocarse en la determinación de la energía de activación y de reacción de cada paso de la reacción, en los sustratos BDD, PbO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>,

TiO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>; Para que el radical funcione como agente oxidante, debe quedar débilmente adsorbido, pero además, debe necesitar una energía de activación grande, o estar termodinámicamente desfavorecido, para los siguientes pasos hacia la evolución de O<sub>2</sub><sup>43</sup>. Debido a la importancia de esta reacción en diferentes ámbitos, el mecanismo de reacción ha sido abordado ampliamente por varios autores por métodos computacionales, lo cual hace posible aprovechar las conclusiones de estos trabajos y compararlos e integrarlos al estudio teórico que se presenta en esta tesis, el cual, por razones de tiempo, se enfoca solo en el paso más importante, la formación del radical hidroxilo. Algunas contribuciones notables son las siguientes: el grupo de Anderson<sup>59</sup>, utilizó la teoría del centro de reacción local, para el estudio de la energía de activación de los cuatro pasos de la reducción de oxígeno y oxidación de agua, considerándola como una reacción de esfera externa. Posteriormente, introdujeron en el estudio la presencia de 1 átomo de Pt enlazado a la molécula de agua y a los intermediarios, usando la misma teoría<sup>60</sup>, para modelar el efecto de la naturaleza del electrodo. Sidik y Anderson<sup>61</sup>, evaluaron la presencia de dos átomos de Pt en la reducción de oxígeno. Por otro lado, I. C. Man y colaboradores.<sup>17</sup>, presentaron un amplio estudio que les permite identificar tendencias en la actividad electrocatalítica de superficies de óxidos para la evolución de oxígeno. El sobrepotencial es calculado mediante DFT estándar y el método del electrodo de hidrógeno computacional de Norskov, para calcular el cambio de energía libre de reacción, de cada uno de los cuatro pasos de la evolución de oxígeno, en función del potencial eléctrico. En otra metodología, mediante el procedimiento de doble referencia, Neurock y colaboradores evalúan diagramas de fases que correlacionan las especies superficiales y el potencial electroquímico aplicado, en la superficie (111) de varios metales<sup>58</sup>.

**3) Interacción material del electrodo (conductor electrónico)-molécula orgánica.** El material del electrodo debe ser inactivo para la adsorción de moléculas orgánicas, para evitar la electrooxidación directa en la superficie del electrodo que conduce a la polimerización de las especies. Existen algunos ejemplos en la literatura sobre este tema: Pengy colegas<sup>62</sup> usaron cálculos periódicos con DFT para estudiar la electrooxidación de ácido fórmico en Pt modificado con Sb. En este trabajo no se consideró el efecto del potencial electroquímico debido a que, aseguran los autores, no afecta apreciablemente la adsorción de ácido fórmico ni sus reacciones. Huang y colaboradores<sup>63</sup> evalúan la

reducción de cloruro de bencilo en un cúmulo de 4 átomos de Ag. El efecto del potencial eléctrico se simuló adicionando carga al sistema. Savizi y Janik<sup>64</sup> calculan la energía libre de adsorción de los aniones acetato y fosfato en función del potencial en el Pt(111), un modelo de campo eléctrico aplicado con y sin la presencia de una bicapa de agua y el modelo de doble referencia de Neurock.

**4) Interacción radical hidroxilo adsorbido-molécula orgánica.** En este aspecto es necesario conocer las condiciones energéticas preferentes en las que puede ocurrir la oxidación completa de la molécula orgánica. Al respecto, la literatura señala avances importantes en el estudio teórico radical-fenoles en fase homogénea<sup>65-67</sup>.

Además, existen en la literatura algunos estudios, que se acercan más al objeto de estudio de esta tesis. B. P. Chaplin y colaboradores<sup>55</sup> estudiaron los posibles mecanismos de reacción de desgaste anódico del BDD, con el método del centro de reacción local de Anderson. Reinaldo y colaboradores<sup>68</sup>, estudian la pasivación que produce la oxidación directa de 20 fenoles diferentes en BDD y Pt por cronoamperometría y métodos teóricos, con el objeto de encontrar descriptores moleculares que permitan predecir la probable polimerización de los orgánicos en esas superficies. Desafortunadamente, los descriptores determinados para cada electrodo fueron más de 700, no habiendo uno que se repitiera en ambos. El objetivo de los autores del artículo anterior, fue determinar los descriptores moleculares de la reacción de polimerización en función de las propiedades del compuesto orgánico en la fase líquida, mientras que en esta tesis lo que se desea es encontrar descriptores de la fase sólida, para predecir su capacidad de electrodegradación.

En el caso de los materiales ya se han realizado avances importantes. Por ejemplo, Jin Suntivich y colaboradores<sup>69</sup> abordaron un tema muy relacionado, la actividad para la evolución de oxígeno (OER), en óxidos metálicos tipo perovskitas (tipo  $A_{1-x}A'_xB_yB'_{1-y}O_3$ , donde A y A' son metales de tierras raras o un metal alcalino y B y B' son metales de transición). Motivados por la teoría de banda-d, como descriptor de actividad para superficies metálicas, propusieron que una ocupación cercana a la unidad, del orbital  $e_g$  de los iones de metales de transición superficiales (determinada por termogravimetría y absorción de rayos X), y el grado de covalencia de los enlaces metal-oxígeno, en soluciones alcalinas, como descriptores. El descriptor propuesto por estos autores además de predecir

la curva tipo Volcán entre la actividad experimental de OER y el  $e_g$ , propone al  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  como un catalizador más activo que el  $IrO_2$ .

Por tanto, temas afines al proceso de oxidación de materia orgánica por radicales hidroxilo electrogenerados se han abordado desde diferentes puntos de vista y con distintas herramientas, pero hasta el momento de la redacción de este texto, no hay reportado un trabajo que utilice un análisis teórico para determinar descriptores que predigan la utilidad de un material para generar radicales hidroxilo, capaces de oxidar la materia orgánica.

En lugar de tratar de explicar las particularidades de la gran variedad de aplicaciones de la literatura, en las siguientes secciones, se ofrece una breve descripción de los fundamentos de las mismas. Las aplicaciones mencionadas, aunque implementadas con técnicas particulares de cada autor, descansan sobre las bases conceptuales de Rudolph A. Marcus, Heinz Gerischer y Sergio Trasatti. Posteriormente se abordan las tres principales tendencias de modelado computacional de las interfaces electroquímicas.

### 2.5.1 Modelo microscópico de Marcus.

Por su contribución, Marcus, se hizo acreedor al Premio Nobel de química en 1992. Allen J. Bard y L. Faulkner<sup>46</sup>, presentan una interpretación del modelo de Marcus, de la siguiente manera: En reacciones de reducción-oxidación en fase homogénea, *redox*, una reacción de transferencia electrónica de esfera externa, es aquella en la que la transferencia ocurre, entre dos reactivos en los que ambos conservan sus esferas de coordinación iniciales, durante la formación del complejo activado. Si los reactivos comparten un ligando durante la transferencia, se dice que la reacción es de esfera interna.

En general, las reacciones electroquímicas (en donde hay una transformación química para transferir una carga de un conductor electrónico a un conductor iónico) pueden ser de esfera externa, o de esfera interna. En las de esfera externa (en las que la transferencia ocurre por efecto túnel), la especie en solución que dona o acepta la carga, se encuentra separada de la superficie del electrodo, al menos por una capa de moléculas del solvente, lo que las hace principalmente dependientes del potencial del electrodo, y menos, de la naturaleza de la superficie. En las de esfera interna, la transferencia de carga se lleva a cabo mientras la

especie está adsorbida específicamente en la superficie del electrodo, por lo que éste juega un rol fundamental.

El modelo de Marcus considera reacciones de esfera externa. El electrón sale de un estado (u orbital) inicial, ya sea en el electrodo o en una especie del electrolito, a un estado receptor con la misma energía (transferencia electrónica isoenergética). El movimiento del electrón es muy rápido, comparado con el de los núcleos, por lo que se puede considerar que ocurre a configuración atómica constante. Así, si una especie O se reduce para formar R ( $O + e \rightarrow R$ ), y q es la coordenada de reacción (coordenadas nucleares de O ó R, que pueden cambiar, por vibración y rotación, así como la orientación y posición de las moléculas del solvente), y la energía libre estándar  $G^\circ$  del estado reducido (R) y oxidado (O + e) varía cuadráticamente con q:

$$G_{O+e}^\circ(q) = \frac{k}{2}(q - q_O)^2, \quad (2.5.1.1)$$

$$G_R^\circ(q) = \frac{k}{2}(q - q_R)^2 + \Delta G^\circ, \quad (2.5.1.2)$$

$$\Delta G^\circ = F(U - U^\circ), \quad (2.5.1.3)$$

donde  $q_O$  y  $q_R$  son las configuraciones de equilibrio de O y R,  $k$  una constante de proporcionalidad (cuya interpretación puede ser de constantes de fuerza de enlaces),  $F$  es la constante de Faraday,  $U$  el potencial impuesto al electrodo, y  $U^\circ$ , el potencial de equilibrio de la reacción. Estas características están esquematizadas en la [figura 2.5.1.1](#), en la que la curva de O + e, representa la energía tanto de la especie oxidada, como la energía del nivel de Fermi del electrodo, al potencial  $U$ . Ambas curvas de energía libre son cuadráticas respecto de las coordenadas  $q_R$  y  $q_O$ .

Como el estado activado para la especie oxidada  $G_{O+e}^\circ(q^*)$ , coincide con el reducido  $G_R^\circ(q^*)$ ,

$$G_{O+e}^\circ(q^*) = \frac{k}{2}(q^* - q_O)^2 = G_R^\circ(q^*) = \frac{k}{2}(q^* - q_R)^2 + \Delta G^\circ. \quad (2.5.1.4)$$

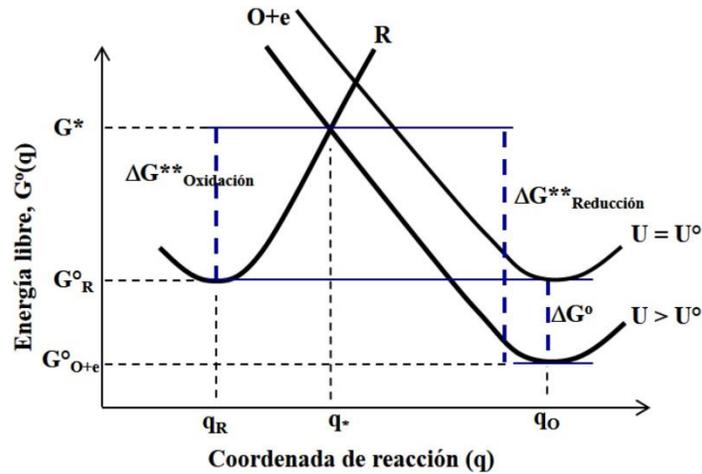


Figura 2.5.1.1. Diagrama de energía potencial, para una reacción electroquímica de acuerdo con el modelo de Marcus.

Despejando  $q^*$  de 2.5.1.4, y utilizando 2.5.1.3, haciendo además  $G^{\circ}(q_0)=0$ , se obtiene, para la energía de activación de la reducción:

$$\Delta G^{**} = \frac{\lambda}{4} \left( 1 + \frac{F(U-U^{\circ})}{\lambda} \right)^2, \quad (2.5.1.5)$$

$$\lambda = \frac{k}{2} (q_R - q_O)^2, \quad (2.5.1.6)$$

donde  $\lambda$  se conoce como *energía de reorganización*, que es la energía necesaria para modificar a la especie reactiva y su esfera de solvatación, desde su geometría de equilibrio antes de la transferencia, hasta la de equilibrio después de ella.  $\lambda$  suele ser dividida en dos contribuciones, una  $\lambda_i$  (interna), para la energía relacionada con cambios en distancias de enlaces en la especie, y  $\lambda_o$  (externa, *outer*), para cambios en la solvatación. Cabe mencionar, que otros posibles gastos energéticos, tales como el trabajo necesario para trasladar la especie, desde el seno del electrolito, hasta la zona de reacción, son sumados o restados al término  $F(U-U^{\circ})$  en 2.5.1.5, como  $-w_O$  para la especie oxidada y  $+w_R$ , para la reducida (los signos son así, por ser una ecuación para la energía de activación del proceso de reducción). Si se sigue asumiendo que los modos normales de vibración de los átomos, permanecen cuadráticos durante toda la transformación,  $\lambda_i$  puede ser calculada a partir de la suma de los modos normales

$$\lambda_i = \sum_j \frac{k_j}{2} (q_{O,j} - q_{R,j})^2. \quad (2.5.1.7)$$

Donde las  $k_j$  son las constantes de fuerza, para cada desplazamiento  $q$ .  $\lambda_o$ , puede ser calculada, asumiendo que el solvente es un dieléctrico continuo

$$\lambda_o = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_o} \left( \frac{1}{a_o} - \frac{1}{R} \right) \left( \frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right), \quad (2.5.1.8)$$

donde  $e$  es la carga elemental,  $\epsilon_o$ , la permitividad eléctrica del vacío,  $a_o$  el radio medio de la especie reactiva,  $R$  es el doble de la distancia entre el centro de la especie y el electrodo,  $\epsilon_{op}$  y  $\epsilon_s$  son las constantes dieléctricas ópticas y estáticas respectivamente.

La dependencia con el potencial, del coeficiente de transferencia de carga de la ecuación de Butler-Volmer, puede ser calculado derivando la expresión 2.5.1.5,

$$\alpha = \frac{1}{F} \frac{\partial G^{**}}{\partial U} = \frac{1}{2} + \frac{F(U-U^\circ)}{2\lambda}. \quad (2.5.1.9)$$

En el potencial de equilibrio ( $U = U^\circ$ ,  $k_{directa} = k_{inversa} = k^\circ$ ), se obtiene  $\Delta G^{**} \approx \lambda/4$  y de acuerdo con el formalismo aceptado para la constante de velocidad,  $k^\circ$  será más grande si la energía de reorganización es más pequeña (cambio mínimo en la estructura), ver ecuación 2.4.1.2. Así, el modelo de Marcus permite dar una explicación estructural al coeficiente de transferencia del modelo de Butler-Volmer.

## 2.5.2 Modelo de distribución de estados energéticos de Gerischer.

H. Gerischer, concibió las reacciones electroquímicas en función de la estructura electrónica de los materiales de electrodo en la que se lleva a cabo. Su aporte permite extender el análisis a semiconductores, además de metales. En esta aproximación, la transferencia de electrones se lleva a cabo entre estados traslapados en energía, del electrodo y la especie electroactiva de la solución. En la [figura 2.5.2.1](#) se muestra el esquema (adaptado de <sup>46</sup>), para un electrodo metálico. En el metal, los estados disponibles forman una banda continua, en la cual los electrones se encuentran ocupando los de más baja energía. En el cero absoluto de temperatura, todos los electrones se encuentran en los niveles más bajos, cumpliendo con el principio de exclusión de Pauli, llenándolos completamente hasta cierto nivel máximo, el nivel de Fermi ( $E_F$ ); éste es el estado más alto

ocupado en el cero absoluto; sin embargo, a temperaturas superiores, algunos electrones son excitados térmicamente, y ocupan niveles superiores, dejando huecos en su lugar. La ocupación de los electrones, por arriba y debajo del nivel de Fermi, depende de la temperatura, a través de la función de Fermi-Dirac ( $f(E)$ , ecuación 2.5.2.1), siendo ahora, el nivel de Fermi, aquel donde la probabilidad de ocupación es del 50%. La pendiente de esta curva se modifica con  $T$ , por lo que los estados parcialmente ocupados por encima de  $E_F$ , se incrementan al incrementarse aquélla, como se observa en el inserto de la [figura 2.5.2.1](#);

$$f(E) = \left\{ 1 + e^{\left[ \frac{E-E_F}{kT} \right]} \right\}^{-1} \quad (2.5.2.1)$$

Por el lado del electrolito, la [figura 2.5.2.1](#) representa los estados reactivos del par redox del electrolito. En gris claro se representa el estado vacío de más baja energía (LUMO) de la especie oxidada (O), y en gris oscuro, el estado ocupado de mayor energía (HOMO) de la especie reducida (R). Estos estados, u orbitales, se encuentran perfectamente cuantizados, es decir, poseen niveles discretos de energía, sin embargo, debido a la variedad de distribuciones posibles de la esfera de solvatación de la especie, ocasionadas por la agitación térmica, los estados energéticos presentan energías que pueden modelarse con una distribución gaussiana alrededor de un máximo. El ancho de esa distribución es la energía de reorganización  $\lambda$ . El potencial reversible  $U^\circ$ , del par redox se encuentra justo a la mitad de ambas distribuciones. En el esquema de la figura, los estados ocupados del metal se traslapan con los desocupados del par redox, y los ocupados del par, solo traslapan con ocupados del metal, por lo que solo puede ocurrir una reducción electroquímica.

La velocidad de la reacción electroquímica es proporcional al número de estados ocupados traslapados en energía con los estados vacíos receptores, es decir, representan la integral del número de estados en todo el intervalo de energía, por unidad de tiempo. Por parte del electrodo, el número de estados ocupados que se encuentran en un intervalo de energía  $E$  y  $E+dE$  es el producto de la densidad de estados  $\rho(E)$  específica del material, unidades (área-energía)<sup>(-1)</sup>, por la función de distribución  $f(E)$ , adimensional, por el intervalo de energía,  $dE$ , y el área del electrodo,  $A$ . La densidad de estados del par redox del electrolito, depende de su concentración en la interfase,  $C_O(0,t)$ , para la especie oxidada, en mol\*volumen<sup>-1</sup>,

multiplicada por el número de Avogadro  $N_A$ , por una función de densidad de probabilidad  $W_o(\lambda, E)$ , con unidades de energía<sup>-1</sup>.

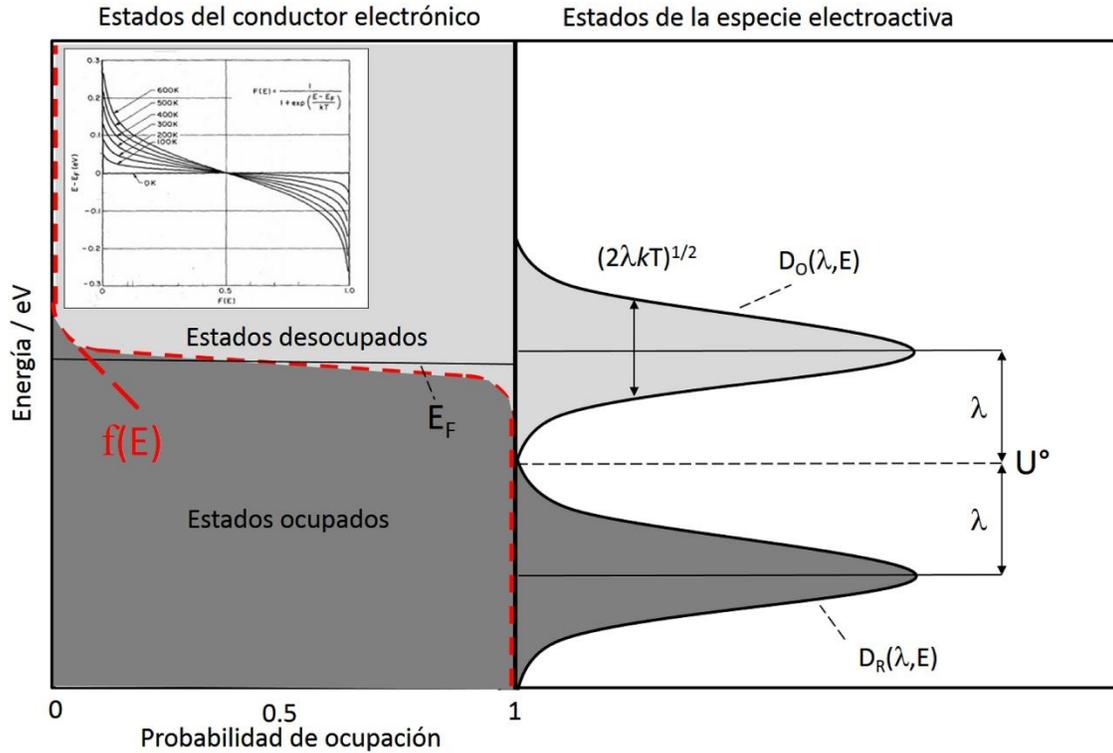


Figura 2.5.2.1. Esquema de estados electrónicos en una interfase metal-solución. A la izquierda se muestran los estados continuos en la energía, de la fase metálica. La línea roja punteada es la función de distribución de probabilidad de Fermi-Dirac,  $f(E)$ , mientras que  $E_f$  indica el nivel de Fermi. En el lado derecho se esquematiza la distribución de estados aceptores, de la especie oxidada y de estados donadores de la especie reducida en la solución.  $\lambda$  representa la energía de reorganización,  $D_o(\lambda, E)$  es la función de densidad de concentración.  $(2\lambda kT)^{1/2}$  representa la desviación estándar de la distribución gaussiana. El inserto muestra la variación de la probabilidad de ocupación, en función de la temperatura, según la distribución de Fermi-Dirac.

Para la reducción de O:

$$velocidad\ de\ Reducción = vAN_A C_O(\mathbf{0}, t) \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon_{red}(E) W_o(\lambda, E) f(E) \rho(E) dE, \quad (2.5.2.2)$$

donde  $\nu=1/\Delta t$ , la inversa del intervalo de tiempo considerado para la transferencia, el cual, es menor al de las vibraciones atómicas (para que éstas no alteren la energía de los estados durante ese intervalo de tiempo).  $\varepsilon_{\text{red}}$ , es una función de proporcionalidad, de probabilidad de la transición electrónica, con unidades de energía-volumen. Una ecuación similar puede encontrarse para la oxidación de R (ec. 2.5.2.3), y la velocidad neta será la diferencia entre ambas integrales:

$$\text{velocidad de oxidación} = \nu AN_A C_R(\mathbf{0}, t) \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_{\text{oxi}}(E) W_R(\lambda, E) [1 - f(E)] \rho(E) dE. \quad (2.5.2.3)$$

En 2.5.2.2 y 2.5.2.3 las contribuciones del solvente aparecen en negritas.

### 2.5.3 Potencial absoluto de electrodo.

Como se aprecia en la metodología abordada en la sección anterior, el problema del modelado de reacciones electroquímicas, es principalmente de alineamiento de la energía de los estados electrónicos del conductor iónico, y los estados del conductor electrónico, afectados por el potencial de electrodo impuesto (U). Sin embargo, la liga entre parámetros físicos y electroquímicos, ha presentado dificultades no solo técnicas, sino, sobre todo, conceptuales, que hacen indispensable la formulación precisa, de qué es lo que se mide experimentalmente, cuando se habla de un *potencial de electrodo*.

Sergio Trassati<sup>70</sup> en 1986, ofreció una de las proposiciones más aceptadas sobre el significado físico del potencial de un electrodo, lo cual ha cimentado, la adopción de una escala absoluta de potenciales electroquímicos. Cabe primero definir algunos términos relacionados con el potencial electroquímico, de acuerdo con Bockris<sup>71</sup>.

**Potencial externo o potencial de Volta de una fase cargada ( $\psi$ ).** Es el trabajo electrostático necesario para mover, en el vacío, una carga de prueba positiva, desde el infinito a un punto justo afuera de la fase cargada (a una distancia donde no haya efectos de imagen). Es proporcional al exceso de carga superficial (cualquier exceso de carga en un material conductor, se traslada a la superficie del mismo) de la fase y es cero, si ésta es cero. Tanto el potencial de volta de una fase en el vacío, como la diferencia de potenciales de Volta de dos fases en contacto son medibles experimentalmente.

**Potencial de superficie ( $\chi$ ).** Es el trabajo necesario para introducir la carga de prueba positiva, desde cierta distancia en el vacío, al interior de una fase (sin considerar interacciones químicas), y sin carga superficial en exceso, es decir, con  $\psi=0$ . En este caso, la carga debe atravesar la interfase y se verá afectada por la diferencia de potencial a través de la interfase (dipolo superficial), originada por la discontinuidad en el equilibrio electrostático existente entre el interior de la fase (electrones-núcleos), y electrones-vacío inmediatamente afuera de ella. Cuando existen dipolos eléctricos generados por moléculas superficiales, la diferencia de potencial es proporcional al número de ellos. El término también se aplica en electroquímica, a la interfase hipotética solución-vacío (llamada  $\chi^S$ ). Cuando dos fases reales ( $\alpha$  y  $\beta$ ) se unen, se genera una diferencia de potenciales de superficie, pero esta diferencia no es igual a  $\chi^\alpha - \chi^\beta$  donde las  $\chi$ 's corresponden a las de las fases por separado, con el vacío, pues la interfase real tendrá un rearrreglo químico específico. El potencial de superficie no es medible experimentalmente, pero sí calculable teóricamente.

**Potencial interno o potencial de Galvani ( $\phi$ ).** Es el trabajo hecho para trasladar una carga de prueba positiva, desde el infinito, al interior de una fase cargada y con presencia de dipolos superficiales (sin considerar interacciones químicas). Es decir, es la suma  $\phi = \psi + \chi$ . No es medible experimentalmente.

**Potencial químico de una especie i en la fase  $\alpha$  ( $\mu_i^\alpha$ ).** Es el trabajo necesario para traer la especie i desde el infinito, en el vacío, al interior de la fase  $\alpha$ , siendo i de naturaleza distinta a  $\alpha$ , y  $\alpha$  una fase que no tiene excesos de carga ni dipolos superficiales. En términos físicos es la suma de la energía potencial (coulómbica electrón-núcleo, electrón-electrón, energía de intercambio y correlación) más la energía cinética de los electrones en el nivel de Fermi, que poseen los electrones en el seno de un material sin exceso de carga. Termodinámicamente, al igual que una especie en una mezcla, es la energía libre molar parcial de ella.

**Potencial electroquímico ( $\tilde{\mu}_i^\alpha$ ).** Es el trabajo que debe adicionarse a una especie cargada i, para llevarla, desde el infinito en el vacío, hasta el interior de una fase con exceso de carga y/o con dipolos superficiales, y considerando las interacciones químicas, es decir, es la

suma de los potenciales anteriores. Si  $z_i$  es la carga de la especie, y  $F$  la constante de Faraday,  $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$ .

**Función trabajo ( $\Phi$ ).** Es la energía necesaria para extraer un electrón del nivel de Fermi, de un material libre de excesos de carga, al infinito, entonces:  $-\Phi^\alpha = (\tilde{\mu}_e^\alpha)_{q=0}$ , ó  $\Phi^\alpha = -\mu_e^\alpha + F\chi^\alpha = -\alpha_i^\alpha$  (*potencial real*).

**Energía libre de solvatación ( $\alpha_i^\beta$ ).** Es la energía necesaria para trasladar una especie iónica  $i$ , desde el infinito en el vacío, hasta el seno de un solvente  $\beta$ .  $\alpha_i^\beta = \mu_i^\beta + z_i F \chi^\beta$ .

En las siguientes líneas se exponen las ideas principales de la propuesta de Trasatti.

La transferencia de carga en una interfase electrodo-solución es controlada por la diferencia entre niveles de energía, de las especies en las dos fases, y depende tanto de contribuciones eléctricas (diferencias de potenciales eléctricos, o de Galvani,  $\Delta^M_S \phi$ ), como químicas (diferencias de energías libres). El potencial de una interfase electrodo-solución sólo puede ser medido experimentalmente usando otra interfase como referencia (sólo se miden diferencias de potencial eléctrico). Por tanto, si se quiere medir el potencial de un metal  $M$ , sumergido en una solución  $S$ , mediante un multímetro (o voltímetro), que tiene terminales compuestas por un metal  $M_1$ , en el dispositivo más simple, una de las terminales estará conectada directamente a  $M$ , y la otra, tendría que estar sumergida en la solución  $S$ , formando una celda con la disposición



donde cada línea “|” indica una interfase.  $M'_1$  es el mismo material que  $M_1$ , pero con diferente estado eléctrico. La intención es dividir el potencial de celda medido,  $U$  (potencial de electrodo de  $M$  relativo a  $M_1$ ), en dos contribuciones,  $U^M$  y  $U^{M_1}$ , en la que cada una pertenece a uno de los electrodos

$$U = U^M - U^{M_1} \quad (2.5.3.2)$$

Así, ambos  $U^M$  y  $U^{M_1}$  deberán ser expresados en una escala de referencia física universal (potenciales absolutos), sin incluir nuevas interfases metal-solución. Independientemente de

la fenomenología del potencial dentro de la celda, el voltímetro mide únicamente la diferencia de potenciales eléctricos entre  $M_1$  y  $M'_1$ :

$$U = \phi^{M'_1} - \phi^{M_1}. \quad (2.5.3.3)$$

Esta diferencia de potencial eléctrico, es igual a la suma de las diferencias de potenciales entre cada una de las interfases en 2.5.3.1:

$$U = (\phi^{M'_1} - \phi^M) + (\phi^M - \phi^S) + (\phi^S - \phi^{M_1}). \quad (2.5.3.4)$$

Pero como el potencial electroquímico de los electrones en  $M'_1$  es igual en  $M$ , la diferencia de potenciales de Galvani generada, en esta interfase, es igual a la diferencia de potenciales químicos de los materiales:

$$(\phi^{M'_1} - \phi^M) = \left( \frac{\mu_e^{M_1}}{F} - \frac{\mu_e^M}{F} \right). \quad (2.5.3.5)$$

Substituyendo la ecuación 2.5.3.5 en 2.5.3.4, y reagrupando, se obtiene

$$U = \left( \Delta_S^M \phi - \frac{\mu_e^M}{F} \right) - \left( \Delta_S^{M_1} \phi - \frac{\mu_e^{M_1}}{F} \right). \quad (2.5.3.6)$$

En esta expresión, cada término entre paréntesis contiene información física de un solo electrodo, por lo cual pueden denominarse *potencial individual de electrodo*, o *potencial absoluto reducido*,  $U^M(r)$ . El potencial individual podría contener términos comunes a ambos electrodos, y que no aparezcan de manera explícita en el ensamble de la celda, pues al tratarse de una diferencia, se anulan mutuamente. El potencial absoluto de electrodo requiere entonces, de la adición de una constante  $K$ , que dependerá del sistema de referencia absoluto:

$$U_{(abs)}^M = U_{(r)}^M + K. \quad (2.5.3.7)$$

Debido a que experimentalmente, el potencial  $U$  medido es el trabajo necesario para trasladar un electrón desde  $M$  a  $M_1$ , la constante  $K$  dependerá de la trayectoria seleccionada para ir de uno a otro metal. Trasatti propone que la ruta que sigue el electrón sea, a través de la solución de la celda, pero colocando una separación en medio, con un gas inerte (con lo cual, la situación es equivalente a tener los electrodos separados). La constante, en estas

condiciones es  $K = \chi^S$ , el potencial de superficie del solvente puro, y el estado de referencia es un punto en el vacío, cercano a la superficie de la solución (a una distancia en que no experimenta efecto imagen).

$$U_{(abs)}^M = \Delta_S^M \phi - \frac{\mu_e^M}{F} + \chi^S, \quad (2.5.3.8)$$

o de acuerdo con las definiciones de función trabajo y potencial de Galvani descritas anteriormente:

$$U_{(abs)}^M = \Phi^M + \Delta_S^M \psi. \quad (2.5.3.9)$$

Esta definición de potencial absoluto hace uso únicamente de cantidades físicas, y corresponde a la diferencia en energía electrónica entre un punto en el metal (en el nivel de Fermi) y un punto justo afuera de la solución.

