

Reporte de Actividades 2016: “Estudio teórico de las interacciones intermoleculares en estructuras extendidas de carbono y polioxometalatos”

31 de enero de 2017

Resumen

Durante 2016 los recursos de cómputo proporcionados por el proyecto, permitieron hacer avances sustanciales en la investigación de las interacciones, a nivel cuántico, entre sustratos de carbono y polioxometalatos usados en el diseño de supercapacitores. Fue posible con las metodologías propuestas durante 2015 extender el estudio a un conjunto amplio de estas nanoestructuras y con los resultados proponer los candidatos más viables para crear nuevos electrodos. Se inició el estudio por dinámica molecular de estructuras amorfas de carbono, se desarrolló un método para generarlas y se obtuvieron 1750 arreglos de 6000 átomos, para estudiar las posibles fases amorfas. Así mismo, permitió extender las técnicas a otros problemas de almacenamiento y conversión de energía. Se extendió el estudio hacia las baterías compuestas por nanotubos de carbono y óxidos de titanio, así como a algunos estudios iniciales en celdas solares orgánicas. Los resultados de estos cálculos se encuentran ya publicados en 5 artículos internacionales, 3 que aparecieron en 2016 y 2 más ya en línea en 2017. Tres artículos más se encuentran en proceso de arbitraje. Gracias al apoyo en cómputo de alto rendimiento, se encuentra ya en consolidación un grupo de simulación multiescala, que de manera horizontal va estableciendo conexiones con los grupos experimentales del Instituto de Energías Renovables, para intentar acelerar el proceso de desarrollo de dispositivos de almacenamiento y conversión de energía.

1. Avances

Las actividades realizadas a través del uso de tiempo de cómputo en Miztli fueron canalizadas en el estudio de materiales al nivel molecular usando Teoría de Funcionales de la Densidad al nivel del funcional PBE, usando condiciones periódicas. De esta forma, se modeló a nivel atómico el electrodo de un supercapacitor basado en carbono, mediante el uso de grafeno como sustrato. Además, se incorporaron grupos funcionales sobre esta superficie para modelar el aumento de la reactividad observada en el laboratorio. Por otra parte, se simuló la presencia de óxidos metálicos sobre el sustrato, de la forma $[XM_{12}O_{40}]_n$, con $X=Pd,P,Ru,Si$ y $M=Mo,Nb$ y W ; donde n representa la carga del cluster. Estas jaulas de Keggin son llamados polioxometalatos (POM). Se modelaron las geometrías preferenciales de enlace POM-carbono, la naturaleza electrónica del enlace, el mecanismo de transporte de carga; así como también se dilucidó sobre los procesos que dan lugar al almacenamiento de carga en este tipo de sistemas compuestos.

Utilizando el código de LAMMPS, se desarrolló una estrategia de simulación por calentamiento y enfriamiento sucesivo para obtener de manera sistemática diferentes estructuras porosas de carbono. Se simularon 1750 condiciones diferentes y se logró iniciar un estudio sobre las fases estructurales de estos materiales.

Adicionalmente, se aplicaron técnicas análogas a otros arreglos atómicos para modelar materiales de última generación que están presentes en electrodos de baterías de ion-Li de la forma $MWCNT@TiO_2$ (donde MWCNT corresponde a Nanotubo de Carbono Multiparedes). En primer lugar se realizó un estudio de la morfología que puede adoptar el TiO_2 al ser amorfizado mediante un proceso de ‘quenching’, y posteriormente se implementó este modelo para simular el compuesto con MWCNT. A través de las Densidades de Estado (DOS), se logró entender parte de los mecanismos que permiten el transporte de los iones cargados dentro de una batería. Respecto al estudio de materiales con aplicación a la conversión de energía, se estudiaron la catálisis heterogénea con modelos de catalizadores metálicos de Zirconia Sulfatada y $Au(111)$; sobre los cuales se simuló el proceso de transesterificación para producción de biodiesel. Finalmente, se modelaron las propiedades electrónicas en estado excitado de materiales orgánicos fotovoltaicos y se logró diseñar un procedimiento para predecir las condiciones de un material implementado dentro de una celda solar.

Los cálculos realizados dieron soporte para publicar tres artículos en 2016,

dos ya publicados en línea en 2017 y tres más preimpresos en línea, enviados a revistas internacionales. Considero que gracias al apoyo de este proyecto el trabajo del grupo empieza a consolidarse y diversificarse.

