Aplicación de la teoría del funcional de la densidad en la evaluación de catalizadores metálicos en reacciones de evolución de oxígeno durante la producción de hidrógeno verde.

Joaquin Hernandez-Fernandez[1], Maria Cecilia Ruiz Cardona[2], Carolina Diosa Rosas[2], Nicolas Gomez Gonzalez[2], Ivett Jhohana Nevito Paez[2], Katherine Ortiz Paternina[1], Jose Prieto[1], Heidis Cano[3]

[1]Programa de Química, Departamento de Ciencias Naturales y Exactas, San Pablo Campus, Universidad de Cartagena, Cartagena 30015, Colombia

[2] Agencia Nacional de Hidrocarburos, Vicepresidencia Técnica, Bogotá-Colombia

[3], Departamento de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de la Costa, Barranquilla 30300, Colombia

* Correo: jhernandezf@unicartagena.edu.co; Tel.: +57-301-562-4990

Resumen:

El presente estudio proporciona una evaluación integral del comportamiento catalítico en la evolución de hidrógeno (HER) utilizando el enfoque computacional, centrándose en la caracterización de varios complejos metálicos y sus propiedades termodinámicas y estructurales. Se ha realizado un análisis de un catalizador basado en tungsteno, destacando su potencial como opción para optimizar la generación de H2 a partir de agua. En primer lugar, se abordó la optimización de los cálculos computacionales utilizando tres niveles de teoría en la aproximación de gradiente generalizado (GGA), específicamente los funcionales PBE, BLYP y RSCAN. El análisis de las energías totales y las propiedades termodinámicas reveló que el PBE es preciso y más eficiente desde el punto de vista computacional, lo que lo convierte en la opción ideal para futuros cálculos.

La evaluación de intermedios clave en la reacción de desprendimiento de hidrógeno (H^+ y H-H) en diversas superficies catalíticas, como IrO_2, $MoSe_2$, NiO y CoP, ha proporcionado una visión más clara de los factores que influyen en la eficiencia de estos materiales. Se ha demostrado que los catalizadores con bajas energías libres de Gibbs para el intermedio H^+, como IrO_2, $MoSe_2$, Ni, O y CoP, tienen una alta afinidad protónica y, por tanto, una alta eficiencia de HER. Por el

contrario, materiales como CoN mostraron una baja afinidad de protones, lo que sugiere una reducción de la eficiencia de HER y un aumento del sobrepotencial. Este análisis ha corroborado la importancia de la afinidad de los protones y la relación entre los intermedios H^+ y H-H, los cuales influyen directamente en el rendimiento del proceso. El complejo de tungsteno-oxo propuesto [(PY5Me2)W-O]2+ es un sustituto prometedor debido a sus propiedades electrónicas y mayor estabilidad a temperaturas más altas y también proporciona una mejor resistencia a la corrosión y una mayor eficiencia de transferencia de electrones.

Palabras clave: *Catalizadores; Hidrógeno verde, Oxígeno*

1. Introducción

Uno de los mayores desafíos tecnológicos de este siglo es la mitigación de los cambios que han generado el cambio climático, que ha sido provocado por la actividad humana en el planeta Tierra, para lo cual se han pactado acuerdos como el Acuerdo de París, firmado el 22 de abril. 2016, con el fin de limitar el aumento de la temperatura global por debajo de los 2 grados centígrados con respecto a los niveles preindustriales, para lo cual se han realizado importantes esfuerzos en el sector industrial para reducir la emisión de sustancias nocivas para la capa de ozono, dejando solo CO2. como el principal gas de efecto invernadero para el sector (De Simón et al., 2020).

Así las cosas, el hidrógeno se considera un combustible sostenible y respetuoso con el medio ambiente y se utiliza como materia prima en diversas industrias químicas y petroquímicas. El interés en él ha crecido considerablemente porque no genera emisiones de gases de efecto invernadero, lo que ayuda a reducir el calentamiento global y el cambio climático. Asimismo, el hidrógeno verde es considerado una fuente de energía limpia y renovable ya que permite

sistemas de producción de energía sostenibles y es una solución prometedora para el objetivo de la neutralidad de carbono (Gray, 2009),

Como es bien sabido, la producción de hidrógeno se clasifica en hidrógeno gris, azul, blanco y verde; la asignación de cada color depende de la cantidad de CO2 emitida en el proceso de producción. (Kliner, 2022). El hidrógeno verde se considera la alternativa más sostenible ya que en su producción por electrólisis se utiliza electricidad procedente de fuentes renovables, consiguiendo así cero emisiones. La electrólisis del agua implica altos costos que dependen principalmente del tipo y calidad del agua y enfrenta desafíos relacionados con la velocidad de reacción y el consumo de energía. (Silva, 2023).

En este caso, los catalizadores facilitan la separación de las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno, permitiendo que el proceso sea más rápido al reducir el sobrepotencial, algo crucial para evaluar la eficiencia del electrolizador. (Shambhawi et al., 2023). Para esta transición energética, la electroquímica depende principalmente de la reacción de evolución de oxígeno (REA). Los metales nobles como el platino (Pt) y el iridio (Ir) han sido considerados los mejores electrocatalizadores para la reacción de desprendimiento de oxígeno (REA). Sin embargo, su alto costo y escasez han limitado su uso (Laidler, 2018).

Actualmente, los REA se han estudiado utilizando sistemas catalíticos que reducen el consumo de energía y hacen que el proceso sea más sostenible. Se han utilizado como modelos catalizadores de óxido de RuO2 e IrO2, lo que indica la importancia de variables como la morfología de las partículas y las condiciones de operación. La importancia de los REA ha hecho necesario investigar el proceso de reacción y explicar los mecanismos por los que se producen estos, como el del RuO2. Para ello, se utilizan cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT) para calcular la estructura electrónica de los sistemas moleculares y comprender las

interacciones entre reactivos y catalizadores, lo que permite identificar rutas de reacción óptimas mediante el análisis de energías de activación y estados de transición. (Suárez, 2002).

Finalmente, por las razones anteriores, en esta investigación se aplicarán los fundamentos de la química computacional para comprender los parámetros fisicoquímicos que confieren a estos catalizadores esta propiedad de partícula. Asimismo, se propondrán modificaciones químicas a múltiples catalizadores para tener diversos catalizadores que puedan hacer aún más sensibles y eficientes este tipo de reacciones electroquímicas. La estrategia de modificación química se centra en el uso de átomos modificados para modificar los elementos del catalizador. También se evaluarán diferentes grupos funcionales para identificar los más eficaces para comprender los procesos de adsorción de hidrógeno en la superficie de estos catalizadores. (De simón et al., 2020).

