

Capítulo 5

Resultados y discusión

5.1 Resultados de simulación.

5.1.1 Modelación atomística de catalizadores.

Utilizando el módulo visualizer de Materials Studio ^{MR}, se desarrollaron los modelos atomísticos de los catalizadores bajo estudio. El modelo atomístico consiste en la combinación de átomos y estructura que asemejan la disposición de los átomos en un material real.

5.1.1.1 Modelación atomística de Pt.

Ya que el Pt puro será el punto de comparación del presente trabajo, la modelación atomística del mismo se presenta a continuación.

Para desarrollar el modelo atomístico del cristal de Pt, se toma como base el parámetro de red y el tipo de estructura cristalina disponible en la literatura ¹¹³. De acuerdo con Kittel ¹¹³, el Pt puro tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc, por sus siglas en inglés) con un parámetro de red de 3.924 Å (a una

temperatura de 20 °C y presión atmosférica). La Figura 5.1 muestra el modelo atómico de Pt.

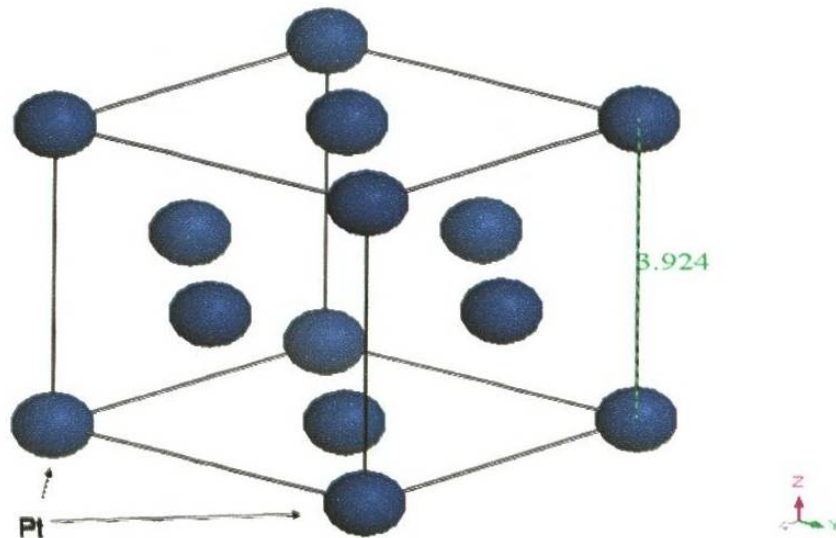


Figura 5.1 Modelo atómico de Pt.

5.1.1.2 Modelación atómica de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$.

El modelo atómico de CoNi se desarrolla a continuación. Ya que se desea sintetizar una aleación nanoestructurada, la información disponible de Kittel no se considera, ya que esta estructura y parámetros de red corresponden al material en "bulk". Sin embargo, experimentalmente ¹¹⁴ está reportado un parámetro de red de 3.534 Å (a temperatura ambiente y presión atmosférica) para una aleación nanoestructurada de CoNi con una composición química similar, con estructura fcc. El modelo atómico desarrollado para CoNi se muestra en la Figura 5.2. Tiene un

parámetro de red de 3.55 Å, ya que este es resultado del proceso de relajación de la estructura realizado para tener el cristal de mínima energía.

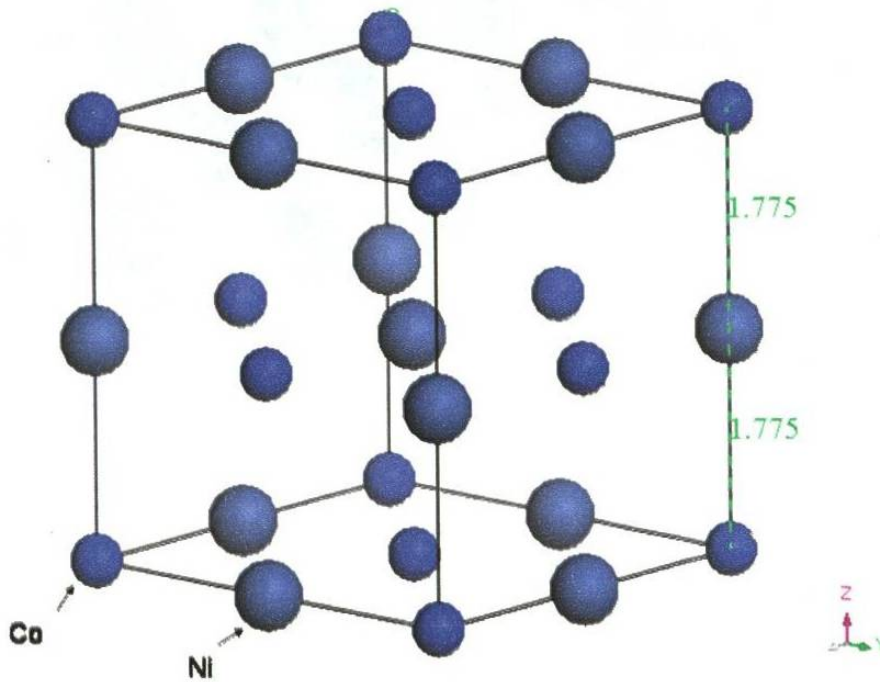


Figura 5.2 Modelo atómico de Co₅₀Ni₅₀

5.1.1.3 Modelación atómica de Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀.

En la literatura ¹¹⁵ se encuentra reportado Pd-Co-Mo con una estructura fcc de parámetro de red de 3.862 Å (temperatura ambiente y presión atmosférica, después de ser tratado térmicamente a 500 °C), para un tamaño de partícula de 24 nm, el cual es tomado como base para desarrollar el modelo atómico que cumpla con la composición química requerida. La figura 5.3 muestra el modelo atómico desarrollado para PdCoMo (70:20:10 %).

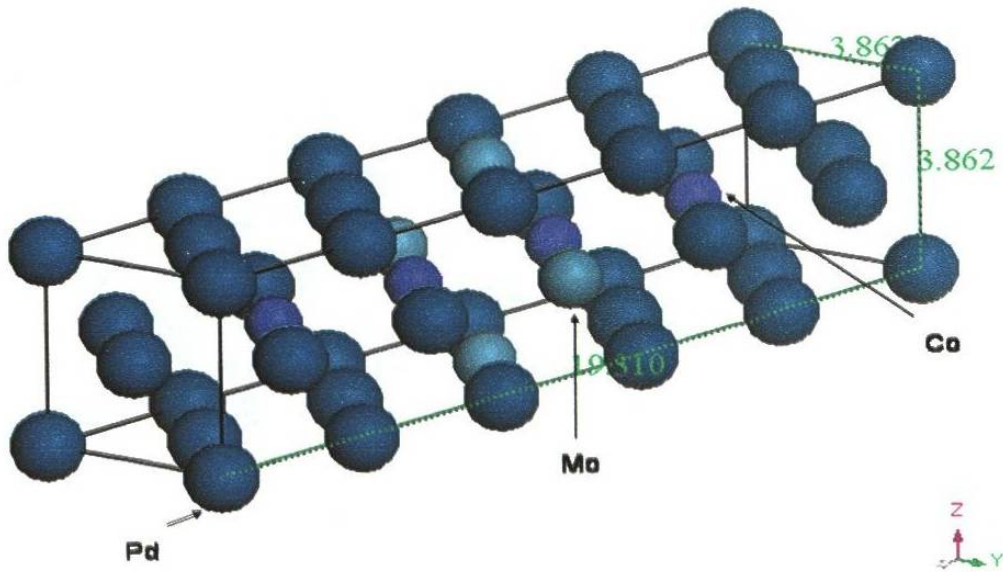


Figura 5.3 Modelo atómico de Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀.

5.1.1.4 Modelación atómica de Pd₇₀Co₂₀Au₁₀.

Experimentalmente ¹¹⁶ se reporta esta aleación como una estructura fcc con parámetro de red de 3.8907 Å (a temperatura ambiente y presión atmosférica, después de ser tratado térmicamente a 500 °C), para un tamaño de partícula entre 12-15 nm. La Figura 5.4 muestra el modelo atómico de Pd₇₀Co₂₀Au₁₀. El parámetro de red disponible en la literatura se emplea como base para desarrollar el modelo que satisface la composición química (70:20:10 %).

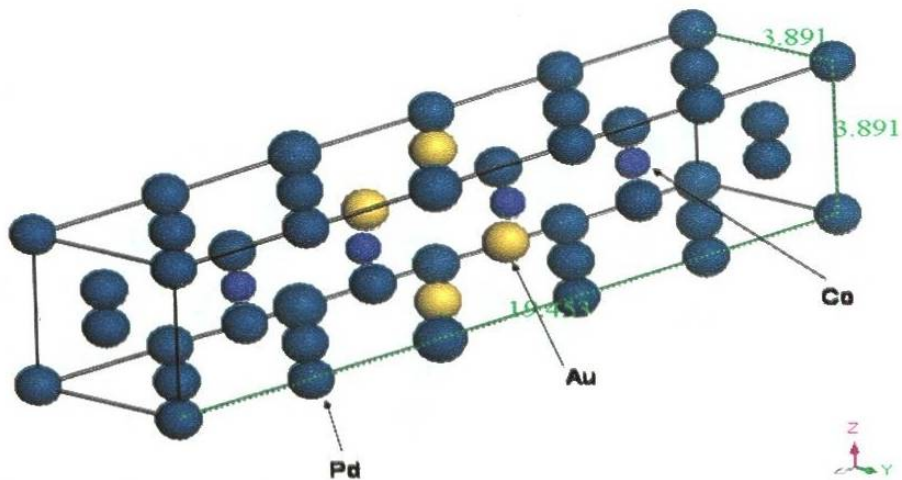


Figura 5.4 Modelo atómico de Pd₇₀Co₂₀Au₁₀.

5.1.1.5 Modelación atómica de Pd₇₀Co₂₀Ni₁₀.

No se ha reportado hasta el momento de escribir el presente trabajo en la literatura la aleación PdCoNi con la composición química (70:20:10 %), por lo que se procede a hacer una primera aproximación tomando como base el compuesto Pd-Co-Au, ya que las características electrónicas de Ni y Au son similares. De esta forma, el parámetro de red tomado como base para desarrollar el modelo de Pd-Co-Ni es de 3.8907 Å, tal como el de Pd-Co-Au reportado por Fernández *et al*¹¹⁶. La Figura 5.5 muestra el modelo atómico del compuesto Pd-Co-Ni con composición (70:20:10 %).