2. Cálculos Realizados

Los cálculos realizados en Miztli para alcanzar los resultados reportados son los siguientes:

- Cálculos al nivel de Teoría de Funcionales de la Densidad con el funcional PBE-vdW para encontrar las estructuras del estado base de los diferentes sistemas híbridos de polioxometalato depositados sobre superficies de carbono; introduciendo efectos relativistas con la aproximación ZORA (Zero Order Relativistic Approach); además de incorporar efectos de dispersión electrónica con las interacciones tipo van der Waals. Se utilizaron las bases ‘tier1’ para los átomos metálicos y las bases ‘tier2’ para el resto de los átomos. Por otra parte, se incorporaron condiciones periódicas y se mantuvo un tamaño de grid de Monkhorst-Pack de 3x3x1; mientras que en los casos donde se requirió el cálculo de la Densidad de Estados se aumentó este tamaño hasta 6x6x6. Estos cálculos se realizaron con el código computacional FHI-aims.
- Por otra parte, se utilizó el código computacional SIESTA para encontrar estructuras optimizadas de polioxometalatos depositadas sobre sustratos de carbono para simular el efecto de contraiones, debido a que los POMs son sistemas formalmente cargados que en un experimento se neutralizan rápidamente con el efecto del solvente en el que se encuentran inmersos. Los contraiones corresponden a átomos con carga +1 que neutralizan la carga total del sistema. Las condiciones periódicas utilizadas son esencialmente las mismas que las descritas en el apartado anterior. Por otra parte, se realizaron cálculos de carga con el modelo Mulliken y Hirshfeld para realizar comparaciones respecto los mecanismos de transferencia de carga.
- Se utilizó el código computacional ADF para calcular las isosuperficies de orbitales moleculares en algunas estructuras moleculares aisladas.

- Se realizó el cálculo de búsqueda de estados de transición mediante la metodología Nudged Elastic Band implementada en FHI-aims para describir las trayectorias de reacción en los procesos catalíticos.
- Además, se realizaron cálculos de NICS (Nuclear Independent Chemical Shifts) en Gaussian09 para predecir la aromaticidad de algunos sustratos de carbono, así como de algunos orgánicos fotovoltaicos.

3. Software utilizado

El software utilizado se reporta a continuación:

- Intel Fortran, mkl e Intel-MPI
- FHI-aims (Fritz Haber Institute- atoms in molecules simulations); del cual el IER-UNAM posee una licencia perpetua, la cual fue instalada en Miztli
- SIESTA (Spanish initiative for electronic simulations with thousands of atoms), el cual se encuentra implementado en Miztli.
- ADF (Amsterdam Density Functional); código computacional implementado en Miztli.
- Gaussian09; del cual también existe licencia de uso en Miztli.

4. Recursos utilizados

A la fecha utilizamos las 500,000 horas asignadas para el proyecto; así como el tiempo adicional otorgado en la prórroga.

5. Lista de colaboradores

1. Dr. Miguel Robles Pérez
2. Dr. Jesús Muñoz Soria
3. Dra. Ana Karina Cuentas-Gallegos

4. Dr. Maximiliano Valdéz
5. Dra. Marina Rincón González
6. Dr. Próspero Acevedo-Peña
7. Dr. Luis Martín Mejía Mendoza
8. Dr. Néstor David Espinosa Torres
9. Mtra. Tania Gabriela Díaz Rodríguez
10. Mtro. Alfredo Guillén López

6. Artículos

6.1. Publicados en revistas internacionales indexadas:

1. Muñiz, J; Castillo, R; Robles, JB; Sansores, E; , Density Functional Theory Study of the Reactivity and Electronic Structure of the Transesterification of Triacetin in Biodiesel Production via a Sulfated Zirconia Heterogeneous Catalysis, INTERNATIONAL JOURNAL OF QUANTUM CHEMISTRY, Volumen: 116, No. 13, Páginas. 988-999, 2016.
2. Muñiz, J; Cuentas-Gallegos, AK; Robles, M; Valdez, M; , Bond formation, electronic structure, and energy storage properties on polyoxometalate-carbon nanocomposites, Theoretical Chemistry Accounts, Volumen: 135, 92, 2016.
3. Muñiz, Jesus; Rincón, Marina E.; Acevedo-Peña, Próspero, The role of the oxide shell on the stability and energy storage properties of MWCNT@TiO nanohybrid materials used in Li-ion batteries, Theoretical Chemistry Accounts, Volumen 135, 181, 2016.
4. Muñiz J.; Christian Celaya; Ana Mejía-Ozuna; A. Karina Cuentas Gallegos; Luis Martín Mejía Mendoza; Miguel Robles; Valdez González Maximiliano, First principles study on the electronic structure properties of Keggin polyoxometalates on Carbon substrates for solid-state devices, Theoretical Chemistry Accounts, Volumen: 136, 26, 2017.