2. Método

Este trabajo se centró en la evaluación de catalizadores ampliamente utilizados como el óxido de iridio (IrO_2), el diseleniuro de molibdeno ($MoSe_2$), el óxido de níquel (NiO) y el fosfuro de cobalto (CoP), y en la exploración de modificaciones en sus estructuras químicas mediante la incorporación de átomos vecinos; una estrategia clave para mejorar su rendimiento en reacciones electroquímicas como HER. Estas modificaciones han dado como resultado nuevos sistemas catalíticos, incluidos IrS_2, $IrSe_2$, $IrTe_2$, RhO_2, CoO_2, MoS_2, $MoTe_2$, MoO_2, $CrSe_2$, NiS, NiSe, NiTe, PtO, CoAs y CoN. Los catalizadores fueron evaluados considerando sus propiedades fisicoquímicas fundamentales. Se analizaron aspectos como la estructura electrónica, la energía superficial y la adsorción de especies clave para HER y sus determinantes para identificar tendencias en la actividad catalítica. (Jihong Li et al., 2024).

Los cálculos se llevaron a cabo utilizando la teoría funcional de la densidad (DFT) implementada en el código Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP). La aproximación de gradiente generalizado (GGA) se empleó con los funcionales Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) y regularizados restringidos y apropiadamente normados (RSCAN).

La elección del funcional es crítica ya que afecta directamente la precisión de las predicciones sobre las propiedades electrónicas y estructurales de los catalizadores (Usón, 2007). Además, se incluyeron términos de dispersión utilizando la parametrización Grimme D3 para describir con mayor precisión interacciones no covalentes que pueden ser relevantes en sistemas complejos. Esta inclusión es esencial para una representación más realista del comportamiento del sistema en condiciones experimentales. (El-Sayed, D. S. 2023).

Además, los principales catalizadores, como IrO_2, $MoSe_2$, NiO y CoP, se analizaron utilizando funcionales GGA estándar como PBE debido a su capacidad para describir adecuadamente sus propiedades electrónicas y estructurales. Sin embargo, para los sistemas modificados mencionados anteriormente, se consideró el uso de funcionales más avanzados que pudieran proporcionar una descripción más precisa de las interacciones específicas en función de su composición química. (Valdés, 2019). A pesar del interés en utilizar funciones avanzadas, se optó por mantener PBE como base funcional para garantizar la uniformidad en las configuraciones computacionales. Esto permite una comparación directa entre los diferentes sistemas estudiados. Sin embargo, se evaluaron niveles teóricos alternativos como BLYP y RSCAN para analizar el equilibrio entre precisión y costo computacional. (Bosoni et al., 2024).

Para cada catalizador, se construyeron modelos de superficie centrados en el plano (110) utilizando celdas de cuatro capas y un vacío mínimo de 10 Å. Este diseño es fundamental para

evitar interacciones espurias entre imágenes periódicas que podrían afectar los resultados. Además, se adoptó una supercélula más pequeña correspondiente a una expansión de 4 × 2 de la celda unitaria (110) para reducir el esfuerzo computacional requerido para las simulaciones. (Ysea et al., 2023). Las simulaciones también incluyeron la consideración simultánea de adsorbatos y moléculas de agua. Esta es una aproximación esencial ya que el agua juega un papel crucial en las reacciones electroquímicas relacionadas con HER. (Laider, 2018).

También se llevaron a cabo simulaciones de dinámica molecular ab initio (AIMD) a 350 K utilizando un termostato Nosé-Hoover. Las trayectorias generadas durante estas simulaciones fueron de ocho ps después de un período de equilibrio inicial de 1 ps. Estas simulaciones nos permitieron explorar cómo interactúan las superficies catalíticas con las moléculas de agua y evaluar su impacto en la solvatación de intermediarios clave para HER (Li et al., 2024). La elección del espesor en los modelos de superficie fue fundamental; Se adoptó un modelo basado en estudios previos que demostraron que un modelo de cuatro capas es suficiente para proporcionar propiedades convergentes. Esto asegura que los resultados representen el comportamiento real del sistema en condiciones experimentales. Es relevante resaltar que este estudio no considera el efecto directo del voltaje aplicado durante las reacciones electroquímicas. (Korpelin et al., 2022).

3. Resultados y Discusión

3.1. Catalizadores y propiedades calculadas computacionalmente

La Tabla 1 muestra las propiedades calculadas computacionalmente de los catalizadores utilizados en el estudio. Presenta un análisis detallado de la superficie (110) de los catalizadores estudiados, cubriendo varias propiedades clave esenciales para comprender su desempeño en el proceso de adsorción de H2. Estas propiedades incluyen entalpía, entropía, energía libre de Gibbs, momento dipolar y polarizabilidad. Cada una de

estas características juega un papel crucial en la interacción entre los catalizadores y el H2, afectando tanto la capacidad de adsorción como la estabilidad del sistema catalítico durante las reacciones HER. (Jihong Li et al., 2024).

La entalpía y la entropía son indicadores esenciales de la termodinámica del proceso, ya que permiten evaluar la viabilidad energética de la adsorción de hidrógeno y el grado de orden o desorden en la interacción entre el H2 y el catalizador. La energía libre de Gibbs, por otro lado, proporciona una medida de la espontaneidad de la adsorción, que es esencial para predecir el comportamiento de los catalizadores en condiciones reales de operación. El momento dipolar y la polarizabilidad son propiedades relacionadas con la interacción electrostática y la capacidad del material de distorsionar su densidad electrónica ante campos externos, lo que influye directamente en la formación de enlaces entre el catalizador y las moléculas de H2. (Williams et al., 2021). Estas propiedades son fundamentales para optimizar la eficiencia de la adsorción de hidrógeno, ya que determinan la afinidad y estabilidad de los sitios activos en el catalizador. (Jihong Li et al., 2024).

Tabla 1.
Catalizadores y propiedades calculadas computacionalmente

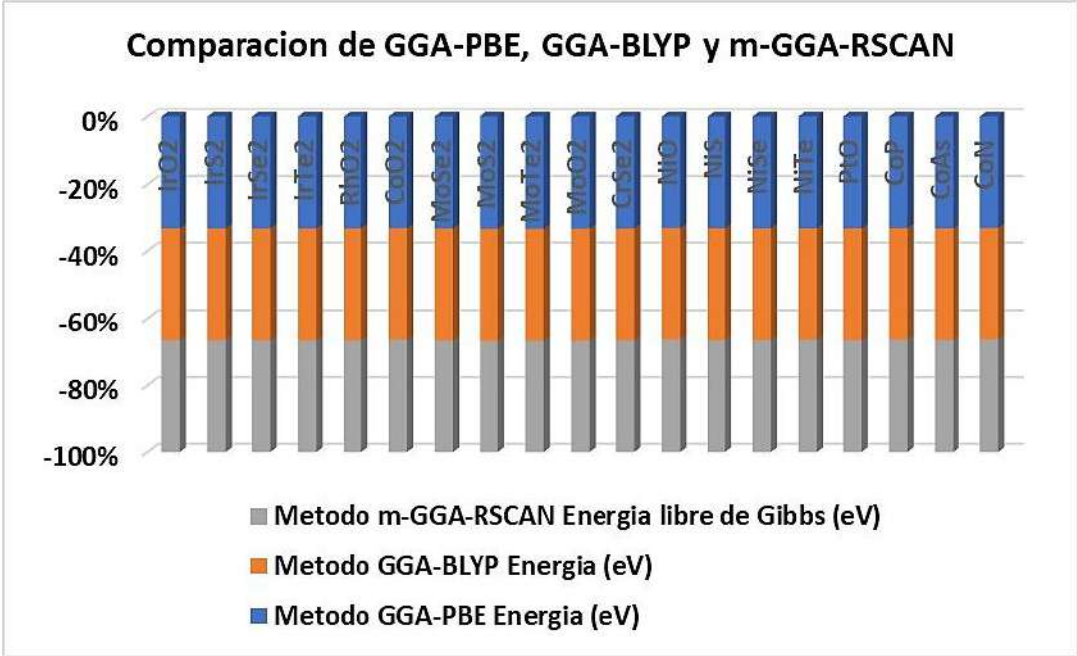
Catalizadores	**Entropía (cal/mol-kelvin)**	**Entalpía (Hartree)**	**Energía gibbs (Hartree)**	**Momento dipolar (Debye)**	**Polarizabilidad (a.u.)**
IrTe2	163.511	-254.802	-254.880	2.520	286.231
IrSe2	167.055	-347.582	-347.662	4.710	206.511
IrS2	147.306	-484.452	-484.522	4.799	267.268
RhO2	88.945	-1590.604	-1590.646	21.555	209.907
CoO2	85.314	-2199.405	-2199.445	16.703	257.006
MoS2	87.709	-316.621	-316.663	9.497	276.790
MoTe2	80.935	-82.481	-82.520	4.311	120.818

