



UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA

La Universidad Católica de Loja

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

MODALIDAD PRESENCIAL

Estudio teórico de la disociación de CH_4 en superficies (100), (110) y (111) de Rh y Ni: efecto de la composición y estructura de la superficie

Proyecto de fin de carrera previo a la obtención del título de Ingeniero Químico

Autor:

Yody Gabriela Erazo Reyes

Directora:

Ph. D. Silvia González Pérez

LOJA - ECUADOR

2012

Certificación:

PhD. Silvia González Pérez

DIRECTORA DE TESIS

CERTIFICA:

Que el presente trabajo de investigación, titulado “Estudio Teórico de la disociación de CH_4 en superficies de más bajo índice de Rh y Ni: efecto de la composición y estructura de la superficie”, realizado por Yody Gabriela Erazo Reyes, ha sido cuidadosamente revisado, por lo que he podido constatar que cumple con todos los requisitos de fondo y de forma establecidos por la escuela de Ingeniería Química de la Universidad Técnica Particular de Loja para esta clase de trabajos, por lo que autorizo su presentación.

Loja, Enero de 2012

PhD. Silvia González Pérez
DIRECTORA DE TESIS

Cesión de derechos:

Yo, Yody Gabriela Erazo Reyes, declaro ser autor del presente trabajo y eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones legales.

Adicionalmente declaro conocer y aceptar la disposición del Art. 67 del Estatuto Orgánico de la Universidad Técnica Particular de Loja que su parte pertinente textualmente dice: “Forman parte del patrimonio de la Universidad la propiedad intelectual de investigaciones, trabajos científicos o técnicos y tesis de grado que se realicen a través, o con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la universidad”.

Yody Gabriela Erazo Reyes

Autoría:

Las ideas, conceptos, procedimientos, resultados, conclusiones y recomendaciones del presente trabajo son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Yody Gabriela Erazo Reyes

Dedicatoria

*A Dios, mi familia y amigos
Con mucho amor y cariño
les dedico todo mi esfuerzo
y trabajo puesto para la
realización de esta tesis.*

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a **Dios** por bendecirme con personas especiales que han estado en todo momento a mi lado. Así como permitirme culminar con mis estudios especialmente mi tesis. Quiero agradecer también a mi **madre** y a mi **hermano** que desde el cielo están conmigo en todo momento.

Agradezco a la **PhD. Silvia González** por todo lo que he aprendido y el apoyo recibido en la realización de esta tesis, así como también su amistad sincera y la paciencia que me tuvo. Al **PhD. Omar Malagón** por permitirme realizar mi proyecto de tesis en el Instituto de Química Aplicada.

A todo el Departamento de **Físico-Química de Materiales** por los recursos necesarios para llevar a cabo esta tesis. A mis compañeros del laboratorio, que me han ayudado con las dudas e inquietudes y haberme brindado su amistad.

A **mis tíos**, quienes me guiaron y me ayudaron hasta donde sus posibilidades les permitieron. A una persona muy especial, que ha estado conmigo en todo momento, ha sido un buen consejero y buen amigo, y a **mí** misma por ser quien ha luchado con todos los obstáculos que se me han presentados y de a poco he podido salir con ayuda de mis ángeles que ahí han estado. Finalmente quiero agradecer a mis amigos y amigas que me dieron ánimos para seguir y culminar con mi tesis.

Presentación:

Fin del Proyecto

- Determinar teóricamente los factores que intervienen en la actividad de diferentes superficies de Rh y Ni, para la disociación de metano.

Propósito del Proyecto

- Aplicar métodos teóricos para estudiar sistemáticamente el efecto de las propiedades de las superficies de rodio y níquel en la disociación de la molécula estudiada
- Explicar las diferencias en la actividad entre los dos metales.
- Obtener un modelo adecuado para estudiar la interacción entre la molécula de metano y las superficies metálicas.
- Determinar los sitios de adsorción y disociación de la molécula.

Componentes del Proyecto

- Con este proyecto se espera obtener hidrógeno a partir de la disociación de metano empleando superficies de rodio y níquel, por medio de métodos teóricos.

Índice de Contenidos

CERTIFICACIÓN DE CESIÓN DE DERECHOS	I
CERTIFICACIÓN DE REVISIÓN DEL TUTOR	II
CERTIFICACIÓN DE AUTORÍA	III
AGRADECIMIENTOS	IV
DEDICATORIAS	V
PRESENTACIÓN DE FIN, PROPÓSITO Y COMPONENTES DEL PROYECTO	VI

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	10
INTRODUCCIÓN	10
ANTECEDENTES	13

CAPITULO II

MATERIALES Y MÉTODOS	15
2.1 MÉTODOS MECANO-CUÁNTICOS PARA EL ESTUDIO DE SUPERFICIES	15
2.1.1 Ecuación de Schrödinger	15
2.1.2 La Teoría del funcional de la densidad (DFT)	16
2.1.3 LDA, aproximación local de la densidad	17
2.1.4 GGA, aproximación de gradiente generalizado	18
2.1.5 Método de Newton	19
2.1.6 Método de gradiente conjugado	19
2.1.7 Método de quasi-Newton	19
2.1.8 Frecuencias de vibración	20
2.1.8.1 Modos vibracionales del metano	21
2.2 PROGRAMAS COMPUTACIONALES	21
2.2.1 VASP	21
2.2.2 MATERIALS STUDIO	22
2.2.3 VMD	22
2.3 MODELACIÓN	23
2.3.1 Modelo de slab	23
2.3.2 Supercelda	23
2.3.3 Modelos empleados	24
2.3.4 Sitios y orientaciones	25
2.4 LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA	26

VIII

2.4.1 Catalizadores	27
2.4.2 Adsorción en superficies.....	28
2.4.3 Tipos de adsorción.....	29
2.4.4 Disociación en superficies.....	30
2.4.5 Diversificaciones de energías.....	31

CAPITULO III

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	32
DISOCIACIÓN DE CH₄ EN SUPERFICIES DE RH Y NI	32
3.1 Sitios óptimos de adsorción y disociación de CH ₄ en superficies de Rh(110) y Ni(110)	32
3.1.1 Adsorción y disociación en rodio	33
3.1.1 Adsorción y disociación en níquel	34
3.2 Disociación de CH ₄ en la superficie de Rh(100), (110) y (111)	38
3.3 Disociación de CH ₄ en la superficie de Ni(100), (110) y (111)	42

CAPITULO IV

CONCLUSIONES.....	45
--------------------------	-----------

CAPITULO V

RECOMENDACIONES	47
------------------------------	-----------

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	48
---------------------------------------	-----------

ANEXOS.....	51
--------------------	-----------

ANEXO A : PARÁMETROS DE LOS MODELOS.....	51
A.1 La constante de red de rodio y níquel.....	51
A.2 La distancia a primeros vecinos.....	52

ANEXO B: SIMBOLOGÍA DE LOS SITIOS DE ADSORCIÓN-DISOCIACIÓN DE METANO EN SUPERFICIES DE RH (110) Y Ni(110)	53
--	-----------

ANEXO C:ARTÍCULO	54
-------------------------------	-----------

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2.1: Vista superior de las celdas unitarias</i>	24
<i>Figura 2.2: Sitios de adsorciones y disociaciones de metano en Rh y Ni</i>	26
<i>Figura 3.1: Reordenamiento de la capa superficial de Rh y Ni</i>	38
<i>Figura 3.2: Adsorción de metano en Rh(110)</i>	40
<i>Figura 3.3: Disociación de metano en Rh(110)</i>	40
<i>Figura 3.4: Configuración de la disociación de metano en Rh(110)</i>	41
<i>Figura 3.5: Adsorción de metano en Ni(110)</i>	43
<i>Figura 3.6: Configuración de la disociación de metano en Ni (110)</i>	44
<i>Figura B: Simbología</i>	53

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 3.1: Propiedades calculadas para la adsorción y disociación de CH₄ en la superficie de Rh(100)</i>	33
<i>Tabla 3.2: Propiedades calculadas para la adsorción y disociación de CH₄ en la superficie de Rh(110)</i>	33
<i>Tabla 3.3: Propiedades calculadas para la adsorción y disociación de CH₄ en la superficie de Rh(111)</i>	34
<i>Tabla 3.4: Propiedades calculadas para la adsorción y disociación de CH₄ en la superficie de Ni(100)</i>	35
<i>Tabla 3.5: Propiedades calculadas para la adsorción y disociación de CH₄ en la superficie de Ni(110)</i>	36
<i>Tabla 3.6: Propiedades calculadas para la adsorción y disociación de CH₄ en la superficie de Ni(111)</i>	36
<i>Tabla 3.7: Frecuencias de los sitios y orientaciones de la adsorción, estado de transición y disociación de CH₄ en Rh(110)</i>	37
<i>Tabla 3.8: Frecuencias de los sitios y orientaciones de la adsorción, estado de transición y disociación de CH₄ en Ni(110)</i>	37
<i>Tabla 3.9: Propiedades calculadas para la adsorción de CH₄ en Rh(100), (110), (111)</i>	39
<i>Tabla 3.10: Propiedades calculadas para la disociación de CH₄ en Rh(110), (110), (111)</i>	39
<i>Tabla 3.11: Propiedades calculadas para la adsorción de CH₄ en Ni(100), (110), (111)</i>	42
<i>Tabla 3.12: Propiedades calculadas para la disociación de CH₄ en Ni(100), (110), (111)</i>	43

RESUMEN

En este trabajo se estudió teóricamente la adsorción y disociación de la molécula de CH_4 en superficies (100), (110) y (111) de Rh y Ni, con el objetivo de obtener hidrógeno. Se empleó el modelo periódico de superficies y se aplicó un método de cálculo basado en la teoría del Funcional de la Densidad (DFT-GGA-PW91) implementado en el programa computacional VASP. Se investigó el sitio de preferencia del CH_4 , para varias orientaciones moleculares con uno, dos y tres átomos de H en interacción con la superficie, e incluimos la distancia C-H, CH_4/Rh y CH_4/Ni .

Se encontró que el sitio lineal es el más activo y la orientación con dos átomos de la molécula es el más óptimo para que se produzca la disociación de metano en la superficie (110) tanto de rodio como de níquel, demostrando así que es un proceso casi espontáneo y poco exotérmico. Así como también encontramos una adsorción en el sitio lineal de la superficie (100) de Rh y Ni, mientras que en las superficies (111) y (100) de Rh y Ni, la molécula se desorbe.

Capítulo I

Introducción

En los últimos años el uso excesivo de los derivados del petróleo como combustibles, ha provocado el incremento de la contaminación ambiental y disminución de su disponibilidad, llevando así a la necesidad de diversificar las fuentes de energía. Desde hace varios años, las fuentes alternativas de energía han sido un tema de constante investigación, una de estas fuentes es usar al hidrógeno como combustible [1]. El hidrógeno se considera como una fuente de energía atractiva debido a que su combustión no resulta contaminante. En la industria química de producción de amoníaco, metanol y refinación de petróleo se consume aproximadamente el 66% de la producción anual de H_2 , estimada en 550 billones m^3 , el resto de la producción se consumen en otros procesos industriales [2-4].

Una alternativa importante para la generación de hidrógeno es la disociación catalítica de hidrocarburos, concretamente del metano, el cual se encuentra ampliamente distribuido en el globo terráqueo (proveniente de residuos orgánicos, pozos petroleros, gas natural, etc.) y es de fácil acceso. El metano está saturado de átomos de hidrógeno y por ende es parte de varias reacciones químicas en la industria, siendo la principal ventaja de esta forma de obtener hidrógeno, el que está libre de CO y CO_2 ya que solo tiene como subproducto el carbón. Así, la disociación catalítica de metano es una opción atractiva desde el punto de vista ambiental, como suministro de hidrógeno para las celdas de combustible [5]. En la industria, la producción de hidrógeno se realiza con varios métodos de obtención: electrólisis del agua, combustibles fósiles como petróleo, gas natural y carbón; oxidación parcial de hidrocarburos [2,6], reformación de vapor de gas natural [7,8], gasificación del carbón [9,10] y materia orgánica como la biomasa (gasificación de la biomasa, pirólisis de la biomasa, oxidación parcial de la biomasa, fermentación, etc.). Incluso, en la actualidad existen algunas plantas de hidrógeno electrolítico [11].

