



S.E.P.

S.E.S.

Tec.N.M.

---

---

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“INTERACCIONES MOLECULARES PARA DESCRIBIR  
FENOMENOLOGICAMENTE REACCIONES QUIMICAS  
OCURRIDAS DENTRO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE  
TIPO PEM”**

**TESIS**

que para obtener el título de:

**DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**Presenta:**

M. en C. Karen De la Mora Zarco

***Director de Tesis:***

*Dr. Juan Horacio Pacheco Sánchez*

Metepec, México a Enero del 2022

Instituto Tecnológico de Toluca  
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Metepec, Edo. de México, 12/enero/2022  
DEPI-3200-028/2022.

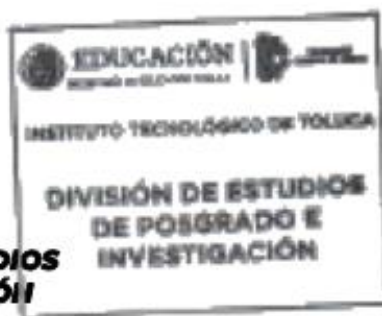
**KAREN DE LA MORA ZARCO  
CANDIDATA AL GRADO DE DOCTOR  
EN CIENCIAS AMBIENTALES  
P R E S E N T E**

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado "INTERACCIONES MOLECULARES PARA DESCRIBIR FENOMENOLÓGICAMENTE REACCIONES QUÍMICAS OCURRIDAS DENTRO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM", la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión de este.

**ATENTAMENTE**

Excelencia en Educación Tecnológica  
*"Educación, integridad y ciencia"*

**JOSÉ LUIS GARCÍA FIVAS  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



ccp. Archivo

JLGR/imab



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P.52149, Metepec, Edo. de México, Tels. Dirección 722 208 72 05,  
Subd. Académica 722 208 7207, Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 722 208 7208,  
Conmut. 722 208 72 00, e-mail: [info@toluca.tecnm.mx](mailto:info@toluca.tecnm.mx). [tecnm.mx](http://tecnm.mx) | [toluca.tecnm.mx](http://toluca.tecnm.mx)



**2022** Ricardo  
Flores  
Año de Magón  
PRESENCIA DE LA REVOLUCIÓN MEXICANA



Metepec, Edo. de México, 10/enero/2022

**DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE**  
**POSGRADO E INVESTIGACIÓN**  
**PRESENTE**

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada **"INTERACCIONES MOLECULARES PARA DESCRIBIR FENOMENOLOGICAMENTE REACCIONES QUÍMICAS OCURRIDAS DENTRO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM"**, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales presenta la **C. KAREN DE LA MORA ZARCO** con número de control **0628D0514** para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DR. JUAN HORACIO PACHECO SÁNCHEZ  
DIRECTOR DE TESIS

DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES  
REVISORA DE TESIS

DR. CELSO HERNÁNDEZ TENORIO  
REVISOR DE TESIS

DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ  
REVISOR DE TESIS

DRA. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ GALLEGOS  
REVISORA DE TESIS

DRA. MA. GUADALUPE MACEDO MIRANDA  
REVISORA DE TESIS



ccp. Archivo  
JLGR/IMAB



## **DEDICATORIAS**

### **A mis Queridos Padres**

Por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad,  
Mis logros se los debo a ustedes entre los que se incluye este.  
Me formaron con principios y valores, motivándome  
Constantemente para alcanzar mis metas y anhelos.

### **A mis Apreciados Hermanos**

Por su apoyo, cariño, consejos y por estar en  
Los momentos más importantes de mi vida  
Este logro también es de ustedes.

*Gracias  
Los Amo*

## **AGRADECIMIENTOS**

**Estimado Dr. Juan Horacio Pacheco Sánchez**

Por su comprensión, paciencia, apoyo, consejos y sobre todo porque *siempre confió en mí*.

**Apreciado Dr. Francisco Javier Illescas Martínez**

Por su apoyo, sus consejos y su tiempo en la elaboración de este trabajo de investigación.

**Apreciada Dra. María Sonia Mireya Martínez Gallegos**

Por su tiempo, apoyo y dedicación en la revisión de este trabajo de investigación.

**Apreciado Dr. Celso Hernández Tenorio**

Por su tiempo, esfuerzo y constancia en la revisión de este trabajo de investigación.

**Apreciada Dra. Genoveva García Rosales**

Por su apoyo, consejos y entrega en la revisión de este trabajo de investigación.

**Apreciada Dra. María Guadalupe Macedo Miranda**

Por su apoyo y disposición en la revisión de este trabajo de investigación.

**Instituto Tecnológico de Toluca**

Por permitirme estudiar el Doctorado en Ciencias Ambientales.

**Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología**

Por el otorgamiento de la Beca.

## RESUMEN

Este trabajo aborda el tema de investigación sobre celdas de combustible tipo PEM (celdas de intercambio protónico), bajo la perspectiva de la simulación dinámica de los electrodos. Actualmente, la mayoría de los electrodos son de Pt soportados en carbono. Sin embargo, existen otras configuraciones de carbono que pueden ser utilizadas para el mismo propósito, como es el caso del fullereno. El presente trabajo propone el uso del fullereno como material de soporte, a fin de aprovechar la red que forman los carbonos para insertar el platino lo cual podría promover una mayor activación tanto al fullereno como al platino y aportar una mayor actividad catalítica.

Para cumplir con lo mencionado, este trabajo tiene como objetivo evaluar mediante simulación computacional el comportamiento de una celda de combustible (PEM) para su aplicación en sistemas de transporte. Para llevarlo a cabo se muestran las etapas del trabajo de esta investigación, se efectuará la construcción de una molécula de fullereno  $C_{60}$  y un clúster de platino  $Pt_4$ ; además de la simulación de un soporte catalítico de la celda a base de Fullereno y  $Pt_4$ , y por último se realizará la simulación del rompimiento de la molécula de  $O_2$  en el cátodo Fullereno- $Pt_4$ .

Este trabajo presenta los resultados de la inserción de un clúster de platino Pt con cuatro átomos de metal ( $Pt_4$ ) en una molécula de fullereno con 60 carbonos ( $C_{60}$ ), de esta manera se llevó a cabo un tratamiento computacional a través de dinámicas moleculares activando de manera química la molécula  $C_{60}$ , y resultando un solo complejo  $C_{60}Pt_4$ , además se realizaron estudios HOMO-LUMO, DOS Y PDOS del complejo  $C_{60}Pt_4$  donde muestra que la diferencia de energía HOMO-LUMO es de 0.09eV por lo que es un material conductor lo que permite el transporte de carga como soporte catalítico. En el caso de los cálculos DOS Y PDOS obtenemos los orbitales que juegan el papel de aceptor o donador en caso de la molécula de Fullereno los orbitales  $p$  y para el clúster  $Pt_4$  los orbitales  $d$ , existe una interacción muy fuerte entre ambas moléculas y es un soporte catalítico. Se calculó la curva de potencial y la energía de disociación para el rompimiento de la molécula de oxígeno para las interacciones; la primera es, la interacción  $Pt_4+O_2$  la cual rompió el enlace O-O con una energía de 0.646eV,

para distintas posiciones  $OPt_4+O$  (rHO) 3.586 eV, para  $OPt_4+O$  (rVO) 3.668 eV y para  $OPt_4+O$  (rDO) 3.617eV. La segunda es, la interacción  $C_{60}Pt_4+O_2$  la cual rompió el enlace O-O con una energía de 0.617eV, para distintas posiciones  $OC_{60}Pt_4+O$  (rHO) 2.798 eV, para  $OC_{60}Pt_4+O$  (rVO) 2.798 eV y para  $OC_{60}Pt_4+O$  (rDO) 2.829eV. Para la interacción  $Pt_4+O_2$  y  $C_{60}Pt_4+O_2$  se rompió la molécula de oxígeno. Incluyendo los cálculos de FDR para la obtención del diámetro de poro del carbón activado  $C_{60}$  y el  $C_{60}Pt_4$  activado.

## ABSTRACT

This work addresses the research topic on PEM type fuel cells (proton exchange cells), from the perspective of the dynamic simulation of the electrodes. Currently, most electrons are from Pt supported on carbon. However, there are other carbon configurations that can be used for the same purpose, as is the case of fullerene. The present work proposes the use of fullerene as support material, in order to take advantage of the network formed by the carbons to insert the platinum which could promote a greater activation of both fullerene and platinum and provide greater catalytic activity.

To comply with the aforementioned, this work aims to evaluate the behavior of a fuel cell (PEM) by means of computational simulation for its application in transport systems. To carry it out, the stages of the work of this investigation are shown, the construction of a C<sub>60</sub> fullerene molecule and a Pt<sub>4</sub> platinum cluster will be carried out; in addition to the simulation of a catalytic support of the cell based on Fullerene and Pt<sub>4</sub>, and finally the simulation of the breakdown of the O<sub>2</sub> molecule in the Fullerene-Pt<sub>4</sub> cathode will be carried out.

This work presents the results of the insertion of a cluster of platinum Pt with four metal atoms (Pt<sub>4</sub>) in a molecule of fullerene with 60 carbons (C<sub>60</sub>), in this way a computational treatment was carried out through molecular dynamics activating of Chemically the C<sub>60</sub> molecule, and resulting in a single C<sub>60</sub>Pt<sub>4</sub> complex, in addition HOMO-LUMO, DOS and PDOS studies of the C<sub>60</sub>Pt<sub>4</sub> complex were carried out where it shows that the difference in HOMO-LUMO energy is 0.09eV so it is a conductive material which allows the transport of charge as a catalytic support. In the case of DOS and PDOS calculations we obtain the orbitals that play the role of acceptor or donor in the case of the Fullerene molecule the py orbitals for the Pt<sub>4</sub> cluster the d orbitals, there is a very strong interaction between both molecules and it is a support catalytic. The potential curve and dissociation energy were calculated for the breakdown of the oxygen molecule for the interactions; The first is the Pt<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> interaction which broke the OO bond with an energy of 0.646eV, for different positions OPt<sub>4</sub> + O (rHO) 3.586 eV, for OPt<sub>4</sub> + O (rVO) 3.668 eV and for OPt<sub>4</sub> + O (rDO ) 3.617eV. The second is the C<sub>60</sub>Pt<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> interaction which broke the OO bond with an energy of





0.617eV, for different positions  $OC_{60}Pt_4 + O$  (rHO) 2.798 eV, for  $OC_{60}Pt_4 + O$  (rVO) 2.798 eV and for  $OC_{60}Pt_4 + O$  (rDO ) 2.829eV. For the interaction  $Pt_4 + O_2$  and  $C_{60}Pt_4 + O_2$  the oxygen molecule was broken. Including FDR calculations to obtain the pore diameter of activated carbon  $C_{60}$  and activated  $C_{60}Pt_4$ .

## CONTENIDO

	<b>Página</b>
<b>RESUMEN</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	iii
<b>CONTENIDO DE TABLAS</b> .....	viii
<b>CONTENIDO DE FIGURAS</b> .....	ix
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>1. FUNDAMENTOS</b> .....	3
1.1 Celdas de combustible.....	8
1.1.1 Tipos de celdas de combustible y sus principales diferencias.....	9
1.2 Celdas de combustible tipo PEM .....	11
1.2.1 Electrodo de una celda de combustible PEM .....	12
1.2.1.1 Catalizador de platino en una celda de combustible PEM.....	13
1.2.1.2 Materiales carbonosos como soportes de catalizadores .....	17
1.2.1.2.1 Fullerenos molécula de carbón .....	20
1.2.1.2.2 Síntesis de Fullerenos.....	22
1.2.2 Operación de una celda de combustible PEM.....	23
1.2.3 Eficiencia ideal y real de una celda de combustible PEM.....	24
1.3 Simulación computacional de los electrodos de la celda de combustible.....	27
1.3.1 Simulación molecular.....	28
1.3.2 Dinámica molecular .....	28
1.3.3 Dinámica molecular computacional.....	29
1.3.4 Dinámica molecular en la simulación computacional de una celda de combustible tipo PEM .....	30
1.3.4.1 Interacción entre átomos .....	32
1.3.5 Teoría de funcionales de la densidad ( <i>DFT</i> ) .....	32
1.3.5.1 Optimización geométrica y pozo de potencial .....	33
1.3.6 Aproximaciones y funcionales .....	36
1.3.6.1 Aproximación de densidad local ( <i>LDA-DFT</i> ) y funcionales.....	36
1.3.6.2 Aproximación de gradiente generalizado ( <i>GGA-DFT</i> ) .....	36



1.3.6.3 Conjunto de bases.....	37
1.3.6.4 Ensamblés.....	38
1.3.6.5 Propiedades Globales .....	39
1.3.7 Programa de simulación molecular .....	41
1.3.7.1 Biovia Materials Studio Modeling (Dmol <sup>3</sup> ).....	42
<b>2. MÉTODO .....</b>	<b>43</b>
2.1 Simulación de las moléculas C <sub>60</sub> y Pt <sub>4</sub> .....	46
2.1.1 Construcción de la molécula de Fullerenó C <sub>60</sub> :.....	46
2.1.2 Construcción del clúster de Platino Pt <sub>4</sub> :.....	46
2.1.3 Determinación de HOMO-LUMO, DOS Y PDOS del Clúster Pt <sub>4</sub> y la molécula de Fullerenó C <sub>60</sub> : .....	47
2.2 Simulación de la dinámica molecular de la inserción del clúster Pt <sub>4</sub> y la molécula de Fullerenó C <sub>60</sub> : .....	47
2.2.1 Determinación HOMO-LUMO, DOS Y PDOS del sistema activado C <sub>60</sub> Pt <sub>4</sub> : .....	47
2.3 Simulación molecular de la disociación de la molécula de oxígeno con un átomo de platino y con el sistema C <sub>60</sub> Pt <sub>4</sub> .....	48
<b>3. RESULTADOS .....</b>	<b>50</b>
3.1 Simulación de las moléculas C <sub>60</sub> y Pt <sub>4</sub> .....	50
3.1.1 Construcción de la molécula de Fullerenó C <sub>60</sub> .....	50
3.1.2 Construcción del Clúster de Platino Pt <sub>4</sub> .....	50
3.1.3 Determinación de HOMO-LUMO y Densidad de Estados (DOS Y PDOS) del clúster Pt <sub>4</sub> y la molécula C <sub>60</sub> .....	51
3.2 Simulación de la dinámica molecular de la inserción del clúster Pt <sub>4</sub> y la molécula de Fullerenó C <sub>60</sub> .....	60
3.2.1 Determinación HOMO-LUMO y Densidad de Estados (DOS Y PDOS) del Sistema C <sub>60</sub> Pt <sub>4</sub> .....	75
3.3 Simulación molecular de la disociación de la molécula de oxígeno con un átomo de platino y con el sistema C <sub>60</sub> Pt <sub>4</sub> .....	81
3.3.1 Interacción del átomo de Platino con un átomo de Oxígeno (Pt-O) .....	81
3.3.2 Interacción del átomo de Platino con una molécula de Oxígeno (Pt-O <sub>2</sub> ).....	83



3.3.3 Interacción de un Clúster de Platino con una molécula de Oxígeno (Pt <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> ).....	89
3.3.4 Interacción del Sistema C <sub>60</sub> Pt <sub>4</sub> con una molécula de Oxígeno (C <sub>60</sub> Pt <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> ) .....	96
3.4 Discusión.....	104
3.5 Conclusiones .....	108
<b>APÉNDICE</b> .....	110
<b>4. REFERENCIAS</b> .....	114

## CONTENIDO DE TABLAS

Tabla 1.1. Clasificación y características de las celdas de combustible <sup>[16]</sup> .....	10
Tabla 1.2. Radios atómicos y estructuras cristalinas de algunos metales <sup>[24]</sup> .....	14
Tabla 1.3. Diámetros equivalentes de los distintos tipos de carbones <sup>[22]</sup> .....	19
Tabla 1.4. Entalpías, entropía y energía libre de Gibbs para el proceso de oxidación del hidrógeno a 25°C <sup>[34]</sup> .....	24
Tabla 1.5. Voltaje ideal en la celda de combustible PEM de acuerdo a la temperatura de operación <sup>[36]</sup> .....	26
Tabla 3.1. Diferencia de energía HOMO-LUMO o gap ( $\Delta$ ) de la molécula $C_{60}$ y el clúster $Pt_4$ .....	53
Tabla 3.2. Parámetros de reactividad de la molécula de fullereno $C_{60}$ y el clúster de platino $Pt_4$ .....	58
Tabla 3.3. Diferencia de energía HOMO-LUMO o gap ( $\Delta$ ) del sistema $C_{60}Pt_4$ .....	77
Tabla 3.4. Diferencia de energía HOMO-LUMO o gap ( $\Delta$ ) y Parámetros de reactividad del sistema $C_{60}Pt_4$ .....	81
Tabla 3.5. Distancias y Energías de la Interacción Pt-O.....	82
Tabla 3.6. Distancias y Energías de la Interacción Pt-O <sub>2</sub> .....	84
Tabla 3.7. Distancias y Energías de la Interacción Pt-O <sub>2</sub> (Horizontal). .....	86
Tabla 3.8. Distancias y Energías de la Interacción Pt-O <sub>2</sub> (Vertical).....	87
Tabla 3.9. Distancias y Energías de la Interacción Pt-O <sub>2</sub> (Diagonal). .....	88
Tabla 3.10. Distancias y Energías de la Interacción Pt <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> .....	91
Tabla 3.11. Distancias y Energías de la Interacción Pt <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> (Horizontal) .....	93
Tabla 3.12. Distancias y Energías de la Interacción Pt <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> (Vertical). .....	94
Tabla 3.13. Distancias y Energías de la Interacción Pt <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> (Diagonal).....	95
Tabla 3.14. Distancias y Energías de la Interacción $C_{60}Pt_4$ -O <sub>2</sub> .....	98
Tabla 3.15. Distancias y Energías de la Interacción $C_{60}Pt_4$ -O <sub>2</sub> (Horizontal).....	100
Tabla 3.16. Distancias y Energías de la Interacción $C_{60}Pt_4$ -O <sub>2</sub> (Vertical). .....	101
Tabla 3.17. Distancias y Energías de la Interacción $C_{60}Pt_4$ -O <sub>2</sub> (Diagonal). .....	102

## CONTENIDO DE FIGURAS

Figura 1.1. Esquema básico de una celda de combustible <sup>[14]</sup> .....	9
Figura 1.2. Estructura de una celda de combustible <sup>[17]</sup> .....	11
Figura 1.3. (a) Transporte de protones, electrones, reactivos y productos <sup>[18]</sup> . (b) Difusión de gas en un electrodo poroso <sup>[18]</sup> .....	12
Figura 1.5. Estructura cúbica centrada en las caras a), b) <sup>[25]</sup> .....	15
Figura 1.6. Homogeneidad y aglomeración de los catalizadores Pt o aleaciones Pt-M <sup>[25]</sup> ....	18
Figura 1.7. Molécula de carbono (C <sub>60</sub> ) conocida como fullereno <sup>[32]</sup> .....	20
Figura 1.8. Estructura de C <sub>60</sub> . (a) Estructura sólida (b) Distribución de enlaces <sup>[33]</sup> .....	21
Figura 1.9. Diagrama esquemático del aparato de descarga de arco eléctrico usado para generar cantidades de C <sub>60</sub> <sup>[33]</sup> .....	22
Figura 1.10. Relación entre Teoría, Realidad y Simulaciones Computacionales <sup>[37]</sup> .....	27
Figura 1.11. Campo de fuerzas <sup>[38]</sup> .....	29
Figura 1.12. Nanotubo de nitruro de boro <sup>[41]</sup> .....	31
Figura 1.13. Representación gráfica de puntos críticos <sup>[45]</sup> .....	34
Figura 1.14. Pozo de potencial <sup>[46]</sup> .....	35
Figura 2.1. Esquema de la metodología a realizar en el trabajo de investigación. ....	45
Figura 3.1. Fullereno C <sub>60</sub> .....	50
Figura 3.2. Clúster Pt <sub>4</sub> .....	51
Figura 3.3. Análisis de la distribución espacial HOMO-LUMO de la molécula C <sub>60</sub> los lóbulos azules muestran valores positivos y los lóbulos amarillos valores negativos de la fase de la función de onda a) Análisis HOMO, b) Análisis LUMO, c) Análisis HOMO–LUMO de la molécula C <sub>60</sub> con una diferencia de energía $\Delta C_{60} = 1.658$ eV. ....	52
Figura 3.4. Distribución espacial HOMO-LUMO en la molécula Pt <sub>4</sub> . Lóbulos azules (+) y amarillos (-) muestran la fase de la función de onda a) HOMO, b) LUMO, c) HOMO–LUMO del clúster Pt <sub>4</sub> con gap (diferencia de energía) $\Delta Pt_4 = 0.165$ eV. ....	52
Figura 3.5. Band gap de la molécula C <sub>60</sub> . ....	54
Figura 3.6. Band gap del clúster de platino Pt <sub>4</sub> . ....	54
Figura 3.7. Densidad de Estados (DOS) de la molécula C <sub>60</sub> . ....	55
Figura 3.8. Densidad Parcial de Estados (PDOS) de la molécula C <sub>60</sub> . ....	56

Figura 3.9. Densidad de Estados (DOS) del clúster Pt <sub>4</sub> .....	57
Figura 3.10. Densidad Parcial de Estados (PDOS) del clúster Pt <sub>4</sub> .....	57
Figura 3.11. Descriptores globales de reactividad.....	59
Figura 3.12. Densidad Electrónica y Potencial Electrostático.....	61
Figura 3.13. Orientación Pentágono. ....	62
Figura 3.14. Primera dinámica_Penta.....	63
Figura 3.15. Segunda dinámica_Penta.....	63
Figura 3.16. Tercera dinámica_Penta.....	64
Figura 3.17. Cuarta dinámica Penta.....	65
Figura 3.18. Orientación Hexágono.....	66
Figura 3.19. Primera dinámica_Hexa.....	66
Figura 3.20. Segunda dinámica_Hexa.....	67
Figura 3.21. Tercera dinámica_Hexa.....	67
Figura 3.22. Cuarta dinámica_Hexa.....	68
Figura 3.23. Quinta dinámica_Hexa.....	69
Figura 3.24. Orientación Empalme.....	71
Figura 3.25. Orientación Cuchilla.....	72
Figura 3.26. Conectividad Kekulé del sistema C <sub>60</sub> Pt <sub>4</sub> .....	74
Figura 3.27. Carbon activado C <sub>60</sub> .....	75
Figura 3.28. Análisis de la distribución espacial HOMO-LUMO del sistema C <sub>60</sub> Pt <sub>4</sub> . Los lóbulos azules muestran valores positivos y los lóbulos amarillos valores negativos de la fase de la función de onda a) Análisis HOMO, b) Análisis LUMO, c) Análisis HOMO-LUMO del sistema C <sub>60</sub> Pt <sub>4</sub> con una diferencia de energía $\Delta C_{60}Pt_4 = 0.09$ eV.....	76
Figura 3.29. Band gap del Sistema C <sub>60</sub> Pt <sub>4</sub> . ....	78
Figura 3.30. Densidad de Estados (DOS) del sistema C <sub>60</sub> Pt <sub>4</sub> .....	79
Figura 3.31. Densidad Parcial de Estados (PDOS) del sistema C <sub>60</sub> Pt <sub>4</sub> .....	79
Figura 3.32. Arreglo molecular del átomo de platino con el átomo de oxígeno (input).....	81
Figura 3.33. Optimización geométrica del arreglo molecular (output). ....	81
Figura 3.34. Cálculo de conectividad del arreglo molecular.....	82
Figura 3.35. Curva de energía potencial de la interacción platino-oxígeno. ....	82
Figura 3.36. Molécula de oxígeno optimizada.....	83

Figura 3.37. Arreglo molecular del átomo de platino con la molécula de oxígeno (input)....	83
Figura 3.38. Optimización geométrica del arreglo molecular Pt-O <sub>2</sub> .....	84
Figura 3.39. Curva de energía potencial de la interacción Pt-O <sub>2</sub> .....	84
Figura 3.40. a) Alejando el átomo de oxígeno de manera horizontal, b) Rompimiento de uno de los enlaces Pt-O.....	85
Figura 3.41. Curva de energía potencial del rompimiento del enlace Pt-O, alejando el átomo de oxígeno de manera horizontal. ....	86
Figura 3.42. a) Alejando el átomo de oxígeno de manera vertical, b) Rompimiento de uno de los enlaces Pt-O.....	86
Figura 3.43. Curva de energía potencial del rompimiento del enlace Pt-O, alejando el átomo de oxígeno de manera vertical. ....	87
Figura 3.44. a) Alejando el átomo de oxígeno de manera Diagonal, b) Rompimiento de uno de los enlaces Pt-O.....	88
Figura 3.45. Curva de energía potencial del rompimiento del enlace Pt-O, alejando el átomo de oxígeno de manera diagonal.....	88
Figura 3.46. Comparación de Interacciones. ....	89
Figura 3.47. Clúster de Platino Pt <sub>4</sub> Optimizada .....	90
Figura 3.48. Arreglo molecular del clúster de platino con la molécula de oxígeno (input). ..	90
Figura 3.49. Optimización geométrica del arreglo molecular Pt <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> (output).....	91
Figura 3.50. Curva de energía de potencial de la interacción Pt <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> .....	91
Figura 3.51. Alejando el átomo de oxígeno de manera horizontal y rompimiento de la molécula O <sub>2</sub> .....	92
Figura 3.52. Curva de energía de potencial del rompimiento de la molécula O <sub>2</sub> , alejando el átomo de oxígeno de manera horizontal. ....	93
Figura 3.53. Alejando el átomo de oxígeno de manera vertical y rompimiento la molécula O <sub>2</sub> . ....	93
Figura 3.54. Curva de energía potencial del rompimiento de a molécula O <sub>2</sub> , alejando el átomo de oxígeno de manera vertical. ....	94
Figura 3.55. Alejando el átomo de oxígeno de manera diagonal y rompimiento de la molécula O <sub>2</sub> .....	94



Figura 3.56. Curva de energía potencial del rompimiento de la molécula O <sub>2</sub> , alejando el átomo de oxígeno de manera diagonal.....	95
Figura 3.57. Comparación de Interacciones. ....	96
Figura 3.58. Arreglo molecular del sistema C <sub>60</sub> Pt <sub>4</sub> con la molécula de oxígeno (input).....	96
Figura 3.59. Optimización geométrica del arreglo molecular C <sub>60</sub> Pt <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> (output).....	97
Figura 3.60. Curva de energía de potencial de la interacción C <sub>60</sub> Pt <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> . ....	98
Figura 3.61. Alejando el átomo de oxígeno de manera horizontal y rompimiento de la molécula O <sub>2</sub> .....	99
Figura 3.62. Curva de energía de potencial del rompimiento de la molécula O <sub>2</sub> , alejando el átomo de oxígeno de manera horizontal. ....	100
Figura 3.63. Alejando el átomo de oxígeno de manera vertical y rompimiento de la molécula O <sub>2</sub> . ....	100
Figura 3.64. Curva de energía potencial del rompimiento de a molécula O <sub>2</sub> , alejando el átomo de oxígeno de manera vertical. ....	101
Figura 3.65. Alejando el átomo de oxígeno de manera diagonal y rompimiento de la molécula O <sub>2</sub> .....	102
Figura 3.66. Curva de energía potencial del rompimiento de la molécula O <sub>2</sub> , alejando el átomo de oxígeno de manera diagonal.....	102
Figura 3.67. Comparación de Interacciones. ....	103

## INTRODUCCIÓN

Dada la preocupación por la disponibilidad de los recursos no renovables (petróleo y sus derivados), recientemente, se han incrementado las investigaciones sobre nuevas formas de generación de energía eléctrica que permiten brindar energía de buena calidad y cumplen con ser tecnologías de menor contaminación. En este caso, las celdas de combustible conocidas como FC por su nombre en inglés (Fuel Cell) representan hoy en día, un gran interés y una alternativa viable para la obtención de energía eléctrica, dado que se prevé que sean las que reemplacen a los combustibles fósiles.

Sin embargo, los diseños existentes presentan algunas limitantes, una de ellas está relacionado con el electrocatalizador Pt soportado en carbón (Pt-C), que restringe la utilización y la aplicación masiva de las celdas, debido a su alto costo. Debido a lo anterior, existen áreas de oportunidad para mejorar las que se encuentran en el mercado o en investigación. En este sentido, las investigaciones sobre esta línea son variadas y se encuentran relacionadas con cada uno de los componentes que integran una FC o en conjunto, vistas desde diferentes perspectivas como la simulación, construcción, operación y aplicación.

Este estudio tiene como objetivo evaluar mediante simulación computacional el comportamiento de una celda de combustible (PEM), un catalizador para su aplicación en sistemas de transporte y como objetivos específicos: a) Construcción de una molécula de fullereno  $C_{60}$  y un clúster de platino  $Pt_4$ . b) Mediante el clúster de platino  $Pt_4$  activar la molécula de fullereno  $C_{60}$ . c) La disociación de la molécula  $O_2$ . La celda de combustible integrada por electrodos que se conforman por un viable soporte catalítico responde a un diseño mejorado y de menor costo de los existentes en el mercado. Además se centra en la inserción de una superficie FCC de platino  $Pt_4$  en una molécula de fullereno  $C_{60}$ , la densidad electrónica y el potencial electrostático son aspectos importantes en la reactividad; en las moléculas  $C_{60}$  y  $Pt_4$  estas son generadas por el software DMol<sup>3</sup>, respectivamente; convirtiéndose en una aplicación útil para predecir la reactividad de las moléculas en cada punto del espacio. Permite visualizar las regiones del espacio hacia las cuales las partículas

son atraídas, ya sea positiva o negativamente (regiones de potencial electrostático positivo o negativo, respectivamente). Por lo tanto, se determina la colocación de la superficie FCC de platino Pt<sub>4</sub> sobre la molécula de fullereno C<sub>60</sub>, llevando a cabo la inserción y activación química de la molécula de fullereno C<sub>60</sub>. Además se estudiará la reactividad química de la molécula C<sub>60</sub>, la superficie FCC de platino Pt<sub>4</sub> y del sistema C<sub>60</sub>Pt<sub>4</sub>, por medio de métodos de estructura electrónica utilizando descriptores de reactividad en el marco conceptual de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Para calcular los índices de reactividad mediante las fórmulas propuestas por el Teorema de Koopman's, a partir de las energías HOMO y LUMO de cada molécula C<sub>60</sub> y Pt<sub>4</sub>, HOMO (el orbital molecular ocupado más alto), es el OM (orbital molecular) ocupado de mayor energía y el primer orbital molecular vacío es el LUMO (el orbital molecular más bajo desocupado) que es de menor energía. La reactividad entre dos moléculas aumenta de acuerdo con el grado en que el HOMO de una de ellas y el LUMO de la otra están más cerca. Por tal motivo, la alternativa fullereno-platino corresponde a una opción para su uso como soporte catalítico en celdas de combustible.

## **1. FUNDAMENTOS**

Las celdas de combustible (FC) se componen de electrodos, compuestos por un ánodo y un cátodo separados por un electrolito. Ambos electrodos son alimentados con hidrógeno ( $H_2$ ) por el lado anódico y oxígeno ( $O_2$ ) por el lado catódico. El hidrógeno y el oxígeno reaccionan para generar corriente eléctrica, produciendo agua y generando calor.

Cuando el material de los electrodos y el electrolito en una FC son seleccionados adecuadamente, la reacción electroquímica global es termodinámicamente favorable con una eficiencia teórica mayor del 80% y una emisión nula de contaminantes; por tanto, ambos componentes son clave en el desarrollo de las FC.

Dependiendo de la temperatura de reacción o del tipo de electrolito empleado, las FC se pueden clasificar en, celdas de Intercambio protónico (PEMFC), Alcalinas (AFC), Ácido fosfórico (AFC), Carbonato fundido (MCFC), Óxido sólido (SOFC).

Específicamente, las PEMFC son dispositivos que ofrecen mejores perspectivas a futuro, ya que operan a baja temperatura y pueden llegar sólo hasta los  $200^\circ C$ . Algunas investigaciones en torno a este tema comprenden la aplicación de nuevos materiales para la fabricación, construcción de sus componentes y aplicaciones estacionarias y móviles. En ambos casos, el modelado y la simulación son de gran interés ya que permiten conocer la respuesta de los componentes del dispositivo por cualquier cambio que se proponga así como su comportamiento integral, desempeño y funcionalidad, generando información importante para el diseño y construcción de las FC.

Referente a los electrodos, en dispositivos PEMFC, éstos son comúnmente construidos de Platino (Pt), el cual es identificado como electrocatalizador. Su función es permitir que las reacciones que ocurren a baja temperatura se lleven a cabo de manera eficiente. Sin embargo, un problema, relacionado con este material es su alto costo, ya que es un metal precioso.

Para solventar este problema, se han desarrollado investigaciones sobre diferentes materiales de electrodos soportados con gran actividad catalítica, con el propósito de utilizar menos catalizador en mayor área superficial, además se han ensayado catalizadores alternativos, de muy diversos tipos, desde metales o aleaciones tales como las ya clásicas Pt/Ru, Pt/Ni hasta óxidos e incluso polímeros conductores o materiales híbridos <sup>[1]</sup>.

En referencia a los electrolitos utilizados en PEMFC, éstos son polímeros sólidos, que conforman una membrana. Su función es la conducción protónica, y ser impermeables a los gases y aislantes eléctricos. Para el correcto funcionamiento de la membrana, ésta debe mantenerse húmeda en todo momento de modo que los aniones sean retenidos dentro de la matriz polimérica y los protones se desplacen desde el ánodo hasta el cátodo por medio de cadenas formadas por moléculas de agua.

A fin de cumplir de forma óptima esas funciones, se han desarrollado una gran cantidad de membranas con nuevos materiales poliméricos como son, polibenzimidazol/SiO<sub>2</sub>, nanohíbridos de óxido de grafeno unidos químicamente con nafion, polibenzimidazol/óxido de grafeno, polibenzimidazol con ácido fosfórico, nanohíbrida nafion incorporada con óxido de grafeno funcionalizado con ácido fosfórico, nanohíbrida basada en óxido de grafeno, copolímeros de benzoxazina-benzimidazol reticulados conductores de protones como nuevos sustratos porosos.

Bajo el planteamiento anterior, tanto los electrodos como la membrana en PEMFC, continúan en investigación, con un gran camino por recorrer; destacándose poca información en el área de simulación. La importancia de este tipo de estudios radica en diagnosticar y evaluar el comportamiento de los componentes, así como el sistema integral de generación eléctrica, realizando múltiples pruebas de operación sin necesidad de contar con el dispositivo o sistema real, lo cual reduce costos de experimentación y prueba.

Con respecto a los trabajos sobre este campo, los autores Zheng *et al.* <sup>[2]</sup> utilizaron simulación molecular para estudiar diferentes membranas hidratadas. Los autores investigaron la movilidad del protón y las conductividades térmicas, encontrando que la

membrana Aciplex tiene una movilidad de protones óptima y presenta la mejor movilidad de moléculas de agua e iones de hidronio a 350 K; donde la temperatura más alta es beneficiosa para mejorar la movilidad del protón.

Otro trabajo fue realizado para establecer el comportamiento químicos del polímero de la membrana, mediante simulación DFT por Abdolmaleki *et al.* <sup>[3]</sup> encontrando que el grupo sulfonado muestra una mejor transferencia de protones en condiciones de alta hidratación. Además de lo anterior, dado que el nivel de humedad es bajo en las células de combustible de alta temperatura, el rendimiento de las membranas en condiciones de baja hidratación es también de importancia. La comparación de las membranas de poli (oxadiazole) fosfatadas y sulfonadas en un estado de baja hidratación mostró una mayor transferencia de protones para la primera. Las membranas de poli (oxadiazole) sulfonadas que contienen ácido carboxílico y el grupo amida mostraron una mejor conductividad del protón que las membranas de poli (oxadiazole) sulfonadas puras. Por lo tanto, estos grupos tienen una mayor conductividad del protón de la membrana en condiciones de baja hidratación.

El transporte y la conductividad del protón en la membrana ionomérica perfluorosulfonada se estudió por medio de Dinámica molecular por Chieh *et al.* <sup>[4]</sup>. Los autores establecieron que el transporte de protones entre las moléculas de agua pertenece a los mecanismos vehiculares y de Grotthuss, propuestos en la membrana de las celdas de combustible Nafion<sup>®</sup>.

Otro estudio realizado por Rao *et al.* <sup>[5]</sup> mostró la conducción de protones de membranas poliméricas. Mediante simulación de dinámica molecular se estudió la difusividad y conductividad del protón, y se investigó el micro mecanismo de los sistemas de membranas hidratadas. Los autores encontraron que los modelos de este tipo de membranas tuvieron la mejor movilidad de protones a 350 K que a 300 K, lo que significa que la temperatura también tuvo un impacto significativo en la conductividad.

Con respecto al estudio de membranas en forma experimental, se encuentran trabajos sobre uso de los polímeros de benzimidazol como membranas de intercambio protónico en FC.

Hernández *et al.* <sup>[6]</sup> establecieron que la mezcla de líquido iónico y una membrana de poli(2,5 benzimidazol) dopadas con ácido fosfórico (ABPBI) mejora significativamente la estabilidad térmica y conductividad iónica permitiendo obtener materiales estables hasta los 200 °C con conductividad superior a  $10^{-4}$  S/cm, lo cual fue confirmado por la técnica de espectroscopia de impedancia.

Realpe *et al.* <sup>[7]</sup>, encontraron que en membranas de intercambio protónico de mezcla poliéster-látex, la sulfonación aumentó la retención de agua y el intercambio iónico debido al fuerte carácter polar de los grupos sulfónicos; pero disminuyó las propiedades mecánicas. Por su parte, la introducción de TiO<sub>2</sub> ocasionó la formación de enlaces Ti-OH en la superficie de las partículas lo que aumentó la retención de agua y el intercambio iónico, y a su vez le confirió rigidez y estabilidad mecánica a las membranas.

