



Universidad Nacional del Litoral  
Facultad de Ingeniería Química

**Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de: Doctora en Química**

**Desarrollo de modelos teóricos de nanoestructuras bimetálicas  
para la electrocatálisis del hidrógeno**

Instituto de Química Aplicada del Litoral – IQAL

Por Lic. Erica Daniela Schulte

Directora:

Dra. Paola M. Quaino

Co-directora:

Dra. Elizabeth Santos

Jurados:

Dr. Alfredo Juan

Dra. Mariana Isabel Rojas

Dr. Federico Ventosinos

**Diciembre 2020**

*A mi Directora y compañeros de grupo*



# Agradecimientos

En este momento, se cruzan por la mente muchas personas por las que quiero comenzar agradeciendo, pero sin dudas mi Directora, la Dra. Paola Quaino, se lleva todos los honores. Le agradezco no sólo por su dedicación a nivel profesional, sino por ser un soporte fundamental en este año especial que nos desafió como individuos y sociedad. Gracias a sus exigencias bien fundadas, y ese “empujón” en el momento justo es que hoy puedo presentar este trabajo de Tesis. En segundo lugar, a mi Co-Directora, la Dra. Elizabeth Santos, de quien he aprendido mucho y seguro, seguiré aprendiendo. Admiro su trayectoria y estaré siempre muy agradecida por aceptar guiarme en esta etapa junto con Paola.

Agradezco al grupo de “Química Teórica Top”: Gus, Estefi, Leo, Juampi, Fran, Lu, Lauta y José, y sus respectivas parejas: Sole, Nicole, Inés y Javi. Gracias por las discusiones, los mates y las cenas interminables. Realmente extraño mucho esos momentos de esparcimiento fuera de la oficina.

A los profesionales del PRELINE, hoy formando parte del IQAL, Abel, Ma. Rosa, José, Carlos, Ángeles, Pancho y Wanda, personas comprometidas con su trabajo, que logran transmitir las ganas de superarse constantemente. A pesar de que hemos perdido parte del contacto diario, siempre están predispuestos para brindar su ayuda cuando se lo requiera.

Agradezco el apoyo y financiamiento continuo de la UNL y CONICET, entidades indispensables para la obtención del Grado Académico de Doctora en Química. A los miembros del IQAL, Instituto fundado hace pocos años y dirigido por el Dr. Abel Chialvo, profesional totalmente comprometido con su excelente funcionamiento.

A los miembros del Jurado, es un honor que hayan aceptado evaluar este trabajo de Tesis.

A mi familia, mamá, papá y hermano, por su apoyo incondicional. A mis ahijadas Isa y Cele, por su amor y cariño, fueron el mejor regalo en estos años. Y obviamente, al resto de los familiares que siempre festejan y se alegran genuinamente por los logros individuales que vamos alcanzando.

Por último, pero no menos importante, a esas personas que alegran los días y son ese “cable a tierra”, después de una mala jornada o una semana dura de trabajo. Los más cercanos en este momento, Yoha,

## IV

Nico, Omar y Alejo, mis extranjeros favoritos y con los que podemos pasar horas y horas hablando (así sea por videollamada) desde cosas sin sentido hasta planteos existenciales, fueron mi mejor compañía. A la anhelada y exclusiva Peña de los Viernes con los mejores asados, a cargo de Milyer. Y a los amigos de siempre, Adri, Elu, Gri, Gise, Daia, Mili, Yami, Vivi, Nico C., Meli, y muchos más. Gracias por seguir formando parte de mi vida.

# Resumen

En el presente trabajo de tesis se abarcaron diferentes aspectos relacionados con el diseño de materiales y la posterior evaluación de la actividad electrocatalítica utilizando como reacción prototipo una de las etapas de la reacción de desprendimiento de hidrógeno (*her*). El estudio se realizó mediante la aplicación de herramientas de química computacional. Los materiales propuestos fueron nanoestructuras tipo conglomerados (2D) y alambres (1D) de Pd y Pt (de composición pura y bimetálica), depositadas sobre un sustrato de Au(111).

Con el objetivo de generar evidencia y fundamentos racionales para el diseño de nuevos materiales, se analizaron las nanoestructuras en fase gaseosa, y cómo estas modificaron las propiedades electrónicas y la geometría luego de la deposición sobre el sustrato de oro. Además, se analizó la estabilidad de dichos sistemas mediante el cálculo de la energía de enlace, obteniéndose energías favorables en todos los casos. La tendencia encontrada en la estabilidad se explicó mediante el análisis de la redistribución de densidad de carga posterior a la deposición. En cuanto a las propiedades electrónicas, se pudo observar que los perfiles de densidad de estados proyectadas (PDOS) de la banda d de los metales que forman los alambres mostraron una localización respecto de los perfiles de los correspondientes conglomerados. Por medio de la información obtenida se ha proporcionado una visión más profunda del comportamiento del material, principalmente para comprender aspectos relacionados con las modificaciones en la reactividad.

Para evaluar la actividad electrocatalítica de los materiales mencionados, inicialmente, se estudió la adsorción de un átomo de hidrógeno sobre diferentes sitios a partir de cálculos basados en DFT, y se prosiguió con la aplicación la Teoría de la Electrocatalisis para calcular la barrera energética de la etapa de Volmer (la cual forma parte del mecanismo de la *her*). En este aspecto, se han calculado diferentes parámetros de interés como las funciones de quimisorción, el nivel de energía del orbital 1s del átomo de hidrógeno y la energía de reorganización del solvente, entre otros, todos en función de la distancia del hidrógeno a las nanoestructuras. Se tuvo especial cuidado para el modelado del rol del solvente, donde la variación de la energía de reorganización se ha calculado por simulaciones de Dinámica Molecular. Adicional a los parámetros, se ha

observado una alta dependencia de la barrera energética en cada material con la interacción del orbital 1s del H en presencia de solvente con la banda d de los metales que forman los nano-arreglos.

A partir de los estudios realizados se pudo determinar dentro de los materiales propuestos, aquellos que podrían tener una mejor performance para la etapa de la *her* analizada. La nanoestructura tipo conglomerado de composición Pd<sub>2</sub>Pt y tipo alambre de composición Pd<sub>3</sub> depositadas sobre Au(111), arrojaron valores favorables tanto en la energía libre de adsorción del átomo de hidrógeno como en la barrera energética para la transferencia electrónica que ocurre en la etapa de Volmer.

# Contenido

<b>Agradecimientos</b>	<b>III</b>
<b>Resumen</b>	<b>V</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>XIV</b>
<b>Lista de tablas</b>	<b>XVI</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Relevancia del problema . . . . .	1
1.2 Materiales de electrodo . . . . .	3
1.3 Reacción de desprendimiento de hidrógeno ( <i>her</i> ) . . . . .	5
1.3.1 Materiales de electrodo para la electrocatálisis del hidrógeno . . . . .	9
1.4 Objetivos . . . . .	10
1.4.1 Generales . . . . .	10
1.4.2 Específicos . . . . .	11
<b>2 Marco teórico</b>	<b>13</b>
2.1 Métodos cuánticos . . . . .	13
2.1.1 El Hamiltoniano . . . . .	14
2.1.2 Teoría de Hartree y Hartree – Fock . . . . .	16
2.1.3 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) . . . . .	18
Pseudopotenciales . . . . .	21
2.2 Métodos clásicos: Dinámica Molecular . . . . .	22
2.2.1 Descripción general . . . . .	22

2.2.2	Hamiltoniano clásico . . . . .	24
2.2.3	Potencial de Fuerza Media . . . . .	25
2.3	Teoría de la Electrocatálisis Santos – Schmickler . . . . .	26
2.3.1	Reacciones de transferencia electrónica . . . . .	27
2.3.2	Más allá de la aproximación de Anderson-Newns . . . . .	29
	Teoría de la Electrocatálisis Santos – Schmickler . . . . .	31
<b>3</b>	<b>Detalles técnicos</b>	<b>33</b>
3.1	Optimización de parámetros computacionales . . . . .	34
3.1.1	Au masivo ( <i>bulk</i> ) . . . . .	34
3.1.2	Superficie de Au(111) . . . . .	37
3.2	Modelado del material de electrodo . . . . .	38
3.3	Cálculos de Dinámica Molecular clásica . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Nanoestructuras en fase gaseosa</b>	<b>45</b>
4.1	Detalles técnicos y modelado . . . . .	46
4.2	Análisis energético y estructural . . . . .	47
4.3	Análisis de las propiedades magnéticas . . . . .	50
<b>5</b>	<b>Nanoestructuras depositadas en Au(111)</b>	<b>55</b>
5.1	Análisis energético, estructural y electrónico . . . . .	56
5.2	Sistemas artificiales . . . . .	62
<b>6</b>	<b>Adsorción de hidrógeno sobre nanoestructuras depositadas en Au(111)</b>	<b>73</b>
6.1	Análisis del proceso de adsorción de un átomo de H: reactividad de los materiales . . . . .	74
6.2	Naturaleza del enlace H – nanoestructura . . . . .	79
6.3	Análisis del recubrimiento de H sobre las nanoestructuras . . . . .	85
<b>7</b>	<b>Reacción de Volmer sobre nanoestructuras depositadas en Au(111)</b>	<b>89</b>
7.1	Interacción hidrógeno – electrodo . . . . .	90
7.2	Superficie de energía potencial . . . . .	95
<b>8</b>	<b>Conclusiones y perspectivas</b>	<b>117</b>
8.1	Conclusiones generales . . . . .	118
8.1.1	Nanoestructuras en fase gaseosa . . . . .	118
8.1.2	Nanoestructuras depositadas en Au(111) . . . . .	118
8.1.3	Adsorción de hidrógeno sobre nanoestructuras depositadas en Au(111) . . . . .	119

8.1.4	Reacción de Volmer sobre nanoestructuras depositadas sobre Au(111) . . . . .	120
8.2	Perspectivas a futuro . . . . .	121
<b>A</b>	<b>Energía de adsorción de un átomo de H</b>	<b>123</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>125</b>



# Lista de figuras

1.1	Esquema de una Celda de combustible. . . . .	2
1.2	Esquema de las etapas elementales que componen la <i>her</i> : (a) Volmer, (b) Tafel y (c) Heyrovsky. . . . .	5
1.3	Gráfico de volcán para la <i>her</i> en medio ácido y medio básico. . . . .	8
2.1	Comparación de una función de onda en el potencial de Coulomb del núcleo y en un pseudopotencial. . . . .	22
2.2	Interacciones enlazantes. . . . .	23
2.3	Interacciones del tipo no enlazantes entre pares. . . . .	23
2.4	Diagrama de una superficie de energía potencial en 1D para la adsorción de un protón sobre un electrodo metálico, y los correspondientes estados de la reacción (EI, ET y EF). . . . .	28
3.1	Red de Bravais cúbica centrada en las caras. . . . .	35
3.2	Optimización de puntos k y energía de corte para Au como material masivo. . . . .	36
3.3	Energía absoluta vs. volúmen del sistema para las versiones PBE y PW91 . . . . .	36
3.4	Sistema utilizado para la optimización de vacío, puntos k y energía de corte para diferentes tamaños de vacío. . . . .	38
3.5	Diferencia de energía respecto a valores previos de diferentes capas de vacío para una superficie de Au(111). . . . .	38
3.6	Optimización de puntos k y energía de corte para una superficie de Au(111). . . . .	39
3.7	Vista superior de la celda unidad utilizada para estudiar las nanoestructuras depositadas. . . . .	39
3.8	Vista lateral de la caja de simulación utilizada para los cálculos. . . . .	40
3.9	Esquema del sistema utilizado para los cálculos de DM. . . . .	42
3.10	Representación del ión zundel. . . . .	42

4.1	Caja de simulación utilizada para representar (a) un alambre infinito en 1D y (b) un conglomerado aislado en 2D. . . . .	46
4.2	Vista superior de la unidad mínima de los alambres en fase gaseosa investigados. . . . .	47
4.3	Vista superior de la unidad mínima de los conglomerados en fase gaseosa investigados. . . . .	47
4.4	Gráfica de la variación de la energía de cohesión según la composición y la conformación espacial. . . . .	49
4.5	Diagrama de orbitales atómicos del Pd, (a) antes y (b) luego de hibridar. . . . .	52
4.6	Estructura de banda de alambres de Pt, a lo largo de la dirección del alambre extraído del trabajo de Delin <i>et al.</i> . . . . .	53
5.1	Vista superior de los sitios disponibles para ubicar las nanoestructuras sobre la superficie de Au(111). . . . .	57
5.2	Representación de los dímeros y trímeros formados por los alambres mixtos luego de la deposición. . . . .	61
5.3	Densidad de estados proyectadas de la banda d de Pd formando parte de diferentes sistemas: átomo adsorbido sobre Au(111) y en alambres mixtos depositados sobre Au(111). . . . .	62
5.4	PDOS de la banda d de las nanoestructuras puras y bimetalicas estudiadas depositadas sobre Au(111). . . . .	63
5.5	PDOS de la banda d de las superficies reales (sustrato con su $a_0$ característica) y artificiales planteadas (sustrato con su $a_0$ diferente). . . . .	66
5.6	PDOS de la banda d del alambre Pd <sub>2</sub> Pt depositado sobre los sistemas reales y artificiales. . . . .	69
5.7	PDOS de la banda d del alambre PdPt <sub>2</sub> depositado sobre los siguientes sistemas reales y artificiales. . . . .	70
5.8	PDOS de la banda d de los alambres mixtos depositados sobre superficies de Au, Pd y Pt con la $a_0^{Au}$ . . . . .	71
6.1	Sitios de adsorción para el átomo de H sobre las nanoestructuras tipo conglomerado y alambre depositadas sobre oro. . . . .	75
6.2	PDOS de la banda d de todas las nanoestructuras tipo conglomerado en ausencia y presencia de H, y la PDOS del orbital 1s del H al $z_{eq}$ , adsorbido sobre el sitio más estable. . . . .	82
6.3	PDOS de la banda d de todas las nanoestructuras tipo alambre en ausencia y presencia de H, y la PDOS del orbital 1s del H al $z_{eq}$ , adsorbido sobre el sitio más estable. . . . .	83
6.4	Variación de la $E_{ads}$ por átomo en función del recubrimiento de H sobre (a) conglomerados y (b) alambres depositados. . . . .	86
6.5	Geometría optimizada para la adsorción de cuatro hidrógenos sobre las nanoestructuras tipo conglomerado. . . . .	87

6.6	Geometría optimizada para la adsorción de cuatro hidrógenos sobre las nanoestructuras tipo alambre. . . . .	87
7.1	Representación de la reacción de Volmer ( $H^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$ ) sobre una nanoestructura tipo conglomerado de composición $Pd_3$ . . . . .	90
7.2	Curvas de energía libre de adsorción del átomo de H en función de la distancia a las nanoestructuras depositadas sobre Au. . . . .	93
7.3	PDOS del orbital 1s del H a diferentes distancias ( $z_H$ ) de la nanoestructura tipo conglomerado de composición $Pd_3$ depositada sobre Au. . . . .	94
7.4	PDOS del orbital 1s del H a diferentes distancias ( $z_H$ ) de la nanoestructura tipo conglomerado de composición $Pd_2Pt$ depositada sobre Au. . . . .	94
7.5	PDOS del orbital 1s del H a diferentes distancias ( $z_H$ ) de las nanoestructuras tipo alambre de composición (a) $Pd_3$ , (b) $Pd_2Pt$ y (c) $Pt_3$ depositadas sobre Au. . . . .	96
7.6	Comparación de las PDOS del orbital 1s del H a diferentes distancias del conglomerado de $Pd_3$ depositado sobre Au(111), obtenidas por cálculos computacionales y el resultado de los ajustes. . . . .	98
7.7	Comparación de las PDOS del orbital 1s del H a diferentes distancias del conglomerado de $Pd_2Pt$ depositado sobre Au(111), obtenidas por cálculos computacionales y el resultado de los ajustes. . . . .	98
7.8	Comparación de las PDOS del orbital 1s del H a diferentes distancias del alambre de $Pd_3$ depositado sobre Au(111), obtenidas por cálculos computacionales y el resultado de los ajustes. . . . .	99
7.9	Comparación de las PDOS del orbital 1s del H a diferentes distancias del alambre de $Pd_2Pt$ depositado sobre Au(111), obtenidas por cálculos computacionales y el resultado de los ajustes. . . . .	99
7.10	Comparación de las PDOS del orbital 1s del H a diferentes distancias del alambre de $Pt_3$ depositado sobre Au(111), obtenidas por cálculos computacionales y el resultado de los ajustes. . . . .	100
7.11	Parámetros obtenidos luego del ajuste (constantes de interacción con la banda d y sp, y $\epsilon$ ) en función de la distancia, para alambre y conglomerado de composición $Pd_3$ . . . . .	101
7.12	Parámetros obtenidos luego del ajuste (constantes de interacción con la banda d y sp, y $\epsilon$ ) en función de la distancia, para alambre y conglomerado de composición $Pd_2Pt$ . . . . .	102
7.13	Parámetros obtenidos luego del ajuste (constantes de interacción con la banda d y sp, y $\epsilon$ ) en función de la distancia, para alambre de composición $Pt_3$ . . . . .	103

7.14	PMF del protón al acercarse al material de electrodo, (a) nanoestructuras soportadas estudiadas en el presente capítulo y (b) superficies (111) de Au, Pd y Pt. . . . .	104
7.15	Representación de la pérdida de la capa de solvatación alrededor del protón a medida que se aproxima a un conglomerado de composición Pd <sub>2</sub> Pt depositado sobre una superficie de Au(111): (a) EI, (b) ET y (c) EF. . . . .	106
7.16	Representación de la pérdida de la capa de solvatación alrededor del protón a medida que se aproxima a un alambre de composición Pd <sub>2</sub> Pt depositado sobre una superficie de Au(111): (a) EI, (b) ET y (c) EF. . . . .	106
7.17	Representación de la pérdida de la capa de solvatación alrededor del protón a medida que se aproxima a una superficie plana de Pd(111): (a) EI, (b) ET y (c) EF. . . . .	107
7.18	Ocupación del orbital 1s del hidrógeno en función de la distancia y la coordenada del solvente sobre la nanoestructura tipo alambre de composición Pd <sub>2</sub> Pt depositada sobre oro. . . . .	108
7.19	Superficie de energía potencial para la reacción de Volmer sobre nanoestructuras de composición Pd <sub>3</sub> , (a) tipo conglomerado y (b) tipo alambre. . . . .	109
7.20	PDOS del orbital 1s del hidrógeno en la reacción de Volmer, a diferente distancia y coordenada de solvente, sobre (a) conglomerado y (b) alambre de Pd <sub>3</sub> . . . . .	110
7.21	Superficie de energía potencial para la reacción de Volmer sobre nanoestructuras de composición Pd <sub>2</sub> Pt tipo (a) conglomerado y (b) alambre. . . . .	111
7.22	PDOS del orbital 1s del hidrógeno en la reacción de Volmer, a diferente distancia y coordenada de solvente, sobre (a) conglomerado y (b) alambre de Pd <sub>2</sub> Pt. . . . .	111
7.23	Superficie de energía potencial para la reacción de Volmer sobre la nanoestructura tipo alambre de composición Pt <sub>3</sub> . . . . .	112
7.24	PDOS del orbital 1s del hidrógeno en la reacción de Volmer, a diferente distancia y coordenada de solvente, sobre el alambre de Pt <sub>3</sub> . . . . .	112
7.25	Superficie de energía potencial para la reacción de Volmer sobre superficies (111), (a) Au, (b) Pd y (c) Pt. . . . .	114
7.26	PDOS del orbital 1s del hidrógeno en la reacción de Volmer, a diferente distancia y coordenada de solvente, sobre (a) Au(111), (b) Pd(111) y (c) Pt(111). . . . .	115
A.1	Sitios de adsorción para el átomo de H sobre las nanoestructuras tipo (a) conglomerado de composición PdPt <sub>2</sub> y (b) alambre de composición PdPt <sub>2</sub> . . . . .	123

# Lista de tablas

3.1	$a_0$ , $B_0$ y $E_{\text{coh}}$ para Au como material masivo . . . . .	37
4.1	Energía de cohesión y distancias intermetálicas obtenidas de los conglomerados en fase gaseosa. . . . .	48
4.2	Energía de cohesión y distancias intermetálicas obtenidas de los alambres en fase gaseosa. . . . .	49
4.3	Momento magnético de las nanoestructuras estudiadas en fase gaseosa. . . . .	51
5.1	Energía de enlace obtenida para todas las nanoestructuras propuestas depositadas. . . . .	57
5.2	Distancias interatómica entre Pd y/o Pt luego de la optimización geométrica. . . . .	58
5.3	Densidad de carga volumétrica de la interfase conglomerados – Au(111). . . . .	59
5.4	Densidad de carga volumétrica de la interfase alambres – Au(111) . . . . .	61
5.5	$E_{\text{enl}}$ obtenida para el alambre Pd <sub>2</sub> Pt sobre superficies reales y artificiales. . . . .	64
5.6	$E_{\text{enl}}$ obtenida para el alambre PdPt <sub>2</sub> sobre superficies reales y artificiales. . . . .	65
5.7	Parámetros estructurales obtenidos para el alambre Pd <sub>2</sub> Pt sobre los sistemas reales y artificiales. . . . .	67
5.8	Parámetros estructurales obtenidos para el alambre PdPt <sub>2</sub> sobre los sistemas reales y artificiales. . . . .	68
6.1	$E_{\text{ads}}$ del átomo de H sobre las superficies de Au(111), Pd(111) y Pt(111). . . . .	74
6.2	Resumen de la $E_{\text{ads}}$ , distancia de enlace H – Pd(Pt), $z_{\text{eq}}$ al nano-arreglo y geometría optimizada, de la adsorción de H sobre los conglomerados propuestos. . . . .	76
6.3	Resumen de la $E_{\text{ads}}$ , distancia de enlace H – Pd(Pt), $z_{\text{eq}}$ al nano-arreglo y geometría optimizada, de la adsorción de H sobre los alambres propuestos. . . . .	77
6.4	Redistribución de la densidad de carga volumétrica luego de la adsorción del H sobre conglomerados depositados sobre Au(111). . . . .	80

6.5	Redistribución de la densidad de carga volumétrica luego de la adsorción del H sobre alambres depositados sobre Au(111). . . . .	81
6.6	$E_{\text{ads}}$ por átomo, para diferentes recubrimientos de H sobre todos los nano-arreglos propuestos. . . . .	85
7.1	$\Delta G_{\text{ads}}$ y sitio de adsorción del átomo de H sobre las nanoestructuras de interés. . . . .	91
7.2	Sitio, $\Delta G_{\text{ads}}$ y $z_{\text{eq}}$ luego de la adsorción de un átomo de H sobre superficies de Au, Pd y Pt (111). . . . .	92
7.3	Valor del PMF y la energía de reorganización del solvente en la distancia de equilibrio para las diferentes nanoestructuras depositadas sobre oro. . . . .	104
7.4	Valor del PMF y la energía de reorganización del solvente en la distancia de equilibrio para las diferentes superficies M(111), con M = Au, Pd, Pt. . . . .	105
A.1	$E_{\text{ads}}$ del átomo de H sobre las diferentes nanoestructuras estudiadas, en los sitios que se muestran en la Fig. A.1. . . . .	124

# Introducción

## 1.1 Relevancia del problema

El ser humano desde siempre, ha buscado formas de utilizar la energía para obtener una mejor calidad de vida. En este momento, la humanidad se enfrenta a dos condiciones de contorno en relación al uso de la energía: los recursos naturales y el clima. En términos de recursos, la creciente demanda energética pone en duda durante cuánto tiempo los países productores de combustibles fósiles podrán satisfacerla. En cuanto al clima, la liberación de gases de efecto invernadero aumentan la temperatura de la atmósfera de nuestro planeta, produciendo enormes daños al medio ambiente [1]. En este contexto, resulta evidente la necesidad de disponer de una fuente alternativa de generación de energía que complemente a la matriz energética actual y que a la vez disminuya el impacto ambiental negativo. La tecnología de celdas de combustible se plantea como una posible vía para lograrlo.

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico cuyo concepto es similar al de una batería (ver Fig. 1.1). Consiste en la producción de electricidad mediante el uso de químicos, que usualmente son hidrógeno y oxígeno, donde el hidrógeno actúa como elemento combustible, y el oxígeno es obtenido directamente del aire. La fuente de hidrógeno, por lo general, son tipos de combustibles que contienen hidrógeno en su composición química, tales como metano, metanol, etanol, etc. Este tipo de dispositivos están constituidos por tres partes: un compartimiento anódico donde ocurre la reacción de oxidación, un compartimiento catódico donde ocurre la reacción de reducción, y un electrolito que separa los dos compartimientos y que hace posible la transferencia iónica (ver el esquema que se muestra en la Fig. 1.1). Este tipo de tecnología constituye una opción atractiva frente a los dispositivos convencionales de generación de energía eléctrica, como lo son los motores de combustión interna, debido a que su eficiencia no está limitada por el ciclo de Carnot.

En las últimas décadas el uso de este tipo de mecanismo se ha incrementado. Como ejemplo de apli-

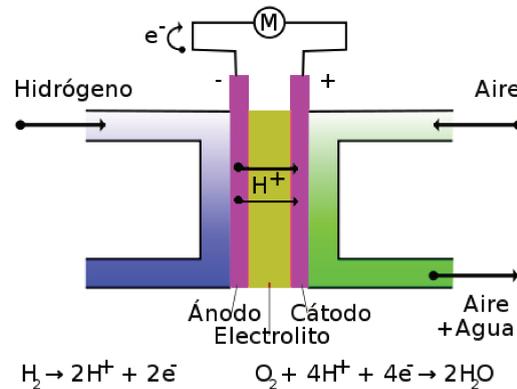


Figura 1.1: Esquema simple del funcionamiento de una celda de combustible.

caciones actuales de las celdas de combustible se pueden mencionar aquellas relacionadas con el sector automotriz (en aviones, trenes, autobuses, entre otros), dispositivos electrónicos como teléfonos móviles y computadoras portátiles, y en plantas de tratamiento de agua y desechos. Por este motivo, muchos fabricantes alrededor del mundo se encuentran trabajando en la aplicación y por ende, en el desarrollo de celdas de combustible de naturaleza muy variada [2], teniendo en cuenta, por ejemplo, el tipo de electrolito o combustible que utilizan [3]. Entre las más importantes se puede mencionar: celda de combustible de carbonato fundido (*Molten carbonate fuel cells*, MCFC) la cual utiliza un electrolito compuesto de una mezcla de carbonato de litio y potasio, y requieren como combustible dióxido de carbono y oxígeno [4]; las de óxido sólido (*Solid oxide fuel cells*, SOFC) en las que el combustible puede ser hidrógeno o hidrocarburos, sin que afecte demasiado la pureza de los mismos al desempeño de la celda, y los electrolitos son iones de óxido ( $O^{2-}$ ); la membrana de intercambio protónico (*Proton exchange membrane fuel cells*, PEMFC), es una de las más desarrolladas en la actualidad [5]. En este último caso, la reacción catódica es la reducción de oxígeno (*orr*) [6], mientras que para la reacción anódica el combustible más atractivo es el hidrógeno. El único producto de la celda, además de energía, es agua, como resultado de la combinación de la reacción de reducción de oxígeno (*orr*) con la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*) [7]. Otra opción interesante son las denominadas celdas de alcohol directo (*Direct alcohol fuel cells*, DAFC), las cuales utilizan metanol (*Direct methanol fuel cells*, DMFC) [8] o etanol (*Direct ethanol fuel cells*, DEFC) [9] como reactivo para la reacción de oxidación anódica. Finalmente, las celdas de ácido fórmico (*Formic acid fuel cells*, FAFC) [10] son también prometedoras, utilizando como combustible ácido fórmico, y junto con el oxígeno producen dióxido de carbono, agua y energía.

A partir de lo mencionado se puede observar que, para el desarrollo y crecimiento de dicho tipo de tecnología resulta necesario investigar sobre diferentes puntos, como por ejemplo, generar conocimiento para

favorecer la comprensión del mecanismo de las reacciones catódicas y anódicas involucradas (dependiendo del tipo de celda de combustible que se analice), comprender el rol que desempeña el solvente sobre dichas reacciones, mejorar las propiedades catalíticas o electrocatalíticas de los materiales de electrodo empleados, etc. En este contexto, el presente trabajo de tesis pretende aportar conocimientos en dos campos fundamentales relacionados con las celdas de combustible: la electroquímica, por medio del estudio de reacciones que involucran una transferencia electrónica (particularmente, la reacción de desprendimiento de hidrógeno) y en la ciencia de los materiales a través del diseño de nuevos electrodos metálicos que mejoren la performance de reacciones de interés.

## 1.2 Materiales de electrodo

Un progreso muy importante se ha reportado en cuanto a la identificación y/o caracterización de estructuras y procesos que ocurren a nivel superficial [11]. Este hecho es el resultado tanto del desarrollo de experimentos con resolución atómica, así como también de los grandes avances producto de la contribución teórica a la ciencia de las superficies [12]. Cálculos químico-cuánticos, en particular aquellos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, *Density Functional Theory*) [13] han sido una herramienta invaluable para comprender y elucidar mecanismos de reacción [14, 15]. Claramente, es natural aplicar los mismos métodos a las interfases electroquímicas, y por lo tanto puede encontrarse mucha actividad en esta área con resultados sumamente interesantes, pero debido a la naturaleza compleja de estas interfases líquido-sólido y la aplicación de campos eléctricos externos para variar el potencial de electrodo, surge una complejidad adicional que debe tenerse en cuenta a la hora de llevar a cabo un tratamiento teórico adecuado de estos procesos. La gran dificultad que representa un sistema electroquímico ha conducido a que muchos temas estén todavía en debate; existiendo en la actualidad la necesidad de llevar a cabo estudios teóricos que contribuyan a clarificar los procesos electroquímicos mediante una descripción nanoscópica adecuada.

En los últimos años se han registrado avances en el estudio de reacciones involucradas directa e indirectamente en las celdas de combustible desde un punto de vista experimental y teórico con el fin de mejorar las propiedades catalíticas de los materiales de electrodo y contribuir al entendimiento general de dichas reacciones. Como ejemplo se puede destacar: el rol del electrolito y el material de electrodo, el comportamiento del intermediario de reacción adsorbido, entre otros factores, son los tópicos más estudiados [15, 16]. Sin embargo, existen varios aspectos relacionados con estas reacciones que aún no son del todo comprendidos y deben ser estudiados [17]. Uno de los puntos cruciales consiste en profundizar el conocimiento de los aspectos fundamentales y mecanísticos que determinan la actividad electrocatalítica de los materiales en pos de mejorarla y consecuentemente, optimizar el funcionamiento del dispositivo. A la hora de hacer un análisis racional de posibles vías para el diseño, es indispensable tener claro al menos dos aspectos: uno de ellos es el conocimiento y comportamiento de las especies participantes adsorbidas (intermediarios y/o

---

inhibidores de reacción), el otro está relacionado con el conocimiento de las posibles rutas de reacción y en base a estas la posibilidad de emplear materiales para los cuales la reacción transcurra prioritariamente a través de la vía que resulte más apropiada [16, 18].

En este sentido, inicialmente gran cantidad de investigaciones electroquímicas clásicas se dedicaron a estudiar la electrocatálisis sobre superficies de cristal simple, permitiendo comprender que la actividad electrocatalítica depende de la orientación de la cara del cristal expuesta a la reacción [19]. Adicionalmente, cambios en la estructura de la superficie metálica y aleaciones se conocieron por producir variaciones en la actividad catalítica y electrocatalítica de metales. A modo de ejemplo se pueden mencionar escalones de Ag los cuales mejoran la actividad electrocatalítica respecto de la superficie Ag(100) [20], o aleaciones de Co/Pt las cuales muestran una mejora respecto de una superficie de Pt pura [21]. Además, nanopartículas de Pt o aleaciones de Pt dispersas en partículas de soporte de grafito, estructuras como partículas metálicas *core-shell*, capas metálicas o islas de metales sobre diferentes sustratos, son los más estudiados en la actualidad y prometen ser buenos electrocatalizadores. Así, avances en nanotecnología han impactado favorablemente en nuestro campo de interés. La misma involucra la producción y aplicación de sistemas biológicos, físicos y químicos en escalas que van desde los átomos o moléculas hasta estructuras de micras; y su integración en sistemas aún más complejos. En general, exhiben geometrías especiales, como nanotubos o alambres, tienen diferentes patrones de enlaces, presentan efectos cuánticos, entre otras características. Un mundo nuevo de materiales ha sido descubierto y está siendo intensamente investigado.

En particular, metales de transición depositados sobre sustratos también metálicos mostraron resultados inesperados en comparación con estudios similares realizados sobre materiales puros. Por ejemplo, resultados experimentales muestran que propiedades físicas y químicas de capas de Pd se modifican respecto a las de Pd como material masivo (o *bulk*) [22–28]. Baldauf *et al* [23] han investigado el comportamiento electrocatalítico de capas de Pd depositadas sobre una superficie de Au(111) para la oxidación de ácido fórmico. Los autores encontraron que la reactividad depende del grosor de la capa de Pd, la orientación cristalográfica y la química del sustrato. Naohara *et al* [26, 27] han estudiado la reacción de reducción de oxígeno (*orr*) sobre capas de Pd depositadas sobre Au(111) y Au(100). De la misma manera, demostraron que existe una dependencia de la actividad catalítica con el grosor de la capa.

En los últimos años, el interés por el estudio de conglomerados metálicos soportados se ha incrementado, no solamente desde el punto de vista fundamental sino también por su relevancia tecnológica en catálisis heterogénea o el diseño de dispositivos magnéticos de almacenamiento [29–33]. Estos sistemas de dimensión reducida exhiben propiedades interesantes, por ejemplo, sistemas que usualmente son químicamente inertes pueden ser catalíticamente activos [19, 34]. En este sentido, este tipo de materiales prometen ser buenos catalizadores para las reacciones involucradas en la celdas de combustible y merecen un estudio detallado.

### 1.3 Reacción de desprendimiento de hidrógeno (*her*)

Uno de los puntos importantes a considerar en el diseño de un catalizador eficiente para una determinada reacción, es la comprensión del mecanismo que la gobierna. En electroquímica, la reacción de desprendimiento de hidrógeno (*Hydrogen Evolution Reaction, her*), es una de las más importantes, y por ende, de las más estudiadas. Debido a su mecanismo aparentemente simple, dicha reacción es considerada un prototipo clásico de un proceso electroquímico. La *her* involucra la formación electroquímica de hidrógeno molecular según la siguiente ecuación global:  $2(\text{H}^+ + \text{e}^-) \rightarrow \text{H}_2$ , y tiene lugar según el mecanismo de Volmer – Heyrovsky – Tafel [35–38]. Dicho mecanismo puede describirse en medio ácido como se detalla a continuación:



donde la Ec. 1.1 corresponde a la etapa de Volmer, mientras que la Ec. 1.2 y Ec. 1.3 representan las etapas de Tafel y Heyrovsky, respectivamente. En la Fig. 1.2 se muestra un esquema de las diferentes etapas elementales mencionadas sobre una superficie monocristalina (111).

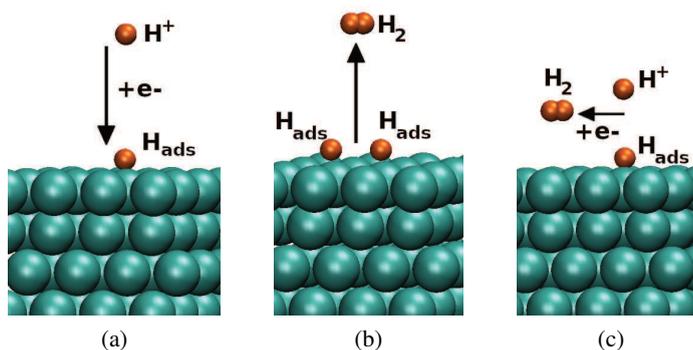


Figura 1.2: Esquema de las diferentes etapas elementales que componen la *her* sobre una superficie monocristalina (111). (a) Etapa de Volmer, (b) etapa de Tafel y (c) etapa de Heyrovsky. En las reacciones de Volmer y Heyrovsky ocurre una transferencia electrónica, mientras que, en la reacción de Tafel los hidrógenos contiguos adsorbidos sólo se recombinan químicamente.

De acuerdo al tratamiento desarrollado por J. Horiuti [39], el número de rutas posibles en un mecanismo de reacción es igual a la diferencia entre el número de etapas elementales y el número de intermediarios. Aplicando este concepto a la *her*, el número de rutas posibles es igual a dos (tres etapas elementales menos un único intermediario de reacción).

Las dos rutas posibles son: Volmer – Tafel [35, 36] o Volmer – Heyrovsky [35, 37]. La etapa de Volmer (Ec. 1.1) considera un protón solvatado que se aproxima al electrodo metálico hasta que se produce una transferencia electrónica desde la superficie al protón. Como producto de esta reacción, se obtiene un hidrógeno adsorbido en la posición de equilibrio (Fig. 1.2 (a)). La etapa de Tafel (Ec. 1.2) involucra la formación de la molécula de H<sub>2</sub> que se aleja de la superficie, por la recombinación de dos átomos vecinos de H adsorbidos (Fig. 1.2 (b)). Mientras que, la etapa de Heyrovsky (Ec. 1.3) consiste en la aproximación de un protón solvatado a la superficie, el cual reacciona con un átomo de hidrógeno adsorbido más un electrón del metal, formando una molécula de H<sub>2</sub> (Fig. 1.2 (c)). Teniendo en cuenta las especies involucradas en cada etapa, la velocidad de la reacción de Erdey – Gruz – Volmer [35] dependerá de la vacancia de sitios activos en el material de electrodo. En el caso de las reacciones de Tafel [36] y Heyrovsky [37], la velocidad dependerá del recubrimiento de hidrógeno sobre la superficie.

En el párrafo anterior se mencionó que la *her* involucra la adsorción de un átomo de hidrógeno sobre la superficie del electrodo como intermediario de reacción. Como es bien sabido, la energía de adsorción depende de la naturaleza del material de electrodo, por lo tanto también lo hará la cinética de la reacción [40]. En este sentido, el estudio de las dependencias del recubrimiento superficial del intermediario H<sub>ads</sub>( $\theta$ ) con el sobrepotencial ( $\eta$ ) se ha realizado principalmente sobre metales nobles, donde en principio, es posible distinguir entre dos tipos: el H<sub>UPD</sub><sup>1</sup>, fuertemente adsorbido, y el H<sub>OPD</sub><sup>2</sup>, más débilmente adsorbido. Ambos tipos de hidrógenos existen simultáneamente sobre la superficie de los metales [41], pero solamente el H<sub>OPD</sub> estará involucrado en la *her*. Trabajos previos, han demostrado que el recubrimiento superficial del H<sub>UPD</sub> sobre determinados materiales se modifica con el sobrepotencial desde 0 a 1, mientras que, el recubrimiento del H<sub>OPD</sub> varía, pero no necesariamente en el mismo intervalo de sobrepotencial [38].

Esta división en tipos de hidrógenos adsorbidos, en un principio se utilizó para compatibilizar la evidencia obtenida por voltametría cíclica [ $\theta_{UPD}(\eta \rightarrow 0) \rightarrow 1$ ] con la interpretación de la evidencia cinética [ $\theta_{OPD}(\eta \rightarrow 0) \rightarrow 0$ ], pero resulta ser incompatible con las normas básicas que rigen la cinética y es, sin duda, una muestra clara de la falta de comprensión de la conducta del intermediario H<sub>ads</sub> sobre diferentes materiales. En el intento de poder explicar la localización de estos dos tipos de H sobre la superficie del electrodo, diversos autores llevaron a cabo estudios espectroscópicos, especialmente, sobre metales como Pt, Rh, Ir, Pd [42–45]. En la mayoría de los trabajos, se presenta evidencia de la presencia del hidrógeno tipo OPD, no siendo así para el hidrógeno tipo UPD [43, 44] (conducta que depende de la naturaleza de la

---

<sup>1</sup>Hidrógeno depositado a subpotenciales (*Under Potential Deposition*, UPD)

<sup>2</sup>Hidrógeno depositado a sobrepotenciales (*Over Potential Deposition*, OPD)

superficie), hecho que fue interpretado como una consecuencia del enlace de hidrógeno formado entre las moléculas de agua de la doble capa y el hidrógeno adsorbido [44].

Actualmente, una gran cantidad de grupos alrededor del mundo, tanto teóricos como experimentales, invierten esfuerzos en comprender las características de la *her* sobre diferentes materiales de electrodo [28, 46–52]. En este sentido, desde el punto de vista teórico, la mayor dificultad se encuentra en representar de manera confiable el ambiente electroquímico en el que se desarrolla la reacción, debido fundamentalmente, a las limitaciones que plantean los software actuales. En el estudio de la reacción de desprendimiento de hidrógeno, no sólo las interacciones metal – hidrógeno juegan un rol importante, sino que se deben considerar los iones involucrados en el mecanismo de reacción, la transferencia electrónica que tiene lugar, las configuraciones que adquiere el solvente para la estabilización de los estados intermedios y finales, etc. Particularmente, la descarga del protón requiere una reorganización del solvente para que ocurra la transferencia electrónica [53]. Dichas fluctuaciones son difíciles de simular con los programas basados en la Teoría del Funcional de la Densidad puros, sin embargo, este problema no afecta la termodinámica de la reacción. Para resolver estos inconvenientes se plantean diferentes estrategias, como ejemplo se puede mencionar a Neurock *et al* [54] donde incorporaron cargas en el sistema que luego son balanceadas con una contra-carga constante de fondo. Por otro lado, Nørskov *et al* [55] modelaron una doble capa de moléculas de agua con átomos de hidrógeno adicionales, los cuales se cargan positivamente de manera parcial, y la carga de equilibrio reside en la superficie del metal.

En este contexto, a pesar de los importantes avances en la comprensión de la Electrocatalisis debido a la evolución paralela de la ciencia computacional, no ha habido un desarrollo importante en la teoría de la reacción. Actualmente, la Teoría de la Electrocatalisis planteada por Santos – Schmickler, la cual combina cálculos basados en DFT con un modelo de transferencia electrónica, evita algunos de los inconvenientes mencionados. Esta Teoría introduce elementos del tratamiento de Marcus – Hush [53, 56] para la transferencia electrónica en la presencia de solventes en el Hamiltoniano propuesto en el modelo de Anderson – Newns [57, 58] para la interacción de adsorbatos con sustratos. Dicha teoría, ha sido aplicada en el presente trabajo de tesis y los conceptos teóricos importantes se detallan en el Cap. 2.

En el caso de la reacción de desprendimiento de hidrógeno, diferentes correlaciones entre las velocidades de reacción y propiedades del electrodo han sido investigadas [59], y gran parte de la ciencia de superficies centra su atención en las energías de interacción metal – hidrógeno [60, 61]. Dichas energías de interacción han sido la base de los gráficos de volcán, los cuales son utilizados como criterio para explicar la actividad electrocatalítica. Estos gráficos se basan en el principio de Sabatier [62], el cual establece que para una reacción de dos pasos elementales, con intermediarios adsorbidos en una superficie metálica, como es el caso de la *her*, la energía libre de adsorción no debe ser ni muy alta ni muy baja. Si es alta (reacción endergónica), la adsorción es lenta y limita la velocidad de todo el proceso, en cambio, si es baja (reacción exergónica), la desorción será lenta. Para el caso de la electrocatalisis de la *her* este principio puede ser

---

resumido como sigue: la energía libre de adsorción del hidrógeno atómico ( $\Delta G_{\text{ads}}$ ) desde la solución debe ser cercana a cero, en el potencial de equilibrio de reacción. En este contexto, si se considera que el principio de Sabatier es el único factor que gobierna una reacción, un gráfico de la velocidad de reacción en función de la energía libre de adsorción del intermediario, da como resultado una curva similar a un volcán: a partir de un valor de  $\Delta G_{\text{ads}}$  endergónico alto, la velocidad inicialmente aumenta a medida que disminuye el  $\Delta G_{\text{ads}}$ , formando la rama ascendente del volcán; cerca del  $\Delta G_{\text{ads}} \approx 0$ , la velocidad pasa por un máximo y luego comienza a disminuir a medida que el  $\Delta G_{\text{ads}}$  se vuelve más exergónico (rama descendente del volcán). En electroquímica, Gerischer [63] y Parsons [64, 65], fueron los primeros en demostrar que ciertos modelos para la reacción de hidrógeno predijeron una curva similar a un volcán. Sin embargo, Trasatti [66] fue quien recopiló datos experimentales y construyó la primera curva volcánica para la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

En la actualidad, los gráficos de volcán modernos iniciados por el grupo de Nørskov [67], se basan en energías libres de adsorción calculadas a través de DFT (con un error de  $\pm 0.1$  eV). En la Fig. 1.3 se muestra un gráfico de volcán obtenido de la Ref. [68] para medios alcalinos y ácidos. La energía libre de adsorción del átomo de H calculadas mediante DFT, se muestran en el eje de las abscisas, y el logaritmo en base diez de la corriente de intercambio ( $j_{00}$ )<sup>3</sup>, en la ordenada.

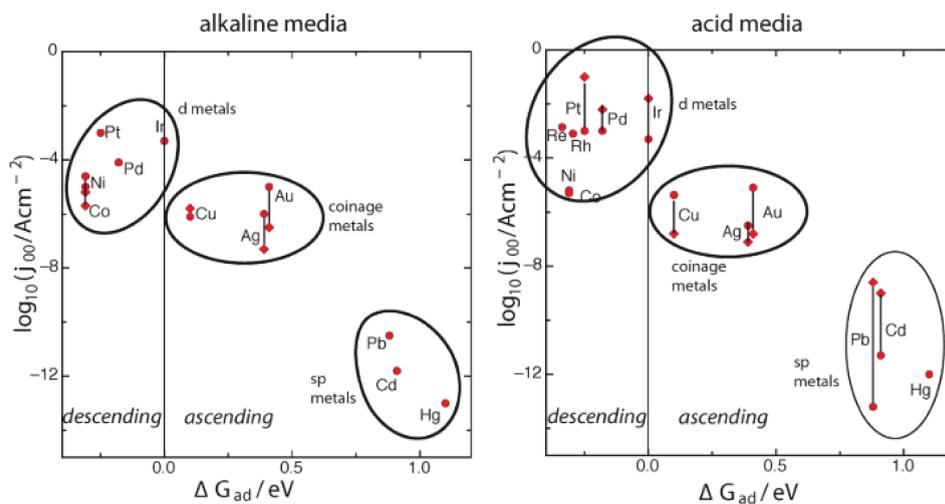


Figura 1.3: Gráfico de volcán para la *her* en medio ácido y medio básico, obtenido de la Ref. [68].

En dichas gráficas (Fig. 1.3) se puede observar que hay una mayor cantidad de datos en medio ácido

<sup>3</sup>La densidad de corriente de intercambio se define como la corriente en ausencia de electrólisis neta y con sobrepotencial cero. Se puede considerar como una corriente de referencia a la que se normaliza la corriente neta observada en diferentes sobrepotenciales.

(figura de la derecha) que en medio alcalino (figura de la izquierda), debido a que el primer caso resulta ser más relevante para el tipo de celdas de combustible más popular y estudiado (PEMFC). Adicionalmente, ambas gráficas se ven similares, pero en medio ácido la velocidad es levemente mayor comparada con la velocidad en solución alcalina. Se distinguen claramente tres grupo: los metales sp, que son los peores catalizadores (Pb, Cd, Hg); metales de acuñar, los cuales poseen un comportamiento intermedio (Cu, Ag, Au); y los metales d, que contienen a los mejores catalizadores (Pt, Pd, Ir), salvo por el Ni y Co, los cuales poseen un comportamiento regular.

### 1.3.1 Materiales de electrodo para la electrocatálisis del hidrógeno

Debido a la importancia que tiene el hidrógeno desde el punto de vista tecnológico, muchos autores han manifestado la necesidad de conocer su química en detalle [21]. En este sentido, una gran cantidad de trabajos tanto experimentales como teóricos sobre la reacción de desprendimiento de hidrógeno (la cual incluye la adsorción de un átomo de hidrógeno) sobre una gran cantidad de materiales han sido reportados [28, 46, 47, 49–51]. Entre dichos materiales se pueden mencionar superficies metálicas planas puras, con defectos y/o escalones, nanoestructuras o capas depositadas sobre superficies formando sistemas bimetálicos, entre otros.

Como se ha indicado en párrafos anteriores, la actividad electrocatalítica puede ser descrita por la corriente de intercambio  $j_{00}$ , la cual dependerá del material de electrodo y la concentración de reactivo y producto. La misma puede ser representada en un gráfico de volcán (tal como se muestra en la Fig. 1.3) en función de la energía libre de adsorción. Los metales como Pd y Pt, por lo general, se encuentran localizados a valores grandes del logaritmo de  $j_{00}$ , es decir, en el pico del gráfico de volcán. Adicionalmente, presentan una interacción con el hidrógeno ni muy fuerte ni muy débil ( $\Delta G_{\text{ads}} \approx 0$ ), lo que le confiere a priori una buena actividad catalítica. En relación con superficies bimetálicas y con defectos, Kilber *et al* [69] han demostrado que la *her* posee una actividad sensible a la estructura en monocristales de Au y películas delgadas de Pd depositados sobre ellos, mientras que la actividad se basa en la cantidad de sitios de reacción libres para adsorber hidrógeno, los lados defectuosos pueden ser más efectivos que los lados de terraza. En este aspecto, resultados experimentales de Hernández y Baltruschat [70, 71] indican la importancia de los sitios tipo escalones en la actividad electrocatalítica de las capas de Pd en las superficies de los electrodos de oro.

De la misma manera, Markovic y Ross han estudiado sistemas formados por Pd y Pt, más específicamente, Pd depositado sobre una superficie de Pt(111) donde encontraron una mejora en la actividad electrocatalítica para la *her* y la *hor* respecto de Pt(111) puro [17]. Un aporte importante al diseño de materiales fue el reportado por Quaino *et al* [72], donde han demostrado de manera teórica que el efecto del sustrato genera modificaciones en las propiedades electrónicas y catalíticas de nanoestructuras de Pd depositadas sobre Au(111) debido a distorsiones geométricas e interacciones químicas entre el sustrato y el adsorbato.

Esta característica fue observada experimentalmente hace varios años, para la adsorción de oxígeno sobre superficies de Ru(0001) ubicadas sobre protuberancias de tamaño nanométrico [73, 74]. A partir de dichas observaciones, en adición al interés por el estudio de sistema de baja dimensión, Roudgar *et al* propusieron como material de electrodo para la adsorción de H, conglomerados de unos pocos átomos de Pd depositados sobre una superficie de Au(111). Dicho trabajo teórico aporta conocimientos para la comprensión de la reactividad local que se puede generar sobre estos conglomerados. A partir de estos trabajos, ciertos materiales nanoestructurados podrían considerarse buenos catalizadores para la *her*.

## 1.4 Objetivos

### 1.4.1 Generales

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo general el desarrollo de modelos racionales y confiables de materiales de electrodo, aplicando herramientas de química computacional. Para esto, se proponen nanopartículas bimetalicas del tipo  $A_n-B_m$  con diferentes patrones geométricos soportadas sobre un sustrato de Au(111), donde A y B son metales de transición tales como Pd y Pt, y n y m indican la proporción de los metales en la composición. Por medio del análisis de propiedades electrónicas de dichas nanoestructuras tanto en fase gaseosa como luego de la deposición, se pretende aportar al entendimiento de su actividad electrocatalítica, y de esta manera generar evidencia y fundamentos racionales para el diseño de nuevos materiales con performance superior para una determinada reacción.

La actividad electrocatalítica de los materiales de electrodo propuestos, será evaluada mediante la aplicación de la Teoría de la Electrocatalisis, utilizando como reacción prototipo la reacción de desprendimiento de hidrógeno (*her*), particularmente la etapa de Volmer. En este punto, se pretende además, desarrollar una metodología para la aplicación de dicha Teoría a materiales nanoestructurados y bimetalicos, y generar conocimientos que ayuden a la comprensión de las reacciones de transferencia electrónica.

El estudio propuesto estará centrado en el modelado teórico basado en cálculos de primeros principios para investigar los procesos de adsorción y/o disociación de especies participantes de la *her*. Dichos estudios estarán particularmente orientados a la disposición geométrica y composición de las nanoestructuras luego de la deposición en la superficie de Au(111), y a la influencia del sustrato. La presente investigación aportará evidencia sobre del rol de la heterogeneidad que implica la presencia de una línea de contacto de dos metales diferentes, que generalmente se caracterizan por modificar las capacidades de adsorción de diferentes especies; el rol del tamaño y disposición geométrica de nanoestructuras soportadas, contribuyendo al diseño de electrocatalizadores.

