

**ANÁLISIS DE ESTABILIDAD A LA DISOLUCIÓN DE NANOCATALIZADORES
EN CÁTODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE MEDIANTE SIMULACIÓN
MOLECULAR**

**DIANA YAZMÍN CASTELLANOS DUARTE
LUIS HUMBERTO REYES BARRIOS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

2007

**ANÁLISIS DE ESTABILIDAD A LA DISOLUCIÓN DE NANOCATALIZADORES
EN CÁTODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE MEDIANTE SIMULACIÓN
MOLECULAR**

**DIANA YAZMÍN CASTELLANOS DUARTE
LUIS HUMBERTO REYES BARRIOS**

**Trabajo de Grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

**Director:
PROFESORA PERLA BALBUENA
Ph.D Ingeniera Química**

**Lector:
PROFESOR ÁLVARO RAMÍREZ
Ph.D Ingeniero Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

2007

DEDICATORIA:

Este logro se lo dedico a:

A Dios,

A mis padres y hermanos por su inmenso apoyo y confianza.

A Luis H, a mis amigos y profesores que intervinieron en mi desarrollo como profesional e hicieron posible la culminación de esta etapa tan importante en mi vida.

DIANA CASTELLANOS

DEDICATORIA:

A Dios...

...aquella fuente exquisita de sabiduría.

A mis padres y hermanos...

...quienes me apoyaron en todo sentido y tuvieron fe en mí, quienes siempre fueron la parte fundamental y la principal razón por la cual he alcanzado las metas propuestas hasta hoy día.

A mis tíos y primos...

...quienes me brindaron su mano incondicional y a quienes espero ser fuente de orgullo e inspiración.

A Diana...

...amiga, novia y compañera, aquel pilar importante de todas las estructuras de mi vida, y quien siempre a estado ahí apoyándome ante cualquier dificultad.

A mis amigos, profesores, compañeros...

...y todos aquellos que hicieron posible la confección y elaboración de este trabajo y de mi formación profesional en general....

Gracias

LUIS HUMBERTO REYES BARRIOS

AGRADECIMIENTOS

A la profesora Perla Balbuena por ser la base fundamental para el desarrollo de este proyecto, por brindarnos su confianza e incondicional apoyo.

Al profesor Álvaro Ramírez, lector del proyecto, por su apoyo, respaldo y su absoluta confianza.

A nuestras familias y nuestros amigos por su ilimitada confianza y el valioso soporte brindado en los momentos importantes.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM.....	3
2.1. Funcionamiento de las celdas de combustible tipo PEM.....	4
2.2. Rol del catalizador en Celdas de Combustible tipo PEM.....	5
2.3. Estructura cristalográfica del catalizador.....	7
3. METODOLOGÍA ADOPTADA PARA EL ANÁLISIS DE ESTABILIDAD DE LOS NANOCATALIZADORES.....	9
3.1. Selección del sistema.....	10
3.1.1. Sistemas bimetalicos de 4 átomos.....	10
3.1.2. Sistemas bimetalicos de mayor tamaño.....	10
3.1.3. Sistema trimetalico Pt ₃ IrCo.....	11
3.2. Optimización de las geometrías moleculares.....	11
3.2.1. Cálculo de las energías de enlace.....	12
3.2.2. Análisis de los números de coordinación.....	12
3.3. Cálculo de frecuencias vibracionales.....	13
3.4. Cálculo del ΔG	13
3.5. Criterio de estabilidad (Cálculo del $\Delta\Delta G$).....	14
4. RESULTADOS.....	16
4.1. Análisis de estabilidad en sistemas bimetalicos de 4 átomos.....	16
4.1.1. Configuración cuadrada.....	16
4.1.2. Configuración rómbica.....	19
4.2. Análisis de estabilidad en sistemas bimetalicos de mayor tamaño.....	24
4.3.1. Sistemas con disolución del metal.....	25
4.3.2. Sistemas con disolución del platino.....	27

4.4.	Análisis de estabilidad en el sistema trimetálico Pt ₃ IrCo.....	29
4.4.1.	Caracterización de distribución atómica en el sistema Pt ₃ IrCo.....	31
	CONCLUSIONES.....	33
	RECOMENDACIONES.....	34
	BIBLIOGRAFÍA.....	34
Anexo 1.	Componentes principales y funcionamiento de las celdas de combustible tipo PEM.....	38
Anexo 2.	Paquete Computacional Gaussian 03.....	41
Anexo 2a.	Gaussian 03.....	41
Anexo 2b.	Optimización de geometrías moleculares.....	43
Anexo 2c.	Frecuencias moleculares.....	44
Anexo 3.	Casos evaluados para el análisis de durabilidad de nanocatalizadores en celdas de combustibles.....	46
Anexo 3a.	Casos evaluados para el análisis de durabilidad de nanocatalizadores en configuración cuadrada.....	46
Anexo 3b.	Casos evaluados para el análisis de durabilidad de nanocatalizadores en configuración rómbica.....	46
Anexo 4.	Ejemplo input file empleado en las corridas con Gaussian 03.....	47
Anexo 5.	Ejemplo de cálculo de $\Delta\Delta G$ en <i>clusters</i> de 4 átomos.....	48
Anexo 6.	Evolución del <i>cluster</i> a diferentes temperaturas.....	50
Anexo 7.	Potenciales intermoleculares y parámetros empleados en la simulación de dinámica molecular en DLPoly.....	51
Anexo 8.	Función de Distribución Radial.....	53
Anexo 9.	Resultados de las simulaciones para <i>clusters</i> sin adsorción en configuración cuadrada.....	54
Anexo 10.	Resultados de las simulaciones en configuración cuadrada para <i>clusters</i> con especies oxigenadas adsorbidas.....	58

Anexo 11. Análisis de solubilidad del caso Pt ₂ M ₂ alternado para configuraciones cuadradas y rómbicas.....	67
Anexo 11a. Evaluación de estabilidad del sistema cuadrado Pt ₂ M ₂ alternado (adsorbato sobre Pt).....	67
Anexo 11b. Evaluación de estabilidad del sistema rómbico Pt ₂ M ₂ alternado (adsorbato sobre el Pt).....	67
Anexo 12. Resultados de las simulaciones para <i>clusters</i> simples en configuración rómbica.....	69
Anexo 13. Resultados de las simulaciones en configuración rómbicas para <i>clusters</i> con especies oxigenadas adsorbidas.....	72
Anexo 14. Resultados de geometrías optimizadas en sistemas bimetalicos de mayor tamaño. Adsorción sobre el metal.....	78
Anexo 14a. Geometrías optimizadas de Pt ₅ (pirámide de base cuadrada).	78
Anexo 14b. Geometrías optimizadas de Pt ₅ (Planar).....	79
Anexo 14c. Geometrías optimizadas de Pt ₆ (Planar).....	80
Anexo 14d. Geometrías optimizadas de Pt ₇	81
Anexo 15. Resultados de geometrías optimizadas en sistemas bimetalicos de mayor tamaño. Adsorción sobre el platino.....	82
Anexo 15a. Geometrías optimizadas de Pt ₅ (pirámide de base cuadrada).	82
Anexo 15c. Geometrías optimizadas de Pt ₅ (Planar).....	83
Anexo 15c. Geometrías optimizadas de Pt ₆ (Planar).....	84
Anexo 15d. Geometrías optimizadas de Pt ₇	85
Anexo 16. Resultados de geometrías optimizadas en sistemas trimetalicos. Adsorción sobre el platino, cobalto e iridio.....	86
Anexo 17. Resultados de los valores de $\Delta\Delta G$ para 5 reacciones de disolución en el sistema Pt ₃ Irco en comparación al sistema Pt ₅	87
Anexo 18. Resultados de las simulaciones en dinámica molecular.....	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Celda de combustible y sus componentes.....	3
Figura 2. Comparación de la eficiencia de diversas formas de obtención de potencia.....	4
Figura 3. Acción de un catalizador sobre la reacción (energía vs tiempo).....	5
Figura 4. Metales de transición empleados en las simulaciones.....	7
Figura 5.a. Representación esquemática de un sistema cúbico centrado en las caras. b. Esquema del plano (111) dentro una celda unitaria con sistema FCC. c. Esquema del plano (001) en 4 celdas unitarias con sistema FCC.....	8
Figura 6. Procedimiento para evaluar la disolubilidad relativa de los nanocatalizadores.....	9
Figura 7. Geometría de las configuraciones iniciales.....	10
Figura 8. Geometrías iniciales de Pt ₅ (pirámide de base cuadrada, Pt ₅ planar (trapezio), Pt ₆ (100, planar), y Pt ₇	11
Figura 9. Geometría inicial de Pt ₃ IrCo.....	11
Figura 10.a. Estructura de un cascarón obtenido después de la simulación en MD (programa DLPoly), en la cual se puede observar la geometría semiesférica adoptada por el <i>cluster</i> . b. Ubicación de átomo de carbono "G"	15
Figura 11. Estabilidad (resistencia a la disolución) de un átomo de metal M en aleaciones Pt ₃ M de acuerdo a las reacciones 1 – 5.....	22
Figura 12. Estabilidad a la disolución de un átomo de Pt en aleaciones Pt ₃ M de acuerdo a las reacciones 1 – 5.....	23
Figura 13. Estabilidad a la disolución de un átomo M en aleaciones Pt ₂ M ₂ de acuerdo a las reacciones 1 – 5.....	23
Figura 14. Estabilidad a la disolución de un átomo de metal Pt en aleaciones Pt ₂ M ₂ "adyacente" de acuerdo a las reacciones 1-5.....	24
Figura 15. Análisis de estabilidad contra la disolución sistemas de 5, 6 y 7 átomos, de acuerdo a las reacciones 1-5.....	29

Figura 16. Estabilidades de sistemas bimetálicos (<i>clusters</i> grandes) y trimetálicos.....	30
Figura 17. Estabilidades de sistemas bimetálicos y trimetálicos.....	30
Figura 18. Fotografías del <i>cluster</i> Pt ₂ IrCo de las simulación de MD en DLPoly que muestran la distribución atómica del <i>Platino</i> , <i>Cobalto</i> , e <i>Iridio</i> en la superficie del <i>cluster</i> para un total de 1000 átomos, en un sustrato de grafito a 300 K. a. Vista lateral. b. Vista superior.....	32
Figura 19. Distribución atómica por cascarón.....	32

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Precios promedio de metales testeados durante la 13/Abril/2006 – 13/Abril/2007.....	7
Tabla 2. Cálculos de la energía de enlace mediante DFT para adsorción de O, OH y OOH sobre las geometrías cuadradas iniciales.....	16
Tabla 3. Evaluación de la estabilidad del sistema Pt ₃ M (adsorbatos están en sitio M).....	18
Tabla 4. Evaluación de la estabilidad del sistema Pt ₂ M ₂ (adsorbatos están en sitio M).....	18
Tabla 5. Evaluación de la estabilidad del sistema Pt ₃ M (adsorbatos están en sitio <i>Pt</i>).....	18
Tabla 6. Evaluación de la estabilidad del sistema Pt ₂ M ₂ adyacente (adsorbatos están en sitio <i>Pt</i>).....	18
Tabla 7. Cálculos DFT de las energías de enlace para adsorción de O, OH, y OOH en las configuraciones rómbicas iniciales.....	20
Tabla 8. Evaluación de la estabilidad del sistema Pt ₃ M (adsorbatos están en el sitio M).....	20
Tabla 9. Evaluación de la estabilidad del sistema Pt ₂ M ₂ (adsorbatos están en el sitio M).....	20
Tabla 10. Evaluación de la estabilidad del sistema contra disolución para Pt ₃ M (adsorbatos están en el sitio <i>Pt</i>).....	21
Tabla 11. Evaluación de la estabilidad del sistema Pt ₂ M ₂ adyacente (adsorbatos están en el sitio <i>Pt</i>).....	21
Tabla 12. Valores de $\Delta\Delta G$ para 5 reacciones de cada estructura mostrada en la figura 2 cuando la adsorción se efectúa sobre el metal.....	26
Tabla 13. Valores de $\Delta\Delta G$ para 5 reacciones de cada estructura mostrada en la figura 2, cuando la adsorción se efectúa sobre el <i>Pt</i>	28

RESUMEN

Título: ANÁLISIS DE ESTABILIDAD A LA DISOLUCIÓN DE NANOCATALIZADORES EN CÁTODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE MEDIANTE SIMULACIÓN MOLECULAR[†]

Autores: Diana Yazmín Castellanos Duarte, Luis Humberto Reyes Barrios^{††}

Palabras Clave: *Simulación molecular, catalizadores basados en platino, Energía Libre de Gibbs, estabilidad, cátodo celda de combustible.*

La celda de combustible es un dispositivo que realiza una conversión directa de energía química en eléctrica a través de una reacción electroquímica, la cual se lleva a cabo gracias al empleo de un catalizador, usualmente platino por su gran eficiencia; sin embargo, el aumento en el costo del platino y su escasez ponen una barrera en la producción masiva de esta tecnología. Se han desarrollado alternativos nanocatalizadores, pero a pesar de su eficiencia acelerando la reacción de oxidorreducción, son fácilmente disueltas en medio ácido, lo cual afecta notablemente el rendimiento de la celda debido a la pérdida de superficie activa del catalizador. En este trabajo se evaluó, mediante simulación molecular, la estabilidad relativa de aleaciones basadas en platino con los metales de transición *Ir, Co, Ni, Pd* y *Rh*. Se eligieron geometrías que emularan los planos (111) y (001) con composiciones 3:1 y 1:1 Platino-Metal, sistemas bimetálicos con contenidos de platino mayores al 75% y sistemas trimetálicos, para ser estudiados. El análisis se basó en la comparación de la espontaneidad (cambio en la energía libre de Gibbs) de *potenciales reacciones de disolución* en cada aleación con la espontaneidad del platino puro. La Teoría del Funcional de Densidad fue usada para determinar la energía libre de Gibbs de las especies involucradas en las reacciones de disolución. Se comprobó que la estabilidad depende de la configuración, dado que los planos (001) resultaron más estables que los planos (111) y además se demostró que el Iridio es el único metal que ayuda a la estabilización para que el nanocatalizador no se disuelva.

[†] Proyecto de Grado desarrollado en Texas A&M University. College Station. Texas (Estados Unidos).

^{††} Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Dir. Perla Balbuena. Lector: Álvaro Ramírez

ABSTRACT

Title: ANALYSIS OF STABILITY TO THE DISSOLUTION OF NANOCATALYST IN CATHODES OF FUEL CELLS BY MEANS OF MOLECULAR SIMULATION[†]

Authors: Diana Yazmín Castellanos Duarte, Luis Humberto Reyes Barrios^{††}

Keywords: *Molecular simulation, Catalyst based on platinum, Gibbs Free Energy, Stability, Fuel Cell Cathode.*

The fuel cell is a device that makes a direct conversion of chemical energy in electricity through an electrochemical reaction, aided by a catalyst such as platinum. Nevertheless, the high cost of platinum and its limited supply puts a barrier in mass production of this technology. Alternative nanocatalyst alloys have been developed, but despite their performance, they are easily dissolved in an acid medium, which notably affects the performance of the cell due to the loss of the active surface of the catalyst. In this work it was evaluated, by means of molecular simulation, that the relative alloy stability with platinum and transition metals Iridium (Ir), Cobalt (Co), Nickel (Ni), Palladium (Pd), and Rhodium (Rh). The geometries chosen to be studied emulated the planes (111) and (001) with bimetallic compositions 3:1 and 1:1 Platinum-Metal, bimetallic systems with greater platinum contents to 75%, and trimetallic systems. The analysis was based on the comparison of the spontaneity (change in the free energy of Gibbs) of potential reactions of dissolution in each alloy with the spontaneity of pure platinum. The Density Functional Theory was used to determine the free energy of Gibbs of the species involved in the dissolution reactions. It was proved that the stability depends on the configuration, since the planes (001) were more stable than the planes (111). Additionally, it demonstrated that the Iridium is the only metal that helps the stabilization, thus preventing the dissolution of the Nanocatalyst.

[†] Graduate Project develop in Texas A&M University. College Station. Texas (United States of America).

^{††} Faculty of Physicochemical Engineering. Chemical Engineering School. Dir. Perla Balbuena. Reader: Álvaro Ramírez

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustibles tipo PEM[†] son dispositivos que producen electricidad y agua mediante la combinación electroquímica de hidrógeno y oxígeno. Desde un enfoque cualitativo, esta tecnología contribuye positivamente a autonomía energética (opera como una batería independiente), robustez frente a cambios externos, mayor productividad y eficiencia eléctrica, pureza en el uso de energía y mejor aprovechamiento en el uso de energías renovables. Sin embargo el alto costo unitario y la falta de competitividad frente a otras alternativas hacen que esta tecnología tenga que trabajar intensamente en la innovación de sus componentes.

Uno de los retos de la tecnología de celdas de combustible de baja temperatura está asociado al diseño del *catalizador*, especialmente por la reacción de óxido-reducción (ORR)^{††} llevada a cabo en el cátodo, ya que la velocidad de este proceso es la más baja en la celda de combustible incluso con el mejor catalizador desarrollado hasta el momento, resultando en una significativa pérdida de rendimiento [1]. Actualmente el platino es uno de los electrocatalizadores más activos para la reacción de oxidorreducción en medio ácido [2]; previas investigaciones con este metal han demostrado que un incremento en la cantidad de platino utilizado, podría mejorar su actividad electrocatalítica [3] y algunos recientes estudios afirman que no hay otro metal simple que catalice la reacción de oxidorreducción tan efectivamente como el platino puro [4].

Sin embargo, el platino posee ciertas características desventajosas en su aplicación como catalizador. La actividad de diferentes aleaciones catalizadoras ha sido cuidadosamente analizada en los últimos años [5, 6] y se ha encontrado

[†] Protonic Exchange Membrane (Membrana de Intercambio Protónico).

^{††} ORR: siglas en ingles de Reacción de Oxido Reducción (Oxido Reduction Reaction)

una estrecha relación entre la *actividad* del catalizador y la *estabilidad* de este [7, 8]. Se ha comprobado que la aglomeración de nanopartículas de platino causadas por la disolución de las partículas más pequeñas, afecta sustancialmente la actividad de la celda de combustible [9, 10]. Además de los inconvenientes de inestabilidad observados en catalizadores de platino, se suma la escasez y el asiduo aumento en su costo. Estos antecedentes han incentivado investigaciones para el desarrollo de nuevas aleaciones catalizadoras que permitan sustituirlo parcial o totalmente.

En este trabajo se presenta un análisis termodinámico de potenciales reacciones de disolución de un nanocatalizador en medio ácido, usando cálculos de Teoría del Funcional de Densidad para explorar la relativa estabilidad de aleaciones con metales de transición, en relación al platino puro. Se simularon aleaciones bimetálicas a base de platino con 5 diferentes elementos, *Ir*, *Co*, *Ni*, *Pd* por ser más económicos que el platino, y el *Rh* por sus reconocidas características reactivas; además estos metales tienen estructura cristalográfica similar (con excepción del *Co*). Se analizó el efecto de la estructura, configuración y composición en la estabilidad del sistema. Se examinaron cuidadosamente propiedades de la estructura del nanocatalizador como la distancia intermolecular Metal-Metal y los números de coordinación del átomo adsorbente (antes y después de la adsorción), con el objetivo de reconocer su relación con la estabilidad conferida al sistema. También se estudió la estabilidad de una estructura trimetálica a base de platino, con Iridio y Cobalto.

Este informe final se enfocó en la búsqueda de aleaciones con una resistencia a la disolución mayor que la del platino puro, y así proveer nuevas alternativas de materiales que puedan ser empleados en la elaboración de catalizadores con un mejor desempeño que los desarrollados hasta el momento.

2. CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

Una celda de combustible tipo PEM (figura 1) es un dispositivo de conversión de energía electroquímica que produce electricidad, agua y calor usando combustible (hidrógeno) y oxígeno del aire. En principio, opera como una batería, pero está diseñado para un continuo reabastecimiento de los reactivos consumidos. Estas celdas operan a temperaturas relativamente bajas (cerca de 80°C), tienen alta densidad de potencia, pueden rápidamente variar su salida para atender cambios en la demanda de potencia y además son muy adecuadas para aplicaciones (como los automóviles) donde se requiera encendido rápido. La generación de energía eléctrica es directa, además al no tener partes móviles tiene muy bajos niveles de ruido y altos índices de durabilidad. Sumado a todo esto hay que agregar que la celda de combustible no usa la combustión como mecanismo de generación de energía, lo que la hace prácticamente libre de contaminación. Tienen la desventaja que son muy sensibles a impurezas presentes en el combustible. La salida de la celda generalmente está en el rango de 50 a 250 kW.

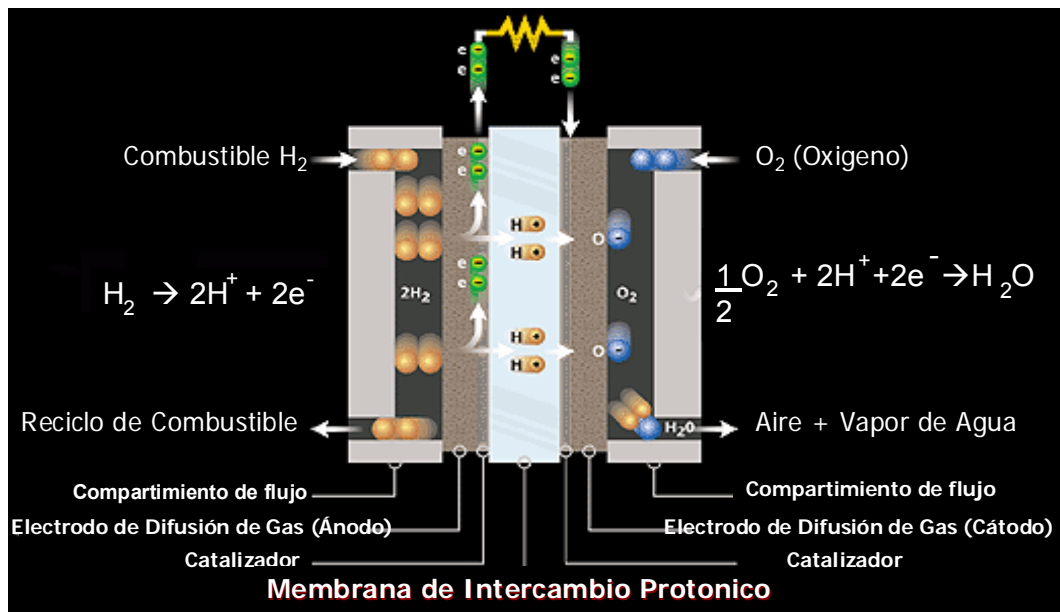


Figura 1. Celda de combustible y sus componentes. Fuente: Ballard Power Systems

2.1. Funcionamiento de las celdas de combustible tipo PEM.

En el anexo 1 se encuentran los componentes principales de la celda de combustible y un esquema de su funcionamiento. El hidrógeno fluye dentro de la celda de combustible en el lado del ánodo, un catalizador facilita la separación del gas en electrones y protones (iones positivos de hidrógeno). Los iones de hidrógeno pasan a través de la membrana y de nuevo con ayuda de un *catalizador*, los protones son combinados con oxígeno y electrones en el lado de cátodo, produciendo agua. Los electrones, los cuales no pueden atravesar la membrana, fluyen desde el ánodo al cátodo a través de un circuito externo que contiene un motor u otra carga eléctrica, la cual consume la potencia generada por la celda [1]. Así, este proceso produce agua 100% pura, corriente eléctrica y calor útil, por ejemplo, energía térmica. El voltaje de una sola celda es cerca 1.16 voltios, las celdas pueden ser apiladas en serie, para aumentar su voltaje. Esta tecnología es dos a tres veces más eficiente que un motor de combustión interna en la conversión de combustible en potencia (Figura 2).

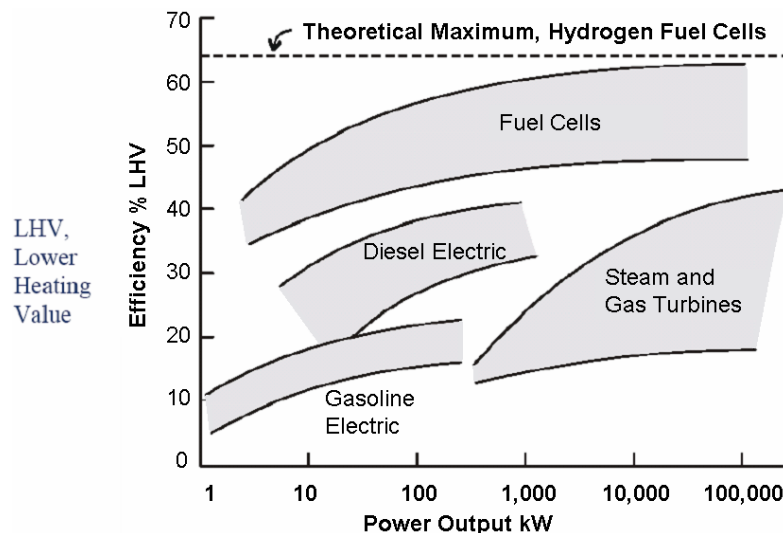


Figura 2. Comparación de la eficiencia de diversas formas de obtención de potencia. Fuente: Fuel Cell Institute of Australia Pty Limited

2.2. Rol del catalizador en Celdas de Combustible tipo PEM

Los catalizadores son sustancias capaces de acelerar o retardar (inhibidor) una reacción química, permaneciendo el mismo inalterado. Estos no alteran el balance final de energía de la reacción química, sino que solamente permiten que se alcance el equilibrio con mayor o menor velocidad, es decir, solo afectan la cinética de la reacción.