La tabla electroquímica de potenciales estándar de reducción, ha sido construida tomando como potencial de referencia el del electrodo estándar de hidrógeno, por tanto, para construir una tabla de valores absolutos de potencial, únicamente hace falta conocer el valor de potencial absoluto de una semicelda. Considerando un equilibrio electroquímico en la interfase, correspondiente a la semireacción



ocurre la igualdad de potenciales electroquímicos

$$\tilde{\mu}_M^{(M)} = \tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(S)} + z\tilde{\mu}_e^{(M)}. \quad (2.5.3.11)$$

Sin embargo, cuando el sistema de referencia para los electrones, es un punto en el vacío cercano a la superficie de la solución, la reacción electródica es:



donde M corresponde a la fase metálica, S a la solución y V al vacío. Esta reacción no se encuentra en equilibrio, por lo que su energía libre electroquímica es diferente de cero

$$\Delta\tilde{G} = \tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(S)} + z\tilde{\mu}_e^{(V en S)} - \tilde{\mu}_M^{(M)}. \quad (2.5.3.13)$$

Substituyendo 2.5.3.11 en 2.5.3.13

$$\Delta\tilde{G} = z\tilde{\mu}_e^{(V\ en\ S)} - z\tilde{\mu}_e^{(M)}. \quad (2.5.3.14)$$

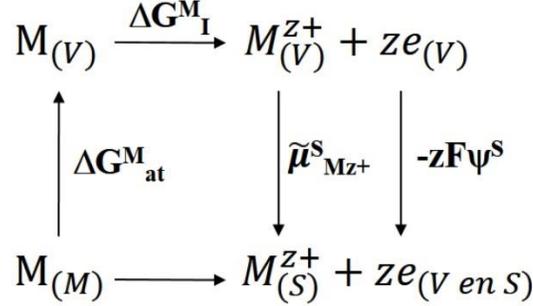


Figura 2.5.3.1. Ciclo de Born-Haber para descomponer en sus partes, la energía libre de la reacción electroquímica, con sistema de referencia de los electrones en el vacío cercano a la solución.

Si ahora se emplea el ciclo de Born-Haber de la [figura 2.5.3.1](#), donde  $\Delta G_I^M$  es la energía libre de ionización de M,  $\Delta G_{at}^M$  es la energía de atomización,  $\tilde{\mu}_{Mz+}^S$  el potencial electroquímico del catión y  $-zF\psi^S = z\tilde{\mu}_e^{(V\ en\ S)}$  es la energía necesaria para llevar al electrón, desde el vacío, a la superficie de la solución, y recordando la definición de  $\Phi$ , puede establecerse que

$$\Delta\tilde{G} = -zF\psi^S - z\tilde{\mu}_e^{(M)} = (\Phi^M + \Delta_S^M\psi)zF = \Delta G_{at}^M + \Delta G_I^M + \tilde{\mu}_{Mz+}^S - zF\psi^S, \quad (2.5.3.15)$$

$$\Delta\tilde{G} = zFU_{(Mz+/M)}^{abs} = \Delta G_{at}^M + \Delta G_I^M + \alpha_{Mz+}^S, \quad (2.5.3.16)$$

donde  $\alpha_{Mz+}^S = \mu_{Mz+}^S + zF\chi^S$ , es la energía libre real de solvatación.

El potencial absoluto del electrodo estándar de hidrógeno, se ha determinado, tanto por la ecuación 2.5.3.9, como por la 2.5.3.16. En el primer caso, es más fácil usar las propiedades físicas del electrodo idealmente polarizable de Hg, del cual se conoce el llamado potencial de carga cero (PZC), es decir, aquel potencial (respecto a algún electrodo de referencia, en este caso, respecto al SHE), en el que cualquier adsorción específica de iones está ausente ( $\sigma=0$ ). En tal caso se tiene:

$$U_{\sigma=0}^{Hg}(SHE) = U_{\sigma=0}^{Hg}(abs) - U_{(H+/H2)}^o(abs), \quad (2.5.3.17)$$

$$U_{(H^+/H_2)}^o(abs) = \Phi^{Hg} + \Delta_S^{Hg} \psi_{\sigma=0}^o - U_{\sigma=0}^{Hg}(SHE). \quad (2.5.3.18)$$

En el segundo caso, los parámetros termodinámicos son del electrodo estándar de hidrógeno.

$$U_{(H^+/H_2)}^o(abs) = (\Delta G_{at}^o + \Delta G_l^o + \alpha_{H^+}^{o,S})/F. \quad (2.5.3.19)$$

Cada uno de los términos de 2.5.3.18 y 2.5.3.19 fueron determinados por procedimientos independientes, por lo que Trasatti calculó que a 298.15 K

$$U_{(H^+/H_2)}^o(abs) = (4.44 \pm 0.02)V. \quad (2.5.3.20)$$

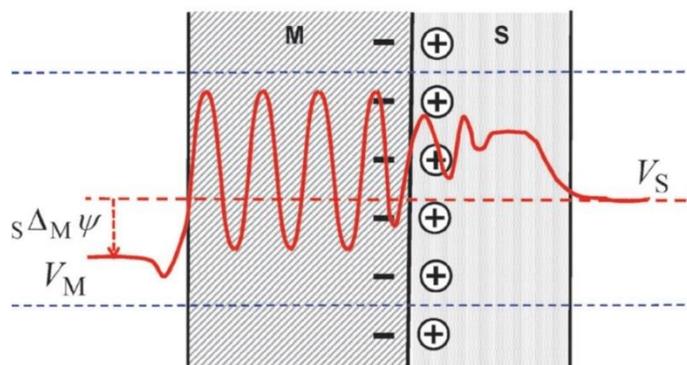
En la figura 2.5.5.1 de la sección 2.5.5, se muestra la equivalencia de algunos potenciales de reducción significativos en la escala física y la electroquímica.

#### 2.5.4 Acercamiento por química cuántica computacional.

Los procedimientos computacionales de química cuántica (abordados con detalle en la sección 2.6), aplicados por diferentes autores en los últimos 15 años, pueden dividirse, primeramente, en aquellos que modelan el sistema como una superficie periódica infinita (modelos periódicos), y los que la modelan con un solo grupo de átomos para representar el sólido completo (modelos de cúmulos).

En el caso de los sistemas periódicos, el método más extendido, está basado en la función trabajo de los electrones. La interface electrodo-solución, es modelada como un arreglo periódico, infinito, de los átomos que conforman la red cristalina del material. El arreglo atómico sólo es infinito en las dimensiones x-y, que forman el plano paralelo a la superficie, mientras que en el eje z, la superficie sólo consta de unas cuantas capas atómicas formando una especie de losa en el vacío. El arreglo losa-vacío, se replica periódicamente, en esa dirección. Es posible, adicionar moléculas del solvente, en el espacio entre losas,

para simular la fase líquida. La [figura 2.5.4.1](#), tomada y modificada de Cheng y Sprik<sup>72</sup> aclara el modelo.



**Figura 2.5.4.1.** Vista lateral esquemática del modelo de sólido-solución-vacío, utilizado en modelos computacionales periódicos, para modelar la interfase electroquímica, M, representa la fase metálica, en este ejemplo cargada negativamente y S la solución, con carga positiva. Las líneas azules horizontales discontinuas, señalan los límites del modelo de la losa, que se repite periódicamente en las dimensiones x-y, mientras que la curva roja oscilante representa el potencial electrostático promedio en el eje z (horizontal en esta imagen),  $V_M$  y  $V_S$  son el potencial electrostático promedio en el plano x-y del modelo de losa, a una distancia en que no hay efectos de imagen, y  ${}^M\Delta^S\psi$  es la diferencia de potenciales de volta superficie-solvente.

La carga es adicionada en la losa, mientras que entre las moléculas del solvente se adiciona la carga contraria, para neutralizar a la losa, mediante: iones, un contraelectrodo ficticio (carga distribuida en un plano paralelo a la superficie, a cierta distancia en el vacío), o mediante una carga homogénea de fondo en la celda. En sistemas ácidos, el grupo de Nørskov y Rossmeisl<sup>19</sup> han agregado átomos neutros de H, entre las capas de agua, que, cuando se resuelve la estructura electrónica, los electrones quedan cargando al metal negativamente, y dejando iones hidronio en el solvente. Una vez que el sistema en su conjunto es resuelto computacionalmente, el potencial electrostático promedio (curva roja en la [figura 2.5.4.1](#)), graficado en la dirección del eje z, permite calcular la diferencia de potenciales de Volta  ${}^M\Delta^S\psi$ , entre un punto en el vacío cercano a la superficie ( $\psi_M$ ), y un punto en el vacío cercano a la solución ( $\psi_S$ ). Como se aprecia en la [figura 2.5.4.1](#), el potencial oscila de manera regular en la fase sólida, reproduciendo la posición periódica de los núcleos atómicos, y lo hace de forma irregular en la solución, pero en el vacío tiende asintóticamente a un valor específico. La energía del nivel de Fermi respecto del potencial

asintótico permite calcular la función trabajo del material. Si la referencia utilizada es  $\psi_s$ , entonces la función trabajo calculada se relaciona con el potencial absoluto de electrodo,  $\Phi^M + \Delta_S^M \psi = U_{(abs)}^M$ , y con la ecuación 2.5.3.17, puede conocerse su valor respecto al SHE. Esta metodología, aunque conceptualmente acertada, requiere un esfuerzo de cómputo significativo para obtener una precisión útil electroquímicamente, pues ha mostrado ser muy sensible al modelo de solvente empleado<sup>72</sup>.

Por el lado de los modelos de cúmulos, el grupo de A. B. Anderson<sup>54</sup>, ha desarrollado el método del *Centro de Reacción Local*. De manera semejante al modelo de Gerischer (sección 2.5.2), este método asume que la transferencia del electrón entre el centro de reacción y el electrodo, ocurre sin emisión de radiación, es decir, cuando se igualan, en el caso de una reducción, la función trabajo del electrodo, y la afinidad electrónica (EA) del centro de reacción. La función trabajo es relacionada, con el potencial de electrodo por:

$$\Phi = eU + 4.6 \text{ eV}, \quad (2.5.4.1)$$

donde han elegido 4.6 eV como la función trabajo del SHE, en el espíritu de Bockris y Khan<sup>71</sup>, quienes señalan ese valor como el promedio de las estimaciones realizadas por distintos autores. Zhang y Anderson<sup>73</sup> ofrecen una explicación detallada del método. La estructura optimizada o relajada del centro de reacción (también llamado precursor) determina el potencial de reducción ( $U_{rp}$ ). Si  $U \leq U_{rp}$ , el centro de reacción se reduce en el electrodo, sin barrera de energía de activación. Pero si  $U > U_{rp}$ , será necesario vencer una barrera de activación debido a que la estructura debe ser distorsionada de tal manera, que el centro de reacción adquiera la afinidad electrónica que iguale a la función trabajo dictada por  $U$ . Para que ocurra una oxidación, el centro de reacción debe igualar su potencial de ionización (IP), con la función trabajo. La estructura del precursor para la oxidación, determina el potencial de oxidación del precursor ( $U_{op}$ ). Así, la oxidación ocurre sin barrera de activación si el potencial impuesto  $U \geq U_{op}$ . La estructura a la que ocurre la transferencia electrónica, o estado de transición, es determinada mediante teoría de variación restringida; es decir, se utiliza aquella que presenta la mínima energía, entre todas las que exhiban la IP o EA que se necesita de acuerdo con el potencial impuesto. La búsqueda puede hacerse a prueba y error, cambiando los parámetros estructurales, y verificando, por inspección, las EA o IP obtenidas; sin embargo, se ha generado un programa de cómputo con este

propósito. La energía de activación del proceso es calculada como la diferencia de energía, entre el estado al cual ocurre la transferencia, y la energía del sistema en su estado relajado (precursor). La presencia de contraiones en el electrolito es modelado por una carga puntual de aproximadamente  $0.5 e$  a  $10 \text{ \AA}$  de distancia del centro de reacción. Cabe mencionar, que si las especies redox estudiadas se encuentran adsorbidas en el electrodo, el centro de reacción incluye parte de la estructura (cúmulo) de éste.

El potencial reversible de la semirreacción es calculado, a partir de la intersección de las curvas de energía de activación de la oxidación y la reducción, en función del potencial de electrodo. Sin embargo, el procedimiento ha mostrado alta sensibilidad al método teórico utilizado, así como su base (número y tipo de funciones matemáticas usadas para la descripción de las funciones de onda), la carga puntual que representa la contribución del electrolito, así como la estructura y composición del centro de reacción local.

De la aplicación de esta metodología a la evolución de hidrógeno y oxígeno, así como la reducción de protones y de oxígeno, fue posible observar que el potencial reversible de semirreacciones, también puede relacionarse con la energía interna (o energía electrónica) de adsorción de las especies redox ( $\Delta E$  y no necesariamente  $\Delta G$ ), a partir de valores conocidos de  $\Delta G^\circ$  de reacciones en el seno de la solución (las llamadas relaciones lineales de energía libre de Gibbs, LGER, por sus siglas en inglés).

El potencial reversible de una semirreacción, cuando reactivos y productos están adsorbidos en el electrodo (en reacciones con transferencia de protones), es calculable como

$$U_{sup}^{rev} = U^\circ + \Delta G_{ads}^{Ox}/F + \Delta G_{ads}^{Red}/F, \quad (2.5.4.2)$$

donde  $\Delta G_{ads}^{Ox}$  y  $\Delta G_{ads}^{Red}$  son las energías libres de adsorción al potencial  $U_{sup}^{rev}$ ; sin embargo, se ha visto que cuando las contribuciones a la energía libre, de la energía de punto cero y entropía, son similares para las especies (oxidada y reducida), tanto adsorbidas como en solución, la ecuación se puede simplificar a:

$$U_{sup}^{rev} \approx U^\circ + \Delta E_{ads}^{Ox}/F + \Delta E_{ads}^{Red}/F, \quad (2.5.4.3)$$

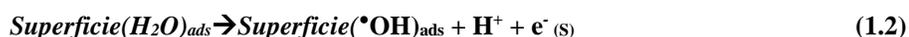
donde  $\Delta E_{\text{ads}}^{\text{Ox}}$  y  $\Delta E_{\text{ads}}^{\text{Red}}$  son las diferencias de energía interna, calculadas en condiciones de potencial de carga cero. La diferencia entre los potenciales calculados por 2.5.4.2 y 2.5.4.3 es inferior a 0.2 eV/V<sup>74</sup>; sin embargo, para que 2.5.4.3 sea aceptable, es preferible que los siguientes factores sean favorables<sup>75</sup>:

- a) Las energías de solvatación de las especies oxidada y reducida, deben ser pequeñas y similares.
- b) Las energías de punto cero vibracionales deben ser similares para para ambas especies.
- c) La energía de adsorción de las especies oxidada y reducida debe ser poco sensible a la presencia de carga en el electrodo.
- d) Otras contribuciones térmicas a las energías de ambas especies deben ser pequeñas.
- e) El  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$  debe interactuar débilmente con la superficie.

Por su simplicidad y capacidad de predicción, este método fue empleado en esta tesis, junto con el método del electrodo de hidrógeno computacional (siguiente sección), para calcular el potencial reversible de la oxidación de agua, en los materiales de interés.

### 2.5.5 Método del Electrodo de Hidrógeno Computacional (CHE).

Para evitar el cálculo de alineamiento de la reacción química 1.2,



por medio del potencial absoluto, en esta tesis se lleva a cabo un cambio en el cero de referencia (como se observa en la [figura 2.5.5.1](#)), utilizando el procedimiento del Electrodo de Hidrógeno Computacional de Nørskov y colaboradores; éste permite calcular la energía libre de reacción de semirreacciones electroquímicas en las que se encuentra acoplada la transferencia de protones (como en el caso de los pasos intermedios de la evolución de oxígeno), a un potencial de cero volts respecto del electrodo estándar de hidrógeno.

En el electrodo estándar de hidrógeno (SHE), la semirreacción  $1/2\text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^-_{(\text{M})}$ , se encuentra en equilibrio al potencial  $U = 0 \text{ V vs SHE}$ , a  $\text{pH} = 0$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ , y  $T = x$  (por convención,  $U = 0 \text{ V}$  en el SHE, a cualquier temperatura). Cuando un conductor electrónico

(un cuerpo metálico, por ejemplo) inicialmente no cargado es puesto en contacto con un conductor iónico, también inicialmente no cargado, el potencial electroquímico de los electrones en ambas fases es usualmente distinto. El potencial electroquímico (nivel de Fermi) de los electrones en el conductor electrónico es  $\mu_e^M - F\phi^M$ , el cual, debido a que  $\psi = 0$  (no hay exceso de carga), es igual en magnitud a la función trabajo  $\Phi^M$ . El potencial electroquímico, o nivel de Fermi de la solución, es función de las especies oxidadas y reducidas que contenga. Para que la interfase llegue al equilibrio electroquímico, es necesaria la transferencia de electrones desde la fase con mayor potencial electroquímico a la de menos<sup>46</sup>. Esta transferencia genera un  $\psi \neq 0$ , en ambas fases, que desplaza las bandas en el sólido (o estados en la solución), a valores de energía más negativos si perdió electrones, y a valores más positivos si los ganó. La transferencia termina cuando ambos potenciales electroquímicos de los electrones son iguales. Por tanto, el equilibrio en el electrodo estándar de hidrógeno, es:

$$\tilde{\mu}_e^{(M)} = \frac{1}{2}\tilde{\mu}_{H_2}^{o(g)} - \tilde{\mu}_{H^+}^{o(s)}, \quad (2.5.5.1)$$

que conviene reorganizar como:

$$1/2\tilde{\mu}_{H_2}^{o(g)} = \tilde{\mu}_{H^+}^{o(s)} + \tilde{\mu}_e^{(M)}. \quad (2.5.5.2)$$

Si se deseara calcular, por métodos de química teórica, el potencial electroquímico de los iones hidronio y de los electrones en el electrodo, en las condiciones antes mencionadas, la ecuación 2.5.5.2 permitiría, en su lugar, calcular  $\tilde{\mu}_{H_2}^{o(g)} = \mu_{H_2}^{o(g)} + (0)F\phi^{(g)} = \mu_{H_2}^{o(g)}$ , una molécula muy simple, que disminuye notoriamente el esfuerzo de cálculo.

Si ahora se considera una celda, en la que, en el electrodo de trabajo, la semirreacción en equilibrio es del tipo  $*AH \rightarrow A + H^+ + e^-$ , y se mide su potencial respecto del SHE, la lectura proporcionada por el voltímetro es llamada potencial de equilibrio de la semirreacción. Cuando las semirreacciones en ambos electrodos de una celda se encuentran en equilibrio (sin paso de corriente por el circuito externo), y existe una diferencia de potencial entre ellos

$$U^{celda} = U^{cátodo} - U^{ánodo}, \quad (2.5.5.3)$$

ésta podría, en principio, generar trabajo eléctrico, si ambos electrodos se interconectan mediante una resistencia externa finita, aunque los potenciales electroquímicos de los electrones en cada interfase están en equilibrio ( $\tilde{\mu}_e^{metal1} = \tilde{\mu}_e^{soln1}$ ,  $\tilde{\mu}_e^{metal2} = \tilde{\mu}_e^{soln2}$ ), no se encuentran en equilibrio entre los electrodos ( $\tilde{\mu}_e^{metal1} \neq \tilde{\mu}_e^{metal2}$ ), y al interconectarse por el circuito externo, habrá flujo de corriente, hasta que ambos potenciales se igualen (en este caso tendrá que haber una modificación de la actividad de las especies electroactivas en ambas semiceldas), y  $U^{celda}$  llegue a cero. El trabajo máximo (reversible) que se puede generar es

$$\Delta G = -nF(U^{cat} - U^{ánod}) \quad (2.5.5.4)$$

que es la energía libre de la reacción global (la resta de la semirreacción catódica menos la anódica), cuando avanza una unidad molar (coeficiente estequiométrico).

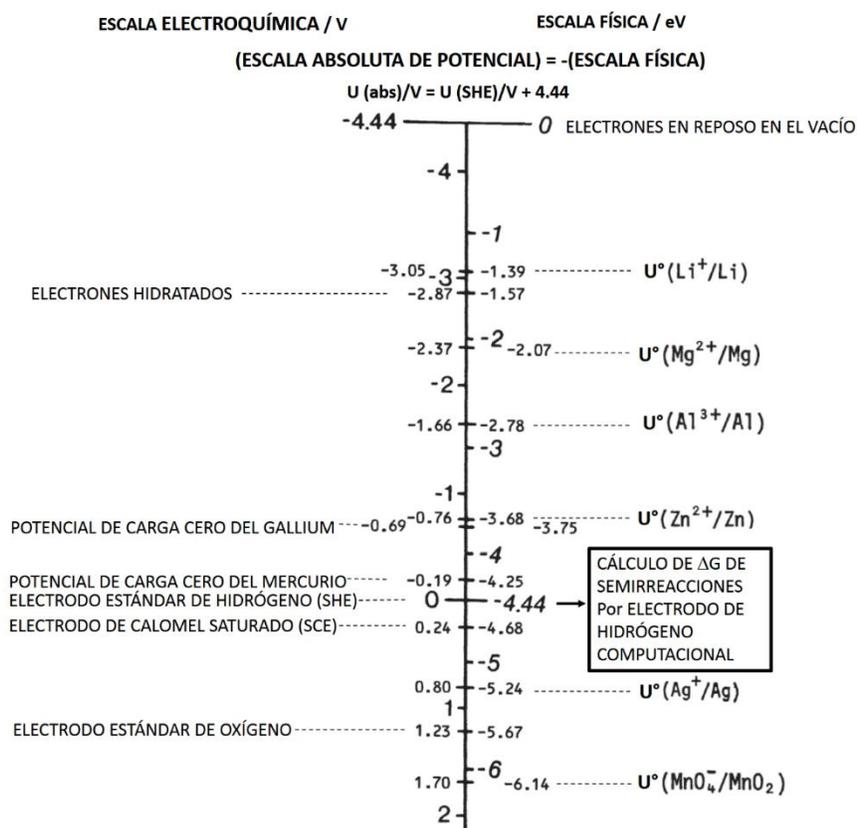


Figura 2.5.5.1. Conversión de potenciales de electrodo relativos en energías electrónicas en sistemas acuosos, y potencial al cual se calcula la energía libre de reacción, mediante el método del electrodo de hidrógeno computacional.

La  $\Delta G$  así calculada representa la tendencia a la reducción, que tiene una de las semirreacciones, respecto de la otra. Si uno de los electrodos, es el electrodo estándar de hidrógeno, entonces la  $\Delta G$  será la tendencia a reaccionar en el sentido de la reducción, respecto de este electrodo. Sin embargo, si el potencial del electrodo de trabajo, es modificado instantáneamente, mediante una fuente externa, y un electrodo auxiliar, hasta llevarlo a  $U^{\text{imp}} = U^{\text{SHE}} = 0$ , la semirreacción no se encontrará en equilibrio en las nuevas circunstancias. La energía libre de reacción respecto al SHE será ahora cero, pero respecto de su condición de equilibrio inicial se habrá modificado en

$$\Delta G = -nF(U^{\text{imp}} - U^{\text{equilibrio}}), \quad (2.5.5.5)$$

que representa la tendencia del sistema a recuperar la situación de equilibrio de la que fue desplazada artificialmente, por la fuente de poder. El método del electrodo de hidrógeno computacional permite calcular computacionalmente esta tendencia energética, de la siguiente manera<sup>57</sup>: Si el electrodo de trabajo se encuentra, al potencial  $U = 0$  V vs SHE, a un pH = 0, P = 1 bar, y T = x, el cambio de energía libre de la reacción  $\bullet\text{AH} \rightarrow \text{A} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ , puede calcularse, en virtud de la ecuación 2.5.5.2, como la energía libre de la reacción  $\bullet\text{AH} \rightarrow \text{A} + 1/2\text{H}_2$ . Como esta es la energía libre de la semirreacción a cero volts vs SHE, empleando la ecuación 2.5.5.5 puede determinarse el potencial de equilibrio de la misma.

Operativamente,  $\Delta G$  es calculada por el grupo de Nørskov como  $\Delta E + \Delta ZPE + T\Delta S$ , donde  $\Delta E$  es el cambio en la energía electrónica (o energía interna) de productos menos reactivos en la semirreacción modificada, tal como se determina por DFT,  $\Delta ZPE$ , es la diferencia en energías de punto cero, calculable a partir de las frecuencias vibracionales de los átomos y  $\Delta S$  el cambio en la entropía, con contribuciones vibracionales y configuracionales del sistema. El ambiente acuoso puede modelarse adicionando al modelo computacional, las moléculas de agua de manera explícita. En el siguiente capítulo se ofrecen detalles de los fundamentos y metodologías de cálculo teórico de los cambios energéticos.

El efecto de la doble capa eléctrica, justo afuera de la superficie es desestimada por el equipo de Nørskov con los siguientes argumentos: El acoplamiento entre el momento dipolar de las especies adsorbidas, y el campo eléctrico promedio es pequeño, dado que el

momento dipolar para las especies de oxígeno, como las estudiadas en esta tesis, varía entre 0.035 y 0.06  $e\text{\AA}$  (en Pt(111) pero no se espera un cambio notable en otras estructuras), y al desplazar el potencial en un volt, respecto del potencial de carga cero, el campo eléctrico promedio es de aproximadamente 0.3 V/ $\text{\AA}$ , y asumiendo un espesor de la doble capa de 0.3  $\text{\AA}$ , el efecto del campo eléctrico en la energía de adsorción será de 0,06  $e\text{\AA}$  x 0.3 V/ $\text{\AA}$  = 0.018 eV, energía que se encuentra en el orden de precisión en la química computacional.

Finalmente, si la semirreacción se encuentra a un pH distinto de cero, el efecto en la energía libre de la reacción se calcula como

$$\Delta G_{\text{pH}} = -kT \ln[\text{H}^+]. \quad (2.5.5.6)$$

Cabe mencionar, que el concepto funciona para cualquier par redox del tipo:  $1/2\text{A}_{2(g)} + e^-_{(M)} \leftrightarrow \text{A}^-_{(ac)}$ , por lo que una expresión más general sería:

$$\tilde{\mu}(\text{A}^-_{(ac)}) - \tilde{\mu}_{e^-_{(M)}} = \frac{1}{2}\mu_{(\text{A}_2(g))} + e(U - U^\circ) + k_B T \ln a_{\text{A}^-}, \quad (2.5.5.7)$$

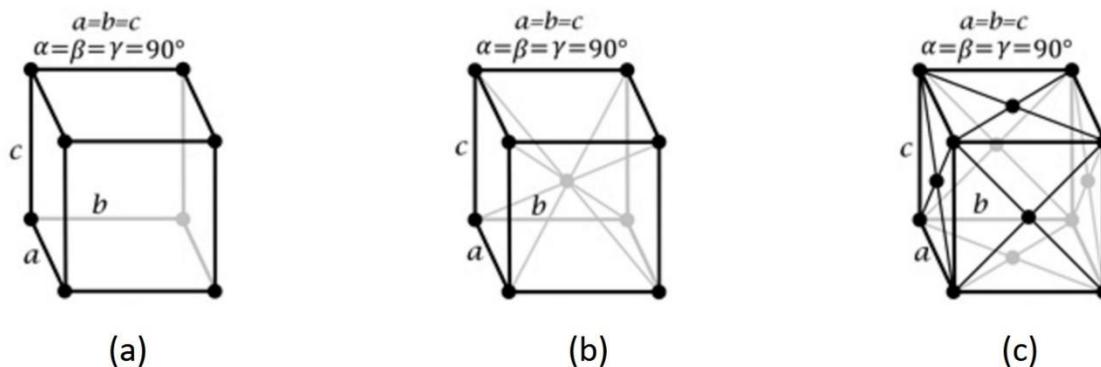
donde U es el potencial impuesto en el electrodo y  $U^\circ$  es potencial estándar de la semirreacción, ambos, respecto SHE. Las ecuaciones 2.5.4.3 (del método LGER) y 2.5.5.7 (método CHE) permiten calcular el potencial reversible de la generación del radical hidroxilo a partir del agua, utilizando únicamente diferencias de energía, perfectamente calculables con DFT estándar, tal como está implementada en los códigos comerciales, por lo que son las que fueron seleccionadas para este proyecto.

## 2.6 Sólidos cristalinos e implementación de la Teoría del funcional de la densidad (DFT) en el estudio de su estructura electrónica.

### 2.6.1 Estructura de sólidos cristalinos

Dado que los sistemas bajo estudio son interfases periódicas sólido-líquido, en las que los electrodos presentan superficies poli-cristalinas, con una fase y cara cristalina preferencial, resulta apropiado modelarlos por técnicas de estado sólido; es decir, considerando superficies infinitas con un arreglo geométrico periódico de los átomos, en los cuales, en principio, se desea calcular la función de onda o densidad electrónica, que define sus

propiedades físicas y químicas. La periodicidad en la estructura permite llevar a cabo el estudio de las propiedades, únicamente en una zona representativa del resto del material (celda unitaria). Dicha zona posee simetría traslacional (es decir, que si una gran cantidad de estructuras idénticas se colocan una pegada a la otra, llenarían todo el espacio reproduciendo la estructura completa), y puede ser catalogada en alguna de las catorce redes de Bravais conocidas, de las cuales, algunas se muestran en la [figura 2.6.1](#).

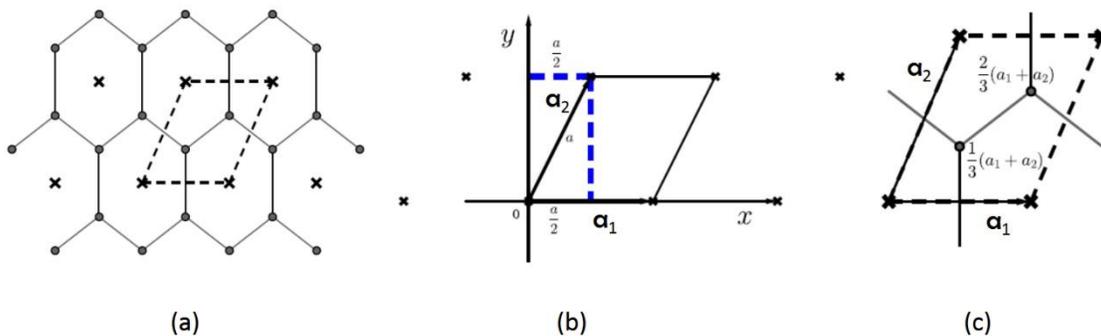


**Figura 2.6.1.** Algunas mallas de Bravais comunes (cúbicas). a) cúbica simple, b) cúbica centrada en el cuerpo, y c) cúbica centrada en caras.

Cabe aclarar que los puntos de la celda (o de la malla cuando la celda se replica en una, dos o tres dimensiones), pueden o no representar la posición de los átomos en el sólido (la posición de los átomos es denominada *base*). Los puntos de la malla son elegidos convenientemente para una representación simple de la estructura. Conceptualmente, la celda cúbica simple (*sc* por sus siglas en inglés) de la [figura 2.6.1a](#) posee un solo punto de red, repartido en 1/8 en cada una de las ocho esquinas del cubo. La celda cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*, [figura 2.6.1b](#)) posee dos puntos de red, pues uno se encuentra repartido en las ocho esquinas (como en el caso de la cúbica simple), y otro se encuentra en el centro. Por su parte la celda cúbica centrada en las caras (*fcc*, [figura 2.6.1c](#)) tiene 4 puntos de red, uno repartido en las ocho esquinas, y tres repartidos por la mitad en cada una de las seis caras. Las redes de Bravais tampoco representan la estructura o volumen más simple que puede reproducir la red completa del sólido, por ello son llamadas *celdas unitarias convencionales*. Toda celda convencional puede ser expresada en términos de una *celda unitaria primitiva*, que posee un solo punto de la red, y es la celda más pequeña con la cual se puede reproducir la malla completa. Una manera de construir sistemáticamente las

celdas unitarias primitivas, a través del conocimiento de la posición de los puntos de la malla es por el procedimiento de Wigner-Seitz. Dado un punto de la red, se trazan segmentos uniendo dicho punto a los puntos vecinos, a la mitad de estas líneas se trazan mediatrices, (o planos mediatrices en redes tridimensionales) para bisectar los segmentos, el área encerrada por las líneas mediatrices, o el volumen encerrado por los planos, representa la celda de Wigner-Seitz de la red y posee un solo punto de la red.

