
Reporte de resultados del Proyecto Semilla SC16-1-S-98

Responsable: Dra. Claudia Briones Jurado

Participantes:

1.- Dra. Yesenia Arredondo León, Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad Morelia UNAM

Tipo de proyecto solicitado: Proyecto Semilla SC16-1-S-98

Se reportan resultados relativos a las siguientes investigaciones usando la suite de quantum espresso:

- 1.- *Interacción del mineral arcilloso montmorillonita con especies monoatómicas de los metales de transición rodio, iridio, paladio, platino, plata y oro.*
- 2.- *Nucleación de cúmulos de plata (Ag_n) en la superficie de la montmorillonita.*
- 3.- *Nucleación de cúmulos de iridio (Ir_n) en la superficie de la montmorillonita.*

Interacción al mineral arcilloso montmorillonita con especies monoatómicas de los metales de transición rodio, iridio, paladio, platino, plata y oro

El avance en la catálisis heterogénea en los últimos años se ha visto favorecida por la disminución del tamaño de partícula que se adsorbe sobre los diferentes soportes. Por medio del mejoramiento en la preparación de los catalizadores y la resolución de los microscopios, se han podido preparar y caracterizar catalizadores donde el sitio catalítico consiste en un solo átomo de elemento de transición. Disminuir el tamaño de partícula hasta un solo átomo es conveniente porque disminuyen los costos y el impacto ambiental de estos sistemas. De ahí, surgió el interés por estudiar las especies monoatómicas de los elementos de transición Rh, Ir, Pd, Pt, Ag y Au en la montmorillonita para predecir cuáles de éstos podrían tener la capacidad de formar un sistema catalítico monoatómico con la montmorillonita.

Metas alcanzadas

1.- Se optimizó la supercelda de montmorillonita (NaMMT) con los niveles de teoría LSDA, GGA y refinando con el nivel GGA incluyendo corrección de dispersión. La celda contiene un total de 81 átomos, se toma en cuenta la sustitución isomorfa del mineral arcilloso en la hoja octaédrica de Mg por Al y el exceso de carga negativa se compensa con un átomo de sodio, de tal forma que el bloque de arcilla tiene una carga formal de -1 y el sodio de +1. Se estudiaron 16 sitios de adsorción acercando el átomo del elemento de transición sobre la superficie dejando fijas sus coordenadas x y, cambiando solamente la coordenada z. Se graficaron las energías contra la posición en z para obtener las curvas de potencial y se encontró que los sitios que presentaban las mejores energías de interacción eran los sitios 7 y 8 (ver Figuras 1, 2 y 3).

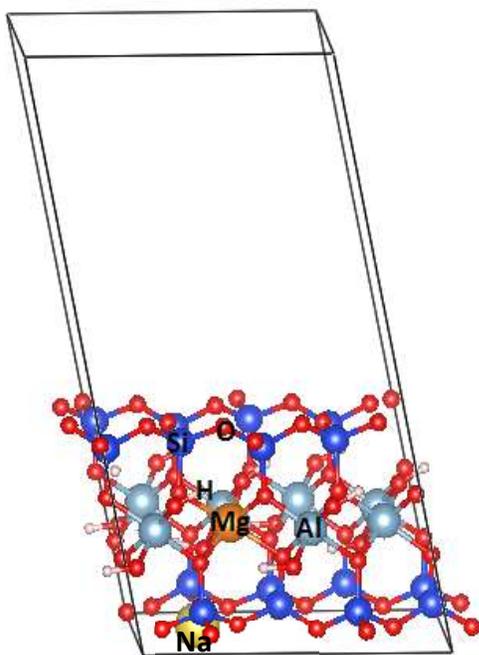


Figura 1. Vista lateral de la supercelda del mineral arcilloso NaMMT.

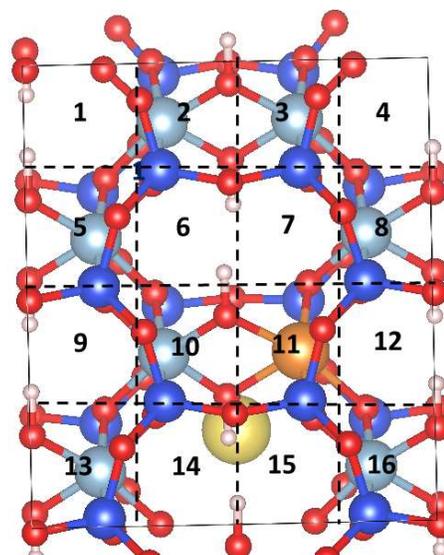


Figura 2. Vista superior de la supercelda de NaMMT y división de la superficie en 16 regiones.