Los catalizadores son indispensables en los procesos industriales y tienen funciones específicas en cada reacción química. El estudio de los metales como catalizadores puede hacerse experimentalmente, pero los equipos y procedimientos son costosos y complejos, la mayoría de estas investigaciones son realizadas en laboratorios de investigación y centros universitarios en países con desarrollo tecnológico avanzado (EE UU, Rusia, China, etc.). Una alternativa a estos estudios consiste en realizar simulaciones a través de herramientas computacionales específicas, que se pueden desarrollar en casi cualquier centro de investigación. En este tipo de estudios la naturaleza de los sistemas está descrita en lenguaje matemático, y sus estructuras se modelan matemáticamente.

El incremento de la capacidad computacional en los últimos años y el desarrollo de códigos eficaces, está haciendo que la química computacional sea un área de gran importancia en la ciencia de superficies y en la catálisis heterogénea. En la actualidad, existen métodos teóricos que predicen propiedades moleculares con una exactitud comparable a la de los métodos experimentales más sofisticados [7]. Recientes estudios teóricos y experimentales demuestran la importancia de los catalizadores en investigaciones como: el estudio de la transferencia superficial de carga de hidrógeno sobre superficies metálicas aplicando el método de Monte Carlo [12], adsorción disociativa de etanol y acetaldehído sobre monocristales de Pt con orientaciones (100), (110) y (111) [13], el efecto del soporte sobre la actividad y la selectividad de catalizadores soportados de cobalto en la reacción de reformado con vapor de etanol [14], la adsorción y difusión de átomos de hidrógeno en Fe(110) a primeros principios [15], el efecto de sulfuro en la adsorción disociativa de metano en níquel [16], reformación de metano a partir de CO y CO₂ [17], la disociación de metano en diferentes superficies (rodio, níquel y platino) y la adsorción de CH₄ en Rh (100), disociación de metano en Ni(111), etc.

En el presente proyecto se estudió la disociación de la molécula de metano por medio de la simulación teórica de esta reacción para obtener hidrógeno en superficies regulares de rodio y níquel, ya que estos metales tienen importancia a nivel industrial

en numerosos procesos químicos. Sin embargo, este estudio se centró en la actividad disociativa de los mismos para obtener hidrógeno. En particular, la interacción entre el metano y las superficies metálicas y las diferencias entre ambos metales.

Los resultados obtenidos muestran una reactividad superior de Rh contra Ni para romper el enlace molecular C-H, sin embargo, en la industria el Ni es usado mayoritariamente por ser más accesible económicamente. En ambos metales los sitios más activos son lineal y en puente en la superficie (110) para adsorber y disociar la molécula de metano a hidrógeno y sus radicales. Según los resultados obtenidos la disociación de metano es un proceso espontáneo de fisisorción con energía menor a 0.22 eV.

Antecedentes

A mitad del siglo XX se iniciaron varios estudios teóricos y experimentales referentes a la actividad catalítica de metales de transición y su capacidad de adsorber átomos y disociar moléculas, como el metano. Los metales son precursores en procesos de reformado catalítico a nivel industrial, como por ejemplo: la conversión de gas metano mediante una serie de reacciones catalíticas en metanol, ácido acético, entre otros [A].

Investigaciones recientes sobre adsorción, adsorción disociativa y disociación de metano mencionan que el enlace C-H es muy estable con una energía de disociación de 4.51 eV, sin embargo su activación se da con facilidad en superficies de Rh y Ni [16-26] rompiendo el enlace C-H, al adsorber y disociar la molécula de metano y liberar los átomos de hidrógeno. Todas las investigaciones que a continuación se mencionan se realizaron usando la teoría del funcional de la densidad (*DFT*) ejecutado en un programa computacional.

Xudong Jiang en un estudio experimental [16] sugiere que la adsorción disociativa de metano en Ni(100) con átomos de azufre es un proceso influenciado por el azufre, el cual modifica las propiedades y la estructura de la superficie mejorando su capacidad catalítica.

A.P.J. Jansen y H. Burghgraef [20] mencionan que la disociación teórica de metano en la superficie de Ni(111) es un proceso endotérmico mientras que experimentalmente resulta ser un proceso ligeramente exotérmico. A la vez sugieren que es un proceso complejo para obtener la energía de activación y el estado de transición, puesto que la disociación depende de la orientación y rotación de la molécula de metano.

^A Datos tomados de la página web: [www/es. Wikipedia/catalizadores_heterogeneos.com](http://www.es.wikipedia.org/catalizadores_heterogeneos.com).

M.F. Haroun, P.S. Moussounda y P. Legaré [21] demostraron que en una superficie de níquel con defectos es más fácil encontrar el sitio activo para la disociación de metano, y que los cálculos convergen a estados de transición que corresponden a un valor de energía de activación de 0.73 eV.

P. Kratzer, B. Hammer y J.K. Nørkov [22] manifestaron que la adsorción de CH₄ en Ni(111) puro y aleado con Au es el primer paso para la disociación de metano y la adsorción disociativa es el paso limitante de la disociación; indicaron que el estado de transición implica un estiramiento de los enlaces y deformación de la molécula, así como las excitaciones moleculares promueven la adherencia de CH₄ de manera eficiente en la superficie. En un modelo simple de superficie de Ni aleada con Au demostraron que la reactividad local de un átomo en el conjunto es influenciado por sus vecinos a través de efectos electrónicos.

S.G. Wang, X.Y. Liao, J. Hu, D.B. Cao, Y.W. Li, J. Wang y H. Jiao [23] encontraron que la adsorción disociativa de H₂ en Ni(111) es endotérmica (1.01 eV por H₂), la energía de desorción de CO en Ni(111) es de 1.91 eV y que la formación de CO en Ni(111) es cinéticamente desfavorable.

Recientemente, *Egeberg et al.*, reportaron una energía de activación experimental para la disociación de CH₄ en la superficie de Ni (111) de 0.77 ± 0.1 eV [24] y la calculada con el método DFT es 0.58 eV. Mientras que *Beebe et al.*, aplicando el mismo método DFT, obtuvo energías de activación del metano en las superficies Ni(100), Ni(110), y Ni(111) de 0.57 eV, 0.28 eV y 0.55 eV respectivamente[25].

D.R. Killelea, V.L. Campbell, N.S. Shuman, R.R. Smith y A.L. Utz [26] en su estudio teórico y experimental sugieren que la activación de la molécula de metano depende de la temperatura, porque predice una mayor excitación de los átomos y estados de transición energéticamente favorables para la adsorción disociativa a temperaturas elevadas.

Capítulo II

Metodología

En este capítulo se describen los métodos mecano-cuánticos basados en la teoría del funcional de la densidad, algunas aproximaciones, funcionales y programas computacionales que se usaron en esta investigación; los modelos teóricos de las superficies y algunos conceptos relacionados a la catálisis heterogénea, como la adsorción y disociación del metano; y las frecuencias de vibración molecular.

2.1 Métodos mecano-cuánticos en superficies

Para el estudio teórico de cualquier sistema (materia y energía: átomo, núcleo y partículas) se hace uso de la Mecánica Cuántica, la base de la cual es la ecuación de Schrödinger que es compleja de resolver para sistemas grandes, como los sistemas cristalinos. La aplicación de la Mecánica Cuántica a los problemas de la Química define a la **Química Cuántica**, que describe matemáticamente el comportamiento fundamental de la materia a escala molecular. Una de sus aplicaciones es el estudio del comportamiento de átomos y molécula, e involucra a la mecánica y dinámica molecular [27], y para las cuales se recurre al uso de aproximaciones y métodos computacionales.

Un número relevante de estas aproximaciones se basan en la teoría del funcional de la densidad, las cuales consisten en obtener la energía y calcular las propiedades de un sistema a partir de su densidad.

2.1.1 Ecuación de Schrödinger

La **mecánica cuántica** describe el estado instantáneo de un sistema por medio de la función de onda, que detalla matemáticamente el comportamiento fundamental de la materia: átomos y moléculas, así como de sólidos y superficies, para determinar sus

propiedades eléctricas, magnéticas y mecánicas, y su reactividad química. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo [29] (2.1) para un sistema químico dado, asociada al Hamiltoniano ($\hat{H}$) no relativista, que incluye tanto las contribuciones cinéticas (T) de electrones con coordenadas $\mathbf{r}$, como la de los núcleos atómicos con coordenadas $\mathbf{R}$ y las interacciones potenciales entre dichas partículas (V) es:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

donde:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}(\dot{\mathbf{r}}) + \hat{T}(\dot{\mathbf{R}}) + \hat{V}(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{R}) + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.2)$$

Ψ , es la función de onda. La función de onda proporciona un gran número de propiedades del sistema, la solución analítica exacta de esta ecuación es desconocida incluso para átomos o moléculas muy sencillas por lo que es necesario recurrir a métodos aproximados [28,29].

2.1.2 La teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory - DFT*) representa un procedimiento variacional alternativo a la solución de la **ecuación de Schrödinger** basado en la función de onda. A partir de esta teoría las propiedades de varios electrones se determina mediante el uso de funcionales, es decir, funciones de otra función; la energía total del sistema es expresada en términos de la densidad total en lugar de la función de onda. En estos cálculos hay un hamiltoniano aproximado y una expresión aproximada para la densidad electrónica total [30].

W. Kohn demostró que no es necesario considerar el movimiento individual de cada electrón, “es suficiente conocer el número promedio de los electrones localizados en cualquier punto del espacio” [30,31]. La simplicidad del método DFT ha hecho posible estudiar moléculas y sistemas complejos.

En 1964, Hohenberg y Kohn probaron que la energía del estado fundamental de un sistema de N electrones interactuantes está determinada por la densidad electrónica del estado fundamental [32].

La calidad del cálculo DFT está limitada a la aproximación del funcional de correlación e intercambio y ello ha planteado la necesidad de desarrollar y mejorar las aproximaciones a este término. Los dos tipos de aproximaciones más comunes son las aproximaciones LDA (aproximación local de la densidad) y GGA (aproximación de gradiente generalizado) [33].

2.1.3 LDA, aproximación local de la densidad

En la aproximación local de la densidad (*Local Density Approximation*, LDA), el potencial de intercambio y correlación es una función puramente local de la densidad; la cual usa como base, valores conocidos de la energía de correlación e intercambio de un gas de electrones homogéneo. Esta aproximación asume que la energía de correlación e intercambio del sistema en cada punto en el espacio es igual que la que tendría un gas homogéneo de electrones con la misma densidad. De esta forma, ignora los cambios de la densidad electrónica debido a su heterogeneidad.

Dentro de esta aproximación, el funcional de intercambio y correlación se expresa con la siguiente ecuación:

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(r)\rho(r)d^3r \quad (2.2.6)$$

Esta aproximación predice satisfactoriamente algunas propiedades como la geometría del sistema, las frecuencias de vibración molecular y las densidades de carga pero sobreestima propiedades como energías de enlace y las barreras energéticas. Los métodos LDA producen resultados con una exactitud comparable a los métodos Hartree-Fock [34].

2.1.4 GGA, aproximación de gradiente generalizado

A la aproximación de gradiente generalizado (GGA) también se la denomina no local [35]. Esta aproximación introduce las variaciones de la densidad con la posición, es decir el gradiente de la densidad, obteniendo de esta forma el valor de la densidad en cada punto y su variación alrededor de éste. Al emplear funcionales dentro de esta aproximación se suelen obtener buenos resultados de geometrías de equilibrio y frecuencias de vibración y densidades electrónicas, aunque sobreestima las energías de adsorción [34,36]. El funcional GGA puede expresarse como:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.3)$$

Existen diferentes funcionales basados en esta aproximación, como el propuesto por Perdew y Wang (PW91) [37,38] o el propuesto por Lee, Yang y Parr (LYP) [39], cada uno de los cuales tiene una forma específica con ciertos parámetros ajustados, que les permite describir aproximadamente las propiedades del funcional de intercambio y correlación.

En este proyecto se usó el funcional PW91 (Perdew-Wang 91) desarrollado dentro de la aproximación GGA [40,41], implementado en el código VASP (*Viena Ab-initio Simulation Package*). Este funcional se ha empleado en numerosos estudios de adsorción y disociación de átomos y moléculas y de reactividad de superficies metálicas, obteniendo resultados razonables y permitiendo extraer conclusiones que han contribuido a explicar teóricamente algunos aspectos de los fenómenos estudiados [42,43].

A continuación se describen algunos métodos de optimización matemática utilizados en el presente estudio para calcular el estado de mínima energía de cada sistema.

2.1.5 Método de Newton

El método de Newton es un algoritmo eficiente para encontrar aproximaciones de las raíces de una función real, la única manera de alcanzar la convergencia es seleccionar un valor inicial suficientemente cercano al buscado. Es usado para hallar el máximo o mínimo de una función real [44].

