



S.E.P.

S.E.S.

Tec.N.M.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

“ANÁLISIS MOLECULAR EN REACCIONES PRODUCIDAS
ENTRE GAS METANO Y DIOXIDO DE ESTAÑO”

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

PRESENTA:
VALDEZ GARCÍA EDUARDO
1928M0250

DIRECTOR DE TESIS:
DR. GUILLERMO CARBAJAL FRANCO

Tesis liberada
Izot Maria Alvarez Barrera
18-08-2021

Vo.Bo.
Roberto Alejo Eleuterio
24-08-2021

Vo.Bo.
18-05-2021

Dr. Guillermo Carbajal Franco

JOSE LUIS GARCIA RIVAS
27/08/2021

METEPEC, EDO DE MÉXICO, AGOSTO DEL 2021.



Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. De México., 22/septiembre/2021
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-3200-246/2021.

**C. EDUARDO VALDEZ GARCÍA
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado **“ANÁLISIS MOLECULAR EN REACCIONES PRODUCIDAS ENTRE GAS METANO Y DIOXIDO DE ESTAÑO”**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

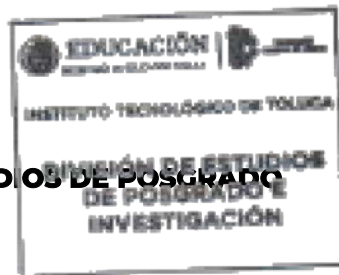
Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

Excelencia en educación tecnológica®

Educación, integridad y ciencia®

**JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN**



ccp. Archivo

JLGR/NTG

Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista C.P.52149.
Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7205,
Subd. Académica 722 208 7207; Subd. de Planeación 722 208 7206;
Subd. Administrativa 722 208 7208; Conmutador 208 72 00.
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | toluca.tecnm.mx



Número del registro: 0796-072
Fecha de inicio: 2017-04-10
Término de la certificación: 2021-04-10





Metepec, Edo. de México, 13/septiembre/2021


DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada **“ANÁLISIS MOLECULAR EN REACCIONES PRODUCIDAS ENTRE GAS METANO Y DIOXIDO DE ESTAÑO”**, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias en Ingeniería presenta el **C. EDUARDO VALDEZ GARCÍA** con número de control **1928M0250** para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

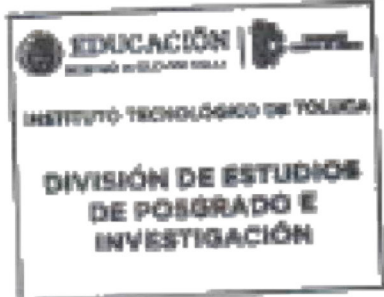
ATENTAMENTE


GUILLERMO CARBAJAL FRANCO
DIRECTOR DE TESIS


ROBERTO ALEJO ELEUTERIO
REVISOR DE TESIS


JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
REVISOR DE TESIS


ITZEL MARÍA ABUNDEZ BARRERA
REVISOR DE TESIS



ccp. Archivo
NTG

Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista C.P.52149.
Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7205,
Subd. Académica 722 208 7207; Subd. de Planeación 722 208 7206;
Subd. Administrativa 722 208 7208; Conmutador 208 72 00.
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | toluca.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS

Gracias al Instituto Tecnológico de Toluca por ser la institución que fraguó mi formación a través de mis profesores y compañeros. Gracias a mis revisores de tesis (Dr. José Luis García Rivas, Dr. Roberto Alejo Eleuterio, M. en C Itzel Abúndez Barrera) por transmitir su conocimiento. Gracias a mi asesor Dr. Guillermo Carbajal Franco por ser un excelente guía en este camino.

Gracias a mis padres, hermanos y sobrinos por conocer y confiar en mi esfuerzo y expectativas, gracias por darme su apoyo incondicional y gracias por ser la luz que Dios puso en mi trayectoria para permitirme seguir adelante.

RESUMEN

El uso de sensores de gases es esencial en áreas industriales, médicas, militares y mineras; por otra parte, es necesario controlar los gases contenidos en la atmósfera para reducir el efecto invernadero y la contaminación. Sin embargo, los estudios actuales no son suficientes para comprender completamente los mecanismos relacionados con la detección de gases. Uno de los materiales más estudiados en esta área es el dióxido de estaño, un material semiconductor que presenta propiedades muy convenientes para la detección de gases debido a las características de su banda prohibida, su estructura cristalina (tipo rutilo) y la disposición de sus átomos de oxígeno; propiedades que lo convierten en un buen catalizador para la oxidación de los gases circundantes, con el consecuente cambio en su resistencia eléctrica. El uso de modelos matemáticos a través de métodos computacionales simplifica el estudio de las interacciones químicas; tal es el caso de CASTEP, un módulo que utiliza la teoría funcional de la densidad (DFT) con un conjunto de interpretaciones de funciones de onda y pseudopotenciales para modelar reacciones químicas. A lo largo de esta investigación se eligieron las superficies de SnO₂ (101), (110), (200) y (211) considerando la intensidad de sus picos de difracción de rayos X; las superficies se estudiaron mediante CASTEP para la búsqueda del estado de transición mediante cálculos DFT, las coordenadas que establecen la distancia SnO₂-Metano se obtuvieron con Adsorption Locator, un módulo capaz de identificar posibles configuraciones de adsorción mediante métodos Monte Carlo. Los resultados muestran los sitios de menor energía y las diferencias en las reacciones producidas en las superficies, por lo que se puede establecer cuál tiene la energía óptima para una posible aplicación de detectores de metano.

ABSTRACT

The use of gas sensors is essential in several mining, military, and medical industrial areas. Moreover, it's necessary to monitor the gases contained in the atmosphere in order to reduce the greenhouse effect and pollution. However, the current studies are not enough to fully understand the mechanisms related to gas detecting. One of the most studied materials in this area is tin dioxide, a semiconductor material that shows very convenient properties for gas sensing due its band gap, its rutile crystalline structure and its oxygen defects; properties that make it a good catalyst for the oxidation of the surrounding gases, with the consequent change in its electrical resistance. The use of mathematical models through computational methods simplifies the study of chemical interactions; such is the case of CASTEP, a module which uses density functional theory (DFT) with a plane wave basis set and pseudopotentials to model chemical reactions. Along this research the (101), (110), (200), and (211) surfaces were chosen considering the intensity of its X-ray diffraction peaks; the surfaces were studied using CASTEP for the transition state search by DFT calculations, the coordinates that establish the SnO₂-Methane distance were obtained with Adsorption Locator, a module able to identify possible adsorption configurations using Monte Carlo methods. The results show the lowest energy sites and the differences in reactions produced on the surfaces so it can be established which one has the optimal energy for a possible methane detectors application.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
JUSTIFICACIÓN.....	4
ESTADO DEL ARTE.....	5
I. FUNDAMENTOS.....	9
1.1 HIDROCARBUROS.....	9
1.1.1 METANO.....	9
1.2 NITROGENO.....	9
1.3 OXÍGENO.....	10
1.4 AGUA.....	10
1.5 SEMICONDUCTORES.....	10
1.5.1 SEMICONDUCTORES TIPO N.....	11
1.5.2 SEMICONDUCTORES TIPO P.....	11
1.5.3 DIÓXIDO DE ESTAÑO (SNO ₂).....	11
1.6 ESTRUCTURAS CRISTALINAS.....	12
1.6.1 PLANOS CRISTALOGRAFICOS.....	13
1.6.2 ESTRUCTURA TIPO RUTILO.....	14
1.7 OXIDACIÓN DEL METANO EN ÓXIDOS METÁLICOS.....	15
1.7.1 ACTIVACIÓN DEL METANO (ENERGÍA NECESARIA PARA ROMPER EL ENLACE C-H) EN ÓXIDOS METÁLICOS.....	15
1.8 MATERIALS STUDIO.....	16
1.8.1 DMoL ³	17
1.8.2 ADSORPTION LOCATOR.....	17
1.8.3 CASTEP.....	18
1.8.4 FORCITE.....	19
1.8.5 ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER.....	20
1.8.5.2 MÉTODO HARTREE-FOCK.....	21
1.8.5.3 MÉTODOS LST Y QST.....	22
1.9 ENTALPÍAS NORMALES.....	23
1.9.1 ENTALPÍA NORMAL DE REACCIÓN.....	23
1.9.2 ENTALPÍA NORMAL DE FORMACIÓN.....	24

II. METODOLOGÍA.....	25
2.1 SELECCIÓN DE LA SUPERFICIES DE SnO ₂	26
2.2 CONSTRUCCIÓN DE LA SUPERFICIES DE SnO ₂	27
3.3 FORCITE Y ADSORPTION LOCATOR.....	29
2.4 CASTEP	33
2.4.1 CASTEP: OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA.....	34
2.4.2 CASTEP: BÚSQUEDA DE ESTADOS DE TRANSICIÓN	35
2.4.3 CASTEP: CONFIRMACIÓN DE ESTADOS DE TRANSICIÓN	37
III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
3.1 ADSORPTION LOCATOR	38
3.2 CASTEP	46
IV. CONCLUSIONES.....	54
V. REFERENCIAS	58

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1.1 Estructura de una molécula de CH ₄	9
1.5.3 Celda unitaria de una molécula de SnO ₂	12
1.6 Celda unitaria de una estructura hexagonal compacta.....	13
1.6.2 Celda unitaria de una estructura tipo rutilo de TiO ₂	14
1.8 Visualización en Materials Studio.....	16
2.0 Diagrama de flujo, metodología.....	25
2.1 Diagrama de Difracción de rayos X del SnO ₂	26
2.2.1 Celda de la superficie (101) de SnO ₂	27
2.2.2 Fijación de los átomos de la superficie (101) de SnO ₂	28
2.3.1 Diagrama de flujo Forcite y Adsorption Locator.....	29
2.3.2 Parámetros energéticos de Forcite para optimización geométrica.....	30
2.3.3 Átomos objetivo para la localización de sitios de adsorción en la superficie (101) de SnO ₂	31
2.3.4 Estructuras de menor energía de adsorción para CH ₄ sobre la superficie (110) de SnO ₂	32
2.4.1 Diagrama de flujo CASTEP.....	33
2.4.2 Parámetros de optimización geométrica en CASTEP.....	34
2.4.3 Proceso de reacción de la superficie (211) de SnO ₂ interactuando con CH ₄	36
3.1.1 Configuración de menor energía entre la molécula de H ₂ O y la superficie (101).....	39
3.1.2 Configuración de menor energía entre la molécula de N ₂ y la superficie (110).....	41
3.1.3 Configuración de menor energía entre la molécula de H ₂ O y la superficie (200).....	42
3.1.4 Configuración de menor energía entre la molécula de O ₂ y la superficie (211).....	44
3.1.5 Configuración de menor energía entre la molécula de CH ₄ y la superficie (101).....	45
3.2.1 Ruta QST del “Transition State Confirmation” de la superficie (101) AB.....	46

3.2.2 Ruta QST del “Transition State Confirmation” de la superficie (101) BC.....	47
3.2.3 Ruta QST del “Transition State Confirmation” de la superficie (110) AB.....	48
3.2.4 Ruta QST del “Transition State Confirmation” de la superficie (110) BC.....	48
3.2.5 Ruta QST del “Transition State Confirmation” de la superficie (200) AB.....	49
3.2.6 Ruta QST del “Transition State Confirmation” de la superficie (200) BC.....	50
3.2.7 Ruta QST del “Transition State Confirmation” de la superficie (211) AB.....	51
3.2.8 Ruta QST del “Transition State Confirmation” de la superficie (211) BC.....	51
3.2.9 Proceso de reacción de la superficie (101) de SnO ₂ interactuando con CH ₄	54

ÍNDICE DE TABLAS

3.1.1 Energías de adsorción, superficie (101).....	39
3.1.2 Energías de adsorción, superficie (110).....	40
3.1.3 Energías de adsorción, superficie (200).....	42
3.1.4 Energías de adsorción, superficie (211).....	43
3.1.5 Energías de adsorción para el CH ₄ con las superficies de SnO ₂	45
3.2.1 Energías de reacción en las superficies de SnO ₂	53

INTRODUCCIÓN

La detección de gases tiene aplicaciones en la industria principalmente en actividades relacionadas con la minería y actividades petroquímicas, el desarrollo de estas actividades implica monitoreo constante de gases principalmente para evitar accidentes que puedan dañar a los trabajadores o las instalaciones. Por otra parte, los sensores de gases también tienen aplicaciones, militares, médicas y domésticas. Existe una gran necesidad de monitorear los gases existentes en la atmósfera debido a la creciente contaminación. Es importante monitorear los gases en la atmósfera debido a que influyen directamente en el desarrollo de las actividades diarias del ser humano que van desde el bloqueo de la visibilidad, el desarrollo de enfermedades respiratorias hasta el aumento del conocido efecto invernadero que está produciendo un impacto climatológico importante, dañando los diferentes ecosistemas alrededor del mundo [1] [2]. El monitoreo de los gases permite crear parámetros que forman una base indispensable para la cuantificación y el control de emisiones de los gases que causan un mayor impacto.

Existen distintos tipos de sensores cuyo funcionamiento depende de la tecnología y los materiales empleados para su construcción [3--6]. Por la naturaleza de su funcionamiento, los sensores de gases pueden dividirse en dos grupos principales: sensores que implican reacciones químicas para su funcionamiento y sensores que funcionan a través de la emisión de ondas siendo estas, en su mayoría, infrarrojas y ultrasónicas, [7--9]. Dentro del grupo de sensores que funcionan a través de reacciones químicas existe un subgrupo de sensores que funcionan a partir de semiconductores de óxido metálico [10], estos contienen una película sensible al gas compuesta normalmente por óxido de estaño (SnO_2), óxido de indio (InO_3), óxido de wolframio (WO_3) entre otros óxidos metálicos.

La evolución de las computadoras ha sido de gran utilidad para resolver problemas que implican el manejo de grandes cantidades de información. Las leyes básicas de la naturaleza tal como las conocemos tienen la característica de que se expresan en términos de ecuaciones que no podemos resolver con exactitud, excepto en algunos

casos muy especiales; sólo a través del uso de modelos aplicados en una computadora, podemos obtener la respuesta con la precisión deseada. En el análisis de los materiales se estudian las propiedades y el comportamiento de una gran cantidad de átomos y moléculas, este comportamiento y propiedades pueden estudiarse a través de aproximaciones realizadas a través de iteraciones ejecutadas por un procesador, de esta forma nacen las simulaciones moleculares. Algunos de los softwares de química computacional encargados de realizar las simulaciones moleculares están basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) la cual permite estudiar los sistemas atómicos y moleculares a través de la ecuación de Schrödinger.

Por otra parte, se ha demostrado que al depositar nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) dopadas con antimonio (Sb) y sintetizadas en agua y 2-propanol muestran un recubrimiento con una orientación preferente ante su deposición en sustratos de vidrio por el proceso de recubrimiento por inmersión [11].

Esto abre posibilidades en el campo de los sensores de gases ya que, si se pueden dar orientaciones preferenciales dependiendo de las condiciones de depósito y la cantidad de dopante, se pueden trabajar en superficies específicas para aumentar la eficiencia en las reacciones involucradas en los sensores de gases. El análisis de reacción de SnO₂ con gas metano en una superficie cristalográfica específica ya ha sido realizado; Carbajal-Franco G. [12] realizó esta interacción sobre la superficie (110) a través de DFT, esta investigación genera un parámetro importante para la comparación de reactividad en distintas superficies.

A lo largo de este trabajo se analizarán a través de simulaciones moleculares, la interacción de óxido de estaño con el gas metano comparando la reactividad de tres superficies de dióxido de estaño.

Se han logrado avances importantes en los sensores de gases, en cuanto a su tamaño, sensibilidad, costo y aplicaciones. Sin embargo, hoy en día dichos sensores aún presentan algunas limitaciones en características de operación como la velocidad de respuesta y temperatura, entre otros [13].

El óxido de estaño (SnO_2) es un material muy utilizado en la detección de gases, por lo que surge la necesidad de realizar estudios cuyos resultados puedan establecer parámetros para mejorar la eficiencia de este material en los sensores de gases. Las propiedades del SnO_2 para detección de gas metano (CH_4) se mejoran estudiando cómo se desarrolla dicha interacción en distintos planos cristalográficos [14]. Esta interacción puede realizarse a través de simulaciones moleculares.