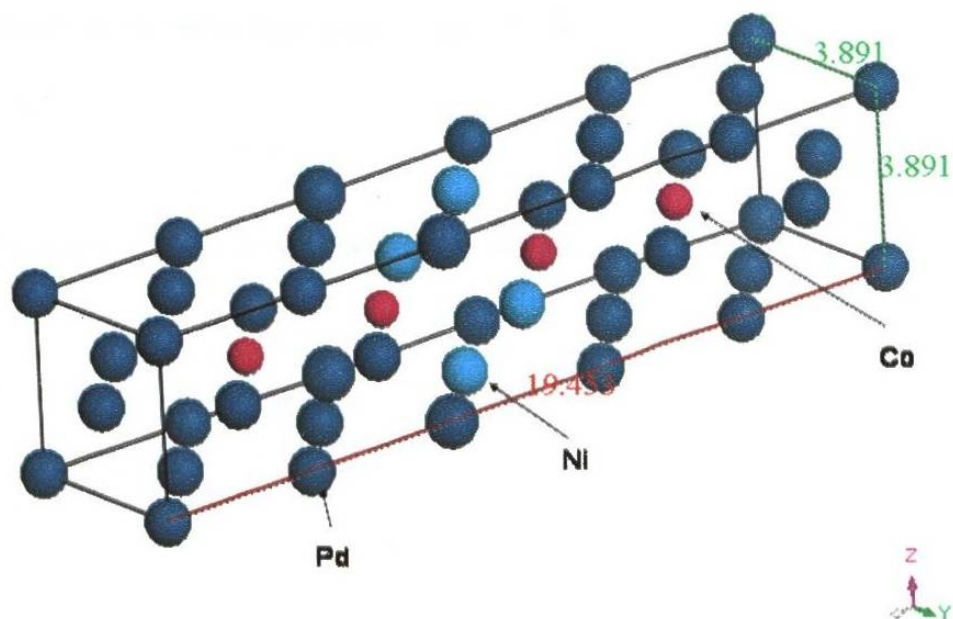


Figura 5.5 Modelo atómico de Pd₇₀Co₂₀Ni₁₀.

5.1.2 Validación de modelos atómicos de catalizadores.

Con el fin de validar los modelos atómicos desarrollados en la sección 5.1.1, se toman en cuenta los siguientes criterios:

Primero.- que cumpla con la composición química requerida.

Segundo.- que posea un patrón de difracción similar al obtenido de la literatura experimental. Se realiza el cálculo de su patrón de difracción empleando el módulo Reflex de Materials Studio^{MR}, mediante la rutina "Powder diffraction".

160584

Si el modelo cumple con los dos criterios descritos, se considera una buena aproximación a la estructura real, y se procede a realizar la estimación de las propiedades.

5.1.2.1 Validación de modelo atomístico de Pt.

Dado que es un elemento puro, la composición considerada es de 100 %, y su parámetro de red es el indicado por la literatura. Para el cálculo de su patrón de difracción se ajusta la fuente a cobre, con una longitud de onda de 1.540562 Å, y una geometría de Bragg-Brentano. La comparación se realiza con un patrón de difracción obtenido de la literatura ¹¹⁷. La Figura 5.6 muestra los patrones de difracción calculado y experimental.

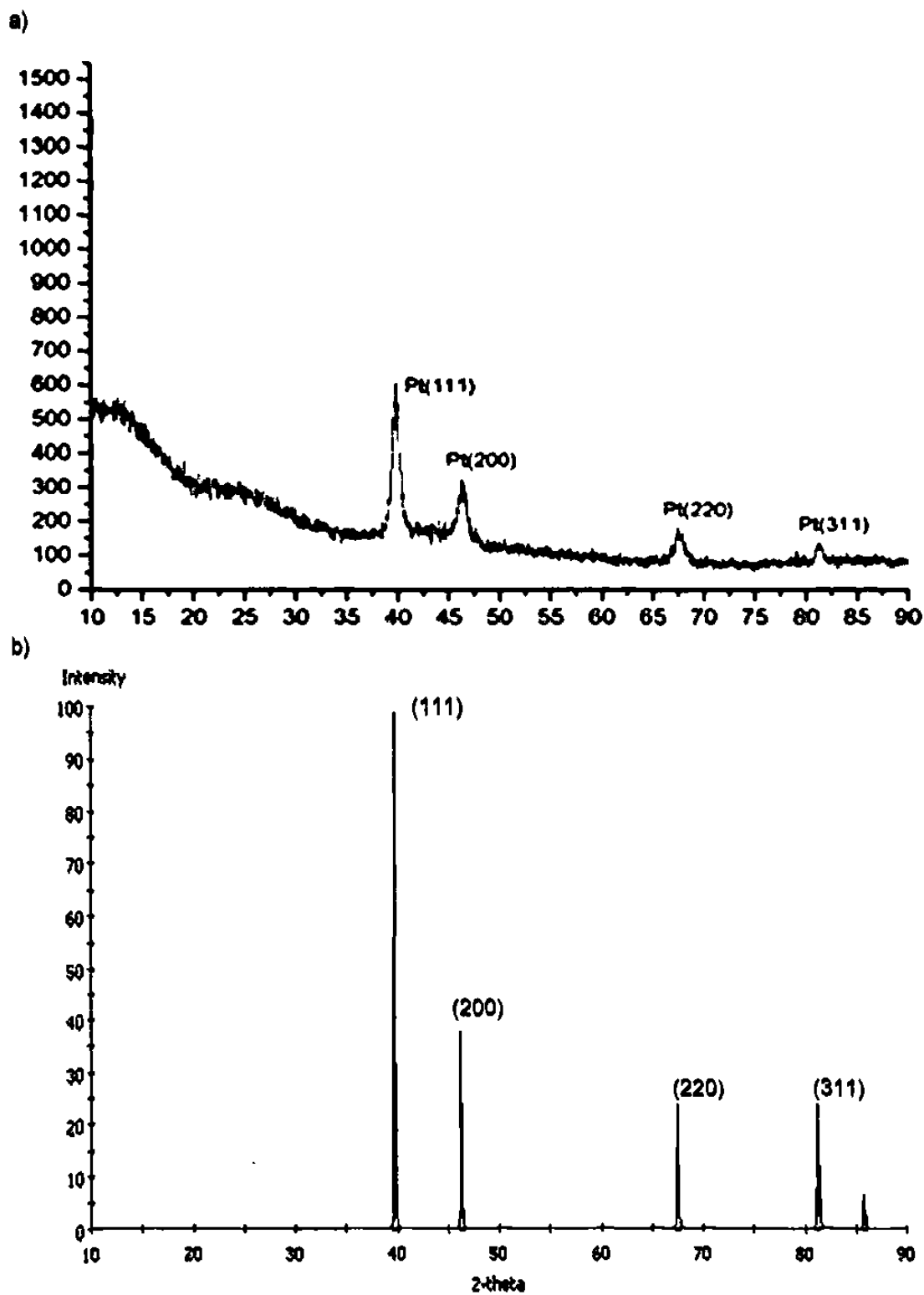


Figura 5.6 Patrón de difracción para Pt : a) literatura ⁹⁵ y b) calculado.

5.1.2.2 Validación de modelo atomístico de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$.

La información experimental dada por Tarasov *et al* ¹¹⁴ se especifica para una composición química de (Co:Ni) alrededor de (56:44 %), por lo que hay que tomar en cuenta esto para comprender la diferencia entre el patrón de difracción experimental (obtenido para la difracción de nanopartícula) y calculado para Co-Ni. La figura 5.7 muestra la comparación entre patrón de XRD experimental y calculado.