La simulación de dinámica molecular de membrana polimérica poly ( ether ether ketone) PEEK modificada para la aplicación de pilas de combustible estudiada por Ju *et al.* <sup>[8]</sup> dicen que la conductividad de ion e hidróxido de hidronio de la membrana de intercambio iónico PEEK aumentó a medida que aumentaba la relación molar del resto funcionalizado en PEEK.

Los efectos de hidratación sobre la microestructura y la dinámica del transporte en membranas de células de combustible de poli (2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno) SPPO sulfonado mediante simulación de dinámica molecular se analizó por Bahlakeh *et al.* <sup>[9]</sup> comentan que las membranas de SPPO hidratadas con un grado de sulfonación del 25% en función del nivel de hidratación a 300 K. Los resultados obtenidos a partir de simulaciones MD sugirieron hinchamiento y segregación de fase hidrofóbica-hidrofílica de membranas SPPO poliméricas hidratadas, donde se observó que el grado de segregación de fase aumentaba a medida que aumentaba el nivel de hidratación.

El transporte de masa en membranas de electrolito de polímero de poli (2,5-benzimidazol) dopado con ácido fosfórico a partir de simulación de dinámica molecular Sun *et al.* <sup>[10]</sup> dicen que el coeficiente de difusión de H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> para el primer mecanismo de transferencia

de protones es mayor que el del segundo mecanismo de transferencia. Esto indica que el primer mecanismo de transferencia es el mecanismo principal para la transferencia de protones en la membrana ab-PBI en los niveles de dopaje estudiados. Con el aumento de la temperatura de la celda y el nivel de dopaje de PA (ácido fosfórico), aumenta el coeficiente de difusión de PA en la membrana ab-PBI.

Comentan Abuin *et al.* <sup>[11]</sup> que la adsorción de agua en películas de Nafion® son relevantes en relación a la optimización del desempeño de la celda de combustible, tanto por su aplicación a los modelos moleculares que describen las propiedades de transporte en la región de tres fases, como por su aporte a la optimización de otros parámetros tales como la relación catalizador / ligante en la capa catalizadora.

Liu *et al.* <sup>[12]</sup> desarrollaron un nuevo modelo matemático orientado al control del sistema de suministro de aire del humidificador en las celdas de combustible, que permite que el aire de entrada seco sea humidificado por los gases de escape del cátodo. Para mejorar el cálculo del proceso de transferencia de calor, consideraron que el humidificador es un intercambiador de calor. Agregaron un factor de presión en el proceso de transferencia de masa basado en los resultados experimentales. Los resultados de la validación del modelo muestran que el rendimiento de este modelo es excelente. Con base en el modelo, analizaron los objetivos de control en detalle y en uno rápido y uno lento. Por lo tanto, los dos controladores pueden estar separados mientras exista algún grado de acoplamiento. Propusieron una estrategia de control de pre alimentación para regular el proceso de humidificación bajo alta demanda actual. Los resultados de la simulación muestran que la estrategia puede mejorar el rendimiento del humidificador dramáticamente sin afectar la regulación del exceso de oxígeno.

Debido a que una de las principales causas asociadas con el bajo desempeño de las celdas de combustible es el difícil manejo de la humedad de la membrana Hoyos *et al.* <sup>[13]</sup> de manera experimental que en el intercambio protónico un exceso de agua aumenta la resistencia al transporte de masa del combustible a los sitios activos del catalizador. Pero por otro lado, una deficiencia de agua dificulta el intercambio protónico entre los electrodos



de la celda. La oxidación de metano se ve favorecida a altas temperaturas sobre los catalizadores Pt<sub>90</sub>/Ir<sub>10</sub>, Pt<sub>50</sub>/Ir<sub>50</sub> y Pt<sub>50</sub>/Ru<sub>50</sub>. A bajas temperaturas los mejores catalizadores resultaron ser Pt y Pt<sub>85</sub>/Ru<sub>15</sub>. Para la oxidación de metano a temperaturas entre 30 y 50 °C la incorporación de un 15 % de rutenio al electrodo de platino aumenta el desempeño de las celdas de combustible. Sin embargo, al pasar de un 15 a un 50 % de rutenio la actividad catalítica para la oxidación de este combustible disminuye. A 70 °C el aumento en la cantidad del segundo metal se vio reflejado en un aumento en el desempeño de la celda. Para la oxidación de propano, la incorporación de un 15% de rutenio al electrodo de platino, aumenta la actividad catalítica. Sin embargo al pasar de un 15% a un 50 % el desempeño de la celda disminuye. La adición de iridio no aumenta la actividad catalítica del electrodo de platino para la oxidación de propano cuando la celda es operada a 30 y 50 °C. A 70 °C la adición de un 50 % de este metal sobre el electrodo resulta en un desempeño del mismo orden del registrado por el electrodo de Pt. La mezcla bimetálica Pt<sub>85</sub>/Ru<sub>15</sub> fue la que presentó mejor desempeño para llevar a cabo la oxidación de propano a 30 °C.

A pesar de los estudios que se han realizado, se requieren membranas poliméricas que trabajen a temperaturas elevadas que a su vez mejorarán, la cinética de las reacciones en los electrodos, los procesos de gestión de humedad y de calor residual, así como superar al platino en actividad catalítica. Presentan diversas limitantes, son fuertemente dependientes de la humedad y su precio es elevado.

## **1.1 Celdas de combustible**

Las FC son dispositivos que se utilizan para generar energía eléctrica. Están compuestas por dos electrodos, un ánodo y un cátodo, los cuales están separados por un electrolito. El electrolito es una sustancia que se disocia en iones cargados positiva y negativamente en presencia de agua, haciendo por ello que la solución acuosa sea conductora de la electricidad, debido al propio movimiento de los iones positivos.

La FC se alimenta, en el ánodo con un combustible en ocasiones (hidrógeno) y en el cátodo con otro combustible por igual en ocasiones (oxígeno). La reacción electroquímica global da como resultado la producción de agua y la generación de corriente eléctrica. La estructura básica de la celda de combustible se observa en la Figura 1.1 <sup>[14]</sup>. Cuando las reacciones ocurren a baja temperatura, son necesarios los electrocatalizadores y éstos son generalmente de materiales costosos basados en metales nobles como el platino <sup>[1]</sup>.

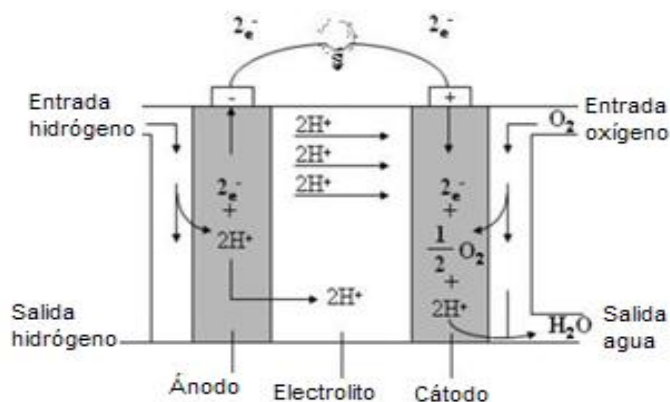


Figura 1.1. Esquema básico de una celda de combustible <sup>[14]</sup>

La FC contiene componentes y características similares a los de una batería; sin embargo, difiere en ciertos aspectos: mientras que una batería se considera como un dispositivo que almacena energía y que deja de suministrarla al consumirse los reactantes, la celda de combustible es un dispositivo que procesa energía y la entrega de manera continua cuando los reactivos son suministrados también continuamente a la FC <sup>[15]</sup>.

### 1.1.1 Tipos de celdas de combustible y sus principales diferencias

Las FC son una familia de tecnologías que se identifican principalmente por el tipo de combustible utilizado, sus electrolitos y por la temperatura a la que operan. En relación a la temperatura, las celdas se pueden clasificar en FC de alta temperatura, las cuales operan a temperaturas mayores a  $200^\circ C$ , y las de baja temperatura cuya operación puede llegar sólo

hasta los 200° C. La diferencia derivada de la temperatura de operación origina el empleo de diferentes electrólitos ya que a temperaturas elevadas deben ser utilizados electrólitos no acuosos llamados membranas electrolíticas; mientras que los acuosos son utilizados para celdas que operan a bajas temperaturas. Otras clasificaciones se deben a aquellas FC que requieren mayor o menor pureza del hidrógeno suministrado; las que contienen materiales de fabricación y combustibles particulares que, en definitiva, son más o menos adecuadas para diferentes aplicaciones [2]. El estado de la tecnología de las diferentes FC puede describirse en la Tabla 1.1, la cual muestra algunas de sus características y las temperaturas a las cuales operan.

Tabla 1.1. Clasificación y características de las celdas de combustible [16]

	<b>PEMFC</b> Celda de Intercambio protónico	<b>AFC</b> Celdas alcalinas	<b>PAFC</b> Celdas de ácido fosfórico	<b>MCFC</b> Celda de carbonato fundido	<b>SOFC</b> Celda de óxido sólido
<b>Combustible</b>	H <sub>2</sub> puro	H <sub>2</sub> puro	a) H <sub>2</sub> puro; b) gas reformado o gas de carbón	a) H <sub>2</sub> impuro; b) CO; c) hidrocarburos	a) H <sub>2</sub> impuro; b) CO; c) hidrocarburos
<b>Electrolito</b>	Polímeros sólidos	KOH	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Electrodos</b>					
<b>Ánodo</b>	Pt/C	Ni,Ag,MeO	Pt/C	Ni Poroso	Co-ZrO <sub>2</sub> /Ni-ZrO <sub>2</sub>
<b>Cátodo</b>	Pt/C	Ni,Ag,MeO	Pt/C	NiO Poroso	LaMnO <sub>3</sub> +Si
<b>Matriz</b>		Asbestos	SiC	Li <sub>2</sub> AlO <sub>2</sub>	
<b>Reacciones</b>					
<b>Ánodo</b>	2H <sub>2</sub> →4H <sup>+</sup> +4e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> +2(OH) <sup>-</sup> →2H <sub>2</sub> O+2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> +2(OH) <sup>-</sup> →2H <sub>2</sub> O+2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> +2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> →H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> +2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> +O <sup>2-</sup> →H <sub>2</sub> O+2e <sup>-</sup>
<b>Cátodo</b>	O <sub>2</sub> +4H <sup>+</sup> +4e <sup>-</sup> →2H <sub>2</sub> O	1/2O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O+2e <sup>-</sup> +2(OH) <sup>-</sup>	1/2O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O+2e <sup>-</sup> +2(OH) <sup>-</sup>	1/2O <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> +2e <sup>-</sup> →CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1/2O <sub>2</sub> +2e <sup>-</sup> →O <sup>2-</sup>
<b>Global</b>	2H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> →H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub> →H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub> →H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> →H <sub>2</sub> O+ CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub> →H <sub>2</sub> O
<b>T[°C]</b>	25-80	50-200	220	650	500-1000
<b>Potencial</b>	0-250KW	10-1000KW	50KW-1MW	0-1MW	0-3MW
<b>Eficiencia</b>	53-58% TRANSPORTE 25-35% ESTACIONARIO	60	<40	45-47	35-43

## 1.2 Celdas de combustible tipo PEM

Las FC de tipo PEM se denominan así porque el electrolito está constituido por una membrana polimérica que separa la parte anódica y catódica de una celda. La membrana polimérica es un conductor protónico, que permite el paso de los iones  $H^+$  a través de ella como se muestra en la Figura 1.2, pero con la particularidad de ser impermeable al resto de sustancias.

Este tipo de celda está compuesta por tres zonas: un electrodo negativo (cátodo), un electrodo positivo (ánodo), y en medio se encuentra el electrolito conformando la membrana electrolítica que separa físicamente los combustibles que alimentan a la celda a ambos lados. El combustible, en este caso hidrógeno, es introducido por los canales mecanizados en la placa bipolar por el lado del ánodo y guiado a través de una capa difusora de material carbonoso hasta la capa catalítica, donde tiene lugar la reacción de oxidación del hidrógeno. La capa difusora debe ser un material altamente poroso, de modo que facilite la difusión del hidrógeno para alcanzar más eficientemente las partículas de catalizador <sup>[17]</sup>.

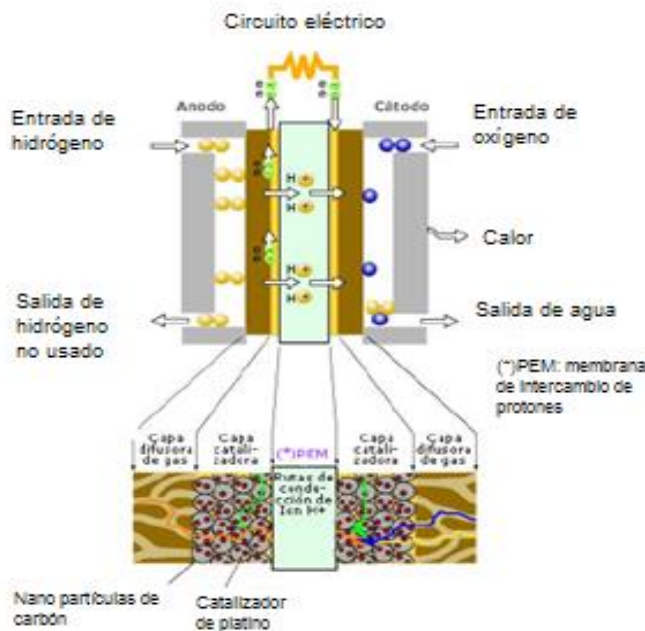
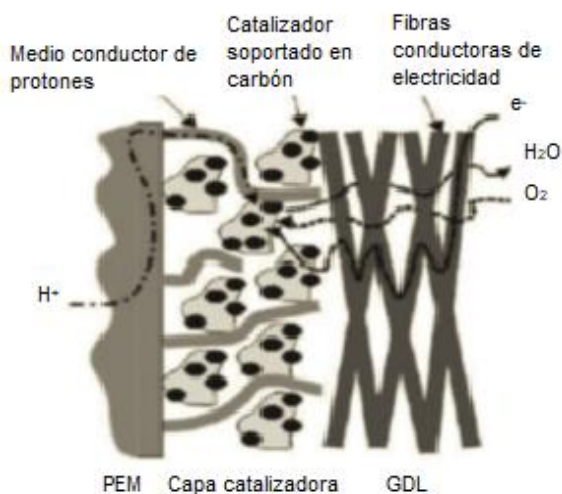


Figura 1.2. Estructura de una celda de combustible <sup>[17]</sup>

## 1.2.1 Electrodo de una celda de combustible PEM

En el corazón de una FC tipo PEM se encuentra el ensamblaje Ánodo/ Electrolito/ Cátodo, más conocido como MEA (Membrane Electrode Assembly). La MEA está compuesta por la membrana de intercambio de protones, y dos electrodos (ánodo y cátodo) de difusión de gas (Gas Diffusion Electrode, GDE). Normalmente, estos electrodos se fabrican por separado y posteriormente se ensamblan sometiéndolos a altas presiones y temperaturas <sup>8</sup>. Los electrodos de difusión de gas están a su vez compuestos por una capa de difusión de gas (Gas Diffusion Layer, GDL) y una capa catalítica (capa activa). En estos electrodos tienen lugar los tres fenómenos de transporte necesarios para el buen funcionamiento de la celda (Figura 1.3a), que son: i) transporte de los protones desde la membrana al catalizador; ii) transporte de los electrones desde el colector de corriente hasta el catalizador a través de la capa de difusión de gas; y iii) transporte de los reactivos y productos hasta y desde el catalizador. En la Figura 1.3b la superficie del electrolito se logra haciendo uso de un electrodo poroso de difusión de gas que cumpla dos requisitos esenciales: i) gran superficie electroquímicamente activa y, ii) posible flujo de masa perpendicular al plano del electrodo/electrolito.

a)



b)

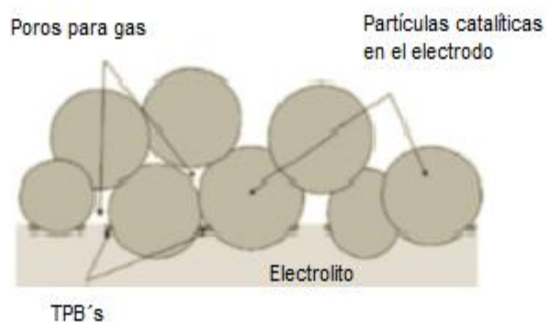


Figura 1.3. (a) Transporte de protones, electrones, reactivos y productos. (b) Difusión de gas en un electrodo poroso <sup>[18]</sup>.

Los electrodos están formados por un material carbonoso altamente poroso (alta superficie específica) en el cual se soportan las partículas de catalizador homogéneamente distribuidas. Es en estos centros activos donde se producen las reacciones electroquímicas del ánodo y del cátodo. En general, cuanto mayor sea el número de estos puntos de contacto, mayor número de reacciones podrán producirse simultáneamente, siendo más alto el voltaje efectivo obtenido también. El soporte debe poseer una elevada conductividad eléctrica, una alta porosidad y una alta estabilidad química y mecánica. Por otro lado, es necesario que la fase activa o catalizador tenga un elevado número de centros activos (deben ser partículas pequeñas dispersas), así como una alta actividad intrínseca de los sitios activos para que sea capaz de superar los sobrepotenciales de reacción anódica y catódica, las resistencias óhmicas y las de transporte de masa <sup>[17]</sup>.

Las capas difusoras sirven de soporte mecánico a los electrodos. Están formadas por materiales porosos buenos conductores de la electricidad, de forma que distribuyan los gases uniformemente sobre las capas catalíticas, favorezcan la extracción del agua líquida de la capa catalítica catódica y sirvan de conexión eléctrica entre las capas catalíticas y las placas bipolares. Los principales parámetros que caracterizan a los materiales con los que se fabrican las capas difusoras son la porosidad, la compresibilidad, la permeabilidad y la conducción eléctrica y térmica. Normalmente se utilizan telas carbonosas o papeles carbonosos, capaces de dar el necesario soporte mecánico a la membrana y a la capa catalítica. Para evitar que se acumule el agua en su interior y bloquee la circulación de gases, suelen incorporar un material hidrófobo (normalmente teflón) <sup>[19]</sup>.

### **1.2.1.1 Catalizador de platino en una celda de combustible PEM**

El platino soportado en carbono es generalmente utilizado como catalizador en el cátodo y ánodo de las PEM debido a su actividad catalítica que presenta para la reacción de reducción de oxígeno y oxidación del hidrógeno. Uno de los mayores problemas para su comercialización es el alto costo del platino y la pérdida de actividad catalítica con el tiempo. Teniendo en cuenta estos factores, los catalizadores de platino enlazados con varios

metales de transición son muy utilizados con la finalidad de mejorar la actividad catalítica y reducir el costo.

A la fecha, el catalizador utilizado en celdas PEM es de platino soportado en carbón, hace grupo con el paladio y níquel, con número atómico 78 y símbolo Pt, es un metal noble de color blanco grisáceo, pesado, blando (maleable) y dúctil <sup>[20, 21]</sup>. Además de contar con una estructura cristalina de tipo FCC (Cúbica Centrada en la Cara) como se muestra en la Tabla 1.2. Los metales del grupo del platino se usan mucho en el campo de la química a causa de su actividad catalítica y de su baja reactividad. Como catalizador, el platino se emplea en las reacciones de hidrogenación <sup>[22]</sup>, deshidrogenación, isomerización, ciclización, deshalogenación, oxidación <sup>[23]</sup>.

Tabla 1.2. Radios atómicos y estructuras cristalinas de algunos metales <sup>[24]</sup>

<b>Metal</b>	<b>Estructura cristalina</b>	<b>Radio atómico(nm)</b>	<b>Metal</b>	<b>Estructura Cristalina</b>	<b>Radio atómico(nm)</b>
<b>Aluminio</b>	FCC	0.1431	<b>Molibdeno</b>	BCC	0.1363
<b>Cadmio</b>	HC	0.1490	<b>Níquel</b>	FCC	0.1246
<b>Cromo</b>	BCC	0.1249	<b>Platino</b>	FCC	0.1387
<b>Cobalto</b>	HC	0.1253	<b>Plata</b>	FCC	0.1445
<b>Cobre</b>	FCC	0.1278	<b>Tántalo</b>	BCC	0.1430
<b>Hierro</b>	BCC	0.1241	<b>Titanio</b>	HC	0.1445
<b>Oro</b>	FCC	0.1442	<b>Zinc</b>	HC	0.1332

FCC = cúbica centrada en las caras, HC = hexagonal compacta, BCC = cúbica centrada en el cuerpo.

La celda FCC en la Figura 1.5 tiene 4 átomos por celda unidad; los 8 átomos de los vértices cuentan como 1 eso es:  $\frac{1}{8} + \frac{1}{8} + \frac{1}{8} + \frac{1}{8} + \frac{1}{8} + \frac{1}{8} + \frac{1}{8} + \frac{1}{8} = 1$ , y los 6 átomos en las caras del cubo contribuyen con 3 átomos esto es:  $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 3$  por lo que da un total de 4 átomos. La relación entre la longitud de la arista y el radio del átomo da la longitud de la diagonal de la cara del cubo esto es:

$$a^2 + a^2 = c^2 \quad (1.10)$$

$$2a^2 = 4R^2 \quad (1.11)$$

$$\sqrt{2} \cdot \sqrt{a^2} = \sqrt{4R^2} \quad (1.12)$$

$$\sqrt{2} \cdot a = 4R \quad (1.13)$$

$$a_o = 4R / \sqrt{2} \quad (1.14)$$

Donde  $a$  es arista del cubo de la celda unitaria,  $R$  es el radio del átomo y  $a_o$  longitud diagonal de la cara del cubo.

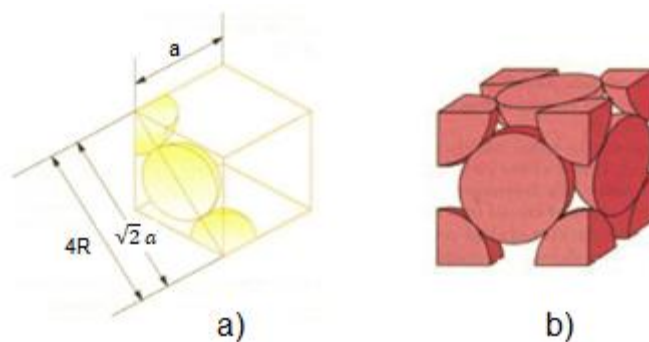


Figura 1.4. Estructura cúbica centrada en las caras a), b) <sup>[25]</sup>

El radio atómico del platino es de  $1.38 \text{ \AA}$  <sup>[24]</sup>, realizando el cálculo de la ecuación (1.14) se tiene que la longitud diagonal de la cara del cubo es  $3.9032 \text{ \AA}$ . El factor de empaquetamiento atómico (APF) para la estructura FCC es 0.74 ecuación (1.15), nos indica que 74% del volumen de la celda está ocupado y es el máximo posible para empaquetamiento de átomos esféricos.



$$APF = \frac{\text{Volumen de los átomos de la celda}}{\text{Volumen de la celda}} = \frac{4 \cdot \left(\frac{4}{3}\right) \pi r^3}{a^3} = \frac{\left(\frac{4}{3}\right) \pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3} = 0.74 \quad (1.15)$$

La química nos dice que usar catalizadores o aumentar la temperatura son posibles soluciones para mejorar la reacción de reducción del oxígeno (RRO), ya que es una reacción demasiado lenta. Pero las celdas PEM operan a una temperatura de 80°C, teniendo como solución los catalizadores para aumentar las velocidades de las semirreacciones de oxidación y de reducción, además de que el costo del platino es elevado. Este último punto pasa a ser un factor de vital importancia en la fabricación y diseño de las celdas de combustible, ya que se hace necesario reducir al máximo la cantidad de catalizador, debido a su elevado precio, sin perjudicar por ello el buen funcionamiento del dispositivo.

Otra opción de trabajo es el uso de catalizadores bimetálicos tales como Pt-Mn; Pt-Cr. En muchos casos los catalizadores bimetálicos se han mostrado más activos para la RRO comparados el platino. De manera general las explicaciones más comunes para la mejora de la actividad catalítica son: *i*) distancia interatómica de Pt-Pt favorable; *ii*) disminución de la vacancia en la banda 5d del platino y *iii*) la adsorción del grupo OH ocurriría – preferencialmente– en potenciales más bajos.

El aumento de la actividad catalítica del platino por adición del cromo es atribuido a dos de estos factores mencionados: cambio de las vacancias en la superficie de Pt-Pt y modificación en la estructura electrónica de la superficie del platino. La formación de enlace Pt-Cr tiende a disminuir el parámetro de red en comparación con el platino puro, siendo este un factor importante para la RRO. Además el metal de transición incorporado disminuye el costo del catalizador en comparación con el catalizador platino puro. Debido a estas aleaciones bimetálicas de platino la actividad de un catalizador aumenta a medida que aumenta el área de superficie de reacción del catalizador, las partículas del catalizador deberían reducirse en el diámetro para aumentar la superficie activa. Sin embargo, se debe de tener en cuenta que la actividad específica de las nano partículas metálicas puede disminuir al disminuir el tamaño de la partícula <sup>[25]</sup>. Por lo tanto, los catalizadores se

soportan en un sustrato de alta área de superficie. La estructura y la dispersión adecuada de estas partículas de metal hacen que el catalizador de baja carga sea factible para el funcionamiento de la celda de combustible.

### **1.2.1.2 Materiales carbonosos como soportes de catalizadores**

El carbón es un mineral de origen orgánico constituido básicamente por carbono. Su formación es el resultado de la condensación gradual de la materia de plantas parcialmente descompuestas a lo largo de millones de años. Las plantas al descomponerse forman una capa llamada turba; encontrándose tres tipos básicos de carbón. Número uno, el lignito este se forma una vez comprimida la turba. Es el carbón de menor valor calórico, porque se formó en épocas más recientes y contiene menos carbón (30%) y más agua. Es una sustancia parda y desmenuzable en la que se pueden reconocer algunas estructuras vegetales. Número dos, la hulla se origina por la compresión del lignito. Tiene un importante poder calorífico por lo que se utiliza en las plantas de producción de energía. Es dura y quebradiza, de color negro. La concentración de carbono está entre el 75 y 80 %. Número tres, la antracita esta procede de la transformación de la hulla. Es el mejor de los carbones, muy poco contaminante y de alto poder calorífico. Arde con dificultad, pero desprende calor, es poco húmedo. Es negro, brillante y muy duro. Tiene una concentración de hasta el 95% de carbono.

Una de las maneras más sencillas de diferenciar los carbones que se encuentran en la naturaleza de aquellos que son fabricados por el hombre, es de acuerdo al grado de ordenamiento de sus átomos. En el extremo de mayor orden se encuentra el diamante y poco antes de éste el grafito. De acuerdo con esto un carbón estará más ordenado mientras su proceso de formación se haya llevado a cabo a mayor temperatura y a mayor tiempo. La diferencia fundamental entre el carbón y el carbón activado radica en la estructura, o arreglo de sus átomos. En el caso del carbón activado, estos se encuentran combinados en forma de placas graníticas. Las placas están separadas y tienen distintas orientaciones, por lo que existen espacios entre ellas, a los que se les denominan poros, que brindan al carbón

activado su principal característica: una gran área superficial y, por lo tanto, una alta capacidad adsorbente. El área de la mayoría de los carbones activados comerciales se encuentra entre 500 a 1500 m<sup>2</sup>/g. Las dos características fundamentales en las que se basan las aplicaciones del carbón activado: elevada capacidad de eliminación de sustancias y baja selectividad de retención.

Una de las aplicaciones de los materiales de carbono ha sido utilizada como soportes de catalizadores de metales preciosos durante muchos años. En comparación con otros materiales ampliamente utilizados como la alúmina o los óxidos de magnesio, los materiales carbonosos tienen la ventaja de ser estables tanto en medio ácido como básico. Además, los materiales carbonosos poseen otras características como una buena conductividad eléctrica, alta resistencia a la corrosión, propiedades superficiales adecuadas y alta área superficial específica; que los hacen interesantes para su uso como soportes.

Un factor importante a ser considerado es la dispersión y la homogeneidad de los componentes de los catalizadores. Tal como se muestra en la Figura 1.6 [6]. Cuanto menor es el tamaño de la partícula, mayor es el área superficial. En la superficie de los catalizadores es más fácil que ocurra la aglomeración, disminuyendo el área activa y consecuentemente el desempeño de la celda.

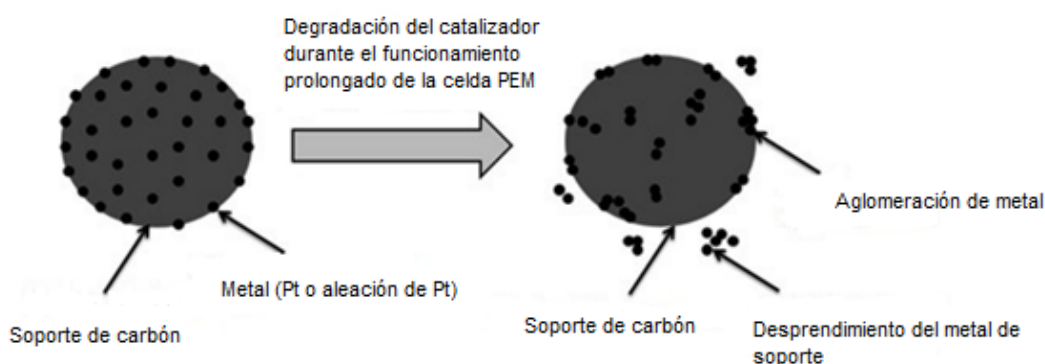


Figura 1.5. Homogeneidad y aglomeración de los catalizadores Pt o aleaciones Pt-M [25]

Los materiales de carbono tienen una gran influencia en las propiedades de los metales nobles soportados, como en el tamaño de partícula, la morfología, la estabilidad y la dispersión [26, 27]. Por otra parte, los materiales carbonosos también pueden afectar el rendimiento del electrocatalizador en la celda de combustible, alterando los mecanismos de transporte de masa, la conductividad eléctrica de la capa catalítica, el área electroquímica activa, y la estabilidad de las nanopartículas metálicas durante el funcionamiento de la pila [14, 27]. Por lo tanto, la optimización de los soportes carbonosos es muy importante para el desarrollo de las celdas de combustible de baja temperatura. Las formas que presentan los materiales carbonosos que se emplean para los electrodos de celdas de combustibles son carbón activado, negros de carbón, grafito en polvo y nanotubos de carbón de pared múltiple o simple. Lo que permite seleccionar la más adecuada para un determinado uso (Tabla 1.3). Las formas que se han utilizado con mayor frecuencia han sido el carbón activado, preparado a partir de materiales muy diversos y el negro de carbón [22].

Tabla 1.3. Diámetros equivalentes de los distintos tipos de carbones [22]

Tipo de carbón	$S_p$ ( $\mu\text{m}^2$ )	$V_p$ ( $\mu\text{m}^2$ )	Diámetro equivalente ( $\mu\text{m}$ )
<b>Vulcán XC-72R</b>	$6.08 \times 10^{-3}$	$4.46 \times 10^{-5}$	0.044
<b>CNT</b>	6.29	0.013	0.125
<b>Gráfico de polvo</b>	1.96	8.18	25
<b>Carbón activado</b>	7.85	65.45	50

Estos materiales tienen que cumplir una serie de requisitos: i) alta área superficial para conseguir una buena dispersión del catalizador; ii) estructura porosa adecuada para tener una buena difusión de los reactivos y productos de las partículas de catalizador; iii) buena conductividad eléctrica para facilitar la transferencia de electrones entre los electrodos de la pila de combustible durante las reacciones electroquímicas; iv) química superficial adecuada para facilitar la interacción entre el precursor del metal y el soporte durante el proceso de síntesis y obtener una elevada dispersión y pequeño tamaño de las partículas de metal; v) resistencia a la corrosión para garantizar la durabilidad del catalizador; vi) permitir la recuperación del metal; vii) ser reproducible y; viii) barato. Sin embargo, es

difícil encontrar un material carbonoso que cumpla todos los requisitos <sup>[28, 29, 30]</sup>. Por ello, a la hora de seleccionar un soporte es necesario elegir entre unas propiedades u otras. La activación química del carbón con ácidos generalmente inorgánicos, bases o sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de transición e hidróxidos alcalinos, son reconocidos como uno de los métodos más útiles para la obtención de carbones activados con elevada área superficial. Algunos estudios muestran que el hidróxido de potasio (KOH), cloruro de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) y sulfuro de potasio (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) son los agentes activantes con los que se obtienen carbones activados con mayor porosidad y con mayor rendimiento <sup>[31]</sup>.

#### 1.2.1.2.1 Fullerenos molécula de carbón

A pesar de que el enlace del carbono ha sido uno de los más estudiados, en 1985 se descubrió una nueva forma del carbono (de hecho una familia entera de nuevas formas) <sup>[32]</sup>. En esta nueva alotropía los átomos de carbono presentan una hibridación intermedia entre el orbital híbrido  $sp^2$  y  $sp^3$ . Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando 20 anillos de carbón hexagonales y 12 anillos de carbón pentagonales en estructuras tridimensionales cerradas. El primer miembro de esta familia y el mejor conocido tiene una estructura esférica, compuesta por 60 átomos de carbono (Figura 1.7). Esta bola de dimensión cero y fórmula C<sub>60</sub>, similar a un balón de fútbol, se conoce también como buckminsterfullereno o simplemente fullereno.

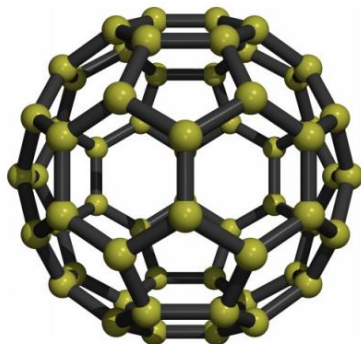


Figura 1.6. Molécula de carbono (C<sub>60</sub>) conocida como fullereno <sup>[32]</sup>

La estructura del buckminsterfullereno es un Icosaedro truncado con 60 vértices y 32 caras (20 hexágonos y 12 pentágonos donde ningún pentágono comparte un vértice) con un átomo de carbono en los vértices de cada polígono y un enlace a lo largo de cada borde del polígono. El diámetro de Van der Waals de una molécula de  $C_{60}$  es alrededor de 1.01 nanómetros (nm). El diámetro de núcleo a núcleo de una molécula de  $C_{60}$  es alrededor de 0.71 nm. La molécula de  $C_{60}$  tiene dos longitudes de enlace. Como se muestra en la (Figura 1.8b). Los enlaces de anillo 6:6 (entre dos hexágonos) pueden ser considerados "dobles enlaces" y son más cortos que los enlaces sencillos 6:5 (entre un hexágono y un pentágono). Su longitud de enlace promedio es 0.14 nm. Cada átomo de carbono en la estructura está enlazado covalentemente con otros 3.

La molécula  $C_{60}$  es extremadamente estable, posee propiedades catalíticas similares a las del platino, siendo capaz de resistir altas temperaturas y presiones. La superficie expuesta de la estructura es capaz de reaccionar con otras especies mientras mantiene la geometría esférica. La estructura hueca es también capaz de atrapar átomos y pequeñas moléculas, las cuales no reaccionan con la molécula de fullereno <sup>[32]</sup>.

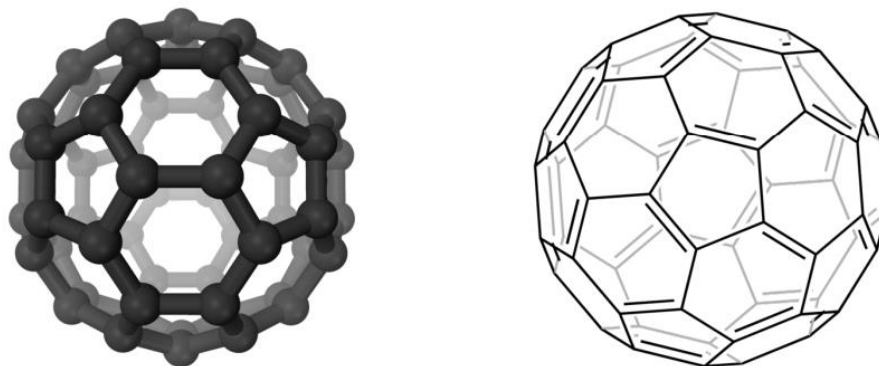


Figura 1.7. Estructura de  $C_{60}$ . (a) Estructura sólida (b) Distribución de enlaces <sup>[33]</sup>

### 1.2.1.2.2 Síntesis de Fullerenos

Los fullerenos se pueden formar en la naturaleza, como consecuencia de fuegos o rayos. Sin embargo, es mucho más significativa su producción artificial en el laboratorio y en la industria. Inicialmente se consiguió vaporizando grafito con un láser pulsado. En seguida se descubrió que bastaba una instrumentación más accesible, la descarga de un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito en una atmósfera inerte de helio mostrado en la (Figura 1.9). Este método lo inventaron en 1990 Wolfgang Krätschmer y Donald Huffman y al año siguiente fue objeto de patente europea. Del "hollín" formado sobre el cátodo se extraen los fullerenos disolviéndolos en benceno u otros disolventes orgánicos <sup>[33]</sup>.

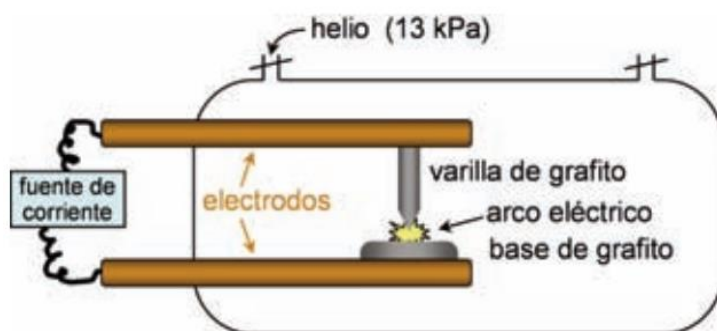


Figura 1.8. Diagrama esquemático del aparato de descarga de arco eléctrico usado para generar cantidades de  $C_{60}$  <sup>[33]</sup>

Empleando corrientes de alrededor de 50 amperios, parte del grafito se vaporiza y posteriormente condensa sobre las paredes de la cámara de reacción sobre el cátodo. La clave no parece ser tanto el método de vaporización sino más bien las condiciones en las que tiene ocasión de condensar. Principalmente, ajustando la presión del helio se controla la velocidad con la que los átomos de carbono en el vapor se alejan del electrodo caliente, y así se modula a su vez la temperatura y la densidad de los radicales de carbono que conducen a la formación de agregados de tipo fullereno  $C_{60}$  o, alternativamente, a otras

estructuras como los nanotubos. El rendimiento de fullereno C<sub>60</sub> puede alcanzar el 40% de todo el carbono vaporizado <sup>[33]</sup>.