La malla que represente una estructura periódica se selecciona convenientemente para describir la red completa con operaciones de traslación espacial. La malla entonces es un conjunto infinito de puntos, definidos por las sumas de números enteros de un conjunto de vectores linealmente independientes<sup>76</sup>. Un ejemplo de malla bidimensional con base (átomos), se presenta en la **figura 2.6.2** (tomada y modificada de <sup>76</sup>).



**Figura 2.6.2.** Malla periódica y base para el arreglo hexagonal de átomos en el grafeno. a) Arreglo de átomos de carbono en puntos grises y línea continua, y malla triangular primitiva (abstracta), representada por líneas discontinuas uniendo las x. b) vectores que definen la malla triangular y c) vectores que definen la malla y la base (átomos).

En la **figura 2.6.2a**, los átomos de grafeno se encuentran en un arreglo hexagonal, sin embargo, no sería posible seleccionar las posiciones de todos los átomos en el hexágono como puntos de malla, debido a que no se puede llenar el espacio con puntos formados por sumas enteras de los vectores de posición. Si se selecciona, por otro lado, una red como la denotada por las x, se construirá toda la malla con los vectores:

$$\mathbf{R}^1_{[n1,n2]} = [an1, an2] + [1/3(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)], \quad (2.6.1)$$

$$\mathbf{R}^2_{[n1,n2]} = [an1, an2] + [2/3(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)], \quad (2.6.2)$$

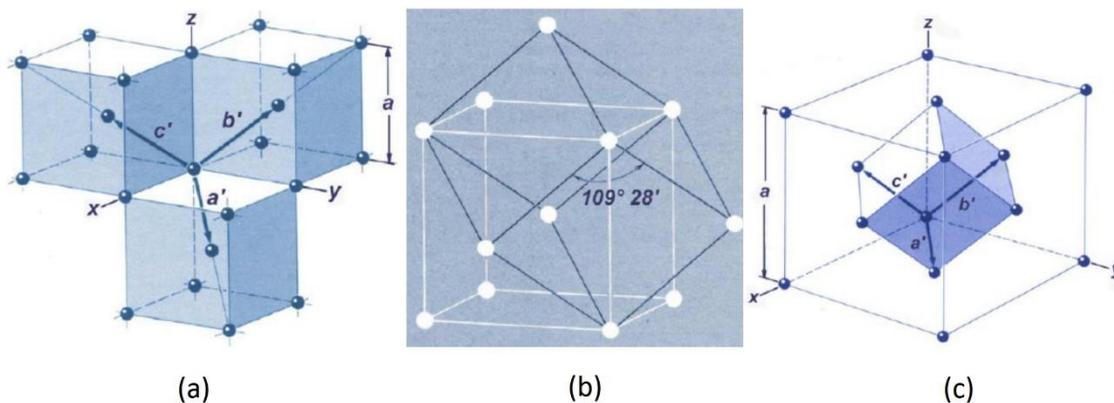
donde  $\mathbf{R}^1$  y  $\mathbf{R}^2$  definen las posiciones de los átomos,  $a$  es el parámetro de red y  $n1$  y  $n2$  números enteros positivos. La celda unitaria de esta malla triangular posee un solo punto de

la red, por lo que es una celda primitiva, mientras que su base está formada por dos átomos de carbono. En el caso de la celda convencional cúbica simple, encierra un solo punto de la red, por lo que ésta celda, también es la celda primitiva de la red. En la celda cúbica centrada en cuerpo existen dos puntos de red, por lo que su celda primitiva se construye con los vectores mostrados en la **figura 2.6.3a**. Dichos vectores son denominados *vectores primitivos*, para diferenciarlos de los vectores que describen la red cristalina convencional. En este caso la relación entre los vectores que definen la celda convencional, y los vectores primitivos viene dada por:

$$\mathbf{a}' = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}), \quad \mathbf{b}' = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{c}' = \frac{a}{2}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \quad (2.6.3)$$

donde  $\mathbf{a}'$ ,  $\mathbf{b}'$  y  $\mathbf{c}'$  son los vectores primitivos, y  $a$  es la magnitud del vector que conforma la celda unitaria cúbica centrada en cuerpo, mientras que  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  y  $\hat{z}$  representan vectores unitarios en dichas direcciones. La celda primitiva formada corresponde a la red romboédrica trigonal mostrada en la **figura 2.6.3b**. En el caso de la celda *fcc* su celda primitiva es una estructura trigonal cuyos ángulos son todos de  $60^\circ$ , y sus vectores primitivos se relacionan con el vector de la celda convencional de la siguiente manera (**figura 2.6.3c**):

$$\mathbf{a}' = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}), \quad \mathbf{b}' = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{c}' = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}), \quad (2.6.4)$$



**Figura 2.6.3.** Ejemplos de celdas y vectores primitivos ( $\mathbf{a}'$ ,  $\mathbf{b}'$  y  $\mathbf{c}'$ ). a) Vectores primitivos de la red bcc. b) celda primitiva (en líneas negras) de la red bcc, y c) vectores y celda primitiva que definen la red fcc.

Debido a las condiciones periódicas, las propiedades físicas de los sólidos son invariantes ante la aplicación de un vector de traslación del tipo:

$$\mathbf{T} = u_1\mathbf{a}' + u_2\mathbf{b}' + u_3\mathbf{c}', \quad (2.6.5)$$

donde  $u_1, u_2$  y  $u_3$  son números enteros y  $\mathbf{a}', \mathbf{b}'$  y  $\mathbf{c}'$ , son los vectores primitivos de la red cristalina; sin embargo, algunas de las propiedades, como el movimiento de electrones en un potencial periódico, dispersión de fonones (movimiento vibratorio acoplado de los átomos en la red), o la difracción de rayos  $x$ , son descritas matemáticamente de manera más sencilla y exacta, si tal descripción no se hace en el espacio real, sino en una abstracción matemática denominada *espacio recíproco* o *red recíproca*<sup>77,78</sup> (también suele llamarse espacio de momentos, espacio  $k$ , espacio de Fourier o espacio de fases). La red recíproca se construye a partir de los vectores primitivos de la celda en el espacio real (red directa). Si  $\mathbf{a}', \mathbf{b}'$  y  $\mathbf{c}'$  son los vectores primitivos de la red cristalina, entonces,  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  y  $\mathbf{b}_3$  serán los vectores primitivos de la red recíproca:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{b}' \times \mathbf{c}'}{\mathbf{a}' \cdot \mathbf{b}' \times \mathbf{c}'}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{c}' \times \mathbf{a}'}{\mathbf{a}' \cdot \mathbf{b}' \times \mathbf{c}'}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}' \times \mathbf{b}'}{\mathbf{a}' \cdot \mathbf{b}' \times \mathbf{c}'}. \quad (2.6.6)$$

Los vectores  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  y  $\mathbf{b}_3$  son ortogonales a dos vectores primitivos de la red directa, es decir,  $\mathbf{b}_1$  es perpendicular al plano formado por  $\mathbf{b}'$  y  $\mathbf{c}'$ , mientras que  $\mathbf{b}_2$  lo es al plano formado por  $\mathbf{c}'$  y  $\mathbf{a}'$ , y  $\mathbf{b}_3$  lo es del plano entre  $\mathbf{a}'$  y  $\mathbf{b}'$ , propiedad que es representada en la siguiente expresión:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{s}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.6.7)$$

donde  $\mathbf{s}_j$  puede ser  $\mathbf{a}', \mathbf{b}'$  o  $\mathbf{c}'$ ,  $\delta_{ij}$  es una delta de Kronecker;  $\delta_{ij}=1$ , si  $i=j$ , y  $\delta_{ij}=0$  si  $i \neq j$ .

Los puntos que constituyen la red recíproca están descritos por el conjunto de vectores

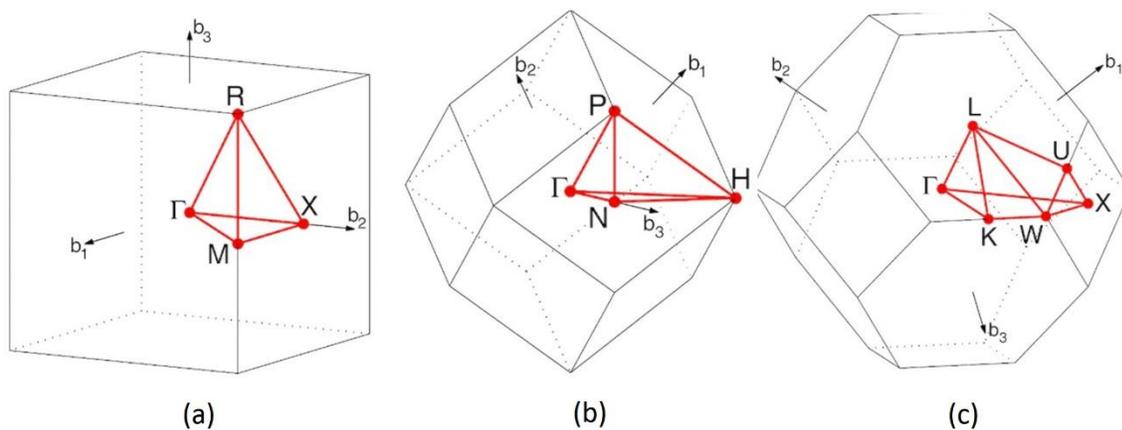
$$\mathbf{G} = v_1\mathbf{b}_1 + v_2\mathbf{b}_2 + v_3\mathbf{b}_3, \quad (2.6.8)$$

donde  $v_1, v_2$  y  $v_3$  son enteros. Como consecuencia de la relación (2.6.7), se tiene que:

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{T} = 2\pi m, \quad (2.6.9)$$

donde  $m$  es un entero. Las redes directa y recíproca son mutuamente conjugadas; la red inversa de la recíproca es la red directa inicial. Las dimensiones de los vectores de la red recíproca son [ $\text{longitud}^{-1}$ ], y representan una red en el espacio de Fourier asociado con el cristal. Como los vectores de onda son representados en el espacio de Fourier, cada punto en este espacio tiene relación con las funciones de onda de los electrones modelados de la estructura cristalina. Las redes recíprocas se construyen a partir de una red específica de

Bravais. Así, si la celda cúbica simple describe la red en el espacio real, con parámetro de red  $a$ , la red recíproca será descrita por una celda cúbica simple también, pero con arista  $1/a$ . Por otro lado, la red recíproca de la red cúbica centrada en el cuerpo, es una red cúbica centrada en caras, y la red recíproca de la red centrada en caras es una red centrada en cuerpo. Cuando la celda unitaria recíproca, es construida de manera similar a la celda de Wigner-Seitz, pero en el espacio recíproco, se le denomina *primera zona de Brillouin*, la cual es muy importante, porque la solución de la función de onda en un potencial periódico depende completamente de su comportamiento en esta zona del espacio recíproco. La **figura 2.6.4** muestra la primera zona de Brillouin de las celdas sc, bcc y fcc<sup>79</sup>. Debido a la simetría de esta zona, aún es posible delimitar el estudio del sólido a una parte más pequeña de ella, llamada *zona irreducible de Brillouin*, que es la primera zona de Brillouin reducida por todas las simetrías en el grupo puntual del cristal. En la **figura 2.6.4** se muestran en rojo trayectorias de alta simetría en la zona irreducible de cada uno de los ejemplos. Las etiquetas en los puntos críticos tienen un significado común en cristalografía,  $\Gamma$  corresponde al centro de la zona de Brillouin, X al centro de una cara, M al centro de un borde, R una esquina, P un punto entre tres planos, etc.



**Figura 2.6.4.** Ejemplos de zonas de Brillouin para mallas de Bravais comunes, así como las etiquetas para puntos y trayectorias de alta simetría (líneas rojas), a) de la red cúbica simple, b) red cúbica centrada en cuerpo y c) red cúbica centrada en caras.  $b_1$ ,  $b_2$  y  $b_3$  son los vectores unitarios de la red recíproca.

Por último, es importante mencionar una concepción más de celda periódica en el espacio real: la *supercelda*. Se denomina supercelda a la celda que contiene al sistema que se va a

modelar y que es  $n_1a$ ,  $n_2b$ ,  $n_3c$  (siendo  $n_i$ , un entero positivo, y  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , los parámetros de red) veces más grandes que la celda convencional del sólido que se esté modelando. La elección de la supercelda para modelamiento computacional, depende especialmente de la presencia de defectos o especies químicas distintas al sólido cristalino, y que tan deseable sea la interacción de éstos con su imagen periódica, en las celdas contiguas, y los grados de libertad que deban tener esas especies. Así, cuando en una superficie, se necesita aislar la interacción de una especie consigo misma, el tamaño de la celda debe incrementarse. Cuando ocurre, como en esta tesis, que lo que se pretende es modelar una superficie (modelo de “*slab*” o “*losa*”), primero tiene que generarse un modelo de bulto (un sólido periódico, en las tres dimensiones), que reproduzca parámetros experimentales característicos (parámetros de red, módulo de Young, densidad de estados, estructura de bandas). En éste modelo se realiza el corte de la celda en el plano cristalino de interés, y se propone el número de celdas unitarias (bidimensionales) y número de capas atómicas a modelar. El número de capas debe ser optimizado, para que a la mitad de la losa ya se reproduzca el comportamiento del bulto, y que las propiedades de la superficie ya no se modifiquen al incrementar el número de capas. En general, los sistemas metálicos son los que requieren un mayor número de capas de átomos, pues los electrones están mucho más deslocalizados, y sus propiedades dependen de una gran cantidad de átomos. Dado que la periodicidad existe en las tres dimensiones, es necesario proponer un tamaño de espacio vacío por encima de la superficie. El tamaño del espacio también debe ser optimizado para evitar la interacción ficticia entre las losas. Un vacío de  $10 \text{ \AA}$  es normalmente suficiente para esto, pero, debido a la necesidad de introducir especies adsorbidas, en esta tesis se ha usado uno de  $20 \text{ \AA}$ . La figura 2.6.5 expone ejemplos de estos conceptos.

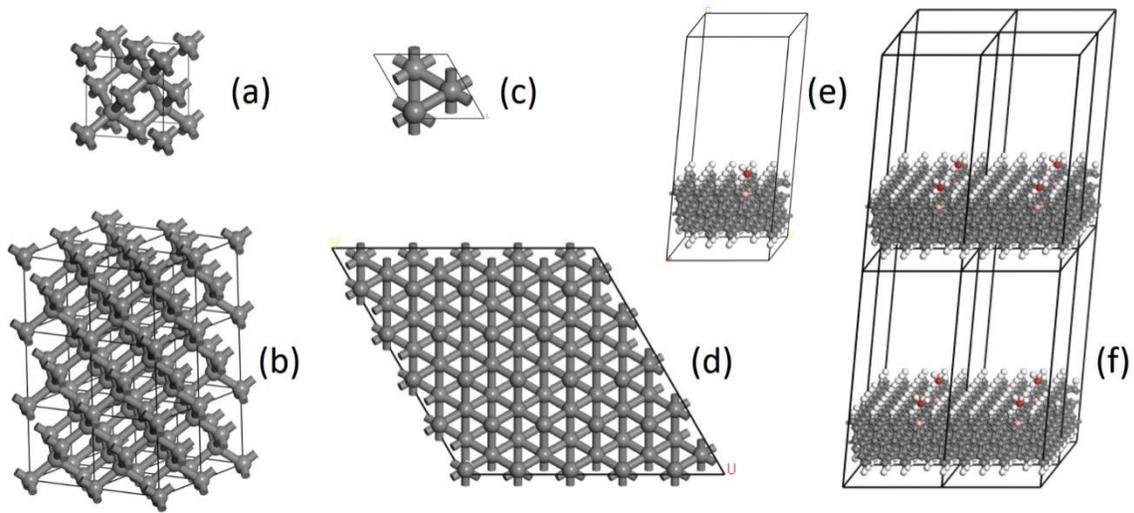


Figura 2.6.5. Ejemplos de tipos de celdas usando como modelo al diamante. a) celda convencional, b) visualización de la periodicidad de la celda en  $2 \times 2 \times 3$  celdas unitarias, c) celda unitaria del plano (111), d) supercelda del plano (111) de  $5 \times 5$  celdas unitarias, e) supercelda con vacío y especies químicas adicionales, f) visualización de la periodicidad del modelo (e) en  $2 \times 2$  superceldas.

En las superficies extendidas los electrones del material están sujetos a un potencial periódico, originado por la disposición espacial ordenada y repetitiva de los átomos en la red:

$$V(\mathbf{r}+\mathbf{T}) = V(\mathbf{r}), \quad (2.6.10)$$

donde  $\mathbf{T}$  es el vector entre dos puntos que definen la red cristalina del material. Debido a éstas condiciones, es posible construir la función de onda, para un electrón en la red periódica, de acuerdo con el teorema de Bloch, el cual establece que la función de onda de un solo electrón, tiene una solución de estado estacionario, cuando se construye como el producto de una onda plana ( $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ ) y una función periódica que contiene la periodicidad de la red cristalina ( $U(\mathbf{r})$ ):

$$\psi_n(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} U_{nk}(\mathbf{r}), \quad (2.6.11)$$

$$U_{nk}(\mathbf{r}) = U_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{T}), \quad (2.6.12)$$

siendo entonces  $\psi(\mathbf{r})$  una onda de Bloch,  $i$  es la unidad imaginaria,  $\mathbf{r}$  un vector de posición (en el espacio real),  $\mathbf{k}$  el vector de onda de la onda plana (un vector de la primera zona de Brillouin),  $\mathbf{T}$  un vector de la red cristalina real y  $n$  la etiqueta de una banda específica (abordadas más adelante). La función  $U$  puede ser expandida a su vez en una suma de

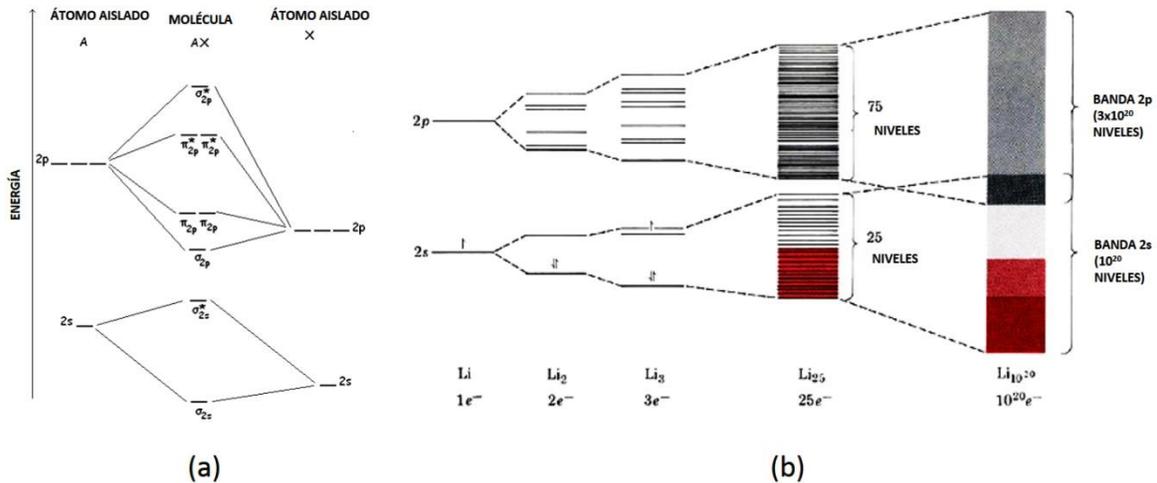
ondas planas, cuyos vectores de onda son vectores  $\mathbf{G}$  de la red recíproca, que cumplen con la ecuación 2.6.8.

$$U_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.6.13)$$

Así cada función de onda electrónica puede ser descrita como una suma de ondas planas

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.6.14)$$

A diferencia de los sistemas moleculares, donde los electrones están distribuidos en niveles de energía discretos (orbitales moleculares,  $\psi$ , cuyo número es igual a la suma de orbitales atómicos involucrados; orbitales de enlace, de menor energía, y de antienlace, de mayor energía que los orbitales que los generaron, ver [figura 2.6.6a](#)), los materiales modelados como superficies extendidas, están compuestos de números de Avogadro de átomos, donde el espaciamiento entre niveles energéticos  $\delta$ , es del orden de  $\delta = \Delta E/N$ , siendo  $\Delta E$  el intervalo de energía entre el orbital de menor energía generado, y el de mayor (algunas decenas de eV), y N el número de átomos que lo conforman. Este espaciamiento, para una mol de sustancia (intervalo energético de  $10^{01}$  eV dividido entre  $10^{23}$  niveles), es absolutamente insignificante comparado con la energía térmica media de un sólido ( $kT = 0.026$  eV). Por lo que para fines prácticos se puede considerar que cada grupo de niveles de energía forman una banda continua de estados. Esta situación está esquematizada para el caso del litio en la [figura 2.6.6b](#). Conforme el número de átomos de litio involucrados es mayor, el grado de deslocalización de los orbitales se incrementa, y el ancho de la banda también. En este ejemplo, la banda generada por los orbitales 2p se traslapa con la generada por los 2s, los cuales de antemano se encuentran parcialmente llenos. En sólidos, el nivel de energía más alto ocupado en el cero absoluto de temperatura, es llamado nivel de fermi (equivalente al orbital molecular ocupado más alto, en moléculas, HOMO, por sus siglas en inglés).



**Figura 2.6.6. Diagramas de energía esquemáticos de la formación de orbitales en moléculas y sólidos. a) Dos átomos inicialmente aislados A y X formando la molécula AX, y nomenclatura para los orbitales de enlace y antienlace. b) Niveles generados cuando diferentes cantidades de átomos de litio se unen para formar un sólido.**

De la [figura 2.6.6b](#) es claro que en el sólido existen un número casi infinito de estados electrónicos posibles (niveles de energía), pero el teorema de Bloch, evita calcular tal cantidad de funciones de onda electrónica. A cambio deben calcularse un número pequeño de funciones de onda para cada uno de los puntos  $k$  dentro de la primera zona de Brillouin (cuya densidad es proporcional al volumen del sólido, y en un cristal macroscópico, hay  $\approx 10^{23}$  celdas primitivas, por lo que el espaciamiento de  $k$  tiende a cero, y se puede considerar una variable continua, y por tanto también los puntos  $k$  podrían considerarse infinitos). En la práctica el cálculo se realiza en un número limitado de puntos  $k$ , debido, primero que nada, a que la función de onda electrónica en puntos  $k$  cercanos es casi idéntica, y, por tanto, una sola función de onda puede representar a todo un volumen del espacio  $k$ , y a que la simetría propia de la primera zona de Brillouin permite hacer el cálculo únicamente en sitios no equivalentes, y al resultado, multiplicarlo por el número de sitios equivalentes. Existen varios esquemas para la selección adecuada de puntos  $k$ , entre los que se puede citar el del tetraedro<sup>80</sup>, Monkhorst-Pack<sup>81</sup> ó Chadi-Cohen<sup>82</sup>. Los posibles errores debidos a una inadecuada elección de puntos  $k$ , se minimizan utilizando un número grande de ellos. Como el costo computacional se incrementa linealmente con el número de puntos  $k$ , se utiliza el mínimo número de puntos que permita converger el cálculo de la propiedad que se busca, hasta una cierta precisión. En esta tesis se empleó el método de

Monkhorst-Pack, el cual muestrea los puntos  $k$  en un enrejado tridimensional uniformemente espaciado.

## 2.6.2 Resolución de la estructura electrónica con funciones de onda

El tipo de propiedades de estructura electrónica necesarios en esta tesis requieren hacer uso de la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Esta relaciona la función de onda ( $\Psi$ ) de un sistema (*eigenfunción*, que tiene toda la información del mismo) con su energía (*autovalor*, *valor propio* ó *eigenvalor*), a través de un hamiltoniano ( $\hat{H}$ ) no relativista:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.6.15)$$

El hamiltoniano está compuesto por términos (operadores), que determinan contribuciones de energía potencial ( $\hat{V}$ ) y cinética ( $\hat{T}$ ) de los electrones y núcleos del sistema modelado,

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}. \quad (2.6.16)$$

De izquierda a derecha, los términos del segundo miembro de la ecuación, representan la energía cinética de los núcleos, la energía cinética de los electrones, la repulsión núcleo-núcleo, la repulsión electrón-electrón, y la atracción núcleo-electrón. El operador de energía cinética de los núcleos se expresa por:

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^A \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2, \quad (2.6.17)$$

donde  $\hbar = h/2\pi$ , es la constante de Planck reducida,  $A$  es el número de núcleos,  $M_\alpha$ , la masa de ellos y  $\nabla^2$ , el operador de Laplace o laplaciano. Por su parte, la energía cinética de los electrones presenta una forma análoga:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (2.6.18)$$

donde  $N$  es el número de electrones, y  $m$  la masa. Los términos de energía potencial, tienen la forma de una interacción electrostática:

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\beta>\alpha}^A \frac{(Z_\alpha e)(Z_\beta e)}{|R_\alpha - R_\beta|}, \quad (2.6.19)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{(-e)(-e)}{|r_j - r_i|}, \quad (2.6.20)$$

$$\hat{V}_{ne} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^A \sum_{i=1}^N \frac{(Z_\alpha e)(-e)}{|R_\alpha - r_i|} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i), \quad (2.6.21)$$

en las que  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $e$  es la carga eléctrica elemental,  $Z$ , el número de protones en cada núcleo,  $\mathbf{R}$  es el vector de posición de los núcleos y  $\mathbf{r}$ , el de los electrones.  $v(\mathbf{r}_i)$ , es llamado *potencial externo*, debido a que es la atracción que experimentan los electrones debido a la presencia de los núcleos. Sustituyendo las ecuaciones anteriores en la ecuación 2.6.16, haciendo  $|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i| = r_{ji}$  y utilizando unidades atómicas ( $e=1$ ,  $\hbar=1$ ,  $m_e=1$ ,  $(1/4\pi\epsilon_0) = 1$ ), se obtiene:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^A \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\beta>\alpha}^A \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ji}} - \sum_{\alpha=1}^A \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|}, \quad (2.6.22)$$

Como la masa de los núcleos es muy superior a la de los electrones, su movimiento es muy lento comparado con éstos, y es posible desacoplarlo, despreciando su energía cinética en el hamiltoniano. De ésta manera, se resuelve la ecuación de Schrödinger para el movimiento de los electrones, para una posición fija de los núcleos. Este procedimiento es llamado *aproximación de Born-Oppenheimer*.

Así el hamiltoniano que se aplica, es un hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_{electrónico} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ji}} - \sum_{\alpha=1}^A \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|}, \quad (2.6.23)$$

y la función de onda y energía calculada también:

$$\hat{H}_{electrónico} \Psi_{electrónica} = E_{electrónica} \Psi_{electrónica}. \quad (2.6.24)$$

La energía total, para esta posición de núcleos es:

$$E_{total} = E_{electrónica} + \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\beta>\alpha}^A \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}. \quad (2.6.25)$$

La manera más común de aproximar una solución a la ecuación 2.6.24 es mediante el modelado de la función de onda (es decir, proponer una función de onda), y después, aplicar el *principio variacional*, el cual establece, que el valor esperado de la energía, con un determinado hamiltoniano y una función de prueba  $\Psi$ , siempre es mayor la del estado

basal del sistema, para ese hamiltoniano. Obteniéndose la igualdad solo cuando se calcula a partir de la función de onda exacta ( $\Psi_0$ ) para el hamiltoniano,

$$E(\Psi_0) \leq \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (2.6. 26)$$

En la ecuación anterior  $\Psi^*$  es el complejo conjugado de  $\Psi$ , y la integración se hace en todo el espacio ( $\tau$ ). Se ha usado también, la notación de *bra-ket* de Dirac, utilizada para simplificar la escritura de este tipo de operaciones.

Una función de onda de prueba  $\Psi$ , para la ecuación 2.6.26 debe cumplir con ciertas restricciones para que sea físicamente aceptable. Una de las formas que han resultado más útiles, como base para los procedimientos actuales, es la del método de *Hartree-Fock* (HF), la cual se escribe como un *determinante de Slater*, en el que cada elemento es una función  $\chi_i(\mathbf{x})$ , que describe un electrón:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}1) & \chi_j(\mathbf{x}1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}1) \\ \chi_i(\mathbf{x}2) & \chi_j(\mathbf{x}2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}N) & \chi_j(\mathbf{x}N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}N) \end{vmatrix}. \quad (2.6. 27)$$

Las funciones  $\chi_i(\mathbf{x})$ , se denominan orbitales de espín o espín-orbitales, debido a que se construyen como el producto de dos funciones, una que contiene la información espacial  $\phi(\mathbf{r})$  y otra, la información del espín  $\sigma(w)$ . En estas funciones  $\mathbf{x}$  representa el conjunto de coordenadas espaciales y de espín,

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \phi_i(\mathbf{r})\sigma(w). \quad (2.6. 28)$$

La función de espín se tiene que adicionar explícitamente, porque la forma no relativista del hamiltoniano, impide que esta característica aparezca de manera natural en la función. Las funciones de espín cumplen con las condiciones:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1, \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0. \quad (2.6. 29)$$

Es decir, la integración del producto de la función por su complejo conjugado, respecto de  $w$ , puede ser uno o cero, según sean iguales o diferentes. En la parte espacial, los orbitales deben ser continuos, cuadráticamente integrables en el dominio de interés, y cumplir con

las condiciones de frontera del sistema. Los orbitales se construyen como expansión en funciones de base conocidas ( $\phi_i(r) = \sum c_k f_k$ , por lo que el procedimiento, en realidad se centra, en la determinación de los coeficientes  $c_k$ ). En el caso de orbitales centrados en átomos, útiles para describir moléculas o cúmulos, se usan funciones tipo Gaussianas o Slater, basadas en las funciones exactas del átomo de hidrógeno. La función de onda construida como determinante de Slater es antisimétrica, cambia de signo cuando se intercambian las coordenadas de dos electrones, con lo que cumple el principio de exclusión de Pauli. La energía calculada por el método de Hartree-Fock difiere necesariamente de la energía total del sistema. A la diferencia entre la energía total del sistema y la energía calculada por Hartree-Fock se le denomina *energía de correlación*

$$E_{\text{correlación}} = E_{\text{Total}} - E_{\text{HF}}. \quad (2.6.30)$$

Para incluir la energía de correlación en el cálculo de la energía total, han surgido correcciones al método de Hartree-Fock, basadas también en el cálculo de la función de onda. Sin embargo, como en esta tesis se emplea la *teoría del funcional de la densidad*, únicamente cabe mencionar brevemente en qué consisten estas correcciones de función de onda: La teoría de perturbaciones de *Møller-Plesset* (MP), agrega una modificación perturbativa al hamiltoniano 2.6.23,  $\hat{H} = \hat{H}_o + \lambda \hat{V}$ , con  $\lambda$  entre 0 y 1. Así, la función de onda y energía se expanden en una serie de Taylor ( $\hat{\Psi} = \hat{\Psi}^{(0)} + \lambda \hat{\Psi}^{(1)} + \lambda^2 \hat{\Psi}^{(2)} + \dots$ ,  $E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} \dots$ ) que se trunca a un determinado orden. El orden cero corresponde a HF, y la corrección más común es la de orden 2, MP2, debido a que suele proporcionar muy buenos resultados, y a que la serie no necesariamente converge. El método de *interacción de Configuraciones* (CI, por sus siglas en inglés), expande la función de onda en una combinación lineal de determinantes de Slater, donde cada uno corresponde a una configuración electrónica, y cada determinante difiere de los otros, ya que se permite a los electrones presentar excitaciones, o sea, colocarse en niveles de energía superiores (no sólo se consideran ocupados los orbitales de menor energía):

$$\Psi_{CI} = c_o \Psi_o + \sum_{ia} c_a^i \Psi_a^i + \sum_{a<b, i<j} c_{ab}^{ij} \Psi_{ab}^{ij} + \sum_{a<b<c, i<j<k} c_{abc}^{ijk} \Psi_{abc}^{ijk}, \quad (2.6.31)$$

donde  $\Psi_o$  es la función de onda de HF. Las excitaciones simples corresponden al segundo término del lado derecho de la ecuación, donde se substituye un orbital de espín  $a$  del HF,

por el orbital  $i$ , en el siguiente se substituyen dos orbitales (excitación doble), y así consecutivamente. Los coeficientes de la expansión se optimizan variacionalmente. Otro método importante es el de *clústeres acoplados* (CC, Coupled Cluster), en el que la correlación electrónica, introducida a la función de onda de HF (aunque pueden usarse otras), se realiza imponiéndole un operador exponencial de clúster:  $\Psi = e^T\Psi_0$ .  $T = T_1+T_2+T_3\dots$  produce una combinación lineal de determinantes con estados excitados;  $T_1$  es el operador de excitaciones simples,  $T_2$  de las dobles, etc. La desventaja de este método es que no es variacional, pero es más barato computacionalmente que el correspondiente CI.