### 1.4.2 Específicos

1. Estudio de los materiales de electrodo propuestos, mediante el análisis de las nanoestructuras en fase gaseosa y soportadas.
    - (a) Construcción de modelos de las nanoestructuras  $A_n-B_m$  depositadas sobre Au(111). Investigación de varios arreglos geométricos entre los cuales se pueden identificar conglomerados (2D) y alambres (1D), de diferentes composiciones químicas para las nanoestructuras metálicas (Pd y/o Pt), con el objeto de evaluar diferencias en la reactividad y selectividad de las mismas.
    - (b) Análisis racional sobre cómo se modifican las propiedades electrónicas y la geometría de las nanoestructuras luego de la deposición sobre el sustrato de oro.
    - (c) Detección de efectos geométricos y químicos del sustrato, que puedan llevar a distorsiones estructurales y cambios en la reactividad de los materiales depositados.
  2. Estudio del fenómeno de adsorción del átomo de H sobre los materiales de electrodo propuestos. Dichos resultados serán utilizados para evaluar las propiedades catalíticas de los nuevos materiales.
    - (a) Cálculo de la energía de adsorción del átomo hidrógeno e identificación de los sitios de mayor estabilidad.
    - (b) Caracterización de la naturaleza del enlace químico entre el adsorbato y el material de electrodo.
    - (c) Análisis de la variación en la energía de adsorción en función del recubrimiento de H sobre todas las nanoestructuras depositadas propuestas.
  3. Aplicación de la Teoría de la Electrocatalisis sobre los sistemas de mayor estabilidad evaluados en el punto anterior, para la etapa de Volmer.
    - (a) Estudio de la interacción entre el H y el material de electrodo propuesto mediante el análisis de la densidad de estados proyectadas del orbital 1s del H a medida que se aproxima al nano-arreglo.
    - (b) Cálculo del potencial de fuerza media para un protón en solvente agua, mediante cálculos de Dinámica Molecular clásica.
    - (c) Cálculo de la superficie de energía potencial, a partir de diferentes parámetros de interacción obtenidos.
-



## Marco teórico

En el presente capítulo se muestran fundamentos básicos importantes para la comprensión de ciertos conceptos de Química Teórica utilizados a lo largo del trabajo de tesis. Se comienza con la definición de métodos cuánticos, donde se aborda el Hamiltoniano y las ecuaciones de Schrödinger dependiente e independiente del tiempo. Luego, se discuten estrategias de resolución de dicha ecuación, desde la aplicación de la Teoría de Hartree hasta la Teoría del Funcional de la Densidad. Adicionalmente, se definen conceptos relacionados con métodos clásicos y su aplicación en Dinámica Molecular. Allí, se expone el Hamiltoniano clásico que responde a las ecuaciones del movimiento de partículas, y el potencial de fuerza media (PMF), el cual indica la variación de la energía libre a lo largo de una coordenada particular. Finalmente, se presenta el andamiaje teórico que sostiene la Teoría de la Electrocatalisis Santos – Schmickler con sus correspondientes ecuaciones. En la aplicación de la Teoría se tienen en cuenta diferentes aproximaciones las cuales dependen de la reacción electroquímica que se desee estudiar.

### 2.1 Métodos cuánticos

Cualquier descripción teórica debe comenzar con la definición del sistema a considerar y la determinación de las interacciones presentes en dicho sistema. Esta información se resume en el **Hamiltoniano**, expresión central para cualquier tratamiento teórico. Todas las propiedades físicas y químicas pueden ser derivadas de este Hamiltoniano. Debido a que estamos interesados en partículas nanoscópicas, tales como electrones y átomos, la descripción adecuada viene dada por la mecánica cuántica y, además, requiere la solución de la ecuación de Schrödinger. En este contexto, en la presente sección se detallarán fundamentos básicos de Química Cuántica. Se comenzará con la definición general del Hamiltoniano y la conocida ecuación Schrödinger. Luego se expondrán diferentes métodos para su resolución como la Teoría de Hartree – Fock o la Teoría del Funcional de la Densidad.

### 2.1.1 El Hamiltoniano

El Hamiltoniano cuántico representa la energía total del sistema. Es interesante que a pesar de la complejidad y la riqueza de las ecuaciones que han cambiado radicalmente la perspectiva humana del universo, estas ecuaciones se encuentran expresadas normalmente de una forma muy simple y pura. Las ecuaciones que describen sistemas atómicos no son una excepción:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.2)$$

Estas son las ecuaciones de Schrödinger independiente (Ec. 2.1) y dependiente (Ec. 2.2) del tiempo, respectivamente. Como Paul Dirac afirmó cuando publicó la ecuación relativista para el electrón, la mayoría de la física y toda la química son explicadas por estas ecuaciones [75].

Despreciando los efectos relativistas y magnéticos, el Hamiltoniano ( $\hat{H}$ ) que describe los núcleos y los electrones se puede escribir según (Ec. 2.3):

$$\hat{H} = T_{\text{nucl}} + T_{\text{el}} + V_{\text{nucl-nucl}} + V_{\text{nucl-el}} + V_{\text{el-el}} \quad (2.3)$$

donde T y V representan la interacción cinética y electrostática, respectivamente, ambas refiriéndose a los electrones (el) y núcleos (nucl).

Los términos del Hamiltoniano están definidos por las siguientes expresiones (Ec. 2.4 – Ec. 2.8), en las cuales no se tuvo en cuenta el spin:

$$T_{\text{nucl}} = \sum_{I=1}^L \frac{\mathbf{P}_I^2}{2M_I}, \quad (2.4)$$

$$T_{\text{el}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad (2.5)$$

$$V_{\text{nucl-nucl}} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (2.6)$$

$$V_{\text{nucl-el}} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \quad (2.7)$$

$$V_{\text{el-el}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.8)$$

donde las letras mayúsculas y minúsculas representan variables asociadas a los núcleos y los electrones, respectivamente:  $\mathbf{P}$  y  $\mathbf{p}$  corresponden al momento,  $Z$  a la carga,  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{r}$  a las coordenadas y  $M$  y  $m$  a las masas del núcleo y del electrón, y  $e$  la carga del electrón ( $e = -1.6 \times 10^{-19}$  C). El factor  $\frac{1}{2}$  en la Ec. 2.6 y Ec. 2.8 asegura que la interacción entre el mismo par de partículas no se considere dos veces.

A partir de la Ec. 2.1 y Ec. 2.3 se plantea la ecuación de Schrödinger a resolver:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.9)$$

donde  $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  es la función de onda del sistema y  $E$  corresponde a la energía total del sistema.

Su solución exacta es imposible de obtener para sistemas con más de un electrón, por lo que los métodos utilizados en el cálculo de estructuras electrónicas se caracterizan por diferentes aproximaciones matemáticas utilizadas en la resolución de esta ecuación.

El enfoque de *Born-Oppenheimer* [12], es la primera aproximación que se realiza en la mayoría de los cálculos de mecánica cuántica debido a que permite desacoplar el movimiento de núcleos y electrones. Este tratamiento es razonable dado que la masa de un núcleo es como mínimo del orden de  $10^3$  veces mayor que la masa de un electrón y, por lo tanto, se mueve muy lentamente con respecto a los electrones. Esta aproximación permite suponer que los electrones encontrarán instantáneamente su estado basal para cualquier configuración de los núcleos. De esta manera, se puede definir un Hamiltoniano electrónico para coordenadas nucleares fijas (Ec. 2.10):

$$\hat{H}_{el}(\mathbb{R}) = T_{el} + V_{nucl-nucl} + V_{nucl-el} + V_{el-el} \quad (2.10)$$

donde  $\mathbb{R}$  remarca que las coordenadas nucleares están fijas. En este contexto, la ecuación de Schrödinger electrónica correspondiente se escribe según (Ec. 2.11):

$$\hat{H}_{el}(\mathbb{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbb{R}) = E_{el}(\mathbb{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbb{R}) \quad (2.11)$$

donde  $\psi(\mathbf{r}, \mathbb{R})$  corresponde a la función de onda electrónica y  $E_{el}(\mathbb{R})$  es la energía electrónica

Finalmente, la ecuación de movimiento atómico ( $M_I$ ) se calcula clásicamente de acuerdo con (Ec. 2.12):

$$M_I \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{R}_I = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E_{el}(\mathbb{R}) \quad (2.12)$$

y la fuerza actuante sobre los átomos puede ser evaluada utilizando el teorema de Hellmann – Feynman, obteniéndose la siguiente expresión (Ec. 2.13):

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E_{el}(\mathbb{R}) = \langle \psi(\mathbf{r}, \mathbb{R}) | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \hat{H}_{el}(\mathbb{R}) | \psi(\mathbf{r}, \mathbb{R}) \rangle. \quad (2.13)$$

La evaluación de la energía total es un requisito previo para el tratamiento teórico de variadas propiedades y procesos en superficies. Existen dos métodos principales para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (Ec. 2.1), el primero basado en la utilización de la función de onda del sistema y el basado en la densidad electrónica. En las próximas secciones se mostrará una breve descripción de dichos métodos.

### 2.1.2 Teoría de Hartree y Hartree – Fock

En esta sección nos centraremos en el cálculo de la energía electrónica del estado fundamental ( $E_0$ ). Existe un importante principio de la mecánica cuántica, el principio variacional de Rayleigh – Ritz [76], que proporciona una ruta para encontrar soluciones aproximadas para  $E_0$ . En este sentido, una característica particular del Hamiltoniano es que su valor esperado en cualquier estado  $\Psi$  nunca dará un valor de energía inferior a la energía del estado fundamental, representado por la Ec. 2.14.

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (2.14)$$

Por lo tanto, si se parte de una suposición de  $|\Psi\rangle$  y la misma se mejora sistemáticamente, se estará más cerca de la energía del estado fundamental del sistema en cuestión [12].

Inicialmente, supongamos que el número de electrones en nuestro sistema es  $N$ , entonces una primera aproximación para la función de onda, aquí denominada función de onda de Hartree ( $\Psi_H$ ), puede ser simplemente el producto normalizado de las funciones de onda de una partícula ( $\psi_i$ ), tal como se muestra en la Ec. 2.15.

$$\Psi_H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.15)$$

Esta es la esencia de las ecuaciones de Hartree (Ec. 2.16), donde el valor esperado se minimiza respecto a  $\psi_i$ .

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^N \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

Aquí el potencial núcleo – electrón, definido en la Ec. 2.7, actúa como un potencial efectivo externo de una partícula ( $v_{\text{ext}}$ , definido en detalle la próxima sección en la Ec. 2.25) y  $\varepsilon_i$  representa la energía electrónica de la partícula  $i$ . Adicionalmente, dichas ecuaciones muestran que la ecuación de Schrödinger de una partícula se resuelve para un electrón dentro de un campo electrostático provocado por todos los electrones, incluido el electrón en particular. Esto provoca la llamada auto – interacción (*self interaction*) que está contenida erróneamente en las ecuaciones de Hartree.

Las ecuaciones de Hartree se pueden resolver de manera auto – consistente (*self-consistent field*, SCF) de la siguiente manera: se resuelve la Ec. 2.16 mediante una suposición inicial, se determina un nuevo conjunto de soluciones y se vuelve a resolver utilizando el nuevo conjunto como dato de entrada; este ciclo se repite hasta que las soluciones no se modifiquen en las iteraciones, es decir, hasta que se alcanza la auto – consistencia. Finalmente, de la resolución de la ecuación, el valor esperado de energía total de Hartree ( $E_H$ ) se define según la Ec. 2.17, donde  $V_H$  es conocido como el potencial de Hartree, y representa la interacción electrostática clásica. En la próxima sección se lo definirá en términos de la distribución de carga electrónica (Ec. 2.28).

$$E_H = \sum_i^N \varepsilon_i + V_H + V_{\text{nucl-nucl}} \quad (2.17)$$

La deficiencia más importante del enfoque de Hartree (solución estimada) es que no obedece el principio de exclusión de Pauli, es decir, no tiene en cuenta la antisimetría de la función de onda. Este defecto se resuelve mediante las ecuaciones de Hartree – Fock, donde se comienza con el reemplazo de la función de onda definida en la Ec. 2.15, por un determinante de Slater (Ec. 2.18), donde  $\sigma$  denota el spin del electrón.

$$\Psi_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_N\sigma_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{r}_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2.18)$$

Finalmente, luego de aplicar el principio variacional, las ecuaciones de Hartree – Fock quedan definidas según la Ec. 2.19.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) - \sum_{j=1}^N \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') \delta_{\sigma_i\sigma_j} = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

De la misma forma que en la Ec. 2.17, la solución del valor esperado para la ecuación de Hartree – Fock está dado por la Ec. 2.20, donde  $E_x$  corresponde a la energía provocada por el intercambio.

$$E_{\text{HF}} = \sum_i^N \varepsilon_i + V_H - E_x + V_{\text{nucl-nucl}} \quad (2.20)$$

Si comparamos la solución del valor esperado para las ecuaciones de Hartree (Ec. 2.17) y las de Hartree – Fock (Ec. 2.20) difieren en un solo término, la energía de intercambio ( $E_x$ ), la cual puede ser interpretada de la siguiente manera: debido a que la repulsión de Coulomb entre electrones con el mismo spin está inhibida por la antisimetría de la función de onda, la  $E_0$  obtenida por el método de Hartree – Fock es menor

que la  $E_0$  proveniente del método de Hartree por una cantidad igual a  $E_x$ . Como consecuencia, el método basado en la Teoría de Hartree – Fock calcula la energía de intercambio de forma exacta, pero no tiene en cuenta en absoluto el efecto de la correlación electrónica que reduciría aún más la energía del sistema.

### 2.1.3 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Estudiar las interacciones de un sistema particular (adsorbatos – superficies, moléculas, sólidos, etc.) consiste en resolver la Ec. 2.11, es decir, calcular las propiedades de los electrones en presencia de los núcleos fijos en sus posiciones y de los otros electrones presentes. La Teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory*, DFT) es una alternativa para calcular las propiedades electrónicas de sistemas de muchos átomos, la cual ha sido muy utilizada en las últimas décadas, debido a que conjuga simpleza en su implementación, precisión en los resultados y economía de tiempo y de recursos de cálculo.

La idea central de DFT se basa en que la energía de un sistema de electrones puede ser planteada en términos de la densidad electrónica en un punto particular  $\mathbf{r}$  del espacio,  $\rho(\mathbf{r})$ . La energía electrónica ( $E_{el}$ ) está dada como una funcional de la densidad electrónica, denotada como  $E_{el}[\rho]$ , de manera tal que para una densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , hay una sola energía correspondiente.

La variable más importante en DFT es la  $\rho(\mathbf{r})$ , la cual puede ser expresada como una suma sobre los estados de cada partícula  $i$ , según la Ec. 2.21.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.21)$$

El principal logro de DFT es que todas las propiedades que pueden ser derivadas del Hamiltoniano están unívocamente relacionadas con  $\rho(\mathbf{r})$ . Esto se demuestra en la Teoría de Thomas-Fermi [77], donde el potencial químico  $\mu$  de los electrones libres (no-interactuantes) en un potencial efectivo ( $v_{eff}$ ) de variación débil está dado por la Ec. 2.22.

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho(\mathbf{r}))^{2/3} + v_{eff}(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

Debido a que  $\rho(\mathbf{r})$  está unívocamente relacionada con el potencial efectivo y el número de electrones  $N$  a través de  $N = \int \rho(\mathbf{r}) d^3r$ , queda determinado el Hamiltoniano electrónico completo. En principio, se podrían determinar todas las cantidades relacionadas con el Hamiltoniano, sin embargo, debido a que la dependencia es sólo implícita no posee aplicación práctica.

En la sección anterior se demostró la importancia de la aplicación del principio variacional. En este sentido, se puede definir este principio para la funcional de la energía electrónica ( $E_{el}[\rho]$ ), por lo cual la densidad electrónica y la energía exacta del estado fundamental quedan determinadas minimizando la funcional de la energía (Ec. 2.23):

$$E_{\text{tot}} = \min_{\mathbf{n}(\mathbf{r})} E[\rho] = \min_{\mathbf{n}(\mathbf{r})} (T[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + V_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho]) \quad (2.23)$$

donde  $V_{\text{ext}}[\rho]$  y  $V_{\text{H}}[\rho]$  corresponden al potencial externo y la energía de la interacción electrostática clásica relacionada con la energía de Hartree, mientras que el término  $T[\rho]$  representa la funcional de la energía cinética de los electrones no – interactuantes. El término  $E_{\text{xc}}[\rho]$  representa la funcional de correlación e intercambio e incluye los efectos mecano – cuánticos de muchos cuerpos. Parte de la última funcional ( $E_{\text{xc}}[\rho]$ ), así como, la funcional de la energía cinética ( $T[\rho]$ ) no son conocidas. Por esta razón la Ec. 2.23 no puede ser utilizada directamente.

Si se aplica el principio variacional de manera análoga que para la deducción de la Ec. 2.16 y la Ec. 2.19 en la sección anterior, se obtienen las conocidas ecuaciones de Kohn – Sham [78], definidas en la Ec. 2.24.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

El potencial efectivo de un electrón  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  es una suma de tres potenciales: el potencial externo ( $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ), el potencial de Hartree ( $v_{\text{H}}(\mathbf{r})$ ), y el potencial de correlación e intercambio ( $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ ), definidos en la Ec. 2.25, Ec. 2.26 y Ec. 2.27, respectivamente.

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = - \sum_{\text{I}} \frac{Z_{\text{I}} e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{I}}|} \quad (2.25)$$

$$v_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.26)$$

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.27)$$

Al igual que en el caso de las ecuaciones de Hartree, las ecuaciones de Kohn – Sham pueden ser resueltas de forma iterativa por un procedimiento de auto – consistencia. De hecho, el Hamiltoniano de Hartree y el de Kohn – Sham se diferencian sólo por el  $v_{\text{xc}}$ , que está ausente en el primer caso. Sólo se necesita un término adicional para tener la ecuación de energía completa de acuerdo a DFT, correspondiente al potencial de Hartree (Ec. 2.28), el cual representa la energía electrostática clásica de la distribución de carga electrónica.

$$V_{\text{H}} = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.28)$$

Debido a que  $V_{\text{H}}$  está implícitamente contenido dos veces en el cálculo del autovalor de Kohn – Sham ( $\varepsilon_i$ ), se debe sustraer una vez. De esta manera, la energía del estado fundamental puede ser expresada como

(Ec. 2.29):

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r - V_H + V_{\text{nucl-nucl}} \quad (2.29)$$

donde  $\varepsilon_i$  es la energía de una partícula libre que se obtiene a partir de la ecuación de Kohn – Sham (Ec. 2.24),  $v_{xc}$  es el potencial de correlación e intercambio (Ec. 2.27),  $V_H$  es el potencial de Hartree (Ec. 2.28),  $E_{xc}[\rho]$  es la funcional de correlación e intercambio, aún no definida,  $\rho(\mathbf{r})$  es la densidad electrónica (Ec. 2.21) y  $V_{\text{nucl-nucl}}$  es la interacción electrostática entre los núcleos (Ec. 2.6).

La funcional de correlación e intercambio ( $E_{xc}[\rho]$ ) puede ser escrita de manera general como:

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho](\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

donde  $\varepsilon_{xc}$  corresponde a la energía de correlación e intercambio por partícula en la posición  $\mathbf{r}$  y depende de toda la distribución de densidad electrónica.

Las funcionales comunmente más utilizadas en DFT se basan en dos aproximaciones: la aproximación de la densidad local (*Local Density Approximation*, LDA) y la aproximación del gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation*, GGA), dadas por (Ec. 2.31 y Ec. 2.32):

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) \quad (2.31)$$

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{GGA}}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|) \quad (2.32)$$

En el caso de la funcional LDA, la energía de correlación e intercambio ( $\varepsilon_{xc}$ ) corresponde a la de un gas homogéneo de electrones. Esta funcional describe inesperadamente bien las características de materiales masivos y superficies. Sin embargo, en lo referido a energías absolutas, LDA no es lo suficientemente precisa. Esta deficiencia se debe principalmente a que dicha aproximación sobrestima los enlaces. Una mejora notable se logró con la funcional GGA, en la cual el gradiente de la densidad también se incluye en  $\varepsilon_{xc}$ . Para muchas reacciones químicas el error asociado a DFT usando GGA es aproximadamente menor o igual a 0.1 eV.

El costo computacional que implica resolver la Ec. 2.24 aumenta significativamente con el número de electrones en el sistema. Para la resolución de superficies metálicas, tales como Au, Pd o Pt, cuyas propiedades son dignas de ser examinadas en un nivel atómico, se necesitarían inimaginables supercomputadoras o una paciencia sobrehumana. Sin embargo, es sabido que sólo los electrones de valencia están involucrados en las reacciones químicas, siendo la influencia de los electrones internos insignificante. Por este motivo, su efecto puede ser sustituido por un potencial efectivo independiente de los electrones de valencia

que sólo dependerá de la naturaleza del átomo. A estos potenciales se los denominan *pseudopotenciales*, los cuales reducen notablemente el número de electrones a tener en cuenta en el cálculo, conduciendo a un enorme ahorro de tiempo computacional. A continuación, se definirá de manera detallada el concepto de pseudopotencial.

### Pseudopotenciales

Como es bien sabido, los estados en los que se encuentran los electrones en un átomo, teniendo en cuenta su participación en la formación de enlaces y procesos químicos, pueden clasificarse en tres categorías: **estados internos**, los cuales están altamente localizados y no participan de los enlaces químicos; **estados de valencia**, los cuales están altamente deslocalizados e involucrados en las uniones químicas; y **estados intermedios**, los cuales están localizados y se polarizan, pero en general no contribuyen directamente al enlace químico.

Puesto que los electrones de las capas internas influyen poco en las propiedades estructurales y electrónicas de los materiales, puede omitirse su representación explícita sin una pérdida significativa en la exactitud del cálculo. En principio, es posible definir una función de onda ( $\Psi_{\text{pseudo}}$ ) apropiada que represente el efecto de los núcleos más el de los electrones internos sobre los externos; es decir, una función de onda tal que al operar sobre los electrones externos, reproduzca la densidad electrónica de valencia del átomo. Dicho potencial se denomina *pseudopotencial*, que a los fines prácticos es conveniente representar mediante una función suave y sin nodos, lo cual facilita la resolución del problema electrónico por métodos numéricos estándar.

El pseudopotencial debe preservar las propiedades atómicas del elemento, incluidos los cambios de fase en la dispersión a través del núcleo. Como estos cambios de fase dependerán del estado de momento angular, el pseudopotencial debe ser no local, es decir, debe tener proyectores para los diferentes estados de momento angular. La forma general para un pseudopotencial es la siguiente (Ec. 2.33):

$$V_{\text{pseudo}} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm| \quad (2.33)$$

donde  $|lm\rangle$  son armónicos esféricos, y  $V_l$  es el pseudopotencial para el momento angular  $l$ .

Este tratamiento en el que solamente se consideran explícitamente los electrones de valencia y los internos se incorporan al núcleo para un pseudoión, acelera de forma importante los cálculos ya que permite disminuir el número de las funciones bases necesarias para describir los estados electrónicos preservando toda la física relevante en el comportamiento del material.

Por último, en la construcción de los pseudopotenciales se requiere que la carga de la pseudofunción de onda ( $\Psi_{\text{pseudo}}$ ) integrada hasta cierto radio  $r_c$  (denominado radio de corte) sea igual a la carga integrada

para la función de onda asociada a la función de onda con todos los electrones ( $\Psi \sim \frac{Z}{r}$ ), como se observa en la Fig. 2.1.

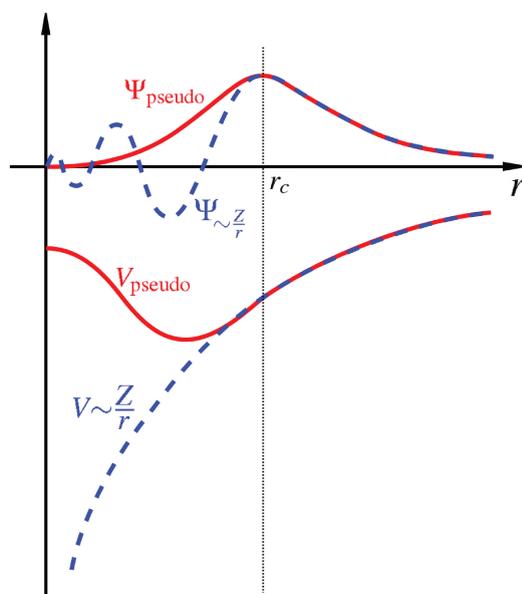


Figura 2.1: Comparación de una función de onda ( $\Psi \sim \frac{Z}{r}$ ) en el potencial de Coulomb del núcleo ( $V \sim \frac{Z}{r}$ ) (línea cortada azul) y una función de onda ( $\Psi_{\text{pseudo}}$ ) en el pseudopotencial ( $V_{\text{pseudo}}$ ) (línea completa roja). La representación real y pseudo coinciden después del radio de corte  $r_c$ .

## 2.2 Métodos clásicos: Dinámica Molecular

La dinámica molecular (DM) es una técnica computacional que estudia el comportamiento de un gran grupo de partículas o sistemas idénticos a escala atómica. Esta técnica permite calcular las trayectorias de los átomos o partículas que forman la materia y, por ende, simular el comportamiento microscópico del sistema. A partir de conocer las trayectorias de los átomos se pueden obtener propiedades e información a nivel microscópico de tipo estáticas y dinámicas. Estos sistemas pueden interactuar con el medio circundante o internamente a través de procesos que conserven la energía y la cantidad de movimiento [79].

### 2.2.1 Descripción general

La mecánica molecular permite describir la estructura, las propiedades e interacciones del conjunto de átomos que forman una molécula o un sólido, considerando a estos como si fueran partículas puntuales gobernadas por potenciales clásicos. Estas partículas se rigen de acuerdo a la ecuación de movimiento de

Newton [80]. Podemos describir entonces el movimiento de una partícula  $i$ -ésima en un potencial definido  $V_{\text{Total}}$  para todos los átomos del sistema según (Ec. 2.34):

$$m_i \ddot{\tilde{r}}_i = - \frac{\partial}{\partial \tilde{r}_i} V_{\text{Total}}(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2, \dots, \tilde{r}_n) \quad (2.34)$$

donde  $m_i$  es la masa del átomo  $i$ ,  $\tilde{r}_i$  su posición,  $\ddot{\tilde{r}}_i$  su aceleración y  $V_{\text{Total}}$  la energía potencial total del sistema de átomos, que puede representarse compuesta a su vez por un conjunto de seis interacciones:

$$V_{\text{Total}} = V_{\text{Enlace}} + V_{\text{Ángulo}} + V_{\text{Diedro}} + V_{\text{VdW}} + V_{\text{Coulomb}} + V_{\text{NoEnlace}} \quad (2.35)$$

donde el primer término da cuenta de la interacción entre pares de átomos, el segundo describe la interacción entre tres átomos consecutivos y el tercero la interacción entre cuatro átomos consecutivos. Los tres últimos describen las interacciones entre pares de átomos debidas a las fuerzas de Van der Waals (que se aproximan comunmente por un potencial tipo Lennard – Jones), la interacción electrostática entre dos átomos y otras interacciones del tipo no enlazante. En las figuras 2.2 y 2.3 se resumen los tipos de interacciones.

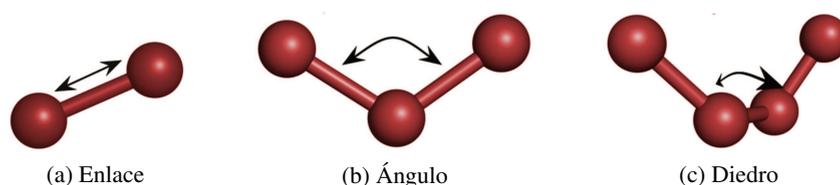


Figura 2.2: Interacciones enlazantes.

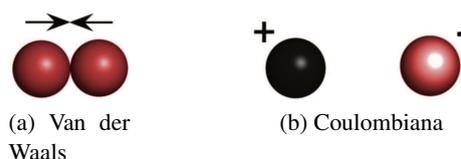


Figura 2.3: Interacciones del tipo no enlazantes entre pares.

Este tipo de simulaciones permiten generar trayectorias atómicas de un sistema de  $N$  partículas mediante la integración numérica de la ecuación de movimiento de Newton para un potencial interatómico específico como se describió con anterioridad [81]. Adicionalmente, este tipo de simulaciones fueron empleadas por primera vez por Alder y Wainwright [82, 83] para un sistema de esferas rígidas que se movían a velocidad constante entre colisiones perfectamente elásticas. La DM posee la ventaja de poder calcular propiedades

dinámicas del sistema como fenómenos de transporte, e incorporar cálculos a temperatura finita además de las propiedades de equilibrio como presión, calor específico, compresibilidad, etc. Por otro lado, supera algunas limitaciones inherentes de los cálculos de primeros principios pudiendo modelarse con DM sistemas más grandes (de más de  $10^6$  átomos) comparados con el límite de  $\sim 10^3$  átomos de cálculos *ab-initio*.

### 2.2.2 Hamiltoniano clásico

Como bien se mencionó anteriormente, los cálculos de DM recurren a la solución de las ecuaciones del movimiento de las partículas. Se pueden encontrar varias formulaciones para el estudio dinámico de una determinada situación, sin embargo, cualquier descripción empieza con la definición del Hamiltoniano del sistema. En su forma clásica puede ser expresado como la suma de la energía cinética más la potencial en función de las coordenadas atómicas, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\hat{H}(\tilde{p}_i, \tilde{r}_i) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2m_i} \tilde{p}_i^2 + V(\tilde{r}_i) \right) = \sum_{i=1}^N (K(\tilde{p}_i) + V(\tilde{r}_i)) \quad (2.36)$$

donde  $p_i$  es el momento angular de la partícula  $i$ ,  $m_i$  representa la masa de la partícula  $i$ ,  $V$  es la energía potencial y  $K$  es la energía cinética. Es posible derivar las ecuaciones de movimiento para las variables de la ecuación anterior (Ec. 2.36) utilizando las ecuaciones de Hamilton:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \tilde{r}_i} = -\frac{\partial V}{\partial \tilde{r}_i} = \tilde{F}_i \quad (2.37)$$

$$\dot{r}_i = \frac{\partial \hat{H}}{\partial \tilde{p}_i} = \frac{\tilde{p}_i}{m_i} \quad (2.38)$$

La sustitución de la Ec. 2.37 en la Ec. 2.38 da lugar a la ecuación de Newton, que describe el movimiento nuclear de nuestro sistema (Ec. 2.39).

$$\tilde{F}_i(t) = m_i \tilde{a}_i = m_i \frac{\partial^2 \tilde{r}_i}{\partial t^2} \quad (2.39)$$

Para estudiar la dinámica de un sistema, las ecuaciones de movimiento son resueltas para cada partícula del sistema. Una vez conocida la fuerza que actúa sobre un determinado núcleo ( $\tilde{F}_i(t)$ ) así como su posición ( $\tilde{r}_i$ ) y la velocidad ( $\tilde{v}_i$ ) en el instante  $t$ , es posible calcular la nueva posición que tendrá transcurrido un incremento finito de tiempo ( $\Delta t$ ). Para ello hay que integrar la Ec. 2.39. A modo de ejemplo, se ha escogido el algoritmo de Velocity-Verlet [84, 85] entre los diversos métodos que existen, en el cual las ecuaciones para la nueva posición (Ec. 2.40) y velocidad (Ec. 2.41) se expresan de la siguiente manera:

$$\tilde{r}_i(t + \Delta t) = \tilde{r}_i(t) + \Delta t \tilde{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \tilde{F}_i(t) \quad (2.40)$$

$$\tilde{v}_i(t + \Delta t) = \tilde{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i}(\tilde{F}_i(t) + \tilde{F}_i(t + \Delta t)) \quad (2.41)$$

Sea cual sea el algoritmo o método empleado para llevar a cabo las dinámicas, es importante que a lo largo de la simulación se conserven ciertas propiedades del sistema, como el momento lineal total ( $\tilde{M}$ ) y el momento angular total ( $\tilde{L}$ ), expresadas en la Ec. 2.42 y Ec. 2.43, respectivamente.

$$\tilde{M} = \sum_{i=1}^N \tilde{p}_i = \text{cte} \quad (2.42)$$

$$\tilde{L} = \sum_{i=1}^N \tilde{r}_i \tilde{p}_i = \text{cte} \quad (2.43)$$

Luego de establecidas las ecuaciones necesarias para tratar el movimiento de los núcleos, se escogen las condiciones en las que se llevará a cabo la simulación. En función de cuales sean las variables que permanezcan constantes durante la simulación se obtendrá un observable u otro. Esta elección puede, en ocasiones, estar impuesta por la naturaleza del sistema en estudio. En general, en la mayoría de los procesos químicos existe conservación en el número total de partículas (N) que definen el sistema. Otro factor decisivo sobre las condiciones de trabajo será la disponibilidad de datos experimentales sumamente útiles a la hora de comparar resultados obtenidos.

Considerando las distintas opciones disponibles, una comúnmente adoptada es la que permite la evolución del sistema manteniendo el número de partículas (N), el volumen (V) y la temperatura (T) constante, conocida termodinámicamente como ensamble canónico o NVT. Debido a que los procesos químicos en fase condensada tienen lugar bajo estas condiciones, este tipo de ensamble es normalmente seleccionado para trabajar. Si se escoge una simulación bajo las condiciones NVT, para mantener constante la temperatura se hace uso de un baño termostatzado externo en contacto con el sistema. En este sentido, entre los algoritmos más conocidos para el control de la temperatura se encuentran: el termostato de Berendsen [86] (generalmente utilizado para equilibrar el sistema), de Noé-Hoover [87, 88] (utilizado para el cálculo de las propiedades del sistema) y de Bussi-Donadio-Parrinello [89] (útil para eliminar ciertos artefactos que se producen en la aplicación del termostato de Berendsen).

### 2.2.3 Potencial de Fuerza Media

En química frecuentemente estamos interesados en saber cómo cambia la energía libre en función de una coordenada del sistema en particular, ya sea una distancia, un ángulo, un ángulo diedro, una combinación de ellos, etc. El cambio de la energía libre a lo largo de una coordenada particular es conocido como potencial de fuerza media (*Potential of Mean Force*, PMF).

Cuando el sistema de interés se encuentra en un solvente, el PMF incorpora tanto los efectos de solvente así como la interacción intrínseca entre las dos partículas (sistema – molécula de solvente). Si las mismas dos partículas se juntaran en fase gaseosa, la energía libre sería simplemente el potencial del par y presentaría un solo mínimo. En el caso de las partículas en fase líquida, el PMF oscila con máximo y mínimo. Para una separación dada  $\tilde{r}$  entre las dos moléculas, el PMF describe un promedio de todas las conformaciones de las moléculas de solvente circundantes.

Varios métodos han sido propuestos para calcular el PMF. La representación más simple comienza con utilizar la separación  $\tilde{r}$  entre dos partículas como la coordenada de reacción. Luego, el cálculo se resume en la obtención de la energía libre de Helmholtz (en un ensamble NVT) para el sistema de partículas relacionada con la función de distribución radial  $g(\tilde{r})$  (*Radial distribution function*, RDF) de la siguiente manera (Ec. 2.44):

$$A(\tilde{r}) = -k_B T \ln g(\tilde{r}) + \text{cte} \quad (2.44)$$

donde  $A(r)$  corresponde a la energía libre de Helmholtz,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. La constante (cte) es elegida de modo que la distribución más probable corresponde a una energía libre igual a cero. Desafortunadamente, el PMF puede variar por varios múltiplos de  $k_B T$  sobre un intervalo relevante de la distancia  $\tilde{r}$ . La relación algorítmica entre el PMF y el RDF se traduce en que un cambio relativamente pequeño en la energía libre puede corresponder a un cambio de  $g(\tilde{r})$  por un orden de magnitud de su valor más probable.

Los métodos de DM no muestrean adecuadamente las regiones donde el RDF difiere drásticamente del valor más probable, lo que lleva a valores inexactos para el PMF. Existen dos métodos bien conocidos para corregir los problemas de muestreo: *Umbrella sampling* (US) y *Steered molecular dynamics* (SMD), los cuales se pueden aplicar en cualquier software de DM y su elección va a depender del sistema y las variables en estudio. En la presente tesis se utilizó SMD para el cálculo de PMF. La idea básica de dicho método consiste en aplicar una fuerza externa a uno o más átomos sobre una coordenada de reacción.

### 2.3 Teoría de la Electrocatalisis Santos – Schmickler

A pesar de los importantes avances en la comprensión de la Electrocatalisis debido a la evolución paralela de la ciencia computacional, no ha habido un desarrollo importante en la teoría de reacción. Esto último resulta crucial ya que DFT no puede describir reacciones de transferencia de electrones, la cual involucra fluctuaciones colectivas de solvente. El mayor logro de la Teoría de la Electrocatalisis planteada por Santos – Schmickler es la posibilidad de calcular la energía de activación de una reacción electroquímica simple. Esta teoría introduce elementos del tratamiento de Marcus – Hush [53, 56] para la transferencia electrónica en la presencia de solventes en el Hamiltoniano propuesto en el modelo de Anderson – Newns [57, 58] para

la interacción de adsorbatos con sustratos. Los parámetros necesarios son obtenidos por cálculos de DFT y DM.

La presente sección se focaliza en la comprensión de la Teoría de la Electrocatálisis de Santos – Schmickler y en la presentación de las ecuaciones correspondientes implicadas (su deducción se muestra de manera detallada en los siguientes trabajos [90, 91]). La Teoría tiene diferentes aproximaciones dependiendo de la reacción electroquímica que se desee estudiar. En este sentido, la siguiente reacción se utilizará como ejemplo para la presentación de conceptos básicos (Ec. 2.45). La misma corresponde a la adsorción electroquímica de un protón de la solución sobre la superficie de un electrodo metálico.



Esta es la etapa determinante de la velocidad en la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre varias superficies de metales de transición, y se la conoce como reacción de Volmer.

### 2.3.1 Reacciones de transferencia electrónica

Antes de comenzar con el tratamiento de la Teoría, resulta necesario mencionar aspectos básicos de las reacciones de transferencia electrónica. Como el nombre lo sugiere, hay procesos químicos en los cuales existe una transferencia de carga de una especie a otra.

Numerosas reacciones de este tipo son clasificadas según su mecanismo en reacciones de transferencia electrónica de esfera externa (*outer-sphere*) o esfera interna (*inner-sphere*). En el primer caso, las especies no están químicamente adsorbidas en el sustrato, el catalizador no desempeña ningún papel y el mecanismo no implica la ruptura o formación de enlaces. El electrón simplemente “salta” entre el sustrato y la especie no – adsorbida. En el segundo caso, al menos una de las condiciones anteriores no se cumple. La reacción es acompañada por una reorganización de las especies (esfera interna), de las capas de solvatación (esfera externa) y la interacción con el sustrato es significativa. La reacción de Volmer es una reacción de transferencia electrónica de esfera interna: en el estado final el hidrógeno está adsorbido sobre la superficie (se forma un enlace) y la naturaleza del metal (catalizador) juega un rol importante. La coordenada de reacción del proceso se esquematiza en la Fig. 2.4, donde en (a) se representa diagrama de una superficie de energía potencial en 1D para la adsorción de un protón sobre un electrodo.

En el estado inicial, el protón está rodeado por una capa de solvatación cercana, ubicado a unos pocos Angstroms de la superficie metálica. A una distancia corta, el electrón del metal podría simplemente transferirse al protón por efecto túnel en un sistema no solvatado y la reacción sería muy rápida. Sin embargo, está fuertemente solvatado, el movimiento de las moléculas de solvente producen oscilaciones alrededor de la energía de equilibrio (mínimo del estado inicial). Esas moléculas retardan la reacción ya que esto sólo ocurrirá cuando adopten una configuración que se asemeje a la capa de solvatación del hidrógeno no-cargado

y adsorbido en la superficie (estado de transición), etapa que requiere una activación térmica. En este estado ocurre la transferencia electrónica, el hidrógeno se adsorbe a la superficie y el sistema se reorganiza hacia una nueva configuración de equilibrio (estado final). En este sentido, el paso determinante está dado por la energía de activación requerida para reorganizar el solvente desde el estado inicial al estado de transición. Comparando, el intercambio del electrón superficie – protón, es mucho más rápido. En la Fig. 2.4 (a), se representa una reacción adiabática, la cual implica el cruce isoenergético de las curvas en el estado de transición.

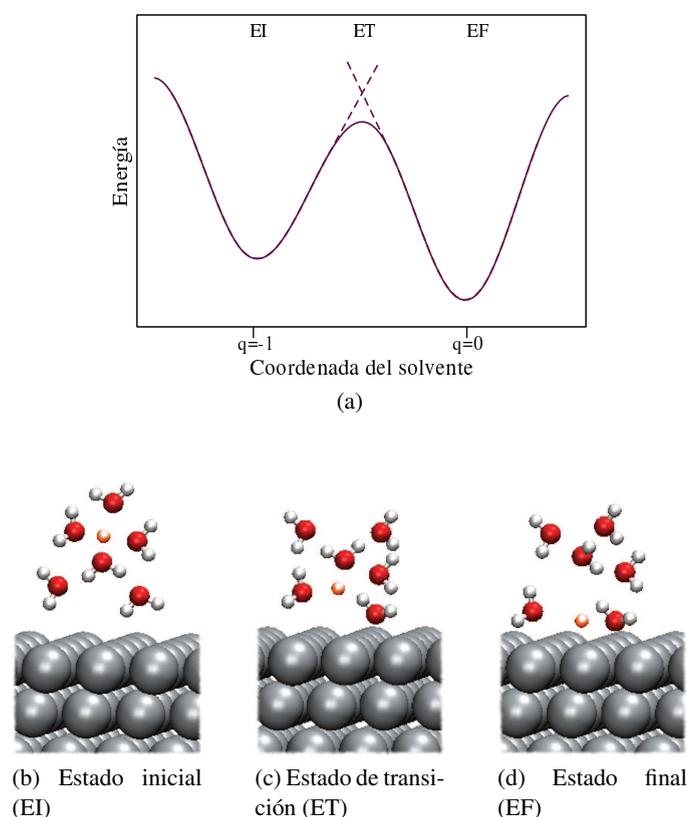


Figura 2.4: (a) Diagrama de una superficie de energía potencial en 1D para la adsorción de un protón sobre un electrodo metálico. Los tres estados de la reacción se representan según (b) EI (estado inicial), (c) ET (estado de transición) y (d) EF (estado final).

Sin embargo, también podría ocurrir que el intercambio entre el sustrato y el adsorbato no sea más rápido que el movimiento del solvente. Por lo tanto, incluso si el solvente está en una configuración adecuada como estado intermedio, la reacción no ocurriría porque la interacción entre el adsorbato y el metal es débil y el electrón simplemente no se transfiere. En este caso hablamos de reacción no – adiabática. En la Fig. 2.4 una reacción no – adiabática implica que el sistema puede pasar por el punto de ensilladura (ET) y volver al

estado inicial sin cruzar a la otra curva (EF).

### 2.3.2 Más allá de la aproximación de Anderson-Newns

Un modelo general para el cálculo de la energía total ( $E_{\text{Total}}$ ) en un ambiente electroquímico debe tener en cuenta la contribución energética del solvente ( $E_{\text{sol}}$ ) y la correspondiente energía de la parte electrónica ( $E_{\text{el}}$ ) del sistema (energía del estado 1s del hidrógeno y los estados k del metal).

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{sol}} + E_{\text{el}} \quad (2.46)$$

- *Energía de solvatación* ( $E_{\text{sol}}$ ): según la teoría de Marcus, la energía involucrada en el proceso de transferencia electrónica para un solvente interactuando con una especie A (como ejemplo, en la reacción de Volmer la especie A corresponde al átomo de H) está bien descrita por un modelo de oscilador armónico unidimensional. El estado inicial del solvente está representado por una parábola  $\lambda q^2$ , donde q es la coordenada del solvente y  $\lambda$  es la energía de reorganización. La variable  $\lambda$  es la energía que gana debido a la interacción con la especie A y es proporcional al cuadrado de la correspondiente constante de acoplamiento. La coordenada de reacción q describe el estado del solvente. Si denotamos  $n_a$  la ocupación del estado a de la especie A con una carga nuclear  $Z = 1$ , entonces la carga de A es simplemente  $(1 - n_a)$ . Cuando la especie A es ionizada, su interacción con el solvente es de primer orden, proporcional a la carga del ion:  $2\lambda q(1 - n_a)$ . De esta manera, la energía del solvente queda definida por la Ec. 2.47, donde  $n_a$  está definida por la Ec. 2.48.

$$E_{\text{sol}} = \lambda q^2 + 2\lambda q(1 - n_a) \quad (2.47)$$

$$n_a = \int_{-\infty}^0 \rho_a(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.48)$$

La integral de la Ec. 2.48 se realiza sobre todos los estado ocupados de A. Esto implica considerar todos los estados por debajo del nivel de Fermi ( $E_F$ ), que por conveniencia lo tomamos como referencia, por lo tanto  $E_F = 0$ . En el estado inicial la carga de A es igual a uno y la  $E_{\text{sol}}$  es una parábola cuyo mínimo es  $q = -1$  (especie A solvatada). En el estado final la carga de A es igual a cero (especie A descargada) y  $E_{\text{sol}}$  es una parábola con su mínimo en  $q = 0$ . Ahora podemos interpretar las coordenadas del solvente: si el estado del solvente esta correctamente descrito por q entonces estaría en equilibrio con una especie de carga  $-q$ .

La Ec. 2.47 describe los modos lentos del solvente, que corresponden al movimiento de los núcleos. Sus fluctuaciones producen cambios en los niveles electrónicos del reactivo e inducen una transferen-

cia electrónica. En un escenario adiabático los modos electrónicos rápidos *siguen* a los modos lentos instantáneamente y sólo renormaliza la energía electrónica.

- *Energía electrónica de los reactivos* ( $E_{el}$ ): los cálculos se realizan a distancias cortas de hidrógeno – superficie (aproximadamente 2.40 Å), donde el spin no juega un rol importante. En este caso el Hamiltoniano electrónico puede ser escrito de la siguiente manera (Ec. 2.49):

$$\hat{H}_{el} = \varepsilon_a n_a + \sum_k \varepsilon_k n_k + \sum_k (V_k c_k^+ c_a + V_k^* c_a^+ c_k) \quad (2.49)$$

El estado 1s del hidrógeno está denotado por  $a$ , los estados del metal por  $k$ , los estados ocupados por  $n$ , y su nivel de energía por  $\varepsilon$ . Los primeros dos términos indican que el nivel de energía es proporcional a su ocupación. El último término indica los intercambios del electrón entre el metal y el hidrógeno, donde  $V_k$  es la constante de acoplamiento,  $c^+$  denota un operador de creación y  $c$  un operador de aniquilación. El término  $V_k c_k^+ c_a$  corresponde a la transferencia electrónica del metal al adsorbato y el término  $V_k^* c_a^+ c_k$  corresponde al intercambio de la superficie metálica al adsorbato. Esto puede ser resuelto exactamente con las funciones de Green. La energía electrónica de los reactivos quedará definida por la Ec. 2.50:

$$E_{el} = \int_{-\infty}^0 \varepsilon \rho_a(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.50)$$

donde  $\rho_a$  es la densidad de estados proyectada en el estado  $a$  de la especie A (Ec. 2.51), en este caso el estado 1s del hidrógeno.

$$\rho_a(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta(\varepsilon)}{[\varepsilon - \varepsilon_a - 2\lambda q - \Lambda(\varepsilon)]^2 + \Delta(\varepsilon)^2} \quad (2.51)$$

Existen dos parámetros importantes, el ensanchamiento ( $\Delta$ ) y el corrimiento ( $\Lambda$ ). Dichos parámetros son las llamadas funciones de quimisorción.  $\Delta$  determina el ancho de  $\rho_a$  y tiene una interpretación simple: un electrón en el estado  $a$  decae con un tiempo de vida  $\tau = \hbar/\Delta$  a un estado vacío del metal.  $\Lambda$  es la diferencia de energía entre los estados electrónicos de la especie A interactuando con el metal y los estados electrónicos de la especie A aislada. Este cambio puede ser obtenido en términos de  $\Delta$ :

$$\Delta(\varepsilon) = \pi \sum_k |V_k|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \quad (2.52)$$

$$\Lambda(\varepsilon) = \frac{P}{\pi} \int \frac{\Delta(\varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon' \quad (2.53)$$

donde  $P$  denota el valor principal de Cauchy.

- *Energía total* ( $E_{\text{Total}}$ ): sumando las contribuciones del solvente y electrónica, la energía total para la reacción de transferencia electrónica está dada por:

$$E_{\text{Total}}(q) = \lambda q^2 + 2\lambda q Z_{\text{H}} + \int_{-\infty}^0 \varepsilon \rho_a(\varepsilon) d\varepsilon + V_f \quad (2.54)$$

donde  $V_f$  corresponde a la energía del protón en solución.

Hasta aquí, hemos despreciado la correlación y el intercambio entre los electrones en el metal y en el átomo de hidrógeno, que son los defectos conocidos de las teorías de Anderson-Newns.

### Teoría de la Electrocatálisis Santos – Schmickler

Con el objetivo de corregir los términos electrónicos, debemos analizar la situación en el estado final e inicial de la reacción de Volmer. En el estado final ( $q = 0$ ),  $E_{\text{sol}}$  es cero y  $E_{\text{Total}}(0) = E_{\text{el}}$ . Para obtener el término electrónico  $E_{\text{el}}$ , se procede de la siguiente manera:

- Se calculan las Densidad de Estados Proyectadas en el estado  $1s$  del hidrógeno ( $\rho_a$ ).
- Se ajusta a una función ( $\rho_a^{\text{fit}}$ ) con la forma de la Ec. 2.51 y se obtienen las funciones de quimisorción.
- Finalmente, se resuelve la Ec. 2.50, donde en lugar de usar  $\rho_a$  utilizamos la densidad ajustada  $\rho_a^{\text{fit}}$ . Denotamos esta energía por  $E_{\text{el}}^{\text{fit}}$ . Naturalmente, esto no es exacto ya que el ajuste no es perfecto. También se puede obtener la energía electrónica del hidrógeno adsorbido en el equilibrio directamente con cálculos con DFT ( $E_{\text{el}}^{\text{DFT}}$ ). El error asociado sólo está relacionado al error propio de DFT, pero para el formalismo Santos – Schmickler,  $E_{\text{el}}^{\text{DFT}}$  es exacto. Por último, se puede calcular el error de la teoría  $\Delta E$  por la Ec. 2.55 en  $q = 0$ .

$$\Delta E_{\text{Total}}(0) = E_{\text{el}}^{\text{fit}}(0) - E_{\text{el}}^{\text{DFT}} \quad (2.55)$$

Las correcciones de correlación e intercambio están de algún modo contenidas en  $\Delta E$ . A continuación se verá como se puede extrapolar para otros valores de  $q$ . En el estado inicial de la reacción de Volmer  $q = -1$ , el estado electrónico del hidrógeno está vacío ( $n_a = 0$ ), lo que implica que no hay correlación o intercambio con el metal para corregir, y la energía total es simplemente  $E_{\text{sol}}$ . Dado que la energía electrónica es fundamental en  $n_a = 1$  y cero en  $n_a = 0$ , es razonable suponer que el error para otros valores de  $q$  son proporcionales a  $n_a$ :

$$\Delta E_{\text{Total}}(q) = \Delta E_{\text{Total}}(0) n_a(q) \quad (2.56)$$

Esto nos permite extrapolar los resultados de DFT a otros valores en el intervalo  $-1 \leq q \leq 0$ .

El último término a analizar es la energía del protón en solución  $V_f$ . Acorde a la Ec. 2.47, la energía correspondiente al protón ( $E_{\text{Total}}(-1)$ ) es simplemente  $-\lambda$ , pero aquí sólo se considera la interacción con los modos lentos del solvente. Para incluir los modos rápidos, la fuerza imagen del protón, y el potencial electrostático, hemos usado el hecho de que en el potencial de equilibrio la energía libre del protón debe ser igual a la mitad de la energía libre  $\Delta G_i$  de la molécula de hidrógeno (16.055 eV [67, 92]).

Si asumimos una dependencia lineal con la carga del hidrógeno ( $1 - n_a$ ), podemos escribir que:

$$V_f = (1 - n_a) \left( \frac{\Delta G_i}{2} + \lambda - e_0 \eta \right) \quad (2.57)$$

donde  $\eta$  es el sobrepotencial y  $\Delta G_i$  es la energía libre de la molécula  $H_2$ .