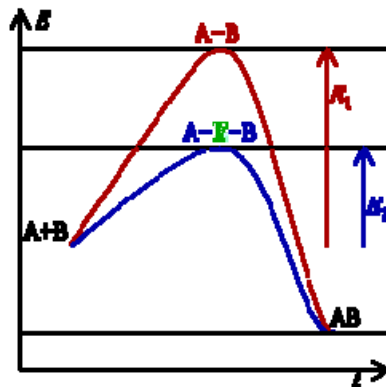
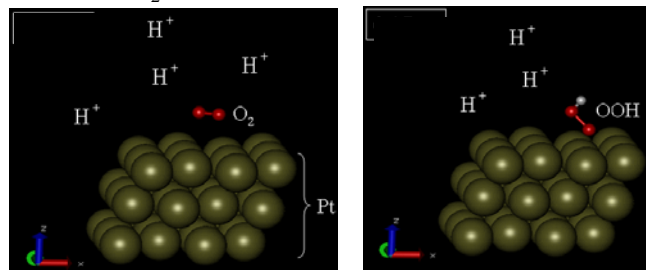
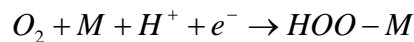
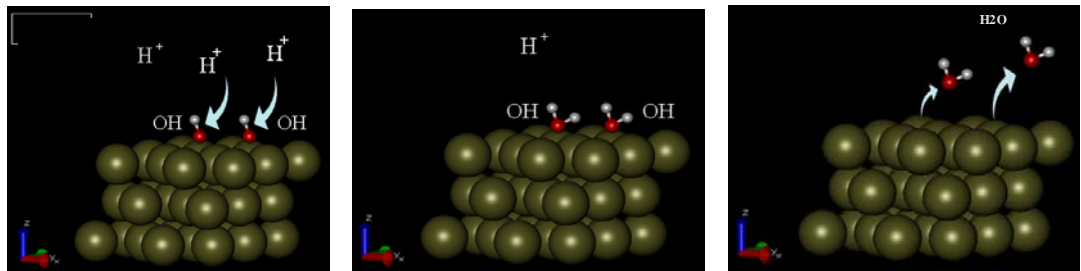
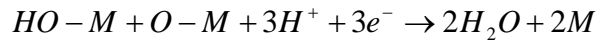
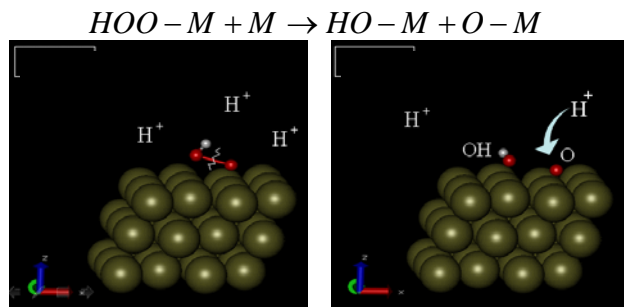


Figura 3. Acción de un catalizador sobre la reacción (energía vs tiempo). La curva roja representa la reacción sin catalizador, mientras que la azul representa la reacción catalizada. Esto ocurre debido a que el catalizador E genera más fácilmente un estado intermedio A-E-B, reduciendo la cantidad de energía E2. Como consecuencia, la velocidad de reacción aumenta debido a que la reacción se lleva a cabo con facilidad.

El catalizador en el cátodo es primordial porque actúa adsorbiendo el oxígeno en su superficie, permitiendo que la reacción electroquímica se lleve a cabo; esta etapa ha sido identificada como un paso crucial en la operación de la celda de combustible [2]. El funcionamiento normal del catalizador en el cátodo involucra las siguientes semireacciones (donde M representa el metal catalizador) [4]:





Por efectividad en acelerar la reacción de oxidorreducción, el catalizador más empleado actualmente es el platino, sin embargo, recientes investigaciones han demostrado que la precipitación de platino (debido a la reducción de especies de platino disueltas tales como Pt^{+2}) en la interfase cátodo/membrana [11, 12] y la presencia de platino en el agua, indican que la disolución de este juega un papel muy importante en la pérdida de superficie activa del electrocatalizador [12] e influye notablemente en la obstrucción (incluso daño) de la membrana de las celdas.

En el transcurso de la reacción de reducción en el cátodo, compuestos intermedios (M-O, M-OH, M-OOH) pueden involucrarse en reacciones paralelas de disolución del catalizador. Tal riesgo hace que el desafío en esta área consista en desarrollar un nuevo material o una combinación de materiales (aleación) en primera instancia *estable*.

Se consideraron candidatos para sustituir el platino, metales de transición cercanos a él en la tabla periódica (figura 4) y con estructura cristalográfica similar

(con excepción del Co con estructura HCC). Además, su costo es menor que el del platino puro (tabla 1), con excepción del *Rh* el cual fue simulado por sus reconocidas características reactivas [13].

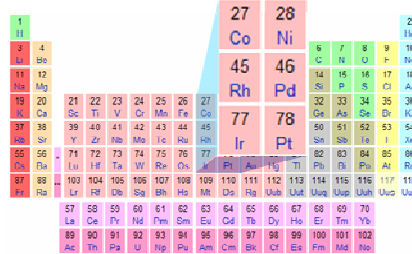


Figura 4. Metales de transición empleados en las simulaciones: *Co*, *Ni*, *Rh*, *Pd*, *Ir*, *Pt*.

Tabla 1. Precios promedio de metales testeados durante la 13/Abril/2006 – 13/Abril/2007

Metal	Pt	Ir	Co	Ni	Pd	Rh
Precio US\$/lb	18800	6500	25	16	5250	86000

Fuente: PLATINUM TODAY, Johnson Matthey

Una forma de establecer la estabilidad del catalizador (computacionalmente), es examinando la tendencia a que ocurran ciertas “potenciales reacciones de disolución”, lo cual se logra evaluando la energía libre de Gibbs (G), ya que este potencial químico da la condición de equilibrio y de espontaneidad. La variación de G es la que determina el carácter espontáneo de una reacción química. En todos los procesos espontáneos la energía libre del sistema disminuye, así que el valor final de G es menor que el inicial y, por tanto, ΔG es negativa. El cálculo de la Energía libre de Gibbs [14] mediante termodinámica estadística se puede obtener con el programa Gaussian 03 [15] (Anexo 2A).

2.3. Estructura cristalográfica del catalizador

Para que la simulación sea valiosa y guíe acertadamente la experimentación, se requiere que el método de cálculo sea estricto y disponer además de una estructura que sea representativa del sistema real. La estructura cristalográfica del Platino es FCC (cúbica centrada en las caras), mostrada en la figura 5a. Las

dos semi-estructuras fundamentales (más simples) que representan el sistema son las configuraciones rómbica (representación del plano (111)) y cuadrada (representación del plano (001)) que están mostradas en las figuras 5b y 5c respectivamente.

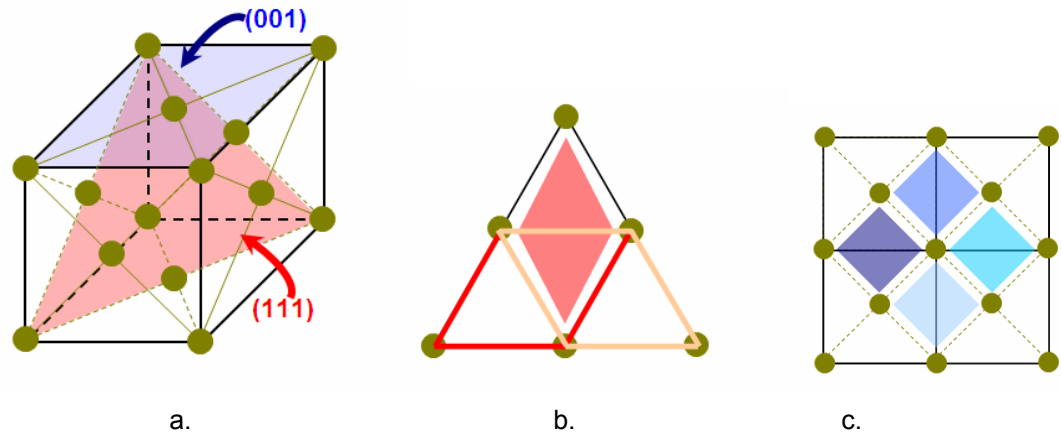


Figura 5. a. Representación esquemática de un sistema cúbico centrado en las caras. b. esquema del plano (111) dentro una celda unitaria con sistema FCC. c. Esquema del plano (001) en 4 celdas unitarias con sistema FCC.

Cada *cluster* evaluado (con 4 átomos) tomó 80 horas de simulación aproximadamente. Los *clusters* simulados, también fueron evaluados experimentalmente y se apreció una asombrosa concordancia entre estos resultados y los datos de la simulación, sin embargo, los resultados experimentales no pueden ser revelados en este trabajo de investigación por limitaciones de confidencialidad[†].

[†] Estudio aún en desarrollo por Grupo de Investigación de Nanotecnología (P. Balbuena), Departamento de Ingeniería Química, Texas A&M University, College Station, Texas.

3. METODOLOGÍA ADOPTADA PARA EL ANÁLISIS DE ESTABILIDAD DE LOS NANOCATALIZADORES

Los pasos llevados a cabo para analizar la estabilidad relativa de los nanocatalizadores, están esquematizados en el siguiente cuadro sinóptico:

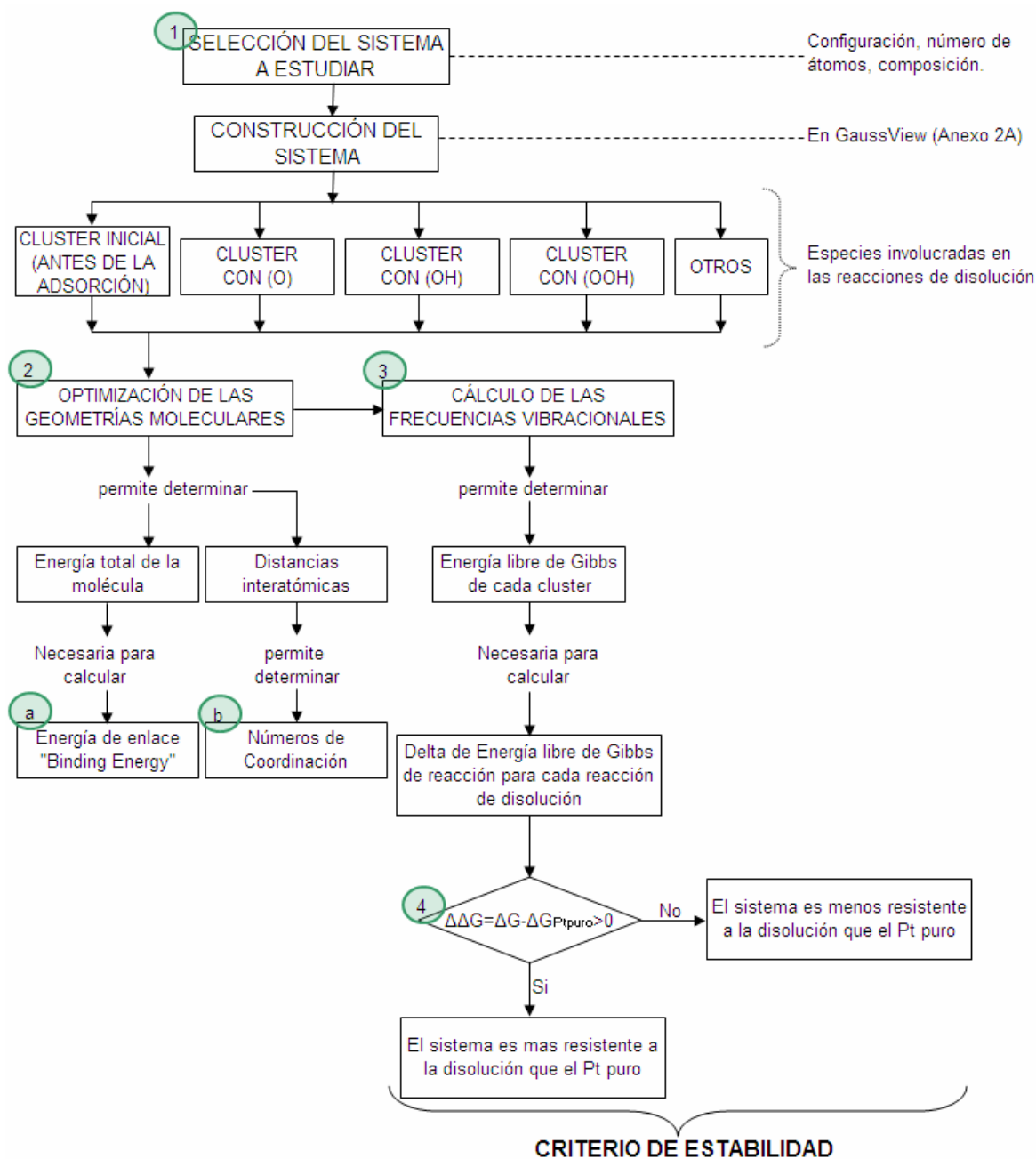


Figura 6. Procedimiento para evaluar la estabilidad relativa de los nanocatalizadores.

3.1. Selección del sistema

Basados en la estructura cristalográfica del platino (Figura 6), se seleccionaron los siguientes sistemas para ser estudiados.

3.1.1. Sistemas bimetalícos de 4 átomos

Se tomaron *clusters* de 4 átomos de composición Pt_3M y Pt_2M_2 (con $M = Ir, Co, Ni, Pd, Rh$) y con dos geometrías: configuración cuadrada (emulando el plano 001) y configuración rómbica (emulando el plano 111). El anexo 3 muestra un resumen gráfico de los casos evaluados con cuatro átomos.

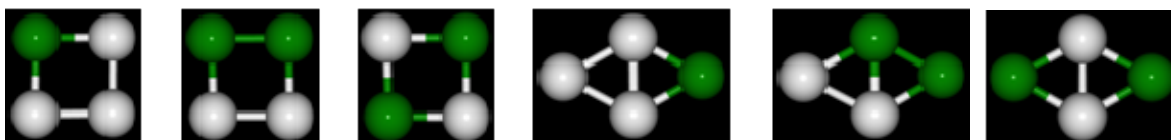


Figura 7. Geometría de las configuraciones iniciales; de izquierda a derecha: Pt_3M (cuadrado), Pt_2M_2 “adyacentes” (cuadrado), Pt_2M_2 “alternados” (cuadrado), Pt_3M (Rombo), Pt_2M_2 “adyacentes” (Rombo) y Pt_2M_2 “alternados” (Rombo).

3.1.2. Sistemas bimetalícos de mayor tamaño

Se analizaron *clusters* de 5, 6 y 7 átomos (de composiciones Pt_4M , Pt_5M , y Pt_6M , con $M = Ir$ y Co y en varias geometrías) para verificar que las tendencias presentadas en los *cluster* de 4 átomos se mantuvieran.

Los primeros dos casos son Pt_4M , una “pirámide de base cuadrada” y una geometría planar, el tercer caso es Pt_5M , con una geometría planar emulando el plano (100), y el cuarto caso es Pt_6M en una estructura planar. Estas estructuras se seleccionaron de tal forma que el átomo que adsorbiera tuviera el máximo número de átomos vecinos posibles con los cuales interactuar, y así poder

analizar también el papel de los números de coordinación[†] en la estabilidad del sistema. Las geometrías con platino puro son mostradas en la Figura 8.

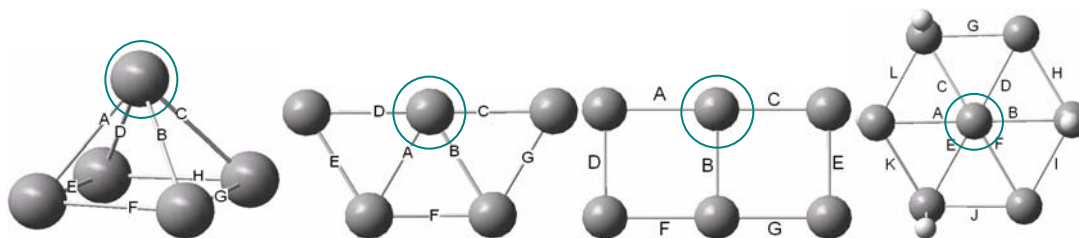


Figura 8. Geometrías iniciales de Pt₅ (pirámide de base cuadrada), Pt₅ planar (trapezio), Pt₆ (100, planar), y Pt₇. 3 átomos de hidrógeno fueron adheridos a Pt₇ para estabilizar la estructura en su forma planar. **Átomos encerrados:** Sitios de adsorción (átomos con mayor número de coordinación en la estructura)

3.1.3. Sistema trimetálico Pt₃IrCo

Se analizó la adsorción sobre el platino, sobre el *Ir* y sobre el *Co* por separado a partir del *cluster* inicial mostrado en la figura 9.

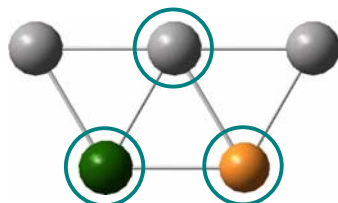


Figura 9. Geometría inicial de Pt₃IrCo. **Átomos encerrados:** Sitios de adsorción.

3.2. Optimización de las geometrías moleculares.

Se llevo a cabo adsorción de O, OH y OOH sobre cada estructura y se emplearon simulaciones en Mecánica Cuántica. Se hizo una optimización (Anexo 2B) de todos los casos usando *B3LYP* el cual es el funcional híbrido de intercambio de Becke3 [16] en combinación con la correlación del funcional *LYP* [17] y con *basis set pseudopotencial lanl2dz* para metales de transición [18]. Se empleó doble “basis set” (*lanl2dz* y con *6-311++g (d, p)*) cuando además de los metales de

[†] El número de coordinación de un átomo en un compuesto químico es el número de átomos unidos directamente a él (número de vecinos que están en contacto directo con un átomo o ión).

transición se tenía átomos de oxígeno e hidrógeno (Anexo 4. Ejemplo de “input-file^{††}” empleado). Cada molécula se optimizó con 3 multiplicidades[†] diferentes.

La optimización se realizó para encontrar la energía mínima de la molécula, y la configuración geométrica correspondiente a este estado.

3.2.1. Cálculo de las energías de enlace.

Los cálculos de energías de enlace se realizaron de la siguiente manera:

$$EE = E_{C-a} - E_C - E_a$$

Donde:

EE : Energía de enlace

E_{C-a} : Energía del *cluster* con el adsorbato adherido

E_C : Energía del *cluster*;

E_a : Energía del adsorbato.

Este cálculo es útil para determinar que tan fuerte está adherido el adsorbato al nanocatalizador en estudio. Si la EE del nanocatalizador es mayor (más negativa) que la EE del platino puro, el adsorbato está más fuertemente adherido al nanocatalizador que al platino puro.

3.2.2. Análisis de los números de coordinación.

Los números de coordinación fueron evaluados en los sistemas de 5, 6 y 7 átomos, basados en la distancia del enlace Metal-Metal antes y después de la

^{††} Input file: archivo de entrada al programa Gaussian 03.

[†] La multiplicidad de spin o multiplicidad se determina como $2S+1$, donde S es el spin total de la molécula, que es igual a $1/2$ por el número de electrones desapareados

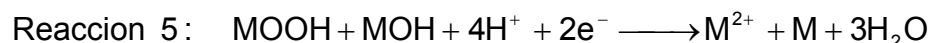
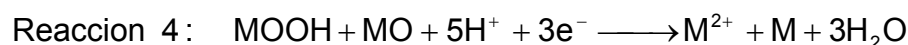
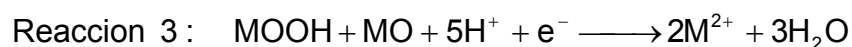
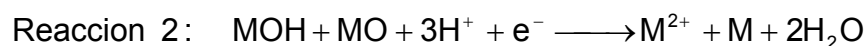
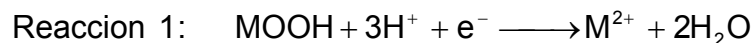
adsorción. Aquellos átomos separados por una longitud de enlace *mayor a 3 Å* son considerados como no enlazados.

3.3. Cálculo de frecuencias vibracionales

Se calcularon las frecuencias vibracionales (Anexo 2C) para todas las geometrías *optimizadas* con la multiplicidad que presentó un valor de energía más bajo y al mismo nivel de teoría, para obtener la Energía libre de Gibbs de cada *cluster*.

3.4. Cálculo del ΔG

Para cada *cluster* se evaluó la espontaneidad de un conjunto de potenciales reacciones de disolución, mediante el *cambio* en la energía libre de Gibbs de cada aleación, comparada con la del platino puro para la misma reacción. Las siguientes “posibles reacciones de disolución” con las cuales se han desarrollado los análisis de durabilidad son [9]:



La energía libre de Gibbs (G) de cada uno de los términos involucrados en las reacciones de disolución (G de *clusters* sin adsorción, G de *clusters* con adsorción de O, G de *clusters* con adsorción de OH, G de *clusters* con adsorción de OOH, G del agua, G de *clusters* residuales[†], entre otros) ya ha sido evaluada

[†] *Cluster* resultante después de la disolución. Por ejemplo, para el caso Pt₃Ir, con disolución de Pt, el *cluster* residual sería Pt₂Ir

anteriormente. Se evaluó el ΔG de reacción como la diferencia entre la energía libre de Gibbs de los productos y los reactivos.

3.5. Criterio de estabilidad (Cálculo del $\Delta\Delta G$)

Se emplearon conceptos termodinámicos para establecer la tendencia de disolución relativa de la aleación. Se comparó la espontaneidad de las reacciones de disolución en los sistemas evaluados con la de espontaneidad en el platino puro, recurriendo a la siguiente expresión:

$$\Delta\Delta G = \Delta G_{Aleación} - \Delta G_{PlatinoPuro}$$

Si el $\Delta\Delta G$ es menor que cero, la aleación será mas fácil de disolver que el Pt puro y si $\Delta\Delta G$ es mayor que cero, la aleación es mas estable que el platino puro.

Un ejemplo preciso del cálculo de $\Delta\Delta G$ es mostrado en el Anexo 5.

- **Paso complementario: Caracterización de distribución atómica en el sistema Pt₃IrCo**

Se hizo una prueba de Dinámica Molecular (DM), para profundizar en el estudio de la estructura trimetálica y analizar la segregación selectiva del *Ir*, el *Co* o el *Pt* a la superficie del nanocatalizador. Para esto se empleó el programa *DLPoly* [19]. Se simuló un *cluster* de Pt₂IrCo de 4600 átomos (500 átomos de platino, 250 de Iridio, 250 de Cobalto y 3600 de Carbono[†]). Todos los cálculos fueron realizados con “*NVT ensamble*”^{††}, sistema aislado y con condiciones de frontera no periódicas. La estructura fue estudiada enfriando el sistema (en corridas

[†] Se incluyo carbono en la simulación, ya que el nanocatalizador esta uniformemente soportado en una lamina de carbono.

^{††} NVT ensamble: conjunto o sistema en el cual el volumen, el número de moles y la temperatura permanecen constantes.

separadas) desde 800K a 300K cada 100K (Anexo 6), con el objetivo de obtener una estructura de 300K con una distribución atómica próxima a la realidad, (aleatoria, donde no influya la organización inicial de las partículas). En cada una de las temperaturas el sistema fue llevado al equilibrio en 590 ps y el tiempo total de cada corrida fue de 600 ps, el tiempo de cada paso: 1×10^{-3} ps. En el programa se emplearon potenciales intermoleculares de Sutton-Chen [20, 21] para interacciones metal-metal y potenciales de Lenard Jones [22, 23] para interacciones metal-carbono. En el Anexo 7 se encuentran los potenciales y parámetros empleados.

Se consideró la estructura del *cluster* resultante similar a la forma de un semicírculo (Figura 10). Se emplearon los datos de la función de distribución radial (anexo 8), para hacer un conteo aproximado de la cantidad de átomos *por capa* de *cluster*. El *cluster* trimetálico fue simulado nuevamente a 300K con un átomo ficticio (átomo “dummy”) llamado “G” al cual se le asignaron las mismas propiedades del carbono y fue ubicado en el centro de la placa de carbono con el objetivo de obtener el número de átomos de cada especie con respecto a G a un cierto radio (desde un radio cero hasta un radio igual al radio del *cluster* semicircular).

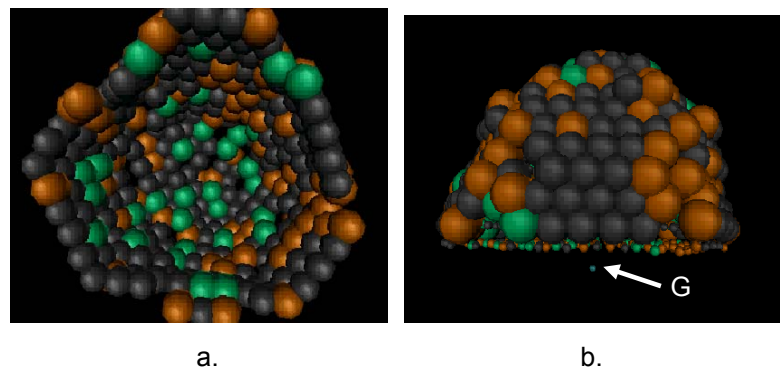


Figura 10. a. Estructura de un cascarón obtenido después de la simulación en MD (programa DLPoly), en la cual se puede observar la geometría semiesférica adoptada por el *cluster*. b. Ubicación de átomo de carbono “G”.

4. RESULTADOS

4.1 Análisis de estabilidad en sistemas bimetálicos de 4 átomos

4.1.1 Configuración Cuadrada

Las geometrías optimizadas de los *clusters* iniciales (sin adsorción) son mostradas en el anexo 9.

Se evaluaron las energías de enlace (EE) de los compuestos intermedios más probables en las reacciones de oxidoreducción: *clusters* con adsorción de oxígeno atómico, *clusters* con adsorción de OH, y *clusters* con adsorción de OOH (este último radical es formado en la superficie del catalizador después de que el protón transferido es adsorbido por el oxígeno molecular). Los resultados son resumidos en la tabla 2.