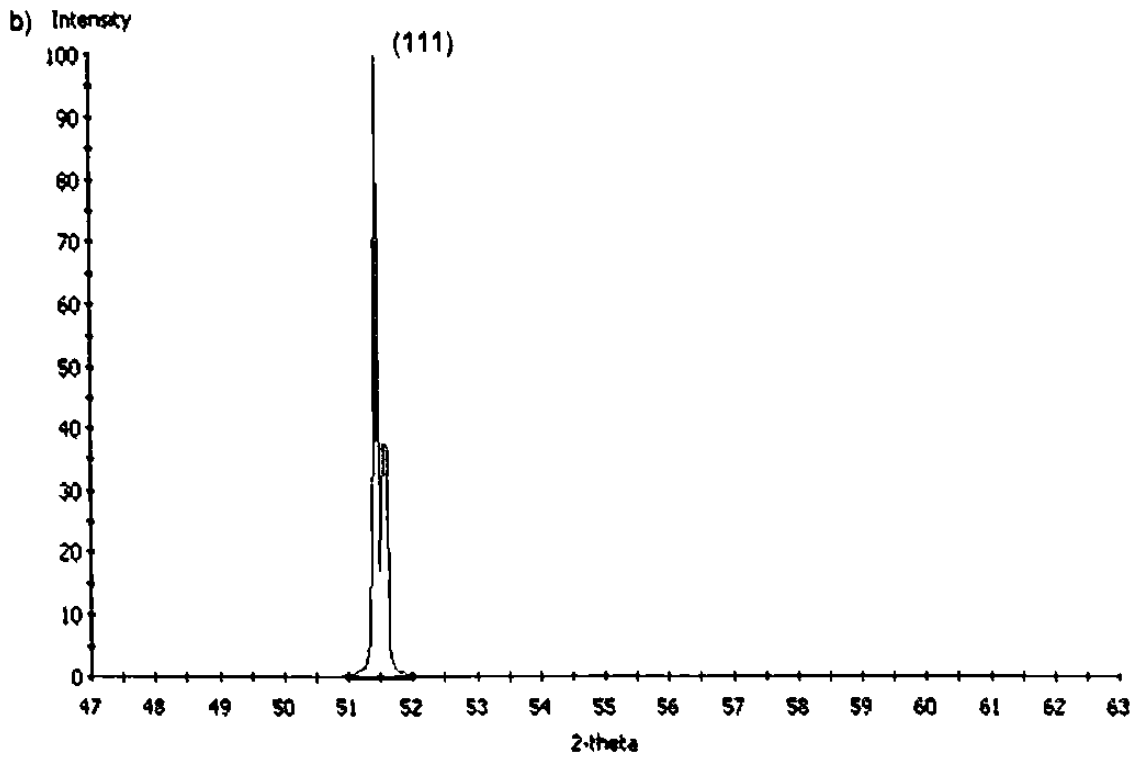
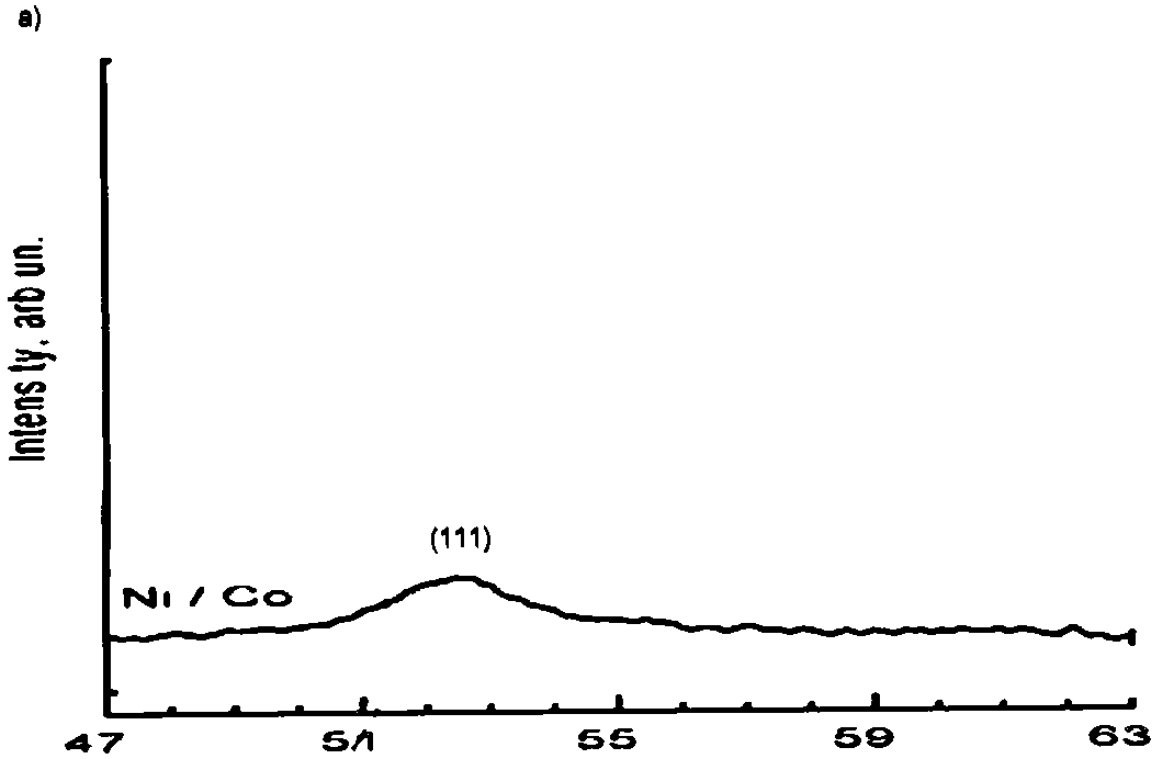


Figura 5.7 Patrón de difracción para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$: a) literatura¹¹⁴ y b) calculado.

5.1.2.3 Validación de modelo atomístico de Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀.

Analizando el modelo atomístico de Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀ desarrollado mediante simulación computacional podemos verificar que se cumple con la composición química (70:20:10 %), con un patrón de difracción correspondiente a una estructura fcc, como lo sugiere Raghuvver *et al*¹¹⁵. El parámetro de red experimental¹¹⁵ se toma como base para el modelo, pero se busca una estructura que satisfaga ambas condiciones: composición química y patrón XRD. La Figura 5.8 muestra los patrones de XRD experimental dado por Raghuvver *et al*¹¹⁵ y el calculado.

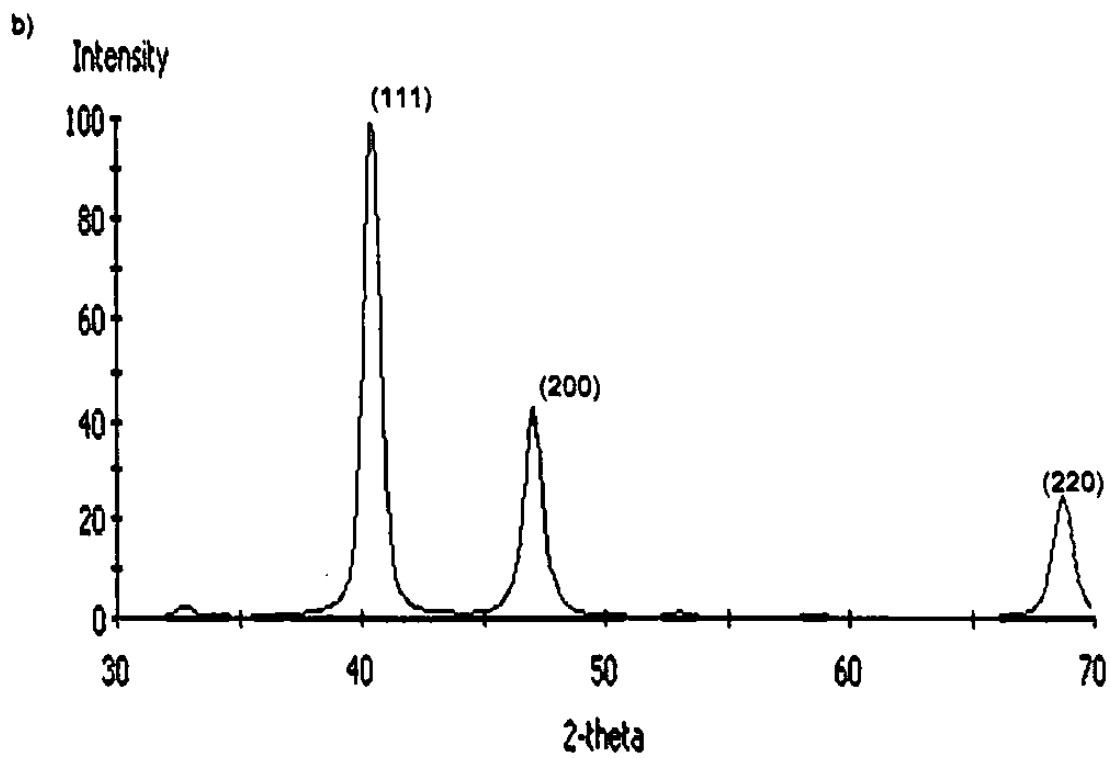
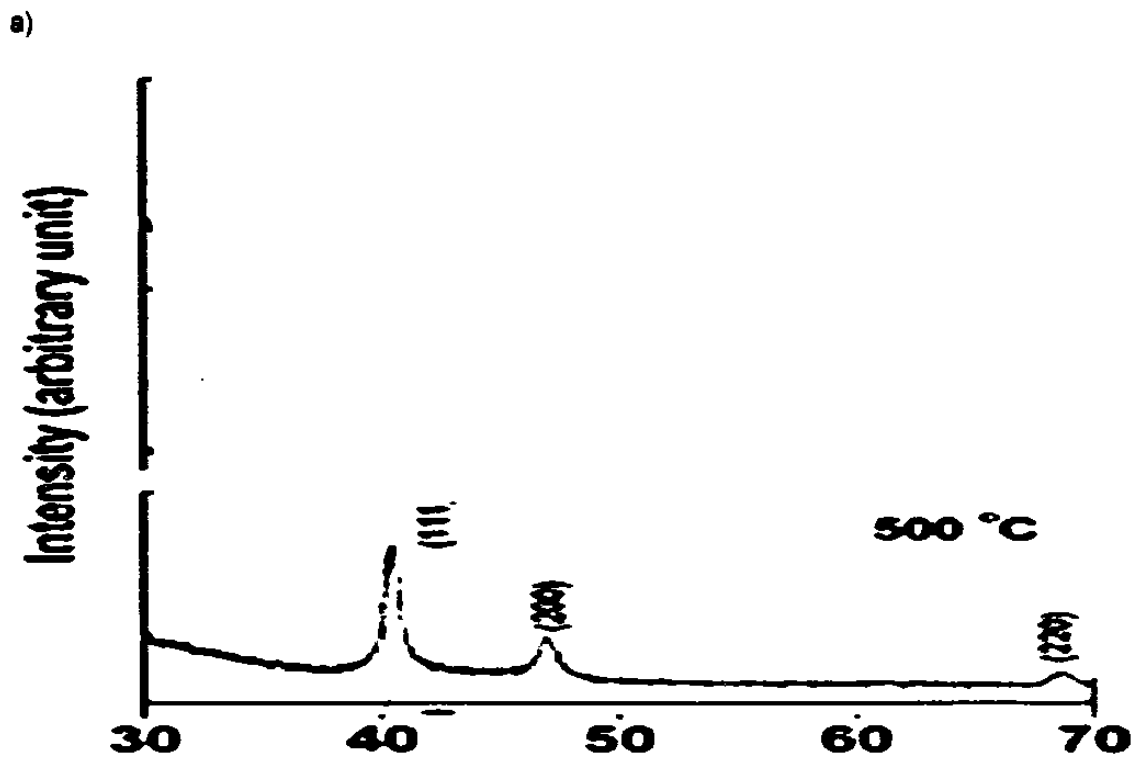


Figura 5.8 Patrón de difracción para $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$: a) literatura ¹¹⁵ y b) calculado.

5.1.2.4 Validación de modelo atomístico de Pd₇₀Co₂₀Au₁₀.

Analizando el modelo atomístico de Pd₇₀Co₂₀Au₁₀ desarrollado mediante simulación computacional podemos concluir que se cumple con la composición química (70:20:10 %), con un patrón de difracción de rayos X correspondiente a una estructura fcc, como lo sugiere Fernández *et al*¹¹⁶. El parámetro de red dado por la literatura¹¹⁶, es tomado como base para el modelo, y se busca una estructura que satisfaga ambas condiciones: composición química y patrón XRD. La Figura 5.9 muestra los patrones de XRD experimental dado por Fernández *et al*¹¹⁶ y el calculado.

