

ESTUDIO DFT PERIÓDICO DE LA ACTIVACIÓN Y DISOCIACIÓN DE CO₂ EN UN CATALIZADOR INVERSO DE ÓXIDO DE HIERRO SOPORTADO EN COBRE

PERIODIC DFT STUDY OF CO₂ ACTIVATION AND DISSOCIATION ON A COPPER-SUPPORTED IRON OXIDE INVERSE CATALYST

Oscar Hurtado-Aular^a, Ricardo M. Ferullo^b y Patricia G. Belelli^a

^aIFISUR, Universidad Nacional del Sur (UNS-CONICET), Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina

^bINQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS-CONICET), Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina

Palabras clave: DFT, CO₂, adsorción, activación, disociación, Fe₂O₃/Cu(111).

Resumen. Se realizaron cálculos DFT-D3 para estudiar los cambios estructurales, energéticos y electrónicos que ocurren durante la adsorción de un agregado de Fe₂O₃ sobre Cu(111). Posteriormente, se estudió la activación y disociación de CO₂ sobre el sistema Fe₂O₃/Cu(111). Los cálculos muestran que el *cluster* de Fe₂O₃ se adsorbe exotérmicamente sobre la superficie de Cu(111), experimentando cambios estructurales importantes y recibiendo carga de la superficie metálica. La molécula de CO₂ se adsorbe en la interfaz óxido/metal perdiendo su estructura lineal original. La carga es transferida desde el sistema Fe₂O₃/Cu(111) hacia la molécula de CO₂ adsorbida, lo que genera la formación de la especie activada CO₂^{δ-}. La disociación de CO₂ es una reacción exotérmica, en la cual el CO resultante se adsorbe sobre Cu(111), oxidándose el *cluster* de Fe₂O₃. Los cálculos muestran que la adsorción sobre las superficies limpias de Cu(111) y Fe₂O₃(0001) es menos favorable energéticamente, sin que ocurran cambios estructurales y electrónicos significativos. Por lo tanto, se muestra que la disociación de CO₂ sobre el catalizador inverso Fe₂O₃/Cu(111) es termodinámica y cinéticamente más favorable que sobre las superficies de los componentes puros, Cu(111) y Fe₂O₃(0001).

Keywords: DFT, CO₂, adsorption, activation, dissociation, Fe₂O₃/Cu(111).

Abstract. DFT-D3 calculations were performed to study the structural, energetic, and electronic changes after Fe₂O₃ adsorption on Cu(111). Activation and dissociation of CO₂ on Fe₂O₃/Cu(111) were also studied. The Fe₂O₃ cluster is exothermically adsorbed on Cu(111), experiencing significant structural changes and receiving charge from the Cu(111) surface. The CO₂ molecule is adsorbed at the oxide-metal interface of Fe₂O₃/Cu(111) acquiring a bent configuration. The charge is transferred towards the molecule after adsorption, forming the activated CO₂^{δ-} species. CO₂ dissociation on Fe₂O₃/Cu(111) was found to be an exothermic process, in which the CO moiety is adsorbed on Cu(111) and the Fe₂O₃ cluster is oxidized. On pure Cu(111) and Fe₂O₃(0001) surfaces, the adsorption is less energetically favorable, and neither structural nor electronic changes were observed. Therefore, it was shown that CO₂ dissociation on the inverse Fe₂O₃/Cu(111) catalyst is both thermodynamically and kinetically more favorable than the surfaces of the pure components, Cu(111) and Fe₂O₃(0001).

1 INTRODUCCIÓN

Debido a la creciente demanda mundial de energía, se emiten grandes cantidades de CO_2 a la atmósfera producto de la quema de combustibles fósiles. Como consecuencia, se ha observado un aumento progresivo de los niveles de contaminación ambiental (Abdul y col., 2020). El reto que se presenta es encontrar estrategias que permitan disminuir las emisiones de CO_2 al mismo tiempo que se satisface la demanda mundial de energía. Una de las estrategias más estudiadas se basa en el almacenamiento y utilización de CO_2 como reactivo de partida para la producción de compuestos químicos de valor agregado (Abdul y col., 2020; Congyi y col., 2021). Sin embargo, el CO_2 es una molécula termodinámicamente estable y casi inerte químicamente (Posada-Pérez y col., 2016; Schumann y col., 2016), razón por la cual muchas investigaciones siguen llevándose a cabo para encontrar materiales catalíticamente activos hacia la activación y disociación de CO_2 .

