

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA  
SISTEMA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA ADSORCIÓN DE AGUA EN  
CRISTALES DE ERITRINA Y PAKHOMOVSKYITA MEDIANTE  
MODELACIÓN COMPUTACIONAL DE SUS PROPIEDADES  
ELECTRÓNICAS DE BULK Y DE SUPERFICIE

Tesis sometida a la consideración de la Comisión del Sistema de  
Estudios de Posgrado para optar al grado y título de Maestría  
Académica en Física.

MARÍA GABRIELA CAMPOS FERNÁNDEZ

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica

2022

# Dedicatoria

A mi familia y a Ismael por el apoyo incondicional.

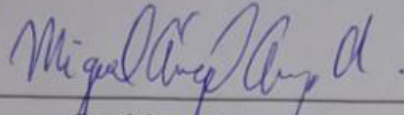
# Agradecimientos

A Federico por todo el tiempo y dedicación que me brindó estos años.

A Mavis Montero y José Saavedra por el acompañamiento para lograr culminar este trabajo.

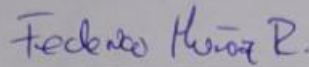
Al Dr. Juan José Palacios por la disposición a retroalimentar mi trabajo.

"Esta Tesis fue aceptada por la Comisión del Programa de Estudios de Posgrado en Física de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar al grado y título de Maestría Académica en Física"



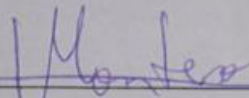
---

Dr. Miguel Araya Arguedas  
Representante de la Decana  
Sistema de Estudios de Posgrado



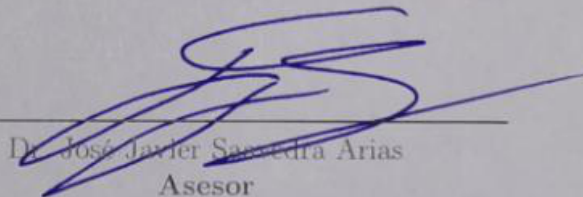
---

Dr. Federico Muñoz Rojas  
Director de Tesis



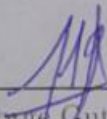
---

Dra. Mavis Montero Villalobos  
Asesora



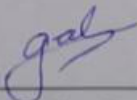
---

Dr. José Javier Sampedra Arias  
Asesor



---

Dr. Jorge Gutiérrez Camacho  
Director  
Programa de Posgrado en Física



---

María Gabriela Campos Fernández  
Candidata

# Índice general

Dedicatoria	ii
Agradecimientos	iii
Hoja de aprobación	iv
Índice general	v
Resumen	viii
Índice de cuadros	ix
Índice de figuras	x
Lista de abreviaturas	xv
Introducción	1
Planteamiento del problema	3
Justificación	7
Objetivos	9
Objetivo general . . . . .	9
Objetivos específicos . . . . .	9
Marco teórico	10
1. Minerales del grupo vivianita . . . . .	10
1.1. Vivianita . . . . .	11
1.2. Eritrina . . . . .	14
1.3. Pakhomovskyita . . . . .	17
2. Teoría del funcional de la densidad . . . . .	18
2.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn . . . . .	25
2.2. Derivación de las ecuaciones de Kohn-Sham a partir del funcional . . . . .	26

2.3.	Cálculos autoconsistentes en el método de DFT . . . . .	28
2.4.	Alcances y limitaciones de DFT . . . . .	30
3.	Pseudopotenciales . . . . .	31
4.	Modelo de Hubbard . . . . .	32
5.	Electrocatalisis heterogénea . . . . .	35
5.1.	Electrodo computacional de hidrógeno . . . . .	39
<b>Metodología</b>		<b>42</b>
1.	Cargas de Bader y estado de oxidación . . . . .	44
2.	Determinación de la brecha energética . . . . .	44
3.	Cálculo de energía superficial . . . . .	47
4.	Cálculo de energía de enlace . . . . .	48
<b>Resultados computacionales de los cristales eritrina y pakhomovsk-</b>		
<b>yita</b>		<b>49</b>
1.	Propiedades electrónicas del cristal de eritrina y pakhomovskiyita .	50
1.1.	Detalles computacionales . . . . .	54
1.2.	Parámetros de red y distancias atómicas . . . . .	60
1.3.	Propiedades electrónicas del bulk . . . . .	62
1.3.1.	Densidad de estados . . . . .	62
1.3.2.	Estructura de bandas . . . . .	70
1.3.3.	Cargas de Löwdin y cargas de Bader . . . . .	73
1.3.4.	Densidad de carga . . . . .	74
1.4.	Principales hallazgos . . . . .	81
2.	Propiedades electrónicas de las superficies de eritrina y pakhomovskiyita . . . . .	84
2.1.	Estudio de vacío . . . . .	84
2.2.	Energía superficial . . . . .	86
2.3.	Densidad de estados . . . . .	88
2.4.	Distancias atómicas . . . . .	93
2.5.	Función trabajo . . . . .	94
2.6.	Principales resultados . . . . .	95
3.	Adsorción de agua en la superficie (010) . . . . .	95
3.1.	Enlace de las aguas sobre la superficie (010) . . . . .	96
3.2.	Exfoliación de las aguas superficiales en (010) . . . . .	97
3.3.	Adsorción de agua en superficie exfoliada . . . . .	98
3.4.	Adsorción de intermedios en la superficie exfoliada . . . . .	105
3.4.1.	Energías de adsorción de OH* . . . . .	105
3.4.2.	Energías de adsorción de O* . . . . .	110
3.4.3.	Energías de adsorción OOH* . . . . .	115
3.5.	Reactividad del oxígeno adsorbido . . . . .	116
<b>Análisis de la absorción de agua sobre la superficie (010)</b>		<b>118</b>

<b>Conclusiones</b>	<b>131</b>
<b>Anexos</b>	<b>148</b>
Anexo I: Cálculos de adsorbatos en fase gaseosa . . . . .	149
Anexo II: Corrección de energía de la adsorción de agua sobre la superficie (010) . . . . .	149

## Resumen

Los cristales eritrina y pakhomovskiyita son cristales del grupo vivianita con la fórmula  $Co_3(XO_4)_2 \cdot 8H_2O$ , donde X es As o P respectivamente. Estos cristales han sido estudiado como catalizadores para la oxidación del agua, cuyos resultados muestran diferencias en actividad y estabilidad a pesar de ser compuestos isoestructurales. Estos resultados sugieren que el anión fosfato o arsenato tiene un rol clave, no solo en proporcionar mayor actividad catalítica a la pakhomovskiyita, sino también dar estabilidad a la eritrina en el proceso.

A lo largo de los años se ha desarrollado el estudio de catalizadores por medio de programas computacionales de primeros principios. El electrodo computacional de hidrógeno simplifica pasos reales para calcular las reacciones catalíticas por medio de los principales intermedios de reacción; en el caso de la reacción de evolución del oxígeno, estos pasos consisten en  $OH^*$ ,  $O^*$  y  $OOH^*$ . Utilizando las posiciones iniciales a partir del archivo cristalográfico obtenidos de difracción de rayos X en polvo de los cristales sintetizados, el *band gap* a partir de mediciones UV-Vis y la utilización del programa Quantum ESPRESSO, se calcula las energías de adsorción de seis sitios sobre la superficie exfoliada.

Los resultados muestran una mayor energía de adsorción en los sitios metálicos y un comportamiento distinto entre sitios de cobalto. El cobalto ligado a cuatro aguas estructurales y dos aniones muestra menor actividad que el cobalto ligado a dos aguas estructurales y cuatro aniones. Entre cristales, la pakhomovskiyita muestra una mayor energía de adsorción de los intermedios comparado con la eritrina. Este trabajo muestra que el ambiente químico genera una distorsión de los octaedros del cobalto distinta entre los dos cobalto de la estructura, modificando así su comportamiento. Además, los aniones presentan la menor actividad y la literatura muestra que los aniones juegan un rol de aceptor de protones durante la reacción catalítica. En conclusión, la eritrina y pakhomovskiyita tiene una actividad catalítica intrínseca modulada por los aniones de su estructura.



# Índice de cuadros

1.	Parámetros de red de la celda monoclinica para la pakhomovskiyita y eritrina obtenidos de difracción de rayos X en polvo. . . . .	50
2.	Electrones de valencia contenido en cada pseudopotencial utilizado en los cálculos computacionales. . . . .	55
3.	Parámetros de red y <i>band gap</i> de la eritrina. . . . .	59
4.	Parámetros de red y <i>band gap</i> de la pakhomovskiyita. . . . .	59
5.	Energías del bulk de los cristales con las diferentes aproximaciones utilizadas. . . . .	61
6.	Parámetros de red calculados. . . . .	61
7.	Distancias atómicas de los cristales de eritrina y pakhomovskiyita utilizando DFT+U+vdW. . . . .	62
8.	Cargas y estados de oxidación de los átomos de la eritrina usando el análisis de carga de Löwdin y de Bader. . . . .	74
9.	Cargas y estados de oxidación de los átomos de la pakhomovskiyita usando el análisis de carga de Löwdin y de Bader. . . . .	75
10.	Distorsión octaédrica de los cobaltos. . . . .	83
11.	Energía superficial calculada por el método sugerido por Boettger. . . . .	87
12.	Band gap de las superficies en las superceldas L2 y L3. . . . .	88
13.	Distancia entre $Co_1$ y $Co_2$ para las diferentes superficies y el bulk. . . . .	93
14.	Distancias atómicas de los cristales de eritrina y pakhomovskiyita utilizando DFT+U+vdW. . . . .	94
15.	Función trabajo calculado a partir del la superficie L2. . . . .	94
16.	Energía para exfoliar la superficie (010). . . . .	98
17.	Energía en los diferentes sitios. . . . .	117

# Índice de figuras

1.	Imagen SEM: A. pakhomovskyita antes del proceso de catalítico, B. después del proceso de catalítico, C. eritrina antes del proceso de catalítico, D. después del proceso de catalítico. Se observa una amorfización significativa de la pakhomovskyita con respecto a la eritrina. Imagen tomada de <i>Catálisis heterogénea de la oxidación del agua: actividad superficial vs amorfización en fosfatos de cobalto</i> [1]. . . . .	5
2.	Actividad catalítica ( $J$ ) y TOF por sitio redox activo ( $J/q_{red}$ ) en función del número de sitios catalíticos durante OER A. pakhomovskyita y B. eritrina. Gráficos tomados de <i>Catálisis heterogénea de la oxidación del agua: actividad superficial vs amorfización en fosfatos de cobalto</i> [1]. . . . .	6
3.	Estructura monoclinica de los minerales del grupo vivianita. Las esferas azules representan átomos el metal A, las esferas plateadas representan al ion X de la formula y las esferas rojas y blancas representan los oxígenos e hidrógenos respectivamente. . . . .	11
4.	Configuración de espín propuesta por Grodzick y Amathauer [2] (Plano $ac$ ). . . . .	12
5.	Estructura de espín de cristales parecidos a la Vivianita. Contiene dos tipos de espín: tipo S y R acoplados por J. Esta configuración constituye 4 tipos de subredes antiferrimagnéticas. La figura es tomada de <i>Magnetic properties of antiferrimagnet</i> [3]. . . . .	13
6.	Mediciones reportadas por Melero. Evolución de la susceptibilidad magnética y momento magnético en función de la temperatura para la eritrina. Se observa un incremento de la susceptibilidad hasta 5K antes de su decremento. Imagen tomada de <i>Magnetic properties of <math>M_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O</math> (<math>M=Co, Ni</math>)</i> [4]. . . . .	15
7.	Mediciones reportadas por Melero. a) Medición de la capacidad calorífica, se muestra un pico a 7.1K. b) Medición de la capacidad calorífica magnética de la eritrina. Imagen tomada de <i>Magnetic properties of <math>M_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O</math> (<math>M=Co, Ni</math>)</i> [4]. . . . .	16

8.	Medición de la capacidad calorífica de la pakhomovskiyta. La susceptibilidad máxima esta en 6.5K. Imagen tomada de <i>Synthetic pathways to obtain phosphates and arsenates of Co(II) and Ni(II) related to minerals: magnetic properties</i> . [5]. . . . .	17
9.	Diagrama de flujo con los pasos para encontrar la solución a las ecuaciones de Kohn-Sham. Tomado de <i>Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions</i> [6]. . . . .	30
10.	Comparación de bandas de energías entre el modelo de Hubbard y tight binding: a) única banda formada mediante el modelo tight binding para un termino de salto de $t = 0.25$ y b) bandas formadas mediante el modelo de Hubbard para $U = 1$ , $t = 0.25$ . . . . .	34
11.	Ilustración esquemática de electrocatálisis para la separación de agua. Imagen tomada de <i>A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts</i> [7] . . . . .	36
12.	Mecanismos para OER. a) Mecanismo convencional de evolución del adsorbato (AEM) y b) mecanismo de red mediado por oxígeno (LOM). Imagen tomada de <i>A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts</i> [7]. . . . .	39
13.	Pasos involucrados en la reacción de oxidación el agua sobre una superficie. El color negro hace referencia a los pasos utilizados en CHE. Imagen tomada de <i>Electrocatalysis Beyond the Computational Hydrogen Electrode</i> [8]. . . . .	40
14.	Brecha de energía calculada de 2.06 eV para la pakhomovskiyta. . . . .	46
15.	Brecha de energía calculada de 2.05 eV para la eritrina. . . . .	46
16.	Celda convencional del cristal de pakhomovskiyta obtenido de difracción de rayos X en polvo. Se muestra una estructura monoclinica de 74 átomos. . . . .	51
17.	Celda primitiva del cristal de pakhomovskiyta obtenida modificando la estructura monoclinica a una estructura triclinica. Se muestra una estructura de 37 átomos. . . . .	52
18.	Parámetros de red de la celda monoclinica y triclinica. . . . .	53
19.	Átomos de la celda analizadas. . . . .	54
20.	Gráficas de optimización de corte de energía cinética para la (a) eritrina y (b) pakhomovskiyta. Se observa una convergencia de energía conforme se incrementa el parámetro <i>ecutwfc</i> , siendo <i>ecutwfc</i> = 50 Ry el parámetro escogido. . . . .	57
21.	Gráficas de optimización de los puntos k para la (a) eritrina y (b) pakhomovskiyta. Se observa una convergencia de energía conforme se incrementa los puntos k, siendo 3 3 3 el parámetro escogido. . . . .	58
22.	Densidad de estados total para la (a) eritrina y (b) pakhomovskiyta. La simetría entre espín up (negro) y espín down (azul) indica una configuración antiferromagnética. . . . .	65

23.	Densidad de estados proyectada por átomo para la (a) eritrina y (b) pakhomovskiyita. Los átomos de cobalto y oxígenos de las estructuras contribuyen mayormente a la densidad de estados total.	66
24.	Densidad de estados proyectada del orbital $d$ para el átomo de cobalto $Co_1$ en la (a) eritrina y (b) pakhomovskiyita. . . . .	67
25.	Densidad de estados proyectada del orbital $d$ para el átomo de cobalto $Co_2$ en la (a) eritrina y (b) pakhomovskiyita. . . . .	68
26.	Densidad de estados proyectada del orbital $d$ para el átomo de cobalto $Co_1$ y $Co_2$ en la eritrina. Las figuras a) y c) muestra la densidad de estados debajo del nivel de Fermi y las figuras b) y d) sobre el nivel de Fermi del $Co_1$ y $Co_2$ respectivamente. . . . .	69
27.	Densidad de estados proyectada del orbital $d$ para el átomo de cobalto $Co_1$ y $Co_2$ en la pakhomovskiyita. Las figuras a) y c) muestra la densidad de estados debajo del nivel de Fermi y las figuras b) y d) sobre el nivel de Fermi del $Co_1$ y $Co_2$ respectivamente. . . . .	70
28.	Puntos especiales para el camino de puntos k. . . . .	71
29.	Estructura de bandas para la (a) eritrina y (b) pakhomovskiyita. . . . .	72
30.	Densidad electrónica y ELF de la eritrina y pakhomovskiyita. En las imágenes se detalla la existencia de un enlace covalente de los iones arseniatos y fosfatos. . . . .	77
31.	Densidad electrónica y ELF de la eritrina y pakhomovskiyita. En las imágenes se observa que no existe enlace ionico entre los cobaltos. . . . .	78
32.	Densidad electrónica y ELF de la eritrina. En la imagen se detalla que existe un enlace iónico entre los arsenatos y cobaltos y entre las aguas estructurales y cobaltos. . . . .	79
33.	Densidad electrónica y ELF de la pakhomovskiyita. En la imagen se detalla la existencia de enlaces iónicos entre los fosfatos y cobaltos, y entre las aguas estructurales y cobaltos. . . . .	80
34.	Efecto Jahn-Teller: Se observa los niveles de energía predichos para el caso de una compresión y una elongación del eje z. Además, de indica las distancias entre el cobalto y los ligandos para los dos octaedros encontrados en el grupo Vivianita. . . . .	83
35.	Detalle de la supercelda de eritrina (a) con los parámetros de red y (b) espacio de vacío $y$ tomado en cuenta como la distancia entre cobalto $Co_1$ . . . . .	85
36.	Diferencia de energía en función del espacio de vacío. Energía de la supercelda fue obtenida al ensanchar el eje b cada 3 Å. . . . .	86
37.	Detalle de la supercelda de eritrina (a) con dos láminas y (b) con tres láminas. . . . .	87
38.	Detalle de la supercelda L2 (a) con con dos láminas, (b) densidad de estados total de la pakhomovskiyita y (c) densidad de estados total de la eritrina. . . . .	89

39.	Detalle de la supercelda L2 (a) con con dos láminas, (b) densidad de estados total de la pakhomovskyita y (c) densidad de estados total de la eritrina. . . . .	90
40.	Densidad de estados proyectada por átomo para la (a) eritrina y (b) pakhomovskyita. Los átomos de cobalto y oxígenos de las estructuras contribuyen mayormente a la densidad de estados total.	91
41.	Densidad de estados proyectada por átomo para la (a) eritrina y (b) pakhomovskyita. Los átomos de cobalto y oxígenos de las estructuras contribuyen mayormente a la densidad de estados total.	92
42.	Energía de enlace de las moléculas de agua sobre la superficie (010) en diferentes posiciones. . . . .	97
43.	Ubicación de los sitios fijados según la ubicación en la superficie (010). El sitio S1 está ubicado sobre el $Co_1$ , el sitio S2 está ubicado entre el $Co_1$ y $Co_2$ , el sitio S3 está ubicado sobre el $Co_2$ , el sitio S4 está ubicado entre dos $Co_1$ , el sitio S5 está ubicado sobre el anión y el sitio S6 está ubicado entre dos $Co_2$ . . . . .	99
44.	Energía de enlace de las moléculas de agua sobre la superficie exfoliada (010) en dos posiciones. . . . .	100
45.	Energía de enlace de las moléculas de agua sobre la superficie exfoliada (010) en los diferentes sitios. . . . .	103
46.	Energía de adsorción de agua, en eV, sobre las superficies de eritrina (Eri) y pakhomovskyita (Pak). . . . .	104
47.	Energía de adsorción de $OH^*$ , en eV, sobre las superficies (010) de eritrina (Eri) y pakhomovskyita (Pak). . . . .	106
48.	Energía de enlace de $OH^*$ sobre la superficie exfoliada (010) en dos posiciones. . . . .	107
49.	Energía de enlace de $OH^*$ sobre la superficie exfoliada (010) en los diferentes sitios. . . . .	110
50.	Energía de adsorción de $O^*$ , en eV, sobre las superficies de eritrina (Eri) y pakhomovskyita (Pak). . . . .	111
51.	Energía de enlace de $O^*$ sobre la superficie exfoliada (010) en diferentes posiciones. . . . .	112
52.	Energía de enlace de $O^*$ sobre la superficie exfoliada (010) en los diferentes sitios. . . . .	115
53.	Energía de enlace de $OOH^*$ sobre la superficie exfoliada (010). . .	116
54.	Resultados del estudio realizado por Kim <i>et al.</i> [9], en a se ve una estructura de Wulff con la superficie $Na_2CoP_2O_7(101)$ como la más estable; en b se muestra la posición del pirofosfato antes y después de la rotación y en c se muestra los cambios en la energía libre de Gibbs de los cuatro pasos elementales para OER. Imagen tomada de <i>Coordination tuning of cobalt phosphates towards efficient water oxidation catalyst</i> . . . . .	127

55. Estructura de  $Mn_3(PO_4) \cdot 3H_2O$  realizado por Jin *et al.* [10]: en (a) se ve la superficie (100) estabilizada con las moléculas de agua y en (b) se muestra la geometría de enlace del Mn(2) y sus respectivas longitudes de enlace cuando Mn(II) es intencionalmente oxidado a Mn(III). Imagen tomada de *Hydrated Manganese(II) Phosphate ( $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ) as a Water Oxidation Catalyst*. . . . . 128
56. La gráfica muestra la energía de adsorción de  $OH^*$  con respecto a  $O^*$  relativas a agua gaseosa. Se observa que siguen una correlación lineal. Los puntos *IrO*, *RuO<sub>2</sub>*, *Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* y  *$\beta$ CoOOH* son colocados como referencia, indican que mientras más abajo esté el valor, más actividad presenta el catalizador en OER. . . . . 129

## Lista de abreviaturas

AEM	Adsorbate evolution mechanism
CHE	Computational hydrogen electrode
CoCat	Óxido de cobalto amorfo
DFT	Density functional theory
FTO	Fluorine Tin Oxide
GGA	Generalized gradient approximation
HER	Hydrogen evolution reaction
LOM	Lattice-oxygen-mediated mechanism
OER	Oxygen evolution reaction
TOF	Turnover frequency



UNIVERSIDAD DE  
COSTA RICA

SEP Sistema de  
Estudios de Posgrado

**Autorización para digitalización y comunicación pública de Trabajos Finales de Graduación del Sistema de Estudios de Posgrado en el Repositorio Institucional de la Universidad de Costa Rica.**

Yo, María Gabriela Campos Fernández, con cédula de identidad 207170057, en mi condición de autor del TFG titulado ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA ADSORCIÓN DE AGUA EN CRISTALES DE ERITRINA Y PAKHOMOVSKYITA MEDIANTE MODELACIÓN COMPUTACIONAL DE SUS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE BULK Y DE SUPERFICIE

Autorizo a la Universidad de Costa Rica para digitalizar y hacer divulgación pública de forma gratuita de dicho TFG a través del Repositorio Institucional u otro medio electrónico, para ser puesto a disposición del público según lo que establezca el Sistema de Estudios de Posgrado. SI  NO \*

\*En caso de la negativa favor indicar el tiempo de restricción: \_\_\_\_\_ año (s).

Este Trabajo Final de Graduación será publicado en formato PDF, o en el formato que en el momento se establezca, de tal forma que el acceso al mismo sea libre, con el fin de permitir la consulta e impresión, pero no su modificación.

Manifiesto que mi Trabajo Final de Graduación fue debidamente subido al sistema digital Kerwá y su contenido corresponde al documento original que sirvió para la obtención de mi título, y que su información no infringe ni violenta ningún derecho a terceros. El TFG además cuenta con el visto bueno de mi Director (a) de Tesis o Tutor (a) y cumplió con lo establecido en la revisión del Formato por parte del Sistema de Estudios de Posgrado.

**FIRMA ESTUDIANTE**

Nota: El presente documento constituye una declaración jurada, cuyos alcances aseguran a la Universidad, que su contenido sea tomado como cierto. Su importancia radica en que permite abreviar procedimientos administrativos, y al mismo tiempo genera una responsabilidad legal para que quien declare contrario a la verdad de lo que manifiesta, puede como consecuencia, enfrentar un proceso penal por delito de perjurio, tipificado en el artículo 318 de nuestro Código Penal. Lo anterior implica que el estudiante se vea forzado a realizar su mayor esfuerzo para que no sólo incluya información veraz en la Licencia de Publicación, sino que también realice diligentemente la gestión de subir el documento correcto en la plataforma digital Kerwá.



# Introducción

En la actualidad existe gran interés por estudiar procesos que involucren almacenamiento, conversión, ahorro y mejoramiento de la eficiencia energética. El proceso de la catálisis permite obtener productos como combustibles y químicos para su posterior uso. La catálisis se puede dividir en tres áreas: catálisis heterogénea, catálisis homogénea y catálisis con enzimas. La catálisis heterogénea, la de interés en este estudio, es aquella donde el catalizador se presenta en una fase diferente a los reactivos. La ventaja de la catálisis heterogénea está en la separación fácil de los reactivos y productos del catalizador. La reacción química toma lugar en la superficie del catalizador, por lo que típicamente estos catalizadores son porosos o poseen gran área superficial [11].

Los fosfatos y arsenatos en conjunto con metales de transición de la primera fila presentan propiedades interesantes; por ejemplo, pueden ser usados como catalizadores, en intercambio iónico, conductores iónicos y materiales ópticos no lineales [4]. Se ha estudiado la eritrina y pakhomoskyita como catalizadores en una reacción de oxidación del agua. Los experimentos muestran resultados favorables como catalizadores [1, 12, 13] y una amorfización conforme transcurren los ciclos. A pesar de que se forma un óxido amorfo de cobalto, llamado CoCat, que funciona también como catalizador, los cristales de eritrina y pakhomovskyita presentan mayor eficiencia y esto los hace de interés para su estudio. Además, diferencias en

la estabilidad han sido reportadas a pesar de ser materiales isoestructurales.

La teoría de funcional de densidad, DFT, es una herramienta que permite conocer las propiedades electrónicas de los materiales. El campo de la catálisis ha sido beneficiado con aportes de estudios DFT de superficies de materiales catalíticos. El entendimiento del enlace químico entre la superficie y una molécula es la base para entender la reactividad química y la catálisis [14, 15].

Gran cantidad de estudios teóricos que involucran metales, óxido metálicos y metales de transición se han realizado a través de los años [16]. A pesar de ello, no se reportan estudios de DFT de la eritrina ni Pakhomovskyita. Además, no se reportan estudios de DFT en catalizadores que involucren aguas estructurales. Es por ello que un estudio computacional de eritrina y Pakhomovskyita utilizando DFT aporta a la comprensión de procesos superficiales que se relacionan con su actividad catalítica.

## Planteamiento del problema

El proceso de obtención de hidrógeno a partir de fotoelectrocatalisis de agua ha sido ampliamente estudiado. Metales nobles como platino para reacciones de evolución de hidrógeno (HER en sus siglas en ingles) y compuestos de Ir y Ru para reacciones de evolución de oxígeno (OER en sus siglas en ingles) son los materiales con mejores resultados para la separación del agua. El problema aparece por la escasas y alto precio de estos materiales [7, 17, 18], el reto actual es encontrar compuestos de materiales no preciosos que permitan tanto como OER como HER. Bajo este contexto, los metales de transición que sean abundantes en la Tierra, específicamente compuestos basados en Co, Ni, Fe, Mn, Mo y W estan siendo estudiados como catalizadores para OER.

Fosfato y arsenato de cobalto cristalino ha sido estudiado como catalizadores para la oxidación de agua (OER) [1, 12, 13]. Como caso específico, pakhomovskiyita sintetizada ( $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ) fue depositada sobre un electrodo FTO. La exposición a un potencial por largo tiempo convierte la pakhomovskiyita microcristalina en CoCat amorfo. El CoCat consiste en fragmentos de un óxido en capas con borde compartido octaedro  $Co^{III}O_6$  [13]. La conversión completa ocurre despues de 10 horas expuesto a 1.35V. Se reporta que en la fase cristalina, la oxidación de agua toma lugar en sitios de la superficie. Experimentalmente, se obtiene una frecuencia de recambio TOF (flujo de electrones por unidad de

sitio superficial de cobalto) en la superficie alto en fase cristalino. Por otra parte, el CoCat amorfo muestra TOF por ión de cobalto menor, sin embargo, la tasa total del número de electrones incrementa debido al alto número de sitios activos redox de cobalto. Para incrementar la estabilidad en los ciclos catalíticos de la pakhomovskyita ( $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ), se modificó el anión en la estructura, de tal forma que se obtiene eritrina ( $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ). La eritrina contrasta con la pakhomovskyita a la hora de estudiar la amorfización. Después de someter el electrodo a muchos ciclos (disolución de fosfato a pH7), la amorfización es mucho menor, tal como se ve en la figura 1. Se reporta una actividad catalítica similar al inicio del proceso catalítico, pero cambia al transcurrir el tiempo por los procesos de amorfización reportados [1]. El sobrepotencial medido es de 77 y 69 mV/década para pakhomovskyita y eritrina respectivamente.

Ambos catalizadores se encuentran dentro del grupo vivianita y por tanto tienen similitudes estructurales. Sin embargo, hay diferencias como por ejemplo el valor de los parámetros de red o el grado de cristalinidad. El área superficial del catalizador pueden afectar la actividad catalítica. En la figura 1 se observa claramente las diferencias morfológicas de ambos cristales (A. y C.). Para los datos reportado por Villalobos J. [1], el área superficial es similar, descartando éste como factor que domine las diferencias catalíticas encontradas.

Bajo estos hallazgos es que surgen interrogantes acerca de las diferencias electrónicas existentes entre ambos compuestos isoestructurales cuyo origen se debe al anión arsenato y fosfato en la estructura. Además, surge la interrogante sobre la adsorción del agua e intermedios en el proceso de separación de agua para OER en la superficie acorde a las diferencias mostradas en los primeros ciclos de trabajo, dejando de lado el proceso de amorfización reportado. Es por esto, que la pregunta de investigación es

¿Cuál es el efecto del anión arsenato y fosfato en el proceso de adsorción de agua sobre las superficies?

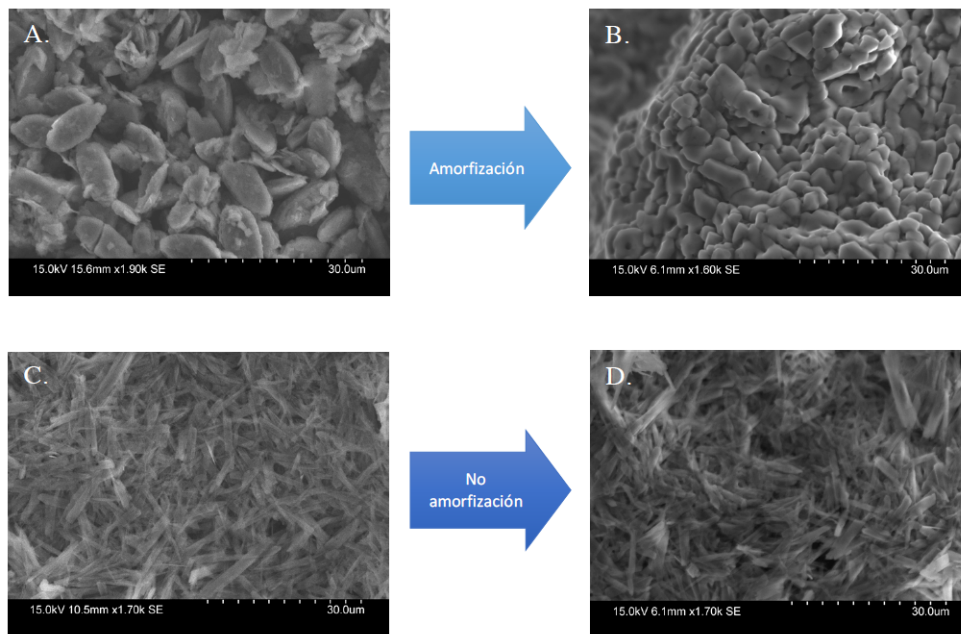


Figura 1: Imagen SEM: A. pakhomovskiyta antes del proceso de catalítico, B. después del proceso de catalítico, C. eritrina antes del proceso de catalítico, D. después del proceso de catalítico. Se observa una amorfización significativa de la pakhomovskiyta con respecto a la eritrina. Imagen tomada de *Catálisis heterogénea de la oxidación del agua: actividad superficial vs amorfización en fosfatos de cobalto* [1].

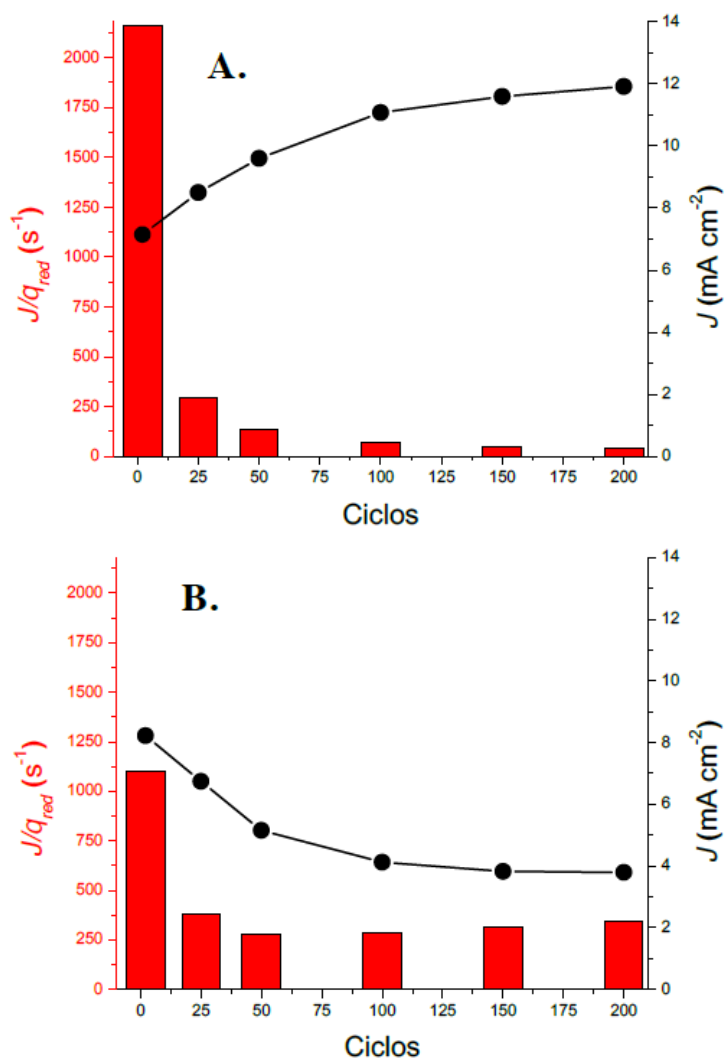


Figura 2: Actividad catalítica ( $J$ ) y TOF por sitio redox activo ( $J/q_{red}$ ) en función del número de sitios catalíticos durante OER A. pakhomovskiyta y B. eritrina. Gráficos tomados de *Catálisis heterogénea de la oxidación del agua: actividad superficial vs amorfización en fosfatos de cobalto* [1].

# Justificación

Se han documentado recientemente estudios experimentales sobre la eritrina y pakhomovskyita como catalizadores [1, 12, 13, 19], donde los resultados muestran buenas características como catalizadores para OER. Sin embargo, hay semejanzas y diferencias en cuanto a los resultados a pesar de ser compuestos isoestructurales. Estas características son el motivo de estudiar el cristal desde un punto de vista teórico.

DFT es una herramienta para obtener propiedades electrónicas de materiales [20]. Mediante un estudio con DFT se pretende obtener propiedades electrónicas de estos cristales y a la vez estudiar sus superficies para encontrar similitudes y diferencias que permitan esclarecer el porqué de estas diferencias experimentales descritas anteriormente. La catálisis en los microcristales son atribuidos a procesos superficiales, es ahí donde un estudio de propiedades electrónicas de superficie y de la adsorción de moléculas de agua puede generar pistas para entender ambos cristales como catalizadores.

Mediante un programa computacional que utilice DFT es posible obtener las propiedades estructurales y electrónicas de los cristales. El estudio de eritrina y pakhomovskyita se puede realizar mediante el uso de un programa con base en ondas planas como lo es Quantum ESPRESSO. Como paso inicial para estudio usando DFT, es necesario trabajar con el bulk de los cristales, es por ello que se

debe ajustar los parámetros del programa para la correcta convergencia de energía y también aquellos que puedan ser ajustados a experimentos. La aproximación DFT+U es recomendado para sistemas con orbitales d o f, donde la autorepulsión electrónica genera un número de ocupación errónea y un falso alineamiento de los niveles electrónicos [20]. El valor de U de Hubbard debe ser ajustado al problema a estudiar para reproducir correctamente propiedades experimentales. En el caso de eritrina y pakhomovskiyita no se ha reportado en la literatura el valor de la brecha de energía, pero ha sido obtenida experimentalmente de datos de reflectancia difusa del espectro ultravioleta visible de pastillas compactas de cristales en polvo con KBr y presentados en este trabajo. El valor de brecha de energía de  $\sim 2$  eV debe ser usado como parámetro de ajuste para implementar DFT+U [21].

La energía de adsorción de intermedios de reacción clave esta fuertemente influenciada por la actividad catalítica para OER [22]. La interacción adsorbato-superficie es originado por la interacción electrónica, y esta puede ser relacionadas con las energías de adsorción. Esto da un punto de partida para comparar ambas estructuras con sus resultados experimentales.



# Objetivos

## Objetivo general

Estudiar computacionalmente la adsorción de agua en cristales de eritrina y pakhomovskiyita mediante modelación computacional de sus propiedades electrónicas del bulk y de superficie.

## Objetivos específicos

1. Obtener las propiedades electrónicas del cristal de eritrina y pakhomovskiyita.
2. Obtener propiedades electrónicas de las superficies de eritrina y pakhomovskiyita.
3. Analizar la adsorción de agua en la superficie de la eritrina y pakhomovskiyita.

# Marco teórico

## 1. Minerales del grupo vivianita

El grupo vivianita corresponde a una serie de minerales con estructura cristalina monoclinica y grupo espacial  $C2/m$  [23], como se muestra en la figura 3. Los cristales del grupo vivianita deben tener la siguiente formula:  $A_3(XO_4)_2 \cdot 8H_2O$ , donde A puede ser Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu o Zn, y X puede ser un átomo de As o P, de tal forma que tenemos estructuras de arsenato o fosfato. El átomo A tiene dos posiciones en forma de octaedro; una aislada y otra emparejada [24].

Los minerales de grupo vivianita suelen ser encontrados con sustituciones en el elemento A [25], pero nuestro interés yace en los minerales con fórmulas químicas puras, logradas a partir de la sintetización de los cristales.

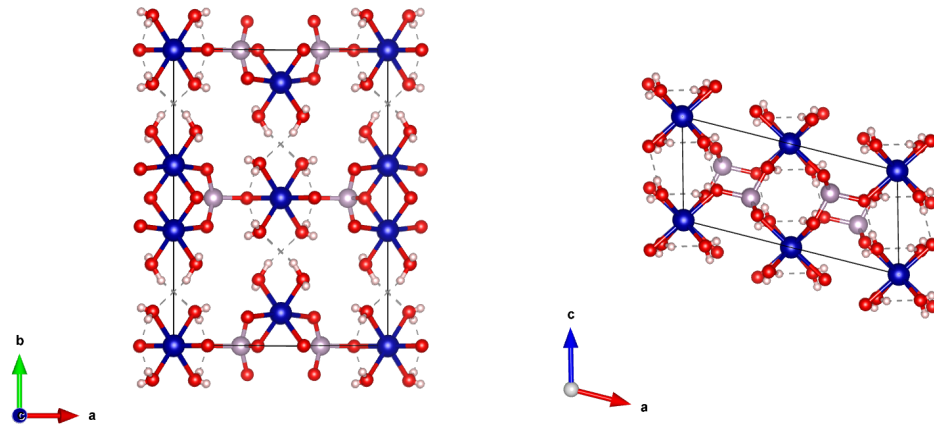


Figura 3: Estructura monoclinica de los minerales del grupo vivianita. Las esferas azules representan átomos el metal A, las esferas plateadas representan al ion X de la formula y las esferas rojas y blancas representan los oxígenos e hidrógenos respectivamente.

### 1.1. Vivianita

El cristal de vivianita o vivianita ferrosa es un mineral perteneciente a los minerales de fosfato cuya estructura contiene la formula química  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ , esta estructura ha sido ampliamente estudiada. Se reportan estudios usando difracción de rayos X [26, 27], espectroscopia infrarroja [26], espectroscopia raman [28], espectroscopia Mossbauer [24] de diferentes cristales y sedimentos para caracterizar la vivianita encontrada. Los parámetros de red reportados son  $a = 10.034 - 10.086 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.434 - 13.441 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.687 - 4.714 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.65^\circ - 104.27^\circ$  [29]. La vivianita es paramagnética encima de 10 K y antiferromagnética debajo de esa temperatura [23].

