

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Estudio Teórico de la Reacción de Reducción de Oxígeno Sobre Cúmulos de Pd_nCu_n ($n = 2$ y 5) y $\text{Pd}_5\text{Cu}_4\text{Pt}$.

D.C. Martínez Casillas^{1,*}, A.M. Köster¹, O. Solorza-Feria¹

¹Depto. Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN,
A. Postal 14-740, 07360 México D.F., México.

*Tel: 57473800 ext 4473, fax: 57 47 33 89, mail: dcmartinez@cinvestav.mx

ABSTRACT

Se presenta el estudio teórico de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) sobre cúmulos bi y trimetálicos (Pd_2Cu_2 , Pd_5Cu_5 y $\text{Pd}_5\text{Cu}_4\text{Pt}$) basados en resultados experimentales obtenidos y publicados por nuestro grupo de investigación, donde se muestra la actividad catalítica que estos presentan hacia la RRO en medio ácido. Se busca, a través de la química computacional, obtener un mejor entendimiento de los procesos e intermediarios involucrados en la RRO, donde los estudios teóricos sean una herramienta con un poder predictivo más que explicativo, en la investigación de nuevos electrocatalizadores para celdas de combustible poliméricas. Como paso inicial se realizó la simulación de cúmulos bimetálicos del tipo Pd_nCu_n ($n = 2$ y 5) con el software deMon2k versión 2.5.5, y se encontraron diversas estructuras estables de mínima energía. El estudio de adsorción de la molécula de oxígeno sobre el cúmulo Pd_2Cu_2 demostró que el O_2 se adsorbe preferencialmente de modo puente (modelo Yeager) sobre un átomo de Pd y otro de Cu. También se estudió la RRO mediante la simulación de una serie de reacciones para los cúmulos de Pd_2Cu_2 , Pd_5Cu_5 y $\text{Pd}_5\text{Cu}_4\text{Pt}$ observando que los ΔE son muy parecidos para los tres cúmulos, asociado a que la formación de intermediarios sigue la misma cinética. Se determinó que el incremento en la actividad catalítica de las nanopartículas (NP) trimetálicas se debe a que la energía de adsorción del O_2 se favorece y que el OH se adsorbe débilmente, evitando el bloqueo de los sitios activos.

1. Introducción

La demanda energética mundial se incrementa día a día y ésta se abastece con combustibles fósiles, que en su combustión producen una alta cantidad de contaminantes. Actualmente, los problemas ambientales y la escasez del petróleo demandan la búsqueda de diferentes fuentes renovables de energía que presenten poca o nula emisión de contaminantes. Una opción viable son las celdas de combustible con membrana de intercambio protónico (PEMFC) o celdas poliméricas que emplean hidrógeno, debido a que estos dispositivos son capaces de transformar la energía química del combustible en energía eléctrica de manera eficiente, emitiendo agua y calor al ambiente como subproductos de reacción. En una celda de combustible se llevan a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH). La RRO es la reacción catódica determinante del buen desempeño de las celdas de combustible, por lo que la búsqueda de nuevos materiales con actividad catalítica hacia ésta reacción es un área de investigación de suma importancia en el desarrollo y comercialización de las celdas de combustible.

No obstante, la búsqueda aún sigue siendo empírica, en gran parte debido a la complejidad de la RRO. El entendimiento del mecanismo de dicha reacción requiere conocimiento de las propiedades intrínsecas de los materiales electrocatalíticos, así como de la naturaleza de los intermediarios de reacción y sus interacciones con la superficie de estos materiales. Por tal motivo se busca, a través de la química computacional, obtener una comprensión de los procesos e intermediarios involucrados en la RRO y que los estudios teóricos sean una herramienta con un poder predictivo más que explicativo, en la investigación de nuevos electrocatalizadores para las PEMFCs.

Los estudios teóricos de la reducción de oxígeno, mediante la química pueden proveer información útil respecto al mecanismo e intermediarios de reacción, sus geometrías y energías de adsorción en la interface metal/gas o metal/líquido. Algunos textos reportan un progreso global en el entendimiento del mecanismo de la RRO, logrado a través de la teoría del funcional de la densidad (DFT), ab initio, o dinámicas moleculares clásicas; en ellos se resumen las geometrías de adsorción del oxígeno y sus intermediarios durante la reacción de reducción sobre diferentes superficies metálicas y bimetálicas [1-6]. No obstante, es importante intentar relacionar los aportes de los estudios teóricos con los resultados obtenidos experimentales

En este estudio se busca, mediante cálculos con DTF lograr un mejor entendimiento de los procesos e intermediarios involucrados en la RRO sobre los cúmulos de Pd_2Cu_2 , Pd_5Cu_5 y $\text{Pd}_5\text{Cu}_4\text{Pt}$. Se eligieron esos materiales y composiciones para estudiar, con base en resultados experimentales obtenidos y publicados por nuestro grupo de investigación [7-9], en los que se muestra que estos materiales presentan actividad catalítica hacia la RRO en medio ácido y sus desempeños como cátodos en una PEMFC.

2. Metodología computacional

El primer paso fue estudiar la estructura y estabilidad de cúmulos bi y trimetálicos, después se determinaron las energías de adsorción de la molécula de oxígeno sobre el cúmulo de Pd_2Cu_2 para posteriormente realizar la simulación de la RRO sobre los cúmulos de Pd_2Cu_2 , Pd_5Cu_5 y $\text{Pd}_5\text{Cu}_4\text{Pt}$.