5. T.G. Díaz-Rodríguez; J.A. Reyes-Nava; M. Pacio; H. Juárez; Muñiz J., Theoretical study on the electronic structure properties of a PbS quantum dot adsorbed on TiO₂ substrates and their role on solid-state devices, Computational & Theoretical Chemistry, Volumen: 1100, 83, 2017.

6.2. Preimpresos en línea.

1. Cornelio Delesma; Roger Castillo; P.Y. Sevilla-Camacho; P.J. Sebastian; Muñiz J., Density Functional study on the transesterification of triacetin assisted by cooperative weak interactions via a gold heterogeneous catalyst: Insights into Biodiesel production mechanisms, ArXiv. arXiv:1701.03179 [physics.chem-ph]. Submitted to Fuel (Elsevier).
2. Alfredo Guillén-López; Miguel Robles; Muñiz J., Electronic structure and non-linear optical properties of organic photovoltaic systems with potential applications on solar cell devices: A DFT approach, ArXiv: arXiv:1701.03250v1 [physics.chem-ph]. Submitted to International Journal of Quantum Chemistry.
3. L. M. Mejía-Mendoza, M. Valdéz-González, J. Muñiz, U. Santiago, A. K. Cuentas, M. Robles, Theoretical approach to the nanoporous phase diagram of carbon. ArXiv. arXiv:1701.06713v2.

7. Formación de recursos humanos.

Lista de alumnos graduados.

1. Cornelio Delesma Díaz. (Jesús Muñiz, director de tesis) Grado: Maestría Programa Académico: Maestría en Energías Renovables Institución: Universidad Politécnica de Chiapas
2. Alfredo Guillén López (Jesús Muñiz, director de tesis) Grado: Maestría Programa Académico: Maestría en Energías Renovables Institución: Universidad Politécnica de Chiapas
3. Tiaré Robles Bonilla (Miguel Robles, director de tesis) Grado: Licenciatura Programa Académico: Licenciatura de Ciencias en Computación Institución: Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Cabe mencionar que actualmente se encuentran alumnos de posgrado y posdoctorantes adscritos al proyecto y que se encuentran como alumnos activos:

1. Tania Gabriel Díaz Rodríguez. (Jesús Muñoz, co-director de tesis) Grado: Doctorado Programa Académico: Doctorado de Dispositivos Semiconductores Institución: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
2. Alfredo Guillén López. (Jesús Muñoz, director de tesis) Grado: Doctorado Programa Académico: Doctorado de Ingeniería (Energía) Institución: Universidad Nacional Autónoma de México
3. Néstor David Espinosa Torres. (Jesús Muñoz, asesor de posdoctorado) Grado: Post-Doctorado Programa Académico: Doctorado de Ingeniería (Energía) Institución: Universidad Nacional Autónoma de México
4. Luis Martín Mejía Mendoza (Miguel Robles, asesor de posdoctorado) Grado: Post-Doctorado Institución: Universidad Nacional Autónoma de México
5. Magali Arellano Vázquez (Miguel Robles, asesor de posdoctorado) Grado: Post-Doctorado Institución: Universidad Nacional Autónoma de México

8. Congresos Nacionales e Internacionales

1. 5th International Workshop on energy conversion and storage. October 19-21, 2016, Mexico City, Mexico. “Benchmark study on the electronic structure properties of polyoxometalate (POM) Keggin-like structures at Carbon substrates for energy storage applications”. Jesús Muñoz.
2. MicroEchem 2016-Energy storage dicussions. November 7-9, 2016, Amealco de Bonfil, Querétaro, Mexico. “Molecular dynamics study of structural phases in nanoporous carbon”. Miguel Robles.
3. XXV International Materials Research Congress. August 14-19, 2016, Cancún, QR. Mexico. “DFT study of new compounds formed of polyoxometalates-quasi-fullerenes”. Christian Celaya, Jesús Muñoz

4. STATPHYS 26. July 18-22, 2016, Lyon, France. “Nanoporous amorphous carbon ensemble for electrode applications”. Miguel Robles.