MoO2	86.759	-1231.605	-1231.646	22.705	323.021
CrSe2	95.080	-517.677	-517.722	17.236	545.328
NiS	177.37	-1405.067	-1405.151	10.182	309.308
NiSe	105.260	-1063.165	-1063.215	23.112	331.745
NiTe	96.960	-880.114	-880.160	7.556	570.830
PtO	98.651	-1307.282	-1307.329	13.641	285.148
CoAs	100.675	-767.941	-767.989	4.509	367.900
CoN	108.602	-1840.553	-1840.605	7.308	334.356

En el contexto de la optimización computacional, tres niveles de teoría dentro de la aproximación de gradiente generalizado (GGA), específicamente Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) y regularizado restringido y apropiadamente normado (RSCAN) funcionales, se utilizaron para evaluar las propiedades tanto estructurales como termodinámicas del sistema en estudio, para determinar cuál de ellas ofrece una mejor relación entre el costo computacional y la precisión de los resultados. La Figura 1 muestra una comparación de los tres métodos evaluados. Las diferencias en los niveles de energía y las propiedades termodinámicas obtenidas son mínimas, lo que indica que los tres métodos son adecuados para describir el sistema con una precisión razonable. Sin embargo, en cuanto a las propiedades estructurales, los resultados obtenidos del funcional GGA-PBE mostraron una ligera superioridad de acuerdo con los datos experimentales, como se muestra en la Figura 1, lo que

sugiere que, aunque todos los métodos proporcionan resultados confiables, el funcional PBE puede ser el más adecuado para cálculos adicionales.

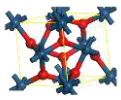
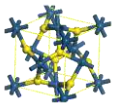
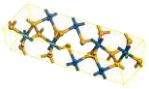
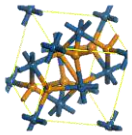
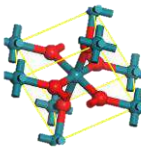
Figura 1.
Comparación de los diferentes métodos evaluados

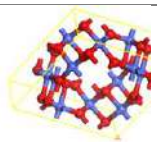
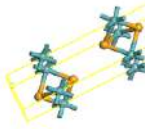
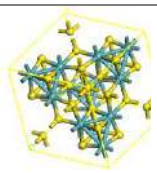
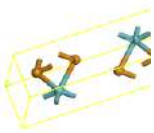
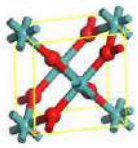
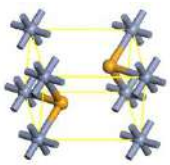


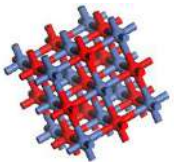
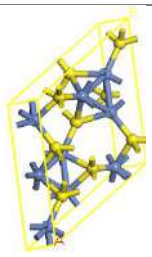
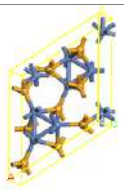
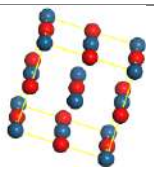
La evaluación de las energías totales del sistema en función de la función se realizó utilizando el funcional GGA-PBE para los cálculos posteriores ya que cumple con los requisitos de precisión para describir adecuadamente las propiedades del sistema manteniendo un costo computacional razonable. Este enfoque permite obtener resultados confiables en un tiempo de cálculo más corto. La Tabla 2 muestra la consistencia en las predicciones realizadas. Las energías totales calculadas para el funcional PBE fueron -48,62 eV, -48,58 eV para BLYP y -48,60 eV para RSCAN, mostrando diferencias mínimas entre ellas. Además, las propiedades termodinámicas, como la entalpía de formación y la energía libre de Gibbs, mostraron variaciones marginales, lo que refuerza la conclusión de que cualquiera de los métodos es adecuado para estudios preliminares. En cuanto a la eficiencia computacional, el funcional PBE presentó tiempos de cálculo más bajos que BLYP y RSCAN, lo que es un factor determinante

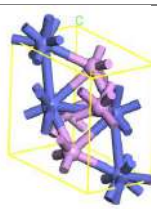
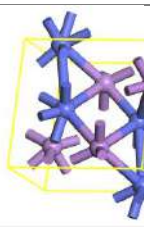
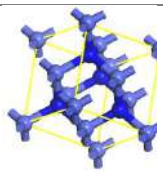
cuando se requieren muchas simulaciones, como en el caso de estudios o investigaciones a gran escala que involucran varias configuraciones moleculares.

Tabla 2.
Nivel teórico GGA-PBE

Catalyst		No. Reply	Average Energy (eV)	RSD	Average Enthalpy (eV)	RSD	Average Gibbs Free Energy (eV)	RSD
IrO2		5	-51562,89543	< 0.5	-51562,95037	< 0.5	-51562,95037	< 0.5
IrS2		5	-50485,23194	< 0.5	-50485,29667	< 0.5	-50485,29666	< 0.5
IrSe2		5	-150905,1073	< 0.5	-150905,112	< 0.5	-150905,112	< 0.5
IrTe2		5	-52631,6406	< 0.5	-52631,71006	< 0.5	-52631,71006	< 0.5
RhO2		5	-7816,525591	< 0.5	-7816,547825	< 0.5	-7816,547825	< 0.5