Las propiedades magnéticas de la vivianita han sido estudiadas [30, 31, 32, 33] en la cuál se ha inferido su estructura de espín. Grodzicki y Amthauer [2] estudiaron la configuración de espín, y determinan que existe una configuración ferromagnética a través del vector a y una configuración antiferromagnética en la

dirección del vector  $c$ , tal como se muestra en la figura 4.

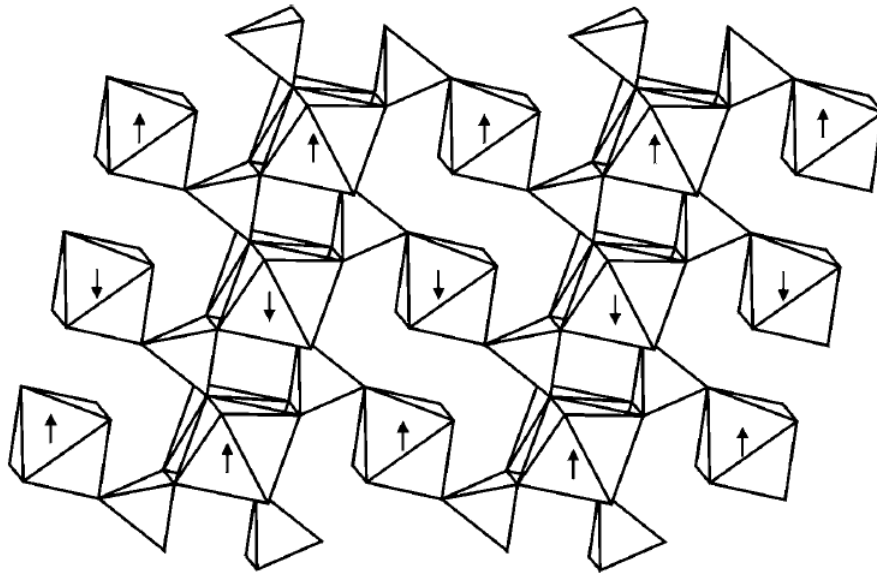


Figura 4: Configuración de espín propuesta por Grodzick y Amathauer [2] (Plano  $ac$ ).

Mediante difracción de neutrones a 4.2 K se estudió la estructura magnética de la vivianita. El análisis realizado mediante la función de densidad de espín de Patterson sugiere que los dos iones de hierro emparejados tienen espín paralelo. Además, hay una inclinación mutua de  $60^\circ$  entre los espines del ion hierro solo e hierro emparejado. El espectro de Mombauer muestra un ángulo de  $42^\circ$  entre ambos espines [31]. En resumen, los iones de hierro emparejados están en pares ferromagnéticos, mientras que los iones de hierro solo están unidos antiferromagnéticamente.

Idogaki y Kimura realizaron un estudio teórico de las estructuras parecidas a la vivianita mediante la implementación de la aproximación de campo molecular y método de función de Green. Se menciona la presencia de dos tipos de espines y la ausencia de un momento magnético neto, a estas estructuras les llaman antiferrimagnéticas [3]. La configuración propuesta se muestra en la figura 5.

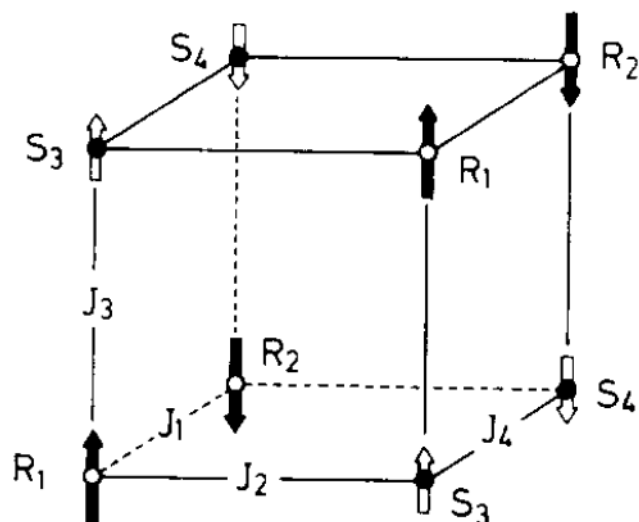


Figura 5: Estructura de espín de cristales parecidos a la Vivianita. Contiene dos tipos de espín: tipo S y R acoplados por J. Esta configuración constituye 4 tipos de subredes antiferromagnéticas. La figura es tomada de *Magnetic properties of antiferromagnet* [3].

Pinto *et al.* ha estudiado la vivianita paramagnética mediante un análisis computacional usando teoría del funcional de la densidad. Un estudio de funcionales fue realizado mediante el software Vienna ab initio simulation package (VASP), donde HESE06 y PBE+U(4.0eV) muestra una brecha de energía de 3.3 eV y 3.2 eV respectivamente. En el estudio se predice de manera acertada las longitudes de enlace entre los diferentes átomos [23]. Además, investigaron diferentes propiedades de las superficies (100) y (010) utilizando el funcional PBE+U(4.0eV). La superficie (010) se exfolia tal que queden expuestas aguas y se tenga un vacío de 15 Å, adecuada para minimizar las interacciones entre superficies [23]. Esta superficie es la más estable de las dos estudiadas.

## 1.2. Eritrina

La eritrina es un mineral cuya fórmula es  $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ . También es llamada arsenato octahidratado de cobalto(II). Ha sido usado para la preparación de pigmentos y vidrios debido a su color rosa vibrante [25]. El nombre proviene de la traducción en griego de rojo:  $\epsilon\rho\nu\theta\rho\omicron\zeta$  (erythrós) debido a su color rojo carmesí [29]. Se ha reportado los parámetros de la red monoclinica  $a = 10.251 \text{ \AA}$  ,  $b = 13.447 \text{ \AA}$  ,  $c = 4.764 \text{ \AA}$  y  $\beta = 104.98^\circ$ . Además, se reporta una exfoliación perfecta en  $\{010\}$  [25, 29]. En estado natural, la eritrina puede contener sustituciones de Mg o Ni en la posición del ion de cobalto [34].

Eritrina sintética ha sido estudiada mediante espectroscopia raman, difracción de rayos X y microscopia electrónica [4, 25, 35, 36]. Se sintetizó eritrina a diferentes temperaturas y se corroboró mediante espectroscopia raman la obtención diferentes cristales de eritrina deshidratados debido al tratamiento térmico. Los diferentes cristales obtenidos contienen 8 aguas, 2 aguas y 1 agua con el procedimiento descrito y estos cristales no sobrepasan los  $2 \mu\text{m}$  [35].

Se reporta un estudio de las propiedades magnéticas de la eritrina. Se obtuvo experimentalmente curvas de susceptibilidad magnética molar, momento magnético y capacidad calorífica en función de la temperatura (figura 6 y figura 7). Se determina que la temperatura de Neel es 7.1 K donde se comprueba un estado antiferromagnético debajo de esta temperatura. Los datos demuestran un ordenamiento magnético de largo alcance y una interacción fuerte de dímeros ferromagnéticos [4]. El mismo ordenamiento magnético fue obtenido por Rojo [37] al estudiar cristales de la forma  $(MgM)_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$  con  $M = Ni^{+2}$  y  $Co^{+2}$ .

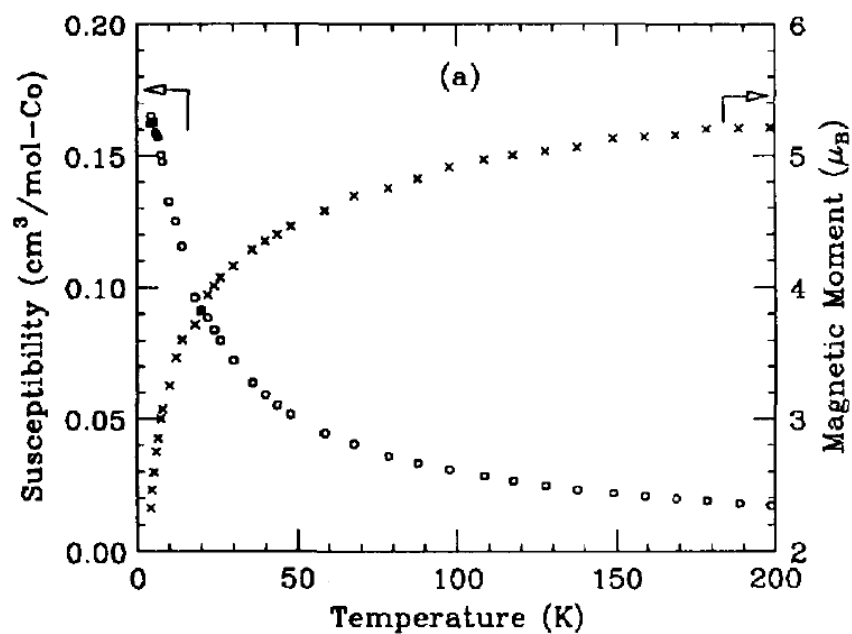


Figura 6: Mediciones reportadas por Melero. Evolución de la susceptibilidad magnética y momento magnético en función de la temperatura para la eritrina. Se observa un incremento de la susceptibilidad hasta 5K antes de su decremento. Imagen tomada de *Magnetic properties of  $M_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$  ( $M=Co, Ni$ )* [4].

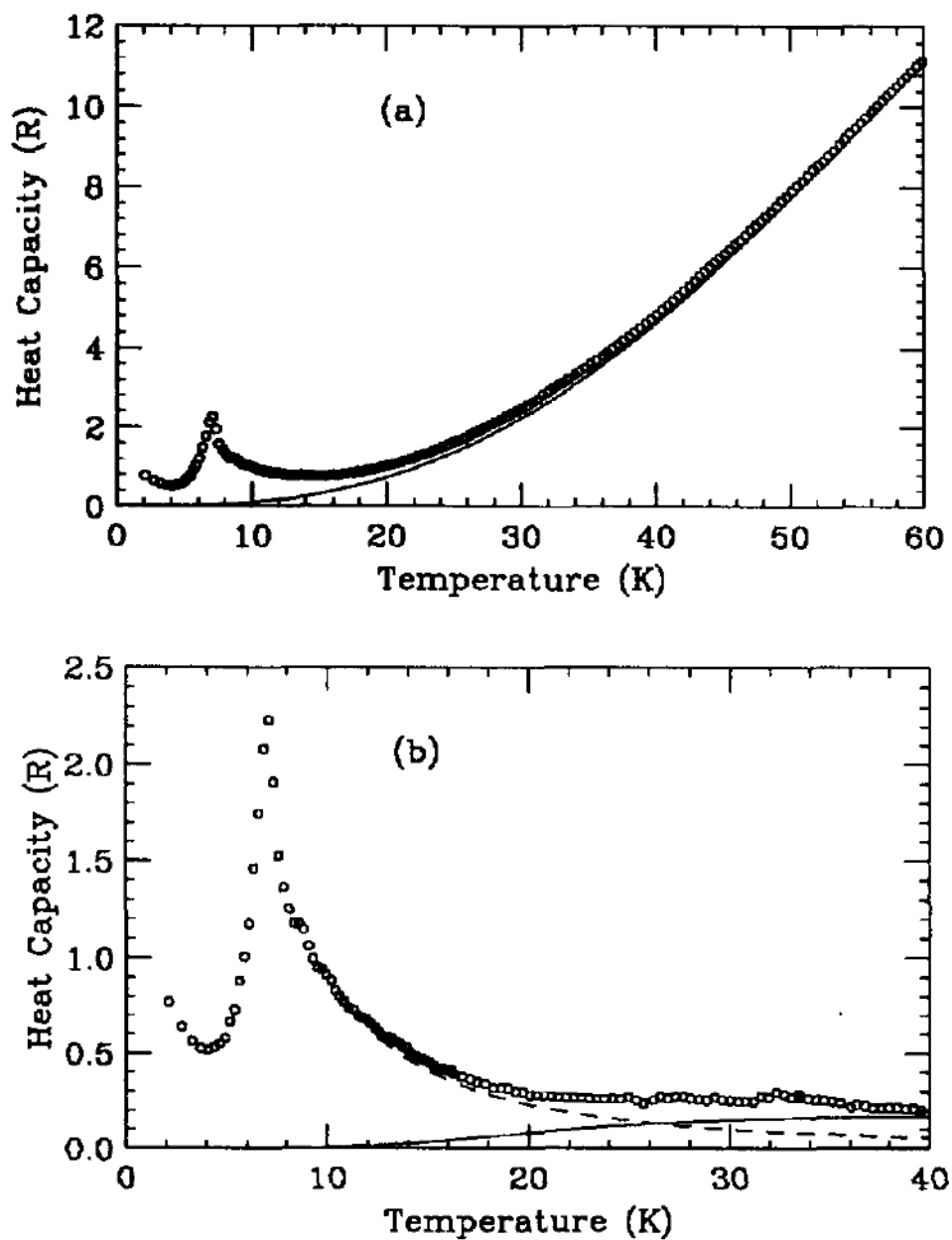


Figura 7: Mediciones reportadas por Melero. a) Medición de la capacidad calorífica, se muestra un pico a 7.1K. b) Medición de la capacidad calorífica magnética de la eritrina. Imagen tomada de *Magnetic properties of  $M_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$  ( $M=Co, Ni$ )* [4].



### 1.3. Pakhomovskyita

La pakhomovskyita es un mineral encontrado en Macizo de Kovdor, Russia. Su fórmula química es  $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  [29]. El cristal es de color rosado y se reportan parámetros de red  $a = 10.021(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.331(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.673(2) \text{ \AA}$  y  $\beta = 104.90(6)^\circ$  [38].

Se ha estudiado la capacidad calorífica mostrando un comportamiento antiferromagnético a una temperatura inferior a 6.5 K [5]. Esto se muestra en la figura 8.

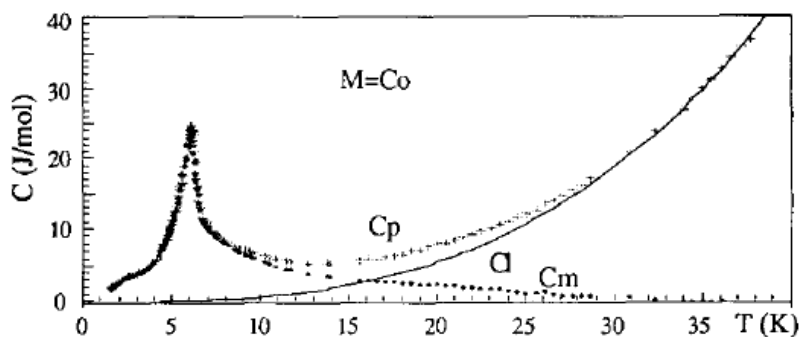


Figura 8: Medición de la capacidad calorífica de la pakhomovskyita. La susceptibilidad máxima está en 6.5 K. Imagen tomada de *Synthetic pathways to obtain phosphates and arsenates of Co(II) and Ni(II) related to minerals: magnetic properties.* [5].

## 2. Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad, también llamada DFT, es usada como método computacional para la modelación de sistema de muchos cuerpos. Esta teoría indica que existe una relación biyectiva entre el potencial externo producido por el material y la densidad electrónica del material, de tal forma que el problema de Schrödinger de muchos cuerpos puede ser transformado, mediante algunas consideraciones presentadas a continuación, en un problema de minimización de la energía  $E_\nu[n(\mathbf{r})]$  con respecto a la densidad electrónica [39].

La ecuación de Schrödinger fue publicada en 1926 y posterior a ello se desarrollaron teorías como la teoría de Thomas-Fermi en 1927; precursora de la teoría del funcional de la densidad [39]. Cuarenta años después de la publicación de E. Schrödinger, en 1968, se publican dos artículos que son el punto de partida para el desarrollo de DFT que conocemos hoy en día: *Inhomogeneous Electron Gas* de Hohenberg y Kohn en 1964 y *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects* de Kohn y Sham en 1965. El desarrollo de la teoría del funcional de la densidad le valió el Premio Nobel en Química a Walter Kohn en 1998 en conjunto con John Pople por el desarrollo de métodos computacionales en química cuántica [39, 40].

Los softwares desarrollados basados en DFT son efectivos para modelaje de moléculas, nanoestructuras, sólidos, superficies e interfaces [6]. A continuación, se detallarán los pasos matemáticos que involucra esta teoría.

La ecuación de Schrödinger no relativista de muchos cuerpos. Para  $N$  electrones y  $M$  núcleos específicamente, se puede escribir como

$$\left\{ -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \right\} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (1)$$

$$= E_{Tot} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M),$$

donde  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$  es la función de onda del sistema (función de onda de muchos cuerpos) y  $E_{Tot}$  es la energía total del sistema. Los primeros dos términos corresponden a la energía cinética de los N electrones y M núcleos respectivamente. En un sistema de muchos cuerpos, la energía potencial total del sistema se puede desglosar en tres contribuciones:

- La repulsión de Coulomb electrón-electrón:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2)$$

- La repulsión de Coulomb núcleo-núcleo:

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (3)$$

- La atracción de Coulomb núcleo-electrón:

$$V_{ne} = - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}. \quad (4)$$

Una vez resuelta la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos para el estado base (estado de menor energía), se puede calcular propiedades de equilibrio del material [6].

La resolución de la ecuación 1 es compleja, es por ello que se consideran dife-

rentes simplificaciones para resolver dicha ecuación:

### a) Aproximación del núcleo restringido

Para este caso consideramos los núcleos estáticos en una posición, lo que es equivalente a poseer una masa infinita. La energía cinética del sistema desaparece, pero se conserva la energía potencial. A esta aproximación también se le llama aproximación de Born-Oppenheimer.

Puedo modificar la ecuación 1 al pasar el término de energía potencial de repulsión del par de núcleos al lado derecho de la ecuación:

$$E = E_{Tot} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}. \quad (5)$$

Además, bajo esta aproximación las distancias  $\mathbf{R}_I$  son consideradas parámetros externos y se ignora su dependencia en la función de onda:

$$\Psi \rightarrow \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (6)$$

Podemos definir un potencial de Coulomb de los núcleos experimentados por los electrones  $V_n(\mathbf{r})$  de tal forma que desaparezca la dependencia con respecto a los  $\mathbf{R}_i$

$$V_n(r) = - \sum_I \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}. \quad (7)$$

La ecuación resultante se le llama ecuación fundamental de la teoría de la estructura electrónica:

$$\left\{ -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E_{Tot} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (8)$$

Defino un Hamiltoniano de muchos electrones

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (9)$$

tal que  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ . Para un electrón el Hamiltoniano corresponde a

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_n(\mathbf{r}_i). \quad (10)$$

La ecuación 9 puede reescribirse como

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_0(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (11)$$

### b) Aproximación de electrones independientes

En este caso, se considera que los electrones no interaccionan entre sí, de tal forma que se desprecia la interacción de Coulomb entre electrones de la ecuación 9. La ecuación resultante es

$$\sum_i \hat{H}_0(\mathbf{r}_i) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (12)$$

donde  $\hat{H}_0(\mathbf{r}_i)$  está dado por la ecuación 10. Al ser electrones independientes, la probabilidad de encontrar el electrón 1 en la posición  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ , y el electrón N en la posición  $\mathbf{r}_N$  está dado por la suma de las probabilidades individuales

$$|\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r}_i)|. \quad (13)$$

La solución a la ecuación 12 se puede escribir como

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \dots \phi_i(\mathbf{r}_i). \quad (14)$$

Cada función  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$  se puede obtener de la ecuación de Schrödinger para electrones individuales en un potencial externo

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}_i)\phi(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i\phi(\mathbf{r}_i). \quad (15)$$

La energía total del sistema corresponde a

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N. \quad (16)$$

Este resultado muestra que la menor energía del sistema es obtenida cuando se llena los autoestados de menor energía de la ecuación de una partícula, con un electrón en cada estado.

Los contras de esta aproximación están en el hecho de que el término de Coulomb eliminado es de la misma magnitud que los demás términos de la ecuación resultante y por otra parte la función de onda resultante ( $\Phi$ ) en general no obedece el principio de exclusión de Pauli [6].

### c) Aproximación del campo medio

De electrostática se sabe que una densidad puede generar un potencial electrostático a través de la ecuación de Poisson  $\nabla^2\varphi(\mathbf{r}) = 4\pi n(\mathbf{r})$ . Los electrones se encuentran inmersos en el potencial cuya energía potencial la denominamos *potencial de Hartree* y se define como  $V_H(\mathbf{r}) = -\varphi(\mathbf{r})$ , por tanto, el potencial

de Hartree satisface la ecuación de Poisson  $\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r})$  (en unidades de Hartree). La solución a la ecuación de Poisson da como resultado

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (17)$$

La ecuación de Schrödinger para muchos electrones, al considerar que cada electrón en el sistema experimenta un potencial de Hartree, da como resultado

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) &= \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \\ n(\mathbf{r}) &= \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \\ \nabla^2 V_H(\mathbf{r}) &= -4\pi n(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (18)$$

El procedimiento de campo medio empleado reduce la ecuación de Schrödinger de N electrones a N ecuaciones de un electrón donde actúa este potencial externo promedio  $V_H(\mathbf{r})$  sobre cada electrón. A este desarrollo también se le llama aproximación de campo medio. Las ecuaciones 18 deben resolverse de forma simultánea: la solución  $\phi_i(\mathbf{r})$  se utiliza para calcular  $V_H(\mathbf{r})$ , el cual se utiliza para obtener  $\phi_i(\mathbf{r})$  [6].

#### d) Ecuaciones de Hartree-Fock

Se considera una función de onda en el estado más bajo de energía  $\Psi$ . La energía del sistema en ese estado se puede obtener de la ecuación

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^* \hat{H} \Psi. \quad (19)$$

La minimización de la energía da como resultado

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}_i) + \int dr' V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i),$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (20)$$

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}).$$

La ecuación 20 introduce un nuevo potencial,  $V_X$ , potencial no local debido a la integración con respecto a la nueva variable  $\mathbf{r}'$ . Además, este potencial proviene al aplicar el principio de exclusión de Pauli y previene que dos electrones ocupen el mismo estado cuántico [6]. A este nuevo potencial también se le llama *potencial de intercambio de Fock*.

### e) Ecuaciones de Kohn-Sham

Para incluir la correlación entre electrones, o correlación electrónica, se introduce un término extra, llamado  $V_c$  a las ecuaciones de una sola partícula [6]. Además, es conveniente reemplazar el término  $V_X$ , por una versión ‘simplificada’ que solo depende de una coordenada espacial. Este potencial lo llamamos *potencial local de intercambio simplificado*  $V_x$ . Incluyendo este término se llega a la ecuación para una sola partícula,

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i). \quad (21)$$

Las ecuaciones de este tipo son llamadas *ecuaciones de Kohn-Sham*. La forma exacta de los potenciales no es conocida, pero aproximaciones han sido desarrolladas. Las ecuaciones de Kohn-Sham son el centro del modelaje de materiales por primeros principios [6].



## 2.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn

Hohenberg y Kohn, en 1964, publican dos teoremas base para el desarrollo de DFT.

**Teorema 1:** La densidad  $n(\mathbf{r})$  como variable básica.

*La densidad en el estado base,  $n(\mathbf{r})$ , de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo  $v(\mathbf{r})$ , determina este potencial de manera única. [39]*

$$v(\mathbf{r}) \Leftrightarrow n(\mathbf{r})$$

El potencial  $v(\mathbf{r})$  es un funcional único de la densidad  $n(\mathbf{r})$  y a su vez  $v(\mathbf{r})$  fija el Hamiltoniano  $\hat{H}$ , entonces el estado base del sistema de muchas partículas es un funcional de la densidad  $n(\mathbf{r})$  [41].

**Teorema 2:** El principio variacional

*La densidad electrónica que minimiza la energía es la verdadera densidad electrónica que corresponde a la solución de la ecuación de Schrodinger. [42]*

$$E(n(\mathbf{r})) > E(n_0(\mathbf{r}))$$

La energía del estado base puede obtenerse de forma variacional; la densidad que minimiza la energía es la densidad del estado base  $n_0(\mathbf{r})$  correcta. Cualquier otra densidad genera una energía mayor a la del estado base.

## 2.2. Derivación de las ecuaciones de Kohn-Sham a partir del funcional

La energía total del estado base se obtiene al conocer la función de onda del sistema  $\Psi$

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^* (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{H} \Psi (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (22)$$

con  $\hat{H}$  dada por la expresión 9. Cualquier cambio en  $E$  está asociado con un cambio en la función de onda  $\Psi$ . Se dice que  $E$  es un funcional de  $\Psi$ :  $E = \mathcal{F}[\Psi]$ . El centro de DFT consiste en escribir la energía como un funcional de la densidad electrónica

$$E = F[n], \quad (23)$$

dando un paso importante en la simplificación del problema. Se pasa de considerar  $\Psi$  con  $3N$  variables a considerar  $n(\mathbf{r})$  con dependencia en 3 variables [6]. Todo lo que se necesita para el cálculo de la energía es la densidad. Los teoremas de Hohenberg y Kohn indican que la energía es un funcional de la densidad electrónica, pero no indica nada sobre como construir este funcional. La ecuación 22 se puede expresar como

$$E = \langle \Psi | \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle, \quad (24)$$

de forma equivalente

$$E = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_N(\mathbf{r}) + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle, \quad (25)$$

donde  $\hat{T}$  y  $\hat{W}$  corresponden al termino cinético y potencial de la expresión 9

respectivamente. Con la ecuación anterior de la energía se puede construir el funcional

$$F[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_N(\mathbf{r}) + \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n] \rangle. \quad (26)$$

El primer término del funcional depende explícitamente de la densidad y el segundo término depende implícitamente de la densidad. La idea de Kohn y Sham fue dividir los términos en una energía cinética y potencial de electrones independientes y un termino extra llamado energía de intercambio y correlación [6]

$$F[n] = \underbrace{\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_N(\mathbf{r})}_{\text{Potencial externo}} + \underbrace{\sum_i \int d\mathbf{r} \phi_i^* \frac{\nabla^2}{2} \phi_i}_{\text{Energía cinética}} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{\text{Energía de Hartree}} + \underbrace{E_{XC}}_{\text{Energía de intercambio y correlación}} \quad (27)$$

La energía de intercambio y correlación contiene todo lo que se desconoce del funcional. Si se conoce  $E_{XC}$ , se conoce la energía total del sistema. El problema ahora radica en conocer cuál es esa densidad electrónica. El principio variacional de Hohenberg y Kohn indica que la densidad del estado base es la función que minimiza la energía total del sistema

$$\left. \frac{\delta F[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = 0. \quad (28)$$

El resultado de lo anterior es una ecuación para las funciones de onda  $\phi_i(\mathbf{r})$  (ortogonales), que pueden ser usadas para construir la densidad. El set de ecuaciones resultante son las ecuaciones de Kohn-Sham

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i). \quad (29)$$

El término  $V_{xc}(\mathbf{r})$  se llama *potencial de intercambio y correlación*. Con  $V_{xc}(\mathbf{r})$  exacto, todos los efectos de muchos cuerpos son incluidos (en principio). La teoría de Kohn-Sham puede ser considerado como una forma de hacer exacta la teoría de Hartree [39]. Este potencial puede ser aproximado, es ahí donde nace aproximación de densidad local (LDA) y aproximación de gradiente generalizada (GGA) como primeras formas de aproximar el funcional.

### 2.3. Cálculos autoconsistentes en el método de DFT

La teoría del funcional de la densidad centra su atención en la densidad del sistema en lugar que en la función de onda de la ecuación de Schrödinger. El método de DFT se puede resumir como sigue

$$n_0 \Rightarrow v_{ext} \Rightarrow \Psi,$$

la densidad electrónica indica cómo es el potencial externo y con este se puede calcular la función de onda del sistema, esto gracias a las ecuaciones de Kohn-Sham. El problema radica en resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, ecuación 29, ya que el potencial de Hartree  $V_H(\mathbf{r})$  y el potencial de intercambio y correlación  $V_{xc}(\mathbf{r})$  dependen de la densidad  $n$  y la densidad depende de las funciones de onda desconocidas  $\phi_i$ , tomando en cuenta que la solución  $\phi_i$  depende explícitamente de las otras soluciones  $\phi_j$ . Las ecuaciones de Kohn-Sham deben de resolverse de forma autoconsistente, en el sentido de que al usar una función  $\phi_i$  para determinar los potenciales. El resultado de la ecuación 29 debe ser la misma función de onda  $\phi_i$  [6].

La solución de las ecuaciones de Kohn-Sham empieza fijando las coordenadas de los núcleos para calcular el potencial nuclear  $V_n$  de la ecuación 7. Se da una

densidad inicial para determinar el potencial de Hartree y de intercambio y correlación de forma preliminar. Esta densidad inicialmente puede ser considerada como la suma de átomos solos, tomando como base las posiciones de los átomos del material [6]. Una vez obtenido el potencial total o efectivo, se procede con la solución numérica de las ecuaciones de Kohn-Sham. Se obtienen nuevas funciones de onda  $\phi_i$  que se utilizan para calcular la nueva densidad electrónica. El procedimiento se muestra en la figura 9. El proceso se repite hasta que la densidad calculada sea igual a la densidad inicial o equivalentemente, alcance autoconsistencia.

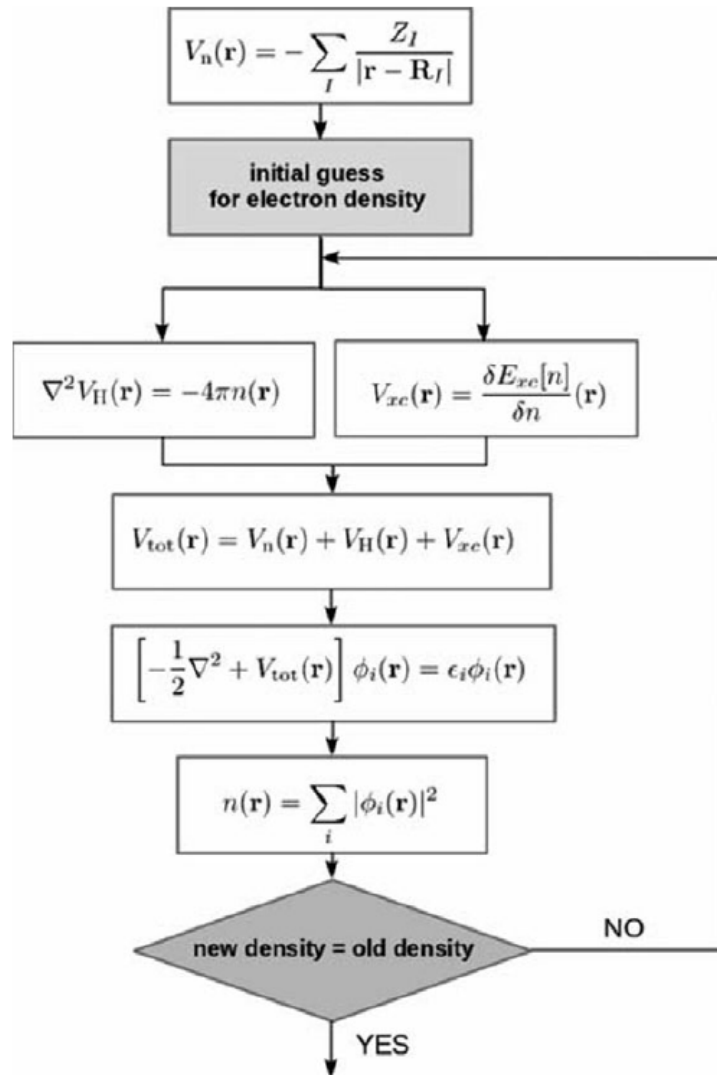


Figura 9: Diagrama de flujo con los pasos para encontrar la solución a las ecuaciones de Kohn-Sham. Tomado de *Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions* [6].

## 2.4. Alcances y limitaciones de DFT

La teoría del funcional de la densidad puede calcular con buena aproximación las siguientes cantidades a temperatura 0 K:

- Estructuras en equilibrio

- Propiedades vibracionales y espectros vibracionales
- Energías de unión de moléculas y energías cohesivas de sólidos
- Potencial de ionización y afinidad electrónica de las moléculas
- Estructuras de bandas de metales y semiconductores

Hay propiedades que no pueden ser calculadas de manera confiable como por ejemplo

- Brecha de energía de semiconductores y aislantes
- Propiedades magnéticas de los aisladores Mott-Hubbard

A pesar de las limitaciones, las autofunciones y autovalores de la ecuaciones de Kohn-Sham representan el punto de partida para otras aproximaciones [6].

### 3. Pseudopotenciales

Los electrones cercanos al núcleo no cumplen una función importante a la hora de definir un enlace atómico u otras características físicas del material. Desde el punto de vista matemático, las funciones de onda plana, que mejor describen sistemas cristalinos, oscilan en una escala pequeña en el espacio real [42]. Hay ventajas aproximando las propiedades de los electrones cercanos a los núcleos de forma que se reduzca la cantidad de ondas planas en el cálculo.

Los pseudopotenciales reemplazan la densidad electrónica de un número de electrones centrales con una densidad suavizada pero que calce con propiedades físicas y matemáticas importantes [42]. Los electrones de valencia son más sensibles a cambios en el ambiente de enlace químico que los electrones centrales, esta observación se reduce a indicar que los electrones de valencia participan en el

enlace químico y los electrones centrales son inertes [6]. La importancia del uso de pseudopotenciales en DFT es el ahorro computacional. Los códigos basados en DFT incluyen librerías de pseudopotenciales por elemento de la tabla periódica.

## 4. Modelo de Hubbard

Los óxidos de metales de transición con bandas  $d$  parcialmente llenas no pueden ser descritos por la teoría de bandas convencional ya que existen repulsiones fuertes de Coulomb que generan un comportamiento aislante. El modelo de Hubbard nace como una forma sencilla de introducir interacciones de Coulomb entre electrones con diferente espín en un mismo sitio. Una forma de entender teóricamente este comportamiento es el llamado modelo de Hubbard, propuesto por Hubbard en 1963 [43]. La implementación de la  $U$  de Hubbard para representar las interacciones coulombicas en un orbital es el punto clave de este modelo.

Los aislantes cuyo origen se debe a correlaciones asociadas a interacciones electrón - electrón se le llaman aislantes de Mott. Mott consideró un modelo de una red con un orbital en cada sitio. Sin la interacción de Coulomb, la banda es formada por el traslape de orbitales atómicos del sistema. Al considerar dos electrones con diferentes espines localizados en el mismo sitio, estos deben sentir repulsiones que dividen la banda en dos; una banda baja y una banda alta de Hubbard separada por una brecha [44]. La existencia del aislante de Mott no depende de que el sistema sea magnético o no, sin embargo, la mayoría de aislantes de Mott presentan un orden magnético.

Para construir el Hamiltoniano de Hubbard debemos considerar los operadores creación y aniquilación,  $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger$  y  $\hat{c}_{j\sigma}$  respectivamente, de las posiciones  $i$  y  $j$  en la red cristalina y el espín  $\sigma$ . Las posiciones atómicas de la red cristalina las consideramos



fijas de tal forma que se desprecia vibraciones de la red. El principio de exclusión de Pauli nos asegura que solo dos electrones con diferente espín pueden ocupar un sitio, sitio donde ocurre la interacción de Coulomb. Despreciamos la interacción de Coulomb entre sitios. El Hamiltoniano de Hubbard lo escribimos como

$$\hat{H}_H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}. \quad (30)$$

El primer término de la ecuación (30) es el termino cinético que describe la destrucción del electrón de espín  $\sigma$  en el sitio  $j$  y lo crea en el sitio  $i$  (o viceversa). El segundo es el termino de interacción de energía si el estado está doblemente ocupado; recorre todos los sitios de la red y añade una energía  $U$  si el sitio está lleno [45].

Al incluir la interacción de Coulomb se obtienen dos ecuaciones de energía. Consideremos una red de  $N$  electrones, para el modelo tight binding tenemos una única banda con  $2N$  sitios, mientras que el modelo de Hubbard hay dos bandas de energía, llamadas banda alta y baja de Hubbard, con  $N$  sitios por bandas [46], como se muestra en la figura 10. La separación de las bandas debido a la introducción de la  $U$  en el modelo genera una brecha de energía, prediciendo un posible estado aislante dependiendo del llenado de la banda.

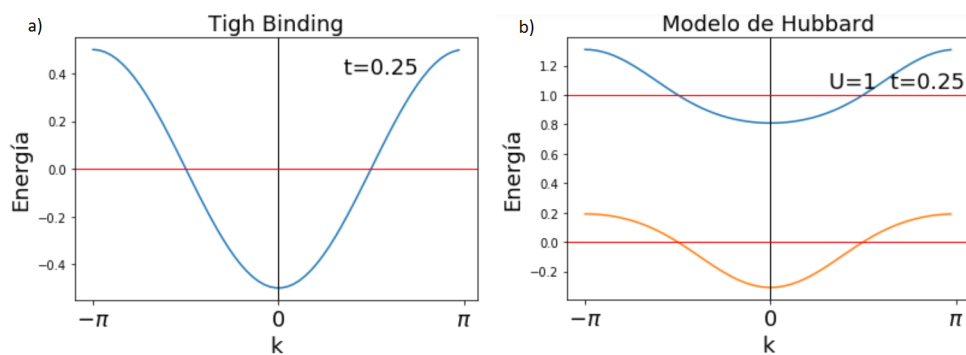


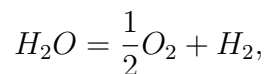
Figura 10: Comparación de bandas de energías entre el modelo de Hubbard y tight binding: a) única banda formada mediante el modelo tight binding para un término de salto de  $t = 0.25$  y b) bandas formadas mediante el modelo de Hubbard para  $U = 1$ ,  $t = 0.25$ .

## 5. Electrocatalisis heterogénea

La catálisis es un proceso donde se altera la velocidad de reacción química debido a la presencia de un material llamado catalizador. La catálisis heterogénea ocurre cuando el material se encuentra en una fase diferente a la del reactante; típicamente el reactante está en fase líquida o gaseosa y el catalizador en fase sólida [11]. Un buen catalizador es aquel que tenga una alta tasa y una alta selectividad hacia el producto deseado.

La electrocatalisis heterogénea de agua consiste en dos medias reacciones: reacción de evolución del hidrógeno (HER por sus siglas en ingles) en el cátodo y la reacción de evolución del oxígeno (OER por sus siglas en ingles) en el ánodo. La teoría indica que se necesita un potencial de 1.23 V aplicado a los electrodos para iniciar la separación del agua (en condiciones estándares), específicamente en un electrodo estándar de hidrógeno [17, 47]. Por efectos cinéticos se necesita un potencial mayor en los electrodos para iniciar la reacción, este potencial extra se llama sobrepotencial.

