

# Adsorción de CO sobre $Pt_nBi_m$ ( $n+m=7$ ) como modelo de catalizador de celdas de combustible de metanol directo

Graciela B. Diaz<sup>1</sup>, Maria B. Lopez<sup>1</sup> & Eduardo A. Castro<sup>2</sup>

(1) CIFTA, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca.  
Avda. Belgrano 300

quiग्रacediaz@gmail.com; emeblopez@gmail.com

(2) INIFTA, CONICET, Universidad Nacional de La Plata.

**RESUMEN:** En este trabajo se presenta un estudio teórico de la adsorción de monóxido de carbono sobre clusters bimetalicos  $Pt_nBi_m$  ( $n+m=7$ ), utilizados como modelos de catalizadores de celdas de combustible de metanol directo. Los cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad fueron implementados según el formalismo del programa Gaussian09. Se adoptó el funcional híbrido B3PW91 el pseudopotencial LANL2DZ para los metales y para los átomos de carbono y oxígeno la base 6-31G\*\*.

Nuestros resultados demuestran que la adición de átomos de bismuto promueve cambios en la estructura electrónica y catalítica del sistema  $Pt_nBi_m$  ( $n+m=7$ ) lo que provoca una disminución en la capacidad de adsorción de CO en comparación con el platino puro.

## 1-INTRODUCCIÓN

La búsqueda de tecnologías alternativas a los combustibles fósiles ha promovido un marcado interés en la investigación en celdas de combustibles, como fuentes de energía que eventualmente puede reemplazar el uso de motores de combustión.

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que transforma en energía eléctrica la energía química de la reacción entre un combustible (hidrógeno, hidrocarburos, alcoholes) y un oxidante (por ejemplo, oxígeno del aire o puro), sin ningún ciclo de combustión intermedio (Kordesh, 1996).

Existen diversos tipos de celdas de combustible y se clasifican generalmente en función al electrolito que utilizan (Ralph, 2002). Entre las de baja temperatura están las alcalinas (alkaline fuel cell, AFC) y las de polímeros con membrana de intercambio de protones (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC), o simplemente celdas poliméricas. Las de metanol directo son un tipo particular de pilas PEM que consumen directamente metanol (direct methanol fuel cell, DMFC). Las celdas de combustible de media temperatura media son las de ácido fosfórico (phosphoric acid fuel cell, PAFC), y las de alta temperatura son las de carbonatos fundidos (carbonate fuel cell, MCFC) y las de óxidos sólidos (solid oxide fuel cell, SOFC).

Las investigaciones más recientes se han centrado en celdas de baja temperatura, en particular las de intercambio protónico que operan con hidrógeno (PEMFC) y las de metanol directo (DMFC), ya que estas celdas son las que mejor se adaptan a las aplicaciones en el área automotriz, para la generación de energía en áreas residenciales y en general a dispositivos móviles o estacionarios de pequeño tamaño.

Uno de los principales problemas de las celdas de combustible de baja temperatura, es la baja eficiencia del catalizador anódico y catódico que utilizan, generalmente platino, debido al envenenamiento por CO y otros intermediarios producidos durante la oxidación (Antolini, 2009). El problema de envenenamiento por CO es especialmente grave en las celdas DMFC porque el CO está siempre presente en cantidades críticas como un intermediario en la reacción de oxidación de metanol (Colón-Mercado, 2006).

En consecuencia, la comercialización de las tecnologías PEMFC y DMFC depende, entre otros aspectos, del desarrollo de catalizadores con un bajo contenido de platino, que mejore la utilización del metal y reduzca así la cantidad necesaria de éste y, por lo tanto, los costos de esa tecnología.

Otras de las estrategias para disminuir la cantidad de platino ha sido el uso de catalizadores basados en aleaciones y compuestos intermetálicos de platino (Li, 2010; Chetty, 2009). Por ejemplo, un

estudio experimental muy recientemente demostró, utilizando técnicas de voltametría cíclica y cronoamperometría, que nanopartículas de PtBi en medio alcalino mejoran notablemente la actividad catalítica frente a la electrooxidación de metanol, por lo que consideran que este sistema podría ser utilizado como catalizador en celdas de combustible de metanol directo (Yang, 2013).