El objetivo general de este trabajo es el análisis de las reacciones químicas de interacción entre moléculas de gas metano y superficies de dióxido de estaño a través de simulaciones moleculares y con diferentes orientaciones cristalográficas. Para lograr dicho cometido, se planteó cumplir con los siguientes objetivos específicos:

- 1.- Estructurar y optimizar la molécula de metano en el programa de simulación.
- 2.- Establecer las superficies cristalográficas a estudiar a partir de los factores: estructura química, difracción de rayos x (XRD) y distancias interplanares.
- 3.- Definir los rangos de temperatura de acuerdo con las entalpías de formación en las reacciones.
- 4.- Realizar las interacciones entre la molécula de metano y las superficies.
- 5.- Calcular las curvas de energía cinética y potencial de las moléculas involucradas.
- 6.- Analizar la interacción de las moléculas a partir de los resultados obtenidos con los paquetes de simulación.
- 7.- Analizar la reactividad en los distintos planos cristalográficos de acuerdo con los datos obtenidos.

La hipótesis fundamental de este trabajo es que si se realizan las interacciones por simulación DFT entre una molécula de metano y las superficies (101), (110), (211), (200) de dióxido de estaño, y se calculan las energías de reacción para la oxidación del gas metano, se podrán calcular sus eficiencias catalíticas y establecer que superficie es óptima para ser usada como catalizador.

JUSTIFICACIÓN

La importancia de detectar gases de forma eficiente es uno de los principales temas a tratar para hacer frente al efecto invernadero y detener así, el cambio climático [2]. Por otra parte, algunos procesos industriales y de minería pueden mejorar significativamente si se aumenta la eficiencia en los sensores de gases. El óxido de estaño es uno de los óxidos metálicos más utilizados en sensores de gases debido a su estabilidad química, mecánica y a la sensibilidad que tiene ante los gases.

El gas metano (CH_4) es un hidrocarburo utilizado como combustible en combinación con otros alcanos, nitrógeno, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico o helio para la formación de gas natural, también se encuentra presente en procesos de producción de otros combustibles en donde es necesario realizar constantes mediciones por cuestiones de seguridad, asimismo el metano es uno de los principales gases de efecto invernadero presentes en la atmósfera; por estas razones es indispensable monitorear este gas de forma eficiente.

Las simulaciones moleculares son estudios que, al realizarse de la forma adecuada pueden generar resultados confiables ya que la mayoría de los métodos utilizados para la realización de simulaciones están basados en modelos matemáticos creados a partir de leyes y teorías sustentadas estadísticamente, los resultados obtenidos por los paquetes de simulación son aproximaciones a los resultados obtenidos a partir de experimentaciones reales [15]. En estos paquetes de simulación se pueden estudiar procesos o reacciones que pueden ser peligrosos o muy caros, también pueden estudiarse moléculas y átomos cuyo tiempo de estabilización es demasiado pequeño para medirse en un laboratorio.

Las variables a considerar dentro del proceso de investigación se presentan de la siguiente forma: Las superficies cristalográficas del SnO_2 reaccionan ante la interacción del gas metano CH_4 estas reacciones son cuantificables y pueden medirse a través de cálculos realizados por métodos computacionales entre los cuales se encuentran los siguientes: Aproximación de densidad local (LDA), aproximación de gradiente generalizado (GGA), aproximación Hartre-Fock y aproximación por

separación de rango, entre otros. Los módulos CASTEP y DMOL³ de la suite Materials Studio utilizan la combinación de estos métodos de aproximación.

ESTADO DEL ARTE

En el trabajo realizado por Nasresfahani *et al.* [16] se investigaron grupos de óxido de estaño Sn_xO_y ($x=2-6$; $y=3,4,6,8$) los cuáles fueron observados antes y después de la fisisorción de metano. Para este estudio se empleó la teoría del funcional de la densidad con corrección de dispersión y el método de Grimme. Durante la investigación se demostró la relativa estabilidad de unión de los grupos de Sn_xO_y con un número fijo de átomos de oxígeno a través del análisis de su energía de unión por átomo y las diferencias de energía de segundo orden, la coordinación y el número total de enlaces en grupos cúbicos de óxido de estaño hacen que sus enlaces interatómicos sean más débiles y largos. Posteriormente analizaron las propiedades de adsorción del metano en los grupos de óxido de estaño más estables. Se observó que las interacciones de Van der Waals conducen a la fisisorción exotérmica de CH_4 en cada grupo de óxido de estaño con una energía de adsorción que oscila entre 101 y 191 meV. Durante la adsorción de CH_4 en los grupos de Sn_xO_y , la brecha de energía disminuye, lo que muestra una mejora en la conductividad de los grupos, como resultado la capacidad de fisisorción de CH_4 de estos pequeños grupos estudiados de óxido de estaño proporciona su factibilidad de aplicación como sensores de gas de CH_4 a baja temperatura.

La comparación de distintos materiales para la creación de dispositivos electrónicos permite mejorar sus capacidades en situaciones específicas ya que, como sabemos los materiales se comportan de distintas formas dependiendo de las condiciones a las que son sometidos. Particularmente en el caso de los sensores de gases se han realizado estudios que sugieren una comparativa en el uso de óxidos metálicos en diferentes estados de oxidación, tal es el caso de la investigación realizada por Suman *et al.* [17], en donde se analizó el rendimiento de sensores de gases de óxido de estaño

en sus estados de oxidación no convencionales sometidos a adsorción y desorción de nitrógeno. Los resultados mostraron que el Sn_3O_4 tiene una mayor respuesta al NO_2 a 200°C . Además, a esta temperatura de operación, se encontró que el Sn_3O_4 muestra mayor selectividad al NO_2 en relación con el CO , mientras que el SnO mostró mayor selectividad al NO_2 en relación al H_2 y al CH_4 . Estos resultados muestran que los nanomateriales semiconductores de óxido de estaño, con los inusuales estados de oxidación de SnO y Sn_3O_4 , son una gran promesa como alternativas al SnO_2 para su uso en dispositivos de sensor de gas de alto rendimiento.

Otro de los estudios más recientes fue realizado por Pipornpong et al. [18] utilizó ZnO dopado con Sodalita (Sc-ZnOSL) para la detección de gases poliatómicos, esta investigación se realizó utilizando simulaciones moleculares. Los resultados mostraron que la Sodalita (Sc-ZnOSL) es un material con el que se pueden desarrollar sensores para detección de N_2O y SO_2 .

Además del óxido de estaño y el óxido de zinc, el óxido de paladio es uno de los materiales más interesantes en cuanto a la interacción que tiene con el metano, así lo demuestra el estudio realizado por Stotz et al. [19] en este proyecto se desarrolló un modelo basado en datos de DFT para investigar la reacción de oxidación del metano sobre PdO (101) para aplicaciones ambientales a presiones atmosféricas moderadas, de bajo consumo de combustible y de baja temperatura. El mecanismo incluye vías carbonosas para la oxidación del metano junto con la formación de vacantes de oxígeno en la red a través de los pasos de Marsvan-Krevelen. El mecanismo se comparó con curvas de desconexión catalítica (573–823 K) en un $\text{Pd} / \text{Al}_2\text{O}_2$ recubierto en monolito para mezclas de $\text{CH}_4 / \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2$ con 1000 ppm de CH_4 , 10% en volumen de O_2 a una concentración variable de alimentación de H_2O (0– 12% en volumen) y presión (1–4 bar). Se demostró que el mecanismo reproduce cuantitativamente las curvas experimentales de luz para alimentaciones secas y húmedas, y captura los fenómenos de inhibición del agua. Un grado de análisis de control de la velocidad muestra la adsorción de CH_4 disociativa a través de la extracción de hidrógeno, como la principal etapa de control de la velocidad durante el apagado.

La combinación de materiales también es una de las propuestas a considerar dentro del campo de la investigación en la detección de gases. Xue et al. [20] Sintetizó nanoflores de $\text{WO}_3\text{-SnO}_2$ a través de un método de impregnación simple utilizando WO_3 y SnO_2 como precursores preparados por métodos hidrotérmicos. La estructura y morfología de las muestras preparadas se investigaron mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía de barrido electrónico de emisión de campo (FESEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y sorción de N_2 . Los resultados de las pruebas de detección de gases muestran que los nanocompuestos de $\text{WO}_3\text{-SnO}_2$ poseen mejores propiedades de detección de metano que la de SnO_2 puro. La modificación de las nanoplacas de WO_3 reduce la temperatura de trabajo óptima del sensor basado en SnO_2 de 120°C a 110°C . Además, el sensor basado en $\text{WO}_3\text{-SnO}_2$ posee un límite de detección más bajo, buena repetibilidad y estabilidad. Uno de los trabajos más importantes relacionados con la interacción CH_4 y SnO_2 fue la investigación realizada por Carbajal-Franco et al. [12] quien a través de CASTEP, uno de los módulos DFT presentes en Materials Studio, expuso a CH_4 el plano (110) de la estructura cristalina de SnO_2 , dicha estructura se optimizó las veces necesarias para cada paso posible de la reacción. De esta forma se registraron las energías relacionadas con cada etapa de la optimización estructural, para la obtención del estado de transición (TS) de la reacción. La interacción está basada en un modelo de reacciones en el sensado de gases mientras que el programa CASTEP utiliza aproximaciones de gradiente generalizado. Los resultados obtenidos muestran a través del estado de transición, que la barrera de energía máxima para realizar la reacción propuesta es de 10.72 eV (247.21 kcal / mol).

También se muestra que los compuestos resultantes de la oxidación son agua y monóxido de carbono.

El trabajo realizado por Galán et al. [21], analiza la superficie (103) de ZnO bajo 3 condiciones: sin defectos, con O_2 preadsorbido y con OH preadsorbido. Dichas superficies fueron sometidas a reacciones catalíticas de CO y NO . Los resultados muestran que la superficie con Oxígeno preadsorbido reacciona con una mayor

cantidad de energía al interactuar con el monóxido de carbono (CO) mientras que en el caso del NO la superficie con defectos muestra una mayor afinidad. Al analizar los resultados se puede observar que los sitios analizados durante la investigación juegan un papel importante ya que de ellos dependen características importantes de la reacción como lo son los subproductos resultantes, los grupos que se unen a la superficie y la energía de reacción.

Una de las investigaciones enfocadas en el análisis de los sitios es el trabajo realizado por Xu et. al [22] ésta investigación se realizó analizando la adsorción de moléculas de NO en las superficies: SnO_2 (110), $\text{O}_2+\text{SnO}_{2-x}$ y SnO_{2-x} . Las interacciones fueron realizadas en Materials Studio a través del módulo DMol³ con el funcional de correlación intercambio GGA-PBE, la interacción ion-electrón fue descrita por medio de la teoría del funcional de la densidad y se usó el método LST/QST para localizar estados de transición. Los resultados muestran que la mayor energía de adsorción de NO se presenta en el sitio con vacancia de oxígeno de la superficie SnO_{2-x} (110). Hablando de la superficie $\text{O}_2+\text{SnO}_{2-x}$ (110) se muestra que existe una preferencia de adsorción de NO en el sitio O_{3c} teniendo en este caso facilidad para oxidar el NO a NO_2 .

I. FUNDAMENTOS

1.1 HIDROCARBUROS

Los hidrocarburos son compuestos que contienen sólo carbón e hidrogeno. Existen cuatro hidrocarburos estables de peso molecular 30 o menos, todos estos son gases a temperatura ambiente y son los siguientes: metano, etano, propano, butano, eteno y etino, estos son nombres sistemáticos aprobados por la IUPAC (International, Union of Pure and Applied Chemistry) [23].

1.1.1 METANO

El metano (CH_4) es uno de los primeros miembros de la familia de los alquenos. La forma del metano es tetraédrica y todos los enlaces hidrogeno-carbón-hidrogeno forman ángulos de 109.5 grados. [24]

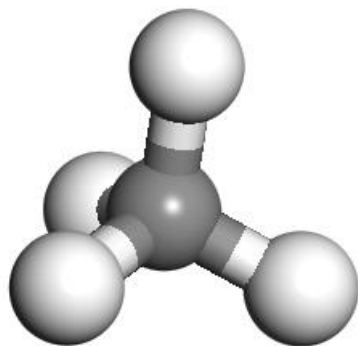


Fig. 1. 1. 1 Estructura de una molécula de CH_4

1.2 NITROGENO

Es el séptimo elemento de la tabla periódica que corresponde al grupo 15 y el periodo 2 de la misma, su masa atómica es de 14,00674. Puede encontrarse de forma natural en la atmosfera en forma diatómica, sin embargo, también puede obtenerse a través

de diferentes métodos artificiales. Esta sustancia tiene usos tanto en su forma gaseosa como en su forma líquida para procesos criogénicos [25].

1.3 OXÍGENO

Es el octavo elemento de la tabla periódica de características no metálicas, su masa atómica es de 15.9994. Puede encontrarse de forma natural de forma diatómica en la atmosfera terrestre siendo el más abundante en esta misma. También puede encontrarse en su forma triatómica conformando la llamada capa de ozono. Es una sustancia fundamental para el desarrollo de la vida, y un agente oxidante ya que contiene una de las más grandes electronegatividades de los elementos en la tabla periódica [26] [27].

1.4 AGUA

El agua es una sustancia molecular existente en la tierra en forma líquida en los océanos, ríos y lagos, en forma de vapor en la atmosfera y en forma de hielo principalmente en los glaciares de los polos. Está formada por dos átomos de hidrogeno y uno de oxígeno debido a la diferencia de electronegatividad existente entre los átomos que la componen, sus moléculas producen fuerzas intermoleculares generando puentes de hidrogeno, este tipo de interacciones explican algunas propiedades físicas del agua como lo son la tensión superficial y la capilaridad [28].

1.5 SEMICONDUCTORES

De acuerdo con la teoría bandas los materiales semiconductores presentan una conductividad menor que la de la mayoría de los metales; no obstante, los semiconductores poseen cualidades eléctricas especiales que son útiles para algunas aplicaciones, principalmente su capacidad para modificar su conductividad dependiendo sus condiciones eléctricas, condiciones de temperatura o cambios en su estructura atómica. Las propiedades eléctricas de los materiales semiconductores

cambian ante la presencia de impurezas incluso si estas se presentan en concentraciones pequeñas. [29].

1.5.1 SEMICONDUCTORES TIPO N

Los semiconductores tipo N se adquieren a través de un proceso de dopado por difusión agregando átomos de materiales específicos al semiconductor para poder aumentar el número de electrones que pueden desplazarse a través de la estructura del material. Después de realizar el proceso de dopado, el material agregado cede algunos de sus electrones a los átomos del material semiconductor. El material que se utiliza como dopante debe poseer características eléctricas que le permitan aportar sus electrones de valencia.

1.5.2 SEMICONDUCTORES TIPO P

Los semiconductores tipo P se adquieren a través de un proceso de dopado por difusión agregando átomos de materiales específicos al semiconductor para poder aumentar el número de huecos de electrones que pueden desplazarse a través de la estructura del material. Después de realizar el proceso de dopado, el material agregado libera algunos electrones de los átomos del material semiconductor. El material que se utiliza como dopante debe poseer características eléctricas que le permitan liberar electrones del material semiconductor para generar portadores de carga positivos también denominados huecos. [30].

1.5.3 DIÓXIDO DE ESTAÑO (SnO_2)

Es un compuesto inorgánico semiconductor cuya estructura molecular está integrada por dos átomos de oxígeno y uno de estaño; posee una banda prohibida de entre 2.3 y 3.8 eV. El SnO_2 adopta la estructura cristalográfica de rutilo. Los cationes de estaño están rodeados por seis iones de óxido que forman un octaedro ligeramente distorsionado, mientras que los iones de óxido están coordinados por tres cationes de

estaño en una geometría plana que está ligeramente distorsionada del plano trigonal. La estructura de rutilo contiene infinitas cadenas lineales de octaedros que comparten bordes. Cada cadena está conectada a cuatro cadenas vecinas, cada una desplazada media unidad de celda. Esto produce una estructura en la que cada ion de oxígeno actúa como un puente conector a través del borde compartido de una cadena, mientras que al mismo tiempo se coordina axialmente con un catión en una cadena vecina [31].

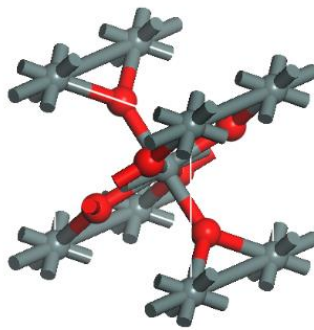


Fig. 1.5.3 Celda unitaria de una molécula de SnO₂.

1.6 ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Un material cristalino es aquel en el que sus átomos están situados en un arreglo periódico o a lo largo de las tres dimensiones del espacio. La disposición de los átomos de los metales crea estructuras cristalinas a las cuales se les puede atribuir que estos materiales posean algunas propiedades físicas, como su buena conducción térmica y eléctrica; una gran parte de los materiales cerámicos (la mayoría óxidos) y algunos polímeros también pueden presentar ordenamientos cristalinos. La entidad mínima que contiene los elementos necesarios para describir la estructura cristalina de un material se denomina celda unitaria. Dentro de las estructuras cristalinas más comunes

se encuentran: la estructura cubica centrada en la cara (FCC), la estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y la estructura hexagonal compacta (HCP) [32].