En este estudio, todos los cálculos se realizaron con el programa deMon2k versión 2.5.5 [10], en el marco de auxiliares de funcionales de la densidad [11]. Se usó el funcional de intercambio-correlación de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [12] el cual es una formulación de la aproximación de gradiente generalizado (GGA). Se usaron las bases doble zeta de valencia polarizada (DZVP-GGA) para el oxígeno y el hidrógeno y en el caso del cobre la triple zeta de valencia polarizada (TZP-GGA), para los átomos de paladio y platino se utilizó el potencial quasi efectivo de core de Stuttgart-Dresden de 18 electrones (QECP18|SD) [13]. Se emplearon el conjunto de bases auxiliares GEN-A2 para todos los elementos [14], y las estructuras aquí representadas se realizaron con el programa Schakal [15].

3. Resultados y discusión

En los cúmulos bimetálicos se decidió mantener una composición Pd:Cu 50:50, consistente con lo obtenido en la síntesis de los materiales electrocatalíticos sintetizados [7]. Previamente, la estabilidad de cúmulos de Pd-Cu con diferentes composiciones atómicas ha sido reportado [16] y está fuera del objetivo de este estudio. La primera etapa de esta investigación consistió en analizar las posibles conformaciones para cada cúmulo dependiendo del número de átomos total así como su geometría y energías. Con la finalidad de determinar la estructura más estable, se optimizó la geometría de los cúmulos y posteriormente se realizó un análisis de frecuencias para confirmar que la estructura encontrada es un mínimo.

En la Figura 1 se presentan las dos estructuras obtenidas después del proceso de optimización para el cúmulo de Pd_2Cu_2 , donde se aprecia que ambas estructuras son muy parecidas.

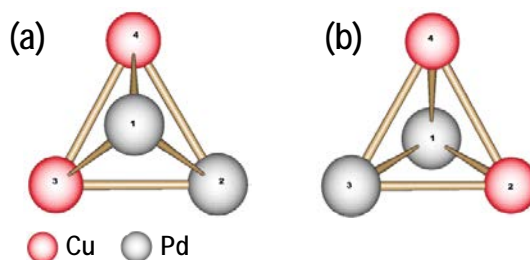


Figura 1. Estructuras de los cúmulos de Pd_2Cu_2 .

En la Tabla 1 se presentan los resultados que confirman la semejanza al comparar la diferencia de energía relativa, respecto a la de menor energía, mostrada en la Figura 1 (a); siendo esta de tan sólo 0.0015 eV. También se presentan las frecuencias obtenidas del análisis, cumpliendo la regla de que sean reales para mínimos energéticos [17]

Tabla 1. Energía y frecuencias determinadas para los cúmulos de Pd₂Cu₂.

Estructura	Energía Relativa / eV	Frecuencias / cm ⁻¹					
a	0.0	103	126	149	176	193	253
b	0.0015	101	126	148	176	192	252

Las numerosas estructuras encontradas mediante la optimización de la geometría para el cúmulo de Pd₅Cu₅ se presentan en la Figura 2. Donde se aprecian estructuras con marcadas diferencias, no sólo respecto a la posición de los átomos sino también en relación a la geometría. En la tabla 2 se muestran las energías relativas de cada estructura y sus correspondientes frecuencias reales, la estructura de menor energía presentada en la Figura 2 (a), es similar a la reportada para cúmulos con diez átomos de cobre [18].

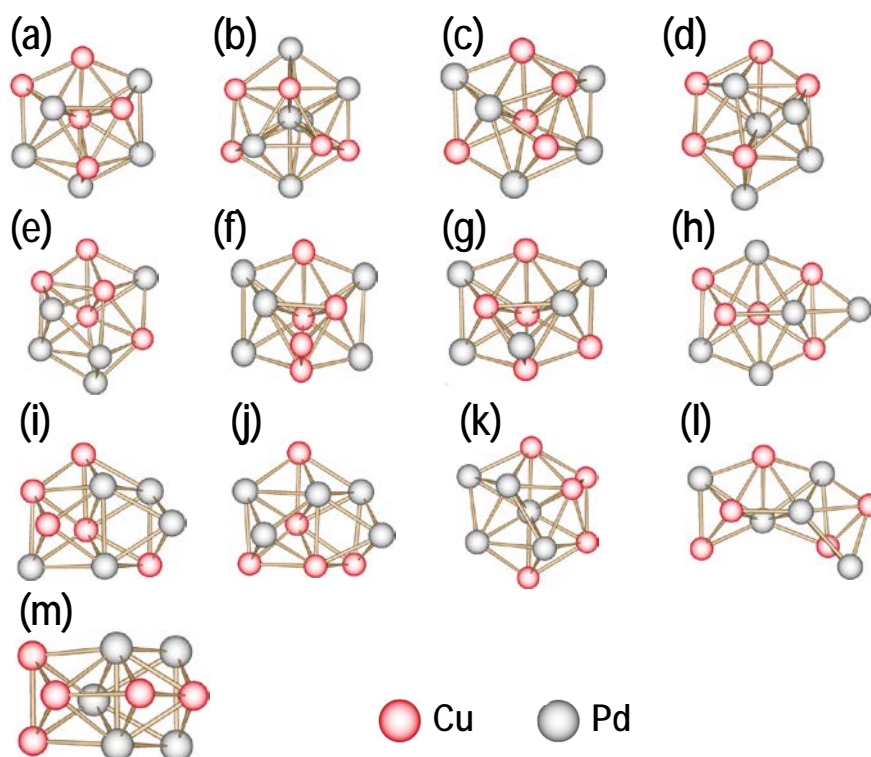


Figura 2. Estructuras de los cúmulos de Pd₅Cu₅.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

Tabla 2. Energía y frecuencias determinadas para los cúmulos de Pd₅Cu₅.

