

Simulaciones de Monte Carlo de adsorción de hidrógeno sobre superficies de níquel

Andrés R. Saravia y María Cecilia Giménez

UNC-FaMAF, UNC-IFEG, CONICET



Resumen

El hidrógeno verde es fundamental para la producción y almacenamiento de energía limpia. En este trabajo, simulamos, mediante el método de Monte Carlo, la adsorción de átomos de hidrógeno sobre una red cuadrada que representa una superficie (001) de níquel. Para el cálculo de las energías de adsorción se tuvieron en cuenta todas las configuraciones posibles con primeros y segundos vecinos en los sitios de tipo “hollow”. Estas energías se calculan con DFT y luego se utilizan en el programa de Monte Carlo.

1. Motivación

El hidrógeno verde es fundamental para la producción y almacenamiento de energía limpia y ofrece un camino para alejarse de los combustibles fósiles y la posibilidad de una economía energética más sustentable [1, 2]. La electrólisis del agua es ideal para la producción de hidrógeno a gran escala, ya que no produce ningún subproducto contaminante basado en carbono. Sin embargo, los electrocatalizadores que se requieren actualmente para la electrólisis del agua son metales nobles, lo que hace que esta opción potencial sea cara e inaccesible para aplicaciones industriales. Por lo tanto se hace necesario desarrollar electrocatalizadores abundantes en la tierra y de bajo costo. Una buena alternativa son los catalizadores basados en níquel, por su accesibilidad económica [3].

2. Modelo y simulaciones

2.1. Cálculos de primeros principios (DFT)

En el presente trabajo se utiliza el programa Quantum Espresso. El mismo es de libre acceso y emplea ondas planas y pseudopotenciales. Para el caso del Níquel, el parámetro de red utilizado fueron $a = 6.635$ y $Bohr = 3.511\text{\AA}$. En una superficie de $Ni(001)$ de dimensiones 4×4 y cuatro capas, se estudió la adsorción de un átomo de H , rodeado de diferentes cantidades de átomos de hidrógeno adsorbidos como primeros y segundos vecinos. La energía de adsorción del átomo central de la siguiente forma:

$$E_{ads} = E_{total} - E_{sup} - \frac{1}{2}E_{H_2} \quad (1)$$

siendo E_{sup} la energía de la superficie con los átomos de H vecinos, en ausencia del átomo central, E_{total} , la energía del sistema completo (superficie + H central + vecinos) y E_{H_2} la energía de una molécula de H_2 en el vacío. Para estos sistemas se utilizaron $3 \times 3 \times 1$ puntos k , y una cantidad de vacío suficiente en la dirección del eje z .

2.2. Monte Carlo Metrópolis

El método de Monte Carlo fue desarrollado por von Neumann, Ulam y Metrópolis hacia el final de la segunda guerra mundial. El nombre “Monte Carlo”, elegido debido al extenso uso de números aleatorios en los cálculos, fue puesto por Metrópolis en 1947.

Para estas simulaciones, se utilizó un matriz cuadrada, de dimensiones $M = L \times L$, donde cada componente del arreglo representa un sitio de adsorción de tipo “hollow” en una superficie (001) de níquel. Cada paso de Monte Carlo consiste en M “intentos”, donde en cada intento se selecciona al azar uno de los M sitios de la red.

Si la ocupación de un sitio seleccionado al azar es 0, significa que el sitio estaba desocupado y se intenta colocar allí un átomo de hidrógeno (ocupación 1). El cambio en el número de partículas del sistema será $\Delta N = 1$, mientras que el de la energía del sistema será $\Delta E = E_{ads}$ (donde E_{ads} es la energía de ingreso de una partícula en el sitio seleccionado, según el entorno correspondiente). Si el estado de ocupación es 1, el sitio estaba ocupado por un átomo de hidrógeno y se intenta removerlo del lugar (ocupación 0). El cambio en el número de partículas del sistema será $\Delta N = -1$, mientras que el cambio de energía del sistema será $\Delta E = -E_{ads}$. Estos M intentos se realizan una cantidad de iteraciones n_{iter} . El intento de cambio en la ocupación es aceptado con la siguiente probabilidad

$$p = \min \left[1, \exp \left(-\frac{(\Delta E - \mu \Delta N)}{k_B T} \right) \right] \quad (2)$$

siendo μ el potencial químico y T la temperatura del sistema. Estos parámetros se fijan a lo largo de cada simulación y k_B es la constante de Boltzmann que rige en todas las simulaciones.

3. Resultados

Tomando temperaturas T desde 100K hasta 1000K, potenciales eléctricos μ entre -1.00 y -0.25 , e iterando $n_{iter} = 100$ veces cada uno de los $M = 300 \times 300 = 90000$ intentos ($L = 300$), la simulación demoró cerca de tres horas (10939 segundos).