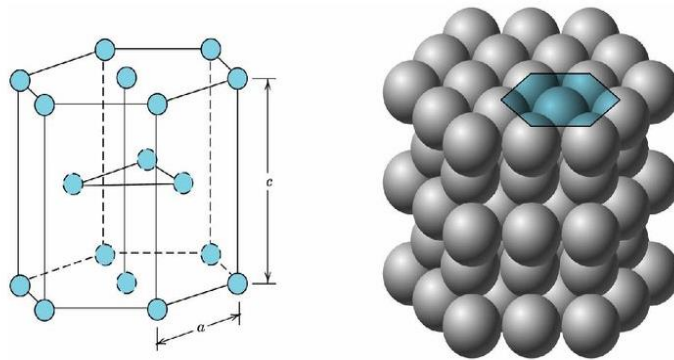


Fig. 1.6 Celda unitaria de una estructura hexagonal compacta [32]

1.6.1 PLANOS CRISTALOGRÁFICOS

Los ordenamientos cristalinos pueden estudiarse a través de orientaciones cristalográficas definidas por los llamados índices de Miller los cuales determinan direcciones en las cuales pueden interceptarse nodos iónicos, atómicos o moleculares de una estructura cristalina. La cantidad de nodos involucrados depende de la orientación que se esté observando o estudiando. Estas orientaciones afectan las propiedades físicas y químicas del material dentro de las cuales se pueden mencionar propiedades ópticas, de adsorción y reactividad o incluso pueden influenciar la creación de defectos estructurales [33].

1.6.2 ESTRUCTURA TIPO RUTILO

La estructura tipo rutilo es nombrada a partir de una forma mineral de óxido de titanio (TiO_2). El rutilo tiene un índice de refracción muy alto, dispersando la mayor parte de la luz visible que incide en él, y también es el pigmento blanco más utilizado en pinturas y plásticos. La celda unitaria es tetragonal y la estructura muestra una coordinación 6:3, sin embargo, no se basa en un empaquetamiento cerrado: cada átomo de titanio está coordinado por seis oxígenos en las esquinas de un octaedro (ligeramente distorsionado) y cada átomo de oxígeno está rodeado por tres titanios planares que se encuentran en las esquinas de un (casi) triángulo equilátero. No es geoméricamente posible que la coordinación alrededor del titanio sea un octaedro perfecto y que la coordinación alrededor del oxígeno sea un triángulo equilátero perfecto. La estructura se puede ver como cadenas de octaedros de TiO_6 enlazados, donde cada octaedro comparte un par de bordes opuestos, y las cadenas se unen al compartir vértices. Ocasionalmente, la estructura anti-rutílica se encuentra donde el metal y los no metales han cambiado de lugar, como en el Ti_2N [33].

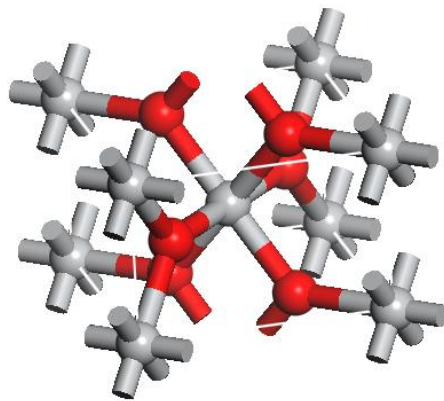


Fig. 1.6.2 Celda unitaria de una estructura tipo rutilo de TiO_2 .

1.7 OXIDACIÓN DEL METANO EN ÓXIDOS METÁLICOS

La transformación del metano, el componente principal del gas natural, en sustancias más valiosas, es un proceso complicado debido a las características de activación de este gas. La molécula de metano, conformada por un átomo de carbono y cuatro átomos de hidrogeno (CH_4), presenta una hibridación tipo sp^3 para los orbitales de su átomo de carbono haciendo que sus enlaces carbono-hidrógeno sean muy fuertes. Una de las cuestiones principales por las cuales el CH_4 es difícil de convertirse en sustancias químicas útiles es que a partir de dichas conversiones se obtienen sustancias termodinámicamente menos estables que el reactivo del CH_4 y, por lo tanto, se convierten en productos no deseados, como los óxidos de carbono.

La mayoría de estos procesos se llevan a cabo en presencia de catalizadores de óxido metálico en condiciones de reacción específicas. El gas natural también se utiliza para generar energía durante su combustión en turbinas de gas. Actualmente, la mayoría de las centrales eléctricas emplean la combustión térmica de gas natural con un rango de temperatura de la llama de 1773 a 2273 K, bajo la cual la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x), resultante del nitrógeno y el oxígeno presentes en el aire, es favorecida termodinámicamente. Dichas emisiones de NO_x pueden minimizarse, o incluso inhibirse, mediante el uso de combustión catalítica en centrales eléctricas y hornos a gas [31].

1.7.1 ACTIVACIÓN DEL METANO (ENERGÍA NECESARIA PARA ROMPER EL ENLACE C-H) EN ÓXIDOS METÁLICOS

La activación del enlace carbono-hidrogeno en el metano es un primer paso crucial en su combustión para generar energía. Una vez que se rompe el primer enlace, las reacciones de oxidación secuenciales al CO_2 y al H_2O son relativamente fáciles. Una comprensión básica de la activación de los enlaces carbono-hidrogeno (C–H) en el metano es de vital importancia ya que permite evaluar la influencia de los parámetros catalíticos y del proceso en la velocidad y la eficiencia de su combustión catalítica. El

valor para la energía de disociación de un enlace C-H en una molécula de metano es de 4.0508 eV [34].

1.8 MATERIALS STUDIO

Es un entorno de modelado y simulación en el área de materiales, desarrollado por la compañía BIOVIA. Incluye módulos con métodos tales como mecánica molecular, dinámica molecular y mecánica cuántica. Está diseñado para calcular investigar y predecir, las relaciones de las estructuras atómicas y moleculares a través de sus propiedades y comportamiento. Este software se utiliza en la investigación avanzada de diversos materiales, como polímeros, nanotubos de carbono, catalizadores, metales y cerámicos.

Los módulos disponibles en este entorno son: Adsorption Locator, Amorphous Cell, Blends, Castep, Compass, Conformers, DFTB+, Discover, Dmol3, DPD, Equilibra, ForcitePlus, GULP, Kinetix, Mesodyn, Morphology, NMR Castep, ONETEP, Polymorph, QMERA, QSAR PLUS, Reflex, Sorption, Synthia y VAMP [35].

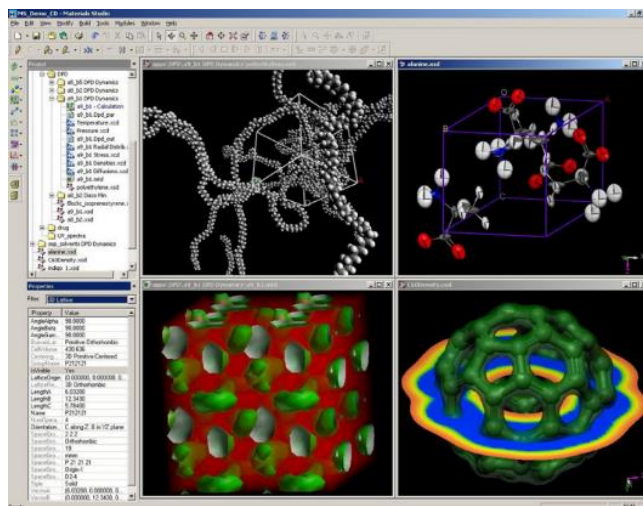


Fig. 1.8 Visualización en Materials Studio [35].

1.8.1 DMoL³

DMoL³ es un programa de modelado que utiliza la teoría de la densidad funcional (DFT) para simular procesos químicos y predecir las propiedades de los materiales de manera rápida y precisa. Debido a que DMoL³ puede predecir procesos en fase gaseosa, solución y entornos sólidos, es ampliamente aplicable a problemas de investigación en química, productos farmacéuticos, ciencia de materiales e ingeniería química, así como a física del estado sólido. Los investigadores pueden usar el programa para investigar la naturaleza y el origen de las propiedades químicas, electrónicas y estructurales de un sistema sin la necesidad de ningún aporte experimental.

DMoL³ trabaja mediante el uso de funciones numéricas en una cuadrícula centrada en el átomo como su base atómica. Las funciones de base atómica se obtienen al resolver las ecuaciones DFT para átomos individuales y, por lo tanto, son bastante precisas. La densidad electrónica en DMoL³ se amplía en términos de densidades parciales multipolares y centradas en el átomo. Esto proporciona una representación compacta pero altamente precisa de la densidad, y permite una buena escala con el tamaño del sistema en crecimiento.

Los elementos de la matriz hamiltoniana se calculan utilizando un algoritmo de integración numérica que también se escala linealmente. Los algoritmos en DMoL³ permiten una paralelización muy eficiente del procedimiento de integración numérica. Las optimizaciones de geometría y estado de transición se realizan utilizando coordenadas internas deslocalizadas, tanto para los cálculos moleculares como cálculos periódicos. Esto incluye la capacidad de imponer restricciones de geometría cartesiana mientras se realiza la optimización en coordenadas internas [36].

1.8.2 ADSORPTION LOCATOR

Adsorption Locator es un módulo de Materials Studio que, a través de cálculos Monte Carlo localiza los sitios de adsorción de menor energía en un sistema de adsorbato y

adsorbente utilizando el algoritmo de “enfriamiento simulado” en el que se disminuye la temperatura en gradientes pequeños. Este programa permite especificar la calidad con la que se van a efectuar los cálculos y el tipo de interacciones electrostáticas que se van a utilizar. Al terminar los cálculos efectuados, Adsorption Locator entrega las configuraciones y sitios más estables para llevar a cabo el proceso de adsorción, de esta forma revela las áreas químicas más significativas, el conocimiento de estas zonas puede facilitar el cálculo de rutas catalíticas para ciertas reacciones [37].

1.8.3 CASTEP

CASTEP es un programa que sirve para calcular las propiedades de los materiales utilizando principios básicos de mecánica cuántica. Usando la teoría del funcional de la densidad, puede simular una amplia gama de las propiedades de materiales que incluyen: energía, estructura a nivel atómico, propiedades de vibración, propiedades de respuesta electrónica, etc. En particular, tiene una amplia gama de características espectroscópicas que se vinculan directamente al experimento, como espectroscopia infrarroja y Raman, RMN y espectros de nivel central.

Cuenta con dos funciones principales, cálculo y análisis dentro de la función de cálculo podemos encontrar; energía, optimización geométrica, dinámicas, constantes elásticas, búsqueda de estados de transición, confirmación de estados de transición. Dentro de estas opciones existe la posibilidad de calcular propiedades como, estructura de bandas, densidad de estados, diferencia de densidad electrónica, orbitales, análisis poblacional, función de localización electrónica, entre otras. Para realizar este tipo de cálculos se puede elegir entre 5 calidades para los cálculos las cuales influyen directamente en el gasto computacional para realizar los cálculos. También se pueden modificar o establecer condiciones termodinámicas en las cuales se desarrollan los cálculos, a través de cálculos que relacionan la energía con la temperatura.

Este programa emplea la teoría del funcional de la densidad (DFT) a través del método de pseudopotencial de onda plana el cual utiliza una serie de consideraciones

subatómicas donde los electrones de valencia y los núcleos de los átomos son considerados de la misma forma para tratar las funciones de onda desde una vista más sencilla.

CASTEP puede realizar optimizaciones geométricas a través del algoritmo BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) que es un método iterativo para resolver problemas de optimización no lineales.

Para llevar a cabo funciones de cálculo como la búsqueda o confirmación de estados de transición se utiliza el algoritmo SCF (Self Consistent Field) al cuál se le pueden asignar un número específico de ciclos que le permitan llegar a una convergencia de valores [38].

1.8.4 FORCITE

Forcite es una herramienta de mecánica molecular avanzada que permite realizar cálculos de energía y optimizaciones de geometría de moléculas y de sistemas periódicos. Dado que Forcite se ejecuta interactivamente en Materials Studio en cualquier PC, ofrece una solución para los requisitos diarios de los investigadores que necesitan generar modelos optimizados para comparar sus energías.

Forcite calcula las energías de un solo punto y realiza la optimización de la geometría de las moléculas y los sistemas periódicos. Para sistemas periódicos, Forcite permite la optimización de los parámetros de celda de forma simultánea a la optimización de las coordenadas moleculares. Durante una optimización geométrica de una estructura de cristal, Forcite preserva la simetría definida por el grupo espacial; La estructura cristalina se optimiza con respecto a todos los grados de libertad o mediante la aplicación de restricciones rígidas del cuerpo donde las distancias relativas entre un grupo de átomos son fijas. Dado que Forcite es una herramienta de mecánica molecular, sus cálculos se basan en los campos de fuerza y los ajustes de parámetros asociados. Los cálculos de energía de Forcite pueden usar esquemas de suma basados en átomos o, en el caso de sistemas periódicos basados en el método de Ewald. Para determinar las cargas atómicas puede acceder a los esquemas del

método de equilibrio de carga y a los esquemas de cargas de Gasteiger. Para los cálculos de optimización geométrica, Forcite contiene una serie de algoritmos entre los que se encuentran: gradiente conjugado, método de fase estacionaria, algoritmos cuasi-Newton y una adaptación del método Newton-Raphson [39].

1.8.5 ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

La ecuación de Schrödinger (1) representa una de las bases en la teoría de la mecánica cuántica, su importancia es tal que se puede hacer una comparación análoga con leyes establecidas por Isaac Newton para el desarrollo de la mecánica clásica. Esta ecuación describe el comportamiento de una función de onda cuyas aplicaciones principales se dan en el campo de las partículas subatómicas. La resolución de esta ecuación depende en gran medida de las condiciones del modelo que se quiere modelar por lo que en algunos casos dicha resolución puede complicarse; los métodos de resolución modernos pueden incluir interpretaciones estadísticas para una función de onda. [29].

Las energías cinética y potencial se pueden representar a través del operador hamiltoniano que actúa sobre la función de onda. La ecuación de Schrödinger provee valores de energía cuantificados para un sistema (de ahí su importancia para la teoría cuántica), y permite el cálculo de otras propiedades de dicho sistema a través de la descripción de la función de onda. [29].

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \psi \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V \right] \quad (1)$$

1.8.5.1 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

Esta teoría, también denominada simplemente DFT por sus siglas en inglés, es una forma alternativa para la resolución de la ecuación de Schrödinger aplicada principalmente a la descripción de las características electrónicas de sistemas subatómicos, atómicos o incluso moleculares. Esta teoría representa una de las herramientas principales para el estudio de sistemas cuánticos y semi-cuánticos a través del uso de recursos computacionales.

Esta teoría se construye alrededor de la premisa de que la energía de un sistema electrónico se puede definir en términos de la densidad electrónica esto se enuncia en el Teorema de Hohenberg-Kohn, por lo que este teorema el punto de partida de cualquier discusión sobre DFT. Es el teorema básico de una serie de teoremas de existencia que aseguran que los sistemas estacionarios de muchas partículas pueden caracterizarse (completamente) por la densidad del estado fundamental y el potencial externo [40].

1.8.5.2 MÉTODO HARTREE-FOCK

El método Hartree-Fock es un método de aproximación utilizado para determinar la función de onda de sistemas cuánticos de varios cuerpos. En este método el estado fundamental de la función de onda se establece como un determinante (denominado Slater) de estados de partículas individuales. A través del método variacional, se pueden obtener ecuaciones acopladas para los orbitales de rotación, la solución de estas ecuaciones produce la función de onda Hartree-Fock y la energía del sistema.

Las simplificaciones que proporciona esta técnica pueden reducir algunos de los cálculos lo que permite que este método se pueda programar a través de cálculos ab initio, se considera un sistema ab initio cuando se asumen solo las leyes básicas y bien establecidas, la desventaja de un cálculo ab-initio dependiendo en el sistema y la propiedad bajo investigación) es que se pueden perder características importantes (por

ejemplo, una función de onda de un solo determinante no puede reproducir la función completamente correlacionada movimiento de los electrones). Por lo tanto, el enfoque ab-initio no se caracteriza por la ausencia de aproximaciones, sino más bien por el hecho de que las aproximaciones no introducen parámetros físicos ajustables [41].

Al utilizar este método en el programa CASTEP las ecuaciones se resuelven de forma iterativa, aunque el algoritmo de iteración utilizado no siempre converge. La forma en que se denomina este método en CASTEP es: "SCF" o Self Consistent Field a través de la ventana SCF podemos ajustar la tolerancia de convergencia del método y el número máximo de ciclos de iteración.