La ecuación completa del proceso es



dos moléculas de agua son necesarias para producir una molécula de oxígeno y dos de hidrógeno. Dependiendo de la cantidad de iones hidrógeno  $H^+$  presentes en el agua, así cambia las reacciones en el ánodo o cátodo. Las reacciones en el cátodo y ánodo respectivamente, para diferentes pH se enlistan a continuación [18]:

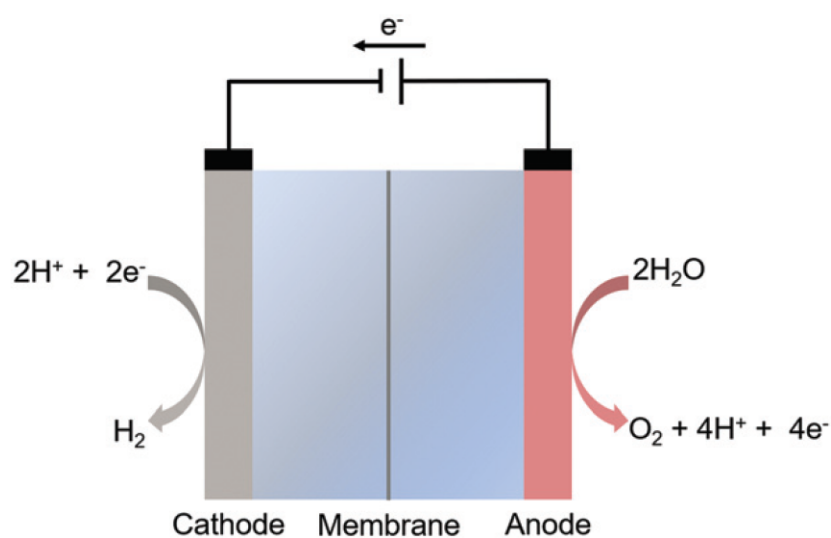
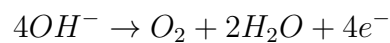
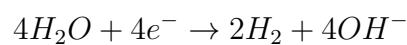
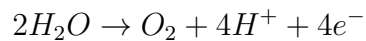
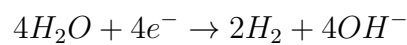


Figura 11: Ilustración esquemática de electrocatalisis para la separación de agua. Imagen tomada de *A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts* [7]

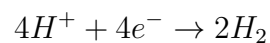
- Con soluciones alcalinas (pH14)

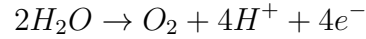


- Con soluciones neutras (pH7)



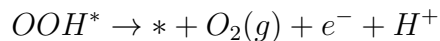
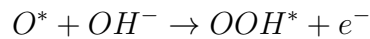
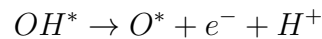
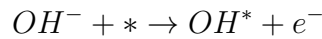
- Con soluciones ácidas (pH0)





Como se observan en las ecuaciones, los electrones liberados de OER son usados para la reacción HER. Sin embargo, OER es termodinámica y cinéticamente desfavorable. Estudios de materiales para OER son importantes para desarrollar materiales más electrocatalíticamente activos y estables [18]. La OER depende del número de sitios activos y la actividad de estos sitios activos. La actividad de los sitios activos a menudo se define como actividad intrínseca del catalizador [7].

El diseño de catalizadores ha recibido mucha atención en los últimos años. La base del diseño de los catalizadores está en el entendimiento de los mecanismos de reacciones de evolución de oxígeno OER y en el origen del sobrepotencial de la reacción [7, 48]. El sobrepotencial en electrocatálisis se entiende como un potencial adicional a 1.23V necesario para iniciar una reacción a una velocidad medible [16] y uno de los retos es reducir el ese valor. Por otra parte, en la literatura se encuentra dos mecanismos para las reacciones de evolución de oxígeno aceptados: mecanismo convencional de evolución de adsorbato (AEM por sus siglas en ingles) y el mecanismo de red mediado por oxígeno (LOM por sus siglas en ingles) [7, 48]. El primero, se centra en la reacción en un sitio metálico, mientras que el segundo en dos sitios metálicos. Para AEM las reacciones son las siguientes:



la especie  $OH^-$  es adsorbido en la superficie liberando un electrón en el proceso. El  $OH^*$  se deprotona para formar oxígeno sobre la superficie  $O^*$ . El oxígeno

reacciona con otro  $OH^-$  para formar  $OOH^*$ . Por ultimo, el  $OOH^*$  se deprotona para formar  $O_2(g)$ . Este proceso involucra tres intermedios sobre la superficie ( $OOH^*$ ,  $O^*$  y  $OH^*$ ) y la liberación de cuatro electrones que son necesarios para la reacción en el cátodo. En principio, la reacción OER puede ser limitado por cualquiera de estas cuatro reacciones antes descritas [7].

Para el mecanismo de red mediado por oxígeno LOM, solo hay tres pasos: en primer lugar  $OH^*$  en el sitio metálico se deprotona resultando en dos especies metal-oxo, en segundo lugar las especies oxo vecinas se unen para formar un enlace  $O - O$ . Por último, se libera oxígeno gaseoso dejando los sitios vacíos para comenzar nuevamente el proceso [7]. Estos procesos están esquematizados en la figura 12. A diferencia con AEM, en LOM no involucra el intermediario  $OOH^*$ . Este mecanismo se ha aceptado en algunos catalizadores que tienen metales de transición como lo son las perovskitas.

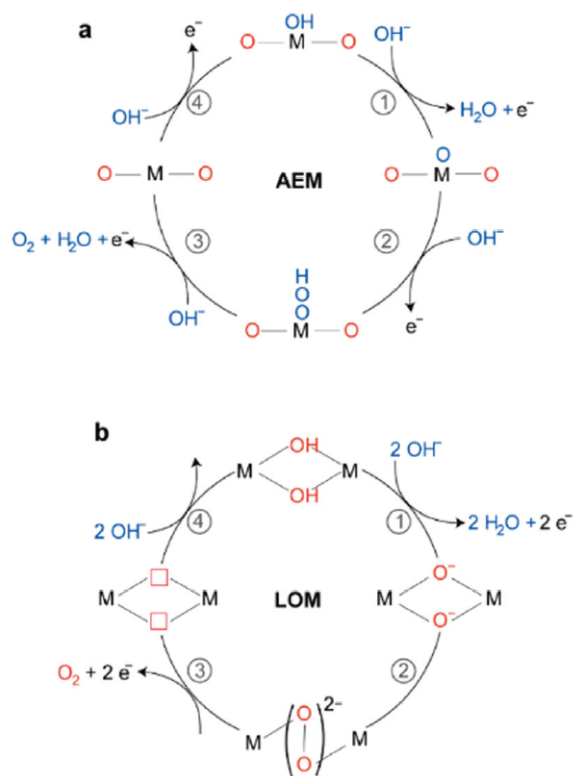


Figura 12: Mecanismos para OER. a) Mecanismo convencional de evolución del adsorbato (AEM) y b) mecanismo de red mediado por oxígeno (LOM). Imagen tomada de *A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts* [7].

## 5.1. Electrodo computacional de hidrógeno

El electrodo computacional de hidrógeno, CHE en sus siglas en inglés, fue desarrollado por el grupo de Norskov a partir del 2004 [8] y constituyó el paso inicial para el estudio de catalizadores a partir de métodos computacionales de primeros principios. A través de simplificaciones, CHE permite obtener el perfil de la energía libre de la reacción fotoelectroquímica en la superficie del catalizador. Parte de las simplificaciones son el omitir cualquier efecto directo de los solventes, potencial externo aplicado al electrodo, barreras potenciales de la reacción, entre otros. La reacción en el proceso de oxidación de agua, OER, pasa por muchos in-

termedios e involucra un proceso de transferencia de protón-electrón, sin embargo, para el desarrollo de CHE, se propone la incorporación o adición de un protón y electrón para cada paso en la reacción. El cambio en la energía libre de Gibbs posteriormente es calculado considerando que los electrones y protones están en un reservorio; computacionalmente se puede calcular a través de hidrógeno gaseoso. De esta forma, la construcción del cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción está formada por tres contribuciones principales: la energía de adsorción de los intermedios de reacción, la entropía y la energía de corrección del punto cero, contribuciones que pueden ser calculadas a través de softwares de primeros principios.

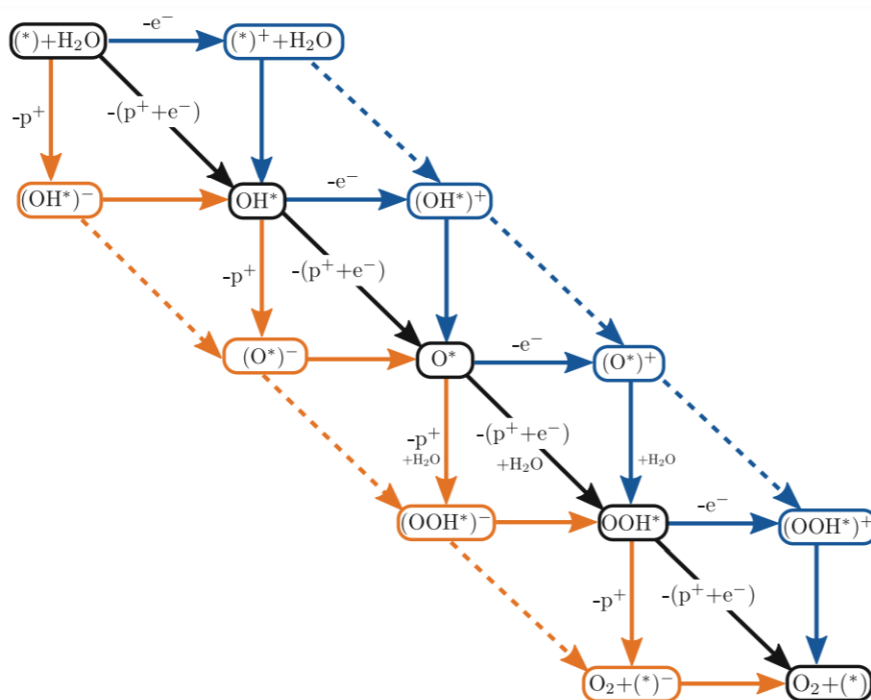


Figura 13: Pasos involucrados en la reacción de oxidación el agua sobre una superficie. El color negro hace referencia a los pasos utilizados en CHE. Imagen tomada de *Electrocatalysis Beyond the Computational Hydrogen Electrode* [8].

Por métodos compacionales se han desarrollado descriptores para OER. El concepto de descriptor encontrado en la literatura se refiere a relaciones encon-



tradas entre estructuras electrónicas de las superficies y la energía de enlace del oxígeno en el metal o el óxido metálico [7]. Se han desarrollado muchos descriptores a lo largo del tiempo; descriptores electrónicos, descriptores estructurales y descriptores binarios (considera propiedades electrónicas y estructurales a la vez), y dentro de estas clasificaciones están descriptores para catalizadores metálicos y para óxidos metálicos [22]. Cabe resaltar que la energía requerida para deprotonar  $OH$  adsorbido en la superficie para obtener oxígeno adsorbido ( $\Delta E_0 - \Delta E_{OH}$ ) para metales y metales de transición puede ser usado como un descriptor primario para determinar el sobrepotencial teórico para OER [21]. Además, hay descriptores que analizan la densidad de estados proyectada por orbital como es el caso de la teoría de bandas  $d$  para metales [14] y la ocupación del orbital  $e_g$  para óxidos de metales de transición [49].

# Metodología

Este trabajo realiza una comparación entre la eritrina y pakhomovskyita mediante un estudio de sus propiedades electrónicas de bulk, superficie y adsorción de agua sobre la superficie. Para ello se usará el programa Quantum ESPRESSO [50], el cuál utiliza teoría del funcional de la densidad con la implementación de ondas planas y pseudopotenciales. Adicionalmente, DFT+U [20] debe ser implementado para ajustar correctamente la brecha de energía en el nivel de Fermi para metales de transición [44], en este caso el cobalto de las estructuras cristalinas. Cantidades como cortes de energía *ecutwfc* y *ecutrho*, puntos k, tipo de pseudopotencial, valor de U, entre otros parámetros del archivo de entrada de Quantum ESPRESSO, deben ser iguales entre cristales para que las cantidades obtenidas puedan ser comparables.

Las posiciones de los átomos del cristal son tomadas de un archivo de información cristalográfica CIF, obtenidos a partir de un análisis de difracción de rayos X en polvos de muestras de eritrina y pakhomovskyita sintetizados. La librería PSLIBRARY [51] provee una lista de pseudopotenciales a escoger. Adicional, se tiene a disposición el cluster del Centro de Investigación en Ciencia y Ingeniería de Materiales (CICIMA) para llevar a cabo el proyecto. Se debe realizar una optimización de los cortes de energía *ecutwfc* y *ecutrho*, así como de la cantidad de puntos k para la correcta convergencia de la energía del sistema.

Los cálculos de bulk constituyen:

- Optimización de parámetros ( $ecutwfc$  y  $ecutrho$ , puntos k)
- Relajación de la celda del cristal y posiciones atómicas
- Postprocesamiento para obtener densidad de estados proyectada por orbital
- Obtención de la estructura de bandas
- Obtención de la densidad de carga
- Obtención de las cargas de Bader y Löwding de cada átomo

Asimismo, los cálculos de superficie incluyen un estudio de la superficie (010),

- Construcción y relajación del bloque cristalino
- Relajación de la celda del cristal para diferentes espacios de vacío
- Postprocesamiento para obtener densidad de estados proyectada por orbital
- Obtención de la densidad de carga
- Obtención de las cargas de Bader de cada átomo
- Obtención de la energía superficial de (010)
- Obtención de energía de enlace del agua
- Estudio de sitios
- Obtención de la energía de enlace de los intermedios de reacción ( $OH^*$ ,  $O^*$ ,  $OOH^*$ )

## 1. Cargas de Bader y estado de oxidación

El estado de oxidación de un átomo en un sólido y la carga atómica asociada están altamente relacionadas. El estado de oxidación es un conteo de electrones y es un indicativo del número de electrones involucrados en el enlace químico [52]. La partición de la densidad de carga en cargas atómicas es ambiguo y hay varios métodos para realizarlas. Mediante el uso de Quantum ESPRESSO las cargas de Bader pueden ser calculadas.

El método de las cargas de Bader es una forma de asignar carga a un átomo en un sólido a partir de *superficies de flujo cero* [53] en la densidad de carga del cristal. Mediante una comparación de cargas atómicas iniciales (a partir de los pseudopotenciales atómicos) y las cargas de Bader obtenidas, se calcula el estado de oxidación por átomo del cristal.

## 2. Determinación de la brecha energética

La brecha de energía o *band gap* en un semiconductor describe la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda conductora [54]. Una forma experimental de obtenerlo es mediante una gráfica de Tauc utilizando datos experimentales de reflectancia de espectro difusa en el rango ultravioleta-visible de muestras de eritrina y pakhomovskiyita sintetizados en polvo, medido en estado sólido en un pastilla con KBr.

El método de Tauc consiste en asumir que la dependencia con respecto a la energía del coeficiente de absorción  $\alpha$  se puede expresar como

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g),$$

donde  $h$  es la constante de plank y  $\nu$  es la frecuencia del fotón. El factor  $\gamma$  depende de la naturaleza de la transición: 1/2 o 2 para transiciones directas o indirectas respectivamente [54]. Las mediciones se dan en sólidos amorfos (sólidos que carecen de ordenamiento de largo alcance, pero si tienen ordenamiento de corto alcance) [55], específicamente semiconductores amorfos utilizando espectro de reflectancia difusa. Utilizando la función de Kubelka-Munk ( $F(R_\infty)$ ) se puede transformar el espectro de reflectancia en uno espectro de absorción

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty},$$

donde  $R_\infty = \frac{R_{muestra}}{R_{estandar}}$  es la reflectancia de una muestra de grosor infinito [54]. Sustituyendo  $F(R_\infty)$  en vez de  $\alpha$  genera la ecuación a utilizar

$$(F(R_\infty)h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g).$$

La obtención de la brecha de energía se obtiene al graficar  $(F(R_\infty)h\nu)^{1/\gamma}$  vs  $h\nu$  y obtener líneas de ajuste. Para el caso de mezclas, un procedimiento simplificado es reportado por Makula et al. 2018 [54]; se aplica un ajuste sobre el pico principal y, adicionalmente, un ajuste lineal utilizado como abscisa aplicado para la pendiente debajo de la absorción fundamental. La intersección de ambas líneas corresponde a la brecha de energía buscada.

Utilizando el procedimiento descrito antes y con datos tomados UV-Vis se obtiene una brecha de energía para la pakhomovskyita de 2.06 eV y para la eritrina de 2.05 eV. Los resultados se muestran en las figuras 15 y 14, para la eritrina y pakhomovskyita respectivamente. Estos datos son importantes para realizar el ajuste de la U de Hubbard. El valor de U a utilizar va a ser aquel que logre ajustar la brecha de energía del cálculo de bandas con DFT con el valor experimental.

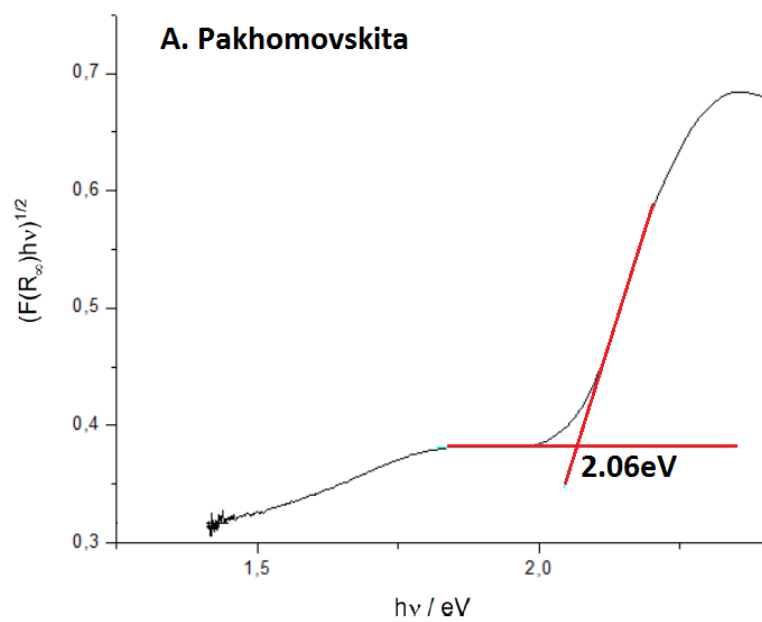


Figura 14: Brecha de energía calculada de 2.06 eV para la pakhomosvskita.

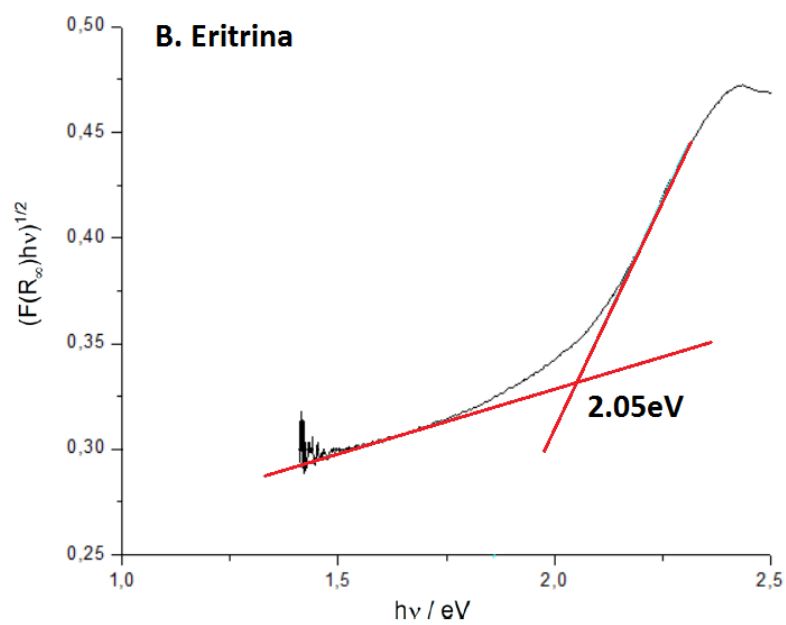


Figura 15: Brecha de energía calculada de 2.05 eV para la eritrina.

### 3. Cálculo de energía superficial

La energía superficial  $\sigma$  es la energía necesaria para romper el cristal. El cálculo se realiza al observar la energía asociada al proceso de corte es igual a la energía para crear las dos superficies (si el proceso es reversible). La energía por unidad de área requerida para la creación de la superficie corresponde a

$$\sigma = \frac{1}{A}[E_{bloque}^N - NE_{bulk}], \quad (31)$$

donde  $A$  corresponde al área superficial de las dos caras expuestas al vacío,  $E_{bloque}^N$  es la energía del bloque modelado,  $E_{bulk}$  es la energía del bulk y  $N$  es el número de bulks que conforman el bloque. En DFT es más natural expresar las energías superficiales como electronvoltios sobre Angstrom cuadrados ( $\text{eV}/\text{\AA}^2$ ) [42].

La energía del bulk utilizando la ecuación 31 es la forma estándar para el cálculo de energía superficial con métodos computacionales. En esta ecuación debe entenderse  $E_{bulk}$  como el bulk para el bloque, esto ya que se reporta divergencia del valor de energía al tomar el valor del calculo computacional del bulk [56]. Para ello, se debe calcular la energía del bulk como la pendiente de la gráfica *Energía del bloque en función del grosor del bloque* o equivalentemente *Energía del bloque en función del número de bloques*.

Otro método, sugerido por Boettger [56], tiene la ventaja que solo utiliza cantidades relacionadas con el bloque y a la vez evita el problema de la divergencia de la energía superficial. Para un bloque de  $N$  número de bulks, la energía superficial está dada por

$$\sigma = \frac{1}{2}(E_{bloque}^N - N\Delta E_N), \quad (32)$$

donde  $E_{bloque}^N$  es la energía del bloque y  $\Delta E_N = E_{bloque}^N - E_{bloque}^{N-1}$ .

## 4. Cálculo de energía de enlace

La energía de enlace se calcula cuando hay una adsorción química de un reactante sobre la superficie. La cantidad se puede definir como

$$E_{ads} = E_{ads+sup} - E_{ads(g)} - E_{sup}, \quad (33)$$

donde  $E_{ads+sup}$  corresponde a la energía del sistema (reactante adsorbido más bloque) menos  $E_{ads(g)}$  energía del reactante en estado gaseoso, menos  $E_{sup}$  energía total del bloque cristalino. Con ella se puede calcular la energía de adsorción del agua y de los intermedios.

Por otro lado, Bajdich *et al.* [16] indican que la diferencia de energía de los intermedios relativa a  $H_2O$  y  $H_2$  necesarias para cálculos de energía libre de Gibbs en el contexto de cálculos de DFT son:

$$\Delta E_{OH} = E(OH^*) - E(*) - [E(H_2O) - \frac{1}{2}E(H_2)],$$

$$\Delta E_O = E(O^*) - E(*) - [E(H_2O) - E(H_2)],$$

$$\Delta E_{OOH} = E(OOH^*) - E(*) - [2E(H_2O) - \frac{3}{2}E(H_2)].$$

Estos últimos son los utilizados por Dickens *et al.* [21] como descriptores primarios de la actividad catalítica.



# Resultados computacionales de los cristales eritrina y pakhomovskyita

# 1. Propiedades electrónicas del cristal de eritrina y pakhomovskyita

Los cristales de eritrina y pakhomovskyita son cristales isoestructurales; su principal diferencia se encuentra en el anión arsenato y fosfato. Estos cristales fueron sintetizados para su estudio como catalizadores en la separación del agua para OER [1, 12, 13]. Los cristales fueron analizados mediante difracción de rayos X en polvo, del cual se obtiene un archivo cristalográfico (*cif file*) como punto de partida de los cálculos computacionales. Las estructuras contienen 74 átomos en una celda monoclinica (ver figura 16) con parámetros de red mostrados en el Cuadro 1.

Cuadro 1: Parámetros de red de la celda monoclinica para la pakhomovskyita y eritrina obtenidos de difracción de rayos X en polvo.

Cristal	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Eritrina	10.251(3)	13.447(4)	4.764(1)	90	104.98(1)	90
Pakhomovskyita	10.021(3)	13.331(3)	4.673(2)	90	104.90(6)	90

Con el fin de disminuir la cantidad de átomos en la celda, se reestructura de una celda monoclinica a una triclinica, como se muestra en la figura 17. Esta nueva celda, propuesta por Pinto *et al.* [23], contiene 37 átomos. Con el fin de introducir la configuración de espín indicada por Grodzicki y Amthauer [2] posterior a la optimización de los parámetros del input, se trabaja con una celda duplicada en el eje c para generar la asignación contraria de espín en los átomos de cobalto de cada celda de 37 átomos. Como resultado, en la figura 18b se tiene una celda triclinica de 74 átomos.

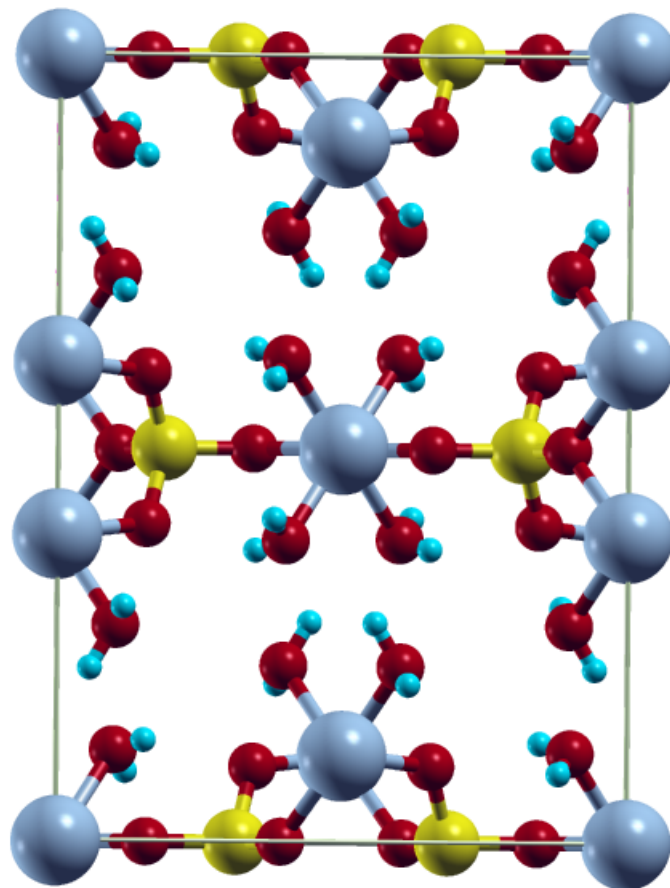


Figura 16: Celda convencional del cristal de pakhomovskyita obtenido de difracción de rayos X en polvo. Se muestra una estructura monoclinica de 74 átomos.

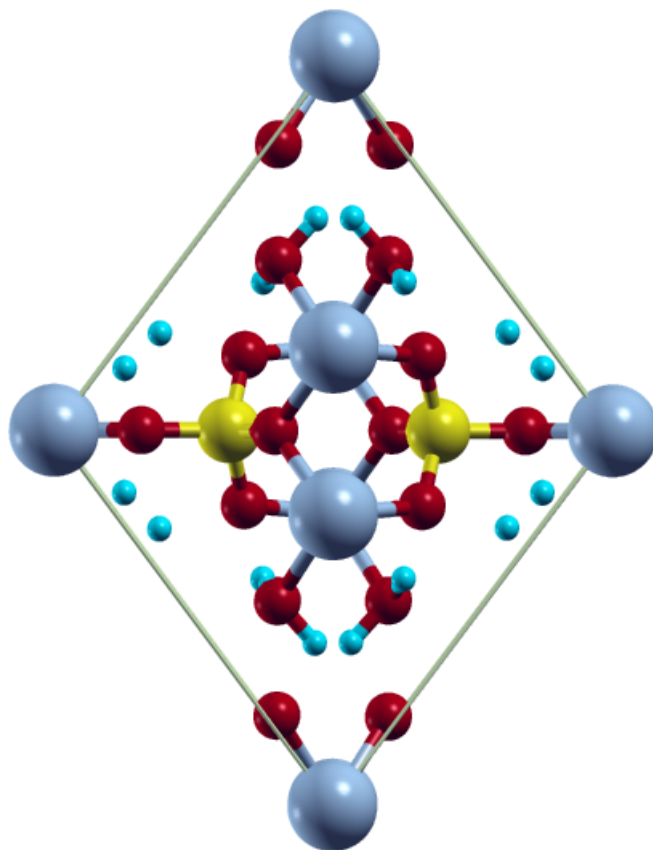
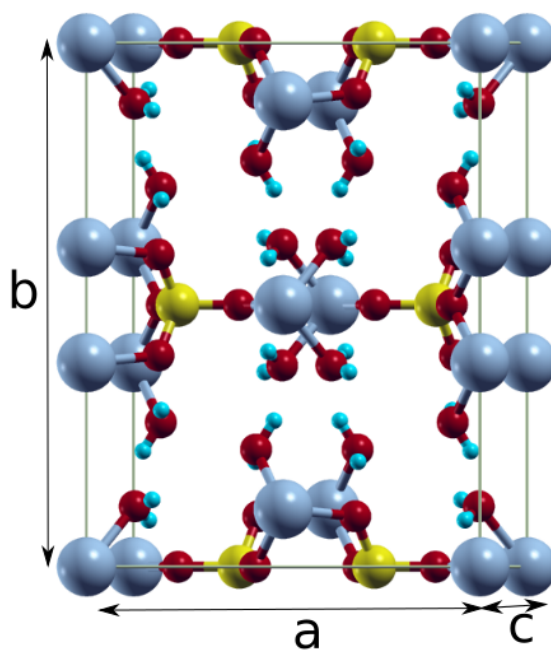
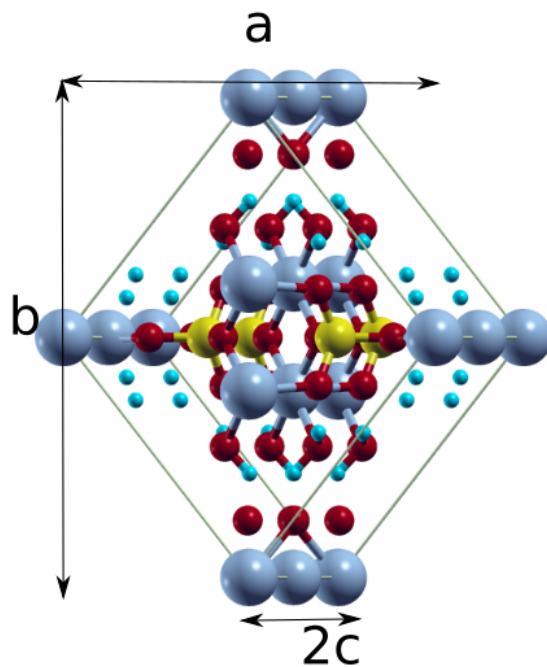


Figura 17: Celda primitiva del cristal de pakhomovskiyita obtenida modificando la estructura monoclnica a una estructura triclnica. Se muestra una estructura de 37 átomos.



(a) Celda monoclnica



(b) Celda triclfnica

Figura 18: Parámetros de red de la celda monoclnica y triclfnica.

Para desarrollar la descripción de las distintas características de átomos de la

estructura obtenidas, se utiliza las etiquetas de  $Co_1$ ,  $Co_2$ ,  $As$  o  $P$ ,  $O_1$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $O_{W1}$ ,  $O_{W2}$ ,  $H_{11}$ ,  $H_{12}$ ,  $H_{21}$  y  $H_{22}$  como se muestra en la figura 19. Los átomos de  $Co_1$  y  $Co_2$  tienen la misma orientación de momento magnético, siendo  $Co_1$  el átomo de cobalto conectado a oxígenos y  $Co_2$  un cobalto entrelazado con otro cobalto por dos puentes  $\mu\text{-oxo}$ . Los átomos  $O_1$ ,  $O_2$  y  $O_3$  hacen referencia a los oxígenos de la estructura del arseniato o fosfato. Por otra parte,  $O_{W1}$  y  $O_{W2}$  son dos oxígenos pertenecientes a las aguas estructurales.

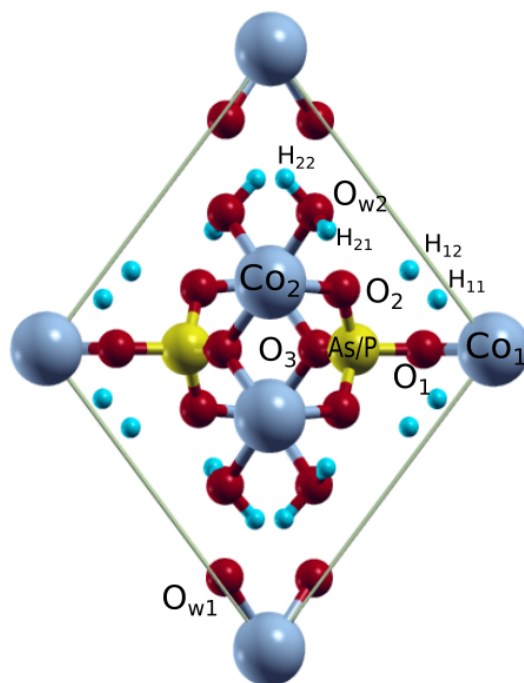


Figura 19: Átomos de la celda analizadas.

### 1.1. Detalles computacionales

Las propiedades electrónicas se obtuvieron del programa Quantum ESPRESSO [50], el cual utiliza la teoría del funcional de la densidad, pseudopotenciales y

ondas planas. Mediante el uso de la librería *PSlibrary* se obtienen los pseudopotenciales de partida para la modelación computacional. Se utiliza un pseudopotencial tipo *Ultrasoft* (USPP) y un funcional tipo Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) para los cálculos. Los pseudopotenciales utilizados y los electrones de valencia contenidos en cada pseudopotencial se muestran en el Cuadro 2. Los pseudopotenciales reducen el número de electrones del átomo, de manera que el átomo de cobalto tiene 27 electrones y el pseudopotencial del cobalto utilizado tiene 17 electrones; el arsénico tiene 33 electrones, el fósforo tiene 15 electrones y sus pseudopotenciales tiene 5 electrones de valencia; el oxígeno tiene 8 electrones y el pseudopotencial 6 electrones, y por ultimo, el hidrógeno tiene 1 electrón de valencia.

Cuadro 2: Electrones de valencia contenido en cada pseudopotencial utilizado en los cálculos computacionales.

Átomo	Pseudopotencial*	Electrones de valencia	Configuración
Cobalto	Co.pbe-spn-rrkjus_psl.0.3.1.UPF	17	$3s^2 4s^2 3p^6 3d^7$
Arsénico	As.pbe-n-rrkjus_psl.0.2.UPF	5	$4s^2 4p^3$
Fósforo	P.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF	5	$3s^2 3p^3$
Oxígeno	O.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF	6	$2s^2 2p^4$
Hidrógeno	H.pbe-rrkjus_psl.0.1.UPF	1	$1s^1$

\*Tomados de *PSlibrary*

Los funcionales PBE son funcionales tipo *generalized gradient approximation* (GGA), estos funcionales predicen adecuadamente las longitudes de enlace [23]. Además, este tipo de funcional es ampliamente utilizado en estudio teóricos de la adsorción de los intermedios de reacción sobre la superficie en catalizadores para la separación de agua, específicamente (foto)electrocatalizadores, en conjunto con la aproximación DFT + U para compuestos con iones de metales de transición [57]. En el caso de la vivianita paramagnética [23], se compara el pseudopotencial híbrido y PBE+U(4 eV), mostrando resultados similares y un ahorro computacional al utilizar la U de Hubbard adecuada para generar el *band gap* de 3.2 eV.

Los pseudopotenciales pueden describir apropiadamente propiedades electrónicas de los materiales, pero se debe realizar una optimización del input para la convergencia de la energía. Con la intención de comparar propiedades electrónicas de ambas estructuras cristalinas, los valores de la optimización para el input deben ser las mismas.

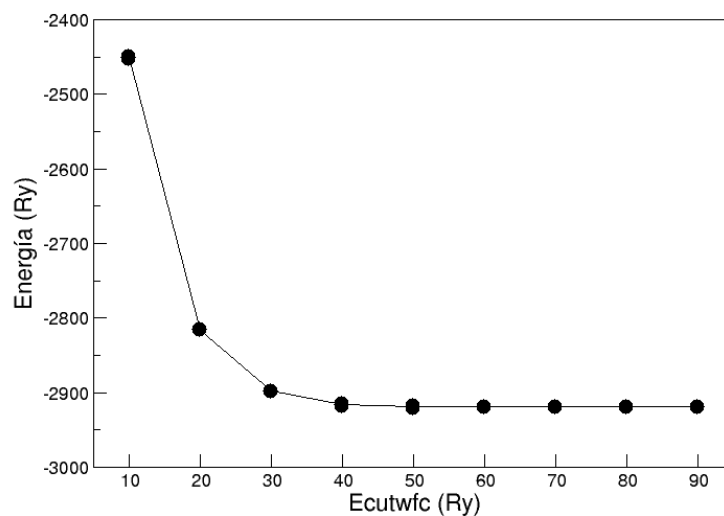
### Optimización de corte de energía cinética

Se optimiza el corte de energía cinética para la función de onda (*ecutwfc*) y para la densidad de carga y potencial (*ecutrho*). Se recomienda que *ecutrho* sea de 8 a 12 veces mayor que *ecutwfc* para pseudopotenciales *Ultrasoft*, en este trabajo se toma  $ecutwfc = 10 * ecutrho$ . La curva de energía en función del parámetro *ecutwfc* es mostrada en la figura 20. Se observa una convergencia de energía conforme se incrementa el parámetro, y a la vez, hay un incremento del tiempo computacional para la finalización del cálculo. De la figura 20 se toman como valores óptimos para la convergencia de energía un  $ecutwfc = 50$  Ry y  $ecutrho = 500$  Ry.

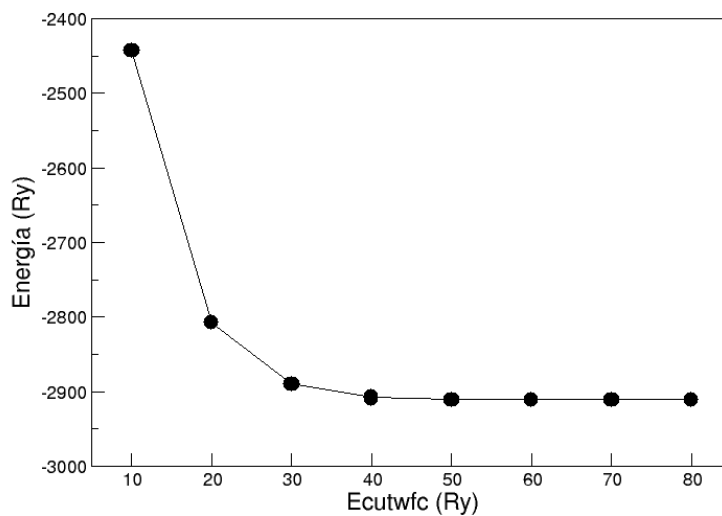
### Optimización de los puntos k

Los puntos k en el input corresponde a un conjunto de puntos en espacio recíproco necesario para cálculos que requieran integración, como la densidad de estados [42]. Para la optimización de los puntos k se utiliza la opción *automatic* donde genera una rejilla automática utilizando el método *Monkhorst-Pack*. Para la optimización de los puntos k se procede a incrementar la rejilla 1 1 1 con un offset de 0 0 0. La figura 21 muestra la convergencia de energía para un incremento en los puntos k. El valor óptimo escogido corresponde a  $3 \times 3 \times 3$ .



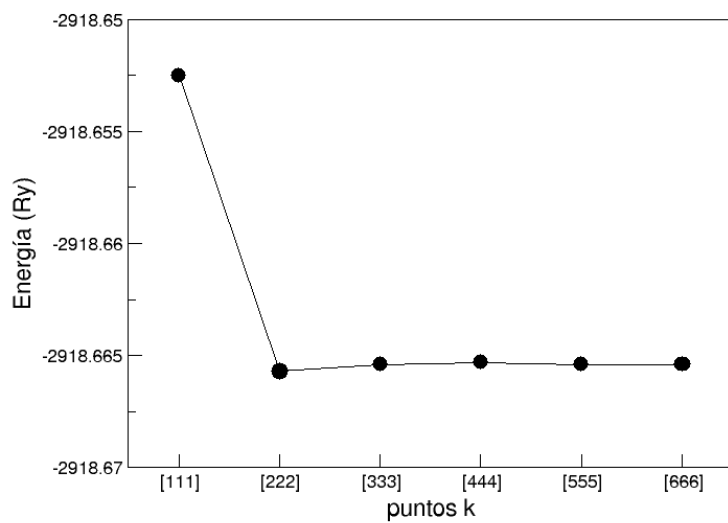


(a) Eritrina

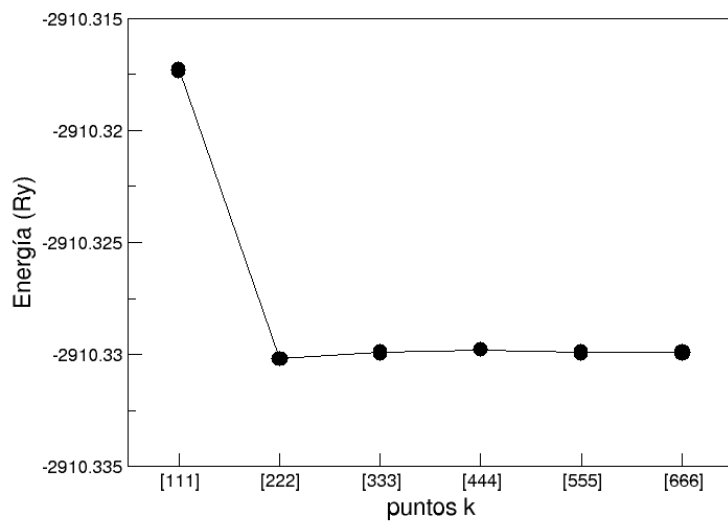


(b) Pakhomovskyita

Figura 20: Gráficas de optimización de corte de energía cinética para la (a) eritrina y (b) pakhomovskyita. Se observa una convergencia de energía conforme se incrementa el parámetro  $ecutwfc$ , siendo  $ecutwfc = 50$  Ry el parámetro escogido.