Tabla 2. Cálculos de la energía de enlace mediante DFT para adsorción de O, OH y OOH sobre las geometrías cuadradas iniciales. Las adsorciones más fuertes (valores iguales o más negativos) que en el caso del platino puro, son indicados en negrita.

	Adsorción de O					Adsorción de OH				
	Pt ₃ M en M	Pt ₃ M en Pt	Pt ₂ M ₂ en M	Pt ₂ M ₂ en Pt [†]	Pt ₂ M ₂ en Pt ^{††}	Pt ₃ M en M	Pt ₃ M en Pt	Pt ₂ M ₂ en M	Pt ₂ M ₂ en Pt [†]	Pt ₂ M ₂ en Pt ^{††}
Pt	-3.37	-3.37	-3.37	-3.37	-3.37	-2.66	-2.66	-2.66	-2.66	-2.66
Ir	-4.81	-3.31	-4.96	-3.68	-3.50	-3.51	-2.92	-3.59	-3.06	-2.95
Co	-3.11	-3.33	-5.21	-4.08	-3.72	-3.61	-2.81	-3.11	-3.72	-3.26
Ni	-2.57	-3.27	-4.36	-4.35	-3.66	-3.73	-2.73	-4.43	-3.92	-3.23
Pd	-2.28	-3.47	-2.06	-3.02	-4.19	-2.87	-3.27	-2.04	-2.38	-3.60
Rh	-3.28	-3.38	-3.59	-3.47	-3.41	-2.88	-2.57	-2.80	-2.81	-2.86

[†] Adsorción sobre Pt, caso: Pt₂M₂ 'adyacente'

^{††} Adsorción sobre Pt, caso: Pt₂M₂ 'alternado'

	Adsorción de OOH				
	Pt ₃ M en M	Pt ₃ M en Pt	Pt ₂ M ₂ en M	Pt ₂ M ₂ en Pt [†]	Pt ₂ M ₂ en Pt ^{††}
Pt	-1.52	-1.52	-1.52	-1.52	-1.52
Ir	-2.38	-1.68	-2.61	-1.92	-1.79
Co	-2.56	-1.56	-3.76	-2.64	-2.18
Ni	-1.87	-1.96	-3.50	-2.82	-2.13
Pd	-1.20	-1.64	-1.04	-1.52	-2.56
Rh	-2.19	-1.63	-2.29	-2.01	-1.81

La tabla 2 indica que en la mayoría de los casos, la adsorción de OH y OOH es más fuerte sobre el metal adsorbente (metal o platino dependiendo del caso) en las aleaciones de Pt₃M y Pt₂M₂ que en el Pt₄. Esta tendencia es menos clara con oxígeno atómico el cual es más fuerte solo en el *Ir* en el Pt₃M (cuando la adsorción es sobre el metal) y más fuerte solo en el *Pd* y el *Rh* en el Pt₃M (cuando la adsorción es sobre el *Pt*) y en todos los metales (excepto el *Pd*) para Pt₂M₂. Con respecto a las geometrías optimizadas (anexo 10) en la mayoría de los casos (a excepción del *Ir*) la adsorción de OH causa una deformación en la estructura cuadrada inicial del *cluster* hacia una geometría de pirámide de base triangular.

Los resultados de energía libre de Gibbs para las reacciones 1 a la 5 son presentadas en las tablas 3 a la 6. En este trabajo, en TODOS los datos presentados, $\Delta\Delta G_i$ está expresada en [eV] y los valores positivos de $\Delta\Delta G_i$ indican que la correspondiente aleación en la reacción *i* es más estable que el platino puro (estos casos son resaltados con negrita), y valores negativos de $\Delta\Delta G_i$ indican que la correspondiente aleación en la reacción *i* es más inestable que el platino puro (en la aleación, el metal en el cual ocurre la adsorción es más fácil de disolver que el *Pt* en los *clusters* de platino puro).

Tabla 3. Evaluación de la estabilidad del sistema Pt₃M (adsorbatos están en sitio M).

Sistema	$\Delta\Delta G_1$	$\Delta\Delta G_2$	$\Delta\Delta G_3$	$\Delta\Delta G_4$	$\Delta\Delta G_5$
Pt ₄	0	0	0	0	0
Pt ₃ Co	-1.81	-2.25	-7.89	-2.06	-0.97
Pt ₃ Ni	-2.51	-2.54	-6.09	-3.20	-1.48
Pt ₃ Ir	0.52	1.80	1.58	1.89	1.26
Pt ₃ Rh	-0.53	-1.23	-1.83	-0.68	-0.47
Pt ₃ Pd	-0.96	-1.49	-2.63	-1.93	-0.77

Tabla 4. Evaluación de la estabilidad del sistema Pt₂M₂ (adsorbatos están en sitio M).

Sistema	$\Delta\Delta G_1$	$\Delta\Delta G_2$	$\Delta\Delta G_3$	$\Delta\Delta G_4$	$\Delta\Delta G_5$
Pt ₄	0	0	0	0	0
Pt ₂ Co ₂	-2.19	-3.06	-4.78	-1.19	-2.66
Pt ₂ Ni ₂	-1.86	-2.71	-4.74	-2.46	-1.70
Pt ₂ Ir ₂	0.85	1.57	2.13	1.82	1.14
Pt ₂ Rh ₂	-0.95	-2.86	-2.43	-2.19	-2.33
Pt ₂ Pd ₂	-0.56	-2.68	-1.98	-2.46	-1.81

Tabla 5. Evaluación de la estabilidad del sistema Pt₃M (adsorbatos están en sitio Pt).

Sistema	$\Delta\Delta G_1$	$\Delta\Delta G_2$	$\Delta\Delta G_3$	$\Delta\Delta G_4$	$\Delta\Delta G_5$
Pt ₄	0	0	0	0	0
Pt ₃ Co	0.25	0.17	0.37	0.13	0.30
Pt ₃ Ni	0.70	0.22	0.84	0.65	0.79
Pt ₃ Ir	0.39	0.23	0.50	0.25	0.50
Pt ₃ Rh	0.14	-0.18	0.18	0.12	-0.08
Pt ₃ Pd	-0.16	0.37	-0.38	0.03	0.43

Tabla 6. Evaluación de la estabilidad del sistema Pt₂M₂ adyacente (adsorbatos están en sitio Pt)

Sistema	$\Delta\Delta G_1$	$\Delta\Delta G_2$	$\Delta\Delta G_3$	$\Delta\Delta G_4$	$\Delta\Delta G_5$
Pt ₄	0	0	0	0	0
Pt ₂ Co ₂	1.97	1.66	3.46	1.82	2.14
Pt ₂ Ni ₂	0.97	0.26	1.58	0.39	0.61
Pt ₂ Ir ₂	1.01	0.70	1.92	0.74	0.8
Pt ₂ Rh ₂	0.41	-1.29	0.47	-0.93	-0.94
Pt ₂ Pd ₂	0.69	-0.58	1.00	-0.20	-0.19

A partir de los valores de $\Delta\Delta G$ dados en las tablas 3 y 4, se puede deducir que los sistemas con *Ir* son más estables que el Pt_4 , (ya que estos sistemas son los únicos que poseen valores positivos de $\Delta\Delta G$). Por otro lado, las tablas 5 y 6 indican que el *Pt* en las aleaciones es más estable que en el Pt_4 , con excepción de las aleaciones con *Rh* y *Pd* donde algunas reacciones mostraron inestabilidad del *Pt* en la aleación. Por tanto *el Ir presenta una contundente ayuda en la estabilidad del sistema, ya que en TODOS los casos el valor de $\Delta\Delta G$ es positivo*. Además cabe resaltar que los valores de $\Delta\Delta G$ son más altos cuando la adsorción es hecha sobre el iridio, que cuando la adsorción es hecha sobre el Platino (con el iridio vecino en la estructura).

Se evaluó el caso Pt_2M_2 alternado (anexo 11a), y se verificó que el cambio en la ubicación del metal no afecta notablemente los resultados $\Delta\Delta G$. Así que debido a la similitud de los resultados entre Pt_2M_2 adyacente y Pt_2M_2 alternado se continuó analizando solo con el caso Pt_2M_2 adyacente.

4.1.2 Configuración Rómbica

Las geometrías optimizadas de los *clusters* iniciales (sin adsorción) son mostradas en el anexo 12.

Las energías de enlace de los compuestos intermedios más probables en la reacción de oxidorreducción: *clusters* con adsorción de oxígeno atómico, *clusters* con adsorción de OH, y *clusters* con adsorción de OOH para la configuración rómbica están mostrados en la tabla 7.

Comparando las Tablas 2 y 7 es posible apreciar que la mayoría de los sistemas rómbicos NO adsorben los compuestos oxigenados más fuerte que el *Pt* puro, mientras que la mayoría de los sistemas cuadrados SI lo hacen. Estas

características de la adsorción determinan los resultados de energía libre de Gibbs mostrados en las tablas 8 - 11.

Tabla 7. Cálculos DFT de las energías de enlace (en eV) para adsorción de O, OH, y OOH en las configuraciones rómbicas iniciales. Las adsorciones más fuertes que el Pt (Valores más negativos que los de Pt) están indicadas en negrita.

	Adsorción de O			Adsorción de OH			Adsorción de OOH		
	Pt ₃ M en M	Pt ₃ M en Pt	Pt ₂ M ₂ en M	Pt ₃ M en M	Pt ₃ M en Pt	Pt ₂ M ₂ en M	Pt ₃ M en M	Pt ₃ M en Pt	Pt ₂ M ₂ en M
Pt	-4.03	-4.03	-4.03	-3.75	-3.75	-3.75	-2.70	-2.70	-2.70
Ir	-5.28	-3.77	-4.87	-4.05	-3.30	-3.58	-2.91	-2.19	-2.35
Co	-3.96	-3.47	-5.59	-2.84	-2.85	-4.24	-2.44	-1.83	-3.09
Ni	-3.56	-3.62	-3.54	-3.64	-2.96	-3.40	-2.57	-2.27	-2.28
Pd	-3.03	-3.92	-2.24	-2.75	-3.48	-2.04	-1.86	-2.35	-1.00
Rh	-4.08	-3.86	-3.33	-3.46	-3.50	-2.53	-2.46	-2.42	-1.58

Tabla 8. Evaluación de la estabilidad del sistema Pt₃M (adsorbatos están en el sitio M).

Sistema	$\Delta\Delta G_1$	$\Delta\Delta G_2$	$\Delta\Delta G_3$	$\Delta\Delta G_4$	$\Delta\Delta G_5$
Pt ₄	0	0	0	0	0
Pt ₃ Co	-2.63	-3.58	-5.13	-2.86	-3.71
Pt ₃ Ni	-3.20	-3.07	-6.09	-3.76	-3.37
Pt ₃ Ir	-0.01	1.26	0.97	1.19	0.25
Pt ₃ Rh	-1.21	-1.30	-2.18	-1.22	-1.55
Pt ₃ Pd	-0.96	-2.20	-2.13	-1.95	-1.99

Tabla 9. Evaluación de la estabilidad del sistema Pt₂M₂ (adsorbatos están en el sitio M)

Sistema	$\Delta\Delta G_1$	$\Delta\Delta G_2$	$\Delta\Delta G_3$	$\Delta\Delta G_4$	$\Delta\Delta G_5$
Pt ₄	0	0	0	0	0
Pt ₂ Co ₂	-3.87	-1.71	-6.04	-2.44	-3.40
Pt ₂ Ni ₂	-2.67	-3.28	-5.55	-3.27	-3.08
Pt ₂ Ir ₂	-0.09	0.80	0.94	0.64	-0.33
Pt ₂ Rh ₂	-1.40	-2.35	-2.47	-2.23	-2.68
Pt ₂ Pd ₂	-1.25	-3.17	-2.62	-3.10	-3.06

Tabla 10. Evaluación de la estabilidad del sistema contra disolución para Pt₃M (adsorbatos están en el sitio *Pt*). ($\Delta\Delta G$ s esta en eV).

Sistema	$\Delta\Delta G_1$	$\Delta\Delta G_2$	$\Delta\Delta G_3$	$\Delta\Delta G_4$	$\Delta\Delta G_5$
Pt ₄	0	0	0	0	0
Pt ₃ Co	-0.14	-0.90	-0.03	-0.83	-1.16
Pt ₃ Ni	0.22	-0.59	0.48	-0.27	-0.63
Pt ₃ Ir	-0.14	-0.34	-0.05	-0.39	-0.57
Pt ₃ Rh	-0.06	-0.26	0.01	-0.26	-0.38
Pt ₃ Pd	-0.21	-0.23	-0.20	-0.31	-0.45

Tabla 11. Evaluación de la estabilidad del sistema Pt₂M₂ adyacente (adsorbatos están en el sitio *Pt*)

Sistema	$\Delta\Delta G_1$	$\Delta\Delta G_2$	$\Delta\Delta G_3$	$\Delta\Delta G_4$	$\Delta\Delta G_5$
Pt ₄	0	0	0	0	0
Pt ₂ Ir ₂	0.20	-0.54	0.61	-0.56	-0.75

A partir de la tabla 10, ningún sistema es más estable que el Pt₄ (ningún sistema tiene valores positivos de $\Delta\Delta G$ para la mayoría de las reacciones) cuando el *Pt* adsorbe las especies oxigenadas. Al igual que en los *clusters* cuadrados, cuando la adsorción es sobre el metal (tablas 8 y 9), solo los sistemas con *Ir* son más estables que el Pt₄; sin embargo, en unas pocas reacciones una inestabilidad marginal es observada, especialmente para Pt₂Ir₂ (tabla 9).

El último caso de Pt₂M₂ con adsorción sobre el platino (adyacente), con la configuración rómbica no fue evaluado con todos los metales ya que con el *Ir* (el metal que hasta el momento presentó mejores resultados) se evidenció que casos cuadrados presentan valores de $\Delta\Delta G$ notablemente más altos que los casos rómbicos.

Se evaluó el caso Pt₂Ir₂ alternado (anexo 11B), y se verificó que el cambio en la ubicación del metal no afecta notablemente los resultados $\Delta\Delta G$. Así que debido a

la similitud de los resultados entre Pt_2M_2 adyacente y Pt_2M_2 alternado se hizo el análisis solo con el caso Pt_2M_2 adyacente.

Las geometrías optimizadas de los casos cuadrados (anexo 10), fueron en la mayoría de los casos planas, mientras que la configuración rómbica adoptó geometrías tridimensionales (anexo 13). Se compararon los resultados de estabilidad de ambas geometrías. Los resultados están resumidos en las figuras de la 11 – 14.

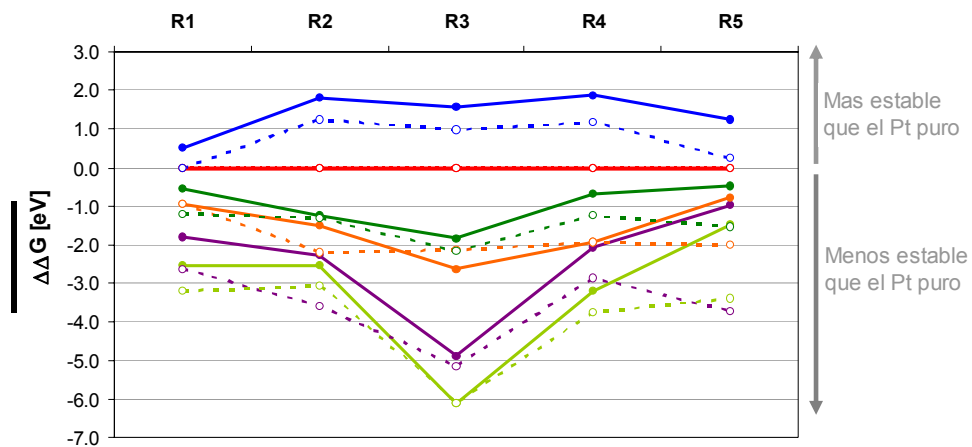


Figura 11. Estabilidad (resistencia a la disolución) de un átomo de metal M en aleaciones Pt_3M de acuerdo a las reacciones 1 – 5. Líneas continuas: *clusters* planos. Líneas Punteadas: *Clusters* tridimensionales. Colores: *Pt* rojo, *Ir* azul, *Rh* verde oscuro, *Pd* naranja, *Co* violeta, *Ni* verde claro. En todos estos casos el OOH, O, y OH están adsorbidos en el sitio M de Pt_3M . Valores de $\Delta\Delta G > 0$ indican que la aleación es mas estable que el *Pt* puro.

Los resultados de la figura 11 indican que solo el *Ir* (líneas azules sobre la línea del platino, con $\Delta\Delta G > 0$) es más estable a la disolución que el platino para todas las reacciones y para ambas geometrías; no obstante, *las geometrías tridimensionales son un poco menos estables que las planas*. El orden de estabilidad para otros metales es: $Rh > Pd > Co > Ni$.

Los resultados de la figura 12 indican que la estabilidad del platino en las aleaciones, comparadas al platino puro depende de la geometría, en las

geometrías planas (cuadrados) el *Pt* es más estable en las aleaciones que en los *clusters* con *Pt* puro, pero en las configuraciones tridimensionales (rombos), el *Pt* es menos estable en las aleaciones que en el *Pt* puro.

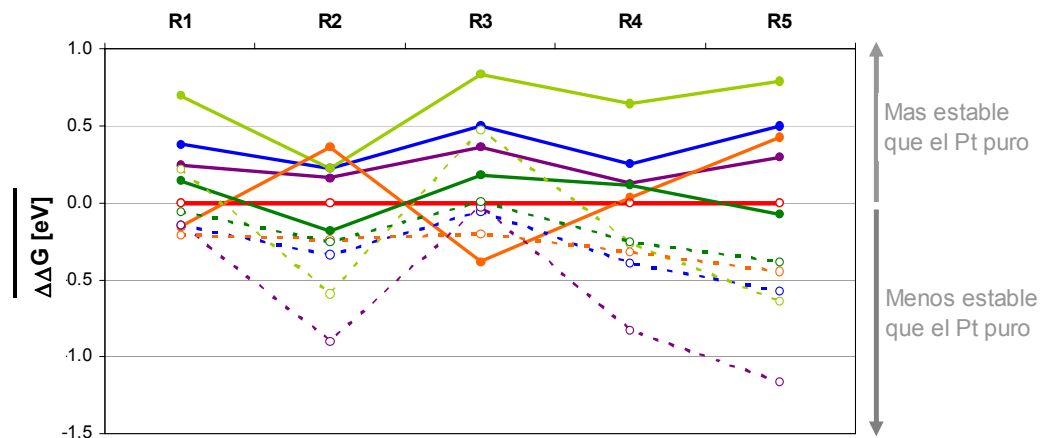


Figura 12. Estabilidad a la disolución de un átomo de *Pt* en aleaciones Pt_3M de acuerdo a las reacciones 1 – 5. Líneas continuas: *clusters* planos. Líneas Punteadas: *clusters* tridimensionales. Colores: *Pt* rojo, *Ir* azul, *Rh* verde oscuro, *Pd* naranja, *Co* violeta, *Ni* verde claro. En todos estos casos el OOH, O, y OH están adsorbidos en el sitio *Pt* de Pt_3M y en el sitio *Pt* de Pt_4 .

El rango de variación de la energía libre de Gibbs de reacción en la figura 12 es más pequeño que el mostrado en las figuras 11 y 13.

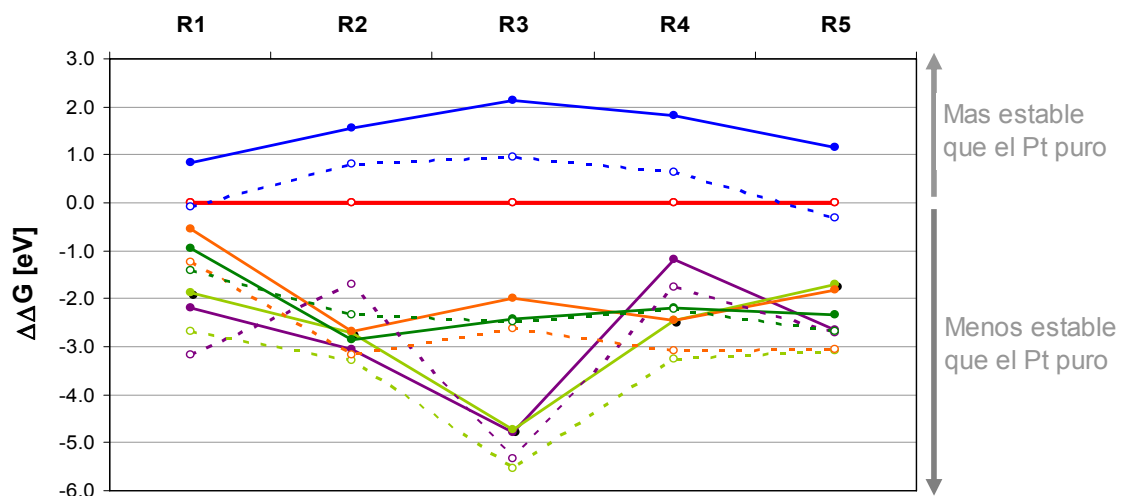


Figura 13. Estabilidad a la disolución de un átomo *M* en aleaciones Pt_2M_2 de acuerdo a las reacciones 1 – 5. Líneas continuas: *clusters* planos. Líneas Punteadas: *Clusters* tridimensionales. Colores: *Pt* rojo, *Ir* azul, *Rh* verde oscuro, *Pd* naranja, *Co* violeta, *Ni* verde claro. En todos estos casos el OOH, O, y OH están adsorbidos en el sitio *M* de Pt_2M_2 y en el sitio *Pt* de Pt_4 .

Los resultados de la figura 13 son muy similares a los mostrados en la figura 11, donde el *Ir* es el único metal más estable que el *Pt* y hay una pequeña dependencia en la geometría, siendo las geometrías tridimensionales menos estables que las configuraciones cuadradas.

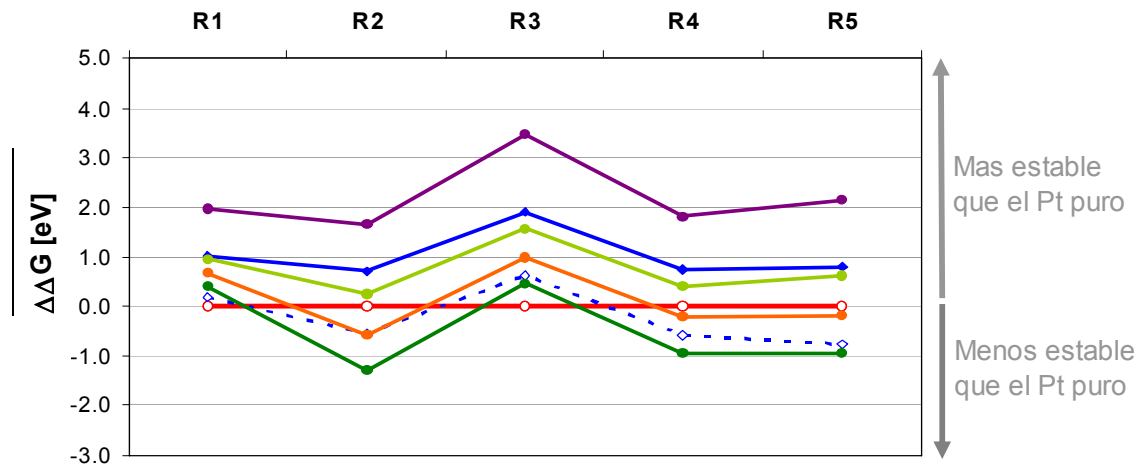


Figura 14. Estabilidad a la disolución de un átomo de metal *Pt* en aleaciones Pt_2M_2 "adyacente" de acuerdo a las reacciones 1-5. Líneas continuas: *clusters* planos. Líneas Punteadas: *clusters* tridimensionales. Colores: *Pt* rojo, *Ir* azul, *Rh* verde oscuro, *Pd* naranja, *Co* violeta, *Ni* verde claro. En todos estos casos el OOH, O, y OH están adsorbidos en el sitio *Pt* de Pt_2M_2 y en el sitio *Pt* de Pt_4 .

En la figura 14, a pesar que solo existe el caso Pt_2Ir_2 configuración rómbica se puede ver (al igual que en los anteriores sistemas), que la configuración planar (línea azul continua) es más estable que la configuración rómbica (línea azul punteada), ya que la línea azul continua sobrepasa notablemente a la punteada.

4.2 Análisis de estabilidad en sistemas bimetálicos de mayor tamaño.

Con los resultados anteriores se mostró el efecto de la geometría en la estabilidad del *cluster* y se evaluó la influencia de cada uno de los metales simulados sobre la estabilidad del sistema. En estos *clusters* además de confirmar el efecto de un metal nuevo en el sistema, se analizan los números de coordinación para todos los casos. Primero se analizó la disolución del metal (se hizo adsorción sobre el

metal) (ver anexo 14). Segundo se analizó la disolución del platino en un sitio vecino a un metal (se hizo disolución sobre el platino) (ver anexo 15). Aquellos átomos separados por una longitud de enlace *mayor a 3 Å* son considerados como no enlazados.

4.2.1 Sistemas con disolución del metal

En las geometrías optimizadas de Pt₅ “Pirámide de base cuadrada” (Anexo 14A), el número de coordinación del átomo del vértice es de 4 para Pt₅, Pt₄Ir, y Pt₄Co, pero es reducido a 2 para Pt₅O y Pt₅OH. El número de coordinación de los *clusters* que contienen Ir no cambia cuando se hace adsorción de O, OH, y OOH sobre el Ir. Así que el Ir ayuda a estabilizar la estructura del *cluster*. Además, se observa una *contracción* en la longitud de enlace Metal-Metal, lo cual explica el efecto estabilizante del Ir. En las estructuras de Pt₄Co, el número de coordinación del Co no cambia cuando se hace la adsorción pero hay una *elongación* en la longitud de enlace Metal-Metal.