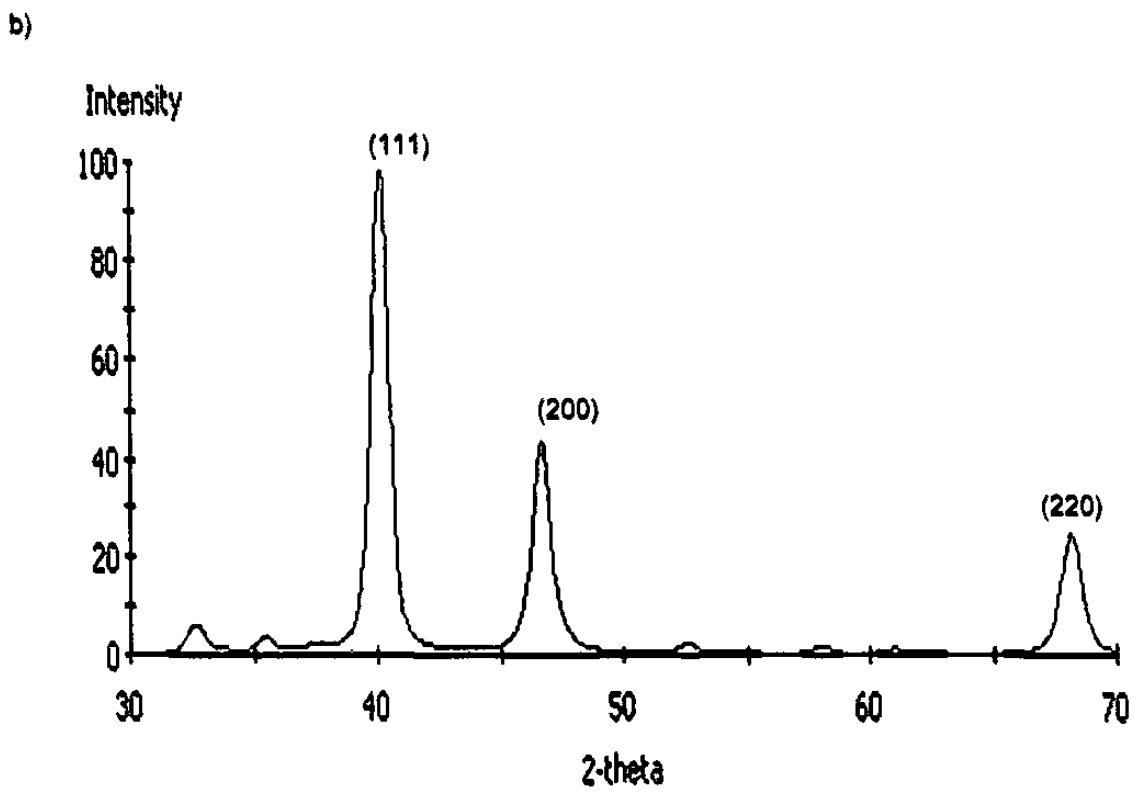
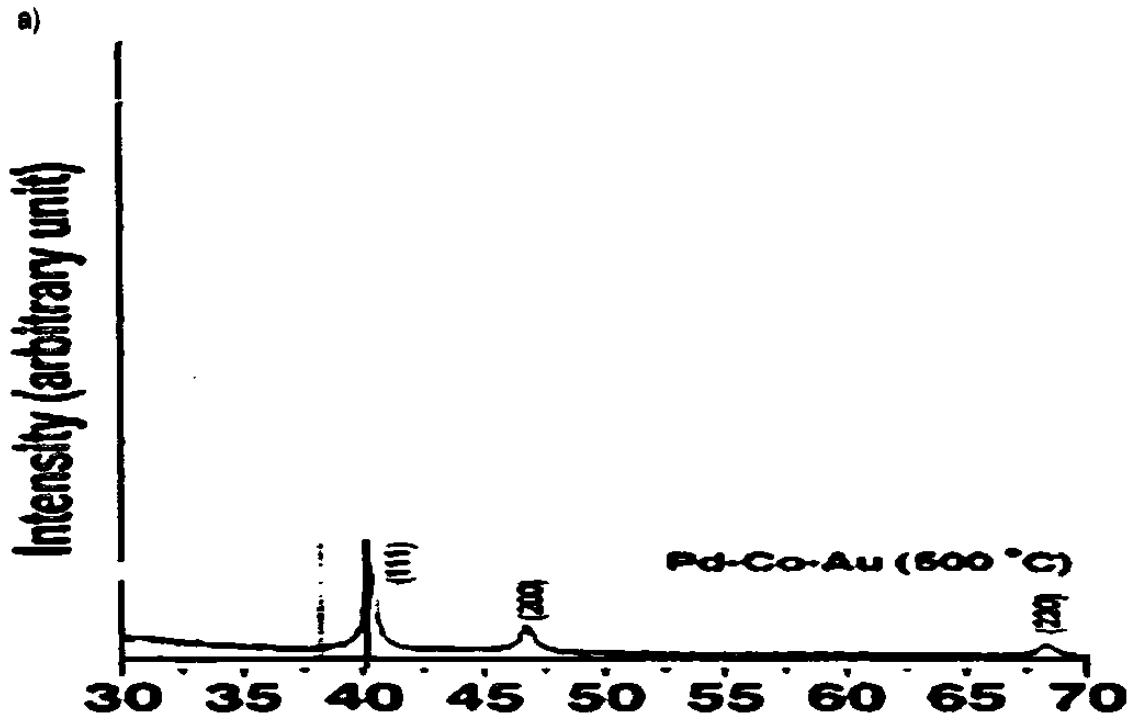


Figura 5.9 Patrón de difracción para $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Au}_{10}$: a) literatura ¹¹⁶ y b) calculado.

5.1.2.5 Validación de modelo atómico de Pd₇₀Co₂₀Ni₁₀.

Para este compuesto no ha sido posible validar el modelo desarrollado con información experimental, ya que hasta el momento de escribir este trabajo no está reportado ningún trabajo que involucre la obtención de su patrón de difracción. La Figura 5.10 muestra el patrón de difracción calculado para Pd₇₀Co₂₀Ni₁₀.

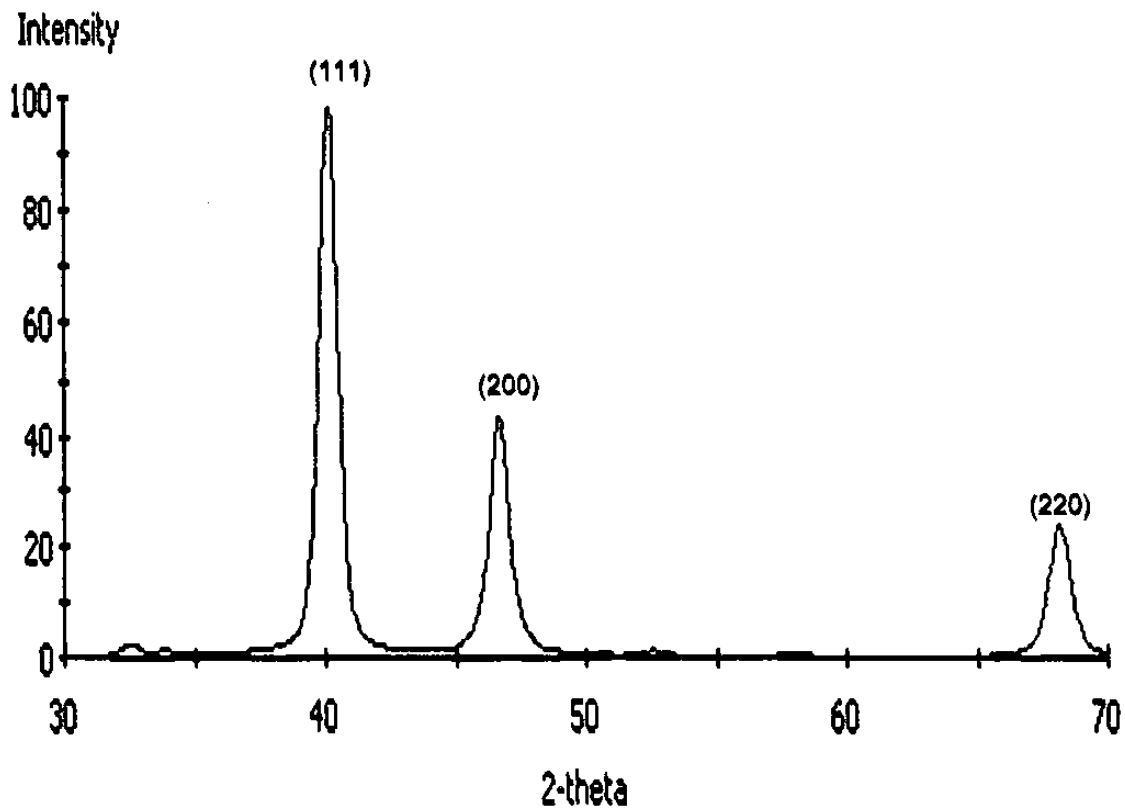


Figura 5.10 Patrón de difracción calculado para Pd₇₀Co₂₀Ni₁₀.

5.1.3 Estimación de la capacidad de disociación del hidrógeno.

La capacidad de disociación del hidrógeno por parte de superficies metálicas ha sido ampliamente estudiada ¹¹⁸⁻¹²².

Se desea estimar la capacidad de disociación del hidrógeno molecular (H_2) por parte de los catalizadores $Co_{50}Ni_{50}$ y $Pd_{70}Co_{20}M_{10}$ (M: Mo, Au, Ni) para reducir el tiempo de desarrollo del catalizador. Para ello se hará uso del módulo CASTEP de Materials Studio ^{MR} para realizar el cálculo de su capacidad de disociación del H_2 y compararla con la del Pt puro.

Para estimar la capacidad de disociación del H_2 empleando el módulo CASTEP, se deberá calcular la entalpía de la reacción teniendo en cuenta los siguientes aspectos:

1.- Reactantes

Los reactantes serán la superficie metálica a analizar y el H_2 .

2.- Productos

El producto de la reacción es la superficie metálica con el hidrógeno adsorbido disociativamente.

3.- Estructura de transición (TS, por sus siglas en inglés)

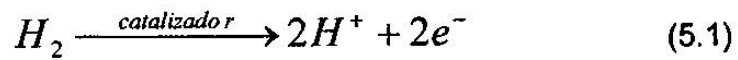
La teoría de estructura de transición (TST), ha sido vista como una herramienta muy útil para el análisis de reacciones entre especies moleculares y sistemas sólidos simples y complejos ¹²³.

La estructura de transición se define como el punto estacionario que es un máximo de energía en una dirección (la dirección de la coordenada de reacción) y mínimo en cualquier otra dirección.