## 1.2.2 Operación de una celda de combustible PEM

La naturaleza de la transferencia de iones entre los diferentes tipos de celdas es diferente de acuerdo al tipo de electrolito y al tipo de combustible que se emplea, pero el caso más representativo es la celda de combustible de membrana de intercambio protónico sólido (PEMFC por sus siglas en inglés). Su forma de operar es la siguiente: se tiene una celda electroquímica que consiste en dos electrodos, en ella se hace circular oxígeno sobre un electrodo (cátodo) y el hidrógeno sobre el otro (ánodo), para que se produzca una reacción electroquímica y como resultado genere energía eléctrica y agua.

La reacción electroquímica que sucede en el interior de la celda se lleva a cabo de la siguiente forma: una molécula de hidrógeno es ionizada por la pérdida de dos electrones y esto se debe a la oxidación de la molécula de hidrógeno en el ánodo, es decir, la formación de dos iones hidrógeno; al ocurrir esto, el hidrógeno oxidado, ahora en forma de protón, y los electrones, producto de la oxidación, toman diferentes caminos migrando hacia el cátodo <sup>15</sup>. El hidrógeno lo hará a través del electrolito, mientras que los electrones lo hacen a través de un circuito externo. Por tanto, las reacciones que ocurren en el proceso electroquímico en la celda están dadas por las siguientes ecuaciones químicas:



Como se observa en la ecuación (1.16), el hidrógeno al descomponerse en iones de hidrógeno y en electrones, implica que se libere energía, mientras que en el cátodo el oxígeno reacciona con los electrones tomados del electrodo y con los iones de hidrógeno del electrolito para formar agua.





### 1.2.3 Eficiencia ideal y real de una celda de combustible PEM

La reacción global más simple de una celda de combustible es:



La reacción de la ecuación (1.18) es una reacción de hidrógeno, tomando en cuenta que la combustión es un proceso exotérmico, la ecuación (1.18) se puede reescribir como:



Donde  $\Delta H$  de la reacción química, es la diferencia entre el calor de formación ( $\Delta H_f$ ) de productos y reactivos. De la Tabla 1.4, se obtiene  $\Delta H$  de formación del agua líquida - 286.02 KJ/mol y la  $\Delta H$  de formación de elementos es por definición igual a cero, por lo que tenemos:



Tabla 1.4. Entalpías, entropía y energía libre de Gibbs para el proceso de oxidación del hidrógeno a 25°C <sup>[34]</sup>

Reacciones	$\Delta H_f$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/mol)	$\Delta G_f$ (kJ/mol)
$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O(l)$	-286.02	-0.1633	-237.34
$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O(g)$	-241.89	-0.0444	-228.74

Las reacciones son válidas solamente a 25°C y presión atmosférica, donde los reactantes son gases y el producto es agua líquida o vapor de agua, como se indica en la Tabla 4. La máxima cantidad de energía eléctrica generada en una celda de combustible corresponde a la energía libre de Gibbs de formación ( $G_f$ ). El potencial eléctrico ( $E^\circ$ ) teórico de la celda de combustible, utilizando el valor de  $G_f$  de la Tabla 4 es:

$$E^\circ = \frac{-\Delta G_f}{nF} = \frac{237.3 \text{ KJ/mol}}{(2\text{electrones}) * (96,485 \text{ Colombs/electrón})} = 1.229 \text{ V} \quad (1.21)$$

Donde

$n$  = Número de electrones

$F$  = Constante de Faraday

$-\Delta G_f$  = Cambio de la energía libre de Gibbs de formación

Una de sus principales características es que presentan alta eficiencia comparada con un motor de combustión interna, ya que el proceso de una celda de combustible no está limitado por el ciclo de Carnot, donde la eficiencia ( $e$ ) de un dispositivo de conversión de energía (celda de combustible), está definida como la relación entre la energía útil de salida y la energía invertida ó de entrada.

$$e = \frac{\text{energía útil}}{\text{energía invertida}} \quad (1.22)$$

La energía útil de salida es la energía eléctrica producida, mientras que la energía invertida de entrada es la entalpía de hidrógeno. Asumiendo que toda la energía libre de Gibbs puede ser convertida en energía eléctrica, la máxima eficiencia ( $Me$ ) teórica posible de una celda de hidrógeno, produciendo agua líquida es:

$$Me = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237.34}{256.02} = 86\% \quad (1.23)$$

Por otro lado, si el agua producida está en forma de vapor, el rendimiento termodinámico ( $Rt$ ) alcanzado es:

$$Rt = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{228.74}{241.98} = 94.5\% \quad (1.24)$$

El valor estándar del potencial ideal  $E^\circ$  para una celda, en la cual reaccionan  $H_2$  y  $O_2$  es de 1.229V con agua en estado líquido como producto, o 1.18 volts con agua en estado gaseoso<sup>1</sup>. El potencial de la celda básicamente representa el cambio en la energía libre de Gibbs, resultante de la reacción del hidrógeno y del oxígeno. La diferencia entre los valores de 1.229 y 1.18 volts es debida a la diferencia de energía entre los estados físicos del agua, equivalente al calor latente de vaporización en condiciones estándar.

El impacto de la temperatura en el potencial ideal  $E^\circ$  por la oxidación de hidrógeno es también mostrado en la Tabla 1.5 para varios tipos de celdas, en cada caso se asume productos gaseosos como base<sup>[35]</sup>

Tabla 1.5. Voltaje ideal en la celda de combustible PEM de acuerdo a la temperatura de operación<sup>[36]</sup>

Temperatura	25°C (298 K)	80°C (353 K)
Tipo de celda de combustible	PEMFC	PEMFC
Voltaje ideal	1.18	1.17

El desempeño de la celda es afectado por variables operacionales como temperatura, presión, composición de los gases, densidad de corriente, el tipo de catalizador, soporte de catalizador empleado y factores como impurezas, tiempo de vida de la celda que influyen en el potencial ideal y en la magnitud de las caídas de potencial<sup>[36]</sup>.

### 1.3 Simulación computacional de los electrodos de la celda de combustible

La simulación es una poderosa técnica que permite modelar, predecir y comprender sistemas físicos de interés en la Figura 1.10 se muestra la relación entre teoría y realidad en sistemas computacionales. La capacidad de obtener resultados ideales y concretos está estrechamente relacionada con la complejidad del modelo físico y el grado de precisión que se desea obtener, permiten abarcar problemas complejos y verificar la validez de las aproximaciones realizadas con los resultados teóricos y experimentales.

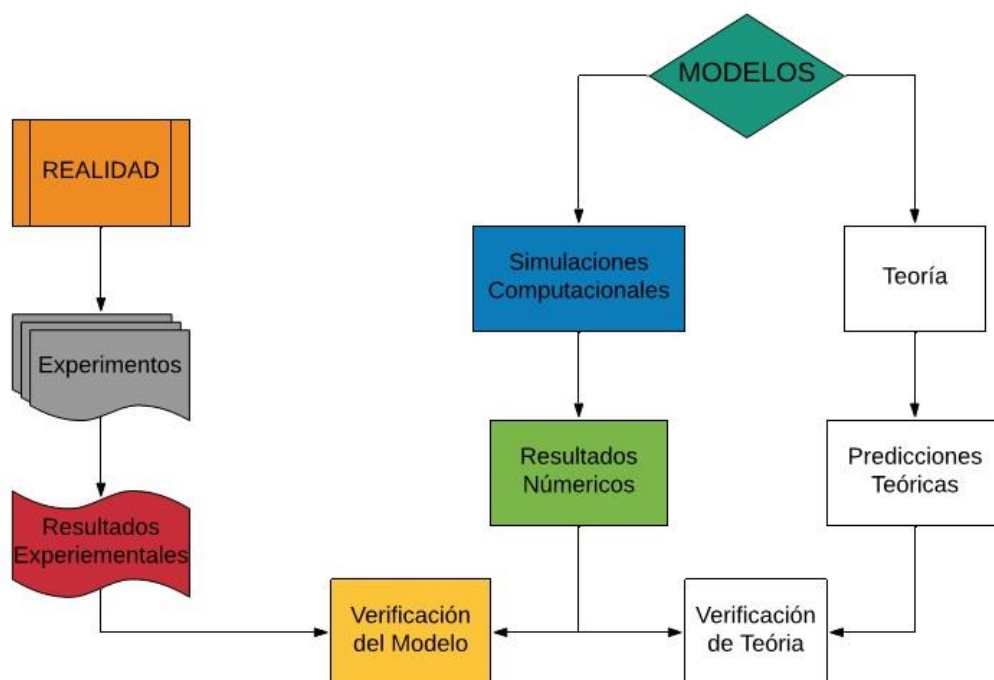


Figura 1.9. Relación entre Teoría, Realidad y Simulaciones Computacionales <sup>[37]</sup>

Para simular un sistema físico, en primer lugar hay que definir con claridad el problema en cuestión, es decir, identificar el tipo de propiedades, el rango de parámetros que se considerarán y con qué precisión. En función de ello se podrá seleccionar los detalles del modelo y el método de simulación más adecuado; dentro de la cual ha emergido como una herramienta viable la simulación molecular que nos permite el estudio de procesos

dinámicos complejos de los sistemas moleculares la cual nos proporciona información de la posición y la velocidad de cada partícula del sistema en cada instante de tiempo.

### **1.3.1 Simulación molecular**

Es un conjunto de métodos que ayudan a imitar el comportamiento de las moléculas o de los sistemas moleculares, se basa en aplicaciones informáticas que permiten la construcción de modelos moleculares tridimensionales. En el modelo molecular se calcula la estructura y energía de moléculas basado en movimientos nucleares, anteriormente se entendía por estructura molecular de un compuesto como la unión de los átomos entre sí, sin embargo con los estudios de espectroscopia vibracional y la de difracción de rayos X, dieron un significado más profundo a este término, en el cual además de considerar las conectividades de los átomos, se consideran también las longitudes de enlace, los ángulos de enlace y los ángulos de torsión de una molécula, desde entonces la determinación de la estructura molecular ha tenido un papel decisivo, tanto en las propiedades físicas de un compuesto como de su reactividad química.

### **1.3.2 Dinámica molecular**

Conjunto de métodos teóricos que pueden ser usados para analizar las moléculas o sistemas moleculares y/o para predecir las propiedades moleculares. El objetivo es la caracterización completa de compuestos, obteniéndose los valores de sus propiedades dependientes de su estructura 3D, que resulten de interés para el estudio que se esté realizando, de manera objetiva, rápida y adecuada.

Los cálculos de mecánica molecular requieren tiempos considerablemente menores que los mecánico-cuánticos, se pueden aplicar a compuestos de mayor magnitud y complejidad y reproducen los valores experimentales referentes a geometrías y energías con buena precisión.

La idea central de la mecánica molecular es que los enlaces poseen unos valores de longitudes y ángulos ideales o naturales, los cuales van a condicionar la geometría molecular y utilizan un conjunto de ecuaciones para reproducir la superficie de energía potencial. A este conjunto de ecuaciones, cuya forma matemática deriva de la mecánica clásica, se denomina campo de fuerzas y contienen un conjunto de parámetros ajustables, optimizados de forma que se obtenga la mejor concordancia posible entre las propiedades moleculares.

Puesto que la mecánica molecular sólo considera el movimiento nuclear, prescindiendo de los electrones, una molécula se puede representar mediante un modelo mecánico como un conjunto de masas (los átomos) unidas (a través de los enlaces) por fuerzas. Estas funciones se pueden describir como funciones de energía potencial de los parámetros estructurales tales como longitudes, ángulos de enlace, interacciones. La combinación de las funciones de energía potencial es el campo de fuerzas y la energía  $E$ , de la molécula surge como resultado de las desviaciones de estos parámetros de los valores ideales como se muestra en la Figura 1.11 <sup>[38]</sup>.

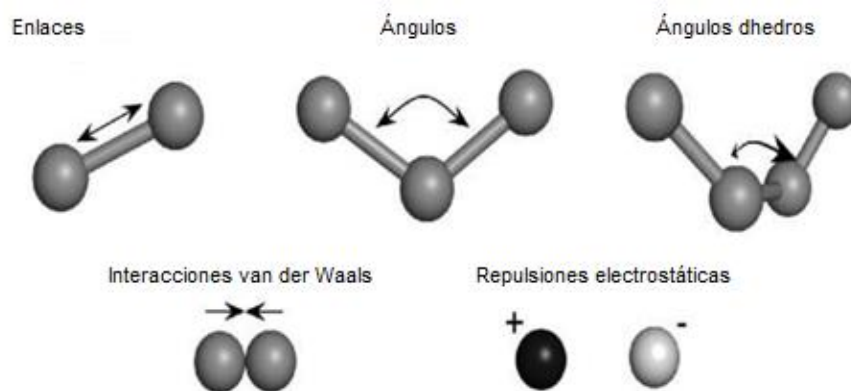


Figura 1.10. Campo de fuerzas <sup>[38]</sup>

### 1.3.3 Dinámica molecular computacional

En la actualidad se conoce la estructura tridimensional de solo un pequeño conjunto de estructuras moleculares dado que para encontrarlas, se necesita experimentación en

laboratorio, la cual resulta costosa. Determinar dicha estructura en forma computacional es un problema importante pues acelera la investigación y reduce el tiempo de análisis del experto.

La simulación por mecánica y dinámica molecular es el nombre de la técnica en la cual las trayectorias de un sistema de partículas interactuantes se calculan resolviendo numéricamente sus ecuaciones de movimiento. Ha emergido como una herramienta viable y una poderosa opción para la comprensión de las interacciones y particularmente para el diseño asistido por computadora basada en la estructura molecular.

La dinámica molecular permite estudiar la dinámica de macromoléculas grandes, incluyendo los sistemas que se efectúan en la celda de combustible. Los eventos dinámicos juegan un papel importante en controlar procesos que afectan las propiedades funcionales de las moléculas. Diseñar una simulación de dinámica molecular puede frecuentemente encontrar límites en el poder computacional<sup>38</sup>.

### **1.3.4 Dinámica molecular en la simulación computacional de una celda de combustible tipo PEM**

La Dinámica Molecular (*DM*) es una técnica de simulación molecular computacional, que permite analizar el comportamiento o evolución de un sistema físico, químico o biológico a través del tiempo, calculando las fuerzas entre los átomos que lo conforman, mediante las ecuaciones de movimiento de Newton<sup>[39]</sup>, generando trayectorias de un sistema compuesto de  $N$  partículas con alta resolución temporal y espacial.

En *DM* las partículas que conforman un determinado sistema interactúan unas con otras mediante potenciales de interacción como se muestra en la Figura 1.12 un ejemplo. Estas interacciones entre partículas generan fuerzas que actúan sobre las partículas causando su movimiento y con estos el cambio de sus posiciones relativas. La *DM* permite estudiar

sistemas complejos y conocer con exactitud la posición y velocidad de los átomos en todo instante mediante la integración numérica de las ecuaciones de movimiento. La *DM* actúa como puente entre la teoría pura y la experimentación, y facilita el análisis estructural y dinámico de los materiales <sup>[40]</sup>.

La exactitud de la simulación depende de la capacidad del potencial de interacción de reproducir el comportamiento del sistema bajo las condiciones determinadas. Es por esto que los resultados de la simulación serían confiables si las fuerzas que interactúan entre las partículas durante la simulación son similares a las fuerzas del sistema real. En *DM* el movimiento de las partículas se rige de acuerdo a las leyes de la Mecánica Clásica, en particular por la segunda ley de Newton, que para un determinado cuerpo es <sup>[39, 40, 41]</sup>:

$$F_i = m_i \ddot{r}_i \quad (1.25)$$

De la ecuación (1.25) tenemos que la fuerza sobre un cuerpo  $F_i$  corresponde a la masa del cuerpo  $m_i$  por la aceleración del mismo  $\ddot{r}_i$ .

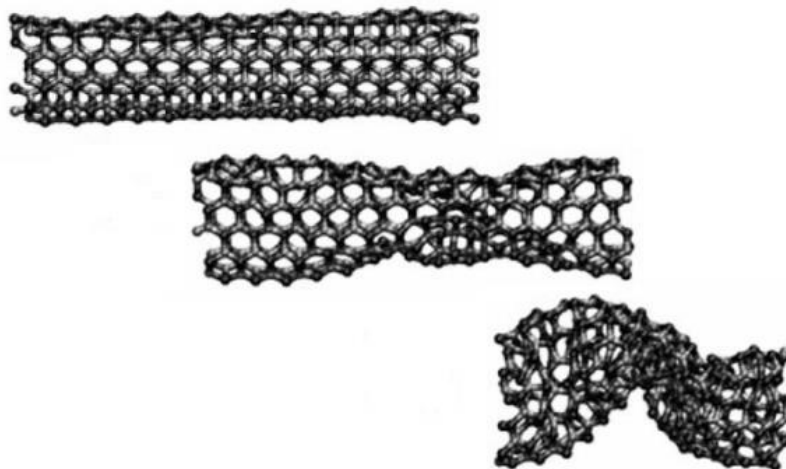


Figura 1.11. Nanotubo de nitruro de boro <sup>[41]</sup>



### 1.3.4.1 Interacción entre átomos

La fuerza de interacción entre partículas es un parámetro importante en la simulación de un determinado sistema. Esta fuerza puede ser calculada como el gradiente de la función de energía potencial que depende de las posiciones relativas entre las partículas. Es por esto que la función potencial es fundamental para obtener una buena simulación. El potencial se puede escribir como una función que solo depende de las distancias relativas entre las partículas  $V(r_1, r_2, \dots, r_N)$ , de esta manera las fuerzas se pueden obtener como el gradiente del potencial con respecto a los desplazamientos como:

$$F_i = -\nabla_{r_i} V(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (1.26)$$

### 1.3.5 Teoría de funcionales de la densidad (DFT)

La teoría de funcionales de la densidad, por sus siglas en inglés (*DFT*), es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Alternativo solo en el sentido de que no intenta calcular la función de onda molecular, si no que calcula la densidad de probabilidad electrónica molecular  $\rho$  y calcula la energía molecular de  $\rho$ . Los métodos tradicionales dentro de las teorías de la estructura electrónica de la materia permiten describir de forma exacta el comportamiento de sistemas pequeños, pero su capacidad de solución se ve limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente o analíticamente.

*DFT* reformula el problema para trabajar con el funcional de la densidad electrónica en vez de la función de onda. Una ventaja es que la densidad es una función más simple que la función de onda y por lo tanto más fácil de calcular en sistemas complejos, por ejemplo, la función de onda de un sistema de  $N$  electrones depende de  $N$  variables, mientras que la

densidad electrónica sólo depende de 3 variables y evitar tratar con la función de onda cuya complejidad crece exponencialmente con el número de electrones <sup>[42]</sup>.

$$\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n) \leftrightarrow \rho(x, y, z) \quad (1.27)$$

La teoría de funcionales de la densidad postula que la densidad de estados electrónicos, tanto para el núcleo, como para los electrones se encuentra relacionada con el número total de electrones  $N$ , a partir de la normalización de la función de densidad electrónica:

$$\int \rho(r) dr = N \quad (1.28)$$

Ante esto se propone escribir la energía como suma de funciones que depende de ( $r$ ),

$$E[\rho] = T[\rho] + Vne[\rho] + Vee[\rho] \quad (1.29)$$

donde  $T[\rho]$  es la energía cinética,  $Vne[\rho]$  es la interacción núcleo-electrón y  $Vee[\rho]$  es la interacción electrón-electrón, que se puede separar a su vez en una contribución de Coulomb  $J[\rho]$  y otra de intercambio  $K[\rho]$  <sup>[42]</sup>.

### 1.3.5.1 Optimización geométrica y pozo de potencial

La optimización geométrica es un proceso iterativo que intenta localizar un mínimo en la superficie de la energía potencial (SEP), modificando longitudes y ángulos de enlace hasta donde las estructuras moleculares se encuentren estables <sup>[43]</sup>. Una superficie de energía potencial (SEP) describe una molécula o un conjunto de moléculas con una composición atómica constante o también un sistema donde tiene lugar una reacción química. Una representación real de la superficie de energía potencial necesitaría una superficie

multidimensional cuya dimensión se fuera incrementando con el número de variables independientes. Ya que cada átomo tiene tres variables independientes ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) la visualización de una SEP para un modelo multiatómico es imposible. Este inconveniente se solventa al generalizar el problema y examinar para cada átomo solo dos variables independientes <sup>[44]</sup>. Los puntos críticos de una superficie de energía potencial (Figura 1.13):

1. **Mínimo global:** Es la energía más baja y nos indica la conformación más estable. Solo existe un mínimo global para cada molécula.
2. **Mínimo local:** Mínimos distintos del anterior, que constituyen regiones donde un cambio en la geometría en cualquier dirección nos da una geometría de mayor energía.
3. **Punto de silla:** Es el punto entre dos energías extremas. El punto de silla se define como un punto en la SEP en el cual hay un incremento de energía en todas las direcciones excepto una, y para el cual la pendiente de la superficie es cero.

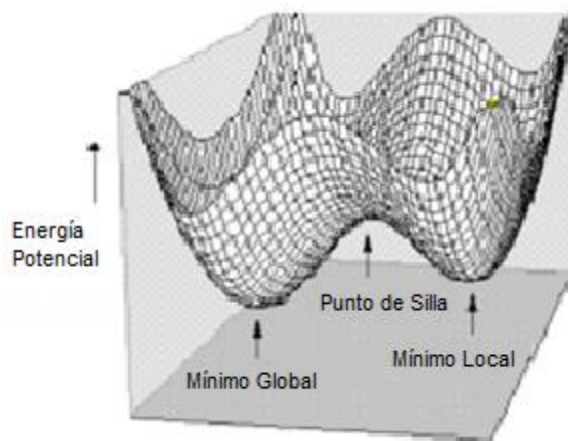


Figura 1.12. Representación gráfica de puntos críticos <sup>[45]</sup>

La optimización geométrica calcula la función de onda y la energía a partir de la geometría inicial, entendiendo que la geometría es una distribución espacial de los átomos en la molécula. Posteriormente procede a buscar una geometría de menor energía, donde se calcula la distancia de equilibrio  $r$  en ese punto (mínimo local) y la energía potencial <sup>45</sup>. La optimización se logra o es completada cuando esta ha convergido, es decir cuando las fuerzas sobre los átomos son cero, dependiendo de la geometría de inicio, la función de energía de potencial usada y las condiciones propuestas para conseguir un gradiente mínimo aceptable entre pasos <sup>[46]</sup>.

Cuando los átomos y moléculas se aproximan unos a otros, empiezan a surgir fuerzas intermoleculares. Estas fuerzas a distancias muy cortas son de repulsión, pero a medida que la separación va aumentando pasan de ser de atracción. Estas fuerzas generan un pozo de potencial asimétrico el cual muestra la posición del mínimo de potencial, la distancia de equilibrio a la que se encuentra el pozo de potencial y la magnitud de la fuerza de enlace, como se muestra la Figura 1.14.

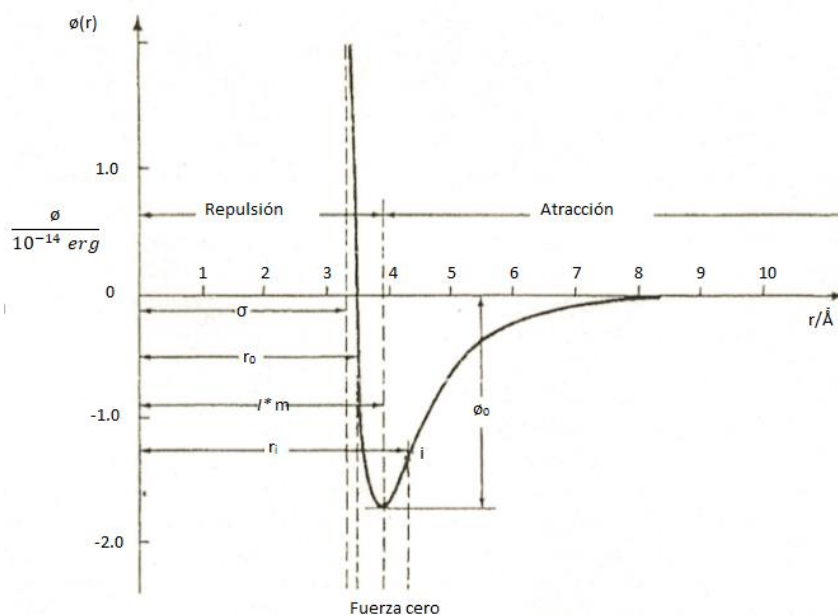


Figura 1.13. Pozo de potencial <sup>[46]</sup>

## 1.3.6 Aproximaciones y funcionales

### 1.3.6.1 Aproximación de densidad local (LDA-DFT) y funcionales

Esta aproximación es utilizada para el cálculo de la energía de intercambio y correlación, considera un sistema in-homogéneo general como un sistema localmente homogéneo, luego usa el funcional de intercambio-correlación correspondiente al gas homogéneo de electrones, para los cuales hay muy buenas aproximaciones y resultados numéricamente exactos.

En LDA se usa el funcional Perdew-Wang (PWC) <sup>[47]</sup>, es una parametrización reciente de los datos Ceperley y Alder, que construye una fórmula para corregir algunos problemas adecuando con VWN, que utiliza un ajuste de resultados numéricos precisos de un gas uniforme de electrones. El funcional VWN utiliza el procedimiento de interpolación de Perdew para adaptarse a los resultados.

### 1.3.6.2 Aproximación de gradiente generalizado (GGA-DFT)

Esta aproximación consiste en mejorar la descripción para las in-homogeneidades de la densidad (no tenidas en cuenta por la LDA). Consiste en expandir la energía de intercambio y correlación en términos de la densidad y de sus gradientes. En GGA se emplean el funcional (PW91) que está basado en el espacio real considerando el término de correlación e intercambio de un electrón con respecto al total de estos. Además, los funcionales BP, BLYP, BOP, que soporta varios funcionales de intercambio y correlación no locales. El más popular es el intercambio funcional de Becke (B88) <sup>[47]</sup>, y se utiliza en conjunto con la correlación funcional Perdew-Wang (BP) o la correlación funcional de Lee-Yang-Parr (BLYP) <sup>[48]</sup>. El llamado gradiente generalizado corregido, por Perdew y Wang (P91) se deriva teniendo en cuenta los regímenes de baja y alta densidad y mediante la aplicación de diferentes reglas de suma. El funcional Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) <sup>[47, 48]</sup> es otra en el que todos los parámetros son constantes fundamentales. La parte similar a la fórmula de Becke, y la parte de correlación son cercanos al funcional Perdew-Wang. Este funcional

tiene una sólida formación física, un rendimiento numérico fiable y se emplea con frecuencia en cálculos *DFT*. Hammer, Hansen y Norskov (RPBE) <sup>[47, 48]</sup> propusieron una versión modificada de la fórmula PBE que mejora considerablemente los resultados termoquímicos, conocida como RPBE, se utiliza principalmente en sólidos. Y por último el funcional HCTH que representa una filosofía pragmática en el diseño de un funcional *DFT*. Suponiendo que el funcional exacto nunca será encontrado, proponen una forma flexible de gradiente funcional corregido que se monta en el conjunto de entrenamiento de las moléculas. El valor actual predeterminado, el llamado funcional HCTH/ 407, que se obtuvo mediante el ajuste al conjunto de los 407 sistemas atómicos y moleculares. Este funcional se encontró para predecir sistemas inorgánicos de hidrógeno <sup>[47, 48]</sup>.

### 1.3.6.3 Conjunto de bases

Un conjunto de bases se utiliza en los cálculos para representar los spin en los orbitales exactamente, y el uso de un número infinito de funciones base sería entonces dar lugar a una energía de Hartree-Fock igual a la dada por la expansión variacional. Este limitador de energía se llama el límite Hartree-Fock. El límite de alta frecuencia no es la energía del estado fundamental exacta de la molécula, ya que todavía ignora los efectos de correlación electrónica. Sin embargo, debido a que un conjunto de bases infinito no es computacionalmente factible, un conjunto base finita siempre se utiliza y el error debido al carácter incompleto de la base se llama el error de truncamiento de conjunto de bases. Algunos de los conjuntos de bases que se utilizan para representar cada uno de los orbitales de valencia en el programa de simulación se muestran a continuación <sup>[49]</sup>.

Mínimo: Conjunto de base mínima, se le añade 1 orbital atómico por cada orbital que está ocupada en el átomo libre.

DN: Conjunto de bases de doble numérico, es aproximadamente 2 orbitales atómicos para cada 1 ocupada del átomo libre.

DND: Base doble numérico d- DNP, excepto que ninguna función  $p$  se utilizan en hidrógeno.

DNP: Conjunto de base DN con funciones de polarización, es decir, las funciones con un momento angular mayor que la del orbital más alto ocupado en el átomo libre.

### 1.3.6.4 Ensamblés

Un ensamble se puede definir como un conjunto hipotético de sistemas termodinámicos de características similares que nos permiten realizar un análisis estadístico de dicho conjunto. Desde el punto de vista de la  $DM$ , el ensamble corresponde a la simulación del entorno experimental del fenómeno en estudio. Existen diversos tipos en los cuales se mantiene fijo el número de átomos  $N$  salvo el Grancanónico <sup>[50]</sup> y los más usados en  $DM$  son los siguientes:

- a) Microcanónico ( $NVE$ ). Un ensamble de sistemas termodinámicos que no intercambian energía ni materia con el ambiente. Es decir, aquel en que la energía  $E$  del sistema se mantiene constante junto con el volumen  $V$  y el número de átomos  $N$ .
- b) Canónico ( $NVT$ ). Un ensamble de sistemas que intercambian energía térmica con los alrededores, pero no materia. Se mantienen constantes en número de átomos  $N$ , el volumen  $V$  y la temperatura  $T$  del sistema.
- c) Isotérmico - isobárico ( $NPT$ ). Como su nombre lo indica, se mantiene constante la presión  $P$ , la temperatura  $T$  y el número de átomos  $N$ .
- d) Grancanónico (*Potencial Químico*  $VT$ ). Un ensamble de sistemas que intercambian materia y energía con el ambiente, es decir, el número de partículas varía, pero si se mantienen constantes el potencial químico, el volumen  $V$  y la temperatura  $T$ .

### 1.3.6.5 Propiedades Globales

En DFT, la energía se puede expresar en términos del número  $N$  de electrones y el potencial externo  $V$ , que proporciona una serie de expresiones matemáticas que forman un conjunto de cantidades globales y locales que permiten cuantificar el concepto de reactividad <sup>[51]</sup>. Para estudiar los índices de reactividad de las moléculas, se calculan los siguientes descriptores: potencial químico ( $\mu$ ) que mide la tendencia de los electrones a escapar de la nube electrónica, dureza química ( $\eta$ ) propiedad global del sistema que mide la resistencia impuesta por este al cambio de su distribución electrónica <sup>[52]</sup>, la suavidad ( $s$ ), es el concepto inverso de la dureza y constituye un concepto útil para la predicción de la reactividad química, las moléculas blandas sufren cambios en su densidad electrónica más fácilmente que las moléculas duras y por ende son más reactivas <sup>[53]</sup>, afinidad electrónica  $A$ , está relacionada con la energía desprendida al adicionar un electrón al sistema, además si muestra valores altos característico en sistemas que puedan acomodar fácilmente en exceso de electrones provenientes de los alrededores, el potencial de ionización  $I$  está relacionado con la energía necesaria para sustraer un electrón al sistema <sup>[54]</sup>.

Los índices de Fukui son índices de reactividad local que nos brindan información sobre los átomos de la molécula que tienen una mayor tendencia a perder o aceptar un electrón, aquellos que tienen más probabilidades de sufrir un ataque de nucleofilicidad o electrofilicidad <sup>[55]</sup>. Estos índices representan la sensibilidad del potencial químico  $\mu$  debido al cambio de densidad electrónica cuando cambia el número de electrones <sup>[56]</sup>.

La electrofilicidad  $\omega$  está asociada con la energía del orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) y mide la reactividad hacia un reactivo donante. La nucleofilicidad  $N$  está asociada con el orbital molecular de mayor energía (HOMO) y mide la reactividad hacia un receptor aceptor <sup>[52]</sup>, Por lo tanto, el aumento del carácter rico en electrones, la nucleofilicidad, junto con el aumento del carácter pobre en electrones, la electrofilicidad, da como resultado un aumento en la transferencia de carga con una mejora de la velocidad de reacción. La escala de electrofilicidad  $\omega$  permitió la clasificación de moléculas orgánicas



como electrófilos fuertes con  $\omega > 1.5$  eV, electrófilos moderados con  $0.8 < \omega < 1.5$  eV y electrófilos marginales con  $\omega < 0.8$  eV [57].

Los índices electrónicos globales, tal como se definen dentro de la teoría funcional de la densidad de Parr, Pearson y Yang [58, 59, 60]. Son herramientas útiles para comprender la reactividad de los sistemas químicos a nivel atómico y molecular. Para obtener expresiones matemáticas que representen los parámetros de reactividad y permitan su clara interpretación de las moléculas en sus estados fundamentales. Por ejemplo, el potencial químico  $\mu$ , describe los cambios en la energía electrónica con respecto al número de electrones generalmente está asociado con la capacidad de transferencia de carga del sistema en su geometría de estado fundamental. Se le ha dado una fórmula operacional muy simple en términos de las energías HOMO (orbital ocupado de mayor energía) y LUMO (orbital desocupado de menor energía), respectivamente,  $E_{LUMO}$  y  $E_{HOMO}$  como [58, 57]:

$$\mu \approx \frac{1}{2} (E_{LUMO} + E_{HOMO}) \quad (1.30)$$

Con el requisito de una población entera de orbitales moleculares, conduce a [59, 61]

$$A = -E_{LUMO} \quad (1.31)$$

$$I = -E_{HOMO} \quad (1.32)$$

Donde I y A son la energía de ionización y la afinidad electrónica del sistema de electrones.

Parr y Pearson, identifican la dureza química como la segunda derivada de la energía con respecto al número de electrones a un potencial externo fijo [62, 63], puede ser entendida como la resistencia al cambio de la distribución electrónica del sistema,  $\eta$  respectivamente, se determina numéricamente por aproximaciones basadas en diferencias finitas, indicando que la dureza está relacionada con la "brecha" de energía entre los orbitales ocupados y desocupados. La suavidad  $S$  es la inversa de  $\eta$  dureza química y constituye un concepto útil sobre la predicción de la reactividad química, como se muestra en las siguientes expresiones [61, 64]:

$$\eta \approx \frac{1}{2} (E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad (1.33)$$

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (1.34)$$

en términos del potencial químico  $\mu$  y la dureza química  $\eta$ , definido en las ecuaciones (1.33, 1.34) el índice de electrofilicidad global ( $\omega$ )<sup>[65, 66]</sup> según Parr y colaboradores<sup>[59]</sup> abarca tanto la propensión del electrófilo a adquirir una carga electrónica adicional impulsada por  $\mu^2$  como la resistencia del sistema a intercambiar carga electrónica con el entorno descrito por  $\eta$ , simultáneamente. Por lo tanto, un valor alto de  $\mu$ , y un valor bajo de  $\eta$  caracterizan un buen electrófilo<sup>[57, 52]</sup>.

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (1.35)$$

El índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) es un descriptor útil de reactividad que permite una clasificación cuantitativa del carácter electrofílico global de una molécula dentro de una escala relativa<sup>[57, 52]</sup>.

### 1.3.7 Programa de simulación molecular

Los programas de simulación molecular permiten la realización de experimentos, situaciones difíciles en la práctica que ayudan a entender el comportamiento de los sistemas en estudio. Mediante un buen modelo no sólo se pueden reproducir experimentos de laboratorio, sino que, además, gracias a que se pueden variar libremente los parámetros usados, permite validar (o rechazar) modelos teóricos existentes en rangos de parámetros difíciles de alcanzar experimentalmente por ahora, explicando así conflictos entre desarrollos teóricos y mediciones experimentales. Un papel fundamental también lo juega hoy día la visualización de los resultados obtenidos. No sólo obtenemos datos numéricos que pueden ser contrastados con los experimentos, sino también obtenemos una imagen

gráfica del proceso en cuestión. Esto mediante cálculos de optimización geométrica y superficies de energía potencial (pozo de energía potencial) <sup>[50]</sup>.

### 1.3.7.1 Biovia Materials Studio Modeling (Dmol<sup>3</sup>)

Biovia Materials Studio Modeling es un programa de modelado que en sus librerías de Dmol<sup>3</sup> utiliza la teoría funcional de la densidad (*DFT*) para simular los procesos químicos y predecir propiedades de los materiales de forma rápida y precisa. Además, predice procesos en fase gaseosa, en solución, y entornos sólidos, es ampliamente aplicable a la investigación en problemas de química, productos farmacéuticos, ciencia de los materiales y la ingeniería química, así como la física del estado sólido. Este tipo de programa se usa para investigar la naturaleza y el origen de las propiedades químicas, electrónicas y estructurales de un sistema sin la necesidad de cualquier entrada experimental. Dmol<sup>3</sup> en su librería cuenta con varias opciones de cálculos y a su vez se tiene un conjunto de bases, aproximaciones y sus funcionales, se muestran a continuación <sup>[67]</sup>.