(a) Eritrina



(b) Pakhomovskyita

Figura 21: Gráficas de optimización de los puntos k para la (a) eritrina y (b) pakhomovskyita. Se observa una convergencia de energía conforme se incrementa los puntos k, siendo 3 3 3 el parámetro escogido.

### Optimización de la U de Hubbard

Se introduce la polarización de espín en cada capa de la celda para provocar un estado antiferromagnético del cristal y se optimiza el valor de U de Hubbard para poder predecir adecuadamente el *band gap* de 2.06 eV para la pakhomovskiyta y de 2.05 eV para la eritrina. A cada cristal se realiza una relajación de la celda para diferentes valor de U en los átomos de cobalto, luego se realiza un cálculo autoconsistente y la densidad de estados para determinar el *band gap* generado con la U propuesta. Los parámetros de red resultantes de la relajación de la celda para valores de U de Hubbard de 2.1 eV, 2.2 eV y 2.3 eV son mostrados en el Cuadro 4 y el Cuadro 3; estos muestran ser similares. Para implementar DFT+U se procede a tomar el parámetro *Hubbard\_U* como 2.2 eV para ambos cristales.

Cuadro 3: Parámetros de red y *band gap* de la eritrina.

	U	Band gap (eV)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)
Tauc plot		2.05				
Cif file			10.251(3)	13.447(4)	4.764(1)	104.98(1)
Handbook [29]			10.251(3)	13.314(3)	4.670(3)	105.02(2)
	2.1	1.985	10.3092	13.1740	4.7610	105.347
	2.2	2.068	10.2746	13.1574	4.7435	105.249
	2.3	2.156	10.2746	13.1904	4.7650	105.368

Cuadro 4: Parámetros de red y *band gap* de la pakhomovskiyta.

	U	Band gap (eV)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)
Tauc plot		2.06				
Cif file			10.021(3)	13.331(3)	4.673(2)	104.90(6)
Handbook [29]			10.034(4)	13.314(3)	4.670(3)	105.02(2)
	2.1	1.817	10.0826	13.0379	4.6912	105.081
	2.2	1.929	10.0730	13.0471	4.6786	105.024
	2.3	2.044	10.1051	13.0814	4.6914	105.166

El procedimiento realizado se clasifica como semiempírico, en el cual se utiliza un observable físico como referencia; este puede ser el *band gap* o la energía de

reducción o de oxidación [57]. Como se indicó en la metodología, se obtiene experimentalmente los valores de 2.06 eV para la pakhomovskiyta y de 2.05 eV para la eritrina utilizando el método de Tauc de cristales en polvo. La literatura referente a métodos computacionales sugiere una serie de valores de  $U$  de Hubbard para el caso del cobalto, por ejemplo, para el caso de la perovskita  $LaCoO_3$  se utilizó el valor de 3.3 eV en el programa Viena Ab-initio Simulation Package (VASP) [58], valores de 4.4 eV y 6.7 eV para iones  $Co^{+2}$  y  $Co^{+3}$  en  $Co_3O_4$  calculadas a partir la aproximación de respuesta lineal (*linear response approach*) utilizando el programa Quantum ESPRESSO [59]. Los valores dependen del compuesto y de el programa computacional usado, es por ello que se debe personalizar al cristal en estudio. La utilización de la aproximación de respuesta lineal es un método teórico para el cálculo de la  $U$  de Hubbard [60], pero consume muchos recursos computacionales, es por ello que se implementó el procedimiento semiempírico.

## 1.2. Parámetros de red y distancias atómicas

Se realiza un estudio considerando las energías de bulk con la aproximación de DFT+U y considerando las dispersiones de Van del Waals debido a que la estructura presenta puentes de hidrógeno en el plano *ac*. Utilizando la aproximación propuesta por Grimme [61], DFT-2D ajusta el rango de corto alcance del funcional GGA para la presencia de correcciones de largo alcance [62]. En el Cuadro 5 se muestra los resultados de la energía del bulk de los cristales, donde la consideración de las interacciones de van de Waals disminuye la energía del sistema.

Cuadro 5: Energías del bulk de los cristales con las diferentes aproximaciones utilizadas.

	DFT+U	DFT+U+vdW
Eritrina	-2937.73804285 Ry	-2938.30678185 Ry
Pakhomovskyita	-2928.22904105 Ry	-2928.77280048 Ry

Utilizando los valores óptimos para la convergencia de energía, los parámetros de red obtenidos se muestran en el Cuadro 6, estos valores concuerdan con los valores indicados en el archivo *cif*. En el caso de la aproximación DFT+U el parámetro  $a$  incrementa, el parámetro  $b$  disminuye. La aproximación DFT+U+vdW muestra parámetros de red más cercanos a los indicados en el archivo *cif*, a excepción de una disminución del parámetro  $c$ . Destaca la cercanía del valor del ángulo  $\beta$  utilizando DFT+U+vdW con respecto a los mostrados en el Cuadro 1. Con estos datos se determina que DFT+U+vdW describe mejor ambos sistemas cristalinos.

Cuadro 6: Parámetros de red calculados.

Cristal	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)
Eritrina (DFT+U)	10.3381	13.2157	4.7725	105.423
Eritrina (DFT+U+vdW)	10.2405	12.8644	4.7293	105.077
pakhomovskyita (DFT+U)	10.0863	13.0625	4.6851	105.060
pakhomovskyita (DFT+U+vdW)	9.9862	12.7455	4.6513	104.922

Las distancias entre los distintos átomos de los cristales se reportan en el Cuadro 7. Las principales diferencias se observan en los cobaltos y fosfatos o arsenatos. Las distancias de los oxígenos y los cobaltos son similares, la diferencia es de un orden de magnitud de  $0.01 \text{ \AA}$ . La eritrina posee una celda unidad mayor, y esto se ve reflejado en las distancias entre los cobaltos  $Co_2$  y el tamaño de los aniones fosfatos y arsenatos. Las estructuras de fosfato y arseniato muestran distancias muy similares a las reportadas en la literatura. Para el fosfato, la distancia promedio entre el fósforo y el oxígeno en la pakhomovskyita es de  $1.559 \text{ \AA}$ , cercano

a 1.53 Å reportado de aniones fosfato en solución acuosa [63]. De igual forma, la distancia promedio entre el arsénico y los oxígenos es de 1.744 Å, cercano a 1.78 Å reportado en iones arseniato en solución acuosa [64].

Cuadro 7: Distancias atómicas de los cristales de eritrina y pakhomovskyita utilizando DFT+U+vdW.

Referencia	Distancia (Å) (Eritrina)	Distancia (Å) (Pakhomovskyita)
$Co_2-Co_2$	3.1482	2.9563
$Co_2-O_3$	2.0738	2.0826
$Co_2-O_2$	2.1006	2.1208
$Co_2-O_{W2}$	2.0948	2.0889
$Co_1-O_1$	2.0263	2.0290
$Co_1-O_{W1}$	2.1740	2.1645
$O_1-AS/P$	1.7582	1.5761
$O_2-AS/P$	1.7429	1.5547
$O_3-AS/P$	1.7310	1.5475

### 1.3. Propiedades electrónicas del bulk

Las propiedades electrónicas del bulk de eritrina y pakhomovskyita fueron obtenidas para reproducir el *band gap* de  $\sim 2$  eV mostrado en la densidad de estados de los cristales. Se calcula la densidad de estados, densidad de estados proyectada por orbital, la estructura de bandas, cargas de Löwdin, cargas de Bader, estados de oxidación y superficies de densidad de carga utilizando los programas de post procesamientos disponible en la suite de Quantum ESPRESSO.

#### 1.3.1. Densidad de estados

Mediante el programa *projwfc.x* se obtiene la densidad de estados total y proyectada por orbital de los átomos que conforman los cristales de eritrina y pakhomovskyita. La densidad de estados total de la eritrina se presentan en la figura 22a y de la pakhomovskyita en la figura 22b, donde se muestra la existencia de un *band*

*gap* de 2.0596 eV y 1.9277 eV respectivamente. La configuración antiferromagnética de los cristales se muestra en la densidad de estados al tener una simetría en los estados disponibles por energía tanto para espines up y down mostradas por el color negro y azul respectivamente. La densidad de estados acumulada por átomo para la eritrina se muestra en la figura 23a y para la pakhomovskiyta en la figura 23b. En esta se observa que la mayor contribución a la densidad de estados total corresponde átomos de cobalto y en segundo lugar a los átomos de oxígeno. Los átomos de arsénico o fósforo e hidrógeno no contribuyen de manera significativa a la forma de la densidad de estados total.

Para analizar la contribución de los átomos de manera más detallada, se procede a examinar la densidad de estados proyectada por orbital de los átomos indicados en la figura 19; por simetría de la estructura, la densidad de estados de estos átomos debe ser igual para los demás átomos colocados en posiciones equivalentes. La densidad de estados para los orbitales  $d$  del cobalto en la posición uno,  $Co_1$ , se muestra en la figura 24 y la densidad de estados para los orbitales  $d$  del cobalto en la posición dos,  $Co_2$ , se muestra en la figura 25.

En la figura 24 el orbital  $d$  del cobalto  $Co_1$  presenta dos picos importantes alrededor de -1.25 eV y un pico alrededor de +1.1 eV. La figura 25a muestra dos picos solapados por debajo del nivel de Fermi alrededor de -1.1 eV, y un pico en +1.4 eV sobre el nivel de Fermi. La densidad de estados proyectada del orbital  $d$  de la pakhomovskiyta en la figura 25b muestra diferencias en cuanto a la posición de los picos. El pico debajo del nivel de Fermi está bien definido aproximadamente en -1.0 eV, de igual forma, sobre el nivel de Fermi hay un pico bien definido en +1.3 eV.

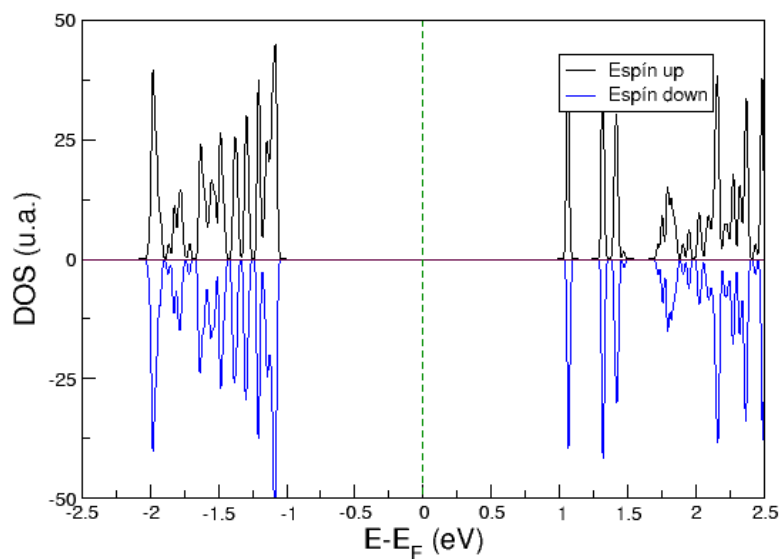
Los niveles más cercanos al nivel de Fermi son mayormente dados por los cobaltos: la densidad de estados de  $Co_1$  es muy similar entre ambos, y la densidad

del estado  $Co_2$  difiere en cuanto a la distribución de los picos. Además,  $Co_2$  presenta mayor cantidad de estados disponibles sobre el nivel de Fermi en el caso de la eritrina comparado con la pakhomovskiyita.

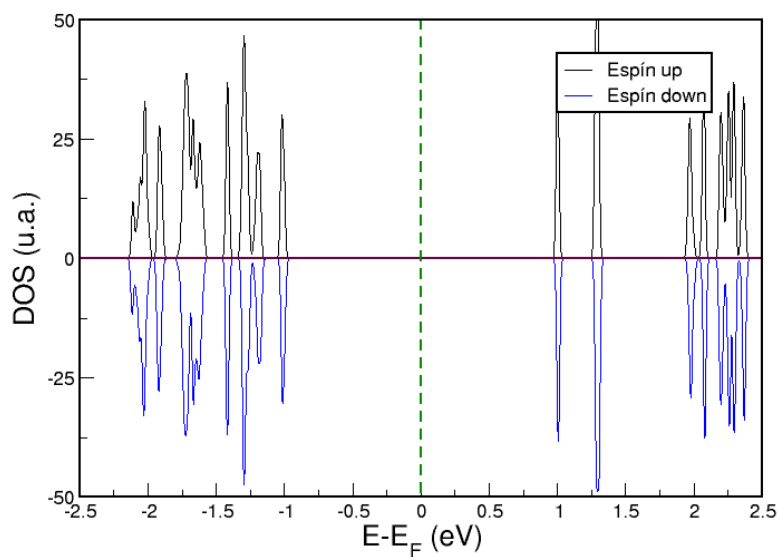
El detalle de los orbitales  $d$  de cada cristal se muestra en la figura 26 y la figura 27. La diferencia encontrada está en un movimiento rígido de los picos de los orbitales  $d$ , estos movimientos se asocian a la posición de los ligandos que comprimen los orbitales  $d$  dando como resultado un aumento en la energía del orbital comprimido [65]. Para el cobalto  $Co_1$ , la composición de los picos de este orbital son iguales para ambos cristales. De mayor a menor contribución en energía está el orbital  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  y  $d_{xy}$  para el pico debajo del nivel de Fermi, y los orbitales sobre el nivel de Fermi presentan un único pico, compuesto por  $d_{yz}$  y  $d_{xy}$ . La posición de los pico está localizados en diferentes posiciones en los cristales, de tal forma debajo del nivel de Fermi, un pico está en -1.2 eV el otro en -1.29 eV para la eritrina y para la pakhomovskiyita en -1.3 eV y -1.44 eV, siendo los picos de la pakhomovskiyita más internos que la eritrina. Sobre el nivel de Fermi, el pico se encuentra en 1.07 eV y 0.99 eV para la eritrina y pakhomovskiyita respectivamente.

El cobalto  $Co_2$  tiene una composición de los picos diferente al  $Co_1$ , pero igual para ambos cristales. De mayor a menor contribución en energía está el orbital  $d_{z^2} = d_{x^2-y^2} = d_{xz}$  y  $d_{xy} = d_{yz}$  para el pico debajo del nivel de Fermi, y los orbitales sobre el nivel de Fermi presentan uno y dos picos compuestos por  $d_{xz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ . La posición de los pico está localizados en diferentes posiciones en los cristales, de tal forma debajo del nivel de Fermi, un pico está en -1.07 eV el otro en -1.09 eV para la eritrina y para la pakhomovskiyita en -1.04 eV y -1.2 eV, siendo los picos de la pakhomovskiyita más internos que la eritrina. Sobre el nivel de Fermi, los picos se encuentran en 1.33 eV y 1.43 eV, y un pico en 1.28 eV para la eritrina y pakhomovskiyita respectivamente.



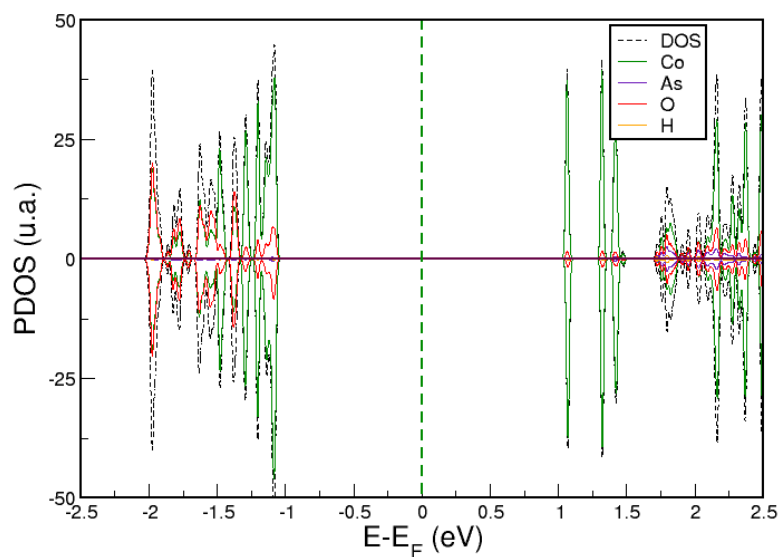


(a) Densidad de estados total de la eritrina

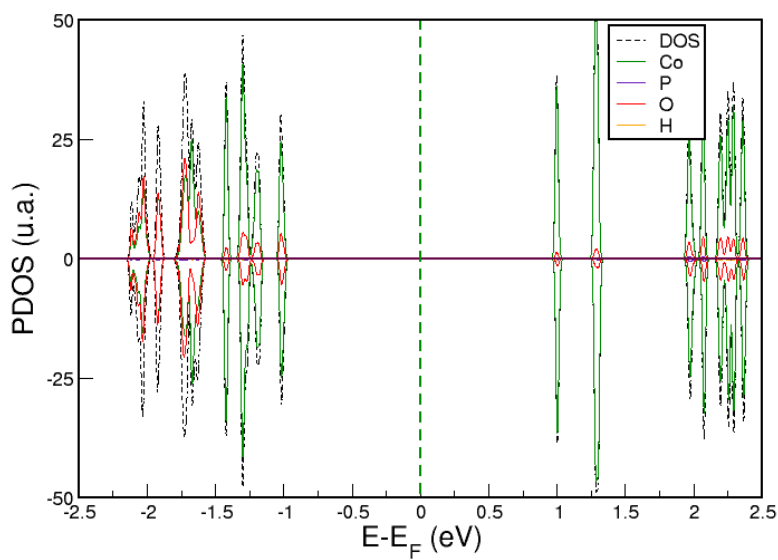


(b) Densidad de estados total de la pakhomovskiyta

Figura 22: Densidad de estados total para la (a) eritrina y (b) pakhomovskiyta. La simetría entre espín up (negro) y espín down (azul) indica una configuración antiferromagnética.

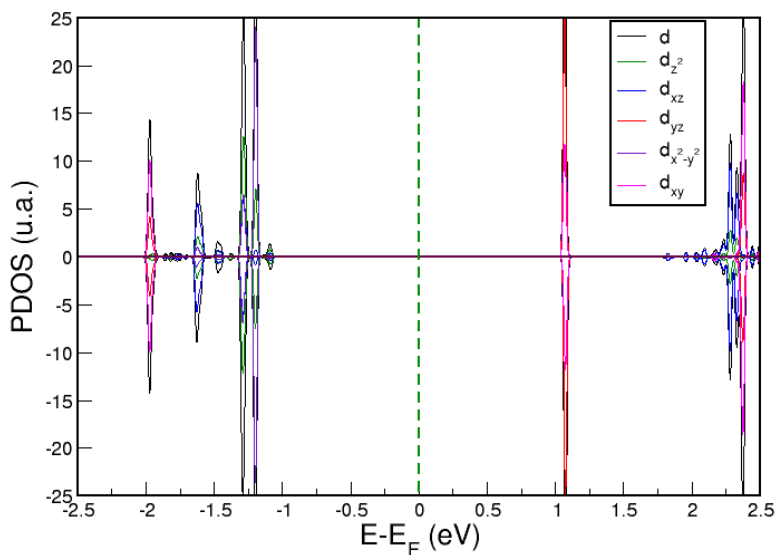


(a) Densidad de estados proyectada por átomo para la eritrina.

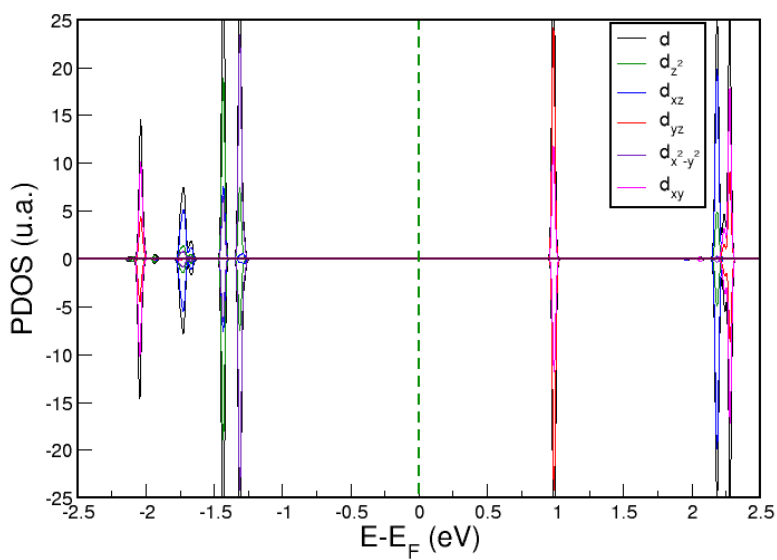


(b) Densidad de estados proyectada por átomo para la pakhomovskiyta

Figura 23: Densidad de estados proyectada por átomo para la (a) eritrina y (b) pakhomovskiyta. Los átomos de cobalto y oxígenos de las estructuras contribuyen mayormente a la densidad de estados total.

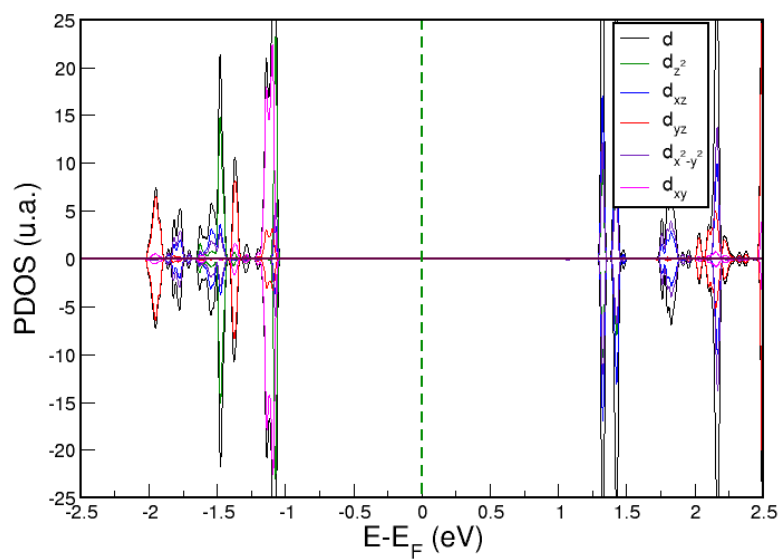


(a) Densidad de estados proyectada del orbital  $d$  de  $Co_1$  en la eritrina.

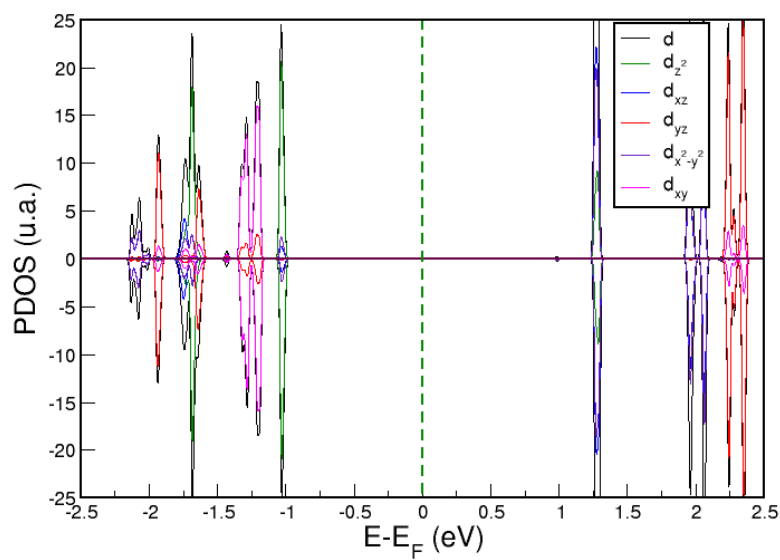


(b) Densidad de estados proyectada del orbital  $d$  de  $Co_1$  en la pakhomovskiyta

Figura 24: Densidad de estados proyectada del orbital  $d$  para el átomo de cobalto  $Co_1$  en la (a) eritrina y (b) pakhomovskiyta.



(a) Densidad de estados proyectada del orbital  $d$  de  $Co_2$  en la eritrina



(b) Densidad de estados proyectada del orbital  $d$  de  $Co_2$  en la pakhomovskiyta

Figura 25: Densidad de estados proyectada del orbital  $d$  para el átomo de cobalto  $Co_2$  en la (a) eritrina y (b) pakhomovskiyta.

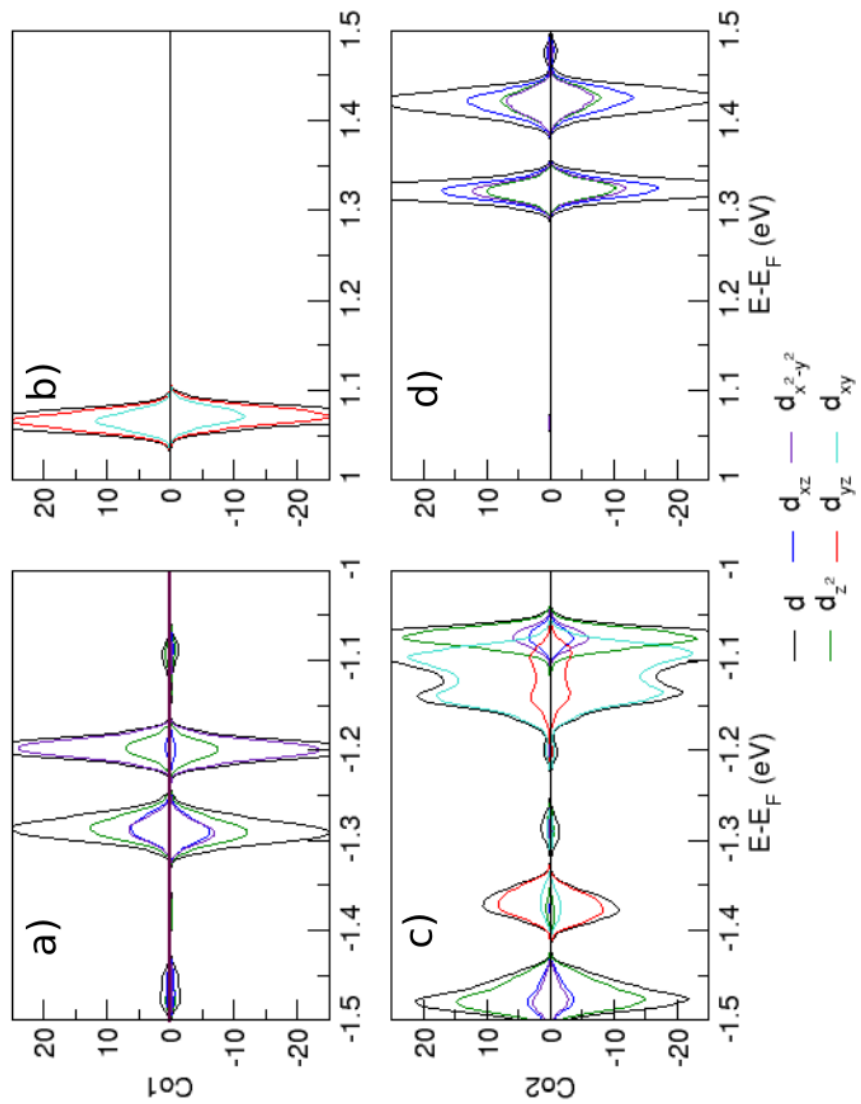


Figura 26: Densidad de estados proyectada del orbital  $d$  para el átomo de cobalto  $Co_1$  y  $Co_2$  en la eritrina. Las figuras a) y c) muestra la densidad de estados debajo del nivel de Fermi y las figuras b) y d) sobre el nivel de Fermi del  $Co_1$  y  $Co_2$  respectivamente.

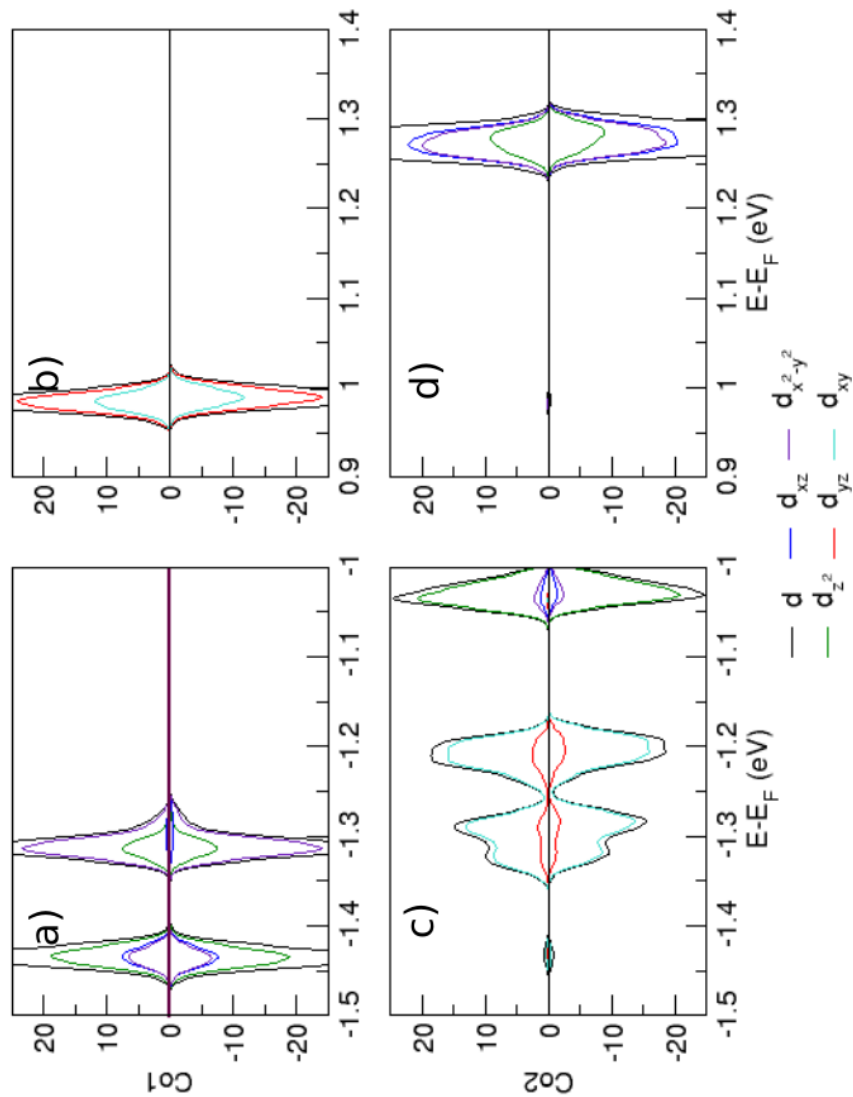


Figura 27: Densidad de estados proyectada del orbital  $d$  para el átomo de cobalto  $Co_1$  y  $Co_2$  en la pakhomovskiyite. Las figuras a) y c) muestra la densidad de estados debajo del nivel de Fermi y las figuras b) y d) sobre el nivel de Fermi del  $Co_1$  y  $Co_2$  respectivamente.

### 1.3.2. Estructura de bandas

La estructura de bandas de los cristales de eritrina y pakhomovskiyite fueron obtenidas utilizando el post procesamiento mediante un cálculo tipo *bands*, seleccionando el camino en el espacio recíproco mediante la herramienta de visua-

lización *XCrySDen*. Debido a la estructura triclínica de los cristales, se sigue un camino de puntos  $k$  en la zona de brillouin para la celda mostrada en la figura 28, que consiste en segmentos separados entre los puntos especiales siguiendo el siguiente camino [66]:  $X - \Gamma - Y|L - \Gamma - Z|N - \Gamma - M|R - \Gamma$ .

La estructura de bandas de la eritrina y pakhomovskyita se muestra en la figura 29. Ambos cristales muestran un *band gap* indirecto, igual al reportado para la vivianita ferrosa [23]. El máximo de la banda de valencia cae en el punto  $L$  para ambas estructuras. En los caminos  $X - \Gamma - Y$  y  $N - \Gamma - M$  hay simetría respecto al punto  $\Gamma$ , siendo los extremos los puntos mínimos con respecto al nivel de Fermi en la banda de conducción. La estructura de bandas muestra concordancia con los picos encontrados en la densidad de estados de la figura 23, siendo los orbitales  $d$  de los cobaltos los más cercanos al nivel de Fermi.

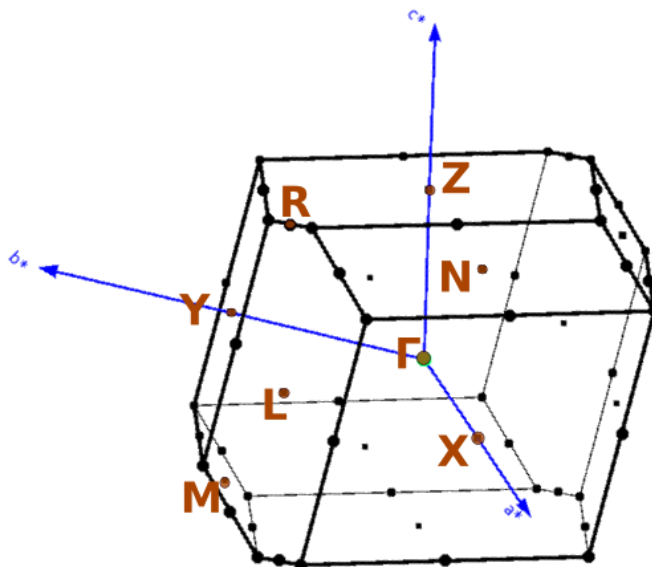
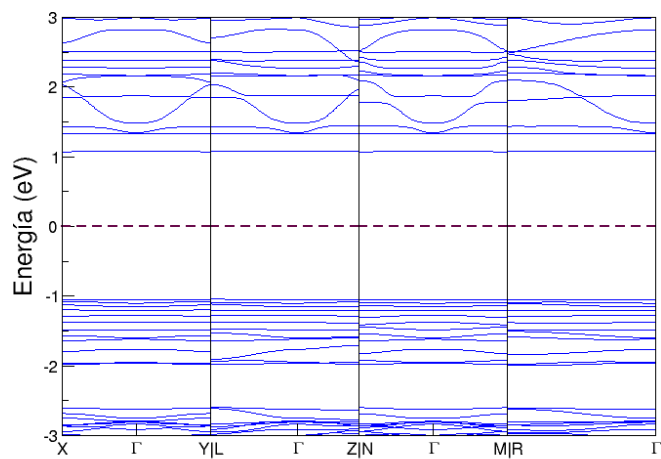
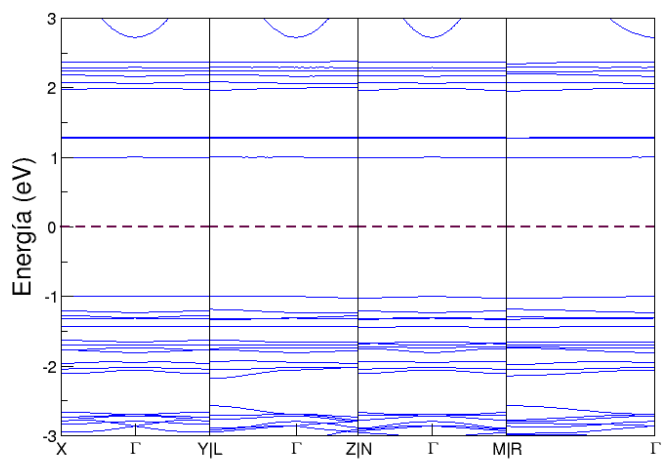


Figura 28: Puntos especiales para el camino de puntos  $k$ .



(a) Eritrina



(b) Pakhomovskyita

Figura 29: Estructura de bandas para la (a) eritrina y (b) pakhomovskyita.



### 1.3.3. Cargas de Löwdin y cargas de Bader

Las cargas de Löwdin corresponde a la asignación de una carga electrónica relacionada con la carga contenida en los orbitales del átomo [52]. La obtención de carga de Löwdin es posible mediante un post procesamiento usando el programa *projwfc.x*. Por otra parte, las cargas de Bader corresponde a la asignación de carga mediante el criterio de superficies de flujo cero en la densidad electrónica [53], este cálculo es posible realizarlo mediante los programas *pp.x* y *bader*. El estado de oxidación para la eritrina y pakhomovskiyta se muestran en los Cuadros 8 y 9 respectivamente.

Teóricamente, los átomos de cobaltos tienen un estado de oxidación de +2, el oxígeno -2, el fósforo y arsénico de +5 y el hidrógeno de +1 en las estructuras, sin embargo hay que considerar que la carga está deslocalizada en el espacio real [52] y los dos distintos métodos de análisis de carga utilizados generen diferentes resultados por su definición descrita anteriormente. Los estados de oxidación obtenidos muestran similitudes en cuanto al metal cobalto en ambas estructuras. Los oxígenos muestra diferencias importantes entre las cargas de Löwdin y cargas de Bader, en todos los casos gana electrones de átomos vecinos, pero hay diferencias notables entre los dos métodos. Los hidrógenos pierden electrones, sin embargo también hay diferencias entre la asignación de electrones por ambos métodos. Analizando los átomos vecinos del agua, los electrones de los hidrógenos son compartidos con los oxígenos de las aguas, esto en concordancia con los enlaces covalentes presente en las moléculas de agua. La posición del agua con respecto al metal hace suponer un enlace iónico entre un ion y una molécula [67]; debido a el estado de oxidación del cobalto atraería el polo negativo de la molécula del agua. A la vez, el polo positivo se vería atraída por los iones negativos, tal como lo muestran las estructuras.

Cuadro 8: Cargas y estados de oxidación de los átomos de la eritrina usando el análisis de carga de Löwdin y de Bader.

Átomo	Carga	Löwdin		Bader	
		Carga	Estado de oxidación	Carga	Estado de oxidación
$C_{O_1}$	17	15.78	1.22	15.72	1.28
$C_{O_2}$	17	15.70	1.30	15.62	1.38
$As$	5	3.20	1.80	0.082	4.92
$O_{W_1}$	6	6.70	-0.69	7.39	-1.39
$O_{W_2}$	6	6.71	-0.71	7.37	-1.36
$O_1$	6	6.81	-0.81	7.72	-1.72
$O_2$	6	6.79	-0.79	7.75	-1.75
$O_3$	6	6.86	-0.86	7.76	-1.76
$H_{11}$	1	0.63	0.37	0.35	0.65
$H_{12}$	1	0.61	0.39	0.24	0.76
$H_{21}$	1	0.62	0.38	0.31	0.69
$H_{22}$	1	0.63	0.37	0.31	0.69

Con respecto al ion fosfato y arsenato, el estado de oxidación teórico es de -3. Al sumar los estados de oxidación se encuentra que para el caso del fosfato, su estado de oxidación por cargas Löwdin es de -1.39 y por cargas de Bader de -2.13. De igual forma, el arsenato presenta un estado de oxidación por cargas Löwdin es de -1.45 y por cargas de Bader de -2.45. En ambos casos el estado de oxidación a partir de cargas de Bader se acerca al valor teórico, sin embargo, la utilización de pseudopotenciales simplifica el potencial atómico y esto puede generar las diferencias mostradas.

#### 1.3.4. Densidad de carga

Observar la densidad de carga en la estructura permite comprender mejor la asignación de la carga mostrada en el Cuadro 8 y 9. El análisis de la densidad de carga se realizará a partir de las imágenes de distribución de carga espacial y de las imágenes de la función de localización electrónica (ELF por sus siglas en ingles).