Los métodos mencionados (post-Hartree-Fock), para determinar la función de onda electrónica, tienen un costo computacional tan alto, que únicamente pueden aplicarse a moléculas sencillas. Por ejemplo, si se consideran funciones de base localizadas en los átomos, el método de HF tiene un costo computacional, que escala con el tamaño del sistema, en el orden de  $N^4$ . Un CI con excitaciones simples lo hace como  $N^5$ , con cuádruples como  $N^{10}$ . La teoría del funcional de la densidad es una alternativa que permite, en principio, introducir el cálculo de la correlación electrónica de manera exacta, con un escalamiento de aproximadamente  $N^4$ , para el mismo tipo de base, pues calcula la energía total del sistema, a partir del conocimiento de la densidad electrónica, y no de la función de onda electrónica.

### 2.6.3 Teoría del funcional de la densidad

La función de onda es una función de  $3N$  variables, la densidad electrónica lo es solo de tres variables espaciales, independientemente del tamaño del sistema. La densidad electrónica es definida como la siguiente integral múltiple sobre todas las coordenadas de espín, de todos los electrones, y todas menos una, de las variables espaciales

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1, d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_N. \quad (2.6.32)$$

La integral representa la probabilidad de encontrar un electrón particular, en el elemento de volumen  $d\mathbf{r}_1$ , mientras los demás electrones tienen posiciones y espines arbitrarios. Pero como los electrones son indistinguibles, la probabilidad de encontrar un electrón es  $N$  veces la probabilidad de encontrar un electrón particular. En función de los orbitales espaciales

(cuando la función de onda consiste de un solo determinante de Slater), la densidad electrónica está definida por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.6.33)$$

y para un solo electrón (o cualquier partícula)

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.6.34)$$

La densidad electrónica cumple con la condición, de que su integral en todo el espacio es igual al número de electrones

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.6.35)$$

Ya desde 1927, a solo un año de que Erwin Schrödinger publicara por primera vez su derivación de la función de onda para el átomo de hidrógeno, L. H. Thomas y E. Fermi se propusieron determinar la energía de un gas de electrones libres, como un funcional de la densidad electrónica; sin embargo, es hasta 1964 que surge formalmente, la teoría del funcional de la densidad, con base en los trabajos de Pierre Hohenberg, Walter Kohn y Lu Jeu Sham de 1964 y 1965. La base teórica de la DFT descansa en dos teoremas de Hohenberg y Kohn:

Primer teorema de Hohenberg y Kohn (Teorema de existencia): *El potencial externo  $v(\mathbf{r})$ , es (hasta una constante aditiva), un funcional único de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ ; esto es, puesto que  $v(\mathbf{r})$  fija la forma del hamiltoniano  $\hat{H}$ , y, por tanto, el estado basal del sistema de muchas partículas, es un funcional único de  $\rho(\mathbf{r})$ .*

En otras palabras, una misma densidad electrónica no puede derivarse de dos potenciales externos (ec. 2.6.21) distintos, excepto si estos difieren en una constante. Y así como  $v(\mathbf{r})$ , determina  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\rho(\mathbf{r})$  determina  $v(\mathbf{r})$ . Esto es llamado *V-representabilidad*. Así que, tanto el potencial, y todas las propiedades del sistema, incluyendo la función de onda de muchos electrones, están determinados por la densidad electrónica. La demostración de este teorema fue realizada por los mismos autores mediante una *reducción al absurdo*.

La energía puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica, con tres contribuciones: energía cinética  $T[\rho]$ , interacción electrón-electrón  $V_{ee}[\rho]$ , e interacción núcleo-electrón  $V_{ne}[\rho]$

$$E[\rho_o] = T[\rho_o] + V_{ee}[\rho_o] + V_{ne}[\rho_o]. \quad (2.6. 36)$$

En esta ecuación, la forma de  $T[\rho]$  y  $V_{ee}[\rho]$  no depende explícitamente del potencial externo (es decir, del tipo de núcleo atómico, o su posición, sino solo del número de electrones), por lo que se les ha denominado, *funcional universal de Hohenberg y Kohn* (la forma operativa de este funcional es aún desconocida)

$$F_{HK}[\rho_o] = T[\rho_o] + V_{ee}[\rho_o]. \quad (2.6. 37)$$

Segundo teorema de Hohenberg y Kohn: *El funcional  $F_{HK}[\rho]$  que proporciona la energía del estado basal del sistema  $E_o[\rho_o]$ , proporciona la menor energía si, y sólo si, la densidad electrónica utilizada  $\tilde{\rho}$ , es la densidad del estado basal verdadera  $\rho_o$ .*

El segundo teorema establece un principio variacional, para la determinación de la energía del estado basal (de manera similar a la ecuación 2.6.26). Para un mismo hamiltoniano ( $\hat{H}$ ), la energía del estado basal será menor a cualquier energía, calculada con una densidad de prueba  $\tilde{\rho}$ , que proporciona una función de onda  $\tilde{\Psi}$ :

$$\langle \Psi_o | \hat{H} | \Psi_o \rangle = E_o[\rho_o] \leq F_{HK}[\rho_o] + V_{ne}[\rho_o] = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle. \quad (2.6. 38)$$

La siguiente gran aportación la ofrecieron Kohn y Sham, al proporcionar una metodología práctica, para darle forma explícita al funcional universal de Hohenberg y Kohn  $F_{HK}[\rho]$ .

Cabe aclarar la diferencia entre una función y un funcional; en una función, la variable “y” depende de un solo valor de “x”, a través de la función  $f(x)$ , mientras que, en un funcional, “y” depende de todos los valores de “x”, a través de  $f(x): y=y[x]=\int dx f(x)$ .

Dado que se desconoce cómo expresar la energía cinética de los electrones, y la interacción electrón-electrón, en función de la densidad electrónica, Kohn y Sham propusieron utilizar un sistema de referencia, en el cual se pudieran calcular las contribuciones más grandes a la energía, y después llevar a cabo las correcciones pertinentes de manera sucesiva. Así tomaron como referencia al conocido caso del sistema de electrones no interactuantes.

Estos electrones tienen únicamente energía cinética, y energía potencial debida a la atracción electrón-núcleo. De este sistema de referencia se obtiene una parte de la energía cinética (que es llamada  $T_s$ ), y una forma de escribir la función de onda (como un solo determinante de Slater), y, por tanto, la densidad electrónica en función de los orbitales de espín, como la ecuación 2.6.32,

$$T_{e\text{-independientes}} = T_s = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle, \quad (2.6.39)$$

$$\rho_{e\text{-independientes}}(\mathbf{r}) = \rho_{ref}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \int d\omega \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_i(\mathbf{x}). \quad (2.6.32)$$

La interacción electrón-electrón  $V_{ee}[\rho]$  ha sido dividida en dos partes, una clásica  $J[\rho]$  y otra no-clásica. La parte clásica (repulsión coulombica), se obtiene integrando respecto de las funciones de espín, la contribución  $J_{ij}$  de la ecuación 2.6.40, uno de los términos obtenidos, al aplicar el valor esperado de la energía (2.6.26), sobre una función, construida como un solo determinante de Slater (2.6.27):

$$\begin{aligned} E_{HF} = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{x} \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left( \iint d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_2) - \right. \\ \left. \iint d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_i(\mathbf{x}_2) \right) = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned} \quad (2.6.40)$$

y substituyendo la expresión 2.6.34

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (2.6.41)$$

La energía cinética del sistema de electrones que sí interactúan, tiene un valor diferente del de la ecuación 2.6.39 ( $T=T_s+\Delta T$ ). Por lo que, las contribuciones a la energía total quedan como:

$$E[\rho] = T_s + \Delta T + J[\rho] + V_{ee}^{no-clásico} + V_{ne}[\rho] = T_s + J[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ne}[\rho]. \quad (2.6.42)$$

Los dos términos desconocidos, son agrupados en el llamado *funcional de intercambio y correlación*:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T + V_{ee}^{no-clásico}, \quad (2.6.43)$$

y el funcional universal de Hohenberg y Kohn es ahora

$$F[\rho] = T_s + J[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.6.44)$$

De acuerdo con el procedimiento de Hohenberg y Kohn, habría que minimizar el funcional 2.6.42, respecto a la densidad electrónica, para acceder a la del estado basal. Aplicando el procedimiento de multiplicadores indeterminados de Lagrange, con la restricción  $\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) = N$ :

$$\frac{\delta[E[\rho] - \mu \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = 0. \quad (2.6.45)$$

Rearreglando se obtiene  $\mu$ , el multiplicador, cuya interpretación es de *potencial químico* de los electrones

$$\left[ \frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right]_v = \mu = \frac{\delta F[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}). \quad (2.6.46)$$

Desafortunadamente, no es posible determinar la derivada funcional, de la energía cinética en función de la densidad. Por tanto, Kohn y Sham (K-S) minimizaron la energía respecto a los orbitales de espín, aplicando la técnica de multiplicadores de Lagrange, con la restricción de ortonormalidad:

$$\delta\{E_{KS} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ji})\} = 0. \quad (2.6.47)$$

En K-S la matriz de multiplicadores indeterminados de Lagrange es diagonal, y de ella se toman únicamente los orbitales canónicos (elementos diagonales), de la ecuación de Euler-Lagrange. Derivando funcionalmente respecto de un orbital, manteniendo los otros fijos

$$\frac{\delta\{E[\rho] - \sum_i \epsilon_i \int d\mathbf{r}\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})\}}{\delta\psi_i(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.6.48)$$

se determinan las derivadas funcionales de la densidad, de cada elemento  $Y$  de  $E[\rho]$ , en términos de los orbitales. En general, se determinan aplicando la regla de la cadena para funcionales

$$\frac{\delta Y[\rho]}{\delta\psi_i(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r}' \frac{\delta Y[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}')} \frac{\delta\rho(\mathbf{r}')}{\delta\psi_i(\mathbf{r})}. \quad (2.6.49)$$

Esto lleva a ecuaciones tipo Schrödinger de un solo electrón, las *ecuaciones de Kohn-Sham*:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})} - \sum_{\alpha=1}^A \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\alpha}|} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.6.50)$$

o también:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_J(\mathbf{r}) + v_{XC}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.6.51)$$

La suma de las energías de los orbitales (2.6.51), no es igual a la energía electrónica total, debido a que en el término de interacción coulombica no se elimina la interacción de un electrón consigo mismo (en HF la autointeracción se cancela en el término de intercambio). Solo la energía del HOMO puede ser asociada a la energía de ionización del sistema. Los términos correspondientes a energía potencial, son agrupados en el llamado *potencial efectivo de Kohn-Sham*:

$$v_{KS}^{efectivo}(\mathbf{r}) = v_J(\mathbf{r}) + v_{XC}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}). \quad (2.6.52)$$

En esencia, la teoría de K-S consiste en escribir la energía total, con la expresión de energía cinética de un sistema de partículas no interactuantes o independientes, y la interacción electrón-electrón, mediante un término de energía coulombica. Ese es un sistema de referencia, que genera una densidad  $\rho(\mathbf{r})$ , que es igual a la densidad exacta del sistema interactuante. Si se conociera la forma del potencial  $v_{XC}$ , la formulación sería exacta. Las ecuaciones de Kohn-Sham deben ser resueltas autoconsistentemente. Es decir, a partir de una propuesta para los orbitales ocupados, es generada una densidad electrónica, por la ecuación 2.6.33, que produce el potencial y el hamiltoniano de las ecuaciones de Kohn-Sham (2.6.51), a partir de las cuales se recalculan las eigenfunciones (orbitales de Kohn-Sham), y con éstas, una nueva densidad (2.6.33), y se repite el ciclo hasta que las densidades no varíen. Una vez hecho esto, la energía total es calculada con la expresión 2.6.42.

De manera similar a Hartree-Fock, las ecuaciones de Kohn-Sham permiten calcular la energía del sistema de varios electrones interactuantes, por medio de un sistema de electrones no interactuantes moviéndose en un potencial efectivo debido a la presencia de los otros electrones.

De los términos del potencial, solo es desconocido el potencial de intercambio y correlación, a cuyo tratamiento, se ha dedicado mucho esfuerzo en los últimos 30 años.

**Local Density Aproximation (LDA):** La aproximación de densidad local es el método más simple que se ha propuesto, por los mismos Kohn y Sham en 1965. En éste se asume que la

$E_{xc}$  por cada electrón en un punto  $\mathbf{r}$ , es igual a la  $E_{xc}$  por electrón, de un gas homogéneo de electrones libres, que tiene la misma densidad que el electrón en el punto  $\mathbf{r}$ . La energía de intercambio y correlación del gas homogéneo de electrones, se ha calculado de manera exacta para varias densidades. Paul Dirac en 1930 determinó la energía de intercambio de este sistema como

$$E_X^{Dirac}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})^{4/3}. \quad (2.6.53)$$

La cual tiene una relevancia fundamental en la DFT, pues todas las propuestas posteriores son correcciones a Dirac. El potencial usado es el que Slater (1950) calculó para el gas de electrones libres

$$v_X^{slater}(\mathbf{r}) = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r})^{1/3}. \quad (2.6.54)$$

La energía de correlación se calcula como

$$E_c[\rho] = \int d\mathbf{r} \varepsilon_c[\rho]. \quad (2.6.55)$$

En la que  $\varepsilon_c$  es una ecuación ajustada matemáticamente, a los valores exactos tabulados para diferentes valores de la densidad, del gas de electrones libres

$$\varepsilon_c[\rho] = f(x, a, b, c, x_o), \quad (2.6.56)$$

que se han obtenido resolviendo la llamada *matriz de densidad reducida de segundo orden* numéricamente. Donde  $a, b, c$ , y  $x_o$  son parámetros.  $x=r_s^{1/2}$ , en la que  $r_s$  es el radio de una esfera, que contendría un electrón, según una determinada densidad (esfera de Wigner-Seitz)

$$r_s = \frac{1}{\left(\frac{4}{3}\pi\rho(r)\right)^{1/3}}. \quad (2.6.57)$$

Diferentes ajustes en (2.6.56), son reconocidos con nombres diferentes (VWN1 (Vosko-Wilk-Nusair), VWN5, Perdew-86, Perdew-91 -los funcionales son llamados por los apellidos de sus creadores, y el año de publicación, cuando un autor ha publicado más de uno), aunque sus resultados son muy similares. Es importante mencionar, que, a pesar de su simplicidad, el LDA ofrece muy buenos resultados, en aplicaciones de estado sólido.

Muchas propuestas han sido realizadas como modificaciones al LDA, con el fin de mejorar la descripción del funcional de intercambio y correlación. John Perdew, en el 2001, propuso categorizarlas en un esquema que denominó *Escalera de Jacob*. En ella, el nivel inferior corresponde a el procedimiento ideado por Hartree, en el cual, la función de onda es modelada no como un determinante de Slater, sino simplemente como el producto de las funciones de onda de los electrones, es decir, no presenta la propiedad de antisimetría, y, por tanto, de intercambio. El siguiente nivel corresponde a los LDA, donde la energía de intercambio y correlación, depende solo de la densidad electrónica.

En el tercer nivel está la *aproximación de gradiente generalizado*, (generalized gradient approximation, GGA), en los que,  $E_{XC}$  depende tanto de  $\rho(\mathbf{r})$ , como de la primera derivada de  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . Entre estos funcionales podemos mencionar: LYP (Lee-Yang-Parr), BLYP (Beckie-Lee-Yang-Parr), PW86 (Perdew-Wang, 1986), PW91. En esta tesis, se ha empleado el funcional *PBE* (Perdew-Burke-Ernzerhof-1996), el cual, siguiendo la filosofía de PW86, utiliza un *factor de exacerbamiento*  $F_X(s)$  agregado al intercambio de Dirac:

$$E_X^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} F_X(s). \quad (2.6.58)$$

$F_X(s)$  representa qué tanto se aleja el sistema de una densidad homogénea de gas de electrones (si  $F_X(0)=1$ , se recupera el LDA).  $s$  es el *gradiente reducido de la densidad*:

$$s = \frac{|\nabla\rho(\rho)|}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\rho(r)^{\frac{4}{3}}}. \quad (2.6.59)$$

En particular, para PBE

$$F_X^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}, \quad (2.6.60)$$

donde  $\mu=0.2195$  y  $\kappa=0.804$ , se obtienen al imponer las restricciones que debe cumplir la función de exacerbamiento de intercambio. La energía de correlación también tiene un desarrollo en gradientes, que en PBE se expresa también en términos de una función de exacerbamiento, como función de  $t$  y  $\rho(\mathbf{r})$ , donde  $t$  tiene la misma función de la  $s$  del intercambio.

En el siguiente escalón en la escalera de Jacob están los Meta-GGA, en los que la  $E_{XC}$  es función de  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  y/o de la densidad de energía cinética  $t$ :

$$t = \sum_{i=1}^N \nabla\psi_i^*(\mathbf{r})\nabla\psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.6. 61)$$

Algunos ejemplos de estos funcionales son: BR (Becke-Roussel), B95 (Becke 95), PKZB (Perdew, Kurth, Zupan y Blaha) ó TPSS (Tao, Perdew, Staroverov, y Scuseria).

En el quinto escalón se encuentran los Hyper-GGA, los cuales dependen de los factores del nivel anterior, pero además incorporan parte del intercambio exacto de HF, calculado con orbitales K-S

$$E_X^{EXACTO} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_2). \quad (2.6. 62)$$

En este escalón se encuentran algunos de los funcionales más populares en la actualidad, como B3LYP (Becke Three Parameter Hybrid Functionals), PBE0 (modificación de C. Adamo y V. Barone en 1999 al PBE), M05-2X ó M06-2X (del grupo de Donald Truhlar en la Universidad de Minnesota).

Finalmente, el último peldaño de la escalera corresponde a funcionales como RPA (Random Phase Aproximation), en los que se utilizan también los orbitales virtuales de K-S y se describen las interacciones de Van der Waals, con lo que se obtiene la precisión química de 1 kcal/mol. Cabe mencionar que los funcionales se validan aplicándolos a conjuntos de prueba (moléculas muy diferentes, conocidas con precisión, ya sea con cálculos de función de onda de muy alta precisión, o con información experimental), de los cuales se calcula la desviación absoluta promedio. Hay conjuntos de prueba para calores de formación, energías de activación, potenciales de ionización, afinidades electrónicas, afinidades protónicas, transferencia de protones, enlaces débiles, distancias de enlace, frecuencias. Aunque algunos funcionales, como el PBE y PBE0, pueden ser considerados funcionales *ab initio*, en el sentido de que no poseen parámetros experimentales, sino restricciones físicas impuestas al funcional de intercambio y correlación, otros, como los funcionales de Truhlar, están altamente parametrizados ( $\approx 30$  parámetros), ajustados a minimizar la desviación absoluta promedio a todos los conjuntos de prueba, por lo que son semiempíricos y altamente precisos. Otros, como el popular B3LYP, solo contienen 3

parámetros (como su nombre lo indica), que se han ajustado a los conjuntos de energías de atomización, potencial de ionización, afinidad protónica y energías atómicas de los elementos de la primera fila de la tabla periódica.

La desventaja de usar funcionales parametrizados, es que no hay garantía teórica de buen desempeño, para sistemas no similares a los del conjunto parametrizado.

En general, el escalón de la escalera en que los funcionales se encuentren, no garantiza un mejor desempeño, sin embargo, es bien conocido que los GGA's presentan una clara subestimación del GAP (banda prohibida en sólidos), pues no cancelan la interacción coulombica de un electrón consigo mismo, mientras que los funcionales híbridos, gracias al intercambio exacto de HF, sí lo hacen. Una característica que ningún funcional ha resuelto (salvo en el último escalón), es la descripción de las interacciones de largo alcance, debido a las fuerzas instantáneas dipolo-dipolo (fuerzas de Van der Waals), aunque cabe mencionar que se han generado funcionales (por ejemplo vdW-DF2, VV10, LC-VV10) que incorporan términos de correlación no local que ofrecen resultados aceptables, éstas han sido adicionadas en los cálculos GGA por procedimientos como el de Grimme y Tkatchenko-Scheffler. Con esta contribución PBE puede competir y dar mejores resultados que M05-2X y M06-2X<sup>83</sup>.

El método de Tkatchenko-Scheffler, (T-S, 2009), usado en esta tesis, es un método no parametrizado, para la corrección de la energía electrónica, calculada por DFT, para la inclusión de interacciones de Van der Waals, basada en la suma de las interacciones entre todos los pares de átomos disponibles, calculadas por una ecuación tipo

$$E_{vdW}^{T-S} = -\frac{1}{2} \sum_{A,B} f_{amort}(R_{AB}, R_A^0, R_B^0) C_{6AB} R_{AB}^{-6}, \quad (2.6. 63)$$

donde la suma va sobre todos los pares de átomos posibles.  $R_{AB}$  es la distancia entre los átomos A y B.  $R_A^0$  y  $R_B^0$  son los radios de Van der Waals. El rápido crecimiento de la función  $R_{AB}^{-6}$  a distancias cortas es eliminado por la función de amortiguamiento  $f_{amort}$ .  $C_{6AB}$  son coeficientes derivados a partir tanto de datos de referencia de átomos libres, como de la densidad electrónica del sistema en estudio. Los  $C_6$  dependen fuertemente del tipo de enlaces que tiene el átomo, pues depende de la polarizabilidad relativa de un átomo en el sistema, calculada a partir de la densidad electrónica autoconsistente del mismo.

#### 2.6.4 DFT en sólidos

El teorema de Bloch establece que la función de onda electrónica, en cada punto  $\mathbf{k}$ , puede ser expandida en términos de una base de ondas planas, con vector de onda  $\mathbf{k}+\mathbf{G}$  (ecuación 2.6.14). Aunque en principio tal expansión debería ser infinita, los coeficientes  $c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ , de los términos, con menor energía cinética ( $\hbar^2/2m|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2$ ) resultan ser más importantes, por lo que se trunca hasta un valor de energía cinética específica (llamado *energía de corte*), que converge la energía total calculada hasta un valor aceptable. Substituyendo la ecuación 2.6.14 en las ecuaciones de K-S (2.6.50) e integrando sobre  $\mathbf{r}$  se obtiene la *ecuación secular*:

$$\sum_{G'} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{GG'} + V_J(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{XC}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{ext}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}. \quad (2.6.64)$$

Con esta ecuación, los potenciales son descritos en términos de su transformada de Fourier, la  $\delta$  de Kronecker está presente por la ortogonalidad de la base de ondas planas. La ecuación se resuelve diagonalizando la matriz Hamiltoniana (elementos entre corchetes), cuyo tamaño es determinado por la energía de corte. El procedimiento general para determinar la energía del sistema está esquematizado en la figura 2.6.6, tomada y modificada de Payne et al<sup>84</sup>. El procedimiento comienza por la propuesta de una densidad electrónica, la cual es construida a partir de un conjunto de orbitales expandidos en ondas planas, con coeficientes inicialmente aleatorios. Con ellos se calcula el potencial coulombico y el potencial de intercambio y correlación. Para cada uno de los puntos  $\mathbf{k}$ , se genera la matriz hamiltoniana y se diagonaliza para calcular los nuevos orbitales, con los cuales se calcula una nueva densidad electrónica, y el procedimiento se sigue hasta generar autoconsistencia en las soluciones. Cumplido esto, se procede a calcular la energía total.

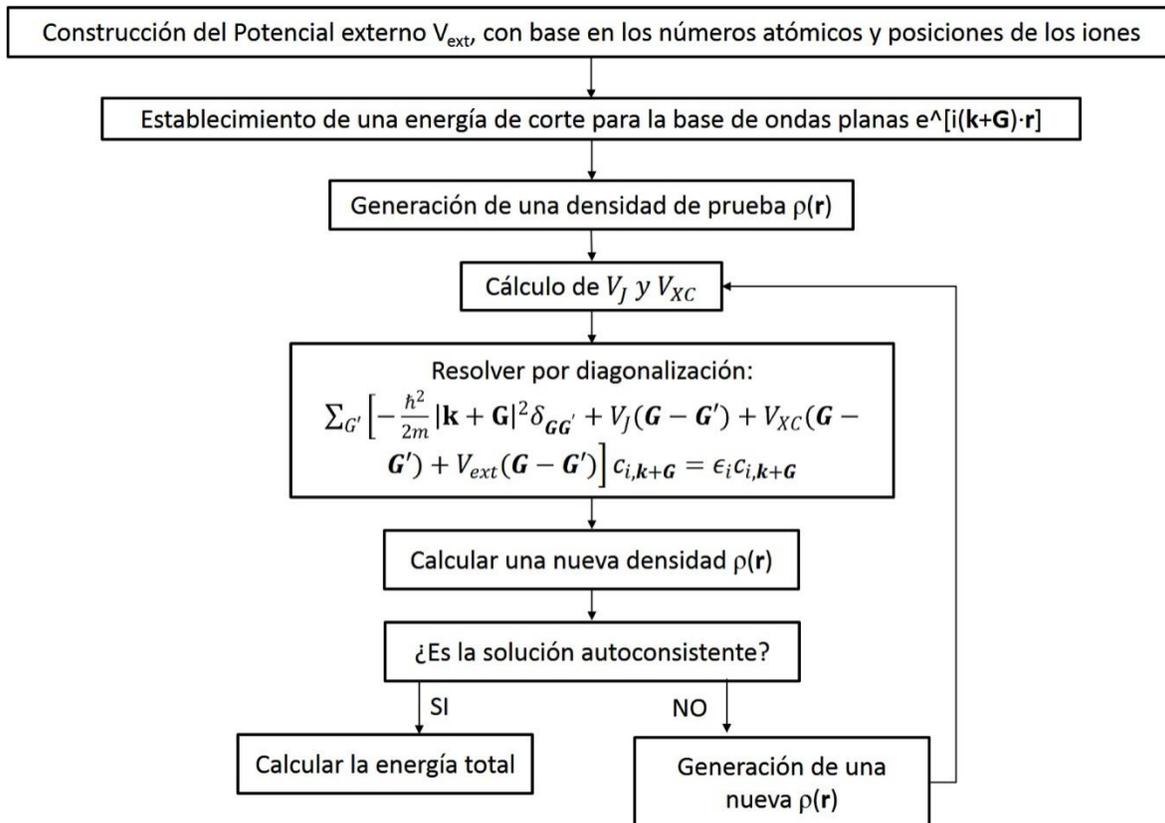
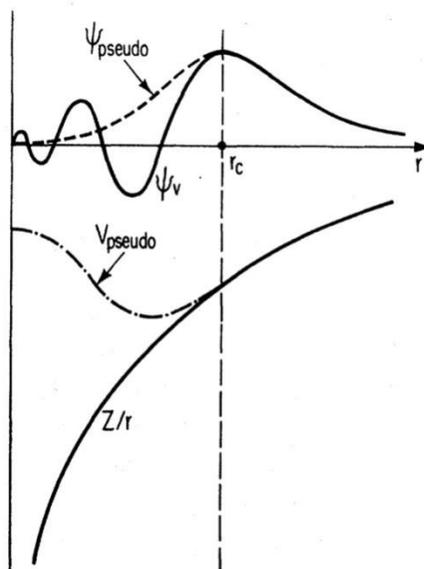


Figura 2.6.6. Diagrama de flujo convencional para el cálculo de la energía con modelos periódicos.

La matriz hamiltoniana de Kohn-Sham tiene el tamaño de  $N_{op} \times N_{op}$ , siendo  $N_{op}$  el número de ondas planas utilizadas (del orden de cientos de miles), y la función de onda electrónica, debe ser expandida en un número suficiente de ondas planas, que la modele adecuadamente. Una gran cantidad de funciones son necesarias para modelar los electrones fuertemente enlazados al núcleo (orbitales internos, en cálculos tipo *todos los electrones*), y, además, para los orbitales de los electrones de valencia que presentan oscilaciones rápidas cerca del núcleo atómico (debido a la necesidad de mantener la ortogonalidad de las funciones de onda). Conociendo que químicamente, los electrones realmente importantes no son los del núcleo, sino los de valencia, existen metodologías que permiten evitar el cálculo exacto de los electrones internos, y sólo enfocarse en los de valencia. Así, el fuerte potencial nuclear y los electrones internos son modelados por un *pseudopotencial*. El pseudopotencial tiene como característica fundamental que reproduce, de manera exacta, el potencial y la función de onda electrónica, más allá de cierto radio alrededor de cada núcleo. Además, por debajo de ese radio  $r_c$ , produce una función de onda (pseudofunción),

que es mucho menos compleja que la función verdadera (no tiene nodos). La figura 2.6.7 muestra esquema de esto (figura de Payne et al<sup>84</sup>).



**Figura 2.6.7. Representación esquemática del potencial calculando todos los electrones ( $Z/r$ ), y un pseudopotencial  $V_{\text{pseudo}}$ , así como la función de onda con todos los electrones  $\psi_v$  y la pseudofunción de onda  $\psi_{\text{pseudo}}$ .**

Como el efecto que tienen los electrones internos en los electrones de valencia depende del momento angular de su función de onda, el efecto del pseudopotencial en las funciones de onda de valencia debe ser dependiente del mismo. A los pseudopotenciales que cumplen con ello se les llama *no locales*. Además, si el pseudopotencial es capaz de generar, a partir de la pseudofunción, una densidad de carga idéntica a la función verdadera, dentro del radio  $r_c$ , se garantiza que función y pseudofunción sean idénticas fuera de este radio. Los pseudopotenciales que cumplen con este requisito son llamados *conservantes de la norma*, ó *ab Initio*, y son capaces de modelar la interacción con los iones en ambientes químicos muy distintos (poseen *transferibilidad*). Cabe mencionar que al aplicar pseudopotenciales, ya no se calculan los electrones internos, sino solo los de valencia, y, por tanto, la energía total calculada con estos procedimientos ya no tiene significado físico, pero las diferencias de energía se vuelven más significativas.