Los cálculos en Dmol<sup>3</sup> son los siguientes:

1. Cálculos de spin con y sin restricciones.
2. Optimización de geometría.
3. Calculo de energía.
4. Estados de transición utilizando QST enfoque LST / gradiente conjugado.
5. Optimización de estado de transición utilizando eigenvectores.
6. Determinación y visualización gráfica de la ruta de la reacción completa.
7. Cálculos de frecuencia

## 2. MÉTODO

Todos los cálculos DFT se realizaron con el programa Biovia Material's Studio Dmol<sup>3</sup> [68,69]. La función de intercambio y correlación se desarrolló mediante la aproximación de gradiente generalizada (GGA) y funcional de Perdew Burke y Ernzerhof (PBE) [70], que proporciona buenos resultados en el cálculo de las geometrías de equilibrio para compuestos tipo fullereno [71, 72], con un conjunto de bases dobles (dnd) en simetría C<sub>1</sub>. El conjunto de bases tienen la ventaja de ser equivalente a la base Gaussiana 6-31G\* para spin restringido, ya que algunos estudios realizados de sistemas carbonosos del tipo fullereno utilizan este conjunto de bases que describen adecuadamente la estructura electrónica [73, 74]. La dinámica molecular se llevó a cabo en el ensamble canónico NVE a 300 K con un tiempo de paso de 1 fs y un número total de 150 pasos por cada dinámica usando un máximo de 1000 ciclos con una tolerancia SCF de 1×10<sup>-6</sup>. La tolerancia de convergencia para el cambio de energía, la fuerza máxima y el desplazamiento máximo fueron 2 ×10<sup>-5</sup> Ha, 0.004 Ha/Å y 0.005Å, respectivamente. Todas las estructuras fueron optimizadas hasta que las fuerzas fueran inferiores a 0.002 Ha/Å. Se calculan las energías totales, la densidad de carga electrónica HOMO-LUMO para el tratamiento de la reactividad a nivel global se abordó bajo el esquema de Koopmans donde las energías fueron calculadas a punto simple utilizando el método de Hartree-Fock [75]. Además, se calcula Densidad Parcial de Estados (PDOS) y Densidad de Estados (DOS).

Las energías de enlace de los compuestos se determinan sobre la base de la ecuación [76]:

$$E_{ad} = E_{C_{60}+Pt_4} - E_{C_{60}} - E_{Pt_4} \quad (1.36)$$

donde  $E_{C_{60}+Pt_4}$  es la energía total obtenida del cálculo de optimización de geometría del sistema C<sub>60</sub> + Pt<sub>4</sub>,  $E_{C_{60}}$  es la energía de optimización de la molécula de fullereno aislado, y  $E_{Pt_4}$  es la energía de optimización del clúster de Pt aislado.



En la Figura 2.1 se muestran las etapas del trabajo de esta investigación, primero se efectúa la construcción de la molécula de fullereno  $C_{60}$  y el clúster de platino  $Pt_4$ , después la simulación de la inserción del clúster  $Pt_4$  en la molécula  $C_{60}$ , y por último, la simulación molecular de la disociación de la molécula  $O_2$  a partir de la interacción con  $Pt$ ,  $Pt_4$ ,  $C_{60}Pt_4$ .

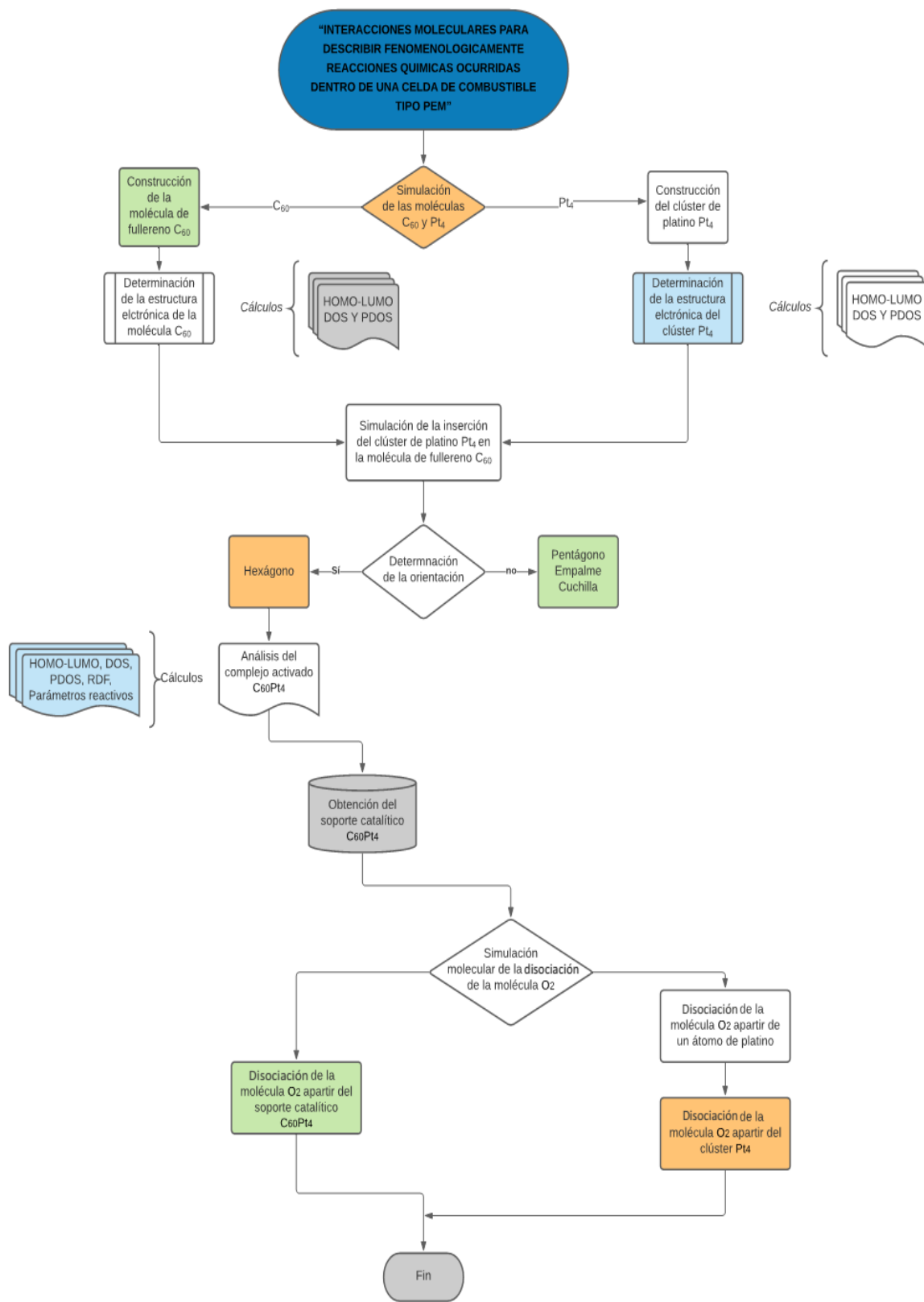


Figura 2.. Esquema de la metodología a realizar en el trabajo de investigación.

Para la construcción del clúster  $Pt_4$  y el fullereno  $C_{60}$ ; se realizó la inserción del clúster  $Pt_4$  en la molécula  $C_{60}$  y para llevar a cabo la disociación de la molécula  $O_2$  se efectuó cálculos de dinámica molecular (*DM*), optimización geométrica, *HOMO-LUMO*, Densidad de Estados (*DOS*) y Densidad Parcial de Estados (*PDOS*) tipo *DFT*, implementada en un programa de estructura electrónica propuesto por Delley et al <sup>[67]</sup>, para ello se utilizó el módulo  $Dmol^3$ , implementado en el programa BIOVA Material`s Studio.

## 2.1 Simulación de las moléculas $C_{60}$ y $Pt_4$

### 2.1.1 Construcción de la molécula de Fullereno $C_{60}$ :

La metodología usada para cálculos *DFT* de optimización geométrica y dinámica molecular desarrollada por Walter Kohn, usa el programa Biovia Materials Studio  $Dmol^3$ . Para el análisis en estado base de las estructuras electrónicas de los sistemas simulados se utilizará un funcional de la energía electrónica minimizado con respecto a la densidad electrónica. Se efectuará la investigación, por medio del modelo *DFT* de estructura electrónica propuesto por Delley <sup>[77]</sup>.

Se construyó la molécula de fullereno  $C_{60}$ , se le practicó dinámica molecular la corrida de dinámica molecular fue a 1000 pasos con 1000 iteraciones, con una longitud en cada enlace de  $1.3\text{\AA}$  y  $1.4\text{\AA}$ , con el funcional GGA-PBE, con el tipo de ensamble NVE, a 1000 pasos y con un tiempo de paso de 1fs.

### 2.1.2 Construcción del clúster de Platino $Pt_4$ :

Se construyó el clúster con cuatro elementos de platino ( $Pt_4$ ), con una entrada de simulación de longitud de cada enlace simple de  $1.67\text{\AA}$ , se le practicó una optimización geométrica con el funcional GGA-PBE, a 1000 pasos y con un tiempo de paso de 1fs. La

corrida de optimización geométrica fue a 1000 pasos con 1000 iteraciones, con una longitud en cada enlace de 2.7Å.

### **2.1.3 Determinación de HOMO-LUMO, DOS Y PDOS del Clúster Pt<sub>4</sub> y la molécula de Fullerenos C<sub>60</sub>:**

Para analizar la estructura electrónica y la naturaleza del material del clúster de platino Pt<sub>4</sub> y la molécula de fullereno C<sub>60</sub> se llevó a cabo cálculos PDOS (Densidad Parcial de Estados) y DOS (Densidad de Estados), además de HOMO-LUMO. Se practicó optimización geométrica con el funcional GGA-PBE, con un tipo de ensamble NVE, a 1000 pasos y con un tiempo de paso de 1fs.

### **2.2 Simulación de la dinámica molecular de la inserción del clúster Pt<sub>4</sub> y la molécula de Fullerenos C<sub>60</sub>:**

Se insertó el clúster de platino Pt<sub>4</sub> en la molécula de fullereno C<sub>60</sub> en diferentes orientaciones: Pentágono, Hexágono, Empalme y Cuchilla a partir de dinámicas molecular cuántica para determinar qué tipo de orientación es la ideal para la inserción; se determinó que la orientación ideal para la inserción del clúster en la molécula es la orientación Hexágono. Se practicó la dinámica molecular con el funcional GGA-PBE, con un tipo de ensamble NVE, con un promedio de 310 pasos para cada dinámica molecular y con un tiempo de paso de 1fs.

#### **2.2.1 Determinación HOMO-LUMO, DOS Y PDOS del sistema activado C<sub>60</sub>Pt<sub>4</sub>:**

Para analizar la estructura electrónica y la naturaleza del material del sistema C<sub>60</sub>Pt<sub>4</sub> se llevaron a cabo cálculos PDOS (Densidad Parcial de Estados) y DOS (Densidad de



Estados), HOMO-LUMO. Se practicó optimización geométrica con el funcional GGA-PBE, con un tipo de ensamble NVE, a 1000 pasos y con un tiempo de paso de 1fs.

### **2.3 Simulación molecular de la disociación de la molécula de oxígeno con un átomo de platino y con el sistema $C_{60}Pt_4$**

Para poder comparar el dato experimental se realizó la interacción Pt-O, se inició la interacción con el cálculo de optimización geométrica se usó la metodología siguiendo la sugerencia en literatura la escalera de Jacob's, indica que para una molécula de oxígeno en interacción con un metal se usa el funcional mGGA (M06-L). Adicionalmente se consideraron funciones de onda no restringidas, usando bases DND, para cada cálculo de energía, se obtuvo la curva de potencial y la energía de disociación para el rompimiento del enlace; fijando la partícula de platino se alejó y acercó la partícula de oxígeno calculando en cada punto el valor de la energía.

Se calculó la curva de potencial y la energía de disociación para el rompimiento del enlace de la molécula  $O_2$  (O-O) y para  $OPt+O$  para la interacción Pt- $O_2$ , se inició la interacción con el cálculo de optimización geométrica se usó el funcional mGGA (M06-L). Adicionalmente se consideraron funciones de onda no restringidas, usando bases DND, para cada cálculo de energía; calculando para cada valor de distancia la energía respectiva, fijando la partícula de platino se alejó y acercó la molécula  $O_2$  y una partícula de oxígeno (O) en tres orientaciones se colocó la partícula de oxígeno respecto a su eje cartesiano en horizontal, vertical y diagonal.

Se calculó la curva de potencial y la energía de disociación para el rompimiento del enlace de la molécula  $O_2$  (O-O) y para  $OPt_4+O$  para la interacción  $Pt_4-O_2$ , se inició la interacción con el cálculo de optimización geométrica del sistema  $Pt_4-O_2$  se usó el funcional mGGA (M06-L). Adicionalmente se consideraron funciones de onda no restringidas, usando bases DND, para cada cálculo de energía; calculando para cada valor de distancia la energía respectiva, fijando el clúster de platino se alejó y acercó la molécula  $O_2$  y una partícula de

oxígeno (O) en tres orientaciones se colocó la partícula de oxígeno respecto a su eje cartesiano en horizontal, vertical y diagonal.

Se calculó la curva de potencial y la energía de disociación para el rompimiento del enlace de la molécula  $O_2$  (O-O) y para  $OC_{60}Pt_4+O$  para la interacción  $Pt_4-O_2$ , se inició la interacción con el cálculo de optimización geométrica del sistema  $C_{60}Pt_4-O_2$  se usó la metodología siguiendo la sugerencia en literatura de la escalera de Jacob's, la cual indica que para una molécula de oxígeno en interacción con un metal se usa el funcional mGGA (M06-L). Adicionalmente se consideraron funciones de onda no restringidas, usando bases DND, para cada cálculo de energía; calculando para cada valor de distancia la energía respectiva, fijando el clúster de platino se alejó y acercó la molécula  $O_2$  y una partícula de oxígeno (O) en tres orientaciones se colocó la partícula de oxígeno respecto a su eje cartesiano en horizontal, vertical y diagonal.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Simulación de las moléculas $C_{60}$ y $Pt_4$

##### 3.1.1 Construcción de la molécula de Fullerenos $C_{60}$

La estructura de la molécula de fullereno  $C_{60}$  que está formado por 20 hexágonos y 12 pentágonos, con enlaces simples y dobles en la cara del hexágono y solo enlaces simples en la cara del pentágono, se optimizó por medio de una dinámica molecular cuántica y se representa en la Figura 3.1. La dinámica molecular es a 1000 pasos con 1000 iteraciones, con una longitud en cada enlace de 1.3Å y 1.4Å.

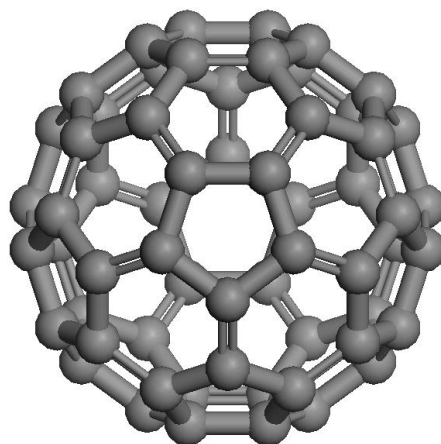


Figura 3.1. Fullerenos  $C_{60}$

##### 3.1.2 Construcción del Clúster de Platino $Pt_4$

Al clúster de platino que tiene cuatro átomos y forma el cristal  $Pt_4$ , se le aplicó una optimización geométrica, y se muestra en la Figura 3.2. La corrida de optimización geométrica fue a 1000 pasos con 1000 iteraciones, con una longitud en cada enlace simple de un átomo de platino a otro átomo de platino de 2.7Å.

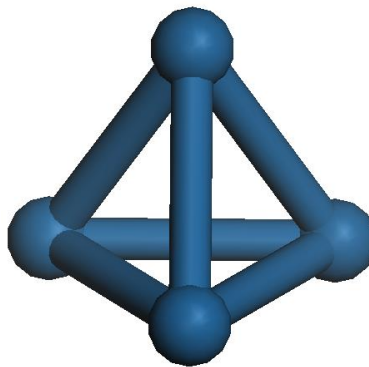


Figura 3.2. Clúster Pt<sub>4</sub>

### 3.1.3 Determinación de HOMO-LUMO y Densidad de Estados (DOS Y PDOS) del clúster Pt<sub>4</sub> y la molécula C<sub>60</sub>

La Figura 3.3 representa el orbital molecular HOMO y la Figura 3.4 el orbital molecular LUMO para el caso de la molécula de fullereno C<sub>60</sub> y del clúster de platino Pt<sub>4</sub>. Los lóbulos azules corresponden a valores positivos y los lóbulos amarillos a valores negativos de la función de onda enlazante y antienlazante de los estados cuánticos, respectivamente.

Para la molécula C<sub>60</sub> (Fig. 3.3a) la distribución de los orbitales más altos que están ocupados correspondiente a HOMO se encuentra en los enlaces dobles de carbono. En esta región hay un par de electrones que puede ceder fácilmente la molécula. Se puede ver que la distribución de los orbitales más bajos que están vacíos correspondiente a LUMO está ubicada en los enlaces simples (Fig. 3.3b). Para el clúster Pt<sub>4</sub> (Fig. 3.4) tanto la distribución HOMO (Fig. 3.4a) como la LUMO (Fig. 3.4b) se encuentran sobre los átomos de platino, ya que en esta región hay un par de electrones que puede perder fácilmente el clúster.

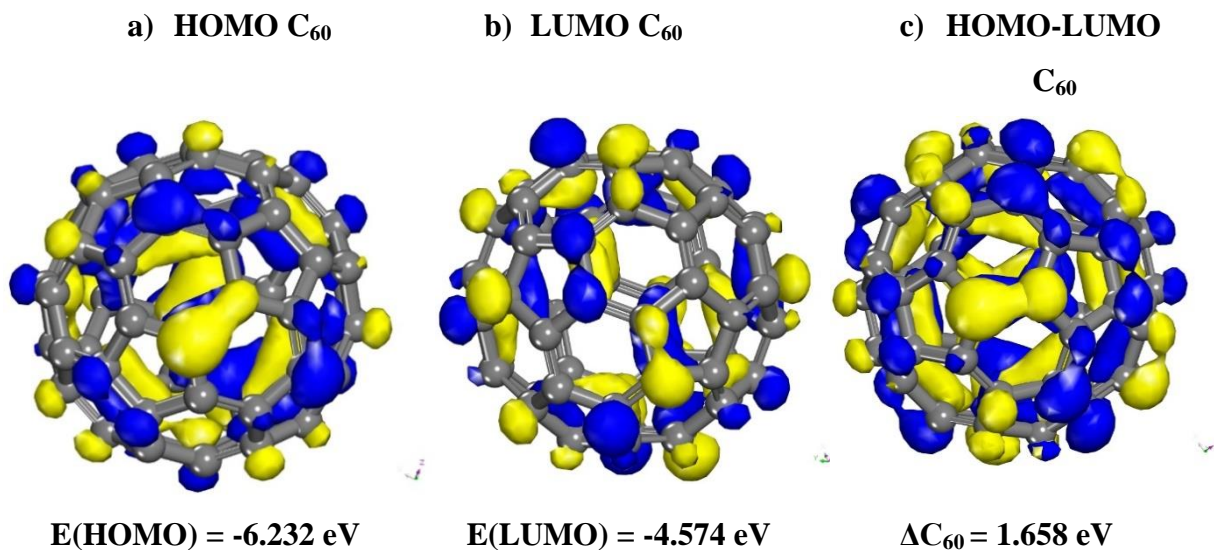


Figura 3.3. Análisis de la distribución espacial HOMO-LUMO de la molécula C<sub>60</sub> los lóbulos azules muestran valores positivos y los lóbulos amarillos valores negativos de la fase de la función de onda a) Análisis HOMO, b) Análisis LUMO, c) Análisis HOMO-LUMO de la molécula C<sub>60</sub> con una diferencia de energía  $\Delta C_{60} = 1.658$  eV.

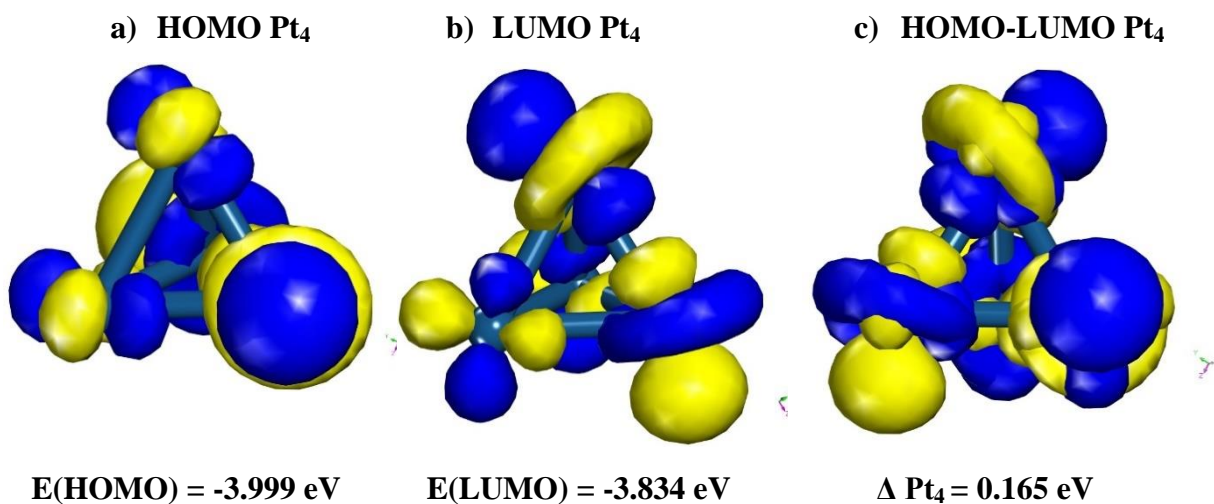


Figura 3.4. Distribución espacial HOMO-LUMO en la molécula Pt<sub>4</sub>. Lóbulos azules (+) y amarillos (-) muestran la fase de la función de onda a) HOMO, b) LUMO, c) HOMO-LUMO del clúster Pt<sub>4</sub> con gap (diferencia de energía)  $\Delta Pt_4 = 0.165$  eV.

Las propiedades electrónicas en sistemas orgánicos e inorgánicos dependen de los orbitales de frontera HOMO y LUMO. Los orbitales moleculares se extienden entre todos los átomos de una molécula y son combinaciones lineales de orbitales atómicos, los orbitales moleculares que interactúan son generalmente el de más alta energía ocupado HOMO y el de más baja energía desocupado LUMO. Los cálculos de la diferencia de energía HOMO-LUMO o gap ( $\Delta$ ) para el clúster de Platino Pt<sub>4</sub> y la molécula de fullereno C<sub>60</sub>, se resumen en la Tabla 3.1. Se observa que para el clúster Pt<sub>4</sub> el gap es de 0.165 eV, mientras que para la molécula de fullereno C<sub>60</sub> es de 1.658 eV. Esto indica que para el clúster de platino es relativamente más fácil perder electrones.

Tabla 3.1. Diferencia de energía HOMO-LUMO o gap ( $\Delta$ ) de la molécula C<sub>60</sub> y el clúster Pt<sub>4</sub>

<b><u>HOMO-LUMO</u></b>			
<b>Sistema</b>	<b>HOMO (eV)</b>	<b>LUMO (eV)</b>	<b><math>\Delta</math> (eV)</b>
<b>Pt<sub>4</sub></b>	-3.999	-3.834	0.165
<b>C<sub>60</sub></b>	-6.232	-4.574	1.658

Las energías de las bandas se trazan con respecto al nivel de Fermi, al cual se le asigna un valor de cero. En la Figura 3.5 se muestra la band gap para la molécula C<sub>60</sub> y en la Figura 3.6 la band gap para el clúster de platino Pt<sub>4</sub> se observa que el intervalo de banda en el punto (Q), es de 1.67 eV para la molécula C<sub>60</sub> y 0.171 eV para el clúster Pt<sub>4</sub> respectivamente, lo que indica que para la molécula de fullereno se trata de un semiconductor similar al GaAs<sup>[78]</sup> y el clúster de platino Pt<sub>4</sub> es similar al clúster de platino Pt<sub>9</sub><sup>[79]</sup>.

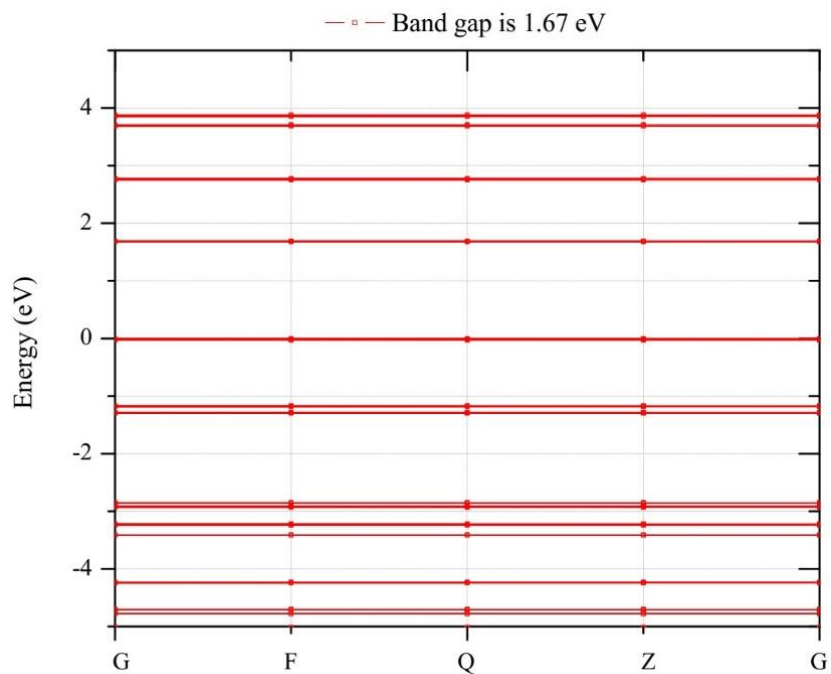


Figura 3.5. Band gap de la molécula C<sub>60</sub>.

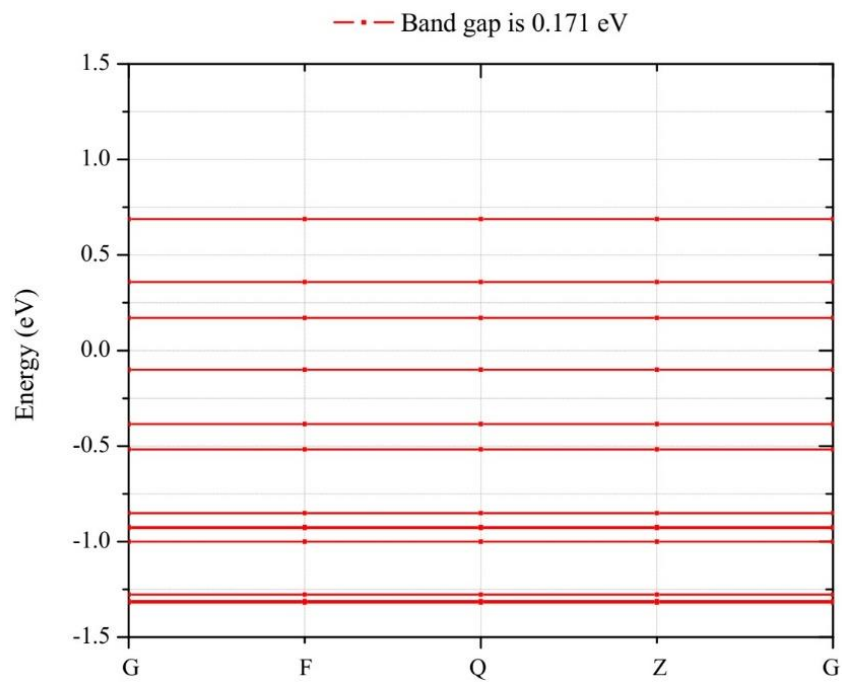


Figura 3.6. Band gap del clúster de platino Pt<sub>4</sub>.

Para analizar la estructura electrónica del clúster de platino  $Pt_4$  y la molécula de fullereno  $C_{60}$  se llevaron a cabo cálculos de Densidad de Estados (DOS) y Densidad Parcial de Estados (PDOS). Nos centramos en los orbitales  $d$  de los átomos de platino<sup>[80]</sup> del clúster  $Pt_4$  y en los orbitales  $p$  de los átomos de carbono en la molécula de fullereno  $C_{60}$ , para cada sistema independiente. La Figura 3.7, muestra los cálculos DOS y la Figura 3.8, los PDOS para la molécula de carbono  $C_{60}$ . Los orbitales  $p$  de la molécula  $C_{60}$  desempeñan el papel principal para aceptar los electrones (Fig. 3.7) debido a sus potenciales de ionización relativamente altos, lo que conduce a la localización de los orbitales (Fig. 3.8).

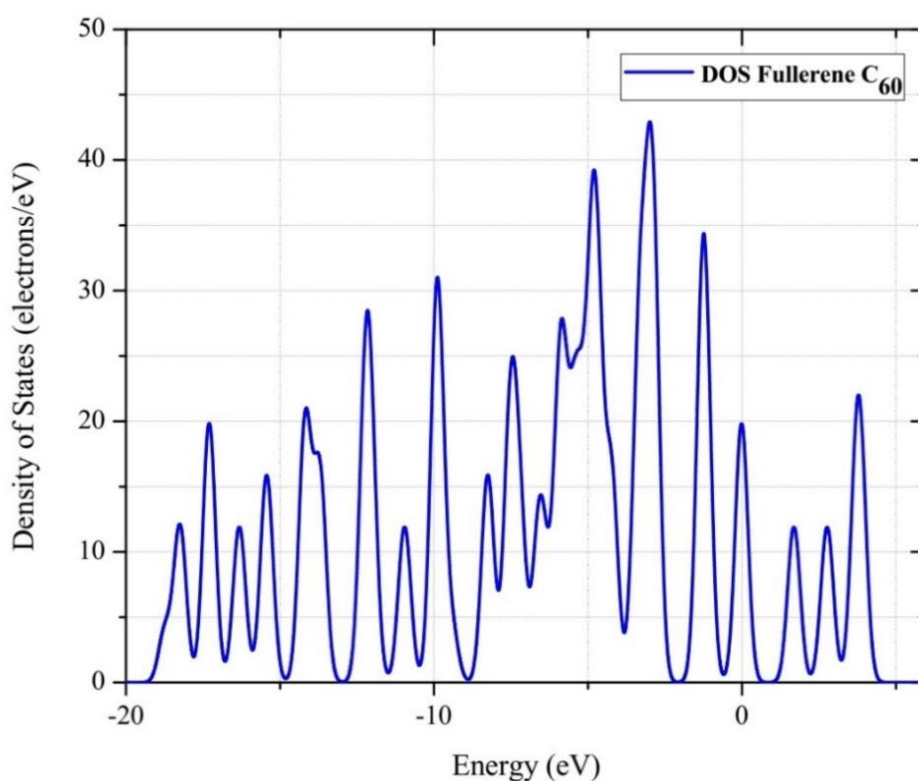


Figura 3.7. Densidad de Estados (DOS) de la molécula  $C_{60}$ .



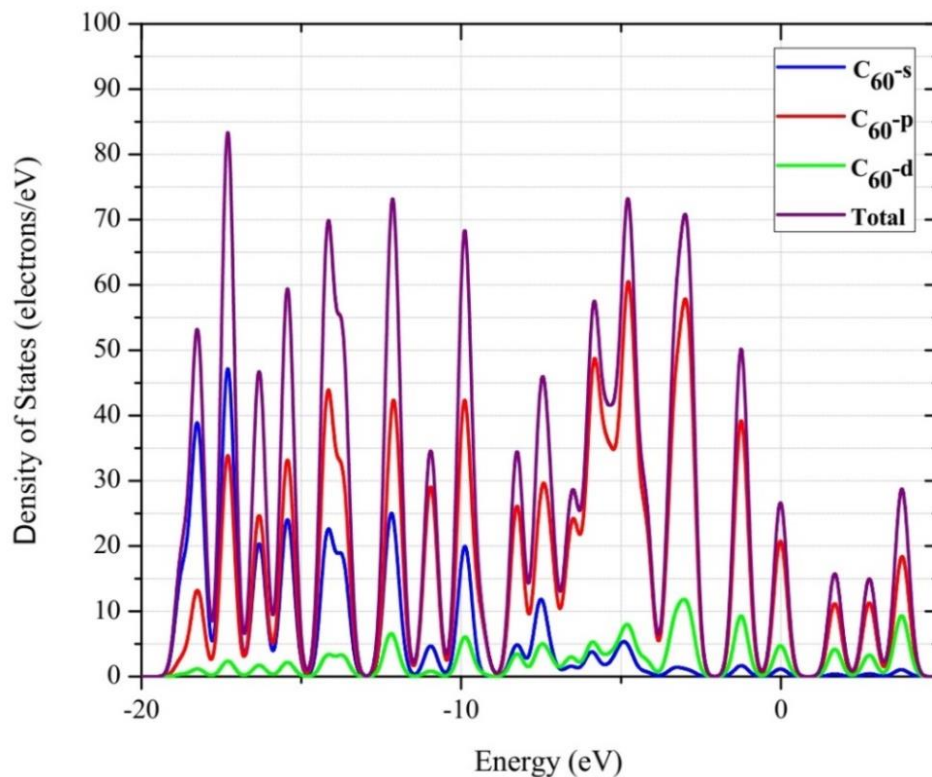


Figura 3.8. Densidad Parcial de Estados (PDOS) de la molécula  $C_{60}$ .

La Figura 3.9 muestra cálculos DOS y la Figura 3.10 PDOS para el clúster de platino  $Pt_4$ . Los orbitales  $d$  del clúster  $Pt_4$  representan el papel principal para donar los electrones (Fig. 3.9) debido a sus energías de ionización relativamente bajas, lo que conduce a la deslocalización de los orbitales (Fig. 3.10).

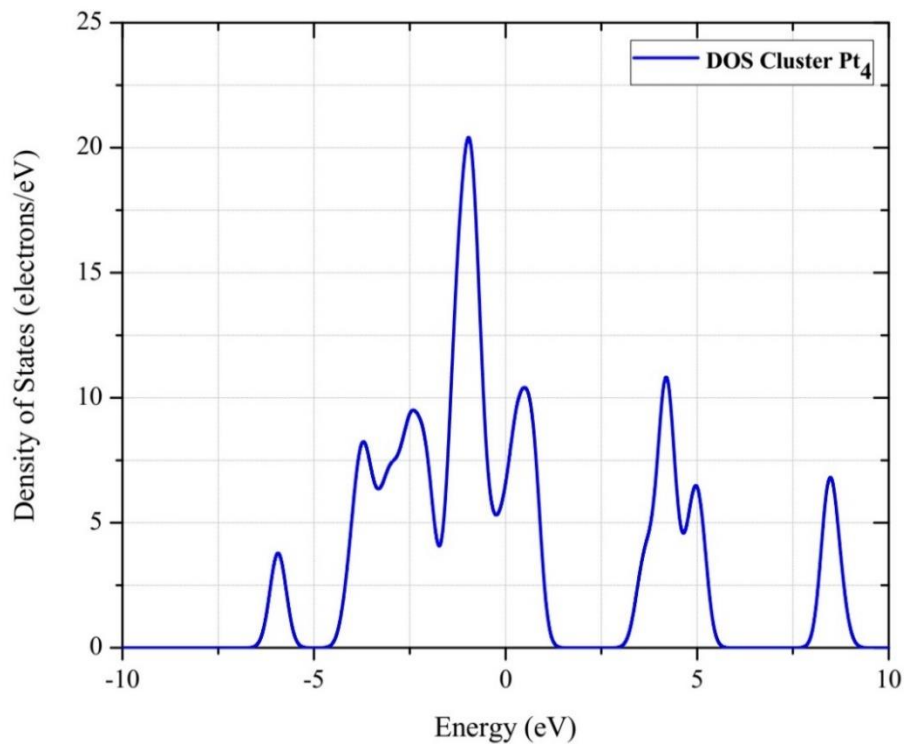


Figura 3.9. Densidad de Estados (DOS) del clúster Pt<sub>4</sub>.

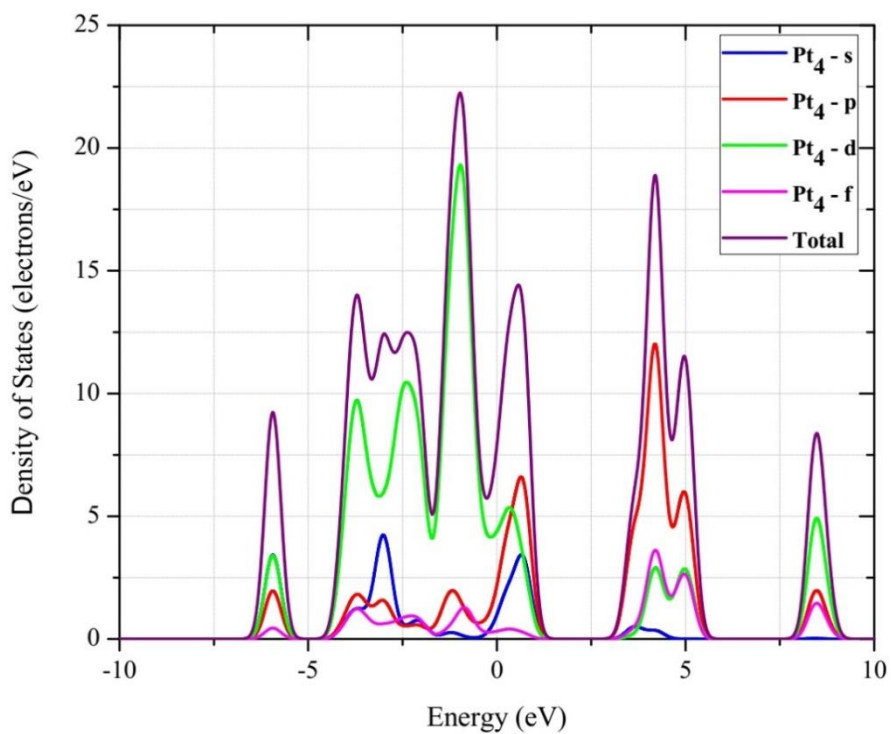


Figura 3.10. Densidad Parcial de Estados (PDOS) del clúster Pt<sub>4</sub>.