Estructura	Energía Relativa / eV	Frecuencias / cm ⁻¹							
		51	53	71	77	92	94	100	106
a	0.0	109	111	116	127	138	142	143	168
		171	179	191	194	202	215	242	250
		59	65	74	82	84	94	98	102
b	0.10	106	108	113	131	137	140	144	153
		171	173	191	199	206	220	234	243
		35	63	65	70	85	89	94	102
c	0.14	105	108	120	127	140	151	162	173
		175	186	198	203	213	216	222	240
		50	62	67	72	83	91	96	106
d	0.16	107	113	122	126	139	146	153	169
		172	181	194	195	208	215	231	235
		33	55	61	70	79	84	92	94
e	0.17	103	114	124	130	149	154	163	167
		175	189	193	202	214	219	228	240
		46	53	59	74	75	85	94	101
f	0.22	104	120	123	128	138	148	162	164
		184	188	191	209	215	218	234	244
		45	50	64	69	80	90	97	102
g	0.24	105	116	122	128	141	147	156	169
		179	189	195	210	214	222	241	249
		41	46	53	76	92	94	106	108
h	0.29	114	119	126	128	133	140	159	170
		175	181	193	195	216	225	230	244
		45	66	76	77	88	91	93	103
i	0.37	111	112	118	125	135	143	156	169
		176	182	186	192	210	218	224	235
		54	55	74	76	83	86	96	101
j	0.40	106	108	113	125	138	148	150	163
		173	179	181	194	217	218	226	238
		56	68	73	78	84	85	90	96
k	0.50	105	111	118	123	130	140	142	151
		161	173	178	190	209	214	238	242
		26	33	53	61	67	86	101	108
l	1.15	113	119	132	135	140	144	152	156
		174	183	195	198	214	219	237	242
		50	77	81	82	83	94	95	98
m	5.89	107	117	125	127	128	143	152	160
		164	172	180	199	201	212	224	229

Se calculó la energía de enlace por átomo (EE_{átomo}), potencial de ionización (PI) y afinidad electrónica (AE) para las estructuras de menor energía de cada cúmulo de Pd_nCu_n con n = 2 y 5, y los dímeros de Cu, Pd y PdCu; los resultados obtenidos y la multiplicidad (M) de cada uno se presentan en la Tabla 3. Donde se aprecia que la energía de enlace aumenta conforme crece el tamaño del cúmulo, y las energías de enlace obtenidas versus el número de átomos para los cúmulos de PdCu concuerdan con las energías reportadas previamente por Efrenko y Sheintuch [16].

Tabla 3. Multiplicidad, Energía de enlace por átomo, afinidad electrónica y potencial de ionización para cúmulos de PdCu.

Cúmulo	M	EE átomo / kcal mol ⁻¹	AE / eV	PI / eV
Cu ₂	1	25.9	0.72	8.65
Pd ₂	3	2.59	0.83	8.29
PdCu	2	20.7	1.07	8.46
Pd ₂ Cu ₂	1	31.3	1.06	6.92
Pd ₅ Cu ₅	2	45.5	2.31	6.61

En el caso del cúmulo trimetálico se decidió realizarlo con la misma composición del material electrocatalítico de Pd₅Cu₄Pt [8, 9], la estructura optimizada del cúmulo se muestra en la Figura 3; se observa que presenta la misma geometría que el cúmulo bimetálico con 10 átomos.

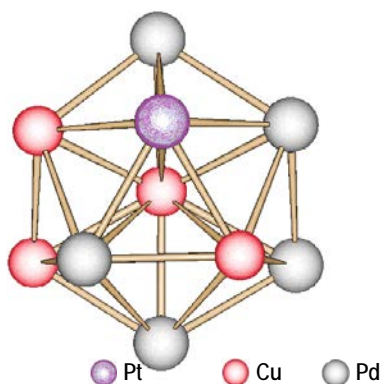


Figura 3. Estructura optimizada del cúmulo de Pd₅Cu₄Pt.

En la tabla 4 se presentan los valores de multiplicidad, EE_{átomo}, AE, PI y frecuencias obtenidas para éste cúmulo. Se aprecia que los valores obtenidos son semejantes a los calculados para el cúmulo bimetálico de diez átomos y que es una estructura de mínima energía.

Tabla 4. Propiedades calculadas para el cúmulo de Pd₅Cu₄Pt.

M	EE átomo / kcal mol ⁻¹	AE / eV	PI / eV	Frecuencias / cm ⁻¹							
3	48.9	2.31	6.70	49	59	71	78	80	87	92	102
				104	107	118	124	135	136	143	158
				164	175	184	189	192	210	234	247

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Se eligió estudiar la reacción de reducción de oxígeno sobre los cúmulos bimetalícos sólo de cuatro y diez átomos con la finalidad de ahorrar tiempo de cálculo y tener una base para comparar el efecto de la adición del Pt. La primera etapa de la RRO es la adsorción del oxígeno molecular, y se han propuesto tres modelos para esta primera etapa de la reacción (Figura 4):

- 1) Modelo de Griffith, mostrado en la Figura 4 (a), donde el O_2 es adsorbido en la parte superior a través de dos enlaces con un sólo átomo metálico [19].
- 2) Modelo de Pauling, en el que la molécula de oxígeno se adsorbe al final mediante un solo enlace al átomo de sustrato [20], como se presenta en la figura 4 (b).
- 3) Modelo de Yeager o puente, se muestra en la Figura 4 (c), se aprecia que el O_2 es adsorbido en un enlace tipo puente a través de dos enlaces con dos sitios del metal [21].

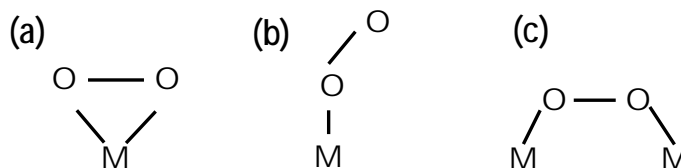


Figura 4. Modelos de adsorción de O_2 de (a) Griffith, (b) Pauling y (c) Yeager.