En las geometrías optimizadas de Pt₅ “planar” (anexo 14B), el número de coordinación del sitio de adsorción es reducido de 4 a 2 para Pt₅O y 3 para Pt₅OH y Pt₅OOH. El número de coordinación de los *clusters* que contienen Ir no cambia cuando la adsorción de O, OH, y OOH es sobre el Ir. De nuevo el Ir ayuda a estabilizar la estructura del *cluster*, aunque la geometría cambia con respecto a la estructura inicial (antes de adsorción). En las estructuras de Pt₄Co, el número de coordinación del Co no cambia cuando se adsorbe el O, pero es reducido de 4 a 3 para Pt₄CoOH y Pt₄CoOOH, también con una significativa distorsión en la geometría.

En la geometría de Pt₆ “planar” (anexo 14C), el átomo que está en el sitio de adsorción tiene un número de coordinación de 3 antes de la adsorción y este no cambia para esta estructura que emula el plano (001). En comparación al caso

con platino puro, hay que notar que las distancias “A” y “C” (la distancia entre el metal que adsorbe y sus vecinos *Pt* inmediatos) se contraen cuando el átomo que adsorbe es el *Ir* y se elongan cuando el átomo que adsorbe es el *Co*

La geometría optimizada para Pt_7 “planar” (anexo 14D), el sitio de adsorción tiene un número de coordinación de 6 antes de la adsorción. El número de coordinación decrece a 3, 4 y 4 en la adsorción de O, OH, y OOH respectivamente para Pt_7 y Pt_6Co . Para Pt_6Ir , este decrece a 5 en la adsorción de O, pero permanece constante después de la adsorción de OH y OOH; de nuevo se muestra la estabilidad que la presencia del *Ir* confiere a la estructura.

Los cálculos de la energía libre de Gibbs relativa al *cluster* de *Pt* son reportados en la Tabla 12. Los valores positivos de $\Delta\Delta G$ corresponden a estructuras más estables contra la disolución que la misma estructura con *Pt* puro y los valores negativos indican estructuras menos estables. Los valores en negrita resaltan los *clusters* más estables que el platino puro ($\Delta\Delta G > 0$).

Tabla 12. Valores de $\Delta\Delta G$ (en eV) para 5 reacciones de cada estructura mostrada en la figura 2 cuando la adsorción se efectúa sobre el metal.

Sistema	Metal	$\Delta\Delta G1$	$\Delta\Delta G2$	$\Delta\Delta G3$	$\Delta\Delta G4$	$\Delta\Delta G5$
Pt_4M Pirámide de base cuadrada	Ir	-0.03	1.54	1.06	1.82	0.44
	Co	-3.08	-4.18	-6.49	-3.92	-3.85
Pt_4M , planar	Ir	0.37	0.54	1.23	0.97	0.05
	Co	-4.17	-2.31	-6.90	-4.02	-3.75
Pt_5M , planar	Ir	0.53	1.88	2.53	2.43	0.41
	Co	-2.82	-0.33	-4.71	-1.33	-1.27
Pt_6M , planar	Ir	0.03	-0.05	0.22	0.16	-0.20
	Co	-3.13	-3.89	-5.67	-2.95	-4.49

En la mayoría de los casos los *clusters* con átomos de *Ir* son más estables que los *clusters* con *Pt* puro (valores positivos de $\Delta\Delta G$) y con átomos de *Co* son menos estables (en todos estos casos $\Delta\Delta G < 0$).

La estabilidad tiene gran correlación con altos números de coordinación y longitudes de enlace Metal-Metal mas cortas.

4.2.2 Sistemas con disolución del platino

En la geometría optimizada de Pt₅ “pirámide de base cuadrada” (anexo 15A) el número de coordinación del átomo del vértice es de 4 para Pt₅ y Pt₄Ir, pero es reducido a 2 para Pt₅O y Pt₅OH. El número de coordinación del *Pt* en el *cluster* de Pt₄Ir no cambia cuando se hace la adsorción de O, pero decrece a 3 después de la adsorción de OH, y OOH al *Pt* cercano al *Ir*; en estos casos el poder estabilizante del *Ir* es mas leve que en el caso en el que el *Ir* es el sitio de adsorción de las especies oxigenadas. En las estructuras de Pt₄Co, el número de coordinación en el sitio del *Pt* es de 3, y este no cambia en la adsorción de O, pero decrece a 2 en la adsorción de OH y OOH.

En la geometría optimizada de Pt₅ “planar” (anexo 15B) el número de coordinación del átomo de *Pt* que adsorbe es de 4 antes de la adsorción y es reducido a 2 para Pt₅O y 3 para Pt₅OH y Pt₅OOH. El número de coordinación de los *clusters* de Pt₄Ir decrece a 3, 2, y 2 respectivamente cuando se hace adsorción de O, OH, y OOH sobre el *Pt* cercano al *Ir*. Además la geometría del *cluster* cambia respecto a la geometría antes de la adsorción. En la estructura de Pt₄Co, el número de coordinación del átomo de *Pt* cercano al *Co*, reduce a 3 para Pt₄CoO y Pt₄CoOOH, y no hay cambio para Pt₄CoO.

En la geometría optimizada de Pt₆ planar (anexo 15C) el sitio de adsorción tiene un numero de coordinación de 3 antes de la adsorción, este no cambia sobre la adsorción para esta geometría, la cual emula el plano (001).

En la geometría optimizada de Pt₇ (anexo 15D) el sitio de adsorción tiene un número de coordinación de 6 antes de la adsorción. El número de coordinación

decrece a 3, 4, y 4 en la adsorción de O, OH, y OOH respectivamente para Pt₇. Para Pt₆Ir, este decrece a 4, 5, y 5 en la adsorción de O, OH, y OOH respectivamente; además la estructura cambió de una forma menos pronunciada, comparada con los otros casos, así que en este caso el Ir ayuda a la estabilización de la estructura. En el caso con Co, pasa de 5 a 3 para Pt₆CoO y Pt₆CoOH y a 5 para Pt₆CoOOH.

En la tabla 13 se muestra la energía libre de Gibbs relativa al *cluster* de Pt. La más importante característica en estos casos son los valores negativos (que indican inestabilidad) en *algunos* sistemas que contenían Ir en la estructura. Así que, cuando las especies oxigenadas son adsorbidas sobre el átomo de Pt cercano al metal, tal *cluster* es *inestable*, incluso con la presencia del Ir, y es aun más alta esta inestabilidad en el caso del Co. Quizás en este caso, esta inestabilidad sea justificada porque se necesita más de un átomo de Ir para recobrar la estabilidad en el sistema.

Tabla 13. Valores de $\Delta\Delta G$ (en eV) para 5 reacciones de cada estructura mostrada en la figura 2, cuando la adsorción se efectúa sobre el Pt.

Sistema	Metal	$\Delta\Delta G1$	$\Delta\Delta G2$	$\Delta\Delta G3$	$\Delta\Delta G4$	$\Delta\Delta G5$
Pt4M Pirámide de base cuadrada	Ir	0.07	-0.31	0.03	-0.05	-0.20
	Co	-1.88	-2.09	-1.96	-1.95	-3.88
Pt4M, planar	Ir	-0.12	-0.66	-0.99	-0.91	0.11
	Co	-2.39	-2.88	-3.23	-2.50	-1.84
Pt5M, planar	Ir	-0.25	1.94	1.77	1.67	-0.34
	Co	-1.61	-0.03	-0.03	-0.004	-3.22
Pt6M, planar	Ir	0.17	-0.90	0.62	0.25	-1.19
	Co	0.60	1.20	3.74	1.27	-1.34

Los resultados de las tabla 12 y 13 son resumidos en la figura 15.

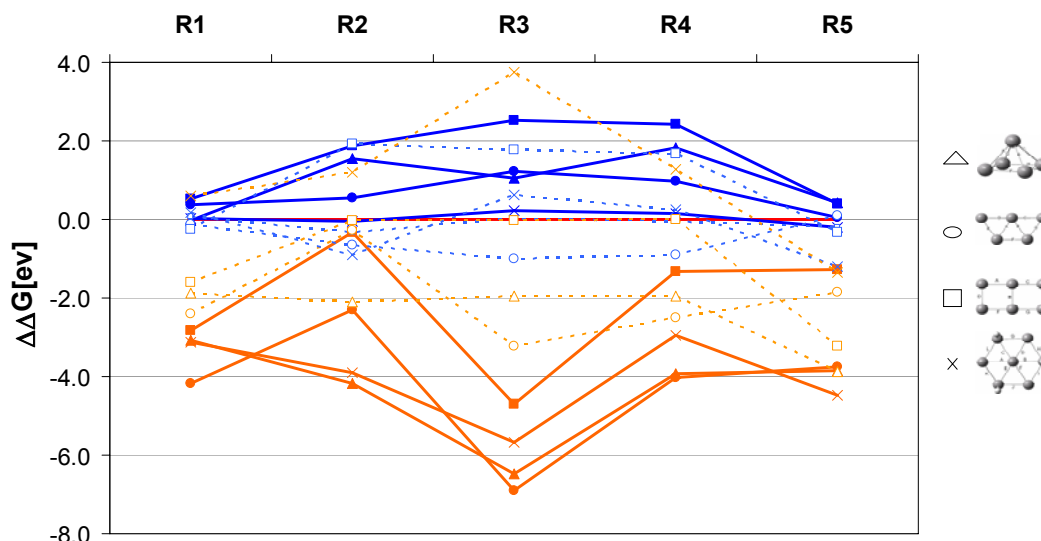


Figura 15. Análisis de estabilidad contra la disolución sistemas de 5, 6 y 7 átomos, de acuerdo a las reacciones 1-5. Líneas continuas: disolución del metal (adsorción sobre Metal). Líneas Punteadas: disolución del Pt (adsorción sobre Pt). Colores: Pt rojo, Ir azul, Co naranja.

Se puede observar que la mayoría de *clusters* que contienen Ir (líneas azules) tienen valores de $\Delta\Delta G$ mayor que cero lo cual ratifica la estabilidad añadida por el iridio a la estructura. Cabe resaltar que los valores de $\Delta\Delta G$ son aun más altos en *cluster* en los cuales la adsorción es hecha sobre el metal, que en los *clusters* en los cuales la adsorción es hecha sobre el platino (vecino al metal).

4.3 Análisis de estabilidad en el sistema trimetálico Pt₃IrCo

Se examinaron *clusters* de Pt₃IrCo (Ver en anexo 16 geometrías optimizadas), se evaluó la durabilidad en el Pt, Ir, y Co y se compararon los resultados con *clusters* de platino puro. Los resultados resumidos en la figura 16 (ver tabla con los datos en el anexo 17), indican que el Pt en sistemas trimetálicos incrementa su estabilidad comparada con los sistemas bimetálicos y se muestra el papel estabilizador del iridio y el desestabilizador del cobalto, dentro de la aleación.

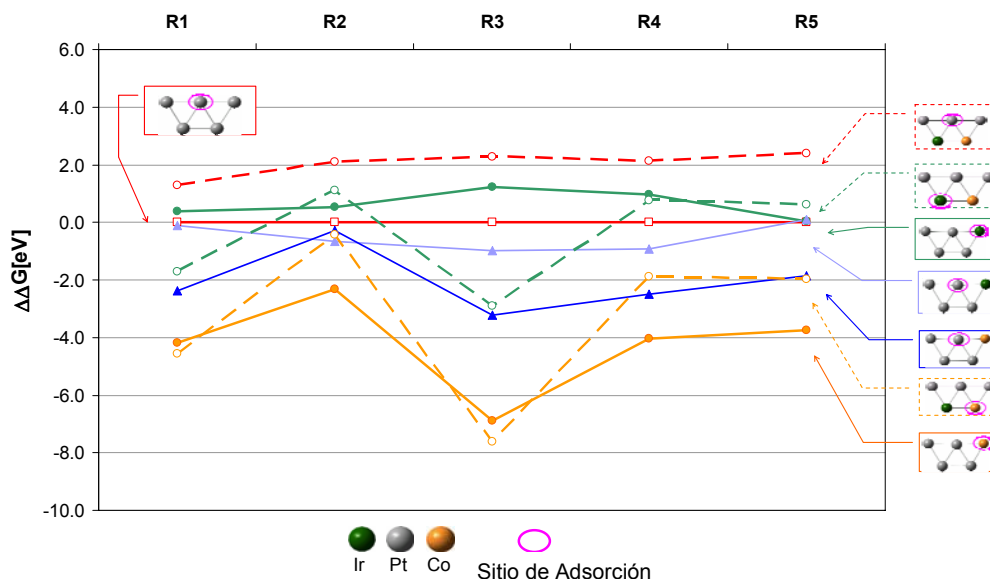


Figura 16. Estabilidades de sistemas bimetálicos (*clusters* grandes) y trimetálicos. Línea continua roja: Pt_5 ($\Delta G=0$). Líneas punteadas: casos trimetálicos. Colores: rojo disolución de Pt , verde disolución de Ir , naranja disolución de Co . Líneas continuas: casos bimetálicos, colores: azul claro disolución de Pt en Pt_5Ir , azul oscuro disolución de Pt en Pt_5Co , verde disolución de Ir en Pt_5Ir , naranja disolución de Co en Pt_5Co .

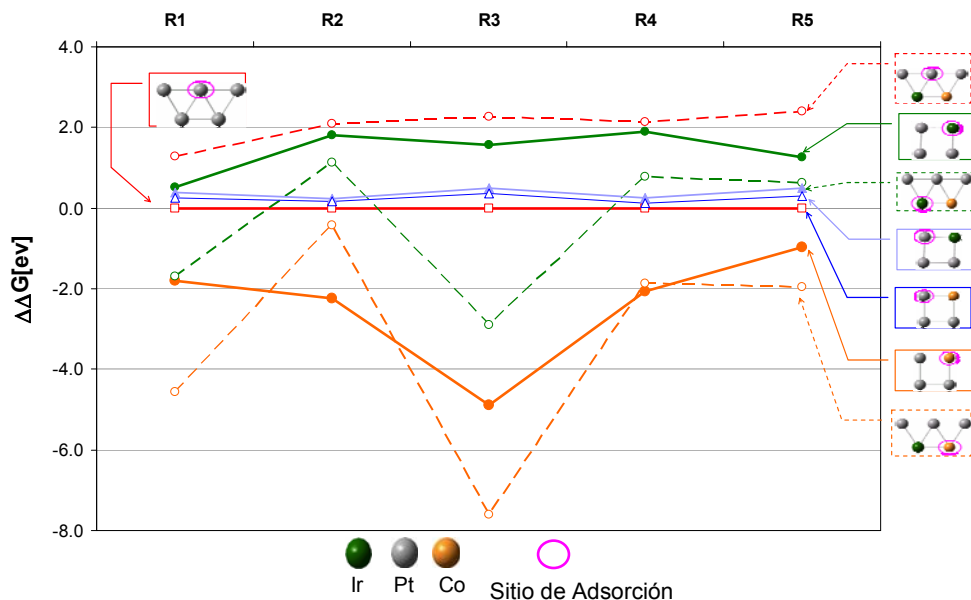


Figura 17. Estabilidades de sistemas bimetálicos y trimetálicos. Líneas punteadas: casos trimetálicos. Línea continua roja: Pt_5 ($\Delta G=0$), Colores: verde disolución de Ir , naranja disolución de Co . Líneas continuas: casos bimetálicos, colores: azul claro disolución de Pt en Pt_3Ir , azul oscuro disolución de Pt en Pt_3Co , verde disolución de Ir en Pt_3Ir , naranja disolución de Co en Pt_3Co .

En el caso trimetálico, cuando la adsorción es sobre el *Co*, la estabilidad mejora por la inclusión de *Ir* en la estructura (comparado con el caso bimetálico Pt_4Co); y cuando la adsorción es sobre el *Ir*, la estabilidad empeora con la incorporación de *Co* en la estructura (comparado con el caso bimetálico Pt_4Ir).

Cuando se comparan los resultados de los casos trimetálicos con casos bimetálicos Pt_3M de estructura cuadrada (los mas estables hasta el momento), figura 17, se observa que el sistema trimetálico Pt_3IrCo tiene una mayor estabilidad que cualquier sistema bimetálico estudiado. *Los datos experimentales presentaron resultados muy similares.* Así, el sistema trimetálico es una de las mejores opciones presentadas para sustituir el catalizador de platino puro. Sin embargo, las razones por las cuales se presenta esta superior estabilidad en el caso Pt_3IrCo , son actual motivo de investigación.

4.3.1 Caracterización de distribución atómica en el sistema Pt_3IrCo

Se hizo una prueba de MD (Dinámica Molecular), para estudiar la segregación selectiva del *Co* y del *Ir*. Debido a que el sistema trimetálico estudiado exhibió un buen comportamiento cuando el metal adsorbente era el *Pt*, se procedió a evaluar la tendencia a que el *Co* segregue a la superficie e impida o reduzca las probabilidades de adsorción sobre el *Pt* aumentando de esta forma la disolución del catalizador.

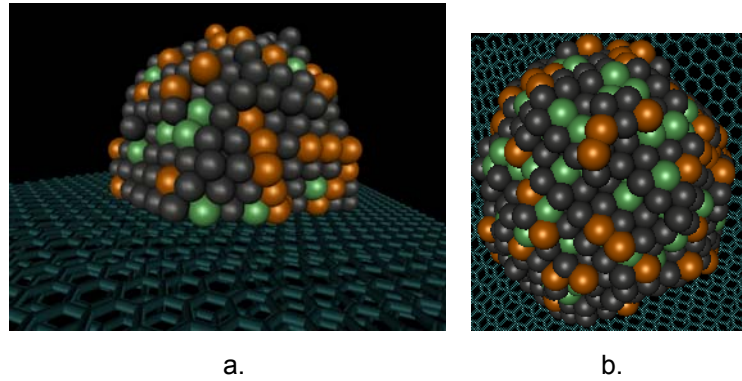


Figura 18. Fotografías del *cluster* Pt₂IrCo de las simulación de MD en DLPoly que muestran la distribución atómica del Pt (gris oscuro), Co (naranja), y Ir (verde) en la superficie del *cluster* para un total de 1000 átomos, en un sustrato de grafito a 300 K. a. Vista lateral. b. Vista superior.

Los resultados de dicha simulación (Anexo 18), permiten descartar tal riesgo, ya que no existe segregación preferencial del Co, y en cada una de las capas del *cluster* se mantiene aproximadamente la proporción de 2:1:1 de Pt:Ir:Co, establecida al comienzo de la simulación (figura 19).

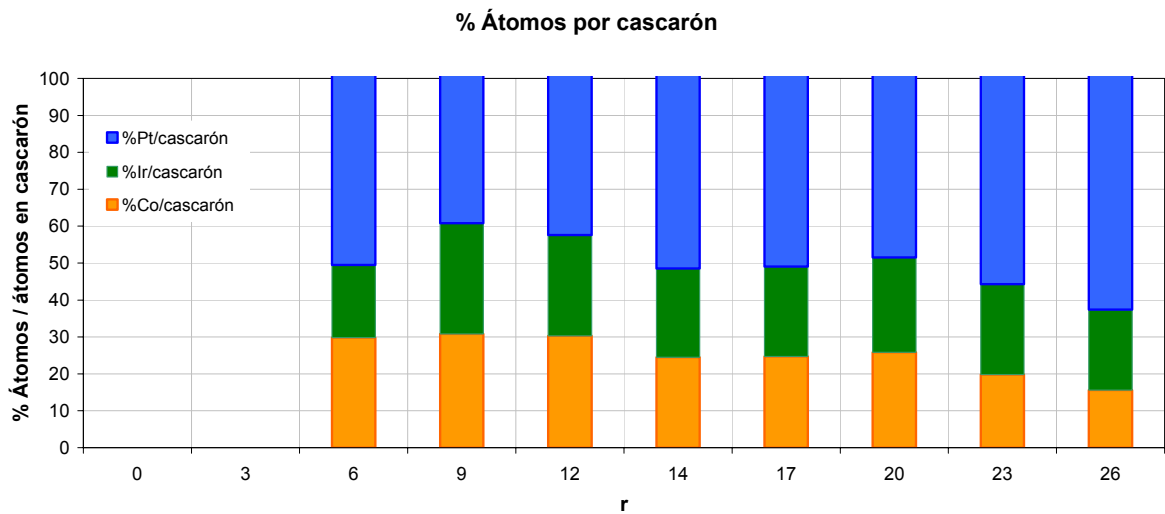


Figura 19. Distribución atómica por cascarón. La figura muestra que la cantidad de cada uno de los átomos componentes del sistema se mantiene relativamente constante.

CONCLUSIONES

La configuración cuadrada (plano (001)) mostró mayor estabilidad o resistencia a la disolución que los arreglos rómbicos (plano (111)) ya que los valores de $\Delta\Delta G$ de la configuración cuadrada (geometría plana) siempre fueron más altos que los valores de $\Delta\Delta G$ de la configuración rómbica (geometría tridimensional).

En ambas configuraciones (cuadrada y rómbica), ambas composiciones (25% Metal-75% *Pt*, y 50% Metal-50% *Pt*) y en cualquier punto de adsorción (metal o Platino) el *Ir* es el único metal de transición más estable contra la disolución que el platino puro para TODAS las reacciones de disolución estudiadas. Solo en el caso rómbico, cuando la adsorción es sobre el platino, una inestabilidad marginal fue observada (donde el número de coordinación del átomo que adsorbe decrece respecto al encontrado en los *clusters* iniciales).

La estabilidad tiene gran correlación con altos números de coordinación y longitudes de enlace Metal-Metal mas cortas, lo cual se evidenció en nanocatalizadores con contenidos de platino mayores al 75% (*clusters* de 5, 6 y 7 átomos) en los cuales el Iridio era el sitio de adsorción. En todos los casos, cuando el número de coordinación del metal adsorbente de las especies oxigenadas decrece (después de la adsorción), el efecto es desestabilizante, lo cual se observó en la mayoría de casos que contenían cobalto en su estructura.

En el caso trimetálico estudiado, cuando la adsorción es sobre el metal, la estabilidad del *Ir* empeora con la incorporación de *Co* en la estructura, y la estabilidad del *Co* mejora con la inclusión del *Ir* estructura. Cuando la adsorción es sobre el *Pt*, la estabilidad es mejor que con el platino puro, e incluso es mejor que el caso más estable obtenido en los *clusters* de 4 átomos.

RECOMENDACIONES

El caso trimetálico con adsorción sobre el platino fue el mas estable entre los casos estudiados. Para garantizar que la adsorción sea sobre el platino (y evitar disolución de los otros metales), se pueden construir nanocatalizadores con la mayoría de platino en su superficie, siempre y cuando la cantidad de platino en el *cluster* total sea mayoritaria, ya que no existe segregación preferencial de otros metales a la superficie.

Verificar reproducibilidad de los datos en simulaciones con configuraciones más grandes, y la concordancia de estos con resultados experimentales.

BIBLIOGRAFÍA

1. THOMAS, S. y ZALBOWITZ, M. Fuel Cell - Green Power. New Mexico: Los Alamos National Laboratory 1998. 36.
2. LI, T. y BALBUENA, P. B. Computational Studies of the Interactions of Oxygen with Platinum *Clusters*. En: J. Phys. Chem. 105(41), 2001. p. 9943-9952.
3. SHAO, Y. Y., YIN, G. P., WANG, H. H., GAO, Y. Z. y SHI, P. F. Multi-walled carbon nanotubes based Pt electrodes prepared with in situ ion exchange method for oxygen reduction. En: Journal of Power Sources. 161(1), 2006. p. 47-53.
4. WANG, Y. y BALBUENA, P. B. Design of Oxygen Reduction Bimetallic Catalysts: Ab-Initio-Derived Thermodynamic Guidelines. En: J. Chem. Phys. 1092005. p. 18902-18906.
5. MUKERJEE, S., SRINIVASAN, S., SORIAGA, M. P. y MCBREEN, J. Effect of Preparation Conditions of Pt Alloys on Their Electronic, Structural, and Electrocatalytic Activities for Oxygen Reduction-Xrd, Xas, and

- Electrochemical Studies. En: Journal of Physical Chemistry. 99(13), 1995. p. 4577-4589.
6. ZHANG, J., et al. Platinum monolayer electrocatalysts for O₂ reduction: Pt monolayer on Pd(111) and on carbon-supported Pd nanoparticles. En: Journal of Physical Chemistry B. 108(30), 2004. p. 10955-10964.
 7. ANTOLINI, E., SALGADO, J. R. C. y GONZALEZ, E. R. The stability of Pt-M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells - A literature review and tests on a Pt-Co catalyst. En: Journal of Power Sources. 160(2), 2006. p. 957-968.
 8. WANG, X. P., KUMAR, R. y MYERS, D. J. Effect of voltage on platinum dissolution relevance to polymer electrolyte fuel cells. En: Electrochemical and Solid State Letters. 9(5), 2006. p. A225-A227.
 9. GU, Z. H. y BALBUENA, P. B. Dissolution of oxygen reduction electrocatalysts in an acidic environment: Density functional theory study. En: Journal of Physical Chemistry A. 110(32), 2006. p. 9783-9787.
 10. TSENG, C. J., LO, S. T., LO, S. C. y CHU, P. P. Characterization of Pt-Cu binary catalysts for oxygen reduction for fuel cell applications. En: Materials Chemistry and Physics. 100(2-3), 2006. p. 385-390.
 11. COLON-MERCADO, H. R. y POPOV, B. N. Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells. En: Journal of Power Sources. 155(2), 2006. p. 253-263.
 12. FERREIRA, P. J., et al. Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells - A mechanistic investigation. En: Journal of the Electrochemical Society. 152(11), 2005. p. A2256-A2271.
 13. PARK, K. W., HAN, D. S. y SUNG, Y. E. PtRh alloy nanoparticle electrocatalysts for oxygen reduction for use in direct methanol fuel cells. En: Journal of Power Sources. 163(1), 2006. p. 82-86.
 14. OCHTERSKI, J. W. *Thermochemistry in Gaussian*. 2000: Gaussian, Inc.
 15. FRISCH, Æ., FRISCH, M. J. y TRUCKS, G. W. Gaussian 03. User's Reference. 7 ed. Carnegie: Gaussian, Inc 2003. 330.

