

Estudio teórico del potencial electrostático en la interacción entre Pt-Ru y etanol obteniendo H^+

Arturo Gonzalez^{a*}, Irineo Pedro^a, Veronica Estrella^a, Benjamin Vargas^a y Oscar Barrios^a

^a Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Av. Tecnológico S/N col la Comunidad, Tlalnepantla Edo de México, México.

*arthurgova002@gmail.com.mx.

Recibido 05 de Febrero del 2019, Aceptado 02 de Mayo del 2019.

Resumen

En la presente investigación se reportan resultados y el análisis teóricos para la obtención del Hidrógeno utilizando un código de Química Computacional, NWChem mediante cálculos de energía, dinámica molecular y potencial electrostático a nivel de primeros principios en el esquema de la teoría de funcionales de la densidad, la aproximación genera datos relevante que de las propiedades eléctricas y electrónicas a partir de un modelo donde se realiza una colisión entre el Platino (Pt) – Rutenio (Ru) con el Etanol. El modelo inicial lo constituye el enlace Pt-Ru, que presenta una energía de 2.0741998881 electrón Volt (eV) y de igual forma se produce una energía de disociación en el caso de la interacción con el etanol mostrando un posible mecanismo de reacción. Los cálculos utilizaron funcionales de intercambio y correlación con consideraciones relativistas por ser metales de transición.

Palabras clave: DFT. Dinámica Molecular, Potencial electrostático, interacción molecular, modelamiento matemático.

1. Introducción

Recientes investigaciones revelan que el hidrógeno es una de las principales fuentes de energía del futuro. La celda de combustible es un sistema que permite la transformación de un sistema de alimentación a energía eléctrica [1]. De acuerdo a los reportes existen varios tipos de celdas de combustible que presentan diferentes procesos de transformación [2]. Es importante señalar que en este proceso la celda de combustible es alimentada por hidrogeno y con base en la disociación de la molécula de hidrogeno un ión de hidrogeno (protón) genera una diferencia de potencial que se traduce en energía eléctrica. Sin embargo, es importante considerar que el hidrogeno cuando requiere de manipulación es peligroso y en el almacenamiento es complicado [3]. De acuerdo a la estudiado el mecanismo para la conversión de la energía puede ser a partir del etanol, un alcohol considerado como un donante de hidrógeno. Se requiere un proceso catalítico para extraer los hidrógenos del alcohol un mecanismo de deshidrogenación mediante un material bimetalico sería el adecuado para extraer los hidrógenos del etanol [4]. Dichos hidrógenos son utilizados en la celda de combustible. En particular, una membrana especialmente diseñada para que circulen los iones de hidrogeno que se producen por los materiales

bimetalicos con el fin de generar una diferencia de potencial entre un ánodo y un cátodo contenidos en la celda de combustible [5]. Este mecanismo prometedora clasifica como un importante proceso de energía renovable y amigable con muchas aplicaciones en nuestra vida cotidiana es el transporte general, considerado como uno de los consumidores de mayor energía. El etanol, que a su vez es fácil de almacenar con menor riesgo en la manipulación, suele obtenerse a partir de la agricultura de la caña de azúcar, el maíz y de los procesos de fermentación microbiana que hace una abundante y una fuente de energía de bajo costo [6]. Un punto importante a considerar en la transformación de energía usando etanol es el papel que desempeñan los metales de transición como catalizadores. Estos metales participar activamente en el proceso catalítico de deshidrogenación, como un proceso previo en la generación de transformación de electricidad. En las celdas de combustible las nanopartículas de Pt están dispersas a lo largo del ánodo y del cátodo para mejorar la eficiencia catalítica. Hay investigaciones sobre la dispersión del Pt y su relación con la eficacia en el proceso catalítico. Esas investigaciones han utilizado diferentes métodos espectroscópicos para evaluar el fenómeno electro-oxidación del etanol [11]. Las diferentes densidades de dispersión de la nanopartículas muestran