Considerando los modelos propuestos para la adsorción del oxígeno molecular, Yeager propuso tres trayectorias (una para cada modelo) para la reducción de oxígeno considerando la transferencia de dos o cuatro electrones (Figura 5) [21]. Sin embargo, pueden distinguirse sólo dos trayectorias principales.

La primera es la “disociativa”, que involucra la disociación del O_2 como una de las primeras etapas de reacción para generar dos átomos de oxígeno sobre la superficie, seguida por la adición de un protón a cada átomo de oxígeno y su posterior reducción vía 4 electrones. La segunda trayectoria basada en el modelo de Pauling, sugiere la formación del ión superóxido (O_2^-) en la primera etapa de reducción en la cual la molécula de oxígeno no es disociada directamente pero reacciona con hidrógeno posiblemente formando OOH/H_2O_2 , es decir una ruta “asociativa”.

Se decidió iniciar con el estudio de la adsorción de la molécula de oxígeno sobre el cúmulo más pequeño, el de Pd_2Cu_2 , considerando los tres modelos (Fig. 4) y los dos tipos de átomos (Cu y Pd) se obtuvieron las estructuras mostradas en la Figura 6. Donde se presentan en orden ascendente de las energías relativas de cada una de las estructuras respecto a la de menor energía, mostrada en la Figura 6 (a). Se aprecia que existe una tendencia en las

energías relativas dependiente del tipo de adsorción; la adsorción tipo Yeager o puente son las estructuras más estables, seguidas por las tipo Pauling y las de menor estabilidad son las del tipo Griffith.

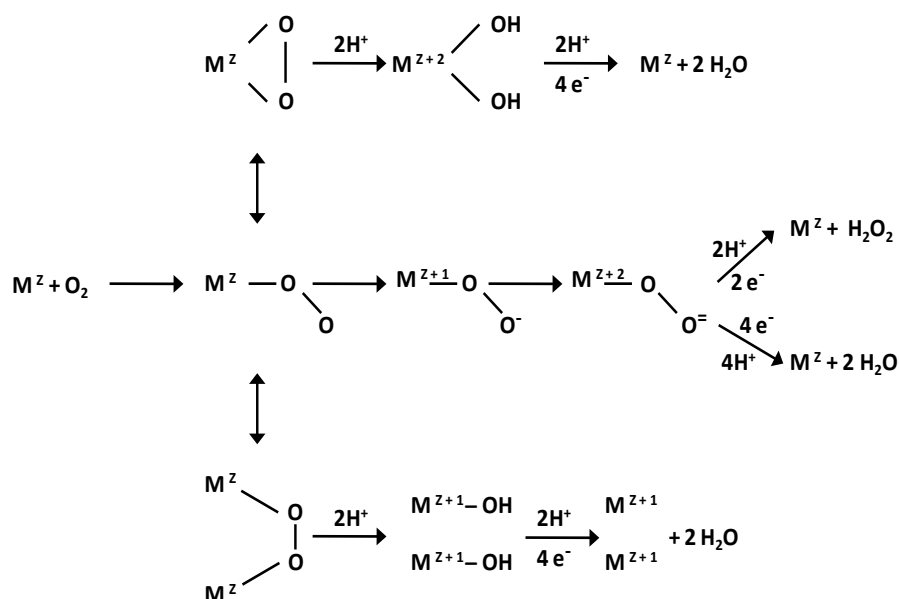


Figura 5. Rutas de reducción de oxígeno propuestas por Yeager con base en los modelos de adsorción del O₂.

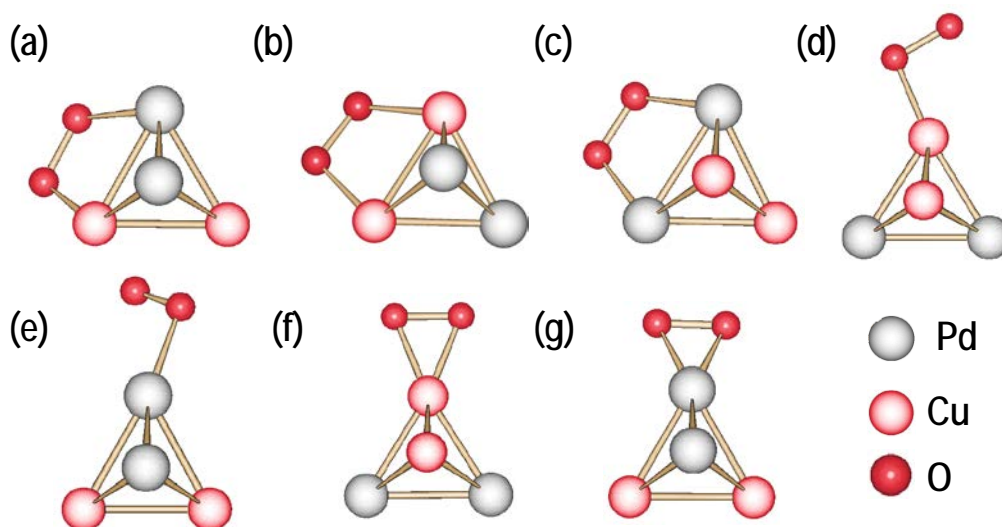


Figura 6. Tipos de adsorción del O₂ sobre Pd₂Cu₂: Yeager (a, b y c), Pauling (d y e) y Griffith (f y g).