16. BECKE, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The role of exact exchange. En: J. Chem. Phys. 981993. p. 5648-5652.
17. LEE, C., YANG, W. y PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. En: Phys. Rev. B. 371988. p. 785-789.
18. WADT, W. R. y HAY, P. J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potential for main group elements Na to Bi. En: J. Chem. Phys. 371985. p. 284-298.
19. TODOROV, I. T. y SMITH, W. DL POLY 3: the CCP5 national UK code for molecular-dynamics simulations. En: Phil. Trans. R. Soc. Lond. 3622004. p. 1835–1852.
20. RAFIITABAR, H. y SUTTON, A. P. Long-Range Finnis-Sinclair Potentials for Fcc Metallic Alloys. En: Philosophical Magazine Letters. 63(4), 1991. p. 217-224.
21. SUTTON, A. P. y CHEN, J. Long-Range Finnis Sinclair Potentials. En: Philosophical Magazine Letters. 61(3), 1990. p. 139-146.
22. AGRAWAL, P. M., RICE, B. M. y THOMPSON, D. L. Predicting trends in rate parameters for self-diffusion on FCC metal surfaces. En: Surface Science. 515(1), 2002. p. 21-35.
23. RAMIREZ-CUESTA, A. J., MITCHELL, P. C. H. y RODGER, P. M. Template-framework interactions in chiral AIPOs. En: Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions. 94(15), 1998. p. 2249-2255.
24. KASZKUR, Z. A. y MIERZWA, B. Segregation in model palladium-cobalt *clusters*. En: Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties. 77(3), 1998. p. 781-800.

ANEXOS

ANEXO 1. COMPONENTES PRINCIPALES Y FUNCIONAMIENTO DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

1. Componentes principales de las celdas de combustible tipo PEM

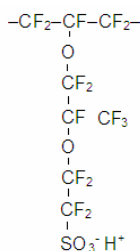
A. Ánodo.

El ánodo es el electrodo en el cual se lleva a cabo la oxidación (pérdida de electrones). En una celda de combustible, el ánodo es eléctricamente negativo y compuesto de partículas de catalizador uniformemente soportadas en una lámina de carbono. El catalizador incrementa la velocidad del proceso de oxidación. El ánodo es poroso para que el hidrógeno pueda pasar a través de este. La reacción de oxidación que ocurre es: $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

B. Membrana de Intercambio Protónico.

La membrana es una delgada y sólida capa de un polímero orgánico, usualmente ácido poli(perfluorosulfónico). Una membrana típica tal como Nafion®, consiste de tres regiones:

- Cientos de repeticiones de unidades de la cadena fluorocarbonada $-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2-$.
- Cadenas laterales de $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, los cuales conectan la cadena fluorocarbonada principal a la tercera región.
- *Clusters* iónicos que consisten de iones de ácido sulfónico, $\text{SO}_3^- \text{H}^+$

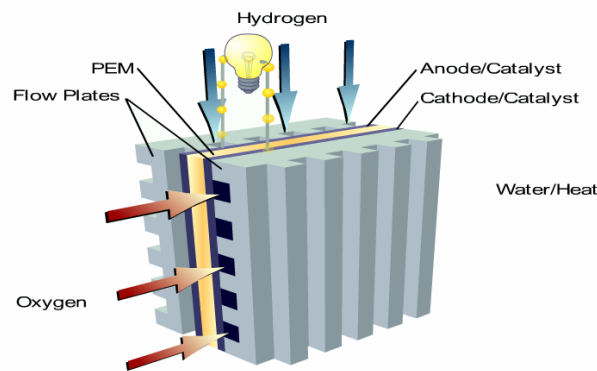


Estructura Química de la membrana Nafion de DuPont.

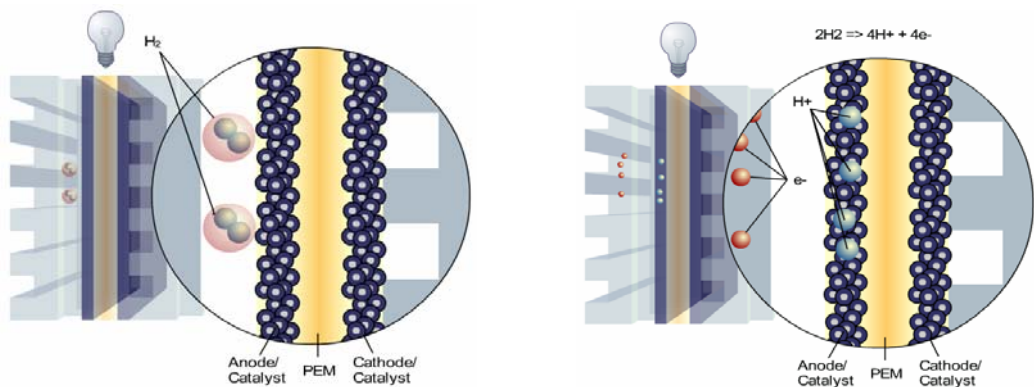
C. Cátodo

El cátodo es el electrodo en el cual se lleva a cabo la reacción de reducción (ganancia de electrones). El cátodo es eléctricamente positivo y al igual que el ánodo, esta compuesto de partículas de catalizador uniformemente soportadas en una lámina de carbono. El catalizador aumenta la velocidad de la reacción de reducción. El cátodo es poroso para que el oxígeno pueda pasar a través de este. La reacción de reducción que ocurre es: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

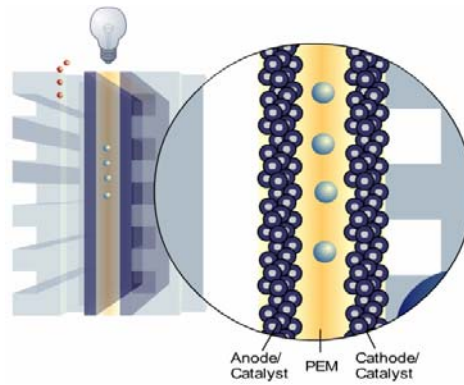
2. Esquemmatización del funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.



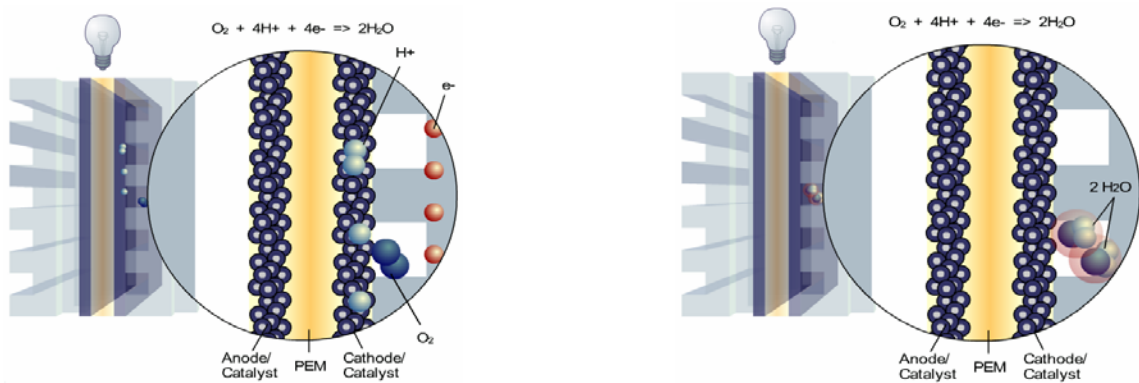
a. Principales partes de una celda de combustible PEM.



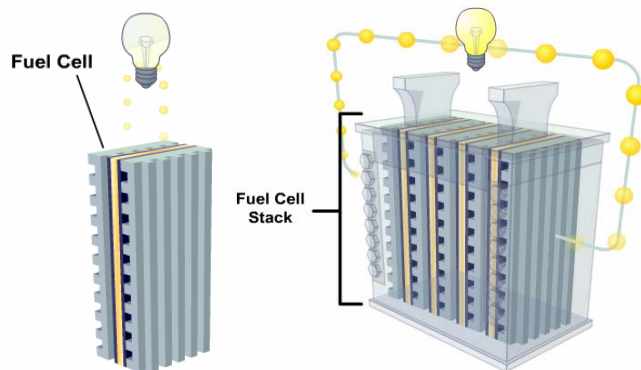
b. Acción oxidante del ánodo de una celda de combustible. La figura muestra como el ánodo separa las moléculas de H_2 en electrones e iones H^+



c. Acción de la membrana en el intercambio protónico entre la zona anódica y catódica. La figura muestra el papel transportador de protones de la membrana.



d. Acción reductora del cátodo de una celda de combustible. La figura muestra como el cátodo capta las moléculas de O₂, los protones y los electrones para combinarlos generando agua.



e. La figura muestra el apilamiento de varias celdas de combustible, llamadas stack, para obtener así mayor voltaje.

Fuente: <http://auto.howstuffworks.com/fuel-cell.htm>

ANEXO 2. PAQUETE COMPUTACIONAL GAUSSIAN 03

ANEXO 2A. GAUSSIAN 03

El paquete computacional Gaussian 03 consta de dos programas: el simulador molecular Gaussian 03 y su visualizador GaussView 3.0.

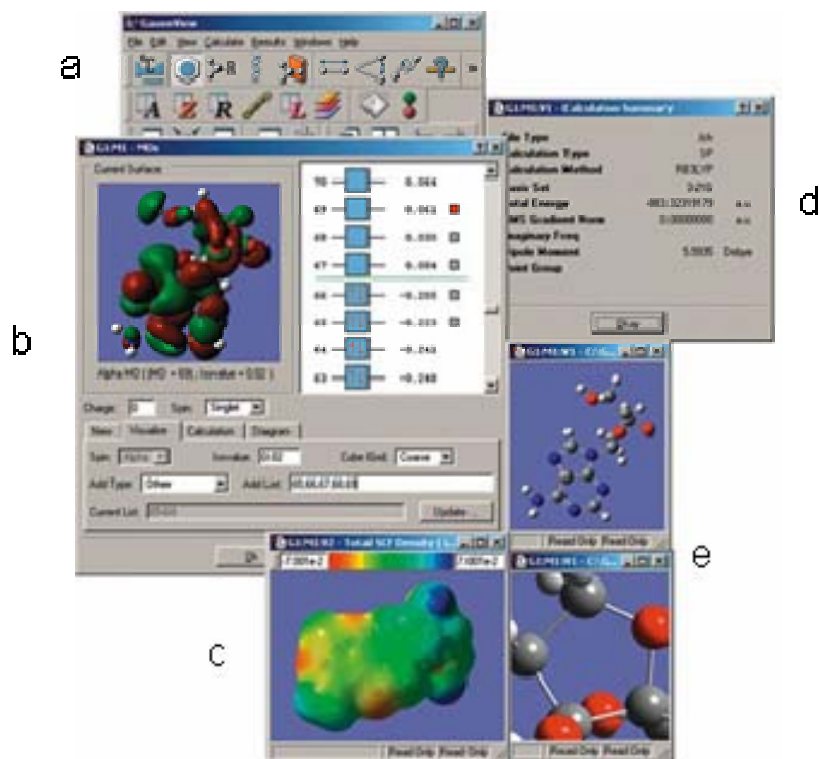
1. Visualizador GaussView 3.0

Visualizador de Gaussian 03 que lo hace simple y sencillo. Ofrece las siguientes ventajas:

- Construcción de moléculas usando su avanzado Constructor de Estructuras 3D, o cargar moléculas de archivos estándar de Gaussian.
- Montar y correr trabajos de Gaussian 03 desde la interfase, permitiendo monitorear su progreso.
- Examinar resultados de los cálculos gráficamente: visualizador orbitales moleculares y otras superficies, visualizador de espectros, modos normales animados, optimizaciones de geometría y mecanismos de reacción.

En la siguiente figura se muestran los principales componentes de GaussView 3.0 y estos son:

- a. Menú del programa
- b. Visualizador de orbitales moleculares MO's
- c. Visualizador de potenciales electrostáticos moleculares MEP's
- d. Inspector de las principales propiedades de las moléculas, e. constructor de moléculas 3D.
- e. Visor de la estructura atómica de la molécula construida.



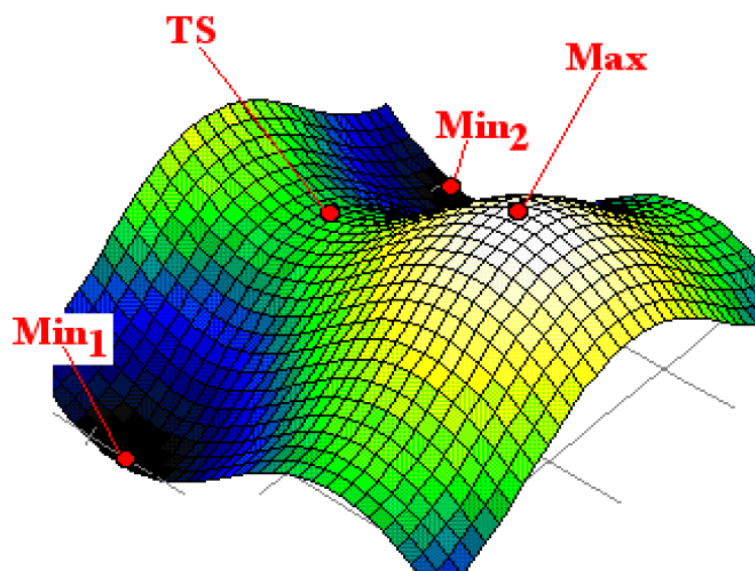
2. Programa de simulación molecular Gaussian 03.

Gaussian 03 es la última en las series Gaussian de programas de estructura electrónica. Este es usado por químicos, ingenieros químicos, bioquímicos, físicos y otros para investigación en áreas establecidas y emergentes de interés químico. Empezando de leyes básicas de la química cuántica, Gaussian 03 predice las energías, estructuras moleculares, y frecuencias vibracionales de sistemas moleculares, también como gran cantidad de propiedades moleculares derivadas de estas (como momentos dipolares, energías de atomización, entalpías y energías libre de Gibbs entre otras). Este puede ser usado para estudiar moléculas y reacciones bajo un amplio rango de condiciones, incluyendo ambas especies estables y compuestos los cuales son difíciles o imposibles de observar experimentalmente tales como estructuras intermedias y de transición de cortos periodos de vida.

ANEXO 2B. OPTIMIZACIÓN DE GEOMETRÍAS MOLECULARES

La optimización de geometrías es un nombre para el procedimiento que intenta encontrar la configuración de mínima energía de una molécula. El procedimiento calcula la función de onda y la energía en la geometría inicial y entonces procede a encontrar nuevas geometrías de menor energía. Este cálculo se repite hasta que la geometría de más baja energía es encontrada. El procedimiento calcula la fuerza de cada átomo evaluando el gradiente (primera derivada) de la energía con respecto a la posición atómica. La forma en que varía la energía con la estructura molecular esta dada por la superficie de energía potencial, por tanto la superficie de energía potencial es la relación matemática entre la estructura molecular y la energía resultante. Para una molécula diatómica, sólo podemos variar la distancia internuclear, por lo que la energía genera una curva; para sistemas más grandes, la superficie tiene tantas dimensiones como grados de libertad internos tenga la molécula. Sofisticados algoritmos son usados en cada paso para seleccionar la nueva geometría, ayudando a una convergencia rápida de la geometría de menor energía.

Al final del cálculo, se obtiene la configuración de mínima energía en la cual las fuerzas entre átomos son cero. Cabe resaltar que este procedimiento no encuentra necesariamente el mínimo global, es decir, la geometría de más baja energía, sino que encuentra el mínimo local más cercano a la configuración inicial. De hecho, la optimización se detiene cuando esta encuentra un punto estacionario (primera derivada de la energía con la posición igual cero o fuerzas entre los átomos son cero), pero esta condición puede darse también en puntos de ensilladura (estados de transición), como lo mostrado en la siguiente figura.



Superficie de energía potencial. En esta figura se pueden distinguir dos mínimos locales y un estado de transición (TS)

ANEXO 2C. FRECUENCIAS MOLECULARES

La frecuencia de un movimiento periódico es conocida como una frecuencia vibracional. Una vibración molecular ocurre cuando los átomos en una molécula esta en movimiento periódico mientras toda la molécula tiene un movimiento traslacional y rotacional constante. En general, una molécula con N átomos tiene $3N-6$ modos normales de vibración pero las moléculas lineales tienen solo $3N-5$ modos normales de vibración, donde N es el número de átomos de la molécula. Una molécula diatómica tiene un solo modo normal de vibración. Los modos normales de vibración en moléculas poliatómicas son independientes unos del otro pero cada uno involucrara vibraciones simultaneas de diferentes partes de la molécula tales como diferentes enlaces químicos.

Los modos normales de vibración se pueden determinar mediante el cálculo de la matriz Hessiana. Esta matriz contiene las derivadas segundas de la energía

molecular (calculada con algún método de estructura electrónica) con respecto a las coordenadas moleculares.

Diagonalizando la matriz Hessiana se obtiene:

- Los modos normales: combinaciones de las coordenadas atómicas que permiten describir de una manera sencilla el movimiento vibracional de la molécula, ya que la energía potencial asociada con las vibraciones se puede descomponer como una suma de términos armónicos, uno por cada modo normal.
- Las frecuencias de vibración, asociadas con cada modo normal. Estas frecuencias de vibración pueden asignarse a las frecuencias observadas en espectros IR y/o Raman. Utilizando las frecuencias de vibración es también posible obtener la energía vibracional en el 0K, denominada energía de punto cero (ZPE, zero point energy), donde la suma es sobre todos los modos normales asociados a vibraciones.

$$ZPE = \sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i$$

El cálculo de las frecuencias de vibración refleja la calidad de la geometría optimizada de la molécula, ya que si esta segunda derivada es menor de cero, se presentarían las denominadas *frecuencias imaginarias*.

ANEXO 3. CASOS EVALUADOS PARA EL ANÁLISIS DE DURABILIDAD DE NANOCATALIZADORES EN CELDAS DE COMBUSTIBLES.

ANEXO 3A. CASOS EVALUADOS PARA EL ANÁLISIS DE DURABILIDAD DE NANOCATALIZADORES EN CONFIGURACIÓN CUADRADA.

MOLÉCULA	Estructura Inicial	Adsorción en M	Adsorción en Pt
Pt ₃ M		Sitio Adsorbente 	Sitio Adsorbente
Pt ₂ M ₂ Adyacente		Sitio Adsorbente 	Sitio Adsorbente
Pt ₂ M ₂ Alternado			Sitio Adsorbente

ANEXO 3B. CASOS EVALUADOS PARA EL ANÁLISIS DE DURABILIDAD DE NANOCATALIZADORES EN CONFIGURACIÓN RÓMBICA.

MOLÉCULA	Estructura Inicial	Adsorción en M	Adsorción en Pt
Pt ₃ M		Sitio Adsorbente 	Sitio Adsorbente
Pt ₂ M ₂ Adyacente		Sitio Adsorbente 	Sitio Adsorbente
Pt ₂ M ₂ Alternado			Sitio Adsorbente

ANEXO 4. EJEMPLO INPUT FILE EMPLEADO EN LAS CORRIDAS CON GAUSSIAN 03

Nombre de check-file

Memoria empleada

Título

Carga

Elementos

Número de Procesadores usados

Línea de comandos

Multiplicidad

Coordenadas XYZ

Conectividad de la molécula

Doble Basis Set:
lanl2dz para metales de transición
6-311++g** para el Oxígeno e Hidrógeno.

```

%chk=Example.chk
%mem=60Mw
%nproc=4
#p opt ub3lyp geom=connectivity gen pseudo=read
Example
0 1
Pt      0.14765300    1.71239900    0.09266900
Pt      0.15290900   -1.79415800   -0.14837000
Pt      1.92787900   -0.04866400    0.12697900
Ir      -1.55253000   -0.03130600   -0.19795900
O       -3.41549000   -0.03504400   -0.17780900
O       -4.09494500  -0.12481100    1.11925600
H       -5.01737200   -0.10652400    0.81656800

  1 3 1.0 4 1.0
  2 3 1.0 4 1.0
  3
  4 5 1.0
  5
  6 7 1.0
  7

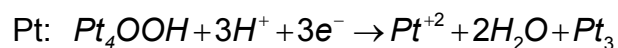
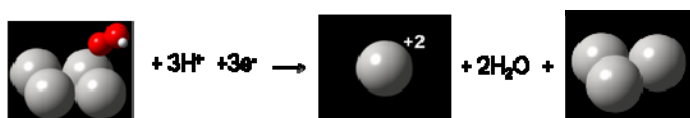
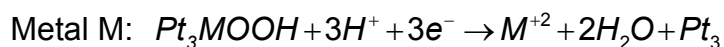
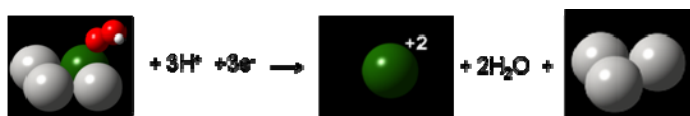
Pt Ir 0
lanl2dz
****
O H 0
6-311++g**
****

Pt Ir 0
lanl2dz

```

ANEXO 5. EJEMPLO DE CÁLCULO DE $\Delta\Delta G$ EN CLUSTERS DE 4 ÁTOMOS

- Para Pt_3M con *disolución del metal* (adsorción es “sobre el Metal M”) la reacción 1 es escrita como:



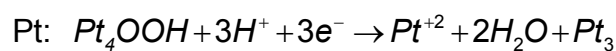
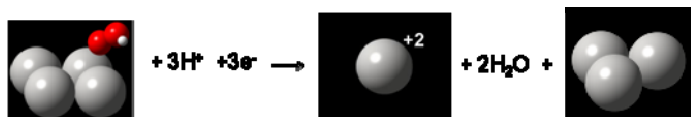
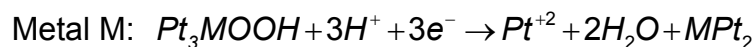
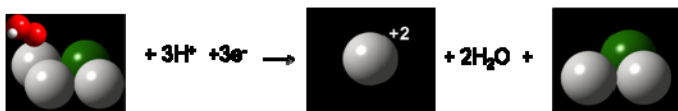
$$\text{Metal: } \Delta G_{Pt_3M} = G_{M^{+2}} + 2G_{H_2O} + G_{Pt_3} - 3G_{H^+} - 3G_{e^-} - G_{Pt_3MOOH(\text{sobre:}M)}$$

$$\text{Platinum: } \Delta G_{Pt_4} = G_{Pt^{+2}} + 2G_{H_2O} + G_{Pt_3} - 3G_{H^+} - 3G_{e^-} - G_{Pt_4OOH}$$

$$\Delta\Delta G_{Pt_3M(\text{sobre:}Metal)} = G_{M^{+2}} - G_{Pt^{+2}} - G_{Pt_3MOOH(\text{sobre:}M)} + G_{Pt_4OOH}$$

Los términos correspondientes al protón, el electrón, el agua y Pt_3 , se cancelan.

- Para Pt_3M con *disolución del platino* (adsorción es sobre el platino), la reacción 1 es escrita como:



$$\begin{array}{l}
 \text{Metal :} \quad \Delta G_{Pt_3M} = G_{Pt^{+2}} + 2G_{H_2O} + G_{MPt_2} - 3G_{H^+} - 3G_{e^-} - G_{Pt_3MOOH(\text{sobre.Pt})} \\
 \text{Platinum :} \quad \Delta G_{Pt_4} = G_{Pt^{+2}} + 2G_{H_2O} + G_{Pt_3} - 3G_{H^+} - 3G_{e^-} - G_{Pt_4OOH} \\
 \hline
 \Delta\Delta G_{Pt_3M(\text{sobre.Pt})} = G_{Pt_2M} - G_{Pt_3} - G_{Pt_3MOOH(\text{sobre.Pt})} + G_{Pt_4OOH}
 \end{array}$$

Los términos correspondientes al protón, el electrón, el agua y Pt^{+2} , se cancelan.