1.8.5.3 MÉTODOS LST Y QST

Los métodos LST (Linear Synchronous Transit) y QST (Quadratic Synchronous Transit) son algoritmos utilizados principalmente de forma computacional en la búsqueda de estados de transición de una reacción química. Los métodos PES (Potential Energy Surface) y MEP (Minimum Energy Path), son algoritmos que a través de un muestreo de energía potencial y el diseño de una ruta de energía mínima conectan los productos y los reactantes de una reacción, si bien es cierto que estos métodos son conceptualmente más sencillos en la búsqueda de estados de transición, no son muy útiles en sistemas con muchos grados de libertad, sin embargo, de forma independiente el método MEP es utilizado para confirmar la conexión entre reactivos, estados de transición (previamente encontrados por métodos LST y QST) y productos.

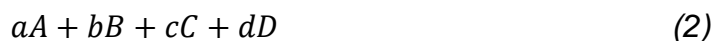
En el método LST se realizan interpolaciones lineales entre los reactivos y los productos para obtener estructuras de las cuales se realizan varios cálculos para un punto de energía. Después de tener una estructura de máxima energía se realiza un refinamiento en forma perpendicular a la ruta LST. El método QST parte del último refinamiento de la ruta LST y proporciona una estimación más precisa para la geometría establecida para un estado de transición [42].

1.9 ENTALPÍAS NORMALES

1.9.1 ENTALPÍA NORMAL DE REACCIÓN

El valor de entalpía durante una reacción es variable de acuerdo con las características de presión y temperatura en las que se está llevando a cabo. Es por ello que se definieron condiciones estándar. Las condiciones estándar termoquímicas son 298 K y 1atm de presión. Es necesario considerar que la denominación de entalpía normal de reacción o entalpía estándar se recibe cuando las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción son las condiciones estándar antes mencionadas, la representación de la entalpía normal de reacción es ΔH_T° y sus unidades son kJ o kJ/mol.

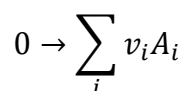
En la reacción:



La variación de entalpía normal se definiría como:

$$\Delta H_T^\circ = cH_{m,T}^\circ(C) + dH_{m,T}^\circ(D) - aH_{m,T}^\circ(A) - bH_{m,T}^\circ(B) \quad (3)$$

De esta forma para la reacción general:



Se tiene:

$$\Delta H_T^\circ = \sum_i v_i H_{m,T}^\circ \quad (4)$$

1.9.2 ENTALPÍA NORMAL DE FORMACIÓN

Es la energía necesaria para el proceso de formación de un mol de una sustancia a partir de los elementos por separado a temperatura de 298 K y 1 atm de presión.

Para poder encontrar el gradiente de la entalpía normal de reacción es necesario considerar las entalpías de formación de cada uno de los reactivos y los productos en condiciones de temperatura y presión estándar. El gradiente de entalpía normal de reacción se obtiene calculando la diferencia entre la sumatoria de las entalpías normales de formación de los productos y la sumatoria de las entalpías normales de formación de los reactivos. Al tratarse de operaciones de adición y sustracción es necesario saber que las unidades para entalpías normales de formación son (kJ/mol) [43].

II. METODOLOGÍA

A continuación, se presenta un diagrama de flujo (Figura 2.0) que describe la metodología general empleada para llevar a cabo la experimentación pertinente que determinó los resultados de esta investigación.

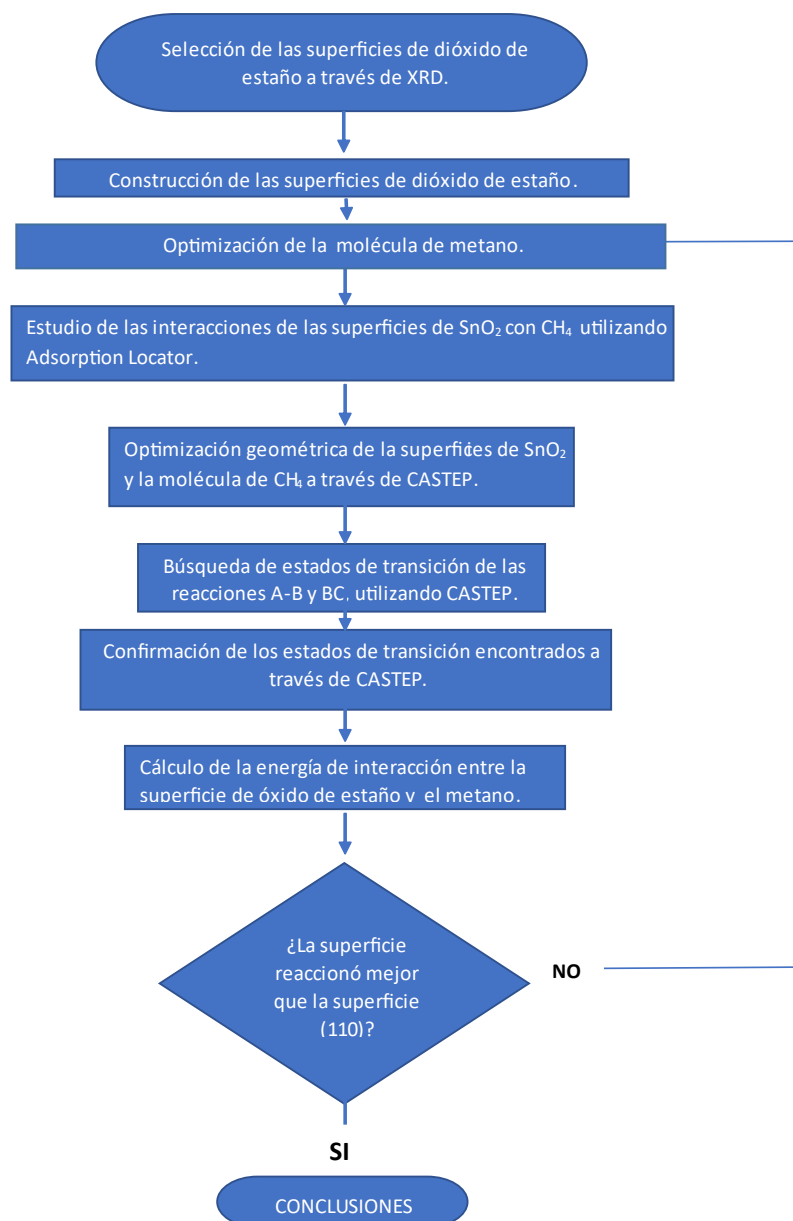


Figura 2.0 Diagrama de flujo, metodología.

2.1 SELECCIÓN DE LA SUPERFICIES DE SnO₂

Se seleccionaron las superficies de óxido de estaño a partir de un diagrama de difracción de rayos X considerando los picos de mayor intensidad (Figura 2.1), esta consideración es importante ya que un pico de gran intensidad implica una conglomeración de átomos alta lo que a su vez implica que existan mayores interacciones entre los átomos mencionados con la molécula de metano. De esta forma los planos seleccionados son: (101), (211) y (200). El plano (110) es el plano con mayor intensidad y este es el átomo que se tomará como referencia para el análisis de los resultados utilizando trabajos previos mencionados en el estado del arte.

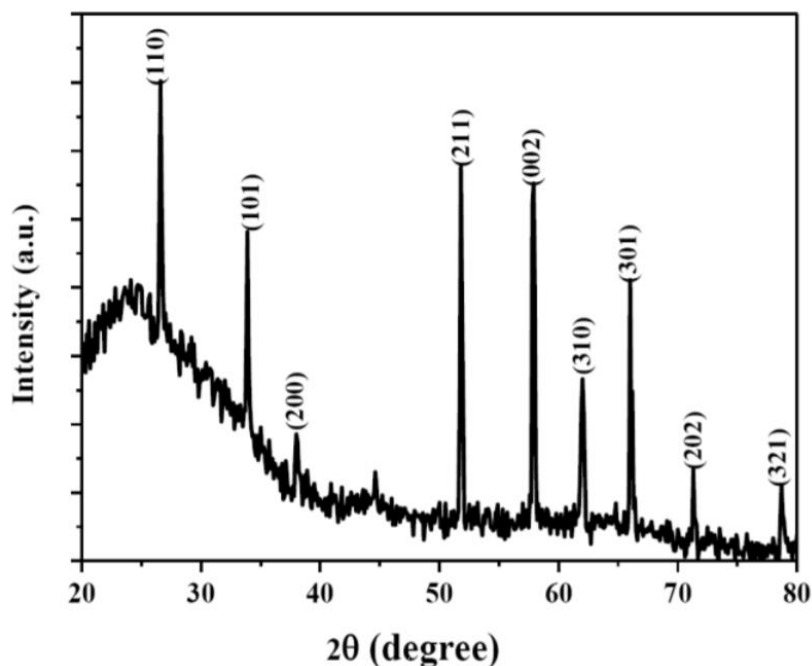


Figura 2.1 Diagrama de Difracción de rayos X del SnO₂ [44]

2.2 CONSTRUCCIÓN DE LA SUPERFICIES DE SnO₂

Para la construcción de las superficies seleccionadas en la interfaz de Materials Studio se genera un nuevo documento 3D y se importa una celda de SnO₂ de los archivos predeterminados por el programa, posteriormente a través de la función “Cleave Surface” se crea un cristal que crece a partir de la orientación cristalográfica deseada; en la parte superior de la superficie se crea una celda de vacío a través de la función “Build Vacuum Slab” en la figura 2.2.1 se muestra el resultado de esta metodología de construcción para la superficie (101) de SnO₂, esta celda debe ser lo suficientemente grande para que puedan realizarse las interacciones con el metano.

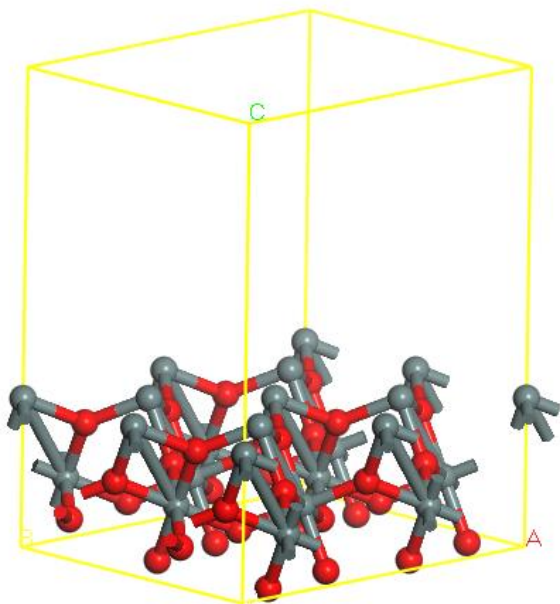


Figura 2.2.1 Celda de la superficie (101) de SnO₂

Para poder llevar a cabo funciones de optimización es necesario fijar átomos inferiores de la celda, esto con la finalidad de reducir los grados de libertad durante los movimientos de optimización y de esta forma, “la relajación” de la celda solamente se realice en los átomos superficiales. En la figura 2.2.2 se puede observar de color rojo los átomos de la superficie fijados mientras que los átomos libres al movimiento se presentan de color gris.

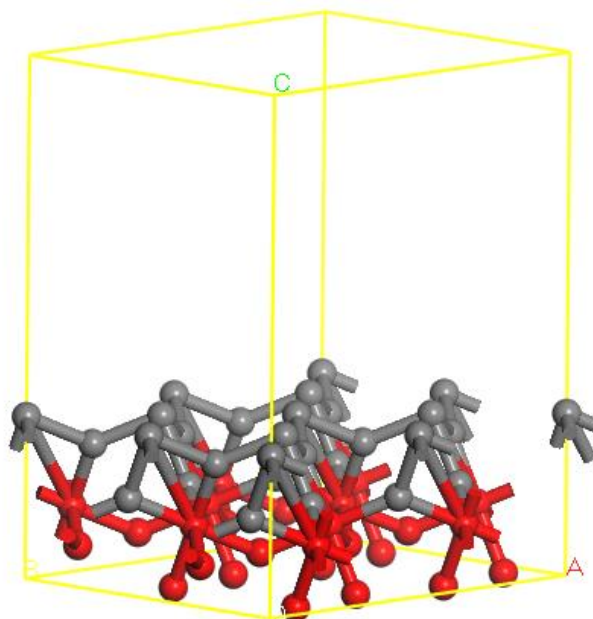


Figura 2.2.2 Fijación de los átomos de la superficie (101) de SnO₂

2.3 FORCITE Y ADSORPTION LOCATOR

En el siguiente diagrama de flujo (Figura 2.3.1) se ilustra de forma general cuáles fueron los pasos metodológicos utilizados para obtener los resultados que permitieron analizar y comparar las energías de adsorción de las moléculas de metano, agua, oxígeno y nitrógeno en las superficies de dióxido de estaño.

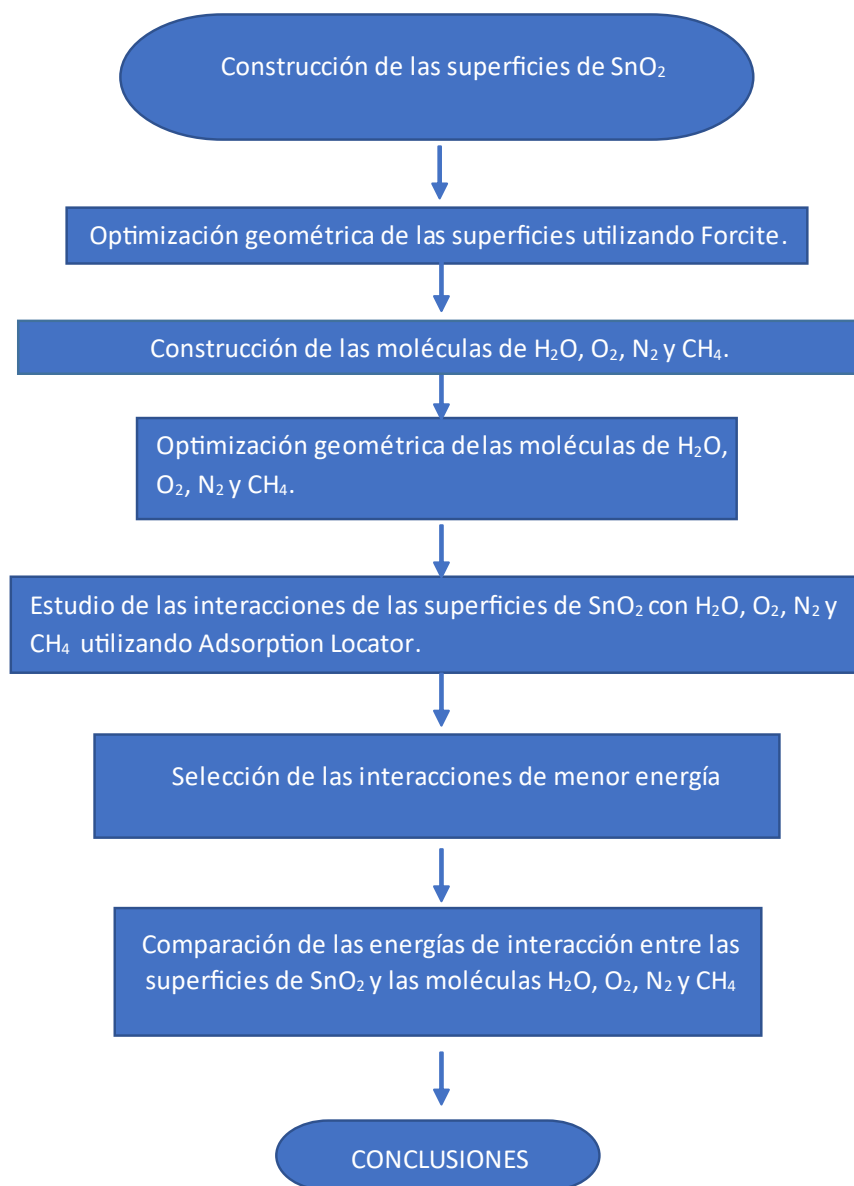


Figura 2.3.1 Diagrama de flujo Forcite y Adsorption Locator.

Las moléculas de metano, agua, nitrógeno, oxígeno y las superficies de dióxido de estaño fueron optimizadas a través del módulo Forcite utilizando COMPASS II como campo de fuerza, una calidad ultrafina y fuerzas electrostáticas e intermoleculares basadas en el átomo.