Posteriormente se calcularon las energías de adsorción (E_{ads}) para cada estructura de la Figura 6, mediante la ecuación (1), donde $E_{Pd_2Cu_2-O_2}$ es la energía total del cúmulo con la molécula de oxígeno adsorbida, $E_{Pd_2Cu_2}$ es la energía del cúmulo, E_{O_2} es la energía del O_2 y el número dos en el denominador corresponde al número de enlaces metal-oxígeno.

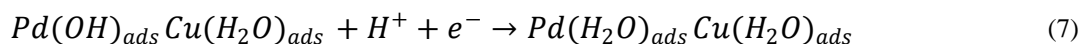
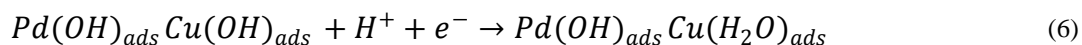
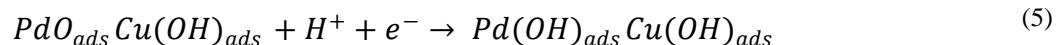
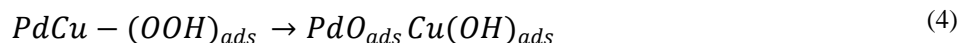
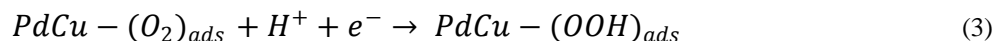
$$E_{ads} = \frac{E_{Pd_2Cu_2-O_2} - (E_{Pd_2Cu_2} + E_{O_2})}{2} \quad (1)$$

En la Tabla 5 se presentan los valores de las energías de adsorción determinadas para las estructuras de la Figura 6, y se confirman las tendencias observadas respecto a la preferencia de adsorción del oxígeno. Las energías más estables se presentan en las adsorciones tipo Yeager (tienen las menores energías); y de las tres opciones posibles del tipo Yeager, el modo de adsorción más estable es aquel donde la molécula de oxígeno forma un puente entre los átomos de paladio y cobre, Figura 6 (a). Con base a estos resultados se decidió sólo realizar el estudio de la RRO partiendo de éste tipo de adsorción para los tres cúmulos a analizar.

Tabla 5. Energías de adsorción de O_2 sobre cúmulos de Pd_2Cu_2 .

Tipo de adsorción	Yeager Pd-Cu	Yeager Cu-Cu	Yeager Pd-Pd	Pauling Cu	Pauling Pd	Griffith Cu	Griffith Pd
E_{ads} / eV	-0.67	-0.60	-0.56	-0.50	-0.48	-0.45	-0.37

Diversos estudios previos han demostrado que la ruta asociativa es preferida para la RRO; con base a un mecanismo propuesto por Fouda-Onana y Savadogo para la reducción de oxígeno sobre superficies de Pd-Cu [22], se eligieron las siguientes reacciones para estudiar el mecanismo de la RRO sobre los cúmulos bimetalícos:



Cada una de las especies involucradas en las reacciones propuestas, fueron simuladas y se calcularon sus energías después del proceso de optimización de la geometría. Con estos valores se construyó el esquema general de estas etapas para la RRO sobre el cúmulo de Pd_2Cu_2 que se presenta en la Figura 7. La primera etapa consiste en la adsorción del oxígeno sobre el cúmulo, representada por la reacción 2, y mostrada en la Figura 7 (b). La siguiente etapa (reacción 3) es la adición de un protón (H^+) y un electrón (e^-) al oxígeno enlazado al átomo de cobre, la especie producida se presenta en la Figura 7 (c). Continúa con la etapa del rompimiento del enlace O-O, según se muestra en la reacción 4 y Figura 7 (d). Posteriormente, otra etapa donde nuevamente se adiciona un H^+ y un e^- al O sobre el Pd de acuerdo a la reacción 5, la especie formada se presenta en la Figura 7 (e). Enseguida se añaden otro H^+ y e^- al OH adsorbido sobre el Cu, como se muestra en la reacción 6 y Figura 7 (f). Finalmente, se agregan un H^+ y un e^- al OH enlazado al átomo de paladio de acuerdo a la reacción 7, la especie producida se presenta en la Figura 7 (g).