La expresión final para la energía de adsorción del hidrógeno de la solución hacia la superficie del metal como una función de la coordenada del solvente  $q$  queda definida por la Ec. 2.58.

$$E(q) = E_{\text{sol}} + E_{\text{el}}^{\text{fit}}(0) + \Delta E_{\text{Total}}(q) \quad (2.58)$$

donde,  $E_{\text{sol}}$  corresponde a la Energía de solvatación ( $\lambda q^2 + 2\lambda q + V_f$ ), definida en la Ec. 2.47 y la Ec. 2.57; la  $E_{\text{el}}^{\text{fit}}(0)$  es la Energía electrónica, definida en la Ec. 2.50 y Ec. 2.51; por último,  $\Delta E_{\text{Total}}(q)$  representa la corrección, tal como se definió en la Ec. 2.56.

## Detalles técnicos

Con el fin de mejorar las propiedades catalíticas de los materiales de electrodo y contribuir al entendimiento general de las reacciones que ocurren en las celdas de combustible, se han realizado numerosas investigaciones desde el punto de vista experimental [93, 94] y teórico [29, 33, 95]. Uno de los puntos cruciales consiste en profundizar el conocimiento de los aspectos fundamentales y mecanísticos que determina la actividad electrocatalítica de los materiales de electrodo. Esto permitirá obtener información necesaria para lograr un desarrollo racional de los materiales, en pos de mejorar su actividad y en consecuencia, optimizar el funcionamiento del dispositivo. Así, la estructura de la superficie del electrodo reviste una gran importancia para la electroquímica. En la actualidad una gran parte de las investigaciones sobre catálisis se llevan a cabo utilizando monocristales de metales de transición, los cuales presentan una estructura superficial simple y bien definida. Por otro lado, como es bien sabido, la actividad electrocatalítica de un determinado sustrato depende del porcentaje de carácter *d* que posea, por esta razón el diseño de nuevos materiales se centra en la modificación de la estructura electrónica de ciertos sustratos poco reactivos generando defectos o centros con actividad catalítica como vacancias, adátomos, monocapa, etc. En este sentido, el Au como material masivo se caracteriza por ser químicamente inerte debido esencialmente a su banda *d* completamente llena. Aquí, la obtención de centros catalíticos (oro actuando como soporte) será importante para mejorar su performance frente a diferentes reacciones de interés. Particularmente, la reacción de desprendimiento de hidrógeno (*her*) sobre oro muestra barreras de energía altas para ciertos pasos de la reacción [69, 96], y se observa una reducción cuando se decora la superficie con metales como Pd [47, 72, 97].

En el presente capítulo se describirán, en primer lugar, los detalles computacionales pertinentes a los cálculos de primeros principios llevados a cabo en este trabajo de tesis. A continuación, serán introducidos los modelados teóricos construidos para representar de manera confiable los sistemas bajo estudio. Finalmente, se presentará la metodología empleada para llevar a cabo las simulaciones de DM clásica, con el objetivo de

estudiar el efecto del solvente en la reacción electroquímica y obtener parámetros útiles para la posterior aplicación de la Teoría de la Electrocatálisis.

### 3.1 Optimización de parámetros computacionales

Todos los cálculos de primeros principios llevados a cabo en este trabajo de tesis fueron realizados con VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) [98–101], un código para modelado de materiales a escala atómica. En este código, las funciones de onda efectivas de un electrón son expandidas por funciones bases de ondas planas [102]. Los electrones internos se mantuvieron fijos y reemplazados por pseudopotenciales generados por el método de ondas planas aumentadas (PAW) [103–106]. Los electrones de valencia fueron tratados con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) [107–111] en la versión de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [107] (la elección de dicha funcional se justifica en la Sec. 3.1.1). Especial cuidado se ha tenido para la parametrización de la energía de corte y el muestreo de los puntos  $k$  de la zona de Brillouin basado en la grilla de Monkhorst-Pack [112]. Ambos parámetros fueron optimizados para cada metal y cada estructura, de forma tal que el incremento sistemático conllevó un cambio despreciable en la energía absoluta del sistema de aprox 0.001 eV.

El código VASP se caracteriza por generar sistemas 3D infinitos a partir de celdas unidad específicas y sus vectores de red por aplicación de condiciones periódicas de borde (PBC) a las tres dimensiones espaciales. En el caso de superficies, las mismas han sido estudiadas con VASP utilizando el método de *slab*, el cual será explicado oportunamente en la Sec. 3.1.2. Finalmente, se aclara que en todos los cálculos el criterio de convergencia se alcanzó cuando la diferencia entre dos pasos electrónicos fue menor a 0.0001 eV.

#### 3.1.1 Au masivo (*bulk*)

El estudio inicial de la constante de red del cristal (identificada con  $a_0$  de ahora en adelante) es uno de los pasos primordiales para encontrar los parámetros de simulación adecuados que permiten obtener no sólo resultados convergidos sino que aseguren la correcta descripción de la estructura en comparación con datos experimentales.

El oro cristalino presenta una estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*), la cual puede ser representada por la correspondiente celda unidad convencional considerando condiciones periódicas de borde. En la Fig. 3.1 se muestra la red de Bravais cúbica centrada en las caras con el parámetro de red  $a_0$ .

Es bien sabido que los sólidos tienen un volumen de equilibrio definido  $V_0$ , que depende de la temperatura y la presión. La energía total del material masivo aumenta, aproximadamente, de forma cuadrática mientras el volumen es incrementado o disminuido respecto al punto de equilibrio. Una aproximación a este comportamiento se representa mediante la conocida Ecuación de Estado (*Equation of States*, EOS) de

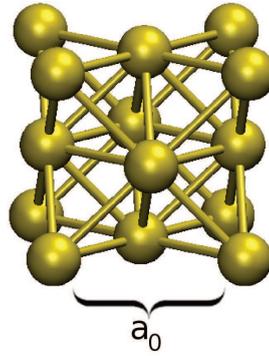


Figura 3.1: Red de Bravais cúbica centrada en las caras.  $a_0$  representa el parámetro de red.

Birch-Murnaghan para sólidos<sup>1</sup> [113, 114].

Los cálculos de primeros principios fueron realizados para oro masivo para obtener la energía de ocho volúmenes diferentes, los cuales fueron variados entre aproximadamente  $60 \text{ \AA}^3$  y  $76 \text{ \AA}^3$ . La importancia de este cálculo no sólo se basa en verificar el comportamiento de las energías calculadas, sino también estimar con precisión  $a_0$  como el mínimo de la curva obtenida a partir de la ecuación de Birch-Murnaghan (Ec. 3.1).

En términos generales, la precisión del cálculo de energía depende del número de ondas planas y del muestreo de los puntos  $k$ . La energía de corte es uno de los parámetros más importantes, ya que la energía total es variacional con respecto a este parámetro. Dicha energía de corte determina el tamaño del set de bases de ondas planas. Por lo tanto, es indispensable evaluar la convergencia de los resultados con respecto a estos parámetros. En este contexto, a partir de los cálculos de primeros principios realizados se puede concluir, según se observa en la Fig. 3.2, que una energía de corte correspondiente a 600 eV y una grilla de  $(11 \times 11 \times 11)$  puntos  $k$  fueron suficientes para satisfacer los criterios de convergencia (diferencia de energía de  $\approx 0.001$  eV).

Con el fin de evaluar la influencia de la funcional de correlación e intercambio utilizada, se llevaron a cabo cálculos prueba adicionales usando la aproximación GGA en las versiones Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [107] y Perdew y Wang (PW91) [110]. En este sentido, los resultados obtenidos mediante ambas funcionales, fueron analizados en términos de  $a_0$ , el módulo del *bulk* ( $B_0$ ) y la energía de cohesión ( $E_{\text{coh}}$ ) del material. Los mismos fueron obtenidos a partir del ajuste de la Ec. 3.1. En la Fig. 3.3 se muestran las curvas de energía absoluta en función del volumen para cada funcional y el ajuste.

<sup>1</sup>La EOS de Birch-Murnaghan es la relación entre el volumen de un cuerpo y la presión a la que está sujeto (Ec. 3.1):

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V}{V_0} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (3.1)$$

donde  $B_0$  es el módulo de bulk expresado en GPa,  $B'_0$  su derivada primera en GPa y  $V_0$  el volumen de equilibrio en  $\text{\AA}^3$ .

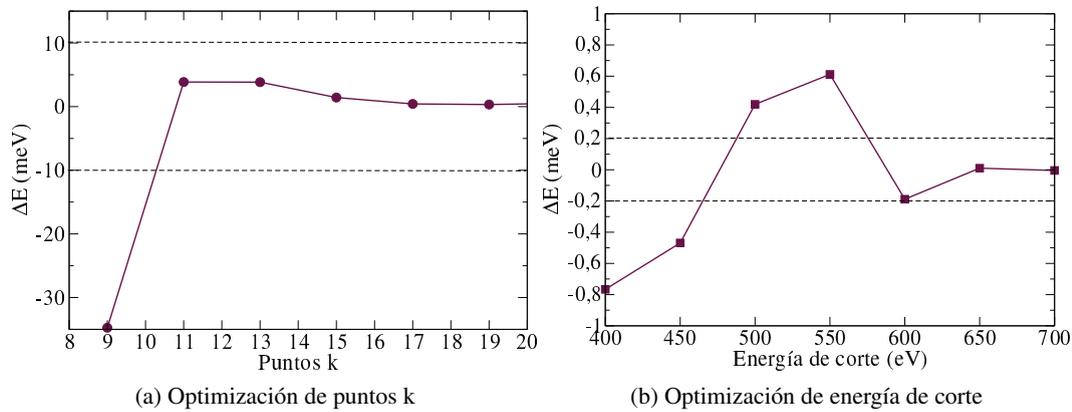


Figura 3.2: Diferencia de energía respecto a valores previos ( $\Delta E$ ) de puntos k y energía de corte, respetivamente, para Au como material masivo.

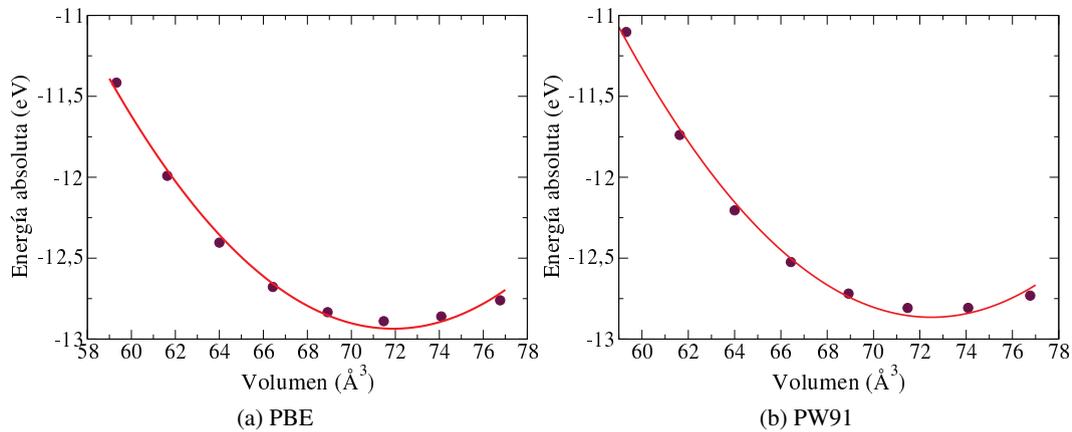


Figura 3.3: Energía absoluta vs. volúmen del sistema para las versiones PBE y PW91. Los puntos representan los valores calculados y la línea continua el ajuste utilizando la Ec. 3.1

Los valores obtenidos de  $a_0$ ,  $B_0$ ,  $E_{\text{coh}}$  se presentan en la Tab. 3.1. La aplicación de estas funcionales al Au masivo arrojó valores teóricos de parámetros de red de  $a_0^{\text{PBE}} = 4.16 \text{ \AA}$  y  $a_0^{\text{PW91}} = 4.17 \text{ \AA}$ . Dentro de los márgenes típicos de error, estas constantes están en concordancia con los datos experimentales reportados en la literatura [115]. Además, del análisis de los datos se observa que las modificaciones resultantes en la energía y las estructuras geométricas surgidas del uso de las diferentes funcionales son despreciables. Por lo tanto, se seleccionó la funcional PBE para llevar a cabo los cálculos en el presente trabajo de tesis.

Parámetros	Funcional		Exp.[115]
	PBE	PW-91	
$a_0$ (Å)	4.16	4.17	4.08
$B_0$ (GPa)	141.40	140.40	173.20
$E_{\text{coh}}$ (eV/átomo)	3.03	3.04	3.81

Tabla 3.1:  $a_0$ ,  $B_0$  y  $E_{\text{coh}}$  para Au como material masivo, obtenidos mediante el ajuste con la EOS (Ec. 3.1). Además, se presentan datos experimentales (Exp.) para su comparación.

### 3.1.2 Superficie de Au(111)

Los cálculos de primeros principios para las superficies de oro fueron llevados a cabo como se indicó oportunamente al inicio del Cap. 3. Dicha superficie fue modelada por una celda de  $(3 \times 3)$ , y 3 capas de metal. Para verificar que dicha elección garantiza la descripción correcta del sistema, se han realizado cálculos para la superficie de oro modelada con 4 y 5 capas metálicas, mostrando una variación energética despreciable, menor a 10 meV.

En este momento es conveniente hacer mención que algunos códigos de DFT tienen como ventaja la periodicidad para manejar los problemas de estructura electrónica para sólidos infinitos en celdas de simulación en 3D. En el caso de las superficies, las condiciones periódicas de borde solo son aplicadas en 2D, pero la idea de una celda de simulación 3D puede ser empleada para simular una superficie introduciendo una región de vacío en la dimensión sobrante, por ejemplo la dirección  $z$ . Consecuentemente, la celda de simulación se divide en dos dominios: una región sólida (conocida como *slab*) y una región de vacío, tal como se muestra en la Fig. 3.4. En este contexto, el vacío de la celda de simulación debe ser optimizado para evitar interacciones entre los *slabs*, debido a la periodicidad del código. Por esta razón, el tamaño del vacío de la celda de simulación fue variado sistemáticamente entre 12 Å y 28 Å (ver Fig. 3.4). Según los resultados obtenidos un valor de 24 Å fue suficiente para evitar las interacciones entre los *slabs* y asegurar la energética del sistema con una exactitud razonable (ver Fig. 3.5).

A continuación se realizó la parametrización de la energía de corte y el muestreo de los puntos  $k$  de la zona de Brillouin basado en una grilla de Monkhorst–Pack [112]. Estos parámetros se incrementaron sistemáticamente hasta que el cambio en la energía absoluta fue menor a 10 meV. Los resultados obtenidos se presentan en la Fig. 3.6. Una energía de corte de 500 eV y una grilla de  $(11 \times 11 \times 1)$  fueron suficientes para alcanzar la exactitud en la energía.

En la Sec. 3.1.1 y Sec. 3.1.2 se presentaron los detalles computacionales de mayor importancia para que los cálculos *ab initio* sean precisos, dichos valores se utilizaron para todos los cálculos del presente trabajo de tesis, en caso contrario se indicará en la sección correspondiente.

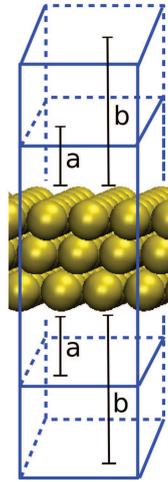


Figura 3.4: Sistema utilizado para la optimización de vacío, puntos k y energía de corte. La caja de simulación se indica mediante líneas de color azul. A modo de ejemplo se muestran cajas de simulación con diferentes tamaños de vacío, donde  $a = 6 \text{ \AA}$  y  $b = 14 \text{ \AA}$ , por lo que el vacío correspondiente en  $z$  es  $12 \text{ \AA}$  y  $28 \text{ \AA}$ , respectivamente.

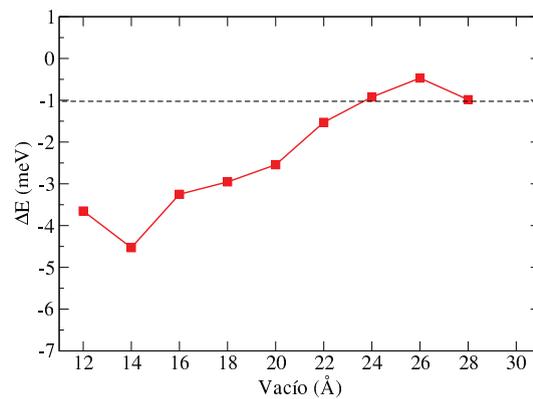


Figura 3.5: Diferencia de energía respecto a valores previos ( $\Delta E$ ) de diferentes capas de vacío para una superficie de Au(111).

## 3.2 Modelado del material de electrodo

El estudio de la *her* fue realizado sobre diferentes nanoestructuras, las cuales se detallan a continuación: conglomerados en 2D y alambres en 1D constituidos por tres átomos de Pd y/o Pt de la forma  $\text{Pd}_3$ ,  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ ,  $\text{PdPt}_2$  y  $\text{Pt}_3$  depositados sobre la superficie de Au(111). A modo de ejemplo la Fig. 3.7 (a) y (b) muestra un conglomerado y un alambre de composición  $\text{PdPt}_2$  depositados sobre una superficie de Au(111),

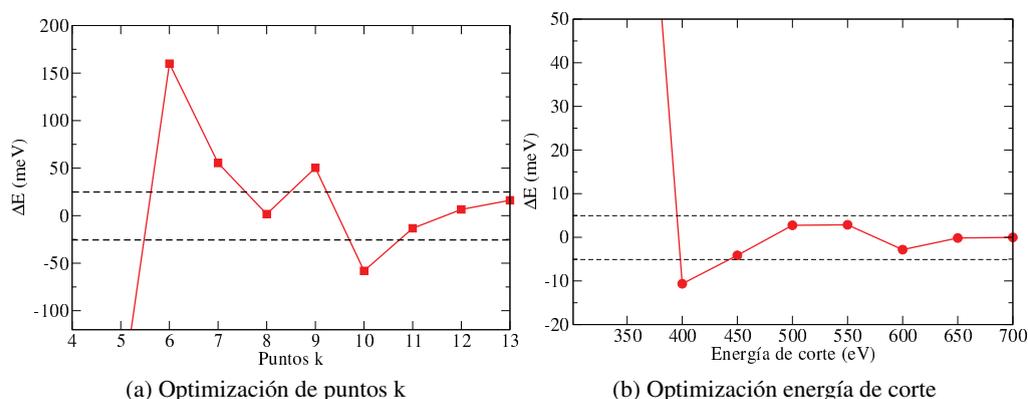


Figura 3.6: Diferencia de energía respecto a valores previos ( $\Delta E$ ) de puntos k y energía de corte para una superficie de Au(111).

respectivamente, donde el paralelogramo azul corresponde a la celda unidad utilizada en los cálculos.

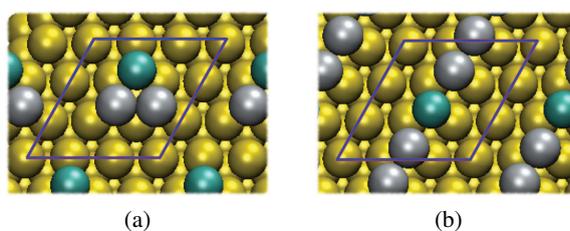


Figura 3.7: Vista superior de las nanoestructuras tipo (a) conglomerado y (b) alambre, ambos de composición PdPt<sub>2</sub> depositados en Au(111). Las esferas amarillas corresponden a Au, mientras que las esferas cian y plateadas corresponden a Pd y Pt, respectivamente. El paralelogramo azul corresponde a la celda unidad utilizada en los cálculos

El sustrato de Au(111) fue modelado como se indicó en la Sec. 3.1.2, por una celda de  $(3 \times 3)$ , con tres capas metálicas y 24 Å de vacío (ver Fig. 3.8). El recubrimiento ( $\theta$ ) de los nano-arreglos sobre la superficie de Au(111) fue, en todos los casos, igual a 1/3.

Para los sistemas puros sin adsorbatos, las dos capas metálicas de la superficie de Au inferiores se mantuvieron fijas a la distancia de vecinos más cercanos calculada correspondiente al material masivo, mientras que la capa superior y el nano-arreglo (conglomerado o alambre) fueron relajados. Las superficies metálicas nanoestructuradas optimizadas en ausencia de intermediarios de reacción fueron usadas como datos de entrada para estudiar luego los diferentes procesos de adsorción y/o disociación de las diferentes especies participantes de la reacción en estudio. Los estudios de los procesos relacionados con la *her*, fueron realizados mediante diferentes estrategias de cálculo que tienen en cuenta la naturaleza de la etapa

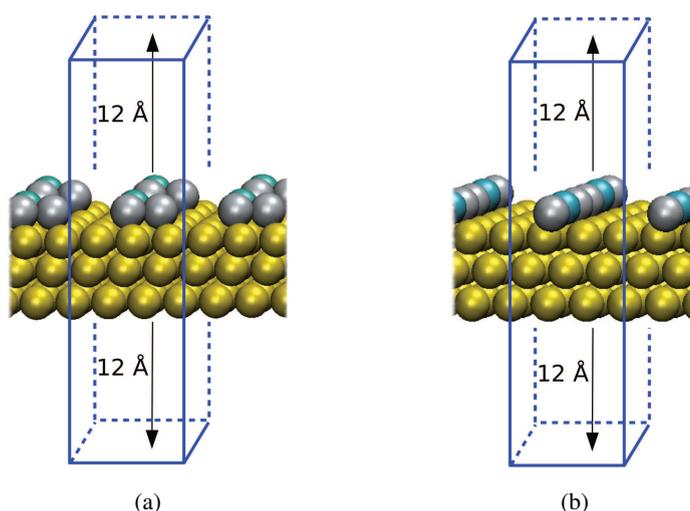


Figura 3.8: Vista lateral de la caja de simulación utilizada, formada por la superficie metálica de oro con (a) un conglomerado y (b) un alambre depositados, y el vacío. Sistema con periodicidad 3D.

de reacción.

En todos los casos las coordenadas atómicas fueron optimizadas usando el algoritmo de gradiente conjugado implementado en el código VASP. Este procedimiento resultó en estructuras optimizadas con componentes de fuerzas sobre cada átomo menores que  $0.02 \text{ eV/\text{Å}}$ .

### 3.3 Cálculos de Dinámica Molecular clásica

En el Cap. 2.3 se ha resumido la Teoría de la Electrocatalisis de Santos – Schickler, la cual permite calcular la energía de activación de una reacción electroquímica simple. Uno de los parámetros de entrada que se debe tener en cuenta es la energía de reorganización del solvente ( $\lambda$ ). La misma está directamente relacionada con la energía de solvatación ( $E_{\text{solv}}$ ) según la Ec. 2.47.

$$\lambda = \frac{|\Delta G_{\text{solv}} - \text{PMF}|}{2} \quad (3.2)$$

Para el caso del protón en el seno del solvente agua, la energía de solvatación resulta ser aproximadamente igual a  $11 \text{ eV}$  [116], mientras que, dicho valor para el protón próximo a la superficie en el mismo solvente, no se conoce por lo que debe estimarse. Como una guía, la energía de reorganización para un ión con carga unitaria a un electrodo es una cuarta parte de este valor [66]. Se espera que la naturaleza de los metales involucrados en la formación de las nanoestructuras tengan poco efecto en  $\lambda$ , debido a que que la

interacción de las moléculas de agua con una superficie de un metal, es menor que la interacción entre las moléculas del solvente [92]. La energía de solvatación cambia a medida que el protón se acerca al electrodo, este efecto puede ser obtenido por simulaciones de DM, y el cambio promedio correspondiente se denomina potencial de fuerza media (PMF), definido en la Sec. 2.2.3. El método seleccionado para su cálculo fue SMD. El resorte fue aplicado sobre el protón a lo largo de la coordenada  $z$ , en modo velocidad constante (*cvcl*). El correspondiente valor de la constante del resorte fue 50 Kcal/(mol Å), mientras que la velocidad fue  $-2 \times 10^{-5}$  Å/fs. La dependencia de la energía de reorganización con la energía de solvatación de un protón hidratado y el PMF, se muestran en la Ec. 3.2.

Con el fin de obtener el PMF, cálculos de Dinámica Molecular clásica fueron realizados con el código LAMMPS (*Large-scale Atomic/molecular Massively Parallel Simulator*). La caja de simulación utilizada para la realización de todos los cálculos de DM se muestra en la Fig. 3.9, donde se representa a modo de ejemplo un conglomerado de Pd puro (Pd<sub>3</sub>) depositado sobre una superficie de Au(111). El solvente es modelado por un ensamble de 438 moléculas de agua y un ion H<sup>+</sup> ubicado en el centro de la región correspondiente al solvente, formando un ión zundel (H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, ver Fig. 3.10). Las dimensiones de la caja fueron (17 × 15 × 66) Å<sup>3</sup>. Para evitar la migración de las moléculas de agua hacia el vacío, se ubicó una pared de potencial a 63 Å en la dirección  $z$  representada en la Fig. 3.9 por un rectángulo color verde. Se tuvieron en cuenta condiciones periódicas de borde a lo largo de los ejes  $x$ ,  $y$ .

Los parámetros para las interacciones entre las moléculas de agua en el seno de la fase líquida y en el ión han sido descriptos por el potencial de Lennard-Jones (L-J), definido en la Ec. 3.3 donde las variables son:  $\epsilon$  el cual representa la profundidad del potencial,  $\sigma$  define la distancia (finita) en la que el potencial entre partículas es cero y  $r$  es la distancia entre partículas. Para modelar las interacciones entre las moléculas de agua, se consideró el modelo SPC/E (*Extended simple point charge*) [117], el cual tiene en cuenta la corrección de polarización promedio en la energía potencial, y los correspondientes parámetros para oxígeno e hidrógeno han sido tomados de Yoshida *et al* [118]. Este campo de fuerza fue validado por Fu *et al* [119], donde se ha calculado la densidad y el calor de vaporización a una presión de 1.0 bar y una temperatura de 298.15 K. Sus resultados están de acuerdo con valores experimentales.

$$E = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad r < r_c \quad (3.3)$$

Los parámetros para descripción del ión zundel han sido obtenidos de Botti *et al* [120]. Para la superficie de Au(111) y las diferentes nanoestructuras propuestas, se han considerado los parámetros obtenidos por Agrawal *et al* [121].

Las interacciones de Van der Waals entre diferentes átomos (por ejemplo solvente – superficie) se han calculado empleando la regla del promedio aritmético de LAMMPS:  $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$ ,  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ , conocida como la regla de Lorentz-Berthelot [122], donde  $\epsilon_{ij}$  representa las interacciones dipolo inducidas entre

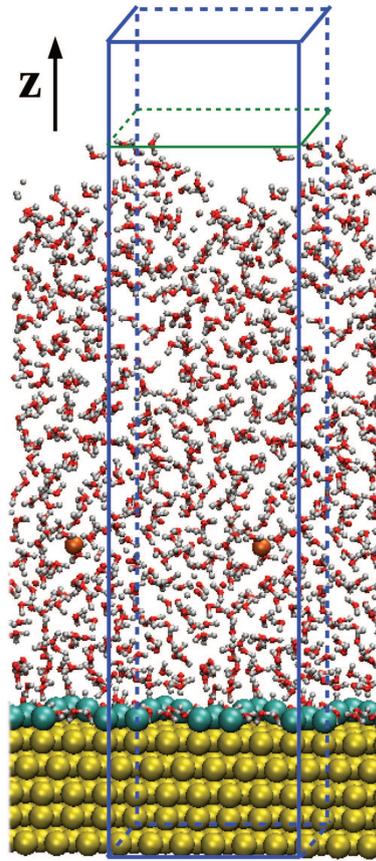


Figura 3.9: El prisma rectangular azul define la caja de simulación utilizada para los cálculos de dinámica molecular clásica, mientras que el rectángulo verde define la pared de potencial. Las esferas amarillas representan la superficie de Au(111), las esferas cian representan conglomerados depositados, las esferas rojas y blancas representan moléculas de agua, mientras que la esfera naranja representa el  $H^+$ .

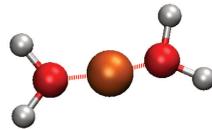


Figura 3.10: Ión zundel ubicado inicialmente en el centro de la caja de simulación para los cálculos de dinámica molecular.

dos partículas ( $i$  y  $j$ ), mientras que  $\sigma_{ij}$  representa el promedio de los radios efectivos entre las dos partículas ( $i$  y  $j$ ). Adicionalmente, las interacciones entre el ión zundel y la superficie no se ha tenido en cuenta, debido a que dicha interacción es importante cuando el ión está próximo a la superficie y se modela de manera

correcta para su utilización en la Teoría por cálculos de primeros principios.

Las simulaciones se realizaron a una temperatura 298 K utilizando un ensamble canónico (NVT). El termostato de Nose-Hoover fue utilizado para mantener la temperatura constante y el método *pppm/cg* fue usado corregir las interacciones electrostática de largo alcance, con una tolerancia de  $10^{-5}$  C.

---



## Nanoestructuras en fase gaseosa

Conglomerados formados por metales de transición tienen un interés especial teórica y experimentalmente, debido a su potencial utilización como catalizadores y materiales de almacenamiento de datos magnéticos de alta densidad [123–125]. Por otro lado, ciertas propiedades interesantes presentes en los alambres aislados (como la conducción cuantificada [125, 126] y la capacidad de ajuste fotónico [127]) como consecuencia de su baja dimensionalidad, prometen jugar un rol preponderante en nanotecnología. En este contexto, una gran cantidad de grupos se han dedicado al estudio fundamental de nanoestructuras formadas por pocos átomos [46, 123, 128, 129], con el objetivo de contribuir al entendimiento de estos sistemas. Dichos estudios incluyen geometría, energética, propiedades magnéticas y electrónicas, y el efecto del tamaño de la nanoestructura sobre estas características.

Adicionalmente, la reactividad de este tipo de nanoestructuras difiere de manera favorable respecto de su comportamiento como material masivo. Esta conducta está de acuerdo con el modelo de centro de banda  $d$  [130, 131]. En el caso de un material masivo metálico el valor de centro de banda se encuentra a bajas energías (lejos del nivel de Fermi), mientras que, cuando forma una nanoestructura, modifica su valor de centro de banda  $d$  hacia el nivel de Fermi, favoreciendo su reactividad. Específicamente, superficies y nanoestructuras de Pd y Pt, se caracterizan por poseer un buen desempeño catalítico frente a reacciones como la reducción de oxígeno (*orr*) [132–134], reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*)/ reacción de desprendimiento de hidrógeno (*her*) [72, 135, 136], entre otras [137]. Además, contribuyendo al diseño de materiales, nanoestructuras depositadas sobre sustratos metálicos están siendo estudiadas en el campo de la electrocatálisis, [138–141] debido a que cambios en su estructura electrónica han sido detectados a causa de la presencia de la superficie metálica, favoreciendo el desempeño catalítico.

El presente capítulo tiene como objetivo contribuir al entendimiento de los aspectos fundamentales que rigen la conducta de conglomerados y alambres mono y bimetálicos ( $\text{Pd}_3$ ,  $\text{Pt}_3$ ,  $\text{Pd}_2\text{Pt}$  y  $\text{PdPt}_2$ ) en fase gaseosa. En este contexto, se evaluará la energética, la geometría y las propiedades magnéticas de dichos

sistemas. Este trabajo de tesis propone como material de electrodo a las nanoestructuras mono y bimetalicas, mencionadas anteriormente, depositadas sobre oro como sustrato (las cuales serán estudiadas en el Cap. 5). De esta manera, el análisis fundamental resulta necesario para el entendimiento de su comportamiento luego de la deposición.

## 4.1 Detalles técnicos y modelado

Los cálculos se realizaron con el código VASP [98–101]. Los electrones internos fueron mantenidos fijos y reemplazados por pseudopotenciales generados por el método de ondas planas aumentadas (PAW) [103–106]. La energía de correlación e intercambio fue calculada utilizando la aproximación de gradiente generalizado (GGA) [107–111] en su versión PBE [107]. A su vez, los parámetros computacionales han sido optimizados siguiendo la metodología descrita en el Cap. 3, donde un valor de 350 eV de energía de corte y una grilla de puntos  $k$  de  $(1 \times 1 \times 1)$  y  $(1 \times 11 \times 1)$ , para conglomerados y alambres, respectivamente, fueron suficientes para alcanzar la exactitud en la energía. La polarización de spin se ha tenido en cuenta en todos los cálculos para llevar a cabo el análisis de las propiedades magnéticas.

En el modelado se tuvo en cuenta una caja de simulación cúbica con tres átomos metálicos en su interior (de  $\text{Pd}_3$  y  $\text{Pt}_3$ , y sus combinaciones:  $\text{Pd}_2\text{Pt}$  y  $\text{PdPt}_2$ ), donde el tamaño dependió del tipo de nano-arreglo. Por un lado, los tres átomos se ubicaron de manera lineal a lo largo del eje  $y$  y simulando un alambre infinito (ver Fig. 4.1 (a)). Por otro lado, los tres átomos se ubicaron formando un triángulo en el centro de la caja de simulación sobre el plano  $xy$  (ver Fig. 4.1 (b)). En ambos casos, el vacío utilizado fue suficiente para evitar interacciones laterales entre los átomos. Todos los átomos metálicos se relajaron y el criterio de convergencia se alcanzó cuando la diferencia entre dos pasos electrónicos fue menor a 0.0001 eV.

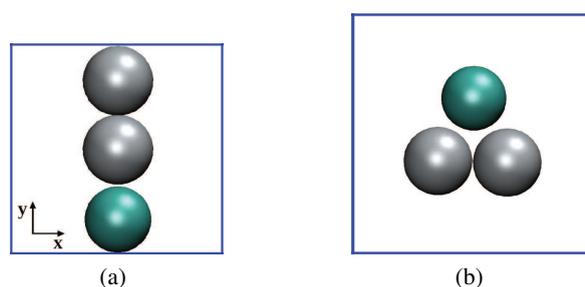


Figura 4.1: Caja de simulación utilizada para representar: (a) un alambre infinito (caja de  $8.11 \text{ \AA} \times 7.38 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$ ) y (b) un conglomerado aislado (caja de  $8.71 \text{ \AA} \times 7.54 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$ ). Como ejemplo se muestra el sistema compuesto por  $\text{PdPt}_2$ , donde las esferas cian y plateadas representan Pd y Pt, respectivamente.

En la Fig. 4.2 y Fig. 4.3 se muestran las combinaciones de los conglomerados y alambres estudiados en el presente capítulo.

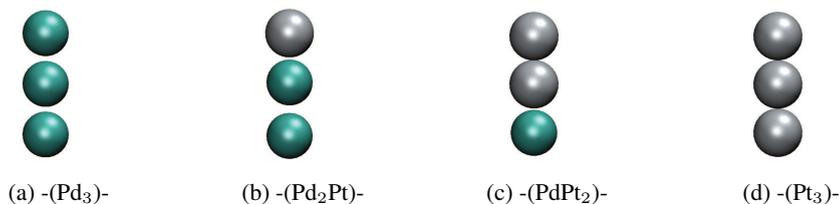


Figura 4.2: Vista superior de la unidad mínima de los alambres en fase gaseosa investigados. Las esferas plateadas y cian corresponden a átomos de Pt y Pd, respectivamente.



Figura 4.3: Vista superior de los conglomerados estudiados. Las esferas plateadas y cian corresponden a átomos de Pt y Pd, respectivamente.

## 4.2 Análisis energético y estructural

Inicialmente la energía de cohesión ( $E_{\text{coh}}$ ) fue calculada para todas las nanoestructuras en fase gaseosa según la Ec. 4.1:

$$E_{\text{coh}} = \frac{E_{\text{Pd}_m\text{Pt}_n} - mE_{\text{Pd}} - nE_{\text{Pt}}}{m + n} \quad (4.1)$$

donde  $E_{\text{Pd}_m\text{Pt}_n}$  corresponde a la energía absoluta del alambre/conglomerado en fase gaseosa,  $E_{\text{Pd}}/E_{\text{Pt}}$  energía absoluta del átomo aislado de Pd o Pt y  $m(n)$  cantidad de átomos de Pd(Pt) presentes en el nano-arreglo por celda unidad. Se ha sugerido que esta cantidad podría ser un parámetro para analizar la estabilidad de las diferentes nanoestructuras [142]. Como es bien sabido, la energía de cohesión está relacionada con la fuerza de enlace y depende de su entorno, es decir, de la naturaleza de los átomos enlazados y del número de coordinación (a mayor número de coordinación menor es la energía de cohesión y mayor es la estabilidad). En este sentido, en el material masivo el número de coordinación es más elevado que en la formación de con-

glomerados o alambres, donde el número de coordinación es igual a dos, por lo que en nanoescala se espera que dicha energía de cohesión sea mayor, es decir, menos estable que como material masivo [143, 144].

Previamente al análisis de los resultados, se hará una breve revisión bibliográfica [46, 123] sobre conglomerados de Pd y Pt planares, lineales y tridimensionales, donde se explica cómo se modifica la estabilidad, la electrónica y las propiedades magnéticas en función del tamaño y su disposición en el espacio. Para nanopartículas de Pd, Zhang *et al* [46] a partir del cálculo de la energía de cohesión demostraron que para conglomerados del mismo tamaño la estabilidad se incrementa de la siguiente forma: 1D (lineal) < 2D (planar) < 3D (tridimensional). En este sentido concluyeron que la estabilidad relativa dentro de un mismo tamaño y configuración de conglomerado, estará determinada por dos factores: el número de coordinación y la fuerza de enlace. Por otro lado, observaron que el momento magnético cambia oscilatoriamente con el tamaño del conglomerado, y además, para la configuración lineal, tiende a un valor límite de  $0.75 \mu_B/\text{átomo}$ .

Similarmente, los autores estudiaron nanopartículas de Pt [123], arribando a las siguientes conclusiones: la energía de cohesión para isómeros planares y tridimensionales fueron muy cercanas, contrario a lo que ocurre en Pd donde la configuración tridimensional es mucho más estable que el isómero planar. Debido a esta cercanía en la estabilidad, muchos isómeros de Pt son energéticamente posibles.

En este contexto, se espera que las nanoestructuras estudiadas en este trabajo de tesis sean estables y además, que algunas de ellas sean magnéticas. En la Tab. 4.1 y Tab. 4.2 se muestran los valores de energía de cohesión y las distancias interatómicas obtenidas luego de la relajación de los conglomerados y alambres. La menor energía de cohesión, por ende, la nanoestructura más estable, se obtuvo para Pt monometálico, tanto en la formación del conglomerado ( $-2.46$  eV) como de alambre infinito ( $-2.99$  eV), ambos valores están de acuerdo con trabajos teóricos reportados [29, 123, 128, 145]. Por otro lado, la mayor energía de cohesión (nanoestructuras menos estables) se obtuvo para Pd monometálico como conglomerado ( $-1.34$  eV) y como alambre infinito ( $-1.25$  eV), valores que también están en concordancia con trabajos previos [29, 46, 128, 145]. Ambos metales mantienen la tendencia como en el material masivo, donde las energías de cohesión correspondientes son:  $E_{\text{coh}}^{\text{Pd}} = -3.74$  eV >  $E_{\text{coh}}^{\text{Pt}} = -5.69$  eV [146]. Adicionalmente, se puede observar que los valores de energía de cohesión para las nanoestructuras puras son mayores que los valores de energía correspondientes al material masivo, lo cual está de acuerdo con lo mencionado previamente.

Sistema fase gaseosa		$E_{\text{coh}}$ (eV/átomo)	Distancia (Å)		
Tipo	Composición		Pd – Pd	Pd – Pt	Pt – Pt
Conglomerado	Pd <sub>3</sub>	-1.34	2.52		
Conglomerado	Pd <sub>2</sub> Pt	-1.79	2.61	2.47	
Conglomerado	PdPt <sub>2</sub>	-2.15		2.54	2.42
Conglomerado	Pt <sub>3</sub>	-2.46			2.49

Tabla 4.1: Energía de cohesión y distancias intermetálicas obtenidas de los conglomerados en fase gaseosa.

Sistema fase gaseosa		$E_{\text{coh}}$ (eV/átomo)	Distancia (Å)		
Tipo	Composición		Pd – Pd	Pd – Pt	Pt – Pt
Alambre	-(Pd <sub>3</sub> )-	-1.25	2.51		
Alambre	-(Pd <sub>2</sub> Pt)-	-1.75	2.65	2.44	
Alambre	-(PdPt <sub>2</sub> )-	-2.35		2.41	2.37
Alambre	-(Pt <sub>3</sub> )-	-2.99			2.39

Tabla 4.2: Energía de cohesión y distancias intermetálicas obtenidas de los alambres en fase gaseosa.

Según la disposición espacial de las nanoestructuras, el Pd tiene energía de cohesión similar cuando forma un conglomerado aislado o un alambre infinito. Mientras que, en Pt la diferencia es mayor ( $\Delta E_{\text{coh}} = 0.53$  eV/átomo) resultando ser más estable la conformación tipo alambre. Esto se podría explicar debido al mayor solapamiento entre los orbitales de enlace producto de la menor distancia (2.39 Å, ver Tab. 4.2) encontrada en esta nanoestructura comparada con el correspondiente valor (2.49 Å, ver Tab. 4.1) observado en el conglomerado [123].

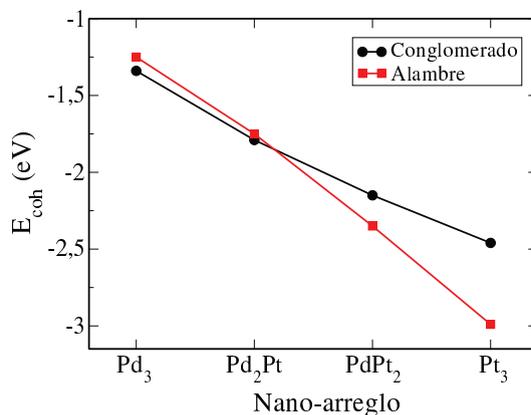


Figura 4.4: Variación de la energía de cohesión según la composición y la conformación.

Adicionalmente, en la Tab. 4.1 y en la Tab. 4.2 se reportan los valores de energías de cohesión calculados para las nanoestructuras bimetálicas. Los resultados muestran el siguiente orden:  $E_{\text{Pd}_2\text{Pt}}^{\text{alam}} = -1.75 > E_{\text{Pd}_2\text{Pt}}^{\text{cong}} = -1.79 > E_{\text{PdPt}_2}^{\text{cong}} = -2.15 > E_{\text{PdPt}_2}^{\text{alam}} = -2.35$ , todas las energías expresadas en eV/átomo. Para mayor claridad, la tendencia se puede observar en la Fig 4.4, donde la línea negra representa la conformación tipo conglomerado y la línea roja la conformación tipo alambre, según las diferentes composiciones. Como es de esperar, la fuerza del enlace aumenta a medida que disminuye la distancia entre los átomos y esto se alcanza cuando la proporción de Pt aumenta en la nanoestructura. Siguiendo en esta línea de razonamiento, para los nano-arreglos Pd<sub>2</sub>Pt, similarmente a la evidencia encontrada en Pd monometálico, no se detecta

diferencia significativa en las energías de cohesión ( $\Delta E_{\text{coh}} = 0.04$  eV/átomo). En cambio, para los nanoarreglos de composición PdPt<sub>2</sub>, la diferencia en energía es mayor ( $\Delta E_{\text{coh}} = 0.20$  eV/átomo) asemejándose al comportamiento de Pt monometálico (ver Fig. 4.4). En el último caso, al igual que en el alambre de Pt puro, las distancias Pt – Pt (2.37 Å) y Pd – Pt (2.41 Å), ver Tab. 4.2, son menores que en el conglomerado correspondiente (distancia Pt – Pt: 2.42 Å y distancia Pd – Pt: 2.54 Å), favoreciendo el solapamiento de los orbitales de enlace.

En la presente sección se ha estudiado la energética de las nanoestructuras en fase gaseosa y la influencia de la geometría y composición en la estabilidad. A continuación para complementar los estudios, el comportamiento fundamental de las estructuras será analizado desde el punto de vista magnético. De esta manera, conocer la tendencia del conjunto de propiedades mencionadas, aportará información valiosa para el diseño de materiales con potencial aplicación tecnológica.

### 4.3 Análisis de las propiedades magnéticas

Como es sabido la mayoría de los metales de transición no son magnéticos cuando se estudia su comportamiento como material masivo, sólo Co, Ni, Cr, Mn y Fe presentan propiedades magnéticas (ferromagnética o antiferromagnética) en dicha conformación [147, 148]. Sin embargo, se ha encontrado que este comportamiento se puede modificar cuando forman ciertos arreglos, tales como configuraciones unidimensionales [128, 146], monocapas [31], entre otros [46, 123], como consecuencia de la reducción del número de coordinación [149]. En este sentido, Pd y Pt como material masivo no presentan conducta magnética [46, 123, 150], no obstante, ciertos nano-arreglos puros y bimetálicos investigados en la presente tesis evidencian magnetización, resultando interesantes para su análisis.

Los valores de momento magnético obtenidos para todos los sistemas estudiados se muestran en la Tab. 4.3. Se observa que las nanoestructuras tipo conglomerado poseen un momento magnético de aproximadamente  $0.70 \mu_{\text{B}}/\text{átomo}$ . Particularmente, para el caso del conglomerado de Pd puro se obtuvo un valor de  $0.67 \mu_{\text{B}}/\text{átomo}$  y se observa concordancia con el trabajo analizado previamente ( $0.67 \mu_{\text{B}}/\text{átomo}$ ) [46]. Respecto al conglomerado de Pt puro, se ha obtenido un valor de momento magnético igual a  $0.69 \mu_{\text{B}}/\text{átomo}$ , conforme a lo obtenido por Santana *et al* ( $0.62 \mu_{\text{B}}/\text{átomo}$ ) [29]. Los sistemas mixtos mostraron en la conformación tipo conglomerado un valor de momento magnético similar a los casos mencionados anteriormente:  $0.66 \mu_{\text{B}}/\text{átomo}$  para las composiciones Pd<sub>2</sub>Pt y PdPt<sub>2</sub> (ver Tab. 4.3).

En relación a la conformación tipo alambre el Pd monometálico ha presentado un valor de momento magnético de  $0.76 \mu_{\text{B}}/\text{átomo}$  de acuerdo con lo obtenido en bibliografía ( $0.75 \mu_{\text{B}}/\text{átomo}$ ) [46]; mientras que para el caso del alambre de Pt monometálico no se evidenció magnetización [123, 150]. Contrario a lo que ocurre en la conformación tipo conglomerado, los alambres bimetálicos presentaron propiedades magnéticas desiguales: para el caso de -(Pd<sub>2</sub>Pt)- se obtuvo un valor de momento magnético igual a  $0.92$

$\mu_B/\text{átomo}$ , en cambio, la composición  $-(\text{PdPt}_2)-$  no ha presentado magnetización.

<b>Sistema fase gaseosa</b>		$\mu$ ( $\mu_B/\text{átomo}$ )
Tipo	Composición	
Conglomerado	$\text{Pd}_3$	0.67
Conglomerado	$\text{Pd}_2\text{Pt}$	0.66
Conglomerado	$\text{PdPt}_2$	0.66
Conglomerado	$\text{Pt}_3$	0.69
<b>Sistema fase gaseosa</b>		$\mu$ ( $\mu_B/\text{átomo}$ )
Tipo	Composición	
Alambre	$-(\text{Pd}_3)-$	0.76
Alambre	$-(\text{Pd}_2\text{Pt})-$	0.92
Alambre	$-(\text{PdPt}_2)-$	0.00
Alambre	$-(\text{Pt}_3)-$	0.00

Tabla 4.3: Momento magnético ( $\mu_B/\text{átomo}$ ) de las nanoestructuras estudiadas en fase gaseosa.

Las propiedades magnéticas de las nanoestructuras son sensibles a los pequeños cambios en la geometría, esto es, cambios en la disposición espacial, distorsiones, distancias intermetálicas, etc. [46, 123, 146, 151]. Existen en literatura numerosos trabajos teóricos que intentan explicar la magnetización y no magnetización de Pd y Pt en la formación de alambres [146, 151–153]. Una primera interpretación del magnetismo en Pd unidimensional desde la perspectiva atómica indica que a medida que disminuye la distancia entre los átomos de Pd, el aumento de la hibridación produce una desocupación parcial sobre la banda 4d debido a la transferencia  $d \rightarrow s$  (como se muestra en la Fig. 4.5). A partir de las reglas de Hund resulta razonable suponer que la polarización de spin también sea energéticamente favorable. Desde la perspectiva del material masivo, la reducción del número de átomos vecinos más cercanos en el alambre en comparación con el primero causa una localización de la banda 4d, y el ancho de la banda puede ser lo suficientemente pequeño como para que la ganancia en energía de intercambio debido a la polarización de spin sea mayor que el aumento en energía cinética. Dicha explicación esta de acuerdo con el trabajo de Delin *et al* [146], el cual sostiene que para una distancia aproximada de  $2.50 \text{ \AA}$ , el momento magnético es mayor que  $0.60 \mu_B/\text{átomo}$  para un alambre infinito. En este sentido, en el presente trabajo de tesis no se observaron cambios significativos al comparar las distancias interatómicas para cada configuración, para el conglomerado de  $\text{Pd}_3$  se encontró una distancia de  $2.52 \text{ \AA}$  y para el caso del alambre un valor de  $2.51 \text{ \AA}$  (ver Tab. 4.1 y Tab. 4.2, respectivamente), por lo tanto se espera que ambas estructuras presenten un comportamiento magnético similar ( $0.67 \mu_B/\text{átomo}$  en el conglomerado y  $0.76 \mu_B/\text{átomo}$  en el alambre).

En el caso de  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ , el comportamiento magnético está dominado por la interacción Pd – Pd. En este sentido, no se detecta variación significativa en las distancias Pd – Pd entre la conformación tipo conglomerado ( $2.61 \text{ \AA}$ , Tab. 4.1) y alambre ( $2.65 \text{ \AA}$ , Tab. 4.2), donde ambas distancias son mayores de  $2.50 \text{ \AA}$

y menores que  $2.80 \text{ \AA}$ , distancia a la que comienza disminuir el momento magnético en un alambre unidimensional de Pd [146]. Al igual que en Pd puro, la transferencia del estado  $d \rightarrow s$  se conserva, provocando la aparición del momento magnético en las nanoestructuras.

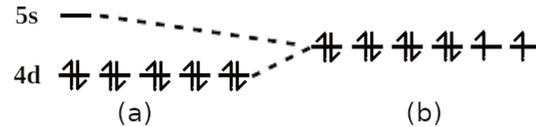


Figura 4.5: Diagrama de orbitales atómicos del Pd, (a) antes y (b) luego de hibridar.

Por otro lado, la conducta magnética en Pt monometálico es muy diferente. Delin *et al* [151], analizaron la magnetización de alambres metálicos 5d por medio de la observación de la estructura de banda y de la pérdida de carácter  $d$  de los orbitales alrededor del nivel de Fermi. En la Fig. 4.6 (a) (figura extraída del trabajo de Delin *et al* [151]) se muestra la estructura de banda para un alambre de Pt unidimensional no polarizado. Se puede observar que casi todas las bandas en las proximidades del nivel de Fermi tienen un carácter predominantemente  $d$ . De hecho, sólo hay dos bandas con carácter  $s$  que lo cruzan. Según el autor, si un borde de banda termina suficientemente cerca del nivel de Fermi, se puede esperar que se desarrolle un momento magnético. A partir de sus resultados observó que las bandas ( $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) en Pt unidimensional están completamente ocupadas y se desplazan a mayores energías cuando la distancia de enlace aumenta (ver Fig. 4.6 (b), el panel e) muestra la estructura de banda para una distancia de enlace de equilibrio, mientras que f) para una distancia de enlace superior). Adicionalmente, a mayor distancias de enlace, las bandas  $d_{z^2}$  y ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) se desplazan a energías más bajas. Como consecuencia, estos tres bordes de banda se degeneran cada vez más con el estiramiento del enlace, y se dividen alrededor del nivel de Fermi a una distancia interatómica de  $2.40 \text{ \AA}$ , causando un aumento rápido en el momento magnético. En este contexto, se puede asegurar que el comportamiento magnético nulo observado en el alambre de  $-(Pt_3)-$  se debe a la corta distancia de equilibrio ( $2.39 \text{ \AA}$ , ver Tab. 4.2). Contrariamente, en el conglomerado de  $Pt_3$  la distancia de equilibrio reportada es mayor ( $2.49 \text{ \AA}$ , ver Tab. 4.2) respecto del alambre unidimensional, por lo que se espera un comportamiento magnético ( $\mu = 0.67 \mu_B/\text{átomo}$ , ver Tab. 4.3).