diferentes reacciones para los diferentes tipos de combustibles [12]. La mayoría de los metales son investigados Pt y Pd, su dopaje con Sn aumenta la actividad del Pt para el etanol electro-reacción de oxidación [13]. Hay estudios teóricos sobre la catálisis del etanol por reacción de oxidación con agua en aleación Pt-Sn [14]. El etanol es la molécula que contiene tanto C-C y C-O como enlaces simples. Los catalizadores de Pt como aleación Pt-Sn produce principalmente productos C₂H₄ y CO mediante cálculos de teoría de funcional de la densidad (DFT) [15]. En particular, los metales de transición o aleaciones de Pt, Pt₃M (M = Pt, Ru, Sn, Re, Rh y Pd) son utilizados para desarrollar cálculos DFT y proporcionaron resultados que muestran actividad química para producir una oxidación parcial en el etanol [16].

2. Metodología

Los modelos moleculares para desarrollar este estudio se obtuvieron mediante los cálculos de energía, optimización de la geometría y dinámica molecular, en el nivel de Teoría Funcional de Densidad (DFT) para las diferentes sustituciones de átomos. Los cálculos incluyeron los efectos de la correlación electrónica además de las correcciones para los orbitales y spin, mediante un módulo del código NWChem [17].

El método de corrección del gradiente para el intercambio se usó el funcional Becke 88 [18] y el gradiente de corrección para la correlación el funcional Lee-Yang-Parr (LYP) [19] formando el funcional Becke 88 y LYP que se usan en la optimización geométrica. DFT es apropiada para determinar los cambios de propiedad estructurales y electrónicos incluyendo métodos de precisión que debido a la correlación electrónica y correcciones espín-orbitales utilizan aproximación de densidad no local (NLDA) y el gradiente corregido para determinar la energía estable con comportamiento asintótico. Cuando se compara la versión no local de DFT con la aproximación local de DFT, se encuentra que el enfoque no local proporciona una predicción mejorada de las propiedades electrónicas y las energías de interacción de las moléculas, también, la mayor capacidad para explicar la anisotropía de la distribución de carga. En general, los resultados DFT no locales se encuentran en buen acuerdo con las mediciones experimentales [20]. El conjunto de bases se seleccionó para Pt-Ru, los pseudo-potenciales LAN2DZ. Para este caso se considera una carga neutra para todo el sistema, la multiplicidad de espín es 1. La función de onda electrónica se obtiene teniendo en cuenta que los electrones están inmersos en un campo de núcleos instantáneamente fijados, mientras que la partícula nuclear está inmersa en un promedio campo electrónico. Las masas pesadas y la extensión espacial muy corta de las partículas nucleares en comparación con las de los electrones nos permiten simplificar el problema al considerar los núcleos como una partícula clásica. El

enfoque auto consistente se considera terminado cuando se obtiene una convergencia de 10^{-5} .

3. Resultados y discusión

El modelo del Pt-Ru es básico y evita diferentes grados de libertad obteniendo propiedades que no son complicadas tratando de explicar las reacciones atómicas por medio de las interacciones entre los átomos para tener criterios de cómo es la catálisis en la obtención del Hidrógeno a partir del Etanol. La dinámica molecular permite determinar la interacción entre dos moléculas en este caso el Etanol y el bimetalo Platino-Rutenio. El proceso previo a los cálculos inicia con el diseño de las moléculas utilizando Avogadro como software para obtenerlas.

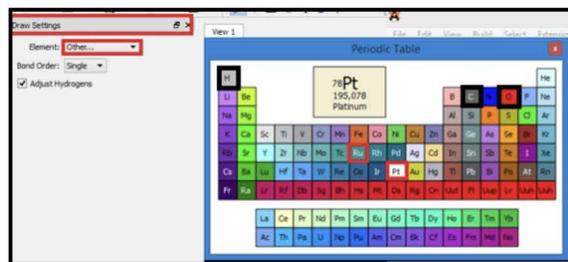


Figura 1 Tabla periódica del Avogadro para seleccionar los átomos.