Cuadro 9: Cargas y estados de oxidación de los átomos de la pakhomovskiyita usando el análisis de carga de Löwdin y de Bader.

Átomo	Carga	Löwdin		Bader	
		Carga	Estado de oxidación	Carga	Estado de oxidación
$Co_1$	17	15.77	1.23	15.71	1.29
$Co_2$	17	15.69	1.31	15.61	1.39
$P$	5	2.98	2.02	0.00	5.00
$O_{W1}$	6	6.69	-0.69	7.70	-1.70
$O_{W2}$	6	6.71	-0.71	7.44	-1.44
$O_1$	6	6.83	-0.83	7.75	-1.75
$O_2$	6	6.82	-0.82	7.78	-1.78
$O_3$	6	6.88	-0.88	7.79	-1.79
$H_{11}$	1	0.63	0.37	0.00	1.00
$H_{12}$	1	0.61	0.39	0.27	0.73
$H_{21}$	1	0.61	0.39	0.34	0.66
$H_{22}$	1	0.63	0.37	0.20	0.80

La obtención de estas es posible mediante el programa de postprocesamiento *pp.x*. Los archivos *.cube* obtenidos tienen información de toda la celda, por lo que se realiza una selección de imágenes para el análisis de los enlaces.

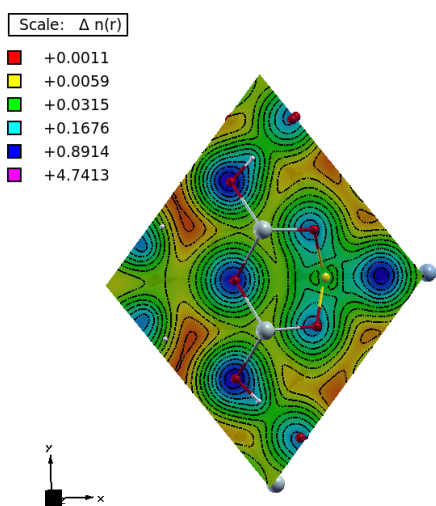
Una forma intuitiva de analizar los enlaces es a través de los mapas topológicos ELF, el cual da información sobre el enlace (enlace covalente, enlace metálico, enlace iónico o de Van der Waals), la ubicación del enlace, la estructura atómica del sistema, los pares de electrones y la fuerza del enlace mediante la integración de la densidad electrónica de la región ELF [68]. La función de localización electrónica se define como la densidad de probabilidad de encontrar otro electrón cerca del electrón de referencia con el mismo espín [68]. El valor ELF,  $n(r)$ , es adimensional e involucra un intervalo de valores entre 0 y 1;  $0 < n(r) < 1$ . El valor de 1 corresponde a una localización perfecta es representado por el color morado en las figuras, y el valor de 0.5 corresponde a electrones deslocalizados o gas de electrones es representado por las zonas de transición entre cian y verde en las

figuras [69]. En termino de intervalos, cuando  $n(r) > 0.7$ , entonces los electrones se caracterizan como localizados, lo que significa, por ejemplo, que hay regiones centrales o de enlace o pares solitarios. Cuando  $0.7 < n(r) < 0.2$  la localización del electrón es similar a la del electrón-gas y es característica de los enlaces metálicos, y para valores muy bajos se consideran que no hay intercambio de electrones, correspondiente con enlaces iónicos y de Van der Waals [68].

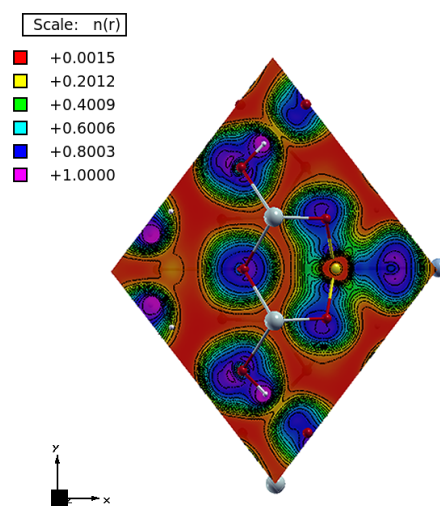
En la figura 30, se muestra la distribución de carga y ELF de ambos cristales, donde la superficie tiene la presencia de 6 oxígenos; dos del agua, una del puente  $\mu$ -oxo y tres del ion arsenato o fosfato. En azul se observa la localización de los oxígenos de la izquierda, sin embargo, en la izquierda, se observa la existencia de un enlace covalente para los fosfatos y arsenatos. El centro, el ion fósforo o arsénico, no muestra carga debido al efecto del pseudopotencial [68]. Para la figura 31 se muestra claramente localizados los iones cobalto, y no intercambio de iones entre un cobalto con su alrededor, por lo que las interacciones son iónicas o de van de Waals. Finalmente las figuras 32 y 33 se ve claramente los enlaces covalentes entre los iones arsénico y fósforo con los oxígenos, y de las aguas, pero no hay enlace de estos con los cobaltos.

Las imágenes de distribución de carga y ELF muestran los mismos patrones en la eritrina y pakhomovskiyta. Con base en las imágenes ELF se observa:

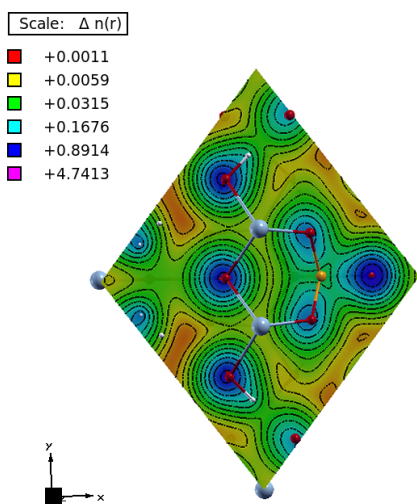
1. La existencia de enlaces covalentes entre los oxígenos y los iones fósforo y arsénico.
2. Los arsenatos y fosfatos forman enlaces iónicos con los cobaltos.
3. Los cobaltos no se enlazan entre sí.
4. Las aguas estructurales no presentan enlaces covalentes con los cobaltos, sino iónicos o de van der Waals.



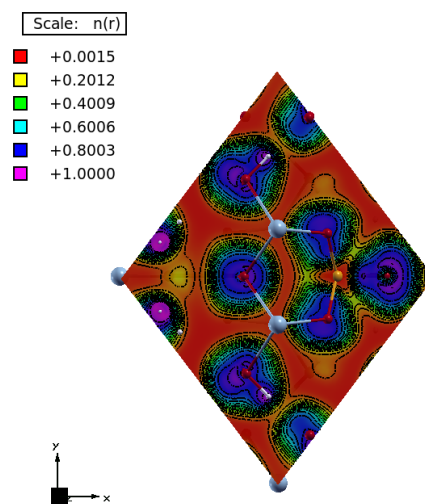
(a) Distribución de densidad de carga de eritrina.



(b) ELF de la eritrina.

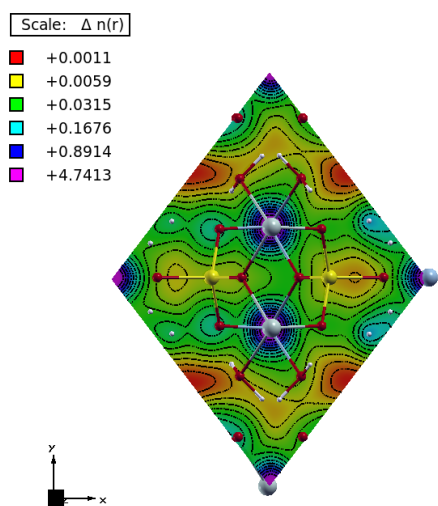


(c) Distribución de densidad de carga de pakhomovskiyta.

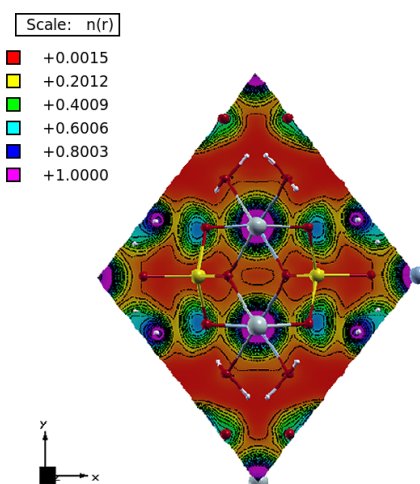


(d) ELF de la pakhomovskiyta

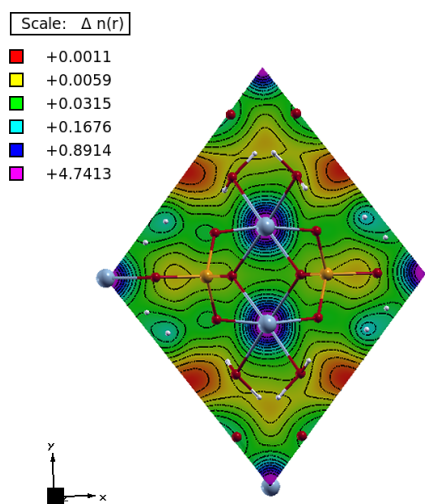
Figura 30: Densidad electrónica y ELF de la eritrina y pakhomovskiyta. En las imágenes se detalla la existencia de un enlace covalente de los iones arseniatos y fosfatos.



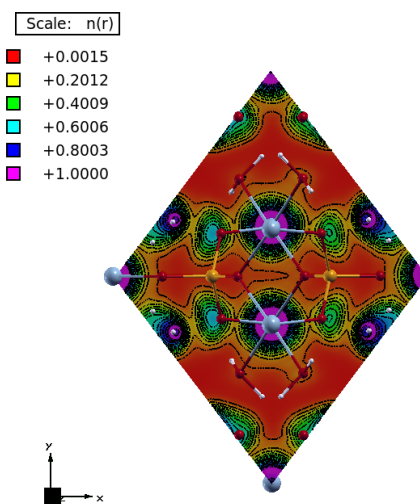
(a) Distribución de densidad de carga de eritrina.



(b) ELF de la eritrina.

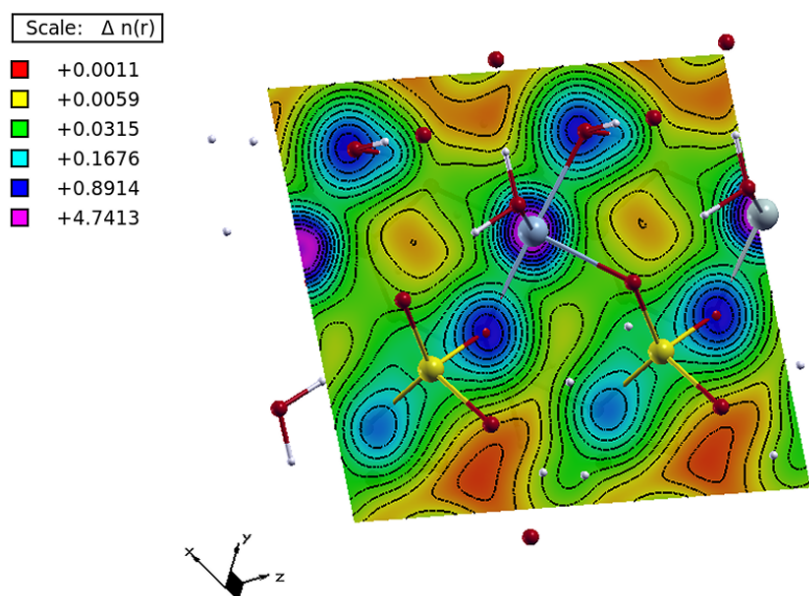


(c) Distribución de densidad de carga de la pakhomovskiyta.

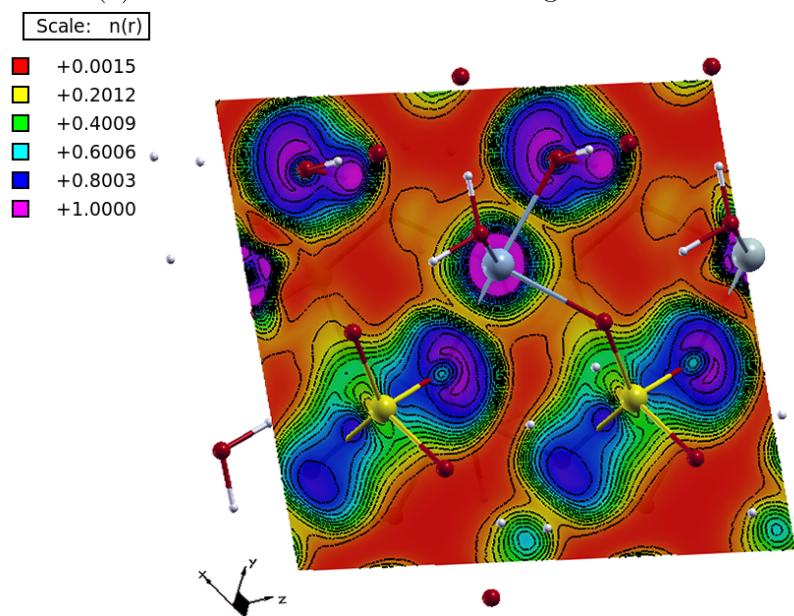


(d) ELF de la pakhomovskiyta.

Figura 31: Densidad electrónica y ELF de la eritrina y pakhomovskiyta. En las imágenes se observa que no existe enlace iónico entre los cobaltos.

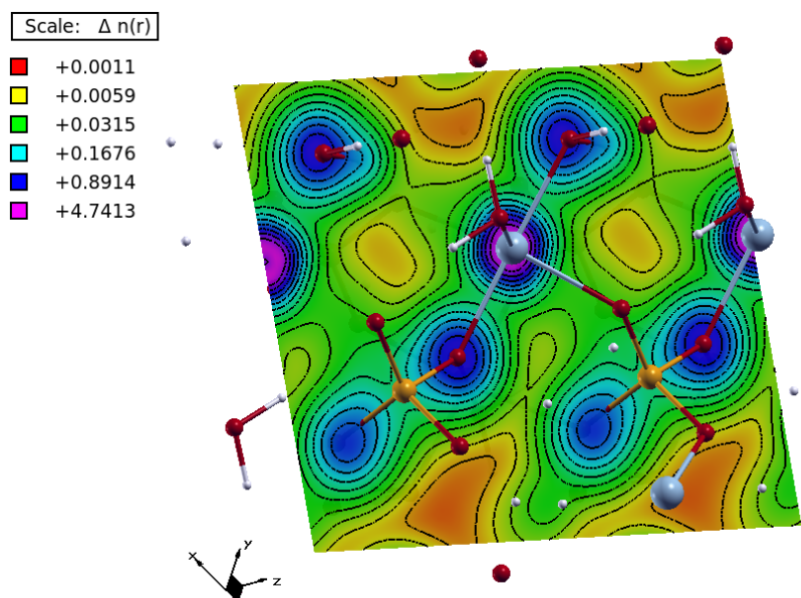


(a) Distribución de densidad de carga de eritrina.

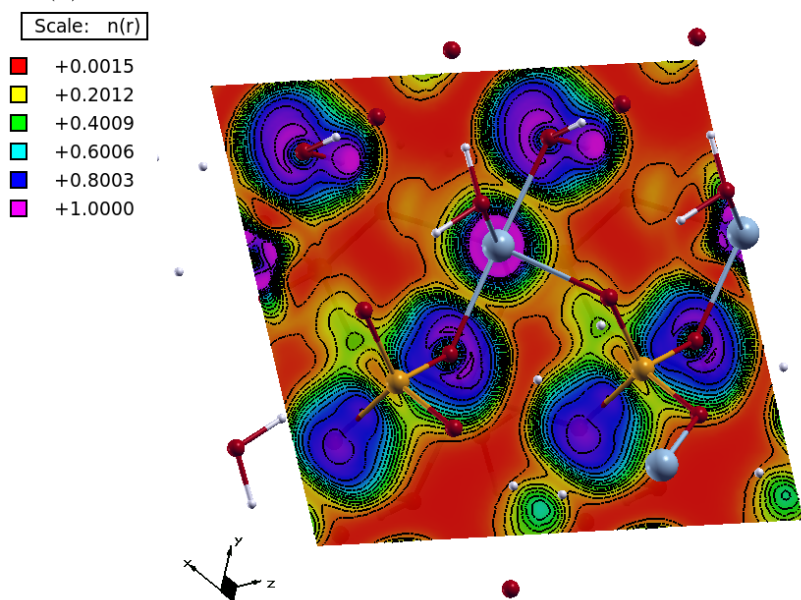


(b) ELF eritrina

Figura 32: Densidad electrónica y ELF de la eritrina. En la imagen se detalla que existe un enlace iónico entre los arsenatos y cobaltos y entre las aguas estructurales y cobaltos.



(a) Distribución de densidad de carga de pakhomovskiyite.



(b) ELF pakhomovskiyite.

Figura 33: Densidad electrónica y ELF de la pakhomovskiyite. En la imagen se detalla la existencia de enlaces iónicos entre los fosfatos y cobaltos, y entre las aguas estructurales y cobaltos.



## 1.4. Principales hallazgos

Para la obtención de las propiedades electrónicas se usó la aproximación DFT +U+vdW con el programa Quantum ESPRESSO y polarización de espín para simular cristales antiferromagnéticos, con un pseudopotencial tipo *Ultrasoft* (USPP) y un funcional tipo Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) con un corte de energía *ecutwfc* de 50 Ry y *ecutrho* de 500 Ry, y una rejilla automática utilizando el método *Monkhorst-Pack* de 3 3 3. Se ajustó el parámetro U de Hubbard a 2.2 eV para predecir adecuadamente el *band gap*. Los parámetros de red se acercan a los valores dados por el archivo cristalográfico, siendo la eritrina un cristal con parámetros de red más grande que la pakhomovskiyita. Las distancias atómicas analizadas muestran valores similares entre los oxígenos y los cobaltos de ambos cristales, por lo que su diferencia en tamaño se debe al ion arsenato o fosfato y la localización de los cobaltos respecto a estas.

En relación a los estados de oxidación, los valores calculados están por debajo de los valores teóricos, siendo el método de Bader el que más se aproxima. Por otra parte, ambos cristales presentan un *band gap* indirecto y una densidad de estados similar entre sí, siendo los estados del cobalto lo más cercanos al nivel de Fermi. Además, se observa en los mapas de densidad de carga y ELF la presencia de enlaces iónicos entre cobaltos, fosfatos o arsenatos y las aguas.

Se encontraron diferencias electrónicas en la densidad de estados y las distancias atómicas entre los oxígenos y los cobaltos que indica una distorsión Jahn-Teller de los octaedros. El teorema de Jahn-Teller indica que se producirá una distorsión de la geometría octaédrica ideal, proporcionando así una estabilización energética al eliminar la degeneración electrónica del orbital molecular ocupado más alto [65, 70]. Esta distorsión consiste en la elongación de dos enlaces opuestos y la contracción de los otros, o viceversa, pero también se han encontrado en pe-

rovskitas distorsiones menos simétricas debido a efectos iónicos y por estrés de la red [70]. En las estructuras del grupo vivianita se pueden clasificar dos octaedros con ligando débiles, el cobalto unido a cuatro aguas estructurales y dos oxígenos del anión ( $Co_1$ ) y el cobalto unido por el puente  $\mu$  oxo al otro cobalto ( $Co_2$ ), por lo que este octaedro esta formado por cuadro oxígenos del anión y dos aguas estructurales como se identifica en la figura 34. En la tabla 7 se observa que las distancias de los distintos oxígenos es diferente, con diferencias despreciables entre ambos cristales para el  $Co_1$ , no así para el  $Co_2$ .

En el Cuadro 10 se presentan las distancias entre los ligandos y los cobaltos acorde a la figura 34. El parámetro de distorsión octaédrica de los cobaltos  $\Delta d$  fue calculada acorde a lo indicado por Lufaso [70]. Al comparar los sitios de cobalto, se observa que la distorsión es mayor para el  $Co_1$  por un factor de 10. Por otra parte, entre los distintos cristales las distorsiones son diferentes; en el cobalto  $Co_1$ , el parámetro de distorsión es menor en la eritrina y para el cobalto  $Co_2$ , el parámetro de distorsión es menor en la pakhomovskyita. Tomando la mayor distorsión como las distancias directamente ligadas al oxígeno del anión, se puede ver que para el  $Co_1$  existe una compresión de la longitud  $d_2$ , al igual que para el  $Co_2$  existe una compresión de la longitud  $d_3$ . Respecto al promedio  $\bar{d}$ , se observa que las distorsiones son mayores cuando los ligandos son aguas en el  $Co_1$ , pero la mayor distancia en el  $Co_2$  es la del puente  $\mu$  oxo. Esto siguiere los cambios presentados en la densidad de estados, los orbitales  $t_{2g}$  son  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  y  $d_{yz}$  y los orbitales  $e_g$  son  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ; en un octaedro ideal, estos están degenerados, pero debido a la distorsión de los octaedros, se obtiene los picos de la densidad de estados de los orbitales  $e_g$  en diferentes posiciones en energía. Para el  $Co_1$ , la pakhomovskyita presenta un mayor parámetro de distorsión y los orbitales  $e_g$  están localizados en energías más negativas que la eritrina. Por el contrario, para el  $Co_2$  la eritrina presenta

un mayor parámetro de distorsión y los orbitales  $e_g$  están localizados en energías más negativas que la pakhomovskyita y un desdoblamiento de los estados sobre el nivel de Fermi no observado en la pakhomovskyita. Las distorsiones Jahn-Teller se han relacionado con diferentes materiales utilizados como catalizadores [71, 72] y baterías [73], por lo que estas observaciones se tomarán en cuenta en el próximo capítulo.

Cuadro 10: Distorsión octaédrica de los cobaltos.

	$d_1$ Å	$d_2$ Å	$d_3$ Å	$\bar{d}$	$\Delta d$ ( $\times 10^{-4}$ )
$Co_1$ Eritrina	2.1740	2.0263	2.1740	2.12	9.1
$Co_1$ Pakhomovskyita	2.1645	2.0292	2.1645	2.13	10.7
$Co_2$ Eritrina	2.0948	2.1006	2.0738	2.10	0.64
$Co_2$ Pakhomovskyita	2.0889	2.1208	2.0826	2.09	0.30

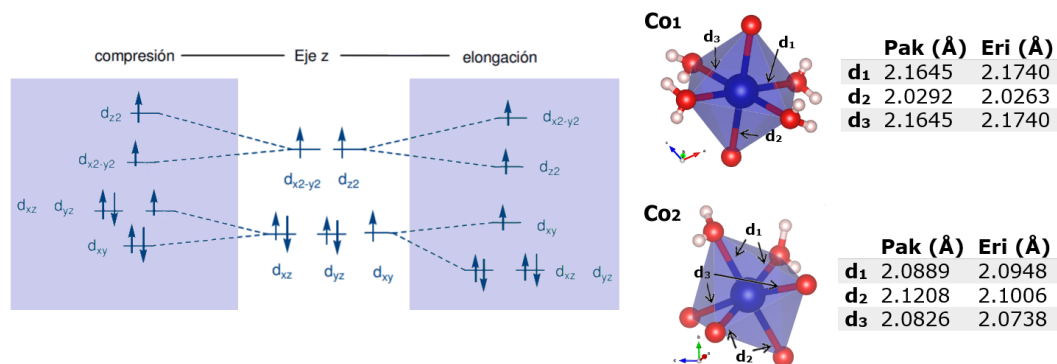


Figura 34: Efecto Jahn-Teller: Se observa los niveles de energía predichos para el caso de una compresión y una elongación del eje  $z$ . Además, de indica las distancias entre el cobalto y los ligandos para los dos octaedros encontrados en el grupo Vivianita.

## 2. Propiedades electrónicas de las superficies de eritrina y pakhomovskiyta

Con el fin de poder analizar la adsorción de agua en la superficie de los cristales, se construyen superceldas a partir del bulk analizado anteriormente. Se construyen dos superceldas: la supercelda L2 contiene dos láminas y 148 átomos, y la supercelda L3 contiene tres láminas y 222 átomos. Para ello primeramente se realiza un estudio de vacío, posteriormente se realiza la relajación de la celda, el cálculo de la energía superficial utilizando el método sugerido por Boettger considerando DFT+U y DFT+U+vdW, y los post procesamientos para analizar la densidad de estados total y proyectada por átomo, las distancias atómicas de las superceldas y la función trabajo.

### 2.1. Estudio de vacío

La construcción de una nueva celda debe realizarse a partir de las posiciones relajadas de los átomos obtenidas del bulk. Con el fin de estudiar la superficie (010) (referente a la celda monoclinica, figura 16), se procede a construir una supercelda monoclinica con seis estructuras compuestas por la formula  $Co_3(XO_4)_2 \cdot 8H_2O$ , siendo X fósforo o arsénico. Estas estructuras están unidas de forma continua en los ejes  $a$  y  $c$ , pero de forma discontinua en el eje  $b$ . Debido a la presencia de las aguas estructurales, se generan subcapas de moléculas de aguas en el plano  $ac$ , uniendo las estructuras a través de puentes de hidrógeno [1]. Los planos que contienen las subcapas de moléculas de agua conforman la familia de planos  $\{010\}$ , siendo estas las reportadas como la que genera la exfoliación perfecta del mineral [25, 29] y la superficie más estable en el caso de vivianita ferrosa [23]. Se llamará lámina a un conjunto de estructuras  $Co_3(XO_4)_2 \cdot 8H_2O$  formadas en el plano  $ac$ .

El bloque o supercelda a estudiar consiste en tres láminas seguido de un espacio sin átomos para simular el vacío como se muestra en la figura 35. Con el fin de generar un cristal antiferromagnético, se conserva la asignación contraria de espín indicada en el bulk, así como la  $U$  de Hubbard de 2.2 eV. Se realiza un estudio de vacío para asegurar que la densidad de carga de una superficie del bloque no interfiera con la superficie del otro bloque [42]. Se aumenta el espacio  $y$  mostrado en la figura 35b cada 3 Å para obtener una curva de diferencia de energía mostrada en la figura 36, donde el valor óptimo tomado para los cálculos es de  $\sim 22$  Å. La nueva celda consiste en 222 átomos, con un valor de puntos  $k$  óptimos de 5 1 5 para los cálculos. Los parámetros de red en el caso de la eritrina son  $a = 10.2746$  Å,  $b = 32.6297$  Å y  $c = 4.7432$  Å, y para la pakhomovskiyta  $a = 10.0730$  Å,  $b = 35.4274$  Å y  $c = 4.6787$  Å.

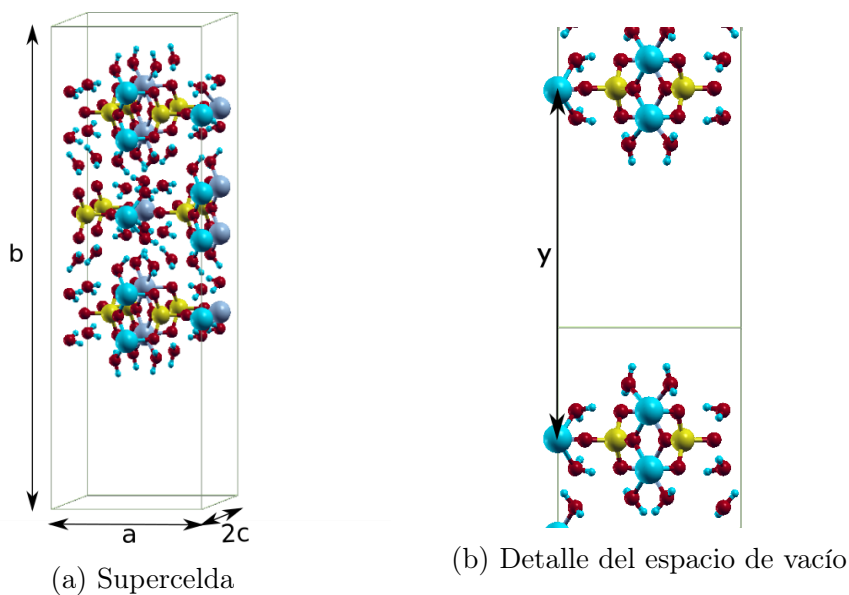


Figura 35: Detalle de la supercelda de eritrina (a) con los parámetros de red y (b) espacio de vacío  $y$  tomado en cuenta como la distancia entre cobalto  $Co_1$ .

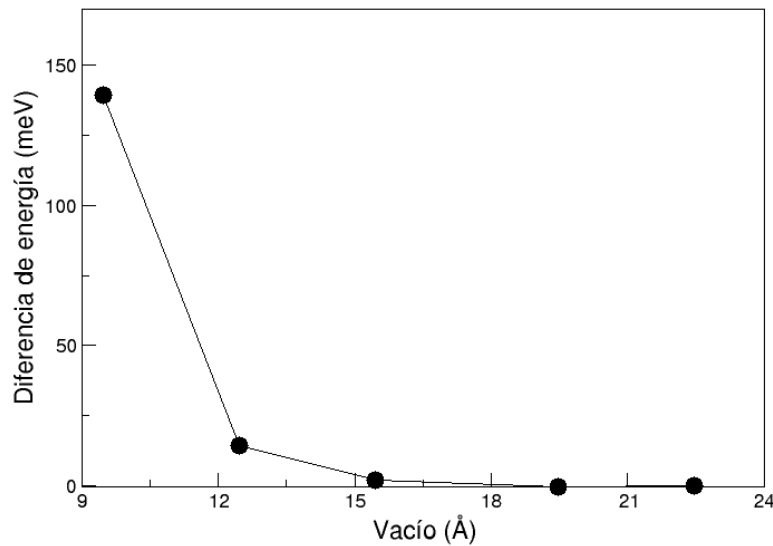


Figura 36: Diferencia de energía en función del espacio de vacío. Energía de la supercelda fue obtenida al ensanchar el eje b cada 3 Å.

## 2.2. Energía superficial

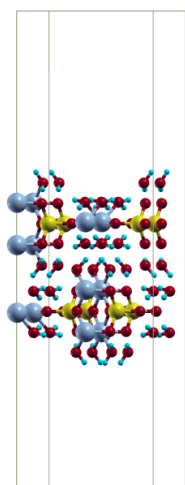
La energía superficial es la energía necesaria para exfoliar el material [42], pero también es un indicativo de la estabilidad de la superficie debido a diferentes factores como por ejemplo enlaces rotos que producen una baja coordinación de los átomos [74]. Para el cálculo de la energía superficial se sigue el método sugerido por Boettger [56]. Para la aplicación de la formula 32, se construye un bloque de dos y tres láminas como se muestra en la figura 37. Además, se considera  $N$  como el número de láminas del bloque, por tanto la supercelda L2 tiene  $N = 2$  y la supercelda L3 tiene  $N = 3$ . En ambos casos se realizan cálculos con y sin interacciones de Van de Waals. Los resultados se muestran en el Cuadro 11, donde se observa que las interacciones de Van der Waals incrementa la energía superficial, este incremento es reportado como un efecto de implementación tanto de DFT+U

como DFT+vdW [75]. Por otra parte, en ambos casos la pakhomovskyita muestra mayor energía superficial en comparación con la eritrina; de 324,463 mJ/m<sup>2</sup> y 307,803 mJ/m<sup>2</sup> para la pakhomovskyita y eritrina respectivamente.

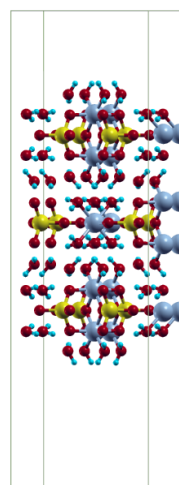
Con respecto a la magnitud de los valores calculados, estos se asemejan al valor reportado de 230 mJ/m<sup>2</sup> para el caso de la vivianita paramagnética [23]. Estos resultados muestran que el valor obtenido computacionalmente por el método de Boettger está en un rango similar al valor de energía superficial utilizando DFT+U reportado para la vivianita  $Fe_2(PO)_3 \cdot 8H_2O$ .

Cuadro 11: Energía superficial calculada por el método sugerido por Boettger.

<b>Cristal</b>	<b>Energía superficial (eV/Å<sup>2</sup>)</b>	<b>Energía superficial (mJ/m<sup>2</sup>)</b>
Eritrina (DFT+U)	0.00931	149.138
Pakhomovskyita (DFT+U)	0.0132	211.411
Eritrina (DFT+U+vdW)	0.0192	307.803
Pakhomovskyita (DFT+U+vdW)	0.0203	324,63



(a) Supercelda L2



(b) Supercelda L3

Figura 37: Detalle de la supercelda de eritrina (a) con dos láminas y (b) con tres láminas.

### 2.3. Densidad de estados

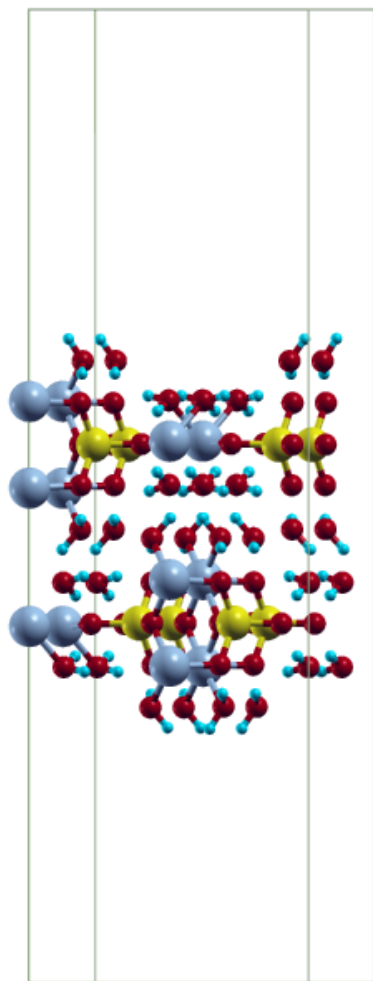
La densidad de estados total y proyectada por átomo de las superceldas L2 y L3 fue obtenida mediante el programa *projwfc.x*. Con la densidad de estados fue obtenido el *band gap* mostrado en el Cuadro 12. Con respecto al *band gap*, este se mantiene estable para las superceldas L2 y L3, en contraposición con resultados mostrados en otro estudio sobre la vivianita [76], donde se muestra un cambio en el *band gap* conforme se incrementa las láminas de las superceldas. En el Cuadro 12 se observa que el *band gap* de la eritrina es de 2.055 eV y de la pakhomovskyita es de 1.96 eV y 1.86 eV. Estos valores obtenidos son similares a los obtenidos del bulk respectivo.

Cuadro 12: Band gap de las superficies en las superceldas L2 y L3.

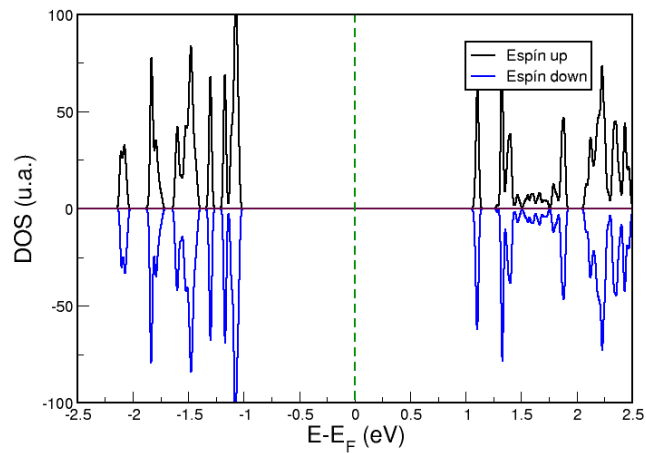
<b>Cristal</b>	<b>Band gap (eV)</b>
Eritrina L2	2.055
Eritrina L3	2.055
Pakhomovskyita L2	1.961
Pakhomovskyita L3	1.867

Con respecto a la densidad de estados total, en ambos casos se busca semejanzas con el bulk. La densidad de estado de la supercelda L2 en la figura 38 presenta similitudes en cuanto a la posición de los picos con el bulk, pero en el caso de la supercelda L3, la figura 38 presenta una densidad de estados diferente. En ambos casos, el *band gap* no varía significativamente. Con respecto a la densidad de estados proyectada por átomo, estas no muestran cambios significativos comparados con el bulk. La mayor contribución cerca del nivel de Fermi corresponde a los cobaltos y en menor medida los oxígenos en ambas estructuras, esto se observa en las figuras 40 y 41 para las superceldas L2 y L3 respectivamente.

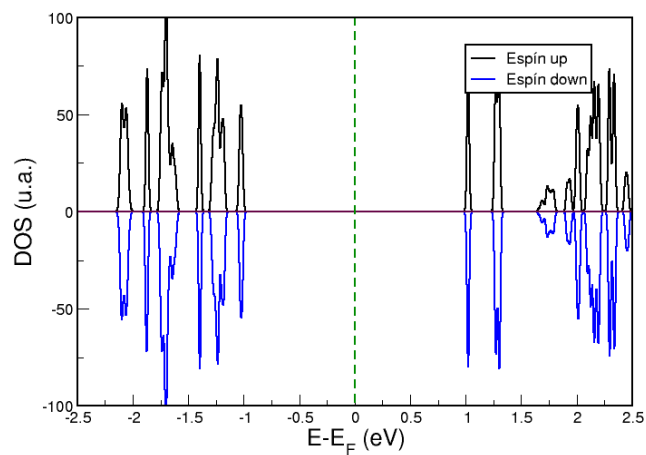




(a) Supercelda con dos láminas (L2)

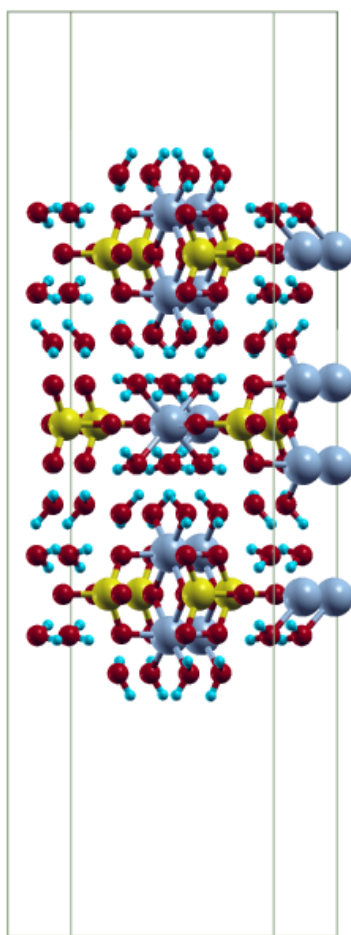


(b) Densidad de estados total eritrina

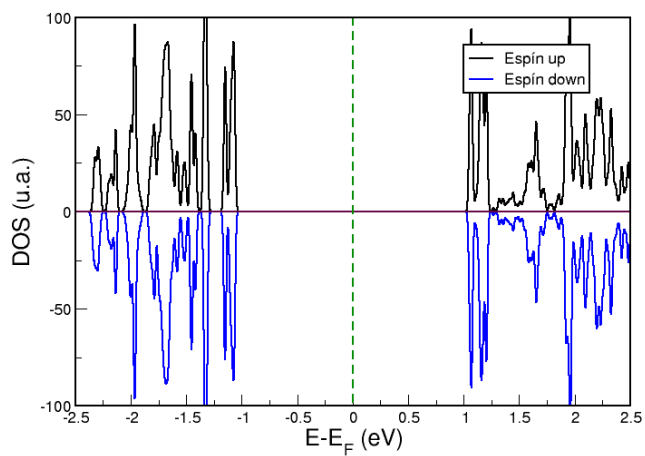


(c) Densidad de estados total pakhomovskiyta

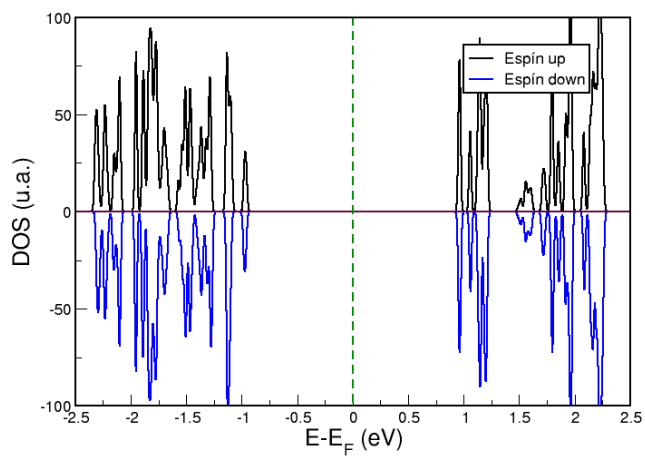
Figura 38: Detalle de la supercelda L2 (a) con con dos láminas, (b) densidad de estados total de la pakhomovskiyta y (c) densidad de estados total de la eritrina.