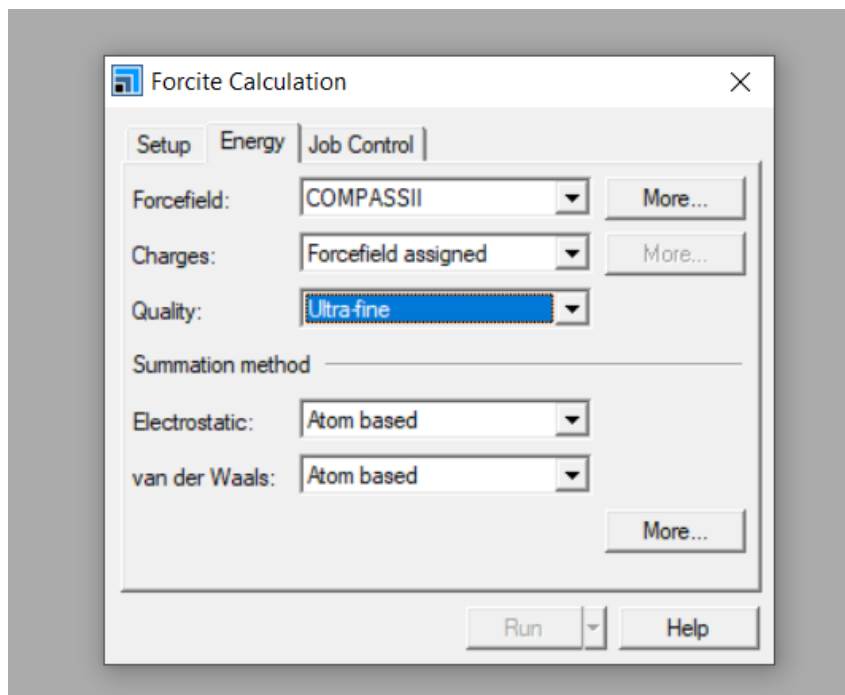


Figura 2.3.2 Parámetros energéticos de Forcite para optimización geométrica.

Posteriormente a través del módulo Adsorption Locator se realizó un estudio de adsorción entre las moléculas antes mencionadas y cada una de las superficies de dióxido de estaño, esto con la finalidad de encontrar los sitios con mayor posibilidad de adsorción.

Para establecer los parámetros de adsorción se utilizó una calidad ultrafina y se selecciona como adsorbato a la molécula que va a interactuar con la superficie de SnO₂. El estudio de adsorción fue elaborado utilizando "COMPASS II" como campo de fuerza, el método "Ewald" para interacciones electrostáticas, una distancia máxima de

adsorción de 5 Å y 100kcal/mol como límite del rango de energía para las configuraciones calculadas.

La localización de los átomos de la superficie de SnO₂ se realiza de forma manual tomando en cuenta los átomos que se encuentran en la capa superior. En la Figura 2.3.2 se ejemplifica parte de este proceso. Las propiedades marcadas para este proceso de localización fueron: configuraciones de energía más baja y distribución energética.

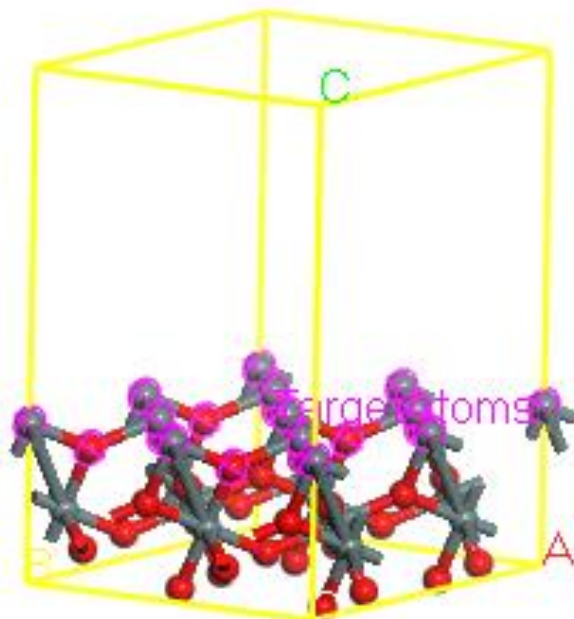
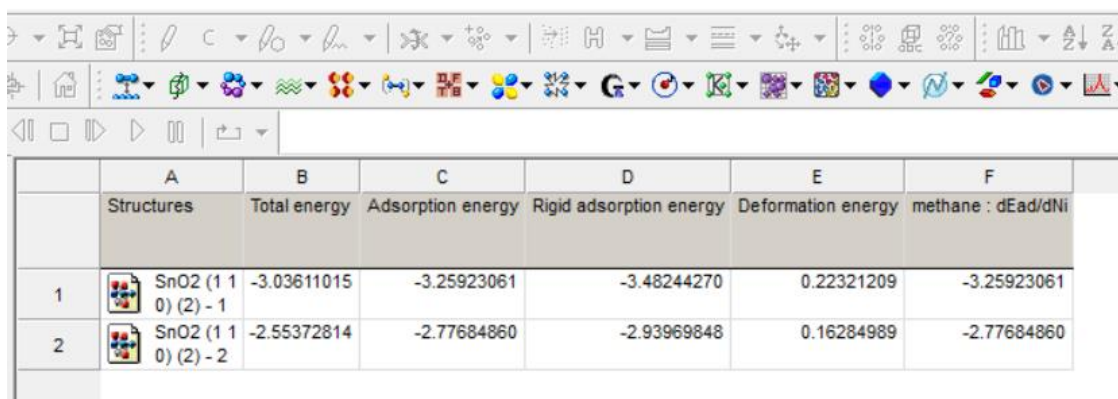


Figura 2.3.3 Átomos objetivo para la localización de sitios de adsorción en la superficie (101) de SnO₂.

Al finalizar el estudio de adsorción se obtuvieron celdas que contienen la superficie de dióxido de estaño y la molécula que se utilizó para cada uno de los estudios, dichas celdas mantienen la molécula localizada en el sitio con mayor posibilidad de adsorción. Los resultados también muestran las estructuras de menor energía, su energía total, su energía de adsorción, su energía de adsorción rígida y la energía de deformación en la figura 2.3.3 se muestran las estructuras con menor energía para la interacción entre la superficie (110) y la molécula de metano de las cuales se seleccionó solamente la de menor energía para la continuación del estudio, que fueron las energías que se utilizaron para la comparación de la adsorción de las moléculas de agua, nitrógeno, oxígeno y metano.

Para la selección de las celdas que contienen las estructuras de metano, se tomaron las estructuras con la menor energía posible, estas fueron las celdas con las cuales se continuó el proceso para realizar una nueva optimización geométrica utilizando CASTEP.





	A	B	C	D	E	F
	Structures	Total energy	Adsorption energy	Rigid adsorption energy	Deformation energy	methane : dEad/dNi
1	 SnO2 (1 1 0) (2) - 1	-3.03611015	-3.25923061	-3.48244270	0.22321209	-3.25923061
2	 SnO2 (1 1 0) (2) - 2	-2.55372814	-2.77684860	-2.93969848	0.16284989	-2.77684860

Figura 2.3.4 Estructuras de menor energía de adsorción para CH₄ sobre la superficie (110) de SnO₂.

2.4 CASTEP

El diagrama que se muestra a continuación (Figura 2.4.3) representa los módulos o pasos necesarios para llevar a cabo la búsqueda y confirmación de los estados de transición de las reacciones producidas entre la molécula de metano y las superficies de dióxido de estaño.

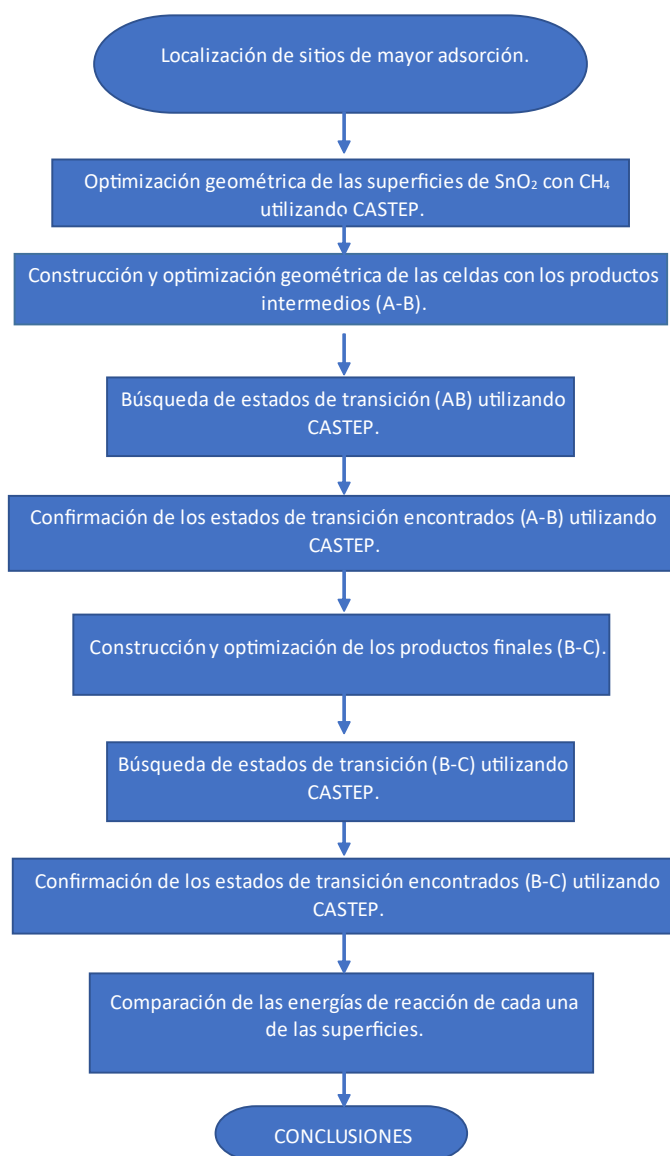


Figura 2.4.1 Diagrama de flujo CASTEP.

2.4.1 CASTEP: OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA

El número de átomos utilizados durante el estudio fue establecido considerando los recursos computacionales requeridos para estudios realizados en CASTEP. Las características y parámetros de las superficies de dióxido de estaño siguen el concepto de “semilla” utilizando el espacio necesario para evitar interacciones electrónicas entre las moléculas de metano considerando una estructura periódica.

La optimización geométrica se realizó utilizando el módulo CASTEP a través de la aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew -Burke- Ernzerhof con una tolerancia de convergencia de energía 2.0×10^{-5} eV/átomo, un desplazamiento máximo de 0.002 \AA y un número de iteraciones máximo de 2500 usando el algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) para problemas de optimización no lineales. Para el método de campo autoconsistente (SCF) se utilizó una tolerancia de 2.0×10^{-6} eV/átomo, un número máximo de ciclos de 2500 y un “smearing” de 0.043087 eV, en la figura 2.4.1 se puede observar la forma en la que se establecen los parámetros anteriores en la interfaz de CASTEP.

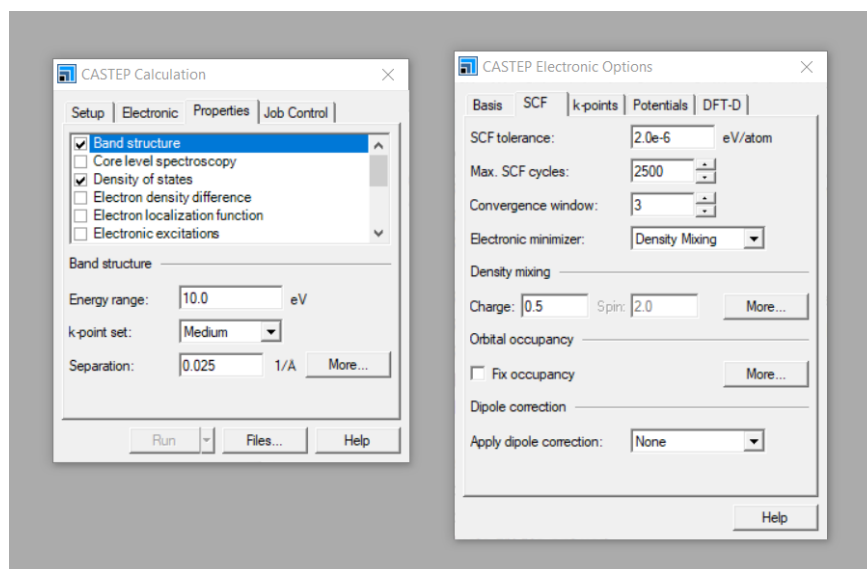
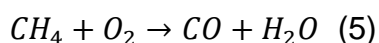


Figura 2.4.2 Parámetros de optimización geométrica en CASTEP.

2.4.2 CASTEP: BÚSQUEDA DE ESTADOS DE TRANSICIÓN

Al terminar las optimizaciones geométricas se establecieron los elementos para una combustión parcial dividida en dos puntos clasificados por la adsorción (A-B) de los reactantes y la desorción de los productos (B-C), cabe destacar que cada una de las celdas involucradas en las fases de la reacción fueron optimizadas.

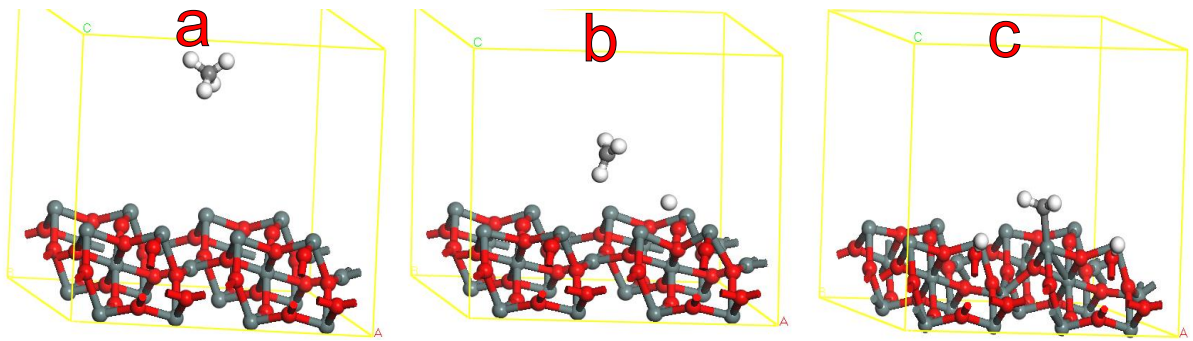
A través del módulo CASTEP se estableció como tarea la búsqueda de estados de transición a través del protocolo LST/QST (Linear and quadratic synchronous transit method) con un criterio de convergencia RMS de 0.5 eV/átomo, un número máximo de 5 pasos QST, un pseudopotencial ultrasuave, una tolerancia de convergencia de 2×10^{-5} eV/átomo, una fuerza máxima de 0.05 eV/Å y un desplazamiento máximo de 0.004 Å. El número de iteraciones, ciclos SFC y los métodos y algoritmos de solución se establecen de la misma forma que en la optimización geométrica antes mencionada. La reacción química propuesta para la búsqueda de estados de transición es una combustión parcial de metano mostrados en la ecuación 5.



Dicha búsqueda tiene como finalidad analizar rutas que conecten los reactantes y los productos de la reacción encontrando un estado de transición. En este caso se encontraron dos estados de transición por cada superficie de dióxido de estaño uno para la adsorción del metano y otro para la desorción de monóxido de carbono y agua.

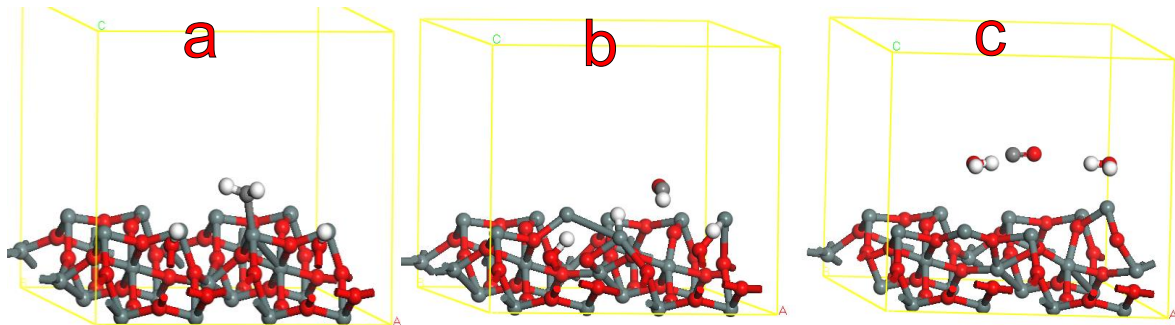
En el inciso a de la figura 2.4.2 se muestra forma de ejemplo el proceso de reacción (A-B) de la considerando los reactivos (a), su estado de transición (b) y los productos intermedios. Mientras que en el inciso b se muestra el proceso de reacción (B-C) considerando los productos intermedios (a), su estado de transición (b) y los productos finales (c).

211AB



a) Proceso de reacción (A-B) de la superficie (211) de SnO₂.

211BC



b) Proceso de reacción (B-C) de la superficie (211) de SnO₂.