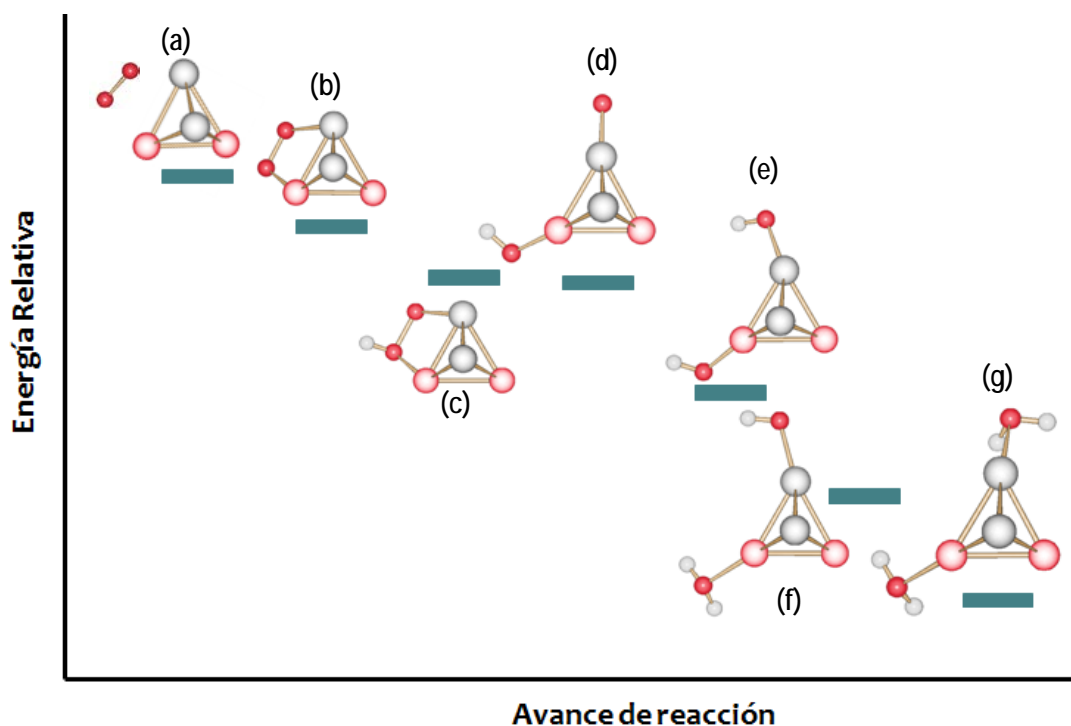


Figura 7. Esquema de la reacción de reducción de oxígeno sobre el cúmulo de Pd_2Cu_2 .

La diferencia energética (ΔE) entre una especie y la siguiente corresponde a la etapa de las especies involucradas, por lo que puede asumirse que la diferencia entre las estructuras (a) y (b) corresponde a la energía requerida para la formación de la especie PdCu-O_2 (ΔE de la reacción 2), es decir la energía de adsorción del O_2 . Los ΔE para cada reacción se presentan en la Tabla 6. Los valores obtenidos son similares a los reportados para el cúmulo con cuatro átomos de Pd [4], se aprecia que la etapa determinante es el rompimiento del enlace O-OH y la etapa de mayor

energía es la formación de OH_{ads} sobre Pd y Cu, lo que puede resultar en un bloqueo de los sitios activos de la superficie por la energía tan alta de adsorción que tienen.

Tabla 6. Energías de formación y multiplicidad de los intermediarios de la RRO de la Figura 7.

Reacción	$\Delta E / \text{kcal mol}^{-1}$	Intermediario	M
2	-30.78	b	3
3	-64.71	c	2
4	-19.80	d	4
5	-98.87	e	3
6	-74.75	f	2
7	-76.01	g	1

Se estudió la RRO sobre el cúmulo de Pd_5Cu_5 con la finalidad de comparar el comportamiento de los cúmulos bi- y trimetálico. En la Figura 8 se presenta el esquema general de la reducción de oxígeno sobre el cúmulo de Pd_5Cu_5 ; se estudiaron las reacciones e intermediarios simulados para el cúmulo de Pd_2Cu_2 (reacciones 2 a 7). Se observa la misma tendencia energética en la secuencia de los intermediarios en ambos tipos de cúmulo sin importar el número de átomos.

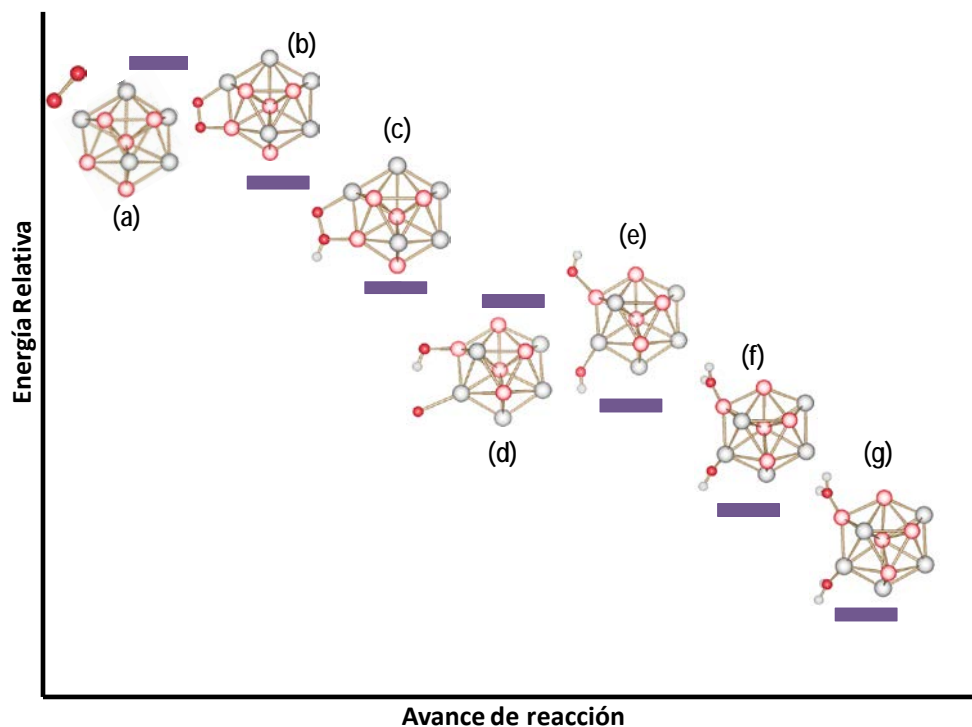


Figura 8. Esquema de la reacción de reducción de oxígeno sobre el cúmulo de Pd_5Cu_5 .

En la Tabla 7 se presentan los ΔE de cada reacción, empleando el cúmulo de Pd_5Cu_5 , se aprecia que algunos valores son semejantes a los mostrados en la Tabla 6 para el caso del cúmulo de Pd_2Cu_2 . Sin embargo, los ΔE para las reacciones 4 y 5 difieren por aproximadamente 28 kcal mol^{-1} lo que nos sugiere que el tamaño del cúmulo es un factor importante en los estudios teóricos de la RRO. También se observa que nuevamente la adsorción del OH sobre los átomos de paladio y cobre es una etapa de alta energía, no obstante, en el caso del cúmulo de Pd_5Cu_5 se adsorben de una manera más débil que en el cúmulo de cuatro átomos.