El método de Newton es muy rápido y eficiente ya que la convergencia es de tipo cuadrático (el número de cifras significativas se duplica en cada iteración). Sin embargo, la convergencia depende en gran medida de la forma que adopta la función en las proximidades del punto de iteración (repetir una y otra vez hasta obtener convergencia).

2.1.6 Método de gradiente conjugado

Es un método iterativo, así que se puede aplicar a los sistemas dispersos que son demasiado grandes. El método de gradiente conjugado converge a un mínimo de una función cuadrática en un número finito de iteraciones. Este método se puede utilizar también para resolver problemas de optimización sin restricciones como la minimización de la energía, es un método robusto y confiable [45].

2.1.7 Método quasi-Newton

El algoritmo quasi-Newton (o variable métrica) relaja los iones a su estado fundamental más cercano. Las fuerzas y la tensión se utilizan como directores de búsqueda para encontrar la posición de equilibrio [46, 47]. Este método es similar al método de gradiente conjugado en el sentido de que se basa principalmente en propiedades de las funciones cuadráticas. Sin embargo, el método de quasi-Newton está diseñado para imitar directamente las características positivas del método de Newton pero usando sólo información de primer orden [48]. La idea fundamental de los métodos quasi-Newton es intentar construir una aproximación de la inversa del

Hessiano, usando información obtenida durante el proceso de descenso (iteraciones anteriores). Idealmente, las aproximaciones convergen a la inversa del Hessiano en la solución, de manera que el método se comporta de forma similar al método de Newton. Una aproximación del inverso del Hessiano se puede construir a partir de información de gradiente en varios puntos [48]. Si la aproximación inicial del inverso del Hessiano es la matriz identidad, el método se convierte en el método de gradiente conjugado.

2.1.8 Frecuencias de vibración

La espectroscopía infrarroja es una técnica muy utilizada en ciencia de superficies para la caracterización de los adsorbatos. Las frecuencias de vibración proporcionan una conexión entre la investigación teórica y experimental, ya que la comparación de las frecuencias experimentales con las calculadas ayudan a hacer predicciones de los espectros de sustancias puras [49].

El cálculo de las frecuencias de vibración se realiza dentro de la aproximación armónica. Para facilitar el cálculo de frecuencias, este se realiza en función de las coordenadas cartesianas de desplazamiento, respecto a la posición de equilibrio y ponderadas por la masa atómica [B]. El cálculo de frecuencias permite caracterizar los puntos estacionarios: por ejemplo, un mínimo de energía en la superficie de potencial debe tener todas las frecuencias de vibración reales, mientras que un punto de silla debe tener todas las frecuencias de vibración reales menos una que debe ser imaginaria. Esto es debido a que en el punto de silla hay una dirección normal en la que la energía disminuye [50,51].

^B Datos tomados y analizados de: S. Califano, los estados vibracionales, Wiley, 1976 y D. Steele, Teoría de la espectroscopia vibracional, WB Saunders, 19971

Modos vibracionales del metano

El metano presenta $3N$ grados de libertad (donde N es el número de átomos en la molécula, 5 para el metano), los cuales 3 son rotacionales, 3 son traslacionales y los 9 restantes son vibracionales. Puede predecirse la presencia de cuatro señales en RAMAN y dos en IR (infrarrojo); de las cuales puede deducirse la geometría aproximada de estos modos vibracionales verificando la transformación de las coordenadas internas según las operaciones de simetría del grupo [49, 52].

2.2 Programas computacionales

Para calcular los sistemas de este proyecto, se empleó un programa computacional, VASP. Para modelar las estructuras y analizar los resultados se utilizaron: Materials Studio y VMD (*Visual Molecular Dynamics*), los cuales se describen en breves rasgos a continuación.

2.2.1 VASP (*Viena Ab-initio Simulation Package*)

Es un paquete computacional que permite realizar cálculos mecano-cuánticos *ab-initio* (energía total y dinámica molecular) a través del método de proyección de ondas planas (PAW, *Projector Augmented Wave*) y pseudopotenciales. Está basado en la teoría del funcional de la densidad, utilizando la aproximación local de la densidad y la de gradiente generalizado. Es aplicable a sistemas cristalinos, superficies y moléculas para calcular energías totales y fuerzas; además permite la relajación simultánea de los parámetros de red y las posiciones atómicas [53].

La interacción entre los iones y electrones es descrita por los pseudopotenciales Vanderbilt ultra suaves (*ultra-soft Vanderbilt pseudopotentials, US-PP*) [53] o por el método de proyector de ondas planas aumentadas (PAW), que permiten una

reducción considerable del número de ondas planas para describir átomos y electrones de metales de transición [54].

Para la ejecución de este programa se emplean cuatro archivos de entrada: el **POSCAR** en el cual se describe la geometría del sistema a utilizar y se especifica el tipo de coordenadas, los parámetros de red y el orden de los átomos que forman el sistema, el **POTCAR** es un archivo en el que se especifica la naturaleza del sistema, es decir, los pseudopotenciales con los que se describe cada átomo; el archivo **KPOINTS** indica los puntos k y el método que describe el espacio recíproco del sistema; en el **INCAR** se describe los parámetros de cálculo del sistema, como la energía de corte de las ondas planas, método de optimización atómica, el método de optimización electrónica, etc. Los archivos de salida son: OUTCAR, OSZICAR, CONTCAR, CHGCAR, vasprun.xml, XDACTAR.

La **energía de corte**, es el valor máximo de energía de las ondas planas con las que se representa a la densidad electrónica, que se establece como límite para calcular la energía de un sistema.

2.2.2 Materials Studio

Es un programa integral de visualización de estructuras y se utiliza para modelar y visualizar cristales. Contiene una base de datos con las propiedades geométricas de diversas moléculas, cristales y otros materiales. Permite crear, modificar y visualizar la estructura de los sistemas, reduciendo así el tiempo de diseño y cálculo.

2.2.3 VMD (*Visual Molecular Dynamics*)

Es un programa de visualización molecular para mostrar y analizar una gran variedad de sistemas utilizando gráficos tridimensionales.

2.3 Modelos

Para simular los sistemas estudiados en este proyecto se usó el modelo periódico de *slab* [55-57] de las superficies de rodio y níquel en diferentes cortes.

2.3.1 Modelo de *slab*

El modelo periódico simula sistemas con propiedades periódicas como los cristales y las superficies, a partir de una celda unidad de varios átomos aplicando la simetría traslacional, para describir la interacción de los electrones en un sólido se puede utilizar el teorema de Bloch [58], el cual permite tratar a todos los electrones de un sistema que tenga condiciones periódicas a la frontera, resolviendo la ecuación de Schrödinger.

La ***celda unidad primitiva*** se puede definir de forma muy simple a partir de dos o tres vectores, y constituye la menor subdivisión de una red cristalina que conserva las características generales de la red, al repetirse infinitamente en el espacio. La ***red de Bravais*** consiste de un arreglo infinito de puntos discretos dispuestos de tal forma que son equivalentes porque se tiene la misma perspectiva de la red desde cualquier punto [59].

El ***parámetro de red*** es la longitud de los lados de la celda primitiva, se representa con la letra ***a*** y con las letras ***b, c*** en caso de ser necesario para representar la estructura del sistema. Algunas de las redes de Bravais más comunes en los sólidos cristalinos metálicos son: cúbica, cúbica centrada en el cuerpo o *bcc* (*body centered cubic*), cúbica centrada en las caras o *fcc* (*face centered cubic*), hexagonal o *hcp* (*hexagonal closed packed*) [60].

2.3.2 Superceldas

Una supercelda es la celda unidad de una superficie o cristales (sólido), formada por capas atómicas y un espacio vacío, que se repite infinitamente en las tres

dimensiones. Al repetirse en la dirección del espacio vacío, los átomos de la celda no interaccionan directamente con las capas atómicas en la dirección normal de la siguiente celda en esa dirección, pero si interactúan con las repeticiones en las otras dos direcciones.

Los modelos utilizados se construyeron con la ayuda de visualizadores moleculares como el VMD y el Materials Studio descritos en la sección 2.2.

2.3.3 Modelos empleados

Para estudiar el efecto en las propiedades de adsorción, disociación y reactividad de los metales, se han considerado varios modelos de superficies de Rh y Ni. La forma cristalina de estos metales es la estructura cúbica centrada en las caras (fcc).

Los modelos empleados para estudiar la adsorción y disociación de CH_4 en las superficies (100), (110) y (111) de Rh y Ni, los forman superceldas de (2x2), (2x3) y (3x3) de la celda primitiva, con 3, 4 y 3 capas atómicas, respectivamente. Cada capa incluye 8, 6 y 9 átomos por capa, por lo tanto, las superceldas están formadas por 24, 24 y 27 átomos metálicos respectivamente, mostrados en la figura 2.1. Para la construcción de dichos modelos se usaron los parámetros de red optimizado detallado en el anexo A: para el Rh es 3.848 Å y para el Ni es de 3.526 Å mientras que sus valores experimentales son 3.80 Å [61] para el rodio y 3.524 Å [62] en el caso del níquel.

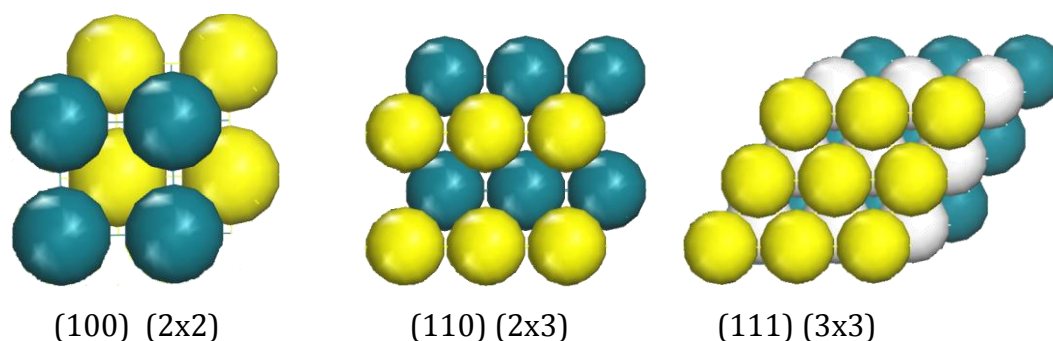


Figura 2.1: Vista superior de las celdas unitarias empleadas para modelar las superficies (100, 110 y 111) de Rh y Ni.

Con el parámetro de red optimizado se calculó la distancia a primeros vecinos, el volumen por átomo y se construyeron los modelos (100), (110) y (111) para rodio y para níquel, más la molécula de metano. Para encontrar los sitios y orientaciones de la molécula, se optimizó el sistema utilizando los parámetros descritos en la tabla 2.1

Tabla 2.1: Parámetros de optimización de las superficies de Rh y Ni.

Parámetros	
<i>Malla de puntos k</i>	3x3x1
<i>Espacio vacío</i>	12 Å
<i>Energía de corte</i>	415 eV
<i>Spin</i>	Capa cerrada
<i>Funcional GGA</i>	PW91
<i>Optimización de la geometría</i>	1 ^{ra} capa metálica relajada
<i>Optimización atómica</i>	Método quasi-Newton

Elaboración: La autora

Para describir el espacio recíproco de los modelos empleados, se usó una malla de puntos k de 3x3x1. En todos los cálculos se permitió la relajación de una capa de los modelos de las superficies metálicas.

2.3.4 Sitios y orientaciones de adsorción-disociación

Para modelar los sistemas de estudio, se probaron diferentes sitios y orientaciones de la molécula de metano en rodio y níquel, los cuales se muestran a continuación en la figura 2.2. Las orientaciones de la molécula se presentan por columnas, en la primera columna, la molécula con 3 átomos de hidrógeno hacia el sitio de adsorción se representa sólo con el nombre del sitio; en la segunda columna las moléculas de metano están orientadas con un átomo de hidrógeno hacia la superficie y se indica con el nombre del sitio, un guión y la letra “h” (-h); la tercera columna agrupa a las moléculas de metano orientadas con dos átomos en interacción con los

átomos metálicos y su orientación se indica con el nombre del sitio, un guión y el número “2” (-2).