Durante una reacción química, la energía total de los reactantes cambia. Se incrementa hasta un nivel máximo y luego decrece hasta llegar a la energía del producto. A la máxima energía alcanzada se le conoce como la energía de activación.

Con el cálculo de la estructura de transición es posible obtener las energías de reacción y las barreras energéticas para que se lleve a cabo una determinada reacción.

4.- La entalpía de reacción obtenida determinará la capacidad catalítica del metal (considerando una temperatura ambiente y presión atmosférica), ya que entre más negativa sea, la probabilidad de que se lleve a cabo la reacción es mucho mayor. La ecuación (5.1) describe la reacción de disociación del hidrógeno en presencia del catalizador.



5.1.3.1 Capacidad de disociación del H₂ para Pt.

La Figura 5.11 muestra los reactantes definidos para esta reacción. Se analizará la reacción de disociación del H₂ en Pt (111).

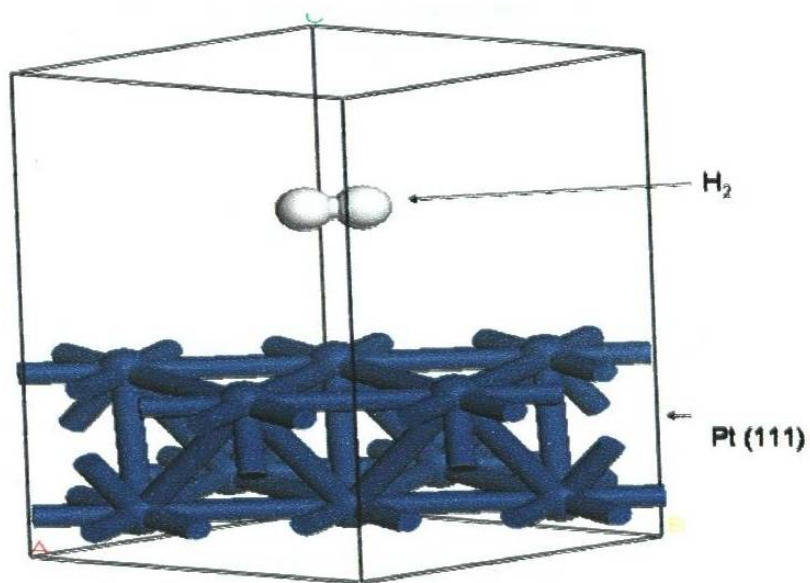


Figura 5.11 Reactantes Pt (111)-H₂.

El producto de la reacción Pt(111)-H₂ se muestra en la Figura 5.12.

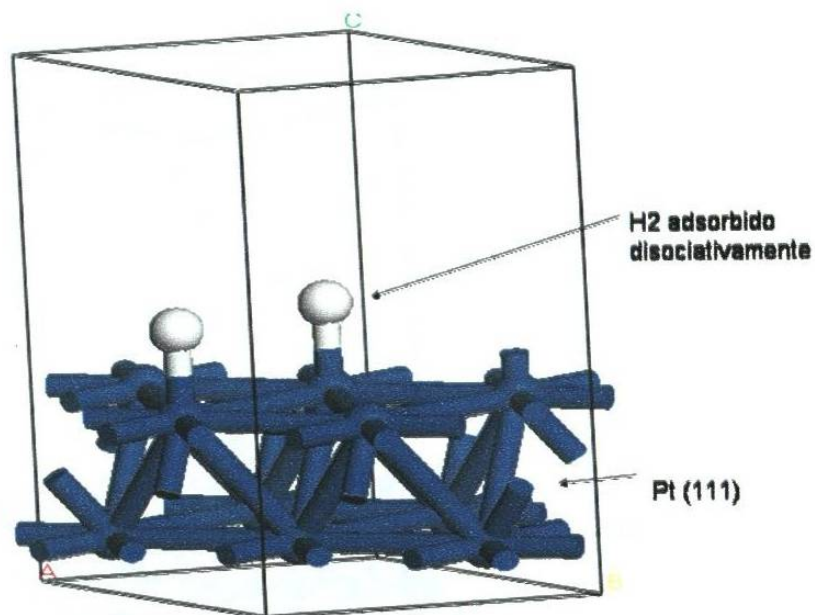


Figura 5.12 Producto Pt (111)-H₂.

La entalpía de reacción calculada para la reacción disociativa Pt(111)-H₂ es de -0.591 eV.

5.1.3.2 Capacidad de disociación del H₂ para Co₅₀Ni₅₀.

La Figura 5.13 muestra los reactantes definidos para esta reacción. Se analizará la reacción de disociación del H₂ en Co₅₀Ni₅₀ (111).

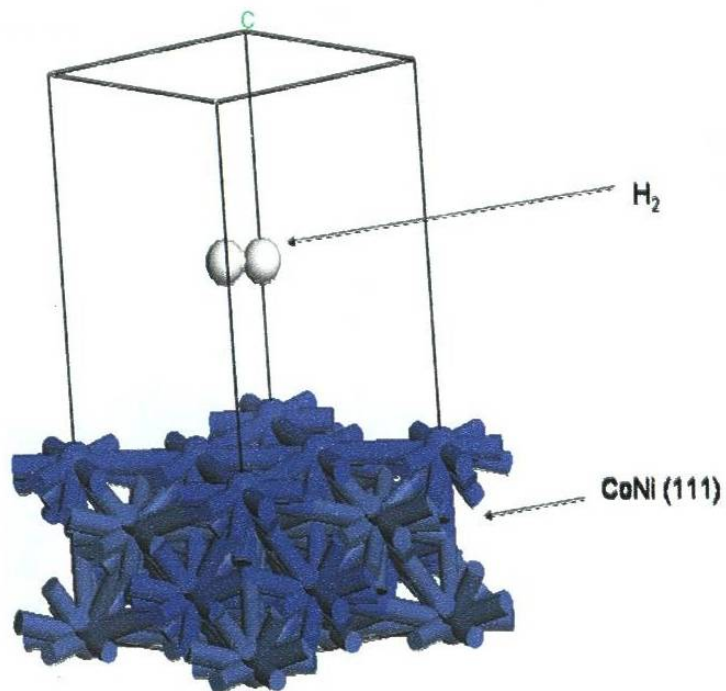


Figura 5.13 Reactantes CoNi (111)-H₂.

En la Figura 5.14 se puede observar el producto de la reacción disociativa CoNi(111)-H₂.

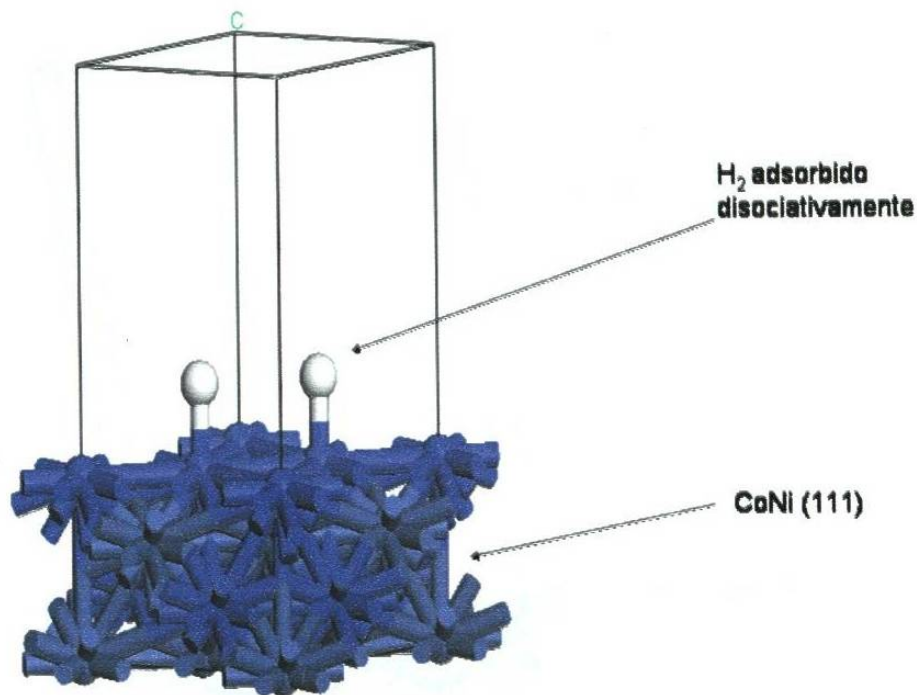


Figura 5.14 Producto CoNi (111)-H₂.

La entalpía de reacción calculada para Co₅₀Ni₅₀ es de +0.646, lo cual implica una baja probabilidad de que se lleve a cabo la reacción disociativa.

5.1.3.3 Capacidad de disociación del H₂ para Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀.

La Figura 5.15 muestra los reactantes definidos para esta reacción. Se analizará la reacción de disociación de H₂ en Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀ (111).

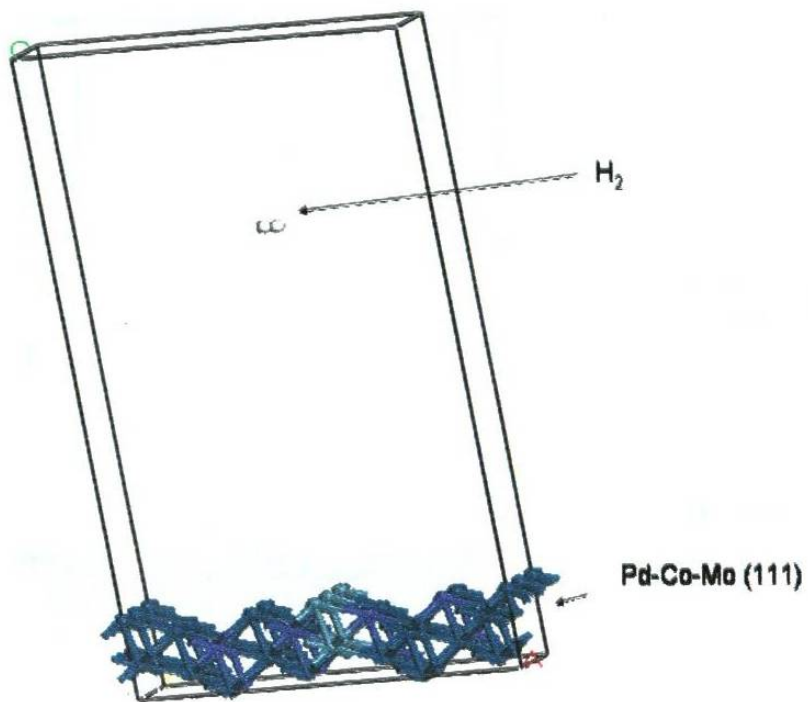


Figura 5.15 Reactantes Pd-Co-Mo (111)-H₂.