(a) Supercelda con tres láminas (L3)

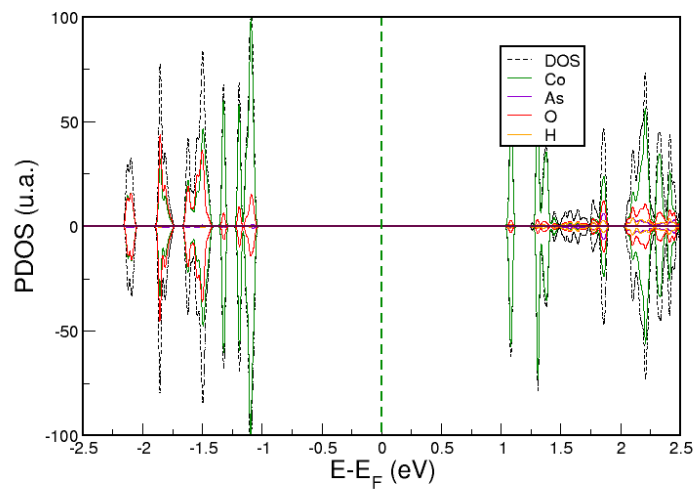


(b) Densidad de estados total eritrina

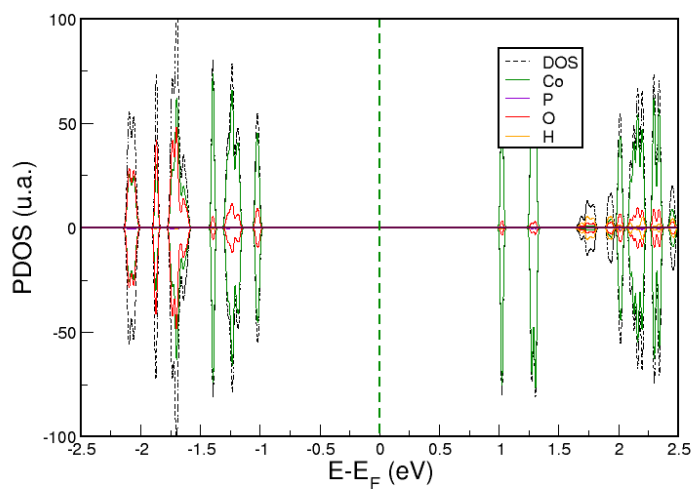


(c) Densidad de estados total pakhomovskiyta

Figura 39: Detalle de la supercelda L2 (a) con con dos láminas, (b) densidad de estados total de la pakhomovskiyta y (c) densidad de estados total de la eritrina.

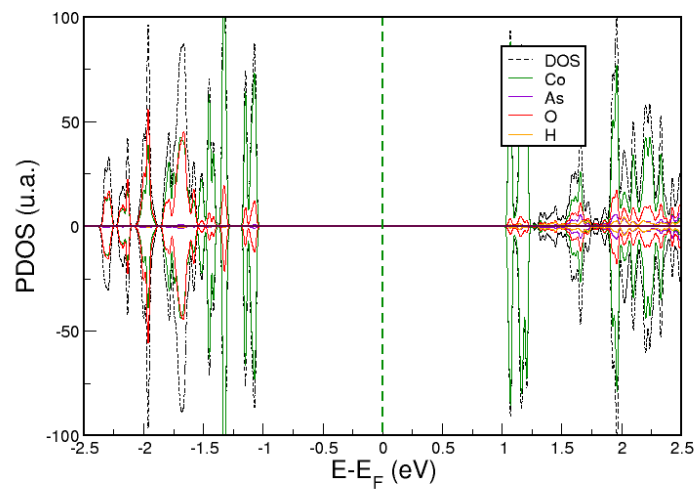


(a) Densidad de estados proyectada por átomo para la eritrina L2.

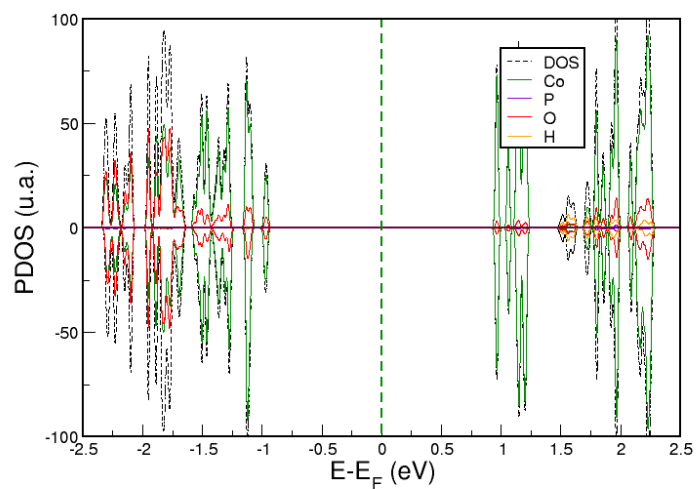


(b) Densidad de estados proyectada por átomo para la pakhomovskiyta L2

Figura 40: Densidad de estados proyectada por átomo para la (a) eritrina y (b) pakhomovskiyta. Los átomos de cobalto y oxígenos de las estructuras contribuyen mayormente a la densidad de estados total.



(a) Densidad de estados proyectada por átomo para la eritrina L3.



(b) Densidad de estados proyectada por átomo para la pakhomovskiyita L3

Figura 41: Densidad de estados proyectada por átomo para la (a) eritrina y (b) pakhomovskiyita. Los átomos de cobalto y oxígenos de las estructuras contribuyen mayormente a la densidad de estados total.

## 2.4. Distancias atómicas

Con las superceldas relajadas, se procede a comparar las distancias atómicas de puntos específicos. En el Cuadro 13 se observa la distancia entre  $Co_1$  y  $Co_2$  para verificar una ampliación en las subcapas de moléculas de agua estructural del plano  $ac$  como resultado del proceso de relajación. Se obtiene una ampliación de  $\sim 0.2$  Å para L2 y en menor medida para L3, siendo L3 el que más se asemeja al bulk, pero debido a que la supercelda L2 tiene menor cantidad de átomos y similar densidad de estados, se analiza únicamente las distancias atómicas de L2 en el Cuadro 14. En esta se observa una ligera ampliación de las distancias entre cobaltos y oxígenos de  $\sim 0.02$  Å comparado con el bulk, sin embargo, las distancias entre los átomos de los aniones arsenato o fosfatos se mantienen similares.

Cuadro 13: Distancia entre  $Co_1$  y  $Co_2$  para las diferentes superficies y el bulk.

<b>Cristal</b>	<b>Distancia (Å) (Eritrina)</b>	<b>Distancia (Å) (Pakhomovskyita)</b>
Superficie L2	5.0669	5.0807
Superficie L3	4.4699	5.0773
Bulk	4.8602	4.8951

Distancias entre los átomos de la capa superficial en la supercelda L2 se muestran en el Cuadro 14. Las distancias obtenidas están acorde al bulk, sin variaciones significativas entre los valores.

Cuadro 14: Distancias atómicas de los cristales de eritrina y pakhomovskyita utilizando DFT+U+vdW.

Referencia	Distancia (Å) (Eritrina L2)	Distancia (Å) (Pakhomovskyita L2)
$C_{o2}-C_{o2}$	3.1705	2.9716
$C_{o2}-O_3$	2.0790	2.0849
$C_{o2}-O_2$	2.0955	2.1205
$C_{o2}-O_{W2}$	2.1042	2.0941
$C_{o1}-O_1$	2.0241	2.0252
$C_{o1}-O_{W1}$	2.2144	2.2050
$O_1-AS/P$	1.7486	1.5661
$O_2-AS/P$	1.7393	1.5501
$O_3-AS/P$	1.7319	1.5489

## 2.5. Función trabajo

La función trabajo fue calculada a partir de la diferencia de energía existente entre el nivel de Fermi y el vacío en la supercelda L2, tal que la función trabajo se define como la energía necesaria para promover un electrón desde la superficie al vacío [6]. Se utilizó el post procesamiento de datos *pp.x* para la generación de una curva potencial y conocer el nivel de vacío. Los resultados se muestran en el Cuadro 15, donde la diferencia entre los valores calculados es de 0.01 eV. A pesar de que se ha estudiado la relación entre la función trabajo y la eficiencia de materiales como metales [77] y perovskitas [78], en estos casos indican que a menor función trabajo, hay un incremento de su actividad catalítica. En esos estudios computacionales las variaciones de la función trabajo son del orden de 0.1 eV, por lo que en los cristales de estudio supone que este factor no marca una diferencia en sus actividades catalíticas.

Cuadro 15: Función trabajo calculado a partir de la superficie L2.

	Función trabajo $\phi$ (eV)
Eritrina	2.74
Pakhomovskyita	2.73

## 2.6. Principales resultados

Las superceldas L2 y L3 muestran resultados similares para cada cristal. La energía superficial utilizando la aproximación DFT+U y DFT+U+vdW indican que la energía superficial de la pakhomovskiyta es mayor a la eritrina. Con respecto a la función trabajo, ambos cristales poseen casi la misma función trabajo, por lo que se considera que este no es un factor determinante para OER. Por otra parte, la densidad de estados de la supercelda L2 es más similar al bulk, sin embargo, el *band gap* para las cuatro celdas analizadas no cambian significativamente con respecto al bulk. En cuanto a las posiciones atómicas, hay un mayor distanciamiento entre láminas y entre los cobaltos y oxígenos con respecto al bulk, pero esto no afecta significativamente la densidad de estados. Debido a que la celda L2 muestra propiedades similares al bulk y contiene 148 átomos, esta supercelda será la usada para el estudio de la adsorción del agua sobre las superficies.

## 3. Adsorción de agua en la superficie (010)

Se estudia la adsorción de agua y de los intermedios sobre la superficie L2. Debido a que las diferentes referencias consultadas indican una relación entre el sitio activo y el metal de diferentes estructuras, inicialmente se estudian dos posiciones sobre las aguas estructurales, y posteriormente, se exfolia la superficie para estudiar la adsorción del agua y los intermediarios OH\*, O\* y OOH\* sobre sitios fijos en la superficie exfoliada. Para todos los casos, la energía de adsorción  $E_{ads}$  fue calculada usando la ecuación 33. Las interacciones de Van der Waals están presentes en los cálculos como se indicó previamente. Se reporta que al introducir las interacciones de Van der Waals en los cálculos, estos no generan un cambio en el mecanismo que rige la geometría de adsorción agua-metal de los monómeros

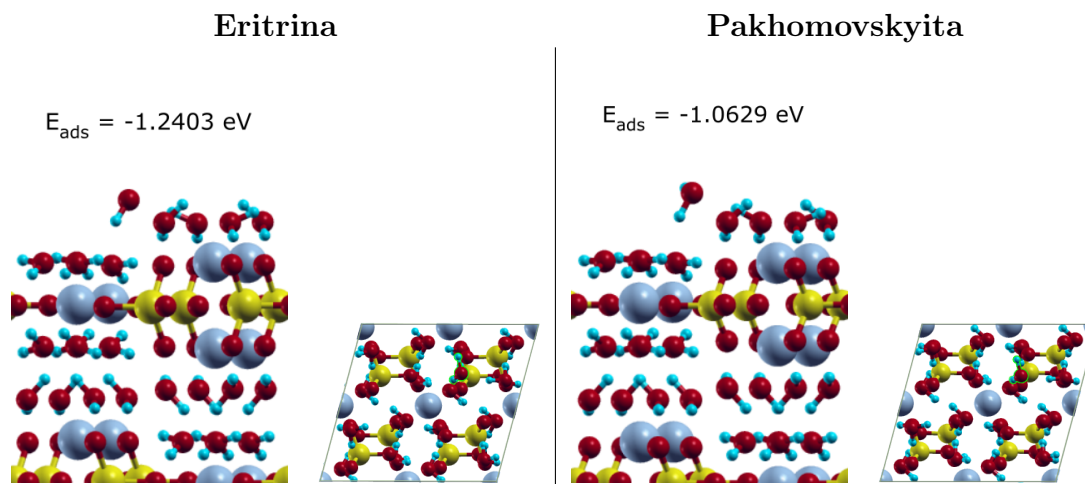
absorbidos, pero si aumenta el valor de la energía de adsorción de estos [79].

### 3.1. Enlace de las aguas sobre la superficie (010)

La catálisis heterogénea tiene como paso inicial la adsorción del reactivo sobre la superficie, en este caso el adsorbato es una molécula de agua. La superficie (010) tiene aguas estructurales expuestas por lo que se procede a colocar una molécula de agua en la posición 1, cercano al  $Co_1$  y en la posición 2, cercano al  $Co_2$ , como se muestra en la figura 42. Las posiciones finales obtenidas vienen de un proceso de relajación sin restricción de los átomos de la celda, por lo que se observa una deformación de las aguas estructurales con respecto a la posición de equilibrio sin el adsorbato. Por otra parte, las posiciones 1 tanto de la eritrina como de la pakhomosvskita están localizadas en posiciones y orientaciones equivalentes, cerca al  $Co_1$  y al anión, siendo la eritrina más estable con la de menor energía de adsorción, de -1.2403 eV comparado con -1.0629 eV de la pakhomosvskita. De igual forma, la posición 2 es equivalente en ambas superficies con valores de -0.8552 eV y -0.8856 eV para la eritrina y pakhomosvskita respectivamente. Además, las moléculas adsorbidas tienen una distancia entre el oxígeno al sitio metálico más próximo de  $\sim 4 \text{ \AA}$  comparado con  $\sim 2 \text{ \AA}$  del agua estructural. La posición 2 tiene energías de enlace similares entre sí, pero la orientación de la molécula de agua y las moléculas estructurales de agua son ligeramente diferente entre ambas estructuras; las aguas estructurales localizadas en la interfaz agua - cristal parece tener movilidad por la presencia del agua. En ningún caso se acerca la molécula de agua al sitio metálico, por lo que se procede a indagar la adsorción del agua sobre la superficie exfoliada para estudiar la adsorción del agua sobre el sitio activo de manera que este sea accesible.



## Posición 1



## Posición 2

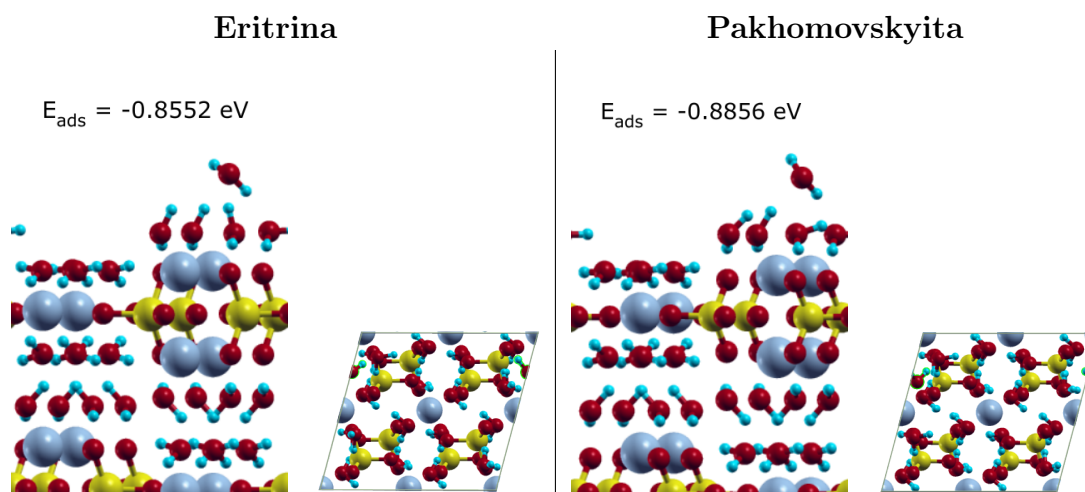


Figura 42: Energía de enlace de las moléculas de agua sobre la superficie (010) en diferentes posiciones.

### 3.2. Exfoliación de las aguas superficiales en (010)

La superficie (010) posee ocho aguas estructurales expuestas, estas aguas no permiten el anclaje de una molécula de agua sobre el sitio activo. Debido a que los cristales durante el proceso de catálisis se llegan a deformar, hacen presuponer

que hay pérdidas de aguas estructurales durante el proceso. Inicialmente se indaga respecto a la energía necesaria para exfoliar esta superficie, para ello se relaja la supercelda L2 sin aguas sobre la superficie (010) y se calcula la energía necesaria para quitar las ocho aguas estructurales usando la ecuación 33. Los resultados se muestran en el Cuadro 16, donde la diferencia para quitar las ocho agua estructurales es de alrededor de 0.2364 eV, siendo mayor para la pakhomovskiyita. Por otra parte, la energía promedio para quitar un agua sobre la superficie es muy similar. Estos datos indican que la pakhomovskiyita necesita más energía que la eritrina para exfoliar las aguas estructurales, sin embargo, según el resultado anterior, las aguas parecen tener más movilidad, situación que no es contemplada en el método utilizado.

Cuadro 16: Energía para exfoliar la superficie (010).

Cristal	Energía adsorción	Energía promedio
	8 aguas (eV)	1 agua (eV)
Eritrina	8.2831	1.0354
Pakhomovskiyita	8.5195	1.0649

### 3.3. Adsorción de agua en superficie exfoliada

En esta sección se obtiene la energía de enlace de moléculas de agua sobre la superficie. Inicialmente se coloca una molécula de agua cerca del  $Co_1$  y otra cerca del  $Co_2$  para su relajación, los resultados se observan en la figura 44. Al finalizar la relajación, las posiciones de las aguas corresponden a posiciones similares a las aguas estructurales, por lo que se comprueba que estas son las posiciones de mínima energía. Adicional, se observa que la posición 1 es más estable que la posición 2. Sin embargo, las energías son mayores para el cristal de pakhomovskiyita que para la eritrina.

En la catálisis heterogénea se considera que no todo el área expuesta es útil para la reacción, por lo que se habla de sitios activos o centros, que en general, estos se encuentran en los defectos del cristal como puntas, esquinas, discontinuidades [80] [81]. Para los cristales en estudio, no se conoce la funcionalidad de los elementos de la superficie, por lo que se estudia la adsorción de agua sobre seis sitios fijos de la superficie, para ello, se coloca la molécula en el sitio y se permite la relajación del oxígeno en el eje vertical únicamente, pero los hidrógenos si tienen movilidad en los tres ejes. Los sitios escogidos están relacionados con un cuarto del área total, tal que estos sitios son equivalentes a otros en el resto de la superficie, tal como se muestra en la figura 43. En la figura 45 se observa la molécula de agua con su respectiva energía de adsorción, donde la orientación de la molécula alcanza orientaciones similares en ambos cristales.

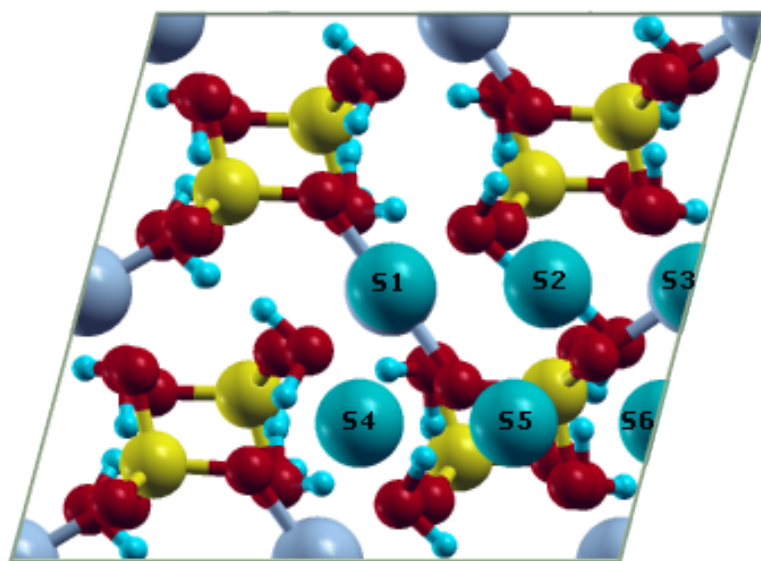
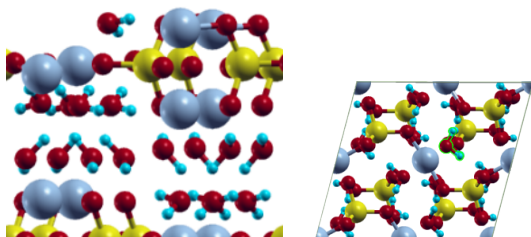


Figura 43: Ubicación de los sitios fijados según la ubicación en la superficie (010). El sitio S1 está ubicado sobre el  $Co_1$ , el sitio S2 está ubicado entre el  $Co_1$  y  $Co_2$ , el sitio S3 está ubicado sobre el  $Co_2$ , el sitio S4 está ubicado entre dos  $Co_1$ , el sitio S5 está ubicado sobre el anión y el sitio S6 está ubicado entre dos  $Co_2$ .

## Posición 1

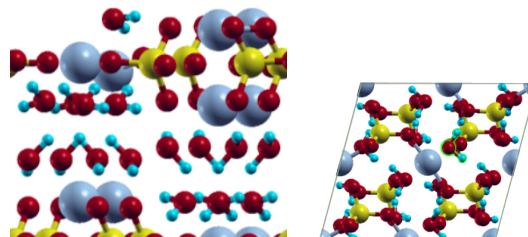
## Eritrina

$$E_{\text{ads}} = -0.8916 \text{ eV}$$



## Pakhomovskyita

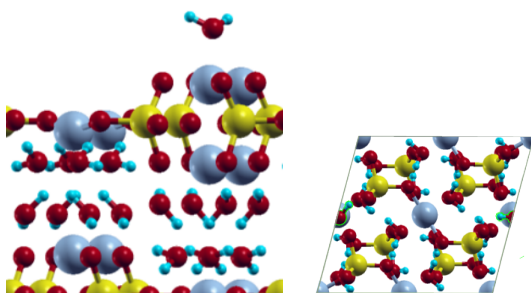
$$E_{\text{ads}} = -1.0985 \text{ eV}$$



## Posición 2

## Eritrina

$$E_{\text{ads}} = -0.7122 \text{ eV}$$



## Pakhomovskyita

$$E_{\text{ads}} = -1.0668 \text{ eV}$$

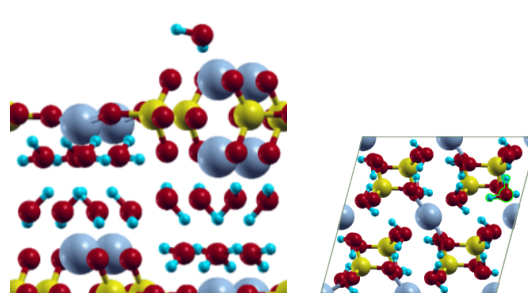
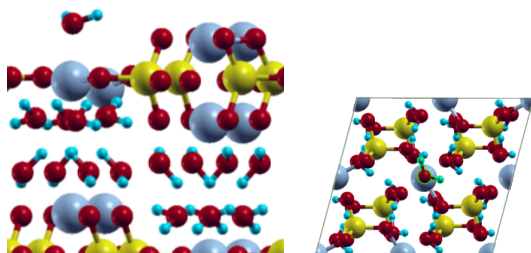


Figura 44: Energía de enlace de las moléculas de agua sobre la superficie exfoliada (010) en dos posiciones.

## Sitio 1

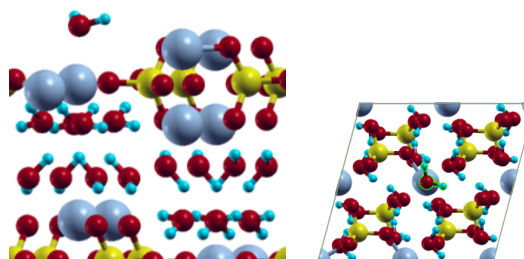
Eritrina

$$E_{\text{ads}} = -0.6314 \text{ eV}$$



Pakhomovskiyta

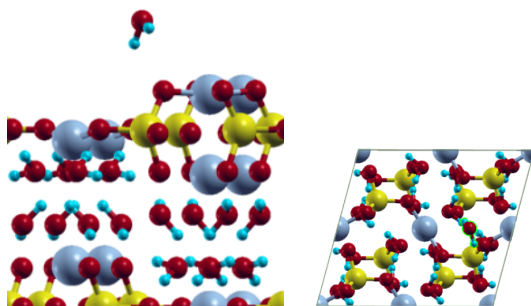
$$E_{\text{ads}} = -0.6556 \text{ eV}$$



## Sitio 2

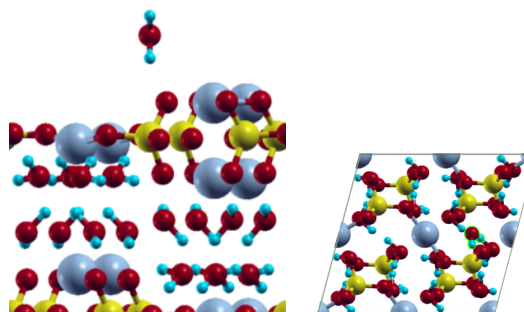
Eritrina

$$E_{\text{ads}} = -0.0728 \text{ eV}$$



Pakhomovskiyta

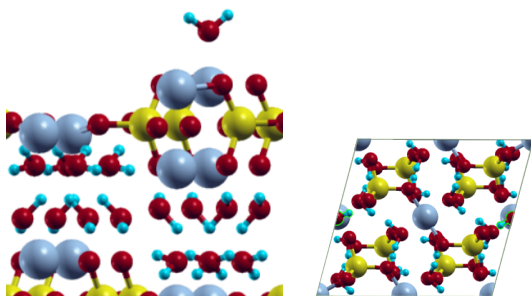
$$E_{\text{ads}} = -0.3518 \text{ eV}$$



## Sitio 3

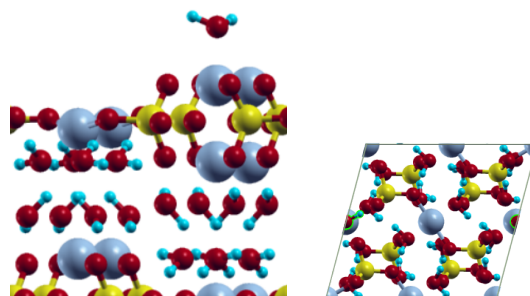
## Eritrina

$$E_{\text{ads}} = -0.6845 \text{ eV}$$



## Pakhomovskyita

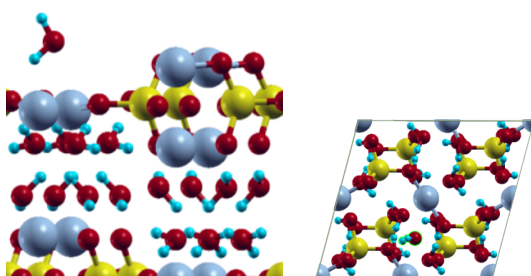
$$E_{\text{ads}} = -0.7559 \text{ eV}$$



## Sitio 4

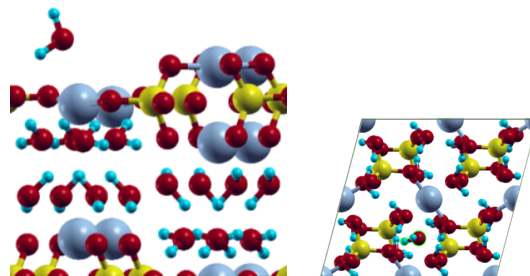
## Eritrina

$$E_{\text{ads}} = -0.3197 \text{ eV}$$

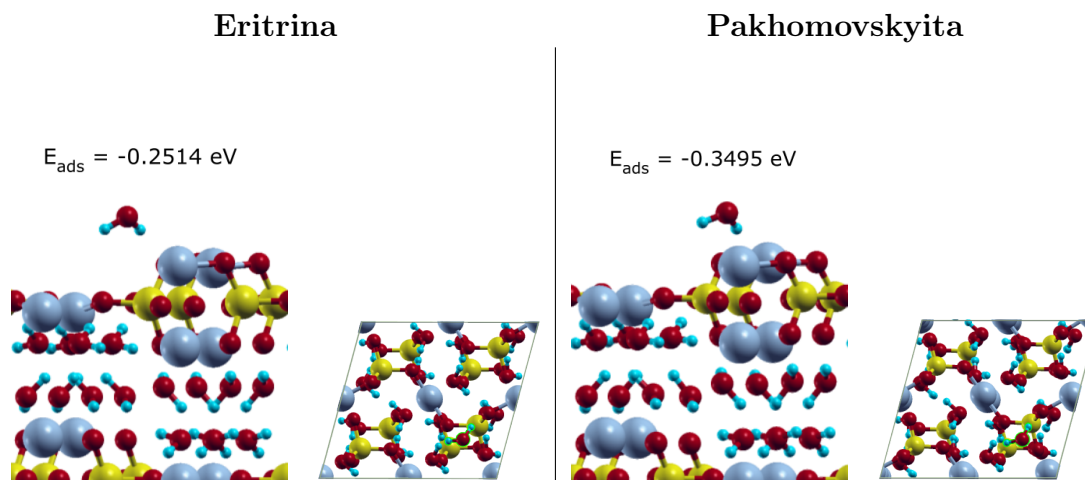


## Pakhomovskyita

$$E_{\text{ads}} = -0.3229 \text{ eV}$$



## Sitio 5



## Sitio 6

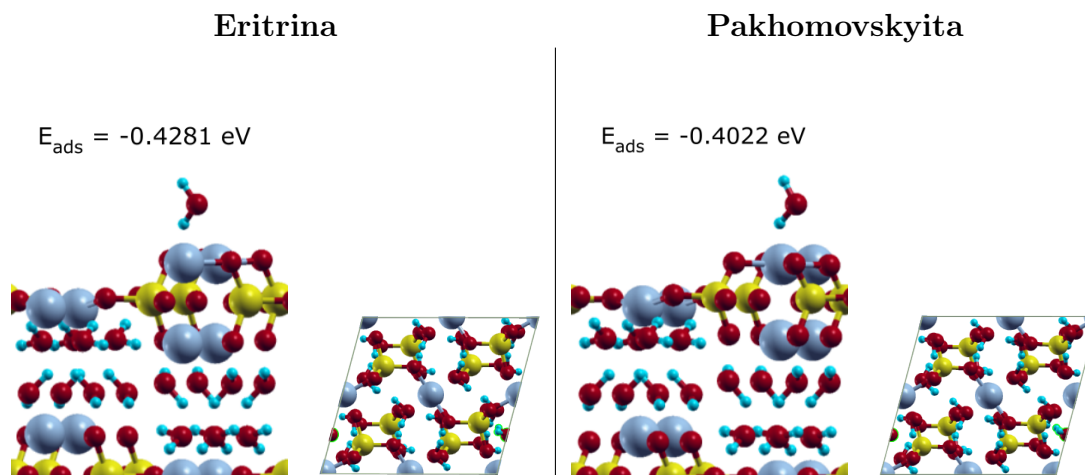


Figura 45: Energía de enlace de las moléculas de agua sobre la superficie exfoliada (010) en los diferentes sitios.

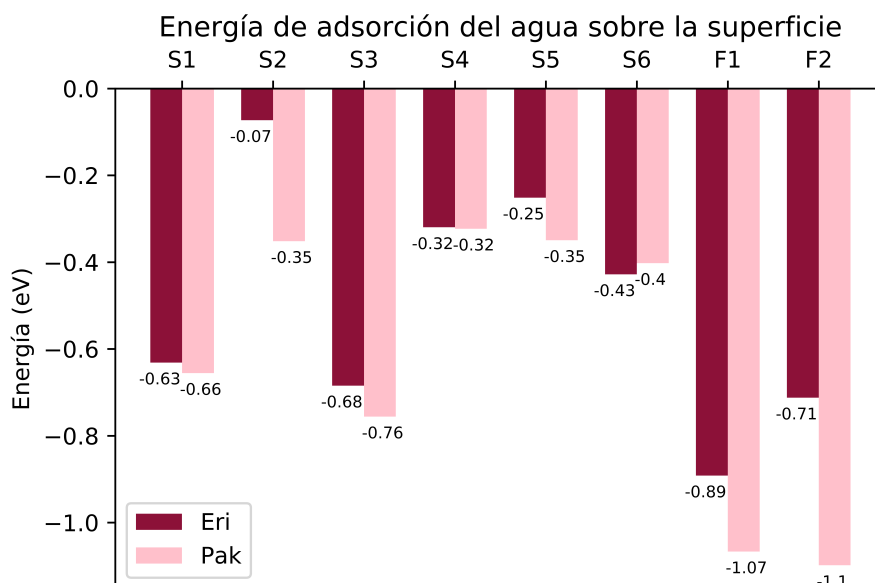


Figura 46: Energía de adsorción de agua, en eV, sobre las superficies de eritrina (Eri) y pakhomovskyita (Pak).

La figura 46 muestra las energías de adsorción de los sitios y de las posiciones 1 y 2. Como se observa, los valores de menor energía son las F1 y F2 correspondiente a las posiciones 1 y 2 respectivamente, posiciones relacionadas con las aguas estructurales. Por otra parte, S1, S2, S3, S4, S5 y S6 corresponde a los sitios de la figura 43. Se observa que los sitios sobre los cobaltos tienen mayores energías de adsorción, pero menor que los sitios F1 y F2. El sitio S4 y S6 son sitios localizados entre los cobaltos, y los sitios S2 y S4 son sitios localizados sobre los aniones arsenato o fosfato. El sitio S2 muestra una diferencia de energía importante, esto se puede deber a que la posición de menor energía presenta una orientación diferente; en el caso de la eritrina, los hidrógenos tienen orientación hacia el arsenato, mientras que en la pakhomovskyita está inclinado. En el sitio S4 las energías son muy similares entre sí y en el sitio 6, S6 muestra que la energía de adsorción sobre la eritrina es menor a la pakhomovskyita. Por último, S5 muestra que la molécula



de agua sobre fosfato tiene una mayor energía de adsorción que sobre el arseniato, pero a la vez, mayor al sitio S2.

### 3.4. Adsorción de intermedios en la superficie exfoliada

Como se indicó en el marco teórico, los mecanismos de reacción de la evolución de oxígeno (OER) tienen pasos que involucran tres intermedios:  $\text{OH}^*$ ,  $\text{O}^*$  y  $\text{OOH}^*$  sobre la superficie. La intensidad de la energía de enlace de los intermedios en los sitios activos afecta la energía libre de reacción y las barreras de varios pasos elementales del OER [57]. En este trabajo se propone que los sitios activos están accesibles en la superficie exfoliada (010). A continuación se presenta los resultados de las energía de adsorción de  $\text{OH}^*$  y  $\text{O}^*$  sobre los seis sitios escogidos anteriormente y dos posiciones para  $\text{OOH}^*$ .

#### 3.4.1. Energías de adsorción de $\text{OH}^*$

Como paso inicial de los mecanismos AEM y LOM consiste en la adsorción de OH sobre la superficie,  $\text{OH}^*$ , para ello se estudia OH adsorbido sobre seis sitios y dos posiciones. En la figura 47 se observa la energía de adsorción en cada punto, donde los sitios sobre los cobaltos presentan la menor energía de adsorción. Las posiciones mostradas en la figura 48 son obtenidas a partir de la relajación de la celda con el adsorbato cercano a uno de los cobaltos en cada caso. En el caso de la posición 1, F1, el átomo adquiere una posición cercana al agua estructural del  $\text{Co}_1$ , de igual forma para la posición 2, F2, con el  $\text{Co}_2$ . Estas energías de adsorción tiene un valor similar a los puntos S1 y S3, proponiendo que estos sitios son los más probables para el anclaje de  $\text{OH}^-$  en los mecanismos de reacción de evolución del oxígeno, OER. En estos casos, sobre el  $\text{Co}_2$  la energía de adsorción es menor que sobre el  $\text{Co}_1$ .

Los sitios S1, S2 y S3 presenta energías similares entre sí para ambos cristales, pero S2 presenta diferencias considerables. El sitio S2 está sobre el anión fosfato o arsenato, por lo que la energía de enlace sugiere que este es un sitio con un enlace muy débil. En la figura 49 se observa que las posiciones S2 y S4, sobre los aniones, el adsorbato  $\text{OH}^*$  presenta una posición diferente, y además, el cobalto tiende a acercarse al adsorbato, provocando una deformación de la estructura en la pakhomovskyita, no así en la eritrina.

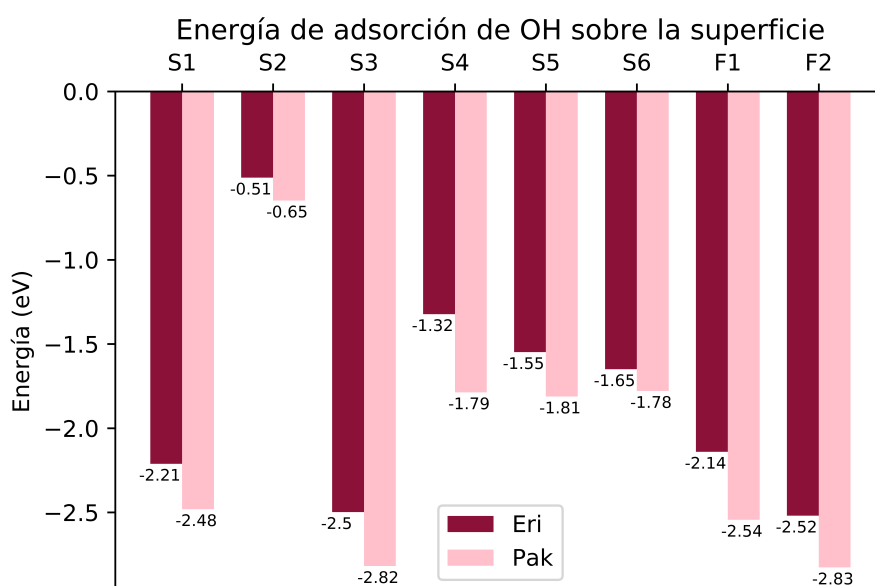
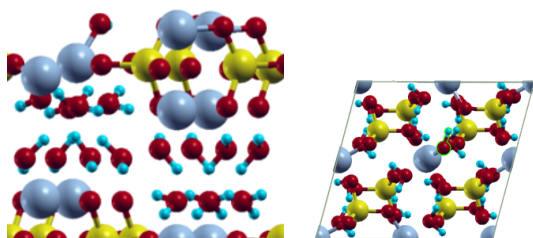


Figura 47: Energía de adsorción de  $\text{OH}^*$ , en eV, sobre las superficies (010) de eritrina (Eri) y pakhomovskyita (Pak).