Los catalizadores inversos se han mostrado como una alternativa eficiente para la activación de CO_2 . Estos catalizadores están formados por partículas de óxidos metálicos soportadas sobre un metal de transición, lo cual confiere propiedades químicas y físicas únicas a este tipo de catalizadores (Yang y col., 2020; Netzer y col., 2010). Kang y col. (2022) estudiaron experimentalmente la activación y disociación de CO_2 en el catalizador inverso de $\text{SnO}_x/\text{Au}(111)$. Los autores reportaron que la molécula de CO_2 es activada en la interfaz óxido/metal a temperatura ambiente. Además, observaron la adsorción del fragmento CO sobre Au(111) y la oxidación de la partícula de SnO_x , demostrando así la disociación de CO_2 en la interfaz óxido/metal del catalizador.

La teoría del funcional de la densidad (DFT) también ha sido utilizada para estudiar los catalizadores inversos. Graciani y col. (2014) estudiaron tanto experimental como teóricamente la síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de CO_2 en el catalizador inverso de $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$. Los autores reportaron con el funcional PBE que la molécula de CO_2 se adsorbe en la interfaz óxido/metal con una configuración quebrada. Los autores afirman que la interfaz óxido/metal juega un papel importante en la activación de CO_2 , ya que la interacción entre el óxido y la superficie crea nuevos sitios activos con propiedades químicas y físicas únicas que favorecen la activación de la molécula.

Los catalizadores inversos basados en óxido de hierro han sido estudiados para reacciones químicas como oxidación de CO (Yu y col., 2015), oxidación de metanol (Chen y col., 2017), descomposición de NO (Mehar y col., 2016), evolución de oxígeno (Kauffman y col., 2019) y reformado del vapor de agua (Jin y col., 2022). Dependiendo de las condiciones de síntesis, se pueden tener partículas de FeO, Fe_3O_4 o Fe_2O_3 soportadas en metales de transición (Yu y col., 2015). Sin embargo, los catalizadores inversos basados en Fe_3O_4 y Fe_2O_3 son los más estudiados debido a que muestran resistencia al envenenamiento por carbono. Yu y col. (2015) estudiaron tanto experimental como teóricamente la oxidación de CO sobre los catalizadores inversos de $\text{FeO}/\text{Au}(111)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}(111)$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}(111)$. Los autores reportaron que los últimos dos catalizadores pueden coexistir bajo las condiciones de reacción, siendo el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}(111)$ un poco más activo catalíticamente hacia la oxidación de CO. Sus cálculos teóricos con el funcional PBE+U ($U_{\text{Fe}} = 3$ eV) demostraron que la reacción tiene lugar en la interfaz óxido/metal, donde la superficie de Au(111) participa directamente en la adsorción de CO y en la disociación de O_2 .

Hasta donde tenemos conocimiento, no se ha estudiado la activación y disociación de CO_2 sobre un catalizador inverso basado en óxido de hierro. En este trabajo presentamos los resultados de estudiar dicho proceso sobre el catalizador inverso de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)$, usando un enfoque DFT periódico. Los resultados se comparan con la adsorción y disociación de CO_2 sobre las superficies limpias de $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ y Cu(111).

2 DETALLES COMPUTACIONALES

Los cálculos con polarización de espín se realizaron con el funcional PBE-D3 (Grimme, 2006; Grimme y col., 2011) implementado en el programa VASP (Kresse y col., 1993; Kresse y col., 1996). Las optimizaciones geométricas se realizaron con un criterio de energía de 10^{-6} eV, y que las fuerzas sobre todos los átomos fuesen menores a $|0.02 \text{ eV}/\text{\AA}^2|$. Se emplearon Potenciales PAW estándar para todos los átomos, con once electrones de valencia para el Cu ($3d^{10}4s^1$), ocho para el Fe ($3d^64s^2$), seis para el O ($2s^22p^4$) y cuatro para el C ($2s^22p^2$). Los estados electrónicos de valencia fueron expandidos en base a ondas planas con una energía de corte de 400 eV. El parámetro U de Hubbard fue usado para considerar la fuerte correlación de los electrones Fe 3d, usando un valor de $U_{\text{Fe}} = 4 \text{ eV}$, empleado en otros estudios teóricos de óxidos de hierro (Fuente y col., 2019). Los cálculos con DFT+U fueron realizados de acuerdo con la metodología de (Dudarev y col., 1998), la cual hace uso del parámetro U efectivo ($U_{\text{eff}} = U_{\text{Fe}} - J_{\text{Fe}}$).