Siguiendo este criterio, en el conglomerado mixto  $PdPt_2$  se obtuvo una distancia Pt – Pt de  $2.42 \text{ \AA}$ , por lo tanto se espera la aparición de magnetización ( $\mu = 0.66 \mu_B/\text{átomo}$ , ver Tab. 4.3), mientras que, para el caso del alambre correspondiente, la distancia encontrada es menor, de aproximadamente  $2.37 \text{ \AA}$  (Tab. 4.2), explicando la ausencia de magnetización.

En el presente capítulo se ha estudiado la geometría, energética y propiedades magnéticas de nanoestructuras mono y bimetalicas en fase gaseosa con el objetivo de contribuir al entendimiento básico de su comportamiento. Todas las nanoestructuras resultaron estables en fase gaseosa, ya que presentaron energías de

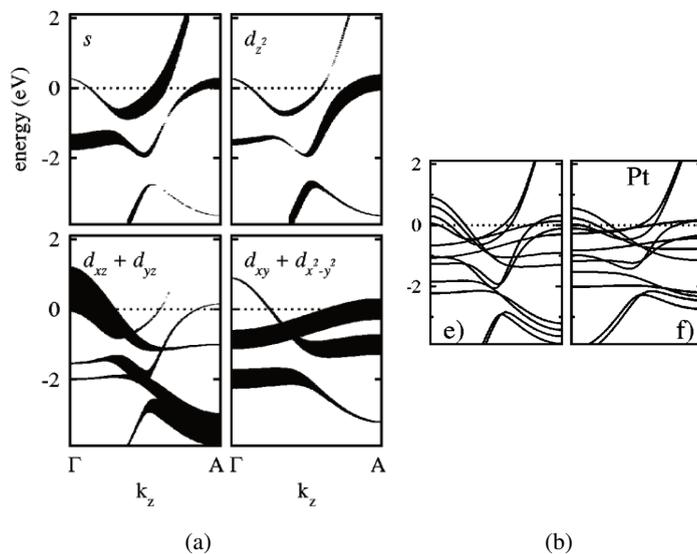


Figura 4.6: Figuras extraídas del trabajo de Delin *et al* [151]. Estructura de banda de alambres de Pt, a lo largo de la dirección del alambre, donde el nivel de Fermi está ubicado en el cero de energía. (a) Corresponde a un alambre no polarizado. (b) Alambre con distancias de enlace diferentes: de equilibrio (panel de la izquierda) y de aprox. 2.80 Å (panel de la derecha). El desdoblamiento de las bandas indica la división del spin por la presencia de propiedades magnéticas.

cohesión favorables. Además, se han observado cambios en las propiedades magnéticas de las nanoestructuras en función de la disposición en el espacio, dominada fundamentalmente por las distancias de enlace interatómicas. En el caso de los conglomerados, el momento magnético se mantuvo constante, es decir que, no varió significativamente por el cambio de la composición química, mientras que en los alambres solamente  $-(Pd_3)$ - y  $-(Pd_2Pt)$ - presentaron magnetización. Por último, como se mencionó precedentemente, en el presente trabajo de tesis se propone como material de electrodo nanoestructuras depositadas sobre una superficie de oro, cuyos resultados serán mostrados en el próximo capítulo.



## Nanoestructuras depositadas en Au(111)

En el campo de la electrocatálisis nanoestructuras metálicas depositadas sobre soportes metálicos están siendo estudiadas desde el punto de vista experimental [93, 94] y teórico [29, 33, 95], ya que presentan propiedades catalíticas interesantes. En este sentido, el objetivo del estudio teórico en catálisis y electrocatálisis, es comprender inicialmente las características del material puro (sin adsorbato) como su estabilidad, geometría, estructura electrónica, etc. y segundo, su reactividad química (mediante pruebas con adsorbatos y/o intermediarios de reacción). Dicho estudio básico permite tener una idea completa de los sistemas y contribuir al diseño de nuevos materiales con relevancia tecnológica e industrial. En este contexto, conglomerados y alambres de Pd y Pt depositados sobre un sustrato de Au(111), han sido propuestos como materiales de electrodo y prometen poseer una buena actividad electrocatalítica.

En el capítulo anterior se calculó la energía de cohesión para analizar la estabilidad de nanoestructuras en fase gaseosa (conglomerados y alambres) con diferente composición de Pd y/o Pt. Además, se analizaron las propiedades magnéticas, donde interesantemente se encontró una dependencia con la conformación y la composición, y la variación de las distancias intermetálicas respecto de las nanoestructuras puras. En el presente capítulo, se mostrarán los cálculos realizados para las mismas nanoestructuras depositadas sobre una superficie de Au(111). Se analizará la estabilidad mediante el cálculo de la energía de enlace y su dependencia con la geometría de la nanoestructura y la composición. Se intentará explicar la tendencia observada mediante el análisis de la redistribución de carga luego de la deposición y los valores de carga de Bader. Por último, se evaluará el efecto de tensión y químico del sustrato sobre los alambres mixtos depositados, mediante la realización de experimentos teóricos.

## 5.1 Análisis energético, estructural y electrónico

Inicialmente se estudió la estabilidad de las nanoestructuras adsorbidas sobre la superficie de Au(111), mediante el cálculo de la energía de enlace ( $E_{\text{enl}}$ ) según la Ec. 5.1:

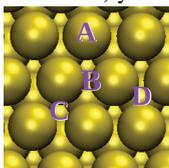
$$E_{\text{enl}} = \frac{[E_{\text{Nano/Au(111)}} - (E_{\text{Au(111)}} + E_{\text{Nano}})]}{n} \quad (5.1)$$

donde el primer término corresponde a la energía electrónica total del sistema soportado ( $E_{\text{Nano/Au(111)}}$ ), el segundo corresponde a la energía electrónica total de la superficie pura ( $E_{\text{Au(111)}}$ ) y el último es la energía electrónica total de la nanoestructura en fase gaseosa ( $E_{\text{Nano}}$ ). Finalmente,  $n$  es el número de átomos metálicos de la nanoestructura por celda unidad (en nuestro caso  $n = 3$ ). Un valor de energía de enlace negativo indica que la adsorción de la nanoestructura sobre la superficie de Au resulta favorable, mientras que, un valor positivo indica una inestabilidad energética en la nanoestructura depositada.

La superficie de Au(111) presenta diferentes sitios<sup>1</sup> para la disposición de las nanoestructuras investigadas, en el presente trabajo de tesis se ha optado por estudiar dos conformaciones estables según bibliografía [29, 30]. La **conformación 1**: ubica al centro de los conglomerados en un sitio *hollow - fcc* de la superficie de oro y los átomos metálicos o ad-metales en un sitio *hollow - hcp*, en cambio en la deposición de los alambres los átomos se ubican en sitio *hollow - hcp*. Ambas representaciones se muestran en la Fig. 5.1 (a) y (b), respectivamente. En la **conformación 2**: el centro de los conglomerados se posiciona sobre un sitio *top*, mientras que, los átomos de Pd y/o Pt se ubican sobre un sitio *hollow - fcc*; en el alambre los ad-metales se localizan sobre un sitio *hollow - fcc*. De la misma forma, dicha conformación se muestra en la Fig. 5.1 (c) y (d), respectivamente.

En la Tab. 5.1 se presentan los resultados correspondientes al estudio de estabilidad de todas las nanoestructuras ubicadas en las dos conformaciones descritas. De acuerdo con la tendencia encontrada, se observa un proceso de adsorción levemente más favorable sobre la **conformación 2**, siguiendo el crecimiento propio del cristal [154]. Esta conducta se ha observado en trabajos reportados previamente [29, 30, 46]. En consecuencia, nuestros estudios se llevarán a cabo considerando aquellas nanoestructuras que tienen sus átomos depositados en sitios *hollow - fcc* sobre la superficie de Au(111). Para completitud, en la Tab. 5.2 se resume la información geométrica de las nanoestructuras adsorbidas en la conformación más estable.

<sup>1</sup>Sitios de alta simetría presentes sobre una superficie de Au(111). A representa un sitio *top* (posición sobre un átomo de oro), B un sitio *bridge* (posición puente entre dos átomos de oro de la primera capa), C un sitio *hollow - fcc* (posición sobre el hueco octaédrico) y D un *hollow - hcp* (posición sobre el hueco tetraédrico).



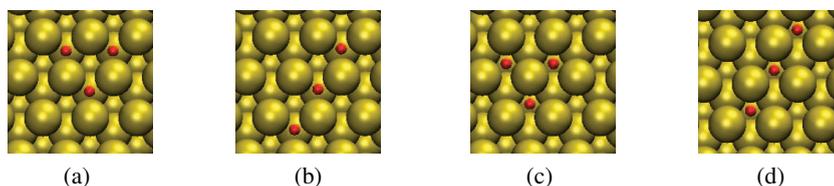


Figura 5.1: Vista superior de la superficie de Au(111). Los puntos en rojo representan la posición de los átomos metálicos. **Conformación 1:** (a) conglomerado, (b) alambre; **conformación 2:** (c) conglomerado, (d) alambre.

Sistema Nanoestructura/Au		$E_{\text{enl}}$ (eV/átomo)	
Tipo	Composición	Conformación 1	Conformación 2
Conglomerado	Pd <sub>3</sub>	-1.51	-1.60
Conglomerado	Pd <sub>2</sub> Pt	-1.47	-1.53
Conglomerado	PdPt <sub>2</sub>	-1.46	-1.58
Conglomerado	Pt <sub>3</sub>	-1.61	-1.67
Sistema Nanoestructura/Au		$E_{\text{enl}}$ (eV/átomo)	
Tipo	Composición	Conformación 1	Conformación 2
Alambre	Pd <sub>3</sub>	-1.63	-1.67
Alambre	Pd <sub>2</sub> Pt	-1.56	-1.60
Alambre	PdPt <sub>2</sub>	-1.34	-1.40
Alambre	Pt <sub>3</sub>	-1.12	-1.17

Tabla 5.1:  $E_{\text{enl}}$  de las nanoestructuras en las conformaciones 1 y 2.

Inicialmente, nuestro estudio se centró en el análisis de los conglomerados depositados sobre el sustrato oro. Aquí, una energía similar se pudo encontrar para los conglomerados con átomos de Pd ( $E_{\text{enl}}^{\text{Pd}_3} = -1.60$  eV/átomo [31, 46]  $\approx E_{\text{enl}}^{\text{Pd}_2\text{Pt}} = -1.53$  eV/átomo  $\approx E_{\text{enl}}^{\text{PdPt}_2} = -1.58$  eV/átomo), mientras que el conglomerado de Pt puro mostró una estabilidad levemente mayor ( $E_{\text{enl}}^{\text{Pt}_3} = -1.67$  eV/átomo) de acuerdo con [31]. Luego de la deposición, se observaron características geométricas similares en todas las nanoestructuras tipo conglomerado tales como un incremento sistemático en todas las distancias de enlace respecto de las correspondientes distancias en las nanoestructuras en fase gaseosa, exhibiendo una expansión de  $\approx 8\%$  (para claridad, ver la Tab. 4.1, donde se presentan las distancias interatómicas de los conglomerados en fase gaseosa). Además, se detectó una distancia promedio de adsorción entre la nanoestructura y el sustrato de aproximadamente  $2.72 \text{ \AA}$  en todos los casos, encontrándose una menor distancia para Pt – Au que para Pd – Au, como ejemplo se puede analizar el caso del conglomerado Pd<sub>2</sub>Pt, donde la distancia Pt – Au es  $2.70 \text{ \AA}$ , mientras que la correspondiente a Pd – Au es de  $2.75 \text{ \AA}$ ; tendencia que se mantiene para el resto de los sistemas investigados. De igual manera que en los conglomerados en fase gaseosa, las distancias

entre los átomos de Pd y/o Pt (según la composición) siguieron el orden correspondiente a la energía de cohesión ( $E_{\text{coh}}^{\text{Pd-Pd}} > E_{\text{coh}}^{\text{Pd-Pt}} > E_{\text{coh}}^{\text{Pt-Pt}}$ , se recuerda que a mayor  $E_{\text{coh}}$  la estabilidad disminuye), es decir que la menor distancia corresponde a enlaces Pt – Pt, mientras que la mayor distancia corresponde a dos Pd sucesivos. En enlaces bimetálicos, la distancia observada es intermedia a las anteriores. Siguiendo con el último ejemplo (conglomerado de Pd<sub>2</sub>Pt), la distancia Pd – Pd es 2.75 Å, mientras que la distancia Pd – Pt es de 2.65 Å (Tab. 5.2); por otro lado, para el conglomerado de composición PdPt<sub>2</sub>, la distancia Pd – Pt es de 2.66 Å (similar al caso anterior) y la distancia Pt – Pt es de 2.59 Å, una diferencia de aproximadamente 0.15 Å, respecto de la distancia Pd – Pd en el conglomerado de composición Pd<sub>2</sub>Pt.

Sistema Nanoestructura/Au		Distancia (Å)		
Tipo	Composición	Pd – Pd	Pd – Pt	Pt – Pt
Conglomerado	Pd <sub>3</sub>	2.73		
Conglomerado	Pd <sub>2</sub> Pt	2.75	2.65	
Conglomerado	PdPt <sub>2</sub>		2.66	2.59
Conglomerado	Pt <sub>3</sub>			2.62

Sistema Nanoestructura/Au		Distancia (Å)		
Tipo	Composición	Pd – Pd	Pd – Pt	Pt – Pt
Alambre	Pd <sub>3</sub>	2.91		
Alambre	Pd <sub>2</sub> Pt	3.21	2.77	
Alambre	PdPt <sub>2</sub>		3.02	2.70
Alambre	Pt <sub>3</sub>			2.91

Tabla 5.2: Distancias interatómica entre los metales (Pd y/o Pt) que forman las nanoestructuras estudiadas más estables.

El comportamiento de estas nanoestructuras puede ser racionalizado por el entendimiento de la naturaleza del enlace bimetálico entre los ad-metales (Pd, Pt) y el sustrato oro. Un modelo simple, propuesto por Rodriguez *et al* [155], explica la formación de enlaces de superficie metal – metal dependiendo del carácter donador o aceptor de las especies participantes. Los autores afirman que la fuerza del enlace bimetálico debe depender de tres factores: la energía de cohesión de los metales aislados, la estructura geométrica del sistema bajo estudio y el grado de ionicidad en el enlace. En principio, la formación de enlace de superficie metal – metal origina una ganancia en la densidad electrónica en el metal que contiene la mayor proporción de estados vacíos en su banda de valencia. Siguiendo con el trabajo [155], la dirección de transferencia de carga puede ser entendida según la mezcla de orbitales, donde la hibridación de los estados ocupados de un metal con estados desocupados de otro llevan a una disminución en la densidad electrónica del metal rico en electrones debido a la presencia de uno pobre en electrones.

Por lo tanto, en línea con este razonamiento y en concordancia con nuestros resultados, la fuerza del

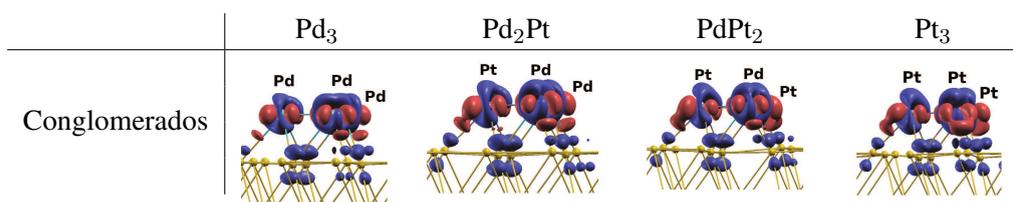


Tabla 5.3: Densidad de carga volumétrica ( $\Delta\rho$ ) de la interfase conglomerados – Au(111), con isovalor igual a 0.05  $\text{el}/\text{\AA}^3$ . Las zonas rojas y azules indican acumulación y reducción de carga, respectivamente.

enlace Pd – Au puede ser explicada por una transferencia de carga de Pd al sustrato, con estados parcialmente ocupados. Así, la formación del enlace es debida a una rehibridación del orbital de los átomos de Pd. El escenario contrario se presenta para el enlace Pt – Au donde el flujo de carga va desde los átomos de Au hacia los átomos de Pt. Este comportamiento es fácil de evidenciar por el correspondiente reordenamiento de la densidad de carga ( $\Delta\rho$ ) sobre la formación del enlace de la nanoestructura soportada, obtenida por sustracción de la densidad de carga de los sistemas no interactuantes, esto es, la superficie de Au(111) pura ( $\rho_{\text{Au}(111)}$ ) y la nanoestructura aislada ( $\rho_{\text{Nano}}$ ) ambos en sus posiciones fijas, a la densidad de carga de la correspondiente estructura obtenida luego de la optimización geométrica ( $\rho_{\text{Nano}/\text{Au}(111)}$ ) (Ec. 5.2).

$$\Delta\rho = \rho_{\text{Nano}/\text{Au}(111)} - [\rho_{\text{Au}(111)} + \rho_{\text{Nano}}] \quad (5.2)$$

En la Tab. 5.3 se muestran las densidades de carga volumétrica ( $\Delta\rho$ ) para cada conglomerado soportado. La principal redistribución de carga se observa en la región del enlace ad-metal/superficie, indicando la formación de un enlace covalente entre esas nanoestructuras y el sustrato. Para los conglomerados puros (Pd<sub>3</sub> y Pt<sub>3</sub>), una ligera acumulación de carga negativa es observada cerca de los átomos de Pt (zona roja) en comparación con los átomos de Pd (ver Tab. 5.3); de la misma manera, una reducción de densidad de carga negativa se encuentra en la proximidad de los átomos de Pd (zona azul) respecto de los átomos de Pt. Estos resultados fueron confirmados por el método Bader [156, 157], dando valores de carga de aproximadamente +0.10  $\text{el}/\text{nanoestructura}$  para Pd<sub>3</sub> y –0.12  $\text{el}/\text{nanoestructura}$  para Pt<sub>3</sub>.

Observando en detalle la variación en la composición de Pd y Pt presente en la nanoestructura se detecta que el cambio de un átomo de Pd por uno de Pt, en el conglomerado de Pd<sub>3</sub>, origina una desestabilización en el sistema de Pd<sub>2</sub>Pt ( $\Delta E_{\text{enl}} = 0.07$  eV). En este caso, si realizamos el análisis de carga de Bader por átomo de nanoestructura, se obtiene una carga de aproximadamente +0.08  $\text{el}/\text{átomo}$  en Pd y –0.14  $\text{el}/\text{átomo}$  sobre Pt, es decir que la presencia de Pt provoca una mayor deficiencia de carga negativa sobre los átomos de Pd, conduciendo a una menor interacción Pd – Au. Similarmente, cuando un átomo de Pt es reemplazado por uno de Pd en Pt<sub>3</sub>, también ocurre una disminución en la estabilidad, de –1.67 eV/átomo en Pt<sub>3</sub> a –1.58 eV/átomo en PdPt<sub>2</sub> (ver Tab. 5.2), debido a una menor interacción del tipo donador (Pd) – aceptor (Au) de

electrones. En este sistema, a partir del análisis de carga de Bader se observa una carga de aproximadamente  $+0.12$  lel/átomo de Pd y  $-0.07$  lel/átomo de Pt. En síntesis, en la deposición de conglomerados mixtos de Pd – Pt, la interacción entre estos metales es igual de importante que la interacción de estos metales con el sustrato, en consecuencia provoca una mayor redistribución de carga, reflejado en la desestabilización energética respecto de los conglomerados puros.

Seguidamente, el análisis de los valores de energía para los alambres soportados indican que su estabilidad decrece en el siguiente orden:  $E_{\text{enl}}^{\text{Pd}_3} = -1.67$  eV/átomo  $>$   $E_{\text{enl}}^{\text{Pd}_2\text{Pt}} = -1.60$  eV/átomo  $>$   $E_{\text{enl}}^{\text{PdPt}_2} = -1.40$  eV/átomo  $>$   $E_{\text{enl}}^{\text{Pt}_3} = -1.17$  eV/átomo (ver Tab. 5.1). Este orden, diferente al observado en conglomerados adsorbidos, indica que el comportamiento de las nanoestructuras puras y bimetálicas sobre oro dependen del arreglo geométrico que se deposita. En este sentido, la diferencia más notable en estabilidad es entre el alambre de Pt puro ( $-1.17$  eV/átomo) y el conglomerado de Pt ( $-1.67$  eV/átomo). Una combinación de efectos podrían conducir a este comportamiento. Por un lado, una gran concentración de carga electrónica en los átomos de Pt que forman el alambre comparado con el conglomerado (el análisis de carga de bader muestra que  $-0.04$  lel/átomo es transferida a un átomo de Pt en el conglomerado, mientras que,  $-0.10$  lel/átomo es transferida a un átomo de Pt en el alambre) sumado a la mayor localización de estados podría llevar a una mayor inestabilidad. Así mismo, este comportamiento se puede asociar al resto de los alambres que poseen Pt ( $\text{Pd}_2\text{Pt}$  y  $\text{PdPt}_2$ ). En ambos casos, una mejora en la estabilidad se observa a medida que disminuye la proporción de Pt presente.

En la Tab. 5.4 se muestran las diferencias de densidad de carga para los alambres soportados. Se pueden notar interacciones más localizadas entre los alambres y el sustrato de oro, respecto de los conglomerados. Nuevamente, la redistribución de carga muestra una mayor acumulación de electrones cerca de los átomos de Pt (zona roja), indicando un enlace covalente polarizado entre Pt y Au. Para el enlace Pd – Au, el reordenamiento de carga se encuentra igualmente distribuido que en un conglomerado de Pd puro depositado, es decir, la carga electrónica fluye de Pd a Au, en concordancia con el carácter donador – aceptor de electrones descrito anteriormente [155]. Se ha detectado una disminución de carga (zona azul) cerca del átomo de Pd, generando una densidad de carga positiva, lo cual se confirma por el análisis de carga de Bader. En este aspecto, para el alambre de  $\text{Pd}_3$  dicho análisis muestra una disminución de carga electrónica de  $+0.10$  lel/nanoestructura, igual a la observada sobre en conglomerado de  $\text{Pd}_3$ , explicando la diferencia poco significativa en la  $E_{\text{enl}}$  ( $\Delta E_{\text{enl}} = 0.12$  eV).

Desde el punto de vista geométrico, los alambres soportados sobre Au(111) muestran un comportamiento diferente comparado con los conglomerados. Luego de la adsorción, una modificación estructural de los alambres bimetálicos ( $\text{Pd}_2\text{Pt}$  y  $\text{PdPt}_2$ ) ha sido detectada debido a la existencia de interacciones químicas y geométricas entre los metales de los alambres y el sustrato. Así, para el caso de  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ , se encontró la formación de un trímero Pd–Pt–Pd (ver Fig. 5.2 (a)), con distancias de enlace de  $2.77$  Å para Pd – Pt y  $3.21$  Å para Pd – Pd (Tab. 5.2). De la misma manera, la formación de un dímero Pt–Pt (ver Fig. 5.2 (b)) se

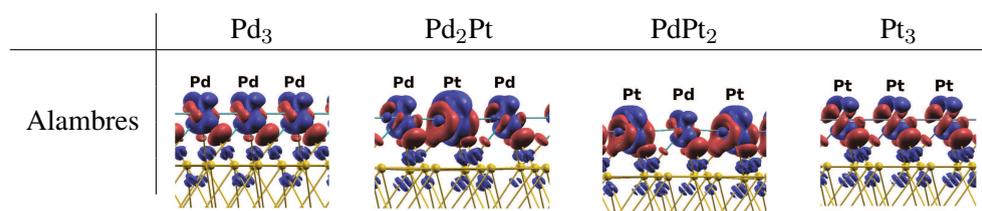


Tabla 5.4: Densidad de carga volumétrica ( $\Delta\rho$ ) de la interfase alambres – Au(111), con isovalor igual a 0.05  $le/\text{\AA}^3$ . Las zonas rojas y azules indican acumulación y reducción de carga, respectivamente.

ha observado cuando se adsorbe un alambre de PdPt<sub>2</sub>, con distancias de enlace Pd – Pt de 3.02 Å y 2.70 Å para Pt – Pt (Tab. 5.2), sugiriendo que el Pd podría estar actuando con carácter de átomo aislado adsorbido o ad-metal (análisis realizado en el próximo párrafo). A pesar de que la formación de dímeros y trímeros ha sido observada en fase gaseosa, cuando son depositados sobre un sustrato como oro, el efecto es más importante, y una expansión de aproximadamente 20 % es registrada (ver Tab. 4.2 y Tab. 5.2). Al igual que en los conglomerados, las distancias son coherentes con la tendencia que se observa en las energías de cohesión. Las mayores distancias que se registran corresponden a Pd – Pd, y las menores distancias para Pt – Pt. En el caso de los alambres mixtos, las distancias Pd – Pt son intermedias a las anteriores (Tab. 5.2).

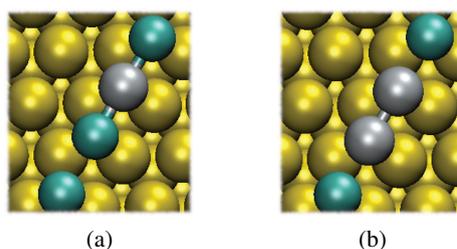


Figura 5.2: Vista superior de una superficie de Au(111) con alambres mixtos depositados. Las esferas amarillas representan átomos de Au, mientras que las esferas cian y plateadas representan Pd y Pt, respectivamente. (a) Alambre de PdPt<sub>2</sub>, donde se detecta la formación de trímeros Pd–Pt–Pd; (b) alambre de PdPt<sub>2</sub>, donde se detecta la formación de dímeros Pt–Pt.

Por medio del análisis de los perfiles de densidad de estados se estudió el comportamiento de Pd cuando forma parte del alambre PdPt<sub>2</sub>, donde la discusión estaba centralizada en la posibilidad de que Pd se comporte como un átomo adsorbido. Para estudiar esta conducta, se calculó el perfil de densidad de estados proyectada (PDOS) de la banda d de un átomo de Pd adsorbido sobre la superficie de Au(111), y se lo comparó con los perfiles de PDOS de la banda d de Pd cuando forma parte de los alambres mixtos (Pd<sub>2</sub>Pt y PdPt<sub>2</sub>) (ver Fig. 5.3). Como es de esperar, el perfil de densidad de estados del átomo de Pd sobre oro está localizado en un intervalo de energía de –1.5 eV a –0.5 eV (perfil azul en la Fig. 5.3) por la menor

coordinación. En el perfil de PDOS del Pd en el alambre de PdPt<sub>2</sub> la banda d está levemente más localizada (curva negra) que la PDOS del Pd en el alambre Pd<sub>2</sub>Pt (curva roja), de manera que tiende a asemejarse sutilmente al comportamiento del átomo de Pd adsorbido (curva azul).

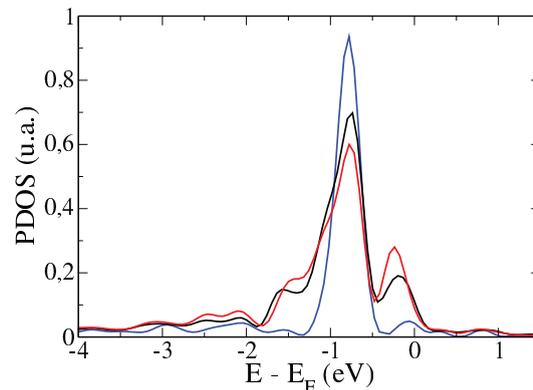


Figura 5.3: Densidad de estados proyectadas de la banda d de Pd en la formación de diferentes sistemas: el perfil azul corresponde a la PDOS de un átomo Pd adsorbido sobre Au(111), mientras que los perfiles rojo y negro representan la PDOS de Pd en la formación de los alambres mixtos Pd<sub>2</sub>Pt y PdPt<sub>2</sub>, respectivamente.

Resulta interesante mencionar que el análisis de la estructura electrónica es de gran utilidad en el diseño de materiales, comprenderla significa que se puede modificar para fines específicos. A partir de su estudio se puede explicar y predecir comportamientos en sistemas de interés. La DOS para la banda d de los metales varía de metal en metal y a su vez ésta puede verse modificada por varios factores físicos como efectos de ligando y geométricos [158]. En la Fig. 5.4 se muestran de manera comparativa los perfiles de densidad de estados proyectada sobre la banda d de los metales que componen las diferentes nanoestructuras depositadas. Se puede observar que los perfiles de densidad de estados proyectada de los alambres sobre oro, muestran una mayor localización respecto de los perfiles de los conglomerados. Esta pequeña diferencia provoca comportamientos diferentes a nivel energético, y se espera que posean reactividad distinta ante, por ejemplo, la adsorción de H (como se analizará en el Cap. 6). Por último, como se ve reflejado en los perfiles de PDOS de la banda d de los metales, algunos sistemas resultaron magnéticos (conglomerados de composición Pd<sub>2</sub>Pt, PdPt<sub>2</sub> y Pt<sub>3</sub>), el análisis de dicho comportamiento se encuentra fuera del alcance del presente trabajo de tesis.

## 5.2 Sistemas artificiales

Es sabido que cambios en la reactividad de los materiales son demasiado complejos para ser explicados solamente por modificaciones de reorganizaciones geométricas [159]. Interacciones químicas específicas

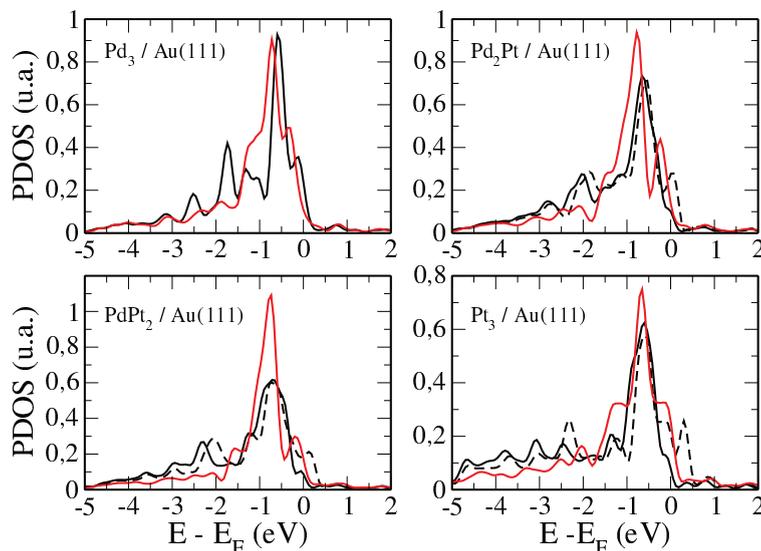


Figura 5.4: Densidad de estados proyectadas de la banda d de las nanoestructuras puras y bimetalicas estudiadas depositadas sobre Au(111). El perfil rojo corresponde a la conformación tipo alambre, mientras que el perfil negro corresponde a la conformación tipo conglomerado (línea completa indica spin up y línea cortada indica spin down)

entre el sustrato metálico y las nanoestructuras juegan un rol preponderante [160]. En busca de una mejor comprensión de la influencia de los efectos de tensión y químicos en los cambios de reactividad de los materiales, se llevaron a cabo experimentos teóricos para desacoplar estos dos efectos e investigarlos separadamente. Específicamente, se han evaluado los alambres mixtos ( $\text{Pd}_2\text{Pt}$  y  $\text{PdPt}_2$ ) debido a que mostraron configuraciones estructurales especiales, esto es la formación de dímeros y trímeros, en fase gaseosa y depositados sobre oro. Como se ha estudiado en la sección anterior, este efecto es más importante luego de la deposición, donde se evidenció una expansión de aprox. 20 % (ver Tab. 4.2 y Tab. 5.2). *Ergo*, la pregunta que surge es: ¿qué ocurre cuando el Au se comporta como Pd o Pt y cuando el Pd o Pt se comportan como Au?

En este contexto, sistemas virtuales han sido modelados de acuerdo al procedimiento discutido en la literatura [160, 161]. Inicialmente, para ambos alambres mixtos depositados sobre Au(111), se ha reemplazado el sustrato oro por Pd y Pt, manteniendo la constante de red del Au(111). Luego, para los mismos sistemas, se ha modificado la constante de red del Au(111), por la de Pd(111) y Pt(111), pero manteniendo la naturaleza del sustrato (oro). El orden creciente de las respectivas constantes de red es el siguiente:  $a_0^{\text{Pd}} = 3.95 \text{ \AA} \approx a_0^{\text{Pt}} = 3.96 \text{ \AA} < a_0^{\text{Au}} = 4.16 \text{ \AA}$ . En todos los cálculos realizados para dichos sistemas artificiales, el sustrato se mantuvo fijo y solamente se relajó la nanoestructura depositada. Obviamente, estos sistemas no son reales pero su comportamiento electrónico permite distinguir entre efectos de tensión y el rol desempeñado por las interacciones químicas por la presencia del sustrato. En este sentido, los efectos

de tensión se evidencian con el cambio de la constante de red, sin variar la naturaleza del sustrato, mientras que los efectos químicos o de interacción, se evalúan con el parámetro de red fijo, modificando el metal que forma el sustrato. Adicionalmente, como referencia, se ha estudiado la deposición de los alambres mixtos sobre las superficies de Pd(111) y Pt(111), con sus respectivas constantes de red (sistemas reales). Para el cálculo de la energía de enlace de los alambres mixtos sobre los sustratos correspondientes se ha utilizado la Ec. 5.1, descripta anteriormente.

En la Tab. 5.5 y Tab. 5.6 se presentan los valores de  $E_{\text{enl}}$  luego de la deposición de los alambres Pd<sub>2</sub>Pt y PdPt<sub>2</sub>, respectivamente, sobre superficies reales y artificiales. Inicialmente, se puede observar que ambos alambres se depositan sobre las superficies de Pd(111) y Pt(111) con mayor energía que sobre Au(111). En el caso del alambre de Pd<sub>2</sub>Pt la  $E_{\text{enl}}$  sobre Pd(111) es  $-1.99$  eV/átomo y sobre Pt(111) es igual a  $-2.23$  eV/átomo, mientras que sobre Au(111) la  $E_{\text{enl}}$  es  $-1.60$  eV/átomo (ver Tab. 5.5). Para el alambre PdPt<sub>2</sub> la diferencia entre las energías es levemente más importante: la  $E_{\text{enl}}$  sobre la superficie de Pd y Pt resultó ser igual a  $-1.89$  eV/átomo y  $-2.12$  eV/átomo, respectivamente, mientras que sobre Au(111) la  $E_{\text{enl}}$  es  $-1.40$  eV/átomo (ver Tab. 5.6).

Sistemas reales		$E_{\text{enl}}$ (eV/átomo)
Sustrato	$a_0$ (Å)	
Pd	3.95	-1.99
Pt	3.96	-2.23
Au	4.16	-1.60
Sistemas artificiales		$E_{\text{enl}}$ (eV/átomo)
Sustrato	$a_0$ (Å)	
Au	3.95	-1.49
Au	3.96	-1.49
Pd	4.16	-2.00
Pt	4.16	-2.30

Tabla 5.5: Energía de enlace ( $E_{\text{enl}}$ ) obtenida para el alambre Pd<sub>2</sub>Pt sobre superficies reales y artificiales.

Como es bien sabido las superficies de Pd(111) y Pt(111) son más reactivas que la de Au(111), por lo tanto la tendencia energética obtenida es la esperada. Este comportamiento se explica por el análisis de la densidad de estados de la banda d de las superficies puras [130] y su posición respecto del nivel de Fermi. En la Fig. 5.5 se muestran los perfiles de DOS de la banda d para las tres superficies (sin los alambres depositados) y se observa que para Pd (línea cortada negra en el gráfico de la izquierda) y Pt (línea cortada roja en el gráfico del centro) los perfiles están sobre el nivel de Fermi, lo que indica una mejor reactividad, mientras que el perfil de DOS de Au (línea cortada azul en el gráfico de la derecha) se posiciona a menores energías. Adicionalmente, en la misma figura se comparan las propiedades electrónicas de las superficies

<b>Sistemas reales</b>		<b><math>E_{\text{enl}}</math> (eV/átomo)</b>
Sustrato	$a_0$ (Å)	
Pd	3.95	-1.89
Pt	3.96	-2.12
Au	4.16	-1.40
<b>Sistemas artificiales</b>		<b><math>E_{\text{enl}}</math> (eV/átomo)</b>
Sustrato	$a_0$ (Å)	
Au	3.95	-1.30
Au	3.96	-1.31
Pd	4.16	-1.90
Pt	4.16	-2.18

Tabla 5.6: Energía de enlace ( $E_{\text{enl}}$ ) obtenida para el alambre PdPt<sub>2</sub> sobre superficies reales y artificiales.

artificiales para cada tipo de sustrato utilizado (Pd, Pt y Au) con la de las superficies reales. En este sentido, se espera una diferencia en la distribución de los estados electrónicos en los sistemas virtuales debido al cambio del parámetro de red. En el panel de la izquierda se muestra la banda d del Pd con la estructura geométrica del Au ( $a_0^{\text{Au}}$ ) (línea completa magenta) que comparada con la banda d del Pd con  $a_0^{\text{Pd}}$  (línea cortada negra) resulta ser más localizada. Este cambio en las propiedades electrónicas mejora la reactividad de la estructura, evidenciando valores de  $E_{\text{enl}}$  levemente más negativos que sobre Pd(111) con su constante de red característica. La  $E_{\text{enl}}$  obtenida para el sistema artificial de Pd es igual a  $-2.00$  eV/átomo y  $-1.90$  eV/átomo para alambre de Pd<sub>2</sub>Pt y PdPt<sub>2</sub>, respectivamente (ver Tab. 5.5 y Tab. 5.6).

La misma tendencia, tanto en el perfil de DOS como en los valores de energía de enlace de los alambres depositados, es observada en el sistema artificial de Pt. En el panel del centro de la Fig. 5.5 se muestra la comparación de la banda d de la superficie real de Pt (perfil rojo discontinuo) con la de Pt con  $a_0^{\text{Au}}$  (perfil completo burdeos). El perfil de la banda d de la superficie artificial esta más localizado que la banda d de la superficie real, provocando una mayor reactividad en el primer sistema. Los respectivos valores de energía de enlace de los alambres Pd<sub>2</sub>Pt y PdPt<sub>2</sub> sobre Pt con  $a_0^{\text{Au}}$  son  $-2.30$  eV/átomo y  $-2.18$  eV/átomo, ambos levemente más negativos que los correspondientes valores de  $E_{\text{enl}}$  sobre Pt con  $a_0^{\text{Pt}}$  (ver Tab. 5.5 y Tab. 5.6).

Por último, en la Fig. 5.5 panel de la derecha, se muestra el perfil de banda d de la superficie del sistema real, Au con  $a_0^{\text{Au}}$ , y del sistema artificial Au con  $a_0^{\text{Pt}}$ . No se ha observado una diferencia significativa entre los perfiles de los sistemas artificiales (Au con  $a_0^{\text{Pd}}$  y  $a_0^{\text{Pt}}$ ), por lo que se presenta el perfil de DOS de un sistema. Contrario a lo que ocurre en los sistemas de Pd y Pt descritos anteriormente, se observa que las bandas d de las superficies artificiales (perfil completo violeta) se ensanchan y se desplazan a menores energías en comparación con el sistema real (perfil azul discontinuo). El efecto de la constante de red se detecta claramente. En este caso, la  $a_0^{\text{Pd}}$  y la  $a_0^{\text{Pt}}$  son menores que la  $a_0^{\text{Au}}$  y, obviamente, el número de

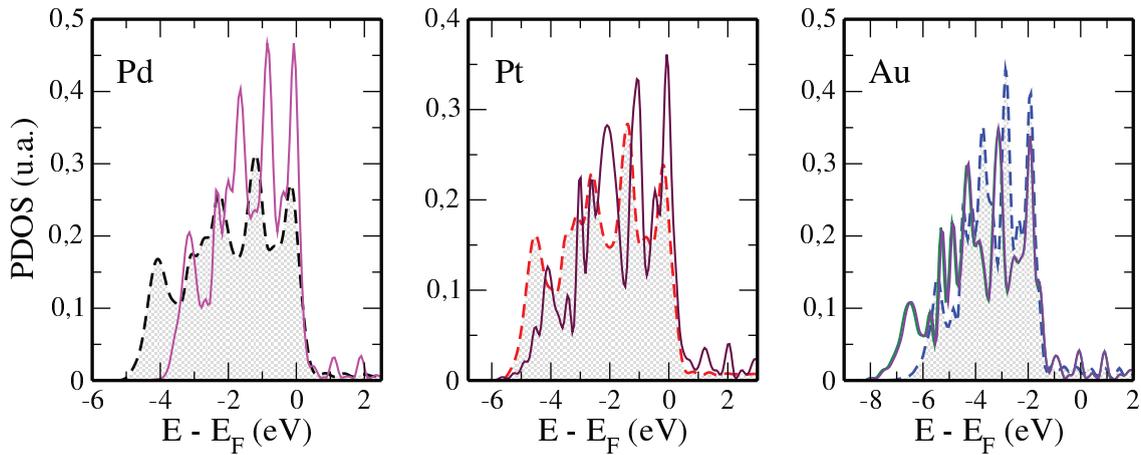


Figura 5.5: Densidad de estados proyectadas de la banda d para los sistemas reales y artificiales estudiados. Panel de la izquierda: perfil negro discontinuo: Pd con  $a_0^{\text{Pd}}$  y perfil completo magenta: Pd con  $a_0^{\text{Au}}$ . Panel del centro: perfil rojo discontinuo: Pt con  $a_0^{\text{Pt}}$  y perfil completo burdeos: Pt con  $a_0^{\text{Au}}$ . Panel de la derecha: perfil azul discontinuo: Au con  $a_0^{\text{Au}}$  y perfil completo violeta: Au con  $a_0^{\text{Pt}}$ .

electrones de oro se mantiene constante. De esta manera, cuando el parámetro de red decrece se incrementa la deslocalización de los orbitales, produciendo la extensión de la banda d a menores energías. La deposición de los alambres mixtos sobre los sistemas artificiales resultó ser menos estable que sobre el sistema real, lo que está de acuerdo con el cambio observado en la estructura electrónica. Los valores correspondientes de energía de enlace para el alambre  $\text{Pd}_2\text{Pt}$  sobre el sistema Au con  $a_0^{\text{Pd}}$  y  $a_0^{\text{Pt}}$  son iguales a  $-1.49$  eV/átomo, mientras que sobre el sistema real de Au la  $E_{\text{enl}}$  es  $-1.60$  eV/átomo. De la misma forma, los valores de energía de enlace para la deposición del alambre  $\text{PdPt}_2$  sobre los sistemas artificiales son aprox.  $-1.30$  eV/átomo, mientras que sobre el sistema real es igual a  $-1.40$  eV/átomo (Tab. 5.5 y Tab. 5.6).

El análisis de la estructura electrónica y los valores de energía presentados hasta el momento evidencian la existencia de efectos estructurales y químicos en la deposición de los alambres mixtos. Un punto interesante a estudiar es el comportamiento de dichos efectos sobre las configuraciones estructurales especiales, es decir, la formación de dímeros y trímeros tal como se ejemplifica en la Fig. 5.2. En este sentido, para comprobar su formación en los diferentes sistemas estudiados se han medido las distancias intermetálicas entre aquellos metales que forman los nano-arreglos. A partir de dicha medición se pudo corroborar que para el caso del alambre  $\text{Pd}_2\text{Pt}$  se han formado trímeros de Pd–Pt–Pd sobre todas las superficies (sistemas reales y artificiales), debido a que mostraron valores de distancia Pd – Pt menor que la distancia Pd – Pd (ver Tab. 5.7). Como ejemplo se puede mencionar el sistema real del sustrato Pd, donde la distancia Pd – Pt fue  $2.71$  Å, mientras que la distancia Pd – Pd fue  $2.97$  Å. Para el caso del alambre  $\text{PdPt}_2$  se ha detectado la formación de dímeros Pt–Pt tanto en los sistemas reales como artificiales, dado que las distancias Pt – Pt

siempre fueron menores que las distancias Pd – Pt (ver Tab. 5.8). Observando el mismo sistema ejemplificado anteriormente (sustrato Pd con  $a_0^{\text{Pd}}$ ) la distancia Pt – Pt medida fue de 2.66 Å, mientras que la distancia Pd – Pt fue igual a 2.86 Å. Adicionalmente, para cuantificar la distorsión que producen las diferentes superficies estudiadas en los alambres mixtos se ha calculado el  $\Delta\text{Dist}$ , el cual se muestra en la Tab. 5.7 y Tab. 5.8. Dicho valor representa la diferencia entre las distancias intermetálicas correspondientes de los alambres luego de la deposición y en fase gaseosa (por ejemplo, la distancia Pd – Pt en el alambre Pd<sub>2</sub>Pt cuando se deposita sobre Pd con  $a_0^{\text{Pd}}$  es 2.71 Å y la misma distancia del alambre en fase gaseosa es 2.44 Å, por lo cual el  $\Delta\text{Dist}$  es igual a 0.27 Å). Resulta útil notar que en el caso de Pd<sub>2</sub>Pt, donde se evidencia la formación de trímeros Pd-Pt-Pd (ver Fig. 5.2 (a)), la comparación de los  $\Delta\text{Dist}$  Pd – Pd entre sistemas define sobre cuál la distorsión será más importante (a mayor  $\Delta\text{Dist}$  Pd – Pd, mayor distorsión). Se espera que el  $\Delta\text{Dist}$  Pd – Pt no se modifique significativamente de un sistema a otro. De la misma forma, en el caso del alambre PdPt<sub>2</sub>, donde se evidencia la formación de dímeros Pt–Pt (ver Fig. 5.2 (b)), la distorsión será mayor sobre aquellos sistemas que presentan un valor de  $\Delta\text{Dist}$  Pd – Pt mayor. Sobre dicho alambre no se espera una diferencia significativa entre los  $\Delta\text{Dist}$  Pt – Pt.

Finalmente, se ha calculado la distribución de los estados electrónicos de los alambres mixtos luego de la deposición sobre las superficies reales y artificiales, con el objetivo de detectar en qué medida las distorsiones observadas debido a efectos de tensión y químicos influyen en la estructura electrónica (Fig. 5.6 y Fig. 5.7).

Sistemas reales		Distancia (Å)		$\Delta\text{Dist}$ (Å)	
Sustrato	$a_0$ (Å)	Pd – Pd	Pd – Pt	Pd – Pd	Pd – Pt
Pd	3.95	2.97	2.71	0.32	0.27
Pt	3.96	2.92	2.74	0.27	0.30
Au	4.16	3.21	2.77	0.56	0.33
Sistemas artificiales		Distancia (Å)		$\Delta\text{Dist}$ (Å)	
Sustrato	$a_0$ (Å)	Pd – Pd	Pd – Pt	Pd – Pd	Pd – Pt
Au	3.95	2.88	2.75	0.23	0.31
Au	3.96	2.89	2.76	0.24	0.32
Pd	4.16	3.17	2.79	0.52	0.35
Pt	4.16	3.05	2.85	0.40	0.41

Tabla 5.7: Parámetros estructurales obtenidos para el alambre Pd<sub>2</sub>Pt. El  $\Delta\text{Dist}$  representa la diferencia en la distancia Pd – Pd y Pd – Pt, con las correspondientes distancias en fase gaseosa: Pd – Pd = 2.65 Å, Pd – Pt = 2.44 Å (ver Tab.4.2).

En el alambre de Pd<sub>2</sub>Pt luego de la deposición sobre el sustrato Pd con  $a_0^{\text{Pd}}$  (sistema real) y  $a_0^{\text{Au}}$  (sistema artificial), se evidencia un  $\Delta\text{Dist}$  Pd – Pd mayor en el caso del sistema artificial ( $\Delta\text{Dist} = 0.52$  Å) frente al sistema real ( $\Delta\text{Dist} = 0.32$  Å), como se puede observar en la Tab. 5.7, indicando una mayor distorsión. El

Sistemas reales		Distancia (Å)		$\Delta$ Dist (Å)	
Sustrato	$a_0$ (Å)	Pt – Pt	Pd – Pt	Pt – Pt	Pd – Pt
Pd	3.95	2.66	2.86	0.29	0.45
Pt	3.96	2.70	2.85	0.33	0.44
Au	4.16	2.70	3.02	0.33	0.61
Sistemas artificiales		Distancia (Å)		$\Delta$ Dist (Å)	
Sustrato	$a_0$ (Å)	Pt – Pt	Pd – Pt	Pt – Pt	Pd – Pt
Au	3.95	2.71	2.83	0.34	0.42
Au	3.96	2.72	2.84	0.35	0.43
Pd	4.16	2.74	3.00	0.37	0.59
Pt	4.16	2.78	2.98	0.41	0.57

Tabla 5.8: Parámetros estructurales obtenidos para el alambre PdPt<sub>2</sub>. El  $\Delta$ Dist representa la diferencia en la distancia Pt – Pt y Pd – Pt, con las correspondientes distancias en fase gaseosa: Pt – Pt = **2.37 Å**, Pd – Pt = **2.41 Å** (ver Tab.4.2).

$\Delta$ Dist Pd – Pt en ambos casos fue comparable,  $\Delta$ Dist igual a 0.35 Å sobre el sistema real y  $\Delta$ Dist igual a 0.27 Å sobre el sistema artificial. De la misma manera, el alambre de PdPt<sub>2</sub> presenta un  $\Delta$ Dist Pd – Pt mayor luego de la deposición sobre el sistema artificial ( $\Delta$ Dist = 0.59 Å) que sobre el sistema real ( $\Delta$ Dist = 0.45 Å), mientras que el  $\Delta$ Dist Pt – Pt fue menos significativo,  $\Delta$ Dist igual a 0.37 Å sobre el sistema Pd con  $a_0^{\text{Pd}}$  y  $\Delta$ Dist igual a 0.29 Å sobre el sistema Pd con  $a_0^{\text{Au}}$  (ver Tab. 5.8). En ambos alambres se detecta que la variación del parámetro de red en la superficie de Pd, provoca una mayor distorsión sobre ambos alambres a medida aumenta  $a_0$ . Además, si se observa la variación de la estructura electrónica para los alambres mixtos sobre el sustrato Pd (panel de la izquierda en la Fig. 5.6 y Fig. 5.7) se evidencia una localización poco significativa de la banda d cuando aumenta el parámetro de red en los sistemas artificiales (perfil completo magenta) respecto del perfil de densidad de estados de la banda d de los alambres depositados sobre Pd con la  $a_0^{\text{Pd}}$  (perfil negro discontinuo). A partir de estos resultados se puede concluir que a pesar de que el aumento en el parámetro de red sobre un sustrato como Pd produce cambios estructurales importantes en los nano-arreglos, no modifica significativamente la estructura electrónica, indicando que el efecto geométrico no va a producir cambios significativos en la reactividad del alambre.