En la Figura 5.16 se puede observar el producto de la reacción disociativa Pd-Co-Mo(111)-H₂.

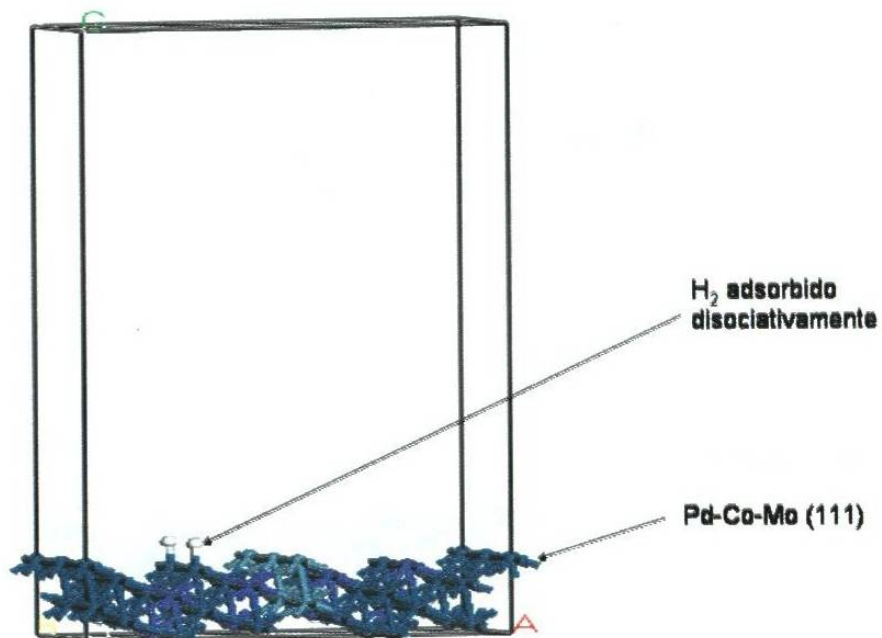


Figura 5.16 Producto Pd-Co-Mo (111)-H₂.

La entalpía de reacción calculada para Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀ es de -0.396.

5.1.3.4 Capacidad de disociación del H₂ para Pd₇₀Co₂₀Au₁₀.

La Figura 5.17 muestra los reactantes definidos para esta reacción. Se analizará la reacción de disociación de H₂ en Pd₇₀Co₂₀Au₁₀ (111).

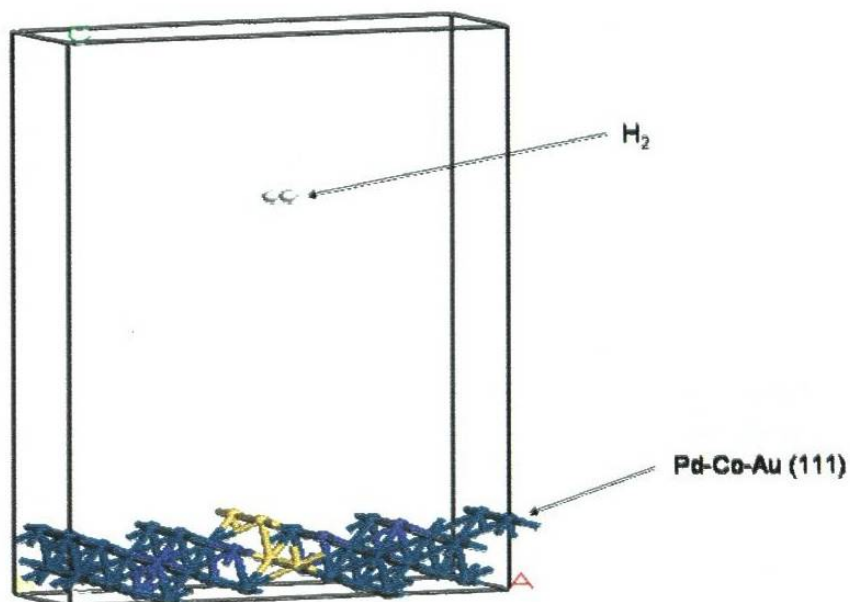


Figura 5.17 Reactantes Pd-Co-Au (111)-H₂.

En la Figura 5.18 se puede observar el producto de la reacción disociativa Pd-Co-Au(111)-H₂.

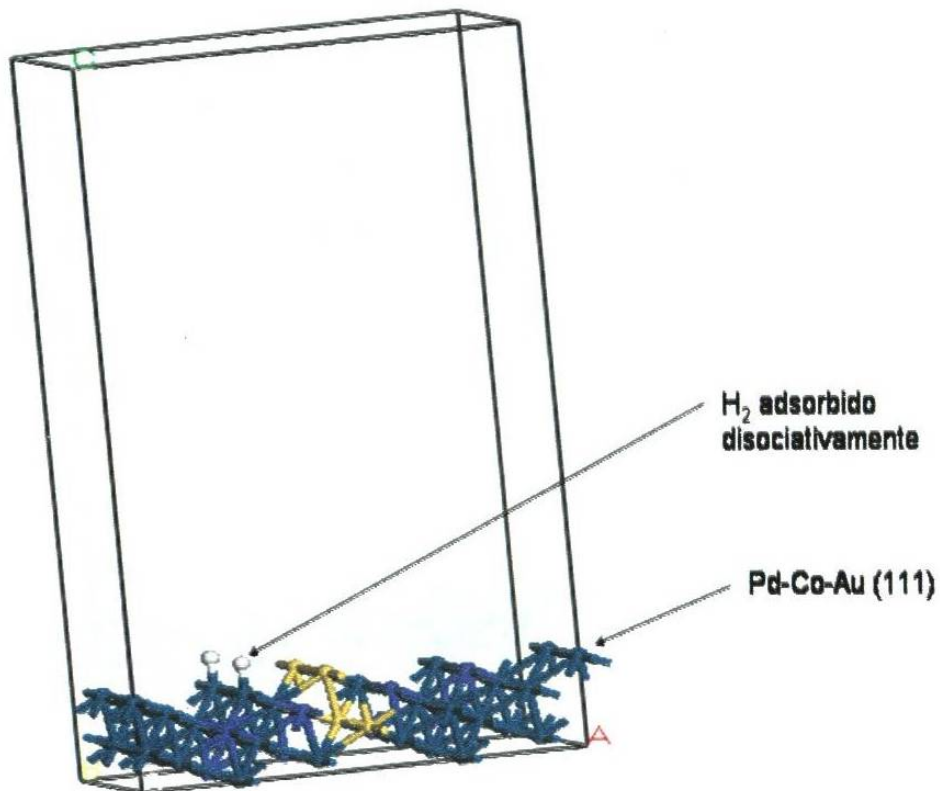


Figura 5.18 Producto Pd-Co-Au (111)-H₂.

La entalpía de reacción calculada para Pd₇₀Co₂₀Au₁₀ es de -0.531.

5.1.3.5 Capacidad de disociación del H₂ para Pd₇₀Co₂₀Ni₁₀.

La Figura 5.19 muestra los reactantes definidos para esta reacción. Se analizará la reacción de disociación de H₂ en Pd₇₀Co₂₀Ni₁₀ (111).

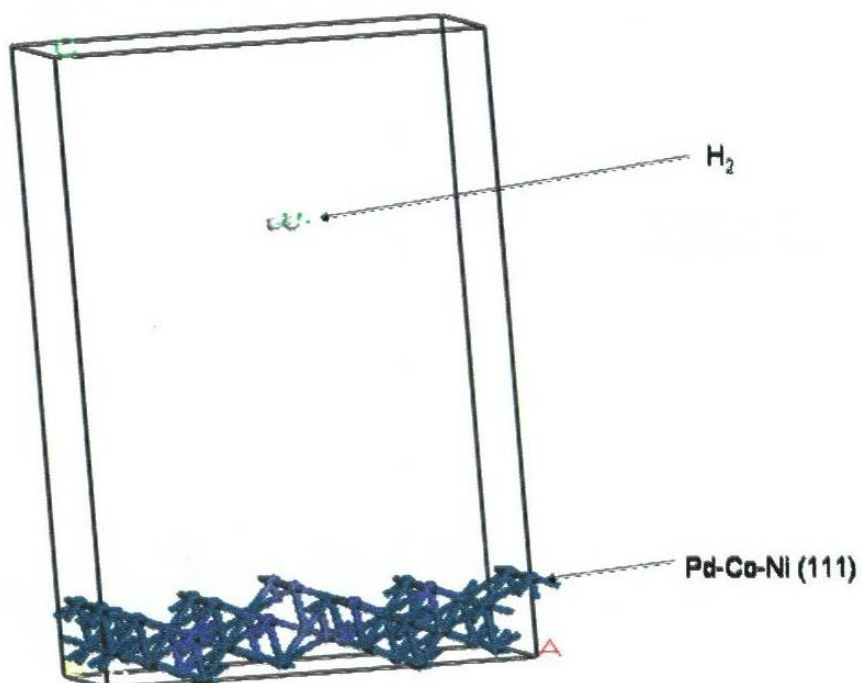


Figura 5.19 Reactantes Pd-Co-Ni (111)-H₂.

En la Figura 5.20 se puede observar el producto de la reacción disociativa Pd-Co-Ni(111)-H₂.