Una forma más eficiente de evitar modelar todos los electrones, es sin duda el método de *Proyector de ondas planas aumentadas* (PAW, Projector Augmented Wave), propuesto por Blöchl en 1994, y utilizados en los cálculos realizados en esta tesis. Éste también modela con un pseudopotencial los electrones internos, pero proporciona una metodología para restablecer las propiedades de un cálculo con todos los electrones. Para esto se auxilia de un operador  $T$  de transformación lineal, que transforma las pseudofunciones de onda de cada electrón ( $\tilde{\psi}_i$ ), en las funciones de onda verdaderas de Kohn-Sham, en presencia de todos los electrones ( $\psi_i$ ),

$$|\psi_i\rangle = T|\tilde{\psi}_i\rangle. \quad (2.6.65)$$

Este operador únicamente modifica a la pseudofunción, dentro de una esfera de radio  $\Omega$ , llamada *esfera de aumento*, cerca del núcleo, que es donde la pseudofunción difiere de la función con todos los electrones

$$T = 1 + \sum_{\alpha} T^{\alpha}, \quad (2.6.66)$$

donde  $\alpha$  son los átomos presentes, y los  $T^{\alpha}$  no tienen efecto fuera de  $\Omega$ .  $\psi_i$  y  $\tilde{\psi}_i$  pueden ser expandidas, dentro de las esferas de aumento, en un conjunto base de funciones  $\phi_m^{\alpha}$  y  $\tilde{\phi}_m^{\alpha}$

$$|\tilde{\psi}_i\rangle = \sum_m P_{im}^{\alpha} |\tilde{\phi}_m^{\alpha}\rangle, \quad (2.6.67)$$

$$|\psi_i\rangle = \sum_m P_{im}^{\alpha} |\phi_m^{\alpha}\rangle, \quad (2.6.68)$$

que cumplen con

$$|\phi_m^{\alpha}\rangle = (1 + T^{\alpha})|\tilde{\phi}_m^{\alpha}\rangle. \quad (2.6.69)$$

A su vez, como  $T$  debe ser lineal, los coeficientes  $P_{im}^{\alpha}$  son funciones lineales de la pseudofunción, por tanto,  $P_{im}^{\alpha} = \langle p_m^{\alpha} | \tilde{\psi}_i \rangle$ , donde los  $p_m^{\alpha}$  son llamados *funciones de proyección*, que se hacen iguales a cero fuera de los radios  $\Omega$ , para lo cual se les impone la restricción

$$\sum_m |\tilde{\phi}_m^{\alpha}\rangle \langle p_m^{\alpha}| = 1. \quad (2.6.70)$$

Las funciones de proyección  $|p_m\rangle$ , y las funciones de base, se ajustan a soluciones de Kohn-Sham de átomos aislados, con todos los electrones, y con todos los efectos relativistas incluidos

$$T = 1 + \sum_{\alpha} \sum_m (|\phi_m^{\alpha}\rangle - |\tilde{\phi}_m^{\alpha}\rangle) \langle p_m^{\alpha}|. \quad (2.6. 71)$$

Y la función de onda monoeléctronica de Kohn-Sham del sistema en estudio, en presencia de todos los electrones  $\psi_i(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi_i \rangle$  es obtenida por:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \tilde{\Psi}_i(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha} \sum_m \left( \phi_m^{\alpha}(\mathbf{r}) - \tilde{\phi}_m^{\alpha}(\mathbf{r}) \right) \langle p_m^{\alpha} | \tilde{\Psi}_i \rangle. \quad (2.6. 72)$$

## 2. 7. Hipótesis del trabajo de investigación doctoral

En el desempeño macroscópico de reactores electroquímicos para mineralizar contaminantes orgánicos, la reactividad observada experimentalmente depende fuertemente de la naturaleza química del ánodo, la cual se manifiesta en la energía de adsorción de los radicales hidroxilo<sup>43</sup>. Esta cualidad está estrechamente relacionada con la estructura electrónica de los materiales, por lo cual, la determinación computacional de dichas relaciones es factible, y puede permitir el diseño *in silico*, de nuevos materiales para suplir los existentes. La aproximación teórica desarrollada por el grupo de Nørskov (electrodo de hidrógeno computacional)<sup>13,15,20,57</sup>, y el grupo de A. B. Anderson (Relaciones lineales de Energía Libre de Gibbs)<sup>75,85,86</sup>, con importantes éxitos en la determinación de descriptores de tendencias de reactividad hacia la reducción, y evolución de oxígeno en diferentes superficies, así como importantes contribuciones en la determinación de potenciales reversibles de especies de oxígeno adsorbidas, es adaptable a la electrocombustión orgánica vía radicales hidroxilo,<sup>54,55,87-89</sup> debido a que la generación de  $\bullet\text{OH}$  a partir del agua, representa el primer paso del mecanismo de evolución de oxígeno estudiada por esos autores.

## 2. 7 Objetivo General del trabajo de investigación doctoral

Establecer una estrategia de modelado, a primeros principios, de la capacidad electrocatalítica de materiales para oxidar materia orgánica a través de radicales  $\bullet\text{OH}$ .

## Objetivos Particulares

1) Establecer un modelo de superficie representativo del BDD que permita contrastar su reactividad hacia la oxidación de moléculas orgánicas respecto a la observada en óxidos metálicos.

- Determinar el efecto de la presencia del boro en la reactividad superficial del BDD, en función de su posición en la red del diamante. y considerando las características observadas experimentalmente, tales como la hibridación de los átomos de carbono, cara cristalina más estable, terminación superficial, concentración de B.

- Generar modelos de cobertura de adsorbatos en la superficie del BDD que permitan su comparación adecuada con las superficies de óxidos metálicos.

2) Generar modelos de superficie de óxidos metálicos que describan la capacidad reportada para oxidar agua y materia orgánica.

- Establecer la relación entre la reactividad experimental, hacia la mineralización de materia orgánica y los cálculos computacionales ab initio de la energía de reacción de los radicales hidroxilo adsorbidos.

- Establecer la relevancia de la energía de adsorción del  $\cdot\text{OH}$  en la reactividad de los materiales estudiados en la oxidación reportada experimentalmente, de materia orgánica.

- Establecer la relación entre el sobrepotencial de oxidación de agua y la reactividad de los radicales hidroxilo generados.

# CAPÍTULO 3

Generación de modelos de  
superficie para los sólidos  
considerados como  
electrodos para la oxidación  
de agua

### 3.1 Diamante dopado con boro.

El BDD posee características físicas y químicas que lo han convertido en un material muy importante en muchas aplicaciones. Existe una gran cantidad de literatura, generada en los últimos 15 años, dirigida al estudio de la estructura electrónica de este material, pero solo algunos ejemplos de modelado de las reacciones interfaciales, o al menos, de sus propiedades superficiales, con la teoría de funcionales de la densidad (DFT): Janetzko y colaboradores<sup>90</sup> estudiaron la estabilidad del BDD en función de la posición vertical del átomo de B en la red de diamante, para la cara cristalina (001) y terminada en hidrógeno. Para esto, usaron un modelo de cúmulo, con tamaños de 4x4x10, 4x4x14 y 4x4x18. Determinaron que la superficie más estable, en condiciones de electroneutralidad, es una de las que tienen la sustitución del B en la capa 3 de átomos, mientras que cuando se comparan las mismas superficies pero cargadas con un electrón adicional, la sustitución en la capa uno es la más estable de ellas. Kavosh y Saani<sup>91</sup> estudiaron el efecto del dopaje con boro y nitrógeno, en nanoestructuras esféricas de diamante, de 29 y 35 átomos de carbono, moviendo la posición de la impureza del centro a la superficie. De acuerdo con sus resultados, el B proporciona menos tensión estructural y menor rompimiento de enlaces que el nitrógeno. Además, conforme se mueve la posición del B a la superficie, surgen propiedades de conducción tipo-*p*, mientras que el N, no genera conducción tipo-*n*, como era de esperar.

Yan Y. y colaboradores<sup>92</sup> utilizaron un modelo periódico de 10 capas para evaluar las propiedades superconductoras de las superficies (001)-(2x1) y (111)-(2x1) del BDD con niveles de dopaje entre 2 y 8%, determinando que la cara (111) presenta una temperatura crítica de superconductividad que es del doble de la (001). Lu C. y colaboradores<sup>93</sup> estudiaron la estabilidad de las superficies con la cara (100) y (111). En la cara (100) las estructuras más estables son las que presentan el dopaje en las primeras capas, mientras que en la (111) no parece haber una influencia en la posición. Además, sus resultados señalan que la posición del B, también influye en la transición de comportamiento de aislante a

metal, encontrando una mayor cantidad de estados aceptores, en la banda que corta el Nivel de Fermi, cuando dos átomos de boro están enlazados directamente. Zhao y Larsson<sup>94</sup>, generaron un modelo periódico del BDD, introduciendo el átomo de boro, únicamente en la segunda capa de átomos de carbono, para estudiar la energía de adsorción del H, OH, O y F en la cara (111) terminada en carbono, concluyendo que el boro, proporciona un efecto local para todas las especies estudiadas, y que solo el O presenta una reactividad que sobresale a las otras especies. La reactividad de las terminaciones superficiales se incrementa por la presencia del boro. Adicionalmente, estos autores determinaron que la densidad parcial de estados se modifica en función de la terminación superficial, sin embargo, la modificación no afecta a partir de la tercera capa de átomos de carbono, la cual es muy similar a la del seno del diamante. En aplicaciones electroquímicas, Farrell y colaboradores<sup>87</sup>, utilizaron el método de Anderson y Kang<sup>54</sup>, para estudiar la formación de  $\text{ClO}_4^-$ , a partir del  $\text{ClO}_3^-$ , en la superficie de BDD, mediante la determinación de barreras de activación en función del potencial eléctrico, de la oxidación del  $\text{ClO}_3^-$  para formar  $\bullet\text{ClO}_3$ , y su posterior reacción con  $\bullet\text{OH}$ . Como modelo del BDD utilizaron un cúmulo de 10 átomos de carbono con terminaciones en hidrógeno y oxígeno. Igualmente usaron el mismo cúmulo y técnica para estudiar la reducción de tricloroetileno<sup>88</sup>. B. P. Chaplin y colaboradores<sup>55</sup> estudiaron los posibles mecanismos de reacción de desgaste anódico del BDD. Para ello utilizaron un cúmulo de 34 átomos de carbono con un átomo de boro central, en posición sustitucional, en la tercera capa de átomos, respecto de la cara (111) del modelo, que es sobre la que se evaluó la reactividad. Para el cálculo de la energía de activación de las reacciones electroquímicas, en función del potencial del electrodo, usaron la metodología del Centro de Reacción Local de Anderson y Kang<sup>54</sup>, proponiendo que la terminación superficial inicial de hidrógeno, de la superficie del BDD, permite la oxidación de agua a 2.74V vs SHE, mientras que la superficie con terminación de oxígeno, lo hace a 2.29V, y la transición de una terminación superficial a otra, puede ocurrir por la reacción química de la superficie terminada en H, con los  $\bullet\text{OH}$  de la descarga de agua, formando grupos C=O y C-OH. Además, los bordes de grano terminados en  $=\text{CH}_2$  pueden ser convertidos a COOH y a  $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{ac})}$  por los mismos  $\bullet\text{OH}$ , provocando el desgaste del material. Desafortunadamente, el modelo de superficie utilizado es muy pequeño y está restringido a una sola posición del átomo de boro en la red, y solo podría representar el comportamiento de nanopartículas,

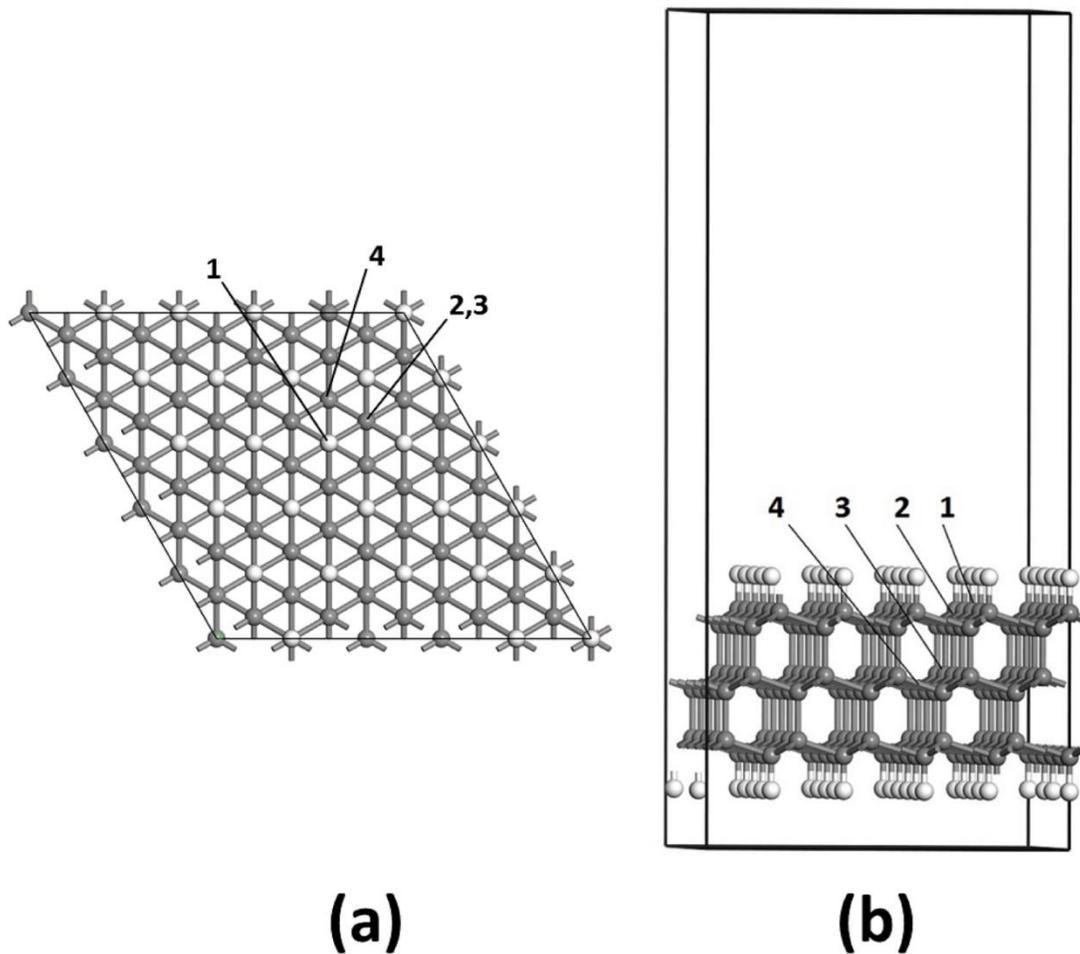
que no podrían reproducir el comportamiento de materiales de tamaño de grano micrométrico. Por otra parte, Yu Cai<sup>89</sup> y colaboradores, estudiaron la reacción de evolución de hidrógeno en la cara (111) del BDD, en modelos de cúmulos. Al comparar la energía de enlace, del hidrógeno superficial al carbono del diamante, en ausencia de boro, con la correspondiente al cúmulo, con un átomo de boro en la tercera capa, este último es mucho más reactivo. Finalmente Zdenek Futera y colaboradores<sup>95</sup>, mediante modelos periódicos, discuten la naturaleza de la interfase BDD-agua en función de la terminación superficial y los efectos de dopaje con boro, en presencia de varias capas de agua. Los cálculos realizados incluyen dinámica molecular y DFT, en una supercelda con 256 átomos de carbono, con un dopaje de 2 a 14 átomos de boro (en números pares), para evitar la realización de cálculos de espín polarizado.

A pesar del enorme éxito experimental del BDD en la electrocombustión orgánica, a conocimiento del autor, no se han realizado cálculos de estructura electrónica, enfocados a describir esa reactividad. Los ejemplos mencionados en la revisión, no hacen un análisis comparativo, de la reactividad superficial en función de la posición del boro en la estructura de la red de carbonos del diamante, es decir, no delimitan las posibilidades del modelo, por lo que sus conclusiones están restringidas a sitios específicos de la superficie, que cumplan con el modelo particular.

### Detalles computacionales para el modelo de diamante dopado con boro

Un modelo capaz de describir las propiedades superficiales del BDD debe considerar que el factor que más influye en su desempeño electroquímico, es la relación de carbono con hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$  en la superficie. Una gran cantidad de C- $sp^2$  genera una ventana de potencial de estabilidad de agua pequeña, mientras que una alta proporción de C- $sp^3$  produce una gran ventana de estabilidad, que es el comportamiento electroquímico deseable para este sistema<sup>96</sup>. Para estabilizar la superficie del BDD en la hibridación  $sp^3$ , tanto teórica como experimentalmente, es necesaria la saturación de los carbonos superficiales con átomos de hidrógeno. Además, la evidencia experimental es que la superficie terminada en H tiene mejor conductividad superficial que una posible terminación en oxígeno<sup>97</sup>. La cara cristalina más estable del diamante es la (111). Es de esperar que sea la que se encuentre también en mayor proporción en los materiales policristalinos reales, por ese

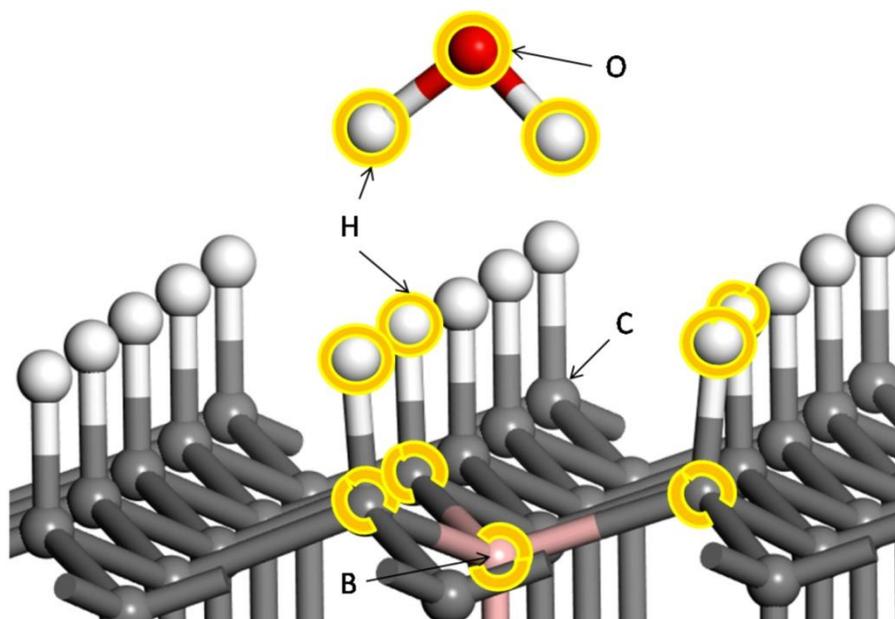
motivo, ésta es la que ha sido seleccionada para el presente estudio. En la generación del modelo de superficie, se han considerado las contribuciones de Zhao y Larsson<sup>94</sup>, para este sistema. Las superceldas (5x5) presentan una concentración de un átomo de boro por 150 átomos de carbono, que está en el orden de magnitud de concentraciones experimentales. A pesar del nivel de dopaje, que se encuentra en el intervalo de concentraciones experimentales de boro altas, debido al efecto localizado que presenta, no se espera que haya un gran efecto coordinado de dos o más átomos de B vecinos que interactúan entre sí, es decir, el modelo es de defecto aislado. En el material real, la distribución de boro, a través de las capas de átomos de C, debe ser aleatoria, pero tal distribución sería costosa de incorporar en un modelo computacional. Por lo tanto, la primera evaluación, después de validar los modelos de superficie, consiste en identificar, cómo la localización del B en la matriz de carbono, influye en la reactividad superficial, mediante el análisis de la densidad local de estados, cercanos al Nivel de Fermi. Debido a la simetría del material, la modificación en la posición del boro, únicamente influye cuando se cambia el mismo, entre capa y capa de átomos de carbono. Se construyeron seis modelos de superficie: Diamante con la superficie saturada de hidrógeno; diamante con un átomo de B en la primera capa de átomos de carbono en coordinación tetraédrica (enlazado a un átomo de H superficial); con boro en la primera capa en coordinación trigonal; boro en la segunda, tercera y cuarta capa en coordinación tetraédrica, ver la [figura 3.1.1](#). En todos los modelos, la capa inferior de la losa de carbonos fue saturada también para completar las coordinaciones del carbono. Se usaron métodos DFT implementados en el código Vienna Ab-Initio Simulated Package (VASP), empleando el método de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)<sup>98</sup>, para el cálculo de la energía de intercambio y correlación electrónicas, y un conjunto base de ondas planas, con el método de ondas planas aumentadas proyectadas (método PAW)<sup>99</sup>. Se calculó la densidad de estados para cada sistema, muestreando una malla de puntos k de (6x6x1) centrados en la posición  $\Gamma$ , con el procedimiento del tetraedro con correcciones de Blöchl. Para la optimización de geometría, y el cálculo de las energías de adsorción, se usaron 6 capas de carbono, un vacío de 20 Å entre losas, y una energía de corte de 550 eV. El número de puntos k muestreados fue 2x2x1 generados con el esquema de Monkhorst-Pack. Con estas condiciones se garantiza una precisión de 0.02 eV en los cálculos energéticos. En las optimizaciones de geometría la última capa de carbono y de hidrógeno se mantuvo fija.



**Figura 3.1.1. Modelo de superficie utilizado para el diamante con la estructura saturada con hidrógeno y estructuras de BDD. El boro fue colocado sustitucionalmente en una posición de carbono, de la primera a la cuarta capa, indicadas por los números. Las esferas blancas representan átomos de hidrógeno, y las grises los átomos de carbono. a) Vista superior, b) vista lateral.**

Con el modelo de superficie delimitado a unas cuantas posiciones del B, se llevó a cabo el estudio de adsorción de las moléculas de agua y radicales hidroxilo. Se inicia el estudio de adsorción de las moléculas, a partir de las geometrías optimizadas del sustrato, y diferentes orientaciones de los adsorbatos, en las posiciones favorables según la LDOS, tomando como posición más favorable aquélla que minimice más la energía. Con este método se obtuvo el sistema base Superficie(H<sub>2</sub>O)<sub>ads</sub> y Superficie(OH)<sub>ads</sub>, para hacer los cálculos de energía de adsorción, mediante el protocolo de Nørskov. Para hacer los cálculos de diferencias de energía, los sistemas sustrato-adsorbato fueron optimizados con

corrección por interacciones de Van der Waals, por el método de Grimme<sup>100</sup>, y por momento dipolar en la dirección perpendicular a la superficie. Las especies en el vacío ( $H_2$ ,  $\bullet OH$ ,  $H_2O$ , catecol, benzoquinona), fueron calculadas en una celda cúbica de  $25 \times 25 \times 25 \text{ \AA}$ , con corrección de Van der Waals y corrección dipolar en los tres ejes coordenados. Todos los cálculos se hicieron como espín polarizado (excepto las especies moleculares de capa cerrada), utilizando el espín que autoconsistentemente ofrece la energía mínima, y verificando que estuviera localizado alrededor de la especie adecuada (boro o radical).



**Figura 3.1.2. Modelo de cúmulo embebido para el cálculo de las correcciones térmicas. Sólo se consideraron las vibraciones de los átomos encerrados en un círculo amarillo. La figura presenta como adsorbato a la molécula de agua, pero el mismo procedimiento fue usado para la interacción con el  $\bullet OH$ . Las esferas grises, blancas, rosa y rojas, representan los átomos de carbono, hidrógeno, boro y oxígeno respectivamente.**

La energía libre fue calculada a partir de la determinación de la matriz Hessiana (la matriz de segundas derivadas de la energía con respecto a las posiciones atómicas)<sup>101</sup>. Las frecuencias vibracionales fueron obtenidas numéricamente usando un tamaño de paso de  $0.015 \text{ \AA}$ , por ambos sentidos de los tres ejes coordenados. Para el análisis vibracional, del modelo de superficie-adsorbato, se permitieron todos los movimientos de los átomos de los adsorbatos, pero en la superficie, únicamente se consideraron los ocho átomos más cercanos al adsorbato (modelo de cúmulo embebido en la [figura 3.1.2](#)). Para llevar a cabo

las correcciones térmicas, en los modelos superficie-adsorbato, únicamente se consideraron las contribuciones vibracionales<sup>102</sup>, es decir, se identificaron aquellos modos que podrían asociarse con movimientos de rotación y traslación en el cúmulo aislado y son eliminados de las contribuciones. Los movimientos coordinados de los átomos en la red del sólido (fonones) no fueron calculados debido al alto costo computacional que implican. Para el caso de las moléculas en el vacío, se consideraron también, las contribuciones rotacionales y traslacionales. Las contribuciones térmicas para estas moléculas, se compararon con las obtenidas con Gaussian-09<sup>103</sup>, con el método PBE y una base de DGDZVP (density Gauss double-zeta with polarization functions), resultando en una diferencia menor a 0.005 eV (observar la [tabla 3.1.1](#)). En estas correcciones, las interacciones de Van der Waals no fueron incluidas. En la sección 4.1.7 se discuten estos resultados.

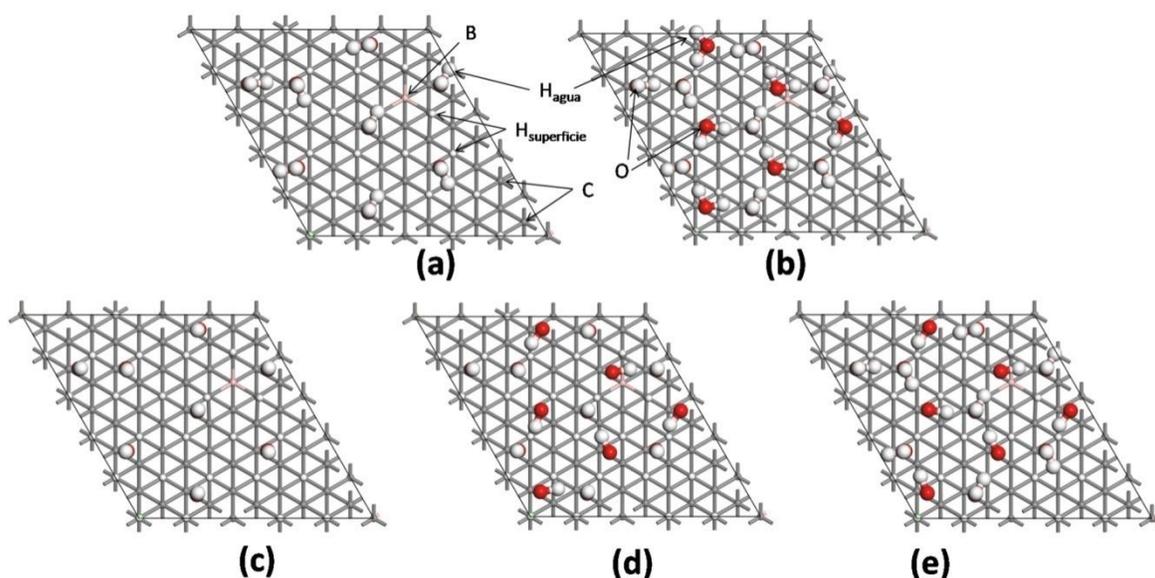
**Tabla 3.1.1. Comparación de las correcciones térmicas a la energía calculadas con VASP, para este trabajo, y Gaussian-09<sup>103</sup> para las moléculas en vacío (agua y radicales hidroxilo). Se incluyen también, los resultados para el caso del modelo de cúmulo embebido del diamante dopado con boro en la segunda capa. En todos los casos la temperatura usada es de 298 K.**

	Agua			Radical hidroxilo			B en la capa dos	agua/B en capa dos	OH/B en capa dos
	VASP	Gaussian	diferencia	VASP	Gaussian	diferencia	VASP	VASP	VASP
Corrección de punto cero	0.481	0.486	-0.005	0.224	0.220	0.004	1.787	2.355	2.001
Corrección térmica a la energía	0.558	0.563	-0.005	0.288	0.284	0.004	1.806	2.373	2.021
Corrección térmica a la entalpía	0.584	0.589	-0.005	0.314	0.310	0.004	1.832	2.399	2.047
Corrección a la energía libre	-0.018	-0.017	-0.002	-0.237	-0.242	0.004	1.808	2.376	2.022

### 3.2 modelado de diferentes coberturas en la superficie del BDD.

Para modelar la adsorción de las moléculas de agua y radicales hidroxilo (referidos al vacío), a coberturas del 50 y 100%, se utilizó el modelo tipo hielo propuesto por L.

Mayrhofer<sup>104,105</sup>, que aprovecha la similitud entre la constante de red de la superficie (111) saturada con H del diamante y la (0001) del hielo Ih (hexagonal ice). Por motivos de tiempo, sólo se empleó la estructura de BDD que mejor resultado ofreció para la fisisorción de radicales hidroxilo aislados. Los modelos iniciales son mostrados en la **figura 3.2.1**. Estos fueron seleccionados una vez que, al realizarse el cálculo de optimización de geometría, con otras orientaciones iniciales (conservando el número de especies), resultaron de menor energía. No se modela la presencia de solvente en bulto, debido a que varios estudios han mostrado que el efecto de éste en las energías de adsorción es despreciable<sup>20,106</sup> respecto a las diferencias en energía de adsorción observadas entre las superficies estudiadas aquí.



**Figura 3.2.1.** Vista superior de los modelos empleados para la adsorción de agua y  $\bullet\text{OH}$ , para el diamante dopado con boro en la capa dos. a) 50% de cobertura de agua, b) 100% de cobertura de agua, c) 50% de cobertura de  $\bullet\text{OH}$ , d) 100% de cobertura de  $\bullet\text{OH}$ . Las esferas pequeñas, grises y blancas representan los átomos de carbono e hidrógeno, respectivamente, mientras que las esferas grandes, blancas y rojas representan los átomos de hidrógeno y oxígeno de las especies adsorbidas.

Para hacer los cálculos de diferencias de energía, los sistemas substrato-adsorbato fueron optimizados con corrección por interacciones de Van der Waals, por el método de Tkatchenko-Scheffler<sup>107,108</sup>. En esta sección ya no se empleó el método de Grimme debido

a que este no se encuentra parametrizado para todos los elementos estudiados en la tesis. En la sección 4.3. de resultados se discuten estas diferencias.

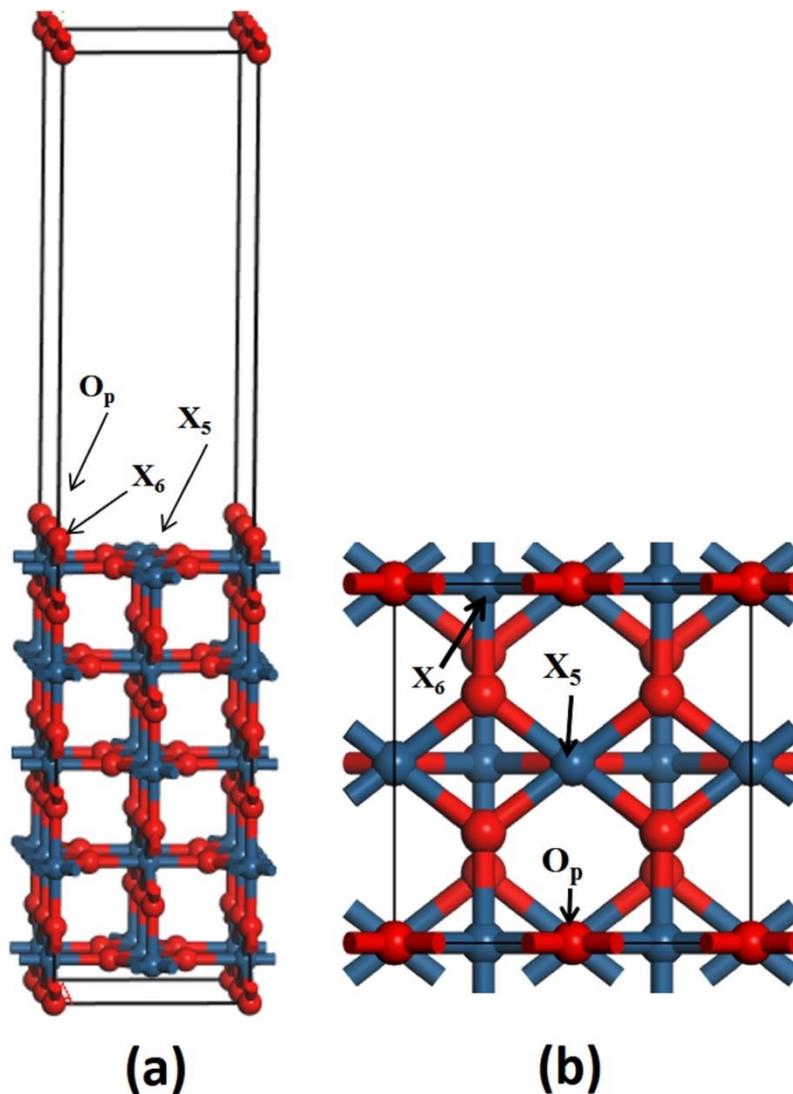
### 3.3 Óxidos metálicos (SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>).