Figura 2.4.3 Proceso de reacción de la superficie (211) de SnO₂ interactuando con CH₄.

2.4.3 CASTEP: CONFIRMACIÓN DE ESTADOS DE TRANSICIÓN

Para verificar los estados de transición encontrados se llevó a cabo el estudio “TS Confirmation” utilizando el módulo CASTEP; este estudio tiene como finalidad verificar una conexión entre reactantes, productos y el estado de transición encontrado, a través de este estudio se generan diferentes rutas que conectan los tres puntos antes mencionados. El estudio se llevó a cabo utilizando como parámetros de convergencia una energía de 2.0×10^{-5} eV/atom, 0.1 eV/Å como fuerza máxima y 0.005 Å como desplazamiento máximo. Para los parámetros electrónicos se utilizó el tratamiento Koelling-Harmon y el pseudopotencial OTFG (On the fly generation).

III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ADSORPTION LOCATOR

A través del módulo “adsorption locator” del programa Materials Studio se realizó un estudio para encontrar los sitios activos de mayor adsorción en las superficies de SnO₂ (101), (110), (211) y (200) las sustancias que se utilizaron durante el estudio fueron: metano (CH₄), oxígeno (O₂), nitrógeno (N₂) y agua (H₂O). El metano es el gas de interés y los demás gases se consideraron ya que son las sustancias más abundantes en la atmósfera, lo que significa que al aplicar el SnO₂ como material en un sensor de CH₄ la superficie estará en contacto con estas sustancias. Los resultados obtenidos se muestran por superficie en las siguientes tablas:

SUPERFICIE (101)

En la Tabla 3.1.1 se observan las energías de interacción entre la superficie (101) y las moléculas de agua, nitrógeno y oxígeno. Esta tabla ilustra las energías totales para concluir que el agua es la molécula con la que existe una menor energía de interacción incluso comparando el valor de la energía total con el de otras superficies interactuando con el agua, en este caso la superficie (101) presenta una mejor respuesta de interacción con la molécula de agua en comparación superficies (110),(200), y (211) por lo que la humedad en la atmósfera es un factor determinante cuando se utilice la superficie (101) en un sensor de gases.

Tabla 3.1.1 Energías de adsorción, superficie (101).

ENERGÍA (kcal/mol)	NITROGENO (N ₂)	AGUA (H ₂ O)	OXÍGENO (O ₂)
Energía total	-2.39253066	-84.70336480	-2.29397205
E. de adsorción	-2.39253066	-84.70337884	-2.29397205
E. de adsorción rígida	-2.39253326	-96.30938747	-2.29397963
E. de deformación	2.595447e-006	11.60600863	7.573830e-006

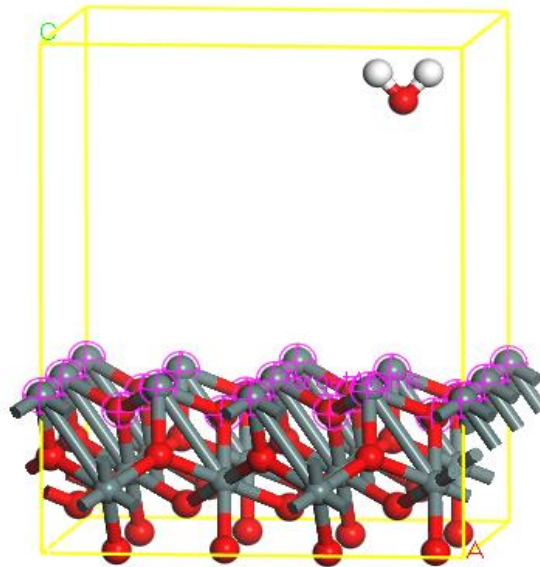


Figura 3.1.1 Configuración de menor energía entre la molécula de H₂O y la superficie (101).

SUPERFICIE (110)

En la Tabla 3.1.2 se muestran las energías de interacción entre la superficie (110) y las moléculas de agua, nitrógeno y oxígeno. Esta tabla muestra que los valores de energía total para la molécula de agua son mucho menores que los valores de interacción del nitrógeno y el oxígeno, teniendo una diferencia de más de 90 kcal/mol en la energía de interacción entre agua y la superficie (101). Por otra parte, si observamos los valores de la energía total de interacción de las superficies (110) y (211) con el nitrógeno se nota que son prácticamente iguales y menores a los valores que se presentan en las superficies (101) y (200).

Tabla 3.1.2. Energías de adsorción, superficie (110).

ENERGÍA (kcal/mol)	NITROGENO (N ₂)	AGUA (H ₂ O)	OXÍGENO (O ₂)
Energía total	-2.97608461	-44.07106908	-2.88988660
E. de adsorción	-2.97608461	-44.07108313	-2.88988660
E. de adsorción rígida	-2.97608472	-46.88596872	-2.88988722
E. de deformación	1.074669e-007	2.81488559	6.150484e-007

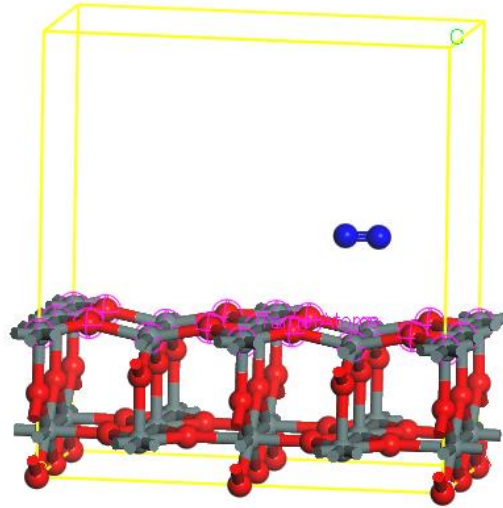


Figura 3.1.2 Configuración de menor energía entre la molécula de N₂ y la superficie (110).

SUPERFICIE (200)

En la Tabla 3.1.3 se reflejan las energías de interacción entre la superficie (200) y las moléculas de agua, nitrógeno y oxígeno. Esta superficie no presenta ningún valor de interacción inferior con ninguna de las moléculas si la comparamos con las superficies (101), (110) y (211).

Tabla 3.1.3 Energías de adsorción, superficie (200).

ENERGÍA (kcal/mol)	NITROGENO (N ₂)	AGUA (H ₂ O)	OXÍGENO (O ₂)
Energía total	-2.85721314	-47.49249538	-2.74646961
E. de adsorción	-2.85721314	-47.49250942	-2.74646962
E. de adsorción rígida	-2.85721703	-50.47682968	-2.74647560
E. de deformación	3.888938e-006	2.98432026	5.983893e-006

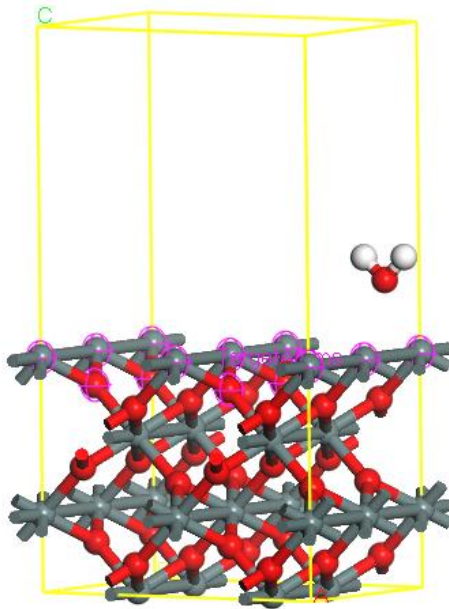


Figura 3.1.3 Configuración de menor energía entre la molécula de H₂O y la superficie (200).

SUPERFICIE (211)

En la Tabla 3.1.4 se indican las energías de interacción entre la superficie (211) y las moléculas de agua, nitrógeno y oxígeno. En esta superficie se aprecia el menor valor de interacción con la molécula de oxígeno y como se había mencionado anteriormente también presenta el menor valor de energía para la molécula de nitrógeno junto con la superficie (110).

Los resultados muestran una diferencia considerable entre sustancias considerando las energías de adsorción del agua en todas las superficies ya que la diferencia entre energías de adsorción del nitrógeno y el oxígeno es de decimales (kcal/mol) y la diferencia con el agua es de decenas. Por otra parte, comparando las energías obtenidas por superficies se puede apreciar que las superficies (110) y (211) son las más aptas (las de menor energía) a la adsorción de nitrógeno, la superficie (211) es la más apta para el oxígeno y la superficie (101) para el agua.

Tabla 3.1.4. Energías de adsorción, superficie (211).

ENERGÍA (kcal/mol)	NITROGENO (N ₂)	AGUA (H ₂ O)	OXÍGENO (O ₂)
Energía total	-2.97584930	-56.05095781	-2.92768976
E. de adsorción	-2.97584930	-56.05097185	-2.92768976
E. de adsorción rígida	-2.97584955	-60.01216410	-2.92769317
E. de deformación	2.519360e-007	3.96119225	3.409207e-006

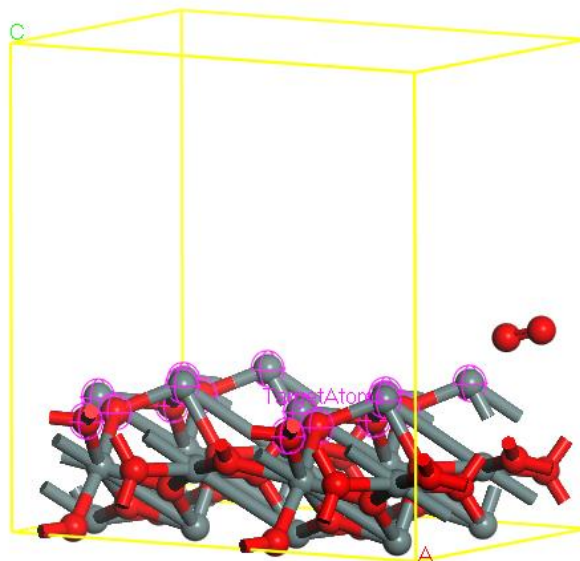


Figura 3.1.4 Configuración de menor energía entre la molécula de O₂ y la superficie (211).

En la tabla 3.1.5 se muestran las energías de adsorción de las superficies de SnO₂ en interacción con el metano los resultados muestran que bajo esta metodología la superficie (101) es la más apta para la adsorción de CH₄, por su parte la menos favorable para dicha adsorción es la superficie (200). Tomando en cuenta los valores de adsorción de la superficie (101) para el nitrógeno, oxígeno y agua, hay que considerar que si se utiliza esta superficie para la fabricación de un sensor de metano las condiciones atmosféricas deben de ser de humedad muy baja o prácticamente nula ya que la energía de adsorción de agua para la superficie (101) en valor absoluto es de 80.9549 teniendo -84.7033 kcal/mol para el agua y -3.7484 kcal/mol para la interacción con el metano.

Tabla 3.1.5 Energías de adsorción para CH₄ con las superficies de SnO₂.

ENERGÍA (kcal/mol)	SnO ₂ (110)	SnO ₂ (101)	SnO ₂ (200)	SnO ₂ (211)
Energía total	-3.03611015	-3.32845162	-2.44247986	-2.76899683
E. de adsorción	-3.25923061	-3.74843317	-2.86246141	-2.99211729
E. de adsorción rígida	-3.48244270	-4.10204251	-2.82740287	-3.28156627
E. de deformación	0.22321209	0.35360934	-0.03505853	0.28944897

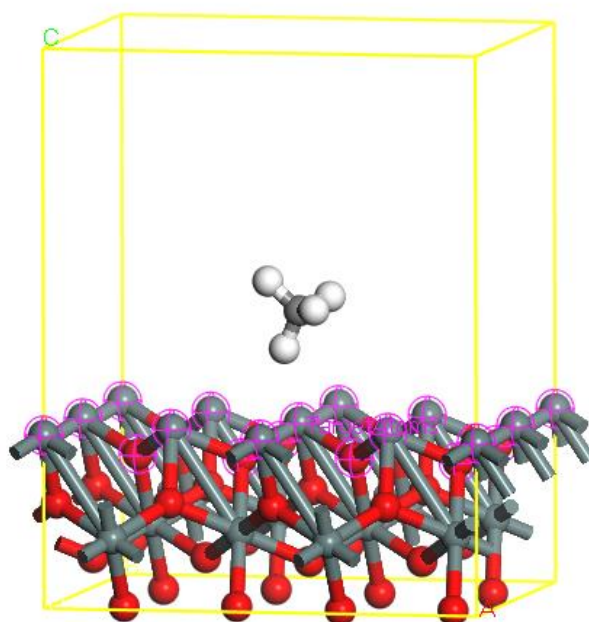


Figura 3.1.5 Configuración de menor energía entre la molécula de CH₄ y la superficie (101).

3.2 CASTEP

Los resultados de Adsorption Locator además de entregar energías de adsorción localizaron los sitios de adsorción de menor energía, dichos sitios fueron utilizados para la búsqueda de estados de transición. Como se mencionó en la metodología se establecieron los elementos para una combustión parcial dividida en dos puntos clasificados por la adsorción (A-B) de los reactantes y la desorción de los productos (B-C); la búsqueda de estados de transición y su confirmación se efectuaron siguiendo ese proceso obteniendo los siguientes resultados presentados con las imágenes de los reactantes, estados de transición y productos, respectivamente dispuestos de izquierda a derecha.

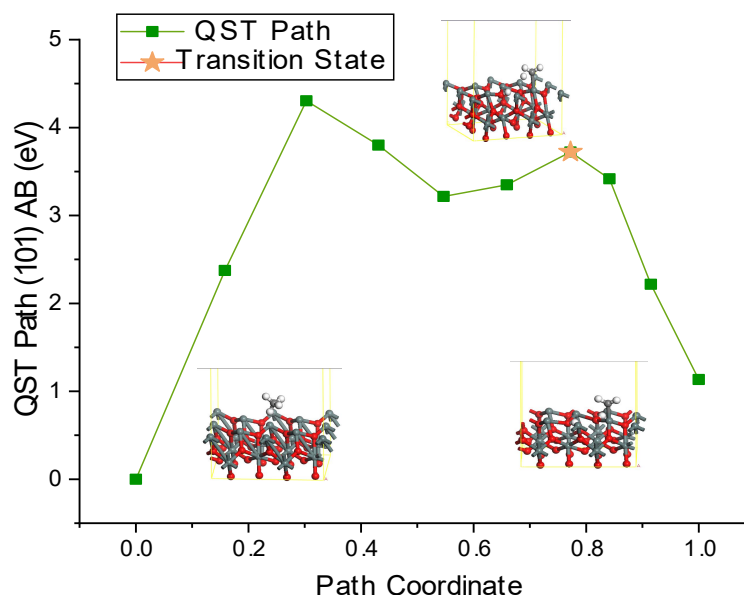


Figura 3.2.1 Ruta QST del "Transition State Confirmation" de la superficie (101)AB.

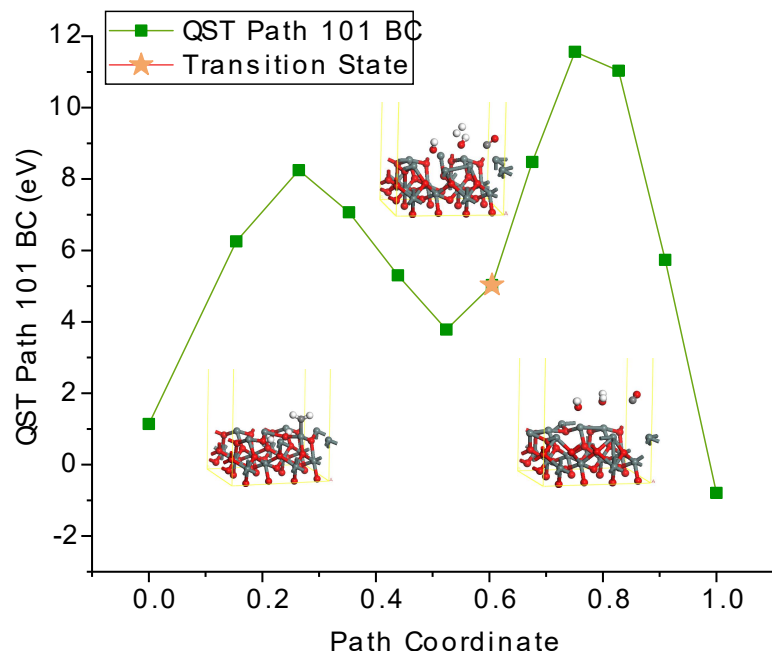


Figura 3.2.2 Ruta QST del “Transition State Confirmation” de la superficie (101)BC.