CoO2		5	-7909,450475	< 0.5	-7909,502239	< 0.5	-7909,537487	< 0.5
MoSe2		5	-17572,97469	< 0.5	-17572,96357	< 0.5	-17572,97469	< 0.5
MoS2		5	-10180,31634	< 0.5	-10180,34634	< 0.5	-10180,3574	< 0.5
MoTe2		5	-6161,777487	< 0.5	-6161,763175	< 0.5	-6161,777487	< 0.5
MoO2		5	-5632,190317	< 0.5	-5632,201312	< 0.5	-5632,226272	< 0.5
CrSe2		5	-9249,157572	< 0.5	-9249,17361	< 0.5	-9249,177567	< 0.5

NiO		5	-1814,217223	< 0.5	-1814,231458	< 0.5	-1814,231458	< 0.5
NiS		5	-5042,180508	< 0.5	-5042,18964	< 0.5	-5042,194583	< 0.5
NiSe		5	-14403,1203	< 0.5	-14403,11993	< 0.5	-14403,13367	< 0.5
NiTe		5	-3897,928131	< 0.5	-3897,646432	< 0.5	-3897,958498	< 0.5
PtO		5	-13487,19957	< 0.5	-13487,21209	< 0.5	-13487,21209	< 0.5

Co P		5	-5282,061852	< 0.5	-5282,079818	< 0.5	-5282,081967	< 0.5
Co As		5	-16252,77349	< 0.5	-16252,76456	< 0.5	-16252,79634	< 0.5
Co N		5	-1375,78289	< 0.5	-1375,78101	< 0.5	-1375,791434	< 0.5

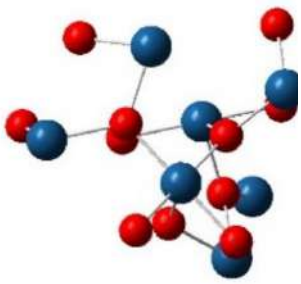
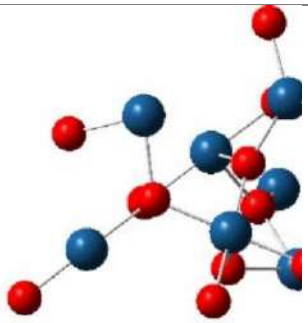
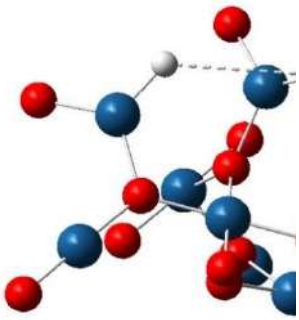
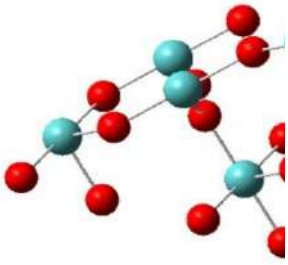
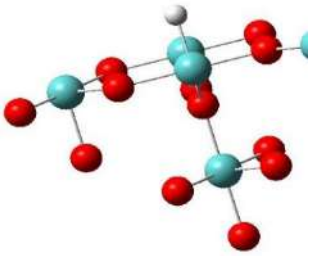
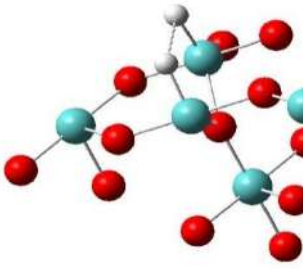
a. Naturaleza de los intermedios de reacción en el vacío.

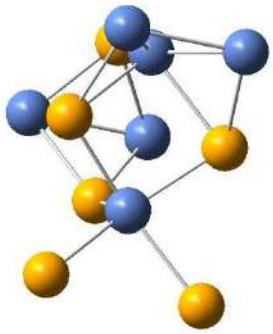
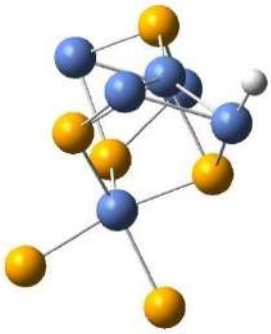
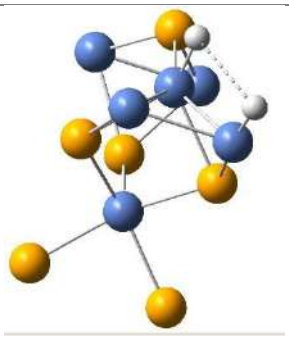
Para evaluar la estabilidad de estos intermedios, se llevaron a cabo cálculos de energía libre de Gibbs a 0 V con respecto al electrodo de hidrógeno estándar (CHE). Además, se diseñó una losa (110) para cada catalizador, por ejemplo, MoO_2, IrO_2 y NiSe; esto se representa en la Tabla 3. Los resultados obtenidos muestran que electrocatalizadores como IrO_2, $MoSe_2$, NiO, CoP e IrS_2 presentan energías libres de Gibbs significativamente bajas para el intermedio *H+*, lo que indica que tienen una alta afinidad por los protones, un factor clave. para ELLA. Estos materiales son prometedores para catalizar la producción de hidrógeno mediante la adsorción y

desorción eficiente de protones. Por el contrario, RhO_2, CoO_2, MoS_2, $MoTe_2$, MoO_2, $CrSe_2$, NiS, NiSe y NiTe muestran energías de Gibbs intermedias, lo que sugiere una afinidad moderada por los protones y, por tanto, una eficiencia relativamente menor en comparación con los catalizadores más favorables. CoN, con la mayor energía libre de Gibbs, muestra una baja afinidad por los protones, lo que la hace menos eficiente para HER y sugiere que podría exhibir un mayor sobrepotencial en la reacción.

Tabla 3.

Estructura de los intermedios de reacción adsorbidos en (110) superficies para catalizadores de IrO2, MoO2 y NiSe.

Catalizador	**Face (110)**	**Face (110) + H^+**	**Face (110) + H-H**
IrO_2			
MoO_2			

NiSe			

Por otro lado, también se evaluaron las energías libres de Gibbs (ver Tabla 4) para el intermedio H-H para estos catalizadores. Los resultados revelaron que en el caso de IrO_2, $MoSe_2$, NiO y CoP, el intermedio H+ era más estable que H-H por una diferencia significativa, lo que indica que estos materiales favorecen la adsorción y desorción de protones, un paso clave en HER. En contraste, para IrS_2 y RhO_2, ambos intermedios (H+ y H-H) tienen energías muy cercanas, lo que sugiere que estos catalizadores favorecen la formación de H-H de manera más eficiente, lo que podría resultar en una mayor eficiencia en la producción de hidrógeno mediante combinación de protones en lugar de sólo desorción de protones.

Tabla 4.
Energía de Gibbs para catalizadores y sus intermedios.