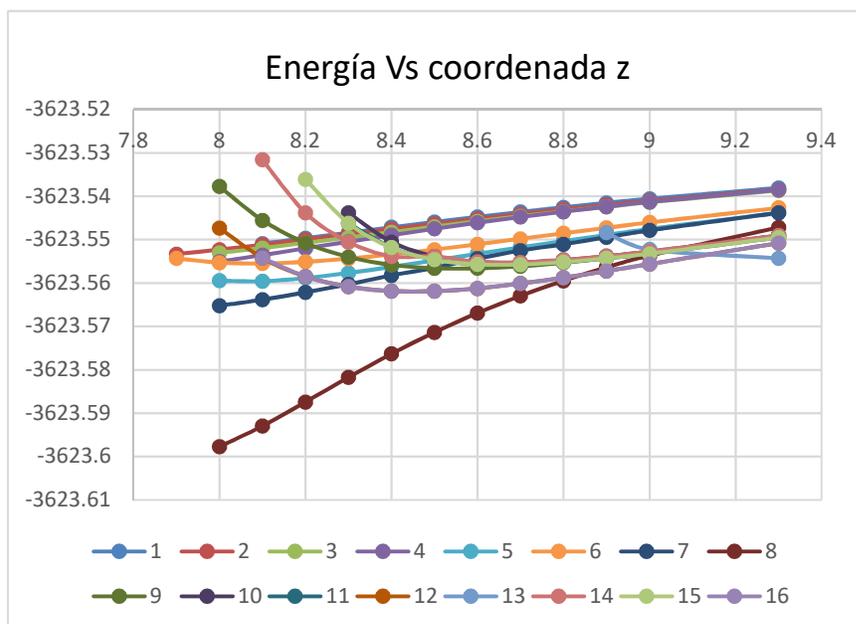


Figura 3. Energía del sistema en función de la coordenada z para cada una de las 16 regiones de la figura 2. Este gráfico muestra el comportamiento del átomo de paladio. Se obtuvieron resultados similares para el resto de los elementos estudiados.

2.- El cálculo de energías de adsorción nos muestra al átomo de platino como un buen candidato para formar una especie monoatómica utilizando como soporte la NaMMT porque tiene la energía de adsorción más negativa y además se coordina con cinco átomos de NaMMT a distancias menores de 3 Å. Es de notar que el platino tiene, a diferencia del resto de los elementos, una interacción con el átomo de hidrógeno del grupo OH de la capa octaédrica. Las energías de adsorción del resto de los elementos de transición son similares. El iridio puede ser otro candidato a formar especies monoatómicas en la hoja tetraédrica de NaMMT porque se coordina con ésta a través de enlaces de longitud similar al platino. Los elementos que presentan una pequeña magnetización son el rodio e iridio. Todo parece indicar que aquellos átomos que, de manera aislada tienen el orbital atómico de parcialmente lleno, son los que mejor realizan la interacción con la arcilla.

Tabla 1. Energías de adsorción, momento magnético total, configuración electrónica inicial (*) y final del metal de transición, carga de Löwdin del metal de transición y distancias de coordinación más cortas metal-NaMMT.