Los óxidos metálicos seleccionados para este estudio, son los más estudiados de forma experimental en la electrodegradación orgánica, y han sido abundantemente modelados por métodos teóricos, con otros fines. La estructura cristalina de todos ellos es tipo rutilo, y la cara cristalina más estable es la (110). Los parámetros de red de la estructura del bulto, fueron tomados de optimizaciones reportadas en la literatura, y se presentan en la **tabla 3.3.1**. En todos los casos, al igual que en este trabajo, el funcional utilizado fue PBE implementado en VASP.

**Tabla 3.3.1. Parámetros de red recopilados de la literatura, optimizados con VASP-PBE de las estructuras de bulto de los óxidos estudiados. Todas corresponden a estructuras tipo rutilo, cuya red de Bravais es tetragonal, con  $c/a < 1$ .**

Óxido	a=b	c	Referencia
PbO <sub>2</sub>	5.08	3.45	D. J. Payne <sup>109</sup>
RuO <sub>2</sub>	4.547	3.137	C. Xu <sup>110</sup>
IrO <sub>2</sub>	4.55	3.19	F. G. Sen <sup>111</sup>
SnO <sub>2</sub>	4.84	3.24	Erdem <sup>112</sup>
TiO <sub>2</sub>	4.65	2.97	J. Moellmann <sup>113</sup>

Como guía general para el modelado, se siguió la metodología de A. Heine<sup>114</sup> (quien estudió la adsorción de especies de cloro y oxígeno, con la metodología del electrodo de hidrógeno computacional): Una supercelda de 2x1celdas unitarias, con la cara cristalina más estable (110), y cinco capas del átomo metálico (**figura 3.3.1**). Durante las optimizaciones de geometría, las últimas dos capas de la losa se mantuvieron fijas en la geometría del bulto (**tabla 3.3.1**).



**Figura 3.3.1.** Modelo general de superficie empleado para los óxidos metálicos y nomenclatura utilizada en el texto. Los átomos de oxígeno son representados por las esferas rojas, las azules representan a átomos de  $X = \text{Sn, Pb, Ir, Ru}$  ó  $\text{Ti}$ .  $X_5$  representa un átomo pentacoordinado,  $X_6$  un átomo hexacoordinado, y  $O_p$ , un átomo de oxígeno en posición “puente”. a) vista lateral y b) vista superior.

Los modelos de superficie generados para los óxidos fueron optimizados en geometría hasta que las fuerzas resultantes en todos los átomos fueron inferiores a  $0.01 \text{ eV/\text{Å}}$ . La energía de corte fue fijada en  $520 \text{ eV}$ . El muestreo de puntos  $k$  fue de  $4 \times 4 \times 1$  mediante el esquema de Monkhorst–Pack, y el vacío entre losas fue de  $16 \text{ Å}$ . Los cálculos fueron realizados con espín polarizado debido a la necesidad de adsorber el radical hidroxilo en las

estructuras. Además, se utilizó el método de Tkatchenko-Scheffler<sup>107,108</sup> para modelar las interacciones de Van der Waals.

### 3.4 Modelado de diferentes coberturas en los óxidos metálicos.

Con el fin de avanzar más rápidamente en los cálculos de este trabajo, se aprovechó la información reportada en la literatura, sobre adsorción de agua en algunos de los sistemas: S. Siahrostami<sup>115</sup> modeló la estructura de una monocapa y una bicapa de agua en la superficie de TiO<sub>2</sub>, y determinó que la posición más estable para la adsorción es parecida a la que se muestra en la **figura 3.4.1**, es decir con el oxígeno sobre el átomo de Ti pentacoordinado (Ti<sub>5</sub>, ver **figura 3.3.1**), y un hidrógeno dirigido hacia el oxígeno situado en posición puente (O<sub>p</sub>). Por lo que ésta fue la geometría de inicio para este sistema. En el caso de la superficie de IrO<sub>2</sub>, de acuerdo con S. Siahrostami<sup>115</sup>, cuando se coloca una monocapa (*IML*) de agua, la adsorción óptima se obtiene, como en el TiO<sub>2</sub>, en la configuración mostrada en la misma **figura 3.4.1**. En el SnO<sub>2</sub>, la adsorción de agua con la posición más favorable determinada por Suman Kalyan Sahoo<sup>116</sup>, es igual que en las otras estructuras tipo rutilo, la posición *on top*, en el Sn<sub>5</sub>, y de acuerdo con los estudios de Konstanze R. Hahn<sup>117</sup> y R. A. Evarestov<sup>118</sup> a una distancia de 2.18 Å. Considerando la similitud química de las otras dos superficies (PbO<sub>2</sub> y RuO<sub>2</sub>) con las de SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub>, se realizó la adsorción de agua partiendo de una geometría similar a estos casos reportados.

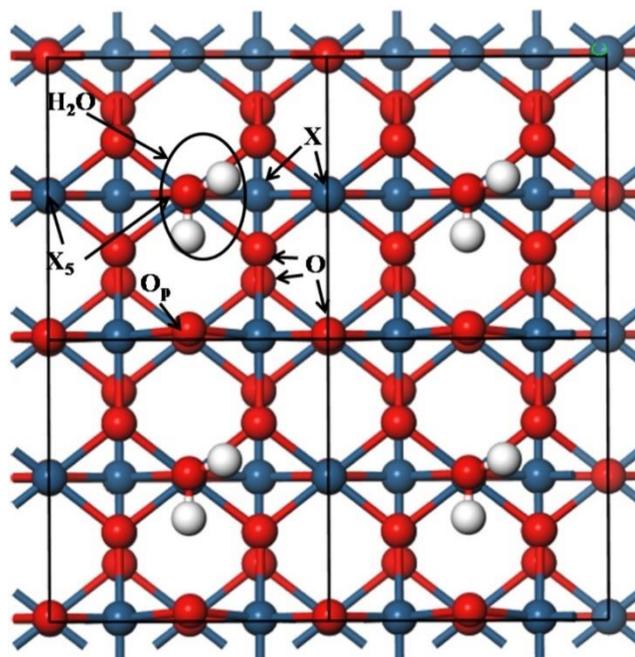


Figura 3.4.1. Vista superior de la posición inicial de la molécula de agua, con 0.5 ML de cobertura. Las esferas azules, rojas y grises corresponden respectivamente a los átomos del metal (X), O e H. Los cuadros negros corresponden a la supercelda modelada (se muestran cuatro superceldas (ver figura 3.3.1), para mejor visualización de la cobertura).

En el caso del radical hidroxilo, hasta el conocimiento de los autores, la literatura no reporta resultados útiles en estos óxidos, por lo que se evaluaron diferentes orientaciones iniciales del radical en los sistemas, de acuerdo con la figura 3.4.2. Del relajamiento de estos sistemas se seleccionó, para los cálculos reportados, los resultados de menor energía.

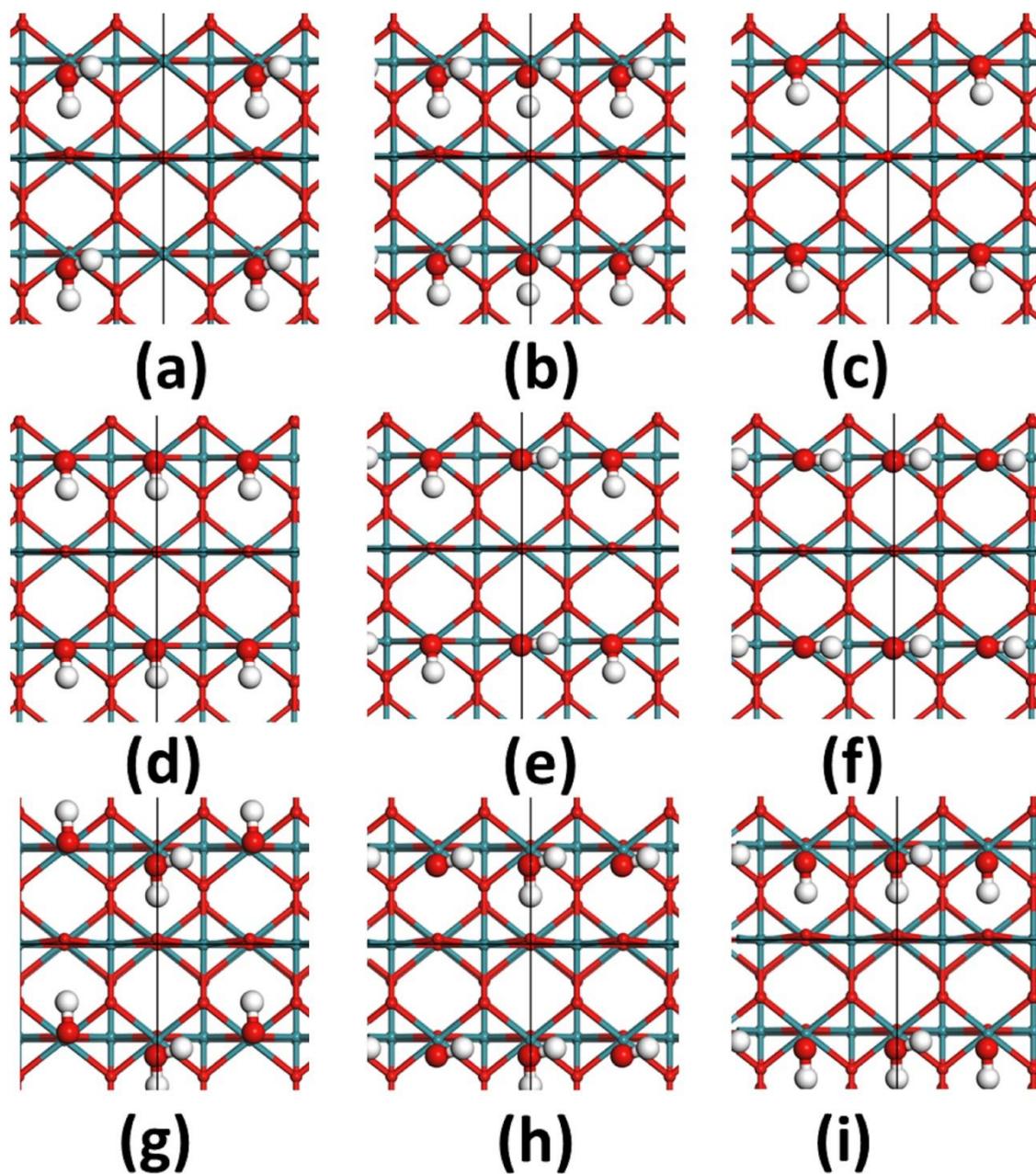


Figura 3.4.2. Vista superior de los modelos evaluados para la adsorción de agua y  $\bullet\text{OH}$  en los sistemas estudiados. a) 50% de cobertura de agua, b) 100% de cobertura de agua, c) 50% cobertura de  $\bullet\text{OH}$ , d), e) y f) 100% cobertura de  $\bullet\text{OH}$  en diferentes orientaciones, g), h) e i), 50% cobertura con agua y 50% con  $\bullet\text{OH}$ . Las esferas azules, rojas y blancas corresponden respectivamente a los átomos del metal, O e H. Las líneas negras verticales son un límite de celda, seleccionado así para mejor visualización de las coberturas.

# CAPÍTULO 4

## Resultados y Discusión.

## 4.1 Diamante dopado con boro.

La calibración del modelo teórico se llevó a cabo comparando las distancias de enlace calculadas para el BDD con el boro en la segunda capa, con los datos de Zhao y Larsson<sup>94</sup> (tabla 4.1.1), en donde se estudiaron procesos de adsorción únicamente con esa posición del boro y con el funcional PW91 (Perdew-Wang) y 1x1x1 puntos-k. La máxima diferencia calculada fue de 0.019 Å, por lo que se considera un modelo aceptable.

**Tabla 4.1.1. Comparación de las distancias interatómicas calculadas para el modelo de superficie de diamante dopado con boro en la capa 2 y para el diamante sin dopar, con resultados reportados por Zhao y Larsson<sup>94</sup>. En la imagen insertada se muestran los códigos asignados en la tabla para la identificación de los átomos.**

Dopado con B en capa 2							
	Aa-C1a	Ab-C1b	Ac-C1c	B-C1a	B-C1b	B-C1c	B-C3a
<b>Zhao y Larsson</b>	1.109	1.109	1.107	1.583	1.596	1.574	1.624
<b>Este trabajo</b>	1.110	1.111	1.111	1.602	1.587	1.588	1.614
<b>Diferencia</b>	-0.001	-0.002	-0.004	-0.019	0.009	-0.014	0.010

Sin dopaje				
	A-C1	C1-C2	C2-C3	
<b>Zhao y Larsson</b>	1.108	1.531	1.552	
<b>Este trabajo</b>	1.110	1.532	1.552	
<b>Diferencia</b>	<b>-0.002</b>	<b>-0.001</b>	<b>0.000</b>	

### 4.1.1 Estabilidad del BDD en función de la posición del boro en diferentes capas de carbono.

En la [tabla 4.1.2](#) se presenta la diferencia de energía de las estructuras relajadas. Para sistemas que comparten el mismo número y tipo de átomos. En este caso, la superficie con el boro en la capa 3 resultó más estable, y se tomó como referencia para las demás. Debido a la precisión de los cálculos, se puede asumir que prácticamente no existe diferencia, entre

el átomo de boro situado en la tercera y cuarta capa, y sí existe cuando el boro está situado en la primera y segunda, que son menos estables.

**Tabla 4.1.2. Estabilidad relativa en función de la posición del átomo de boro en la superficie. Superficies con el mismo número y tipo de átomos.**

Superficie	B en capa 1 Tetraédrico	Boro en capa 2	Boro en capa 3	Boro en capa 4
$\Delta E$ (eV)	0.22	0.11	0	0.03

Para el sistema con boro en la primera capa, existen dos posibilidades, coordinación trigonal, y coordinación tetraédrica. Es posible comparar ambas calculando la diferencia de energía libre:

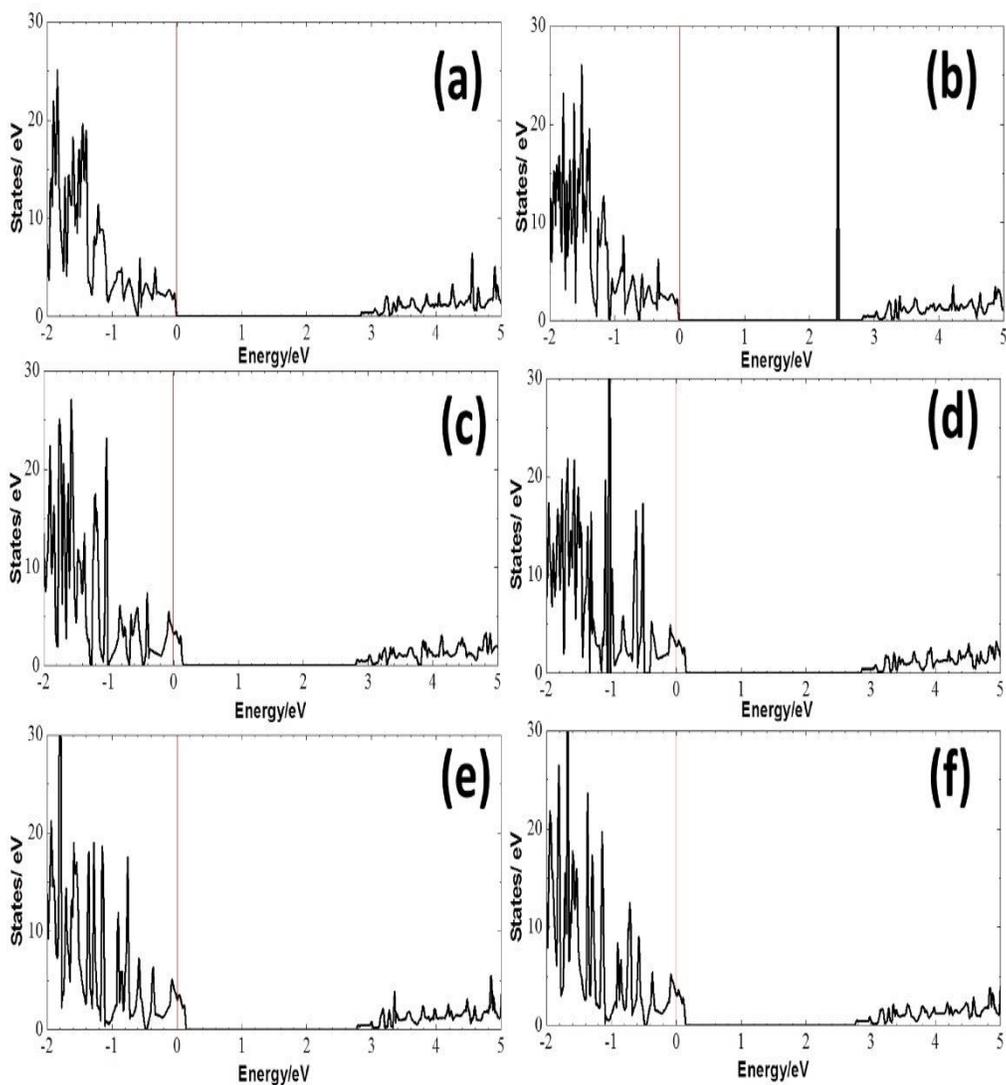
$$\Delta G_{\text{tri}} = G_{\text{CAPAI Tetraédrico}} - (G_{\text{CAPAI Tri}} + (1/2)G_{\text{H}_2}), \quad (4.1.1)$$

donde  $G_{\text{CAPAI Tri}}$  y  $G_{\text{CAPAI Tetraédrico}}$  son la energía libre de la superficie con el boro en coordinación trigonal y tetraédrica respectivamente.  $G_{\text{H}_2}$  es la energía libre de una molécula de hidrógeno en el vacío.  $\Delta G_{\text{tri}} = -0.14$  eV, lo cual indica que hay preferencia del boro por la coordinación tetraédrica, y en consecuencia, es probable que en la superficie recién preparada del material, sea esta coordinación, la que predomine.

#### 4.1.2 Densidad de estados

Se determinó la densidad de estados para todos los sistemas generados del BDD (figura 4.1.2). La superficie del diamante saturado (figura 4.1.2a) presenta una banda prohibida de aproximadamente 2.8 eV. El BDD con el B en la primera capa, en coordinación tetraédrica (figura 4.1.2c), cuyo comportamiento es similar a los otros sistemas dopados, con el boro en las capas 2, 3 y 4, de las figuras 4.1.2d, e y f, presenta un carácter semimetálico, pues el dopaje con boro incorpora estados desocupados por encima del nivel de Fermi, con lo que el diamante se vuelve conductor electrónico a estas concentraciones ( $10^{21}$  átomos de B por  $\text{cm}^3$ ). Este resultado es acorde con la información experimental, pues el boro es un dopante tipo-p<sup>119</sup>. Liu y colaboradores<sup>97</sup> presentan una controversia respecto al origen de la conductividad superficial en el BDD, por un lado atribuyéndolo a átomos de hidrógenos sub-superficiales (absorbidos durante la síntesis), y por el otro, a la terminación superficial

(H, O u otros) del diamante, pues sólo observan experimentalmente estados vacíos encima del nivel de Fermi, en las superficies terminadas en H, y no, en las que terminan en oxígeno. En los presentes modelos, el comportamiento metálico es proporcionado por la contribución de la superficie, saturada de H y la presencia necesaria, del boro.



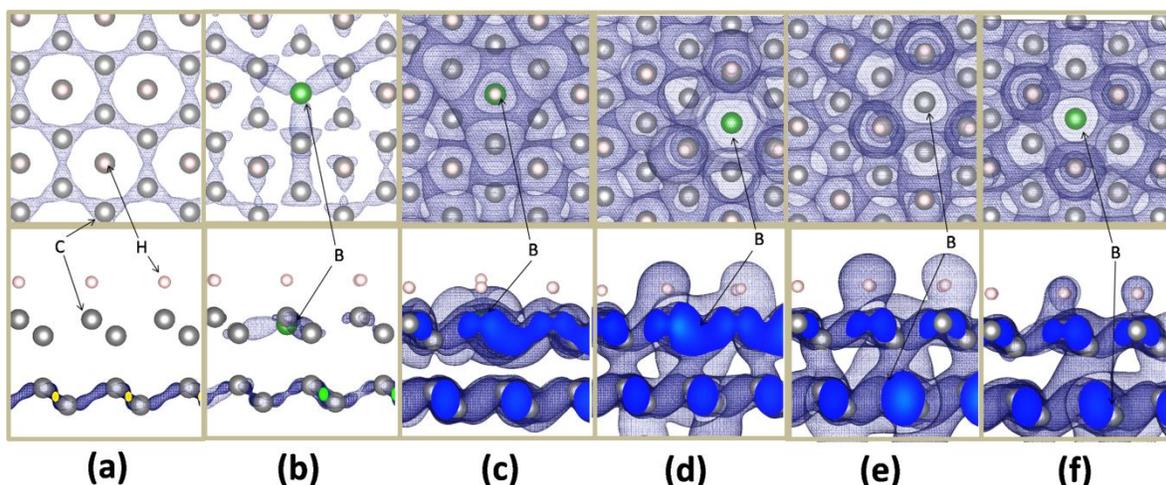
**Figura 4.1.2.** Densidad total de estados de las estructuras modeladas: (a) diamante saturado, (b) boro en la primera capa en coordinación trigonal, (c) boro en la primera capa en coordinación tetraédrica, (d) boro en la segunda capa, (e) boro en la tercera capa, y (f) boro en la cuarta capa. En (a) y (b) el cero de la escala corresponde al borde de la banda de valencia, mientras que en los otros, corresponde al nivel de Fermi (línea roja).

Abajo son analizados los estados ocupados y desocupados cerca del nivel de Fermi en función de la posición del boro en la red.

#### 4.1.3 Estados superficiales ocupados en función de la posición del boro.

Con el fin de modelar la adsorción de agua en este sistema, es necesario conocer los sitios preferenciales en los que se habría de adsorber, y, por tanto, donde se tendría que formar el radical hidroxilo.

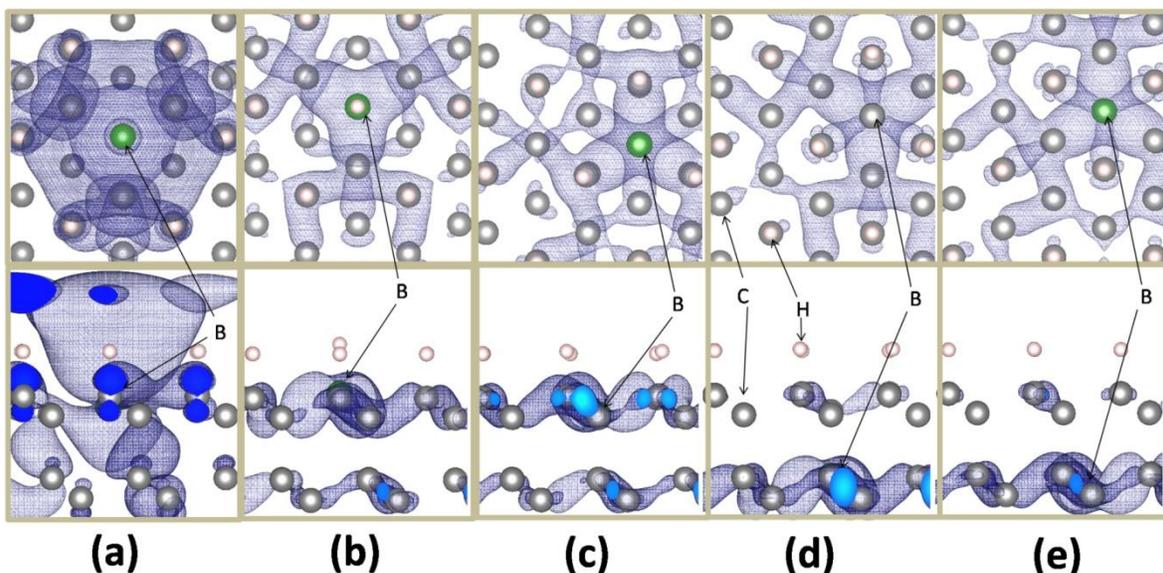
La densidad local de estados (LDOS), cerca del nivel de Fermi de los sistemas, proporciona información cualitativa a cerca de los sitios superficiales preferenciales de reacción. Para discernir cómo están estos estados distribuidos a lo ancho de las superficies modeladas, se calculó la LDOS obtenida para el mismo valor de isosuperficie (0.001). La distribución espacial de estados donadores ( $E_F - 1$  eV), estados ocupados bajo el nivel de Fermi se muestran en la [figura 4.1.3](#). Los estados tienden a localizarse alrededor del átomo de boro, pero sobresalen por encima de los átomos de hidrógeno, preferentemente cuando el B se encuentra en la segunda y tercera capa, volviéndose estéricamente menos accesibles, cuando el B se encuentra en la primera capa en coordinación trigonal y tetraédrica, o en la cuarta capa. Cabe mencionar que estas observaciones se mantienen si el intervalo de energía se incrementa bajo el nivel de Fermi. La presencia de estados donadores que sobresalen a la superficie podrían favorecer la adsorción de electrófilos tal como la molécula de agua por medio de los hidrógenos parcialmente positivos de ésta.



**Figura 4.1.3.** Densidad parcial de estados de las estructuras modeladas desde el nivel de Fermi  $E_F$  hasta  $E_F-1\text{eV}$ . El valor de isosuperficie es 0.001 en todos los casos. a) Diamante sin dopar, b) boro en la primera capa en coordinación trigonal, c) boro en la primera capa en coordinación tetraédrica, d) boro en la segunda capa, e) boro en la tercera capa y f) boro en la cuarta capa. La imagen superior corresponde a una vista superior, las imágenes inferiores a la vista lateral. Las esferas grises representan átomos de carbono; las rosas representan hidrógenos y las verdes al átomo de boro. Las zonas de color azul continuo marcan los cortes isosuperficie por los bordes de la celda.

#### 4.1.4 Estados superficiales desocupados en función de la posición del boro

La [figura 4.1.4](#) muestra los estados desocupados, correspondiente a los estados aceptores de electrones en el intervalo de energía  $E_F + 2.5\text{ eV}$ , seleccionado para abarcar el pico agudo localizado en  $E_F + 2.4\text{ eV}$  en la DOS de la superficie con B trigonal ([figura 4.1.2b](#)). Para el mismo valor de isosuperficie, los estados son significativamente menos voluminosos que los estados ocupados, excepto en caso del sistema con boro en coordinación trigonal, en la primera capa. Los estados prominentes, que son en consecuencia, los sitios de reactividad preferidos, están localizados arriba del sistema con boro trigonal ([figura 4.1.4a](#)). Si una molécula con electrones disponibles se acerca a la superficie, encontrará estados aceptores preferentemente arriba de un átomo de boro en coordinación trigonal, mientras en los otros casos, habrá un impedimento estérico por los átomos de hidrógeno superficiales.



**Figura 4.1.4.** Densidad parcial de estados de las estructuras modeladas desde el nivel de Fermi  $E_F$  hasta  $E_F + 2.5$  eV. El valor de isosuperficie es 0.001 en todos los casos, como en la [figura 4.1.3](#). a) Boro en la primera capa en coordinación trigonal, b) boro en la primera capa en coordinación tetraédrica, c) boro en la segunda capa, d) boro en la tercera capa y e) boro en la cuarta capa. La imagen superior corresponde a una vista superior, las imágenes inferiores a la vista lateral. Las esferas grises representan átomos de carbono; las rosas representan hidrógenos y las verdes al átomo de boro. Las zonas de color azul continuo marcan los cortes isosuperficie por los bordes de la celda.

#### 4.1.5 Adsorción de la molécula de agua.

De acuerdo con estos modelos de superficie, la variedad de posiciones sustitucionales que puede tener el B en el BDD puede restringirse a las primeras tres capas atómicas. Se evaluaron las adsorciones de la molécula de agua, con diferentes orientaciones espaciales iniciales, en torno al átomo de B, de acuerdo con la siguiente expresión:

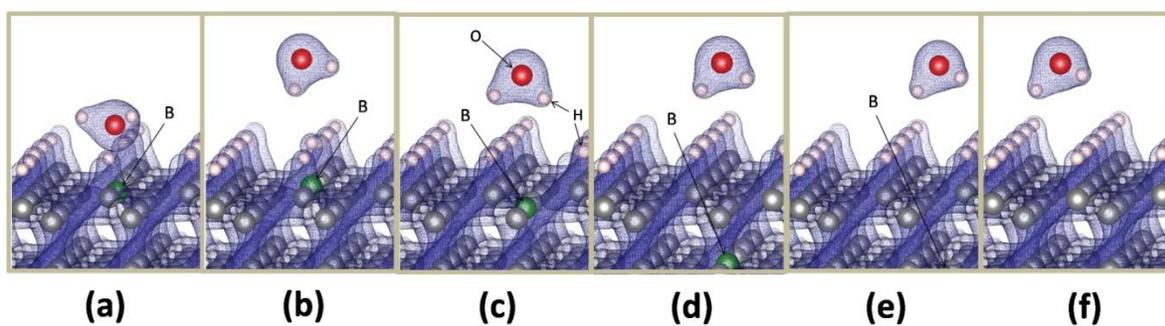
$$E_{\text{ads}} = E_{\text{superficie+agua}} - E_{\text{superficie}} - E_{\text{agua}} . \quad (4.1.5)$$

Se llevó a cabo la optimización de energía en cada uno de los sistemas, orientando la molécula de agua en al menos tres posiciones iniciales: horizontal, vertical con el átomo de oxígeno apuntando al vacío, y con el átomo de oxígeno apuntando al sólido, todas ellas, directamente encima del átomo de boro en la red. Los resultados se muestran en la [figura 4.1.5](#). De las diferentes posiciones iniciales, se muestra la densidad de carga de las

estructuras optimizadas de energía de adsorción máxima. Ha sido colocada también, para comparación, la mayor energía de adsorción obtenida en el diamante saturado con hidrógeno, en el cual se ensayaron 5 posiciones iniciales del H<sub>2</sub>O.