La figura 1 muestra la tabla periódica para seleccionar los átomos que conforman a la molécula en este caso el Platino, Rutenio, Carbono, Hidrógeno y Oxígeno, para formar el bimetalo y la molécula de Etanol, considerando una distancia de separación entre ambas como muestra en la Figura 2.

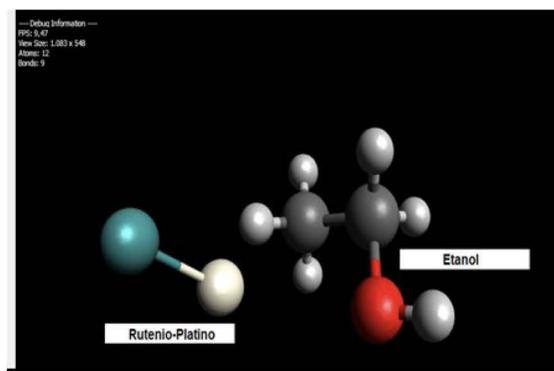


Figura 2 Posición inicial de las moléculas de Etanol y Platino

En este esquema gráfico del archivo puede obtenerse las coordenadas y asignarle velocidades a los átomos del Etanol dejando estático el Platino-Rutenio, como se observa en la tabla 1. Las diferentes posiciones de los átomos de las moléculas y su desplazamiento que tienen las moléculas sobre el eje X.

Tabla 1 Coordenadas y Velocidades del etanol y el Pt-Ru

Coordenadas y velocidades del etanol y el Pt-Ru						
Átomo	Coordenadas			Velocidades		
	X	Y	Z	Vx	Vy	Vz
Pt	5.000	0.0000	-0.8939			
Ru	5.000	0.0000	1,6817			
C	-0.4252	-0.3460	-0.1923	6.000	0.0000	0.0000
C	1,1160	-0.4325	0.0320	6.000	0.0000	0.0000
O	-0.7901	1,1439	-0.1211	6.000	0.0000	0.0000
H	1,4663	-1,4839	-0.0019	6.000	0.0000	0.0000
H	1,3787	-0.0071	1,0176	6.000	0.0000	0.0000
H	1,6447	0.1388	-0.7526	6.000	0.0000	0.0000
H	-0.7029	-0.7518	-1,1907	6.000	0.0000	0.0000
H	-0.9725	-0.9023	0.6010	6.000	0.0000	0.0000
H	-1,7715	1,2449	-0.2723	6.000	0.0000	0.0000

En cuanto se tienen las moléculas se genera el archivo de entrada para realizar el cálculo de dinámica molecular y obtener los valores de la energía en cada paso del tiempo y determinar los valores de energía que le corresponden a cada modificación.

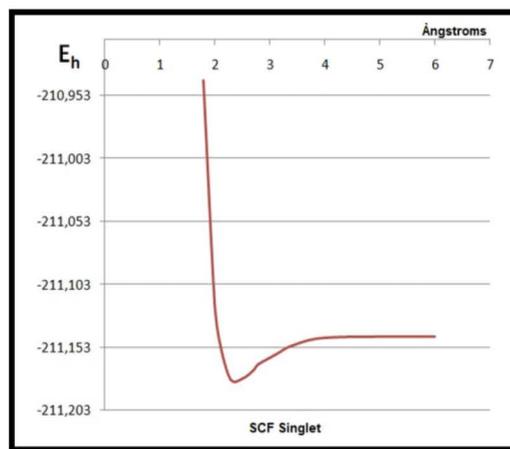
Previo a los cálculos de dinámica molecular se realizaron cálculos de la energía total SCF para determinar el estado basal en diferentes niveles energéticos Singlet, Triplet y Quintet donde se observa que el estado de menor energía se presenta a diferente distancia de separación entre los átomos de Pt y Ru como se muestran en la Tabla 2. Donde se puede observar la comparación de energía entre los diferentes niveles energéticos

Tabla 2. Total de energía entre átomos de Platino y Rutenio para diferente distancia de separación con singulete, triplete y quintete.