Sistema	Energía de adsorción (kcal/mol)	Momento magnético μ_B	Configuración	Carga de Löwdin	Distancias interatómicas Å
Rh-NaMMT	-27.46	1.97 2.05	*4s ³ 4p ⁶ 4d ⁸ 5s ¹ s ^{2.48} 4p ^{6.22} 4d ^{8.5}	-0.2128	Rh-O 2.38
Ir-NaMMT	-27.56	1.27 1.41	*6s ² p ^{0.0} 5d ⁷ 6s ^{0.66} 6p ^{0.58} 5d ^{7.99}	-0.2363	Ir-O 2.06 Ir-O 2.06 Ir-Si 2.35
Pd-NaMMT	-25.05	0.00	*4d ¹⁰ 5s ^{0.16} 5p ^{0.19} 4d ^{9.79}	-0.1474	Pd-Si 2.59 Pd-O 2.93 Pd-O 2.26
Pt-NaMMT	-42.57	0.00	*6s ¹ 6p ^{0.0} 5d ^{9.0} 6s ^{0.75} 6p ^{0.41} 5d ^{8.99}	-0.1498	Pt-O 2.05 Pt-Si 2.45 Pt-Si 2.41 Pt-O 2.06 Pt-H 2.01
Ag-NaMMT	-25.60	0.00	*4d ¹⁰ 5s ¹ 5s ^{0.97} 5p ^{0.14} 4d ^{9.98}	-0.1044	Ag-O 3.21 Ag-O 3.19
Au-NaMMT	-26.02	0.00	6s ¹ p ^{0.0} 5d ¹⁰ 6s ^{0.73} 6p ^{0.17} 5d ^{10.27}	-0.1645	Au-O 2.93 Au-O 2.95

Estos resultados se presentaron en una charla invitada en la Reunión Anual de Estado Sólido de la Sociedad Mexicana de Física el 3 de diciembre de 2016. Además se está preparando el manuscrito para someterlo a una revista indizada.

Nucleación de cúmulos de Ag_n -NaMMT

La nucleación de las nanopartículas de metals de transición en los soportes dan indicios de la interacción de la nanopartícula en el soporte y esto puede ayudar a entender

Metas alcanzadas

1.- Se utilizó la supercelda de la Figura 1 y se fueron agregando uno por uno los átomos de oro sobre la región de adsorción más favorable que se encontró en el estudio anterior. En la Figura 4 se presentan las estructuras obtenidas al optimizar completamente el sistema de cúmulos adsorbidos Ag_n con $n=1-4$ sobre NaMMT. Los cálculos se realizaron con la teoría de los funcionales de la densidad en un nivel LSDA.

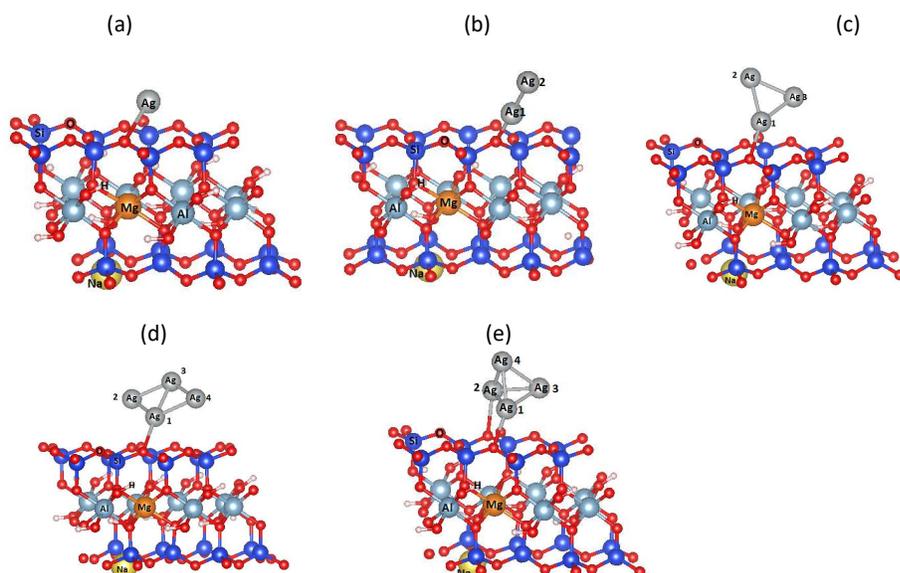


Figura 4. Vistas laterals de (a) Ag-MMT, (b) Ag₂-MMT, (c) Ag₃-MMT, (d) Ag₄-MMT, cúmulo de plata plano y (e) Ag₄-NaMMT cúmulo de plata tipo tetraedro.

2.- En la tabla 2 se observa que la energía de adsorción de los cúmulos aumenta cuando aumenta el número de átomos de plata, esto puede ser una señal de que los cúmulos de plata tienden a sinterizar. En todos los sistemas, la interacción entre los cúmulos de plata y el soporte se lleva a cabo mediante la coordinación de un átomo de plata y un átomo de oxígeno del soporte con una distancia de entre 2.34 y 2.78 Å. Los cúmulos de plata ganan carga negativa en su interacción con el soporte y además esta carga es más negativa en los cúmulos más grandes.