En la Figura 3.2.1 se puede observar que la diferencia de entalpías entre reactantes el estado de transición AB es de 3.7193 eV que corresponde a la energía necesaria para adsorber los átomos de la molécula de metano sobre la superficie (101) de dióxido de estaño. Por otra parte, en la Figura 3.2.2 se muestra una diferencia de entalpías entre los productos intermedios y el estado de transición BC es de 3.8874 eV que corresponde a la energía de desorción de los productos finales. La diferencia de entalpías entre los reactantes y los productos finales es de -0.8010 eV que es la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción siendo esta un proceso exotérmico.

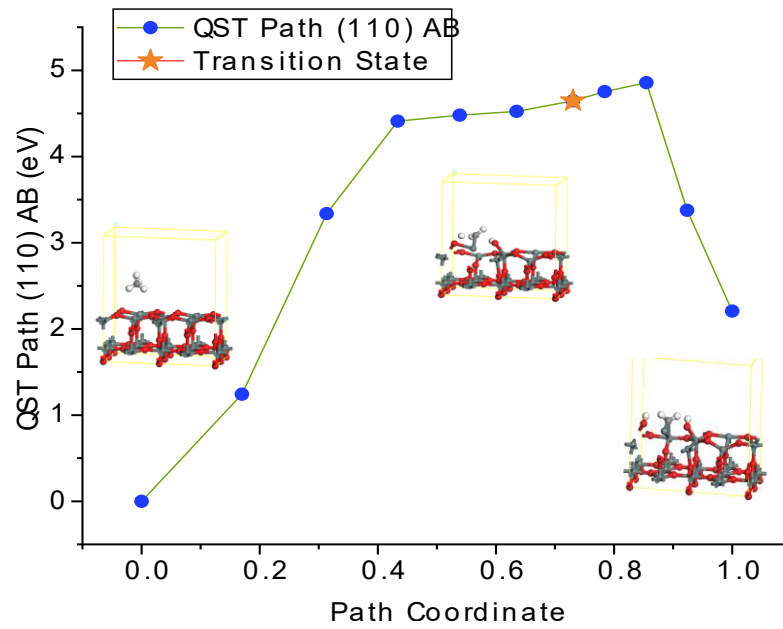


Figura 3.2.3 Ruta QST del “Transition State Confirmation” de la superficie (110)AB.

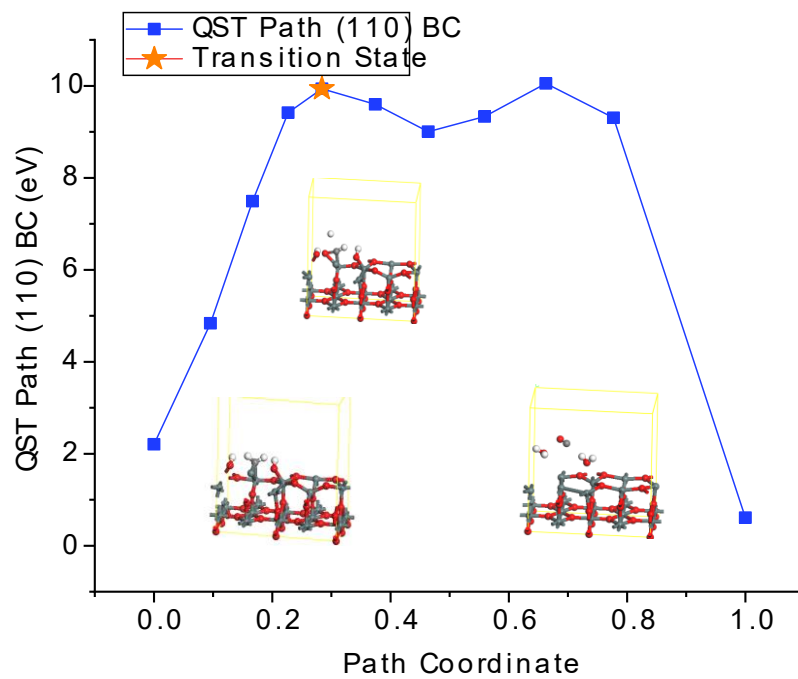


Figura 3.2.4 Ruta QST del “Transition State Confirmation” de la superficie (110)BC.

En la Figura 3.2.3 se ilustra que la diferencia de entalpías entre reactantes el estado de transición AB es de 4.6463 eV que corresponde a la energía necesaria para adsorber los átomos de la molécula de metano sobre la superficie (110) de dióxido de estaño. Por otra parte, la Figura 3.2.4 refleja una diferencia de entalpías entre los productos intermedios y el estado de transición BC es de 7.7291 eV que corresponde a la energía de desorción de los productos finales. La diferencia de entalpías entre los reactantes y los productos finales es de 0.6080 eV que es la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción siendo esta un proceso endotérmico.

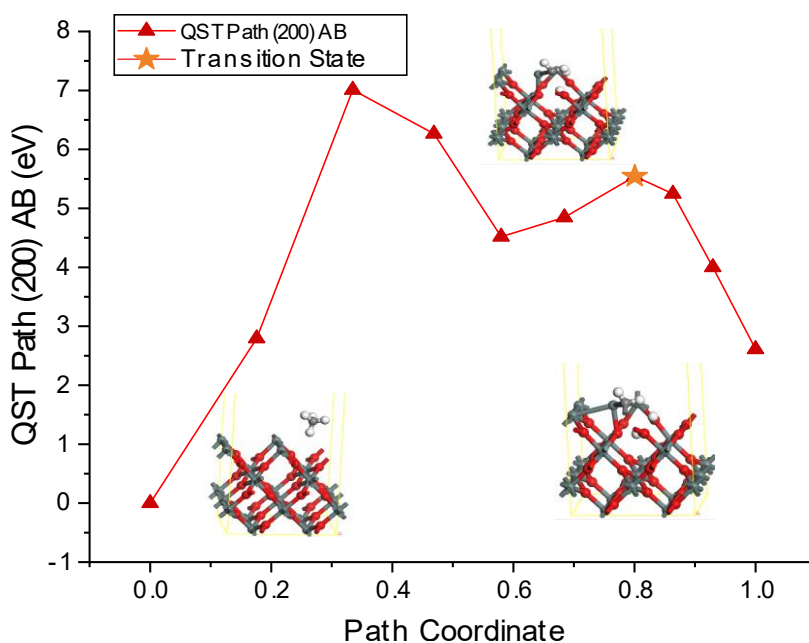


Figura 3.2.5 Ruta QST del "Transition State Confirmation" de la superficie (200)AB.

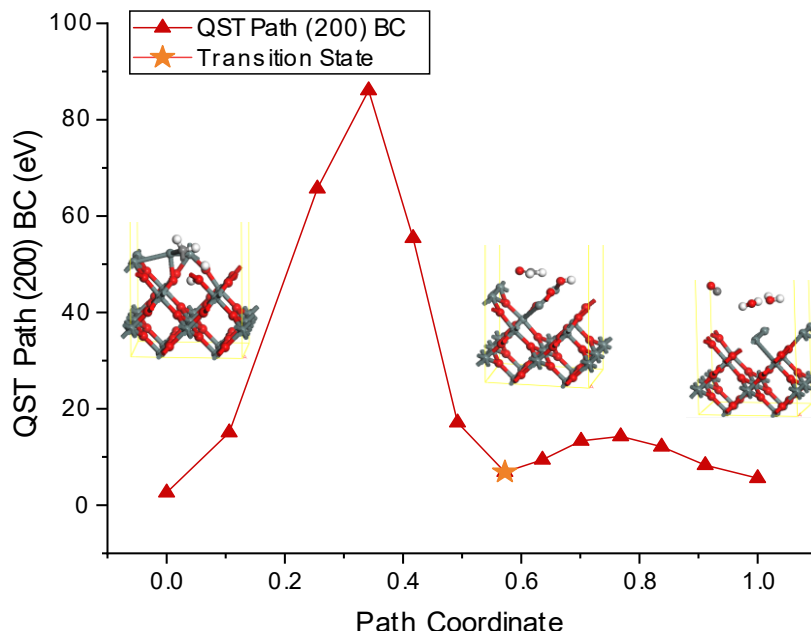


Figura 3.2.6 Ruta QST del “Transition State Confirmation” de la superficie (200)BC.

La Figura 3.2.5 muestra que la diferencia de entalpías entre reactantes el estado de transición AB es de 5.5421 eV que corresponde a la energía necesaria para adsorber los átomos de la molécula de metano sobre la superficie (200) de dióxido de estaño. Por otra parte, en la Figura 3.2.6 se ilustra una diferencia de entalpías entre los productos intermedios y el estado de transición BC es de 4.2678 eV que corresponde a la energía de desorción de los productos finales. La diferencia de entalpías entre los reactantes y los productos finales es de 5.5880 eV que es la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción siendo esta un proceso endotérmico.

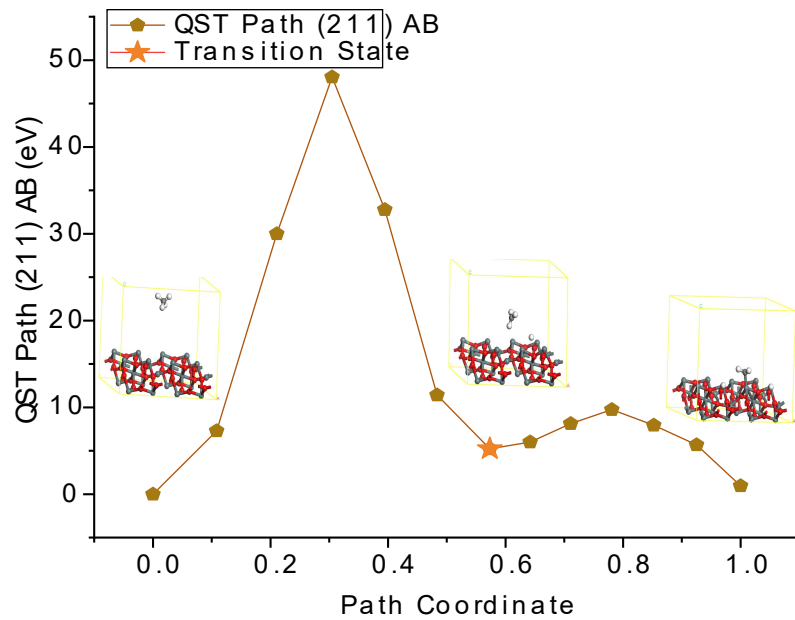


Figura 3.2.7 Ruta QST del "Transition State Confirmation" de la superficie (211) AB.

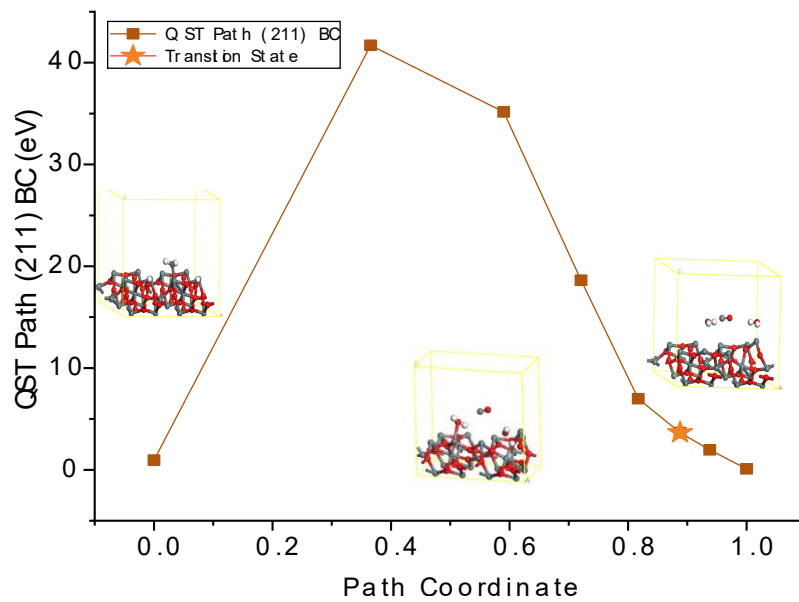


Figura 3.2.8 Ruta QST del "Transition State Confirmation" de la superficie (211)BC.

En la Figura 3.2.7 podemos observar que la diferencia de entalpías entre reactantes el estado de transición AB es de 5.2257 eV que corresponde a la energía necesaria para adsorber los átomos de la molécula de metano sobre la superficie (211) de dióxido de estaño. Por otra parte, en la Figura 3.2.8 se muestra una diferencia de entalpías entre los productos intermedios y el estado de transición BC es de 2.7061 eV que corresponde a la energía de desorción de los productos finales. La diferencia de entalpías entre los reactantes y los productos finales es de 0.0985 eV que es la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción siendo esta un proceso endotérmico.

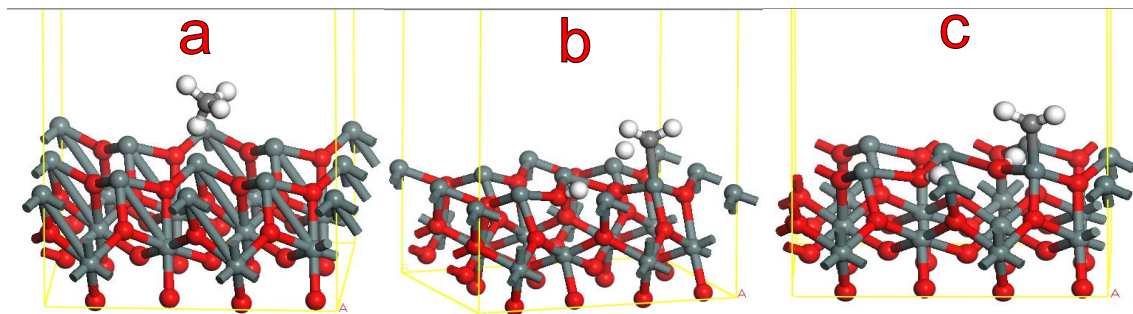
Los resultados mostrados en las figuras anteriores muestran (Figuras 3.2.1-3.2.8) la confirmación de los estados de transición llevada a cabo a partir de algoritmos QST las rutas mostradas muestran el camino en la coordenada de la reacción para llegar a un estado de transición encontrado previamente a través del "Transition State Search" en CASTEP el cuál se encarga de encontrar estados de transición a través de algoritmos LST y QST. En las mismas figuras (Figuras 3.2.1-3.2.8) se observan las energías de los reactantes (coordenada 0 de las gráficas ubicadas en la izquierda), la energía de los productos intermedios (coordenada 1 de las gráficas AB), la energía de los productos finales (coordenada 1 de las gráficas BC), la energía de los estados de transición para la reacción de adsorción y la energía de los estados de transición para la reacción de desorción. Dichos valores se presentan de forma resumida en la Tabla 3.2.1.

Tabla 3.2.1 Energías de reacción en las superficies de dióxido de estaño.

	(110)	(101)	(200)	(211)
Energía de Reactantes (eV)	-45492.9429	-47030.3052	-43557.8601	-63455.3629
Energía de Productos Intermedios (eV)	-45490.7358	-47029.1743	-43555.2491	-63454.4105
Energía de Productos Finales (eV)	-45492.3344	-47031.1063	-43552.2717	-63455.2644
Estados de Transición AB (eV)	-45488.2966	-47026.5860	-43552.3179	-63450.1373
Estados de Transición BC (eV)	-45483.0067	-47025.2869	-43550.9813	-63451.7044
Energía de Adsorción (eV)	4.6463	3.7193	5.5421	5.2257
Energía de Desorción (eV)	7.7291	3.8874	4.2678	2.7061
Energía de combustión (eV)	0.6080	-0.8010	5.5880	0.0985

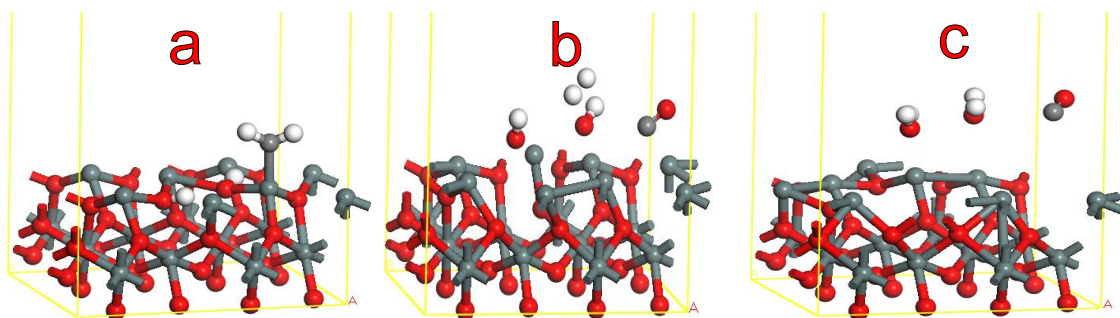
En la tabla 3.2.1 se presentan los valores de las energías involucradas en las reacciones producidas en cada una de las superficies la energía de adsorción se obtuvo calculando la diferencia entre la energía de los reactantes y el estado de transición AB, la energía de desorción se obtuvo calculando la diferencia entre los productos intermedios y el estado de transición BC por otra parte la energía de combustión se obtuvo calculando la diferencia de energía entre los reactantes y los productos finales, el proceso y los puntos de reacción se pueden identificar en la figura 3.2.9.