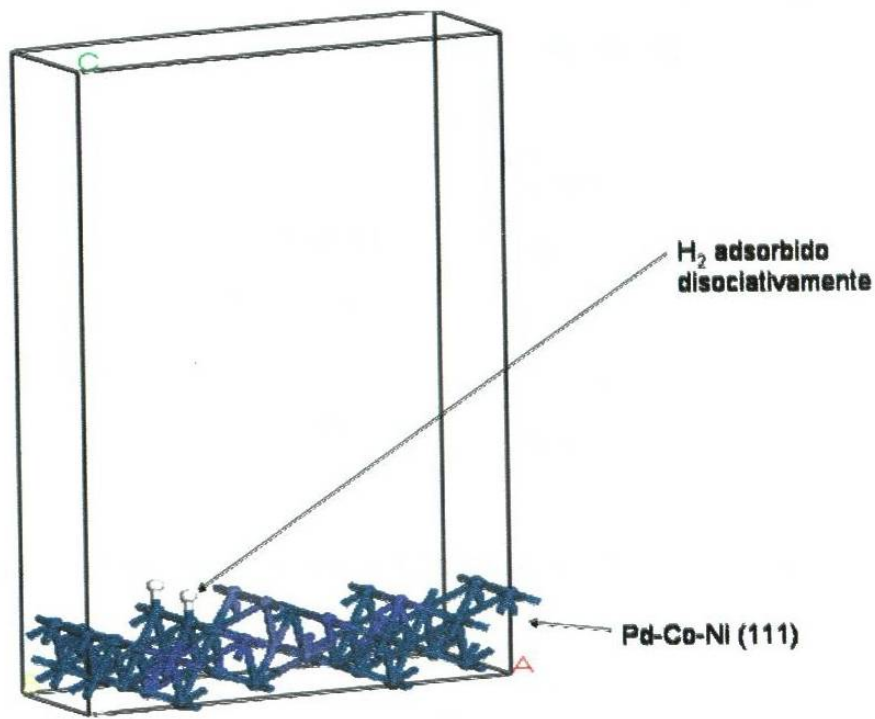


Figura 5.20 Producto Pd-Co-Ni (111)-H₂.

La entalpía de reacción calculada para Pd₇₀Co₂₀Ni₁₀ es de -0.238.

5.1.3.6 Sumario de entalpías de reacción para catalizadores.

La Tabla VI muestra los resultados obtenidos para las entalpías de reacción estimadas para los catalizadores analizados, y ordenadas de la más negativa (mayor probabilidad de disociación del hidrógeno) a la más positiva (menor probabilidad de disociación del hidrógeno).

Tabla VI. Entalpías de reacción para los catalizadores analizados.

Catalizador	Entalpía de reacción (eV)
Pt	-0.591
Pd-Co-Au	-0.531
Pd-Co-Mo	-0.396
Pd-Co-Ni	-0.238
Co-Ni	0.646

En base a estos resultados podemos concluir que Pd-Co-Au es el compuesto que mejor capacidad catalítica tiene al contar con una entalpía de reacción más negativa que los demás compuestos. Sin embargo, uno de los objetivos de este trabajo es reducir la carga de metal precioso en el ensamble, por lo que el compuesto Pd-Co-Au no permite satisfacer este objetivo.

5.1.4 Estimación de la tolerancia al CO.

Para estimar la capacidad de tolerancia al CO por parte de los compuestos metálicos, se hará uso del módulo CASTEP de Materials Studio^{MR}.

Para este cálculo se pretende estimar el cambio en la energía de quimisorción (a temperatura ambiente y presión atmosférica) por parte de la superficie metálica con respecto a la especie contaminante, en este caso el CO.

El cambio en la energía de quimisorción se calcula como muestra la ecuación (5.2).

$$\Delta E_{\text{quimisorción}} = \frac{1}{2} E_{\text{CO-super-celda (110)}} - E_{\text{superficie (110)}} - E_{\text{CO}} \quad (5.2)$$

Donde:

$E_{\text{CO-super-celda}}$: energía de la especie contaminante adsorbida por una super-celda que contiene la superficie (110) del metal.

$E_{\text{superficie (110)}}$: energía propia de la superficie metálica (110)

E_{CO} : energía de la molécula de CO

Las consideraciones para la estimación del cambio en la energía de quimisorción del CO por parte de la superficie metálica son:

1.- Generar un cristal para la molécula de CO

Esto debido a que CASTEP no trabaja con moléculas aisladas, sino con sistemas periódicos cristalinos.

Para este punto, se crea un cristal con parámetro de red mayor a las longitudes de enlace propias del CO, con el fin de no modificar su energía base.

La Figura 5.21 muestra el cristal de CO generado.

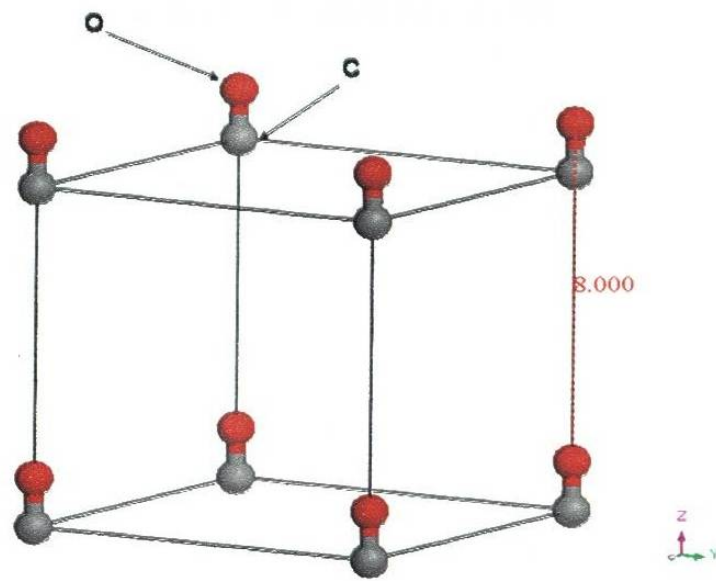


Figura 5.21 Cristal de CO.

Para validar que el parámetro de red seleccionado (8 Å) no afecta la energía de la molécula de CO, se realiza un cálculo de energía para varios parámetros de red. La Figura 5.22 muestra la variación de la energía del cristal de CO con respecto al parámetro de red. Como se puede observar, esta variación es mínima, por lo que se define el parámetro de red para el cristal de CO como 8 Å.

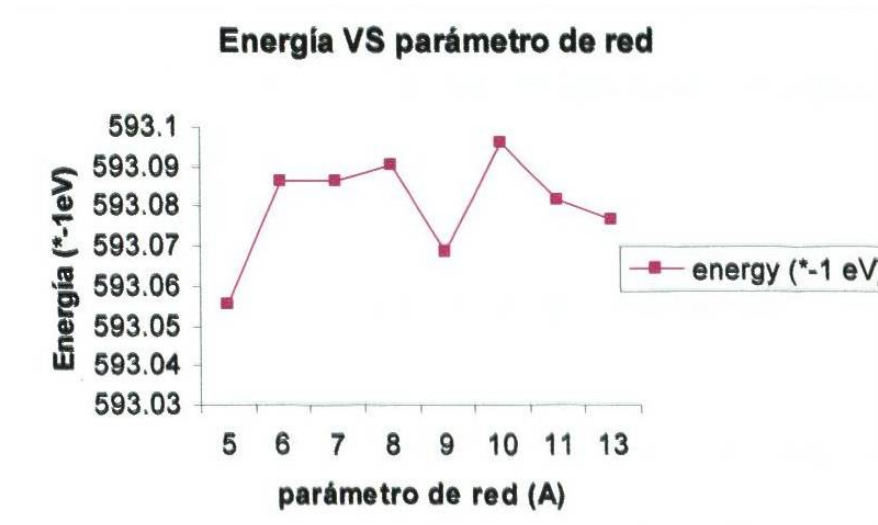


Figura 5.22 Variación de la energía del Cristal de CO con respecto al parámetro de red.

2.- Generar la superficie (110) del metal, ya que sobre esta se realizará el análisis.

Dado que no es una reacción catalítica, no es necesario considerar el plano (111) para este cálculo, ya que al ser el que contiene más átomos, puede incrementar el tiempo de cómputo.

3.- Calcular la energía propia de la superficie metálica (110).

4.- Generar la super-celda que contiene la especie contaminante adsorbida por la superficie metálica, considerando los siguientes mecanismos:

a) Adsorción "short-bridge".

Para todos los catalizadores, ya que el tiempo de cálculo se mantiene relativamente corto.

b) Adsorción "on-top".

Para el caso de Pt y CoNi, ya que el tiempo de cálculo se prolonga en más de 3 veces comparado con el mecanismo "short-bridge".

5.- Calcular la energía correspondiente al ensamble CO-superficie.

6.- Aplicar la ecuación 5.1 para el cambio en la energía de quimisorción para cada uno de los compuestos metálicos y comparar con la obtenida para Pt.

5.1.4.1 Tolerancia al CO por parte de Pt.

La Figura 5.23 muestra la superficie metálica (110) para el Pt.

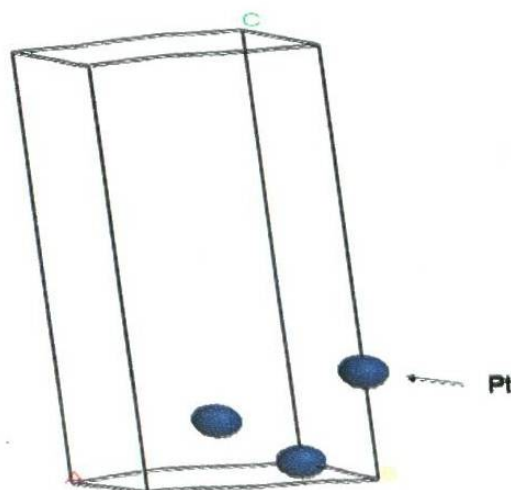


Figura 5.23 Superficie (110) de Pt.