No se han reportado en la literatura estudios computacionales sobre nanoaleaciones de PtBi que permitan analizar sus propiedades estructurales, electrónicas y catalíticas. Tampoco se han informado estudios de la adsorción de CO en sistemas nanoestructurados PtBi. En consecuencia, trabajos en este sentido serían de importancia para analizar diferentes propiedades del sistema bimetalico y su influencia en la adsorción de CO.

En este trabajo se presenta un estudio desde un punto de vista computacional del sistema bimetalico constituido por platino y bismuto en forma de agregados libres,  $Pt_nBi_m$  ( $n+m=7$ ) así como su interacción con CO. Estos estudios permitirán ahondar en el mecanismo de electrooxidación de CO en catalizadores nanoestructurados de celdas de combustible de metanol directo.

## 2-METODOLOGÍA

La Teoría del Funcional de la Densidad (TFD) provee una base teórica rigurosa para la descripción de las propiedades estructurales, electrónicas, y reactividad química del sistema bimetalico  $Pt_nBi_m$  ( $n+m=7$ ). La reactividad química se determinó mediante los descriptores globales y locales de reactividad: potencial químico, dureza química e índice de electrofilicidad.

Los cálculos del presente trabajo han sido realizados con el Programa Gaussian09. Para dichos cálculos se consideró el funcional híbrido de intercambio de Becke de tres parámetros, B3, con el funcional Perdew- Wang 91, PW91, la base 6-31G\*\* para carbono y oxígeno y el pseudo potencial LANL2DZ para los átomos de bismuto y platino (Becke, 1993; Perdew, 1992).

Para simular el cluster de Pt se partió de una estructura previamente optimizada con multiplicad 3, adoptada del trabajo de Heredia y colaboradores (Heredia, 2012), quienes determinaron la estructura geométrica de la serie completa de clusters de platino hasta doce átomos.

La elección del tamaño del sistema en estudio se definió en base a que ha sido reportado que los nanoclusters de Pt de un tamaño de 8 a 10 átomos

son de 40 a 100 veces más activos frente a la deshidrogenación oxidativa del propano (Kawasaki, 2010). En consecuencia, interesa analizar las nanoaleaciones en ese rango nanométrico.

Las nanoaleaciones se obtuvieron mediante sustitución de un átomo de platino por átomos Bismuto hasta alcanzar la estructura de bismuto puro. Se realizaron todas las combinaciones posibles hasta encontrar las geometrías energéticamente más estables, esto exigió la optimización de cada una de las estructuras. En todos los casos la optimización se realizó sin restricción de simetría y para asegurar que la energía obtenida pertenece a un mínimo global y no a un punto de ensilladura, se calcularon las frecuencias vibracionales hasta obtener todas las frecuencias positivas.

La estabilidad energética de los sistemas se realizó a través de la energía de unión por átomo ( $E_u/at$ ) y la estabilidad de cada aleación se determinó mediante la energía de mezcla ( $E_{mezcla}$ ), utilizando las siguientes ecuaciones:

$$E_u/at = \frac{mE_{Pt} + nE_{Bi} - E_{Pt_nBi_m}}{6} \quad (1)$$

$$E_{mezcla} = E_{Pt_6} + mE_{Bi} - E_{Pt_nBi_m} \quad (2)$$

Para la caracterización de las reactividades de los sistemas en estudio se ha utilizado indicadores globales de reactividad tales como el potencial químico ( $\mu$ ), la dureza química ( $\eta$ ), y el índice de electrofilicidad ( $\omega$ ). Estos indicadores constituyen herramientas muy útiles para predecir y comprender la reactividad de agregados metálicos. Las expresiones usadas para calcular los parámetros mencionados, usando potencial de ionización (PI) y afinidad electrónica (AE), son:

Potencial químico ( $\mu$ ):

$$\mu = -\frac{1}{2} (PI + AE) \quad (3)$$

Dureza química ( $\eta$ ):

$$\eta = +\frac{1}{2} (PI - AE) \quad (4)$$

Índice de electrofilicidad ( $\omega$ ):

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (5)$$

Las fórmulas utilizadas para estos cálculos pueden ser consultadas en una publicación de

nuestro grupo de investigación (López, 2010). Finalmente, un análisis de reactividad localizada se realiza mediante mapas de potenciales electrostático moleculares (MEP).