El *cluster* de Fe_2O_3 se modeló en una celda de $a = 2 \times 10^3 \text{ pm}$ y cuya estructura posee un átomo de Fe di-coordinado (Fe_{I}) enlazado a dos átomos de O puente (O_{p}), y un átomo de Fe tri-coordinado (Fe_{II}), enlazado a un átomo de O terminal (O_{t}) y dos O_{p} . Nuestros cálculos mostraron que el *cluster* es más estable cuando posee una configuración antiferromagnética. Por otro lado, la superficie de Cu(111) se modeló con cuatro capas en una celda de (6×6) (144 átomos de Cu), donde se permitió la relajación de las primeras dos capas. Un vacío de $1.5 \times 10^3 \text{ pm}$ fue empleado en todos los cálculos de superficie. El sistema de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)$ se estudió adsorbiendo el agregado de Fe_2O_3 sobre la superficie de Cu(111) (ver Figura 1).

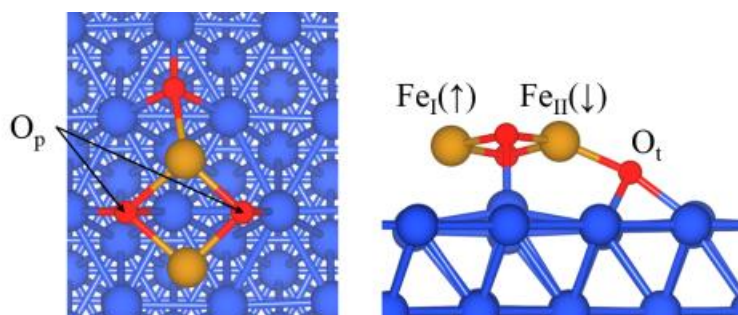


Figura 1. Vistas superior y lateral de la estructura optimizada del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)$. En la vista lateral solo se muestran las capas que fueron relajadas. También se muestra la dirección de los momentos magnéticos de los átomos de Fe. Las esferas azules, marrones y rojas representan los átomos de Cu, Fe y O, respectivamente.

La energía de adsorción (ΔE_{ads}) del agregado de Fe_2O_3 sobre la superficie de Cu(111) se calculó con la siguiente ecuación:

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)} - E_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - E_{\text{Cu}(111)} \quad (1)$$

Aquí, $E_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)}$ es la energía del catalizador inverso, $E_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ es la energía del *cluster* aislado y $E_{\text{Cu}(111)}$ es la energía de la superficie limpia de Cu(111). Del mismo modo, la energía de adsorción de CO_2 sobre $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)$ se calculó con la siguiente ecuación:

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{CO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)} - E_{\text{CO}_2} - E_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)} \quad (2)$$

$E_{\text{CO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)}$ es la energía del sistema completo con la molécula de CO_2 adsorbida, y E_{CO_2} es la energía de la molécula de CO_2 aislada. Los cambios electrónicos antes y después de las adsorciones se estudiaron calculando las cargas atómicas de Bader. La energía de reacción (ΔE_{r}) para la disociación de CO_2 se calculó como la diferencia de energía entre los productos y los reactivos, cuya energía de activación (ΔE_{a}) se calculó buscando el camino de

mínima energía con el método CI-NEB implementado en VASP.

3 RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Adsorción de Fe₂O₃ sobre Cu(111)

El *cluster* de Fe₂O₃ se adsorbe sobre Cu(111) con un valor de $\Delta E_{\text{ads}} = -579.9$ kJ/mol. El sistema Fe₂O₃/Cu(111) mostró ser más estable con una configuración antiferromagnética, ordenamiento magnético equivalente al del agregado aislado. El átomo de O_t se mueve hacia la superficie (ver [Figura 1](#)), provocando un aumento de la distancia del enlace Fe_{II}-O_t desde 163 hasta 190 pm. Los ángulos de enlace Fe_I-O_p-Fe_{II} también aumentan desde 79.1° hasta 82.7° y 87.3°, respectivamente. El análisis de las cargas de Bader reveló una transferencia electrónica desde la superficie hacia el *cluster* de 1.1e, ubicándose principalmente en los átomos de Fe_I, Fe_{II} y O_t.