Catalizador	**No. de Réplicas**	**ΔG (Hartree)**	**RSD**	**ΔGH+ Hartree)**	**RSD**	**ΔGH-H(Hartree)**	**RSD**
IrO2	5	-0,037856	<0.5	-0,029996	<0.5	-0,031752	<0.5
IrS2	5	-0,037320	<0.5	-0,048276	<0.5	-0,025540	<0.5
IrSe2	5	-0,060211	<0.5	-0,041343	<0.5	-0,042084	<0.5
IrTe2	5	-0,055371	<0.5	-0,065056	<0.5	-0,054730	<0.5
RhO2	5	-0,035081	<0.5	-0,024018	<0.5	-0,034875	<0.5
CoO2	5	-0,032841	<0.5	-0,031382	<0.5	-0,020006	<0.5

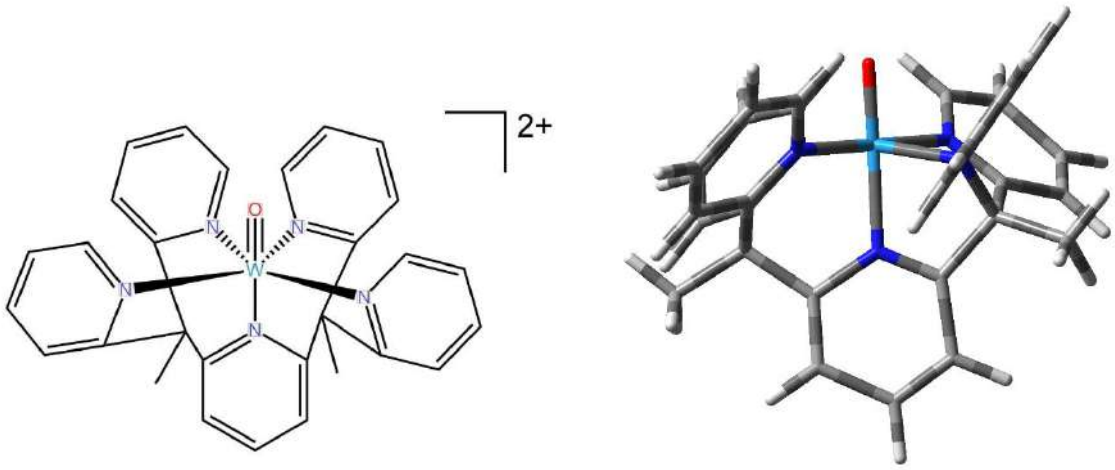
MoSe2	5	-0,029407	<0.5	-0,029714	<0.5	-0,023653	<0.5
MoS2	5	-0,034812	<0.5	-0,029991	<0.5	-0,021729	<0.5
MoTe2	5	-0,031529	<0.5	-0,030991	<0.5	-0,030321	<0.5
MoO2	5	-0,033061	<0.5	-0,030446	<0.5	-0,017778	<0.5
CrSe2	5	-0,038459	<0.5	-0,032908	<0.5	-0,043825	<0.5
NiO	5	-0,016229	<0.5	-0,027378	<0.5	-0,016418	<0.5
NiS	5	-0,043042	<0.5	-0,032523	<0.5	-0, 038594	<0.5
NiSe	5	-0,040361	<0.5	-0,039320	<0.5	-0,022701	<0.5
NiTe	5	-0,039410	<0.5	-0,035646	<0.5	-0,027016	<0.5
PtO	5	-0,035485	<0.5	-0,031776	<0.5	-0,018239	<0.5
CoP	5	-0,038733	<0.5	-0,037037	<0.5	-0,028231	<0.5
CoAs	5	-0,041181	<0.5	-0,031758	<0.5	-0,029043	<0.5
CoN	5	-0,041746	<0.5	-0,02203	<0.5	-0,029675	<0.5

b. Análisis computacional del proceso de generación de hidrógeno a partir de agua mediante un electrocatalizador molecular de tungsteno-oxo.

Una referencia para un catalizador de evolución de hidrógeno es el complejo tungsteno-oxo inspirado en el complejo molibdeno-oxo descubierto recientemente por Karunadasa y su equipo. En este sistema, un ligando pentadentado, 2,6-bis(1,1-bis(2-piridil)etil)piridina (PYMe), soporta una especie de tungsteno-oxo (como se muestra en la Figura 2). Explorar el potencial del tungsteno (W) como sustituto en el complejo [(PYMe)W-O] es un área crítica, proponiendo una nueva alternativa que podría ofrecer mejoras en la eficiencia y estabilidad de los catalizadores para la evolución de hidrógeno. Al igual que los complejos de molibdeno, el complejo de

tungsteno con el ligando PYMe podría mantener una estructura similar y exhibir propiedades catalíticas excepcionales. Sin embargo, W presenta ciertas ventajas únicas, como una mayor resistencia a la corrosión y una mayor estabilidad a temperaturas más altas, lo que podría contribuir a un rendimiento más robusto y duradero en condiciones operativas severas. El conjunto de intermedios presentado en la Figura 3 proporciona una representación potencialmente exhaustiva de los intermedios funcionales involucrados en la catálisis, que se examinan minuciosamente en este estudio.

Figura 2.
[(PY5Me2)WO]2+: (a) representado esquemáticamente y (b) su estructura tridimensional calculada



(a) **(b)**

3.2.1 HOMO y LUMO del Complejo

Los diagramas de orbitales moleculares HOMO (orbital molecular más ocupado) y LUMO (orbital molecular más bajo desocupado) de los complejos B, C, F, H e I representados en las Figuras 4 a 8 proporcionan una vista detallada de la estructura electrónica de estos materiales, que Es crucial comprender su comportamiento en reacciones de adsorción de H2 y otros procesos catalíticos. Estos diagramas muestran la distribución de electrones en los niveles

de energía más altos ocupados (HOMO) y los niveles de energía más bajos desocupados (LUMO), que son esenciales para evaluar la reactividad y la capacidad de los complejos para interactuar con las moléculas de H2. En el diagrama, los colores verde y rojo tienen un significado particular. El color verde generalmente representa una densidad de electrones positiva, lo que indica regiones con alta probabilidad de encontrar electrones en los orbitales HOMO o LUMO. Este color sugiere que los electrones están concentrados en áreas específicas del complejo, que pueden estar relacionadas con sitios de interacción activos con otras moléculas o formando enlaces en la adsorción. Por otro lado, el color rojo indica densidades de electrones negativas, lo que señala regiones donde los electrones tienen una baja probabilidad de ser encontrados o donde podrían formarse vacantes de electrones esenciales para las reacciones de adsorción y desorción de H2. La alternancia entre estas regiones de alta y baja densidad electrónica (representadas por verde y rojo, respectivamente) puede indicar la presencia de sitios activos y pasivos en el complejo, influyendo directamente en su capacidad catalítica.