Total de energía para diferentes distancias entre átomos de Pt-Ru			
Distancia entre de Pt-Ru (Ångstroms)	Total de Energías Singlet	Total de Energías Triplet	Total de Energías Quintet
	Total SCF Energy	SCF Total Energy / Hartree	SCF Total Energy / Hartree
Pt-Ru7	-211,144511	-211,2158394	-211,2974713
Pt-Ru6	-211,144672	-211,2159676	-211,29753
Pt-Ru4	-211,145495	-211,2168221	-211,2983732
Pt-Ru3,49	-211,1472671	-211,2206502	-211,3048795
Pt-Ru3	-211,1538081	-211,2269771	-211,3120213
Pt-Ru2,8	-211,161652	-211,2310953	-211,3535999
Pt-Ru2,51	-211,1776081	-211,2411383	-211,3505736
Pt-Ru2,3	-211,1777072	-211,2221467	-211,3207783
Pt-Ru2,1	-211,1523709	-211,2060058	-211,2379705
Pt-Ru2,0	-211,1184928	-211,1661074	-211,1889626

En la figura 3 se realizó la gráfica para los valores de energía describiendo una curva continua que determina el

cálculo SCF, donde se observa que el mínimo de energía de este nivel energético se encuentra en 2.3 Angstroms con un valor de -211.1790283 Hartrees. En este resultado se puede afirmar que el átomo de Platino se une al Rutenio en esa distancia.

**Figura 3** Gráfica del nivel energético SCF Singlete.

Por otro lado en la tabla 3 se muestra el comportamiento de la transferencia de carga entre los átomos de Platino y Rutenio, observando cómo se lleva a cabo la transferencia de carga entre los átomos de Platino y Rutenio, para poder comparar con la electronegatividad de cada elemento, haciendo énfasis que un átomo tendrá electronegatividad mayor cuando su capacidad para sea mayor en retener carga negativa.

Tabla 3. Los valores de la transferencia de carga entre átomos para el nivel energético Singulete.

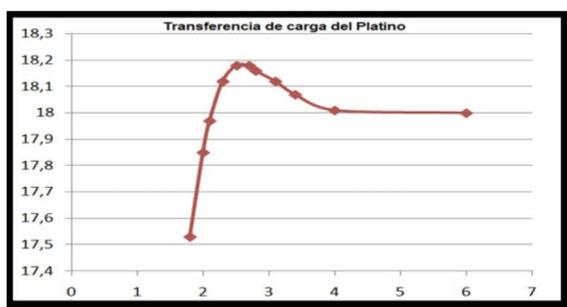
Singlet		
Mulliken Analysis population (Charge)		Distancia de Separación
Pt	Ru	Ångstroms
18	16	6
18,01	15,99	4
18,07	15,93	3,4
18,12	15,88	3,1
18,16	15,84	2,8
18,18	15,82	2,7
18,18	15,82	2,51
18,12	15,88	2,3
17,97	16,03	2,1
17,85	16,15	2
17,53	16,47	1,8

En el proceso se realizaron varios cálculos de energía punto a punto (Single point). Los átomos se colocaron a diferente distancia de separación partiendo de 6 hasta llegar a 1.8 Ångstroms. Conforme la distancia atómica varía, se observa que dentro del rango de 4 a 2.7 Ångstroms, el Platino gana carga, es decir el Rutenio cede parte de un electrón al Platino. Por otra parte, se observa que entre 2.7 y 2.5 Ångstroms se mantiene estable la transferencia de carga. En el rango de 2.3 a 1.8 Ångstroms se modifica drásticamente.

Tabla 4 Transferencia de Carga entre el Platino y Rutenio.

Nivel energético Singlet		
Mulliken Analysis population (Charge)		Distancia de Separación
Pt	Ru	Ångstroms
18	16	6
18,01	15,99	4
18,07	15,93	3,4
18,12	15,88	3,1
18,16	15,84	2,8
18,18	15,82	2,7
18,18	15,82	2,51
18,12	15,88	2,3
17,97	16,03	2,1
17,85	16,15	2
17,53	16,47	1,8

En la figura 4 se muestra la gráfica obtenida del comportamiento de la transferencia de carga del Platino en el rango de 1.8 – 6 Ångstroms.