La adsorción de Fe₂O₃ sobre Cu(111) parece provocar cambios estructurales, energéticos y electrónicos significativos. Estos cambios son una consecuencia de las fuertes interacciones óxido/metal, las cuales han mostrado jugar un papel importante en la actividad catalítica de los catalizadores inversos ([Graciani y col., 2014](#)). Se espera que estos cambios puedan influir en la activación y disociación de CO₂ sobre el sistema catalítico Fe₂O₃/Cu(111).

3.2 Adsorción de CO₂ sobre Fe₂O₃/Cu(111)

El CO₂ se adsorbe en la interfaz óxido/metal con un valor de $\Delta E_{\text{ads}} = -65.6$ kJ/mol (ver [Tabla 1](#)). La molécula adquiere una configuración quebrada, donde un átomo de O (denominado O_I) y el átomo de C interaccionan con el átomo de Fe_I y la superficie de Cu(111), respectivamente (ver [Figura 2](#)). Luego de la adsorción, la distancia de los enlaces C-O_I y C-O_{II} se incrementan desde 118 pm hasta 129 pm y 127 pm, respectivamente. Además, el ángulo del enlace O_I-C-O_{II} disminuye desde 180.0° hasta 122.3°. De acuerdo con el análisis de Bader, se transfiere una carga electrónica de 0.92e hacia la molécula de CO₂, que proviene principalmente del átomo de Fe_I y de la superficie de Cu(111). Estos resultados sugieren que el CO₂ se activa en la interfaz óxido/metal del sistema catalítico Fe₂O₃/Cu(111), formando la especie CO₂^{δ-}.

Para comparar, estudiamos la adsorción de CO₂ sobre Cu(111) y Fe₂O₃(0001). Sobre la superficie de Cu(111), el CO₂ se adsorbe con un valor de $\Delta E_{\text{ads}} = -47.3$ kJ mol⁻¹ (ver [Tabla 1](#)). Su adsorción es paralela a la superficie, sin experimentar cambios estructurales significativos (ver [Figura 2](#)). Los enlaces C-O permanecen invariables en 118 pm y el valor del ángulo de enlace O_I-C-O_{II} es 179.5°. Tampoco se observó una transferencia de carga significativa, lo cual corrobora que el CO₂ no se activa sobre la superficie de Cu(111). [Muttaquien y col. \(2017\)](#) estudiaron la adsorción de CO₂ sobre Cu(111) con el funcional PBE-D2, modelando la superficie con una celda ($3 \times 2 \sqrt{3}$). Los autores obtuvieron un valor de $\Delta E_{\text{ads}} = -24.1$ kJ/mol, que difiere del reportado en este trabajo. Esta diferencia puede atribuirse a las diferentes celdas utilizadas para modelar la superficie de Cu(111). Al estudiar la adsorción de CO₂ sobre una celda ($3 \times 2 \sqrt{3}$) de Cu(111) con el funcional PBE-D3, encontramos un valor de $\Delta E_{\text{ads}} = -34.7$ kJ/mol que se asemeja con el reportado por los autores.

La superficie de Fe₂O₃(0001) se modeló mediante una celda (2×2) que contiene 32 átomos de Fe y 48 átomos de O, donde las cinco primeras capas atómicas se relajaron durante las optimizaciones geométricas ([Fuente y col., 2019](#)). El CO₂ se adsorbió con un valor de $\Delta E_{\text{ads}} = -49.2$ kJ/mol (ver [Tabla 1](#)). El átomo de O_I de la molécula interacciona con un átomo de Fe de la superficie, mientras que el átomo de C se ubica sobre un átomo de O de la superficie (ver

Figura 2). Las distancias de los enlaces C–O_I y C–O_{II} se mantienen prácticamente invariables y el ángulo del enlace O_I–C–O_{II} disminuye ligeramente desde 180.0° a 172.9°. El análisis de las cargas de Bader no mostró una transferencia de carga significativa, lo cual corrobora que el CO₂ tampoco se activa sobre la superficie de Fe₂O₃(0001).