La tendencia observada en Pd (sistema real y artificial), tanto a nivel estructural como electrónico, se detecta en Pt como sustrato. En este sentido, cuando se deposita un alambre de Pd<sub>2</sub>Pt sobre Pt con  $a_0^{\text{Au}}$  el  $\Delta$ Dist Pd – Pd es 0.40 Å, mientras que el  $\Delta$ Dist Pd – Pd sobre Pt con  $a_0^{\text{Pt}}$  es 0.27 Å (ver Tab. 5.7), lo que indica una mayor distorsión cuando la constante de red aumenta. De la misma manera, el alambre de PdPt<sub>2</sub> presenta un  $\Delta$ Dist Pd – Pt mayor luego de la deposición sobre el sistema artificial ( $\Delta$ Dist = 0.57 Å) que sobre el sistema real ( $\Delta$ Dist = 0.44 Å), mientras que el  $\Delta$ Dist Pt – Pt fue poco significativo ( $\Delta$ Dist igual a 0.41 Å y 0.33 Å, respectivamente). En el caso de los perfiles de DOS para los sistemas

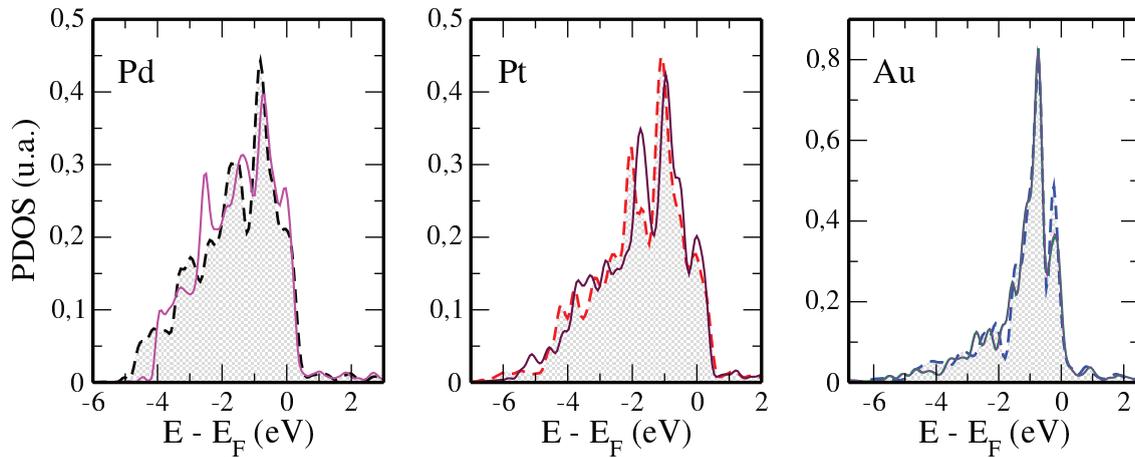


Figura 5.6: Densidad de estados proyectadas de la banda d del alambre Pd<sub>2</sub>Pt depositado sobre los siguientes sistemas: panel de la izquierda: perfil negro discontinuo: Pd con  $a_0^{\text{Pd}}$  y perfil completo magenta: Pd con  $a_0^{\text{Au}}$ ; panel del centro: perfil rojo discontinuo: Pt con  $a_0^{\text{Pt}}$  y perfil completo burdeos: Pt con  $a_0^{\text{Au}}$ ; panel de la derecha: perfil azul discontinuo: Au con  $a_0^{\text{Au}}$  y perfil completo violeta: Au con  $a_0^{\text{Pt}}$ .

mencionados (panel del centro en la Fig. 5.6 y Fig. 5.7), se observa una localización poco significativa de la banda d cuando aumenta  $a_0$  (perfil completo burdeos), respecto del perfil de densidad de estados de la banda d de los alambres depositados sobre Pt con la  $a_0^{\text{Pt}}$  (perfil rojo discontinuo). Al igual que en Pd, la distorsión geométrica observada en los alambres mixtos no modifica significativamente la estructura electrónica, de manera que, el efecto de tensión en las superficies no provocará grandes cambios en la reactividad de los nano-arreglos depositados. Por último, la deposición de los alambres sobre el sustrato oro arrojó las siguientes conclusiones: para el caso del alambre Pd<sub>2</sub>Pt sobre Au con  $a_0^{\text{Au}}$  (sistema real) el  $\Delta\text{Dist Pd - Pd}$  es igual a 0.56 Å, mientras que sobre los sistemas artificiales Au con  $a_0^{\text{Pd}}$  y  $a_0^{\text{Pt}}$  los  $\Delta\text{Dist Pd - Pd}$  son aprox. igual a 0.23 Å (ver Tab. 5.7), es decir, se evidencia una mayor distorsión a mayor  $a_0$ , que coincide con lo observado en los sustratos Pd y Pt. En este caso, los  $\Delta\text{Dist Pd - Pt}$  sobre el sistema real y los sistemas artificiales mostraron valores similares de aprox. 0.32 Å (ver Tab. 5.7). Para el caso del alambre PdPt<sub>2</sub>, también se observa una mayor tendencia en el caso del sistema real (con mayor  $a_0$ ) a la formación de dímeros estructurales sobre la superficie que sobre los sistemas artificiales:  $\Delta\text{Dist Pd - Pt}$  sobre Au con  $a_0^{\text{Au}}$  es 0.61 Å, mientras que sobre el sistema Au con  $a_0^{\text{Pd}}$  y  $a_0^{\text{Pt}}$  es aproximadamente igual a 0.42 Å (ver Tab. 5.8). Adicionalmente, la estructura electrónica de los nano-arreglos sobre oro (panel izquierdo de la Fig. 5.6 y Fig. 5.7) no mostraron una variación significativa por el cambio en la constante de red. Tanto en la Fig. 5.6 con en la Fig. 5.7, el perfil azul discontinuo corresponde a la densidad de estados de la banda d del alambre mixto correspondiente, depositado sobre una superficie de Au(111) con  $a_0^{\text{Au}}$ , mientras que el perfil completo violeta corresponde a una superficie de oro con  $a_0^{\text{Pt}}$ .

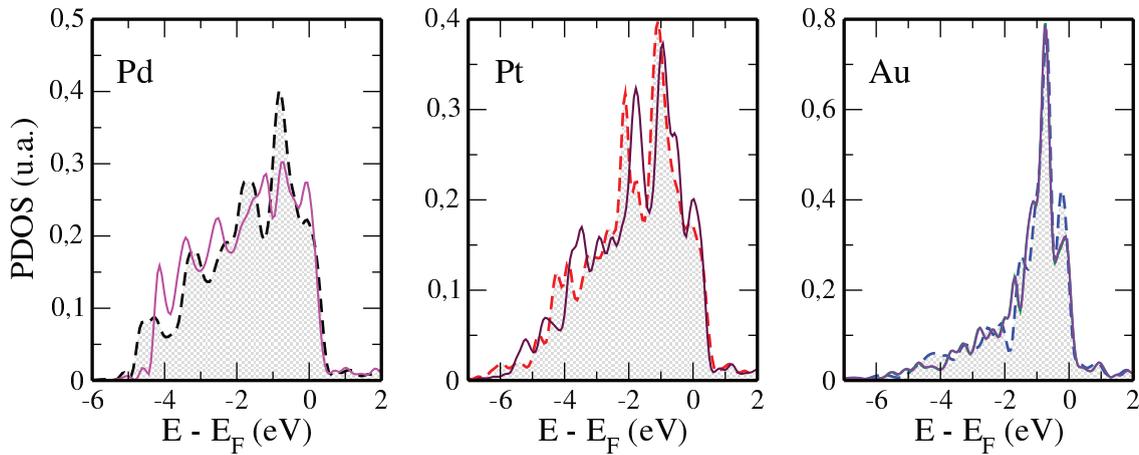


Figura 5.7: Densidad de estados proyectadas de la banda d del alambre PdPt<sub>2</sub> depositado sobre los siguientes sistemas: panel de la izquierda: perfil negro discontinuo: Pd con  $a_0^{\text{Pd}}$  y perfil completo magenta: Pd con  $a_0^{\text{Au}}$ ; panel del centro: perfil rojo discontinuo: Pt con  $a_0^{\text{Pt}}$  y perfil completo burdeos: Pt con  $a_0^{\text{Au}}$ ; panel de la derecha: perfil azul discontinuo: Au con  $a_0^{\text{Au}}$  y perfil completo violeta: Au con  $a_0^{\text{Pt}}$ .

Lo analizado hasta el momento evidencia que una variación en el parámetro de red en un mismo tipo de sustrato, puede producir distorsiones estructurales importantes en los nano-arreglos (a medida que aumenta el parámetro de red, la formación de dímeros y trímeros es mayor, como se observa en la Tab. 5.7 y Tab. 5.8), pero la distribución de los estados electrónicos no se modifica significativamente, por lo tanto se espera que el efecto geométrico de la superficie no modifique significativamente la reactividad química de los respectivos alambres.

Analizando a continuación la variación de la química del sustrato manteniendo la constante de red fija ( $a_0^{\text{Au}}$ ), se observa un cambio importante en la estructura electrónica de los alambres, tal como se muestra en la Fig. 5.8. En este caso sólo se muestra el perfil de densidad de estados de los alambres mixtos en los sistemas virtuales de Pd y Pt (con la  $a_0^{\text{Au}}$ ) y el sistema real de oro. Como se ha demostrado anteriormente, los perfiles de la banda d de los alambres depositados no se modifican significativamente cuando se modifica la constante de red del sustrato.

En la Fig. 5.8 se observa que ambos alambres presentan una deslocalización de la banda d cuando son depositados sobre Pd y Pt respecto de Au, producto de la mayor interacción con dichos sustratos. Esto se evidenció en los valores de energía de enlace analizados al inicio de la sección. Como ejemplo se puede mencionar el caso del alambre Pd<sub>2</sub>Pt sobre Pd y Pt con la  $a_0^{\text{Au}}$  la  $E_{\text{enl}}$  fue igual a  $-2.00$  eV/átomo y  $-2.30$  eV/átomo, respectivamente, mientras que en el sistema real del sustrato Au fue  $-1.60$  eV/átomo (ver Tab. 5.5). La misma tendencia se observa para el alambre de PdPt<sub>2</sub>,  $E_{\text{enl}}$  igual a  $-1.90$  eV/átomo sobre Pd y  $-2.18$  eV/átomo sobre Pt, ambos con la  $a_0^{\text{Au}}$ , mientras que sobre Au con  $a_0^{\text{Au}}$ , la  $E_{\text{enl}}$  fue igual a  $-1.40$

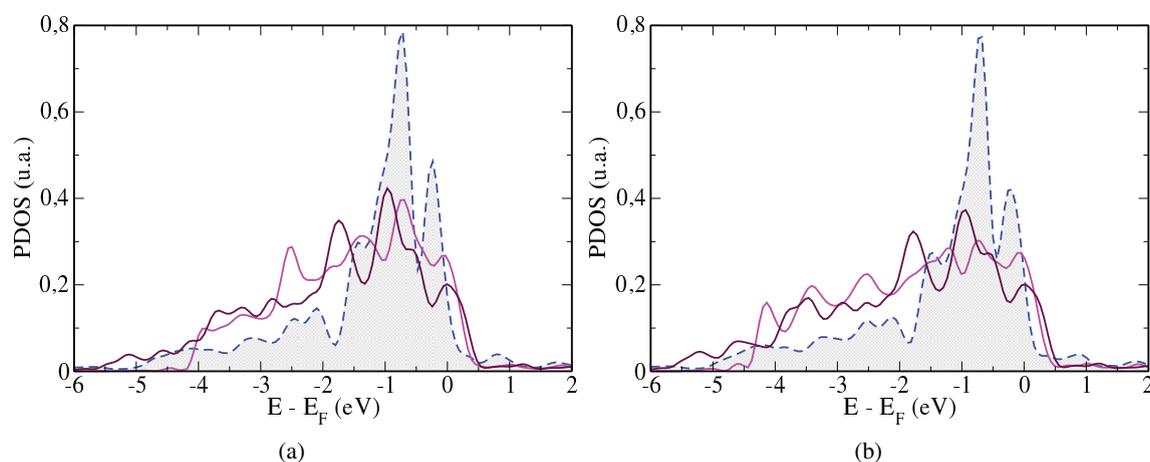


Figura 5.8: Densidad de estados proyectadas de la banda d de los alambres mixtos depositados sobre superficies con la  $a_0^{\text{Au}}$  y diferentes sustratos: Pd, perfil completo magenta (sistema artificial); Pt perfil completo burdeos (sistema artificial); Au, perfil azul discontinuo (sistema real). (a) Alambre de  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ , (b) alambre de  $\text{PdPt}_2$ .

eV/átomo (ver Tab. 5.6).

La formación de dímeros y trímeros se modificó levemente por el cambio del sustrato con un parámetro de red fijo ( $a_0^{\text{Au}}$ ). En el caso del alambre  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ , el  $\Delta\text{Dist Pd - Pd}$  se modificó en el siguiente orden creciente:  $\Delta\text{Dist} = 0.40 \text{ \AA}$  en el sistema artificial de Pt <  $\Delta\text{Dist} = 0.52 \text{ \AA}$  en el sistema artificial de Pd <  $\Delta\text{Dist} = 0.56 \text{ \AA}$  en el sistema real de Au. Para el alambre de  $\text{PdPt}_2$ , el  $\Delta\text{Dist Pd - Pt}$  se modificó en el siguiente orden:  $\Delta\text{Dist} = 0.57 \text{ \AA}$  sobre Pt <  $\Delta\text{Dist} = 0.59 \text{ \AA}$  sobre Pd <  $\Delta\text{Dist} = 0.61 \text{ \AA}$  sobre Au. En ambos casos la mayor distorsión ha sido observada sobre el sustrato Au, mientras que sobre Pd y Pt ha sido levemente menor.

Resumiendo, una variación en la química del sustrato (con la constante de red fija) ha producido cambios significativos sobre la estructura electrónica de los nano-arreglos depositados. Sin embargo, la formación de dímeros y trímeros superficiales se modificó levemente cuando el parámetro de red se mantuvo fijo. Adicionalmente, cambios en la geometría de las superficies con un mismo tipo de sustrato producen distorsiones estructurales importantes en los alambres, pero sin alterar significativamente la distribución de los estados electrónicos. En este sentido, el efecto geométrico y químico del sustrato en los nano-arreglos estudiados contribuyen a las distorsiones estructurales observadas y a la modificación de la estructura electrónica, es decir, a la reactividad. En este aspecto, se evidencia un predominio del efecto químico sobre el efecto de tensión.



## Adsorción de hidrógeno sobre nanoestructuras depositadas en Au(111)

En electroquímica, la reacción de desprendimiento de hidrógeno (*her*), es una de las reacciones más importantes y por ende, de las más estudiadas. La misma tiene lugar a través del mecanismo de Volmer – Heyrovsky – Tafel [162], como se ha descrito oportunamente en la Sec. 1.3. Aquí, uno de los intermediarios de reacción involucrado es el átomo de hidrógeno adsorbido, por lo tanto el proceso de adsorción resulta ser una de las etapas más investigadas [92, 163–165]. En este sentido, un aporte relevante tanto al diseño de materiales como a la catálisis, es la comprensión de la interacción del átomo de hidrógeno con el material de electrodo. Así, la reactividad de los materiales y en consecuencia, la adsorción, puede verse afectada por efectos electrónicos y geométricos en la superficie [160, 166, 167]. Como ejemplo a lo antes mencionado se puede hacer referencia al trabajo publicado por Santos *et al* [160] donde se modela una monocapa de Pd depositada sobre diferentes sustratos. En dicho trabajo se muestra cómo los efectos de tensión producidos por el cambio en el parámetro de red de los sustratos, produce variaciones en la estructura electrónica de la monocapa de Pd modificando las propiedades electrocatalíticas del material, respecto de la superficie de Pd(111). Adicionalmente, se muestra que no sólo los efectos de tensión producen variaciones en la reactividad del material, sino que también la interacción química entre la monocapa y el sustrato desempeña un rol importante en las propiedades del material, y define su performance frente a las diferentes reacciones de interés.

En este contexto, en el presente capítulo nos centraremos en estudiar el proceso de adsorción de un átomo de hidrógeno sobre las nanoestructuras planteadas. El objetivo principal involucra la comprensión de la reactividad de los materiales de electrodo y los efectos que pueden influir en el proceso, como por ejemplo, las propiedades químicas y geométricas del sustrato. Asimismo, se analizará la naturaleza del

enlace H – nanoestructura por medio del análisis de la reorganización de la densidad de carga y la estructura electrónica de las especies comprendidas en el mismo.

Por último, se investigará el efecto del recubrimiento de especies de hidrógeno adsorbidas sobre los nano-arreglos depositados sobre oro en la energía de adsorción del sistema. Dicho estudio, puede ser considerado un punto de partida importante para el análisis de la cinética de la etapa de Tafel, la cual incluye la formación de una molécula de  $H_2$  a partir de dos especies de  $H_{ads}$  contiguas ( $H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2$ ).

## 6.1 Análisis del proceso de adsorción de un átomo de H: reactividad de los materiales

Como es bien sabido, una superficie (111) posee cuatro sitios de alta simetría donde es posible ubicar un adsorbato: *top*, sobre un átomo de la superficie, *bridge*, puente entre dos átomos de la superficie, *hollow – hcp*, sobre el hueco tetraédrico de la superficie, y *hollow – fcc*, sobre el hueco octaédrico de la superficie (ver Nota al pie 1, Cap. 5). En la Tab. 6.1 se resumen los valores de energía de adsorción, sobre los sitios mencionados, de un átomo de H sobre superficies de Au(111), Pd(111) y Pt(111), metales que forman los materiales de electrodo de interés en el presente trabajo de tesis. Dichas energías, han sido calculadas según la Ec. 6.1:

$$E_{ads} = E_{M(111)+H} - E_{M(111)} - \frac{E_{H_2}}{2} \quad (6.1)$$

donde  $E_{M(111)+H}$  corresponde a la energía electrónica total de un átomo de hidrógeno adsorbido sobre una superficie (111), con M = Au, Pd o Pt,  $E_{M(111)}$  representa la energía electrónica total de la superficie en ausencia adsorbato y  $E_{H_2}$  corresponde a la energía electrónica total de la molécula de hidrógeno en fase gaseosa. Un valor de energía de adsorción negativo indica que la adsorción es favorable, mientras que un valor de energía positivo representa una desestabilización en el proceso de adsorción. En todos los cálculos de la presente sección, el átomo de hidrógeno se ha fijado en las coordenadas x e y, y se relajó en la coordenada z.

Sistema M(111) + H	$E_{ads}$ (eV) – Sitio				
	Superficie	<i>top</i>	<i>bridge</i>	<i>hollow – hcp</i>	<i>hollow – fcc</i>
Au(111)		0.70	0.64	0.61	<b>0.51</b>
Pd(111)		-0.01	-0.48	-0.59	<b>-0.66</b>
Pt(111)		-0.41	-0.43	-0.45	<b>-0.47</b>

Tabla 6.1: Energía de adsorción ( $E_{ads}$ ) del átomo de H sobre las superficies de Au(111), Pd(111) y Pt(111). Los valores en color azul representan la energía de adsorción más estable sobre cada superficie.

Según los valores que se muestran en la Tab. 6.1 se puede observar que la adsorción del átomo de H resulta ser favorable sobre todos los sitios de las superficies de Pd(111) y Pt(111), mostrando una preferencia por la posición *hollow-fcc*, con valores de energía de adsorción igual a  $-0.66$  eV y  $-0.47$  eV (números en color azul, Tab. 6.1), respectivamente. En cambio, sobre la superficie de Au(111), las energías reportadas indican un proceso de adsorción del H desfavorable sobre todos los sitios estudiados. En este último caso, el valor más próximo a cero, corresponde al sitio *hollow-fcc*, donde la  $E_{\text{ads}} = 0.51$  eV. Todas las energías de adsorción obtenidas están de acuerdo con trabajos previos reportados en bibliografía [49, 92, 168].

Cuando se deposita un nano-arreglo sobre una superficie, la cantidad de sitios donde es posible ubicar un adsorbato, se modifica según la conformación y la composición de dicha nanoestructura. En este sentido, a modo de ejemplo, en la Fig. 6.1 se muestran los sitios (letras color rojo) sobre los cuales es posible adsorber un átomo de hidrógeno en un conglomerado y alambre de composición mixta PdPt<sub>2</sub>. Se pueden observar dos tipos de sitios, aquellos que se ubican sobre la nanoestructura: A, B, C (sobre el nano-arreglo tipo conglomerado y alambre) y G (sólo en el caso del conglomerado), y los que se posicionan en la interfase entre el nano-arreglo y la primera capa del sustrato: D, E y F. Adicionalmente, resulta conveniente aclarar que sobre los conglomerados puros (de composición Pd<sub>3</sub> y Pt<sub>3</sub>) los posibles sitios de adsorción, según la nomenclatura adoptada en la Fig. 6.1, son B, C, G (sobre el nano-arreglo), E y F (en la interfase nanoestructura – sustrato). De la misma manera, sobre los alambres puros, los sitios posibles de adsorción son B, C (sobre la nanoestructura), E y F (en la interfase con la primer capa de oro).

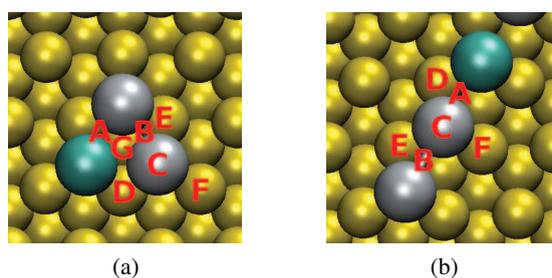


Figura 6.1: Sitios de adsorción para el átomo de H sobre las nanoestructuras depositadas. (a) Conglomerado de composición PdPt<sub>2</sub>: A sitio puente entre dos metales diferentes, B sitio puente entre dos metales iguales, C sobre un átomo de Pd o Pt, D sobre un átomo de Au entre dos metales diferentes, E sobre un átomo de Au entre dos metales iguales, F sobre un átomo de Au diagonal a un átomo del conglomerado (Pd o Pt), G sobre el hueco del conglomerado. (b) Alambre de composición PdPt<sub>2</sub>: A sitio puente entre dos metales diferentes, B sitio puente entre dos metales iguales, C sobre un átomo de Pd o Pt, D sobre un átomo de Au entre dos metales diferentes, E sobre un átomo de Au entre dos metales iguales, F sobre un átomo de Au diagonal a un átomo del alambre (Pd o Pt).

La energía de adsorción del H en la posición de equilibrio para todas las nanoestructuras estudiadas, se ha calculado según la Ec. 6.2:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Nano/Au(111)+H}} - E_{\text{Nano/Au(111)}} - \frac{E_{\text{H}_2}}{2} \quad (6.2)$$

donde  $E_{\text{Nano/Au(111)+H}}$  corresponde a la energía electrónica total de un hidrógeno adsorbido en el sistema formado por la nanoestructura sobre la superficie de oro,  $E_{\text{Nano/Au(111)}}$  representa la energía electrónica total de la nanoestructura depositada sobre la superficie de Au(111) y  $E_{\text{H}_2}$  corresponde a la energía electrónica total de la molécula de hidrógeno en fase gaseosa. Al igual que en el caso de las superficies, un valor de energía de adsorción negativo indica que la adsorción es favorable, mientras que un valor de energía positivo representa una desestabilización en la adsorción. La energía de adsorción ha sido calculada sobre todos los sitios que se muestran en la Fig. 6.1 para todas las nanoestructuras estudiadas, y sus valores pueden ser observados en el Anexo A.

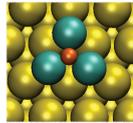
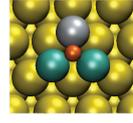
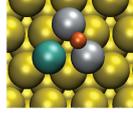
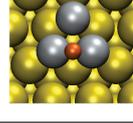
Sistema Nanoestructura/Au + H		Sitio	$E_{\text{ads}}$ (eV)	Distancia (Å)			Geometría opt.
Tipo	Composición			H – Pd	H – Pt	$z_{\text{eq}}$	
Conglomerado	Pd <sub>3</sub>	G	−0.70	1.80		0.79	
Conglomerado	Pd <sub>2</sub> Pt	G	−0.65	1.85	1.76	0.88	
Conglomerado	PdPt <sub>2</sub>	B	−0.57		1.76	1.13	
Conglomerado	Pt <sub>3</sub>	B	−0.50		1.75	1.11	

Tabla 6.2: Energía de adsorción, distancias de enlace H – Pd(Pt), distancia de equilibrio ( $z_{\text{eq}}$ ) y geometría optimizada (opt.) de la adsorción de un átomo de H sobre nanoestructuras tipo conglomerado depositadas sobre oro en el sitio más estable.

A partir de los valores de energía obtenidos, el análisis continúa con aquellos sistemas en los cuales la adsorción del hidrógeno resultó ser más favorable sobre cada nanoestructura. En la Tab. 6.2 y en la Tab. 6.3 se resumen los valores de energías de adsorción, parámetros geométricos de interés: como la distancia H – Pd, H – Pt y el  $z_{\text{eq}}$  (distancia perpendicular al nano-arreglo), sobre los sitios de adsorción más estables en los conglomerados y alambres, respectivamente. Los valores de energía de adsorción evidencian que dicho

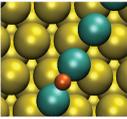
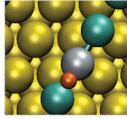
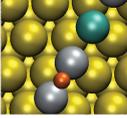
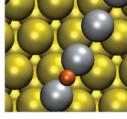
Sistema Nanoestructura/Au + H		Sitio	$E_{\text{ads}}$ (eV)	Distancia (Å)			Geometría opt.
Tipo	Composición			H – Pd	H – Pt	$z_{\text{eq}}$	
Alambre	Pd <sub>3</sub>	B	–0.60	1.69		0.84	
Alambre	Pd <sub>2</sub> Pt	A	–0.80	1.76	1.67	0.95	
Alambre	PdPt <sub>2</sub>	B	–0.86		1.72	0.93	
Alambre	Pt <sub>3</sub>	B	–0.95		1.74	0.85	

Tabla 6.3: Energía de adsorción, distancias de enlace H – Pd(Pt), distancia de equilibrio ( $z_{\text{eq}}$ ) y geometría optimizada (opt.) de la adsorción de un átomo de H sobre nanoestructuras tipo alambre depositadas sobre oro en el sitio más estable.

proceso resulta ser altamente favorable sobre todas las nanoestructuras estudiadas, de acuerdo con el trabajo reportado por el grupo [50].

Si se compara la energética obtenida para los conglomerados puros con los correspondientes valores de energía de adsorción obtenidos para las superficies (111) se puede observar que, en el caso del conglomerado de composición Pd<sub>3</sub> el sitio más estable es de tipo G, es decir, sobre el hueco formado por los tres átomos metálicos del nano-arreglo (ver Fig. 6.1 (a)), con una  $E_{\text{ads}} = -0.70$  eV [50, 52] (ver Tab. 6.2), mientras que, para el caso de la superficie de Pd(111) el sitio más estable corresponde al *hollow – fcc* con la  $E_{\text{ads}} = -0.66$  eV (ver Tab. 6.1), resultando ser levemente más estable en el primer caso. De la misma manera, en el conglomerado de composición Pt<sub>3</sub> el sitio más estable corresponde al tipo B (posición puente entre dos átomos iguales de Pt), con una energía de adsorción igual a  $-0.50$  eV [50, 52] (ver Tab. 6.2), y si se compara con el sitio equivalente *bridge* sobre la superficie de Pt(111), la energía de adsorción también resulta ser levemente menos favorable que sobre el nano-arreglo:  $E_{\text{ads}} = -0.43$  eV (ver Tab. 6.1). La diferencia en la reactividad entre los nano-arreglos planteados hasta el momento y las superficies correspondientes, se debe fundamentalmente al cambio en la estructura electrónica de la banda d de las nanoestructuras por efectos geométricos y químicos del sustrato, como se menciona en el Cap. 5. Las distribuciones de la

PDOS de la banda d de las superficies son uniformes (ver Fig. 5.5 (a) y (b), perfil negro discontinuo corresponde a Pd(111) y perfil rojo discontinuo a Pt(111)) comparadas con las respectivas distribuciones de las nanoestructuras (ver Fig. 5.4 primer y último panel, perfil negro para los conglomerados de Pd<sub>3</sub> y Pt<sub>3</sub>, respectivamente). Particularmente, en los conglomerados puros de Pd y Pt se observa una localización de los estados electrónicos respecto de las superficies. Adicionalmente, se detecta un desplazamiento del perfil de PDOS de los conglomerados hacia el nivel de Fermi en concordancia con la tendencia energética encontrada (energías más negativas sobre los conglomerados puros).

En el caso de los conglomerados mixtos (Pd<sub>2</sub>Pt y PdPt<sub>2</sub>), se detecta una clara influencia de la combinación bimetalítica en el proceso de adsorción del átomo de hidrógeno. Los valores de energía de adsorción reportados (ver Tab. 6.2) han sido igual a  $-0.65$  eV para el conglomerado de composición Pd<sub>2</sub>Pt sobre el sitio G (hueco formado por el nano-arreglo), y  $-0.57$  eV para el conglomerado de composición PdPt<sub>2</sub> sobre el sitio tipo B (posición puente entre dos átomos iguales de Pt). Este comportamiento es el esperado debido a que, la presencia del enlace bimetalítico, entre otros factores, provoca cambios en la reactividad y selectividad respecto de las nanoestructuras puras modificando las propiedades del material, de acuerdo con lo reportado en bibliografía [169–171]. Este comportamiento se puede explicar debido al cambio que se observa en el perfil de PDOS de la banda d de los nano-arreglos mixtos (ver Fig. 5.4 segundo y tercer panel, perfil negro para los conglomerados de composición Pd<sub>2</sub>Pt y PdPt<sub>2</sub>, respectivamente), respecto de los puros, como se ha mencionado en el Cap. 5.

Teniendo en cuenta el análisis realizado para los conglomerados, las nanoestructuras tipo alambre de composición Pd<sub>3</sub> y Pt<sub>3</sub>, también presentaron un proceso de adsorción más estable que sobre los sitios equivalentes en las superficies (111). En el caso del alambre Pd<sub>3</sub>, la energía más favorable obtenida en la adsorción del átomo de hidrógeno es igual a  $-0.60$  eV (ver Tab. 6.3) sobre el sitio tipo B (posición puente entre dos átomos iguales de Pd), mientras que sobre la superficie de Pd(111) en el sitio *bridge* la  $E_{\text{ads}} = -0.43$  eV (ver Tab. 6.1). En el caso del alambre de Pt<sub>3</sub>, el sitio de adsorción más estable ha sido de tipo B (entre dos átomos iguales de Pt) con una  $E_{\text{ads}} = -0.95$  eV (ver Tab. 6.3), en cambio, sobre la superficie de Pt(111) en el sitio equivalente (*bridge*) la energía de adsorción es igual a  $-0.43$  eV (ver Tab. 6.1) por lo cual es menos favorable sobre la superficie que sobre el nano-arreglo. De igual manera que en el caso de los conglomerados, la diferencia en la reactividad de las nanoestructuras respecto de las superficies se debe fundamentalmente al cambio en la estructura electrónica. A diferencia de los conglomerados, los alambres depositados sobre oro mostraron un perfil de PDOS de la banda d más localizado (ver Fig. 5.4 primer y último panel, perfil rojo para los alambres puros: Pd<sub>3</sub> y Pt<sub>3</sub>, respectivamente), además, se observa que el desplazamiento hacia el nivel de Fermi es levemente mayor que sobre el conglomerado, por lo tanto se espera una mayor reactividad sobre los alambres depositados en oro que sobre los conglomerados y, obviamente, que sobre las superficies. Dichos resultados están de acuerdo con la tendencia observada en la energía de adsorción del H sobre las nanoestructuras de composición mixta y de Pt<sub>3</sub>. En estos casos la adsorción fue

más favorable sobre los alambres que en los respectivos conglomerados. En el caso de los nano-arreglos de Pd puro la energía de adsorción del H permanece casi invariable ( $-0.70$  eV sobre el conglomerado y  $-0.60$  eV sobre el alambre, ver Tab. 6.2 y Tab. 6.3, respectivamente) respecto de la superficie de Pd(111) ( $E_{\text{ads}} = -0.66$  eV, ver Tab. 6.1). Dado que la transferencia de carga del nano-arreglo al sustrato es muy pequeña y similar en ambas configuraciones (aprox.  $+0.10$  lel/nanoestructura, ver Sec. 5.1) no se esperan diferencias significativas en la conducta.

El comportamiento en el perfil de densidad de estados proyectadas de la banda d descrito, se ha detectado en los alambres de composición mixta (ver Fig. 5.4 segundo y tercer panel, perfil rojo para los alambres de composición Pd<sub>2</sub>Pt y PdPt<sub>2</sub>, respectivamente), por lo cual se espera que posean una buena performance frente a la adsorción del átomo del H. En este sentido, la energía reportada en ambos casos ha sido  $E_{\text{ads}} = -0.80$  eV para el alambre de composición Pd<sub>2</sub>Pt en el sitio A (posición puente entre dos átomos de Pd y Pt, ver Tab. 6.3) y  $E_{\text{ads}} = -0.86$  eV para el alambre de composición PdPt<sub>2</sub> sobre el sitio B (entre dos átomos iguales de Pt, ver Tab. 6.3). Sobre ambas nanoestructuras mixtas, se evidencia una clara participación del Pt en el proceso de adsorción del átomo de H, enfatizando su conocida reactividad.

Resumiendo, los nano-arreglos puros mostraron una mejor performance para la adsorción del H frente a las superficies (111) correspondientes. Este cambio en la reactividad, se puede explicar fundamentalmente por la variación en la estructura electrónica de los metales, debido a efectos geométricos y químicos del sustrato sobre las nanoestructuras, tal como se menciona en el Cap. 5 para los alambres mixtos. En este sentido, el perfil de PDOS de los conglomerados en general, sin adsorbato, se mostró más deslocalizado respecto al perfil que se detectó en los alambres. Adicionalmente, en ambos casos (conglomerados y alambres) el perfil de PDOS de la banda d se desplazó hacia el nivel de Fermi, siendo más importante sobre los alambres, aumentando la reactividad por la adsorción. Esta conducta está de acuerdo con los valores de energía de adsorción reportados. Asimismo, las nanoestructuras tipo conglomerado y alambre mixtos, evidenciaron la influencia de la combinación bimetálica (la cual se puede observar en los perfiles de PDOS de la banda d) y condujo a cambios en la reactividad y selectividad de los materiales, de acuerdo con [169–171].

Por último, se aclara que todos los cálculos se han realizado teniendo en cuenta la polarización de spin. En este sentido, se ha observado un momento magnético diferente de cero sobre los conglomerados de composición PdPt<sub>2</sub> y Pt<sub>3</sub> ( $\mu = 0.65 \mu_{\text{B}}/\text{átomo}$  y  $\mu = 0.95 \mu_{\text{B}}/\text{átomo}$ , respectivamente) luego de la adsorción del átomo de hidrógeno. La explicación sobre dicha observación se encuentra fuera del alcance del presente trabajo de tesis.

## 6.2 Naturaleza del enlace H – nanoestructura

Con el objetivo de profundizar en la comprensión de la reactividad de los materiales hacia el átomo de H, se pretende estudiar la naturaleza del enlace que dicho átomo forma con los metales de las nanoestructuras.

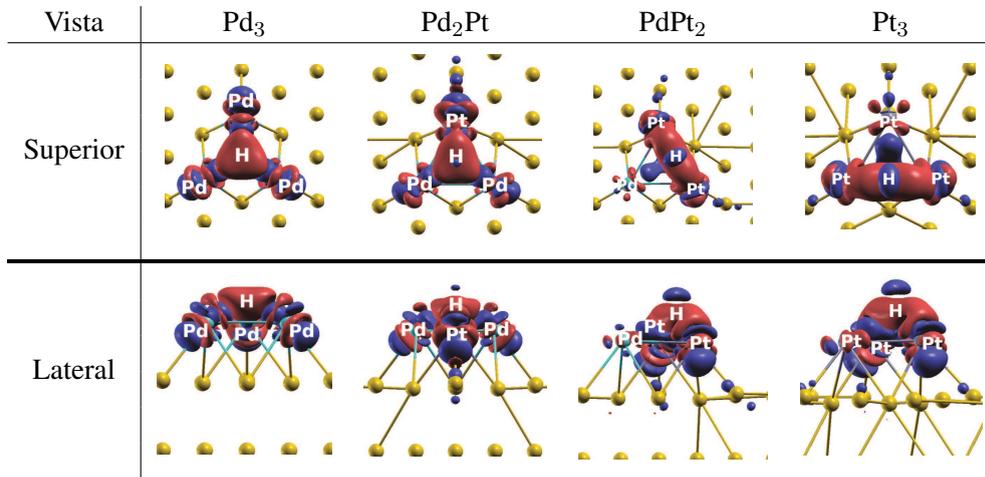


Tabla 6.4: Redistribución de la densidad de carga volumétrica ( $\Delta\rho$ ) luego de la adsorción del H sobre conglomerados depositados sobre Au(111), con un isovalor igual a  $0.015 \text{ lel}/\text{\AA}^3$ . La zona roja y azul indican acumulación y reducción de carga negativa, respectivamente.

En este sentido, inicialmente se ha calculado la diferencia de densidad de carga electrónica ( $\Delta\rho$ ) del H luego de la adsorción sobre el sitio más estable para cada caso (ver Tab. 6.2 y Tab. 6.3), según la Ec. 6.3:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{Nano/Au(111)+H}} - [\rho_{\text{Nano/Au(111)}} + \rho_{\text{H}}] \quad (6.3)$$

donde el primer término corresponde a la densidad de carga de la estructura optimizada luego de la adsorción del H, el segundo término representa densidad de carga de la nanoestructura depositada sobre oro, mientras que el último término representa la densidad de carga del H, ambas estructuras en sus posiciones fijas luego de la optimización geométrica. En la Tab. 6.4 y Tab. 6.5, se muestra la diferencia de densidad de carga volumétrica para la adsorción del H sobre nano-arreglos tipo conglomerado y alambre, respectivamente. La zona roja indica acumulación de carga negativa, mientras que la zona color azul indica reducción de carga negativa y, además, el isovalor considerado fue igual a  $0.015 \text{ lel}/\text{\AA}^3$ .

En todos los casos se observa una mayor redistribución de la carga en la región del enlace entre el nano-arreglo y el átomo de H luego de la adsorción, indicando la formación de un enlace covalente típico. Sobre el conglomerado de composición Pd<sub>3</sub> (ver Tab. 6.4), donde la adsorción del H más estable resultó ser sobre un sitio G (hueco de los metales que forman el nano-arreglo), se observa una redistribución de densidad de carga similar sobre todos los átomos metálicos involucrados. En cambio, en el conglomerado de composición Pd<sub>2</sub>Pt, donde la adsorción del H es sobre el mismo sitio G, se detecta una redistribución de densidad de carga levemente mayor sobre el átomo de Pt, que sobre los átomos de Pd, lo cual se relaciona con la diferencia en la distancia del enlace: distancia H – Pt =  $1.76 \text{ \AA}$ , mientras que la distancia H

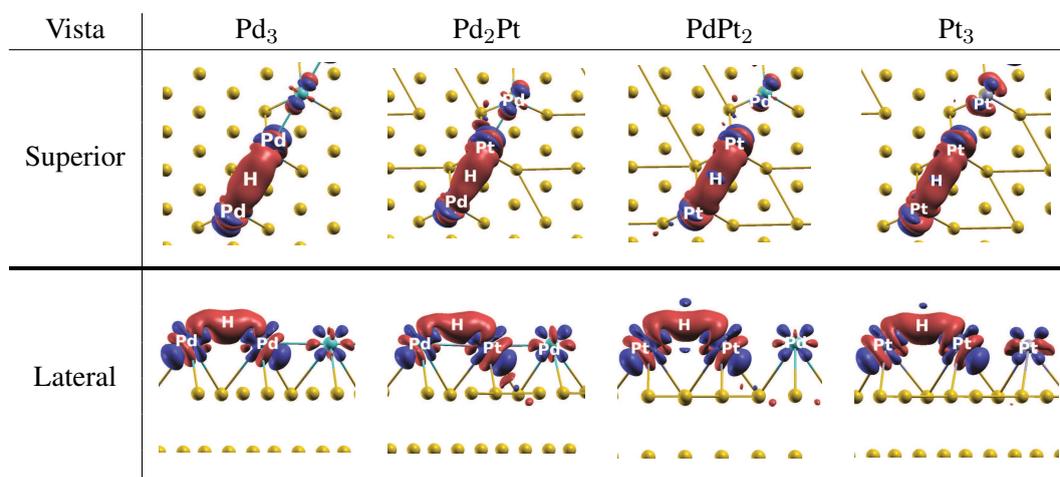


Tabla 6.5: Redistribución de la densidad de carga volumétrica ( $\Delta\rho$ ) luego de la adsorción del H sobre alambres depositados sobre Au(111), con un isovalor igual a  $0.015 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . La zona roja y azul indican acumulación y reducción de carga negativa, respectivamente.

$\text{–Pd} = 1.85 \text{ \AA}$  (ver Tab. 6.2), es decir levemente mayor. En el caso del conglomerado mixto, se evidencia la reactividad del Pt, debido a que se observa una mayor redistribución de carga sobre dicho átomo que sobre Pd, y una distancia de enlace H – Pt menor que la distancia H – Pd. Dicho comportamiento es observado sobre todas las nanoestructuras que contengan Pt en su composición.

En los conglomerados de composición PdPt<sub>2</sub> y Pt<sub>3</sub> (ver Tab. 6.4), donde en ambos casos la adsorción más estable del átomo de H se observa sobre el sitio B (posición puente entre dos átomos iguales de Pt), la mayor redistribución de densidad de carga se evidencia sobre los átomos de Pt que se enlazan directamente con el H, mientras que sobre los átomos metálicos de Pd o Pt, según corresponda, que se encuentran alejados del H, se observa una redistribución poco significativa.

En el caso de los alambres se detecta una tendencia similar. La mayor redistribución de carga se observa sobre los metales del nano-arreglo que se enlazan directamente con el H, y en menor medida sobre el átomo metálico lejano al adsorbato. En los alambres de composición Pd<sub>3</sub>, PdPt<sub>2</sub> y Pt<sub>3</sub> (ver Tab. 6.5), donde el sitio de adsorción más estable es el B, es decir, en la posición entre dos átomos iguales de Pd o Pt, según corresponda, la redistribución de densidad de carga es igual sobre ambos átomos. En cambio, en el alambre de composición Pd<sub>2</sub>Pt, donde el sitio de adsorción más estable es el A (posición puente entre dos átomos diferentes del nano-arreglo), se detecta una mayor reorganización de densidad de carga sobre el átomo de Pt que sobre el átomo de Pd, asociado a una menor distancia de enlace y una mayor interacción H – Pt (distancia H – Pt =  $1.67 \text{ \AA}$  y distancia H – Pd  $1.76 \text{ \AA}$ , ver Tab. 6.3).

Adicional al estudio de diferencia de densidad de carga, se ha calculado la densidad de estados proyec-

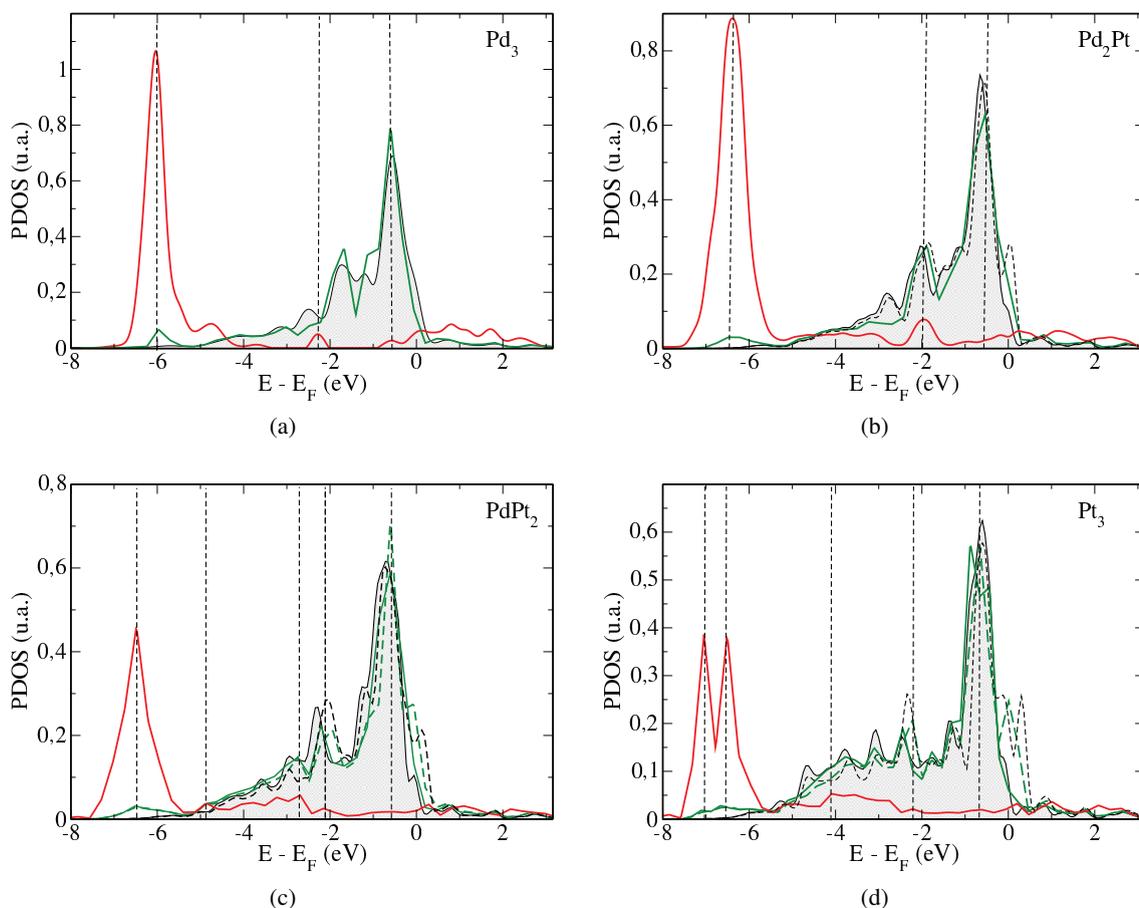


Figura 6.2: PDOS de la banda d de la nanoestructura tipo conglomerado en las diferentes composiciones: en ausencia (zona gris, en caso de sistemas magnéticos: perfil completo negro representa el spin up y el perfil discontinuo negro el spin down) y presencia de H (perfil completo verde), y la PDOS del orbital 1s del hidrógeno a la distancia de equilibrio adsorbido sobre el sitio más estable (perfil completo rojo). En el caso de los sistemas con H adsorbido que presenten propiedades magnéticas, el spin up de la banda d se representa mediante el perfil completo verde y spin down mediante el perfil discontinuo verde. Las líneas verticales discontinuas indican el valor de energía donde se observa coincidencia de picos entre el orbital 1s del H y la banda d de la nanoestructura.

tadas para los átomos involucrados en el proceso de adsorción. En la Fig. 6.2 y Fig. 6.3 se presentan los perfiles de PDOS para el orbital 1s del átomo de hidrógeno (perfil completo rojo) adsorbido sobre el sitio más estable en el  $z_{eq}$  en las nanoestructuras tipo conglomerado y alambre, respectivamente. Además, se muestran los perfiles de PDOS de la banda d de la nanoestructura en ausencia (zona gris, en caso de sistemas magnéticos: perfil completo negro representa el spin up y el perfil discontinuo negro el spin down) y presencia de adsorbato (perfil verde). En el caso de los sistemas que evidenciaron propiedades magnéticas

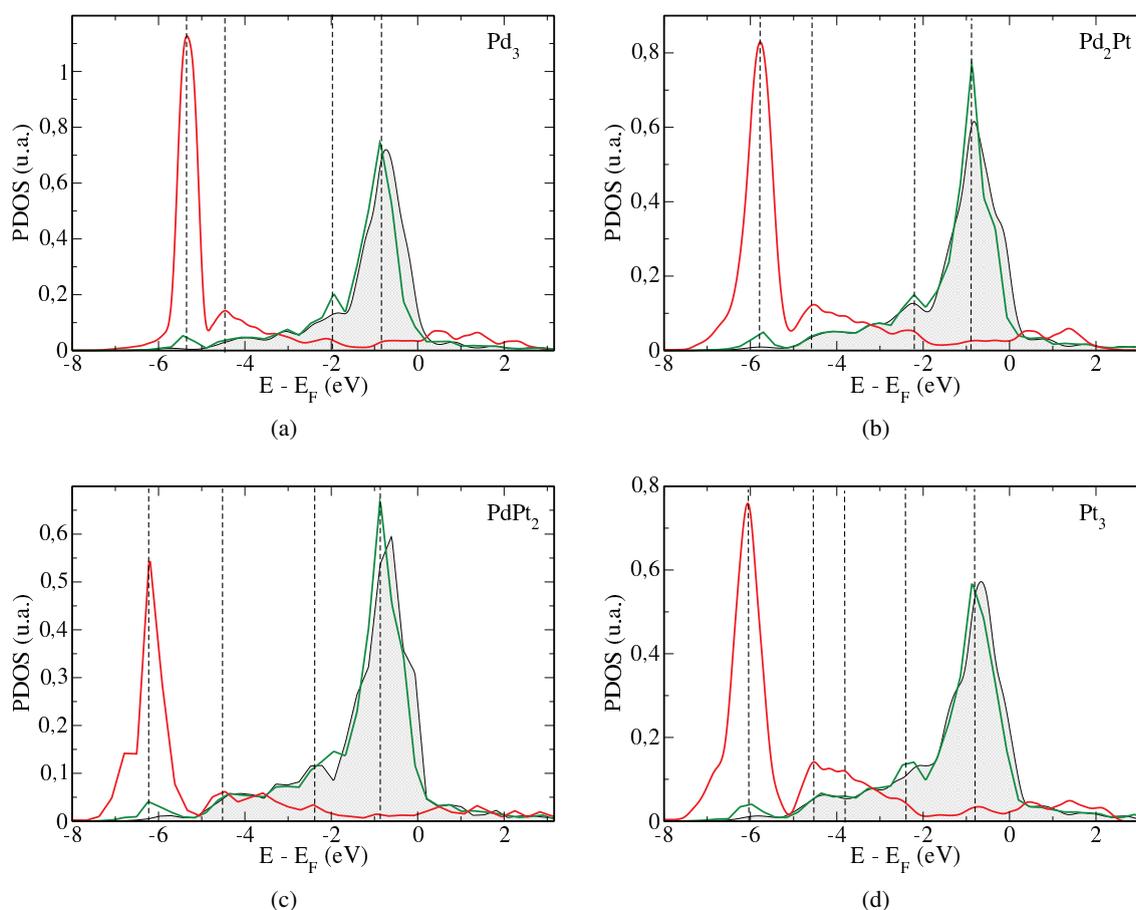


Figura 6.3: PDOS de la banda d de la nanoestructura tipo alambre en las diferentes composiciones: en ausencia (zona gris) y presencia de H (perfil completo verde); y PDOS del orbital 1s del hidrógeno a la distancia de equilibrio adsorbido sobre el sitio más estable (perfil completo rojo). Las líneas verticales discontinuas indican el valor de energía donde se observa coincidencia de picos entre el orbital 1s del H y la banda d de la nanoestructura.

en presencia del H, se muestra el perfil de PDOS de la banda d de spin up y down (perfil verde completo y discontinuo, respectivamente). En este sentido, se aclara que la mayor diferencia de PDOS asociado al spin up y down, se detectó sobre la banda d del nano-arreglo y de manera poco significativa sobre el orbital 1s del átomo de hidrógeno. Por este motivo, se ha decidido mostrar solamente el perfil de banda d de spin up y down de los metales.

En todos los casos se observa un cambio en el perfil de PDOS de banda d de los metales que forman el nano-arreglo luego de la adsorción (perfil verde), respecto de la nanoestructura sin H (perfil negro). Se detecta una disminución de estados alrededor del nivel de Fermi y formación de nuevos estados a menores

energías (alrededor de  $-6.00$  eV), producto de la interacción fuerte con el átomo de hidrógeno. Asimismo, el grado de mezcla entre el estado electrónico de la banda d de la nanoestructura con H y el orbital 1s de dicho H, es otra evidencia del enlace covalente entre ambos. En este sentido, la presencia de picos comunes entre los perfiles de densidad de estados proyectadas sugiere una fuerte mezcla de los conjuntos de estados electrónicos característicos de este tipo de enlace. Algunas de las coincidencias de picos se muestran en la Fig. 6.2 y Fig. 6.3 mediante líneas verticales discontinuas color negro. En el caso de los conglomerados (ver Fig. 6.2) se observa coincidencia de picos alrededor de  $-6.00$  eV,  $-2.00$  eV y  $-0.50$  eV. Adicionalmente para el conglomerado de composición PdPt<sub>2</sub> (ver Fig. 6.2 (c)), se observa coincidencia alrededor de  $-5.00$  eV. De la misma manera, para el conglomerado de composición Pt<sub>3</sub> (ver Fig. 6.2 (d)) se detecta una coincidencia de picos extra en aprox.  $-4.00$  eV.

En el caso de los alambres (ver Fig. 6.3), se observa coincidencia de picos alrededor de  $-6.00$  eV,  $-4.00$  eV  $-2.20$  eV y  $-1.00$  eV, Además, sobre el alambre de composición Pt<sub>3</sub> se evidencia una coincidencia de picos extra alrededor de  $-4.50$  eV.

Como es de esperar, en todos los casos se ha observado una variación en la estructura electrónica de los metales que forman los nano-arreglos depositadas sobre el sustrato oro luego de la adsorción, y adicionalmente, mostraron coincidencia de picos con el orbital 1s del átomo de hidrógeno en la posición de equilibrio sobre el sitio más estable. Esta observación, indica una interacción fuerte entre el nano-arreglo y el H, lo cual se ve reflejado en el valor de energía de adsorción, donde en todos los casos, fue más estable que sobre las superficies (111) de los metales que forman los materiales de electrodo propuestos.