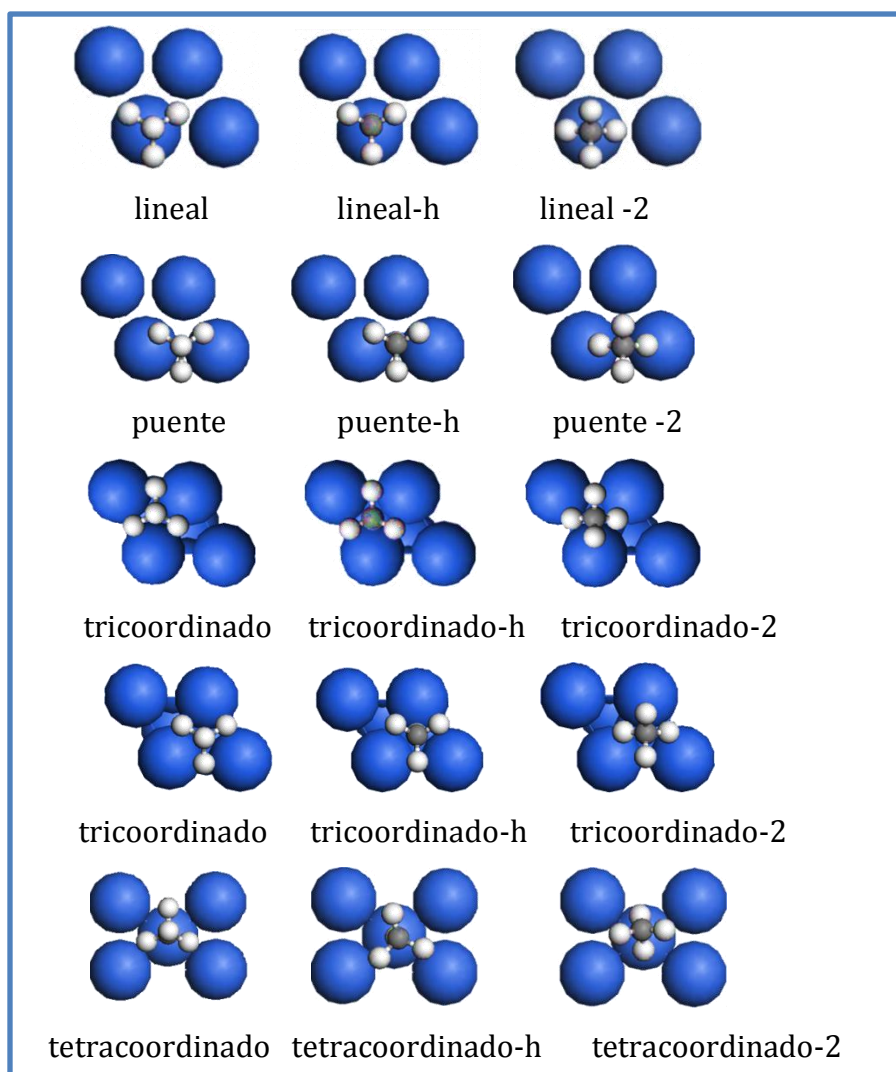


Figura 2.2: Vista superior de los posibles sitios de adsorción del CH₄ en los modelos estudiados de Rh y Ni.

2.4 Catálisis heterogénea

La **catálisis heterogénea** tiene una importancia crucial en la industria química pues interviene en muchos procesos químicos. Por ejemplo, Van Marum en 1976 se sirvió de superficies metálicas para catalizar la deshidrogenación de alcoholes [63]. El fenómeno de la catálisis heterogénea está relacionado con las propiedades químicas

de la superficie del catalizador. Para que la reacción se produzca, uno o más de los reactivos deben difundirse en la superficie del catalizador y adsorberse. Después de la reacción, los productos deben desorberse de la superficie y difundirse lejos de la superficie del sólido [64,65]. El objetivo de estos procesos catalíticos en la industria, es tanto económico como ecológico, transformando especies químicas en productos menos contaminantes para la naturaleza [66].

Un buen catalizador debe permitir un rápido rompimiento del enlace de las sustancias intermedias adsorbidas y una rápida desorción de los productos [67].

2.4.1 Catalizadores

Los metales de transición como el Rh, el Fe, el Ni, el Pt, el Pd, entre otros son buenos catalizadores en diferentes reacciones que incluyen hidrógeno e hidrocarburos. Esto se debe a que las moléculas mencionadas interaccionan fácilmente con la superficie de estos metales.

A continuación se dan a conocer algunas reglas empíricas sobre el comportamiento general de los metales como catalizadores [68]:

1. Los metales son utilizados en las reacciones de hidrogenación, isomerización, reformado catalítico y oxidación.
2. Para las reacciones que involucran H_2 (solo en combinación con hidrocarburos) la actividad presenta el siguiente orden:
Ru, Rh, Pd, Pt > Fe, Co, Ni > Ta, W, Cr, Cu.
3. Los siguientes metales son particularmente estables para procesos catalíticos en presencia de oxígeno y azufre: Rh, Pd, Ag, Ir, Pt.

Por las características mencionadas, en este proyecto se estudiaron dos metales: el rodio y el níquel como catalizadores para la disociación de la molécula de metano y

obtener hidrógeno. A continuación se describen a breves rasgos los metales que fueron empleados.

El **rodio** es un metal de transición muy activo catalíticamente. Forma parte de la mayoría de las reacciones de hidrogenación de olefinas, etileno, deshidrogenación, etc. [65]. Su uso es limitado por su elevado costo económico, por lo que el reciclado de catalizadores usados se ha convertido una fuente de obtención de este metal. Es usado especialmente en convertidores catalíticos para automóviles [69].

El **níquel** es un metal accesible y de menor costo que el rodio, a nivel industrial se utiliza junto con otros compuestos, en la deshidrogenación de hidrocarburos como el metano [70]. El níquel aparece en forma de metal en los meteoritos junto con el hierro, se encuentra en el núcleo de la tierra y también se encuentra combinado en diversos minerales como niquelita, garnierita, millerita, pentlandita y pirrotina. Aproximadamente el 65% del níquel consumido se emplea en la fabricación de acero inoxidable; el 12% en aleaciones de níquel, y el 23% restante se reparte en: amalgamas, baterías recargables, catalizadores, recubrimientos metálicos, acuñado de moneda y fundición [71].

Ambos metales son ampliamente estudiados en el campo de la ciencia de materiales, en forma teórica y experimental. Presentan propiedades similares como la de formar aleaciones entre ellos y formar complejos iónicos; siendo sólidos a temperatura ambiente. A nivel industrial estos dos metales son empleados como catalizadores con soportes como carbonatos, silicatos y óxidos de Ti, etc., porque mejoran su eficiencia en las reacciones catalíticas de deshidrogenación, hidrogenación, entre otras.

2.4.2 Adsorción en superficies

La **adsorción** es la capacidad de un sólido de adsorber o fijar moléculas o átomos en su superficie, sin embargo, la fuerza con que las moléculas se fijan depende de la

naturaleza del sólido. Puesto que los átomos en la superficie de un sólido tienen menor coordinación que los presentes en el seno del material, su valencia es diferente y por supuesto su reactividad [19,72]. En la adsorción, a la superficie se le denomina sustrato, y a la sustancia adsorbida, adsorbato [19,73]. Para que un catalizador heterogéneo cumpla su función es necesario que adsorba los reactivos, o al menos uno, para que se lleve a cabo la reacción. El hecho de que el catalizador adsorba un compuesto con demasiada fuerza puede inhibir su actividad, envenenando la superficie, pues los adsorbatos, que permanecen adheridos a la superficie, eliminan los sitios activos. Por ello, es recomendable, que así como el catalizador debe tener afinidad hacia al menos un reactivo, ésta no debe ser tan grande que impida el curso de la reacción, y debe favorecer la desorción de los reactivos [74].

2.4.3 Tipos de adsorción

Existen dos tipos de adsorción de gases sobre superficies sólidas, que a continuación se describen [75]:

La **fisisorción o adsorción física** se caracteriza porque la interacción entre el átomo o la molécula con la superficie es débil e independiente de la naturaleza del sustrato y de la molécula que se adsorbe, las fuerzas de atracción son de tipo Van der Waals y no existe rearrreglo electrónico ni en el sustrato ni en el adsorbato. En este tipo de adsorción, se pueden formar multicapas, es decir, que se forman una o más capas de adsorbato sobre la primera capa formada sobre la superficie. Involucra fuerzas de naturaleza física, como las fuerzas de dispersión de London, que da lugar a entalpías de adsorción alrededor de 0.22 eV [19,73,75].

La **quimisorción o adsorción química**, es un proceso químico en donde la afinidad entre los átomos del sustrato y el adsorbato es tan fuerte que permite la formación de enlaces químicos entre ellos, es un proceso activado y lento, que involucra valores de entalpía de adsorción entre los 0.22 y 0.87 eV [74]. En la

quimisorción existe especificidad, es decir, sólo algunos sitios adsorben ciertas moléculas; como consecuencia del rompimiento y la formación de enlaces, en este proceso hay desprendimiento de calor. Los nuevos enlaces formados en la superficie metálica son en alguna medida polares, debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos. Esto produce un cambio en el número de electrones de conducción en el sólido, lo cual puede ser fácilmente puesto en evidencia a través de medidas de conductividad eléctrica [74, 75, 76].

A bajas temperaturas, la adsorción física es el proceso dominante y la quimisorción es importante al aumentar la temperatura (durante ésta se supone que hay un estado de transición o complejo activado) [77].

La **adsorción disociativa** implica la disociación de una molécula de un gas al quimiadsorberse, necesitando dos posiciones de adsorción para fijar los fragmentos producidos. La velocidad de adsorción es proporcional a la presión y a la probabilidad de que ambos átomos encuentren posiciones de adsorción disponibles simultáneamente, mientras que la velocidad de desorción es proporcional a la frecuencia de choques de dos átomos sobre la superficie [75].

2.4.4 Disociación en superficies

La **disociación** es un proceso en el que se separa una molécula. Para que se produzca esta reacción en forma catalizada primero una sustancia debe adsorberse en el catalizador, la mayoría de estos procesos son espontáneos. El número de enlaces rotos depende de la estructura del sólido y del plano de corte [74,78,79].

La **energía de disociación de enlace** es la entalpía estándar cuando se rompe un enlace por hemólisis, con los reactivos y productos de la reacción a 0 K. Es calculada a partir de la suma de las energías de disociación de todos los enlaces de la molécula.

Por ejemplo, la separación de los átomos de hidrógeno de la molécula de metano, tiene energías de disociación de enlace experimentalmente de 4.51 eV para $d_{(\text{CH}_3-\text{H})}$, 4.59 eV para $d_{(\text{CH}_2-\text{H})}$, 4.60 eV para $d_{(\text{CH}-\text{H})}$ y finalmente 3.51 eV para $d_{(\text{C}-\text{H})}$ [80, 81].

2.4.5 Diversificación de energías

Las fuentes energéticas a nivel mundial se están agotando debido al aumento poblacional y al uso excesivo de sus materias primas, es por ello que se han buscado fuentes de energía más rentable, no contaminante y económica. El hidrógeno es un combustible no contaminante y sus fuentes de obtención son diversas.

El **hidrógeno** se considera una fuente de energía atractiva por la alta energía que desprende al quemarse y que por otra parte su combustión no es contaminante. El hidrógeno gaseoso es un combustible limpio debido a que cuando se combina con el oxígeno del aire libera la energía química almacenada en el enlace H-H, generando solamente vapor de agua como producto de la combustión. Puede almacenarse como gas a presión o como líquido en tanques, o distribuirse mediante gaseoductos por lo que se intuye que puede reemplazar al gas natural a medio o largo plazo. El hidrógeno se produce usualmente mediante el proceso de reformado del gas natural con vapor de agua (*Steam Methane Reforming, SMR*) [3,82,83]. Otra forma es producirlo mediante la disociación de hidrocarburos, como el metano, el cual podría considerarse como una fuente de H_2 debido a que las reservas son muy abundantes y su costo es inferior al de los hidrocarburos líquidos de origen fósil.

Capítulo III

Resultados y discusiones

Disociación de CH₄ en superficies de Rh y Ni

En las superficies con una capa relajada de Rh y Ni se hizo interactuar a una molécula de CH₄ en los sitios lineal, puente, tri y tetracoordinado, como lo ilustra la figura 2.2 del capítulo 2, así como también se estudiaron varias orientaciones del metano para cada uno de los sitios. En todos los casos los átomos de hidrógeno interactúan espontáneamente con los átomos metálicos de la superficie.