## Posición 1

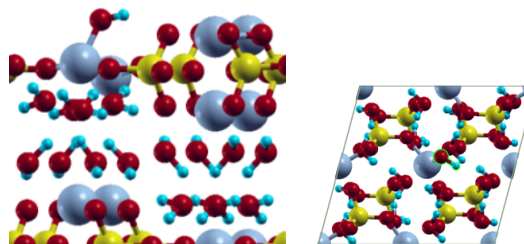
## Eritrina

$$E_{\text{ads}} = -2.1400 \text{ eV}$$



## Pakhomovskiyta

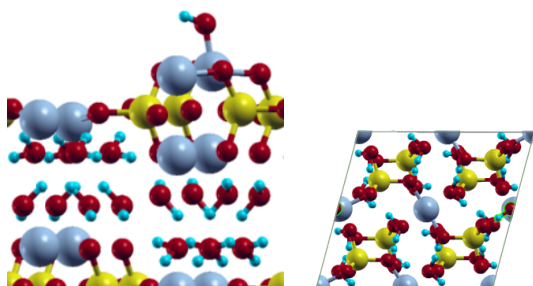
$$E_{\text{ads}} = -2.5441 \text{ eV}$$



## Posición 2

## Eritrina

$$E_{\text{ads}} = -2.5195 \text{ eV}$$



## Pakhomovskiyta

$$E_{\text{ads}} = -2.8268 \text{ eV}$$

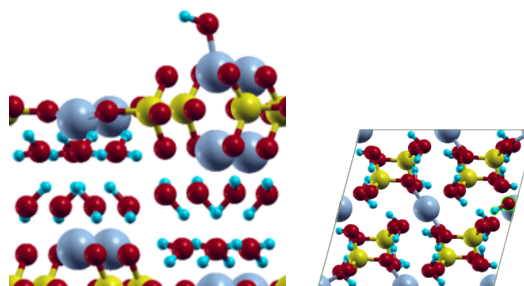
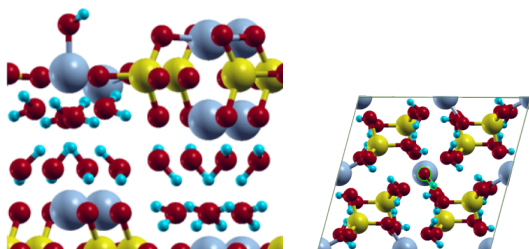


Figura 48: Energía de enlace de OH\* sobre la superficie exfoliada (010) en dos posiciones.

## Sitio 1

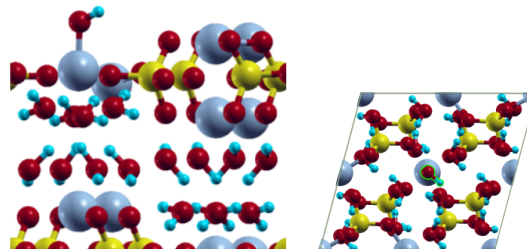
## Eritrina

$$E_{\text{ads}} = -2.2111 \text{ eV}$$



## Pakhomovskyita

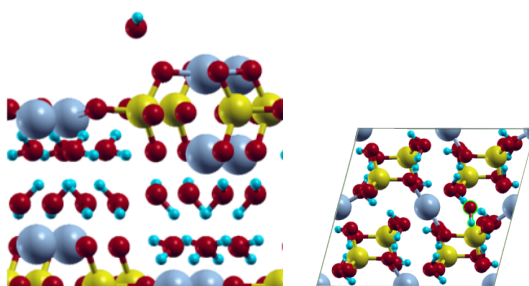
$$E_{\text{ads}} = -2.4808 \text{ eV}$$



## Sitio 2

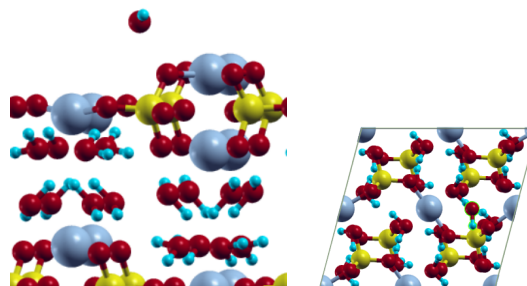
## Eritrina

$$E_{\text{ads}} = -0.5119 \text{ eV}$$



## Pakhomovskyita

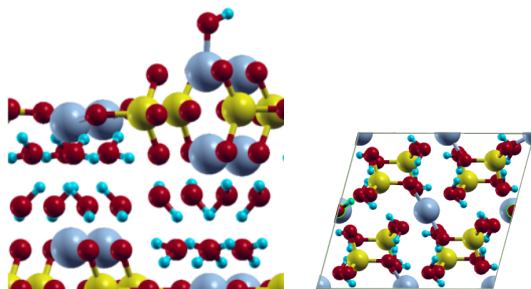
$$E_{\text{ads}} = -0.6480 \text{ eV}$$



## Sitio 3

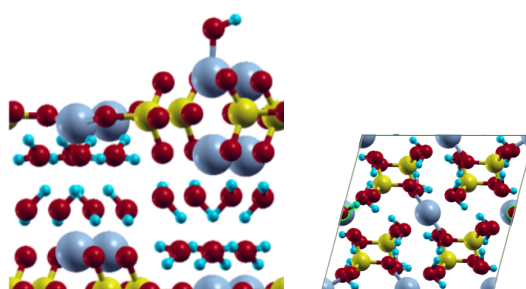
Eritrina

$$E_{\text{ads}} = -2.4983 \text{ eV}$$



Pakhomovskyita

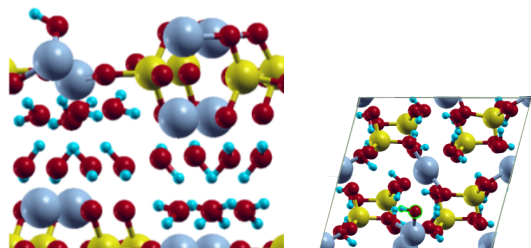
$$E_{\text{ads}} = -2.8187 \text{ eV}$$



## Sitio 4

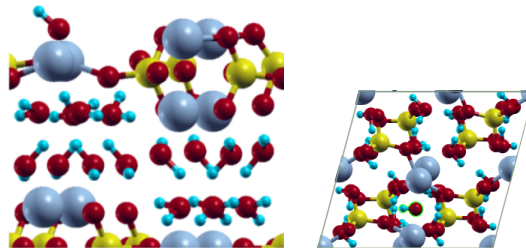
Eritrina

$$E_{\text{ads}} = -1.3228 \text{ eV}$$



Pakhomovskyita

$$E_{\text{ads}} = -1.7873 \text{ eV}$$



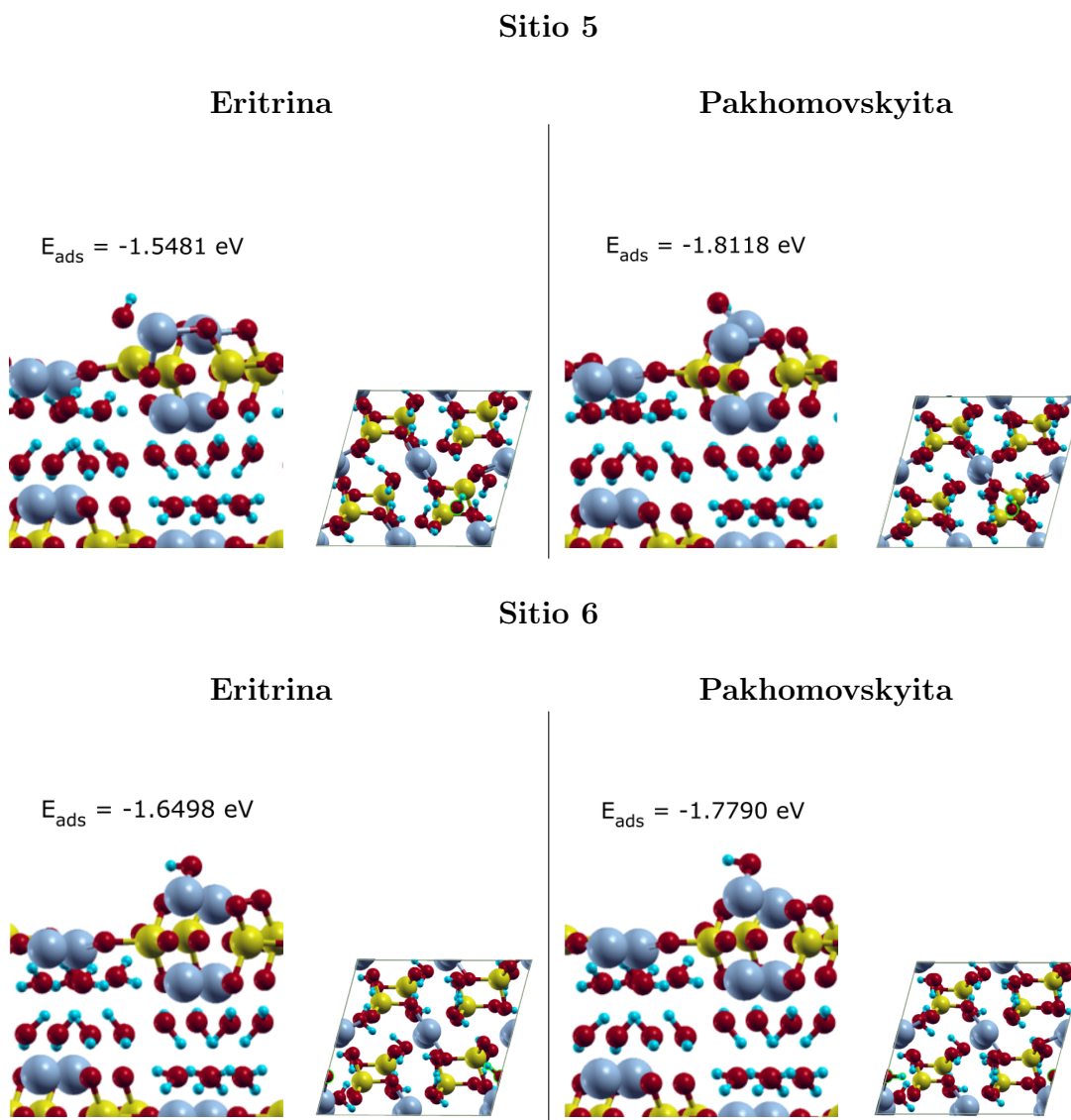


Figura 49: Energía de enlace de  $\text{OH}^*$  sobre la superficie exfoliada (010) en los diferentes sitios.

### 3.4.2. Energías de adsorción de $\text{O}^*$

La energía de adsorción de  $\text{O}$  sobre la superficie,  $\text{O}^*$ , se muestra en la figura 50, donde la pakhomovskyita tiene la menor energía de enlace en cada sitio comparado con la eritrina. La figura 51 muestra dos posiciones de menor energía, F1 y F2, situados cercanos a los sitios de las aguas estructurales. Por otra parte, en la figura

52 se observa el oxígeno sobre los diferentes sitios en la superficie, donde el oxígeno alcanza puntos equivalente entre cristales, sin embargo, los sitios S2 y S5 presentan un incremento en las distancias de los oxígenos del anión. Además, los sitios S2 y S5 generan una deformación de la estructura únicamente en la pakhomovskyita, tal que los cobaltos adquieren otras posiciones a sus posiciones de equilibrio. El sitio S4 y S6 también generan la deformación en ambas estructuras, pero en menor medida en la eritrina.

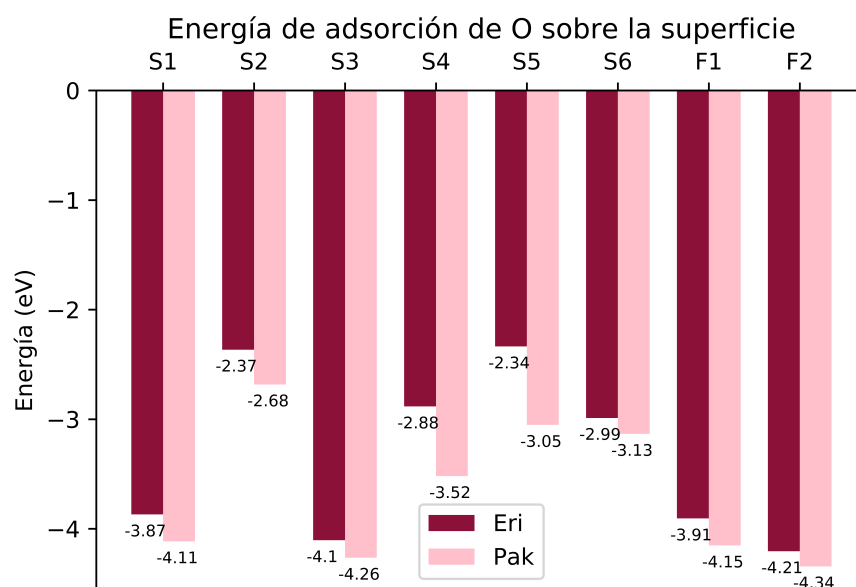
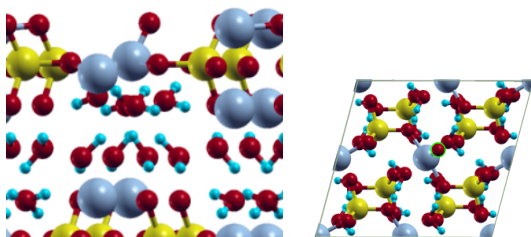


Figura 50: Energía de adsorción de O\*, en eV, sobre las superficies de eritrina (Eri) y pakhomovskyita (Pak).

## Posición 1

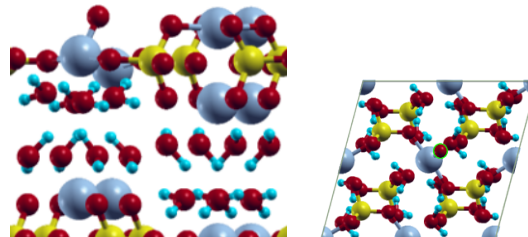
## Eritrina

$$E_{\text{ads}} = -3.9055 \text{ eV}$$



## Pakhomovskyita

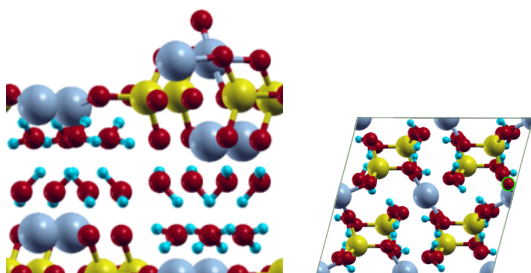
$$E_{\text{ads}} = -4.1520 \text{ eV}$$



## Posición 2

## Eritrina

$$E_{\text{ads}} = -4.2051 \text{ eV}$$



## Pakhomovskyita

$$E_{\text{ads}} = -4.3438 \text{ eV}$$

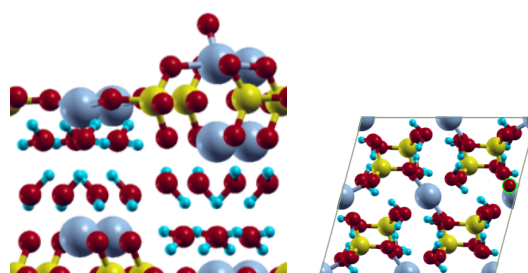


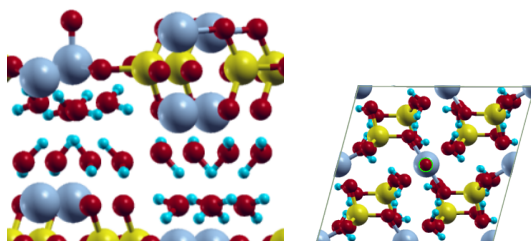
Figura 51: Energía de enlace de  $O^*$  sobre la superficie exfoliada (010) en diferentes posiciones.



## Sitio 1

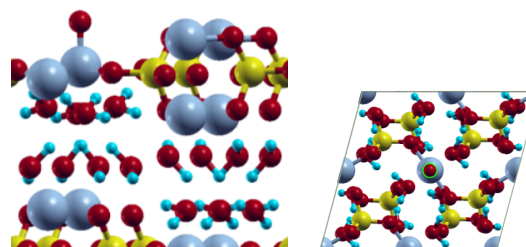
Eritrina

$$E_{\text{ads}} = -3.8685 \text{ eV}$$



Pakhomovskyita

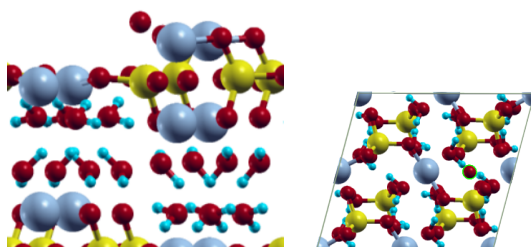
$$E_{\text{ads}} = -4.1137 \text{ eV}$$



## Sitio 2

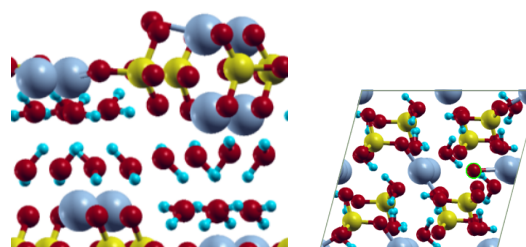
Eritrina

$$E_{\text{ads}} = -2.3655 \text{ eV}$$



Pakhomovskyita

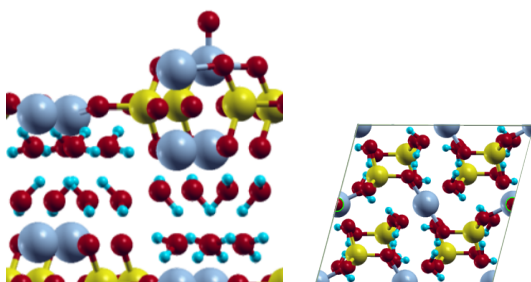
$$E_{\text{ads}} = -2.6826 \text{ eV}$$



## Sitio 3

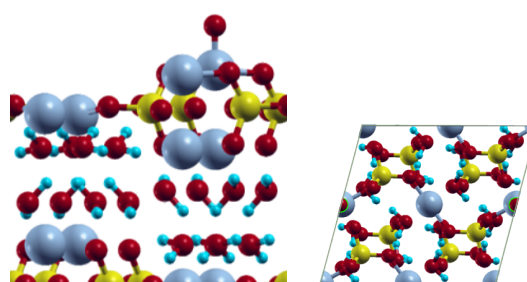
Eritrina

$$E_{\text{ads}} = -4.1046 \text{ eV}$$



Pakhomovskyita

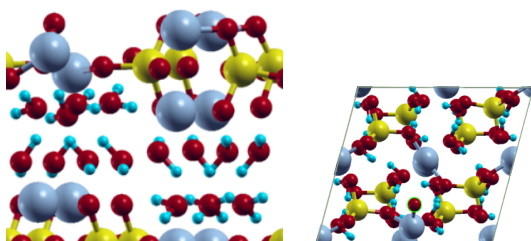
$$E_{\text{ads}} = -4.2639 \text{ eV}$$



## Sitio 4

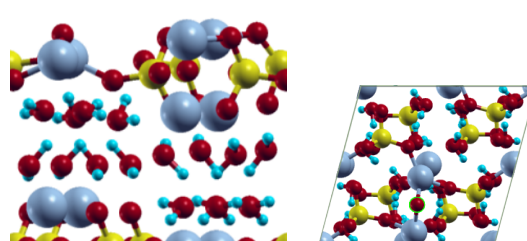
Eritrina

$$E_{\text{ads}} = -2.8829 \text{ eV}$$

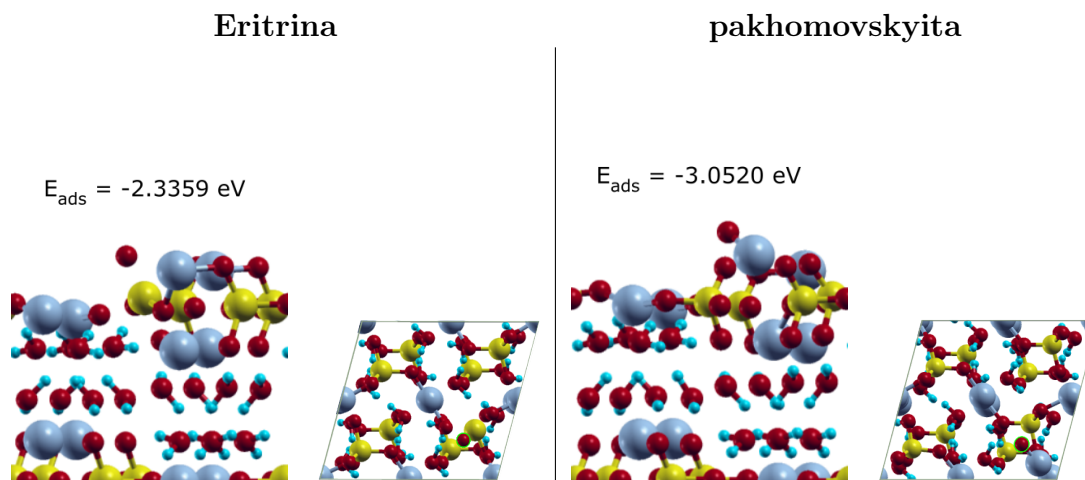


Pakhomovskyita

$$E_{\text{ads}} = -3.5185 \text{ eV}$$



## Sitio 5



## Sitio 6

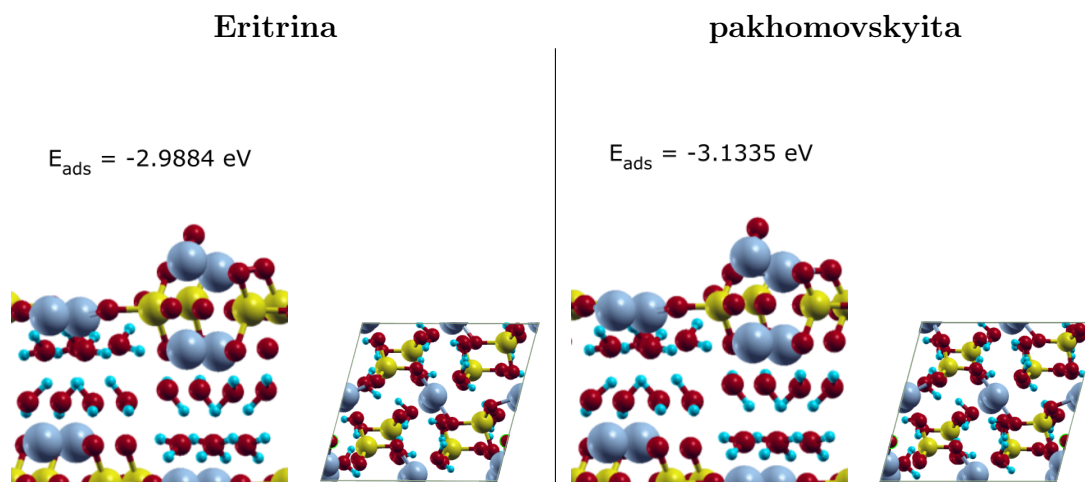


Figura 52: Energía de enlace de  $\text{O}^*$  sobre la superficie exfoliada (010) en los diferentes sitios.

### 3.4.3. Energías de adsorción $\text{OOH}^*$

La energía de adsorción de  $\text{OOH}$  sobre la superficie,  $\text{OOH}^*$ , se muestra en la figura 53. Se observa que hay una preferencia por las posiciones donde están las aguas estructurales. En el caso de la posición 1, cercano al  $\text{Co}_1$ , la orientación es diferente y la energía de enlace es mayor en la eritrina, situación contraria en la

posición 2, cercano al  $CO_2$ .

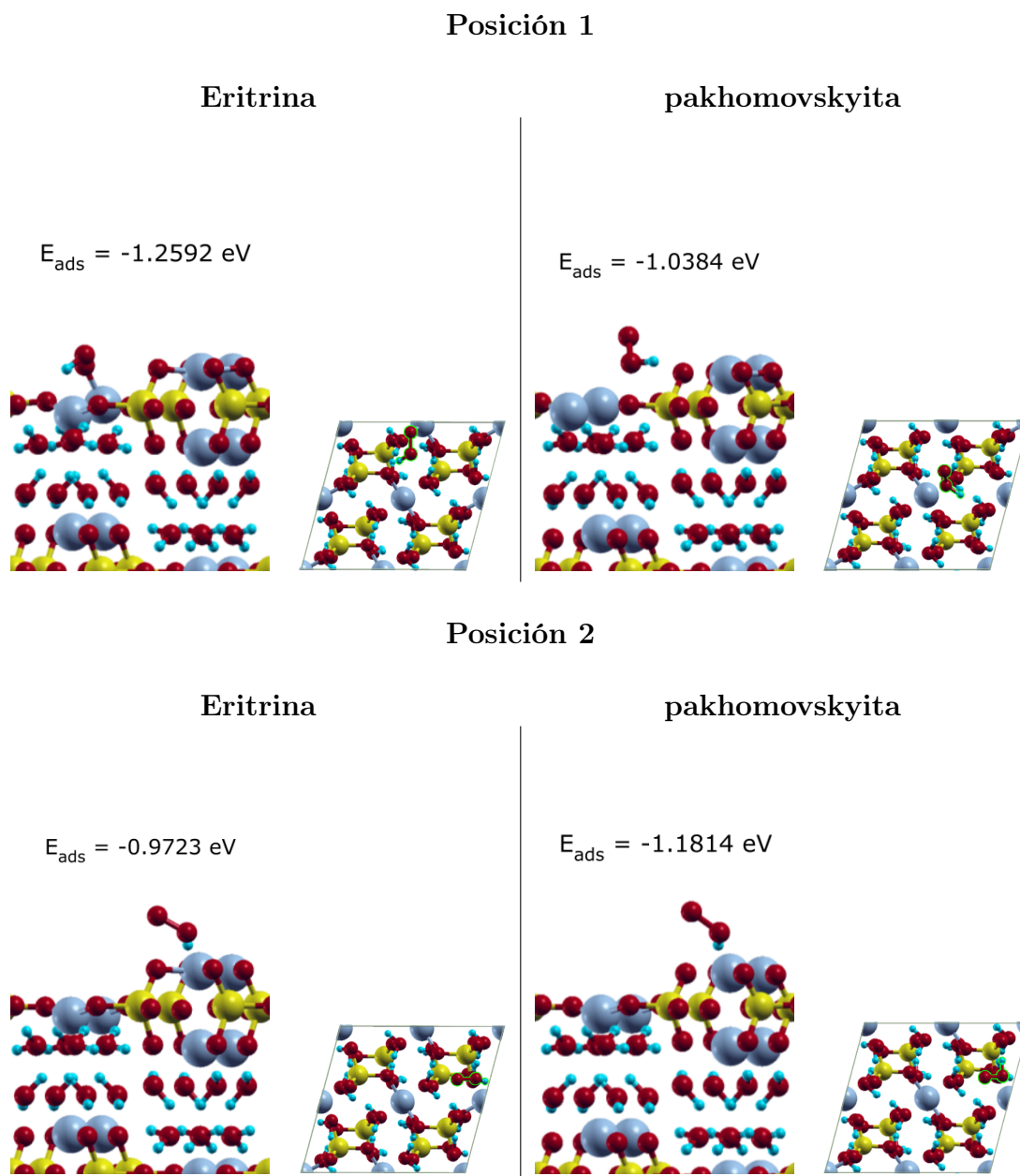


Figura 53: Energía de enlace de  $OOH^*$  sobre la superficie exfoliada (010).

### 3.5. Reactividad del oxígeno adsorbido

La energía requerida para deprotonar  $OH^*$  y crear  $O^*$ , o el negativo de la energía de enlace del hidrógeno en el sitio del oxígeno,  $-\Delta E_H$ , es un indicativo de la

reactividad del átomo de oxígeno en el sitio metálico [21]. Cabe destacar que el trabajo presentado por Dickens *et al.* hacen referencia al descriptor en superficies metálicas y de óxidos metálicos en sus sitios más estables [21].

En el caso de los cristales de estudio, hay dos sitios que están sobre los aniones y los demás están cercanos al metal. Los sitios cercanos al cobalto son S1, S3, S4, S6, F1 y F2 y sobre los aniones solamente S2 y S5. Los sitios sobre los aniones muestran los valores más altos del Cuadro 17, una posible explicación se debe a que los aniones fosfatos y arsenato son básicos, esto significa que son capaces de aceptar protones. El sitio S2 muestra el menor valor del cuadro, puede deberse a estar alejado del oxígeno del anión. Los sitios cercanos al metal son los importante ya que el metal cambia el estado de oxidación durante el proceso para dar paso a la transformación de  $\text{OH}^*$  a  $\text{O}^*$ , por lo que a mayor valor, más favorable esa transformación. El sitio S6 muestra valores altos, pero para los demás sitios no se muestra un patrón. Lo que si se muestra es que es posible que esas diferencias se deban a la deformación de la estructura.

Cuadro 17: Energía en los diferentes sitios.

Sitio	$\Delta E_{OH}$		$\Delta E_O$		$\Delta E_O - \Delta E_{OH}$	
	Eri	Pak	Eri	Pak	Eri	Pak
S1	1.261	0.991	3.079	2.833	<b>1.818</b>	<b>1.842</b>
S2	2.960	2.824	4.582	4.265	<b>1.621</b>	<b>1.440</b>
S3	0.974	0.654	2.843	2.683	<b>1.869</b>	<b>2.030</b>
S4	2.149	1.685	4.064	3.429	<b>1.915</b>	<b>1.744</b>
S5	1.924	1.660	4.611	3.895	<b>2.687</b>	<b>2.235</b>
S6	1.822	1.693	3.959	3.814	<b>2.136</b>	<b>2.120</b>
F1	1.332	0.928	3.042	2.795	<b>1.709</b>	<b>1.867</b>
F2	0.953	0.645	2.742	2.609	<b>1.789</b>	<b>1.958</b>

# Análisis de la absorción de agua sobre la superficie (010)

Inicialmente, al incluir una molécula de agua sobre la superficie sin exfoliar, cerca del  $Co_1$  y  $Co_2$  para su relajación, se obtiene dos posiciones de mínima energía. Al ver estas posiciones, se determina que el efecto es distinto entre ellas; por un lado, la posición 1 es más estable en ambos cristales, y entre ellos, la eritrina muestra menor energía de adsorción. Por otra parte, la posición 2 muestra la pakhomovskiyita con una menor energía, pero con una orientación diferente entre las aguas estructurales. La lejanía de estas moléculas de agua absorbidas del metal, hacen presuponer que no están involucradas con el proceso de catálisis, ya que este proceso se atribuye a un sitio activo metálico en el cual evoluciona la reacción [57, 82], cambiando su estado de oxidación del metal en el proceso. Además, se espera que sobre la superficie ocurra un proceso de difusión de los adsorbatos, que durante su difusión se conviertan en los otros adsorbatos propuestos por los mecanismos de reacción a través de los sitios activos, por lo que se hipotetiza favorable la movilidad de las aguas estructurales tal que den paso a una superficie con los metales expuestos para el proceso catalítico, tal que los sitios activos queden accesibles.

Debido a los procesos de deformación reportados en los experimentos de eritrina y pakhomovskiyita [1, 12, 19], se procede a cuantificar la energía necesaria para quitar las aguas estructurales de la superficie (010). Como se indica en el Cuadro 16, esta energía en promedio es muy similar en ambos cristales, sin embargo, al obtener la energía de enlace para el  $Co_1$  y  $Co_2$ , se obtiene que la pakhomovskiyita es más estable o requiere mayor energía para quitar esa agua. En la literatura se observa que existen diferencias en cuanto a la energía de adsorción cuando se estudia la cobertura de los adsorbatos sobre las superficies [83, 84], situación que se puede atribuir a este resultado.

Se escogen seis sitios sobre la superficie para observar las variaciones en la

energía de adsorción de una molécula de agua y los intermedios  $O^*$  y  $OH^*$ . La figura 46 muestra la relación entre las energías de adsorción de los diferentes sitios, donde hay una mayor estabilidad en los sitios F1 y F2 (aguas estructurales). Para el diseño de catalizadores la energía de adsorción no debe ser ni muy fuerte ni muy débil; según el principio de Sabatier, una fuerte energía de adsorción puede provocar el envenenamiento del material o dificultad para la desorción del producto, y una débil energía de adsorción disminuye la tasa de reacción pero la desorción es mayor [7, 82]. Todas las configuraciones estudiadas muestran energías de adsorción negativas, lo que indica la adsorción espontánea en la superficie; a más negativo el valor, más fuerte la adsorción de estos [85]. A la vez, de las energías de adsorción se obtiene una interacción fuerte en los sitios de las aguas estructurales, una interacción media sobre los cobaltos y en menor medida en los sitios entre cobaltos. La interacción más débil encontrada en el agua está en el sitio S2 en la eritrina, sitio intermedio entre  $Co_1$  y  $Co_2$ , sin embargo la posición de relajación muestra una orientación diferente entre ambos cristales. Al contrario, el sitio sobre el anión, S5, muestra al fosfato como un sitio de mejor adsorción que el arsenato.

Según los mecanismos de reacción para OER [7], inicialmente el ion hidróxido  $OH^-$  del agua se adsorbe sobre la superficie. Las energías de adsorción del oxígeno en la figura 50 muestra un patrón entre los distintos sitios calculados, siendo la eritrina la de menor energía. La interacción más fuerte se da sobre los sitios metálicos y para los otros sitios no hay un patrón establecido. Los sitios S4, S5 y S6 tienen energías muy similares para la pakhomovskiyta, pero en la eritrina presentan un patrón escalonado. El sitio S2 presenta una energía de enlace muy pequeña, descartando una participación activa en el proceso de adsorción. En términos de difusión, estas diferencias indican que el camino mínimo de energía



podría ser restringido debido al anión de la estructura [11]; baja probabilidad de difusión de OH a través de S2.

La energía de adsorción de los intermedios clave puede usarse como descriptor, considerando el mecanismo de adsorción se puede deducir cual es el paso limitante de la reacción [82], en principio cualquiera de los pasos indicados en el mecanismo de adsorción puede ser el paso limitante de reacción, pero el primer paso y el ultimo en AEM rara vez actúan como pasos limitantes [7], por esta razón se utilizan los otros dos pasos como descriptores de la actividad catalítica para OER, específicamente Song *et al.* indica como descriptor universal el cambio de la energía de Gibbs  $\Delta G_{O^*} - \Delta G_{OH^*}$ . Por otra parte, Dickens *et al.* [21] calcula el cambio de energía entre  $O^*$  y  $OH^*$ ,  $\Delta E_{O^*} - \Delta E_{OH^*}$ , como descriptor de la actividad catalítica. Los resultados de este calculo se muestran en el Cuadro 17, donde solo se toman como valores válidos aquellos cercanos al sitio metálico. Se observa que no hay un patrón entre la eritrina y pakhomovskyita, pero para el caso de los sitios más probables, F1 y F2, relacionados con las aguas estructurales, es más alto en la pakhomovskyita. Estos datos indican que el anión fosfato produce un decremento en la energía de adsorción, esto podría estar relacionado con una tasa de reacción mayor que en la eritrina, pero a la vez, las distorsiones de la red en la pakhomovskyita y la alta energía de adsorción de  $O^*$  pueden contribuir al efecto de amorfización de la pakhomovskyita indicada en los experimentos.

Las relaciones de escala han sido estudiadas computacionalmente, estas hacen referencia a la correlación de las energías de enlace de los diferentes intermedios de reacción de distintos catalizadores [86], pudiendo describir tendencias en las diferentes reacciones. Al respecto, García *et al.* [87] estudió una mejora en los cálculos computacionales de las superficies de  $Co_3O_4$  (001) y  $\beta - CoOOH$  (0112) al incluir la U de Hubbard en los cálculos para mejorar el calculo de la energía de

adsorción de los intermedios para OER y por consiguiente, corregir la locación de estos en las relaciones de escala. La figura 56 muestra una energía de adsorción de  $\text{OH}^*$  con respecto a  $\text{O}^*$  (tomando como referencia  $\text{H}_2\text{O}$  gaseoso) tanto de los resultados de García *et al.* como los resultados de este trabajo tabulados en la tabla 17 y los óxidos de iridio y rutenio como referencia. De forma ascendente se observa que los sitios F1 y S1, F2 y S3 están muy juntos, por otra parte, los sitios del  $\text{Co}_2$  de la pakhomovskiyita son los más cercanos al  $\text{RuO}$ , mientras que los sitios del  $\text{Co}_2$  de la eritrina y  $\text{Co}_1$  de la pakhomovskiyita están muy similares pero más lejos de este. Con respecto a los sitios S4 y S6, se observa que están más arriba en una zona cercana a las estructuras de óxido de cobalto. Por último, los sitios sobre los aniones están más arriba y no deben ser tomados en cuenta ya que no están sobre un sitio metálico. No se puede asegurar que la comparación entre los sitios y las otras estructuras con su actividad catalítica ya que fueron obtenidos en otras condiciones, pero si se observa una tendencia lineal entre los sitios de los cristales de estudio. La pakhomovskiyita muestra la posición más baja, deduciendo mayor actividad catalítica para OER en concordancia con los resultados experimentales. Los sitios de los cobaltos también se pueden ordenar en cuanto a su actividad catalítica, siendo el  $\text{Co}_2$  el más activo sobre el  $\text{Co}_1$ , tanto en la eritrina como pakhomovskiyita. Dado estos resultados, se debe analizar a fondo aspectos electrónicos y estructurales obtenidos relacionados con el ambiente químico de cada cobalto en su estructura.

La coordinación local de los sitios activos está reportada como un factor que incrementa la actividad, conclusión encontrada al estudiar la relación entre la coordinación de cobaltos y la actividad en distintas superficies de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [88]. El paso limitante en la reacción se obtiene a través del estudio de la energía libre de Gibbs y energía de activación a través de un cálculo del estado de transición,

cálculos no realizado en este estudio por su costo computacional, pero hay que destacar que la energía de adsorción de oxígeno es alta comparada con otros intermedios y la mayor diferencia entre energías de adsorción se encuentra entre  $\text{OH}^*$  y  $\text{O}^*$ .

El protón del mecanismo puede ser adsorbido por un sitio básico en la superficie o puede ser liberado al electrolito, de igual forma el electrón puede ser liberado al electrodo o puede ser localizado en un hueco sobre la superficie [88]. Los fosfatos son considerados más básicos que los arsenatos, por lo que se puede intuir que durante el proceso de OER, estos son sitios receptores de protones, en mayor medida el fosfato sobre el arsenato debido a su basicidad. Al respecto, se reporta que una forma de incrementar la actividad catalítica de los materiales es incorporando un grupo nucleófilo para funcionalizar el catalizador [7]. Un grupo nucleófilo es aquel que atrae otra especie, por ejemplo un protón, para donarle electrones y formar un enlace covalente [89]. Específicamente, Yang *et al.* reporta la incorporación del ion fosfato en la superficie de una perovskita, provocando un incremento de la actividad para OER [90]. Existen otros estudios en el cual incorporan fosfatos o pirofosfatos con cobaltos como catalizadores, en estos estudios se reporta que el fosfato actúa como un aceptor de protones que ayuda a la autoreparación del catalizador y asiste al proceso de transferencia protón-electrón durante la oxidación del metal, mientras que el pirofosfato asiste a la distorsión de la geometría tetrahedrica proporcionando sitios activos para la adsorción del agua [81]. Entre los catalizadores analizados se encuentra  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaCoPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ , entre otros, englobados bajo el termino materiales a base de fosfato de cobalto (*CoPi based materials*). Con estos estudios se expone que el fosfato y arsenato en los cristales en estudio tienen un rol de aceptor de protones y asisten al proceso de transferencia protón-electrón, y respaldado por el estudio

de sitios donde los sitios S2 y S5 muestran energías bajas de adsorción de agua e intermedios, principalmente en la eritrina, y la posición de equilibrio del agua siendo los hidrógenos orientados hacia el anión. Además, las posiciones más estables están localizadas en las posiciones de las aguas estructurales, siendo estas cercanas al anión.

Como un aspecto que incrementa la actividad para OER se encuentra la tensión de la estructura [7] [91], en la literatura se reporta un estudio con  $LaCoO_3$  con tensión moderada el cual incrementa la actividad por la optimización del llenado del orbital, por otra parte, la compresión en  $LaNiO_3$  incrementa la actividad al debilitar el enlace metal-oxígeno. Con respecto a la electronegatividad, He *et al.* [92] compara dos estructura para OER,  $CoO$  y  $CoO - S$ , donde determinan teórica y experimentalmente que la diferente electronegatividad del oxígeno y azufre de la estructura generan una acumulación de carga del orbital 3d del cobalto sobre el enlace Co-O, y esto incrementa la actividad catalítica para OER. Otra investigación también ejemplifica la influencia del ambiente químico en la actividad catalítica [93]. Estas investigaciones ejemplifican que el ambiente químico y la coordinación del catión  $Co^{+2}$  influyen su actividad catalítica. En el caso de la eritrina y pakhomovskiyita, los dos cobaltos en cada estructura presentan diferentes características concluyendo que los comportamientos de cada cobalto es distinto. Esto se puede afirmar al tener diferentes densidades de estados de los orbitales d entre  $Co_1$  y  $Co_2$ , al tener diferentes orbitales cercanos al nivel de Fermi, tener diferentes longitudes de enlace en la coordinación de los cobaltos, y además, la diferencia en la energía de adsorción del agua en los sitios F1 y F2.