Teniendo en cuenta que la *her* sigue un mecanismo de dos etapas, y que en el presente capítulo nos hemos centrado en la adsorción de la especie que participa como estado intermedio, es decir, el hidrógeno adsorbido. El análisis energético y las variaciones en los perfiles de PDOS de los materiales y del H en dicho estado, permiten concluir que los alambres (ver Tab. 6.3) de composición Pt<sub>3</sub> ( $-0.95$  eV), PdPt<sub>2</sub> ( $-0.86$  eV) y Pd<sub>2</sub>Pt ( $-0.80$  eV) depositados sobre la superficie de Au(111), son excelentes materiales para adsorber H. Sin embargo, debe mencionarse que en el mecanismo de la *her*, cerca del equilibrio es de esperar que se considere el principio de Sabatier [172], el cual establece que un catalizador es bueno cuando la energía libre de adsorción del intermedio es próxima a cero. En los casos analizados, si se observan los valores de energía obtenidos se puede concluir que las nanoestructuras tipo conglomerado de composición Pd<sub>2</sub>Pt ( $\Delta G_{\text{ads}} \approx -0.45$  eV), PdPt<sub>2</sub> ( $\Delta G_{\text{ads}} \approx -0.35$  eV) y Pt<sub>3</sub> ( $\Delta G_{\text{ads}} \approx -0.30$  eV) (ver Tab. 6.2) y alambre de composición Pd<sub>3</sub> ( $\Delta G_{\text{ads}} \approx -0.40$  eV)<sup>1</sup> (ver Tab. 6.3) depositados sobre la superficie de oro, se las evidencia como electrocatalizadores prometedores para la *her*, lo cual está de acuerdo con trabajos reportados en bibliografía [52, 173, 174]. Este punto, será estudiado con mayor detalle en el Cap. 7.

---

<sup>1</sup>En el Cap. 7 se discutirá sobre el factor entrópico que se adiciona a la energía de adsorción para la obtención de la energía libre de adsorción, el cual es igual a  $0.20$  eV.

### 6.3 Análisis del recubrimiento de H sobre las nanoestructuras

En las secciones anteriores se ha estudiado en detalle la adsorción de un átomo de hidrógeno sobre las nanoestructuras planteadas. En este sentido, se ha definido el orden de estabilidad en el proceso de adsorción y el tipo de enlace que dicho átomo forma con la nanoestructura. La presente sección tiene como objetivo analizar cómo se modifica la energía de adsorción con el aumento en el recubrimiento de H sobre todos los nano-arreglos. Para esto, la energía de adsorción por átomo de H se ha calculado según la Ec. 6.4:

$$E_{\text{ads}} = \frac{E_{\text{Nano/Au(111)} + n\text{H}} - E_{\text{Nano/Au(111)}} - n \frac{E_{\text{H}_2}}{2}}{n} \quad (6.4)$$

donde  $n$  representa la cantidad de átomos de hidrógeno adsorbidos sobre el nano-arreglo. En todos los cálculos, los átomos de H adicionales y los átomos metálicos que forman los conglomerados y alambres se han relajado en los tres ejes de coordenadas.

Sistema Nanoestructura/Au + n = H		E <sub>ads</sub> (eV/átomoH)		
Tipo	Composición	n = 2	n = 3	n = 4
Conglomerado	Pd <sub>3</sub>	-0.45	-0.30	-0.19
Conglomerado	Pd <sub>2</sub> Pt	-0.49	-0.36	-0.27
Conglomerado	PdPt <sub>2</sub>	-0.60	-0.55	-0.53
Conglomerado	Pt <sub>3</sub>	-0.60	-0.58	-0.56
Sistema Nanoestructura/Au + n = H		E <sub>ads</sub> (eV/átomoH)		
Tipo	Composición	n = 2	n = 3	n = 4
Alambre	Pd <sub>3</sub>	-0.54	-0.48	-0.39
Alambre	Pd <sub>2</sub> Pt	-0.76	-0.65	-0.56
Alambre	PdPt <sub>2</sub>	-0.84	-0.82	-0.70
Alambre	Pt <sub>3</sub>	-0.91	-0.89	-0.76

Tabla 6.6: Energía de adsorción (E<sub>ads</sub>) por átomo de H, para n = 2, 3 y 4, sobre las nanoestructuras estudiadas.

En la Tab. 6.6 se presentan los valores de E<sub>ads</sub> para n = 2, 3 y 4, para las configuraciones más estables. Adicionalmente, en la Fig. 6.4 (a) y (b) se muestra cómo se modifica la E<sub>ads</sub> sobre los conglomerados y alambres, respectivamente, a medida que la cantidad de átomos de H aumenta (según los datos que se presentan en la Tab. 6.2, Tab. 6.3 y Tab. 6.6). Por último en la Fig. 6.5 y Fig. 6.6 se presenta la geometría optimizada para las diferentes composiciones de conglomerado y alambres, respectivamente, para n = 4. Los números ubicados sobre los átomos de H, indican el orden en el que se fueron adicionando al sistema.

En el caso de los conglomerados, se observa que la E<sub>ads</sub> claramente aumenta para las composiciones Pd<sub>3</sub> y Pd<sub>2</sub>Pt, obteniéndose una pendiente mayor (Fig. 6.4, curva negra y azul, respectivamente) que la obtenida para los conglomerados de composición PdPt<sub>2</sub> y Pt<sub>3</sub> (curva verde y roja). Concretamente, para el caso de

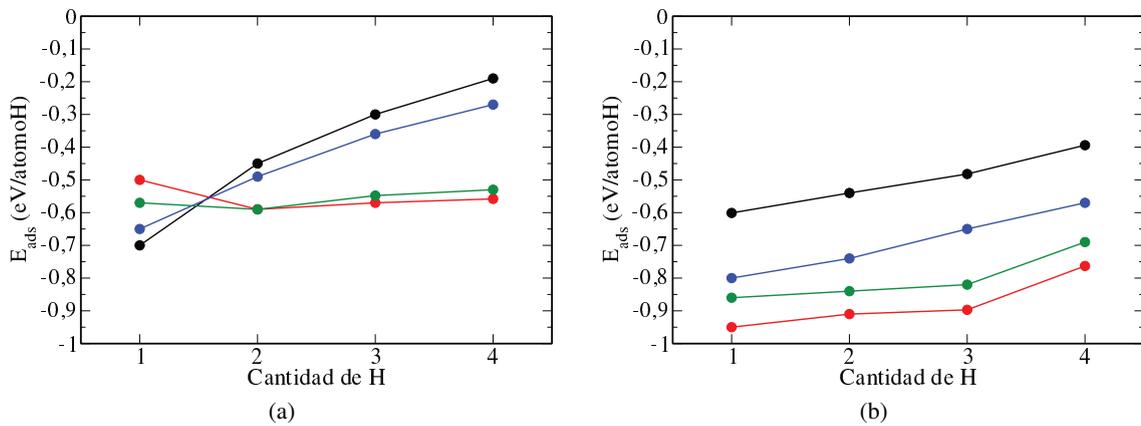


Figura 6.4:  $E_{ads}$  por átomo de H, para n de 1 a 4, sobre las nanoestructuras tipo (a) conglomerado y (b) alambre, de composición  $Pd_3$  (curva negra),  $Pd_2Pt$  (curva azul),  $PdPt_2$  (curva verde) y  $Pt_3$  (curva roja).

$Pd_3$  la energía calculada para  $n = 1$  es  $-0.70$  eV (ver Tab. 6.2), mientras que para  $n = 4$  la energía de adsorción aumenta a  $-0.19$  eV/átomoH (ver Tab. 6.6). En la segunda composición mencionada (Fig. 6.4, curva azul), la energía se incrementa de  $-0.65$  eV para  $n = 1$ , a  $-0.27$  eV/átomoH en  $n = 4$  (ver Tab. 6.2 y Tab. 6.6, respectivamente). Asimismo, si se analiza la geometría optimizada para dichos casos, los átomos de hidrógeno se posicionan de manera estable en sitios equivalentes, inicialmente en un sitio G y luego en un sitio E y D, según corresponda (ver Fig. 6.5 (a) y (b), respectivamente). Como bien se analizó en las secciones anteriores, la adsorción de un átomo de H es levemente más estable sobre el conglomerado de  $Pd_3$  en comparación con el conglomerado de  $Pd_2Pt$ , pero esta tendencia se invierte en cuando el recubrimiento aumenta. Por lo cual, se detecta una clara influencia del Pt para la adsorción favorable de una mayor cantidad de átomos de H.

En el caso del conglomerado de composición  $PdPt_2$  (Fig. 6.4, curva verde), la energía de adsorción no varía significativamente a medida que se modifica el recubrimiento de H, y se evidencia un valor de  $E_{ads}$  promedio de aproximadamente  $-0.56$  eV/átomoH. La misma tendencia se detecta para el conglomerado de composición  $Pt_3$ , Fig. 6.4, curva roja. En dicho sistema, la energía promedio también es de aprox.  $-0.56$  eV/átomoH. En este sentido, si se analiza la Fig. 6.5 (c), los átomos de H se ubican preferentemente alrededor de los átomos de Pt y adoptan una conformación similar a la que se observa sobre el conglomerado de composición  $Pt_3$ , Fig. 6.5 (d), por lo que se espera que la energía entre ambos sistemas no se modifique significativamente, tal como se muestra en la Fig. 6.4 curvas color verde y rojo.

Adicionalmente, todos los alambres muestran un aumento en el valor de energía de adsorción a medida que aumenta el recubrimiento de átomos de H (ver Fig. 6.4 (b)). El orden de estabilidad observado para la adsorción de un hidrógeno se mantiene a medida que se incrementa n. Al igual que en los conglomerados

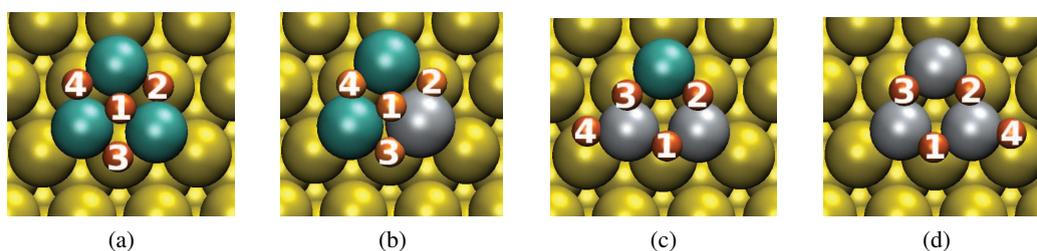


Figura 6.5: Geometría optimizada para las nanoestructuras tipo conglomerado en la composición (a)  $\text{Pd}_3$ , (b)  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ , (c)  $\text{PdPt}_2$  y (d)  $\text{Pt}_3$ , para  $n = 4$ . Las esferas amarillas representa átomos de Au, las esferas cian y plateadas representan los átomos de Pd y Pt, respectivamente, y las esferas naranjas representan los átomos de H.

de composición  $\text{Pd}_3$  y  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ , el aumento de la  $E_{\text{ads}}$  es más significativo (ver Fig. 6.4 (b), curva negra y azul), que sobre los alambres de composición  $\text{PdPt}_2$  y  $\text{Pt}_3$  (ver Fig. 6.4 (b), curva verde y roja). En el caso del alambre de  $\text{Pd}_3$  la energía aumenta de  $-0.60$  eV/átomoH para  $n = 1$  (Tab. 6.3) a  $-0.39$  eV para  $n = 4$  (Tab. 6.6). De la misma manera, para el alambre de  $\text{Pd}_2\text{Pt}$  la  $E_{\text{ads}}$  para  $n = 1$  es igual a  $-0.80$  eV (Tab. 6.3), mientras que para  $n = 4$  es igual a  $-0.56$  eV/átomoH (Tab. 6.6).

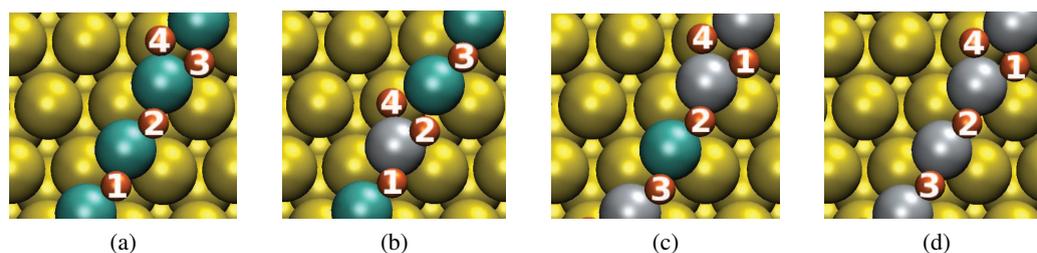


Figura 6.6: ]

Geometría optimizada para las nanoestructuras tipo alambre en la composición (a)  $\text{Pd}_3$ , (b)  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ , (c)  $\text{PdPt}_2$  y (d)  $\text{Pt}_3$ , para  $n = 4$ . Las esferas amarillas representa átomos de Au, las esferas cian y plateadas representan los átomos de Pd y Pt, respectivamente, y las esferas naranjas representan los átomos de H.

Los alambres de composición  $\text{PdPt}_2$  y  $\text{Pt}_3$ , muestran valores de energía de adsorción similares para  $n = 1, 2$  y  $3$ , (aprox.  $-0.84$  eV/átomoH y  $-0.92$  eV/átomoH, respectivamente, ver Tab. 6.3 y Tab. 6.6), y aumenta significativamente para  $n = 4$ , donde se obtuvo un valor de  $E_{\text{ads}}$  igual a  $-0.70$  eV/átomoH y  $-0.76$  eV/átomoH, respectivamente. Asimismo, según lo que se observa en la geometría optimizada para todos los alambres, los átomos de H se adsorben de manera favorable inicialmente sobre un sitio A y/o B, según corresponda, para  $n = 1, 2$  y  $3$ , mientras que el cuarto H se adiciona a un sitio D (sobre los alambres de composición  $\text{Pd}_3$ ,  $\text{PdPt}_2$  y  $\text{Pt}_3$ ) y a un sitio E (sobre el alambre de composición  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ ). Dicha

adición provoca que el H más cercano (1, 2 o 3, dependiendo del sistema) se posicione sobre un sitio A o B asimétrico, es decir, que no se ubica exactamente en la posición puente entre los átomos metálicos involucrados, sino que se detecta un pequeño corrimiento hacia el sustrato.

Comparando las energías de adsorción de los átomos de H sobre las nanoestructuras planteadas se puede concluir que, sobre los conglomerados que presentan mayor proporción de Pd en su composición ( $\text{Pd}_3$  y  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ ), la misma aumenta a medida que la cantidad de H adsorbidos aumenta, mientras que para el resto de los conglomerados ( $\text{PdPt}_2$  y  $\text{Pt}_3$ ) el aumento en el recubrimiento no afectó significativamente la energética, por lo cual se espera que sea posible adsorber una mayor cantidad de átomos de H. De la misma manera, sobre los alambres con mayor proporción de Pd, la energía de adsorción se ha incrementado considerablemente a medida que aumenta el recubrimiento. Sin embargo, lo interesante es que con cuatro átomos de H la energía de adsorción continúa siendo altamente favorable. Adicionalmente, en los alambres de composición  $\text{PdPt}_2$  y  $\text{Pt}_3$ , la energía se ha modificado significativamente con el agregado del último de H, pero al igual que en los primeros dos alambres planteados la energía sigue siendo muy negativa, por lo cual se espera que la adición de una mayor cantidad de H continúe siendo favorable.

El análisis realizado en la presente sección, se podría utilizar como punto de partida para el estudio cinético de la etapa de Tafel, la cual incluye la formación de una molécula de H a partir de dos átomos de H continuos adsorbidos.

## Reacción de Volmer sobre nanoestructuras depositadas en Au(111)

La reacción de desprendimiento de hidrógeno (*her*), es una de las más estudiadas por diversos grupos alrededor del mundo, tanto de manera experimental [28, 47, 48, 72] como teórica [49–52]. En dichos trabajos, el principal objetivo está relacionado tanto con la búsqueda de mejoras en la actividad electrocatalítica de los materiales de electrodo, como en la contribución a la comprensión general del mecanismo de reacción. La misma consiste en la formación electroquímica de hidrógeno molecular según la siguiente ecuación global:  $2(\text{H}^+ + \text{e}^-) \longrightarrow \text{H}_2$ , y aún no se ha alcanzado un consenso sobre el mecanismo predominante [175]. Una de las propuestas más estudiadas considera como etapa inicial la adsorción de un protón de la solución sobre la superficie del material de electrodo para formar hidrógeno adsorbido,  $\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_{\text{ads}}$  [35]. A esta etapa se la conoce como reacción de Volmer e implica una transferencia electrónica de esfera interna (ver Sec. 2.3.1). En este tipo de reacciones, el rol que desempeña el solvente es fundamental, debido a que estabiliza los iones involucrados mediante la formación de una capa de solvatación. Particularmente, el protón en agua como solvente posee una energía de solvatación alta, en el orden de los 11 eV [116]. La Teoría de Marcus [176] es la encargada de explicar las fluctuaciones y reorganizaciones que sufre el solvente para que la transferencia electrónica ocurra. Desde el punto de vista teórico, dichas variaciones son difíciles de modelar mediante cálculos de DFT puro.

Adicionalmente, la naturaleza de la superficie metálica debe ser tomada en cuenta, puesto que, es la responsable de ceder el electrón para que la reacción de Volmer ocurra. En relación con lo mencionado, la aproximación de Anderson – Newns considera la estructura electrónica del material de electrodo, y hace posible el tratamiento de las interacciones electrónicas fuertes entre el hidrógeno y el electrodo (ver Sec. 2.3.2). En este contexto, con las herramientas computacionales actuales, no resulta posible utilizar un único

método para analizar reacciones de transferencia electrónica, y resulta indispensable la combinación de diferentes aproximaciones. Por esta razón, el mayor logro de la Teoría de la Electrocatálisis propuesta por Santos – Schmickler [90, 91], oportunamente presentada en la Sec. 2.3, es el cálculo de la energía de activación de una reacción electroquímica por combinación de la Teoría de Anderson – Newns y la Teoría de Marcus, cálculos de DFT y simulaciones de DM.

En el presente capítulo se muestra el procedimiento realizado para el cálculo de la superficie de energía potencial para la reacción de Volmer, utilizando la Teoría de la Electrocatálisis. En este sentido, se detallan los parámetros de interacción, de energía electrónica (ambos obtenidos por medio del ajuste de la densidad de estados del H a diferentes distancias del material de electrodo) y aquellos que involucran el rol del solvente para las nanoestructuras propuestas (obtenidos mediante simulaciones de DM). Dichos parámetros han sido tenidos en cuenta en la Ec. 2.54 para evaluar la energía total, y el posterior cálculo de la barrera de energía libre de activación para la reacción de transferencia electrónica.

## 7.1 Interacción hidrógeno – electrodo

Como se mencionó al inicio del capítulo, la reacción de Volmer considera un protón de la solución que reacciona con la superficie del electrodo mientras esta le cede un electrón a la especie cargada, resultando la adsorción del hidrógeno (ver Fig. 7.1). En el Cap. 6 se estudiaron los posibles sitios para la adsorción de hidrógeno sobre las diferentes nanoestructuras propuestas. En la Tab. 6.2 y Tab. 6.3, se mostraron parámetros energéticos y geométricos para el sitio más estable luego de la adsorción del átomo de H.

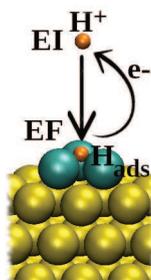


Figura 7.1: Representación de la reacción de Volmer ( $H^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$ ) sobre una nanoestructura tipo conglomerado de composición  $Pd_3$  (esferas cian) depositada sobre Au (esferas amarillas). El estado inicial (EI) corresponde a un protón ( $H^+$ ) solvatado en el seno de la solución (esfera naranja), mientras que el estado final (EF) corresponde al átomo de hidrógeno adsorbido ( $H_{ads}$ ) sobre el material propuesto.

La cantidad relevante para caracterizar el proceso de adsorción es la energía libre de adsorción ( $\Delta G_{ads}$ ), calculada según la Ec. 7.1:

$$\Delta G_{\text{ads}}(z) = E_{(\text{Nano}/\text{Au}(111) + \text{H})(z)} - E_{\text{Nano}/\text{Au}(111)} - \frac{E_{\text{H}_2}}{2} - T\Delta S_{\text{H}} \quad (7.1)$$

donde  $E_{(\text{Nano}/\text{Au}(111) + \text{H})(z)}$  representa la energía electrónica total del sistema hidrógeno adsorbido sobre las nanoestructuras depositadas en función de la altura  $z$ ,  $E_{\text{Nano}/\text{Au}(111)}$  representa la energía electrónica total del nano-arreglo depositado sobre Au(111) sin adsorbato,  $E_{\text{H}_2}$  representa la energía de una molécula de hidrógeno en el vacío. El término entrópico ( $T\Delta S_{\text{H}}$ ) puede ser calculado mediante  $\Delta S_{\text{H}} \sim \frac{1}{2S_{\text{H}_2}^0}$ , donde  $S_{\text{H}_2}^0$  es la entropía de la molécula de hidrógeno en la fase gaseosa para condiciones estándares de presión y temperatura. De esta manera, el término entrópico es igual a  $-0.20$  eV [177]. En la Tab. 7.1 se muestran los valores de energía libre de adsorción para los sistemas de interés en el  $z_{\text{eq}}$ . Resulta oportuno aclarar que la aplicación de la Teoría de la Electrocatalisis en la presente tesis se realizó considerando aquellos sistemas que no presentaron magnetización en el estado final, es decir, luego de la adsorción. La aplicación de la teoría a sistemas magnéticos está más allá del presente trabajo de tesis. En este sentido, los sistemas estudiados fueron  $\text{H}_{\text{ads}}$  sobre conglomerados de composición  $\text{Pd}_3$  y  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ , y alambres de composición  $\text{Pd}_3$ ,  $\text{Pd}_2\text{Pt}$  y  $\text{Pt}_3$ . Adicionalmente, en la Tab. 7.2 se muestran los correspondientes valores de energía libre de adsorción, el sitio más estable y la distancia de equilibrio para las superficies M(111) de los metales que forman el sustrato y las nanoestructuras ( $M = \text{Au}, \text{Pd}$  y  $\text{Pt}$ ). Dichas superficies han sido estudiadas por nuestro grupo [49, 51, 72, 92, 178], y serán utilizadas como referencia en la interpretación de los resultados obtenidos para las nanoestructuras propuestas.

<b>Sistema Nanoestructura/Au + H</b>		<b>Sitio</b>	<b><math>\Delta G_{\text{ads}}</math> (eV)</b>
Tipo	Composición		
Conglomerado	$\text{Pd}_3$	G	-0.50
Conglomerado	$\text{Pd}_2\text{Pt}$	G	-0.45
<b>Sistema Nanoestructura/Au + H</b>		<b>Sitio</b>	<b><math>\Delta G_{\text{ads}}</math> (eV)</b>
Tipo	Composición		
Alambre	$\text{Pd}_3$	B	-0.40
Alambre	$\text{Pd}_2\text{Pt}$	A	-0.60
Alambre	$\text{Pt}_3$	B	-0.75

Tabla 7.1:  $\Delta G_{\text{ads}}$  y sitio de adsorción del átomo de H sobre las nanoestructuras de interés. La nomenclatura utilizada para los sitios se muestran en la Fig. 6.1.

Así mismo, sobre el sitio de equilibrio, se ha calculado la energía libre de adsorción para una serie de posiciones verticales a mayores y menores distancias (se ha considerado como  $z = 0$  la posición del nano-arreglo correspondiente). En la Fig. 7.2 se presentan las curvas de energía libre obtenidas para cada nanoestructura en función de  $z$ , calculadas mediante la Ec. 7.1. Todos los cálculos se realizaron con polarización de spin, teniendo en cuenta que a distancias mayores a aprox.  $2.20 \text{ \AA}$  (dependiendo el sistema en el

Sistema M(111) + H	Sitio	$\Delta G_{\text{ads}}$ (eV)	Distancia (Å)
Superficie			$z_{\text{eq}}$
Au(111) [92]	<i>hollow - fcc</i>	0.76	0.71
Pd(111) [49]	<i>hollow - fcc</i>	-0.46	0.82
Pt(111) [92]	<i>hollow - fcc</i>	-0.27	0.91

Tabla 7.2: Sitio,  $\Delta G_{\text{ads}}$  y distancia de equilibrio luego de la adsorción de un átomo de hidrógeno sobre superficies de Au, Pd y Pt (111).

cual se lleve a cabo el proceso de adsorción), su contribución comienza a ser significativa. Nuestros resultados muestran que el mínimo de la curva corresponde al  $\Delta G_{\text{ads}}$  en el  $z_{\text{eq}}$  (de acuerdo con lo reportado en el Cap. 6, y la Tab. 7.1). Se observa que a mayores distancias la interacción del hidrógeno con la superficie es mínima tendiendo al comportamiento del átomo de hidrógeno en fase gaseosa. En este sentido, a partir de la Ec. 7.1, se puede deducir que a medida que  $z \rightarrow \infty$ ,  $E_{(\text{Nano}/\text{Au}(111) + \text{H})} \rightarrow E_{\text{Nano}/\text{Au}(111)} + E_{\text{H}}$ , donde  $E_{\text{H}}$  corresponde a la energía del hidrógeno en el vacío. Por lo tanto, la ecuación se convierte en:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{\text{ads}} &= E_{\text{Nano}/\text{Au}(111)} + E_{\text{H}} - E_{\text{Nano}/\text{Au}(111)} - \frac{E_{\text{H}_2}}{2} - T\Delta S_{\text{H}} \\
 &= E_{\text{H}} - \frac{E_{\text{H}_2}}{2} + 0.20 \text{ eV} \\
 &= \frac{BE_{\text{H}}}{2} + 0.20 \text{ eV}
 \end{aligned} \tag{7.2}$$

donde  $BE_{\text{H}}$  representa la energía de enlace H – H en la molécula de  $\text{H}_2$ . El valor experimental de  $BE_{\text{H}}$  es igual a 4.52 eV [179], mientras que nuestros cálculos teóricos arrojaron un valor igual a 4.54 eV. A partir de dichos valores, la energía libre del átomo de hidrógeno cuando se aleja de la superficie tiende a  $\approx 2.47$  eV (ver Fig. 7.2, línea cortada azul).

Para el estudio de la interacción del hidrógeno con las nanoestructuras mencionadas, el análisis de la estructura electrónica de los sistemas nos brinda información relevante. Por lo tanto, se ha calculado la PDOS del orbital atómico 1s del hidrógeno en función de las diferentes distancias (en  $z$ ) del H al material de electrodo.

El análisis de la PDOS requiere separar el estudio en dos regiones: la primera, cuando el hidrógeno se encuentra cerca de la superficie y la polarización del spin es cero; y la segunda, cuando la polarización de spin es distinta de cero, es decir, cuando el hidrógeno se posiciona lejos del material. Como bien se ha mencionado anteriormente, la correspondiente distancia a la cual la polarización de spin es diferente de cero va a depender del sistema sobre el que se adsorbe el hidrógeno (aprox. 2.20 Å). A modo de ejemplo, en la Fig. 7.3 y la Fig. 7.4 se muestran los perfiles de densidad de estados proyectada del orbital 1s del

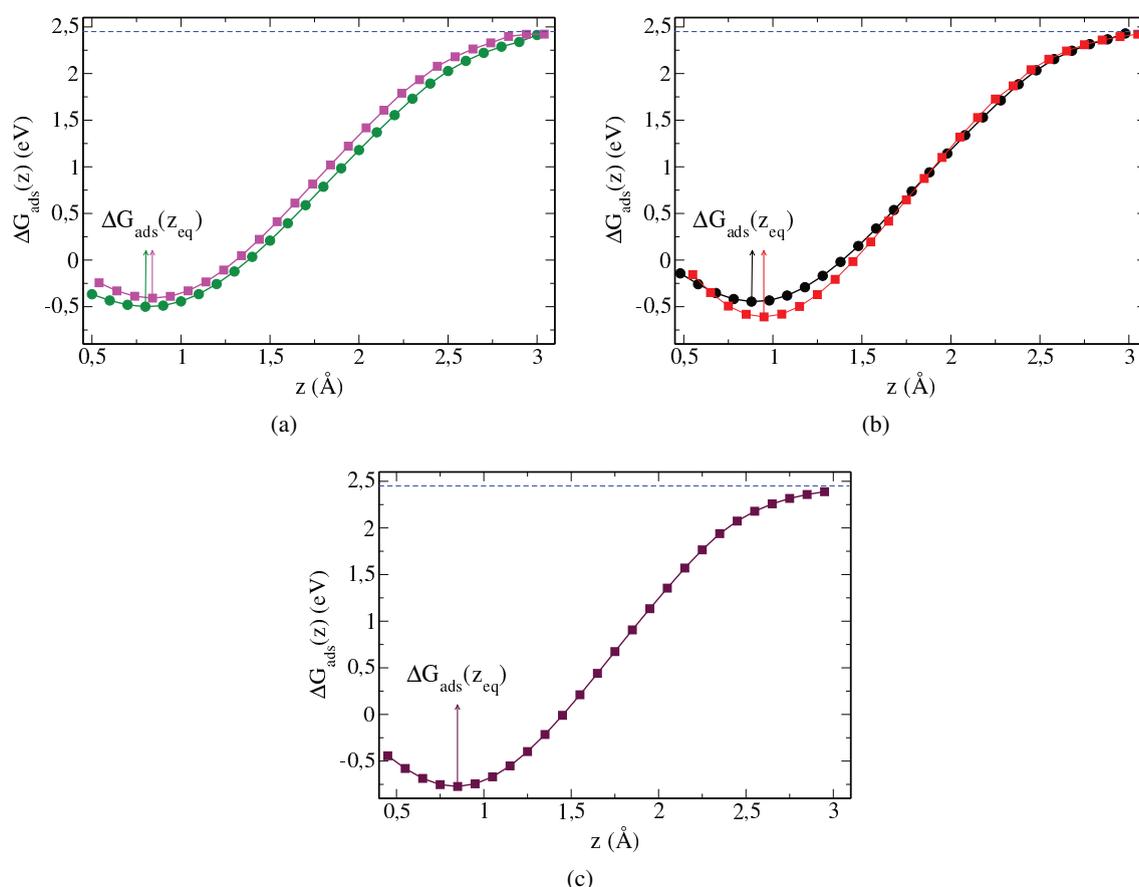


Figura 7.2: Curvas de energía libre de adsorción del átomo de H sobre diferentes nanoestructuras depositadas sobre Au. (a) conglomerado (línea verde con círculo pintado) y alambre (línea magenta con cuadrado pintado) de composición  $\text{Pd}_3$ ; (b) conglomerado (línea negra con círculo pintado) y alambre (línea roja con cuadrado pintado) de composición  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ ; (c) alambre (línea burdeos con cuadrado pintado) de composición  $\text{Pt}_3$ .

hidrógeno aproximándose al conglomerado de composición  $\text{Pd}_3$  y  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ , respectivamente. En ambos casos, en el primer panel (a) se representa la PDOS del H a distancias cortas del nano-arreglo, es decir, cuando la polarización de spin es igual a cero; mientras que, en el segundo panel (b) se muestra la PDOS del orbital 1s del hidrógeno a distancias lejanas, con polarización de spin diferente de cero, donde los perfiles completos representan el spin up y los perfiles discontinuos representan el spin down.

En la Fig. 7.3 (a) y la Fig. 7.4 (a), se puede observar que a medida que  $z$  disminuye, el máximo de la PDOS se desplaza hacia energías más negativas. En el caso del conglomerado de  $\text{Pd}_3$ , cuando el H se encuentra a  $1.99 \text{ \AA}$  del nano-arreglo, el máximo de la PDOS del orbital 1s del H se ubica a  $-2.50 \text{ eV}$  (ver 7.3 (a), perfil burdeos). Cuando el hidrógeno alcanza la distancia de equilibrio ( $z_{\text{eq}} = 0.79 \text{ \AA}$ ) el máximo

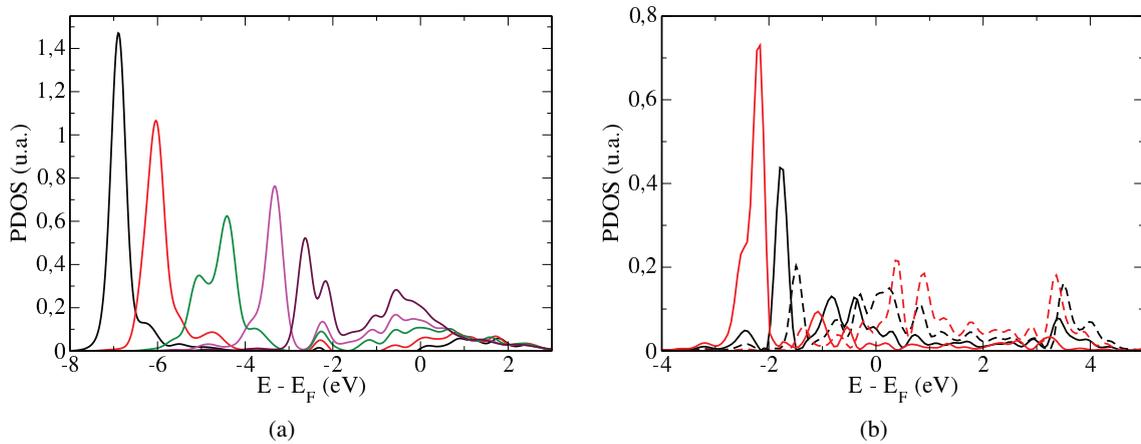


Figura 7.3: Densidad de estados proyectadas del orbital 1s del hidrógeno a diferentes distancias ( $z_H$ ) de la nanoestructura tipo conglomerado  $\text{Pd}_3$  depositada sobre Au. (a) perfil negro:  $z_H = 0.49 \text{ \AA}$ , perfil rojo:  $z_H = z_{\text{eq}} = 0.79 \text{ \AA}$ , perfil verde:  $z_H = 1.19 \text{ \AA}$ , perfil magenta:  $z_H = 1.59 \text{ \AA}$  y perfil burdeos:  $z_H = 1.99 \text{ \AA}$ . (b) perfil completo negro:  $z_H = 2.39 \text{ \AA}$  spin up, perfil negro discontinuo:  $z_H = 2.39 \text{ \AA}$  spin down, perfil completo rojo:  $z_H = 2.69 \text{ \AA}$  spin up, perfil rojo discontinuo:  $z_H = 2.69 \text{ \AA}$  spin down.

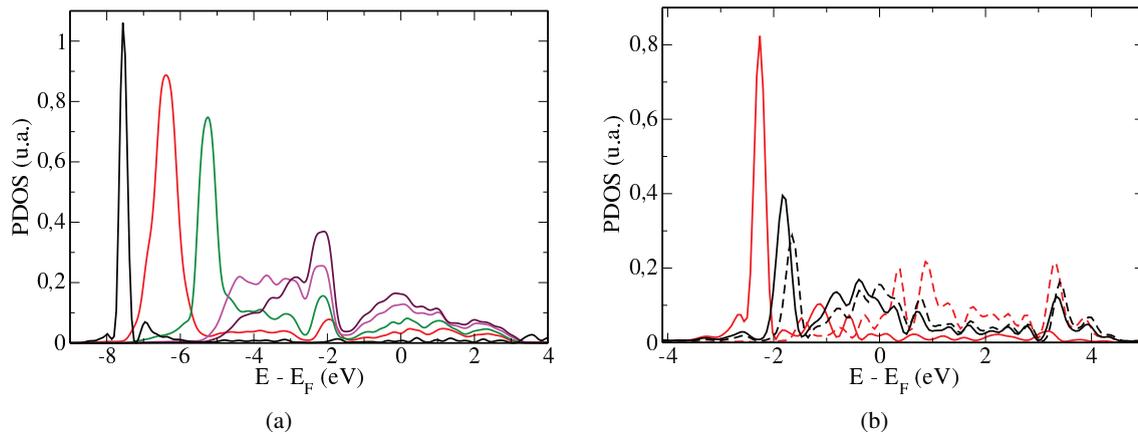


Figura 7.4: Densidad de estados proyectadas del orbital 1s del hidrógeno a diferentes distancias ( $z_H$ ) de la nanoestructura tipo conglomerado  $\text{Pd}_2\text{Pt}$  depositada sobre Au. (a) perfil negro:  $z_H = 0.48 \text{ \AA}$ , perfil rojo:  $z_H = z_{\text{eq}} = 0.88 \text{ \AA}$ , perfil verde:  $z_H = 1.28 \text{ \AA}$ , perfil magenta:  $z_H = 1.68 \text{ \AA}$  y perfil burdeos:  $z_H = 1.98 \text{ \AA}$ . (b) perfil completo negro:  $z_H = 2.28 \text{ \AA}$  spin up, perfil negro discontinuo:  $z_H = 2.28 \text{ \AA}$  spin down, perfil completo rojo:  $z_H = 2.68 \text{ \AA}$  spin up, perfil rojo discontinuo:  $z_H = 2.68 \text{ \AA}$  spin down.

se posiciona en  $-6.00 \text{ eV}$  (ver 7.3 (a), perfil rojo). En el caso del conglomerado de  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ , cuando el H se encuentra a  $1.98 \text{ \AA}$  del material de electrodo, el máximo de la PDOS del orbital 1s del H se ubica a  $-2.00 \text{ eV}$

(ver Fig. 7.4 (a), perfil burdeos); mientras que, cuando el hidrógeno alcanza la distancia de equilibrio ( $z_{\text{eq}} = 0.88 \text{ \AA}$ ) el máximo se posiciona a  $-6.50 \text{ eV}$  (ver Fig. 7.4 (a), perfil rojo). Adicionalmente, los perfiles del orbital 1s del hidrógeno se ensanchan producto de la interacción con la banda d de los metales que forman la nanoestructura (Pd y Pt). Por ejemplo, si se observa la Fig. 7.3 (a), la PDOS correspondiente a la distancia  $z_{\text{H}} = 1.19 \text{ \AA}$  (perfil verde), se extiende desde  $-3.00 \text{ eV}$  hasta  $-6.00 \text{ eV}$ , en cambio, a la distancia  $z_{\text{H}} = 0.49 \text{ \AA}$  (perfil negro), la PDOS se localiza entre  $-6.00 \text{ eV}$  y  $-7.80 \text{ eV}$ . Este comportamiento se debe a que el solapamiento con la banda d decrece e interactúa en mayor medida con la banda sp de los metales. En este caso, cuando el átomo se encuentra cerca de la superficie ( $z$  pequeño) la PDOS adquiere la forma de una lorentziana con su máximo desplazado hacia energías muy negativas. La conducta descrita a medida que  $z$  decrece corresponde a la localización del orbital atómico 1s durante la adsorción. Este proceso muestra una transición entre el estado atómico ensanchado y el estado localizado como adsorbato. Dicho proceso se puede observar en todos los casos estudiados (ver Fig. 7.3 y Fig. 7.4 panel (a), y Fig. 7.5).

En el segundo panel (b) de la Fig. 7.3 y Fig. 7.4, región donde la polarización del spin es diferente de cero, se observa que para distancias lejanas a la superficie ( $z_{\text{H}} = 2.68 \text{ \AA}$  y  $z_{\text{H}} = 2.69 \text{ \AA}$ , para el conglomerado de  $\text{Pd}_3$  y  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ , respectivamente) la PDOS correspondiente al spin up (perfil rojo completo), se encuentra por debajo del nivel de Fermi, mientras que la correspondiente al spin down (perfil rojo discontinuo) se posiciona, en mayor proporción, a energías superiores del nivel de Fermi. A medida que  $z$  disminuye, la diferencia entre el spin up y spin down disminuye. Si se observan los perfiles de PDOS en las mismas figuras a  $z_{\text{H}} = 2.28 \text{ \AA}$  y  $z_{\text{H}} = 2.39 \text{ \AA}$ , respectivamente, el perfil del spin up (línea completa negra) muestra un corrimiento hacia mayores energías, mientras que el perfil down (línea cortada negra) se posiciona a menores energías.

Para los cálculos realizados en la próxima sección se han tenido en cuenta distancias hidrógeno – nanoestructura lo suficientemente cortas de manera tal de considerar en la interacción sólo los estados no magnéticos, es decir, donde el spin no juega un rol importante. Dicha consideración está de acuerdo con lo expresado en el Hamiltoniano electrónico 2.49.

## 7.2 Superficie de energía potencial

La superficie de energía potencial para una reacción electroquímica requiere de dos variables que actúan como coordenadas de reacción. La energía total para la transferencia electrónica planteada en la Ec. 2.54, permite calcular dicha superficie utilizando la coordenada del solvente y la distancia del átomo de hidrógeno a la superficie del electrodo. Para su cálculo es necesario conocer las funciones de quimisorción ( $\Delta$  y  $\Lambda$ ), el nivel de energía del orbital 1s átomo del hidrógeno ( $\epsilon$ ) y la energía de reorganización del solvente ( $\lambda$ ), definida según la Ec. 3.2. El H interactúa con todas las bandas de los metales que forman las nanoestructuras propuestas, por lo cual las funciones de quimisorción, definidas adecuadamente en la Ec. 2.52 y Ec.

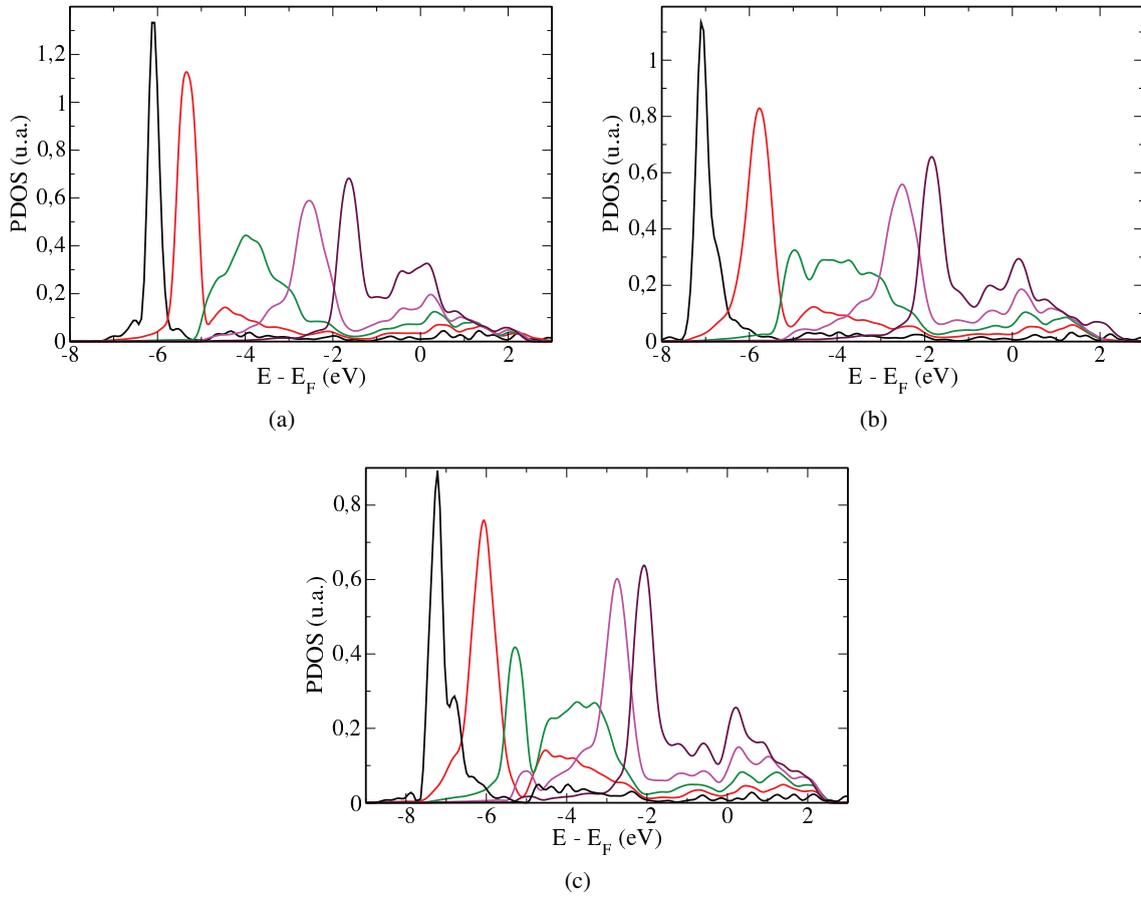


Figura 7.5: Densidad de estados proyectadas del orbital 1s del H a diferentes distancias ( $z_H$ ) de la nanoestructura tipo alambre depositada sobre Au. (a) Alambre de composición  $\text{Pd}_3$ : perfil negro:  $z_H = 0.54 \text{ \AA}$ , perfil rojo:  $z_H = z_{\text{eq}} = 0.84 \text{ \AA}$ , perfil verde:  $z_H = 1.24 \text{ \AA}$ , perfil magenta:  $z_H = 1.64 \text{ \AA}$  y perfil burdeos:  $z_H = 2.04 \text{ \AA}$ . (b) Alambre de composición  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ : perfil negro:  $z_H = 0.55 \text{ \AA}$ , perfil rojo:  $z_H = z_{\text{eq}} = 0.95 \text{ \AA}$ , perfil verde:  $z_H = 1.35 \text{ \AA}$ , perfil magenta:  $z_H = 1.75 \text{ \AA}$  y perfil burdeos:  $z_H = 2.15 \text{ \AA}$ . (c) Alambre de composición  $\text{Pt}_3$ : perfil negro:  $z_H = 0.45 \text{ \AA}$ , perfil rojo:  $z_H = z_{\text{eq}} = 0.85 \text{ \AA}$ , perfil verde:  $z_H = 1.25 \text{ \AA}$ , perfil magenta:  $z_H = 1.65 \text{ \AA}$  y perfil burdeos:  $z_H = 2.05 \text{ \AA}$ .

2.53, se separan en dos partes, una correspondiente a la interacción con la banda sp ( $\Delta_{\text{sp}}$  y  $\Lambda_{\text{sp}}$ ) y la otra correspondiente a la interacción con la banda d ( $\Delta_{\text{d}}$  y  $\Lambda_{\text{d}}$ ). A su vez, las interacciones con las bandas se pueden tomar como independientes de la energía de los estados metálicos, por lo cual las funciones quedan definidas de la siguiente manera:

$$\Lambda(\varepsilon) = \Lambda_{\text{sp}}(\varepsilon) + \Lambda_{\text{d}}(\varepsilon) \quad (7.3)$$

$$\begin{aligned}\Delta(\varepsilon) &= \Delta_{\text{sp}}(\varepsilon) + \Delta_{\text{d}}(\varepsilon) \\ &= \pi|V_{\text{sp}}|^2\rho_{\text{sp}}(\varepsilon) + \pi|V_{\text{d}}|^2\rho_{\text{d}}(\varepsilon)\end{aligned}\quad (7.4)$$

Así mismo, los parámetros de interacción ( $|V_{\text{sp}}|^2$  y  $|V_{\text{d}}|^2$ ) y la energía del orbital ( $\varepsilon_a$ ) en función de la distancia, se pueden obtener del ajuste de las densidades electrónicas del H y las bandas de los metales, extraídas de resultados de DFT, utilizando la Ec. 2.51 con  $q = 0$ .

De la Fig. 7.6 a la Fig. 7.10 se muestran, para determinadas distancias H – nanoestructura, las PDOS del hidrógeno obtenidas de DFT y su comparación con el resultado del ajuste (perfil azul discontinuo); se aclara que todas las PDOS han sido normalizadas, por lo cual su integral es igual a uno. Las figuras han sido ordenadas según el tipo y composición de nanoestructura depositada sobre Au(111). En este sentido, la Fig. 7.6 y la Fig. 7.7, muestra las PDOS del H interactuando con nanoestructuras tipo conglomerado de composición Pd<sub>3</sub> y Pd<sub>2</sub>Pt respectivamente, mientras que la Fig. 7.8, la Fig. 7.9 y la Fig. 7.10 presentan las PDOS del H interactuando con nanoestructuras tipo alambre de composición: Pd<sub>3</sub>, Pd<sub>2</sub>Pt y Pt<sub>3</sub>, respectivamente. Para todos los sistemas estudiados, el ajuste es excelente y no plantea mayores inconvenientes. Se observa una menor coincidencia para distancias intermedias (como ejemplo ver el perfil magenta y perfil azul discontinuo, de la Fig. 7.6 a la Fig. 7.10), donde el orbital del hidrógeno se encuentra en el intervalo de energía correspondiente a las bandas sp y d de los metales (perfil completo marrón y área gris, respectivamente). En este caso, el perfil del ajuste no reproduce todos los detalles, pero continúa siendo una buena representación. Adicionalmente, se debe tener en cuenta que el perfil de PDOS obtenido de DFT no está perfectamente definido, y características menores como las oscilaciones cerca del nivel de Fermi pueden ser artefactos propios del cálculo. Una forma de disminuir tales oscilaciones es la utilización de un mayor número de puntos k [92], por lo cual sería conveniente realizar una optimización previa de dicho parámetro, independiente de la optimización realizada para la convergencia de energía detallada en el Cap. 3.

Los parámetros obtenidos a partir de las PDOS del orbital del átomo de H ( $|V_{\text{sp}}|^2$ ,  $|V_{\text{d}}|^2$  y  $\varepsilon$ ) se presentan de la Fig. 7.11 a la Fig. 7.13, donde se comparan los diferentes materiales de electrodo propuestos según el tipo de conformación de la nanoestructura depositada sobre Au(111), para igual composición. En la Fig. 7.11 se pueden observar los parámetros obtenidos para la composición Pd<sub>3</sub> de conformación tipo conglomerado (curva verde con círculo pintado) y alambre (curva magenta con cuadrado pintado). En este caso,  $|V_{\text{d}}|^2$  (panel (b)), como es de esperar, decrece a medida que el H se aleja de la nanoestructura. Adicionalmente, se observa una mayor interacción del orbital del H con la banda d del Pd en la conformación donde la energía libre de adsorción del H es más estable ( $\Delta G_{\text{ads}} = -0.50$  eV sobre el conglomerado de Pd<sub>3</sub> y  $\Delta G_{\text{ads}} = -0.41$  eV sobre el alambre de Pd<sub>3</sub>, ver Tab. 7.1). Del análisis de  $\varepsilon$  en función de la distancia (panel (c)) se puede observar que para ambos sistemas disminuye a medida que el adsorbato se aproxima al material. Este efecto es bien conocido y es causado, principalmente, por la interacción con la banda sp y la proyección de la repulsión de Coulomb entre los dos estados de spin [31]. Debido a que todas las nanoestructuras depositadas presentaron un perfil de banda sp ancho, el cual se extiende desde -8.00 eV a

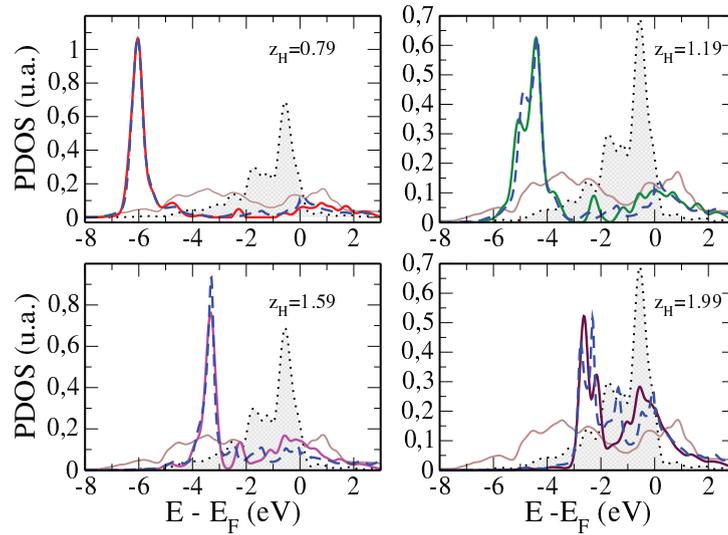


Figura 7.6: Densidad de estados proyectadas del orbital 1s del H a diferentes distancias del conglomerado de  $\text{Pd}_3$  depositado sobre Au(111), obtenidas por cálculos computacionales (perfiles completos en diferentes colores) y el resultado de los ajustes (perfil cortado azul). Además, se representa las PDOS de la banda sp (perfil completo marrón) y de la banda d (área gris) de los metales que forman la nanoestructura sin adsorbato.

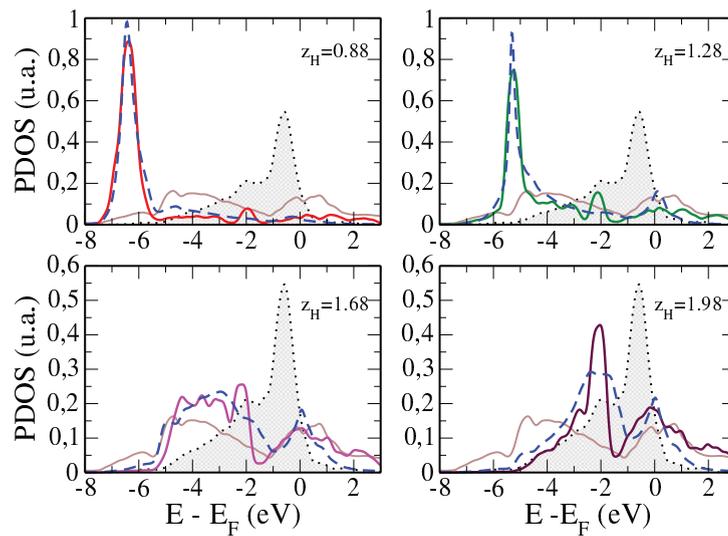


Figura 7.7: Densidad de estados proyectadas del orbital 1s del H a diferentes distancias del conglomerado de  $\text{Pd}_2\text{Pt}$  depositado sobre Au(111), obtenidas por cálculos computacionales (perfiles completos en diferentes colores) y el resultado de los ajustes (perfil cortada azul). Además, se representa las PDOS de la banda sp (perfil completo marrón) y de la banda d (área gris) de los metales que forman la nanoestructura sin adsorbato.