De los resultados obtenidos al estudiar la adsorción de la molécula de CH₄ con los modelos de las superficies de Rh y Ni, es posible deducir que la interacción es espontánea, con energías de adsorción y disociación muy pequeñas como: 140 meV y 10 meV para la disociación de metano en Rh (110) y Ni (110) respectivamente, indicando que el proceso es de fisisorción. Se obtuvieron los sitios más estables, y las propiedades de la molécula adsorbida y disociada, se describe detalladamente en el inciso 3.1 de este capítulo. Para una mejor comprensión se ha destacado los resultados más relevantes en las tablas 3.8 a la 3.11.

3.1 Sitios más activos de adsorción y disociación de CH₄ en superficies de Rh (110) y Ni (110)

A continuación se describen las propiedades de la molécula de metano adsorbida en los sitios más activos de las superficies de Rh y Ni, para identificar si es una adsorción o una disociación.

3.1.1 Adsorción y disociación en rodio

En las siguientes tablas se describe la energía de interacción de la molécula y las diferentes superficies de Rh, la geometría de la molécula y las imágenes de la configuración final con una vista superior y una vista lateral.

Tabla 3.1 Propiedades calculadas para la adsorción y disociación de CH₄ en la superficie de Rh(100). Las energías de adsorción están en eV y las distancias en Å.

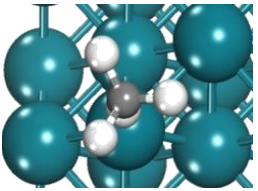
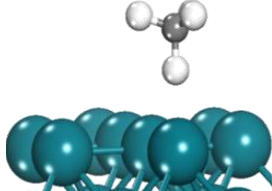
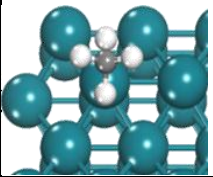
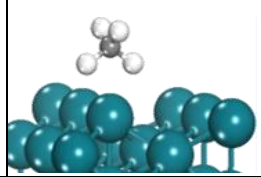
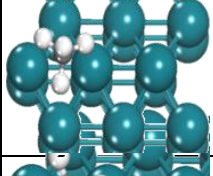
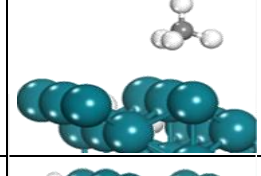
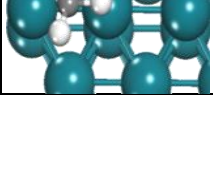
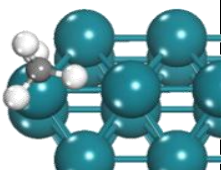
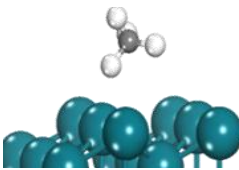
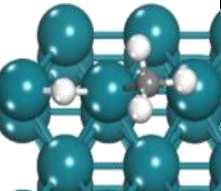
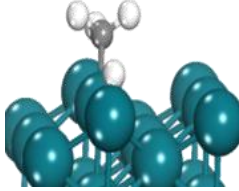
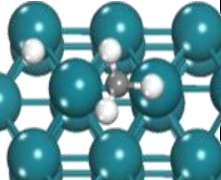
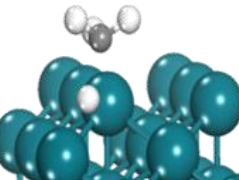
Superficie Rh(100)							
	Energía de interacción	Propiedades					
	Esist - (E _{sup} +E _{CH4})	d _{C-H}	d _{H-Rh}	d _{C-Rh}	d _{Rh-Rh}	Vista superior y lateral	
Lineal-h	E _{ads} = -0.04654	1.09, 1.11	2.16, 3.74	3.27	2.66-2.72		

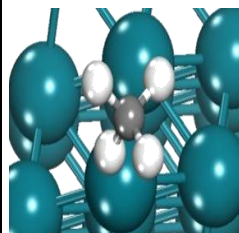
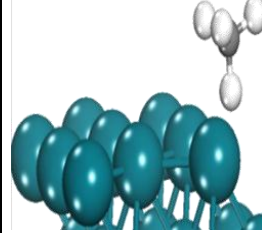
Tabla 3.2 Propiedades calculadas para la adsorción y disociación de CH₄ en la superficie de Rh(110). Las energías de adsorción están en eV y las distancias en Å.

Superficie Rh(110)							
	Energía de interacción	Propiedades					
	Esist - (E _{sup} +E _{CH4})	d _{C-H}	d _{H-Rh}	d _{C-Rh}	d _{Rh-Rh}		
Lineal	E _{ads} = -0.127	1.09, 1.11	2.17, 2.18	2.57	2.65, 2.72		
Puente	E _{des} = -0.053	1.10, 1.10	2.62, 2.69	3.20	2.65, 2.72		
Puente-2	E _{dis} = 0.018	1.10, 3.17	1.86, 1.88	2.10, 2.28	2.65, 2.72		

Tetracoordinado	$E_{ads} = -0.105$	1.09, 1.10	2.38, 3.92	3.27	2.65, 2.72		
Lineal	$E_{dis} = -0.141$	1.10, 1.17, 2.76	1.73, 1.86	2.15	2.65, 2.72		
Lineal-2	$E_{dis} = -0.118$	1.10, 1.17, 3.21	1.85, 1.88	2.11	2.65, 2.72		

dis: Significa disociación

Tabla 3.3 Propiedades calculadas para la adsorción y disociación de CH₄ en la superficie Rh(111). Las energías de adsorción están en eV y las distancias en Å.

Superficie Rh(111)							
	Energía de interacción	Propiedades					
	Esist - ($E_{sup} + E_{CH4}$)	d_{C-H}	d_{H-Rh}	d_{C-Rh}	d_{Rh-Rh}		
Puente-h	$E_{des} = 0.013172$	1.10	2.64, 2.64	3.63	2.66 - 2.72		

des: Significa desorción

3.1.2 Adsorción y disociación en níquel

En las siguientes tablas se describe la energía de interacción de la molécula y las diferentes superficies de níquel, la geometría de la molécula y las imágenes de la configuración final con una vista superior y una vista lateral.

Tabla 3.4 Propiedades calculadas para la adsorción y disociación de CH₄ en Ni (100).

Las energías de adsorción están en eV y las distancias en Å.

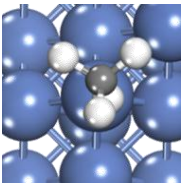
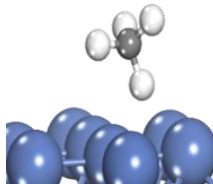
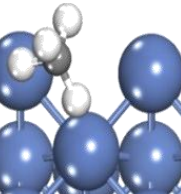
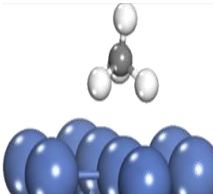
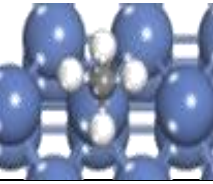
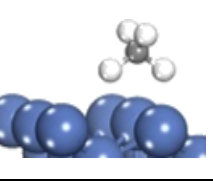
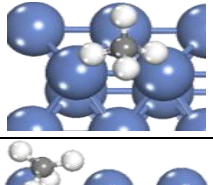
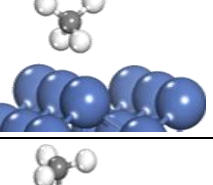
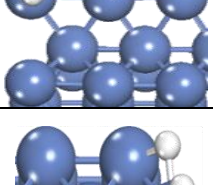
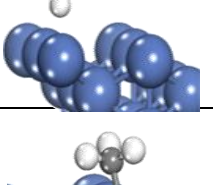
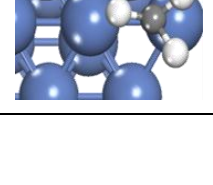
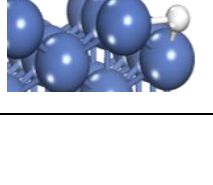
Superficie Ni(100)							
	Energía de interacción	Propiedades					
	E _{sist} - (E _{sup} +E _{CH4})	d C-H	d H-Ni	d C-Ni	d Ni-Ni	Vista superior y lateral	
Lineal-h	E _{ads} = -0.024893	1.09, 1.10, 1.11	2.09, 3.35	3.10	2.46-2.49		
Puente	E _{des} = 0.021	1.10, 1.11	2.68, 2.69	3.40	2.45-2.49		

Tabla 3.5 Propiedades calculadas para la adsorción y disociación de CH₄ en Ni (110).

Las energías de adsorción están en eV y las distancias en Å.

Superficie Ni(110)							
	Energía interacción	Propiedades					
	E _{sist} - (E _{sup} +E _{CH4})	dC-H	dH-Ni	dC-Ni	dNi-Ni		
Lineal	E _{ads} = -0.092	1.09, 1.11	2.00, 2.00	2.37	2.44, 2.49		
Puente	E _{ads} = -0.028	1.09, 1.10	2.31, 2.34	3.25	2.44, 2.49		
Lineal-h	E _{ads} = -0.081	1.09, 1.10, 1.12	1.99, 3.19	2.96	2.44, 2.49		
Puente-h	E _{ads} = 0.075	1.10, 2.92	1.74, 1.85	1.93	2.44, 2.49		

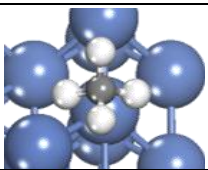
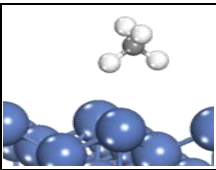
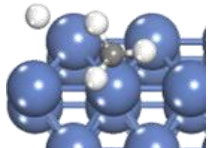
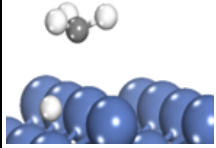
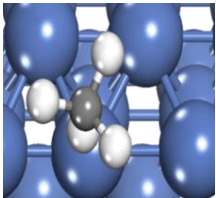
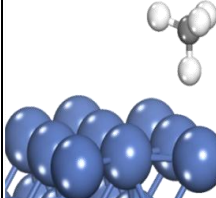
Tetracoordinado	$E_{ads} = -0.021$	1.10, 1.10	2.66, 2.72	3.56	2.44, 2.49		
Lineal	$E_{dis} = -0.011$	1.10, 3.67	1.77, 1.79	1.92	2.44, 2.49		

Tabla 3.6 Propiedades calculadas para la adsorción y disociación de CH₄ en Ni(111). Las energías de adsorción están en eV y las distancias en Å.

Superficie Ni(111)							
	Energía de interacción	Propiedades					
	$E_{sist} - (E_{sup} + E_{CH4})$	d_{C-H}	d_{H-Ni}	d_{C-Ni}	d_{Ni-Ni}		
Tricoordinado	$E_{ads} = -0.02010$	1.09, 1.11	2.14, 3.26	3.25	2.46-2.49		

Para la adsorción y disociación de metano en los diferentes modelos de las superficies (100), (110) y (111) de rodio y níquel, se realizaron varias optimizaciones geométricas con los métodos matemáticos de gradiente conjugado y el método de quasi-Newton. También se modificó el método DFT con el parámetro U, para calcular las propiedades de los sistemas con la aproximación DFT+U, con el cual se obtuvieron resultados similares, demostrando que no tiene mucha influencia en el proceso de adsorción y disociación.

Además se calcularon las frecuencias de vibración que permitió caracterizar los estados mínimos de la superficie, mostrando que la adsorción es estable y espontánea como se muestra en la tabla 3.7 y la tabla 3.8.

Tabla 3.7 Frecuencias de los sitios y orientaciones de la adsorción, estado de transición y disociación de CH₄ en Rh(110).

<i>FRECUENCIAS</i>		
Adsorción	Estado de transición	Disociación
3111	3087	3086
3047	3062	3005
2891	3011	2283
2826	2931	1454
1500	1492	1304
1457	1482	1275
1293	1283	1210
1284	1278	1095
1181	1244	696
200	167	548
158	85	431
106	57	284
95	- 21	218
50	- 48	174
12	- 117	95

Tabla 3.8 Frecuencias de la molécula de metano en los sitios de adsorción, estado de transición y disociación de CH₄ en Ni (110).