La Tabla 3.2 muestra los parámetros de reactividad de las dos estructuras, el clúster de platino  $Pt_4$  y la molécula de fullereno  $C_{60}$ . El potencial químico ( $\mu$ ) calculado en los dos sistemas muestra la tendencia de los electrones a escapar de un sistema en equilibrio, por lo que los electrones fluyen desde las regiones de alto potencial químico ( $\mu_{Pt_4}$ ) es un buen donante de electrones, hacia las regiones de bajo potencial ( $\mu_{C_{60}}$ ) es un buen aceptor de electrones., lo que nos indica que existe un potencial bajo y alto, por lo tanto, existe la posibilidad de que una molécula produzca o acepte electrones respectivamente lo que favorece la transferencia electrónica<sup>[64, 81]</sup>. Existe una relación entre la dureza química ( $\eta$ ) y la estabilidad del sistema, de modo que el sistema molecular se vuelve más estable cuando aumenta su dureza química, el valor calculado de la dureza química de la molécula de fullereno  $C_{60}$  ( $\eta_{C_{60}}$ ) resulto ser mayor en comparación con el valor obtenido del clúster de platino  $Pt_4$  ( $\eta_{Pt_4}$ ) lo que indica mayor estabilidad para la estructura del fullereno  $C_{60}$  que para el clúster de platino  $Pt_4$ . Los valores de la afinidad electrónica ( $A$ ) calculados de la molécula de fullereno  $C_{60}$  ( $A_{C_{60}}$ ) mostraron valor alto característico en sistemas que pueden acomodar fácilmente un exceso de electrones provenientes de los alrededores en comparación con el clúster de platino  $Pt_4$  ( $A_{Pt_4}$ ). Los valores de potencial de ionización ( $I$ ) de la molécula de fullereno  $C_{60}$  ( $I_{C_{60}}$ ) son mayores esto indica la tendencia de la molécula de fullereno a traer o aceptar un par de electrones, por lo tanto, en el caso de los valores obtenidos del clúster  $Pt_4$  ( $I_{Pt_4}$ ) representan el papel principal para donar los electrones.

Tabla 3.2. Parámetros de reactividad de la molécula de fullereno $C_{60}$ y el clúster de platino $Pt_4$						
Sistema	$\mu$ (eV)	$A$ (eV)	$I$ (eV)	$\eta$ (eV)	$S$ (eV) <sup>-1</sup>	$\omega$ (eV)
$Pt_4$	-3.916	3.834	3.999	0.0825	6.06	92.90
$C_{60}$	-5.403	4.574	6.232	0.829	0.6031	17.60

Los parámetros explican adecuadamente el comportamiento reactivo de estos dos sistemas como se muestra en la Figura 3.11. El índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) del clúster  $Pt_4$  ( $\omega_{Pt_4}$ ) es mayor que la molécula de fullereno  $C_{60}$  ( $\omega_{C_{60}}$ ) este aumento de electrofilicidad está de acuerdo con electrófilos fuertes ya que sobre pasan el valor de  $\omega > 1.5$  eV<sup>[57]</sup>, por lo que resulta una gran aceleración de una reacción química. Por lo tanto, por el efecto del catalizador ( $\omega_{Pt_4}$ ) puede explicarse el fuerte aumento del valor de electrofilicidad<sup>[57]</sup>.

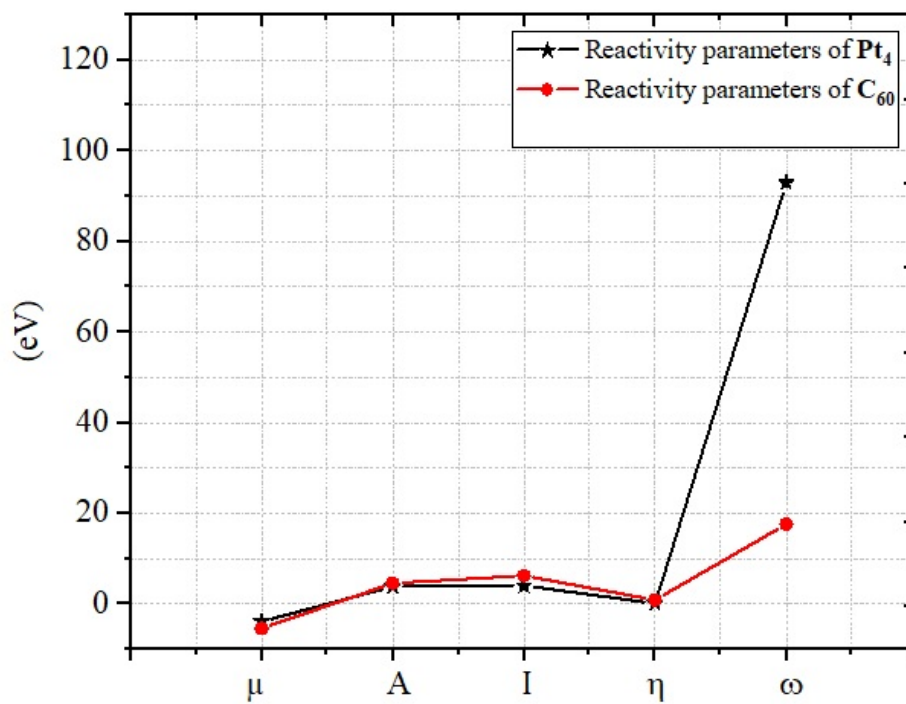


Figura 3.11. Descriptores globales de reactividad.

### 3.2 Simulación de la dinámica molecular de la inserción del clúster Pt<sub>4</sub> y la molécula de Fullerenos C<sub>60</sub>

La inserción del clúster Pt<sub>4</sub> en la molécula del fullereno C<sub>60</sub> corresponde a diferentes orientaciones del clúster, observando que tipo de orientación es la adecuada para la inserción y activación química de la molécula del fullereno C<sub>60</sub>. Las configuraciones geométricas estudiadas aquí corresponden a cuatro tipos de orientaciones respecto a la colocación del clúster Pt<sub>4</sub> sobre la molécula C<sub>60</sub>, y son: hexágono, pentágono, empalme y cuchilla.

Los mapas de potencial electrostático Figura 3.12, permiten visualizar como se distribuyen los electrones en las moléculas del fullereno C<sub>60</sub>, el color rojo indica las regiones donde la densidad electrónica es mayor, mientras que las regiones azules indican una población electrónica menor. Los estados intermedios siguen el orden del arco iris desde el centro hasta el borde externo, de acuerdo con una mayor o menor presencia de electrones, y por lo tanto el color verde y amarillo cerca del borde central de la estructura indica un equilibrio homogéneo. Los átomos de carbono que solo poseen la misma electronegatividad deberían dar una distribución electrónica casi homogénea, y no hay un lugar preferencial donde circulen los electrones, pero nuestro mapa nos dice que la parte externa de la estructura del fullereno C<sub>60</sub> y en los enlaces del platino Pt<sub>4</sub>, tienen una densidad electrónica mayor, por lo tanto, se colocaron los enlaces simples del clúster de platino Pt<sub>4</sub> sobre al centro de una cara hexagonal (a<sub>h</sub>) de la molécula de fullereno C<sub>60</sub> se muestra en la Figura 3.12(c).

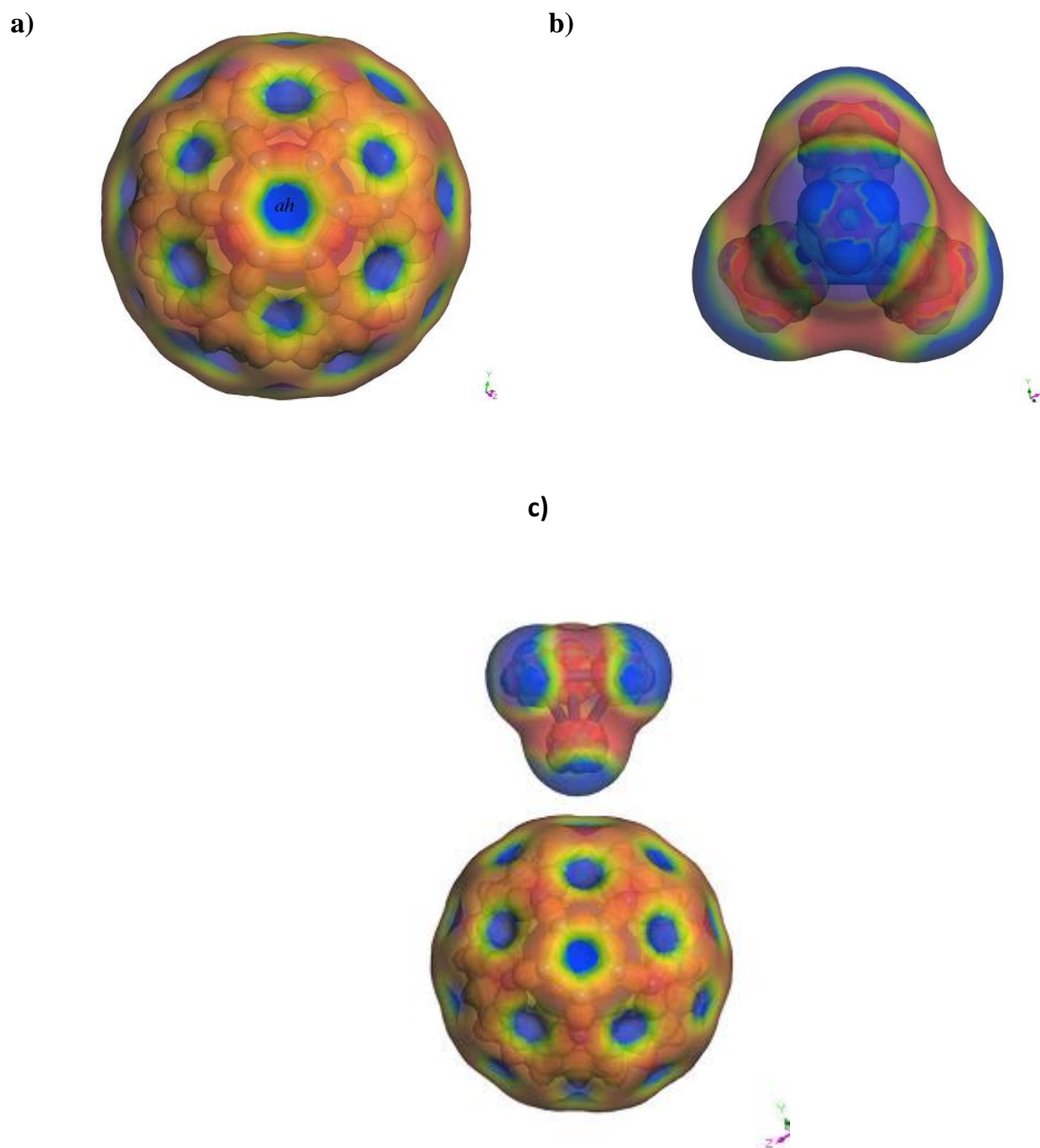


Figura 3.12. Densidad Electrónica y Potencial Electrostático.

A continuación se describirán cada una de las orientaciones colocadas para la inserción y activación de la molécula de C<sub>60</sub>.

### a) Dinámica Molecular (Orientación \_Pentágono (Penta))

El clúster  $Pt_4$  se encuentra orientado con un átomo de platino hacia adentro de una cara del pentágono de la molécula  $C_{60}$  como se muestra en la Figura 3.13, la corrida de la dinámica molecular fue a 210 pasos con 500 iteraciones. En las Figuras (3.14 – 3.17) y de acuerdo con abertura producida previamente con la corrida de dinámica molecular, se va introduciendo manualmente el cluster de platino en la abertura del fullereno en cada una de las dinámicas moleculares realizadas, además en cada una de estas corridas se asocia la gráfica de temperatura contra el número de paso correspondiente, a la cual se efectuó la interacción entre los dos sistemas metal-carbón.

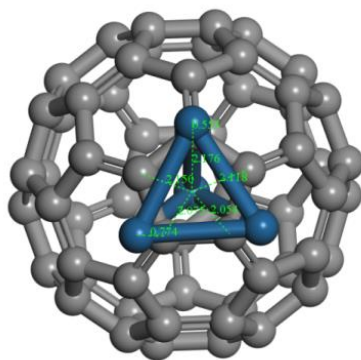


Figura 3.13. Orientación Pentágono.

El clúster  $Pt_4$  sobre una cara de la molécula  $C_{60}$ , la cara del pentágono.

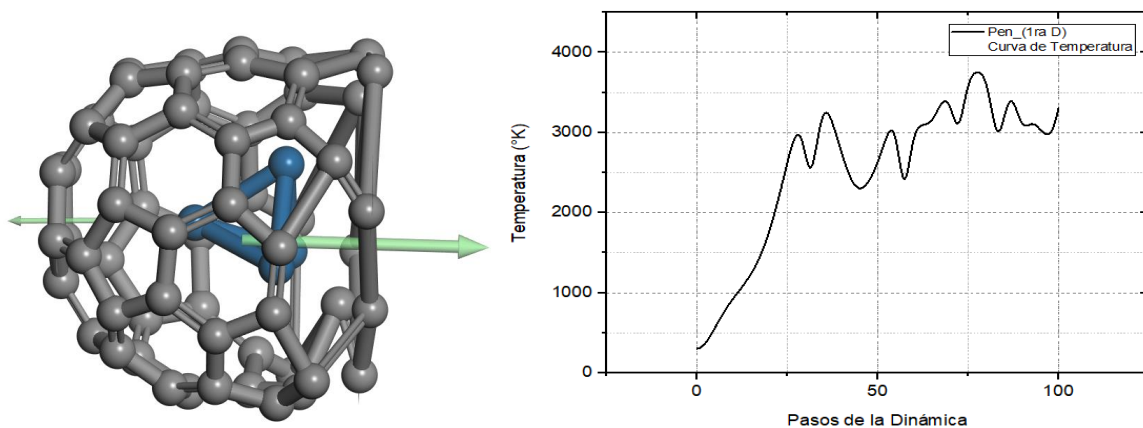


Figura 3.14. Primera dinámica\_Penta

En la primera dinámica molecular, el clúster de platino  $Pt_4$  se insertó manualmente en la molécula que quedó del fullereno como se muestra en la Figura 3.14. La temperatura máxima de la dinámica molecular a la cual interactuaron los dos sistemas el clúster  $Pt_4$  y la molécula del fullereno  $C_{60}$  es de 3700 K.

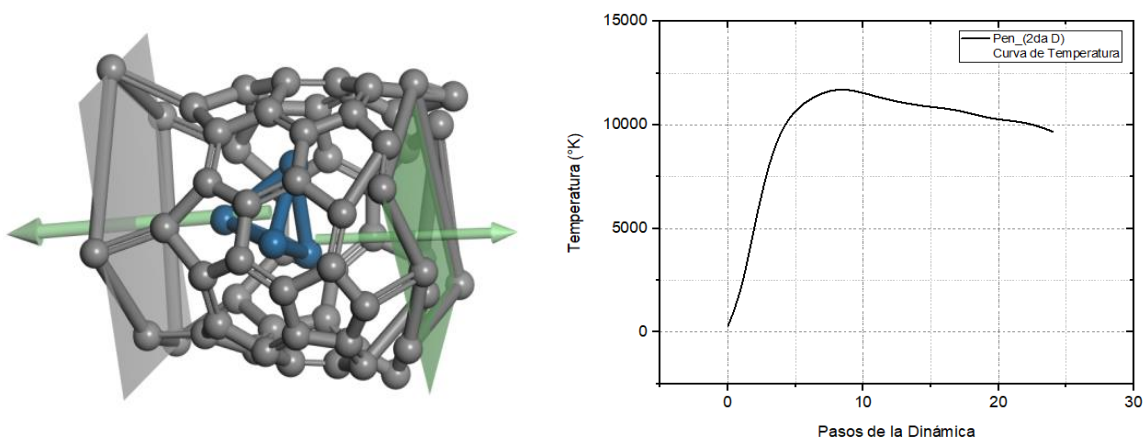


Figura 3.15. Segunda dinámica\_Penta

En la segunda dinámica molecular (Figura 3.15) muestra que el clúster  $Pt_4$  manualmente insertado más profundamente en la molécula  $C_{60}$ , se va deformando y comienza a estirarse.



En este caso, en que el clúster  $Pt_4$  está totalmente adentro de la molécula  $C_{60}$ , y tratando de romper desde adentro la parte cerrada de la nueva molécula  $C_{60}$ , la temperatura máxima de la dinámica molecular cuántica es de 11700 K, y la mínima temperatura a la que llegó este sistema  $Pt_4 + C_{60}$  es de 9700 K. Este caso, claramente indica que no existe instrumentación alguna que permita alcanzar estas temperaturas, por lo que actualmente se considera imposible llevar al clúster de platino hasta este sitio dentro de una molécula  $C_{60}$ .

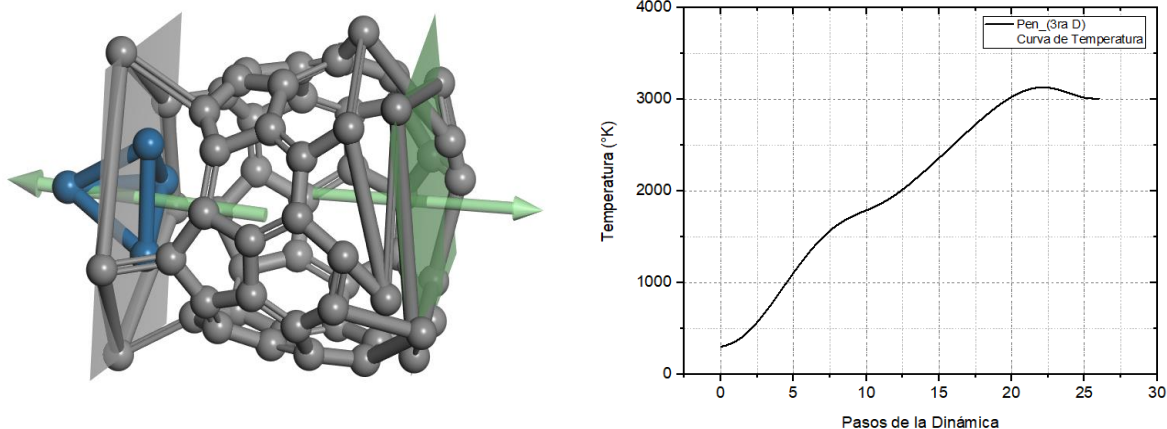


Figura 3.16. Tercera dinámica\_Penta

En la tercera dinámica molecular el clúster  $Pt_4$  se inserta manualmente en la molécula  $C_{60}$  perforando y deformando este extremo de la molécula de carbón, convirtiéndola en una molécula totalmente de carbón activado, ya que se siguen manteniendo unidos los carbonos en  $C_{60}$ , y ya no como fullereno. La temperatura de la dinámica molecular a la cual se inserta el clúster  $Pt_4$  en la molécula del fullereno  $C_{60}$  es de 3000 K. Esto muestra que en esta dinámica y en la segunda si es posible insertar el clúster de platino en el fullereno; esto es, en una cara pentagonal del fullereno experimentalmente si se puede lograr la inserción de  $Pt_4$  en  $C_{60}$ .

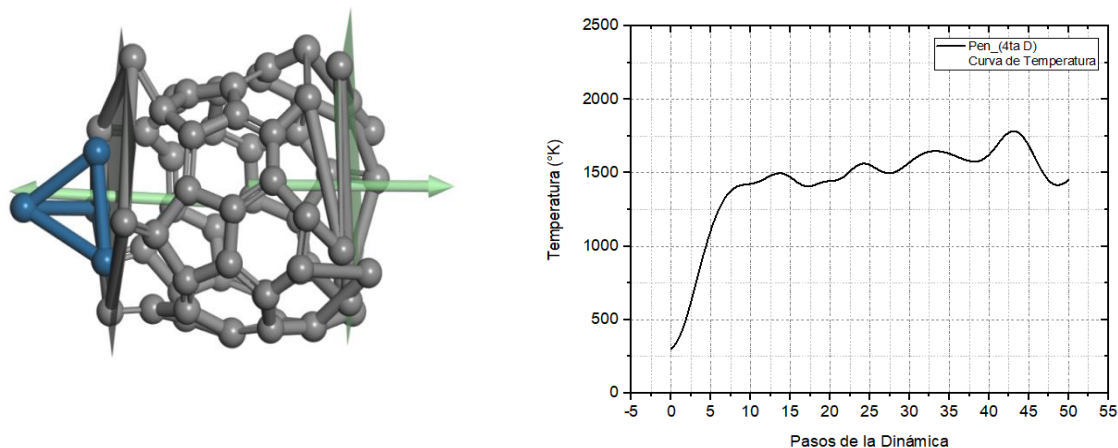


Figura 3.17. Cuarta dinámica Penta.

En la cuarta y última dinámica molecular, se observa que el clúster  $Pt_4$  se insertó en la molécula  $C_{60}$  (Figura 3.17), con el clúster  $Pt_4$  en la salida de la molécula  $C_{60}$ , y consumando así un tratamiento de activación química del carbón. La temperatura de la dinámica molecular a la cual se inserta el clúster  $Pt_4$  en un lado de la molécula del fullereno  $C_{60}$  es de 1400 K.

### b) Dinámica Molecular (Orientación \_Hexágono (Hexa))

En una primera configuración al clúster  $Pt_4$  orientado con un átomo de platino hacia dentro de una cara del hexágono de la molécula  $C_{60}$  (Figura 3.18) se le aplicó dinámica molecular cuántica. La corrida de dinámica molecular fue a 300 pasos con 500 iteraciones. Se observa en las Figuras (3.19 – 3.23) la temperatura en función del número de pasos de la dinámica molecular a la cual se efectuó la inserción entre los dos sistemas metal-carbón. La longitud promedio del enlace simple de las dos partículas de carbón ( $C'-C'$ )  $d_{C'-C'} = 1.670 \text{ \AA}$  y la longitud promedio del enlace doble de las dos partículas de carbón ( $C'=C'$ )  $d_{C'=C'} = 6.558 \text{ \AA}$ .

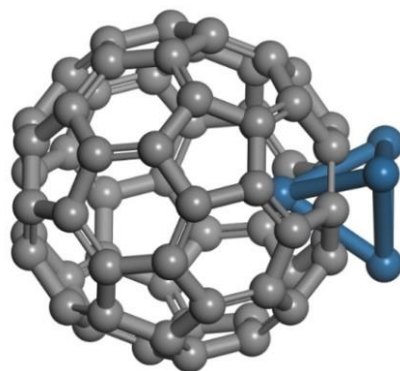


Figura 3.18. Orientación Hexágono

La Figura 3.18 muestra el clúster  $Pt_4$  sobre una cara de la molécula  $C_{60}$ , la cara del hexágono.

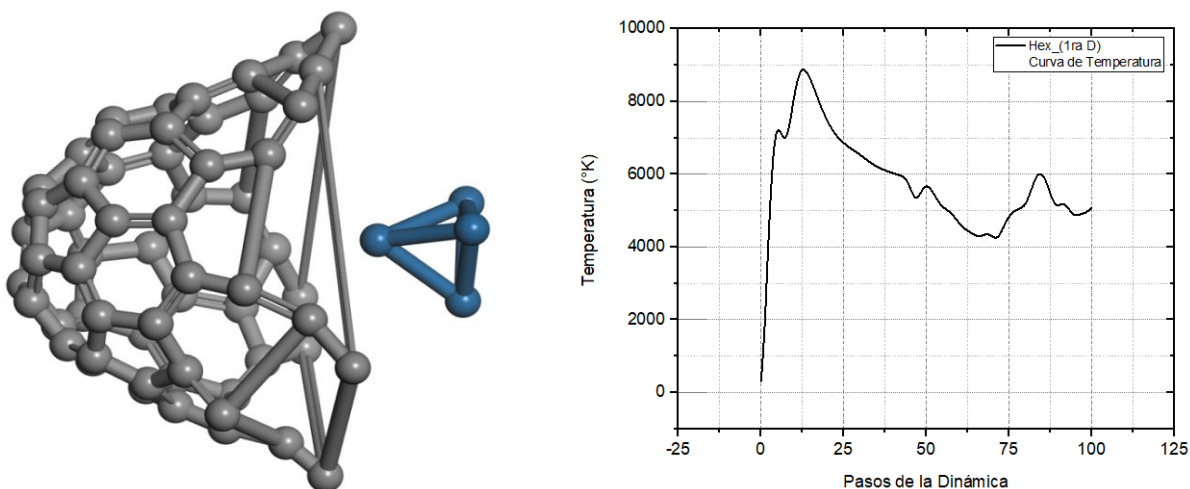


Figura 3.19. Primera dinámica\_Hexa

La primera dinámica molecular, el clúster  $Pt_4$  comienza a interactuar con la molécula  $C_{60}$  como se observa en la Figura 3.19. La temperatura máxima de la dinámica molecular a la cual interactuaron el clúster  $Pt_4$  y la molécula atacada del fullereno  $C_{60}$  es de 8900 K, y la mínima a la que llegó el sistema  $Pt_4 + C_{60}$  es 5100 K. Al comparar con el resultado equivalente de la dinámica\_penta se hace evidente que los dobles enlaces oponen una resistencia mayor, y por eso la temperatura para romper estos enlaces es aproximadamente 1.4 veces mayor que la anterior.

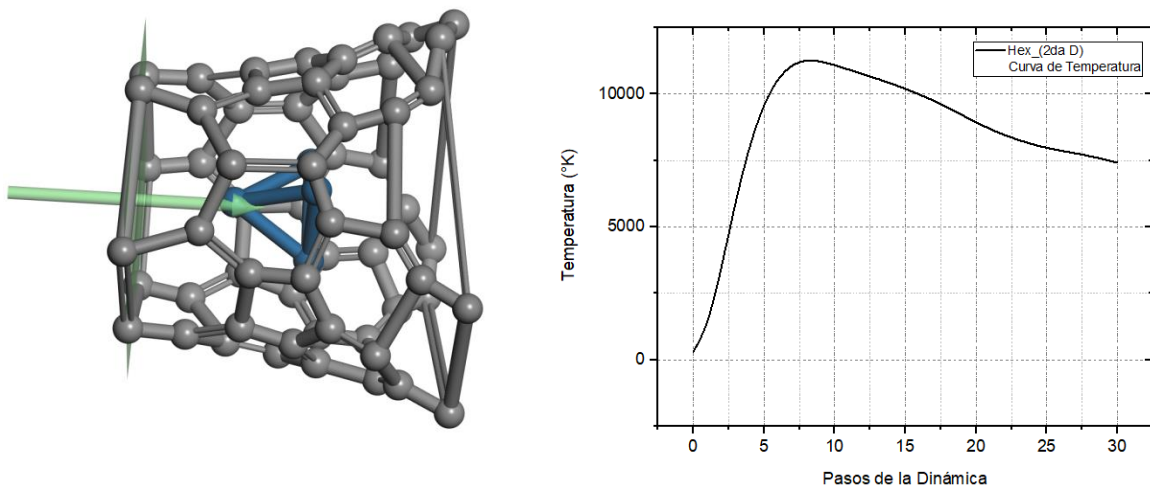


Figura 3.20. Segunda dinámica\_Hexa

La Figura 3.20 muestra la segunda dinámica molecular donde el clúster  $Pt_4$  manualmente se va insertando en la molécula  $C_{60}$  por lo que se va deformando, comenzando a formarse como una estructura más parecida a un nanotubo de carbón, y que corresponde a una molécula de carbón activado. La temperatura máxima de la dinámica molecular a la cual interactuaron los dos sistemas el clúster  $Pt_4$  y la molécula del fullereno  $C_{60}$  es de 11200 K, ya que se encuentra insertándose el clúster, a la mínima que llegó el sistema  $Pt_4 + C_{60}$  es de 7400 K. También para este caso se confirma que no es pertinente tener al clúster de platino  $Pt_4$  colocado así dentro de una molécula de  $C_{60}$ .

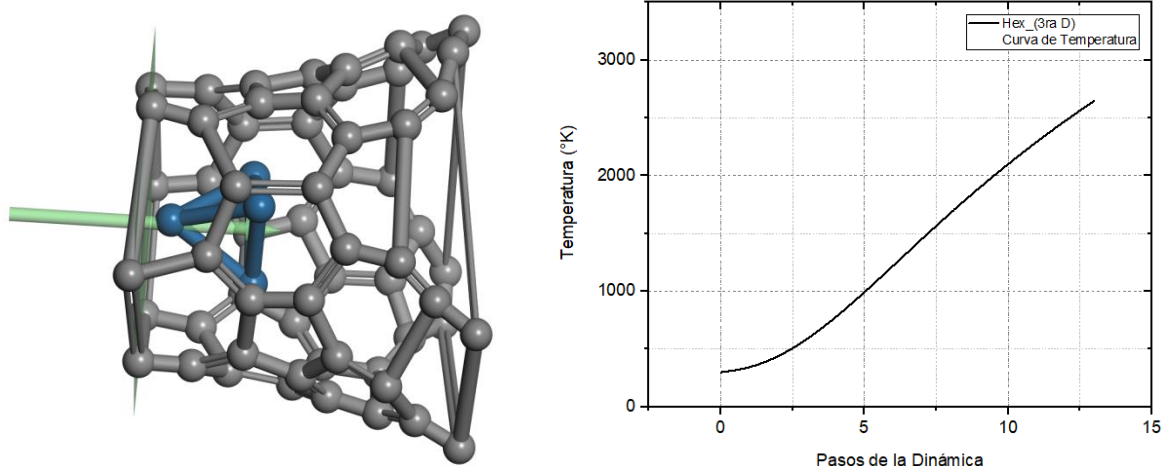


Figura 3.21. Tercera dinámica\_Hexa

En la Figura 3.21 se observa la tercera dinámica molecular, en este caso el clúster  $Pt_4$  se insertó manualmente en la molécula  $C_{60}$ , y se observa que aunque se deforma se siguen manteniendo unidos los carbonos. La temperatura de la dinámica molecular comienza a disminuir ya que el clúster  $Pt_4$  se encuentra insertado en la molécula del  $C_{60}$ , y la temperatura llegó a 2600 K.

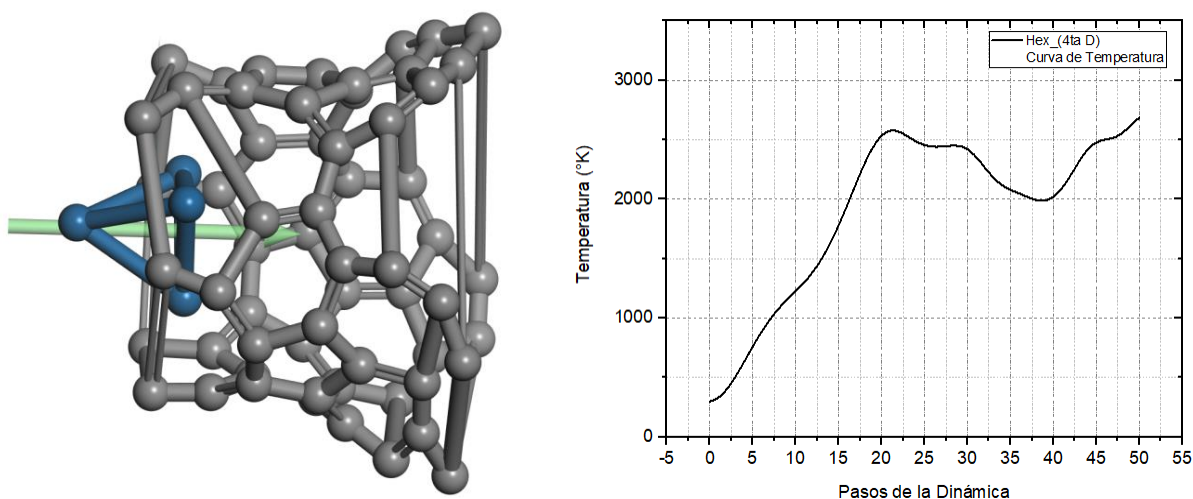


Figura 3.22. Cuarta dinámica\_Hexa

En la cuarta dinámica molecular, el clúster  $Pt_4$  se ha insertado manualmente en la molécula  $C_{60}$  (Figura 3.22). La temperatura que alcanza la dinámica molecular cuántica es de 2600 K, ya que el clúster aún se encuentra en el interior del  $C_{60}$ , y la temperatura mínima que alcanzó este sistema  $Pt_4 + C_{60}$  es de 1900 K.

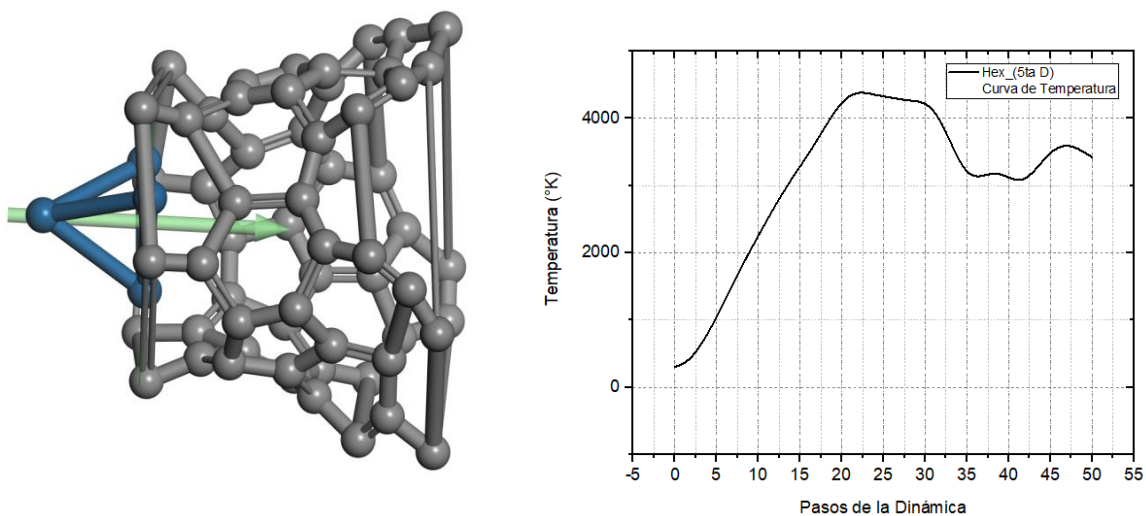
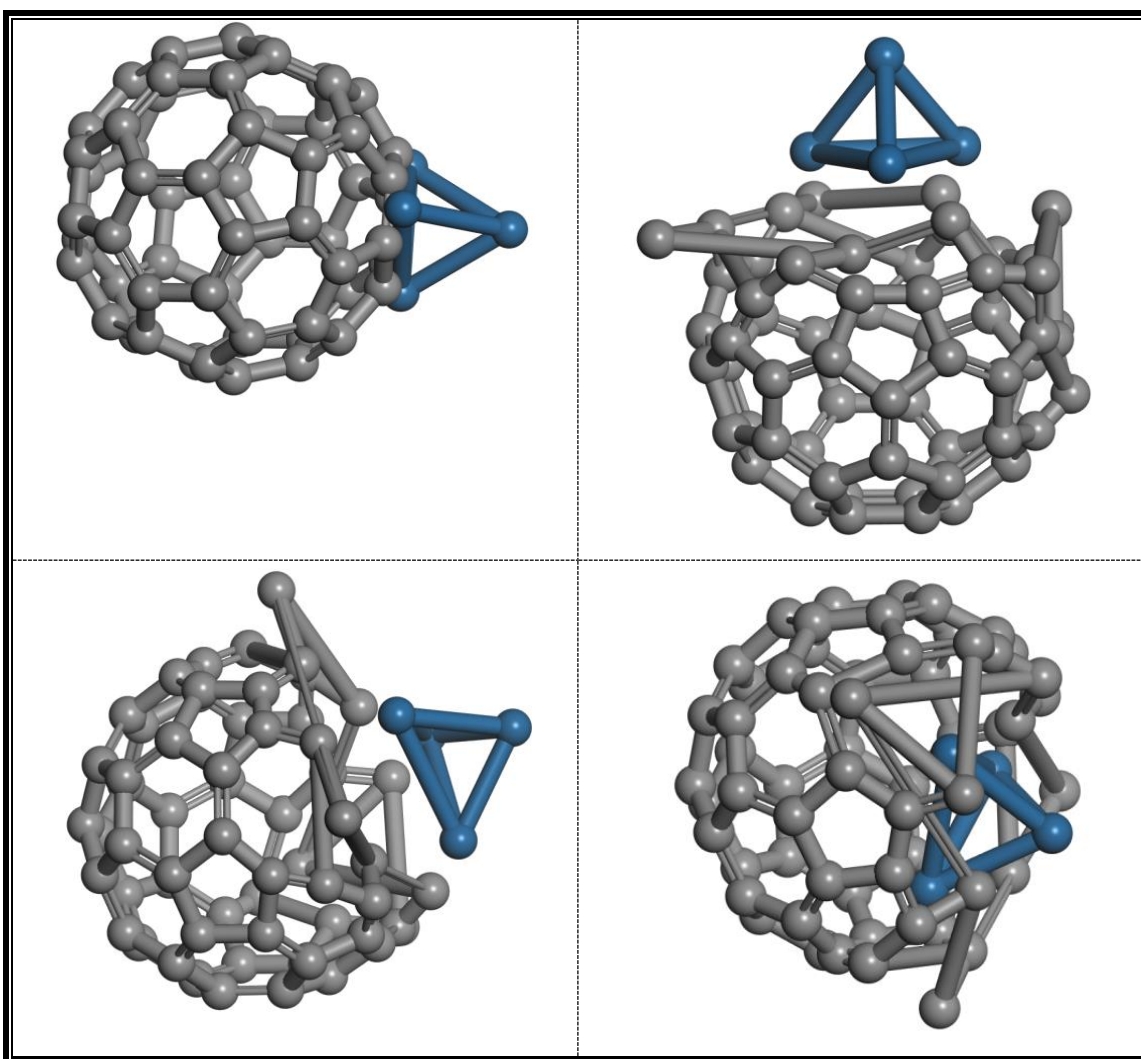


Figura 3.23. Quinta dinámica\_Hexa

La Figura 3.23 muestra la quinta dinámica molecular, en la cual el clúster  $Pt_4$  manualmente se ha colocado en esa posición dentro de la molécula  $C_{60}$ . Se observa que el clúster  $Pt_4$  sale de la molécula  $C_{60}$ , y con esto se termina el tratamiento de activación química del carbón. La temperatura a la que llega la dinámica molecular en este caso es de 3000 K.