**Tabla 4.1.5.1. Modificación de los ángulos de enlace de los hidrógenos del agua, en varias superficies de BDD.**

Superficie	Boro trigonal en la primera capa	Boro tetraédrico en la primera capa	Boro en la capa dos	Boro en la capa tres	Boro en la capa cuatro	Diamante sin dopar
Ángulo (°)	105.5	101.0	101.9	103.1	103.5	103.3



**Figura 4.1.5.** Estructuras optimizadas para la adsorción de la molécula de agua, en las orientaciones más energéticas en cada sistema estudiado. El valor de isosuperficie de la densidad de carga es 0.15 en todos los casos. a) Boro en la primera capa en coordinación trigonal, b) boro en la primera capa en coordinación tetraédrica, c) boro en la segunda capa, d) boro en la tercera capa y e) boro en la cuarta capa f) Adsorción en la superficie sin dopar. Las esferas verdes representan a los átomos de boro, las rosas a los átomos de hidrógeno, las grises a los carbonos y las rojas a los de oxígeno.

Estos resultados confirman las conclusiones respecto del análisis de la LDOS, la energía de adsorción calculada para el diamante saturado con hidrógeno, y la calculada para el diamante dopado con un átomo de boro en la cuarta capa son prácticamente iguales (de acuerdo con la precisión de los cálculos). Mientras que conforme el boro está más expuesto a la superficie, la adsorción es mayor. En el caso del boro en coordinación trigonal, la orientación óptima de la molécula de agua es con el oxígeno acercándose al boro, pues los pares de electrones no compartidos del oxígeno, interactúan con los estados desocupados prominentes de este sistema (figura 4.1.4). Mientras que, en todos los demás casos, la molécula de agua orienta sus hidrógenos hacia la superficie, pues la carga parcial positiva de estos hidrógenos interactúa ahora con los estados ocupados cercanos al nivel de Fermi

de esos materiales (figura 4.1.3). La densidad de carga discontinua, con el valor de isosuperficie de 0.15, permiten apreciar que no hay enlaces químicos entre la superficie y la molécula, como también lo confirman los valores de la energía de adsorción. La interacción con la superficie también altera la geometría de la molécula de agua, como se aprecia en la distorsión del ángulo de enlace de los hidrógenos con el oxígeno. En el agua calculada en el vacío, con el mismo método, el ángulo es de 104.5°, mientras que en presencia de las estructuras se modifican de acuerdo con la tabla 4.1.5.1. Nuevamente, la máxima distorsión ocurre cuando la molécula de agua está más expuesta a la presencia del boro. Cuando éste se encuentra sepultado en la capa cuatro, la modificación del ángulo es similar a la que ocurre en el diamante sin dopar. Las energías libres de reacción ( $\Delta G_{ads}$ ), del agua en todas las superficies son positivas, como es de esperar para una superficie experimentalmente hidrofóbica, excepto cuando el B está colocado en la primera capa, donde es ligeramente negativa (tabla 4.1.5.2).

**Tabla 4.1.5.2. Energía de adsorción máxima (eV) calculada para la molécula de agua en los diferentes sistemas modelados.**

	B trigonal en la 1ra. capa	Boro tetraédrico 1ra capa	B en la 2da capa	B en la tercera capa	B en la cuarta capa	Superficie sin dopaje
( $\Delta E$ )	-0.58	-0.25	-0.20	-0.18	-0.14	-0.12
( $\Delta G$ )	-0.02	0.32	0.38	0.40	0.25	0.27

#### 4.1.6 Adsorción del radical hidroxilo.

Se evaluó la adsorción del radical hidroxilo, en los modelos de superficie, iniciando con diferentes orientaciones espaciales del radical en cada caso. En la figura 4.1.6.1 se presentan los resultados de mayor energía de adsorción, en cada sustrato, omitiendo el caso del boro en la capa cuatro, que ha sido descartado por su parecido con el diamante sin dopar. En este caso, las diferencias en el comportamiento de los sistemas, son más complejas. La energía de adsorción es significativa, en todos los sistemas, siendo más parecida al diamante, el caso en que el boro se encuentra en la capa tres. En el boro en la primera capa en coordinación trigonal (figura 4.1.6.1a), la reactividad es mucho mayor,

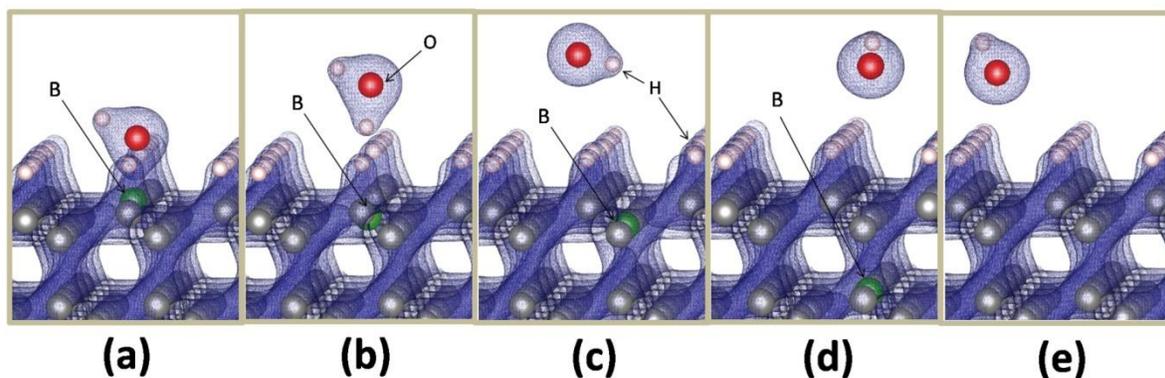
pero solo en la zona directamente encima del boro. La distancia de enlace B-O calculada es 1.470 Å, que coincide con el valor experimental (1.47 Å) del enlace B-O en coordinación cuádruple<sup>120</sup>. El caso del boro en coordinación tetraédrica es importante (figura 4.1.6.1b), porque, a pesar de que es la coordinación preferente del boro, según el cálculo mencionado en la sección 4.1.1, el radical hidroxilo es capaz de abstraer el hidrógeno del boro, formando una molécula de agua y un sistema con boro trigonal. La energía libre de reacción es -2.63 eV (ver tabla 4.1.6.1), por lo que supera la energía libre de formación de boro tetraédrico a partir del trigonal (-0.14 eV). El ángulo de la molécula de agua es 103.7°, que difiere del caso óptimo de adsorción en el boro coordinado trigonalmente de la tabla 4.1.5.1. Esta configuración es, por tanto, un mínimo local en la superficie de potencial.

**Tabla 4.1.6.1. Energía de adsorción máxima (eV) calculada para el radical hidroxilo, en los diferentes sistemas modelados.**

	B trigonal en la 1ra. capa	Boro tetraédrico 1ra capa	B en la 2da capa	B en la tercera capa	B en la cuarta capa	Superficie sin dopaje
(ΔE)	-3.68	-3.20	-0.64	-0.78	*	-0.87
(ΔG)	-3.13	-2.63	-0.19	-0.32	*	-0.39

\* No se evaluó debido a su semejanza con la superficie de diamante sin dopar.

Por tanto, una terminación superficial en hidrógeno es ideal para el trabajo electroquímico de degradación orgánica por radicales hidroxilo, pues la superficie adsorbe de manera relativamente débil el radical hidroxilo. Atendiendo a la propuesta de Comninellis<sup>43</sup>, una superficie, en la que la energía de adsorción del radical hidroxilo sea fuerte, no sería conveniente para la oxidación orgánica, lo cual es el caso de la superficie con el B en la primera capa. En los otros casos, la adsorción es más débil, con la cercanía del B, respecto del diamante sin dopar.

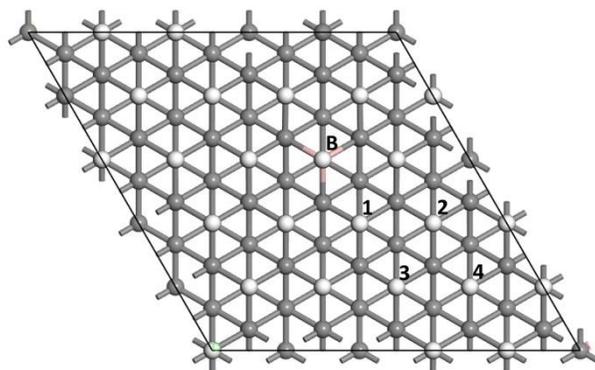


**Figura 4.1.6.1.** Estructuras optimizadas de adsorción (eV) del radical hidroxilo, en las orientaciones más energéticas en cada sistema estudiado. El valor de isosuperficie de la densidad de carga es 0.15 en todos los casos. a) Boro en la primera capa en coordinación trigonal, b) boro en la primera capa en coordinación tetraédrica, c) boro en la segunda capa, d) boro en la tercera capa y e) diamante sin dopar. Las esferas verdes representan a los átomos de boro, las rosas a los átomos de hidrógeno, las rojas a los oxígenos y las grises a los de carbono.

La condición descrita en la sección anterior, corresponde al impacto que tiene el B en la reactividad superficial, en función de su profundidad en la superficie. Los cálculos de energía de abstracción del hidrógeno, según la distancia que presenta, lateralmente a la posición del B, son reportados en la [tabla 4.1.6.2](#). Los resultados revelan que la energía de abstracción solo se modifica, cuando el hidrógeno está enlazado directamente a un átomo de B, o al primer átomo de carbono vecino superficial de éste. En los demás casos, la energía de adsorción es muy similar al caso en que el B está completamente ausente.

**Tabla 4.1.6.2.** Energía de adsorción de los átomos de hidrógeno no equivalentes, por el radical hidroxilo, en función de su posición lateral a partir del átomo de boro. Los cálculos se llevaron a cabo en el modelo de B en la primera capa en coordinación tetraédrica.

	On top of B	Neighbor 1	Neighbor 2	Neighbor 3	Neighbor 4	Non-doped diamond
$\Delta E$ (eV)	-3.04	-1.35	-0.94	-0.93	-0.92	-0.94



**Figura 4.1.6.2. Vista superior de los modelos con B en la primera capa en coordinación tetraédrica. La posición del boro es indicada con una letra B. Los átomos de hidrógeno no equivalentes, están indicados de acuerdo con su proximidad al B.**

#### 4.1.7 Efecto de la introducción de las contribuciones térmicas en los cálculos energéticos.

Las contribuciones térmicas a la energía libre modifican en los siguientes aspectos los cálculos de la energía electrónica: La energía de adsorción ( $\Delta E$ ) del agua en todas las superficies es ligeramente negativa, sin embargo, la energía libre de adsorción ( $\Delta G_{\text{ads}}$ ) del agua en todas las superficies, es positiva (hasta 0.4 eV), a excepción del caso del BDD con boro en la primera capa, donde es ligeramente negativa, lo cual recupera el comportamiento hidrofóbico esperado de la superficie<sup>121</sup>. L. Mayrhofer<sup>104</sup> y colaboradores, con cálculos DFT- PBE, y de dinámica molecular (MD) evaluaron la adsorción de agua en superficies de diamante terminadas en H, concluyendo que existe una fuerte correlación entre las energías de adsorción positivas, calculadas para una sola molécula de agua y el ángulo de contacto de la gota de agua modelada por MD. La  $\Delta G$  de adsorción del radical hidroxilo, también es menos negativa que la  $\Delta E$ . En ambos casos (agua y  $\bullet\text{OH}$ ), las frecuencias de vibración se incrementan al estar las especies atadas a la superficie, por lo que el sistema substrato-adsorbato se desestabiliza en mayor medida que lo que lo hace la especie en el vacío. La reactividad del  $\bullet\text{OH}$  adsorbido hacia la oxidación del catecol, por motivos equivalentes a los anteriores (pero ahora entre catecol y benzoquinona), se incrementa (-3.31, -3.25, -3.11, 2.62 eV), respecto al cálculo de  $\Delta E$  (-2.39 eV, -2.11 eV, -1.94 eV, 3.68 eV), para el boro en la segunda capa, boro en la tercera capa, diamante sin dopar y boro en la primera capa, respectivamente (calculada por la ecuación 4.4.2 de la sección 4.4). Cabe mencionar que las tendencias en los cálculos, son las mismas entre  $\Delta G$  y  $\Delta E$ .

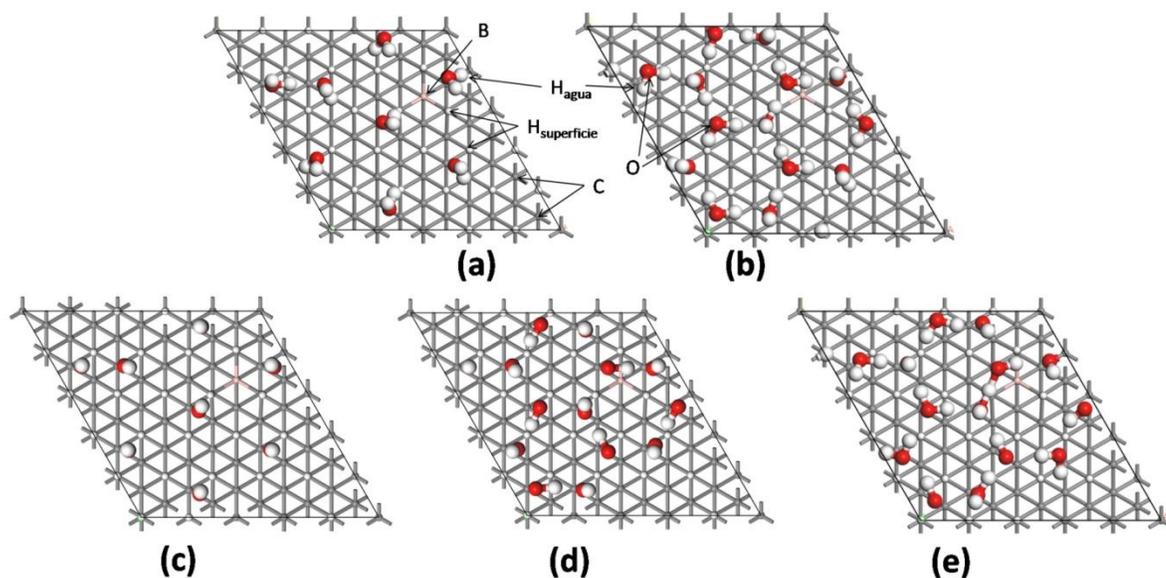
## 4.2 Estructuras optimizadas de menor energía con diferentes grados de cobertura de agua y radical hidroxilo.

Del estudio anterior, se determinó cómo la localización del B en la matriz de carbono, influye en la reactividad superficial, mediante el análisis de la densidad local de estados (LDOS), cercanos al Nivel de Fermi, y la energía de adsorción de moléculas individuales de agua y  $\bullet\text{OH}$ . Debido al efecto local y limitado, que tiene el B en la reactividad superficial, para este estudio, se seleccionó el caso en que el B se encuentra en la segunda capa de átomos de carbono, en coordinación tetraédrica, debido a que es el que presenta, de los diferentes modelos, la menor energía de adsorción del radical hidroxilo. En esta posición, el B modifica moderadamente la energía de adsorción de la molécula de agua y del  $\bullet\text{OH}$ , respecto del diamante sin dopar, cuando esas especies se encuentran directamente encima de él (0.1 y 0.23 eV respectivamente, que es poco significativo comparado con la diferencia de energía de adsorción en los demás materiales estudiados). Siendo aún menor el efecto, cuando se encuentra más lejos de la superficie<sup>122</sup>. La capa inferior de la losa de carbonos fue saturada también con átomos de hidrógeno.

Como se aprecia en la [figura 4.2.1](#), la estructura tipo hielo utilizada para el agua y el  $\bullet\text{OH}$  en el BDD, no se ve fuertemente distorsionada por el proceso de relajación de geometría; sin embargo, cabe mencionar que, debido a la gran cantidad de grados de libertad y a la suavidad de la superficie de potencial presentes en estos sistemas de BDD (optimizaciones de geometría, iniciando con diferentes orientaciones del agua y radical hidroxilo, no modifican la energía en más de 0.2 eV, que no es al compararse con las energías calculadas en los óxidos), estas estructuras sirven sólo como un referente respecto a los cálculos energéticos de los óxidos. Es decir, cabe esperar que las estructuras de la [figura 4.2.1](#) representen un mínimo local, pero similar en energía, al mínimo global.

En el caso de los óxidos, cuando la cobertura es del 50% de agua, del 100% de agua, y del 50% de  $\bullet\text{OH}$ , las estructuras relajadas del radical  $\bullet\text{OH}$  y agua en la superficie, presentan sus mínimos de energía con el H dirigido hacia el oxígeno en posición  $O_p$  ([figura 2.4.1](#)), como en las [Figuras 4.2.2a, b y c](#), en todos los óxidos. En los demás casos, correspondientes a una cobertura de 100% de radicales hidroxilo o 50%  $\bullet\text{OH}$ /50% agua, las estructuras de menor energía difieren en cada óxido. Sólo en el caso del  $\text{SnO}_2$ , con la

coadsorción 50%  $\bullet\text{OH}$ /50% agua, con el  $\bullet\text{OH}$  del hidrógeno dirigido hacia el  $\text{O}_p$ , existe disociación del mismo. Sin embargo, aquí se utilizó la configuración de menor energía con adsorción molecular. Las geometrías finales se muestran en la [figura 4.2.2](#).



**Figura 4.2.1.** Vista superior de los modelos de superficie relajados del BDD, con diferentes coberturas de agua. a) Cobertura del 50% con moléculas de agua, b) cobertura del 100% con agua, c) cobertura del 50% con radicales hidroxilo, d) cobertura de 100% con radicales hidroxilo y e) 50% agua y 50%  $\bullet\text{OH}$ . Las esferas grises representan átomos de carbono, las blancas átomos de hidrógeno, y las rojas, átomos de oxígeno. Las esferas grandes corresponden a los átomos de las moléculas de agua.

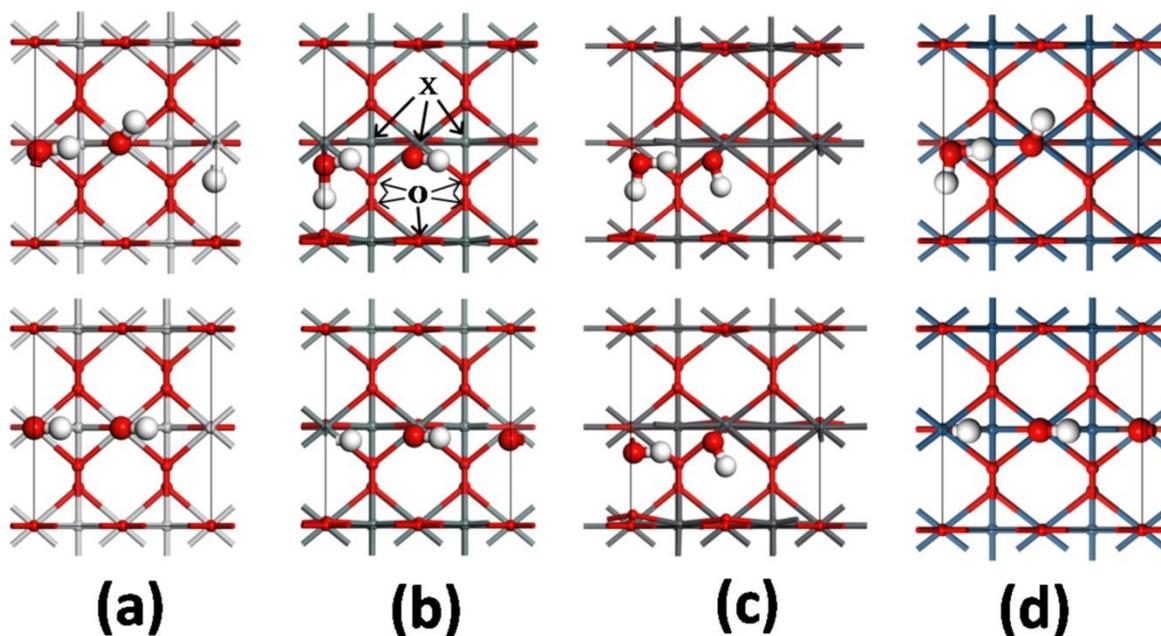


Figura 4.2.2. Vista superior de los modelos relajados de mínima energía, para la adsorción de 50% •OH/50% agua (imagen superior) y 100% •OH (imagen inferior) en los sistemas estudiados. a) TiO<sub>2</sub>, b) SnO<sub>2</sub>, c), PbO<sub>2</sub>, d) IrO<sub>2</sub>. Las esferas rojas y blancas corresponden respectivamente a los átomos de O e H, las demás, corresponden a los átomos metálicos.

### 4.3 Energía de adsorción del agua y del radical hidroxilo en los diferentes modelos de superficie.

La energía de adsorción del agua y radical hidroxilo fueron calculadas de acuerdo con las ecuaciones 4.3.1 y 4.3.2, y los resultados se grafican en la figura 4.3.1. En las ecuaciones 4.3.1 y 4.3.2,  $n$  corresponde al número de moléculas que se adsorben, tomando como referencia el vacío, en la superficie, y  $x$  es el número de moléculas de agua que se encuentran previamente adsorbidas.  $E_{agua}$  y  $E_{OH}$  es la energía de la especie calculada en el vacío:

$$E_{ADSagua} = E_{superficie+(n+x)H_2O} - E_{Superficie+xH_2O} - n * E_{H_2O}, \quad (4.3.1)$$

$$E_{ADSOH} = E_{superficie+xH_2O+nOH} - E_{Superficie+xH_2O} - n * E_{OH}. \quad (4.3.2)$$

La mayor modificación en los resultados se encuentran en la superficie del BDD, como es de esperar, debido a que la interacción de esta superficie con las moléculas de agua es relativamente débil, y gobernada por interacciones de Van der Waals<sup>104</sup>. Por lo que la presencia de un número mayor de moléculas de agua, puede generar una interacción más fuerte por puentes de hidrógeno entre ellas, que predominan sobre las de Van der Waals, estabilizando el sistema (valores más negativos de energía de adsorción). La energía de adsorción en todos los óxidos es mayor que en el BDD. La adsorción del radical hidroxilo sigue una tendencia similar; sin embargo, en este caso, hay una clara diferencia entre los materiales denominados *no activos* para la evolución de oxígeno, es decir, el BDD, PbO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>, y los materiales *activos*, el IrO<sub>2</sub> y RuO<sub>2</sub>, cuya energía de adsorción es significativamente mayor a los primeros.

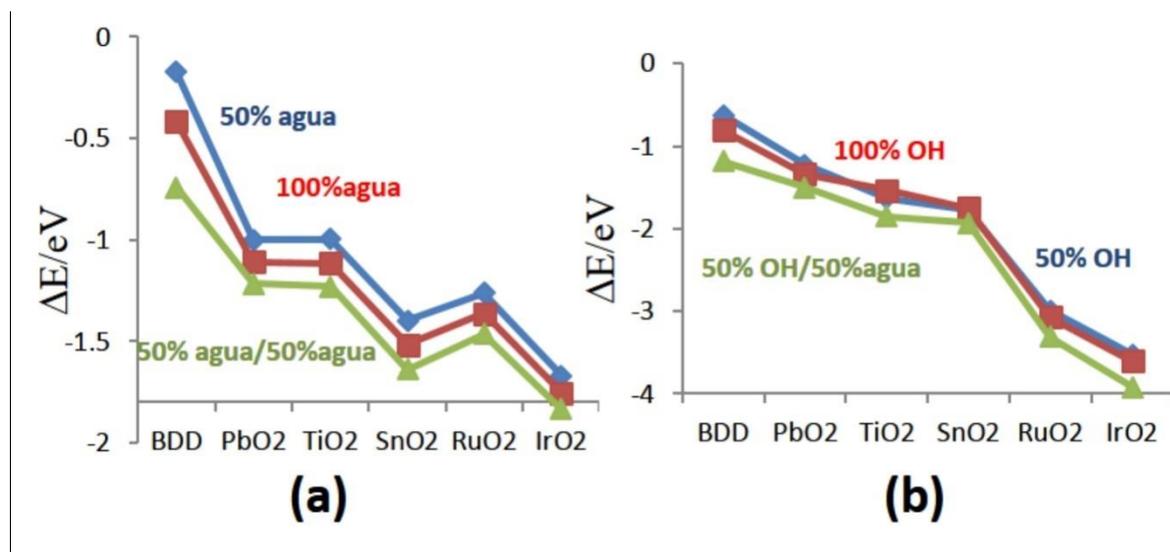
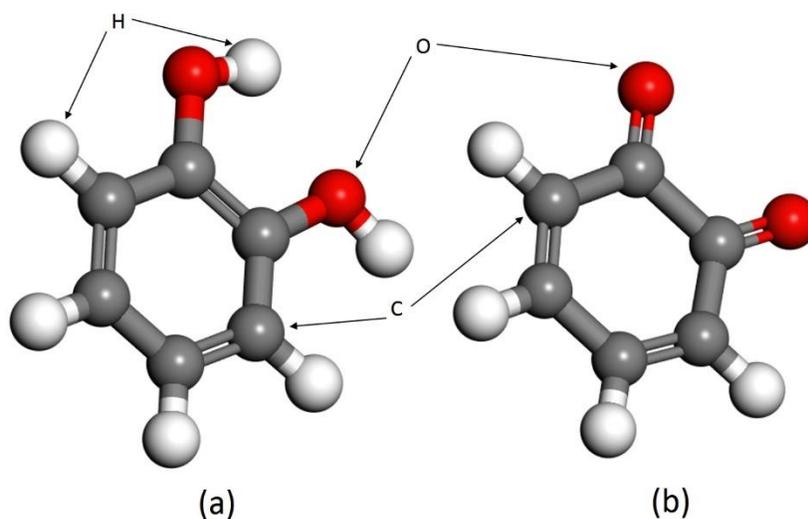
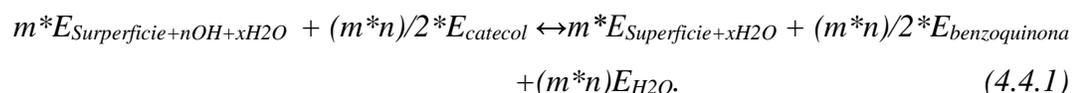


Figura 4.3.1. Energía de adsorción del agua y del radical hidroxilo en diferentes materiales, en diferentes escenarios. a) *50%agua*( $\blacklozenge$ ) y *100%agua*( $\blacksquare$ ) calculados con la ecuación 4.3.1, cuando se adsorbe el número de molécula de agua para el 50 y 100% de cobertura respectivamente. *50%agua/agua*( $\blacktriangle$ ) corresponde a la situación donde se adsorben moléculas de agua en un sistema que ya está cubierto al 50% con otras moléculas de agua. b) La simbología es equivalente, correspondiendo a la ecuación 4.3.2, adsorción del radical hidroxilo.

#### 4.4 Reactividad de los radicales hidroxilo y potencial de electrodo necesario para su formación a partir de la oxidación del agua.

La reactividad de los radicales hidroxilo adsorbidos en las superficies con la materia orgánica, fue calculada a partir de la reacción con el catecol como orgánico modelo (reacción 4.4.1), para producir benzoquinona. Las estructuras de las moléculas orgánicas se muestran en la figura 4.4.1. El cálculo corresponde a la ecuación 4.4.2.



**Figura 4.4.1. Estructuras optimizadas en el vacío del catecol (a) y benzoquinona (b). Las esferas grises representan átomos de carbono, las rojas átomos de oxígeno y las blancas, a átomos de hidrógeno.**

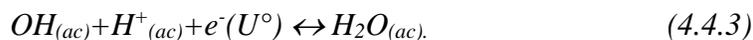
$$E_R = m^*E_{Superficie+xH_2O} + (m^*n)/2^*E_{benzoquinona} + (m^*n)E_{H_2O} - m^*E_{Superficie+nOH+xH_2O} - (m^*n)/2^*E_{catecol}. \quad (4.4.2)$$

Como se puede apreciar en la figura 4.4.2a, el material que proporciona la mayor energía de reacción es el BDD, seguido por el PbO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>, siendo el IrO<sub>2</sub> y el RuO<sub>2</sub> significativamente menos reactivos que los primeros. Esta tendencia es ampliamente reconocida en diversos estudios experimentales, por ejemplo<sup>34,123,124</sup>. Además, comparando las figuras 4.3.1b y 4.4.2a, se aprecia una correspondencia notable entre la debilidad de la

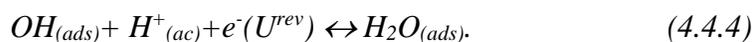
energía de adsorción de los  $\bullet\text{OH}$  y energía de reacción con el catecol. Desafortunadamente, no existe, hasta el conocimiento del autor, una cuantificación estandarizada, de la electroactividad experimental de los materiales para la electrodegradación orgánica, ver por ejemplo, las revisiones de Martínez-Huitle<sup>10</sup> y Panizza<sup>124</sup>. Más aún, la determinación del área activa, es fundamental para distinguir la electroactividad intrínseca de los ánodos y no es reportada. Otros factores que influyen en el desempeño observado macroscópicamente, son el régimen de transporte de masa, tipo y concentración de electrolito soporte y agente contaminante, así como las particularidades del material anódico, producto del método de síntesis empleado. Por estos motivos, la tendencia general es la que es viable comparar con nuestros resultados teóricos.

En la **figura 4.4.2b** se aprecia, el potencial eléctrico reversible, respecto del electrodo estándar de hidrógeno, aplicando el procedimiento del Relaciones lineales de energía libre de Gibbs (LGER) de A. B. Anderson<sup>74,75</sup>:

El potencial estándar de reducción corresponde a la semirreacción:



Cuando el agua y radical hidroxilo están adsorbidos, el potencial reversible corresponde a:



Y las relaciones LGER proporcionan la ecuación exacta:

$$U^{rev}(ads) = U^\circ(ac) + [\Delta G^{ads}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G^{ads}(\text{OH})]/e^-. \quad (4.4.5)$$

Aquí se ha calculado el potencial a partir únicamente de las *energías internas*, habiéndose demostrado que existe una cancelación de las energías de punto cero y energías de solvatación en esta semirreacción (debido a que las frecuencias vibracionales más importantes, corresponden al mismo enlace metal-oxígeno, tanto en el caso del reactivo, como del producto)<sup>125</sup>. A pesar de la simplificación que esto representa, se puede apreciar que la diferencia en comportamiento electroquímico entre los materiales *activos* y *no activos* es importante: El  $\text{IrO}_2$  y el  $\text{RuO}_2$ , son reconocidos como los mejores catalizadores para la oxidación de agua, con un bajo sobrepotencial. El  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  y BDD tienen

un alto sobrepotencial para esta reacción. La tendencia no es directamente comparable con resultados experimentales en éstos, debido a que el sobrepotencial es fuertemente modificado por las condiciones experimentales, y hasta el conocimiento de los autores, no se han llevado a cabo estudios comparativos de todos estos sistemas en las mismas condiciones. La tendencia registrada por la gráfica de la [figura 4.4.1](#) sugiere también la discusión de una aseveración muy común realizada entre los autores experimentales de la electrodegradación orgánica, que es la de correlacionar la energía de adsorción del  $\bullet\text{OH}$  con el sobrepotencial de oxidación de agua. Como se observa en las [figuras 4.3.1b y 4.4.1b](#), esa correlación, no es directa, pues está influenciada por la energía de adsorción del agua, en las superficies.