Tabla 2. Energías de enlace de los cúmulos sobre el soporte NaMMT, el momento magnético total de los sistemas, las distancias Ag-O más importantes así como las distancias Ag-Ag y finalmente se presentan las cargas de Lödwin.

Ag-NaMMT	Ag ₂ -NaMMT	Ag ₃ -NaMMT	Ag ₄ -NaMMT (plano)	Ag ₄ -NaMMT (tetraédrico)
BE = 8.97 kcal/mol	BE = 12.58 kcal/mol	BE = 12.78 kcal/mol	BE = 13.79 kcal/mol	BE = 14.22 kcal/mol
$\mu = 0$	$\mu = 0$	$\mu = 0$	$\mu = 0$	$\mu = 0$
Ag-O = 2.78 Å	Ag-O = 2.34 Å Ag-Ag = 2.49 Å	Ag-O = 2.34 Å Ag1-Ag2 = 2.58 Å Ag1-Ag3 = 2.59 Å Ag2-Ag3 = 2.67 Å	Ag-O = 2.34 Å Ag1-Ag2 = 2.66 Å Ag1-Ag3 = 2.57 Å Ag1-Ag4 = 2.68 Å Ag2-Ag3 = 2.62 Å Ag3-Ag4 = 2.61 Å	Ag-O = 2.36 Å Ag1-Ag2 = 2.72 Å Ag1-Ag3 = 2.64 Å Ag1-Ag4 = 2.61 Å Ag2-Ag3 = 2.68 Å Ag2-Ag4 = 2.63 Å Ag2-Ag4 = 2.78 Å
q Ag = -0.1722 q Na = 0.4016	q Ag1 = -0.2023 q Ag2 = -0.0256 q Tot dímero = -0.0228 q Na = 0.4100	q Ag1 = -0.1369 q Ag2 = -0.0177 q Ag3 = -0.0949 q Tot trímero = -0.2495 q Na = 0.4123	q Ag1 = -0.2314 q Ag2 = 0.0276 q Ag3 = -0.1235 q Ag4 = 0.0351 q Tot tetrámero = -0.2922 q Na = 0.4131	q Ag1 = -0.1197 q Ag2 = -0.0988 q Ag3 = -0.0880 q Ag4 = 0.0024 q Tot tetrámero = -0.3010 q Na = 0.4124

El trabajo anterior se presentó en el LIX Congreso Nacional de Física organizado por la Sociedad Mexicana de Física y celebrado en León, Guanajuato en octubre de 2016.

<http://www.smf.mx/actividades/congreso-nacional-de-fisica>

Nucleación de cúmulos de Ir_n-NaMMT

El iridio es un metal de transición del que se ha observado una tendencia a no sinterizar cuando se soporta sobre algunos óxidos. En esta investigación se estudió el comportamiento del iridio en la montmorillonita buscando indicios sobre la posibilidad de que se puedan preparar cúmulos pequeños de iridio sobre este soporte.

Meta alcanzada

1.- Se utilizó la supercelda de la Figura 1 y se fueron agregando uno por uno los átomos de iridio sobre la región de adsorción más favorable que se encontró en el estudio anterior. En la Figura 5 se presentan las estructuras obtenidas al optimizar completamente el sistema de cúmulos adsorbidos Ir_n con n=1-4 sobre NaMMT. Los cálculos se realizaron con la teoría de los funcionales de la densidad en un nivel LSDA. En este caso, a diferencia de los cúmulos de plata, solo se encontró la estructura plana del cúmulo Ir₄, es decir, partiendo de una estructura no-plana, se llega a una conformación plana al término de la optimización.