**Figura 4.** Transferencia de Carga del Platino

Los cálculos SCF de la interacción entre el Pt y Ru ahora son parte de un sistema compuesto de moléculas optimizadas para desarrollar los cálculos de dinámica molecular donde se observa que los valores de la energía total se calcularon y se reportan en la tabla 5 la energía potencial total DFT para la interacción entre el Etanol y el Bimetal Pt-Ru. En dicha tabla las unidades de la energía están en Hartrees, por lo tanto para poder analizar la energía obtenida entre estos dos átomos, se deben convertir a electrón Volts (eV). La columna 2 muestra la energía potencial total DFT en Hartrees y en la columna 4 muestra la energía potencial total DFT en electrón Volts (eV).

Tabla 5 Total de energía Potencial obtenida para el método DFT con la conversión entre Hartrees a electrón Volts.

Dinámica Molecular entre el etanol y el Pt-Ru			
femosegundo	Energía Total DFT	Hartrees	27,21
1	-369,736532	0	0
2	-369,7365404	-8,4249E-06	-0,000229241
3	-369,7378063	-0,001274248	-0,03467228
4	-369,7396165	-0,003084451	-0,083927905
5	-369,7397779	-0,003245909	-0,088321181
6	-369,7384043	-0,001872338	-0,050946318
7	-369,7378893	-0,001357311	-0,03683242
8	-369,7394897	-0,002957656	-0,080477828
9	-369,7410706	-0,004538557	-0,123494128
10	-369,7403494	-0,003817384	-0,103871011
11	-369,7376105	-0,001078513	-0,029346343
12	-369,7348635	0,001666538	0,045346488
13	-369,7337377	0,002794341	0,076034027
14	-369,7339934	0,002538571	0,069074529
15	-369,7340564	0,002475609	0,067361309
16	-369,7323348	0,004191715	0,114205125
17	-369,7292222	0,007309786	0,19889927
18	-369,7269685	0,00956346	0,26022175
19	-369,7267145	0,009817539	0,267135249
20	-369,726605	0,009926959	0,270112566
21	-369,7244894	0,01204263	0,327679968
22	-369,7207722	0,015759786	0,428823773
23	-369,7170944	0,019437627	0,528897621
24	-369,7148671	0,021664919	0,585502435
25	-369,714098	0,022434043	0,610430308
26	-369,713164	0,023367997	0,635843187
27	-369,7098205	0,026711493	0,726819127
28	-369,7045286	0,032003441	0,870813622
29	-369,6990296	0,03750243	1,020441122
30	-369,6947959	0,041736115	1,135639681
31	-369,6908306	0,045701449	1,243536419

En la figura 5 se muestra la gráfica obtenida de energía Potencial por el método DFT. Al analizar el comportamiento de la curva de la figura anterior se puede explicar que durante el intervalo de 0 a 31 fs la molécula del Etanol se mueve a una velocidad constante sobre el eje X, durante este lapso de tiempo no se presenta ninguna alteración en las moléculas. En 32 fs se incrementa la longitud del enlace entre el Platino y el Rutenio, durante el intervalo de 32 a 47 fs se incrementa la energía debido a la disociación del átomo de hidrógeno, es decir es la energía necesaria para separar los átomos de Oxígeno e Hidrógeno por el Pt-Ru cuyo valor es igual a 3,838675261 electrón Volts (eV).

En 49 fs se produce un enlace doble entre el Platino y dos átomos de Hidrógeno, y uno de los átomos de Hidrógeno siendo el que se separa de la molécula del Etanol.

En el intervalo de tiempo de 48 a 56 fs las moléculas buscan su estado de mínima energía, específicamente esto se lleva a cabo en el 56 fs cuyo valor es igual a 2,074198881 electrón Volts (eV). El intervalo de 57 a 64 fs se produce nuevamente una disociación en la molécula del Etanol cuyo valor de energía es igual a 2,685230663 eV.