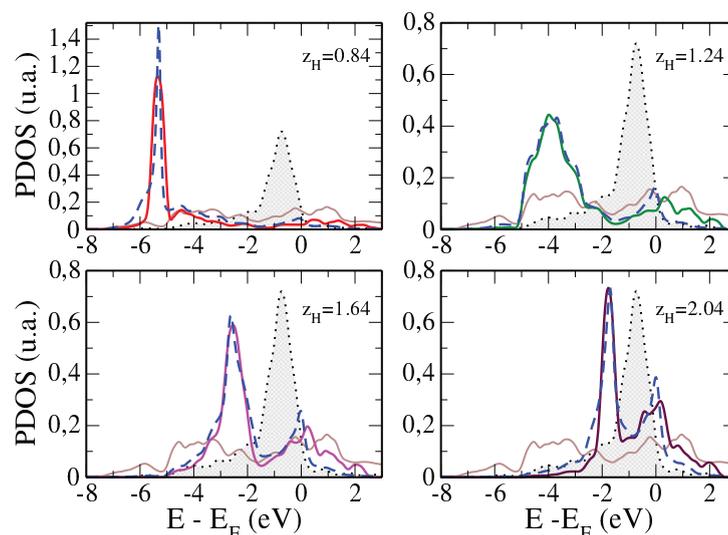


Figura 7.8: Densidad de estados proyectadas del orbital 1s del H a diferentes distancias del alambre de  $\text{Pd}_3$  depositado sobre Au(111), obtenidas por cálculos computacionales (perfiles completos en diferentes colores) y el resultado de los ajustes (perfil cortada azul). Además, se representa las PDOS de la banda sp (perfil completo marrón) y de la banda d (área gris) de los metales que forman la nanoestructura sin adsorbato.

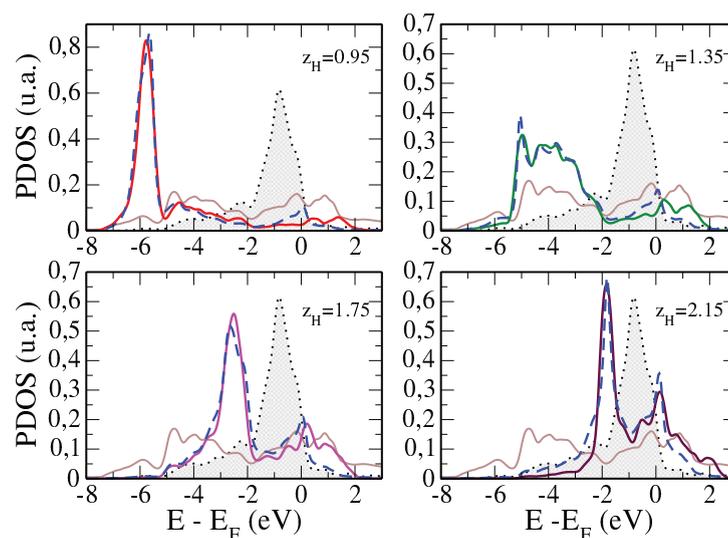


Figura 7.9: Densidad de estados proyectadas del orbital 1s del H a diferentes distancias del alambre de  $\text{Pd}_2\text{Pt}$  depositado sobre Au(111), obtenidas por cálculos computacionales (perfiles completos en diferentes colores) y el resultado de los ajustes (perfil cortada azul). Además, se representa las PDOS de la banda sp (perfil completo marrón) y de la banda d (área gris) de los metales que forman la nanoestructura sin adsorbato.

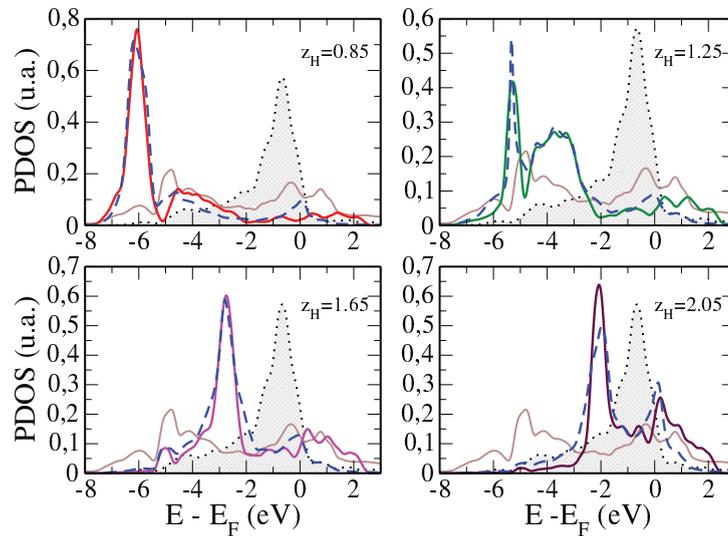


Figura 7.10: Densidad de estados proyectadas del orbital 1s del H a diferentes distancias del alambre de  $\text{Pt}_3$  depositado sobre Au(111), obtenidas por cálculos computacionales (perfiles completos en diferentes colores) y el resultado de los ajustes (perfil cortada azul). Además, se representa las PDOS de la banda sp (perfil completo marrón) y de la banda d (área gris) de los metales que forman la nanoestructura sin adsorbato.

3.00 eV aproximadamente (ver perfil completo marrón, de la Fig. 7.6 a la Fig. 7.10), se espera que dicho comportamiento de  $\varepsilon$  se observe para todos los sistemas.

En la Fig. 7.12 se muestran los parámetros obtenidos para la composición  $\text{Pd}_2\text{Pt}$  en la conformación tipo conglomerado (curva negra con círculo pintado) y alambre (curva roja con cuadrado pintado). De la misma manera que en el caso anterior, si se analiza  $|V_d|^2$  se observa que decrece a medida que aumenta la distancia H – nanoestructura. Asimismo, la variación del valor de  $\varepsilon$  en función de la distancia (panel (c)), disminuye a medida que disminuye la distancia, y no se observa una diferencia significativa entre las curvas.

Por último, en la Fig. 7.13, se muestran los parámetros obtenidos para el sistema que tiene como nanoestructura un alambre de  $\text{Pt}_3$ . En esta situación no se realiza la comparación con el conglomerado de  $\text{Pt}_3$  debido a que, como se dijo al principio del capítulo, la adsorción del H sobre dicho sistema ha presentado polarización de spin. Al igual que en los casos anteriores,  $|V_d|^2$  disminuye a mayores distancias. Adicionalmente, se observa que la posición en la escala de la energía del centro del orbital del H ( $\varepsilon$ ) aumenta a medida que el H se aleja de la nanoestructura.

Como se mencionó en párrafos anteriores, el perfil de la banda sp es ancho y similar en todas las nanoestructuras estudiadas. En este sentido, se espera que el comportamiento de  $|V_{sp}|^2$  sea constante y semejante sobre todos los sistemas. En el panel (a), de la Fig. 7.11 a la Fig. 7.13 se observa que el parámetro de interacción con la banda sp oscila en un intervalo comprendido entre 0.50 eV<sup>2</sup> y 2.50 eV<sup>2</sup>,

para todos los casos, a medida que se modifica la distancia del H a las nanoestructuras. Esta conducta ha sido observada en trabajos anteriores realizados por el grupo [51, 160], donde se han estudiado diferentes superficies metálicas.

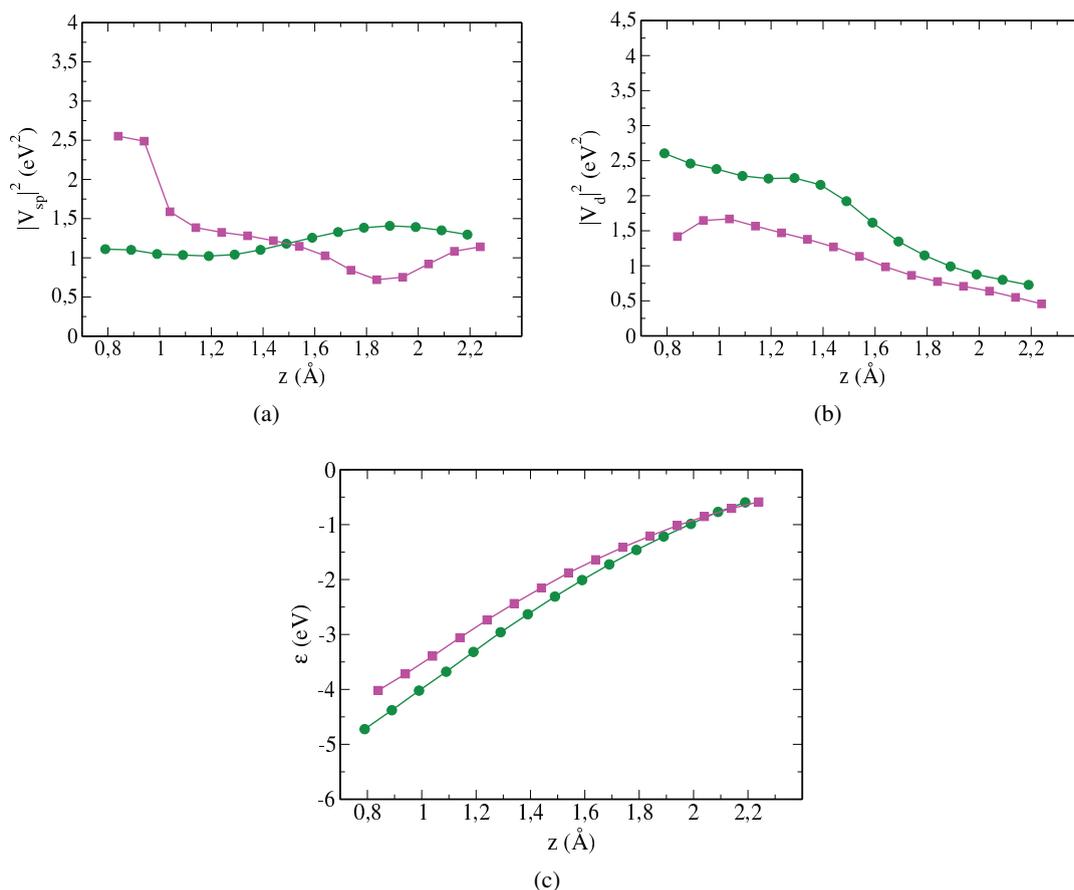


Figura 7.11: Parámetros obtenidos luego del ajuste, utilizando la Ec. 2.51 en función de la distancia. La curva verde con círculo pintado representa la nanoestructura tipo conglomerado y la curva magenta con cuadrado pintado representa la nanoestructura tipo alambre, ambos de composición  $\text{Pd}_3$ . (a) Parámetros de interacción con la banda  $sp$ , (b) parámetros de interacción con la banda  $d$  y (c) posición en escala de energía del centro del orbital de H sobre los sistemas estudiados.

En una reacción de transferencia electrónica el rol que desempeña el solvente es tan importante como la interacción de los intermediarios con el material de electrodo. En este sentido, el parámetro utilizado para considerar el efecto del solvente en la reacción de Volmer es la energía de reorganización ( $\lambda$ ) en función de la distancia (se ha considerado como  $z = 0$  la posición del nano-arreglo correspondiente), según la Ec. 3.2. Para su cálculo, se debe conocer la variación del potencial de fuerza media (PMF) con la distancia,

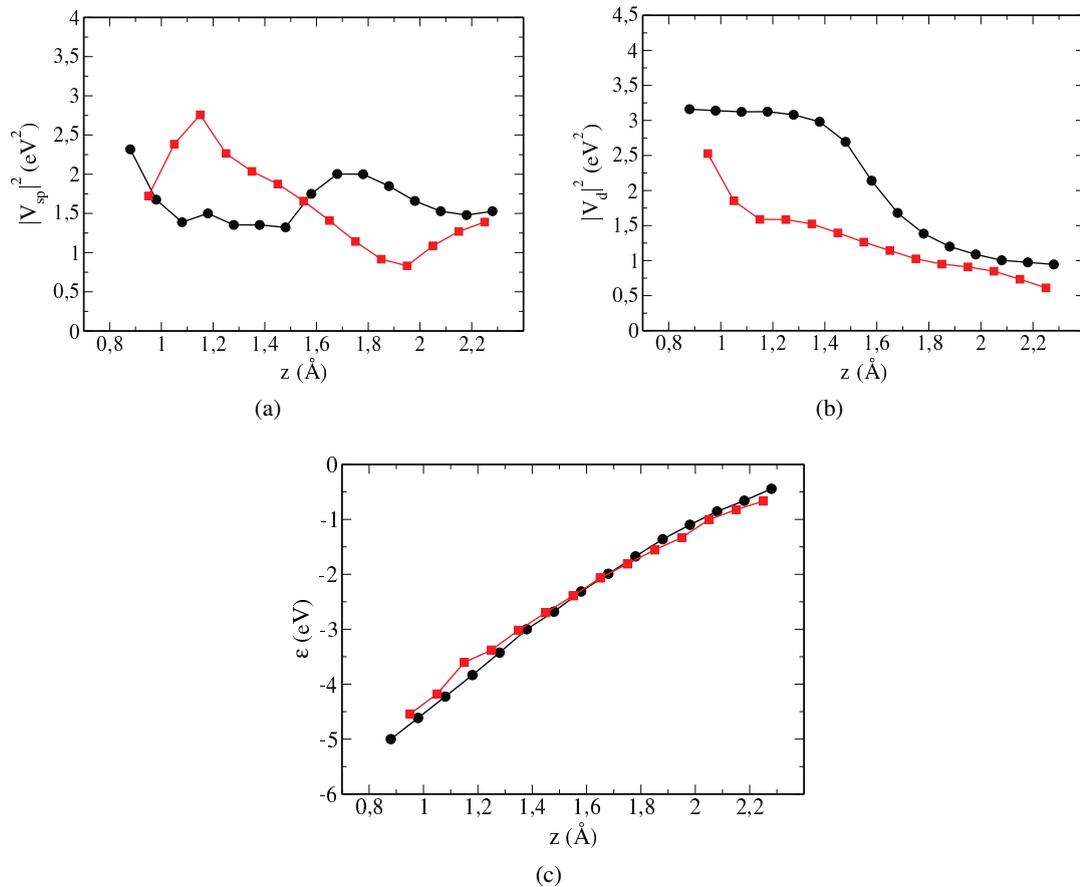


Figura 7.12: Parámetros obtenidos luego del ajuste, utilizando la Ec. 2.51 en función de la distancia. La curva negra con círculo pintado representa la nanoestructura tipo conglomerado y la curva roja con cuadrado pintado representa la nanoestructura tipo alambre, ambos de composición Pd<sub>2</sub>Pt. (a) Parámetros de interacción con la banda  $sp$ , (b) parámetros de interacción con la banda  $d$  y (c) posición en escala de energía del centro del orbital de H sobre los sistemas estudiados.

para los materiales propuestos. En la Fig. 7.14 se muestran los PMFs obtenidos, tanto para las nanoestructuras estudiadas en el presente capítulo depositadas sobre Au(111) como para las superficies de Au(111), Pd(111) y Pt(111), según la metodología explicada en la Sec. 3.3. Se puede observar que para distancias lejanas a la posición de equilibrio, el PMF tiende a cero. Teniendo en cuenta la Ec. 3.2, la cual describe el comportamiento de la energía de reorganización del solvente en función del PMF,  $\lambda$  tiende a 5.50 eV a largas distancias. Para el caso de las nanoestructuras tipo alambre (ver Fig. 7.14(a), curva magenta, roja y burdeos) se observa que el perfil del PMF se mantiene constante a medida que el protón se aproxima al material de electrodo, y muestran un mínimo alrededor de 2.60 Å. En el caso de las nanoestructuras tipo

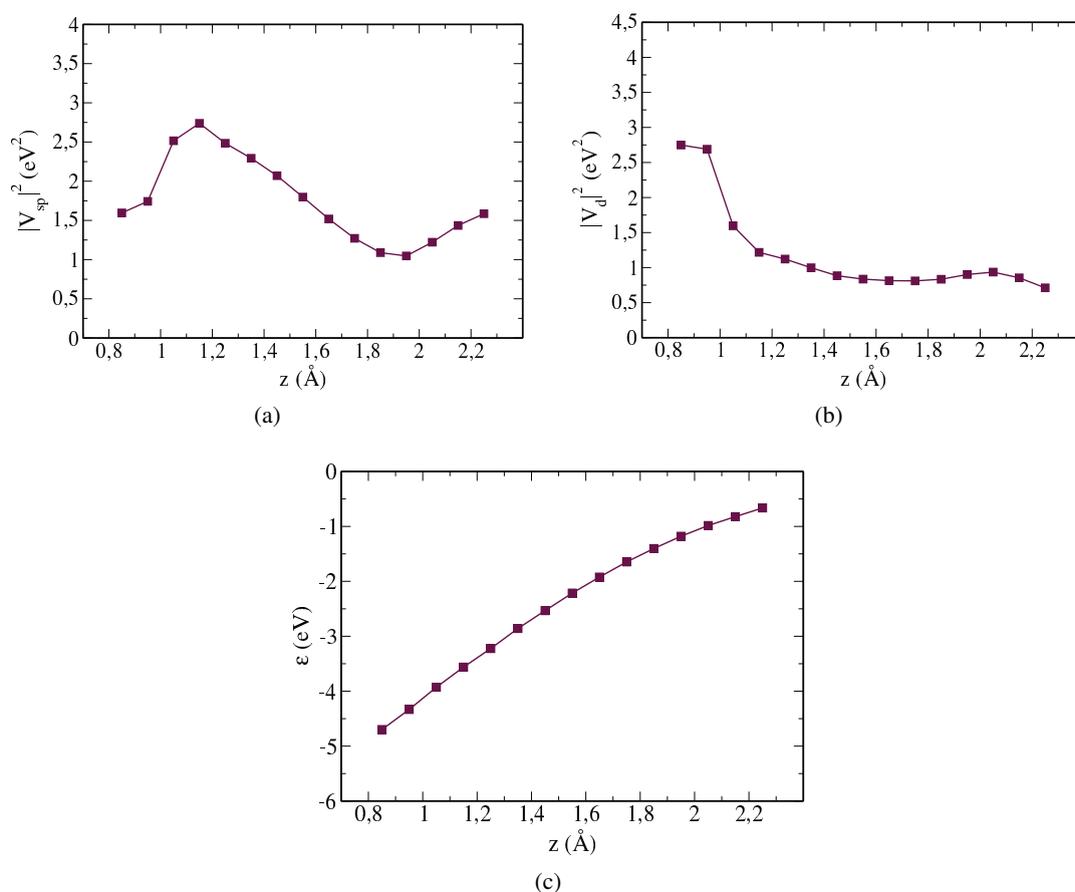


Figura 7.13: Parámetros obtenidos luego del ajuste, utilizando la Ec. 2.51 en función de la distancia. La curva burdeos con cuadrado pintado representa el sistema formado por la nanoestructura tipo alambre de composición Pt<sub>3</sub>. (a) Parámetros de interacción con la banda sp, (b) parámetros de interacción con la banda d y (c) posición en escala de energía del centro del orbital de H sobre los sistemas estudiados.

conglomerado (ver Fig. 7.14(a), curva verde y negra), el mínimo es menos significativo y se encuentra a una distancia de aprox. 2.80 Å. Dichas posiciones óptimas indican la presencia de una esfera de solvatación estable alrededor del protón, tal como se ejemplifica en la Fig. 7.15 (a) y Fig. 7.16 (a). Para las superficies de Pd(111) y Pt(111), el perfil del potencial de fuerza media presenta dos mínimos cercanos al electrodo, el primero a una distancia de aprox. 3.70 Å, y el segundo a una distancia menor de aprox. 2.90 Å (ver Fig. 7.14(b), curva azul y violeta, respectivamente), lo cual indica la presencia de dos esferas de solvatación estables alrededor del protón en dichas distancias. Adicionalmente, el perfil del PMF correspondiente al protón aproximándose a la superficie de Au(111) no muestra un mínimo apreciable (ver Fig. 7.14(b), curva naranja). Adicionalmente, en la Tab. 7.3 y Tab. 7.4 se resumen los valores de PMF y  $\lambda$  cuando  $z = z_{eq}$

para las nanoestructuras y las superficies mencionadas. Como bien se aclaró en páginas anteriores, el  $z = 0$  se ubica sobre la posición de los átomos metálicos que forman los nano-arreglos, mientras que para las superficies (111) se ubica sobre la primera capa.

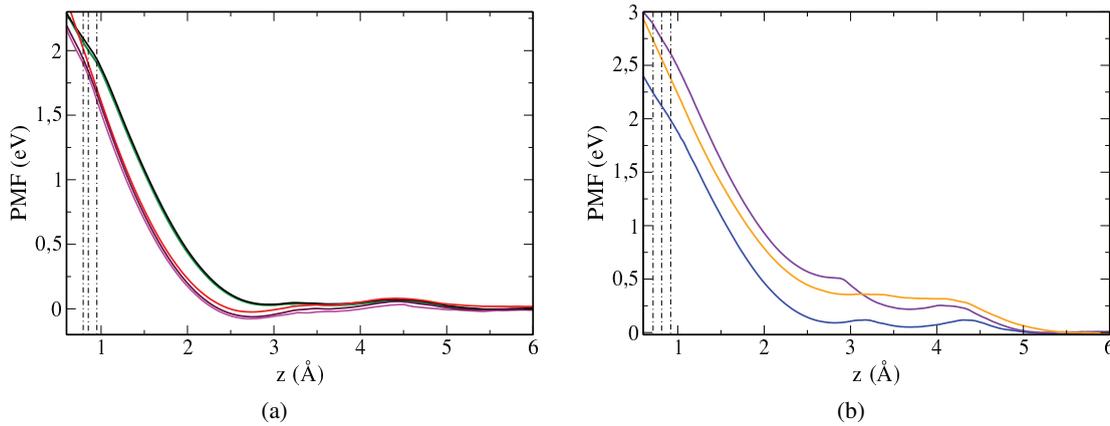


Figura 7.14: Potencial de fuerza media (PMF) del protón al acercarse al material de electrodo. (a) Nanoestructuras estudiadas en el presente capítulo: las curvas verde y negra representan las nanoestructuras tipo conglomerado de composición  $\text{Pd}_3$  y  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ ; mientras que las curvas magenta, roja y burdeos representan las nanoestructuras tipo alambre de composición  $\text{Pd}_3$ ,  $\text{Pd}_2\text{Pt}$  y  $\text{Pt}_3$ , respectivamente. Las líneas verticales indican  $z = 0.80 \text{ \AA}$ ,  $z = 0.85 \text{ \AA}$ ,  $z = 0.95 \text{ \AA}$ , distancias próximas a las posiciones de equilibrio de adsorción, definidas en la Tab. 6.2 y Tab. 6.3. (b) Superficies (111) de: Au, curva naranja; Pd, curva azul; Pt, curva violeta. En este caso, las líneas verticales indican  $z = 0.70 \text{ \AA}$ ,  $z = 0.80 \text{ \AA}$ ,  $z = 0.90 \text{ \AA}$ , distancias próximas a las posiciones de equilibrio de adsorción, definidas en la Tab. 7.2.

Sistema Nanoestructura/Au + H		PMF <sub>z<sub>eq</sub></sub> (eV)	$\lambda$ (eV)
Tipo	Composición		
Conglomerado	$\text{Pd}_3$	2.11	4.44
Conglomerado	$\text{Pd}_2\text{Pt}$	2.05	4.47
Sistema Nanoestructura/Au + H		PMF <sub>z<sub>eq</sub></sub> (eV)	$\lambda$ (eV)
Tipo	Composición		
Alambre	$\text{Pd}_3$	1.80	4.60
Alambre	$\text{Pd}_2\text{Pt}$	1.68	4.66
Alambre	$\text{Pt}_3$	1.83	4.58

Tabla 7.3: Potencial de fuerza media y energía de reorganización del solvente en la distancia de equilibrio para las diferentes nanoestructuras depositadas sobre oro.

La disminución del valor de  $\lambda$  en todos los casos, respecto del  $\lambda$  a distancias largas, representa la pérdida de la capa de solvatación a medida que el protón se acerca a la superficie (ver Tab. 7.3 y Tab. 7.4). Este

<b>Sistema M(111) + H</b>	<b>PMF<sub>z<sub>eq</sub></sub> (eV)</b>	<b>λ (eV)</b>
Superficie		
Au(111)	2.76	4.12
Pd(111)	2.25	4.37
Pt(111)	2.62	4.19

Tabla 7.4: Potencial de furza media y energía de reorganización del solvente en la distancia de equilibrio sobre diferentes superficies M(111), con M = Au, Pd, Pt.

proceso se debe a la reorganización del solvente por la presencia del material de electrodo (en este caso, nanoestructuras depositadas sobre Au(111) y superficies puras (111)), como ocurre en las reacciones de esfera interna [180]. Adicionalmente, se observa que para las nanoestructuras, el valor de la energía de reorganización del solvente no se modifica significativamente con la naturaleza de los metales que las forman, por ejemplo, para el caso de la nanoestructura tipo alambre Pd<sub>3</sub>, el  $\lambda = 4.60$  eV, mientras que para el alambre Pt<sub>3</sub>,  $\lambda = 4.58$  eV. Sin embargo, la diferencia se detecta cuando se modifica la estructura del material de electrodo: el  $\lambda$  promedio para los conglomerados es aprox. 4.45 eV y el  $\lambda$  promedio para los alambres es 4.62 eV. Esta diferencia indica que la pérdida de la capa de solvatación del protón sobre los conglomerados estudiados es levemente mayor que sobre los alambres. Por último, la energía de reorganización del solvente sobre las superficies ( $\lambda$  promedio igual a 4.23 eV) es menor que la energía de reorganización del solvente sobre las nanoestructuras en la posición de equilibrio, por lo cual se evidencia una mayor pérdida de solvatación sobre las superficies (111). El hecho de que no se observen diferencias significativas en  $\lambda$  por la variación en la naturaleza de los metales, se debe a que la interacción protón – nanoestructura no se ha considerado (como se ha descrito en la Sec. 3.3). El potencial simulado incluye solamente la interacción del ión con el agua. En este sentido, el rol que desempeña el electrodo es indirecto y colabora en la formación de la esfera de solvatación estable en la posición óptima descrita anteriormente.

A modo de ejemplo, de la Fig. 7.15 a la Fig. 7.17 se muestra la pérdida de solvatación alrededor del H<sup>+</sup> a medida que se aproxima a una nanoestructura tipo conglomerado de composición Pd<sub>2</sub>Pt (Fig. 7.15), a una nanoestructura tipo alambre de la misma composición (Fig. 7.16) y a una superficie de Pd(111) (Fig. 7.17). En todos los casos se muestran tres posiciones importantes en el camino de la reacción de Volmer. El estado inicial (EI), el cual involucra el protón solvatado lejos de la superficie (panel (a)), el estado de transición (ET) o punto de ensilladura de la superficie de energía potencial (panel (b)) y el estado final (EF), donde el átomo de H se encuentra adsorbido sobre el material de electrodo, en la posición de equilibrio (panel (c)). Se observa que en el estado inicial la solvatación es similar sobre todos los sistemas con la presencia del ión zundel (H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>), y se modifica a medida que el ión se acerca al material. En el estado de transición la presencia ión H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> se conserva y se posiciona de manera paralela al electrodo, mientras que, en el estado final se detecta la presencia del ión H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, debido principalmente a la pérdida de la capa de solvatación.

Además, en el estado de transición y estado final, se evidencia una menor pérdida de solvatación sobre las nanoestructuras que sobre la superficie de Pd(111), y dicho comportamiento se mantiene para los sistemas de estructura equivalente, independientemente de la naturaleza de los metales que forman el electrodo. Esta observación, está de acuerdo con lo analizado en el párrafo anterior.

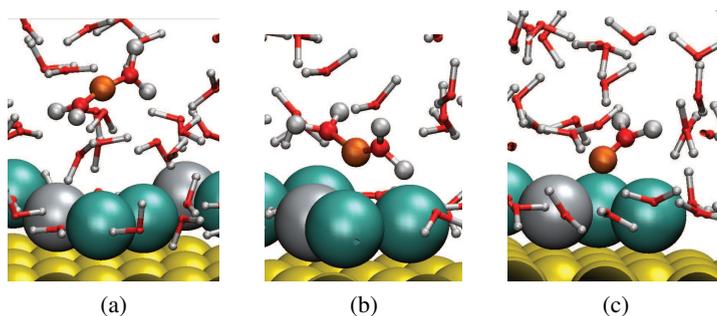


Figura 7.15: Pérdida de la capa de solvatación alrededor del protón a medida que se aproxima a un conglomerado de composición Pd<sub>2</sub>Pt depositado sobre una superficie de Au(111). (a) Protón solvatado (H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>) lejos de la nanoestructura (EI); (b) protón solvatado (H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>) en el ET o punto de ensilladura de la superficie de energía potencial; (c) protón solvatado (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) en la posición de equilibrio de adsorción, sobre el conglomerado (EF). En todos los casos las esferas cian, plateadas y amarillas representan los metales Pd, Pt y Au, respectivamente, mientras que, el solvente agua se simboliza mediante las esferas blancas y rojas (H y O) y el protón por la esfera naranja.

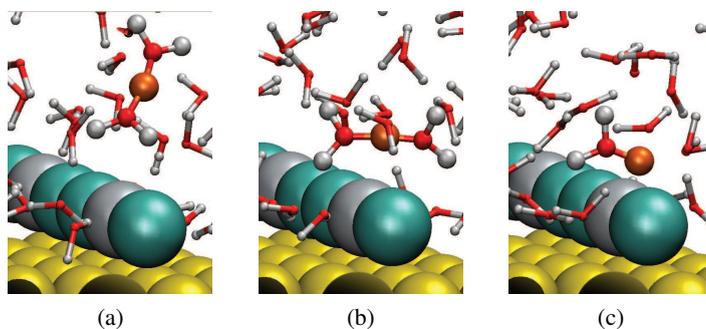


Figura 7.16: Pérdida de la capa de solvatación alrededor del protón a medida que se aproxima a un alambre de composición Pd<sub>2</sub>Pt depositado sobre una superficie de Au(111). (a) Protón solvatado (H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>) lejos de la nanoestructura (EI); (b) protón solvatado (H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>) en el ET o punto de ensilladura de la superficie de energía potencial; (c) protón solvatado (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) en la posición de equilibrio de adsorción, sobre el alambre (EF). En todos los casos las esferas cian, plateadas y amarillas representan los metales Pd, Pt y Au, respectivamente, mientras que, el solvente agua se simboliza mediante las esferas blancas y rojas (H y O) y el protón por la esfera naranja.

A partir de los parámetros que se han definido hasta el momento, se ha calculado la superficie de energía

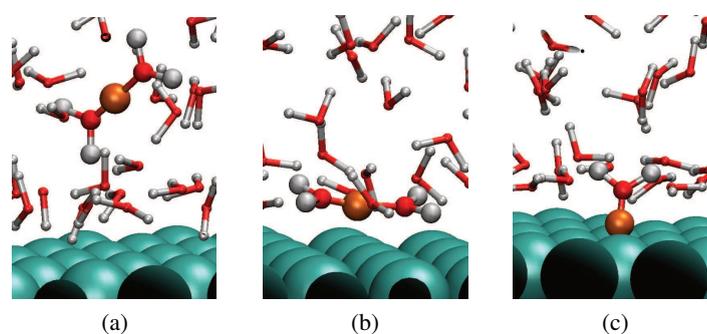


Figura 7.17: Pérdida de la capa de solvatación alrededor del protón a medida que se aproxima a una superficie plana de Pd(111). (a) Protón solvatado ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) lejos de la superficie (EI); (b) protón solvatado ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) en el ET o punto de ensilladura de la superficie de energía potencial; (c) protón solvatado ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) en la posición de equilibrio de adsorción, sobre Pd(111) (EF). En todos los casos las esferas cian representan la superficie de Pd(111), las esferas blancas y rojas simbolizan H y O, respectivamente, en el solvente agua y la esfera naranja representa el protón.

potencial, según la Ec. 2.54, para los sistemas de interés. De la Fig. 7.19 a la Fig. 7.25, se muestran las superficies de energía potencial obtenidas en función de la distancia y la coordenada del solvente ( $q$ ). Como se describe en la teoría de Marcus, el uso de una coordenada de solvente única implica un promedio térmico sobre todos los grados de libertad del sistema, por lo cual las superficies resultantes representan la energía libre de la reacción de Volmer. En la adsorción de un átomo de hidrógeno sobre los materiales propuestos, el estado inicial corresponde a un protón completamente solvatado; mientras que, el estado final corresponde a un átomo de hidrógeno adsorbido que interactúa débilmente con el solvente. Para que la reacción ocurra, la configuración del solvente debe fluctuar y adquirir una configuración intermedia adecuada que facilite la transferencia electrónica y el protón se descargue. Como se ha mencionado, estas configuraciones son convenientemente descritas por la coordenada del solvente  $q$ . La misma se encuentra normalizada de tal manera que  $q$  describe la situación de un solvente en equilibrio con un protón de carga  $-q$ . De esta manera, durante la adsorción del protón,  $q$  varía entre  $q = -1.00$  y  $q = 0.00$ , a medida que el orbital 1s del hidrógeno se ocupa. Como ejemplo, en la Fig. 7.18 se muestra la ocupación del orbital 1s del hidrógeno en función de la distancia y la coordenada del solvente sobre la nanoestructura tipo alambre de composición  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ . Se puede observar que aumenta gradualmente desde cero en  $q = -1.00$ , hasta la unidad en  $q = 0.00$ .

En todos los casos, la superficie de energía potencial ha sido calculada para el potencial de equilibrio de la reacción global de hidrógeno ( $2(\text{H}^+ + \text{e}^-) \rightarrow \text{H}_2$ ), tomado como referencia (0 V SHE). Por lo general, a grandes distancias de la superficie y para  $q = -1.00$ , el protón se encuentra solvatado y su energía libre es igual a cero.

Si se observan las superficies de energía obtenidas (Fig. 7.19, Fig. 7.21, Fig. 7.23 y Fig. 7.25), las curvas a lo largo de  $q = 0.00$ , reflejan la energía electrónica del átomo de hidrógeno sin carga en función

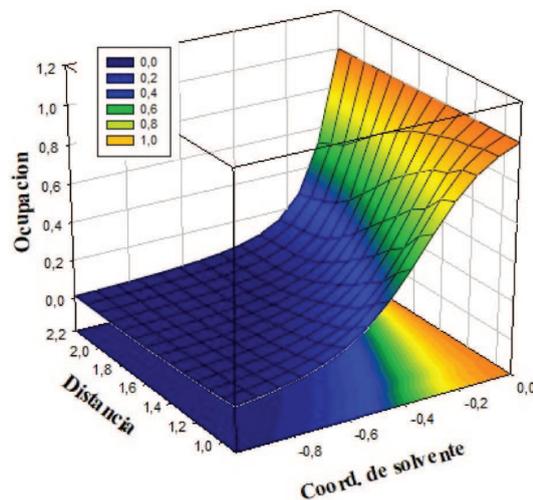


Figura 7.18: Ocupación del orbital 1s del hidrógeno en función de la distancia y la coordenada del solvente sobre la nanoestructura tipo alambre de composición Pd<sub>2</sub>Pt depositada sobre oro.

de la distancia, obtenidas por DFT (ver Fig. 7.2). La curva a lo largo de  $q = -1.00$  corresponde al protón, cuya energía electrónica es cero.

En los casos analizados, para que la reacción de Volmer ocurra, el protón debe superar una barrera energética ( $\Delta G_{\text{act}}$ ). Para las nanoestructuras de composición Pd<sub>3</sub> tipo conglomerado y alambre, el valor de la barrera calculada es  $\Delta G_{\text{act}} = 0.51$  eV y  $\Delta G_{\text{act}} = 0.55$  eV, respectivamente (ver Fig. 7.19). El punto de ensilladura de las superficies, se encuentra alrededor de  $z = 0.90$  Å y  $q = -0.60$  para el conglomerado, y en  $z = 1.00$  Å y  $q = -0.50$  para el alambre de Pd<sub>3</sub>. La pequeña diferencia entre los valores de  $\Delta G_{\text{act}}$ , se puede deber a la diferencia observada en el acoplamiento con la banda d (ver Fig. 7.11 (b)), la cual es levemente mayor para el caso de la nanoestructura tipo conglomerado. Adicionalmente, resulta interesante discutir las interacciones electrónicas entre el hidrógeno y las nanoestructuras, mediante el análisis de la densidad de estados proyectadas del orbital 1s del hidrógeno y las bandas sp y d de los metales durante el camino de reacción. En la Fig. 7.20 se muestra la variación del perfil de PDOS del orbital 1s del hidrógeno sobre el conglomerado y alambre de composición Pd<sub>3</sub>. A distancias largas, la especie estable es el protón solvatado. El orbital 1s del hidrógeno permanece desocupado y por lo tanto se posiciona a energías mayores al nivel de Fermi (perfil magenta); en ambos casos se ubica en aproximadamente 5.00 eV. Cuando el H se aproxima a las nanoestructuras, el protón pierde una parte de la capa de solvatación y ocurre el proceso de transferencia electrónica. En el estado de transición o punto de ensilladura de la superficie de energía potencial, el orbital 1s se ocupa parcialmente cuando las fluctuaciones en la configuración del solvente cambian su posición por debajo del nivel de Fermi (perfil verde). Finalmente, el H alcanza el equilibrio

para la adsorción a la respectiva distancia, y el orbital 1s se ocupa completamente (perfil rojo), por lo cual se posiciona a energías negativas, aproximadamente  $-6.50$  eV para el conglomerado y  $-5.50$  eV para el alambre, ambos de composición  $\text{Pd}_3$ . Particularmente, el rol de la banda d en electrocatalisis se evidencia en el estado de transición, cuando la PDOS del hidrógeno cruza el nivel de Fermi. En el caso del conglomerado de  $\text{Pd}_3$  la interacción del orbital del hidrógeno en el estado de transición con la banda d es levemente mayor que con la banda d del alambre de la misma composición, lo cual provoca que la PDOS del hidrógeno se ensanche, la contribución electrónica a la energía total es más negativa y la barrera decrece. En el estado de equilibrio, el hidrógeno adsorbido interactúa principalmente con la banda sp.

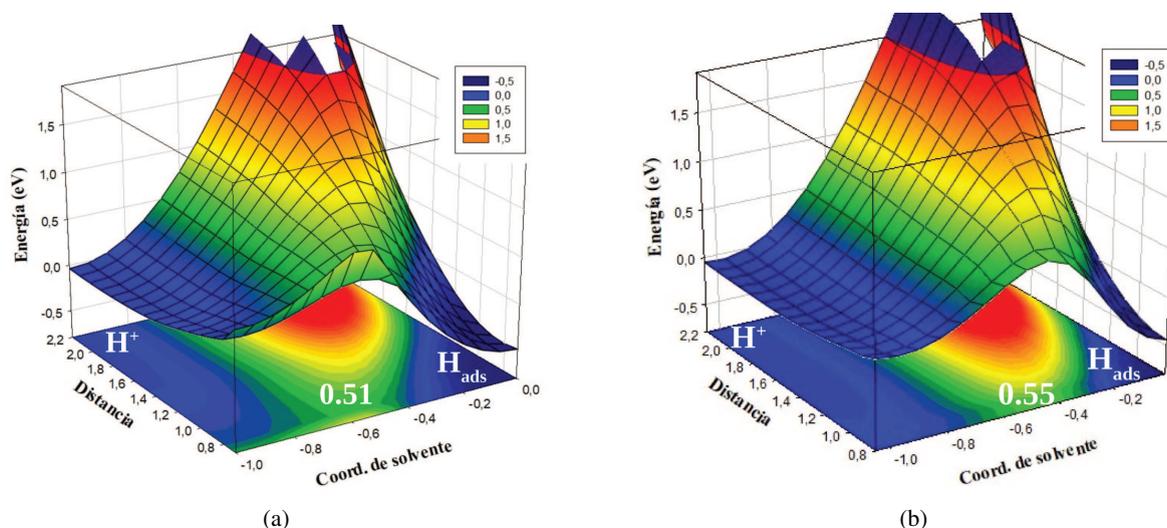


Figura 7.19: Superficie de energía potencial para la reacción de Volmer sobre nanoestructuras de composición  $\text{Pd}_3$ , (a) tipo conglomerado,  $\Delta G_{\text{act}} = 0.51$  eV, (b) tipo alambre,  $\Delta G_{\text{act}} = 0.55$  eV.

En las nanoestructuras de composición  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ , se han obtenido valores de  $\Delta G_{\text{act}}$  igual a  $0.50$  eV para el conglomerado, y  $0.44$  eV para el alambre (ver Fig. 7.21). El punto de ensilladura para el primer caso se encuentra aprox. en  $z = 1.10$  Å y  $q = -0.50$ , mientras que para el segundo caso en  $z = 1.00$  Å y  $q = -0.50$ . En este caso, para el alambre mixto la barrera es levemente menor que para el conglomerado de la misma composición. Se evidencia una compensación de efectos, es decir, a pesar de que las constantes de interacción del orbital 1s del hidrógeno con la banda d es mayor en el conglomerado, el corrimiento de la densidad de estados de la banda d del alambre hacia el nivel de Fermi favorece su actividad electrocatalítica [50, 92]. Al igual que en los casos anteriores, en la Fig. 7.22 se muestra la variación de los perfiles de PDOS de orbital 1s del hidrógeno en el camino de la reacción de Volmer. Tanto en el conglomerado, panel (a), como el alambre, panel (b), el perfil de PDOS del protón se encuentra aproximadamente en  $5.00$  eV.

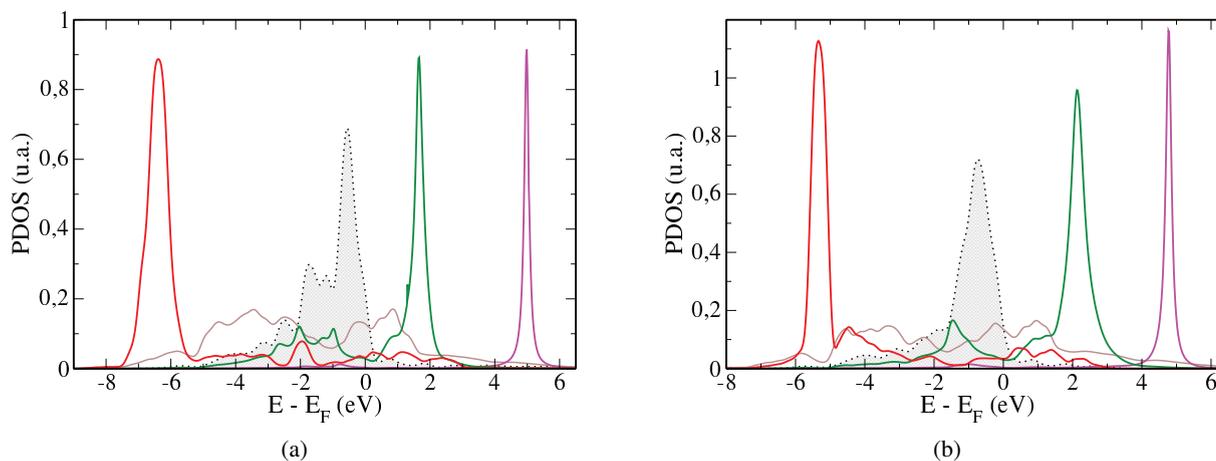


Figura 7.20: PDOS del orbital 1s del hidrógeno en la reacción de Volmer, a diferente distancia y coordenada de solvente, sobre (a) conglomerado y (b) alambre de Pd<sub>3</sub>. El perfil magenta representa el protón solvatado lejos de las nanoestructuras, el perfil verde representa la PDOS del hidrógeno en el punto de ensilladura de la superficie de energía potencial y el perfil rojo representa el estado de equilibrio del H adsorbido. Adicionalmente, se muestra la banda d (zona gris) y banda sp (perfil marrón) de la correspondiente nanoestructura.

Adicionalmente, se observa una mayor interacción de la PDOS del hidrógeno en el estado de transición (perfil verde) con la banda d en el caso del alambre mixto frente a la interacción con el conglomerado, por lo que se espera una energía libre de activación levemente menor en el caso del alambre.

La nanoestructura tipo alambre de composición Pt<sub>3</sub>, ha presentado un  $\Delta G_{\text{act}} = 0.36$  eV (ver Fig. 7.23), la más baja entre las nanoestructuras. El punto de ensilladura se encuentra aproximadamente en  $z = 1.00$  Å y  $q = -0.50$ . El valor de energía está de acuerdo con las propiedades catalíticas conocidas del platino. Si se observa la variación de la PDOS del orbital 1s del hidrógeno a lo largo del camino de reacción (ver Fig. 7.24), se evidencia una interacción importante entre el perfil del estado de transición (curva verde) y la banda d de los metales que forman el alambre (zona gris), por lo que se espera que dicha contribución electrónica disminuya la energía libre de activación.

En todos los casos hasta aquí analizados, el punto de ensilladura se encuentra cerca del material de electrodo, esto se debe, principalmente, a la fuerte solvatación calculada en la distancia de equilibrio a partir del modelado del PMF (ver Tab. 7.3).

Por último, se ha calculado el  $\Delta G_{\text{act}}$  para las superficies de Au(111), Pd(111) y Pt(111):  $\Delta G_{\text{act}} = 1.00$  eV,  $\Delta G_{\text{act}} = 0.47$  eV y  $\Delta G_{\text{act}} = 0.32$  eV, respectivamente. Los puntos de ensilladura para dichos casos se encuentran alrededor de  $z = 0.80$  Å y  $q = -0.40$  en Au,  $z = 1.00$  Å y  $q = -0.50$  en Pd y  $z = 1.00$  Å y  $q = -0.50$  en la superficie de Pt. Según trabajos previos realizados por el grupo [51, 92], se observa una pequeña discrepancia entre los valores de  $\Delta G_{\text{act}}$  para la superficie de Au(111) ( $\Delta G_{\text{act}} = 0.70$  eV en

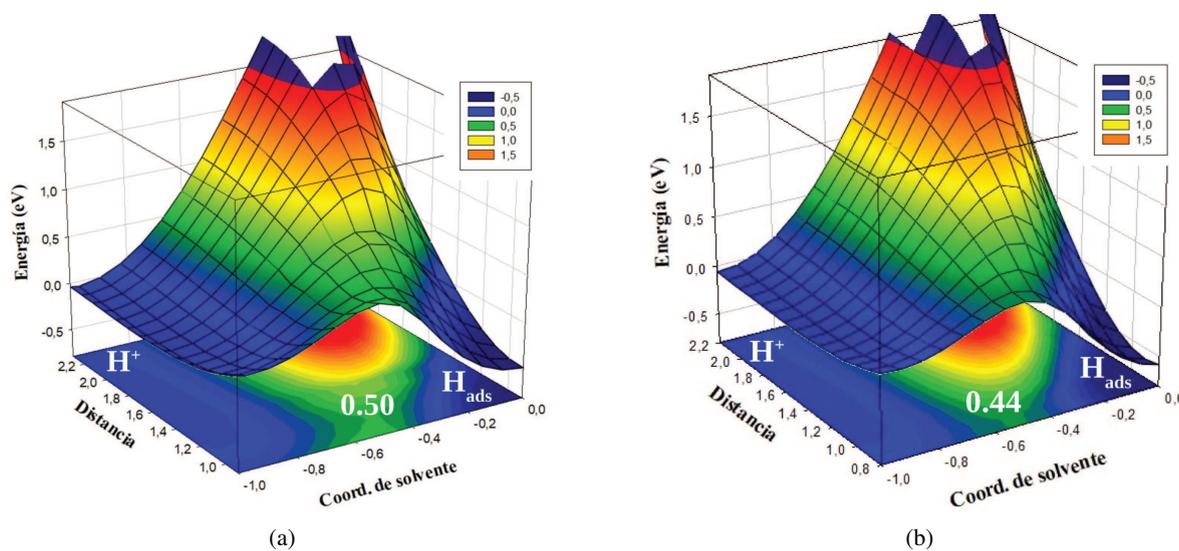


Figura 7.21: Superficie de energía potencial para la reacción de Volmer sobre nanoestructuras de composición Pd<sub>2</sub>Pt. (a) Tipo conglomerado,  $\Delta G_{\text{act}} = 0.50$  eV, (b) tipo alambre,  $\Delta G_{\text{act}} = 0.44$  eV.

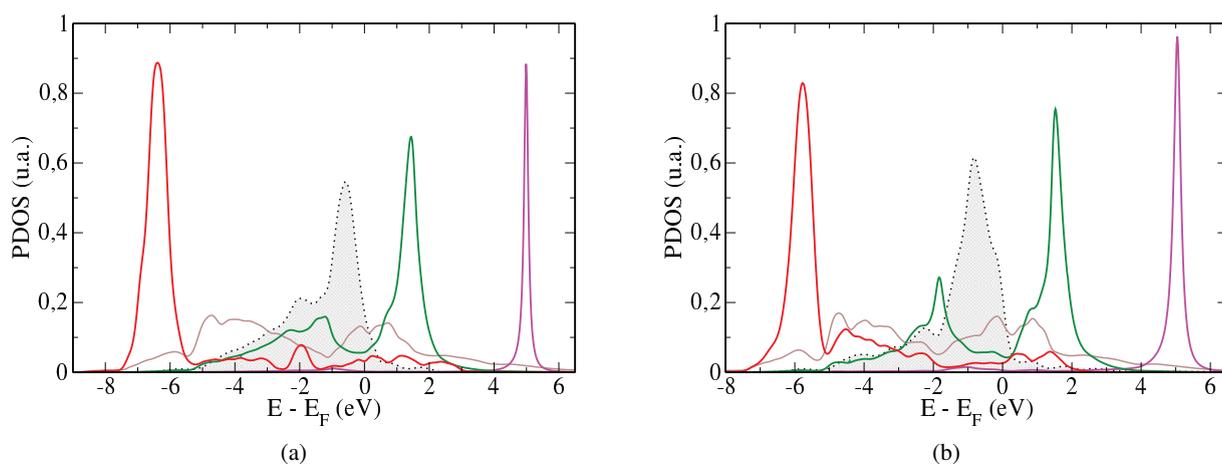


Figura 7.22: PDOS del orbital 1s del hidrógeno en la reacción de Volmer, a diferente distancia y coordenada de solvente, sobre (a) conglomerado y (b) alambre de Pd<sub>2</sub>Pt. El perfil magenta representa el protón solvatado lejos de las nanoestructuras, el perfil verde representa la PDOS del hidrógeno en el punto de ensilladura de la superficie de energía potencial y el perfil rojo representa el estado de equilibrio del H adsorbido. Adicionalmente, se muestra la banda d (zona gris) y banda sp (perfil marrón) de la correspondiente nanoestructura.

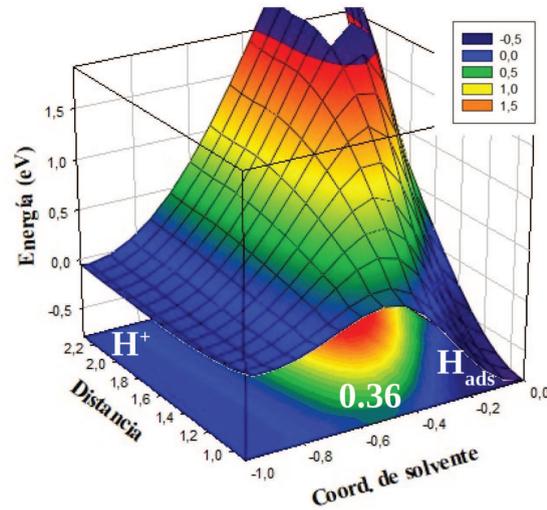


Figura 7.23: Superficie de energía potencial para la reacción de Volmer sobre la nanoestructura tipo alambre de composición  $Pt_3$ ,  $\Delta G_{act} = 0.36$  eV.