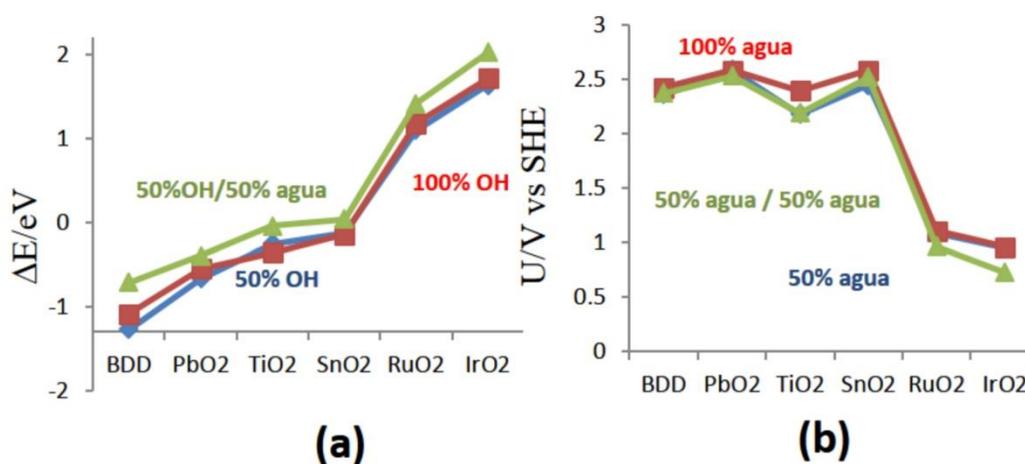
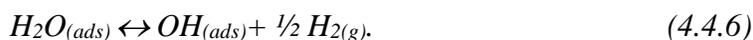
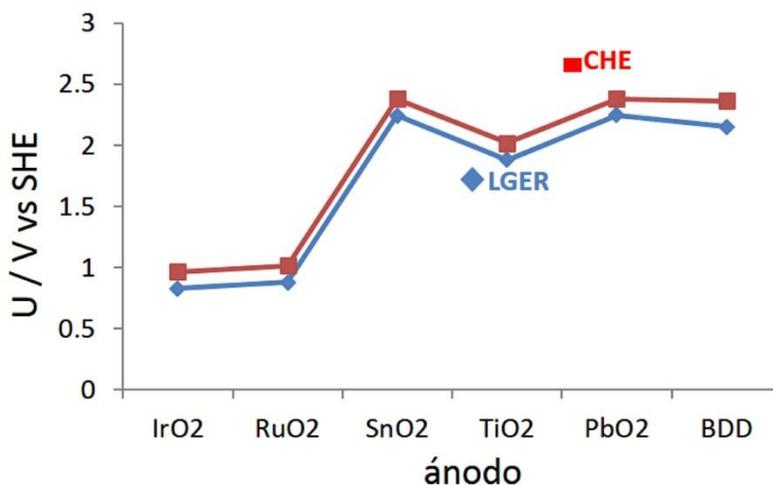


Figura 4.4.2. a) Energía de reacción calculada en los diferentes materiales para la [reacción 4.4.1](#). 50%OH(♦),100%OH(■)y 50%OH/50%agua(▲) significa la proporción de radicales superficiales que se encuentran adsorbidos y que reaccionarían con las moléculas de catecol. b) Potencial reversible para el  $\bullet\text{OH}$  adsorbido, de acuerdo con el modelo del *LGER*, en las diferentes superficies. 50%agua(♦), 100%agua(■) y 50%agua/agua(▲) representan el porcentaje de moléculas de agua que se encuentran adsorbidas en la superficie, y que se oxidarían para generar radicales hidroxilo. Es decir, en 50%agua, la cobertura de la superficie es del 50% con agua, y todas las moléculas reaccionan para generar OH, en 100%agua, la cobertura es del 100% y todas reaccionan, mientras que en 50%agua/agua, la cobertura es del 100%, pero solo la mitad reacciona, dejando el otro 50% de agua adsorbida.

La **figura 4.4.3** muestra la comparación del potencial de oxidación de agua calculado por dos propuestas diferentes en la literatura: El método del electrodo de hidrógeno computacional (CHE) y el de relaciones lineales de energía libre de Gibbs (LGER). En el caso CHE, se calcula la energía de reacción de la reacción electroquímica a 0 V vs SHE, como la de la reacción química:



Conocida esta  $\Delta G_R$ , a 0 V, se determina el potencial reversible considerando que la aplicación del potencial modifica de manera lineal la energía libre de la semirreacción, es decir,  $\Delta G_R = -e(U^{imp}-U^{rev})$ , donde  $U^{imp}=0$ . Cabe aclarar que en este caso, es necesario calcular las contribuciones térmicas a la energía electrónica, por lo que los resultados mostrados en la **figura 4.4.2**, corresponden a los sistemas más sencillos calculados en esta tesis, con una sola molécula adsorbida de agua y radical, tanto para los óxidos como para el BDD.



**Figura 4.4.3.** Potencial de equilibrio para la generación de radicales hidroxilo a partir del agua, en los modelos de superficie, por los métodos: (■) Electrodo de hidrógeno computacional (CHE) y (▼) Relaciones lineales de energía libre de Gibbs (LGER).

Aunque las aproximaciones establecidas en ambos métodos son distintas, es claro que ambas concluyen con una aproximación razonable entre ellas. La comparación únicamente

fue hecha para el caso de una cobertura del 50% en los óxidos, con la correspondiente a una molécula aislada en el BDD. Es así, debido a que en el método de CHE es necesario adicionar los efectos térmicos, para calcular la energía libre de Gibbs, siendo este cálculo bastante caro para las superficies de diamante de gran tamaño, y con gran cantidad de moléculas de agua. LGER, por otro lado, permite una cancelación de las contribuciones entrópicas y de punto cero, por lo que, en este caso, no se adicionan al cálculo.

# CAPÍTULO 5

## Conclusiones y perspectivas

Motivado por la necesidad de desarrollar nuevos catalizadores hacia la electrodegradación orgánica, en este trabajo se ofrece una metodología que permite cuantificar las tendencias de reactividad de diferentes materiales. El método se soporta en la evidencia experimental

existente en la literatura sobre la fuerte relación entre la naturaleza del material anódico con la reactividad de degradación de moléculas orgánicas, y propone a la energía adsorción de radicales hidroxilo, como descriptor de la reactividad. Esta metodología a primeros principios y de aplicación sencilla, reproduce las tendencias de reacción bien establecidas en la literatura en los materiales  $BDD > (PbO_2, SnO_2) > (IrO_2, RuO_2)$ , y propone una discriminación clara entre aquellos cuya diferencia en desempeño no es contundente en la experimentación: el  $PbO_2$  presenta mayor electroactividad hacia la degradación orgánica que el  $SnO_2$ , y el  $RuO_2$  más que el  $IrO_2$ . Estos resultados sugieren la viabilidad del diseño in silico de materiales catalíticos para la degradación orgánica.

Con la premisa de que el BDD presenta la respuesta más adecuada para la electrocombustión orgánica, se llevó a cabo la generación de un modelo de superficie de BDD apropiado, contra el cual comparar el desempeño de los óxidos metálicos. Se evaluó la influencia que tiene la presencia del átomo de boro como dopante en la reactividad superficial del BDD, concluyendo que tiene un efecto localizado, y por tanto, las propiedades químicas predominantes de la superficie son determinadas por la estructura del diamante. El papel del boro es relevante sólo en función del incremento de la conductividad eléctrica, mientras que desfavorece de forma localizada, la reacción de oxidación de materia orgánica.

De la comparación de la respuesta obtenida en los óxidos metálicos, se observa que el cálculo de las contribuciones térmicas a la energía libre, no modifica las tendencias calculadas a partir de las energías electrónicas, lo cual simplifica el esfuerzo de cómputo. Se demostró también la equivalencia de los métodos del electrodo de hidrógeno computacional, y el de relaciones lineales de energía libre de Gibbs, las cuales son capaces de distinguir entre materiales activos ( $IrO_2$  y  $RuO_2$ ) y no activos (BDD,  $PbO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ) para la oxidación de agua. La tendencia de reacción en función del potencial, en estos materiales, es un compromiso entre la energía de adsorción del agua y la del radical hidroxilo. Un material ideal para la degradación orgánica sería aquel que adsorba débilmente los radicales hidroxilo, pero cuya adsorción de la molécula de agua sea mucho más débil, de lo que es en los materiales estudiados, pues mientras menor sea la diferencia  $E_{superficie+n(OH)} - E_{superficie+n(H_2O)}$  menor es el potencial al que se generan los radicales hidroxilo,

y menor el costo de la energía eléctrica del tratamiento. Esta propuesta es la principal aportación de este trabajo de tesis, abriendo perspectivas novedosas en la comprensión de los procesos de electrocombustión de materia orgánica vía radiales hidroxilo.

El modelado computacional riguroso de las interfases electroquímicas, requiere de la implementación de técnicas de descripción del solvente y del arreglo de especies iónicas en la interfase, en función del potencial de electrodo. En ese sentido, aunque las tendencias reportadas en este trabajo son congruentes con los datos experimentales, las energías de adsorción calculadas en este trabajo, para los diferentes modelos, pueden modificarse por efecto de la presencia de especies iónicas y del solvente. Una alternativa para enfrentar esta problemática es la incorporación de métodos de dinámica molecular o Monte Carlo, que permiten modelar las interacciones clásicas de sistemas con muchas partículas. Por otro lado, una de las consecuencias de este trabajo, es que la reactividad de las superficies de óxidos estudiadas, está intrínsecamente relacionada con la energía de adsorción de los radicales hidroxilo, y ésta a su vez con la naturaleza del metal de transición que forma el óxido, por lo que es necesario determinar cómo depende la fuerza del enlace de la estructura interna del electrodo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Comninellis, C. & Pulgarin, C. Anodic oxidation of phenol for waste water

- treatment. *J. Appl. Electrochem.* **21**, 703–708 (1991).
2. Liu, Y., Liu, H. & Li, Y. Comparative study of the electrocatalytic oxidation and mechanism of nitrophenols at Bi-doped lead dioxide anodes. *Appl. Catal. B Environ.* **84**, 297–302 (2008).
  3. Borrás, C., Berzoy, C., Mostany, J., Herrera, J. C. & Scharifker, B. R. A comparison of the electrooxidation kinetics of p-methoxyphenol and p-nitrophenol on Sb-doped SnO<sub>2</sub> surfaces: Concentration and temperature effects. *Appl. Catal. B Environ.* **72**, 98–104 (2007).
  4. Azzam, M. O., Al-Tarazi, M. & Tahboub, Y. Anodic destruction of 4-chlorophenol solution. *J. Hazard. Mater.* **75**, 99–113 (2000).
  5. Gattrell, M. The Anodic Electrochemistry of Pentachlorophenol. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3335 (1999).
  6. Panizza, M., Michaud, P. a., Cerisola, G. & Cominellis, C. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **507**, 206–214 (2001).
  7. Chu, Y. Y., Wang, W. J. & Wang, M. Anodic oxidation process for the degradation of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution and the enhancement of biodegradability. *J. Hazard. Mater.* **180**, 247–252 (2010).
  8. Flox, C. *et al.* Degradation of 4,6-dinitro-o-cresol from water by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. *Electrochim. Acta* **50**, 3685–3692 (2005).
  9. Peralta-Hernández, J. M., Méndez-Tovar, M., Guerra-Sánchez, R., Martínez-Huitle, C. A. & Nava, J. L. A Brief Review on Environmental Application of Boron Doped Diamond Electrodes as a New Way for Electrochemical Incineration of Synthetic Dyes. *Int. J. Electrochem.* **2012**, 1–18 (2012).
  10. Martínez-Huitle, C. a. & Brillas, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl. Catal. B Environ.* **87**, 105–145 (2009).
  11. Vargas, R., Borrás, C., Méndez, D., Mostany, J. & Scharifker, B. R. Electrochemical

- oxygen transfer reactions: electrode materials, surface processes, kinetic models, linear free energy correlations, and perspectives. *J. Solid State Electrochem.* (2015).
12. Durand, W. J., Peterson, A. a., Studt, F., Abild-pedersen, F. & Nørskov, J. K. Structure effects on the energetics of the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> by copper surfaces. (2011).
  13. Rossmeisl, J., Qu, Z. W., Zhu, H., Kroes, G. J. & Nørskov, J. K. Electrolysis of water on oxide surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **607**, 83–89 (2007).
  14. Viswanathan, V., Hansen, H. A., Rossmeisl, J. & Nørskov, J. K. Unifying the 2e<sup>-</sup> and 4e<sup>-</sup> Reduction of Oxygen on Metal Surfaces. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2948–2951 (2012).
  15. Viswanathan, V., Hansen, H. A., Rossmeisl, J. & Nørskov, J. K. Universality in oxygen reduction electrocatalysis on metal surfaces. *ACS Catal.* **2**, 1654–1660 (2012).
  16. Peterson, A. a. & Nørskov, J. K. Activity descriptors for CO<sub>2</sub> electroreduction to methane on transition-metal catalysts. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 251–258 (2012).
  17. Man, I. C. *et al.* Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces. *ChemCatChem* **3**, 1159–1165 (2011).
  18. Hansen, H. a., Varley, J. B., Peterson, A. a. & Nørskov, J. K. Understanding trends in the electrocatalytic activity of metals and enzymes for CO<sub>2</sub> reduction to CO. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 388–392 (2013).
  19. Rossmeisl, J., Skúlason, E., Björketun, M. E., Tripkovic, V. & Nørskov, J. K. Modeling the electrified solid-liquid interface. *Chem. Phys. Lett.* **466**, 68–71 (2008).
  20. Nørskov, J. K. *et al.* Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17886–17892 (2004).
  21. Fernández, E. M. *et al.* Scaling relationships for adsorption energies on transition metal oxide, sulfide, and nitride surfaces. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 4683–4686 (2008).

22. Tahar, N. B. & Savall, a. A comparison of different lead dioxide coated electrodes for the electrochemical destruction of phenol. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **2**, 19–26 (1999).
23. Fleszar, B. & Poszyńska, J. An attempt to define benzene and phenol electrochemical oxidation mechanism. *Electrochim. Acta* **30**, 31–42 (1985).
24. Xavier, J. L. N., Ortega, E., Ferreira, J. Z., Bernardes, a. M. & Pérez-Herranz, V. An electrochemical study of phenol oxidation in acidic medium. *Int. J. Electrochem. Sci.* **6**, 622–636 (2011).
25. Chatzisyneon, E. *et al.* Anodic oxidation of phenol on Ti/IrO<sub>2</sub> electrode: Experimental studies. *Catal. Today* **151**, 185–189 (2010).
26. Cañizares, P., Martínez, F., García-Gómez, J., Sáez, C. & Rodrigo, M. a. Combined electrooxidation and assisted electrochemical coagulation of aqueous phenol wastes. *J. Appl. Electrochem.* **32**, 1241–1246 (2002).
27. Fockedey, E. & Van Lierde, A. Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes. *Water Res.* **36**, 4169–4175 (2002).
28. Canizares, P., Dominguez, J. a, Rodrigo, M. a, Villasenor, J. & Rodriguez, J. Effect of the current intensity in the electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes at an activated carbon and steel anode. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 3779–3785 (1999).
29. Andrade, L. S. *et al.* Degradation of phenol using Co- and Co,F-doped PbO<sub>2</sub> anodes in electrochemical filter-press cells. *J. Hazard. Mater.* **153**, 252–260 (2008).
30. M.O. Azzam, Y. Tahboub, M. A.-T. Effect of counter electrode material on the anodic destruction of 4-Cl phenol solution. *Trans. IChemE B* **77**, 219–226 (1999).
31. Wang, X. M., Hu, J. M., Zhang, J. Q. & Cao, C. N. Characterization of surface fouling of Ti/IrO<sub>2</sub> electrodes in 4-chlorophenol aqueous solutions by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta* **53**, 3386–3394 (2008).
32. Liu, Y. & Liu, H. Comparative studies on the electrocatalytic properties of modified PbO<sub>2</sub> anodes. *Electrochim. Acta* **53**, 5077–5083 (2008).

33. Liu, Y., Liu, H., Ma, J. & Wang, X. Comparison of degradation mechanism of electrochemical oxidation of di- and tri-nitrophenols on Bi-doped lead dioxide electrode: Effect of the molecular structure. *Appl. Catal. B Environ.* **91**, 284–299 (2009).
34. Costa, C. R., Montilla, F., Morallón, E. & Olivi, P. Electrochemical oxidation of synthetic tannery wastewater in chloride-free aqueous media. *J. Hazard. Mater.* **180**, 429–435 (2010).
35. Martínez-Huitle, C. a & Ferro, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 1324–1340 (2006).
36. Rajkumar, D. & Kim, J. G. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.* **136**, 203–212 (2006).
37. Wu, M., Zhao, G., Li, M., Liu, L. & Li, D. Applicability of boron-doped diamond electrode to the degradation of chloride-mediated and chloride-free wastewaters. *J. Hazard. Mater.* **163**, 26–31 (2009).
38. Santos, I. D., Afonso, J. C. & Dutra, a. J. B. Behavior of a Ti/RuO<sub>2</sub> anode in concentrated chloride medium for phenol and their chlorinated intermediates electrooxidation. *Sep. Purif. Technol.* **76**, 151–157 (2010).
39. Comninellis, C. & Nerini, a. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.* **25**, 23–28 (1995).
40. Sirés, I. & Brillas, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environ. Int.* **40**, 212–229 (2012).
41. Rajkumar, D., Song, B. J. & Kim, J. G. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dye. Pigment.* **72**, 1–7 (2007).
42. Maezono, T., Tokumura, M., Sekine, M. & Kawase, Y. Hydroxyl radical

- concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. *Chemosphere* **82**, 1422–1430 (2011).
43. Comninellis, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta* **39**, 1857–1862 (1994).
  44. Batchelor-Mcauley, C. *et al.* Recent Advances in Voltammetry. *ChemistryOpen* **4**, 224–260 (2015).
  45. Guidelli, R. *et al.* Defining the transfer coefficient in electrochemistry: An assessment (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **86**, 245–258 (2014).
  46. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. (John Wiley & Sons, Inc., 2001). doi:10.1146/annurev.matsci.30.1.117
  47. Shub, D. M., Reznik, M. F. & Shalaginov, V. V. A Method for Estimating Ohmic Errors and Correcting the Polarizations Curves of Metal Oxide Anodes. *Sov. Electrochem.* **21**, 878–882 (1985).
  48. Lopez, R. A. Aplicacion de un algoritmo basado en un ‘modelo de medicion’ para la deteccion de errores en las medidas experimentales de impedancia. Tesis, Universidad Autónoma Metropolitana, 1997.
  49. Fang, Y. H. & Liu, Z. P. Electrochemical reactions at the electrode/solution interface: Theory and applications to water electrolysis and oxygen reduction. *Sci. China Chem.* **53**, 543–552 (2010).
  50. Koper, M. T. . & van Santen, R. a. Electric field effects on CO and NO adsorption at the Pt(111) surface. *J. Electroanal. Chem.* **476**, 64–70 (1999).
  51. Paredes Olivera, P., Ferral, a. & Patrito, E. M. Theoretical investigation of hydrated hydronium ions on Ag(111). *J. Phys. Chem. B* **105**, 7227–7238 (2001).
  52. Hyman, M. P. & Medlin, J. W. Theoretical Study of the Adsorption and Dissociation of Oxygen on Pt ( 111 ) in the Presence of Homogeneous Electric Fields. 6304–6310 (2005).

53. Panchenko, A. & Koper, M. T. M. Ab initio calculations of intermediates of oxygen reduction on low-index platinum surfaces. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A2016 (2004).
54. Anderson, A. B. & Kang, D. B. Quantum chemical approach to redox reactions including potential dependence: Application to a model for hydrogen evolution from diamond. *J. Phys. Chem. A* **102**, 5993–5996 (1998).
55. Chaplin, B. P., Hubler, D. K. & Farrell, J. Understanding anodic wear at boron doped diamond film electrodes. *Electrochim. Acta* **89**, 122–131 (2013).
56. Iida, K., Yasuike, T. & Nobusada, K. Development of open-boundary cluster model approach for electrochemical systems and its application to Ag<sup>+</sup> adsorption on Au(111) and Ag(111) electrodes. *J. Chem. Phys.* **139**, (2013).
57. Rossmeisl, J., Logadottir, a. & Nørskov, J. K. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. *Chem. Phys.* **319**, 178–184 (2005).
58. Taylor, C. D., Kelly, R. G. & Neurock, M. A first-principles analysis of the chemisorption of hydroxide on copper under electrochemical conditions: A probe of the electronic interactions that control chemisorption at the electrochemical interface. *J. Electroanal. Chem.* **607**, 167–174 (2007).
59. Anderson, A. B. & Albu, T. V. Ab initio determination of reversible potentials and activation energies for outer-sphere oxygen reduction to water and the reverse oxidation reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11855–11863 (1999).
60. Anderson, A. B. & Albu, T. V. Catalytic Effect of Platinum on Oxygen Reduction An Ab Initio Model Including Electrode Potential Dependence. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 4229 (2000).
61. Sidik, R. a. & Anderson, A. B. Density functional theory study of O<sub>2</sub> electroreduction when bonded to a Pt dual site. *J. Electroanal. Chem.* **528**, 69–76 (2002).
62. Peng, B., Wang, H. F., Liu, Z. P. & Cai, W. Bin. Combined surface-enhanced infrared spectroscopy and first-principles study on electro-oxidation of formic acid at Sb-modified Pt electrodes. *J. Phys. Chem. C* **114**, 3102–3107 (2010).

63. Huang, Y. F. *et al.* Bridging the gap between electrochemical and organometallic activation: Benzyl chloride reduction at silver cathodes. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17199–17210 (2010).
64. Savizi, I. S. P. & Janik, M. J. Acetate and phosphate anion adsorption linear sweep voltammograms simulated using density functional theory. *Electrochim. Acta* **56**, 3996–4006 (2011).
65. Morales-Roque, J., Carrillo-Cárdenas, M., Jayanthi, N., Cruz, J. & Pandiyan, T. Theoretical and experimental interpretations of phenol oxidation by the hydroxyl radical. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **910**, 74–79 (2009).
66. Nsangou, M., Dhaouadi, Z., Jaidane, N. & Ben Lakhdar, Z. DFT study of the structure of hydroxybenzoic acids and their reactions with OH and radicals. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **850**, 135–143 (2008).
67. Kiliç, M., Koçtürk, G., San, N. & Çinar, Z. A model for prediction of product distributions for the reactions of phenol derivatives with hydroxyl radicals. *Chemosphere* **69**, 1396–1408 (2007).
68. Teófilo, R. F. *et al.* QSPR Study of Passivation by Phenolic Compounds at Platinum and Boron-Doped Diamond Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **155**, D640 (2008).
69. Suntivich, J., May, K. J., Gasteiger, H. a., Goodenough, J. B. & Shao-Horn, Y. A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles. *Science*. **334**, 1383–1385 (2011).
70. Trasatti, S. The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986). *Pure Appl. Chem.* **58**, 955–966 (1986).
71. Bockris, J. O. & Khan, S. U. M. *Surface Electrochemistry. A Molecular Level Approach*. (Plenum Press, 1993).
72. Cheng, J. & Sprik, M. Alignment of electronic energy levels at electrochemical interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 11245 (2012).
73. Zhang, T. & Anderson, A. B. Parameter dependence in the local reaction center model for the electrochemical interface. *J. Phys. Chem. C* **113**, 3197–3202 (2009).

74. Anderson, A. B. Insights into electrocatalysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 1330 (2012).
75. Anderson, A. B. Theories for Predicting Reversible Potentials of Reactions on Electrode Surfaces from Internal and Gibbs Energies: Applications to ORR. *ECS Trans.* **28**, 1–17 (2010).
76. Galván, M., Garza, J., Ireta, J. & Vargas, R. Estructura electrónica de sistemas extendidos: Implementación de la teoría de funcionales de la densidad acoplada con ondas planas.
77. Kittel, C. *Introducción a la Física de Estado Sólido*. (REVERTÉ, S. A., 1997).
78. Pavlov, P. V. *Física del Estado Sólido*. (MIR, 1987).
79. Setyawan, W. & Curtarolo, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Comput. Mater. Sci.* **49**, 299–312 (2010).
80. Blochl, P. E., Jepsen, O. & Andersen, O. K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **49**, 16223–16233 (1994).
81. Pack, J. D. & Monkhorst, H. J. ‘special points for Brillouin-zone integrations’-a reply. *Phys. Rev. B* **16**, 1748–1749 (1977).
82. Chadi, D. J. & Cohen, M. L. Special points in the brillouin zone. *Phys. Rev. B* **8**, 5747–5753 (1973).
83. Hohenstein, E. G., Chill, S. T. & Sherrill, C. D. Assessment of the performance of the M05-2X and M06-2X exchange correlation functionals for noncovalent interactions in biomolecules. *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 1996–2000 (2008).
84. Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A. & Joannopoulos, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045–1098 (1992).
85. Anderson, A. B., Jinnouchi, R. & Uddin, J. Effective reversible potentials and onset potentials for O<sub>2</sub> electroreduction on transition metal electrodes: Theoretical analysis. *J. Phys. Chem. C* **117**, 41–48 (2013).

86. Anderson, A. B. Volcano Plots and Effective Reversible Potentials for Oxygen Electroreduction. *Electrocatalysis* **3**, 176–182 (2012).
87. Azizi, O., Hubler, D., Schrader, G., Farrell, J. & Chaplin, B. P. Mechanism of perchlorate formation on boron-doped diamond film anodes. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 10582–10590 (2011).
88. Mishra, D., Liao, Z. & Farrell, J. Understanding reductive dechlorination of trichloroethene on boron-doped diamond film electrodes. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 9344–9349 (2008).
89. Cai, Y., Anderson, A. B., Angus, J. C. & Kostadinov, L. N. Hydrogen Evolution on Diamond Electrodes by the Volmer-Heyrovsky Mechanism. *J. Electrochem. Soc.* **154**, F36 (2007).
90. Florian, J., Thomas, B., Gerald, G. & Andreas, K. Boron-Doped Diamond: Investigation of the Stability of Surface-Doping Versus Bulk-Doping Using Cyclic Cluster Model Calculations. *J. Comput. Chem.* **29**, 2295–2301 (2008).
91. Kavosh Tehrani, M. & Heidari Saani, M. Dopant-site dependent properties of nitrogen and boron doped spherical nanodiamond particles from first-principle DFT simulation. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **56**, 11402 (2011).
92. Yan, Y., Gong, J. & Zong, Z. Superconductivity of p-type diamond (001) and (111) thin films: Ab initio calculations. *Thin Solid Films* **518**, 4989–4996 (2010).
93. Lu, C. *et al.* The metallicity of B-doped diamond surface by first-principles study. *Diam. Relat. Mater.* **19**, 824–828 (2010).
94. Zhao, S. & Larsson, K. Theoretical study of the energetic stability and geometry of terminated and B-doped diamond (111) surfaces. *J. Phys. Chem. C* **118**, 1944–1957 (2014).
95. Futera, Z., Watanabe, T., Einaga, Y. & Tateyama, Y. First Principles Calculation Study on Surfaces and Water Interfaces of. *J. Phys. Chem.* **118**, 22040 (2014).
96. Bennett, J. a., Wang, J., Show, Y. & Swain, G. M. Effect of sp<sup>2</sup>-Bonded Nondiamond Carbon Impurity on the Response of Boron-Doped Polycrystalline

- Diamond Thin-Film Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **151**, E306 (2004).
97. Liu, F. B., Wang, J. D., Liu, B., Li, X. M. & Chen, D. R. Effect of electronic structures on electrochemical behaviors of surface-terminated boron-doped diamond film electrodes. *Diam. Relat. Mater.* **16**, 454–460 (2007).
  98. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
  99. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59**, 1758–1775 (1999).
  100. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* **27**, 1787–1799 (2006).
  101. Kaxiras, E. *Atomic and Electronic Structure of Solids*. (Cambridge University Press, 2003).
  102. McQuarrie, D. A. *Statistical Mechanics*. (University Science Books, 2000).
  103. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. S. *et al.* Gaussian 09, Revision A.02.
  104. Mayrhofer, L. *et al.* Fluorine-Terminated Diamond Surfaces as Dense Dipole Lattices: The Electrostatic Origin of Polar Hydrophobicity. *J. Am. Chem. Soc.* jacs.5b04073 (2016).
  105. Meng, S., Zhang, Z. & Kaxiras, E. Tuning solid surfaces from hydrophobic to superhydrophilic by submonolayer surface modification. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 21–24 (2006).
  106. Sakong, S., Naderian, M., Mathew, K., Hennig, R. G. & Groß, A. Density functional theory study of the electrochemical interface between a Pt electrode and an aqueous electrolyte using an implicit solvent method. *J. Chem. Phys.* **142**, 234107 (2015).
  107. Bučko, T., Lebègue, S., Hafner, J. & Ángyán, J. G. Tkatchenko-Scheffler van der Waals correction method with and without self-consistent screening applied to solids. *Phys. Rev. B* **87**, 1–15 (2013).

108. Tkatchenko, A. & Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 73005 (2009).
109. Payne, D. J. *et al.* Experimental and theoretical study of the electronic structures of alpha-PbO and beta-PbO<sub>2</sub>. 267–277 (2007).
110. Xu, C. *et al.* Prediction on the Surface Phase Diagram and Growth Morphology of Nanocrystal Ruthenium Dioxide. *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 3702–3709 (2014).
111. Sen, F. G. *et al.* Towards accurate prediction of catalytic activity in IrO<sub>2</sub> nanoclusters via first principles-based variable charge force field. *J. Mater. Chem. A* 18970–18982 (2015).
112. Erdem, I., Kart, H. H. & Cagin, T. High pressure phase transitions in SnO<sub>2</sub> polymorphs by first-principles calculations. *J. Alloys Compd.* **587**, 638–645 (2014).
113. Moellmann, J., Ehrlich, S., Tonner, R. & Grimme, S. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO<sub>2</sub> modifications. *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 424206 (2012).
114. Hansen, H. a *et al.* Electrochemical chlorine evolution at rutile oxide (110) surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 283–290 (2010).
115. Siahrostami, S. & Vojvodic, a. Influence of Adsorbed Water on the Oxygen Evolution Reaction on Oxides. *J. Phys. Chem. C* **119**, 1032–1037 (2015).
116. Sahoo, S. K., Nigam, S., Sarkar, P. & Majumder, C. DFT study of H<sub>2</sub>O adsorption on TiO<sub>2</sub> (110) and SnO<sub>2</sub> (110) surfaces. in *AIP Conf. Proc.* **2**, 292–293 (2013).
117. Hahn, K. R., Tricoli, A., Santarossa, G., Vargas, A. & Baiker, A. First principles analysis of H<sub>2</sub>O adsorption on the (110) surfaces of SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and their solid solutions. *Langmuir* **28**, 1646–56 (2012).
118. Evarestov, R. a., Bandura, a. V. & Proskurov, E. V. Plain DFT and hybrid HF-DFT LCAO calculations of SnO<sub>2</sub> (110) and (100) bare and hydroxylated surfaces. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **243**, 1823–1834 (2006).
119. Thonke, K. The boron acceptor in diamond. *Semicond. Sci. Technol.* **18**, S20–S26

- (2003).
120. Krogh-Moe, J., Dahlen, J., Buchardt, O., Kvande, P. C. & Meisingseth, E. Energy and Length of the Boron-Oxygen Bond. *Acta Chemica Scandinavica* **17**, 843–845 (1963).
  121. Macpherson, J. V. A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 2935–2949 (2015).
  122. Jaimes-López, R., Vázquez-Arenas, J., González, I. & Galván, M. Delimiting the Boron Influence on the Adsorptive Properties of Water and •OH radicals on H-terminated Boron Doped Diamond Catalysts: A Density Functional Theory Analysis. *Surf. Sci.* **653**, 27–33 (2016).
  123. Li, X. Y., Cui, Y. H., Feng, Y. J., Xie, Z. M. & Gu, J. D. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water Res.* **39**, 1972–1981 (2005).
  124. Panizza, M. & Cerisola, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem. Rev.* **109**, 6541–6569 (2009).
  125. Anderson, A. B., Uddin, J. & Jinnouchi, R. Solvation and Zero-Point-Energy Effects on OH ( ads ) Reduction on Pt ( 111 ) Electrodes. *J. Phys. Chem. C* 14946–14952 (2010).