Denominaciones	E_{ads}	Interacción lateral
v0c00c (0 vecinos)	-0.6460	—
v1c01c (1 primer vecino)	-0.6527	-0.0067
v1c00c (1 segundo vecino)	-0.6557	-0.0097
v2c02c (2 primeros vecinos)	-0.6585	-0.0062
v2c00c (2 segundos vecinos)	-0.6626	-0.0083
v3c01c (3 primeros vecinos)	-0.6626	-0.0055
v3c00c (3 segundos vecinos)	-0.6684	-0.0074
v4c00c (4 primeros vecinos)	-0.6659	-0.0050
v4c01c (4 segundos vecinos)	-0.6712	-0.0063
v5c10c (3 primeros vecinos y 2 segundos)	-0.6818	-0.0072
v8c00c (todos los vecinos)	-0.6899	-0.0055

Cuadro 1: Algunas configuraciones y sus energías de adsorción (de las 256 hay 52 únicas por simetrías y rotaciones)

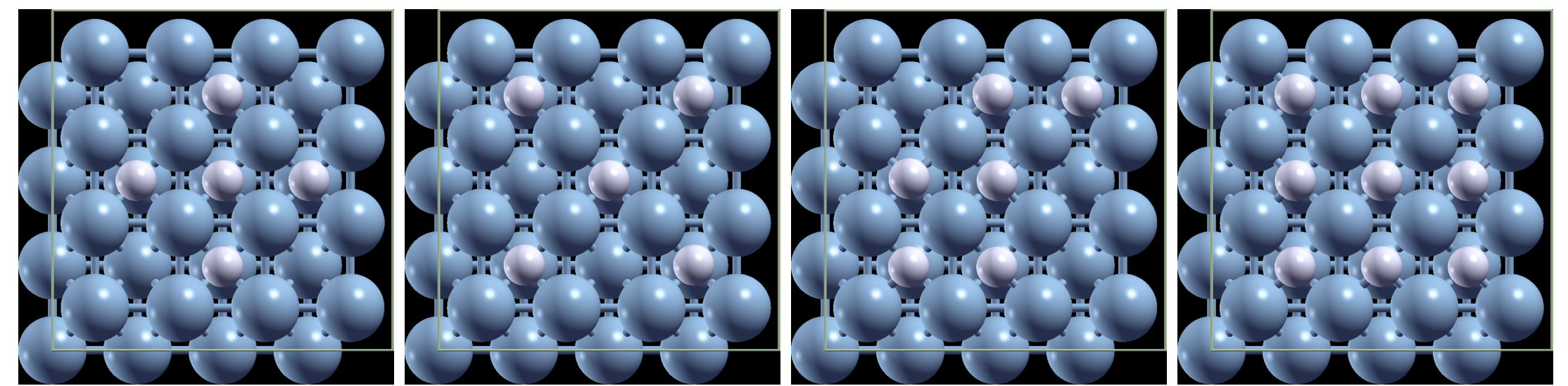


Figura 1: Configuraciones v4c00c, v4c01c, v5c10c y v8c00c del hidrógenos sobre el níquel utilizando XCrySDen