Hay dos estructuras de interés para este análisis:  $Na_2CoP_2O_7$  y  $Mn_3(PO_4) \cdot 3H_2O$ . La primera estructura fue estudiada teórica y experimentalmente por Kim *et al.* [9] en conjunto con otros fosfatos de cobaltos, donde resalta su excelente

actividad catalítica y alta estabilidad comparado con CoPi amorfo. En este estudio teórico de primeros principios indica que el cobalto en la superficie (101) tienen coordinación tres, luego de la relajación de la celda, estos adquieren coordinación cuatro por la rotación de los ligandos de pirofosfato, proporcionando una estructura más estable y mostrando flexibilidad con la rotación. Como resultado, el cobalto adquiere una geometría tetraédrica altamente distorsionada similar a una estructura trigonal bipyramidal con la deficiencia de un oxígeno. Esta estructura abierta permite la adsorción; sobre ese sitio se estudió la energía de Gibbs de diferentes adsorbatos del mecanismo AEM, donde la formación de  $O^*$  es el paso limitante para OER (Ver figura 54). En este estudio se resalta la estabilidad de este material a la deformación durante el cambio de valencia del cobalto, ya que otros materiales poco coordinados tienen tendencia a la amorfización. Por otra parte,  $Mn_3(PO_4) \cdot 3H_2O$  fue estudiado experimental y computacionalmente por Jin *et al.* [10]. Este muestra alta durabilidad y actividad comparado con otras muestras de  $MnO$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$  y  $MnO_2$ . Se construyeron varias superficies hasta obtener una similar a la detectada por técnicas experimentales debido a que el material es complejo. En esta celda se encuentra cuatro manganesos con una geometría octaédrica distorsionada, mientras que dos manganesos tienen una geometría trigonal bipyramidal distorsionada (Ver figura 55). Se concluye que la distorsión Jahn Teller encontrada en Mn(III) brinda flexibilidad que estabiliza el ion y explicaría la alta actividad catalítica comparado con las otras estructuras. Además, se indica que los fosfatos en la superficie actúan como aceptor de protones que facilitan la oxidación de los átomos de manganeso. En resumen, la distorsión Jahn Teller brinda flexibilidad estructural en el cambio de valencia, los átomos de Mn(II) de coordinación cinco son más propicios a la oxidación que los Mn(II) de coordinación seis y por el fosfato que media la transferencia protón-electrón.

Para el presente trabajo no se encontraron estudios computacionales referentes al rol del anión arsenato para OER, sin embargo, Xu *et al.* [94] realiza un estudio computacional donde se sustituyó el fosfato por arsenato en estructuras de ADN, ARN y ATP y observaron consecuencias estructurales y funcionales de ese cambio. Indican que la energía de interacción entre las proteínas y el arsenato en el ADN es ligeramente menor que con el fosfato, además, indican que las propiedades estructurales y dinámicas del ADN no presentan diferencias marcadas. El ARN con arsenato presenta interacción con proteínas menos intensas que ARN de fosfato y presenta cambios conformales vistos a través de dinámica molecular. Además, concluyen que ATAs da menos energía que ATP. Finalmente deducen que el fosfato en las estructuras naturales da estructura, energía de interacción y función energética mayor a las estructuras de arsenato.

Con respecto a de las propiedades electrónicas obtenidas del bulk y de la superficie, se determina que la función trabajo es similar entre ambas descartándose como un factor de las diferencias en la actividad catalítica existentes entre cristales. Sin embargo, como ya se mencionó, la energía de adsorción de agua y los intermedios de reacción, la distorsión de los octaedros de cobalto y la función del anión como aceptor de protones son los principales factores entre las diferencias de la eritrina y pakhomovskyita relacionadas estrechamente con el anión de la estructura. Como ya se mencionó, estos han sido estudiados como factores para la optimización de los catalizadores.

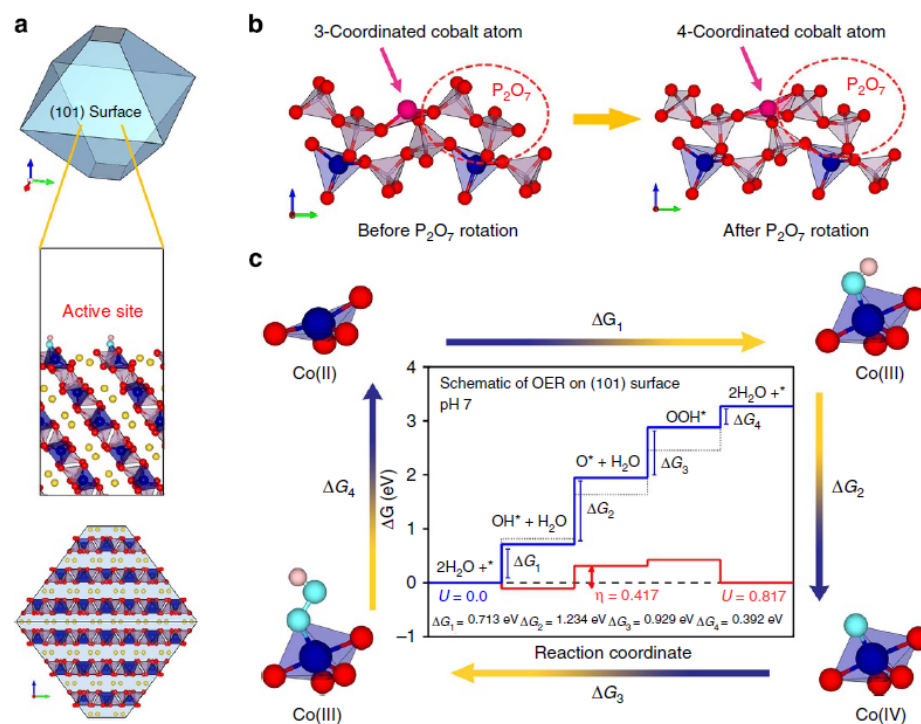


Figura 54: Resultados del estudio realizado por Kim *et al.* [9], en a se ve una estructura de Wulff con la superficie  $Na_2CoP_2O_7(101)$  como la más estable; en b se muestra la posición del pirofosfato antes y después de la rotación y en c se muestra los cambios en la energía libre de Gibbs de los cuatro pasos elementales para OER. Imagen tomada de *Coordination tuning of cobalt phosphates towards efficient water oxidation catalyst*.

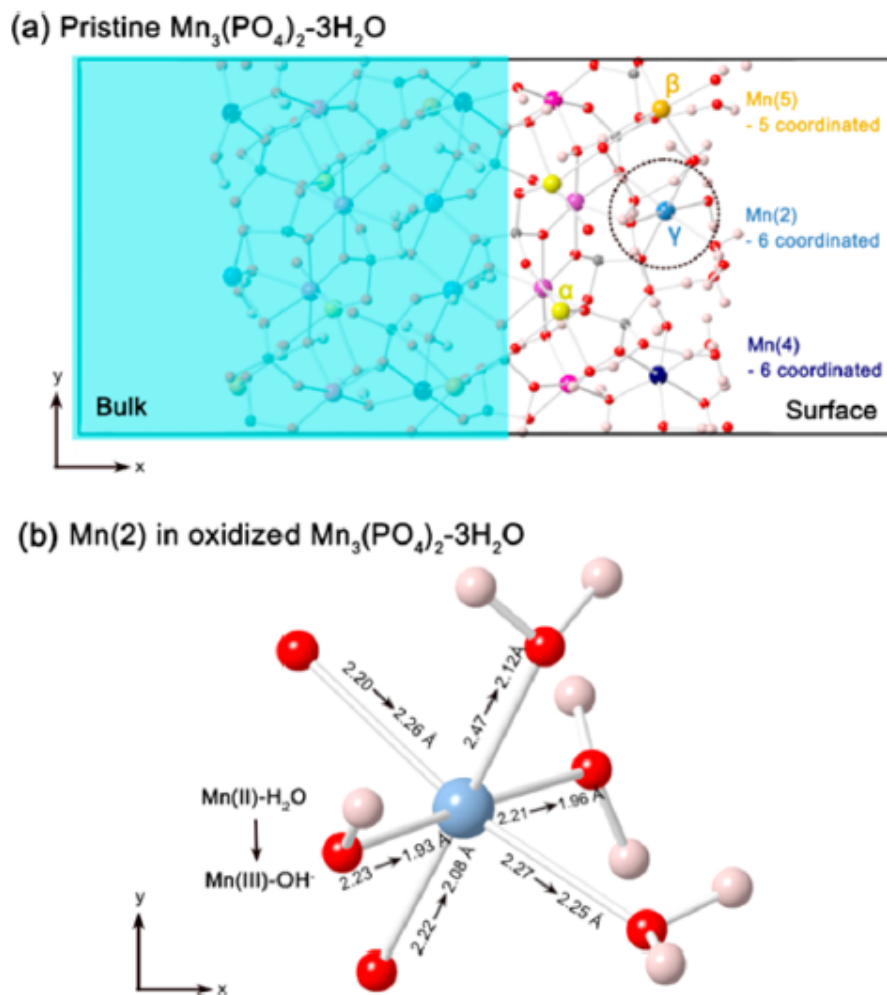


Figura 55: Estructura de  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  realizado por Jin *et al.* [10]; en (a) se ve la superficie (100) estabilizada con las moléculas de agua y en (b) se muestra la geometría de enlace del Mn(2) y sus respectivas longitudes de enlace cuando Mn(II) es intencionalmente oxidado a Mn(III). Imagen tomada de *Hydrated Manganese(II) Phosphate ( $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) as a Water Oxidation Catalyst*.



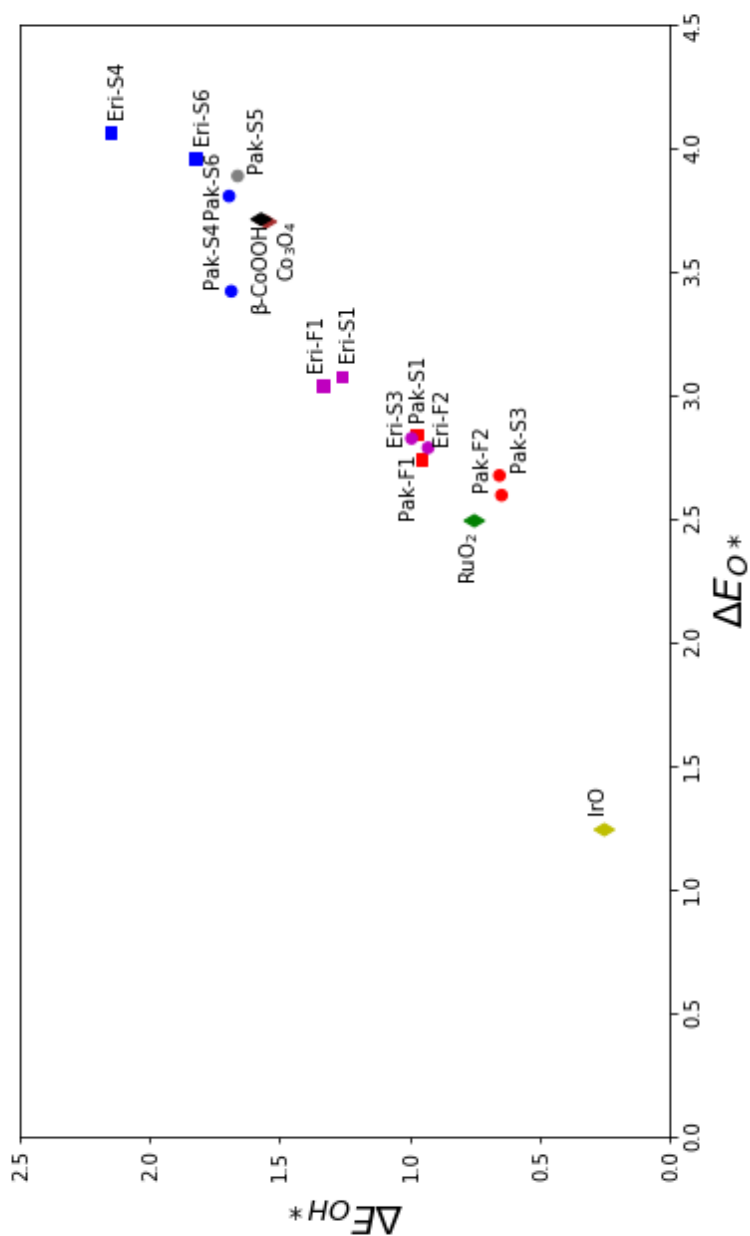


Figura 56: La gráfica muestra la energía de adsorción de OH\* con respecto a O\* relativas a agua gaseosa. Se observa que siguen una correlación lineal. Los puntos *IrO*, *RuO<sub>2</sub>*, *Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* y *βCoOOH* son colocados como referencia, indican que mientras más abajo esté el valor, más actividad presenta el catalizador en OER.



## Conclusiones

La eritrina y pakhomovskiyita son estructuras cristalinas isoestructurales que han sido estudiadas como catalizadoras para la obtención de oxígeno gaseoso a partir de agua. Los resultados experimentales muestran un TOF alto en la pakhomovskiyita en comparación con la eritrina cristalina. Además, la actividad catalítica es similar entre ambas, pero ligeramente mayor en la eritrina que en la pakhomovskiyita. La diferencia entre ambas estructuras está en el anión de fosfato y arsenato. Mediante el estudio computacional se obtienen propiedades electrónicas diferentes entre ambos sitios metálicos llamados  $Co_1$  y  $Co_2$ , siendo el primero coordinado por cuatro aguas y el segundo coordinado por dos aguas y ligado a otro cobalto a través de un puente  $\mu$  oxo.

La coordinación de los cobaltos o el ambiente químico de ellos es diferente entre el  $Co_1$  y  $Co_2$ , lo que proporciona una distorsión de los octaedros cuantificada a través del parámetro de distorsión octaédrica  $\Delta d$  (ver cuadro 10). El  $Co_1$  presenta una compresión de los oxígenos de los aniones y una lejanía de las aguas estructurales con respecto a todos los demás enlaces Co-O. En mayor medida los oxígenos coordinados están más cercanos y las aguas estructurales más lejanas del cobalto en la eritrina, pudiendo ser indicio de la diferencia de la fuerza de enlace entre las estructuras. Además, en el  $Co_2$  los oxígenos de los aniones son más cercanos al cobalto que las aguas estructurales, pero con mucha menor distorsión que el  $Co_1$ . Nuevamente la eritrina muestra las longitudes Co-O más cercanas en los aniones que las aguas estructurales, pudiendo ser indicio de una reorganización electrónica que afecta su actividad catalítica. La densidad electrónica y estado de oxidación obtenida para el cobalto muestra similitudes en ambas estructuras, y se obtiene por medio de ELF una confirmación de enlaces iónicos y de Van der Waals de los oxígenos coordinados a los cobaltos. Es por ello que las distancias atómicas comprimen los orbitales d del cobalto, y la distorsión de la geometría octaédrica

degenera la eliminación de la degeneración de los orbitales d. La distorsión de Jahn Teller se observa en las diferencias en densidad de estados de las estructuras en sus diferentes cobaltos. Estas diferencias indican que los cobaltos tienen comportamientos diferentes, lo que se observa posteriormente con el análisis de la adsorción de agua e intermedios de reacción.

Los sitios metálicos, considerados sitios activos no están accesibles para el proceso catalítico, lo que hipotetiza que hay una desorción o difusión de las aguas estructurales durante el proceso catalítico. A partir de esto se realiza un estudio de sitios donde se colocan los adsorbatos y se determina que los sitios metálicos son los que llevan a cabo la reacción y la que muestra mayor energía de adsorción de estos. Por otra parte, los fosfatos y arsenatos muestran una menor energía de adsorción y una posición de la molécula de agua que hace indicar que esta posición no participa en la reacción, sino la literatura lo sitúa como un aceptor de protones que asiste al proceso de transferencia protón-electrón durante la oxidación del metal. La figura 56 proporciona información clave para indicar que los sitios sobre el  $Co_2$  presentan mayor actividad sobre los sitios  $Co_1$ , siendo la tensión caracterizada en ese sitio. Se indica en estudios de otras estructuras que la tensión moderada puede optimizar el llenado del orbital y la compresión debilita el enlace metal oxígeno [7] [91]. Con respecto a la tensión, los resultados muestran un cambio en el solapamiento de los orbitales d, y la compresión efectivamente modifica la energía de enlace de los intermedios según los resultados obtenidos.

A pesar de que la energías de enlace de las aguas en eritrina son más débiles, la cercanía de los enlaces Co-O(As) puede explicar la estabilidad de la eritrina ante los ciclos catalíticos. La energía de adsorción muestra la eritrina más estable y las deformaciones del cristal ante los adsorbatos muestra una pakhomovskiyta más susceptible a cambios estructurales, esto está en concordancia con los resultados

experimentales reportados.

Este trabajo finalmente demuestra que la eritrina y pakhomovskyita tiene una actividad intrínseca modulada por los aniones de su estructura. Los aniones no solo actúan como aceptores de protones, sino que brindan un ambiente químico distinto entre los dos sitios de cobalto, provocando no solo un incremento en la actividad catalítica por su distinta coordinación, sino que también, contribuyen a la estabilidad de la superficie (010) ante ciclos catalíticos. Futuros trabajos pueden enfocarse en cálculos termodinámicos de los dos sitios de cobalto de la estructura ya que este trabajo solo se centra en las energías de enlace y no en la energía libre de Gibbs o energía de activación que pueden eventualmente ser calculadas. Por otra parte, estos cristales solo han sido utilizados como electrocatalizadores, pero sus propiedades electrónicas, específicamente el *band gap* indirecto lo hacen un material con características para ser usado como fotoelectrocatalizador.

## Bibliografía

- [1] Javier Villalobos. Catálisis heterogénea de la oxidación del agua: actividad superficial vs amorfización en fosfatos de cobalto, 07 2017.
- [2] M. Grodzicki and G. Amthauer. Electronic and magnetic structure of vivianite: Cluster molecular orbital calculations. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27:694–702, 12 2000.
- [3] T. Idogaki and I. Kimura. Magnetic properties of antiferrimagnet. *Physica B+C*, s 86–88, 03 1977.
- [4] Julio Melero, Ramon Burriel, Luis Lezama, Javier García-Tojal, and Teofilo Rojo. Magnetic properties of  $M_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$  (M=Co, Ni). *Magnetics, IEEE Transactions on*, 30:981 – 984, 04 1994.
- [5] José Pizarro, M. I. Arriortua, Luis Lezama, Teofilo Rojo, and G. Villeneuve. Synthetic pathways to obtain phosphates and arsenates of Co (II) and Ni (II) related to minerals: magnetic properties. *Solid State Ionics*, 63-5:71–77, 09 1993.
- [6] F. Giustino. *Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions. Oxford University Press, 2014.

- [7] Jiajia Song, Chao Wei, Zhenfeng Huang, Chuntai Liu, Lin Zeng, Xin Wang, and Zhichuan Xu. A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 03 2020.
- [8] Dominic Alfonso, De Tafen, and Douglas Kauffmann. First-principles modeling in heterogeneous electrocatalysis. *Catalysts*, 8:424, 09 2018.
- [9] Hyunah Kim, Inchul Park, Kyoungsuk Jin, Sung Jerng, Sun Kim, Ki Tae Nam, and Kisuk Kang. Coordination tuning of cobalt phosphates towards efficient water oxidation catalyst. *Nature communications*, 6:8253, 09 2015.
- [10] Kyoungsuk Jin, Joohee Lee, Ki Yang, Gajendra Pradhan, Uk Sim, Donghyuk Jeong, Hae Lin Jang, Sangbaek Park, Donghun Kim, Nark-Eon Sung, Sun Kim, Seungwu Han, and Ki Tae Nam. Hydrated Manganese(II) Phosphate ( $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ) as a water oxidation catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 136, 04 2014.
- [11] Frank Abild-Pedersen und Thomas Bligaard. Von Jens K. Nørskov, Felix Studt. Fundamental concepts in heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie*, 127, 07 2015.
- [12] Javier Villalobos, Diego Gonzalez-Flores, Katharina Klingan, Petko Chernev, Paul Kubella, Roberto Urcuyo, Chiara Pasquini, Mohammad Reza Mohammadi, Rodney D. L. Smith, Mavis L. Montero, and Holger Dau. Structural and functional role of anions in electrochemical water oxidation probed by arsenate incorporation into cobalt-oxide materials, 2019.
- [13] Diego González-Flores, Irene Sánchez, Ivelina Zaharieva, Katharina Klingan, Jonathan Heidkamp, Petko Chernev, Prashanth W. Menezes, Matthias



- Driess, Holger Dau, and Mavis L. Montero. Heterogeneous water oxidation: Surface activity versus amorphization activation in cobalt phosphate catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(8):2472–2476, 2015.
- [14] Jens Nørskov, Frank Abild-Pedersen, Felix Studt, and Thomas Bligaard. Density functional theory in surface chemistry and catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108:937–43, 01 2011.
- [15] A. Nilsson, Lars Pettersson, B. Hammer, Thomas Bligaard, C. Christensen, and J. Nørskov. The electronic structure effect in heterogeneous catalysis. *Catalysis Letters*, 100:111–114, 04 2005.
- [16] Michal Bajdich, Mónica García-Mota, Aleksandra Vojvodic, Jens K Nørskov, and Alexis T Bell. Theoretical investigation of the activity of cobalt oxides for the electrochemical oxidation of water, Sep 2013.
- [17] Yang Wang, Biao Kong, Dongyuan Zhao, Huanting Wang, and Cordelia Selomulya. Strategies for developing transition metal phosphides as heterogeneous electrocatalysts for water splitting. *Nano Today*, 07 2017.
- [18] Yi Cheng and San Jiang. Advances in electrocatalysts for oxygen evolution reaction of water electrolysis—from metal oxides to carbon nanotubes. *Progress in Natural Science: Materials International*, 25, 12 2015.
- [19] Javier Villalobos, Diego Gonzalez-Flores, Roberto Urcuyo, Mavis Montero, Gatz Schuck, Paul Beyer, and Marcel Risch. Requirements for beneficial electrochemical restructuring: A model study on a cobalt oxide in selected electrolytes. *Advanced Energy Materials*, 08 2021.

- [20] Marçal Capdevila-Cortada, Zbigniew Łodziana, and Nuria López. Performance of DFT+U approaches in the study of catalytic materials. *ACS Catalysis*, 6:8370–8379, 11 2016.
- [21] Colin F. Dickens, Joseph H. Montoya, Ambarish R. Kulkarni, Michal Bajdich, and Jens K. Nørskov. An electronic structure descriptor for oxygen reactivity at metal and metal-oxide surfaces. *Surface Science*, 681:122–129, 2019.
- [22] Zhijian Zhao, Liu Sihang, Shenjun Zha, Dongfang Cheng, Felix Studt, Graeme Henkelman, and Jinlin Long. Theory-guided design of catalytic materials using scaling relationships and reactivity descriptors. *Nature Reviews Materials*, 4, 11 2019.
- [23] Henry Pinto, Andrea Michalkova, and Jerzy Leszczynski. First-principles studies of paramagnetic vivianite  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118:6110–6121, 03 2014.
- [24] Cerrrr, A. McCervrMoN, and RocBn G. Bunus. The oxidation mechanism of vivianite as studied by mossbauer spectroscopy, 2007.
- [25] Wayde Martens, Theo Klopprogge, Ray Frost, and Llew Rintoul. Site occupancy of Co and Ni in erythrite-annabergite solid solutions deduced by vibrational spectroscopy. *Canadian Mineralogist*, 43, 06 2005.
- [26] Francesco Capitelli, G Chita, Maria Rosaria Ghiara, and Manuela Rossi. Crystal-chemical investigation of  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  vivianite minerals. *Zeitschrift für Kristallographie*, 227:92–101, 02 2012.
- [27] T. Ito. Structure of vivianite and symplecite. *Nature*, 164:449–450, 01 1949.

- [28] Theo Kloprogge, Diederik Visser, Wayde Martens, Loc V. Duong, and Ray Frost. Identification by raman microscopy of magnesian vivianite formed from  $Fe^{2+}$ ,  $Mg$ ,  $Mn^{2+}$  and  $PO_4^{3-}$  leached from metal and bone fragments in a Roman camp near Fort Vechten, Utrecht, The Netherlands. *Geologie en Mijnbouw*, 82, 07 2003.
- [29] Mineralogical Society of America. Handbook, 2015.
- [30] W. Van Der Lugt. Magnetic symmetry of vivianite  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ , 1967.
- [31] J. B. Forsyth, Charles Johnson, and Celia Wilkinson. The magnetic structure of vivianite,  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3:1127, 03 1970.
- [32] H. C. Meijer, J. van den Handel, and E. Frikkee. Magnetic behaviour of vivianite,  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ . *Physica*, 34:475–483, 12 1967.
- [33] W Van der Lugt and N.J. Poulis. The splitting of the nuclear magnetic resonance lines in vivianite. *Physica*, 27:733–750, 08 1961.
- [34] Francesco Capitelli, Mohamed Elaattmani, My Driss Lalaoui, and Juan Piniella. Crystal structure of a vivianite-type mineral: Mg-rich erythrite,  $(Co_{0.16}Ni_{0.24}Mg_{0.60})(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ . *Zeitschrift Fur Kristallographie - Z KRISTALLOGR*, 222:676–679, 05 2007.
- [35] Ray Frost, Wayde Martens, and Theo Kloprogge. Synthetic deuterated erythrite - a vibrational spectroscopic study. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 60:343–9, 02 2003.
- [36] Wayde Martens, Theo Kloprogge, Ray Frost, and Llew Rintoul. Single crystal

- raman study of erythrite,  $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ . *Journal of Raman Spectroscopy*, 35:208 – 216, 03 2004.
- [37] J.M. Rojo, José Mesa, José Pizarro, Luis Lezama, M.I. Arriortua, and Teofilo Rojo. Spectroscopic and magnetic study of the  $(Mg, M)_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$  ( $M = Ni^{2+}, Co^{2+}$ ) arsenates. *Materials Research Bulletin*, 31:925–934, 08 1996.
- [38] A. Riou, Y. Cudennec, and Y. Gerault. Cobalt(II) orthophosphate octahydrate. *Acta Crystallographica Section C-crystal Structure Communications - ACTA CRYSTALLOGR C-CRYST STR*, 45:1412–1413, 09 1989.
- [39] W. Kohn. Electronic structure of matter: Wave functions and density functionals, 01 1999.
- [40] The nobel prize in chemistry 1998. [nobelprize.org](http://nobelprize.org).
- [41] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [42] D. Sholl and J.A. Steckel. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Wiley, 2009.
- [43] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A*, Vol: 276, 11 1963.
- [44] Masatoshi Imada, Atsushi Fujimori, and Yoshinori Tokura. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 70:1039–1263, Oct 1998.
- [45] Richard Scalettar. Notas de clase: Elementary introduction to hubbard model, 2012.
- [46] D.I. Khomskii. *Basic Aspects of the Quantum Theory of Solids: Order and Elementary Excitations*. Cambridge University Press, 2010.

- [47] Michael Mavros, Takashi Tsuchimochi, Tim Kowalczyk, Alexandra McIsaac, Lee-Ping Wang, and Troy Voorhis. Cheminform abstract: What can density functional theory tell us about artificial catalytic water splitting? *Inorganic chemistry*, 53, 04 2014.
- [48] Hui-Ying Qu, Xiwen He, Yibo Wang, and Shuai Hou. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction in acidic media: Progress and challenges. *Applied Sciences*, 11(10), 2021.
- [49] Xiaoyu Wang, Xuejiao Gao, Li Qin, Changda Wang, Li Song, Yin Yang, Guoyin Zhu, Wen Cao, Shichao Lin, Liqi Zhou, Kang Wang, Huigang Zhang, Zhong Jin, Peng Wang, Xingfa Gao, and Hui Wei. eg occupancy as an effective descriptor for the catalytic activity of perovskite oxide-based peroxidase mimics. *Nature Communications*, 10, 12 2019.
- [50] P. Giannozzi, O Andreussi, T Brumme, O Bunau, M Buongiorno Nardelli, M Calandra, R Car, C Cavazzoni, D Ceresoli, M Cococcioni, N Colonna, I Carnimeo, A Dal Corso, S de Gironcoli, P Delugas, R A DiStasio Jr, A Ferrretti, A Floris, G Fratesi, G Fugallo, R Gebauer, U Gerstmann, F Giustino, T Gorni, J Jia, M Kawamura, H-Y Ko, A Kokalj, E Küçükbenli, M Lazzeri, M Marsili, N Marzari, F Mauri, N L Nguyen, H-V Nguyen, A Otero de-la Roza, L Paulatto, S Poncé, D Rocca, R Sabatini, B Santra, M Schlipf, A P Seitsonen, A Smogunov, I Timrov, T Thonhauser, P Umari, N Vast, X Wu, and S Baroni. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46):465901, 2017.
- [51] Andrea Corso. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu. *Computational Materials Science*, 95:337â€“350, 12 2014.

- [52] Aron Walsh, Alexey Sokol, John Buckeridge, David Scanlon, and Richard Catlow. Oxidation states and ionicity. *Nature Materials*, 17, 10 2018.
- [53] R.F.W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. International Ser. of Monogr. on Chem. Clarendon Press, 1994.
- [54] Patrycja Makula, Michał Pacia, and Wojciech Macyk. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on uv-vis spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9:6814–6817, 12 2018.
- [55] O. Stenzel. *The Physics of Thin Film Optical Spectra: An Introduction*. Springer Series in Surface Sciences. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [56] Vincenzo Fiorentini and M Methfessel. Extracting convergent surface energies from slab calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(36):6525–6529, sep 1996.
- [57] Ananth Govind Rajan, John Martirez, and Emily Carter. Why do we use the materials and operating conditions we use for heterogeneous (photo)electrochemical water splitting? *ACS Catalysis*, XXXX, 08 2020.
- [58] Yueh-Lin Lee, Gadre Milind, Yang Shao-Horn, and Dane Morgan. Ab initio GGA+U study of oxygen evolution and oxygen reduction electrocatalysis on the (001) surfaces of lanthanum transition metal perovskites LaBO<sub>3</sub> (B=Cr, Mn, Fe, Co and Ni). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 07 2015.
- [59] Jia Chen, Wu Xifan, and Annabella Selloni. Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure. *Physical Review B - PHYS REV B*, 83, 04 2011.

- [60] Matteo Cococcioni and Stefano de Gironcoli. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. *Physical Review B*, 71, 05 2004.
- [61] Stefan Grimme. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, 27:1787–99, 11 2006.
- [62] J. Ramalho, Jose Gomes, and Francesc Illas. Accounting for van der waals interactions between adsorbates and surfaces in density functional theory based calculations: selected examples. *RSC Adv.*, 3:–, 05 2013.
- [63] Ingmar Persson, Mylane Trublet, and Wantana Klysubun. Structure determination of phosphoric acid and phosphate ions in aqueous solution using EXAFS Spectroscopy and Large Angle X-ray Scattering. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122, 08 2018.
- [64] Alejandro Ramírez-Solís, Rita Mukopadhyay, Barry Rosen, and Timothy Stemmler. Experimental and theoretical characterization of arsenite in water: Insights into the coordination environment of As-O. *Inorganic chemistry*, 43:2954–9, 06 2004.
- [65] Horst Köppel and Heinz Barentzen. *The Jahn-Teller Effect: Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry*, volume 97. 01 2009.
- [66] Wahyu Setyawan and Stefano Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *comput. mater. sci.* 49, 299. *Computational Materials Science*, 49, 04 2010.
- [67] Adrien Albert. *The nature of chemical bonds. Adsorption*, pages 277–288. Springer US, Boston, MA, 1981.

- [68] Konstantinos Koumpouras and Andreas Larsson. Distinguishing between chemical bonding and physical binding using electronlocalization function ( ELF ). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32, 03 2020.
- [69] Juliana Silva, Heitor De Abreu, and Halio Duarte. Electronic and structural properties of bulk arsenopyrite and its cleavage surfaces: a DFT study. *RSC Adv.*, 5, 12 2014.
- [70] Michael Lufaso and Patrick Woodward. Jahn-Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites. *Acta crystallographica. Section B, Structural science*, 60:10–20, 03 2004.
- [71] Shigeto Hirai, Shunsuke Yagi, Akihiro Seno, Masaya Fujioka, Tomoya Ohno, and Takeshi Matsuda. Enhancement of the oxygen evolution reaction in mn  $3+$  -based electrocatalysts: Correlation between Jahn-Teller distortion and catalytic activity. *RSC Adv.*, 6, 12 2015.
- [72] Jing Ge, Wen Zhang, Jun Tu, Tao Xia, San-Ping Chen, and Gang Xie. Suppressed Jahn Teller distortion in MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni<sub>2</sub>P heterostructures to promote the overall water splitting. *Small*, 16, 07 2020.
- [73] Hooman Yaghoobnejad Asl and Arumugam Manthiram. Toward sustainable batteries. *Nature Sustainability*, 4, 12 2020.
- [74] Richard Tran, Zihan Xu, Balachandran Radhakrishnan, Donald Winston, Wenhao Sun, Kristin Persson, and Shyue Ong. Surface energies of elemental crystals. *Scientific Data*, 3:160080, 09 2016.
- [75] Eduard Araujo-Lopez, Luis Alcala, Nicola Seriani, and Javier Montoya. TiO<sub>2</sub> anatase’s bulk and (001) surface, structural and electronic properties: A DFT



- study on the importance of Hubbard and van der Waals contributions. *Surface Science*, 653, 07 2016.
- [76] Sibai Li, Ruge Quhe, Weng Mouyi, Yancong Feng, Yunxing Zuo, Weiji Xiao, Jiaxin Zheng, Jing Lu, and Feng Pan. Few-layer  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ : Novel H-bonded 2D-material and its abnormal electronic properties, 11 2016.
- [77] Tao Liu, Cong Xi, Cunku Dong, Cheng Chuanqi, Jiayi Qin, Shanwei Hu, Hui Liu, and Xi-Wen Du. Improving interfacial electron transfer via tuning work function of electrodes for electrocatalysis: From theory to experiment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 10 2019.
- [78] Tianyu Ma, Ryan Jacobs, J. Booske, and Dane Morgan. Discovery and engineering of low work function perovskite materials. *Journal of Materials Chemistry C*, 9, 01 2021.
- [79] Javier Carrasco, Jiri Klimes, and Angelos Michaelides. The role of van der Waals forces in water adsorption on metals. *The Journal of chemical physics*, 138:024708, 01 2013.
- [80] Yanbo Pan, Xiaochen Shen, Libo Yao, Abdulaziz Bentalib, and Zhenmeng Peng. Active sites in heterogeneous catalytic reaction on metal and metal oxide: Theory and practice. *Catalysts*, 8:478, 10 2018.
- [81] Pawan Rekha, Sarika Yadav, and Lovjeet Singh. A review on cobalt phosphate-based materials as emerging catalysts for water splitting. *Ceramics International*, 47, 02 2021.
- [82] Alejandro E. Pérez and Rafael Ribadeneira. Modeling with DFT and chemical descriptors approach for the development of catalytic alloys for PEMFCs.

- In Daniel Glossman-Mitnik, editor, *Density Functional Theory*, chapter 2. IntechOpen, Rijeka, 2019.
- [83] L. Verga, Jolyon Aarons, Misbah Sarwar, David Thompsett, Andrea Russell, and Chris-Kriton Skylaris. Dft calculation of oxygen adsorption on platinum nanoparticles: Coverage and size effects. *Faraday Discussions*, 208, 01 2018.
- [84] Peng zhao, Yurong He, Dongbo Cao, Xiao-Dong Wen, Hong-Wei Xiang, Y. Li, Jianguo Wang, and Haijun Jiao. High coverage adsorption and Co-adsorption of CO and H<sub>2</sub> on Ru(0001) from DFT and thermodynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 06 2015.
- [85] Daniel Bahamon, Malathe Khalil, Abderrezak Belabbes, Yasser Alwahedi, Lourdes Vega, and Kyriaki Polychronopoulou. A DFT study of the adsorption energy and electronic interactions of the SO<sub>2</sub> molecule on a CoP hydrotreating catalyst. *RSC Advances*, 11:2947–2957, 01 2021.
- [86] Jeffrey Greeley. Theoretical heterogeneous catalysis: Scaling relationships and computational catalyst design. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 7, 07 2016.
- [87] Monica Garcia Mota, Michal Bajdich, Venkatasubramanian Viswanathan, Aleksandra Vojvodic, Alexis Bell, and Jens Norskov. Importance of correlation in determining electrocatalytic oxygen evolution activity on cobalt oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116:21077–21082, 09 2012.
- [88] Craig Plaisance and Rutger van Santen. Structure sensitivity of the oxygen evolution reaction catalyzed by Cobalt(II,III) oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 137, 10 2015.

- [89] E.V. Anslyn, V. Anslyn, D.A. Dougherty, and E.V. Dougherty. *Modern Physical Organic Chemistry*. University Science Books, 2006.
- [90] Chunzhen Yang, Christel Laberty-Robert, Dmitry Batuk, Giannantonio Cimin, Alan Chadwick, Vanessa Pimenta, Wei Yin, Leiting Zhang, Jean-Marie Tarascon, and Alexis Grimaud. Phosphate ion functionalization of perovskite surfaces for enhanced oxygen evolution reaction. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8, 07 2017.
- [91] Zhenfeng Huang, Jiajia Song, Shuo Dou, Xiaogang Li, Jiong Wang, and Xin Wang. Strategies to break the scaling relation toward enhanced oxygen electrocatalysis. *Matter*, 1:1494–1518, 12 2019.
- [92] Yu He, Xiaopeng Han, De-Wei Rao, Ya-Dong Zhang, Jun Zhao, Cheng Zhong, Wen-Bin Hu, Weifeng Wei, and Yi-Da Deng. Charge redistribution of Co on Cobalt(II) oxide surface for enhanced oxygen evolution electrocatalysis. *Nano Energy*, 61, 04 2019.
- [93] Renata Tokarz-Sobieraj and Piotr Niemiec. Oxygen adsorption and activation on cobalt center in modified keggin anion-DFT calculations. *Catalysts*, 10:144, 01 2020.
- [94] Yu Xu, Buyong Ma, and Ruth Nussinov. Structural and functional consequences of phosphate arsenate substitutions in selected nucleotides: DNA, RNA, and ATP. *The journal of physical chemistry. B*, 116, 04 2012.

# Anexos

## Anexo I: Cálculos de adsorbatos en fase gaseosa

Los adsorbatos en fase gaseosa fueron calculados a partir de una celda con un solo adsorbato, tal que la celda sea lo suficientemente grande para aislar el adsorbato. Se uso una celda cuadrada de lado 15 Å,  $ecutwfc = 50$  Ry y  $ecutrho = 500$  Ry y una rejilla automática utilizando el método Monkhorst-Pack de 1 1 1 con un offset de 0 0 0. Los pseudopotenciales usados son los indicados en el cuadro 2. Las energías obtenidas son:

Adsorbato	Energía
$H_2O$	-36,0504 Ry
$H_2$	-2,3331 Ry
$O$	-33,2067 Ry
$OH$	-34,6287 Ry
$OOH$	-68,2110 Ry

## Anexo II: Corrección de energía de la adsorción de agua sobre la superficie (010)

Para el calculo de la energía de enlace de las aguas sobre una superficie sin exfoliar, se utilizó la ecuación 33, donde  $E_{sup}$  es la superficie L2 en la cual las aguas se muestran ordenadas. Los resultados mostrados en la figura 42, cuantifican tanto la energía de adsorción como la distorsión de las aguas. Para cuantificar únicamente la energía de adsorción, se debe usar  $E_{sup}$  como la superficie donde las aguas están desordenadas. Esta corrección fue realizada y se muestra en el siguiente cuadro, donde hay una disminución de la energía.

<b>Superficie</b>	<b>Energía de adsorción</b>
Eritrina P1	-0,7622 Ry
Eritrina P2	<b>-0,8552 Ry</b>
Pakhomovskyita P1	-0,7632 Ry
Pakhomovskyita P2	-0,6039 Ry