La tolerancia al monóxido de carbono de los sistemas en estudio se determinó analizando la energía de adsorción de CO en platino puro y en la aleación energéticamente más estable. La energía de adsorción,  $E_{ads}$ , fue calculada como:

$$E_{ads} = E_{Pt_nBi_mCO} - E_{Pt_nBi_m} - E_{CO} \quad (6)$$

### 3-RESULTADOS

Los isómeros de las estructuras  $Pt_nBi_m$  ( $n+m=7$ ) energéticamente más estables, están representadas en la figura 1.

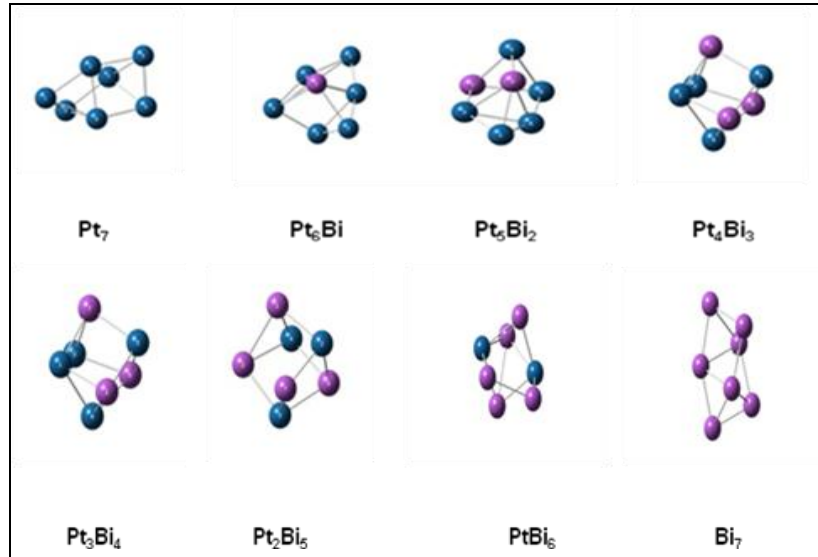


Figura 1-Estructuras energéticamente favorables de  $Pt_nBi_m$  ( $n+m=7$ )

En la Tabla 1 se observa que la energía de unión por átomo crece, en valor absoluto, hasta  $Pt_4Bi_3$  y luego disminuye, siendo la estructura  $Bi_7$  la de menor energía. La energía de mezcla permite identificar a la estructura  $Pt_4Bi_3$  como nanoaleación más estable, con un valor de  $E_{mezcla} = -4,5338$  eV.

Tabla 1: Energía de unión por átomo ( $E_u/at$ ) y energía de mezcla ( $E_{mezcla}$ ) del sistema  $Pt_nBi_m$  ( $n+m=7$ )

Sistema	$E_u/at$ (eV)	$E_{mezcla}$ (eV)
Pt <sub>7</sub>	-2,5533	0.0000
Pt <sub>6</sub> Bi	-2,8035	-2,1408
Pt <sub>5</sub> Bi <sub>2</sub>	-2,944	-3,5247
Pt <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	-3,0318	-4,5338
Pt <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub>	-2,927	-4,2026
Pt <sub>2</sub> Bi <sub>5</sub>	-2,8038	-3,7417
PtBi <sub>6</sub>	-2,523	-2,0668
Bi <sub>7</sub>	-2,1544	0.0000

El análisis de las propiedades electrónicas a través del gap de energía de los orbitales frontera HOMO/LUMO permite identificar a la estructura  $Pt_4Bi_3$  como la mezcla más reactiva de toda la serie estudiada ya que es la que presenta el menor gap de energía, 1,4133 eV, Tabla 2.