Tabla 7. Energías de formación y multiplicidad de los intermediarios de la RRO de la Figura 8.

Reacción	$\Delta E / \text{kcal mol}^{-1}$	Intermediario	M
2	-33.94	b	2
3	-71.75	c	1
4	-48.64	d	1
5	-70.94	e	4
6	-70.73	f	3
7	-69.32	g	2

En el caso del cúmulo trimetalico, la molécula de oxígeno puede adsorberse en modo Yeager sobre dos tipos diferentes de átomos de tres maneras, las cuales se muestran en la Figura 9, con sus respectivos valores de energía de adsorción calculados mediante la ecuación 1. La primera manera, como se muestra en la Figura 9 (a) es un átomo de O enlazado a un átomo de Pd y el otro al átomo de Cu; otra forma es cuando el O_2 se adsorbe sobre al átomo de Pt y un átomo de cobre, según se observa en la Figura 9 (b); y la tercera que se presenta en la Figura 9 (c) es cuando la molécula de oxígeno se enlaza al átomo de Pt y un átomo de paladio. Respecto a las energías de adsorción se observa que las dos estructuras con la adsorción sobre el átomo de platino tienen energías semejantes, y son más estables que la estructura (a). Por lo cual se decidió sólo estudiar la RRO en las estructuras (b) y (c).

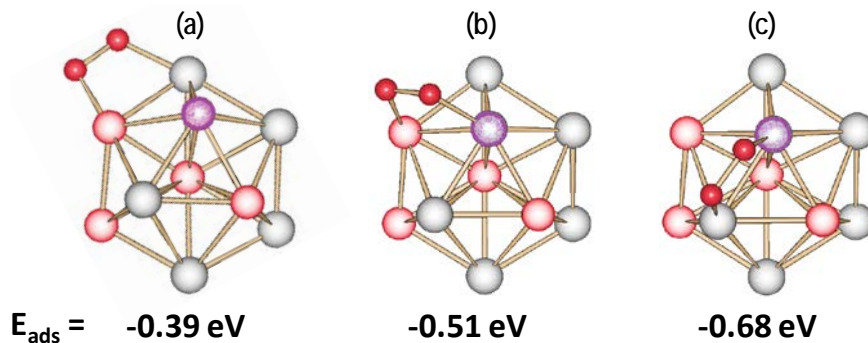
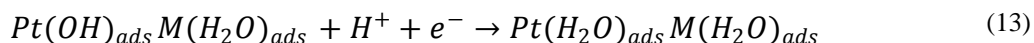
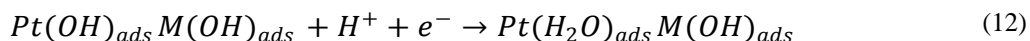
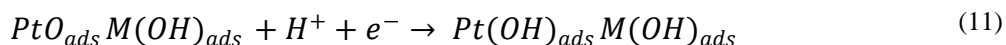
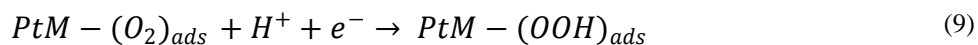


Figura 9. Adsorción tipo Yeager del O_2 sobre el cúmulo de $\text{Pd}_5\text{Cu}_4\text{Pt}$

Tomando como base las energías de adsorción calculadas y el mecanismo propuesto para la reducción de oxígeno sobre los cúmulos bimetalícos, se eligieron las siguientes reacciones para estudiar el mecanismo de la RRO sobre el cúmulo de Pd₅Cu₄Pt, donde M = Pd o Cu:



En el gráfico de la Figura 10 se presentan las energías relativas para los intermediarios de la RRO sobre PtCu y PtPd; se aprecia que son idénticas las diferencias energéticas relativas entre los intermediarios de reacción para ambos casos. Sin embargo, al calcular los ΔE de las reacciones 8 a 13 cuando M es cobre y cuando es paladio (Tabla 8), se observa que los valores difieren y que se favorece la formación de los intermediarios sobre los átomos de Pt y Pd.

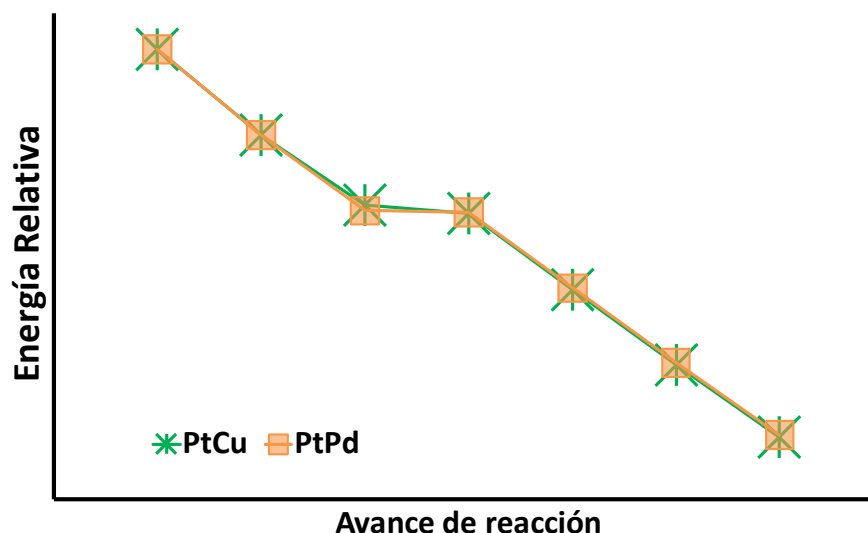


Figura 10. Esquema de la reacción de reducción de oxígeno sobre el cúmulo de Pd₅Cu₄Pt.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Al comparar los valores de las tablas 6, 7 y 8, se observa que algunos ΔE son semejantes para los cúmulos bi y trimetálicos. Sin embargo, se aprecia una gran diferencia en la etapa de rompimiento del enlace O-O; en el cúmulo trimetálico se libera mayor energía cuando la molécula de oxígeno está enlazada a los átomos de Pd y Pt. También se confirma que la adsorción del OH sobre los átomos involucrados es la etapa de mayor energía, no obstante en el caso del cúmulo trimetálico se adsorben de una manera más débil lo que sugiere que se evita el envenenamiento del Pt por dicha especie y por lo tanto presenta una mayor actividad catalítica.