En la Figura 5.24 se puede observar la super-celda de Pt con la especie adsorbida de CO para los dos mecanismos de adsorción ("short-bridge" y "on-top").

a) "short bridge"

b) "on-top"

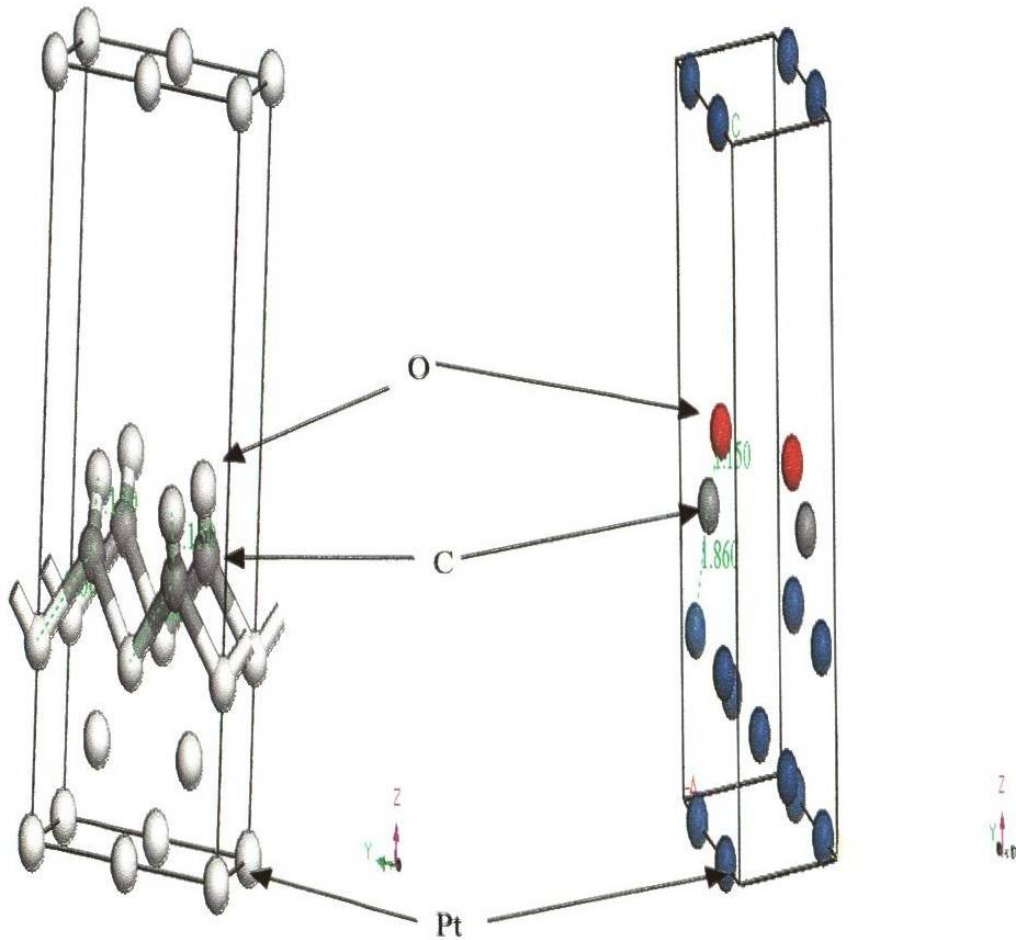


Figura 5.24 CO en Super-celda Pt(110) : a) "short-bridge", b) "on-top".

De la Figura 5.24 se puede observar en ambos incisos la inclinación de la especie de CO con respecto al plano cristalino. Esto se hace con el fin de reducir el efecto de repulsión entre las moléculas de CO y considerar únicamente la interacción con la superficie metálica.

Los resultados de la relajación de la estructura después de la optimización geométrica dan una longitud de enlace C-Pt de 2.025 Å (“short-bridge”) y 1.856 Å (“on-top”), los cuales son ligeramente diferentes (5.81 % “short-bridge”, 0.22 % “on-top”) a los reportados experimentalmente en la literatura ¹²⁴⁻¹²⁵ para CO sobre Pt(111) obtenidos por LEED (2.15 Å “short-bridge”, 1.86 Å “on-top”). No hay hasta el momento de escribir el presente trabajo resultados experimentales reportados para CO sobre Pt (110).

El cambio en la energía de quimisorción resultante para ambos mecanismos considerados está dado por la Tabla VII.

Tabla VII. Cambio en la energía de quimisorción para CO sobre Pt (110).

	Cambio en energía de quimisorción (eV)	
	“Short-bridge”	“On-top”
Pt (110)	-1.847	-1.8

El cálculo realizado para el cambio en la energía de quimisorción para Pt (110) considerando el mecanismo “short-bridge” coincide con el reportado por la literatura¹²⁶.

5.1.4.2 Tolerancia al CO por parte de Co₅₀Ni₅₀.

La Figura 5.25 muestra la superficie (110) de CoNi.

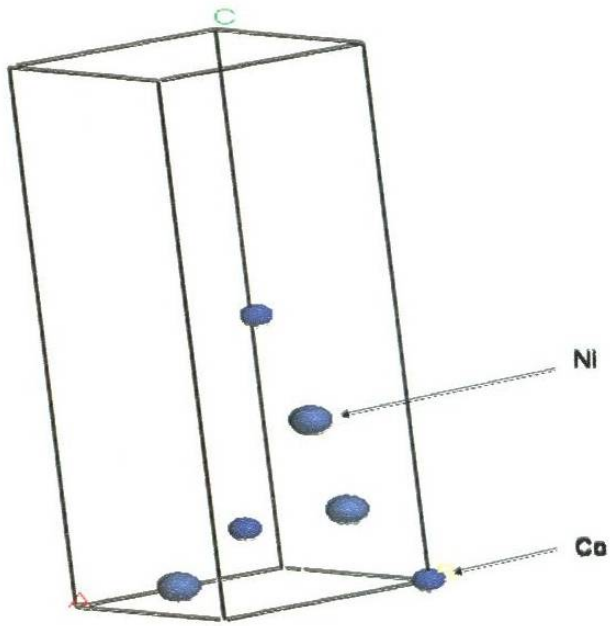


Figura 5.25 Superficie (110) de CoNi.

En la Figura 5.26 se puede observar la super-celda de CoNi con la especie adsorbida de CO para los dos mecanismos de adsorción ("short-bridge" y "on-top").

a) "short-bridge"

b) "on-top"

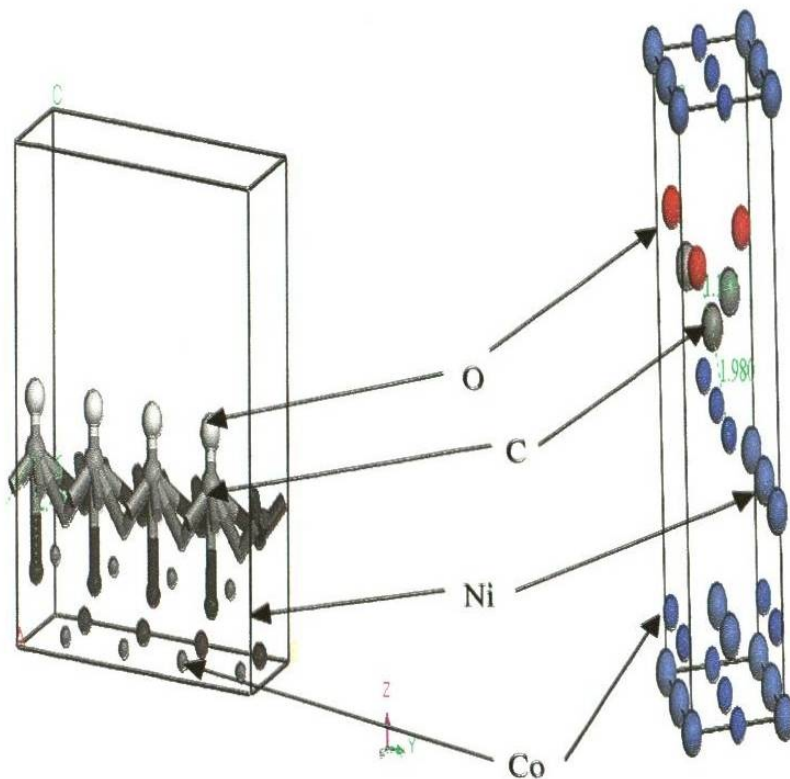


Figura 5.26 CO en Super-celda CoNi(110) : a) "short-bridge", b) "on-top".

Hasta el momento de escribir el presente trabajo, no había información disponible en la literatura respecto a las longitudes de enlace C-Co y C-Ni. Después de relajar la estructura se obtienen los valores para C-Ni ("short-bridge") de 3.673 Å, C-Co ("on-top") de 1.98 Å, que al comparar con la teoría (C-Ni con una longitud de enlace de 1.98 Å, C-Co con una longitud de enlace de 1.98 Å) nos podemos dar cuenta de que en el caso del mecanismo "short-bridge" la superficie metálica está repeliendo al CO, mientras que si se adsorbe sobre el Co ("on-top"), ocurre un enlace C-Co.

La Tabla VIII muestra el cambio en la energía de quimisorción para CO/CoNi.

Tabla VIII. Cambio en la energía de quimisorción para CO sobre CoNi (110).

	Cambio en energía de quimisorción (eV)	
	"Short-bridge"	"On-top"
CoNi (110)	-1.7	-2.935

De los resultados mostrados por la Tabla VIII confirmamos los resultados de la relajación de la estructura, ya que para el proceso de adsorción "short-bridge" (enlace C-Ni) se tiene un cambio mayor en la energía de quimisorción.

5.1.4.3 Tolerancia al CO por parte de Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀.

Se genera la superficie metálica (110) del compuesto, como se muestra en la Figura 5.27.

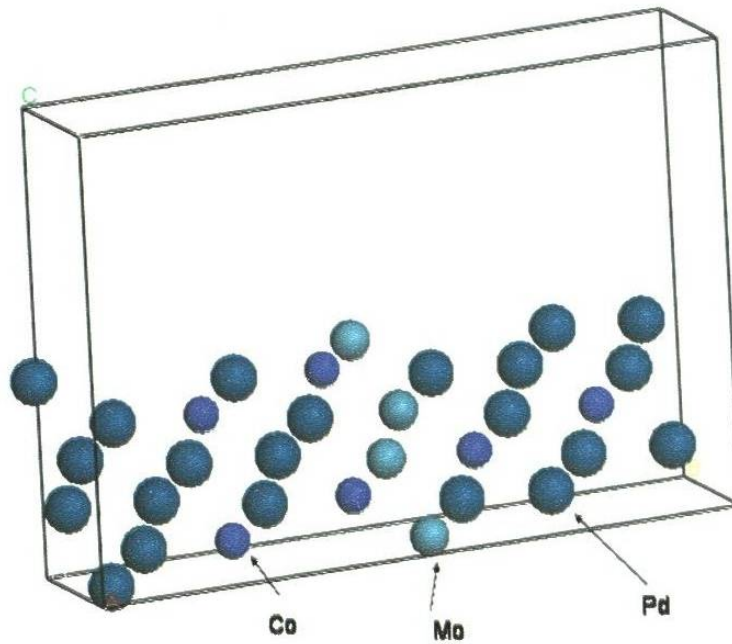


Figura 5.27 Superficie (110) de PdCoMo.

Una vez hecho esto, se genera la super-celda de $\text{CO}/\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ (110) considerando el mecanismo "short-bridge" únicamente, ya que la complejidad del sistema y la cantidad de átomos hace que este cálculo sea costoso en tiempo. La figura 5.28 muestra la super-celda con el sistema $\text{CO}/\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ (110).