### c) Dinámica Molecular (Orientación \_Empalme (Empal))

Al clúster  $Pt_4$  orientado sobre la cara del hexágono (tipo empalme) de la molécula  $C_{60}$ , se le aplicó dinámica molecular. En la Figura 3.24 se observan 5 configuraciones geométricas de dinámicas moleculares que se llevaron a cabo. También se muestra un proceso manual de inserción del clúster  $Pt_4$  en la molécula de fullereno  $C_{60}$ . La corrida de dinámica molecular cuántica es de 180 pasos con 500 iteraciones.



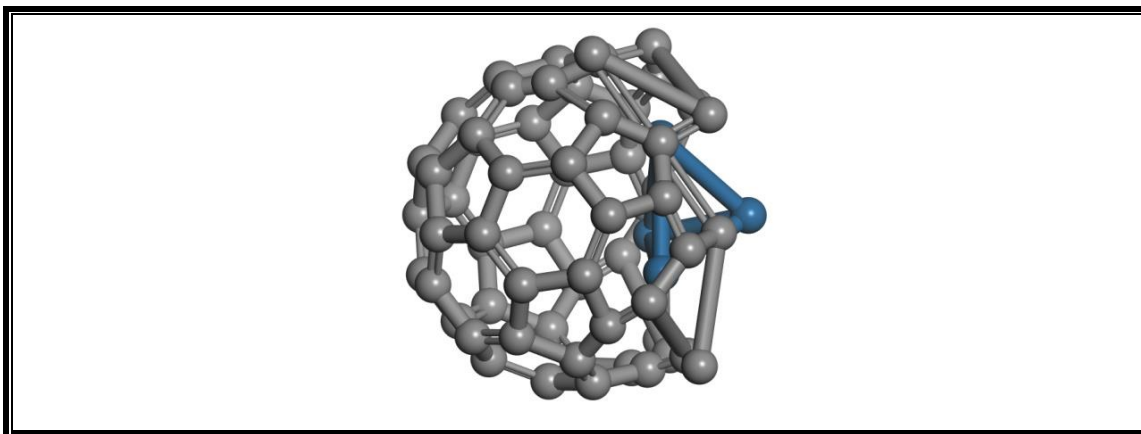


Figura 3.24. Orientación Empalme

El clúster  $Pt_4$  sobre una cara hexágona de la molécula  $C_{60}$  (Figura 3.24) comienza a interactuar con la molécula  $C_{60}$ . Se observa que el clúster  $Pt_4$  va aplastando a la molécula  $C_{60}$  por lo que se va deformando, comenzando a formarse como un balón aplastado. Esto es, al insertarse el clúster  $Pt_4$  en la molécula  $C_{60}$ , esta última se deforma. No logra en su totalidad insertarse ni salir de él, por lo que se activa químicamente la molécula  $C_{60}$ .

#### d) Dinámica Molecular (Orientación \_Cuchilla (Cu))

Sobre un enlace doble de la molécula  $C_{60}$  entre la cara del pentágono y la cara del hexágono se coloca el clúster  $Pt_4$ , y parece una cuchilla. En la Figura 3.25 se observa el número de dinámicas moleculares llevadas a cabo, y se muestra el proceso de inserción del clúster  $Pt_4$  en la molécula de fullereno  $C_{60}$ . La corrida de dinámica molecular cuántica es de 310 pasos con 500 iteraciones.



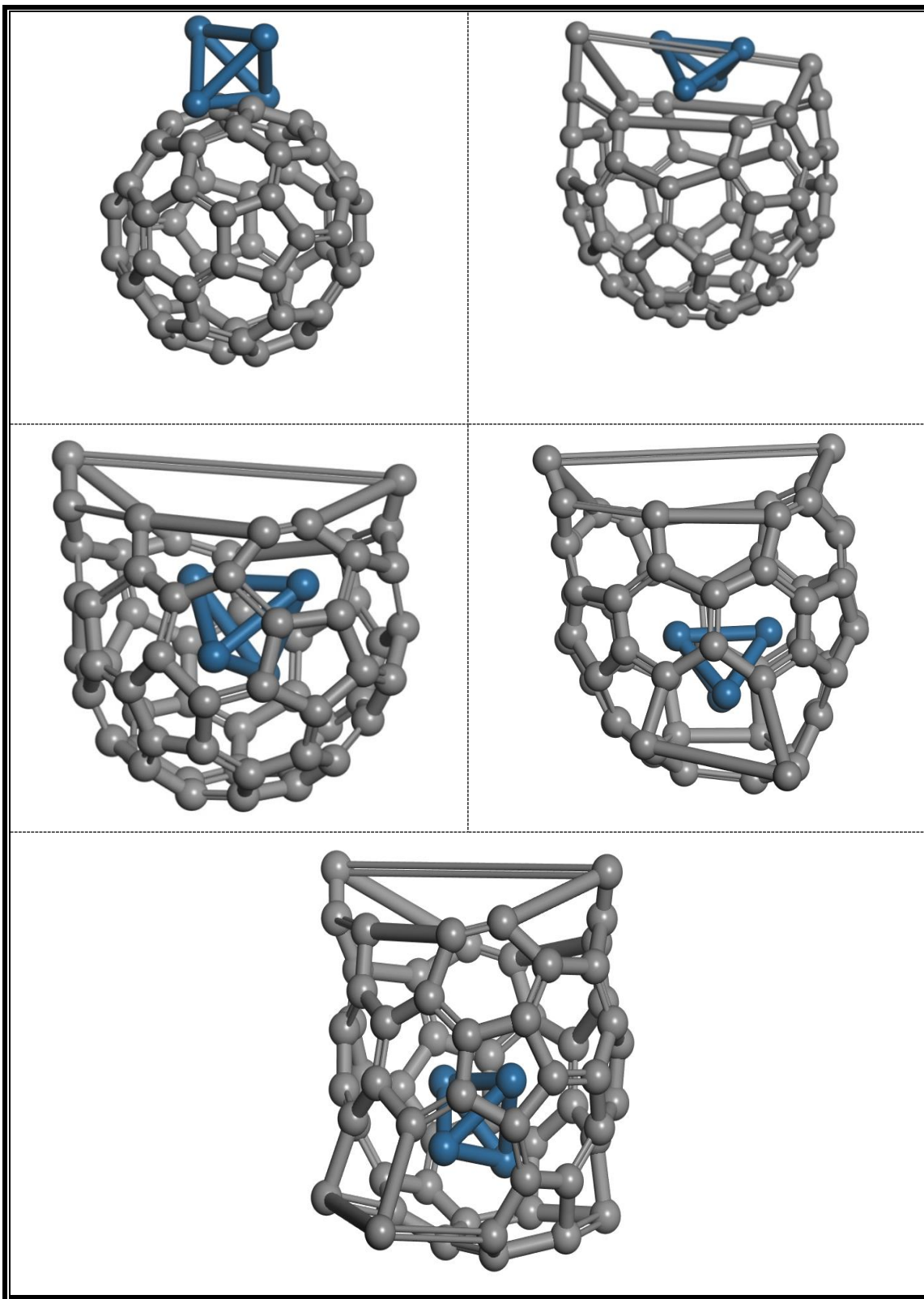


Figura 3.25. Orientación Cuchilla.

El clúster  $Pt_4$  se encuentra sobre un enlace doble entre la cara del pentágono y la cara del hexágono de la molécula  $C_{60}$  (Figura 3.25). El clúster  $Pt_4$  comienza a interactuar con la molécula  $C_{60}$ , trata de insertarse en el fullereno sobre el enlace doble entre dos átomos de carbón. El clúster  $Pt_4$  comienza a insertarse en la molécula  $C_{60}$  por lo que se va deformando. Logra el clúster  $Pt_4$  insertarse en la molécula  $C_{60}$  por lo que se deforma el fullereno, aunque no logra en su totalidad salir de él, se activa químicamente la molécula  $C_{60}$ .

### e) Cálculo de Conectividad

El cálculo de conectividad representación de Kekulé del sistema  $C_{60}Pt_4$  se muestra en la Figura 3.26, donde la tolerancia de longitud de enlace es de 0.6 a 1.15 Å, la energía de adsorción del sistema se calculó mediante la ecuación (1.36), donde la energía total obtenida del cálculo de optimización de geometría del sistema ( $E_{C_{60}+Pt_4}$ ) es de 385.449 eV, el valor de la energía de optimización de la molécula de fullereno aislado ( $E_{C_{60}}$ ) es 455.546 eV y la energía de optimización del clúster de platino aislado ( $E_{Pt_4}$ ) es 10.775 eV, por lo que, el valor de la energía de enlace del sistema ( $E_{ad}(C_{60} + Pt_4)$ ) calculado es de 80.872 eV. Por lo tanto, existe un enlace covalente entre el clúster de platino  $Pt_4$  con la molécula de fullereno  $C_{60}$  [82], [80]. De acuerdo a la Figura 3.23 se rompieron los enlaces de ambas caras hexagonales de la molécula  $C_{60}$  donde se inserta y sale el clúster  $Pt_4$ , ninguno de los átomos de la molécula y el clúster se desprenden del sistema por lo que es un complejo activado  $C_{60}Pt_4$  [83, 84].

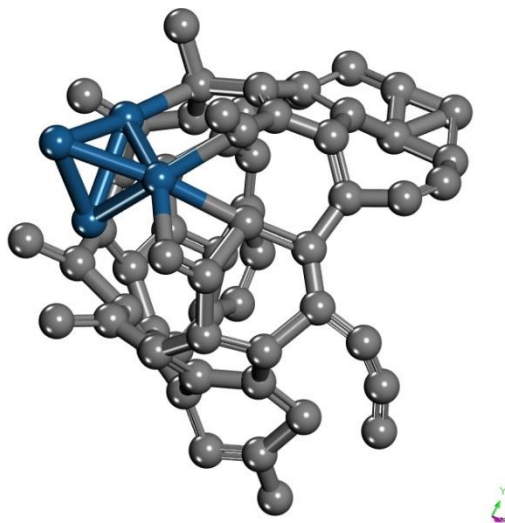


Figura 3.26. Conectividad Kekulé del sistema  $C_{60}Pt_4$

El sistema  $C_{60}Pt_4$  tiene un radio de poro  $19.549 \text{ \AA}$  <sup>[85]</sup>, diámetro de poro de  $39.099 \text{ \AA}$  y área superficial de  $1200.68 \text{ \AA}^2$  [ver apéndice]. Este soporte catalítico cuenta con mesoporos para proporcionar un área superficial accesible al catalizador y estimular la difusión de especies químicas <sup>[85]</sup>. Sin embargo, el **Carbón activado  $C_{60}$**  (Figura 3.27) tiene un radio de poro  $20.633 \text{ \AA}$ , diámetro de poro  $41.26 \text{ \AA}$  y área superficial de  $1337.5 \text{ \AA}^2$  [ver apéndice], por lo tanto según la IUPAC es un carbono activado mesoporoso <sup>[85,86]</sup>. El porcentaje de aumento del área del sistema  $C_{60}Pt_4$  respecto a la molécula de fullereno  $C_{60}$  es de un 8%, sin embargo; al calcular el porcentaje de incremento del área del  $C_{60}$  activado respecto a la molécula  $C_{60}$  es de un 17.35%, por lo tanto encontramos que existe un rango del 9% de crecimiento respecto al área del  $C_{60}$  activado. Si comparamos el radio de poro del sistema  $C_{60}Pt_4$  respecto al  $C_{60}$  activado tenemos que en el caso del  $C_{60}$  activado cuenta con un aumento de porosidad del 5.25%, por lo que encontramos que el  $C_{60}$  activado cuenta con una gran área superficial, buena conductividad eléctrica y es mesoporoso el cual permite un buen flujo de reactantes; por lo tanto es un excelente candidato como soporte catalítico según E. Antolini <sup>[85]</sup>.

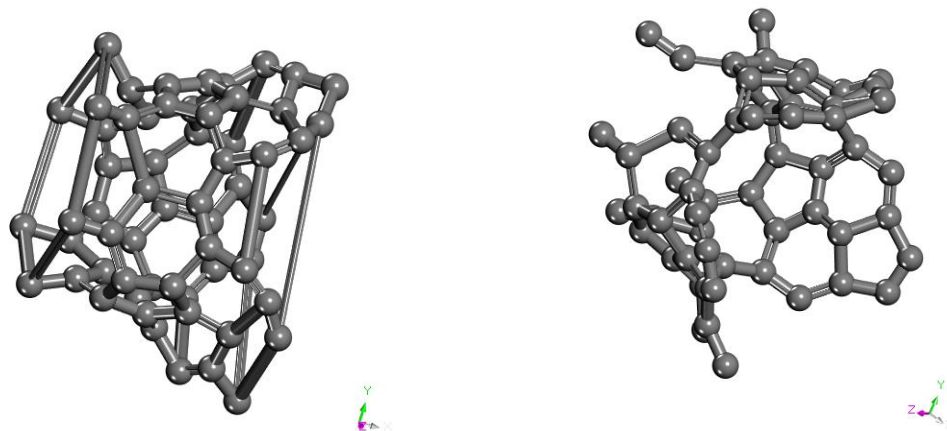
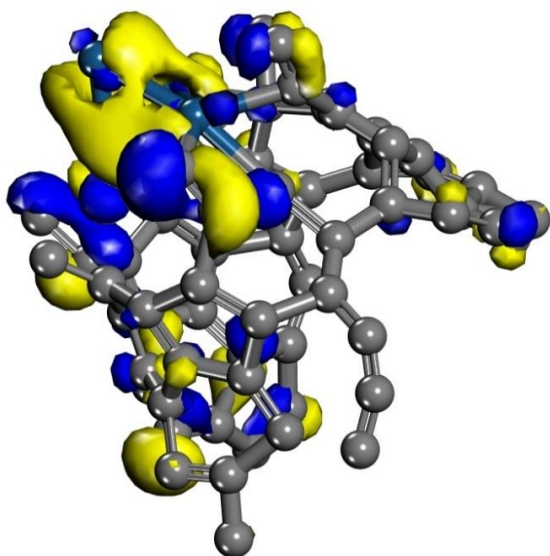


Figura 3.27. Carbono activado  $C_{60}$ .

### 3.2.1 Determinación HOMO-LUMO y Densidad de Estados (DOS Y PDOS) del Sistema $C_{60}Pt_4$

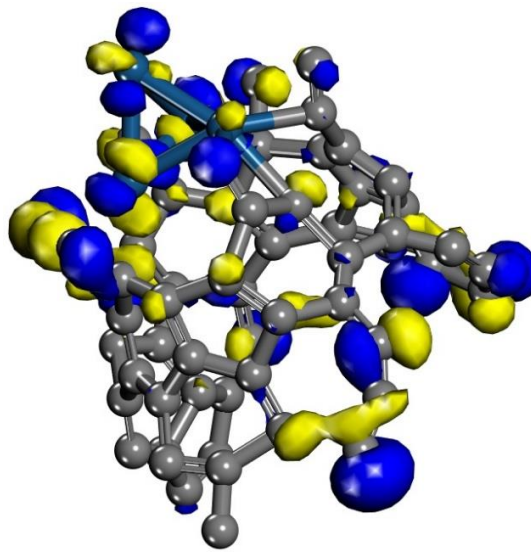
La Figura 3.28 representa los orbitales moleculares HOMO y LUMO para el caso del sistema  $C_{60}Pt_4$ . Los lóbulos azules muestran valores positivos y los valores negativos los lóbulos amarillos de la fase de la función de onda. Para el sistema de la Figura 3.28a la distribución de la densidad electrónica HOMO se encuentra en los enlaces dobles y en el clúster de platino, en esta región hay un par de electrones que puede ceder fácilmente el sistema. Se puede ver que la distribución de LUMO se encuentra sobre los átomos de carbono, lugar de los orbitales más bajo que están vacíos (Fig. 3.28b).

a) HOMO  $C_{60}Pt_4$



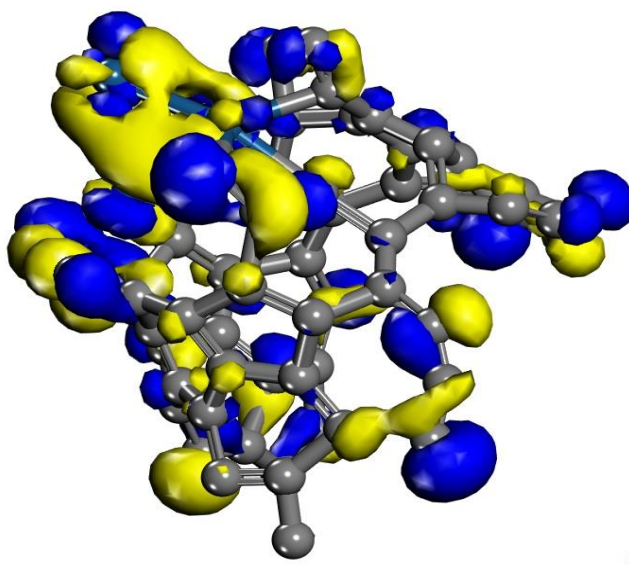
$$E(\text{HOMO}) = -5.932 \text{ eV}$$

b) LUMO  $C_{60}Pt_4$



$$E(\text{LUMO}) = -5.842 \text{ eV}$$

c) HOMO-LUMO  $C_{60}Pt_4$



$$\Delta C_{60}Pt_4 = 0.09 \text{ eV}$$

Figura 3.28. Análisis de la distribución espacial HOMO-LUMO del sistema  $C_{60}Pt_4$ . Los lóbulos azules muestran valores positivos y los lóbulos amarillos valores negativos de la fase de la función de onda a) Análisis HOMO, b) Análisis LUMO, c) Análisis HOMO-LUMO del sistema  $C_{60}Pt_4$  con una diferencia de energía  $\Delta C_{60}Pt_4 = 0.09 \text{ eV}$ .

El cálculo de la diferencia de energía HOMO-LUMO o gap ( $\Delta$ ) para el sistema  $C_{60}Pt_4$  se resume en la Tabla 3.3. Se observa que los valores de diferencia de energía para el complejo  $C_{60}Pt_4$  es de 0.09 eV esto indica que para el sistema es relativamente más fácil para adsorber partículas al complejo.

Tabla 3.3. Diferencia de energía HOMO-LUMO o gap ( $\Delta$ ) del sistema  $C_{60}Pt_4$

<b>HOMO-LUMO</b>			
<b>Sistema</b>	<b>HOMO (eV)</b>	<b>LUMO (eV)</b>	<b>(<math>\Delta</math>)</b>
<b><math>C_{60}Pt_4</math></b>	-5.932	-5.842	0.09

Las energías de las bandas se trazan con respecto al nivel de Fermi, al cual se le asigna un valor de cero. En la Figura 3.29 para el sistema  $C_{60}Pt_4$  se observa que el intervalo de banda en el punto, (Q), la banda prohibida calculada se reduce a 0.09 eV esto puede facilitar el transporte de carga durante el proceso como soporte catalítico, siendo un carbón activado, además se comporta como un conductor.

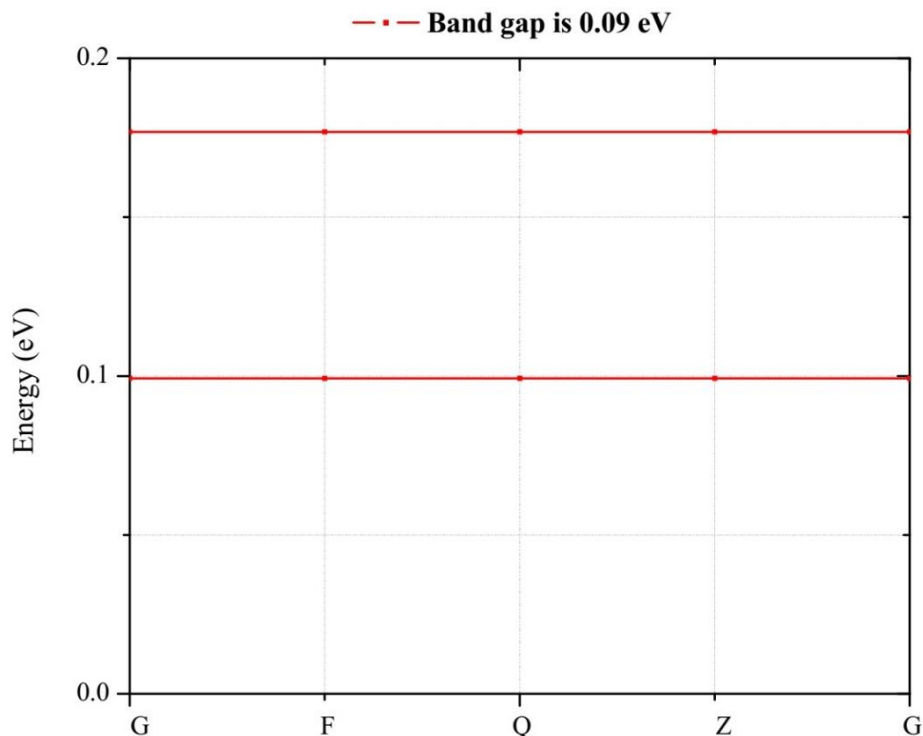


Figura 3.29. Band gap del Sistema  $C_{60}Pt_4$ .

El análisis de Densidad de Estados (DOS) y Densidad Parcial de Estados (PDOS) es un método eficaz para comprender la interacción entre el clúster  $Pt_4$  y la molécula  $C_{60}$ , del sistema  $C_{60}Pt_4$ . En el proceso de formación de enlaces, los electrones de valencia desempeñan un papel fundamental. Nos centramos en los orbitales  $p$  y  $d$  de los átomos de carbono y platino del sistema  $C_{60}Pt_4$ . La Figura 3.30 muestra la DOS y la Figura 3.31 muestra la PDOS para el complejo  $C_{60}Pt_4$ . Los orbitales  $p$  de la molécula  $C_{60}$  desempeñan el papel principal para aceptar los electrones (Fig. 3.30) debido a sus potenciales de ionización relativamente altos, lo que conduce a la localización de los orbitales (Fig. 3.31). Los orbitales  $d$  del clúster  $Pt_4$  representan el papel principal para donar los electrones, debido a sus energías de ionización relativamente bajas, lo que conduce a la deslocalización de los orbitales (Fig. 3.31).

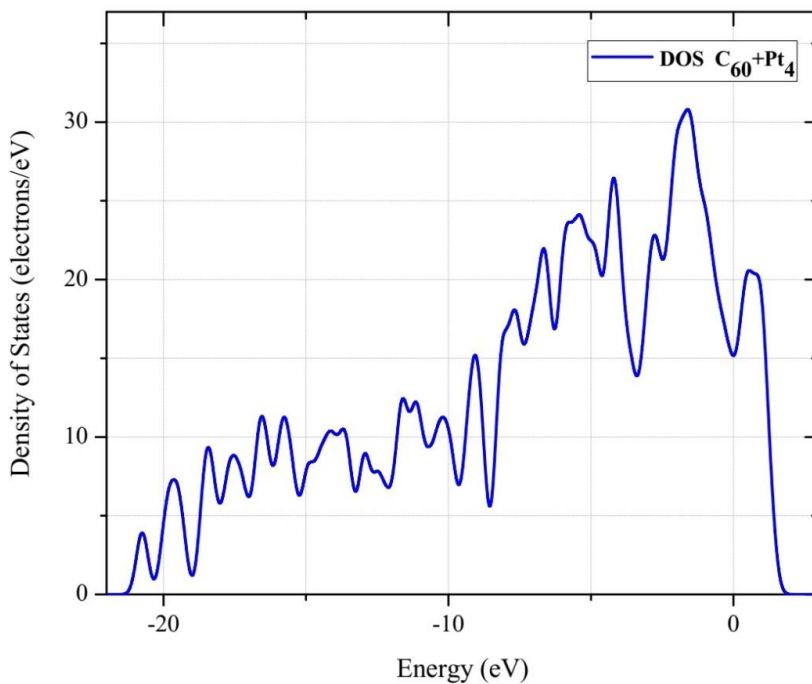


Figura 3.30. Densidad de Estados (DOS) del sistema  $C_{60}Pt_4$

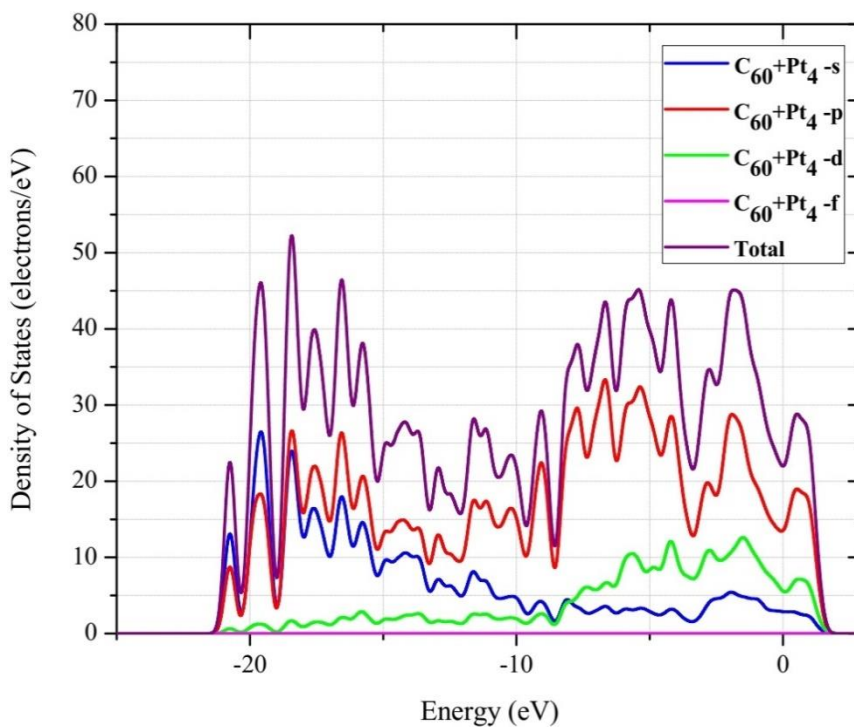


Figura 3.31. Densidad Parcial de Estados (PDOS) del sistema  $C_{60}Pt_4$



Cuando el clúster  $Pt_4$  es compatible con la molécula de fullereno  $C_{60}$ , la intensidad de pico agudo cerca del nivel de Fermi para el orbital  $p$  del carbón se debilita y el orbital  $d$  del clúster  $Pt_4$  se mueve hacia la energía más baja se superponen completamente, lo que esencialmente significa que el orbital del platino se hibrida con el orbital  $p$  del carbón. Por lo tanto existe una fuerte interacción covalente entre los átomos de platino y carbón con una mayor energía de adsorción, lo que mejora la estabilidad del catalizador<sup>[80, 87]</sup>.

La Tabla 3.4 muestra los parámetros de reactividad del sistema  $C_{60}Pt_4$ . El potencial químico ( $\mu$ ) calculado en el sistema ( $\mu_{C_{60}Pt_4}$ ) muestra que existe la posibilidad de que una molécula produzca o acepte electrones respectivamente lo que favorece la transferencia electrónica, se compara con el valor de un carbón activado sin funcionalizar es de -3.205. Hay una relación entre la dureza química ( $\eta$ ) y la estabilidad del sistema, de modo que el sistema molecular se vuelve más estable cuando aumenta su dureza química, el valor calculado de la dureza química del sistema ( $\eta_{C_{60}Pt_4}$ ) resulto ser menor en comparación con el valor de la estructura de un carbón activado sin funcionalizar. Los valores de la afinidad electrónica ( $A$ ) calculados del sistema ( $A_{C_{60}Pt_4}$ ) mostraron un valor alto característico en sistemas que pueden acomodar fácilmente un exceso de electrones provenientes de los alrededores se compara con los valores obtenidos de un carbón activado sin funcionalizar de 0.535. Los valores de potencial de ionización ( $I$ ) del sistema ( $I_{C_{60}Pt_4}$ ) son mayores esto indica la tendencia del sistema a traer o aceptar un par de electrones, por lo tanto, facilita el transporte de carga, en comparación con el valor de la estructura del carbón activado sin funcionalizar de 5.875<sup>[66]</sup>. El índice de electrofilicidad ( $\omega_{C_{60}Pt_4}$ ) calculado es mayor que el valor de la estructura de un carbón activado sin funcionalizar de 1.924, además sobre pasa el valor de  $\omega > 1.5$  eV ya que se consideran como electrófilos fuertes. Por lo tanto, el efecto del catalizador permite mejorar la velocidad de reacción esto se debe al fuerte aumento del poder de electrofilicidad de ( $\omega_{Pt_4}$ )<sup>[57]</sup>, de esta manera, la electrofilicidad, da como resultado un aumento en la transferencia de carga, con una mejora de la velocidad de reacción ya que aumenta su actividad catalítica al estar soportado en la molécula de fullereno  $C_{60}$ .

Sistem	HOMO (eV)	LUMO (eV)	( $\Delta$ )	$\mu$ (eV)	$A$ (eV)	$I$ (eV)	$\eta$ (eV)	$S$ (eV) <sup>-1</sup>	$\omega$ (eV)
$C_{60}Pt_4$	-5.932	-5.842	0.09	-5.887	5.842	5.932	0.045	11.11	385.06

### 3.3 Simulación molecular de la disociación de la molécula de oxígeno con un átomo de platino y con el sistema $C_{60}Pt_4$

#### 3.3.1 Interacción del átomo de Platino con un átomo de Oxígeno (Pt-O)

Se consideró realizar el sistema Pt-O en la simulación como se muestra en la Figura 3.32 donde se propuso una distancia de inicio de 3.16 Å para iniciar con el cálculo de optimización geométrica.

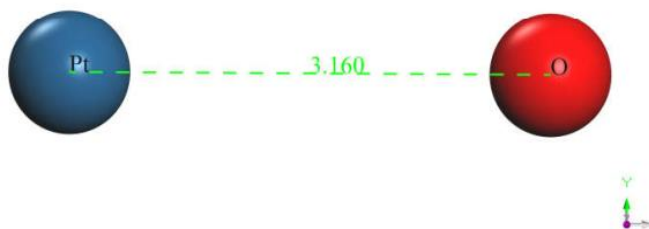


Figura 3.32. Arreglo molecular del átomo de platino con el átomo de oxígeno (input).

El resultado de la optimización geométrica produjo una distancia de equilibrio de 2.06 Å (Figura 3.33) y una energía de equilibrio de -13.2992 eV.

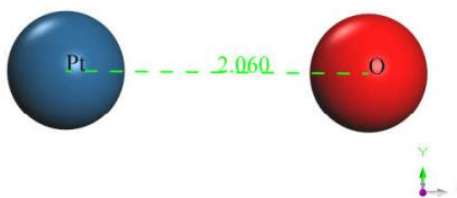


Figura 3.33. Optimización geométrica del arreglo molecular (output).

Se realizó el cálculo de conectividad y se tiene el enlace (Figura 3.34).

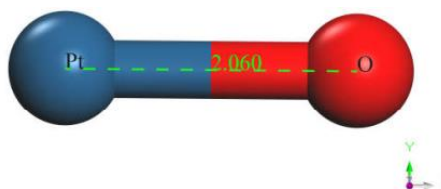


Figura 3.34. Cálculo de conectividad del arreglo molecular

Una vez obtenida las distancia y energía de equilibrio se fijó uno de los dos átomos en este caso fue el átomo de platino, el átomo de oxígeno se alejó de 0.1 Å en 0.1 Å hasta llegar a una energía constante y acercó de 0.1 Å en 0.1 Å hasta que la energía se fue a infinito. A cada distancia que se movía el átomo de oxígeno, se calculó su energía en ese punto, y así construir la curva del pozo de energía potencial, la tabla de distancias y energías obtenidas para la construcción del pozo de energía potencial se muestra en la Tabla 3.5, el pozo de energía potencial es de 3.745 eV en la Figura 3.35 se muestra la curva de energía.

Tabla 3.5. Distancias y Energías de la Interacción Pt-O.

Distancia	Energía (eV)
1.76	-12.06735
1.86	-12.75587
1.96	-12.99589
2.005	-13.19541
2.06	-13.29925
2.16	-13.29544
2.247	-13.18937
2.334	-12.98335
2.509	-12.47127

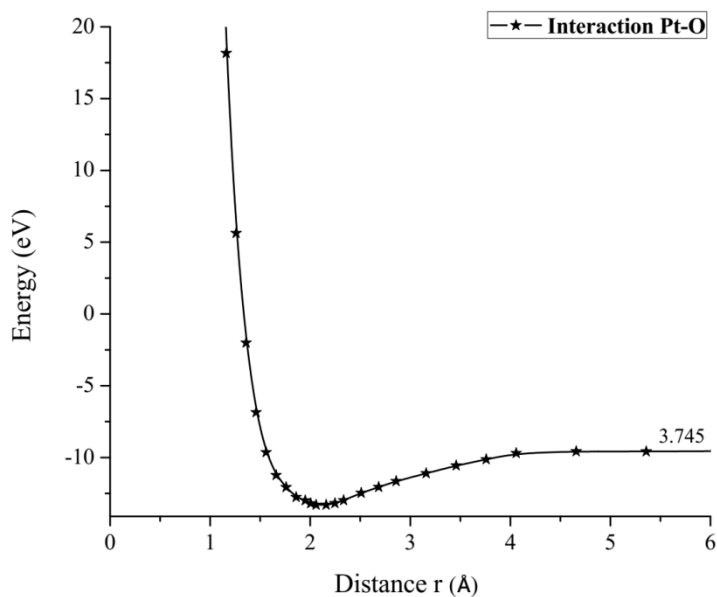


Figura 3.35. Curva de energía potencial de la interacción platino-oxígeno.

Comparando la energía del pozo de potencial de la interacción Pt-O que es de 3.745 eV en nuestra simulación y el valor experimental de 3.82 eV <sup>[88]</sup> se tiene que existe un error del 1.4%.

### 3.3.2 Interacción del átomo de Platino con una molécula de Oxígeno (Pt-O<sub>2</sub>)

Se realizó el cálculo de optimización geométrica de la molécula de oxígeno (O<sub>2</sub>), la cual tiene una distancia de enlace O=O de 1.21 Å en la simulación, comparado con un valor experimental de 1.25 Å <sup>[88]</sup> como se muestra en la Figura 3.36.

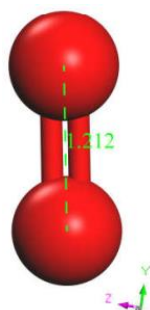


Figura 3.36. Molécula de oxígeno optimizada

Se realizó el cálculo de optimización geométrica del átomo de platino con la molécula de oxígeno, primero se colocó el átomo de platino a una distancia de 3.5 Å de la molécula de oxígeno para realizar el cálculo (Figura 3.37).

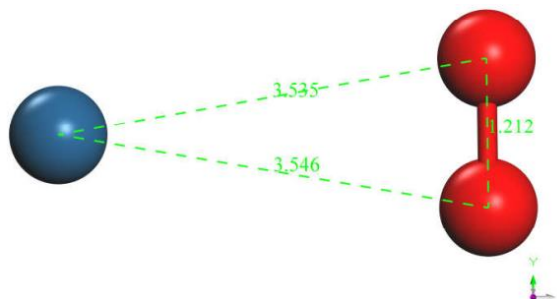


Figura 3.37. Arreglo molecular del átomo de platino con la molécula de oxígeno (input).

La optimización geométrica produjo una distancia de equilibrio de 2.049 Å y una energía de -18.838 eV y se realizó el cálculo de conectividad (Figura 3.38).

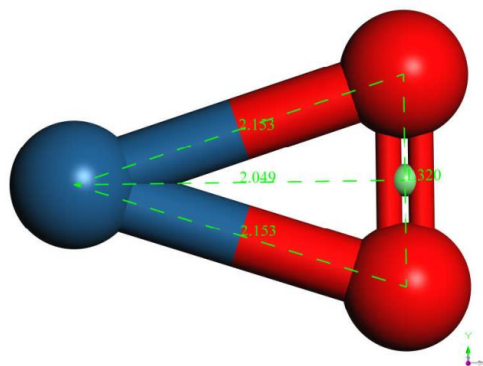


Figura 3.38. Optimización geométrica del arreglo molecular Pt-O<sub>2</sub>

Se calculó el pozo de energía potencial de la interacción Pt-O<sub>2</sub> como se muestra en la Figura 3.39 y para ello se fijó el átomo de platino, y la molécula de oxígeno se fue alejando y acercando de 0.1 Å a 0.1 Å. En cada distancia se obtuvo un valor de energía como se muestra en la Tabla 3.6, por lo cual se obtuvo un tamaño del pozo de potencial de 0.725 eV, el valor del experimental de la interacción equivale a 0.719 eV <sup>[89]</sup> se tiene un error de 1%.