Tabla 2: Energía de los orbitales fronteras HOMO, LUMO y gap de energía ( $\Delta E$ ).

Sistema	$E_{HOMO}$ eV	$E_{LUMO}$ eV	$\Delta E$ eV
Pt <sub>7</sub>	-5,4493	-4,2246	1,2247
Pt <sub>6</sub> Bi	-5,3794	-3,6978	1,6816
Pt <sub>5</sub> Bi <sub>2</sub>	-5,2885	-3,6524	1,6361
Pt <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	-5,1413	-3,728	1,4133
Pt <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub>	-4,4306	-2,8551	1,5754
Pt <sub>2</sub> Bi <sub>5</sub>	-5,433	-3,9917	1,4413
PtBi <sub>6</sub>	-5,0572	-3,3752	1,6822
Bi <sub>7</sub>	-5,3636	-3,4556	1,9079

El estudio de indicadores de reactividad global permite confirmar que la estructura Pt<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> es la más reactiva de la serie en estudio ya que presenta el mayor valor de potencial químico, la menor dureza y el mayor índice de electrofilicidad, 3,6429eV, 0,7877 eV y 8,4322 eV, respectivamente, Tabla3. El índice de electrofilicidad mide la tendencia de aceptar electrones, un buen reactivo hacia ataques electrofilico se caracteriza por valores grandes de  $\mu$  y,  $\omega$ , mientras que un buen reactivo hacia un ataque nucleofílico se caracteriza por valores bajos de  $\mu$ ,  $\omega$ .

Tabla3: Indicadores globales de reactividad: potencial químico ( $\mu$ ), dureza química ( $\eta$ ) e índice de electrofilicidad ( $\omega$ ).

SYSTEM	$\mu$ (eV)	$\eta$ (eV)	$\omega$ (eV)
Pt <sub>7</sub>	-4,8370	0,6124	19,1035
Pt <sub>6</sub> Bi	-4,5386	0,8408	12,2488
Pt <sub>5</sub> Bi <sub>2</sub>	-4,4705	0,8181	12,2148
Pt <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	-3,6429	0,7877	8,4322
Pt <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub>	-4,4347	0,7066	13,9154
Pt <sub>2</sub> Bi <sub>5</sub>	-4,7124	0,7206	9,9747
PtBi <sub>6</sub>	-4,2162	0,8911	10,5676
Bi <sub>7</sub>	-4,4096	0,9539	10,1915

Un análisis del mapa de potencial electrostático (MEP) para la especie Pt<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>, permite identificar a los átomos de platino con coloración roja (cargas negativas) y los átomos de Bismuto con coloración azul (cargas positivas), Fig. 2.

Las zonas rojas representan posibles ataques nucleofílicos y las zonas azules ataques electrofílicos.

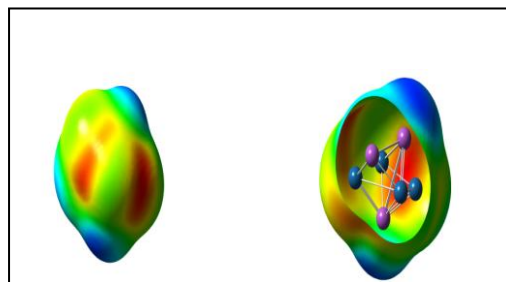


Figura 2-Potencial electrostático de la nanoaleación Pt<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>

Para la adsorción de CO se consideró tres sitios de adsorción según el número de átomos con que coordina la molécula: monocoordinado (sobre un átomo), bicoordinado (sobre dos átomos) y tricordinado (sobre el hueco entre tres átomos). Además, se consideró la adsorción a través del átomo de oxígeno (esfera roja) y a través del átomo de carbono (esfera gris). De acuerdo a nuestros resultados la molécula de CO se adsorbe en la estructura Pt<sub>7</sub>, preferentemente sobre un átomo de platino con el átomo de carbono unido a un átomo de platino y el eje internuclear perpendicular a la superficie, con una energía de -2,5255 eV, Figura 3.