Nuestros resultados DFT indicarían que el sistema catalítico Fe₂O₃/Cu(111) favorece la activación de CO₂, respecto de las superficies limpias Cu(111) y Fe₂O₃(0001). Además, los datos parecen sugerir que los cambios energéticos, estructurales y electrónicos asociados a la fuerte interacción Fe₂O₃-Cu(111) serían los responsables de la activación de la molécula de CO₂.

Sistema	ΔE_{ads} (kJ/mol)	Δq (e)	d[C–O _I] (pm)	d[C–O _{II}] (pm)	\angle [O _I –C–O _{II}] (°)
Fe ₂ O ₃ /Cu(111)	-65.6	-0.92	129	127	122.3
Cu(111)	-47.3	-0.02	118	118	179.5
Fe ₂ O ₃ (0001)	-49.2	-0.02	119	117	172.9

Tabla 1. Valores obtenidos de ΔE_{ads} y Δq para la adsorción de CO₂ sobre Fe₂O₃/Cu(111), Cu(111) y Fe₂O₃(0001). Se muestran también las distancias y ángulos de enlace de la molécula.

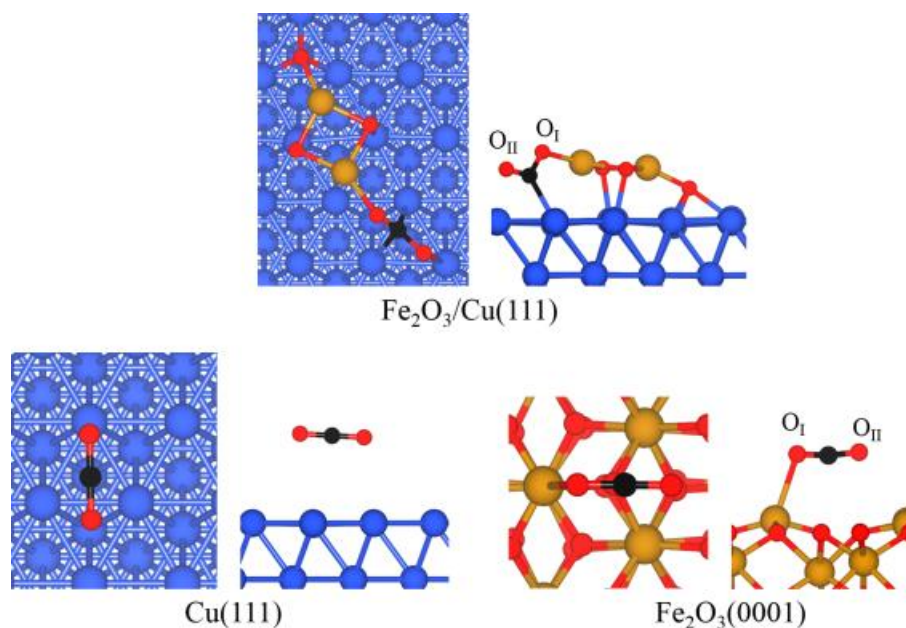


Figura 2. Vistas superior y lateral de las estructuras optimizadas de la adsorción de CO₂ sobre Fe₂O₃/Cu(111), Cu(111) y Fe₂O₃(0001). Las esferas azules, marrones, rojas y negras representan los átomos de Cu, Fe, O y C, respectivamente.

3.3 Disociación de CO₂

La molécula de CO₂ se disocia en el sistema Fe₂O₃/Cu(111) con un valor de $\Delta E_r = -10.6$ kJ/mol, el cual indica que la reacción es exotérmica (ver [Tabla 2](#)). El átomo de O_I disociado permanece interaccionando en la interfaz óxido/metal mientras que la molécula de CO se aleja del *cluster* para coordinarse con un sitio tri-coordinado *hollow fcc* de la superficie de Cu(111) (ver [Figura 3](#)). Esta reacción ocurre superando una barrera de $\Delta E_a = 95.5$ kJ/mol. En la geometría del estado de transición la distancia del enlace C–O_I aumenta desde 129 pm hasta 173 pm (ver [Figura 4](#)). Se observa que el átomo de O_I comienza a acercarse a la superficie de Cu(111), mientras que el fragmento CO se aleja ligeramente del *cluster* de Fe₂O₃ (ver [Figura](#)

4). Cabe destacar que solo se encontró una frecuencia imaginaria correspondiente a la vibración del enlace C–O que se disocia, que confirma la naturaleza de esta geometría asociada al máximo energético en el camino de reacción.