- Para Pt_2M_2 con *disolución del metal* (adsorción es sobre M):

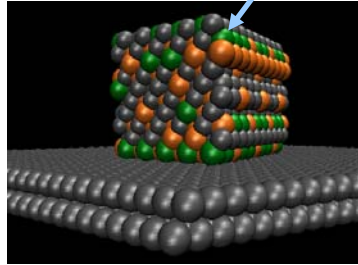
$$\Delta\Delta G_{Pt_2M_2(\text{sobre.M})} = G_{Pt_2M} - G_{Pt_3} + G_{M^{+2}} - G_{Pt^{+2}} - G_{Pt_3MOOH(\text{sobre.M})} + G_{Pt_4OOH}$$

- Para Pt_2M_2 con *disolución del platino* (adsorción es sobre Pt):

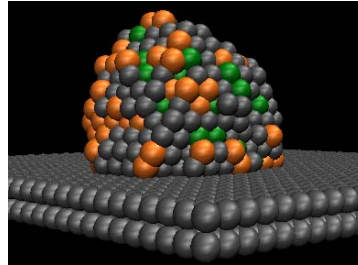
$$\Delta\Delta G_{Pt_2M_2(\text{sobre.Pt})} = G_{PtM_2} - G_{Pt_3} - G_{Pt_3MOOH} + G_{Pt_4OOH(\text{sobre.Pt})}$$

ANEXO 6. EVOLUCIÓN DEL *CLUSTER* A DIFERENTES TEMPERATURAS

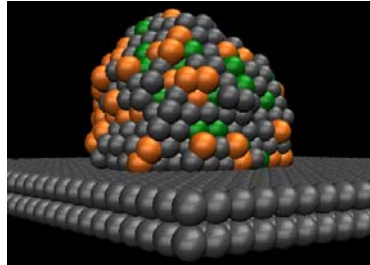
Estructura cúbica inicial



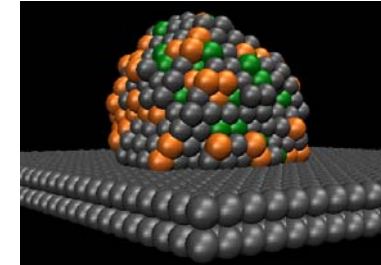
Cluster inicial



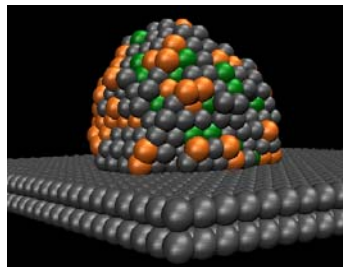
800K



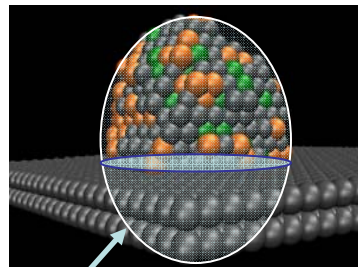
700K



600K

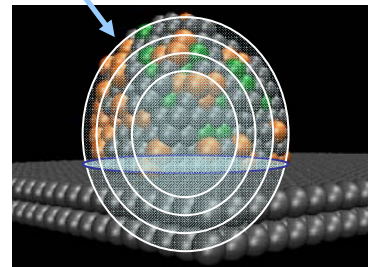


500K



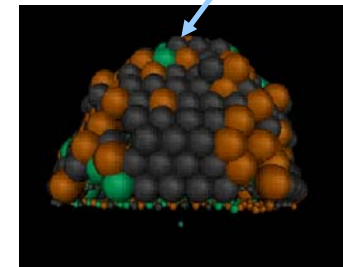
400K

Cascarones



300K

Estructura semicircular



Cluster final

A medida que se disminuye la temperatura el *cluster* se vuelve semicircular

Datos obtenidos con DLPoly, visualización de datos obtenida con VMD (Visual Molecular Dynamics)

ANEXO 7. POTENCIALES INTERMOLECULARES Y PARÁMETROS EMPLEADOS EN LA SIMULACIÓN DE DINÁMICA MOLECULAR EN DLPOLY

- Potencial de Sutton-Chen:

$$U(r_{ij}) = \varepsilon_{ij} \sum \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \right)^n - C \sqrt{\rho_i} \right]$$

Y el término ρ_i es definido como:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \right)^m$$

Donde r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j , C es un parámetro adimensional, ε_{ij} es un parámetro de energía, α_{ij} es el "lattice constant", y m y n son enteros positivos, con $n > m$. Los parámetros de Sutton-Chen empleados fueron:

Interacción	ε	α	n	m	C
Co – Co [24]	0.015566	3.538	9	6	39.432
Ir – Ir [20]	0.002448	3.84	14	6	337.831
Pt – Pt [20, 21]	0.019833	3.92	10	8	34.428
Co – Ir	0.006174	3.686	11.5	6	
Co – Pt	0.017571	3.724	9.5	7	
Ir – Pt	0.006969	3.88	12	7	

Se utilizaron las reglas de mezcla [20]:

$$\varepsilon^{a-b} = \sqrt{(\varepsilon^a \times \varepsilon^b)}; \alpha^{a-b} = \sqrt{(\alpha^a \times \alpha^b)}$$

$$n^{a-b} = \left(\frac{n^a + n^b}{2} \right); m^{a-b} = \left(\frac{m^a + m^b}{2} \right)$$

- Potencial de Lennard-Jones:

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Donde r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j , ε y σ son los parámetros de Lennard-Jones.

Parámetros de Lennard Jones:

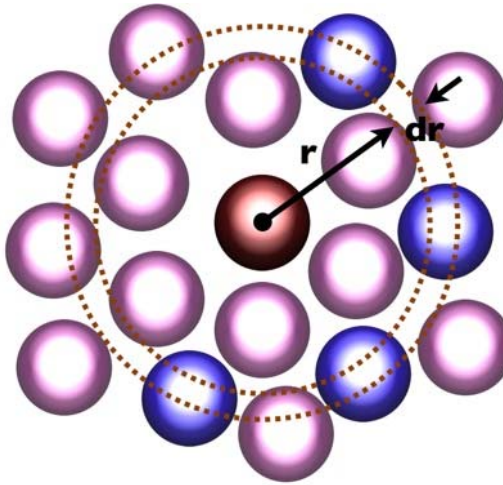
Interacción	ε	σ
Pt – Pt [22]	0.694	2.471
Ir – Ir [22]	0.830	2.419
Co – Co [23]	0.8299	2.086
C – C [23]	0.002413	3.4
Co – C	0.04475	2.743
Ir – C	0.044753	2.909
Pt – C	0.040922	2.936
C – C	0.002413	3.4

Se utilizaron las reglas de mezcla:

$$\varepsilon^{a-b} = \left(\frac{\varepsilon^a + \varepsilon^b}{2} \right); \quad \sigma^{a-b} = \left(\frac{\sigma^a + \sigma^b}{2} \right)$$

ANEXO 8. FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL

Hay muchas formas de cuantificar la configuración promedio de una estructura. La función de distribución radial (RDF) es una de esas formas y una de las más importantes. La RDF cuantifica el número de átomos que se encuentran entre una distancia r a $r + dr$ a partir de un átomo de referencia inicial (el cual se encuentra siempre en la misma posición).



El círculo rojo oscuro en el centro es el átomo de referencia, y los círculos violetas representan los otros átomos. Se traza un círculo de radio r y espesor dr a partir del átomo de referencia, y en este ejemplo se encuentran 4 átomos dentro de este anillo (azules).

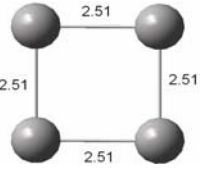
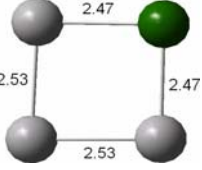
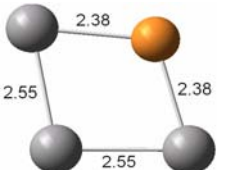
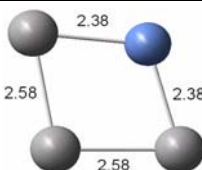
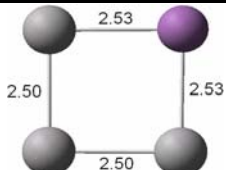
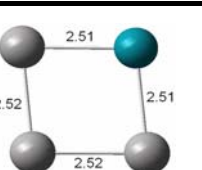
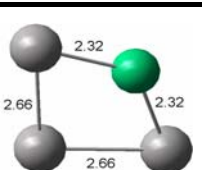
La RDF es importante por varias razones (entre otras):

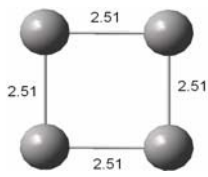
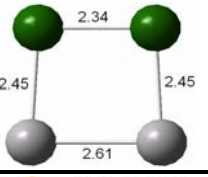
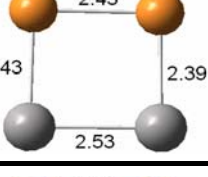
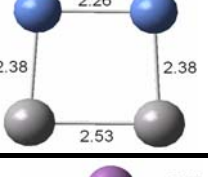
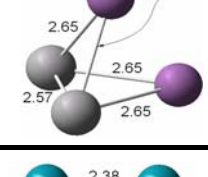
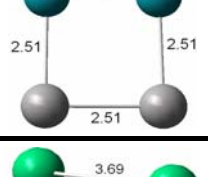
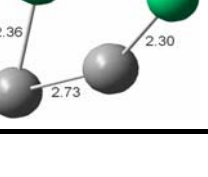
- Para pares de potenciales aditivos, el conocimiento de la RDF es suficiente información para calcular propiedades termodinámicas, generalmente la energía y la presión.
- Existen ecuaciones integrales teóricas desarrolladas que permiten la estimación de la RDF para un modelo molecular dado.
- La RDF puede ser medido experimentalmente, usando técnicas de neutron-scattering

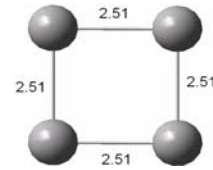
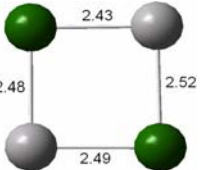
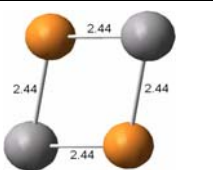
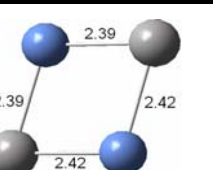
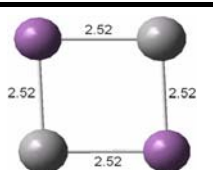
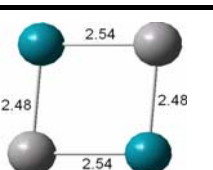
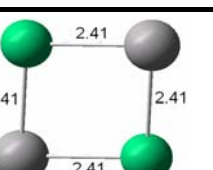
ANEXO 9. RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES PARA *CLUSTERS* SIN ADSORCIÓN EN CONFIGURACIÓN CUADRADA.

El análisis de las geometrías optimizadas de los *clusters* simples indican que las distancias Platino-Metal en el Pt_3M son siempre más cortas que las distancias Platino-Platino en el Pt_4 , y las distancias Platino-Platino en el Pt_3M son más largas que las de los sistemas Pt_4 . Paladio y Rodio son los elementos que tienen la más pequeña influencia en la longitud de enlace Metal-Metal, mientras que el Níquel, Cobalto, e Iridio acortan la longitud de enlace Metal-Metal en promedio. *Tendencias similares son observadas en datos experimentales.* En el Pt_2M_2 la distancia promedio Platino-Platino es mucho más grande con respecto al Pt_4 , y las distancias Platino-Metal son aún más cortas comparadas con el sistema Pt_3M . En la mayoría de los casos, la configuración cuadrada de los *clusters* simples se ha mantenido después de aleados.

Todas las simulaciones fueron efectuadas con 3 multiplicidades diferentes, pero solo se muestran las geometrías con la multiplicidad que permitió obtener los valores más bajos de energía. Energía y Energía libre de Gibbs en [Ha]. M=multiplicidad. Figuras obtenidas con el programa visualizador GaussView.

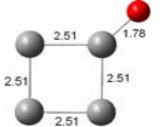
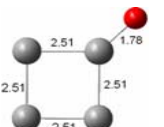
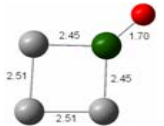
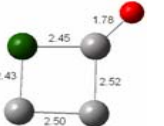
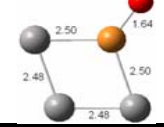
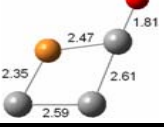
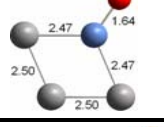
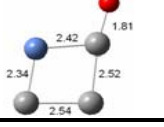
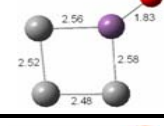
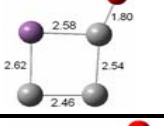
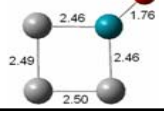
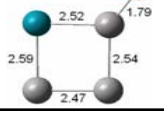
CASO Pt₃M				
FUNCTIONAL: B3LYP				
BASIS SET: LANL2DZ				
Molécula	Pt ₃ M	M	Energy (Hartrees)	Gibbs Free Energy
Pt ₄		1	-476.59223	-476.62946
Pt ₃ Ir		6	-462.10783	-462.14848
Pt ₃ Co		4	-502.54572	-502.58508
Pt ₃ Ni		3	-526.76477	-526.80122
Pt ₃ Pd		1	-484.18825	-484.22434
Pt ₃ Rh		4	-466.94608	-466.98625
Pt ₃ V		4	-428.80821	-428.84565

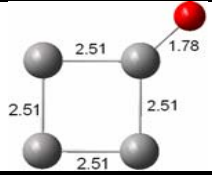
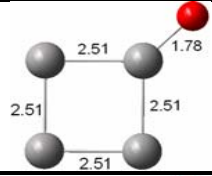
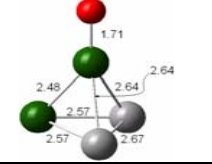
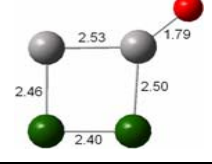
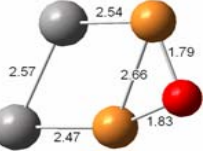
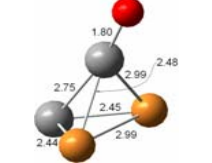
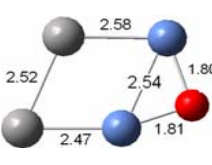
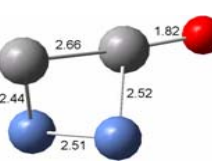
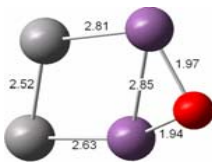
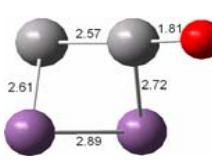
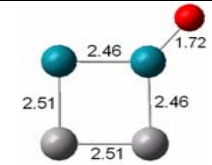
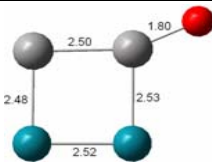
CASO Pt₂M₂ (Adyacente)				
FUNCTIONAL: B3LYP				
BASIS SET: LANL2DZ				
Molécula	Pt ₂ M ₂	M	Energy (Hartrees)	Gibbs Free Energy
Pt ₄		1	-476.59223	-476.62946
Pt ₂ Ir ₂		5	-447.62152	-447.66154
Pt ₂ Co ₂		5	-528.43728	-528.47318
Pt ₂ Ni ₂		3	-576.89546	-576.93196
Pt ₂ Pd ₂		3	-491.82051	-491.85842
Pt ₂ Rh ₂		5	-457.28317	-457.32182
Pt ₂ V ₂		3	-380.89647	-380.93498

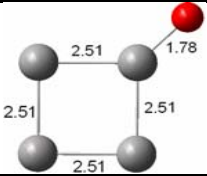
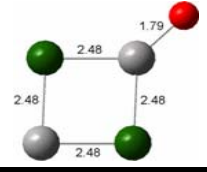
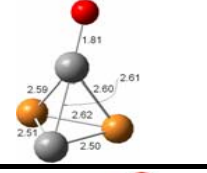
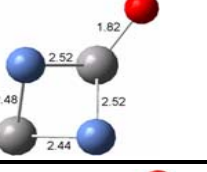
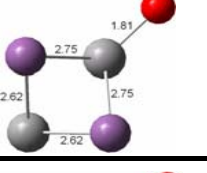
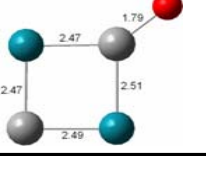
CASO Pt₂M₂ (Alternado)				
FUNTIONAL: B3LYP				
BASIS SET: LANL2DZ				
Molécula	Pt ₂ M ₂ (alternado)	M	Energy (Hartrees)	Gibbs Free Energy
Pt ₄		1	-476.59223	-476.62946
Pt ₂ Ir ₂		5	-447.61251	-447.65303
Pt ₂ Co ₂		5	-528.45322	-528.49014
Pt ₂ Ni ₂		5	-576.92096	-576.95869
Pt ₂ Pd ₂		1	-491.78227	-491.81850
Pt ₂ Rh ₂		5	-457.28913	-457.32920
Pt ₂ V ₂		5	-380.93566	-380.97218

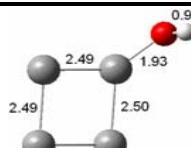
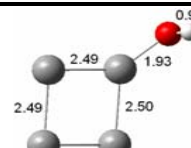
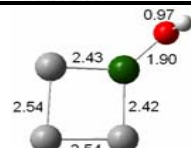
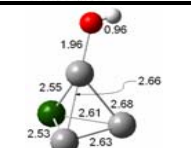
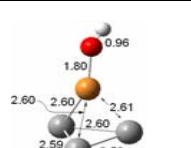
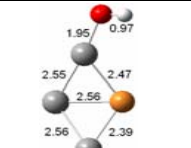
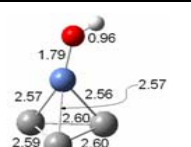
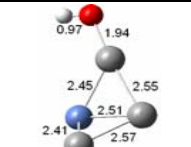
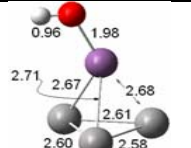
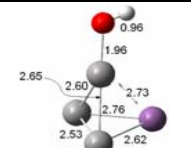
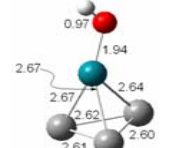
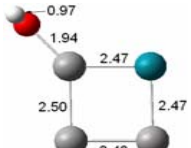
ANEXO 10. RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES EN CONFIGURACIÓN CUADRADA PARA *CLUSTERS* CON ESPECIES OXIGENADAS ADSORBIDAS.

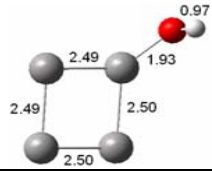
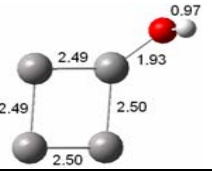
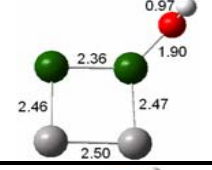
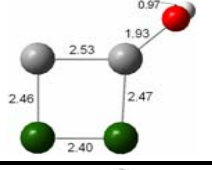
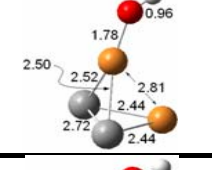
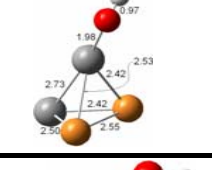
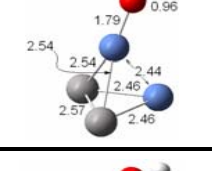
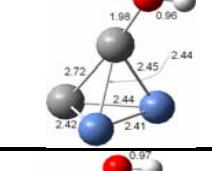
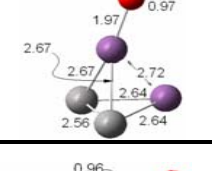
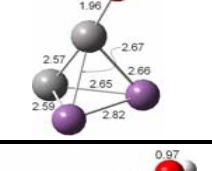
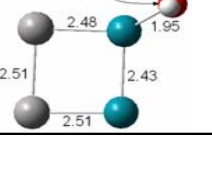
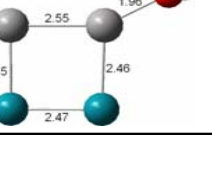
Todas las simulaciones fueron efectuadas con 3 multiplicidades, pero solo se muestran las geometrías con la multiplicidad que permitió obtener los valores más bajos de energía. M =multiplicidad; E = Energía [=] Ha; BE = binding energy; G = energía libre de Gibbs[=] Ha.

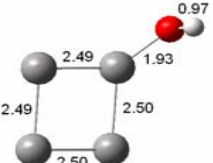
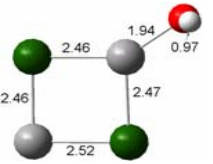
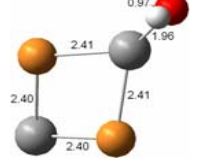
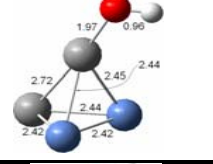
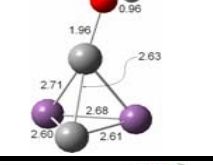
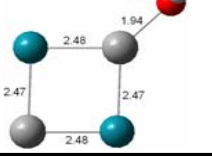
CUADRADO R-O		Pt ₃ M Adsorción sobre el Metal [Pt ₃ M]				Pt ₃ M Adsorción sobre el Pt [Pt ₂ MPt]					
METAL	M	(Pt ₃ MO)	E(Pt ₃ MO)	BE [ev]	G(Pt ₃ MO)	METAL	M	(Pt ₂ MPt-O)	E(Pt ₂ MPt-O)	BE [ev]	G(Pt ₂ MPt-O)
Pt	5		-551.80587	-3.37	-551.84695	Pt	5		-551.80587	-3.37	-551.84695
Ir	2		-537.37434	-4.81	-537.41636	Ir	4		-537.31944	-3.31	-537.36113
Co	6		-577.74997	-3.11	-577.79340	Co	6		-577.75781	-3.33	-577.79802
Ni	5		-601.94909	-2.57	-601.99335	Ni	5		-601.97475	-3.27	-602.01674
Pd	5		-559.36202	-2.28	-559.40591	Pd	5		-559.40565	-3.47	-559.44884
Rh	4		-542.15634	-3.28	-542.19853	Rh	6		-542.16034	-3.38	-542.20274

CUADRADO R-O		Pt ₂ M ₂ Adsorción sobre el Metal [Pt ₂ M ₂]				Pt ₂ M ₂ Adsorción sobre el Pt (adyacente) [PtM ₂ Pt]					
METAL	M	(Pt ₂ M ₂ O)	E(Pt ₂ M ₂ O)	BE [ev]	G(Pt ₂ M ₂ O)	METAL	M	(Pt ₂ M ₂ O)	E(Pt ₂ M ₂ O)	BE [ev]	G(Pt ₂ M ₂ O)
Pt	5		-551.80587	-3.37	-551.84695	Pt	5		-551.80587	-3.37	-551.84695
Ir	3		-522.89380	-4.96	-522.93433	Ir	5		-522.84681	-3.68	-522.88858
Co	5		-603.71853	-5.21	-603.75824	Co	1		-603.67721	-4.08	-603.71598
Ni	5		-652.14564	-4.36	-652.18411	Ni	5		-652.14525	-4.35	-652.18465
Pd	5		-566.98605	-2.06	-567.02510	Pd	3		-567.02137	-3.02	-567.06224
Rh	3		-532.50502	-3.59	-532.54606	Rh	3		-532.50072	-3.47	-532.54220

CUADRADO R-O		Pt₂M₂ Adsorción sobre el Pt (alternado)[MPtMPt]			
METAL	M	(Pt ₂ M ₂ O)	E(Pt ₂ M ₂ O)	BE [ev]	G(Pt ₂ M ₂ O)
Pt	5		-551.80587	-3.37	-551.84695
Ir	5		-522.83095	-3.50	-522.87304
Co	3		-603.67971	-3.72	-603.71904
Ni	5		-652.14524	-3.66	-652.18453
Pd	5		-567.02602	-4.19	-567.06741
Rh	3		-532.50436	-3.41	-532.54488

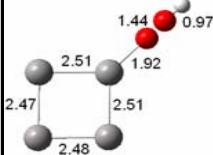
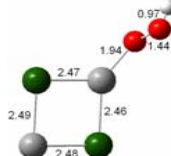
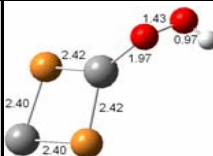
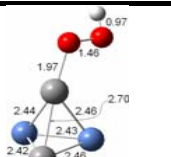
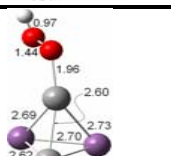
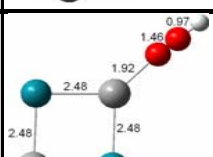
CUADRADO R-OH		Pt ₃ M Adsorción sobre el Metal [Pt ₃ M]				Pt ₃ M Adsorción sobre el Pt [Pt ₂ MPt]					
METAL	M	(Pt ₃ MOH)	E(Pt ₃ MOH)	BE [ev]	G(Pt ₃ MOH)	METAL	M	(Pt ₂ MPtOH)	E(Pt ₂ MPtOH)	BE [ev]	G(Pt ₂ MPtOH)
Pt	2		-552.44392	-2.66	-552.48707	Pt	2		-552.44392	-2.66	-552.48707
Ir	5		-537.99070	-3.51	-538.03326	Ir	3		-537.96900	-2.92	-538.01019
Co	3		-578.43232	-3.61	-578.47345	Co	3		-578.40289	-2.81	-578.44447
Ni	4		-602.65572	-3.73	-602.69689	Ni	4		-602.61902	-2.73	-602.66204
Pd	4		-560.04761	-2.87	-560.08894	Pd	2		-560.06250	-3.27	-560.10354
Rh	3		-542.80592	-2.88	-542.84628	Rh	3		-542.79438	-2.57	-542.83576

CUADRADO R-OH		Pt ₂ M ₂ Adsorción sobre el Metal [Pt ₂ M ₂]				Pt ₂ M ₂ Adsorción sobre el Pt [PtM ₂ Pt]					
METAL	M	(Pt ₂ M ₂ OH)	E(Pt ₂ M ₂ OH)	BE [ev]	G(Pt ₂ M ₂ OH)	METAL	M	E(Pt ₂ M ₂ OH)	E(Pt ₂ M ₂ OH)	BE [ev]	G(Pt ₂ M ₂ OH)
Pt	2		-552.44392	-2.66	-552.48707	Pt	2		-552.44392	-2.66	-552.48707
Ir	4		-523.50752	-3.59	-523.54939	Ir	6		-523.48781	-3.06	-523.53092
Co	2		-604.30571	-3.11	-604.34442	Co	6		-604.32805	-3.72	-604.36772
Ni	4		-652.81211	-4.43	-652.85194	Ni	4		-652.79361	-3.92	-652.83291
Pd	4		-567.64939	-2.04	-567.68932	Pd	2		-567.66195	-2.38	-567.70280
Rh	6		-533.13997	-2.80	-533.18105	Rh	6		-533.14025	-2.81	-533.18208

CUADRADO R-OH		Pt₂M₂ Adsorción sobre el Pt (alternado)[MPtMPt]			
METAL	M	(Pt ₂ M ₂ OH)	E(Pt ₂ M ₂ OH)	BE [ev]	G(Pt ₂ M ₂ OH)
Pt	2		-552.44392	-2.66	-552.48707
Ir	6		-523.47498	-2.95	-523.51759
Co	6		-604.32704	-3.26	-604.36801
Ni	4		-652.79351	-3.23	-652.83345
Pd	4		-567.66847	-3.60	-567.71021
Rh	4		-533.14824	-2.86	-533.18927

CUADRADO R-OOH		Pt ₃ M Adsorción sobre el Metal [Pt ₃ M]				Pt ₃ M Adsorción sobre el Pt [Pt ₂ MPt]					
METAL	M	(Pt ₃ MOOH)	E(Pt ₃ MOOH)	BE [ev]	G(Pt ₃ MOOH)	METAL	M	(Pt ₂ MPtOOH)	E(Pt ₂ MPtOOH)	BE [ev]	G(Pt ₂ MPtOOH)
Pt	2		-627.59217	-1.52	-627.63450	Pt	2		-627.59217	-1.52	-627.63450
Ir	3		-613.13940	-2.38	-613.18388	Ir	5		-613.11353	-1.68	-613.15863
Co	5		-653.58380	-2.56	-653.62788	Co	3		-653.54701	-1.56	-653.59040
Ni	4		-677.77762	-1.87	-677.82002	Ni	4		-677.78075	-1.96	-677.82501
Pd	2		-635.17619	-1.20	-635.21995	Pd	4		-635.19248	-1.64	-635.23874
Rh	5		-617.97052	-2.19	-618.01413	Rh	3		-617.95002	-1.63	-617.99414

CUADRADO R-OOH		Pt ₂ M ₂ Adsorción sobre el Metal [Pt ₂ M ₂]				Pt ₂ M ₂ Adsorción sobre el Pt [PtM ₂ Pt]					
METAL	M	(Pt ₂ M ₂ OOH)	E(Pt ₂ M ₂ OOH)	BE [ev]	G(Pt ₂ M ₂ OOH)	METAL	M	(Pt ₂ M ₂ OOH)	E(Pt ₂ M ₂ OOH)	BE [ev]	G(Pt ₂ M ₂ OOH)
Pt	2		-627.59217	-1.52	-627.63450	Pt	2		-627.59217	-1.52	-627.63450
Ir	6		-598.66128	-2.61	-598.70608	Ir	4		-598.63605	-1.92	-598.67991
Co	6		-679.51925	-3.76	-679.56053	Co	6		-679.47827	-2.64	-679.52090
Ni	2		-727.96815	-3.50	-728.00870	Ni	4		-727.94300	-2.82	-727.98528
Pd	4		-642.80273	-1.04	-642.84464	Pd	4		-642.82039	-1.52	-642.86403
Rh	4		-608.31129	-2.29	-608.35310	Rh	2		-608.30088	-2.01	-608.34246

CUADRADO R-OOH		Pt ₂ M ₂ Adsorción sobre el Pt (alternado)[MPtMPt]			
METAL	M	(Pt ₂ M ₂ OOH)	E(Pt ₂ M ₂ OOH)	BE [ev]	G(Pt ₂ M ₂ OOH)
Pt	2		-627.59217	-1.52	-627.63450
Ir	6		-598.62245	-1.79	-598.66732
Co	6		-679.47716	-2.18	-679.52143
Ni	4		-727.94307	-2.13	-727.98510
Pd	4		-642.82038	-2.56	-642.86419
Rh	4		-608.29978	-1.81	-608.34431

ANEXO 11. ANÁLISIS DE SOLUBILIDAD DEL CASO Pt₂M₂ ALTERNADO PARA CONFIGURACIONES CUADRADAS Y RÓMBICAS.