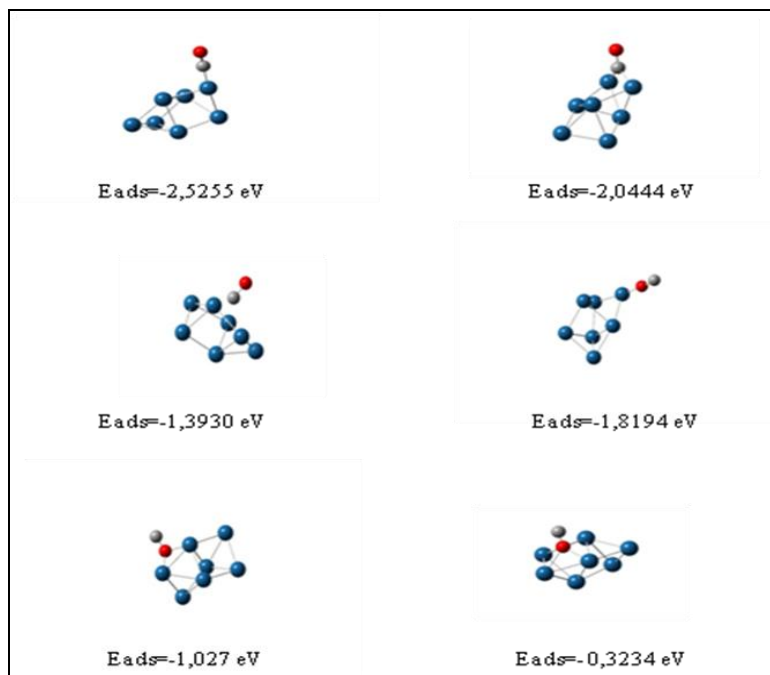


Figura 3: Energía de adsorción de CO sobre una estructura de Pt<sub>7</sub> en diferentes sitios y geometría

En la Figura 4 se representa la adsorción de CO sobre la estructura  $Pt_4Bi_3$ . Se observa que en este sistema también el CO se adsorbe a través del átomo de carbono en los sitios considerados. La mayor energía de adsorción,  $-1,3540$  eV y el sitio energéticamente favorable es el monocoordinado, con el átomo de carbono unido a un átomo de platino y el eje internuclear perpendicular a la superficie. La menor energía de adsorción se produce en sitio puente (entre dos átomos de bismuto), con una energía de adsorción de  $-0,9034$  eV, considerablemente menor respecto al

sistema puro ( $Pt_7$ ). No se observó adsorción a través del átomo de carbono en un sitio tricoordinado. Tampoco se observó adsorción a través del átomo de oxígeno.

El debilitamiento de la adsorción de CO en la aleación se puede atribuir a la modificación de las propiedades electrónicas del platino por la presencia de átomos de bismuto (efecto electrónico), fenómeno observado en otros sistemas (Antolini, 2005; Simões, 2007).

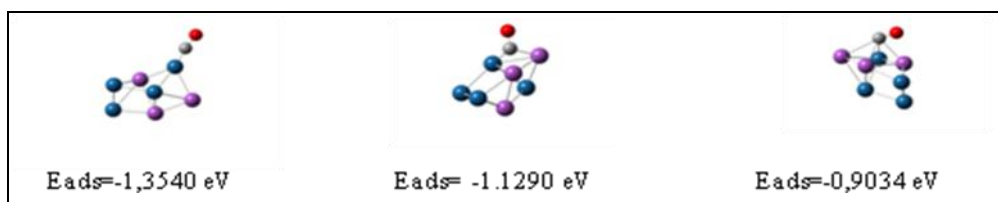


Figura 4: Energía de adsorción de CO sobre una estructura  $Pt_4Bi_3$  en diferentes sitios de adsorción

#### 4-CONCLUSIONES

El estudio de las propiedades estructurales, energéticas, electrónicas, reactividad química y propiedades catalíticas frente la adsorción de CO del sistema  $Pt_nBi_m$  ( $n+m=7$ ), utilizando cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad, nos permite arribar a las siguientes conclusiones:

-El análisis energético permite confirmar que la energía de unión por átomo aumenta a medida que se agregan átomos de bismuto y la energía de mezcla permite identificar a la nanoaleación  $Pt_4Bi_3$  como la estructura más estable.