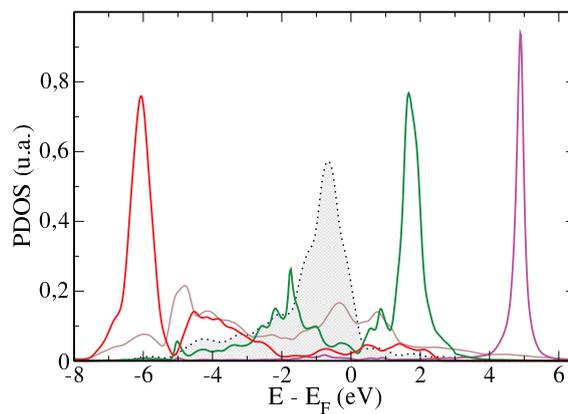


Figura 7.24: PDOS del orbital 1s del hidrógeno en la reacción de Volmer, a diferente distancia y coordenada de solvente, sobre el alambre de  $Pt_3$ . El perfil magenta representa el protón solvatado lejos de las nanoestructuras, el perfil verde representa la PDOS del hidrógeno en el punto de ensilladura de la superficie de energía potencial y el perfil rojo representa el estado de equilibrio del H adsorbido. Adicionalmente, se muestra la banda d (zona gris) y banda sp (perfil marrón) de la correspondiente nanoestructura.

[92]) y Pd(111) ( $\Delta G_{act} = 0.20$  eV en [51]). La principal diferencia entre ambos cálculos se encuentra en el modelado del rol del solvente. En los trabajos mencionados anteriormente, la reorganización del solvente fue modelada a partir de una interpolación simple entre los valores en la superficie y en el material masivo, mediante una función polinomial (ver Ec. 11 en [92]). En cambio, en el presente trabajo, la variación de la

energía de reorganización en función de la distancia ha sido calculada mediante simulaciones de DM. De esta manera, se puede observar que el cálculo de la energía libre de activación para una reacción de transferencia electrónica, resulta ser sensible al modelado del rol del solvente, por lo cual merece ser estudiado con mayor detalle. Se espera que las simulaciones de DM modelen de mejor manera las conformaciones del solvente a medida que el protón se acerca al material de electrodo, debido a que se tienen en cuenta explícitamente interacciones como H – solvente y solvente – material de electrodo, las cuales no se consideran en una interpolación mediante una función.

Al igual que en las nanoestructuras, en la Fig. 7.26 se presentan las variaciones del perfil de densidad de estados del orbital 1s del H a medida que ocurre la reacción de Volmer. En este sentido, se puede observar que el perfil correspondiente al protón (curva magenta) se ubica aproximadamente en 5.00 eV para las superficies de Au(111) y Pd(111) (panel (a) y (b), respectivamente) y en 6.00 eV para la superficie de Pt(111) (panel (c)). Así mismo, el perfil del estado de transición, representado por la curva verde, muestra una interacción fuerte con la banda d (zona gris) de la superficie de Pt(111) (ver Fig. 7.26, panel (c)), disminuyendo la energía libre de activación sobre dicha estructura ( $\Delta G_{\text{act}} = 0.32$  eV). Sobre la superficie de Pd(111) (ver Fig. 7.26, panel (b)), la interacción del perfil de PDOS del estado de transición (perfil verde) con la banda d del metal (zona gris), es menos significativa que en el caso de Pt(111), por lo que se espera que la energía de activación sea mayor sobre la superficie de Pd(111) ( $\Delta G_{\text{act}} = 0.47$  eV). Esta interacción es similar a la observada el caso de las nanoestructuras que contienen Pd en su composición, explicando la diferencia poco significativa en la barrera energética entre dichos materiales para la reacción de transferencia electrónica estudiada. Por último, en el caso de la superficie de Au(111) (ver Fig. 7.26 panel (a)), no se observa una interacción del orbital 1s del H en el estado de transición (perfil verde) con la banda d del metal (zona gris) alrededor del nivel de Fermi, sino que se detecta una interacción predominante con la banda sp (perfil marrón). Cabe aclarar que la banda d del oro produce un pequeño ensanchamiento sobre el perfil de PDOS del H en el punto de ensilladura, pero no es tan importante como en el caso de Pd y Pt. En este sentido, se puede afirmar que la posición de la banda d característica del oro, posicionada a energías muy negativas, no favorece su actividad electrocatalítica ( $\Delta G_{\text{act}} = 1.00$  eV) [92].

A partir de la información obtenida, se puede concluir que para la obtención de una barrera energética baja es necesario que el perfil de PDOS de la banda d de los metales que forman el material de electrodo se encuentre sobre el nivel de Fermi y, además, interactúe fuertemente con el orbital 1s del átomo de H en la coordenada de reacción, lo cual se verá reflejado en un ensanchamiento del perfil de PDOS del orbital 1s del H cuando pasa por el punto de ensilladura.

En el presente capítulo se ha presentado una metodología para la aplicación de la Teoría de la Electrocatalisis desarrollada en el grupo, cuyo objetivo es la obtención de la energía libre de activación para una reacción electroquímica. Para lograr esto, se han combinado fundamentos de la Teoría de la Electrocatalisis y cálculos basados en DFT y simulaciones de DM. La reacción estudiada corresponde al primer paso en la

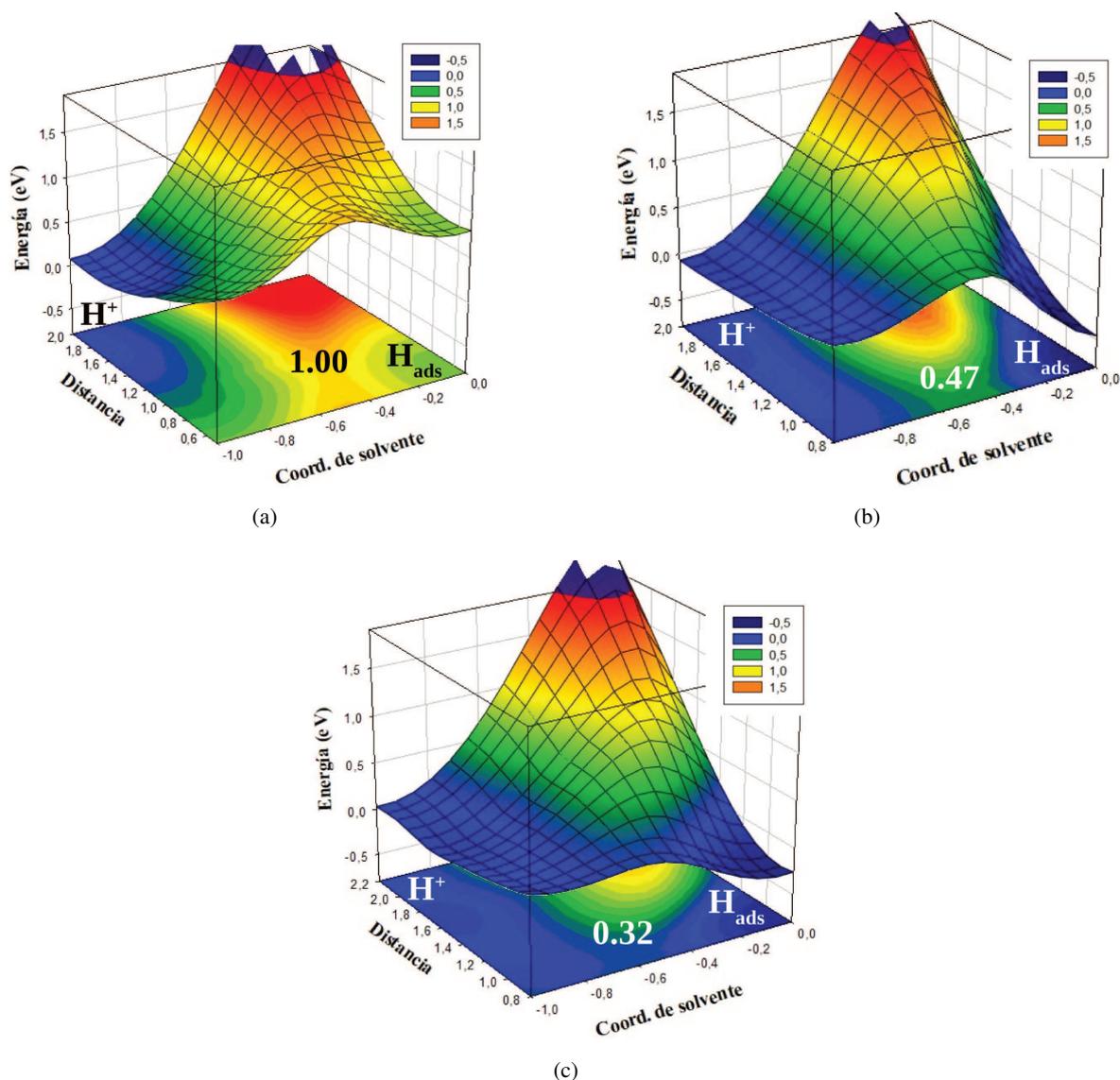


Figura 7.25: Superficie de energía potencial para la reacción de Volmer sobre superficies M(111). (a) M = Au,  $\Delta G_{\text{act}} = 1.00$  eV, (b) M = Pd,  $\Delta G_{\text{act}} = 0.47$  eV, (c) M = Pt,  $\Delta G_{\text{act}} = 0.32$  eV.

reacción de desprendimiento de hidrógeno (reacción de Volmer) que consiste en la adsorción electroquímica de un protón desde la solución sobre un electrodo metálico. Los cálculos se han realizado explícitamente sobre nanoestructuras tipo conglomerado de composición Pd<sub>3</sub> y Pd<sub>2</sub>Pt, nanoestructuras tipo alambre de composición Pd<sub>3</sub>, Pd<sub>2</sub>Pt y Pt<sub>3</sub>, y superficies planas (111) de Au, Pd y Pt. En concordancia con trabajos pre-

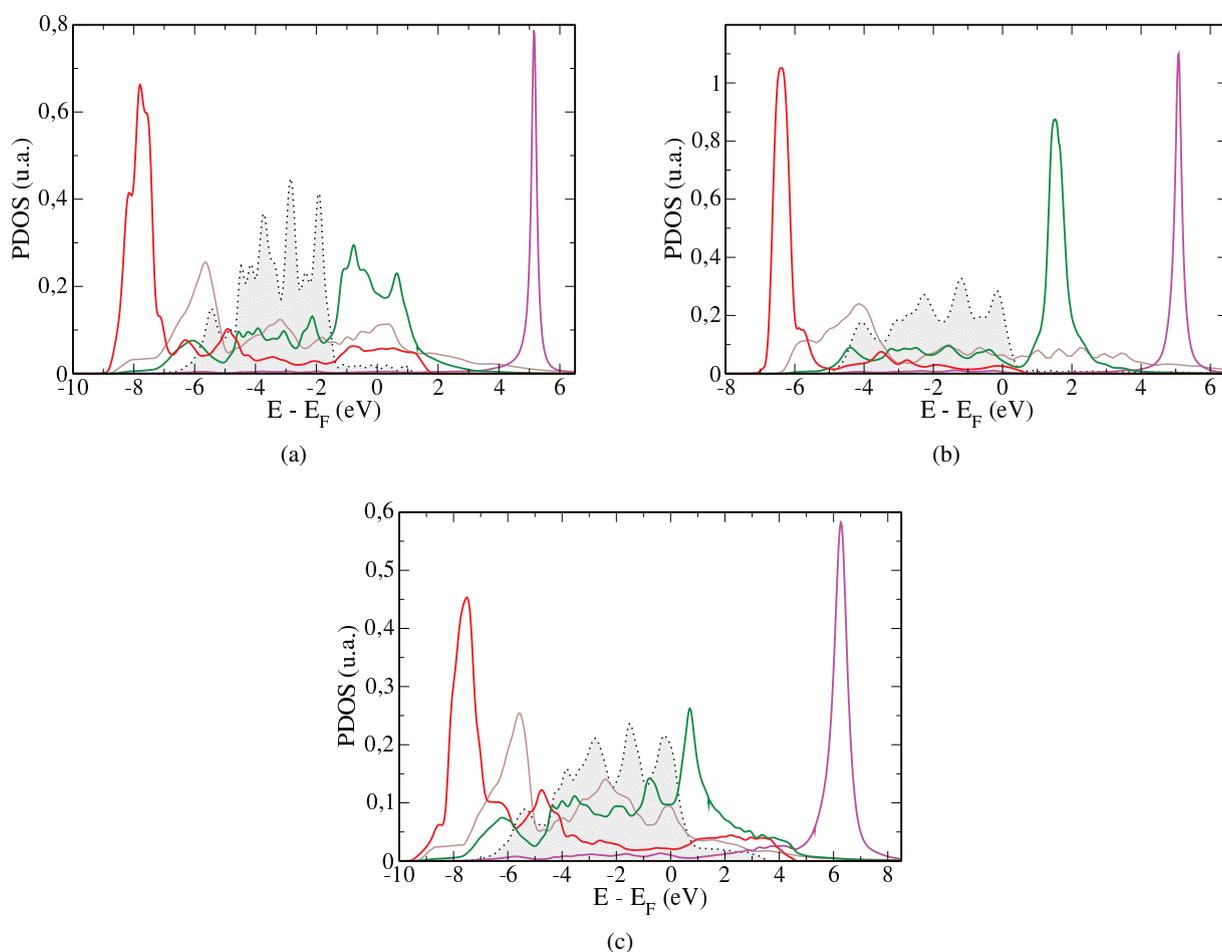


Figura 7.26: PDOS del orbital 1s del hidrógeno en la reacción de Volmer, a diferente distancia y coordenada de solvente, sobre (a) Au(111), (b) Pd(111) y (c) Pt(111). El perfil magenta representa el protón solvatado lejos de las nanoestructuras, el perfil verde representa la PDOS del hidrógeno en el punto de ensilladura de la superficie de energía potencial y el perfil rojo representa el estado de equilibrio del H adsorbido. Adicionalmente, se muestra la banda d (zona gris) y banda sp (perfil marrón) de la correspondiente superficie.

vios, se han calculado energías de activación entre 0.30 eV y 0.55 eV para aquellos materiales que contiene Pd y Pt en su composición, y una energía superior ( $\Delta G_{\text{act}} = 1.00$  eV) para la superficie de Au(111). A partir de los valores de energía de activación obtenidos, la transferencia electrónica es probable sobre todos los sistemas nanoestructurados propuestos. El orden creciente de barrera reportado es el siguiente: alambre Pt<sub>3</sub> (0.36 eV) < alambre Pd<sub>2</sub>Pt (0.44 eV) < conglomerado Pd<sub>2</sub>Pt (0.50 eV) < conglomerado Pd<sub>3</sub> (0.51 eV) < alambre Pd<sub>3</sub> (0.55 eV). La diferencia en la energía de activación se pudo explicar mediante la posición de la banda d de los metales que forman el material de electrodo y su interacción con el orbital 1s del hidrógeno

en presencia del solvente, principalmente, en el estado de transición. Sumado al estudio de dichos factores para la determinación de un buen electrocatalizador, no hay que perder de vista el valor de energía libre de adsorción del H sobre los sistemas (Tab. 7.1) y la aplicación del principio de Sabatier. Por medio de todos los resultados, se puede concluir que las nanoestructuras tipo conglomerado de composición Pd<sub>2</sub>Pt y alambre de composición Pd<sub>3</sub>, sistemas sobre los cuales la energía de adsorción resulta ser más próxima a cero, prometen poseer una buena performance para la reacción de Volmer.

## Conclusiones y perspectivas

En el presente trabajo de tesis, en el marco de la Química teórica y mediante la aplicación de las herramientas de Química computacional, se han desarrollado modelos racionales de materiales de electrodo. Para esto, se propusieron materiales formados por nanopartículas de Pd y Pt de diferentes composiciones y configuraciones espaciales en 2D (conglomerados y alambres), soportadas sobre un sustrato de Au(111). Para dichas nanoestructuras, se han estudiado la estabilidad, la geometría, propiedades electrónicas y magnéticas, en fase gaseosa y luego de la deposición. De esta manera, se ha generado evidencia y fundamentos racionales para el diseño de futuros nuevos materiales con performance superior para determinadas reacciones.

A partir de la información obtenida, se ha analizado la actividad electrocatalítica de los materiales propuestos, mediante la aplicación de la Teoría de la Electrocatalisis, utilizando como reacción prototipo la reacción de desprendimiento de hidrógeno (*her*). En este caso, se ha estudiado una de las etapas elementales del mecanismo de la *her* (etapa de Volmer) que incluye una transferencia electrónica. Inicialmente, se ha observado la estabilidad del proceso de adsorción de los intermediarios de reacción (en este caso, el átomo de hidrógeno) sobre todos los sistemas. Luego, mediante cálculos de DFT, DM y los fundamentos de la Teoría de la Electrocatalisis, se ha calculado la energía de activación de la etapa mencionada.

En las siguientes secciones, se detallarán las principales conclusiones obtenidas a partir de los cálculos que se han mostrado a lo largo del presente trabajo de tesis, y las perspectivas que se plantean para continuar el estudio a futuro.

## 8.1 Conclusiones generales

### 8.1.1 Nanoestructuras en fase gaseosa

Con el objetivo de contribuir al entendimiento de los aspectos fundamentales que rigen la conducta de conglomerados y alambres de composición  $\text{Pd}_3$ ,  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ ,  $\text{PdPt}_2$  y  $\text{Pt}_3$  en fase gaseosa se realizó un análisis de estabilidad. Para esto, se calculó la energía de cohesión como parámetro de estabilidad, obteniéndose valores negativos en todos los casos. Se observó que las nanoestructuras, tipo conglomerado y alambre, puras de Pt fueron las más estables, mientras que, los nano-arreglos puros de Pd, en ambas conformaciones espaciales, han sido los menos estables con energías de cohesión mayores. Adicionalmente, se encontró una relación entre la estabilidad y las distancias intermetálicas reportadas. Se observó que una menor distancia entre los metales produce un solapamiento mayor entre los orbitales involucrados en el enlace, lo que provoca una disminución en la energía de cohesión y la consecuente obtención de nanoestructuras más estables.

En el caso de las nanopartículas bimetálicas se observó una estabilidad intermedia a la reportada para las nanopartículas puras. Para ambas conformaciones espaciales se reportó un aumento en la estabilidad a medida que aumentó la proporción de Pt. Al igual que en las nanoestructuras puras, se detectó una correlación entre las distancias intermetálicas obtenidas y la estabilidad de las mismas. De esta manera, se pudo explicar cómo la disposición espacial, es decir, la geometría y la composición de ciertos nano-arreglos influyen en los valores de energía de cohesión, y por ende, en su estabilidad.

Adicional al estudio energético y geométrico, se analizaron las propiedades magnéticas de dichas nanoestructuras en fase gaseosa, mediante el cálculo del momento magnético por átomo. En este sentido, se observó que el momento magnético de las nanoestructuras tipo conglomerado fue aproximadamente igual para todas las composiciones. En cambio, para las nanoestructuras tipo alambre sólo las de composición  $-(\text{Pd}_3)-$  y  $-(\text{Pd}_2\text{Pt})-$  presentaron propiedades magnéticas. De esta manera, se concluyó que los cambios en las propiedades magnéticas de las nanoestructuras dependen de la disposición en el espacio y la composición, y estará dominada fundamentalmente por las distancias de enlace interatómicas.

Para explicar lo observado, se analizaron las nanoestructuras puras. En el caso de Pd, la magnetización se explicó mediante el aumento de la hibridación de los orbitales 5s y 4d del metal a medida que disminuye la distancia entre átomos, y la posterior aplicación de las reglas de Hund. En el caso de las nanoestructuras de Pt, se analizó la magnetización mediante la observación de la distancia entre los metales. En este punto, se encontró que sólo en un determinado intervalo de distancia Pt – Pt se favorece la magnetización.

### 8.1.2 Nanoestructuras depositadas en Au(111)

El análisis de la estabilidad de las nanoestructuras luego de la deposición sobre el sustrato Au(111), se ha analizado mediante el cálculo de la energía de enlace, resultando todos estables. En el caso de los

conglomerados, el orden decreciente de estabilidad observado fue el siguiente:  $Pt_3 > Pd_3 > PdPt_2 > Pd_2Pt$ ; mientras que en el caso de los alambres, el orden decreciente de estabilidad fue:  $Pd_3 > Pd_2Pt > PdPt_2 > Pt_3$ . Por medio de la racionalización de un modelo simple que explica la formación de enlaces de superficie metal – metal dependiendo del carácter donador o aceptor de los átomos participantes, se pudo entender la tendencia observada en la estabilidad tanto para conglomerados como alambres. A partir del análisis de diferencia de densidad de carga y cargas de Bader, se pudo comprobar que, luego de la deposición la dirección de flujo de la carga electrónica ha sido desde Pd a Au y desde Au a Pt, en los casos que corresponda. Desde el punto de vista geométrico se ha detectado una expansión en las distancias interatómicas respecto de las correspondientes distancias de las nanoestructuras en fase gaseosa, siendo levemente más importante en los alambres. En relación a las propiedades electrónicas, se observaron perfiles de PDOS de la banda d más localizados sobre los alambres respecto de los correspondientes conglomerados.

Adicionalmente, mediante una serie de experimentos teóricos se ha demostrado la influencia del sustrato en la existencia de efectos estructurales y químicos en la deposición de los alambres mixtos. Sobre ambos alambres se han detectado la formación de dímeros y trímeros superficiales. Se pudo concluir que, tanto el efecto químico como geométrico del sustrato en los alambres contribuyen a las distorsiones estructurales observadas y a la modificación de la estructura electrónica.

### 8.1.3 Adsorción de hidrógeno sobre nanoestructuras depositadas en Au(111)

Posterior a la comprensión de los materiales de electrodo propuestos, se ha analizado su reactividad y los procesos que pueden influir, mediante la adsorción de un átomo de hidrógeno. Dicho estudio también resultó importante, ya que es una de las especies que interviene en el mecanismo de la *her*. Todos los nano-arreglos mostraron una mejor performance para la adsorción de H que las correspondientes superficies (111). Dicha variación en la reactividad se puede explicar por los cambios detectados en la estructura electrónica, debido fundamentalmente a los efectos químicos y geométricos del sustrato.

Comparando los nano-arreglos, se ha encontrado que la adsorción fue más favorable sobre las nanoestructuras tipo alambre de composición mixta y  $Pt_3$ , que sobre el resto de los sistemas (alambre de  $Pd_3$  y los conglomerados en todas las composiciones), resultando ser excelentes materiales para la adsorción de H. Dicha tendencia se explica por la diferencia en los perfiles de PDOS, donde en el caso de los alambres mencionados, dichos perfiles se mostraron más localizados y desplazados hacia el nivel de Fermi, mejorando su reactividad, respecto de las superficies (111). En los conglomerados, también se observó la misma variación en la estructura electrónica pero fue menos significativa.

Teniendo en cuenta el principio de Sabatier, el cual establece que un catalizador es bueno cuando la energía libre de adsorción del intermediario es próxima a cero, se puede concluir que las nanoestructuras tipo conglomerado de composición  $Pd_2Pt$ ,  $PdPt_2$  y  $Pt_3$  y alambre de  $Pd_3$  depositados sobre Au(111) (con valores de energía libre de adsorción entre  $-0.30$  eV y  $-0.45$  eV) se evidencian como catalizadores prometedores

para la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

Por último, se analizó la variación de la energía de adsorción en función del recubrimiento de H. Aquellos conglomerados que presentan mayor cantidad de Pd en su composición ( $\text{Pd}_3$  y  $\text{Pd}_2\text{Pt}$ ) y sobre todos los alambres, se observó un aumento significativo en la energía de adsorción con el aumento del recubrimiento, mientras que sobre el resto de los conglomerados ( $\text{PdPt}_2$  y  $\text{Pt}_3$ ), el aumento en el recubrimiento no afectó significativamente la energética. Dicho análisis, se podría utilizar como punto de partida para el estudio cinético de la etapa de Tafel.

#### 8.1.4 Reacción de Volmer sobre nanoestructuras depositadas sobre Au(111)

La energía de activación ha sido calculada mediante la aplicación de la Teoría de la Electrocatalisis para la etapa de Volmer, sobre los nano-arreglos propuestos que no han presentado magnetización en la adsorción del H (conglomerados de composición  $\text{Pd}_3$  y  $\text{Pd}_2\text{Pt}$  y alambres de composición  $\text{Pd}_3$ ,  $\text{Pd}_2\text{Pt}$  y  $\text{Pt}_3$ ). Para esto se han obtenido diferentes parámetros de interés como: curvas de energía libre de adsorción en función de la distancia a la nanoestructura, variación de la constante de acoplamiento tanto con la banda sp como con la banda d de los metales que componen los nano-arreglos, los PMFs y, por ende, la energía de reorganización del solvente alrededor del protón en función de la distancia para cada sistema, entre otros. Todo estos parámetros, sumado a la interacción del orbital 1s del H en presencia de solvente con la banda d de los metales que forman el material, determinaron en mayor o menor medida la barrera energética de la reacción de interés.

A partir de la información obtenida, se pudo observar que el orden creciente de barrera reportado fue el siguiente: alambre  $\text{Pt}_3$  (0.36 eV) < alambre  $\text{Pd}_2\text{Pt}$  (0.44 eV) < conglomerado  $\text{Pd}_2\text{Pt}$  (0.50 eV) < conglomerado  $\text{Pd}_3$  (0.51 eV) < alambre  $\text{Pd}_3$  (0.55 eV). La tendencia observada se pudo explicar a partir del predominio de ciertos parámetros mencionados anteriormente, los cuales dependieron de la geometría y naturaleza de la nanoestructura depositada. Pese a que los alambres de  $\text{Pt}_3$  y  $\text{Pd}_2\text{Pt}$  presentaron la menor barrera de activación para la etapa de Volmer, previamente, se pudo observar que el proceso de adsorción del átomo de H sobre dicha nanoestructura es muy fuerte, por lo que, teniendo en cuenta el principio de Sabatier no resultan favorables como material catalítico. Siguiendo en esta línea de razonamiento, los catalizadores que podrían poseer una buena performance para la reacción son las nanoestructuras tipo conglomerado de composición  $\text{Pd}_2\text{Pt}$  y tipo alambre de composición  $\text{Pd}_3$ , debido a que la barrera para la adsorción del protón es viable (0.55 eV y 0.50 eV, respectivamente) y luego de la adsorción, las energías libre son las más próximas a cero, por lo que el H no se encuentra fuertemente adsorbido. De esta manera, permite que la reacción avance por alguna de las dos rutas posibles (Volmer – Tafel o Volmer – Heyrovsky). Esta última afirmación tiene carácter totalmente predictivo, ya que sin dudas se debe analizar la cinética de las etapas restantes.

Este trabajo de tesis se enfocó en la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre electrodos formados por nanoestructuras de Pd y/o Pt de diferente disposición espacial en 1D (alambres) y 2D (conglomera-

dos) soportadas en Au(111), como reacción prototipo para comprender el fenómeno de la Electrocatalisis. Esta reacción es de primordial importancia en los procesos de obtención de energía a partir de fuentes renovables. El problema se abordó desde el punto de vista teórico para una comprensión fundamental de los fenómenos involucrados. Para esto nos hemos basado en diferentes Teorías y métodos computacionales, sumado a una interpretación racional de los resultados obtenidos.

## 8.2 Perspectivas a futuro

Algunos aspectos que deben ser profundizados o ampliados se detallan a continuación:

- Estudiar las propiedades magnéticas que se evidenciaron sobre algunos nano-arreglos luego de la deposición en el sustrato oro (conglomerados de composición Pd<sub>2</sub>Pt, PdPt<sub>2</sub> y Pt<sub>3</sub>).
  - Comprender la magnetización observada sobre determinados sistemas luego de la adsorción del átomo de hidrógeno.
  - Desde el punto de vista del diseño de materiales, se podrían proponer nuevos sustratos para la deposición de las nanoestructuras, lo cuales llevarían a cambios en la estructura electrónica diferentes a los provocados por el sustrato oro.
  - Analizar los pasos elementales restantes del mecanismo que rige la *her*: Tafel y Heyrovsky. Particularmente, la etapa de Heyrovsky resulta interesante, ya que incluye la formación de una molécula de hidrógeno acompañado de una transferencia electrónica. Por esta razón, resultaría útil desarrollar un modelo racional a partir de los conocimientos obtenidos de la Teoría de la Electrocatalisis para el cálculo de la barrera energética.
  - Optimización de la metodología para la aplicación de la Teoría de la Electrocatalisis, de manera tal de lograr su aplicación a diferentes reacciones electroquímicas de interés.
  - Publicar en revistas de impacto los resultados obtenidos como aporte a la Electroquímica fundamental y a la ciencia en el diseño de materiales.
-



## Energía de adsorción de un átomo de H

En la Tab.A.1 se muestra la energía de adsorción obtenida para todos los sitios planteados en la Fig. A.1, sobre las nanoestructuras estudiadas. Dichos valores se han sido obtenidos según la Ec. 6.2, definida en el Cap. 6. En color azul indican los valores de energía de los sitios sobre los cuales el proceso de adsorción de hidrógeno resulta ser más favorable.

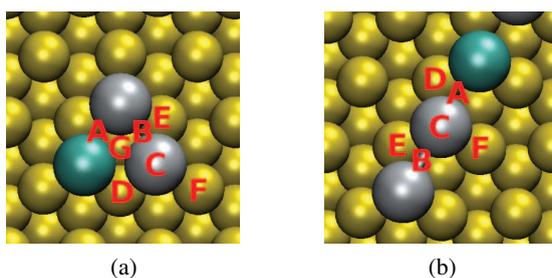


Figura A.1: Sitios de adsorción para el átomo de H sobre las nanoestructuras depositadas. (a) Conglomerado de composición PdPt<sub>2</sub>: A sitio puente entre dos metales diferentes, B sitio puente entre dos metales iguales, C sobre un átomo de Pd o Pt, D sobre un átomo de Au entre dos metales diferentes, E sobre un átomo de Au entre dos metales iguales, F sobre un átomo de Au diagonal a un átomo del conglomerado (Pd o Pt), G sobre el hueco del conglomerado. (b) Alambre de composición PdPt<sub>2</sub>: A sitio puente entre dos metales diferentes, B sitio puente entre dos metales iguales, C sobre un átomo de Pd o Pt, D sobre un átomo de Au entre dos metales diferentes, E sobre un átomo de Au entre dos metales iguales, F sobre un átomo de Au diagonal a un átomo del alambre (Pd o Pt).

Sistema Nanoestructura/Au + H		E <sub>ads</sub> (eV) – Sitio								
Tipo	Composición	A	B	C(Pd)	C(Pt)	D	E	F(Pd)	F(Pt)	G
Conglomerado	Pd <sub>3</sub>	–	-0.55	0.05	–	–	-0.46	-0.02	–	<b>-0.70</b>
Conglomerado	Pd <sub>2</sub> Pt	-0.62	-0.46	0.01	-0.53	-0.55	-0.47	-0.01	-0.27	<b>-0.65</b>
Conglomerado	PdPt <sub>2</sub>	-0.50	<b>-0.57</b>	0.12	-0.48	-0.51	-0.54	-0.05	-0.27	-0.53
Conglomerado	Pt <sub>3</sub>	–	<b>-0.50</b>	–	-0.42	–	-0.41	–	-0.31	-0.41
Sistema Nanoestructura/Au + H		E <sub>ads</sub> (eV) – Sitio								
Tipo	Composición	A	B	C(Pd)	C(Pt)	D	E	F(Pd)	F(Pt)	
Alambre	Pd <sub>3</sub>	–	<b>-0.60</b>	0.09	–	–	-0.43	-0.11	–	
Alambre	Pd <sub>2</sub> Pt	<b>-0.80</b>	-0.63	0.11	-0.54	-0.52	-0.39	-0.19	-0.44	
Alambre	PdPt <sub>2</sub>	-0.80	<b>-0.86</b>	0.15	-0.54	-0.55	-0.63	-0.21	-0.47	
Alambre	Pt <sub>3</sub>	–	<b>-0.95</b>	–	-0.51	–	-0.66	–	-0.52	

Tabla A.1: Energía de adsorción (E<sub>ads</sub>) del átomo de H sobre las diferentes nanoestructuras estudiadas, en los sitios que se muestran en la Fig. A.1. Los valores en color azul indican los sitios sobre los cuales el proceso de adsorción de hidrógeno resulta ser más favorable.

# Bibliografía

- [1] S. A. Montzka, E. J. Dlugokencky, and J. H. Butler. *Nature*, 476:43, 2011.
- [2] J. H. Wee. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11:1720, 2007.
- [3] J. M. Andújar and F. Segura. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13:2309, 2009.
- [4] M. Bischoff and G. Huppmann. *Journal of Power Sources*, 105:216, 2002.
- [5] A. Rabis, P. Rodriguez, and T. J. Schmidt. *ACS Catalysis*, 2:864, 2012.
- [6] E. Fabbri, S. Taylor, A. Rabis, P. Levecque, O. Conrad, R. Kötz, and T. J. Schmidt. *ChemCatChem*, 6:1410, 2014.
- [7] M. A. Montero, J. L. Fernandez, M. R. Gennero, and A. C. Chialvo. *J. Phys. Chem. C*, 117:25269, 2013.
- [8] R. Ojani, J. B. Raoof, R. Valiollahi, and M. Goli. *Journal of Power Sources*, 264:76, 2014.
- [9] S. J. Ye, D. Y. Kim, S. W. Kang, K. W. Choi, S. W. Han, and O. O. Par. *Nanoscale*, 6:4182, 2014.
- [10] R. Gupta, S. K. Guin, and S. K. Aggarwal. *Electrochimica Acta*, 116:314, 2014.
- [11] G. Ertl. *Angew. Chem. Int.*, 47:3524, 2008.
- [12] A. Groß. *Surface Science*, 500:347, 2002.
- [13] W. Kohn. *Rev. Mod. Phys.*, 71:1253, 1999.
- [14] A. Groß. *Theoretical Surface Science - A microscopic perspective*. Springer, 2002.
- [15] R. A. Van Santen and N. Neurick. *Molecular Heterogeneous Catalysis*. Wiley – VCH, 2006.

- [16] E. Santos and W. Schmickler. *Catalysis in Electrochemistry. From fundamentals to Strategies for Fuel Cell Development*. Wiley – VCH, 2011.
- [17] N. M. Markovic and Jr. P. N. Ross. *Surf. Sci. Rep.*, 45:117, 2002.
- [18] B. Hammer and J. K. Nørskov. *Ad. in Catalysis*, 45:71, 2000.
- [19] M. Valden, X. Lai, and D. W. Goodman. *Science*, 281:1647, 1998.
- [20] A. Ruderman, M.F. Juarez, L.B. Avalle, G. Beltramo, M. Giesen, and E. Santos. *Electrochemistry Communications*, 34:235, 2013.
- [21] J. Greeley and M. Mavrikakis. *Nature*, 3:810, 2004.
- [22] M. M. Baldauf and D. M. Kolb. *Electrochimica Acta*, 38:2145, 1993.
- [23] M. M. Baldauf and D. M. Kolb. *Journal of Physical Chemistry*, 100:11375, 1996.
- [24] L. A. Kibler, A. M. El-Aziz, and D. M. Kolb. *J. Mol. Catal. A*, 199:57, 2003.
- [25] L. A. Kibler, R. Hoyer, and D. M. Kolb. *Angew. Chem. Int.*, 44:2080, 2005.
- [26] H. Naohara, S. Ye, and K. Uosaki. *Electroanal. Chem.*, 500:435, 2001.
- [27] H. Naohara, S. Ye, and K. Uosaki. *Electrochem. Acta*, 45:3305, 2000.
- [28] S. Pandelov and U. Stimming. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 177:55, 2011.
- [29] J. A. Santana and N. Rösh. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116:10057, 2012.
- [30] A. Roudgar and A. Groß. *Surface Science*, 559:L181, 2004.
- [31] J. A. Santana and N. Rösch. *The Journal of Physical Chemistry C*, 77:3865, 2012.
- [32] V. Papathanakos and G. Evangelakis. *Surface Science*, 449:229, 2002.
- [33] E. Da Silva and A. Antonelli. *Surface Science*, 452:239, 2000.
- [34] A. Sanchez, S. Abbe, U. Heiz, W. D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, and U. Landman. *J. Chem. Phys.*, 103:9573, 1999.
- [35] M. Volmer and T. Erdey-Gruz. *Z. Phys. Chem.*, 150:203, 1930.
- [36] J. Tafel. *Z. Phys. Chem.*, 560:641, 1905.

- 
- [37] J. Heyrovsky. *Rec. trav. Chim. Pays-Bas*, 46:528, 1927.
- [38] A. Lasia. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44:19484, 2019.
- [39] J. Horiuti. *J. Res. Inst. Catal., Hokkaido Univ.*, 5:1, 1957.
- [40] A. Lasia. Hydrogen evolution reaction. *Handbook of fuel cells*, 2010.
- [41] A. Lasia. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 593:66, 2006.
- [42] R. J. Nichols and A. Bewick. *J. Electroanal. Chem.*, 243:445, 1988.
- [43] N. Nanbu, F. Kitamura, T. Ohsaka, and K. Tokuda. *J. Electroanal. Chem.*, 485:128, 2000.
- [44] A. Tadjeddine and A. Peremans. *J. Electroanal. Chem.*, 409:115, 1996.
- [45] B. Ren, X. Xu, X. Q. Li, W. B. Cai, and Z. Q. Tian. *Surface Science*, 427-428:157, 1999.
- [46] W. Zhang, Q. Ge, and L. Wang. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118:5793, 2003.
- [47] N. Takehiro, P. Liu, A. Bergbreiter, J. Nørskov, and R. Behm. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16:23930, 2014.
- [48] N. M. Markovic B. N. Grgur and Jr. P. N. Ross. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101:5405, 1997.
- [49] E. Santos, P. Quaino, and W. Schmickler. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14:11224, 2012.
- [50] E. Schulte, E. Santos, and P. Quaino. *Surface Science*, 10:121605, 2020.
- [51] P. Quaino and E. Santos. *Langmuir*, 31:858, 2015.
- [52] J. A. Santana and N. Rösh. *The Physical Chemistry Chemical Physics*, 14:16062, 2012.
- [53] R. A. Marcus. *The Journal of Chemical Physics*, 24:966, 1965.
- [54] C. D. Taylor, S. A. Wasileski, J.-S. Filhol, and M. Neurock. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 73:165402, 2006.
- [55] J. Rossmeisl, E. Skulason, M. E. Björketun, V. Tripkovic, and J. K. Nørskov. *Chemical Physics Letters*, 466:68, 2008.
- [56] N. S. Hush. *The Journal of Chemical Physics*, 28:962, 1958.
- [57] D. Newns. *Physical Review*, 178:1123, 1969.
-

- [58] P. W. Anderson. *Physical Review*, 124:41, 1961.
- [59] O. Petrii and G. A. Tsirlina. *Electrochimica Acta*, 39:1739, 1994.
- [60] K. Christmann. *Surf. Sci. Rep.*, 9:1, 1981.
- [61] P. Ferrin, A. U. N. Kandoi, and M. Mavrikakis. *Surface Science*, 606:679, 2012.
- [62] P. Sabatier. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 44:1984, 1911.
- [63] H. Gerischer. *Bull. Soc. chim. Belg.*, 67:506, 1958.
- [64] R. Parsons. *Trans. Faraday Soc.*, 54:1053, 1958.
- [65] R. Parsons. *Catalysis in Electrochemistry, from Fundamentals to Strategies for Fuel Cell Development*. John Wiley and Sons: Hoboken, 2011.
- [66] S. Trasatti. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 39:163, 1972.
- [67] J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. Kitchin, J. Chen, S. Pandalov, and S. Stimming. *Journal of The Electrochemical Society*, 152:J23, 2005.
- [68] P. Quaino, F. Juarez, E. Santos, and W. Schmickler. *Beilstein Journal of Nano-technology*, 5:846, 2014.
- [69] L. A. Kibler. *ChemPhysChem*, 7:985, 2006.
- [70] F. Hernandez and H. Baltruschat. *J. Solid State Electrochem.*, 11:877, 2007.
- [71] F. Hernandez and H. Baltruschat. *Langmuir*, 22:4877, 2006.
- [72] P. Quaino, E. Santos, H. Wolfschmidt, M. Montero, and U. Stimming. *Catalysis Today*, 177:55, 2011.
- [73] M. Gsell, P. Jakov, and D. Menzel. *Science*, 280:717, 1998.
- [74] P. Jakov, M. Gsell, and D. Menzel. *J. Chem. Phys.*, 114:10075, 2001.
- [75] M. Gell-Mann. *The Quark and the jaguar: Adventures in the simplex and the complex*. Tusquets, 1995.
- [76] G. Baym. *Lectures on Quantum Mechanics*. Benjamin/Cummings, 1973.
- [77] W. Kohn. *Reviews of Modern Physics*, 71:1253, 1999.
- [78] W. Kohn and L. Sham. *Physical Review*, 140:A1133, 1965.

- 
- [79] R. Komanduri, N. Chandrasekaran, and L. M. Raff. *Wear*, 240:113, 2000.
- [80] J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, and K. Schulten. *Journal of computational chemistry*, 26:1781, 2005.
- [81] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2002.
- [82] B. Alder and T. Wanwright. *The Journal of Chemical Physics*, 27:1208, 1957.
- [83] B. Alder and T. Wanwright. *The Journal of Chemical Physics*, 31:459, 1959.
- [84] Jackson, M. Richard, Gelpi, L. Josep, Cortes, Antonio, Emery, C. David, Wilks, M. Helen, Moreton, M. Kathleen, Halsall, J. David, Sleight, N. Roger, Behan-Martin, and Moira. *Biochemistry*, 31:8307, 1992.
- [85] A. R. Clarke, D. B. Wigley, W. N. Chia, D. Barstow, T. Atkinson, and J. J Holbrook. *The Journal of Chemical Physics*, 31:459, 1959.
- [86] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. *The Journal of Chemical Physics*, 81:3684, 1984.
- [87] . Kotik and H. Zuber. *Biochemistry*, 31:7787, 1992.
- [88] J. Seravalli, W. P. Huskey, K. B. Schowen, and R. L. Schowen. *Pure and applied Chemistry*, 66:695, 1994.
- [89] G. Bussi, D. Donadio, and M Parrinello. *The Journal of Chemical Physics*, 126:014101, 2007.
- [90] Elizabeth Santos and Wolfgang Schmickler. *Angew. Chem. Int. Edition*, 46:8262, 2007.
- [91] E. Santos and W. Schmickler. *The Journal of Chemical Physics*, 332:39, 2007.
- [92] E. Santos, A. Lundin, K. Pötting, P. Quaino, and W. Schmickler. *Physical Review B*, 79:235436, 2009.
- [93] D. Friebel, V. Viswanathan, D. Miller, T. Anniyev, H. Ogasawara, A. Larsen, C. Ogrady, J. Nørskov, and A. Nilsson A. *Journal of the American Chemical Society*, 134:9665, 2012.
- [94] L. Zhang, S. Zhong, and A. Xu. *Angew. Chem. Int. Edition*, 52:645, 2013.
- [95] D. Sun and G. Gong. *Surface Science*, 445:41, 2000.
-

- [96] D. Strmcnik, P. P. Lopes, B. Genorio, V. R. Stamenkovic, and N. M. Markovic. *Nano Energy*, 29:29, 2016.
- [97] A. Roudgar and A. Groß. *Physical Review B*, 67:33409, 2003.
- [98] G. Kresse and J. Hafner. *Physical Review B*, 47:558, 1993.
- [99] G. Kresse and J. Furthmuller. *Computational Materials Science*, 6:15, 1996.
- [100] G. Kresse and J. Furthmuller. *Physical Review B*, 49:14251, 1994.
- [101] <https://www.vasp.at/>.
- [102] J. Hafner. *Journal of Computational Chemistry*, 29:2044, 2008.
- [103] P. E. Bloch. *Physical Review B*, 50:17953, 1994.
- [104] G. Kresse and J. Hafner. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6:8245, 1994.
- [105] D. Vanderbilt. *Physical Review B*, 41:1758, 1990.
- [106] G. Kresse and D. Joubert. *Physical Review B*, 44:13298, 1991.
- [107] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Physical Review Letters*, 77:3865, 1996.
- [108] A. D. Becke. *Physical Review A*, 38:3098, 1988.
- [109] C. Lee, W. Yang, and R. Parr. *Physical Review B*, 37:785, 1988.
- [110] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. *Physical Review B*, 46:6671, 1992.
- [111] B. Hammer, L. B. Hanse, and J. K. Nørskov. *Physical Review B*, 59:7413, 1999.
- [112] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Physical Review B*, 13:9901, 1976.
- [113] F. Birch. *Physical Review*, 11:809, 1947.
- [114] F. D. Murnaghan. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 30:244, 1944.
- [115] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, Inc., 2005.
- [116] C. P. Kelly, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110:16066, 2006.

- 
- [117] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma. *Journal of Physical Chemistry*, 91:6269, 1987.
- [118] K. Yoshida, T. Yamaguchi, and A. Kovalenko and F. Hirata. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106:5042, 2002.
- [119] C. Fu and X. Yang. *Carbon*, 55:350, 2013.
- [120] A. Botti, F. Bruni, M. A. Ricci, and A. K. Soper. *The Journal of chemical physics*, 125:014508, 2006.
- [121] P. M. Agrawal, B. M. Rice, and D. L. Thompson. *Surface Science*, 515:21, 2002.
- [122] H. A. Lorentz. *Annalen der Physik.*, 248:127, 1881.
- [123] L. Xiao and L. Wang. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108:8605, 2004.
- [124] X.S. Xu, S.Y. Yin, R. Moro, and W.A. de Heer. *Physical Review Letters*, 95:237209, 2005.
- [125] L.N. Lewis. *Chemistry Review*, 93:2693, 1993.
- [126] C. Shu, C. Z. Li, H. X. He, A. Bogozzi, J. S. Bunch, and N. J. Tao. *Physical review letters*, 93:2693, 2000.
- [127] L.N. Lewis. *Chemistry Review*, 84:5196, 1993.
- [128] G. Soldano, E. Santos, and W. Schmickler. *The Journal of Chemical Physics*, 134:174106, 2011.
- [129] W. Bouderbala, A. G. Boudjahem, and A. Soltani. *Molecular Physics*, 112:1789, 2014.
- [130] B. Hammer and J. K. Nørskov. *Nature*, 376:238, 1995.
- [131] A. Wieckowski. *Fuel cell catalysis: a surface science approach*, volume 1. John Wiley & Sons, 2009.
- [132] D. Ford, A. Nilekar, Y. Xu, and M. Mavrikakis. *Surface Science*, 604:1565, 2010.
- [133] Y. Sha, T. Yu, Y. Liu, B. Merinov, and W. Goddard. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1:856, 2010.
- [134] J. Greeley and J. Rossmeisl. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 221:1209, 2007.
- [135] O. Løvvik and R. Olsen. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 58:10890, 1998.
- [136] A. Zolfaghari and G. Jerkiewicz. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 467:177, 1999.
-

- [137] P. Fang, S. Duan, X. Lin, J. Anema, J. Li, O. Buriez, Y. Ding, F. Fan, D. Wu, B. Ren, Z. Wang, C. Amatore, and Z. Tian. *Chemical Science*, 2:531, 2011.
- [138] A. Kulkarni, R. J. Lobo-Lapidus, and B. C. Gates. *Chemical Communications*, 46:5997, 2010.
- [139] V. Nasluzov, E. Ivanova-Shor, A. Shor, I. Yudanov, and N. Rösh. *Kinet. Catal.*, 51:832, 2010.
- [140] R. Murray. *Chemical reviews*, 108:2688, 2008.
- [141] H. Yano, J. Inukai, H. Uchida, M. Watanabe, P. K. Babu, T. Kobayashi, J. Chung, E. Oldfield, and A. Wieckowski. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8:4932, 2006.
- [142] P. Shi and P. W. Bohn. *ACS Nano*, 4:2946, 2010.
- [143] W. H. Qi, M. P. Wang, and G. Y. Xu. *Chemical Physics Letters*, 372:632, 2003.
- [144] W. H. Qi and M. P. Wang. *J. Mater. Sci. Lett.*, 21:1743, 2002.
- [145] S. H. Yang, D. A. Drabold, J. B. Adams, P. Ordejón, and K. J. Glassford. *The Journal of Physics Condensed Matter*, 9:L39, 1997.
- [146] A. Delin, E. Tosatti, and R. A. Weht. *Physical Review Letters*, 92:057501, 2004.
- [147] P. Srivastava, F. Wilhelm, A. Ney, M. Farle, H. Wende, N. Haack, G. Ceballos, and K. Baberschke. *Physical Review B*, 58:5701, 1998.
- [148] O. Gunnarsson. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 6:587, 1976.
- [149] C. L. Fu and A. J. Freeman and T. Ognchi. *Physics Review Letters*, 54:2700, 1985.
- [150] E.Yu. Zarechnaya, N.V. Skorodumova, S.I. Simak, B. Johansson, and E.I. Isaev. *Computational Materials Science*, 43:522, 2008.
- [151] A. Delin and E. Tosatti. *Physical Review B*, 68:144434, 2003.
- [152] S. Sachdev. *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials*, 2006.
- [153] A. Groß. *Theoretical surface science: A microscopic perspective*, 2007.
- [154] A. Bogicevic, S. Ovesson, P. Hylgaard, B. I. Lundqvist, and D. R. Jennison. *Physical Review Letters*, 85:1910, 2000.
- [155] J. A. Rodriguez and D. W. Goodman. *Science*, 257:897, 1992.

- 
- [156] P. E. Cade, R. F. W. Bader, and Beddall P. M. *Journal of the American Chemical Society*, 93:3095, 1971.
- [157] A. Arnaldsson, G. Henkelman, and H. Jonsson. *Computational Materials Science*, 36:354, 2006.
- [158] A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, and J. K. Nørskov. Elsevier Science, 2007.
- [159] L. Peiretti, P. Quaino, R. Nazmutdinov, and E. Santos. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18:3659, 2016.
- [160] E. Santos, P. Quaino, and W. Schmickler. *Electrochimica Acta*, 55:4346, 2010.
- [161] F. Calleja, V. García-Suárez, J. Hinarejos, A. Ferrer, and R. Miranda. *Physical Review B*, 71:125412, 2008.
- [162] D.A. Harrington and B.E. Conway. *Electrochimica Acta*, 32:1713, 1987.
- [163] E. Skulason, G. Karlberg, J. Rossmeisl, T. Bligaard, J. Greeley, H. Jonsson, and J. K. Nørskov. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9:3241, 2007.
- [164] M. Otani, I. Hamada, O. Sugino, Y. Morikawa, Y. Okamoto, and T. Ikeshoj. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10:3609, 2008.
- [165] E. Santos, P. Hindelang, P. Quaino, E.N. Schultz, G. Soldano, and W. Schmickler. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:1, 2011.
- [166] P. Quaino, R. Nazmuydinov, L. Peiretti, and E. Santos. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18:3659, 2016.
- [167] P. Quaino, E. Santos, and G. Soldano W. Schmickler. *Advances in Physical Chemistry*, 2011:1, 2011.
- [168] R. A. Olsen, G. J. Kroes, and E. J. Baerends. *The Journal of Chemical Physics*, 111:11155, 1999.
- [169] E. Schulte, G. Belletti, M. Arce, and P. Quaino. *Applied Surface Science*, 441:663, 2018.
- [170] G. Luque, M. R. G de Chialvo, and A. C. Chialvo. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20:1209, 2016.
- [171] M. S. Rau, M. R. G de Chialvo, and A. C. Chialvo. *Journal of Power Sources*, 216:464, 2012.
- [172] Gadi Rothenberg. *Catalysis: concepts and green applications*. John Wiley & Sons, 2017.
- [173] D. Weingarth, H. Wolfschmidt, and U. Stimming. *ChemPhysChem*, 11:1533, 2010.
-

- 
- [174] J. Meier, J. Schiøtz, P. Liu, J.K. Nørskov, and U. Stimming. *Chemical Physics Letters*, 390:440, 2004.
- [175] Egill Skúlason, Gustav S Karlberg, Jan Rossmeisl, Thomas Bligaard, Jeff Greeley, Hannes Jónsson, and Jens K Nørskov. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9:3241, 2007.
- [176] T. Volmer and M. Erdey-Gruz. *Z. Phys. Chem.*, 150:203, 1930.
- [177] J. K. Nørskov, T. Biggaard, A. Loadottir, and J. Kitchin. *Journal of The Electrochemical Society*, 152:J23, 2005.
- [178] E. Santos, A. Lundin, K. Pötting, P. Quaino, and W. Schmickler. *Journal of Solid State Electrochem*, 13:1101, 2009.
- [179] J. O. Hirschfelder and U. J. Linnett. *The Journal of Chemical Physics*, 18:130, 1950.
- [180] W. Schmickler and E. Santos. *Interfacial Electrochemistry*. Springer Verlag, 2010.