Figura 3.
Diagrams of the species that could participate in the electrocatalytic cycle of [(PY5 Me2)MoO]2+ and their respective reactions

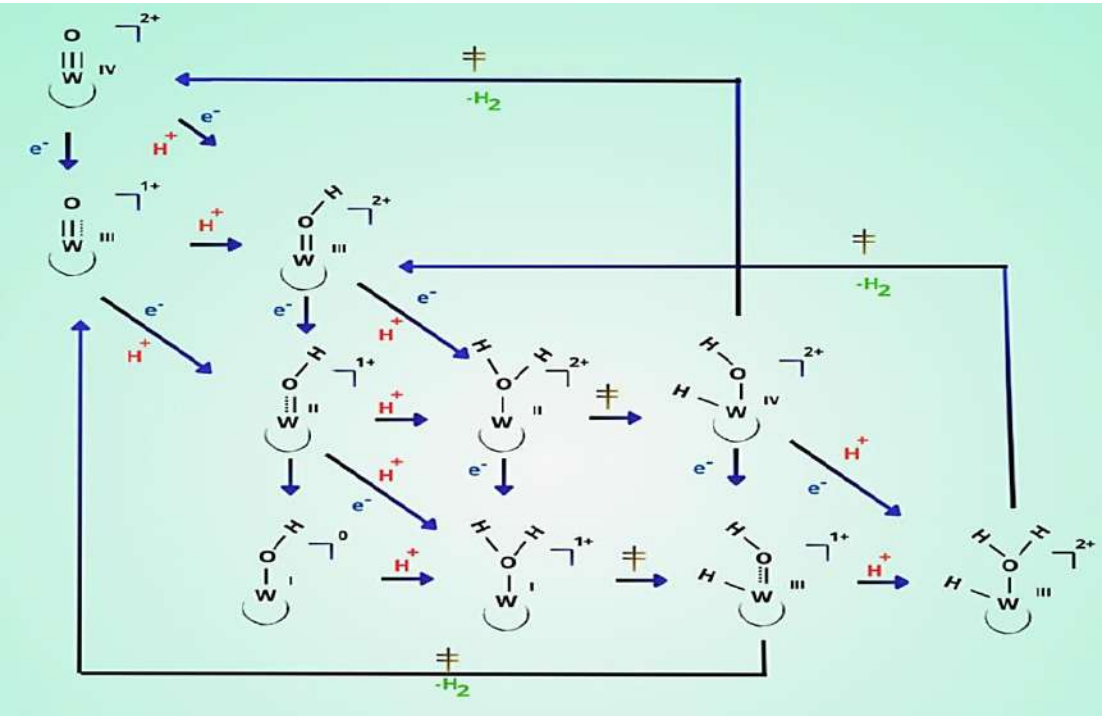


Figura 4.
Diagrama HOMO y LUMO del complejo B

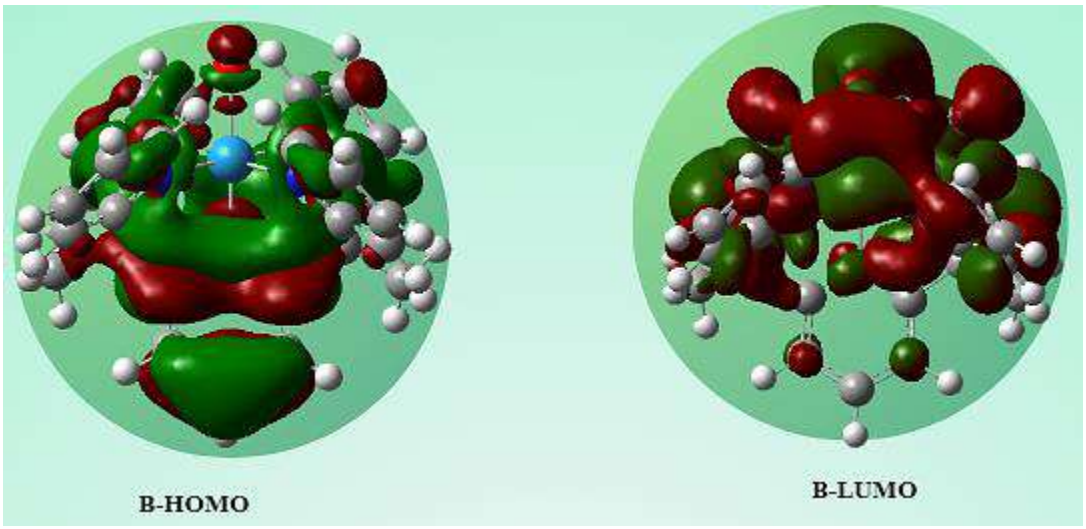


Figura 5.
Diagrama HOMO y LUMO del complejo C

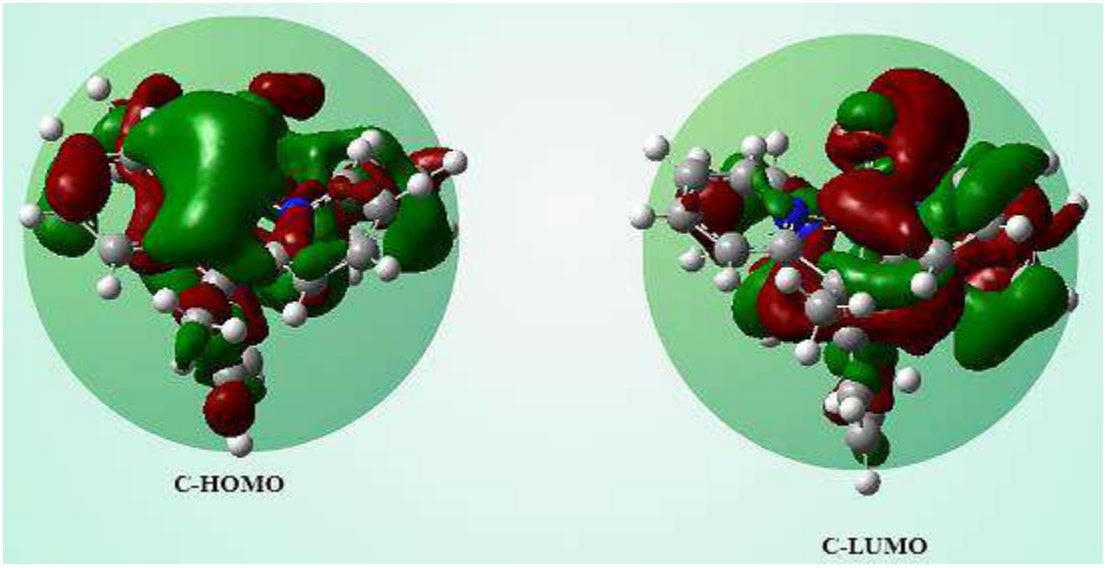


Figura 6.
Diagrama HOMO y LUMO del complejo F

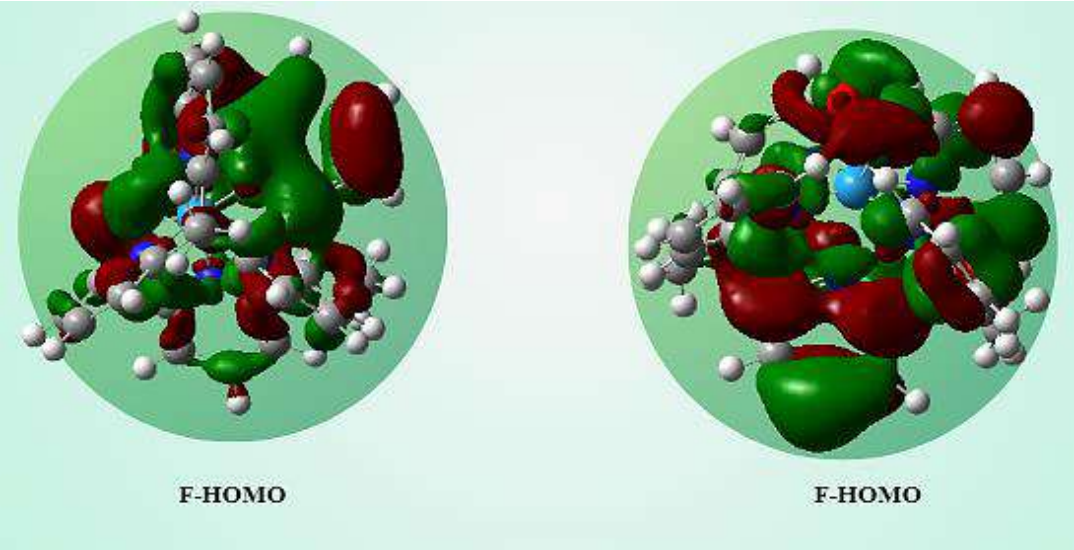


Figura 7.
Diagrama HOMO y LUMO del complejo H

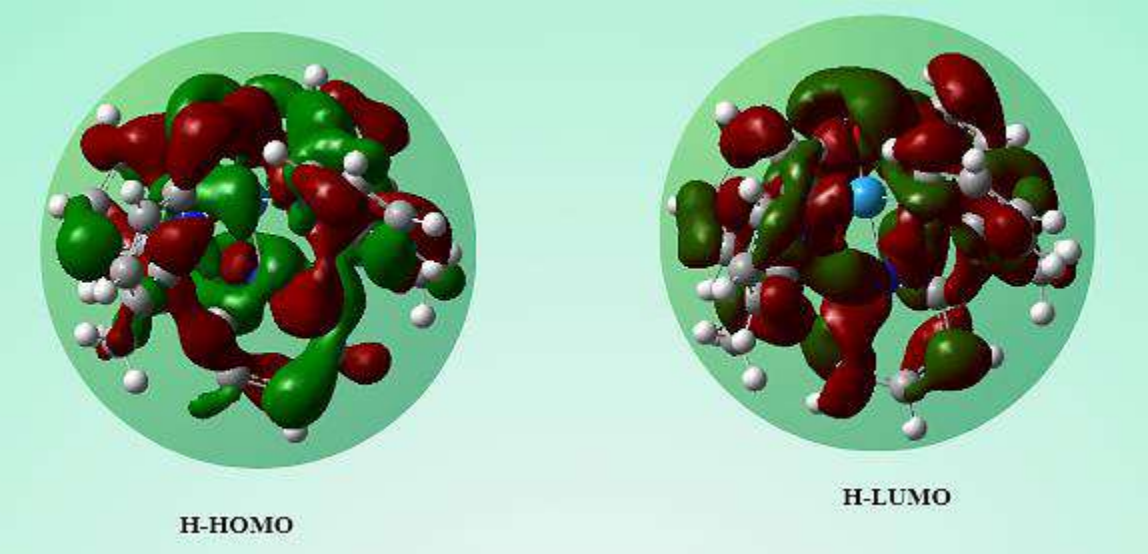
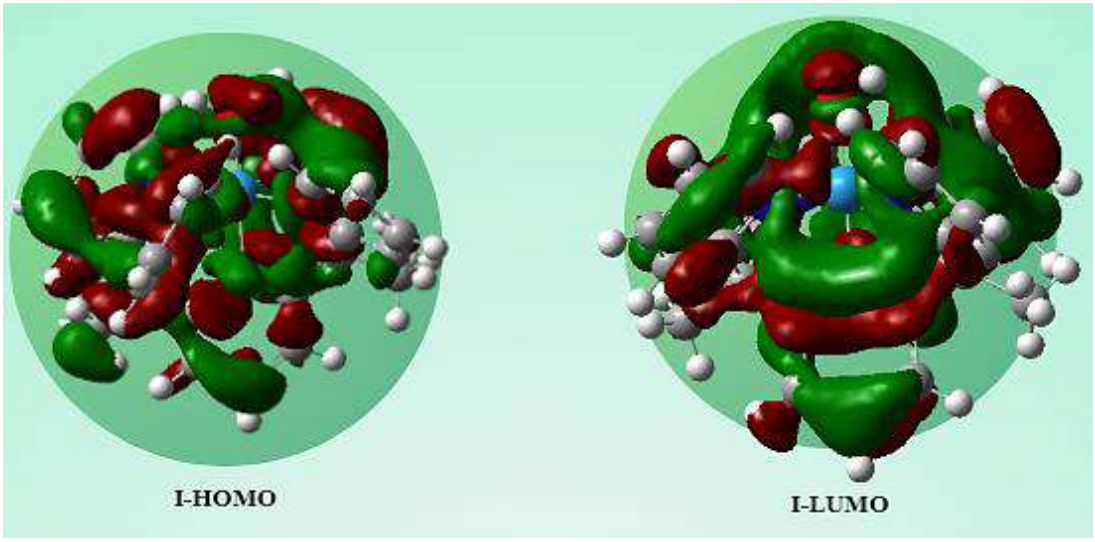


Figura 8.
Diagrama HOMO y LUMO del complejo I



3.3.2. Potenciales de reducción

Para modelar los potenciales de reducción del complejo molecular $[(PY5Me2)WO]^{2+}$ se identifican las reacciones de reducción asociadas a las transiciones entre los diferentes estados de oxidación. Estas reacciones se representan de la siguiente manera:

[PY_5 Me_2)WO]^(n+)+e^-⟶[PY_5 Me_2)WO]^((n-1)^+)

Donde n corresponde al estado de oxidación inicial del complejo antes de aceptar un electrón, cada paso de reducción implica la transición a un estado de oxidación inferior con posible protonación del sistema, lo que debe considerarse en los cálculos de energía. La Tabla 5 muestra los resultados de los potenciales de reducción. Los cálculos del potencial de reducción del complejo de tungsteno revelan cómo varían a lo largo de su ciclo catalítico. En el primer paso, B→C, la diferencia de energía es -2,27 eV, lo que corresponde a un potencial de 0,377 V. Este paso es crucial porque implica la transición a un estado más reducido y estable del complejo. El paso C→D muestra una mayor diferencia de energía de -4,45 eV y un potencial de 0,738 V, lo que indica que la transición a D es más favorable, probablemente debido a la estabilización de carga y

las interacciones ambientales. En contraste, el paso D→E exhibe una diferencia de energía menor de -1.70 eV, lo que resulta en un potencial de 0.283 V, lo que sugiere que esta transición es menos exergónica y más débil con respecto a la estabilidad relativa de los estados. El paso E→H tiene una diferencia de energía de -2,30 eV y un potencial de 0,381 V, lo que indica que esta transición es relativamente estable y probablemente clave para formar el intermedio necesario para la liberación de hidrógeno. Finalmente, el paso H→I muestra una diferencia de energía significativa de -57,26 eV, con un potencial de 0,095 V. Aunque esta diferencia sugiere una fuerte transición asociada con la liberación de hidrógeno, el bajo potencial puede indicar que este paso es menos favorable que el anterior.