ANEXO 11A. EVALUACIÓN DE ESTABILIDAD DEL SISTEMA CUADRADO Pt₂M₂ ALTERNADO (ADSORBATOS SOBRE Pt).

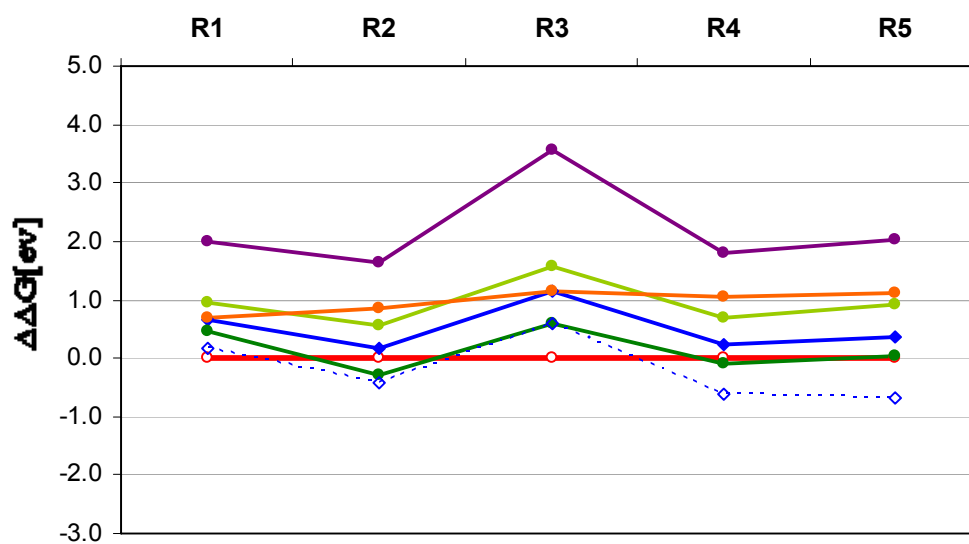
Sistema	$\Delta\Delta G_1$	$\Delta\Delta G_2$	$\Delta\Delta G_3$	$\Delta\Delta G_4$	$\Delta\Delta G_5$
Pt ₄	0	0	0	0	0
Pt ₂ Co ₂	1.98	1.62	3.56	1.79	2.03
Pt ₂ Ni ₂	0.96	0.57	1.57	0.69	0.93
Pt ₂ Ir ₂	0.67	0.17	1.15	0.23	0.35
Pt ₂ Rh ₂	0.46	-0.30	0.59	-0.10	0.02
Pt ₂ Pd ₂	0.70	0.87	1.14	1.05	1.12

ANEXO 11B. EVALUACIÓN DE ESTABILIDAD DEL SISTEMA RÓMBICO Pt₂M₂ ALTERNADO (ADSORBATOS SOBRE EL Pt).

Sistema	$\Delta\Delta G_1$	$\Delta\Delta G_2$	$\Delta\Delta G_3$	$\Delta\Delta G_4$	$\Delta\Delta G_5$
Pt ₄	0	0	0	0	0
Pt ₂ Ir ₂	0.20	-0.54	0.61	-0.56	-0.75

La siguiente figura muestra la estabilidad del sistema Pt₂M₂ (alterno) de acuerdo a las reacciones 1-5. Líneas continuas: *clusters* cuadrados. Líneas Punteadas: *clusters* rombos. Colores: Pt rojo, Ir azul, Rh verde oscuro, Pd naranja, Co violeta, Ni verde claro. OOH, O, y OH están adsorbidos sobre el Pt.

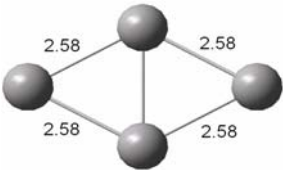
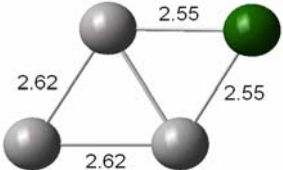
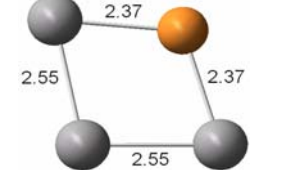
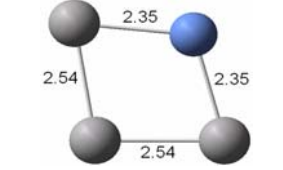
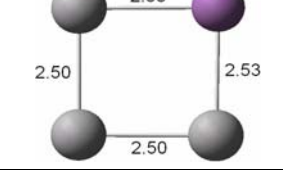
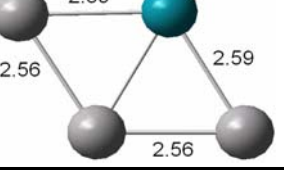
Pt₂M₂ Dissolution of Platinum 'Alternated'

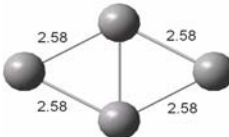
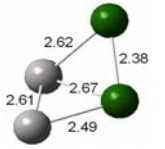
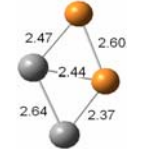
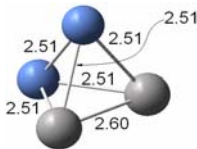
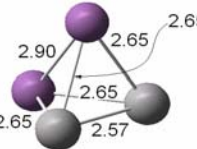
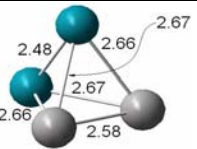


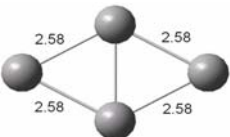
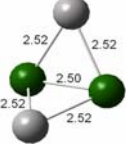
ANEXO 12. RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES PARA *CLUSTERS* SIMPLES EN CONFIGURACIÓN RÓMBICA.

El análisis de las geometrías optimizadas de los *clusters* iniciales indican que las distancias Platino-Metal en Pt_3M son siempre más cortas que las distancias Platino-Platino en Pt_4 , y las distancias Platino-Platino en Pt_3M son más grandes que estas en el Pt_4 . Para Pt_2Ni_2 , Pt_2Pd_2 , Pt_2Rh_2 , los sistemas adoptan la geometría piramidal trigonal. La longitudes de enlace promedio son 2.58, 2.53, 2.52, 2.53, 2.63, y 2.60 Å para Pt_4 , Pt_2Ir_2 , Pt_2Co_2 , Pt_2Ni_2 , Pt_2Pd_2 , and Pt_2Rh_2 respectivamente. Por tanto, la distancia Pt-Pt en el Pt_2M_2 esta más expandida con respecto a esta en Pt_4 .

Todas las simulaciones fueron efectuadas con 3 multiplicidades diferentes, pero solo se muestran las geometrías con la multiplicidad que permitió obtener los valores más bajos de energía. Energía y Energía libre de Gibbs en [Ha].
M=multiplicidad

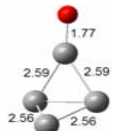
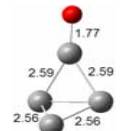
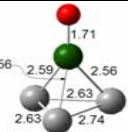
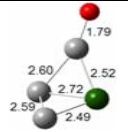

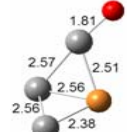
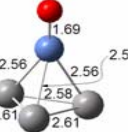
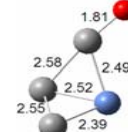
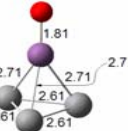
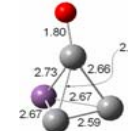
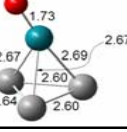
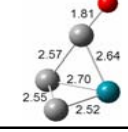
CASO Pt₃M				
FUNCTIONAL: B3LYP				
BASIS SET: LANL2DZ				
Molécula	Pt ₃ M	M	Energy (Hartrees)	Gibbs Free Energy
Pt ₄		1	-476.57369	-476.61088
Pt ₃ Ir		4	-462.09597	-462.13329
Pt ₃ Co		4	-502.54620	-502.58719
Pt ₃ Ni		3	-526.76418	-526.80294
Pt ₃ Pd		1	-484.18825	-484.22500
Pt ₃ Rh		6	-466.93675	-466.97500

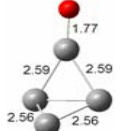
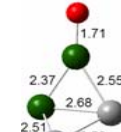
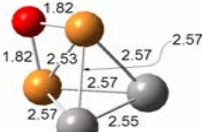

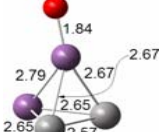
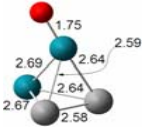
CASO Pt₂M₂				
FUNTIONAL: B3LYP				
BASIS SET: LANL2DZ				
Molécula	Pt ₂ M ₂	M	Energy (Hartrees)	Gibbs Free Energy
Pt ₄		1	-476.57369	-476.61088
Pt ₂ Ir ₂		5	-447.62212	-447.66249
Pt ₂ Co ₂		5	-528.44862	-528.48539
Pt ₂ Ni ₂		3	-576.93302	-576.96984
Pt ₂ Pd ₂		3	-491.82050	-491.85907
Pt ₂ Rh ₂		5	-457.31706	-457.35545

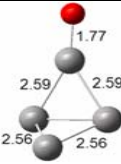
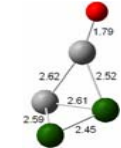
CASO Pt₂M₂ (Alternado)				
FUNTIONAL: B3LYP				
BASIS SET: LANL2DZ				
Molécula	Pt ₂ M ₂	M	Energy (Hartrees)	Gibbs Free Energy
Pt ₄		1	-476.57369	-476.61088
Pt ₂ Ir ₂		1	-447.62617	-447.66398

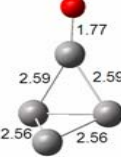
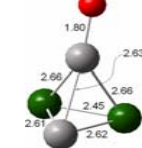
ANEXO 13. RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES EN CONFIGURACIÓN RÓMBICAS PARA *CLUSTERS* CON ESPECIES OXIGENADAS ADSORBIDAS.

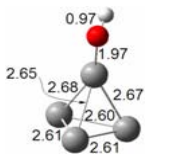
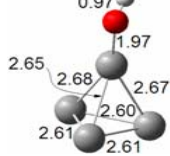
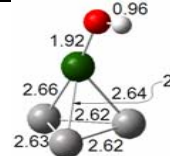
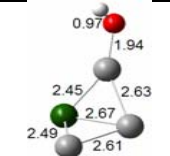
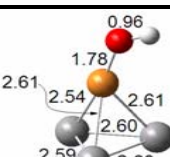
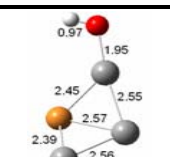
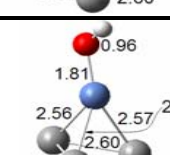
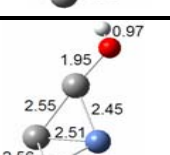
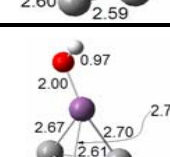
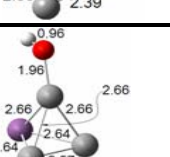
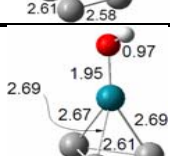
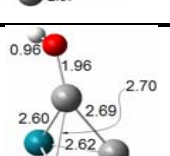
Todas las simulaciones fueron efectuadas con 3 multiplicidades, pero solo se muestran las geometrías con la multiplicidad que permitió obtener los valores más bajos de energía. M= multiplicidad; E = Energía [=] Ha; BE = Binding energy; G = energía libre de Gibbs [=] Ha.

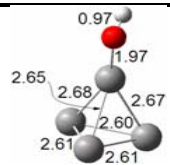
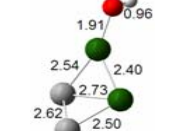
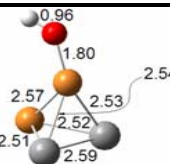
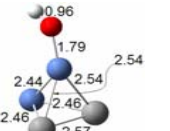
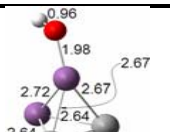
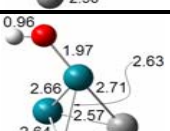
ROMBO R-O		Pt ₃ M Adsorción sobre el Metal [Pt ₃ M]				Pt ₃ M Adsorción sobre el Pt [Pt ₂ MPt]					
METAL	M	(Pt ₃ MO)	E(Pt ₃ MO)	BE [ev]	G(Pt ₃ MO)	METAL	M	(Pt ₂ MPt-O)	E(Pt ₂ MPt-O)	BE [ev]	G(Pt ₂ MPt-O)
Pt	5		-551.81150	-4.03	-551.85422	Pt	5		-551.81150	-4.03	-551.85422
Ir	2		-537.37995	-5.28	-537.42093	Ir	6		-537.32440	-3.77	-537.36749
Co	6		-577.78149	-3.96	-577.82223	Co	6		-577.76360	-3.47	-577.80518
Ni	5		-601.98484	-3.56	-602.02577	Ni	5		-601.98715	-3.62	-602.02850
Pd	5		-559.38936	-3.03	-559.43182	Pd	5		-559.42237	-3.92	-559.46446
Rh	4		-542.17671	-4.08	-542.21796	Rh	6		-542.16848	-3.86	-542.21096

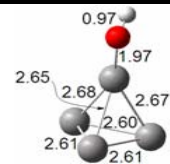
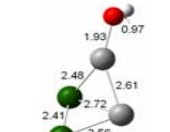
ROMBO R-O		Pt ₂ M ₂ Adsorción sobre el Metal [Pt ₂ M ₂]			
METAL	M	(Pt ₂ M ₂ O)	E(Pt ₂ M ₂ O)	BE [ev]	G(Pt ₂ M ₂ O)
Pt	5		-551.81150	-4.03	-551.85422
Ir	3		-522.89107	-4.87	-522.93265
Co	1		-603.74404	-5.59	-603.78100
Ni	1		-652.15303	-3.54	-652.19122
Pd	5		-566.99267	-2.24	-567.03456
Rh	1		-532.52927	-3.33	-532.56848

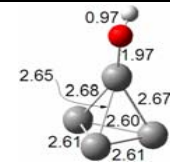
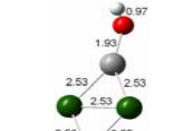
Pt ₂ M ₂ Adsorción sobre el Pt [PtM2Pt]					
METAL	M	(Pt ₂ M ₂ O)	E(Pt ₂ M ₂ O)	BE [ev]	G(Pt ₂ M ₂ O)
Pt	5		-551.81150	-4.03	-551.85422
Pt ₂ Ir ₂	3		-522.83540	-3.36	-522.87769

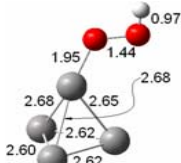
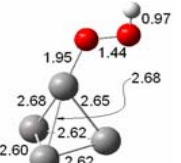
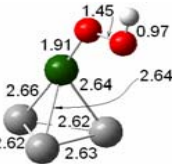
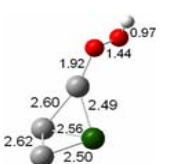
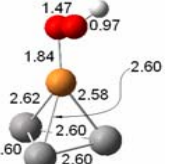
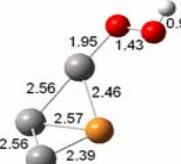
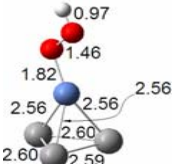
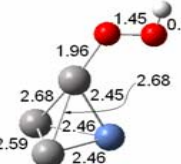
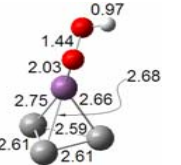
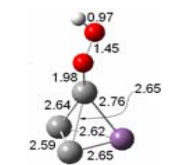
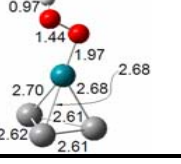
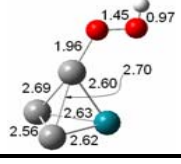
Pt ₂ M ₂ Adsorción sobre el Pt (alternado)[MPtMPt]					
METAL	M	(Pt ₂ M ₂ O)	E(Pt ₂ M ₂ O)	BE [ev]	G(Pt ₂ M ₂ O)
Pt	5		-551.81150	-4.03	-551.85422
Pt ₂ Ir ₂	3		-522.83583	-3.26	-522.87787

ROMBO R-OH	Pt ₃ M Adsorción sobre el Metal [Pt ₃ M]					Pt ₃ M Adsorción sobre el Pt [Pt ₂ MPt]					
METAL	M	(Pt ₃ MOH)	E(Pt ₃ MOH)	BE [ev]	G(Pt ₃ MOH)	METAL	M	(Pt ₂ MPtOH)	E(Pt ₂ MPtOH)	BE [ev]	G(Pt ₂ MPtOH)
Pt	4		-552.46536	-3.75	-552.50778	Pt	4		-552.46536	-3.75	-552.50778
Ir	5		-537.99888	-4.05	-538.04004	Ir	5		-537.97110	-3.30	-538.01440
Co	1		-578.40443	-2.84	-578.44446	Co	5		-578.40476	-2.85	-578.44664
Ni	4		-602.65202	-3.64	-602.69343	Ni	4		-602.62676	-2.96	-602.66856
Pd	4		-560.04314	-2.75	-560.08405	Pd	4		-560.07021	-3.48	-560.11308
Rh	5		-542.81802	-3.46	-542.85945	Rh	5		-542.81933	-3.50	-542.86001

ROMBO R-OH		Pt₂M₂ Adsorción sobre el Metal [Pt₂M₂]			
METAL	M	(Pt ₂ M ₂ OH)	E(Pt ₂ M ₂ OH)	BE [ev]	G(Pt ₂ M ₂ OH)
Pt	4		-552.46536	-3.75	-552.50778
Ir	6		-523.50751	-3.58	-523.55074
Co	6		-604.35834	-4.24	-604.39929
Ni	4		-652.81210	-3.40	-652.85174
Pd	4		-567.64933	-2.04	-567.68968
Rh	6		-533.16401	-2.53	-533.20548

Pt₂M₂ Adsorción sobre el Pt [PtM₂Pt]					
METAL	M	(Pt ₂ M ₂ OH)	E(Pt ₂ M ₂ OH)	BE [ev]	G(Pt ₂ M ₂ OH)
Pt	4		-552.46536	-3.75	-552.50778
Pt ₂ Ir ₂	6		-523.48104	-2.86	-523.52421

Pt₂M₂ Adsorción sobre el Pt (alternado)[MPtMPt]					
METAL	M	(Pt ₂ M ₂ OH)	E(Pt ₂ M ₂ OH)	BE [ev]	G(Pt ₂ M ₂ OH)
Pt	4		-552.46536	-3.75	-552.50778
Pt ₂ Ir ₂	6		-523.48545	-2.87	-523.52959

ROMBO R-OOH		Pt ₃ M Adsorción sobre el Metal [Pt ₃ M]				Pt ₃ M Adsorción sobre el Pt [Pt ₂ MPt]					
METAL	M	(Pt ₃ MOOH)	E(Pt ₃ MOOH)	BE [ev]	G(Pt ₃ MOOH)	METAL	M	(Pt ₂ MPtOOH)	E(Pt ₂ MPtOOH)	BE [ev]	G(Pt ₂ MPtOOH)
Pt	4		-627.61703	-2.70	-627.66019	Pt	4		-627.61703	-2.70	-627.66019
Ir	5		-613.14676	-2.91	-613.19012	Ir	3		-613.12054	-2.19	-613.16490
Co	3		-653.57999	-2.44	-653.62327	Co	5		-653.55743	-1.83	-653.60174
Ni	4		-677.80248	-2.57	-677.82050	Ni	4		-677.79154	-2.27	-677.83301
Pd	4		-635.20060	-1.86	-635.24566	Pd	4		-635.21850	-2.35	-635.26254
Rh	5		-617.97116	-2.46	-618.01485	Rh	5		-617.96951	-2.42	-618.01247

ROMBO R-OOH		Pt₂M₂ Adsorción sobre el Metal [Pt₂M₂]			
METAL	M	(Pt ₂ M ₂ OOH)	E(Pt ₂ M ₂ OOH)	BE [ev]	G(Pt ₂ M ₂ OOH)
Pt	4		-627.61703	-2.70	-627.66019
Ir	4		-598.65253	-2.35	-598.69718
Co	6		-679.50628	-3.09	-679.54995
Ni	4		-727.96078	-2.28	-728.00470
Pd	2		-642.80134	-1.00	-642.84480
Rh	4		-608.31896	-1.58	-608.36214

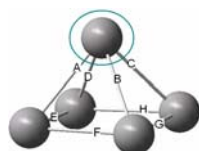
Pt₂M₂ Adsorción sobre el Pt [PtM₂Pt]					
METAL	M	(Pt ₂ M ₂ OOH)	E(Pt ₂ M ₂ OOH)	BE [ev]	G(Pt ₂ M ₂ OOH)
Pt	4		-627.61703	-2.70	-627.66019
Pt ₂ Ir ₂	6		-598.62975	-1.73	-598.67593

Pt₂M₂ Adsorción sobre el Pt (alternado)[MPtMPt]					
METAL	M	(Pt ₂ M ₂ OOH)	E(Pt ₂ M ₂ OOH)	BE [ev]	G(Pt ₂ M ₂ OOH)
Pt	4		-627.61703	-2.70	-627.66019
Pt ₂ Ir ₂	2		-598.63076	-1.65	-598.67476

ANEXO 14. RESULTADOS DE GEOMETRÍAS OPTIMIZADAS EN SISTEMAS BIMETÁLICOS DE MAYOR TAMAÑO. ADSORCIÓN SOBRE EL METAL

Anexo 14A. Geometrías optimizadas de Pt₅ (pirámide de base cuadrada). E=energía, unidades = [Ha]

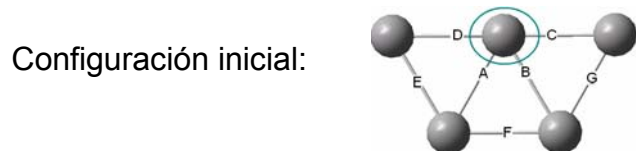
Configuración inicial:



METAL	E(Pt ₄ M)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₄ M-O)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₄ M-OH)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₄ M-OOH)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å
Pt	-595.77292		A	2.66 B 2.81 C 2.66 D 2.81 E 2.62 F 2.62 G 2.62 H 2.62	-670.96872		A 2.54 B 3.70 C 2.53 D 3.70 E 2.61 F 2.61 G 2.67 H 2.67 I 1.78	-671.64806		A 2.53 B 3.59 C 2.53 D 3.80 E 2.63 F 2.63 G 2.63 H 2.64 I 1.93 J 0.97	-746.78460		A 2.68 B 2.74 C 2.69 D 2.71 E 2.58 F 2.62 G 2.64 H 2.61 I 1.96 J 1.44 K 0.97			
Ir	-581.27751		A 2.60 B 2.57 C 2.60 D 2.57 E 2.69 F 2.69 G 2.69 H 2.69	-656.56065		A 2.58 B 2.63 C 2.62 D 2.59 E 2.66 F 2.65 G 2.65 H 2.65 I 1.71	-657.14414		A 2.53 B 2.56 C 2.53 D 2.59 E 2.71 F 2.73 G 2.73 H 2.71 I 1.90 J 0.97	-732.32227		A 2.52 B 2.52 C 2.52 D 2.52 E 2.54 F 3.10 G 2.54 H 3.86 I 1.87 J 1.47 K 0.97				
Co	-621.74153		A 2.52 B 2.53 C 2.52 D 2.53 E 2.62 F 2.62 G 2.62 H 2.62	-696.92682		A 2.64 B 2.64 C 2.64 D 2.65 E 2.58 F 2.59 G 2.57 H 2.59 I 1.73	-697.58619		A 2.58 B 2.66 C 2.70 D 2.66 E 2.60 F 2.60 G 2.54 H 2.54 I 1.79 J 0.96	-772.73861		A 2.56 B 2.89 C 2.55 D 2.76 E 2.58 F 2.56 G 2.58 H 2.60 I 1.80 J 1.44 K 0.97				

Átomo encerrado: sitio de adsorción; Adsorciones de O, O, OH, y OOH son hechas sobre el átomo del vértice

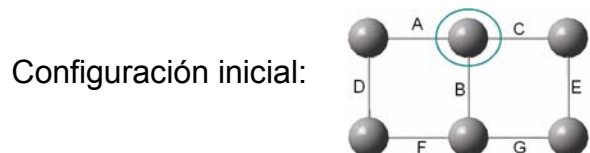
Anexo 14B. Geometrías optimizadas de Pt₅ (Planar)



METAL	E(Pt ₅ M)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₅ M-O)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₅ M-OH)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₅ M-OOH)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å
Pt	-595.76138		A	2.65	-670.99977		A	3.67	-671.62760		A	2.66	-746.79141		A	2.64
			B	2.65			B	2.54			B	3.51			B	2.65
			C	2.58			C	3.76			C	2.53			C	2.55
			D	2.58			D	2.54			D	2.60			D	2.65
			E	2.51			E	2.63			E	2.53			E	2.57
			F	2.66			F	2.63			F	2.50			F	2.54
			G	2.51			G	2.64			G	2.51			G	2.53
							H	2.64			H	-			H	-
							I	1.78			I	1.97			I	1.92
											J	0.97			J	1.44
											K	0.97			K	0.97
Ir	-581.30048		A	2.61	-656.56284		A	2.59	-656.56284		A	2.52	-732.33640		A	2.62
			B	2.61			B	2.62			B	2.52			B	2.73
			C	2.51			C	2.61			C	2.52			C	2.53
			D	2.51			D	2.58			D	2.52			D	2.52
			E	2.56			E	2.66			E	2.55			E	2.57
			F	2.68			F	2.65			F	4.00			F	2.63
			G	2.56			G	2.63			G	2.55			G	2.59
							H	2.67			H	3.02			H	4.48
							I	1.71			I	1.93			I	1.87
											J	0.97			J	1.47
											K	0.97			K	0.97
Co	-621.71785		A	2.72	-696.95683		A	2.72	-697.59878		A	2.70	-772.70332		A	2.41
			B	2.72			B	2.69			B	2.68			B	2.90
			C	2.41			C	2.95			C	2.63			C	2.50
			D	2.41			D	2.54			D	2.68			D	2.39
			E	2.54			E	2.49			E	2.55			E	2.76
			F	2.58			F	2.57			F	2.62			F	2.56
			G	2.54			G	2.54			G	2.57			G	2.56
							H	-			H	-			H	2.65
							I	1.80			I	1.81			I	1.80
							I'	1.91			J	0.96			J	1.46
											K	0.97			K	0.97

Átomo encerrado: sitio de adsorción. E=energía, unidades = [Ha]. Longitud de enlace = [Å]

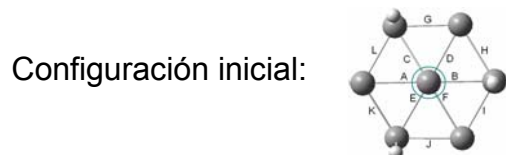
Anexo 14C. Geometrías optimizadas de Pt₆ (Planar)



METAL	E(Pt ₆ M)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA # Å	E(Pt ₆ M-O)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA # Å	E(Pt ₆ M-OH)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA # Å	E(Pt ₆ M-OOH)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA # Å
Pt	-714.94503	 A 2.51 B 2.49 C 2.51 D 2.50 E 2.50 F 2.51 G 2.51	-790.13594	 A 2.52 B 2.60 C 2.65 D 2.51 E 2.52 F 2.49 G 2.55 H 2.61 I 1.79	-790.81600	 A 2.48 B 2.55 C 2.51 D 2.54 E 2.49 F 2.49 G 2.57 H - I 2.18 I' 2.18 J 0.97	-865.92092	 A 2.56 B 2.62 C 2.66 D 2.53 E 2.44 F 2.47 G 2.59 H - I 2.02 J 1.49 K 0.97
Ir	-700.47943	 A 2.42 B 2.42 C 2.42 D 2.51 E 2.51 F 2.54 G 2.54	-775.74128	 A 2.45 B 2.54 C 2.45 D 2.53 E 2.53 F 2.51 G 2.51 H - I 1.71	-776.34445	 A 2.44 B 2.50 C 2.44 D 2.51 E 2.51 F 2.59 G 2.59 H - I 2.89 J 0.97	-851.51455	 A 2.51 B 2.51 C 2.45 D 2.53 E 2.53 F 2.51 G 2.51 H - I 1.89 J 1.46 K 0.97
Co	-740.87903	 A 2.41 B 2.41 C 2.41 D 2.51 E 2.51 F 2.47 G 2.47	-816.12561	 A 2.36 B 2.48 C 2.70 D 2.53 E 2.46 F 2.49 G 2.59 H - I 1.76 I' 1.95	-816.81139	 A 2.87 B 2.74 C 2.50 D 2.48 E 2.56 F 2.61 G 2.66 H 2.70 I 1.92 J 0.96	-891.88736	 A 2.49 B 2.42 C 2.44 D 2.52 E 2.60 F 2.56 G 2.64 H 2.49 I 1.73 J 1.41 K 0.98

Átomo encerrado: sitio de adsorción. E=energía, unidades = [Ha]. Longitud de enlace = [Å]

Anexo 14D. Geometrías optimizadas de Pt₇



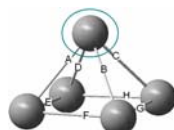
METAL	E(Pt ₆ M)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₆ M-O)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₆ M-OH)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₆ M-OOH)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å
Pt	-837.80886		A	2.61	-913.01475		A	3.03	-913.66313		A	3.21	-988.83021		A	2.53
				B				2.61				B				3.40
			C	2.59		C	3.13		C	2.67	C	3.12		C	3.12	
			D	2.57		D	2.59		D	2.72	D	4.32		D	4.32	
			E	2.65		E	2.29		E	2.56	E	2.58		E	2.58	
			F	2.61		F	2.89		F	2.56	F	2.65		F	2.65	
			G	2.88		G	2.60		G	2.68	G	2.63		G	2.63	
			H	2.79		H	2.63		H	2.60	H	2.61		H	2.61	
			I	2.73		I	2.60		I	2.88	I	2.63		I	2.63	
			J	2.61		J	2.60		J	2.75	J	4.08		J	4.08	
			K	2.75		K	2.64		K	2.66	K	2.74		K	2.74	
			L	2.85		L	2.65		L	2.88	L	2.70		L	2.70	
						M	1.92		M	2.16						
									N	0.97						
Ir	-823.34167		A	2.66	-898.54803		A	2.57	-899.20497		A	2.62	-974.36107		A	2.58
				B				2.58				B				2.56
			C	2.57		C	3.68		C	2.61	C	2.62		C	2.62	
			D	2.58		D	2.68		D	2.56	D	2.53		D	2.53	
			E	2.62		E	2.59		E	2.61	E	2.60		E	2.60	
			F	2.59		F	2.78		F	2.62	F	2.80		F	2.80	
			G	2.81		G	2.62		G	2.70	G	2.61		G	2.61	
			H	2.89		H	3.90		H	2.61	H	3.27		H	3.27	
			I	2.74		I	2.66		I	2.79	I	2.75		I	2.75	
			J	2.58		J	2.81		J	-	J	2.61		J	2.61	
			K	2.85		K	2.66		K	-	K	2.77		K	2.77	
			L	2.66		L	2.60		L	2.63	L	2.85		L	2.85	
						M	1.86		M	1.95						
									N	0.97						
Co	-863.76940		A	2.50	-938.97819		A	2.54	-939.58997		A	2.38	-1014.77723		A	2.50
				B				3.78				B				4.21
			C	2.53		C	2.99		C	3.59	C	2.78		C	2.78	
			D	2.55		D	2.95		D	2.38	D	2.96		D	2.96	
			E	23.28		E	3.52		E	2.76	E	2.42		E	2.42	
			F	2.55		F	2.50		F	4.20	F	3.32		F	3.32	
			G	2.65		G	2.66		G	2.61	G	2.61		G	2.61	
			H	2.62		H	2.59		H	2.68	H	2.59		H	2.59	
			I	2.61		I	2.75		I	2.62	I	2.64		I	2.64	
			J	2.59		J	2.64		J	2.62	J	2.63		J	2.63	
			K	2.62		K	2.57		K	2.68	K	2.65		K	2.65	
			L	2.85		L	2.70		L	2.61	L	2.75		L	2.75	
						M	1.84		M	1.74				M	1.95	
										0.96					1.48	
															0.97	

Átomo encerrado: sitio de adsorción. E=energía, unidades = [Ha]. Longitud de enlace = [Å]

ANEXO 15. RESULTADOS DE GEOMETRÍAS OPTIMIZADAS EN SISTEMAS BIMETÁLICOS DE MAYOR TAMAÑO. ADSORCIÓN SOBRE EL PLATINO.

Anexo 15A. Geometrías optimizadas de Pt₅ (pirámide de base cuadrada).

Configuración inicial:



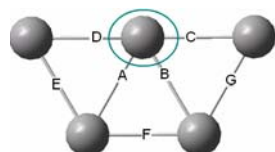
METAL	E(Pt ₄ M)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₄ M-O)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₄ M-OH)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₄ M-OOH)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å
Pt	-595.77292		A B C D E F G H	2.66 2.81 2.66 2.81 2.62 2.62 2.62 2.62	-670.96872		A B C D E F G H I	2.54 3.70 2.53 3.70 2.61 2.61 2.67 2.67 1.78	-671.64806		A B C D E F G H I J	2.53 3.59 2.53 3.80 2.63 2.63 2.63 2.64 1.93 0.97	-746.78460		A B C D E F G H I J K	2.68 2.74 2.69 2.71 2.58 2.62 2.64 2.61 1.96 1.44 0.97
Ir	-581.29253		A B C D E F G H H'	2.64 2.70 2.71 2.72 2.64 2.65 2.60 2.71 2.70	-656.50805		A B C D E F G H I	2.74 2.53 3.82 2.65 2.61 2.52 2.49 2.57 1.78	-657.15860		A B C D E F G H I J	2.57 3.69 2.48 3.70 2.60 2.60 2.51 2.51 1.94 0.97	-732.31323		A B C D E F G H I J K	2.58 3.71 2.48 3.71 2.61 2.61 2.51 2.51 1.93 1.45 0.97
Co	-621.72310		A B C D E F G H	2.76 2.47 2.76 3.89 2.55 2.47 2.47 2.55	-696.94524		A B C D E F G H I	2.70 2.74 2.69 2.80 2.63 2.49 2.49 2.63 1.81	-697.53117		A B C D E F G H I J	2.58 3.58 2.31 3.59 2.62 2.62 2.37 2.37 1.95 0.97	-772.68094		A B C D E F G H I J K	4.33 4.07 2.34 2.56 2.52 2.52 2.33 2.36 1.95 1.45 0.97

Átomo encerrado: sitio de adsorción; Adsorciones de O, O, OH, y OOH son hechas sobre el átomo del vértice.

E=energía, unidades = [Ha]. Longitud de enlace = [Å]

Anexo 15B. Geometrías optimizadas de Pt₅ (Planar)

Configuración inicial:

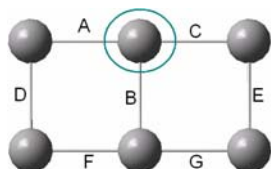


METAL	E(Pt ₅ M)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₅ M-O)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₅ M-OH)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₅ M-OOH)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å
Pt	-595.76138		A	2.65	-670.99977		A	3.67	-671.62760		A	2.66	-746.79141		A	2.64
			B	2.65			B	2.54			B	3.51			B	2.65
			C	2.58			C	3.76			C	2.53			C	2.55
			D	2.51			D	2.54			D	2.60			D	2.65
			E	2.51			E	2.63			E	2.53			E	2.57
			F	2.66			F	2.63			F	2.50			F	2.54
			G	2.51			G	2.64			G	2.51			G	2.53
							H	2.64			H	-			H	-
							I	1.78			I	1.97			I	1.92
											J	0.97			J	1.44
											K	0.97			K	0.97
Ir	-581.27885		A	2.64	-656.48706		A	3.69	-657.15858		A	3.13	-732.31130		A	2.59
			B	2.68			B	2.63			B	2.51			B	2.49
			C	2.55			C	2.64			C	2.51			C	2.48
			D	2.65			D	2.58			D	2.48			D	2.53
			E	2.50			E	2.52			E	2.57			E	2.51
			F	2.78			F	2.50			F	2.60			F	3.62
			G	2.51			G	2.46			G	2.87			G	2.47
							H	-			H	-			H	-
							I	1.81			I	1.94			I	1.93
											J	0.97			J	1.43
											K	0.97			K	0.97
Co	-621.70702		A	2.61	-696.94269		A	2.69	-697.59984		A	2.75	-772.68074		A	2.58
			B	2.67			B	2.54			B	2.68			B	2.63
			C	2.49			C	2.56			C	2.64			C	2.34
			D	2.61			D	2.54			D	2.70			D	2.63
			E	2.55			E	2.39			E	2.62			E	2.54
			F	2.67			F	2.51			F	2.61			F	2.42
			G	2.43			G	2.54			G	2.48			G	2.31
							H	-			H	2.48			H	-
							I	1.79			I	1.97			I	1.96
											J	0.97			J	1.44
											K	0.97			K	0.97

Átomo encerrado: sitio de adsorción. E=energía, unidades = [Ha]. Longitud de enlace = [Å]

Anexo 15C. Geometrías optimizadas de Pt₆ (Planar)

Configuración inicial:

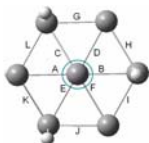


METAL	E(Pt ₆ M)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₆ M-O)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₆ M-OH)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₆ M-OOH)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å
Pt	-714.94503		A	2.51 B 2.49 C 2.51 D 2.50 E 2.50 F 2.51 G 2.51	-790.13594		A 2.52 B 2.60 C 2.65 D 2.51 E 2.52 F 2.49 G 2.55 H 2.61 I 1.79	-790.81600		A 2.48 B 2.55 C 2.51 D 2.54 E 2.49 F 2.49 G 2.57 H - I 2.18 I' 2.18 J 0.97	-865.92092		A 2.56 B 2.62 C 2.66 D 2.53 E 2.44 F 2.47 G 2.59 H - I 2.02 J 1.49 K 0.97			
Ir	-700.46213		A 2.57 B 2.56 C 2.45 D 2.49 E 2.49 F 2.52 G 2.49	-775.72818		A 2.52 B 2.50 C 2.46 D 2.54 E 2.46 F 2.49 G 2.52 H - I 1.71	-776.33603		A 2.53 B 2.51 C 2.47 D 2.50 E 2.50 F 2.49 G 2.54 H 2.15 I 2.18 J 0.97	-851.47562		A 2.60 B 2.63 C 2.47 D 2.52 E 2.47 F 2.59 G 2.60 H 2.69 H' 2.56 I 1.95 J 1.44 K 0.97				
Co	-740.88871		A 2.58 B 2.48 C 2.43 D 2.52 E 2.40 F 2.51 G 2.53	-816.14097		A 2.49 B 2.60 C 2.95 D 2.53 E 2.43 F 2.51 G 2.50 H 1.94 I 1.79	-816.70549		A 2.60 B 2.61 C 2.40 D 2.51 E 2.31 F 2.67 G 2.57 H - I 1.86 J 0.97	-891.85436		A 2.50 B 2.59 C 2.40 D 2.52 E 2.26 F 2.54 G 2.60 H - I 1.82 J 1.44 K 0.97				

Átomo encerrado: sitio de adsorción. E=energía, unidades = [Ha]. Longitud de enlace = [Å]

Anexo 15D. Geometrías optimizadas de Pt₇

Configuración inicial:

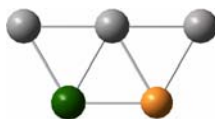


METAL	E(Pt ₆ M)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₆ M-O)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₆ M-OH)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å	E(Pt ₆ M-OOH)	ESTRUCTURA OPTIMIZADA	#	Å
Pt	-837.80886		A	2.61 B 2.61 C 2.59 D 2.57 E 2.65 F 2.61 G 2.88 H 2.79 I 2.73 J 2.61 K 2.75 L 2.85	-913.01475		A 3.03 B 3.40 C 3.13 D 2.59 E 2.29 F 2.89 G 2.60 H 2.63 I 2.60 J 2.60 K 2.64 L 2.65 M 1.92	-913.66313		A 3.21 B 2.98 C 2.67 D 2.72 E 2.56 F 2.56 G 2.68 H 2.60 I 2.88 J 2.75 K 2.66 L 2.88 M 2.16 N 0.97	-988.83021		A 2.53 B 2.73 C 3.12 D 4.32 E 2.58 F 2.65 G 2.63 H 2.61 I 2.63 J 4.08 K 2.74 L 2.70			
Ir	-823.33543		A 2.64 B 2.56 C 2.56 D 2.67 E 2.56 F 2.68 G 2.80 H 2.59 I 2.59 J 2.8 K 2.83 L 2.83	-898.54215		A 2.66 B 2.68 C 2.63 D 3.71 E 4.05 F 3.17 G 2.79 H 2.53 I 2.58 J 2.65 K 2.61 L 2.63 M 1.96	-899.15668		A 2.69 B 2.53 C 2.58 D 2.54 E 3.04 F 2.58 G 2.83 H 2.58 I 3.03 J 2.83 K 2.58 L 3.08 M 2.12 N 0.97	-974.34724		A 2.58 B 2.58 C 2.90 D 4.23 E 2.56 F 2.62 G 2.61 H 2.57 I 2.60 J 3.74 K 2.88 L 2.66 M 2.11 N 1.48 O 0.97				
Co	-863.75578		A 2.64 B 2.51 D 2.67 E 2.55 F 3.12 G 2.78 H 2.49 I 2.52 J 2.73 K 2.78 L 2.95	-938.98461		A 3.66 B 2.50 D 4.26 E 2.83 F 2.63 G 2.65 H 2.60 I 2.50 J 2.80 K 2.58 L 2.59 M 1.92 M' 2.05	-939.55909		A 2.63 B 2.58 D 4.73 E 3.01 F 2.58 G 2.63 H 2.48 I 2.54 J 2.84 K 4.18 L 2.61 M 2.15 N 0.96	-1014.70816		A 2.59 B 2.52 D 4.31 E 2.59 F 2.60 G 2.58 H 2.42 I 2.46 J 3.82 K 2.81 L 2.59 M 2.06 N 1.47 O 0.97				

Átomo encerrado: sitio de adsorción. E=energía, unidades = [Ha]. Longitud de enlace = [Å]

ANEXO 16. RESULTADOS DE GEOMETRÍAS OPTIMIZADAS EN SISTEMAS TRIMETÁLICOS. ADSORCIÓN SOBRE EL PLATINO, COBALTO E IRIDIO.

Configuración inicial:



METAL ADS	ENERGY	GIBBS FREE ENERGY	FINAL STRUCTURE	#	A	E (M-O)	G (M-O)	FINAL STRUCTURE	#	A
on Pt	-487.94339	-487.97766		A	2.50 B 2.37 C 2.63 D 2.65 E 2.49 F 2.36 G 2.34	-682.43971	-682.47857		A 3.96 B 2.59 C 2.58 D 2.66 E 2.54 F 2.44 G 2.56 H - I 1.8	
on Ir	-487.94339	-487.97766		A	2.50 B 2.37 C 2.63 D 2.65 E 2.49 F 2.36 G 2.34	-682.49796	-682.53822		A 2.69 B 2.55 C 2.54 D 2.57 E 2.47 F 2.52 G 2.42 H - I 1.74	
on Co	-487.94339	-487.97766		A	2.50 B 2.37 C 2.63 D 2.65 E 2.49 F 2.36 G 2.34	-682.50826	-682.54635		A 2.61 B 2.65 C 2.52 D 2.58 E 2.46 F 2.91 G 2.44 H 1.86 I 1.83	

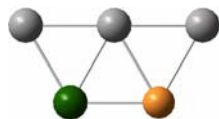
METAL ADS	E (M-OH)	G (M-OH)	FINAL STRUCTURE	#	A	E (M-OOH)	G (M-OOH)	FINAL STRUCTURE	#	A
on Pt	-683.07875	-683.10831		A	2.52 B 2.55 C 2.63 D 2.74 E 2.43 F 2.54 G 2.36 H - I 1.97 J 0.97	-758.24280	-758.27144		A 2.71 B 2.66 C 2.59 D 2.70 E 2.50 F 2.61 G 2.38 H - I 1.99 J 1.44 K 0.97	
on Ir	-683.12523	-683.15304		A	2.68 B 2.47 C 2.59 D 2.57 E 2.44 F 2.48 G 2.50 H - I 1.91 J 0.97	-758.27286	-758.30158		A 2.69 B 2.47 C 2.59 D 2.58 E 2.45 F 2.49 G 2.50 H - I 1.88 J 1.48 K 0.97	
on Co	-683.13513	-683.16347		A	2.57 B 2.72 C 2.54 D 2.55 E 2.47 F 2.65 G 2.41 H 2.11 I 1.94 J 0.96	-758.24127	-758.27164		A 2.69 B 2.63 C 2.52 D 2.55 E 2.53 F 2.56 G 2.64 H - I 1.82 J 1.46 K 0.97	

E= energía = [Ha]; G=energía libre de Gibbs = [Ha]; Longitud de enlace = [Å]

METAL ADS = Metal donde se lleva a cabo la adsorción.

ANEXO 17. RESULTADOS DE LOS VALORES DE $\Delta\Delta G$ PARA 5 REACCIONES DE DISOLUCIÓN EN EL SISTEMA Pt₃IrCo EN COMPARACIÓN AL SISTEMA Pt₅.

Configuración inicial:

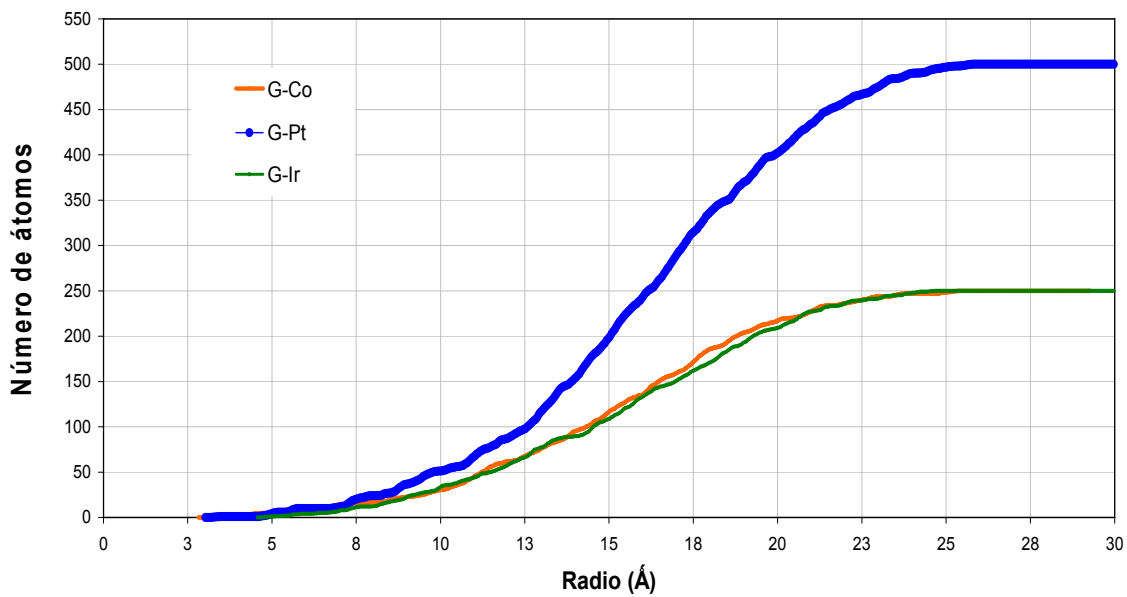


Metal Disuelto	Residual	$\Delta\Delta G$ R1	$\Delta\Delta G$ R2	$\Delta\Delta G$ R3	$\Delta\Delta G$ R4	$\Delta\Delta G$ R5
Pt	Disolución de Pt → Residual = Pt ₄	0	0	0	0	0
Pt	Disolución de Pt → Residual = Pt ₂ IrCo	1.29	2.09	2.27	2.14	2.39
Ir	Disolución de Ir → Residual = Pt ₃ Co	-1.70	1.12	-2.90	0.77	0.62
Co	Disolución de Co → Residual = Pt ₃ Ir	-4.57	-0.43	-7.61	-1.87	-1.96

$\Delta\Delta G$ [=] ev

ANEXO 18. RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES EN DINÁMICA MOLECULAR.

FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL (Pt₂IrCo to 300K)



CANTIDAD DE ÁTOMOS POR CASCARÓN