<i>FRECUENCIAS</i>		
Adsorción	Estado de transición	Disociación
3106	3108	3052
3043	3060	3021
2869	2953	2938
2800	2889	1367
1504	1469	1363
1446	1458	1085
1298	1268	902
1287	1249	769
1174	1243	585
221	104	567
179	92	558
146	58	464
94	- 45	79
48	- 30	26
42	- 144	62

La presencia de la molécula de CH_4 provoca que los átomos metálicos que forman el sitio activo se separen ligeramente de la superficie, reordenándose irregularmente. Estos cambios no son iguales en las superficies de Rh y Ni siendo más pronunciados en Ni, debido a que la interacción del CH_4 con los átomos de este metal es más fuerte que con los átomos de Rh. Como se muestra en la figura 3.1. Los cambios en las distancias entre las capas metálicas varía con un margen de $0.07 \text{ \AA}$.

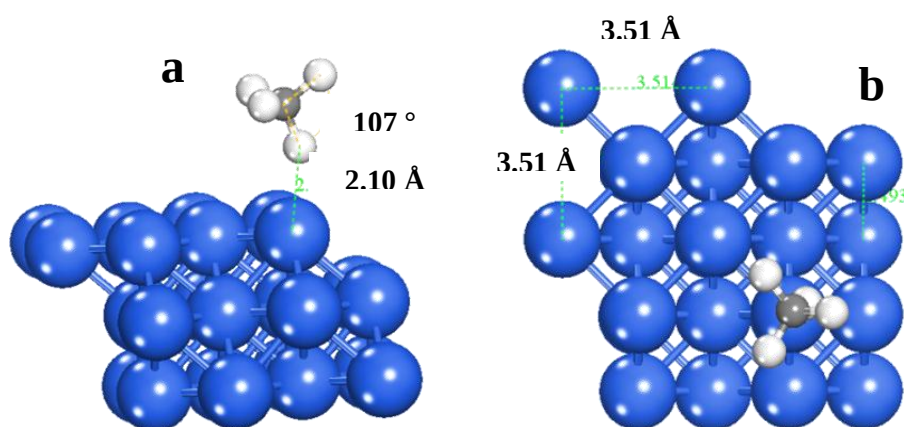


Figura 3.1 Reordenación irregular de las primeras capas superficiales del níquel, por adsorción de CH_4 . **(a)** Vista lateral izquierda, **(b)** vista superior.

3.2 Disociación de CH_4 en la superficie de Rh (100), (110) y (111)

La molécula de metano se disocia preferencialmente en la superficie Rh (110) en el sitio activo lineal (top), aunque hay que resaltar que las diferentes superficies de rodio son más activas para la adsorción que las de níquel. En la tabla 3.9 y 3.10 se detallan las propiedades calculadas, así como los sitios activos de la disociación y la adsorción.

Tabla 3.9 Propiedades calculadas para la adsorción de CH_4 en los sitios de las superficies metálicas de Rh(100), Rh(110), Rh(111). Las energías de adsorción están en eV y las distancias en Å.

<i>Sitios de adsorción</i>	Energía adsorción (eV)	Longitud enlace largo C-H (Å)	Distancia C-Rh (Å)	Distancia H-Rh (Å)	Angulo H-C-H (°)
<i>Lineal Rh(100)</i>	-0.05	1.11	3.27	2.16	108
<i>Puente Rh(110)</i>	-0.05	1.10	3.20	2.62	109
<i>Lineal Rh(110)</i>	-0.11	1.10	3.27	2.38	114
<i>Lineal-2 Rh(110)</i>	-0.13	1.09	2.57	2.17	108

Tabla 3.10 Propiedades calculadas para la disociación de CH_4 a CH_3^* e H en las superficies metálicas de Rh(100), Rh(110), Rh(111). Las energías de adsorción están en eV y las distancias en Å.

Sitios de disociación	Energía de disociación (eV)	Longitud de enlace largo C-H (Å)	Distancia C-Rh (Å)	Distancia H-Rh (Å)	Angulo H-C-H (°)
<i>Puente Rh(110)</i>	0.02	1.10 3.17 ($\text{H}_d\text{-C}$)	2.10	1.86	109
<i>Puente-2 Rh(110)</i>	-0.14	1.10 2.76 ($\text{H}_d\text{-C}$)	2.11	1.73	112

H_d representa el hidrógeno adsorbido a la superficie y disociado de la molécula de metano.

En la superficie Rh(100) se produce preferentemente la desorción de la molécula de CH₄. Cabe mencionar que al optimizar los diferentes sitios y orientaciones de la molécula con respecto a la superficie se encontró un sitio activo: el lineal en el que uno de los átomos de hidrógeno de la molécula esta interactuando directamente con la capa superficial del rodio, tal interacción es una fisisorción, como se observa en la figura 3.2.

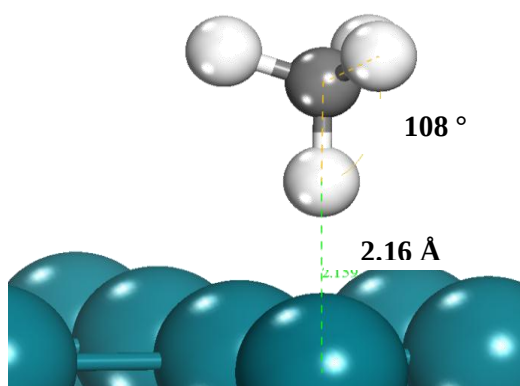


Figura 3.2 Vista lateral de la adsorción de CH₄ en la superficie de Rh(100). La molécula presenta un átomo de hidrógeno en interacción directa con la superficie.

La molécula de metano en la superficie Rh(110) se adsorbe y disocia, con diferencia de energías muy pequeñas dificultando la descripción del camino de reacción y las características del estado de transición, como se muestra en la figura 3.3.

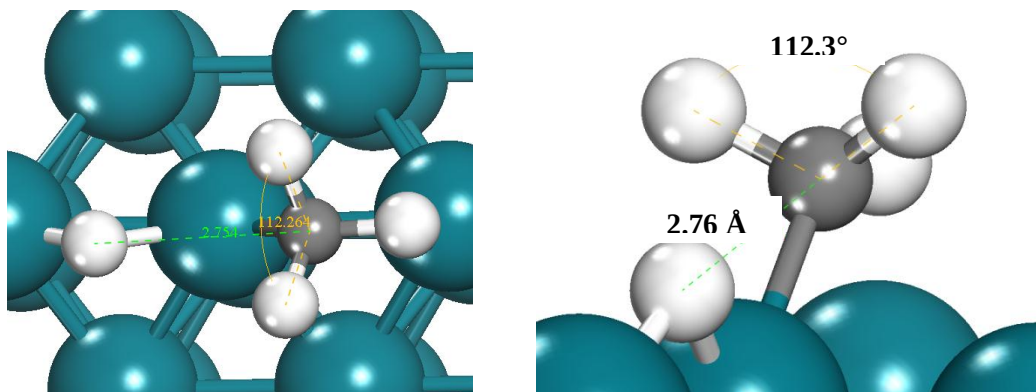


Figura 3.3 (a) Vista superior de la disociación de CH₄ en la superficie de Rh(110), **(b)** Vista lateral de la disociación de CH₄ en la superficie de Rh(110), el sitio activo lineal.

En la figura 3.4 se describe el proceso catalítico de la disociación de la molécula de metano en la supercelda de Rh(110) a base de la optimización con varios parámetros que se detallaron en la tabla 2.1. A continuación se esquematiza el proceso de disociación de la molécula de metano en: CH₃ desorbido e hidrógeno adsorbido en la superficie.

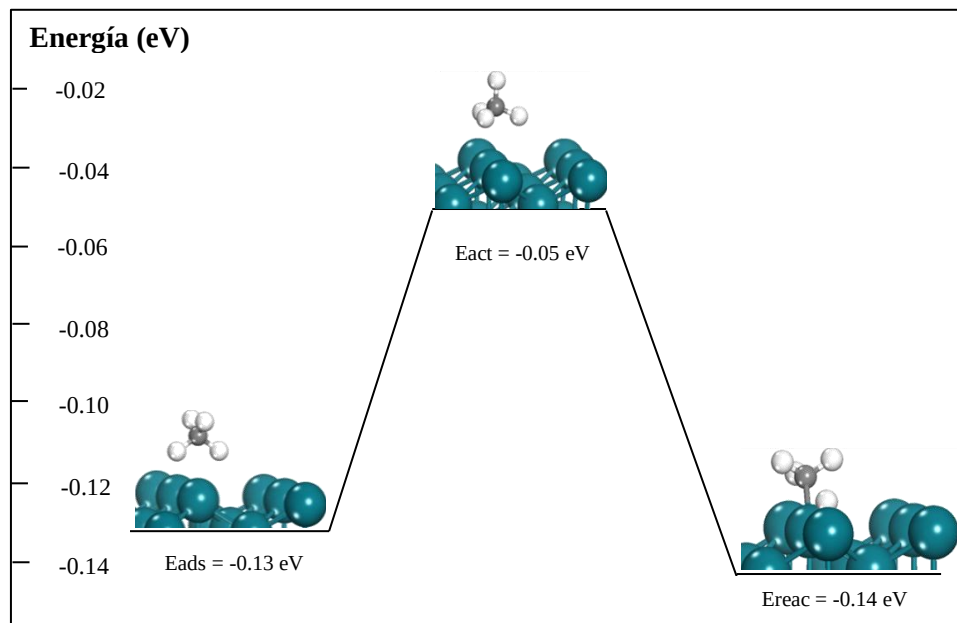


Figura 3.4 Curva de energía potencial de la disociación de metano en la superficie (110) de Rh.

La adsorción de la molécula de metano en esta superficie es en el sitio en puente (bridge). Mientras que la disociación de la molécula de metano se llevó a cabo en un sitio lineal (top), con el que la molécula está orientada con dos átomos de hidrógeno en interacción con la primera capa de la superficie.

En el modelo de superficie (111) de Rh la desorción de la molécula de CH₄ es más favorable pues no se encontraron sitios activos para la adsorción.

3.3 Disociación de CH₄ en la superficie de Ni(100), (110) y (111)

La disociación de la molécula de metano se llevó a cabo preferencialmente en la superficie de Ni(110). La adsorción de la molécula en las diferentes superficies perfectas de rodio se estudió probando las diferentes orientaciones de la molécula con respecto a la superficie. En la tabla 3.11 y 3.12 se detallan las propiedades de adsorción calculadas en los sitios activos más óptimos encontrados, tanto para la disociación como para la adsorción.

Tabla 3.11 Propiedades calculadas para la adsorción de CH₄ en los sitios más óptimos de las superficies metálicas de Ni(100), Ni (110), Ni(111). Las energías de adsorción están en eV y las distancias en Å.

Sitios de adsorción	Energía de adsorción (eV)	Longitud de enlace largo C-H (Å)	Distancia C-Ni (Å)	Distancia H-Ni (Å)	Angulo H-C-H (°)
<i>Lineal Ni(100)</i>	-0.03	1.11	2.37	2.09	107
<i>Puente Ni(110)</i>	-0.03	1.10	3.25	2.31	109
<i>Lineal Ni(110)</i>	-0.08	1.12	2.96	1.99	99
<i>Puente-2 Ni(110)</i>	-0.09	1.11	2.37	2.00	108
<i>Tetracoordinado Ni(110)</i>	-0.02	1.10	3.56	2.66	109
<i>Lineal Ni(111)</i>	-0.02	1.11	3.25	2.14	104

Tabla 3.12 Propiedades calculadas para la disociación de CH_4 a H y CH_3 en los sitios más activos de la superficies metálicas de Ni(100), Ni(110), Ni(111). Las energías de disociación están en eV y las distancias en Å.

Sitios de disociación	Energía de disociación (eV)	Longitud de enlace largo C-H (Å)	Distancia C-Ni (Å)	Distancia H-Ni (Å)	Angulo H-C-H (°)
<i>Puente1</i> <i>Rh(110)</i>	0.07	1.10 2.92 ($\text{H}_d\text{-C}$)	1.93	1.74	126
<i>Puente2</i> <i>Rh(110)</i>	-0.01	1.10 3.67 ($\text{H}_d\text{-C}$)	1.92	1.77	111

En la superficie de Ni(100) se encontraron dos sitios preferenciales de adsorción de metano pero no se encontró disociación. En esta superficie la adsorción de la molécula de CH_4 afecta la estructura de la superficie, favoreciendo el reordenamiento de la capa superficial y como consecuencia, cambian las distancias entre la primera y segunda capa metálica como se muestra en la figura 3.5.