Tabla 8. Energías de formación (ΔE / kcal mol⁻¹) de los intermediarios de la RRO sobre Pd₅Cu₄Pt.

Reacción	PtCu	PtPd
8	-23.69	-31.31
9	-51.06	-71.74
10	-41.87	-10.67
11	-80.35	-76.75
12	-79.34	-71.45
13	-58.80	-60.82

4. Conclusiones

El estudio de adsorción de la molécula de oxígeno sobre el cúmulo Pd₂Cu₂ demostró que el O₂ se adsorbe preferencialmente de modo puente (modelo Yeager) sobre un átomo de Pd y otro de Cu. También se estudió la RRO mediante la simulación de una serie de reacciones para los cúmulos de Pd₂Cu₂, Pd₅Cu₅ y Pd₅Cu₄Pt observando que los ΔE son muy parecidos para los tres cúmulos, indicando que la formación de intermediarios sigue la misma cinética. Se determinó que el incremento en la actividad catalítica de las NP trimetálicas se debe a que la energía de adsorción del O₂ se favorece y que el OH se adsorbe débilmente evitando el bloqueo de los sitios activos.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT (Ref: 101537, FOINS 2250-6-2012) y al ICYTDF (OCF-OSF) por el financiamiento otorgado para el desarrollo de este proyecto. DCMC agradece al CONACYT por la beca doctoral otorgada.

6. Referencias

[1] S. Venkatachalam, T. Jacob: Density functional theory applied to electrocatalysis, en W. Vielstich, A. Gasteiger, A. Lamm, H. Yokokawa (Eds.), Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications; John Wiley & Sons, (2010).



**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [2] J.A. Keith, T. Jacob: Computational Simulation on the Oxygen Reduction Reaction in Electrochemical Systems, en P. Balbuena, V. Subramanian (Eds.), Theory and Experiments in Electrocatalysis; Modern Aspects of Electrochemistry 50, DOI 10.1007/978-1-4419-5594-4_3, Cap. 3; Springer Science Business Media, LLC, (2010).
- [3] G. Ramos-Sánchez, R. Grande-Atzatz, O. Solorza-Feria, A. Vela: La química computacional en el desarrollo de celdas de combustible, en E. Ríos-Leal, O. Solorza-Feria, H.M. Poggi-Varaldo (Eds.), Energías Renovables Biológicas-Hidrógeno-Pilas de Combustible-II, Cap. 14; ICYTDF, (2009).
- [4] G. Ramos-Sánchez, Estudio teórico-experimental de electrocatalizadores en base a Paladio: Avances en el diseño de catalizadores para celdas de combustible, Cap. 4; CINVESTAV, (2011).
- [5] Y. Wang, P.B. Balbuena, J. Phys. Chem. B, 109, 18902 (2005).
- [6] F. Fouda-Onana, O. Savadogo, Electrochim. Acta, 54, 1769 (2009)
- [7] D.C. Martínez-Casillas, G. Vazquez-Huerta, J.F. Perez-Robles, O. Solorza-Feria J. Power Sources, 196, 4468 (2011).
- [8] D.C. Martínez-Casillas, O.A. Gil-Esquivel, O. Solorza-Feria, J. New Mat. Electrochem. Systems. 15, 145 (2012).
- [9] D.C. Martínez-Casillas, H. Calderon, V. Colins, O. Solorza-Feria, Int. J. Hydrogen Energy, in press 2013
- [10] A.M. Koster, P. Calaminici, M.E. Casida, V.D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G. Geudtner, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J.M. del Campo, J.U. Reveles, A. Vela, B. Zuniga and D.R. Salahub, *deMon2k*, Version 2, The deMon developers, Cinvestav, Mexico City (2006).
- [11] A.M. Köster, J.U. Reveles, J.M. del Campo, *J. Chem. Phys.*, **121**, 3417 (2004).
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996).
- [13] R. Flores-Moreno, R.J. Alvarez-Mendez, A. Vela, A.M. Köster, *J. Comput. Chem.*, **27**, 1009 (2006).
- [14] P. Calaminici, F. Janetzko, A.M. Köster, R. Mejía-Olvera, B. Zuñiga-Gutierrez, *J. Chem. Phys.*, **126**, 044108 (2007).
- [15] E. Keller, Chemie in unserer Zeit, 14, 56 (1980).
- [16] I. Efremenko, M. Sheintuch, Chem. Phys. Lett., 401, 232 (2005).
- [17] I.N. Levine, Química Cuántica, Cap. 15 y 16; Pearson Prentice Hall, (2001).
- [18] K. Jug, B. Zimmermann, P. Calaminici, A.M. Köster, J. Chem. Phys., 116, 4497 (2002).
- [19] J.S. Griffith, Proc. R. Soc. London, Ser. A., 235, 23 (1956).
- [20] L. Pauling, Nature, 203, 182 (1964).
- [21] E. Yeager, J. Electrochem. Soc., 128, 160C (1981).
- [22] F. Fouda-Onana, S. Bah, O. Savadogo, J. Electroanal. Chem., 636, 1 (2009).