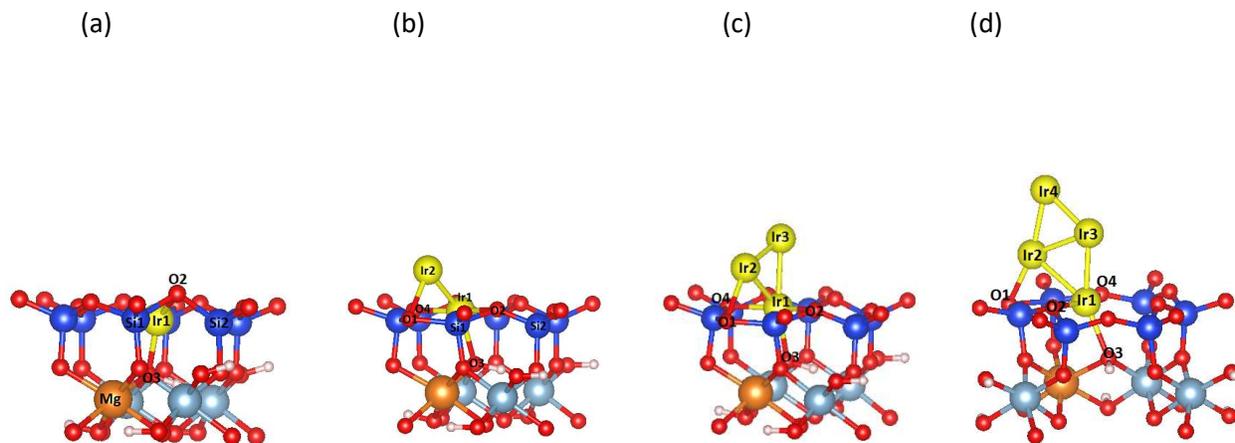


Figura 5. Las estructuras de Ir_n-NaMMT optimizadas. Se puede observar que a diferencia del sistema Ag_n-NaMMT, en este caso siempre se queda un átomo de iridio anclado en la cavidad hexagonal del sistema NaMMT. Se disminuyó el tamaño de la supercelda en la imagen para tratar de mejorar la visualización de los cúmulos de iridio.

2. En la Tabla 3 se muestran las energías de adsorción de los cúmulos de iridio sobre el soporte NaMMT y a diferencia de la plata, los cúmulos iridio tiende a disminuir sus energías de enlace conforme aumenta el tamaño del cúmulo. El momento magnético aumenta en los sistemas conforme aumenta el tamaño del cúmulo, a excepción del dímero. La distancia de enlace Ir-O es más corta que Ag-O del sistema estudiado en la sección anterior. Los cúmulos de iridio se encuentran cargados negativamente y esta carga negativa aumenta conforme aumenta el tamaño del cúmulo.

Ir-NaMMT	Ir ₂ -NaMMT μ	Ir ₃ -NaMMT	Ir ₄ -NaMMT
BE= 95.95 kcal/mol	BE = 42.28 kcal/mol	BE = 36.38 kcal/mol	BE = 26.89 kcal/mol
μ_B /celda= 1.28	μ_B /celda= 0.53	μ_B /celda= 2.2	μ_B /celda= 2.42
Ir1-O2 = 2.05 Å Ir1-O3 = 1.99 Å Ir1-Si1 = 2.43 Å Ir1-Si2 = 2.35 Å	Ir1-O2 = 2.06 Å Ir1-O3 = 2.19 Å Ir1-O4 = 2.05 Å Ir2-O1 = 2.09 Å Ir1-Ir2 = 2.44 Å	Ir1-O2 = 2.06 Å Ir1-O3 = 2.19 Å Ir1-O4 = 2.05 Å Ir2-O1 = 2.09 Å Ir1-Ir2 = 2.53 Å Ir1-Ir3 = 2.50 Å Ir2-Ir2 = 2.32 Å	Ir1-O2 = 2.07 Å Ir1-O3 = 2.19 Å Ir1-O4 = 2.19 Å Ir2-O1 = 2.09 Å Ir1-Ir2 = 2.67 Å Ir1-Ir3 = 2.52 Å Ir2-Ir3 = 2.40 Å Ir2-Ir4 = 2.42 Å Ir3-Ir4 = 2.29 Å
q Ir = -0.3414 q Na = 0.4015	q Ir1 = -0.1972 q Ir2 = -0.1652 q Tot Ir ₂ = -0.3624 q Na = 0.4156	q Ir1 = -0.1858 q Ir2 = -0.2345 q Ir3 = 0.0411 qTot Ir ₃ = -0.3792 Ir1 q Na = 0.4127	q Ir1 = -0.1879 q Ir2 = -0.2818 q Ir3 = 0.0205 q Ir4 = 0.0269 qTot Ir ₄ = -0.4223 q Na = 0.4193

El trabajo anterior se presentó en la XV Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica celebrada en Mérida, Yucatán en noviembre de 2016.

<http://www.xvrmfgt.org/>