Otro punto a resaltar en 69 fs, el Platino rompe el enlace que tenía con el Etanol. De igual forma durante el intervalo de 64 a 69 fs nuevamente las moléculas buscan su estado mínimo de energía, cuyo valor es igual a 2,482645311 eV. En 73 fs se produce un enlace entre el Rutenio y el átomo carbono de la molécula del Etanol.

Por último en el intervalo de 73 a 91 fs solo se produce la rotación y el acomodo de las moléculas, en este lapso de tiempo, se produce la obtención de Hidrógeno.

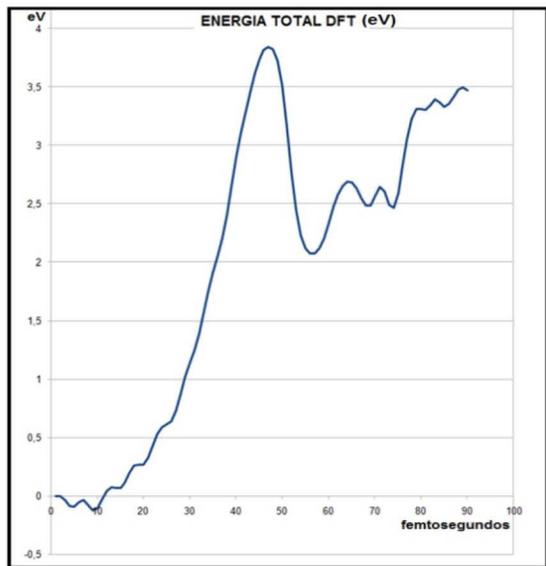


Figura 5 Energía Total Potencial para el método DFT.

En las figuras 6 en el inciso a) se muestra la representación inicial para desarrollar los cálculos de dinámica molecular que permite obtener los resultados de posibles mecanismos de reacción, por medio de la simulación en el esquema de dinámica molecular entre el Platino-Rutenio y el Etanol. Cabe destacar que en la figura para el a) se muestra como las moléculas se parte de una distancia de separación entre las dos moléculas y en la figura el inciso b) una vez realizado los cálculos de dinámica molecular se observa como el platino promueve el rompimiento de enlace del Hidrógeno y capturarlo, el potencial electrostático asociando los valores de energía en cada instante de la interacción como se observa en la gráfica de la figura 5. El desprendimiento de un átomo de Hidrógeno de la molécula de Etanol, para formar un enlace con el Platino, la adición del Hidrógeno al Platino permite que haya un reacomodo en la estructura del enlace Pt-Ru y reacomodo de los átomos en el etanol permitiendo identificar una reacción con energía de 3.5 eV, además de identificar que el carbono no se adhiere al Pt, o no contamina al Bimetal Platino – Rutenio.

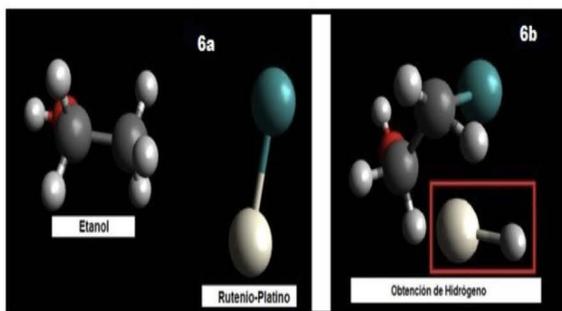


Figura 6 En el inciso a) Pt-Ru a una distancia de separación del etanol, posición inicial; b) Pt-H-Ru + CH₂-CH₂OH.

4. Conclusiones

Mediante la utilización del software NWChem se obtuvo la información necesaria para el modelamiento matemático y de simulación del Platino-Rutenio con el Etanol para la obtención del Hidrógeno considerándose una posibilidad de formar parte de un combustible a partir de fuentes renovables para generar energía eléctrica.