Sistema	ΔE_r (kJ/mol)	ΔE_a (kJ/mol)	d[C–O] (pm)
Fe ₂ O ₃ /Cu(111)	-10.6	95.5	173
Cu(111)	33.8	111.9	175
Fe ₂ O ₃ (0001)	350.2	–	–

Tabla 2. Valores obtenidos de ΔE_r y de ΔE_a para la disociación de CO₂ en Fe₂O₃/Cu(111), Cu(111) y Fe₂O₃(0001). Se muestran también las distancias del enlace C–O que se disocia en el estado de transición.

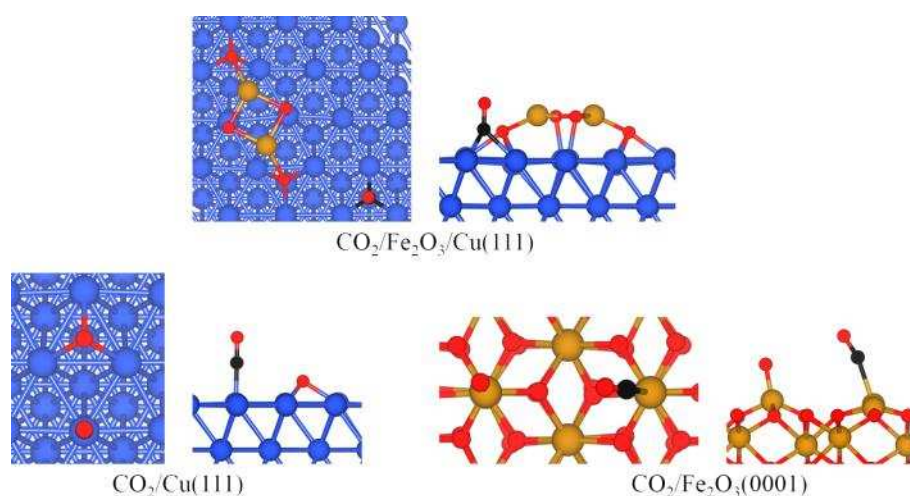


Figura 3. Vistas superior y lateral de las estructuras optimizadas del CO₂ disociado sobre Fe₂O₃/Cu(111), Cu(111) y Fe₂O₃(0001). Las esferas azules, marrones, rojas y negras representan los átomos de Cu, Fe, O y C, respectivamente.

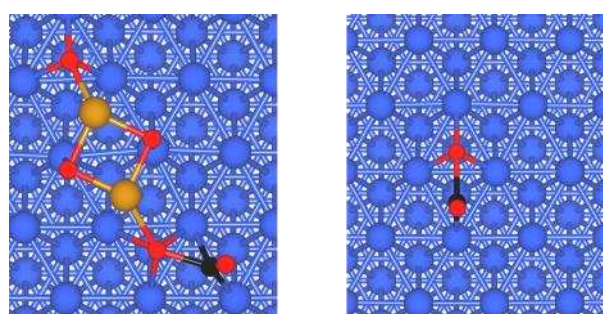


Figura 4. Vista superior de los estados de transición de la reacción de disociación de CO₂ sobre Fe₂O₃/Cu(111) (izquierda) y Cu(111) (derecha). Las esferas azules, marrones, rojas y negras representan los átomos de Cu, Fe, O y C, respectivamente.

Sobre la superficie de Cu(111), el CO₂ se disocia con un valor de $\Delta E_r = 33.8$ kJ/mol, indicando que la reacción es endotérmica (ver [Tabla 2](#)). El átomo de O generado interacciona con un sitio tri-coordinado *hollow fcc*, mientras que el fragmento CO queda unido solo a un átomo de Cu (sitio *on-top*) (ver [Figura 3](#)). La reacción ocurre superando una barrera de $\Delta E_a = 111.9$ kJ/mol, y en la geometría del estado de transición la distancia del enlace C–O que se disocia aumenta de 118 pm a 175 pm. Estos resultados indican que la superficie de Cu(111) es menos activa catalíticamente para la disociación de CO₂ que el sistema Fe₂O₃/Cu(111).