Tabla 3.6. Distancias y Energías de la Interacción Pt-O<sub>2</sub>

Distancia	Energía (eV)
1.649	-16.1027
1.749	-17.4100
1.849	-18.1219
1.93	-18.4625
<u>2.049</u>	<u>-18.8381</u>
2.149	-19.000
2.249	-19.0500
2.349	-19.0321
2.449	-18.8992

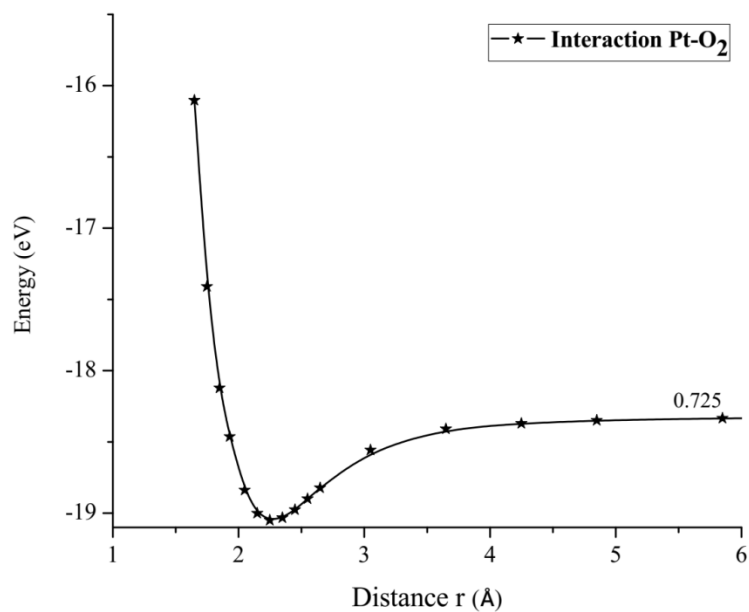


Figura 3.39. Curva de energía potencial de la interacción Pt-O<sub>2</sub>.

El sistema Pt-O<sub>2</sub> se lleva a cabo para romper la molécula de oxígeno y liberar a cada átomo, molécula PtO+O. Partiendo del sistema Pt-O<sub>2</sub> que ya se encontraba optimizado geométricamente Figura 3.38, el cual tiene una distancia de equilibrio de 2.049 Å entre Pt-O y 1.32 Å entre O-O, y una energía de equilibrio -18.838 eV con una profundidad de pozo de energía potencial de 0.725 eV.

Del sistema ya optimizado se fijó dos átomos, el átomo de platino y el de oxígeno, posteriormente se empezó a alejar un átomo de oxígeno que no se fijó, se mueve de forma horizontal hasta que la energía fuera constante. Para cada distancia se obtuvo un valor de energía como se muestra en la Tabla 3.7.

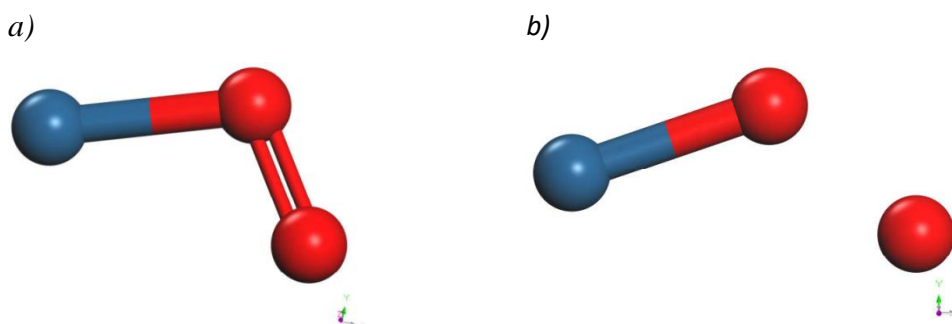


Figura 3.40. a) Alejando el átomo de oxígeno de manera horizontal, b) Rompimiento de uno de los enlaces Pt-O.

Se construyó la curva de energía potencial se encontró que el tamaño de pozo es de 3.757 eV (Figura 3.41).

Tabla 3.7. Distancias y Energías de la Interacción Pt-O<sub>2</sub> (Horizontal).

Distancia	Energía (eV)
2.049	-18.8381
2.249	-18.9225
2.345	-18.9486
3.025	-17.5651
4.008	-15.3871
4.404	-15.2841
5.594	-15.1959
6.091	-15.1912

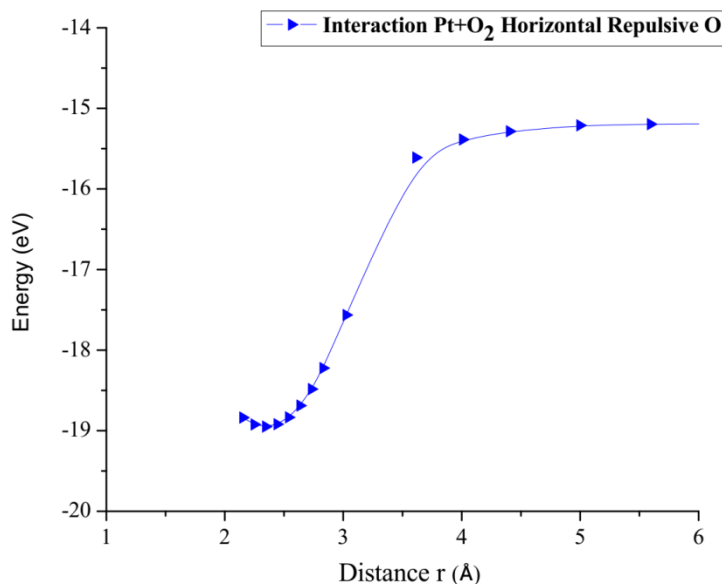


Figura 3.41. Curva de energía potencial del rompimiento del enlace Pt-O, alejando el átomo de oxígeno de manera horizontal.

Se volvió a tomar el sistema Pt-O<sub>2</sub> ya optimizado, fijando dos átomos, uno de platino y el de oxígeno, posteriormente se empezó a alejar un átomo de oxígeno que no se fijó de forma vertical hasta llegar a que la energía fuera constante. Para cada distancia se obtuvo un valor de energía como se muestra en la Tabla 3.8.

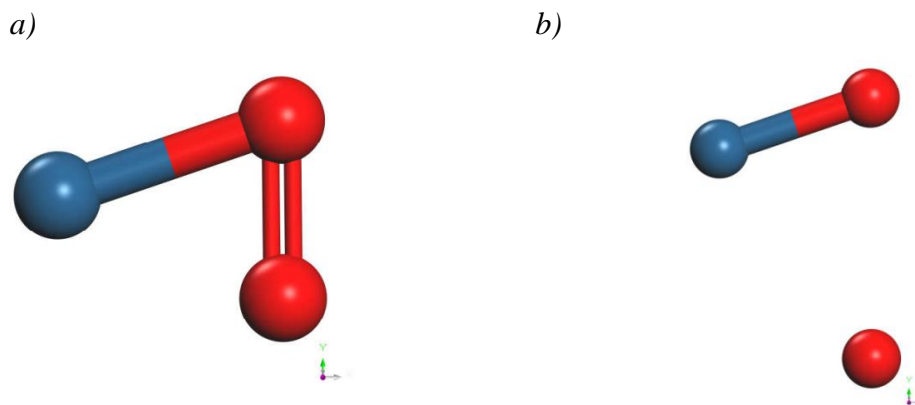


Figura 3.42. a) Alejando el átomo de oxígeno de manera vertical, b) Rompimiento de uno de los enlaces Pt-O.

Tabla 3.8. Distancias y Energías de la Interacción Pt-O<sub>2</sub> (Vertical).

Distancia	Energía (eV)
2.049	-18.8381
2.168	-18.0605
2.756	-15.4559
3.036	-15.2980
4.002	-15.1105
4.706	-15.0769
5.809	-15.0531
6.185	-15.0551

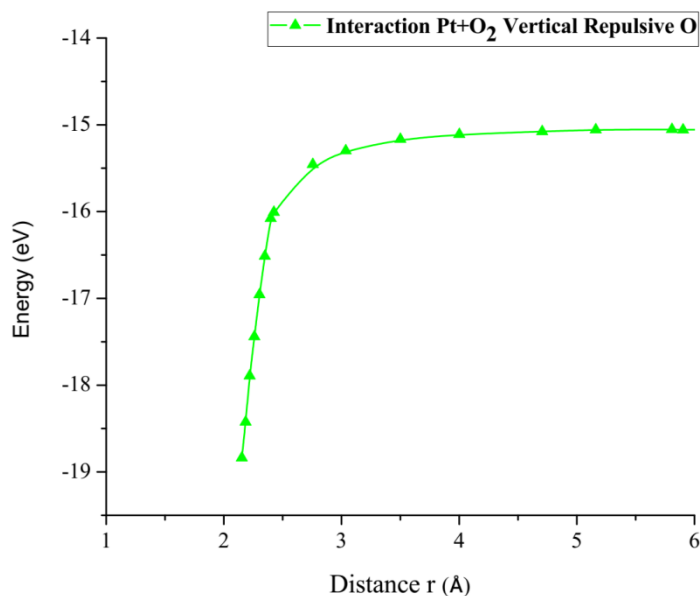


Figura 3.43. Curva de energía potencial del rompimiento del enlace Pt-O, alejando el átomo de oxígeno de manera vertical.

Se construyó la curva de energía para el rompimiento de la molécula O<sub>2</sub> de forma vertical se encontró que el tamaño de pozo es de 3.783 eV como se muestra en la Figura 3.43.

Por último se volvió a tomar el sistema Pt-O<sub>2</sub> ya optimizado se fijaron dos átomos, el de platino y el oxígeno, posteriormente se empezó a alejar el átomo de oxígeno que no se fijó de forma diagonal hasta llegar a que la energía fuera constante (Figura 3.44). Para cada distancia se obtuvo un valor de energía como se muestra en la Tabla 3.9.



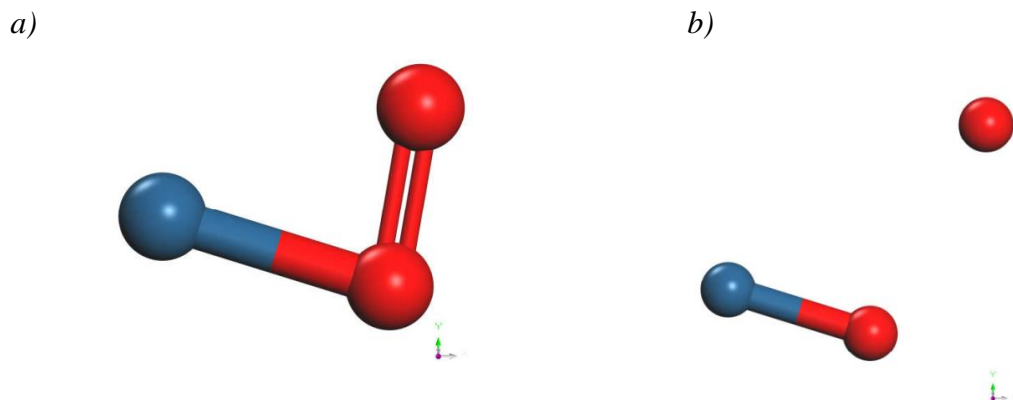


Figura 3.44. a) Alejando el átomo de oxígeno de manera Diagonal, b) Rompimiento de uno de los enlaces Pt-O.

Se construyó la curva de energía para el rompimiento de la molécula O<sub>2</sub> de forma diagonal se encontró que el tamaño de pozo es de 3.638 eV (Figura 3.45).

Tabla 3.9. Distancias y Energías de la Interacción Pt-O<sub>2</sub> (Diagonal).

Distancia	Energía (eV)
2.049	-18.8381
2.281	-18.6360
2.804	-16.2250
3.342	-15.4592
4.162	-15.2414
4.438	-15.2375
5.548	-15.2052
6.106	-15.1993

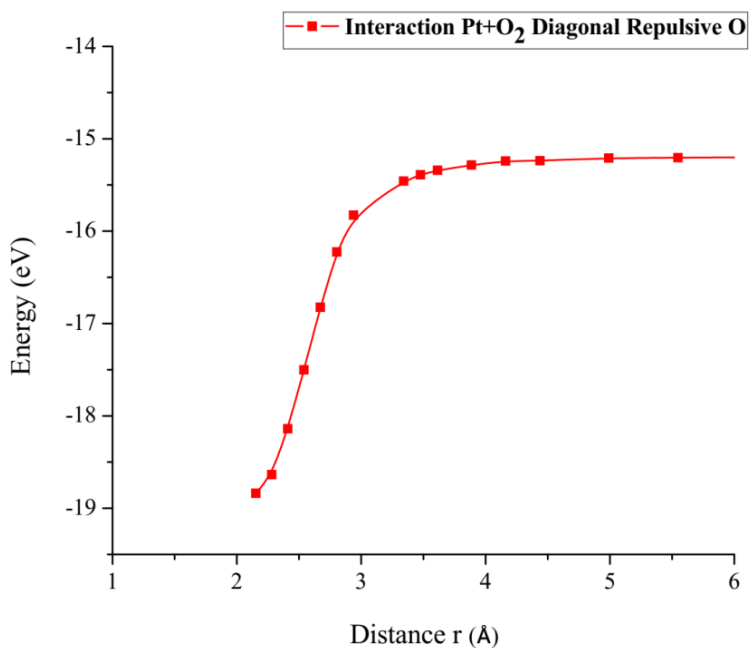


Figura 3.45. Curva de energía potencial del rompimiento del enlace Pt-O, alejando el átomo de oxígeno de manera diagonal.

En la Figura 3.46 se encuentra que los puntos de inflexión, vertical repulsive oxígeno (vrH)= 3.783 Å, diagonal repulsive oxígeno (drH)= 3.638 Å, horizontal repulsive hidrógeno (hrH)= 3.757 Å, en consecuencia se encuentra que drH se rompe antes que hrH y este antes que vrH. Y con energías vrH= 3.783 eV, drH= 3.638 eV, hrH= 3.757 eV, estas corresponden a qué se necesita en promedio casi la misma cantidad de energía para romper un enlace Pt-O.

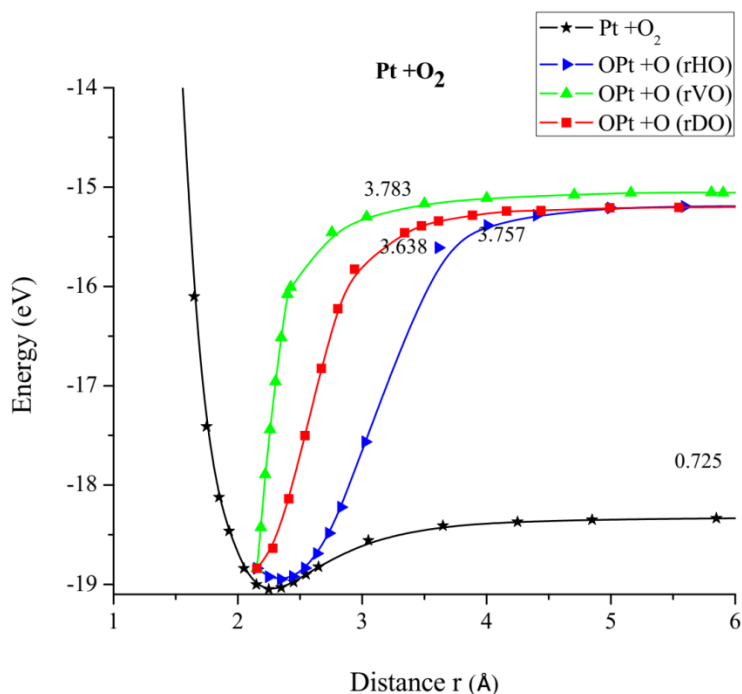


Figura 3.46. Comparación de Interacciones.

### 3.3.3 Interacción de un Clúster de Platino con una molécula de Oxígeno (Pt<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>)

Se realizó el cálculo de optimización geométrica de un clúster de platino (Pt<sub>4</sub>), la cual tiene una distancia de enlace Pt-Pt de 2.712 Å en la simulación, comparado con un valor experimental de 2.68 Å<sup>[80]</sup> como se muestra en la Figura 3.47.

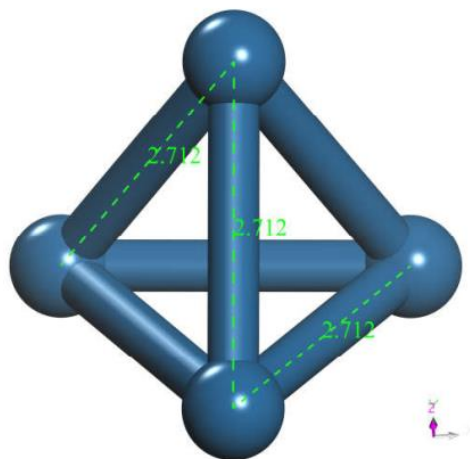


Figura 3.47. Clúster de Platino Pt<sub>4</sub> Optimizada

Se realizó el cálculo de optimización geométrica del clúster de platino con la molécula de oxígeno, primero se colocó el clúster de platino a una distancia de 4.176 Å de la molécula de oxígeno para realizar el cálculo (Figura 3.48).

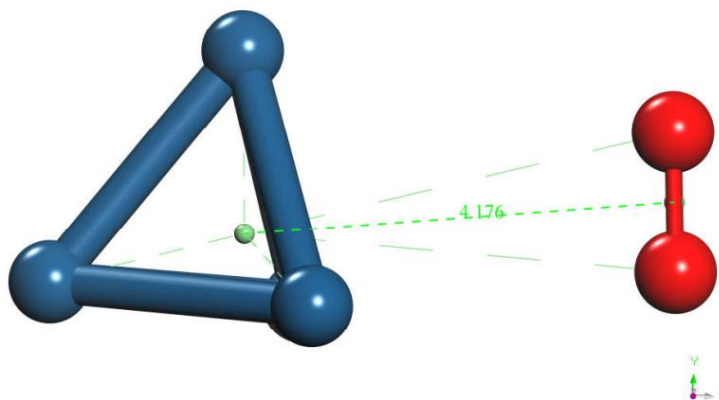


Figura 3.48. Arreglo molecular del clúster de platino con la molécula de oxígeno (input).

La optimización geométrica produjo una distancia de equilibrio de 2.295 Å y una energía de -49.092 eV y se realizó el cálculo de conectividad (Figura 3.49).

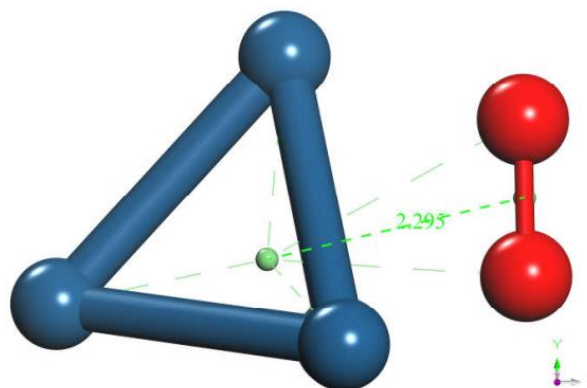


Figura 3.49. Optimización geométrica del arreglo molecular  $\text{Pt}_4\text{-O}_2$  (output)

Se calculó el pozo de energía potencial de la interacción  $\text{Pt}_4\text{-O}_2$  como se muestra en la Figura 3.50 y para ello se fijó el clúster de platino, y la molécula de oxígeno se fue alejando y acercando de  $0.1 \text{ \AA}$  a  $0.1 \text{ \AA}$ . En cada distancia se obtuvo un valor de energía como se muestra en la Tabla 3.10, por lo cual se obtuvo un tamaño del pozo de potencial de  $0.646 \text{ eV}$ , el valor del experimental de la interacción equivale a  $0.669 \text{ eV}$  <sup>[89]</sup> se tiene un error de 3.5%.

Tabla 3.10. Distancias y Energías de la Interacción  $\text{Pt}_4\text{-O}_2$

Distancia	Energía (eV)
1.301	-29.8748
1.475	-41.0895
1.699	-47.1754
1.812	-48.3766
2.295	-49.0921
2.625	-49.0411
3.323	-48.7585
5.582	-48.6347
6.202	-48.6295

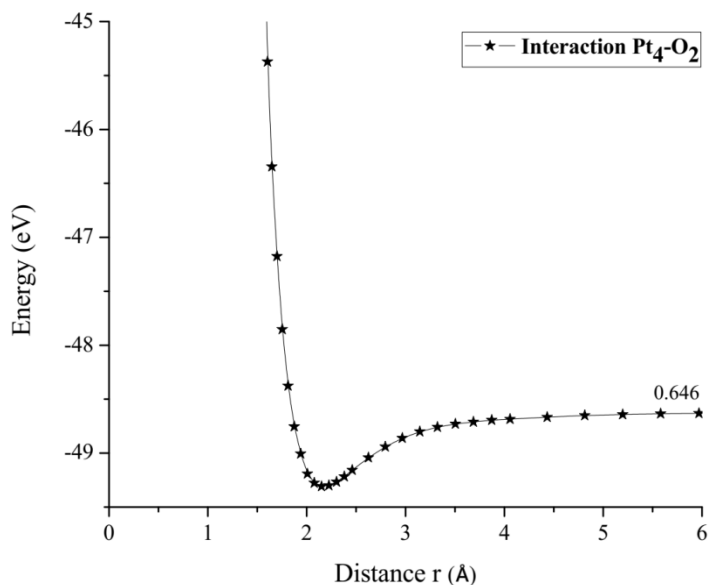


Figura 3.50. Curva de energía de potencial de la interacción  $\text{Pt}_4\text{-O}_2$ .

El sistema  $\text{Pt}_4\text{-O}_2$  se lleva a cabo para romper la molécula de oxígeno y liberar a cada átomo, molécula  $\text{Pt}_4\text{O}+\text{O}$ . Partiendo del sistema  $\text{Pt}_4\text{-O}_2$  que ya se encontraba optimizado geoméricamente Figura 3.49, el cual tiene una distancia de equilibrio de 2.295 Å entre  $\text{Pt}_4\text{-O}_2$  y 1.3 Å entre O-O, y una energía de equilibrio -49.092 eV con una profundidad de pozo de energía potencial de 0.646 eV.

Del sistema ya optimizado fijamos el clúster de platino y un átomo de oxígeno, posteriormente se comenzó a alejar el átomo de oxígeno que no se fijó, se mueve de forma horizontal hasta que la energía fuera constante.

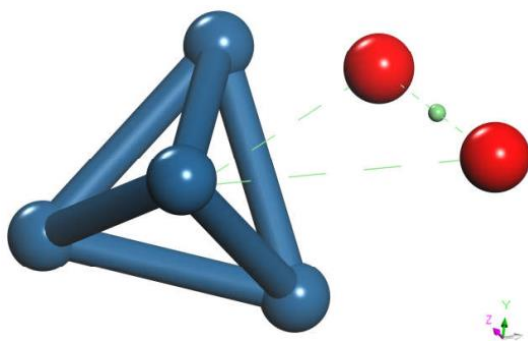


Figura 3.51. Alejando el átomo de oxígeno de manera horizontal y rompimiento de la molécula  $\text{O}_2$ .

Como se muestra en la Figura 3.51 el clúster de platino rompe a la molécula de  $\text{O}_2$  al ir alejando y acercando un átomo de oxígeno de manera horizontal. Se construyó la curva de energía, en cada distancia se obtuvo un valor de energía como se muestra en la Tabla 3.11 se encontró que el tamaño de pozo es de 3.586 eV (Figura 3.52).

Tabla 3.11. Distancias y Energías de la Interacción Pt<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> (Horizontal)

Distancia	Energía (eV)
2.295	-49.0921
2.461	-47.4241
3.131	-45.711
4.122	-45.6899
4.513	-45.6902
5.161	-45.6912
6.017	-45.6916

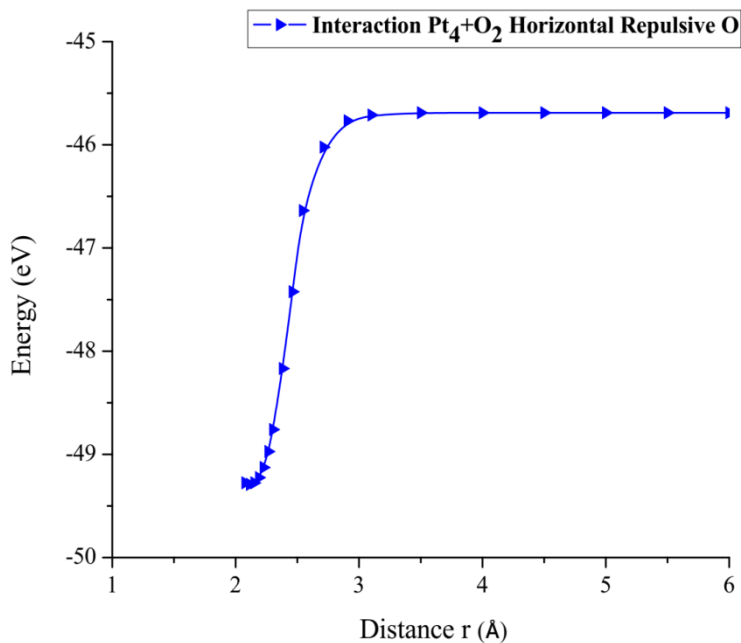


Figura 3.52. Curva de energía de potencial del rompimiento de la molécula O<sub>2</sub>, alejando el átomo de oxígeno de manera horizontal.

Se vuelve a tomar el sistema Pt<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> ya optimizado, fijando el clúster de platino y un átomo de oxígeno, posteriormente se empezó a alejar un átomo de oxígeno que no se fijó de forma vertical hasta llegar a que la energía fuera constante.

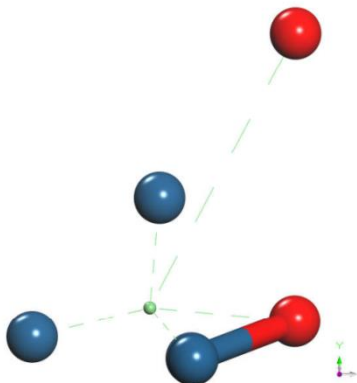


Figura 3.53. Alejando el átomo de oxígeno de manera vertical y rompimiento la molécula O<sub>2</sub>.

Se construyó la curva de energía para el rompimiento de la molécula  $O_2$  de forma vertical, en cada distancia se obtuvo un valor de energía como se muestra en la Tabla 3.12 se encontró que el tamaño de pozo es de 3.668 eV (Figura 3.54).

Tabla 3.12. Distancias y Energías de la Interacción  $Pt_4-O_2$  (Vertical).

Distancia	Energía (eV)
2.295	-49.0921
2.335	-48.3962
2.724	-45.90473
3.517	-45.3985
4.021	-45.3964
4.511	-45.3961
5.543	-45.3943
6.031	-45.3934

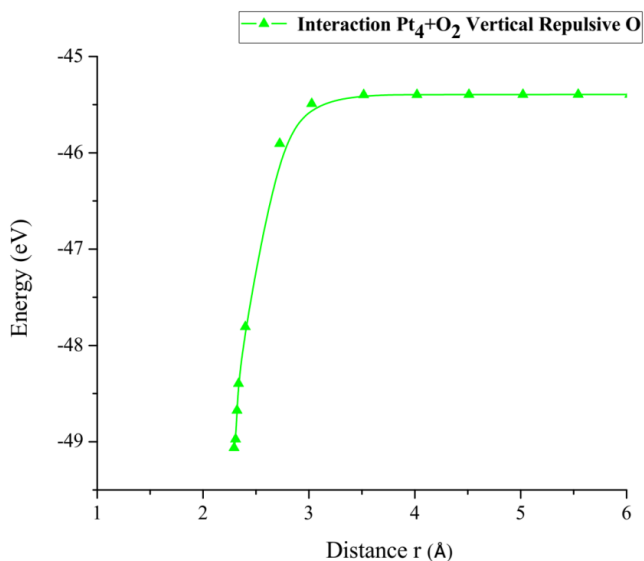


Figura 3.54. Curva de energía potencial del rompimiento de a molécula  $O_2$ , alejando el átomo de oxígeno de manera vertical.

Por último se volvió a tomar el sistema  $Pt_4-O_2$  ya optimizado fijamos el clúster de platino y un átomo de oxígeno, posteriormente se empezó a alejar el átomo de oxígeno que no se fijó de forma diagonal hasta llegar a que la energía fuera constante (Figura 3.55). En cada distancia se obtuvo un valor de energía como se muestra en la Tabla 3.13.

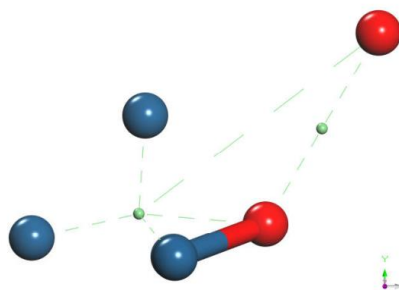


Figura 3.55. Alejando el átomo de oxígeno de manera diagonal y rompimiento de la molécula  $O_2$ .

Se construyó la curva de energía para el rompimiento de la molécula O<sub>2</sub> de forma diagonal se encontró que el tamaño de pozo es de 3.617 eV (Figura 3.56).

Tabla 3.13. Distancias y Energías de la Interacción Pt<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> (Diagonal).

Distancia	Energía (eV)
2.295	-49.0921
2.471	-48.1302
2.731	-46.5044
3.525	-45.5023
4.562	-45.4721
5.022	-45.4761
5.551	-45.4753
6.016	-45.4743

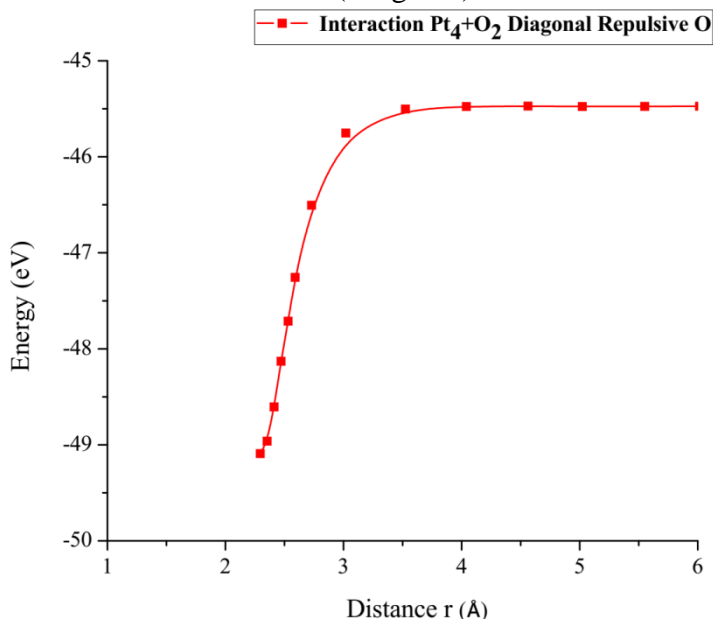


Figura 3.56. Curva de energía potencial del rompimiento de la molécula O<sub>2</sub>, alejando el átomo de oxígeno de manera diagonal.

En la Figura 3.57 se encuentra que los puntos de inflexión, vertical repulsive oxígeno (vrH)= 3.668 Å, diagonal repulsive oxígeno (drH)= 3.617 Å, horizontal repulsive oxígeno (hrH)= 3.586 Å, en consecuencia se encuentra que hrH se rompe antes que drH y este antes que vrH. Y con energías vrH= 3.668 eV, drH= 3.617 eV, hrH= 3.586 eV, estas corresponden a que se necesita en promedio casi la misma cantidad de energía para romper la molécula de oxígeno O<sub>2</sub>.



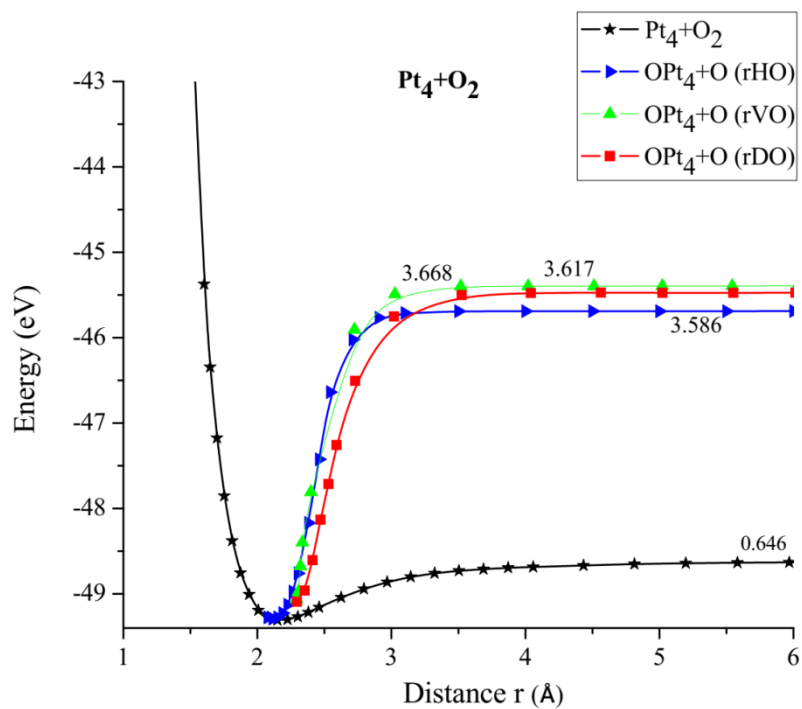


Figura 3.57. Comparación de Interacciones.

### 3.3.4 Interacción del Sistema C<sub>60</sub>Pt<sub>4</sub> con una molécula de Oxígeno (C<sub>60</sub>Pt<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>)

El sistema C<sub>60</sub>Pt<sub>4</sub> se colocó a una distancia de la molécula O<sub>2</sub> de 1.45 Å como se muestra en la Figura 3.58.

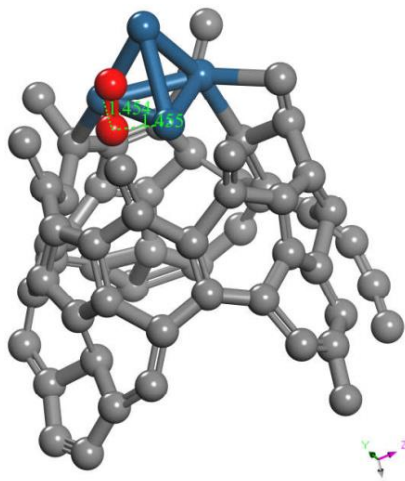


Figura 3.58. Arreglo molecular del sistema C<sub>60</sub>Pt<sub>4</sub> con la molécula de oxígeno (input).

Se realizó el cálculo de optimización geométrica del sistema  $C_{60}Pt_4$  con la molécula de oxígeno. La optimización geométrica produjo una distancia de equilibrio de 2.048 Å y una energía de -451.2475 eV y se realizó el cálculo de conectividad (Figura 3.59).

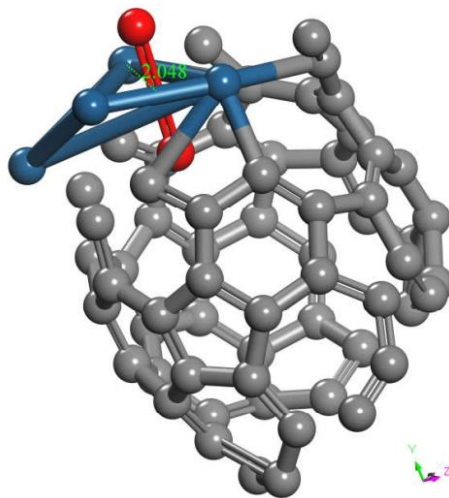


Figura 3.59. Optimización geométrica del arreglo molecular  $C_{60}Pt_4-O_2$  (output).

Se calculó el pozo de energía potencial de la interacción  $C_{60}Pt_4-O_2$  como se muestra en la Figura 3.59 y para ello se fijó el sistema  $C_{60}Pt_4$ , y la molécula de oxígeno se fue alejando y acercando de 0.1 Å a 0.1 Å. En cada distancia se obtuvo un valor de energía como se muestra en la Tabla 3.14, por lo cual se obtuvo un tamaño del pozo de potencial de 0.617 eV, el valor del experimental de la interacción equivale a 0.619 eV <sup>[89]</sup> se tiene un error de 0.3%.

Tabla 3.14. Distancias y Energías de la Interacción  $C_{60}Pt_4-O_2$ .

Distancia	Energía (eV)
1.301	-431.117
2.048	-451.2475
2.625	-451.0411
2.795	-450.9413
3.504	-450.7292
4.434	-450.6672
5.582	-450.6372
6.202	-450.6295

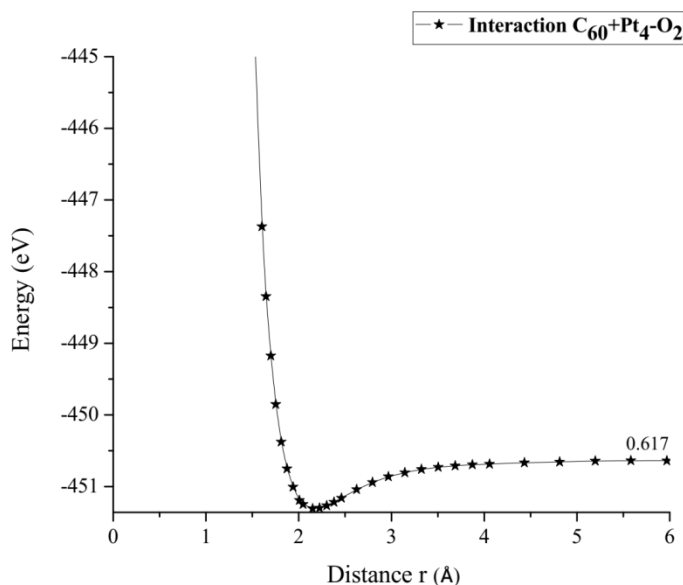


Figura 3.60. Curva de energía de potencial de la interacción  $C_{60}Pt_4-O_2$ .

El sistema  $C_{60}Pt_4-O_2$  se lleva a cabo para romper la molécula de oxígeno y liberar a cada átomo, molécula  $C_{60}Pt_4O+O$ . Partiendo del sistema  $C_{60}Pt_4-O_2$  que ya se encontraba optimizado geométricamente (Figura 3.59), el cual tiene una distancia de equilibrio de 2.048 Å entre  $C_{60}Pt_4-O_2$  y una energía de equilibrio -451.2475 eV con una profundidad de pozo de energía potencial de 0.617 eV.