Tabla 5.
Resultados del cálculo de potenciales de reducción

Reaction	**∆G (eV)**	**Reduction potential (E,V)**
B→C	-2.27	0.377
C→D	-4.45	0.738
D→E	-1.70	0.283
E→H	-2.30	0.381
H→I	-57.26	0.095

4. Conclusión

Este estudio proporcionó una evaluación integral del comportamiento catalítico en la evolución de hidrógeno (HER) utilizando un enfoque computacional, centrándose en la caracterización de varios complejos metálicos y sus propiedades termodinámicas y estructurales. Se ha realizado un análisis de un catalizador basado en tungsteno, destacando su potencial como opción para optimizar la generación de H2 a partir de agua.

En primer lugar, se abordó la optimización de los cálculos computacionales utilizando tres niveles de teoría en la aproximación de gradiente generalizada (GGA), específicamente los

funcionales PBE, BLYP y RSCAN. Los resultados mostraron que mientras los tres funcionales presentan diferencias mínimas en cuanto a las propiedades energéticas y termodinámicas del sistema, el funcional PBE resultó ser ligeramente superior de acuerdo con datos experimentales, especialmente para las propiedades estructurales. Además, el análisis de las energías totales y las propiedades termodinámicas reveló que el funcional PBE es preciso y más eficiente desde el punto de vista computacional, lo que lo convierte en la opción ideal para futuros cálculos.

Esta evaluación estableció una base sólida para seleccionar el funcional más adecuado para describir las propiedades de los sistemas catalíticos, contribuyendo al avance de los estudios computacionales en catálisis de hidrógeno. La evaluación de intermediarios clave en la reacción de desprendimiento de hidrógeno (H^+ y H-H) en diversas superficies catalíticas, como IrO_2, $MoSe_2$, NiO y CoP, ha proporcionado información sobre los factores que influyen en la eficiencia de estos materiales. Se ha demostrado que los catalizadores con bajas energías libres de Gibbs para el intermedio H^+, como IrO_2, $MoSe_2$, Ni, O y CoP, tienen una alta afinidad protónica y, por lo tanto, una alta eficiencia de HER. Por el contrario, materiales como CoN mostraron una baja afinidad de protones, lo que sugiere una reducción de la eficiencia de HER y un aumento del sobrepotencial. Este análisis ha corroborado la importancia de la afinidad de los protones y la relación entre los intermedios H^+ y H-H, los cuales influyen directamente en el rendimiento del proceso.

sus propiedades electrónicas y su mayor estabilidad a temperaturas más altas son un sustituto prometedor, que proporciona una mejor resistencia a la corrosión y una mayor eficiencia de transferencia de electrones. A través de estudios computacionales y comparaciones con complejos de molibdeno, se ha sugerido que el complejo de tungsteno podría ofrecer mejoras en la eficiencia del proceso y ser más estable y duradero en condiciones operativas duras. Los cálculos

también confirmaron que el tungsteno podría reducir el sobrepotencial y aumentar la reactividad del catalizador, lo que mejora la viabilidad de este sistema para aplicaciones de energía limpia.

Finalmente, es importante anotar que los resultados de este estudio validan enfoques anteriores de la catálisis de hidrógeno y proporcionan nuevos conocimientos sobre la optimización de complejos de transición en sistemas electrocatalíticos.

Referencias

Bosoni, E., Beal, L., Bercx, M., Blaha, P., Blügel, S., Bröder, J., ... & Pizzi, G. (2024). How to verify the precision of density-functional-theory implementations via reproducible and universal workflows. Nature Reviews Physics, 6(1), 45-58.

DE-SIMÓN-MARTÍN, Miguel; Cortés-Nava, Brian-Raymundo; Rodríguez-Parra, Raúl; Carro-De-Lorenzo, Francisco; The Role Of Green Hydrogen In The Energy Transition Of The Industry. Dyna. March, Vol. 96 , No. 2, 5 Pp. Doi: https://doi.org/10.6036/9890

El-Sayed, D. S. (2023). Electronic band structure and density of state modulation of amphetamine and ABW type–zeolite adsorption system: DFT-CASTEP analysis. Journal of Molecular Modeling, 29(4), 96.

Gray, H. Powering the planet with solar fuel. Nature Chem 1, 7 (2009). https://doi.org/10.1038/nchem.141.

Jihong Li, Genyuan Fu, Xiaokun Sheng, Guodong Li, Hui Chen, Kaiqian Shu, Yan Dong, Tongzhou Wang, Yida Deng, A comprehensive review on catalysts for seawater electrolysis, Advanced Powder Materials, Volume 3, Issue 5, 2024, 100227, ISSN 2772-834X, https://doi.org/10.1016/j.apmate.2024.100227.

Kliner. J. «métodos de producción de hidrógeno y sus colores». Cic Energi Gune. 17 de mayo de 2022. Disponible en: https://cicenergigune.com/es/blog/metodos-produccion-hidrogenocolores).

Korpelin, V., Kiljunen, T., Melander, M. M., Caro, M. A., Kristoffersen, H. H., Mammen, N., ... & Honkala, K. (2022). Addressing dynamics at catalytic heterogeneous interfaces with DFT-MD: anomalous temperature distributions from commonly used thermostats. The Journal of Physical Chemistry Letters, 13(11), 2644-2652.

Li, J., Fu, G., Sheng, X., Li, G., Chen, H., Shu, K., ... & Deng, Y. (2024). A Comprehensive Review on Catalysts for Seawater Electrolysis. Advanced Powder Materials, 100227.

Mercado-Álvarez, L. F. (2023). Hidrógeno Verde. Hacia un Nuevo Modelo de Exportación en Colombia (Master's thesis). https://reunir.unir.net/handle/123456789/15454

Laidler, K. J. (2018). Historia de la electrólisis. Educación Química, 1(3), 128-132. https://revistas.unam.mx/index.php/req/article/view/66993.

Shambhawi, S., Mohan, O., Choksi, T., & Lapkin, A. A. (2023). The design and optimization of heterogeneous catalysts using computational methods. Catalysis Science & Technology.

Silva Lopez, J. S. (2023). Recomendaciones regulatorias para la aceleración del mercado de hidrógeno de bajas emisiones en Colombia.

Suarez, L. M. C. (2002). Introducción a la catálisis heterogénea. Univ. Nacional de Colombia.

Usón, L. C. (2007). La oportunidad de la economía del hidrógeno. Economía aragonesa, (33), 80-106.

VALDES, C. I. R. (2019). Comportamiento y simulación de la corrosión electroquímica de metales en biodiesel.

Williams, W. L., Zeng, L., Gensch, T., Sigman, M. S., Doyle, A. G., & Anslyn, E. V. (2021). The evolution of data-driven modeling in organic chemistry. ACS central science, 7(10), 1622-1637.