Muttaquien y col. (2017) estudiaron teóricamente la disociación de CO_2 sobre $\text{Cu}(111)$ con el funcional PBE-D2. Los autores reportaron los valores de $\Delta E_r = 78.2$ kJ/mol y de $\Delta E_a = 128.3$ kJ/mol, resultados que también indican que la disociación de CO_2 sobre $\text{Cu}(111)$ es energéticamente más costosa. Los valores difieren un poco de los nuestros, aunque la tendencia es similar. La diferencia puede atribuirse a lo mencionado más arriba, es decir, a los diferentes tamaños de celdas utilizadas para modelar la superficie de $\text{Cu}(111)$.

En la superficie de $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$, la reacción de disociación de CO_2 es fuertemente endotérmica, con un valor de $\Delta E_r = 350.2$ kJ/mol. En la situación disociada, un átomo de O del CO_2 permanece interaccionando con un átomo de Fe, mientras que la molécula de CO se aleja para interaccionar con otro átomo de Fe de la superficie (ver Figura 3). Debido a que el valor de ΔE_r es muy superior a la barrera de energía obtenida en el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)$, no calculamos el valor de ΔE_a para la disociación de CO_2 sobre $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$. El elevado valor de ΔE_r demuestra que la reacción como mínimo requerirá ese valor de energía de activación para la obtención de los fragmentos $\text{CO} + \text{O}$. Estos resultados indican también que la superficie de $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ es menos activa catalíticamente hacia la disociación de CO_2 que el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)$. El sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)$ parece presentar propiedades químicas y físicas únicas que lo convierten en un material prometedor para estudiar procesos químicos que involucren la activación y disociación de CO_2 .

4 CONCLUSIONES

En este trabajo se presentan cálculos DFT con el funcional PBE-D3 para estudiar la adsorción y disociación de CO_2 sobre el sistema catalítico $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)$. Este sistema fue modelado adsorbiendo un agregado de Fe_2O_3 sobre la superficie de $\text{Cu}(111)$. Los resultados indicaron que la adsorción es altamente exotérmica, asociada a las fuertes interacciones óxido-metal y a la importante transferencia de carga que ocurre desde la superficie de $\text{Cu}(111)$ hacia el *cluster* de Fe_2O_3 .

La adsorción de CO_2 sobre el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)$ resultó ser exotérmica. La molécula se activa en la interfaz óxido-metal, experimentando un aumento en las distancias de los enlaces C–O y una reducción del ángulo del enlace O–C–O. El CO_2 recibe carga proveniente del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)$, formando la especie activada $\text{CO}_2^{\delta-}$. Sobre la superficie limpia de $\text{Cu}(111)$, la adsorción de CO_2 es menos favorable energéticamente que sobre $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)$. No ocurren cambios estructurales importantes y tampoco se observa una transferencia significativa de carga, demostrando que el CO_2 no se activa en la superficie de $\text{Cu}(111)$. Sobre la superficie limpia de $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$, la adsorción de CO_2 también es menos favorable energéticamente que sobre $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)$, sin activación de la molécula de CO_2 .

La disociación de CO_2 sobre $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)$ resultó ser exotérmica. El *cluster* de Fe_2O_3 se oxida con el átomo de O producto de la ruptura, mientras que el fragmento CO queda interaccionando con $\text{Cu}(111)$. La reacción ocurre superando una barrera energética de $\Delta E_a = 95.5$ kJ/mol. Sobre la superficie limpia de $\text{Cu}(111)$, la disociación de CO_2 es endotérmica, con una barrera de activación apreciablemente más alta que la calculada en el catalizador inverso. La superficie de $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ mostró ser muy poco activa para la disociación de CO_2 . Nuestros resultados reflejan que el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)$ es más activo catalíticamente hacia la disociación de CO_2 que los sistemas puros separados, $\text{Cu}(111)$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$. Por lo tanto, el sistema mixto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)$ resulta ser un material prometedor para ser empleado como catalizador de reacciones químicas que involucren la disociación de CO_2 .