101AB



a) Proceso de reacción (A-B) de la superficie (101) de SnO₂.

101BC



b) Proceso de reacción (B-C) de la superficie (101) de SnO₂.

Figura 3.2.9 Proceso de reacción de la superficie (101) de SnO₂ interactuando con CH₄.

IV. CONCLUSIONES

Al analizar los valores de energía de adsorción para nitrógeno, oxígeno y agua obtenidos a través del módulo Adsorpton Locator para las superficies (101), (110), (200) y (211) se puede concluir de forma generalizada que las condiciones de humedad son inconvenientes para utilizar cualquiera de estas superficies de dióxido de estaño para su utilización en un sensor de metano, ya que las diferencias en la energía de adsorción son muy grandes para todos los casos. En la superficie (101) se tiene 3.7484 kcal/mol para metano, y -84.7033 kcal/mol con el agua, con la superficie (110) se tiene -3.2592 kcal/mol en la interacción con metano, y -44.0710 kcal/mol con el agua, en la superficie (200) se tiene -2.8624 kcal/mol para metano, y -47.4925 kcal/mol con agua; y por último en el caso de la superficie (211) se tiene -2.9921 kcal/mol con metano, y -56.0509 kcal/mol con agua.

Las superficies (200) y (211) presentarían ciertas dificultades ante una atmósfera con cantidades altas de nitrógeno u oxígeno ya que presentan valores de energía de adsorción muy similares a la energía de adsorción de metano. En el caso de la superficie (200) se tiene: -2.8624 kcal/mol con el metano -2.8572 kcal/mol con el nitrógeno y -2.7464 kcal/mol con el oxígeno. En el caso de la superficie (211) se tiene: -2.9921 kcal/mol para metano -2.9758 kcal/mol para nitrógeno y -2.9276 kcal/mol.

La superficie que presenta la mejor energía en la adsorción y desorción de metano es la orientación (101) que tiene ΔE (TSA-B -A) = 3.72 eV en la adsorción y ΔE (TSB-C-B) = 3.887 eV en la desorción. Tres superficies presentan procesos endotérmicos ((110), (200), (211)) considerando la diferencia de energía entre el punto C y A y una de ellas presenta un mecanismo exotérmico (101); los siguientes son los valores de cada superficie: ΔE_{A-C} (110) = 0.608 eV, ΔE_{A-C} (200) = 5.588 eV, ΔE_{A-C} (211) = 0.886 eV, ΔE_{A-C} (101) = -0.801 eV. Considerando los últimos valores, se puede concluir que la superficie (101) es la mejor superficie para el proceso de oxidación catalítica de metano. Los resultados del localizador de adsorción inicial coincidieron

con la selección de la mejor superficie de adsorción dando (101) como la seleccionada con una energía de adsorción de -3,74843317 kcal / mol.

Bajo las condiciones termodinámicas (smearing de 0.043087 eV) donde se realizaron los cálculos involucrados en las reacciones de adsorción (AB) y desorción (BC), los resultados obtenidos determinaron que existe una diferencia entre las energías de los estados de transición calculadas con las superficies; a partir de esto, se puede concluir que relacionándose la diferencia de energías entre productos y reactivos con la deformación que sufren las superficies; las propiedades electrónicas de los productos finales cambiarán cuando se generen vacantes, por lo que la selección de una orientación cristalográfica preferencial es un factor determinante para llevar a cabo reacciones catalíticas heterogéneas.

La diferencia entre las energías presentadas por las distintas superficies al interactuar con el metano indica que existe una relación entre el desempeño de un sensor de gas y la orientación cristalográfica a la que está expuesto el dióxido de estaño, esto abre las posibilidades de investigación para trabajos posteriores.

Para trabajos posteriores es posible utilizar las superficies (101) y (110) de SnO₂ seleccionadas a través de los resultados para poder efectuar estudios DFT que permitan analizar la adsorción de otros gases hidrocarburos como el etano (C₂H₆), el propano (C₃H₈) o el butano (C₄H₁₀).

También es posible analizar en trabajos posteriores las interacciones de las superficies (101) y (110) de SnO₂ con la molécula H₂O para obtener resultados más específicos que permitan definir de manera más completa el efecto de la humedad en los sensores que utilizan el dióxido de estaño.

De la misma forma es posible analizar a través de la búsqueda de estados de transición las interacciones de las superficies (200) y (211) de SnO₂ con las moléculas O₂ y N₂ para posibles aplicaciones en la creación de sensores de oxígeno y nitrógeno en donde se podría hacer una comparación con diferentes sitios de adsorción localizados previamente.

El dopado de materiales semiconductores ocupados en la creación de sensores de gases actualmente es una tendencia ya que se ha demostrado que la utilización de metales de transición (por ejemplo) en la impurificación de semiconductores mejora aspectos importantes en la detección de gases tales como la velocidad de reacción que es uno de los factores imprescindibles a la hora de diseñar un sensor de gas [45] [46] [47]

En este sentido es importante mencionar que sería importantes desarrollar en trabajo posterior un análisis de la interacción de las superficies (101) y (110) de SnO_2 dopadas con algún metal de transición y el CH_4 y a través de los resultados obtenidos compararlos con los resultados de este trabajo.

En general existe un abanico de posibilidades a la hora de trabajar en la detección de CH_4 ya que incluso se puede trabajar con algún otro material semiconductor como lo es el óxido de zinc (ZnO) o el dióxido de vanadio (VO_2) para analizar la efectividad de algunas de sus orientaciones cristalográficas más importantes [48] [49] [50]

V. REFERENCIAS

- [1] T. J. Conway, P. P. Tans, L. S. Waterman, K. W. Thoning, D. R. Kitzis, K. A. Masarie y N. Zhang, «Evidence for interannual variability of the carbon cycle from the National Oceanic and Atmospheric Administration/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Global Air Sampling Network,» *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 99, pp. 22831-22855, 1994.
- [2] M. S. Shaikh, P. H. Shaikh, K. Qureshi y I. Bhatti, «Green House Effect and Carbon Foot Print,» *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, pp. 120-125, 2018.
- [3] M. Jiang, K. Xu, N. Liao y H. Zhou, «DFT investigation on highly selective NO₂ sensing properties of MnPS₃,» *Applied Surface Science*, vol. 543, p. 148846, 2021.
- [4] M. A. Abdulsattar, H. H. Abed, R. H. Jabbar y N. M. Almaroof, «Effect of formaldehyde properties on SnO₂ clusters gas sensitivity: A DFT study,» *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, vol. 2021, p. 107791, 2021.
- [5] N. Zhang, Y. Fan, Y. Lu, C. Li, J. Zhou, X. Li, S. Adimi y S. Ruan, «Synthesis of au-decorated SnO₂ crystallites with exposed (221) facets and their enhanced acetylene sensing properties,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 307, p. 127629, 2020.
- [6] C. Zhang, G. Liu, X. Geng, K. Wu y M. Debliquy, «Metal oxide semiconductors with highly concentrated oxygen vacancies for gas sensing materials: A review,» *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 309, p. 112026, 2020.
- [7] S. Upadhyay, R. Mishra y P. Sahay, «Enhanced acetone response in co-precipitated WO₃ nanostructures upon indium doping,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 209, pp. 368-376, 2015.
- [8] A. Cicek, Y. Arslan, D. Trak, F. C. Okay, O. A. Kaya, N. Korozlu y B. Ulug, «Gas sensing through evanescent coupling of spoof surface acoustic waves,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 288, pp. 259-265, 2019.
- [9] J. Hodgkinson, R. Smith, W. O. Ho, J. R. Saffell y R. P. Tatam, «Non-dispersive infra-red (NDIR) measurement of carbon dioxide at 4.2µm in a compact and optically efficient sensor,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 186, pp. 580-588, 2013.
- [10] P. Sahay, «Multifunctional metal oxide nanomaterials for chemical gas sensing,» *Procedia Engineering*, vol. 215, pp. 145-151, 2017.

- [11] C. Aquino López, G. Carbajal Franco, F. Márquez Quintana y A. Ávila García, «CO Sensor based on Thin Film of ZnO Nanoparticles,» *Materials Research Society Advances*, pp. 2695-2700, 2017.
- [12] G. Carbajal-Franco y M. Marquez Quintana, «DFT path towards the characterization of the SnO₂-CH₄ gas sensing reactions,» *Materials Research Society*, vol. 2, pp. 3925-3931, 2018.
- [13] A. Caron, N. Redon, F. Thevenet, B. Hanoune y P. Coddeville, «Performances and limitations of electronic gas sensors to investigate an indoor air quality event,» *Building and Environment*, vol. 107, pp. 19-28, 2016.
- [14] A. Kumar, M. Kumar, R. Kumar, R. P. B. Singh y D. Kumar, «Numerical model for the chemical adsorption of oxygen and reducing gas molecules in presence of humidity on the surface of semiconductor metal oxide for gas sensors applications,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 90, pp. 236-244, 2019.
- [15] P. Atkins, J. De Paula y R. Friedman, «Quanta, matter and change: A molecular approach to physical chemistry,» de Computational Chemistry, New York, W.H. Freeman and Company, 2009, pp. 172-191.
- [16] S. Nasresfahani, R. Safaiee y M. Sheikhi, «A dispersion-corrected DFT insight into the structural, electronic and,» *Alloys and Compounds*, n° 757, pp. 382-392, 2018.
- [17] P. Suman, A. Felix, H. Tuller, J. Varela y M. Orlandi, «Comparative gas sensor response of SnO₂, SnO and Sn₃O₄nanobelts toNO₂and potential interferents,» *Sensors and Actuators*, n° B208, pp. 122-127, 2015.
- [18] W. Pipornpong, S. Phunnarungsi y V. Ruangpornvisuti, «DFT investigation on adsorption of di-, tri- and tetra-atomic gases on,» *Materials Chemistry and Physics*, n° 217, pp. 63-73, 2018.
- [19] H. Stotz, L. Maier, A. Boubnov, A. Gremminger, J.-D. Grunwaldt y O. Deutschmann, «Surface reaction kinetics of methane oxidation over PdO,» *Journal of Catalysis*, n° 370, pp. 152-175, 2019.
- [20] D. Xue, Y. Wang, J. Cao, G. Sun y Z. Zhang, «Improving methane gas sensing performance of flower-like SnO₂ decorated,» *Talanta*, n° 199, pp. 603-611, 2019.
- [21] O. Galán y G. Carbajal Franco, «Energy profiles by DFT methods for CO and NO catalytic adsorption over,» *Catalysis Today*, vol. 360, pp. 38-45, 2019.
- [22] G. Xu, L. Zhang, C. He, D. Ma y Z. Lu, «Adsorption and oxidation of NO on various SnO₂(1 1 0) surfaces:A density functional theory study,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 717-722, 2015.

- [23] J. D. Roberts, R. Stewart y M. C. Caserio, *Organic Chemistry*, New York: W. A. Benjamin Inc., 1971.
- [24] W. H. Brown, B. L. Iverson, E. V. Anslyn y C. S. Foote, *Organic Chemistry*, Belmont CA: CENGAGE Learning, 2014.
- [25] K. Barbalace, «EnvironmentalChemistry,» 1995. [En línea]. Available: <https://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/N.html>. [Último acceso: 11 4 2021].
- [26] G. A. Cook y C. M. Lauer, «Oxygen,» de *The Encyclopedia of the Chemical Elements*, New York, Reinhold Book Corporation, 1968, pp. 499-512.
- [27] E. John, de *Nature's Building Blocks: An A-Z guide to the elements*, Oxford, Oxford University Press, 2001, p. 297.
- [28] V. C. Edgar, «Bioquímica y Biología Molecular en línea,» Instituto de Química UNAM, 22 05 2021. [En línea]. Available: <https://web.archive.org/web/20160522121218/http://laguna.fmedic.unam.mx/~evazquez/0403/puente%20de%20hidrogeno.html>. [Último acceso: 12 04 2021].
- [29] R. Enderlein y N. J. M. Horing, *Fundamentals of semiconductor physics and devices*, Singapore: World Scientific Publishing, 1997.
- [30] S. E. De Electrónica y servicio, *Electrónica y Servicios: Equipos de tecnología básica en audio y video*, México Digital Comunicación S.A. de C.V., 2014.
- [31] J. Fierro, *Metal Oxides, chemistry and applications*, Florida USA: Taylor and Francis Group, 2006.
- [32] W. D. Callister Jr., *Fundamentals of materials science and engineering*, New York: John Wiley and sons, Inc., 2001.
- [33] L. E. Smart y E. A. Moore, *Solid State Chemistry*, Florida USA: Taylor and Francis Group LLC., 2005.
- [34] K. Narsimhan, K. Iyoki, K. Dinh y Y. Román-Leshkov, «Catalytic Oxidation of Methane into Methanol over Copper-Exchanged Zeolites with Oxygen at Low Temperature,» *ACS Central Science*, vol. 2, nº 6, p. 424–429, 2016.
- [35] Dassault Systemes Biovia, «Biovia Materials Studio,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.3dsbiovia.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/>. [Último acceso: 12 Mayo 2019].
- [36] BIOVIA Materials Studio, «Materials Studio DMoL3 datasheet,» Dassault Systemes, 2016. [En línea]. Available: <https://www.3dsbiovia.com/products/datasheets/dmol3.pdf>. [Último acceso: 7 Mayo 2019].

- [37] D. Systemes, «Biovia Materials Studio,» 2014. [En línea]. Available: <https://www.3ds.com/fileadmin/PRODUCTS-SERVICES/BIOVIA/PDF/BIOVIA-materials-studio-adsorption-locator.pdf>. [Último acceso: 26 Marzo 2021].
- [38] Accelerys, «CASTEP,» 22 Abril 2018. [En línea]. Available: <http://www.castep.org/Main/HomePage>. [Último acceso: 08 Mayo 2019].
- [39] Accelerys, «Forcite,» 2008. [En línea]. Available: http://www.3dsbiovia.com/products/datasheets/ms_forcite.pdf. [Último acceso: 08 Mayo 2019].
- [40] E. Engel y R. M. Dreizler, *Density Functional Theory An Advanced Course*, Berlin Heidelberg: Springer, 2011.
- [41] E. Engel y R. M. Dreizler, «Density Functional Theory An Advanced Course,» de *Theoretical and mathematical physics*, Springer Heidelberg, 2011, pp. 2-10.
- [42] N. Govind, M. Petersen, G. Fitzgerald, D. King-Smith y J. A. Andzelm, «A generalized synchronous transit method for transition state location,» *Computational Materials Science*, n^o 28, pp. 250-258, 2003.
- [43] I. N. Levine, *Fisicoquímica Volumen 2*, Madrid: Mc Graw Hill, 2004.
- [44] A. D. Bhagwat, S. S. Sawant, B. G. Ankamwar y C. M. Mahajan, «Synthesis of Nanostructured Tin Oxide (SnO₂) Powders and Thin Films,» *Journal Of Nano- And Electronic Physics*, vol. 7, n^o 4, p. 04037, 2015.
- [45] Y. Liu, T. Shi, Q. Si y T. Liu, «Adsorption and sensing performances of transition metal (Pd, Pt, Ag and Au) doped MoTe₂ monolayer upon NO₂: A DFT study,» *Physics Letters A*, vol. 391, p. 127117, 2021.
- [46] X. Wang y J. Wang, «Effects of Pt and Au adsorption on the gas sensing performance of SnS₂ monolayers: A DFT study,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 121, p. 105416, 2021.
- [47] M. Singla, D. Sharma y N. Jaggi, «Effect of transition metal (Cu and Pt) doping/co-doping on hydrogen gas sensing capability of graphene: A DFT study,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, pp. 16188-16201, 2021.
- [48] F. Li y H. Asadi, «DFT study of the effect of platinum on the H₂ gas sensing performance of ZnO nanotube: Explaining the experimental observations,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 309, p. 113139, 2020.
- [49] K. Xu, N. Liao, M. Zhang y W. Xue, «Selective methane sensing properties of VO₂ at different temperatures: A first principles study,» *Applied Surface Science*, vol. 536, p. 147969, 2021.

[50] M. Liangruksa, P. Sukpoonprom, A. Junkaew, W. Photaram y C. Siriwong, «Gas sensing properties of palladium-modified zinc oxide nanofilms: A DFT study,» *Applied Surface Science*, vol. 544, p. 148868, 2021.