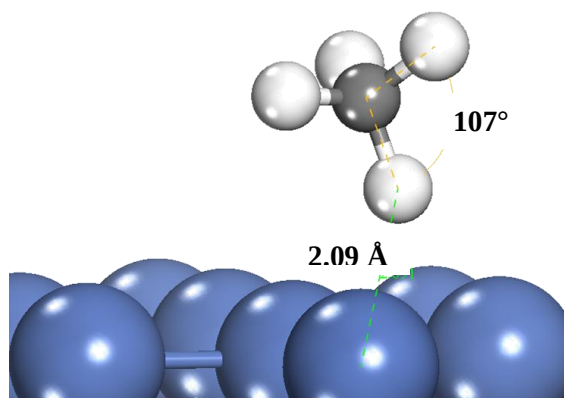


Figura 3.5 Adsorción de CH_4 en la celda de (2x2) de la superficie de Ni(100), sitio activo lineal (top). Con un átomo de hidrógeno de la molécula orientado a la capa superficial de níquel.

La molécula de CH_4 en la superficie de $\text{Ni}(110)$ se adsorbe preferencialmente en el sitio lineal (top) y también se disocia. Con el cálculo de las frecuencias de vibración se encontraron los diferentes estados de la reacción de disociación: adsorción, estado de transición y el estado final de disociación. El camino de reacción se calculó mediante varias optimizaciones con el método de quasi-Newton. Este camino de reacción se presenta en la figura 3.6, en la cual se muestra que la reacción es espontánea.

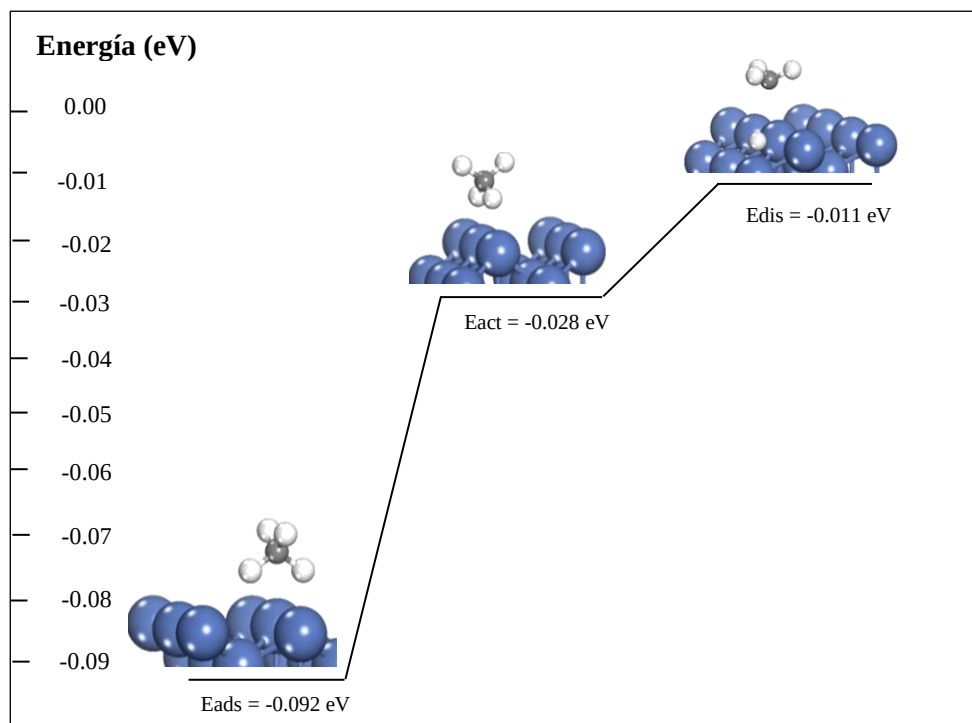


Figura 3.6 Curva de energía potencial de la disociación de metano en la superficie (110) de Ni.

En la superficie de $\text{Ni}(111)$ se observa preferencialmente la desorción de la molécula de CH_4 , además de un estado de adsorción de metano en un sitio lineal.

Capítulo IV

Conclusiones

En este trabajo se estudió la adsorción y disociación de metano sobre superficies, usando modelos de superficies perfectas de Rh y Ni. Llegando a las siguientes conclusiones:

- Los estados optimizados se obtuvieron mediante el método de quasi-Newton y el funcional Perdew Wang 91 dentro de la aproximación GGA.
- En los modelos de superficies (100) y (111) de rodio y níquel hay desorción de la molécula de metano, aunque otros autores consideran a estados similares como estados adsorbidos.
- Se obtuvieron pocos sitios activos para la disociación de la molécula de metano en los diferentes modelos de superficies tanto de rodio como de níquel. Sin embargo, se obtuvo que el níquel y rodio son catalizadores activos para la descomposición del metano en hidrógeno y sus radicales por medio de la disociación de metano en la superficie (110) de Rh y Ni.
- Se determinó la adsorción de metano en las superficies de Rh(100), Rh(110), Ni(100) y Ni(110) en los sitios activos lineal y en puente, que fueron los más estables.
- Se obtuvieron los sitios y orientaciones más estables en la superficie (110) tanto en rodio como en níquel, de los resultados obtenidos se puede concluir que las superficies de rodio son más reactivas para la disociación que las de níquel. La adsorción y disociación involucran una energía menor a 1 eV, lo que indica que es un proceso de fisisorción y que existe poca interacción entre la

molécula y el modelo de superficie. Estos resultados contrastan con los obtenidos experimentalmente que indican valores de energía mayores a 1 eV.

- Con el cálculo de las frecuencias de vibración se identificaron los estados mínimos, y los estados de transición de la disociación de metano en las superficies de Rh (110) y Ni (110).

En conclusión, se obtuvo preferencialmente la adsorción de la molécula de metano y la disociación en las superficies de Rh (110) y Ni (110) en el sitio lineal y en puente con la orientación de la molécula de dos átomos de hidrógeno en interacción con los modelos de superficies de Rh y Ni. Se determinó que la disociación de metano es un proceso que inicia con una fisisorción, en el que la molécula se acerca a la superficie y se adsorbe y por la actividad de los sitios activos metálicos, la molécula se disocia, permitiendo que se rompa un enlace C-H, así que el átomo de hidrógeno que se separó se adsorba en la superficie. Con este proceso, el hidrógeno se separa de la molécula, que es el objetivo propuesto para este proyecto de investigación.

Capítulo V

Recomendaciones

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente proyecto, se sugieren las siguientes recomendaciones:

- Optimizar los parámetros de cálculo del programa de cálculo VASP (*Viena Ab-initio Simulation Package*), antes de comenzar los ensayos de las diferentes modelaciones matemáticas. El manejo óptimo de este *software* disminuye el tiempo de cálculo reduciendo costos computacionales.
- Emplear el programa *Materials Studio* para la construcción de las superficies (supercelda), ya que es una herramienta computacional precisa y recomendable para armar los modelos de distintas superficies regulares e irregulares, evitando errores matemáticos.
- Probar modelos diferentes de superficies metálicas, con tamaños variados de las superceldas, en procesos de adsorción y disociación de moléculas. Así como mejorar los parámetros de optimización.
- Analizar las diferencias de actividad de las superficies regulares con respecto a las superficies con defectos.
- Realizar dinámica molecular para obtener más información referente a la disociación de metano a hidrógeno y los correspondientes radicales, como la distribución de sitios y el efecto de la temperatura.
- Probar el uso de soportes, en particular el níquel, con la finalidad de mejorar la actividad de las superficies metálicas estudiadas, para la disociación de la molécula de metano.

Referencia bibliográfica

- [1] K. Williamson y F. Edeskuty, Recent Developments in Hydrogen Technology, *J. Hydrogen Energy*, **1986**, 11, 555.
- [2] M. Laborde, F. R. González, La energía del hidrógeno, Ed. CYTED, **2010**, 1, 7-11.
- [3] R.E. Stoll, F. V. Linde, *Hydrocarbon Process.* 2000, 12, 42.
- [4] P.F. Aparicio, M.J. Benito, *Catal. Rev.*, **2005**, 47, 588.
- [5] A.H. Awad y T.N. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1984**, 9, 355.
- [6] F.A. Navarro, Estudio teórico de la adsorción y reactividad de especies nitrogenadas sobre superficies metálicas, **2004**, I, 1-2
- [7] M.A. Peña, J.P. Gomez, J.L.G Fierro, *Appl. Catal. A: General*, **1996**, 144, 7.
- [8] C.E.G. Padro y V. Putsche, *Survey of the economies of hydrogen technologies*. nrel/TP-570-27079, September **1999**.
- [9] Gasification Technologies, Fossil Energy, http://www.fe.doe.gov/coal_power/gasification/index.shtml,
- [10] R. Williams, "Hydrogen production from coal and coal bed methane, using by product CO2 sequestration in the coal bed," Center for Energy and Environmental Studies, Report No. 309, August **1998**.
- [11] J.L.G. Fierro, Tecnologías de producción masiva de hidrógeno, **2004**, 1, 1-10.
- [12] F.A. Escalada, E.M. Biasoni, C.A. Cattaneo, *Mecánica computacional*, **2008**, 27, 2335-2345.
- [13] F.J. Cases Iborra, Adsorción disociativa de etanol y acetaldehído sobre monocristales de Pt con orientaciones (100), (110) y (111), *Tesis doctoral de la Universidad de Alicante*, **1990**.
- [14] I. S. Abumohor, Efecto del soporte sobre la actividad y la selectividad de catalizadores soportados de cobalto en la reacción de reformado con vapor de etanol, *Tesis doctoral*, **2010**, 2-148.
- [15] D.E. Jiang, E. A. Carter, *Surf. Sci.* **2003**, 547, 85-98
- [16] X. Jiang y D.W. Goodman, The effect of sulfur on the dissociative adsorption of methane on nickel, *Catal. Lett.* **1990**, 4, 173-180.
- [17] R.M. Rioux, A.L. Marsh, J.S. Gaughan, G.A. Somorjai, *Catal. Today*, **2007**, 123, 265-275.
- [18] J. Glenn, G. J. Jon, Signe, *J. Catal.* **2008**, 259, 147-160
- [19] I. Tubert y V. Talanquer, Sobre adsorción, *Educación Química*, **1997**, 186-190.
- [20] A.P.J. Jansen, H. Burghgraef, MCTDH study of CH₄ dissociation on Ni(111), *Surf. Sci.* **1995**, 344, 149-158.
- [21] M.F. Haroun, P.S. Mousounda, P. Légaré, Theoretical study of methane adsorption on perfect and defective Ni (111) surface, *Catal. T.*, **2008**, 138, 77-83.
- [22] P. Kratzer, B. Hammer, J. K. Nørkov, A theoretical study of CH₄ dissociation on pure and gold-alloyed Ni(111) surfaces, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 5595- 5604.
- [23] S.G. Wang, X.Y. Liao, J. Hu, D.B. Cao, Y.W. Li, J. Wang y H. Jiao, Kinetic aspect of CO₂ reforming of CH₄ on Ni(111): A density functional theory calculation, *Surf. Sci.* **2007**, 601, 1271-1284.
- [24] R.C. Egeberg, S. Ullman, I. Alstrup, C. B. Mullins, y I. Chorkendorff, *Surf. Sci.*, **2002**, 497, 183-193.
- [25] T.P. Beebe, D.W. Goodman, B.D. Kay y J.T. Yates, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 2305.
- [26] D.R. Killelea, V. L. Campbell, N. S. Shuman, R. R. Smith y A. L. Utz, Surface Temperature Dependence of Methane Activation on Ni (111), *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 20618-20622.
- [27] I.N. Levine, Quantum Chemistry, *Prentice Hall, London* **1991**, 29-31,
- [28] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, **1926**, 79, 361-376.
- [29] E. Schrödinger, An Ondulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, *Phys. Rev.* **1926**, 28, 1049.
- [30] H. Hohenberg, W. Kohn, *J. Phys.*, Rev B. **1964**, 136, 864.
- [31] H. F. Schaefer, Quantum Chemistry. Oxford: Clarendon Press, **1984**, III.
- [32] Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 73, 393.
- [33] R. Parr y Yang. Density Functional Theory of atoms and molecules. Oxford University Press, New York, **1989**.