Durante el desarrollo del proyecto se observó que el método de energía de campo autoconsistente (SCF) para moléculas, utilizado para determinar el potencial electrostático da aproximaciones sobre estimadas, ya que los valores de energía en las gráficas muestran que en comparación con los otros métodos, los resultados están sobre valorados. Por consiguiente se determinó que los átomos buscan el estado basal, es decir el mínimo de energía para que pueda efectuarse el enlace entre ellos, y también existe una energía de disociación, es decir es la energía necesaria para separar los átomos.

Referente al análisis de transferencia de carga en la interacción entre el Platino y el Rutenio se observó que conforme se van acercando a una distancia dentro de un rango 4 a 2.7 Ångstroms, el Platino gana carga, esto se refiere a que el Rutenio cede un electrón. Sucede lo contrario al reducir la distancia en el rango de 2.3 a 1.8 Ångstroms el Rutenio gana carga, es decir el Platino cede parte de un electrón al Rutenio.

Por último se utilizó el método de teoría funcional de la densidad para moléculas para obtener el potencial electrostático entre la molécula del Etanol y el bimetal Platino-Rutenio para obtener Hidrógeno, en dicho cálculo se observó que durante la simulación se produce energía de disociación y energía mínima entre estas moléculas. Al final de la simulación se produce la rotación y el acomodo de las moléculas, generando Hidrógeno al desprenderse un átomo de Hidrógeno de la molécula de Etanol.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo y los medios recibidos por parte del Tecnológico Nacional de México (TecNM) No.6200.17-P y al Laboratorio Nacional de Supercómputo (LNS) No.201801072-N para el desarrollo y termino de este proyecto.

Arturo Estudiante de la Maestría en Ciencia de la Ingeniería agradece al CONACYT con CVU 828349.

6. Referencias

1. G.W.Crabtree, M.S.Dresselhaus, MRSBULLETIN, 33(2008)421-428.
2. Noriko Behling, Issues in Science and Technology, 29(2013)83-90.
3. A. FaurGhenciu, Current Opinion in Solid State and Material Science, 6(2002)389-399.

4. Luciene P.R. Profeti, Edson A. Ticianelli, Elisabete M. Asaf, *Journal of Power Sources*, 175 (2008) 4824-89.
5. Umit B. Demirci; *Journal of Power Sources* 173 (2007) 1118.
6. G. M. Walker, *Bioethanol: Science and technology of fuel alcohol*, (2010), Edit Ventus Publishing, ApS.
7. Choong-Gon Lee, Minoru Umeda, Isamu Uchida; *Journal of Power Sources* 160 (2006) 7889.
8. Jie Sun, Xin-Ping Qiu, Feng Wu, Wen-Tao Zhu, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 4374-45.
9. Jose Comas, Fernando Mario, Miguel Laborde, Norma Amadeo, *Chemical Engineering Journal* 98 (2004) 6168.
10. Athanasios N. Fatsikostas and Xenophon E. Verykios, *Journal of Catalysis* 225 (2004) 439-452.
11. E.D. Wang, J.B. Xu and T.S. Zhao, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114 (23), pp 10489-10497.
12. H.X. Huang, S.X. Chen, C. Yuang, *J. Power Source*, 175 (2008) 166-174.
13. E. Antolini, *J. Power Source*, 170 (2007), 1-12.
14. Y. Wang, Y. Mi N. Redmon, J. Holiday, *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interface* 114 (2010), 317-326.
15. R. Alcalá, J. W. Shabaker, G. W. Huber, M. A. Sanchez-Castillo, J. A. Dumesic, *J. Phys. Chem. B*, 109 (6) (2005) 2074-2085.
16. Z. F. Xu and Y. Wang, *J. Phys. Chem. C Nanomater Interfaces*, 115 (42), (2011) 20565-20571.
17. High Performance Computational Chemistry Group, NWChem, Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 4.1, (2002), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352, USA.
18. A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 3098.
19. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785.
20. Zaragoza I P, Santamaria R, Salcedo R., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 307 (2009) 64-70