-El estudio de las propiedades electrónicas a través de los orbitales fronteras HOMO/LUMO, permite identificar a la estructura  $Pt_4Bi_3$  como la más reactiva ya que presenta el menor gap de energía de la serie en estudio. Por lo que se puede afirmar que los átomos de bismuto promueven cambios en las propiedades electrónicas en el sistema  $Pt_nBi_m$ .

-La reactividad química, estudiada mediante indicadores globales de reactividad permite identificar a la estructura  $Pt_4Bi_3$  como la más reactiva ya que presenta el mayor valor de potencial químico, la menor dureza y el mayor índice de electrofilicidad. La reactividad localizada, estudiada mediante el potencial electrostático (MEP), permite identificar zonas más susceptibles a ataque nucleofílico (átomos de platino) y zonas más susceptibles ataques electrofílicos (átomos de bismuto).

-El estudio de la adsorción de CO sobre la estructura de  $Pt_7$  y  $Pt_4Bi_3$  permite confirmar que la presencia de átomos de bismuto en la nanoaleación promueve un debilitamiento en el enlace CO (efecto electrónico).

A través de este estudio se pretende aportar nuevos conocimientos de las propiedades de estructuras que sirvan de bloque de construcción de catalizadores con potencial uso en celdas de combustible de metanol directo.

#### 5-REFERENCIAS

- Kordesh K., G. Simader, Fuel Cells and their applications, VCH Publishers, New York, 1996.
- Ralph T.R., M.P.Hogarth, Catalysis for Low Temperature Fuel Cells. Part III: Challenges for the direct methanol fuel cell, *Platinum Metals Rev.* 46(4), 146-164, 2002.
- Antolini E., Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 88, 1-24, 2009.
- Colón-Mercado R.H, B.N. Popov, Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, 155, 253-263, 2006.
- Li L.W., Q. Xin, Y. Yan, Nanostructured Pt-Fe/C cathode catalysts for direct methanol fuel cell: The effect of catalyst composition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2530-2538, 2010.

- Chetty R., W.Xia, S. Kundu, M. Bron, T. Reinecke, W. Schuhmann., M. Muhler, Effect of reduction temperature on the preparation and characterization of Pt-Ru nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes, *Langmuir* 25, 3853-3860, 2009.
- Yang M., Catalytic activities of PtBi nanoparticles toward methanol electrooxidation in acid and alkaline media, *Journal of Power Sources*, 229, 42-47, 2013.
- Becke A., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, *Journal Chemical Physics*, 98, 5648-5652, 1993.
- Perdew J. ,W.R. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy; *Physical Review B*, 45, 3424-13248, 1992.
- Heredia C. V. Ferraresi Curotto, M.B. López, Characterization of Ptn (n= 2–12) clusters through global reactivity descriptors and vibrational spectroscopy, a theoretical study, *Computational Material Science*, 53,18-24, 2012.
- Kawasaki H., H. Yamamoto, H. Fujimori, R. Arakawa, M. Inada, Y. Iwasaki, Surfactant-free solution synthesis of fluorescent platinum subnanoclusters; *Chemical Communications*, 46 3759-3761, 2010.
- López M.B., E.A.Castro, Density Functional Study on The Stability And Reactivity of Pt(100) and Pt(111) Surfaces Modified by Ni Atoms, *International Journal of Chemical Modeling*, 2,383-396, 2010.
- Antolini, E., J.R.C. Salgado, E.R. Gonzalez, Carbon supported Pt<sub>75</sub>M<sub>25</sub> (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 580 145-154, 2005.
- Simões, F.C., D. Dos Anjos, M. Vigier, F. Leger, J.M.Hahn, F.; Coutanceau, C. Gonzalez, E. R; Tremiliosi-Filho, G. de Andrade, A. R. Olivi, P. Kokoh, Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation, *Journal of Power Sources*, 167, 1-10, 2007.