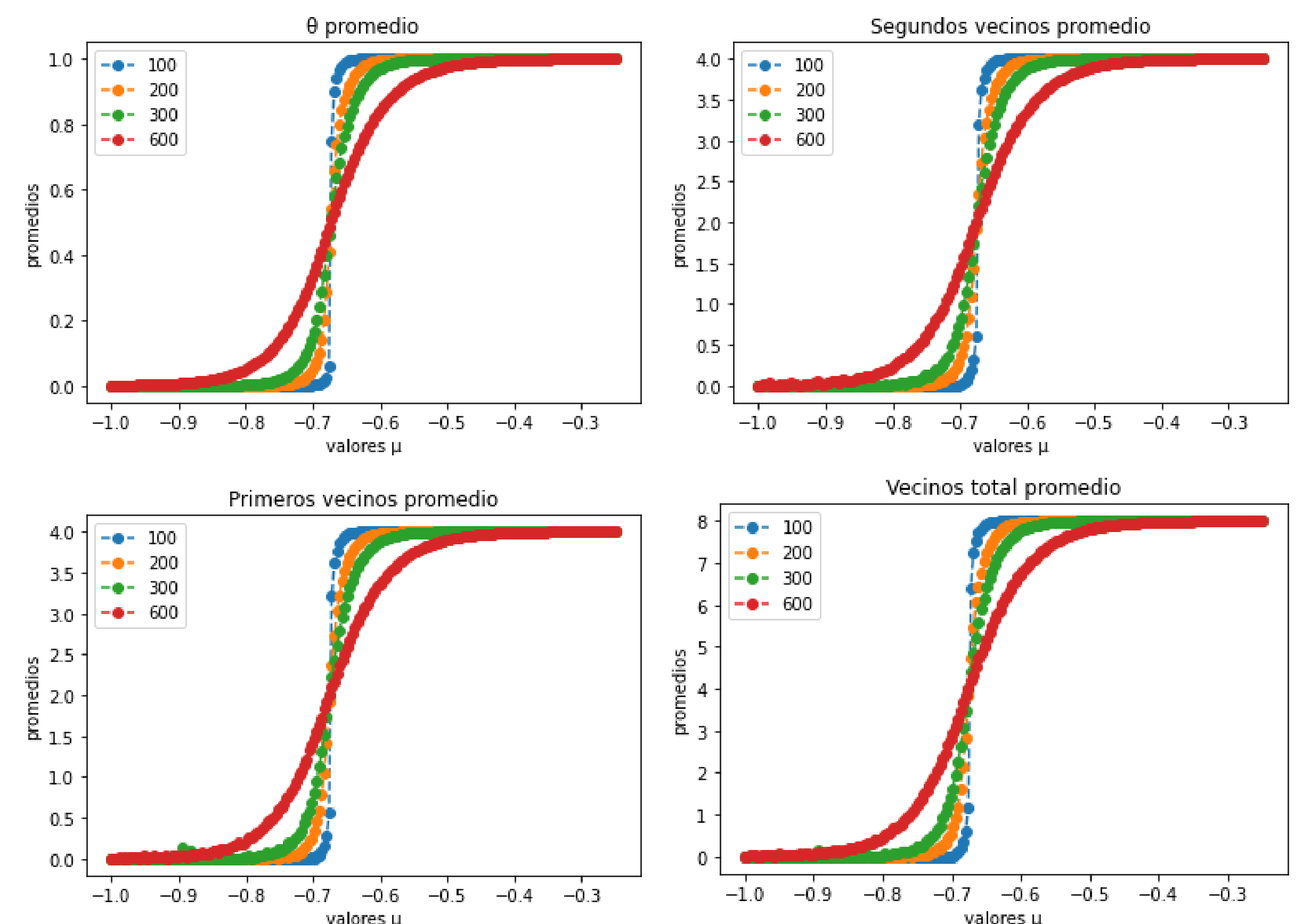


Figura 2: Resultados de las simulaciones para θ (isotermas) y la cantidad total de primeros, segundos y todos los vecinos (limitado a temperaturas 100K, 200K, 300K y 600K)

4. Conclusiones

Con los resultados en la Figura 2 se confirma el comportamiento atractivo en las interacciones netas de los átomos de hidrógeno adsorbidos. Esto es esperable dado que, en base a los cálculos de DFT (Cuadro 1), las energías de adsorción disminuyen a medida que se consideran más átomos de hidrógeno.

Específicamente, a partir de un valor aproximado del potencial químico, el cubrimiento de átomos de hidrógeno sobre la superficie de níquel empieza a elevarse hasta alcanzar el cubrimiento completo. A bajas temperaturas, se observa un salto abrupto en las isotermas para un potencial químico alrededor de los -0.67eV , mientras que, a temperaturas más elevadas, las isotermas suavizan dicho salto. Esto se corresponde con las energías de adsorción (ΔE). Cuando μ se encuentra entre los valores -0.64eV y -0.68eV del Cuadro 1 y se están agregando átomos de hidrógeno ($\Delta N = 1$), la parte exponencial de la Ecuación 2 termina aproximándose a 1 y asegurando la adición de dicho átomo. Más aún, el suavizado al incrementar la temperatura suaviza sucede dado que T actúa como denominador de la parte exponencial.

Finalmente, los cálculos de energía arrojaron como resultado que los segundos vecinos tienen un peso incluso más importante con respecto a los primeros. Por ejemplo, una configuración con sólo cuatro primeros vecinos tiene un valor de -0.6659eV , mientras que una con sólo los segundos vecinos cuenta con -0.6712eV .

5. Trabajos futuros

Consideramos este trabajo como un puntapié inicial para otras modificaciones, como la de simular la inserción de átomos de hidrógeno en lugares bridge y top, a pesar de que el hidrógeno no suele durar por demasiado tiempo en esas posiciones hasta llegar a los puntos hollow. Otra línea de estudio es la de simular la caída de moléculas de hidrógeno en vez de hacerlo con átomos. Por el lado de la implementación, estamos viendo oportunidades de optimizar el algoritmo escrito en C utilizando paralelización o incluso tener una generación de números aleatorios más eficiente. También se pueden realizar simulaciones de Monte Carlo cinético que tengan en cuenta la difusión de los átomos sobre la superficie.

6. Agradecimientos

Este trabajo utilizó recursos computacionales de UNC Supercómputo (CCAD) de la Universidad Nacional de Córdoba (<https://supercomputo.unc.edu.ar>), que forman parte del Sistema Nacional de Computación de Alto Desempeño (SNCAD) de la República Argentina. Gracias a CONICET, SeCyT y FonCyT por el apoyo económico recibido y a FaMAF y la UNC por la formación y oportunidades.

Referencias

- [1] H.J. Neef. *International overview of hydrogen and fuel cell research*. *Energy* 34 (2009) 327-333
- [2] P.P. Edwards, V.L. Kuznetsov, W.I.F. David, N.P. Brandon. *Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future*. *Energy Policy* 36 (2008) 4356-4362
- [3] Z. Angeles-Olvera, A. Crespo-Yapur; O. Rodríguez, J.L. Cholula-Díaz, L.M. Martínez, M. Videa. *Nickel-Based Electrocatalysts for Water Electrolysis*. *Energies* 2022, 15, 1609.