REFERENCIAS

Alami, A.H., Hawili, A.A., Tawalbeh, M., Hasan, R., Al-Mahmoud, L., Chibib, S.,

- Mahmood, A., Aokal, K., and Rattanapanya, P., Materials and logistics for carbon dioxide capture, storage and utilization. *Science of Total Environment*, 717:137221, 2020.
- Chen, Z., Mao, Y., Chen, J., Wang, H., Li, Y., and Hu, P., Understanding the dual active sites of the FeO/Pt(111) interface and reaction kinetics: Density functional theory study on methanol oxidation to formaldehyde. *ACS Catalysis*, 7:4281–4290, 2017.
- Congyi, W., Danyang, C., Meng, W., and Ding, M., Understanding and application of strong metal–support interactions in conversion of CO₂ to methanol: A review. *Energy & Fuels*, 35:19012–19023, 2021.
- Dudarev, S.L., Botton, G.A., Savrasov, S.Y., Humphreys, C.J., and Sutton, A.P., Electronenergy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Physical Review B*, 57:1505–1509, 1998.
- Fuente, S.A., Zubietta, C., Ferullo, R.M., and Belelli, P.G., Theoretical study of the water–gas shift reaction on an Au/hematite model catalyst. *Topics in Catalysis*, 62:908–917, 2019.
- Graciani, J., Mudiyansele, K., Xu, F., Baber, A.E., Evans, J., Senanayake, S.D., Stacchiola, D.J., Liu, P., Hrbek, J., Sanz, J.F., and Rodriguez, J.A., Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO₂. *Science*, 345:19012–19023, 2014.
- Grimme, S., Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27:1787–1799, 2006.
- Grimme, S., Ehrlich, S., and Goerigk, L., Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, 32:1456–1465, 2011.
- Jin, Y., Yang, H., Yu, X., Ren, X., Yang, Y., Xiang, H., Li, Y.W., Jiao, H., and Wen, X., Unraveling the synergetic effect of the FeO_x–Cu model system in catalyzing the water–gas shift reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126:6241–6248, 2022.
- Kang, J., Rui, N., Rosales, R., Tian, Y., Senanayake, S.D., and Rodriguez, J.A., Understanding the surface structure and catalytic activity of SnO_x/Au(111) inverse catalysts for CO₂ and H₂ activation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126:4862–4870, 2022.
- Kauffman, D.R., Deng, X., Sorescu, D.C., Nguyen-Phan, T.D., Wang, C., Marin, C.M., Stavitski, E., Waluyo, I., and Hunt, A., Edge-enhanced oxygen evolution reactivity at ultrathin, Au-supported Fe₂O₃ electrocatalysts. *ACS Catalysis*, 5375–5382, 2019.
- Kresse, G., and Hafner, J., Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47:558–561, 1993.
- Kresse, G., and Furthmüller, J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54:11169–11186, 1996.
- Mehar, V., Merte, L.R., Choi, J., Shipilin, M., Lundgren, E., and Weaver, J.F., Adsorption of NO on FeO_x films grown on Ag(111). *Journal of Physical Chemistry C*, 120:9282–9291, 2016.
- Muttaqien, F., Hamamoto, Y., Hamada, I., Inagaki, I., Shiozawa, Y., Mukai, K., Koitaya, T., Yoshimoto, S., Yoshinobu, J., and Mirikawa, Y., CO₂ adsorption on the copper surfaces: van der Waals density functional and TPD studies. *The Journal of Chemical Physics*, 147:094702, 2017.
- Netzer, F.P., Allegretti, F., and Surnev, S., Low-dimensional oxide nanostructures on metals: Hybrid systems with novel properties. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 28:1–16, 2010.
- Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77:3865–3868, 1996.
- Posada-Pérez, S., Ramírez, P.J., Evans, J., Viñes, F., Liu, P., Illas, F., and Rodriguez, J.A., Highly active Au/ δ -MoC and Cu/ δ -MoC catalysts for the conversion of CO₂: The metal/C

- ratio as a key factor defining activity, selectivity, and stability. *Journal of the American Chemical Society*, 138:8269–8278, 2016.
- Schumann, J., Tarasov, A., Thomas, N., Schlögl, R., and Behrens, M., Cu, Zn-based catalysts for methanol synthesis: on the effect of calcination conditions and the part of residual carbonates. *Applied Catalysis A: General*, 516:117–126, 2016.
- Yang, T., Gu, T., Han, Y., Wang, W., Yu, Y., Zang, Y., Zhang, H., Mao, B., Li, Y., Yang, B., and Liu, Z., Surface orientation and pressure dependence of CO₂ activation on Cu surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124:27511–27518, 2020.
- Yu, L., Liu, Y., Yang, F., Evans, J., Rodriguez, J.A., and Liu, P., CO oxidation on gold-supported iron oxides: New insights into strong oxide-metal interactions. *Journal of Physical Chemistry C*, 119:16614–16622, 2015.