- [34] J.A. Beltrán y J. Bertrán, Química Teórica y Computacional, **2000**, IV, 79,80, 133-140.
- [35] A. Szabo y N. Ostlund. Modern Quantum Chemistry. McGraw Hill, New York, **1989**.
- [36] W. Kohn, L. Sham, *J. Phys., Rev A* **1965**, 140, 1133.
- [37] E. Runge, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett* **1984**, 59, 997.
- [38] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **1992**, 46, 6671.
- [39] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr; *Phys. Rev. B*, **1988**, 37,785.
- [40] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [41] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8822.
- [42] H. R. Magnus, S. Eduard. Methods of Conjugate Gradients for Solving Linear Systems, **1952**.
- [43] N.H. March, Electron Density Theory of Atoms and Molecules (Academic Press, **1992**), ISBN 0124705251.
- [44] J. Y. Tjalling, Historical development of the Newton-Raphson method, *SIAM Rev.* 37, **1995**, 4, 531-551.
- [45] K. Burke, E.K.U. Gross, Guided of time-dependent density functional theory (Springer, Berlin, **1998**).
- [46] G. Kerker, *J. Phys. C*, **1980**, 13, L189.
- [47] J.P. Perdew, Y. Wang, R, *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 13244.
- [48] G. Kresse, J. Hafner; *Phys. Rev. B*, **1993**, 48,13115.
- [49] E.B. Wilson, J.C. Decio y P.C. de la Cruz, Las vibraciones moleculares, *McGraw-Hill*, **1995**.
- [50] Q. F. Ge, R. Jose, D. A. King; *Adv. Catal.* **2000**, 45, 207.
- [51] A. Eichler, *Surf. Sci.* **2002**, 498, 314.
- [52] J. C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.* **1959**, 116, 287.
- [53] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/guide/node110.html>, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **1990**, 41, 7892.
- [54] A. Zunger, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **1978**, 18, 5449; **1979**, 20, 4082.
- [55] D. W. Ball, Fisicoquímica, *Cristales*, **2004**, 732-738.
- [56] D. W. Ball, Fisicoquímica, Sólidos: *cristales*, **2004**, 744-751.
- [57] J.A. Beltrán y J. Bertrán, Química Teórica y Computacional, **2000**, IV, 225-228.
- [58] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, **1994**, 50, 17953.
- [59] K. Laasonen, A. Pasquarello, C. Lee, R. Car, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **1993**, 47, 10142.
- [60] L. A. Romo S. R. Criollo, *Catálisis Heterogénea*, **1989**, 22-26.
- [61] http://www.webelements.com/rhodium/crystal_structure.html
- [62] http://www.webelements.com/nickel/crystal_structure.html
- [63] P. Atkins, Julio de Paula, *Atkin's Physical Chemistry*, 8th Edition, **2006**, cap. 25, 926-931.
- [64] F.T. Alonso, J.R. Gimeno, *Catálisis Heterogénea*, **1996**, 17-18
- [65] Heitbaum, Glorius, Escher, Asymmetric heterogeneous catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4732.
- [66] J. Blanco, R. Linarte, *Catálisis: Fundamentos y aplicaciones industriales*, Trillas, México **1996**.
- [67] S. Fuentes, G. Díaz, Catalizadores. ¿Piedra filosofal del siglo XX?, **1997**, 39-42.
- [68] L. A. Romo, S. R. Criollo, *Catálisis Heterogénea*, **1989**, cap. VII, 207-209.
- [69] R. L. Augustine, *Catalytic Hydrogenation*, Dekker, New York (**1965**).
- [70] A.J.B. Robertson, Catalysis of Gas Reactions by Metals. Logos Press, London, **1970**.
- [71] M. W. George, "2006 Minerals Yearbook: Platinum-Group Metals". *United States Geological Survey USGS*. **2008**-09-16.
- [72] J.F. Paul; P. Sautet, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 1578.
- [73] I.N. Levine, Fisicoquímica, *McGraw-Hill*, Bogotá, **1981**, cap. 22.
- [74] P.W. Atkins, J. de Paula, *Atkin's Physical Chemistry*, 8th Edition, **2006**, cap. 25, 916-923.
- [75] L. A. Romo, S. R. Criollo, *Catálisis Heterogénea*, 1989, cap. V, 99-107.
- [76] L. A. Romo, S. R. Criollo, *Catálisis Heterogénea*, 1989, cap. V, 116-129
- [77] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young y G. Wilkinson, *"The Preparation and Properties of Tris (triphenylphosphine) halogenorhodium(I) and Some Reactions Thereof Including Catalytic Homogeneous"*, (**1966**).
- [78] S. J. Thomson y G. Webb, *Heterogeneous Catalysis*. J. Willey, **1963**.
- [79] J. Bertrán y J. Núñez, Química Física II, *Ariel Ciencia*, **2007**, 55 y 56.

- [80] M. Díaz Peña y A. Roig Muntaner, "Química Física", tema 30. Alambra, **1972**.
[81] R.T. Morrison y R.N. Boyd *Organic Chemistry*, **1983**, 4th Ed. 1-20.
[82] D.L. Trimm y Z.I. Onsan, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2001**, 43, 31.
[83] J.A. Armor, *Appl. Catal. A: Gen.* **1998**, 176, 159.

Anexo A

Parámetros de red

Para determinar los parámetros que aseguren una correcta descripción del sistema mediante un modelo teórico es necesario elegir una propiedad sensible a estos parámetros. Es por eso que se ha optimizado y calculado el parámetro de red que es el punto inicial de la modelación de las superficies.

A.1 La constante de red de rodio y níquel

La constante de red (a) óptima se obtuvo teóricamente calculando la energía de un átomo en el *bulk* a diferentes valores de constante de red cercanos al valor experimental.

Parámetro de red (Å)	Energía (eV)
3.8	-7.2083
3.81	-7.2141
3.82	-7.2183
3.83	-7.2211
3.835	-7.2219
3.84	-7.2224
3.842	-7.2225
3.844	-7.2226
3.846	-7.2225
3.848	-7.2225
3.85	-7.2224
3.852	-7.2222
3.854	-7.2219
3.86	-7.2209
3.88	-7.2143
3.9	-7.2027

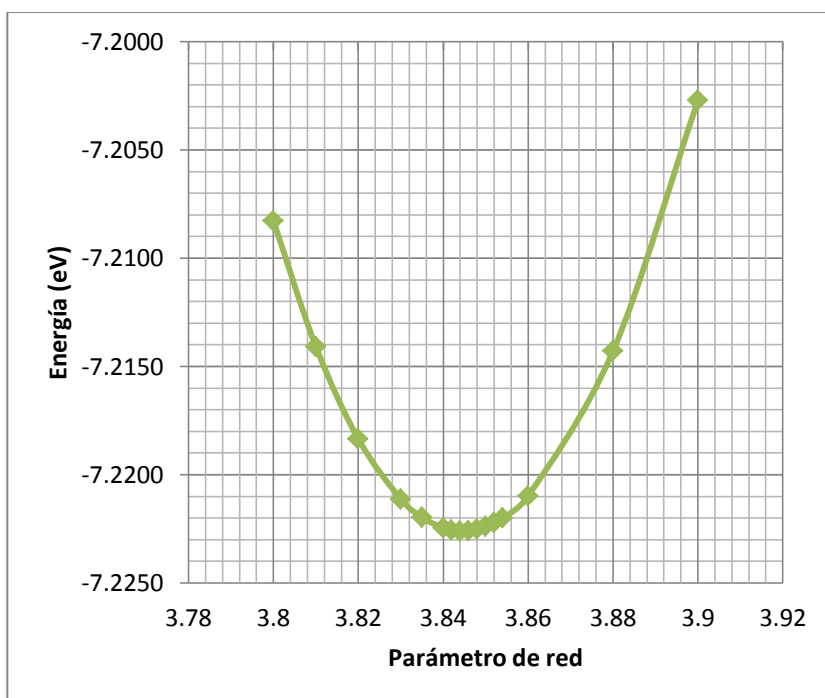


Figura A.1 Energía de un átomo de Rh en el *bulk* en función de la constante de red.

En la figura A.1 se muestra la variación de la energía de un átomo de Rh en el seno del material, con respecto a la constante de red.

Parámetro de red (Å)	Energía (eV)
3.519	-5.4099
3.52	-5.4098
3.522	-5.4097
3.524	-5.4095
3.526	-5.4093
3.528	-5.4091
3.53	-5.4087

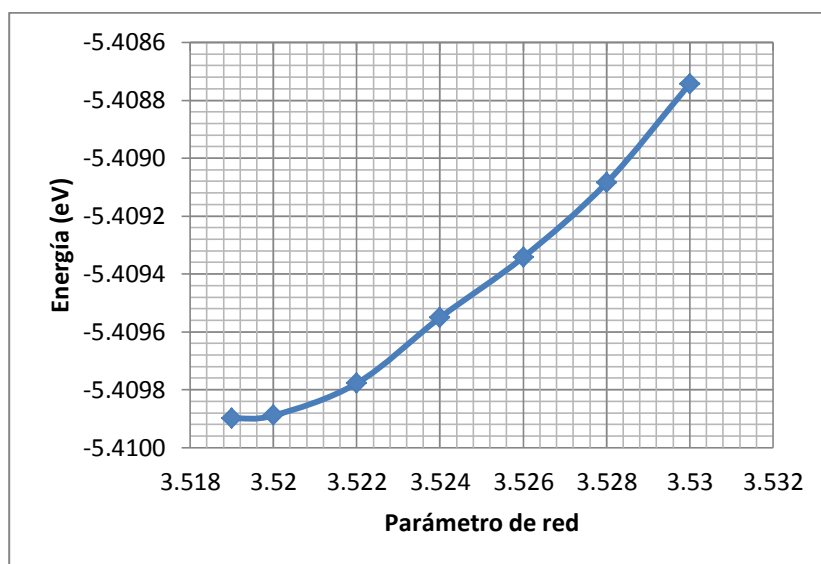


Figura A.2 La energía de un átomo de Ni en el *bulk* en función de la constante de red.

En la figura A.2 se muestra la variación de la energía de un átomo de Ni en el seno del material, con respecto a la constante de red.

A.2 La distancia a primeros vecinos

A partir de la contante de red, se calcula la distancia entre átomos vecinos (d), considerando la estructura cristalina de los metales y la forma de la superficie. Los resultados obtenidos de estos parámetros para los metales estudiados, presentados en la tabla 2.1, muestran buen acuerdo con los valores experimentales, por esta razón los modelos se han construido empleando estos parámetros.

Anexo B

SIMBOLOGÍA

A continuación se puede ver en la figura B1, la simbología de los sitios que se detallaron en las tablas descritas en el capítulo 3.

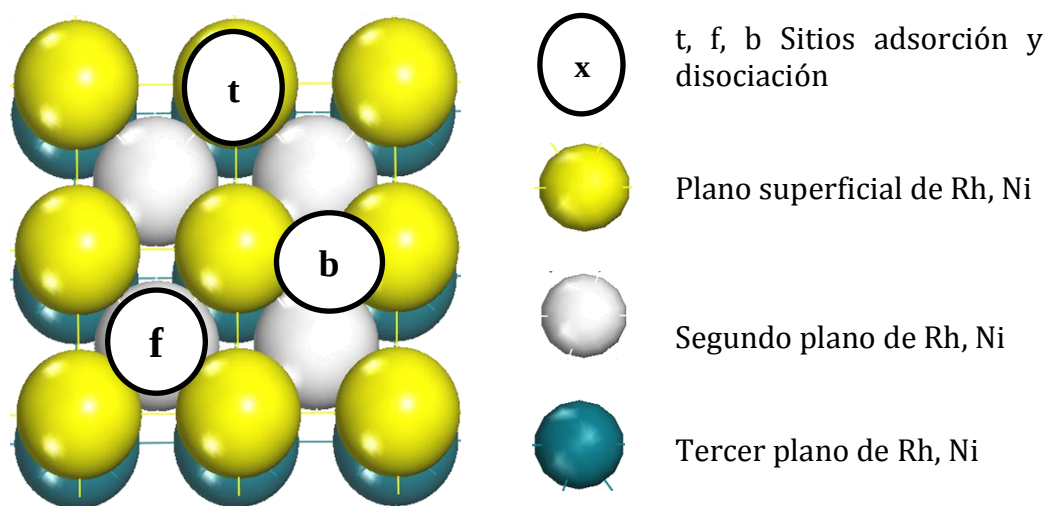


Figura B. Vista superior de los sitios en las superficies de Rh y Ni, sitio lineal (top), sitio en puente (bridge), sitio tri y tetra coordinado (tri y tetra fold). De estos sitios los que se agrega h, es por la orientación de los átomos de la molécula con respecto a la superficie.

Anexo C

En este anexo se incluye el artículo escrito con los resultados de esta tesis, para su publicación.

Yody Erazo, Silvia González, Francesc Illas **“Structure Sensitive of CH₄ dissociation on low-index Rh and Ni surfaces: DFT study”**.