Del sistema ya optimizado fijamos el sistema  $C_{60}Pt_4$  y un átomo de oxígeno, posteriormente se comenzó a alejar el átomo de oxígeno que no se fijó, se mueve de forma horizontal hasta que la energía fuera constante. En cada distancia se obtuvo un valor de energía como se muestra en la Tabla 3.15.

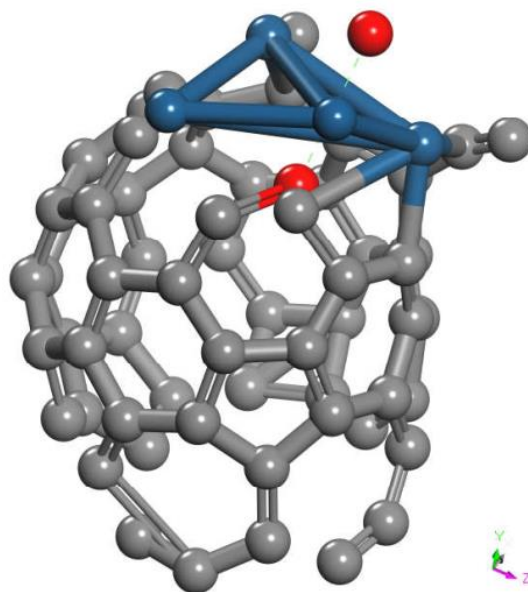


Figura 3.61. Alejando el átomo de oxígeno de manera horizontal y rompimiento de la molécula  $O_2$ .

Como se muestra en la Figura 3.61 el sistema  $C_{60}Pt_4$  rompe a la molécula de oxígeno ( $O_2$ ) al ir alejando y acercando un átomo de oxígeno de manera horizontal. Se construyó la curva de energía se encontró que el tamaño de pozo es de 2.766 eV (Figura 3.62).

Tabla 3.15. Distancias y Energías de la Interacción  $C_{60}Pt_4-O_2$  (Horizontal).

Distancia	Energía (eV)
1.301	-431.117
2.048	-451.2475
2.625	-451.0411
2.795	-450.9413
3.504	-450.7292
4.434	-450.6672
5.582	-450.6372
6.202	-450.6295

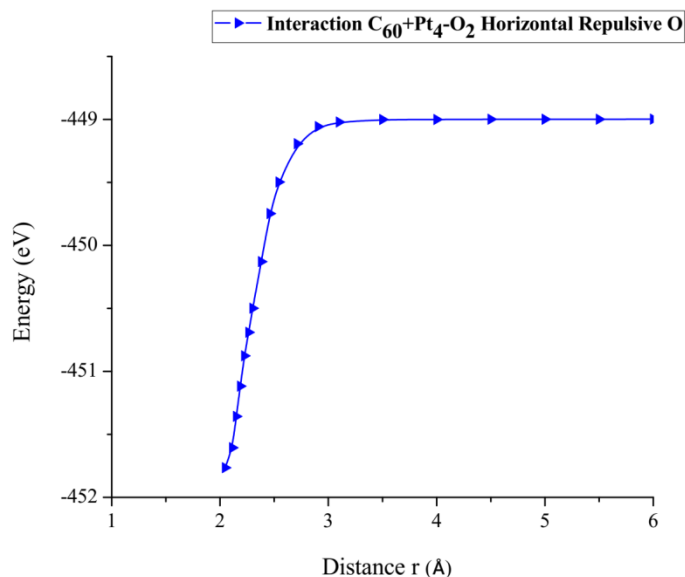


Figura 3.62. Curva de energía de potencial del rompimiento de la molécula  $O_2$ , alejando el átomo de oxígeno de manera horizontal.

Se vuelve a tomar el sistema  $C_{60}Pt_4-O_2$  ya optimizado, fijando el sistema  $C_{60}Pt_4$  y un átomo de oxígeno, posteriormente se empezó a alejar un átomo de oxígeno que no se fijó de forma vertical hasta llegar a que la energía fuera constante.

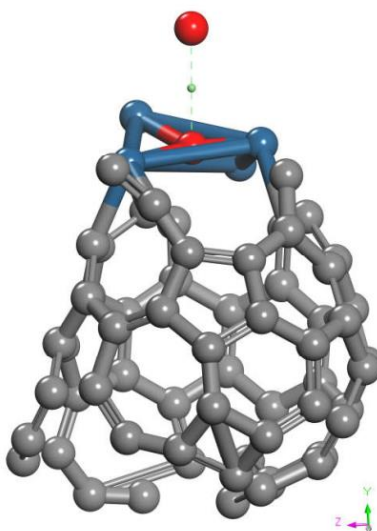


Figura 3.63. Alejando el átomo de oxígeno de manera vertical y rompimiento de la molécula  $O_2$ .

En cada distancia se obtuvo un valor de energía como se muestra en la Tabla 3.16, por lo cual se construyó la curva de energía para el rompimiento de la molécula O<sub>2</sub> de forma vertical se encontró que el tamaño de pozo es de 2.798 eV (Figura 3.64).

Tabla 3.16. Distancias y Energías de la Interacción C<sub>60</sub>Pt<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> (Vertical).

Distancia	Energía (eV)
2.048	-451.2475
2.401	-450.3667
2.724	-448.8837
3.511	-448.4921
4.501	-448.4791
5.514	-448.4512
6.023	-448.4491

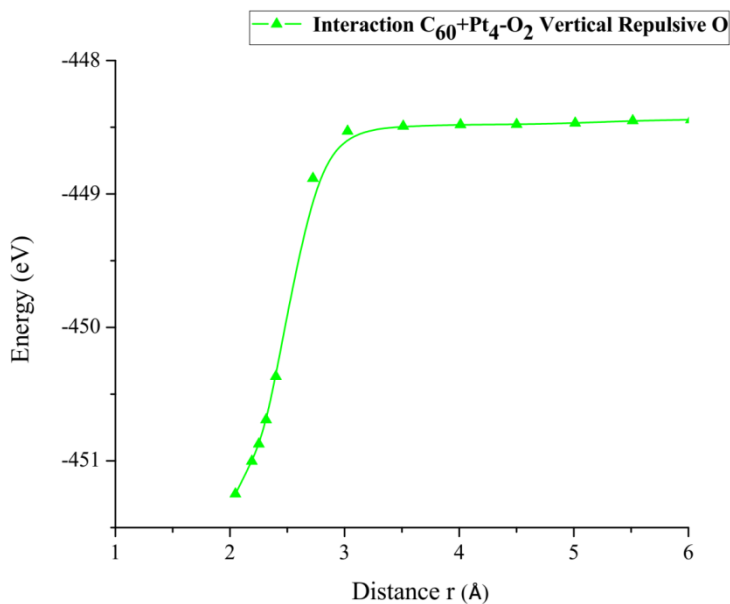


Figura 3.64. Curva de energía potencial del rompimiento de a molécula O<sub>2</sub>, alejando el átomo de oxígeno de manera vertical.

Por último se volvió a tomar el sistema C<sub>60</sub>Pt<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> ya optimizado fijamos el sistema C<sub>60</sub>Pt<sub>4</sub> y un átomo de oxígeno, posteriormente se empezó a alejar el átomo de oxígeno que no se fijó de forma diagonal hasta llegar a que la energía fuera constante (Figura 3.65).

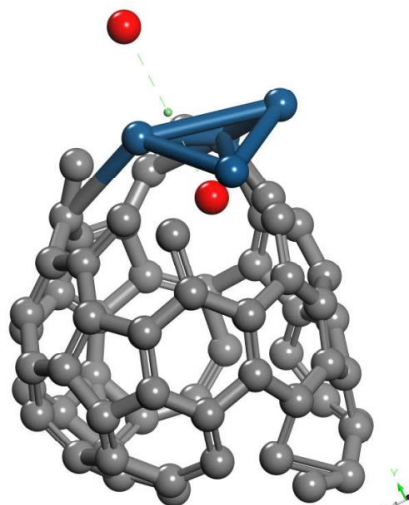


Figura 3.65. Alejando el átomo de oxígeno de manera diagonal y rompimiento de la molécula O<sub>2</sub>.

En cada distancia se obtuvo un valor de energía como se muestra en la Tabla 3.17, se construyó la curva de energía para el rompimiento de la molécula O<sub>2</sub> de forma diagonal se encontró que el tamaño de pozo es de 2.829 eV (Figura 3.66).

Tabla 3.17. Distancias y Energías de la Interacción C<sub>60</sub>Pt<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> (Diagonal).

Distancia	Energía (eV)
2.048	-451.2475
2.417	-450.1302
2.724	-449.0067
3.531	-448.4668
4.601	-448.4207
5.724	-448.4188
6.043	-448.4182

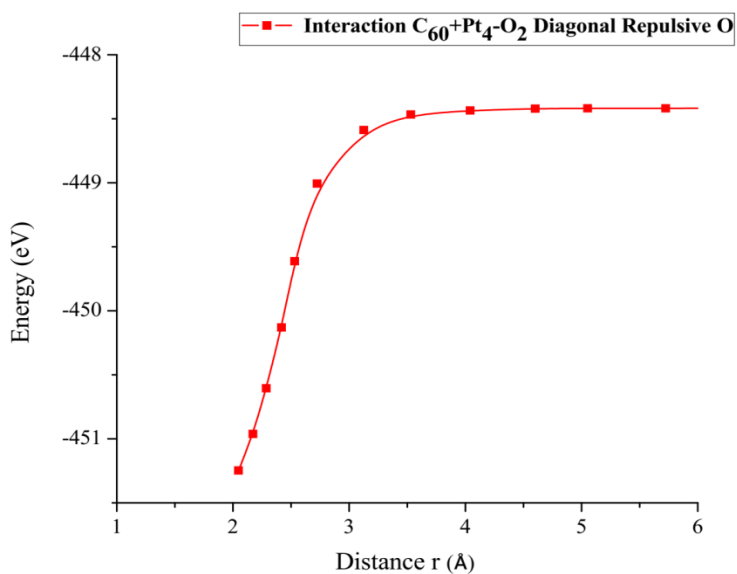


Figura 3.66. Curva de energía potencial del rompimiento de la molécula O<sub>2</sub>, alejando el átomo de oxígeno de manera diagonal.

En la Figura 3.67 se encuentra que los puntos de inflexión, vertical repulsive oxígeno (vrH)= 2.798 Å, diagonal repulsive oxígeno (drH)= 2.829 Å, horizontal repulsive oxígeno (hrH)= 2.766 Å, en consecuencia se encuentra que hrH se rompe antes que vrH y este antes que drH. Y con energías vrH= 2.798 eV, drH= 2.829 eV, hrH= 2.766 eV, estas corresponden a qué se necesita en promedio casi la misma cantidad de energía para romper la molécula de oxígeno O<sub>2</sub>.

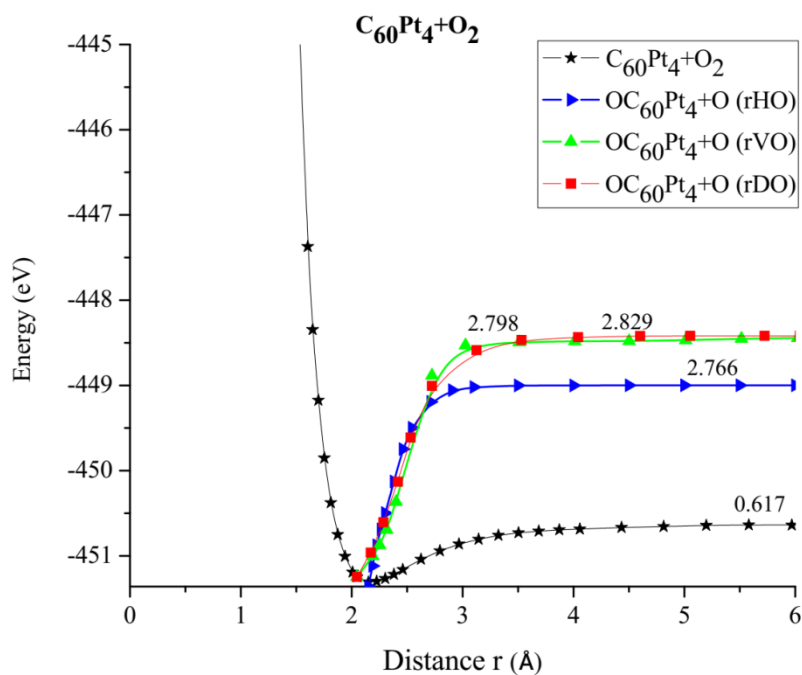


Figura 3.67. Comparación de Interacciones.



### 3.4 Discusión

En resumen se realizó la inserción de un clúster  $Pt_4$  en una molécula de fullereno  $C_{60}$ , con el objetivo de obtener carbon activado al insertar el clúster en la molécula, de esta manera se está llevando a cabo la activación química del fullereno, ya que según Vasilieva et al. los fullerenos son bastante estables, se necesitan temperaturas mayores de  $1000^{\circ}C$  para destruirlos; por lo que, se realizaron distintas orientaciones para la inserción del clúster en el fullereno, las cuales son: hexágono, pentágono, empalme y cuchilla, con el objetivo de determinar que orientación es la más adecuada para llevar a cabo la inserción y activación química del fullereno, ya que Grisales et al. <sup>[90]</sup> menciona que en el proceso de activación química se aplica directamente a la materia prima (el carbón). En Acevedo <sup>[91]</sup> se reporta que se mezcla el carbón con sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de transición, la activación se realiza en una temperatura de tratamiento entre  $500$  a  $900^{\circ}C$ ; a temperaturas altas, la activación es mayor. Los métodos químicos generan un mayor grado de porosidad en comparación con los métodos físicos para su uso potencial como soporte catalítico Ospina et al. <sup>[92]</sup>. Además el proceso de activación se debe completar con alcanzar el interior de las partículas para generar la porosidad Gómez et al. <sup>[93]</sup>.

El rompimiento del fullereno puede provocar un aporte en la actividad catalítica en los electrodos por tanto, la eficiencia del fullereno-platino en el rompimiento de las moléculas  $O_2$  y  $H_2$  podría ser equivalente o mayor a la del grafeno-platino ya reportada por Qi et al. <sup>[80]</sup>.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la simulación de la dinámica molecular del electrodo fullereno-platino, se indica que para llevar a cabo el proceso es necesario insertar el platino en la molécula del fullereno rompiendo su estructura carbono-carbono mediante una temperatura entre  $8900$  K y  $1900$  K, con una energía de  $-71620.0698$  (kcal/mol). De esa manera se asegura que el platino forma parte de la molécula de fullereno cumpliendo con su objetivo de soporte. La energía de adsorción del sistema es de  $76.08$  eV por lo que existe un enlace covalente entre el clúster de platino  $Pt_4$  con la molécula de fullereno  $C_{60}$  se rompieron los enlaces de ambas caras hexagonales de la molécula  $C_{60}$  donde se inserta y sale el clúster  $Pt_4$ , ninguno de los átomos de la molécula y el clúster se desprenden del sistema por lo que es un complejo  $C_{60}Pt_4$  activado; además ninguno de los átomos de la molécula de fullereno

se desprenden o liberan por lo que sigue siendo un  $C_{60}$  activado..

Además se realizaron los estudios HOMO-LUMO y Densidad de Estados (DOS y PDOS) del clúster de platino  $Pt_4$ , la molécula de fullereno  $C_{60}$  y el sistema  $C_{60}Pt_4$ . Los cálculos de la diferencia de energía HOMO-LUMO o gap ( $\Delta$ ) para el clúster de Platino  $Pt_4$  y la molécula de fullereno  $C_{60}$  mostraron que, para el clúster  $Pt_4$  la diferencia de energía es 0.165 eV y el valor de diferencia de energía para la molécula de fullereno  $C_{60}$  es de 1.658 eV, esto indica que para el clúster de platino es relativamente más fácil perder partículas. Los cálculos DOS y PDOS al analizar la estructura electrónica del clúster de platino  $Pt_4$  y la molécula de fullereno  $C_{60}$ . Los orbitales *d* del clúster  $Pt_4$  representan el papel principal para donar los electrones debido a sus energías de ionización relativamente bajas, lo que conduce a la deslocalización de los orbitales. Para la molécula de carbón  $C_{60}$  los orbitales *p* desempeñan el papel principal para aceptar los electrones debido a sus potenciales de ionización relativamente altos, lo que conduce a la localización de los orbitales. El cálculo de la diferencia de energía HOMO-LUMO o gap ( $\Delta$ ) para el sistema  $C_{60}Pt_4$  muestra los valores de diferencia de energía para el complejo  $C_{60}Pt_4$  es de 0.09 eV esto indica que para el sistema es relativamente más fácil para adsorber partículas al complejo. El análisis de Densidad de Estados (DOS) y Densidad Parcial de Estados (PDOS) es un método eficaz para comprender la interacción entre el clúster  $Pt_4$  y la molécula  $C_{60}$ , del sistema  $C_{60}Pt_4$ . Los orbitales *p* de la molécula  $C_{60}$  desempeñaron el papel principal para aceptar los y los orbitales *d* del clúster  $Pt_4$  representan el papel principal para donar los electrones.

Se realizó el cálculo del rompimiento de la molécula de oxígeno ( $O_2$ ) en diferentes posiciones de un átomo de oxígeno en forma horizontal, vertical y diagonal. Para diferentes interacciones entre el catalizador, soporte catalítico y la molécula de oxígeno, como Pt-O, Pt- $O_2$ ,  $Pt_4-O_2$ ,  $C_{60}Pt_4-O_2$ . En el caso de la interacción Pt-O el cálculo de la optimización geométrica produjo una distancia de equilibrio de 1.96 Å y una energía de equilibrio de -12.52879 eV. Una vez obtenida la optimización se calculó la energía necesaria que se necesita para llevar a cabo el rompimiento de la molécula  $O_2$  a través de la construcción de una curva de potencial. El valor de la energía necesaria para el rompimiento de  $O_2$  en la simulación es de 3.745 eV.

Para la interacción Pt-O<sub>2</sub> el cálculo de la optimización geométrica produjo una distancia de equilibrio de 2.049 Å y una energía de equilibrio de -18.838 eV. Una vez obtenida la optimización se calculó la energía necesaria que se necesita para llevar a cabo el rompimiento de la molécula O<sub>2</sub> a través de la construcción de una curva de potencial. El valor de la energía necesaria para el rompimiento de O<sub>2</sub> en la simulación es de 0.725 eV.

Una vez obtenida la optimización se colocó en diferentes posiciones un átomo de oxígeno en forma horizontal, vertical y diagonal esto permitió observar si se rompe la molécula, además que posición del rompimiento de la molécula primero se lleva a cabo y la energía necesaria para llevar a cabo cada rompimiento de O<sub>2</sub>, la energía para la posición horizontal es de 3.757 eV, para la vertical 3.783 eV y para la diagonal 3.638 eV.

En el caso de la interacción Pt<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> el cálculo de la optimización geométrica produjo una distancia de equilibrio de 2.295 Å y una energía de equilibrio de -49.092 eV. Una vez obtenida la optimización se calculó la energía necesaria que se necesita para llevar a cabo el rompimiento de la molécula O<sub>2</sub> a través de la construcción de una curva de potencial. El valor de la energía necesaria para el rompimiento de O<sub>2</sub> en la simulación es de 0.646 eV.

Una vez obtenida la optimización se colocó en diferentes posiciones un átomo de oxígeno en forma horizontal, vertical y diagonal esto permitió observar si se rompe la molécula, además que posición del rompimiento de la molécula primero se lleva a cabo y la energía necesaria para llevar a cabo cada rompimiento de O<sub>2</sub>, la energía para la posición horizontal es de 3.586 eV, para la vertical 3.668 eV y para la diagonal 3.617 eV.

En el caso de la interacción C<sub>60</sub>Pt<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> el cálculo de la optimización geométrica produjo una distancia de equilibrio de 2.048 Å y una energía de equilibrio de -451.2475 eV. Una vez obtenida la optimización se calculó la energía necesaria que se necesita para llevar a cabo el rompimiento de la molécula O<sub>2</sub> a través de la construcción de una curva de potencial. El valor de la energía necesaria para el rompimiento de O<sub>2</sub> en la simulación es de 0.617 eV.

Una vez obtenida la optimización se colocó en diferentes posiciones un átomo de oxígeno en forma horizontal, vertical y diagonal esto permitió observar si se rompe la molécula, además que posición del rompimiento de la molécula primero se lleva a cabo y la energía necesaria para llevar a cabo cada rompimiento de O<sub>2</sub>, la energía para la posición horizontal es de 2.766



eV, para la vertical 2.798 eV y para la diagonal 2.829 eV.

### 3.5 Conclusiones

De acuerdo al comportamiento, inserción y las curvas de temperaturas a las cuales se llevaron a cabo las dinámicas. La orientación de la cuchilla se insertó pero no logro salir el clúster  $Pt_4$  de la molécula por lo cual no termino de activar el fullereno, en el caso de la orientación del empalme no logra insertarse el clúster  $Pt_4$  en la molécula  $C_{60}$ . La orientación del pentágono logra insertarse el clúster  $Pt_4$  y salir del fullereno por lo que termina el tratamiento de activación de la molécula registrando temperaturas de trabajo en la dinámica entre 11700 K y 1400 K. En el caso de la orientación del hexágono logra insertarse el clúster y salir de la molécula llevando a cabo el tratamiento de activación química del fullereno obteniendo un buen soporte catalítico teniendo temperaturas de trabajo en la dinámica entre 11200 K y 1900 K por lo que estas temperaturas se encuentran en el rango de activación mayor a 800°C, de acuerdo a esto se concluye que la orientación idónea para obtener la inserción de un clúster  $Pt_4$  en una molécula  $C_{60}$  es la del hexágono de esta manera se podrá activar químicamente el fullereno teniendo un buen soporte catalítico. Existe un enlace covalente entre el clúster de platino  $Pt_4$  con la molécula de fullereno  $C_{60}$  su energía de adsorción del sistema es de 76.08 eV por lo que es un complejo  $C_{60}Pt_4$  activado. La energía gap ( $\Delta$ ) del complejo  $C_{60}Pt_4$  es de 0.09 eV por lo que le es fácil aceptar partículas y los orbitales  $d$  del clúster de platino  $Pt_4$  obviamente se mueven hacia el nivel de energía más bajo y la región de energía se superpone bien con la de los orbitales  $p$  de la molécula  $C_{60}$  que mejoran la estabilidad del catalizador de platino. Así que el sistema  $C_{60}Pt_4$  es un soporte catalítico, siendo un carbón activado, además se comporta como un conductor. El soporte catalítico  $C_{60}Pt_4$  rompe a la molécula de oxígeno  $O_2$  en consecuencia se encuentra que  $vrH$  se rompe antes que  $vrH$  y este antes que  $drH$ . Y con energías  $vrH= 2.798$  eV,  $drH= 2.829$  eV,  $hrH= 2.766$  eV, estas corresponden a qué se necesita en promedio casi la misma cantidad de energía para romper la molécula de oxígeno  $O_2$ . El sistema  $C_{60}Pt_4$  tiene un radio de poro 19.549 Å <sup>[85]</sup> este sistema cuenta con mesoporos para proporcionar un área superficial accesible al catalizador y estimular la difusión de especies químicas <sup>[85]</sup>. Sin embargo, el **Carbón activado  $C_{60}$**  tiene un radio de poro 20.633 Å, por lo tanto según la IUPAC es un carbon activado mesoporoso <sup>[85,86]</sup>. El porcentaje de aumento del área del sistema  $C_{60}Pt_4$  respecto a la molécula de fullereno  $C_{60}$  es de un 8%, sin embargo; al calcular el porcentaje de



incremento del área del  $C_{60}$  activado respecto a la molécula  $C_{60}$  es de un 17.35%, por lo tanto encontramos que existe un rango del 9% de crecimiento respecto al área del  $C_{60}$  activado. Si comparamos el radio de poro del sistema  $C_{60}Pt_4$  respecto al  $C_{60}$  activado tenemos que en el caso del  $C_{60}$  activado cuenta con un aumento de porosidad del 5.25%, por lo que encontramos que el  $C_{60}$  activado cuenta con una gran área superficial, buena conductividad eléctrica y es mesoporoso el cual permite un buen flujo de reactantes; por lo tanto es un excelente candidato como soporte catalítico según E. Antolini <sup>[85]</sup> .

## APÉNDICE

El tamaño de poro del sistema  $C_{60}Pt_4$  y  $C_{60}$  activado se calcula graficando el RDF (Función de Distribución Radial) para el fullereno  $C_{60}$  después de la activación, esto se muestra en la Figura A1 y A2. Para calcular el área bajo la curva, se utiliza el software matemático GeoGebra ingresando los valores calculados de  $g(r)$  en función de  $r$  para obtener la siguiente función polinomial para el sistema  $C_{60}Pt_4$  es:

$$f(x) = x^{20} + x^{19} - x^{18} + x^{17} - x^{16} + x^{15} - x^{14} + x^{13} - x^{12} + x^{11} - x^{10} + x^9 \\ - 0.02x^8 + 0.29x^7 - 2.67x^6 + 18.08x^5 - 86.19x^4 + 272.38x^3 \\ - 523.31x^2 + 530.91x - 179.72$$

Y la siguiente función polinomial para el sistema  $C_{60}$  activado es:

$$f(x) = x^{16} - x^{15} + x^{14} - x^{13} + x^{12} - x^{11} + x^{10} - x^9 + x^8 - x^7 + 0.04x^6 - 0.43x^5 \\ + 3.46x^4 - 18.31x^3 + 58.31x^2 - 96.63x + 90.75$$

Los datos para obtener las funciones polinomiales tienen un coeficiente de correlación de 0.996270 y un error de 0.731465. Se obtiene una aproximación al tamaño de los poros a través del radio usando el área del círculo  $A = \pi r^2$  a través de la ecuación  $r = \sqrt{\frac{A}{\pi}}$  y el diámetro  $d = 2r$ .

El área bajo la curva del sistema  $C_{60}Pt_4$  cuenta con la función de polinomio de grado 20 es  $A = 1200.68 \text{ \AA}^2$ . Entonces, el tamaño de los poros es  $r = 19.546 \text{ \AA}$  implica un diámetro de poro  $d = 39.099 \text{ \AA}$ . Para el caso del  $C_{60}$  activado el área bajo la curva cuenta con la función de polinomio de grado 16 es  $A = 1337.5 \text{ \AA}^2$ . Entonces, el tamaño de los poros es  $r = 20.633 \text{ \AA}$  implica un diámetro de poro  $d = 41.266 \text{ \AA}$ .

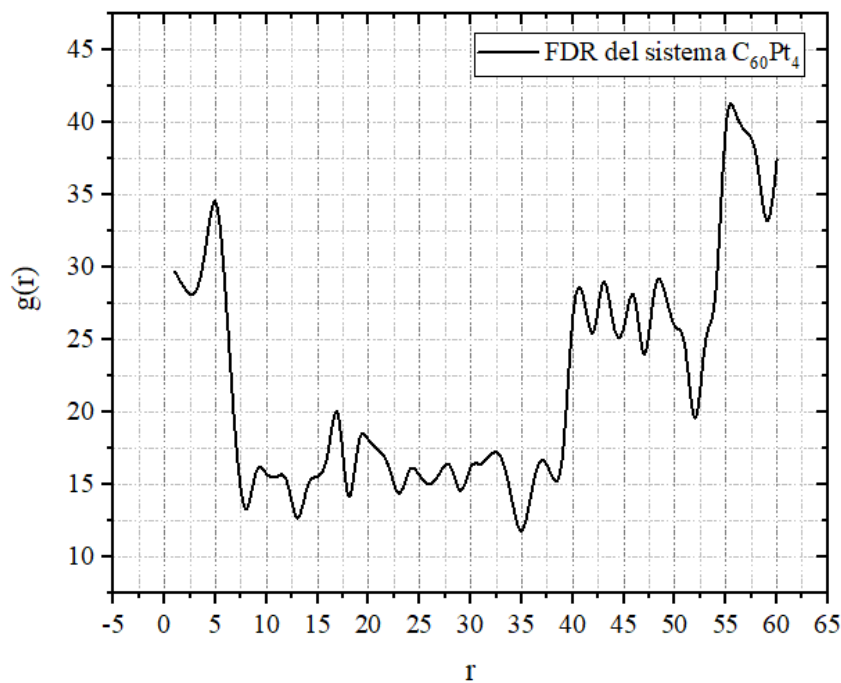


Figura A1. Área bajo la curva de la Función de Distribución Radial del sistema  $C_{60}Pt_4$

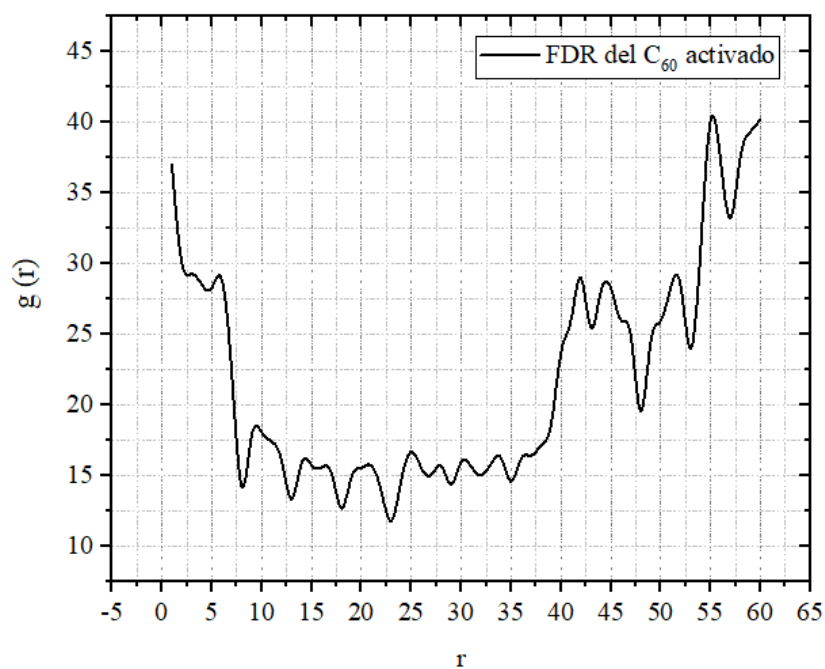
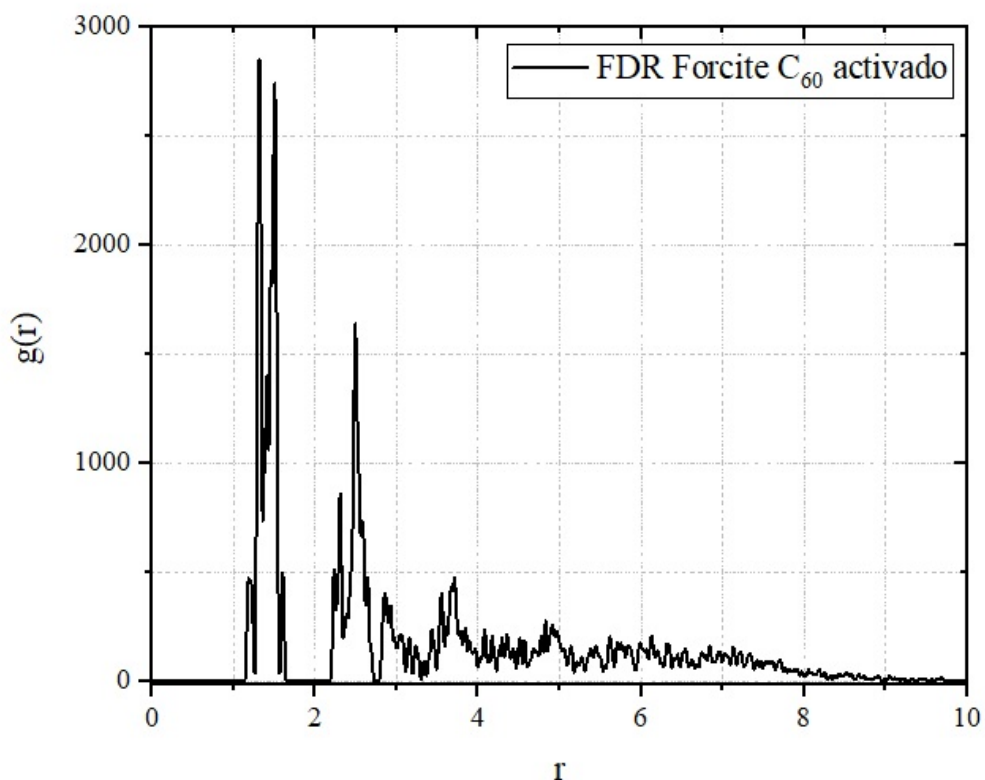


Figura A2. Área bajo la curva de la Función de Distribución Radial del  $C_{60}$  activado



Se llevó a cabo la siguiente metodología para comparar los resultados del tamaño de poro del  $C_{60}$  activado obtenido de forma manual. Se realizó en el módulo Amorphous Cell Tools un cristal cúbico con una longitud de  $66.9 \times 66.9 \times 66.9 \text{ \AA}$  con una densidad de  $0.004 \text{ g/cm}^3$  y a una temperatura de  $298\text{K}$  donde se metió el sistema  $C_{60}$  activado, a partir de eso se realizó un análisis con Forcite para obtener la Función de Distribución Radial la cual se muestra en la Figura A3.



Para calcular el área bajo la curva, se utiliza el software matemático Origin ingresando los valores calculados de  $g(r)$  en función de  $r$  para obtener la siguiente área de  $1518.715 \text{ \AA}^2$ ,

Se obtiene una aproximación al tamaño de los poros a través del radio usando el área del círculo  $A = \pi r^2$  a través de la ecuación  $r = \sqrt{\frac{A}{\pi}}$  y el diámetro  $d = 2r$ .

El área bajo la curva del sistema  $C_{60}$  activado es  $A = 1518.715 \text{ \AA}^2$ . Entonces, el tamaño de los poros es  $r = 21.98 \text{ \AA}$  implica un diámetro de poro  $d = 43.96 \text{ \AA}$ .



Este valor de tamaño de poro para el C<sub>60</sub> activado corresponde a un tamaño mesoporoso de un soporte catalítico para proporcionar un área superficial accesible al catalizador y para estimular la difusión de especies químicas.

## 4. REFERENCIAS

- [1] E. Hermosillo, *Inst. Tecnológico Toluca*, 2016, **1**, 1–106.
- [2] C. Zheng, F. Geng and Z. Rao, *Comput. Mater. Sci.*, 2017, **132**, 55–61.
- [3] A. Abdolmaleki, K. Eskandari and M. R. Molavian, *Polymer (Guildf.)*, 2016, **87**, 181–193.
- [4] C. C. Tai, C. L. Chen and C. W. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 3981–3986.
- [5] Z. Rao, C. Zheng and F. Geng, *Comput. Mater. Sci.*, 2018, **142**, 122–128.
- [6] E. C. R. Carrillo, L. Tovar, L. González, *Univ. Autónoma Nuevo León*, 2014, **17**, 6–11.
- [7] A. B. A. Jiménez, T. Morantes, Y. Puerta, *Ing. Investig. y Tecnol.*, 2016, **17**, 99–107.
- [8] D. J. Kim, C. H. Park and S. Y. Nam, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, **41**, 7641–7648.
- [9] G. Bahlakeh and M. Nikazar, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 12714–12724.
- [10] H. Sun, M. Yu, X. Zhao and S. Almheiri, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, **41**, 7614–7621.
- [11] H. corti. G abuin, M.C. fuentes, *INTI Procesos Superf. Gerenc. Química, Cent. Atómico Constituyentes (CAC)-CNEA, Dep. Física Mater. Condens.*, 2012, **1**, 24–25.
- [12] Z. Liu, J. Chen, S. Chen, L. Huang and Z. Shao, *IFAC-PapersOnLine*, 2017, **50**, 4751–4756.
- [13] C. M. B. Hoyos, A. Restrepo, *Univ. Nac. Colomb. Esc. Procesos y Energía*, 1985, **20**, 41–46.
- [14] M. Inoue, S. Akamaru, A. Taguchi and T. Abe, *Vacuum*, 2008, **83**, 658–663.
- [15] N. Ramírez, *Cent. Nac. Investig. y Desarro. Tecnológico*, 2004, **1**, 1–112.
- [16] W. Krewitt and S. Schmid, *Inst. Tech. Thermodyn. Syst. Anal. Technol. Assess.*, 2005, **1**, 1–113.
- [17] F. Barreras and A. Lozano, *Año Int. la energía Sosten. para todos.*, 2012, **1**, 6.
- [18] S. Litster and G. McLean, *J. Power Sources*, 2004, **130**, 61–76.
- [19] L. Giorgi and F. Leccese, *Open Fuel Cells J.*, 2013, **6**, 1–20.
- [20] U. de Sevilla, *Aula.Aguapedia.Org*, 2002, **1**, 1–89.
- [21] A. A. Fúquene, *Educ. Quim.*, 2015, **26**, 233–241.
- [22] G. A. D. Finol, E. Choren, A. Arteaga, J. Sánchez, *Rev. Técnica Ing. Univ. del Zulia*,

- 1992, **15**, 101–108.
- [23] E. Choren, *Univ. Buenos Aires*, 1985, **1**, 1–114.
- [24] D. Griggs and S. A. Griggs, *Learn. Styles Nurs. Prof.*, 1998, 3–8.
- [25] J. F. Shackelford, *Pearson Prentice Hall*, 2007, **6**, 1–838.
- [26] L. Cindrella, A. M. Kannan, J. F. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C. W. Lin and J. Wertz, *J. Power Sources*, 2009, **194**, 146–160.
- [27] X. Yu and S. Ye, *J. Power Sources*, 2007, **172**, 133–144.
- [28] S. C. Hall, V. Subramanian, G. Teeter and B. Rambabu, *Solid State Ionics*, 2004, **175**, 809–813.
- [29] W. Zhao, L. Yang, L. Wang, W. Zuo, S. Yuan, J. Yu, Q. Yu, X. Hu, S. Wang, N. Liu, H. Zhang and Y. Wei, *Int. J. Clin. Exp. Med.*, 2014, **7**, 5469–5476.
- [30] G. S. Chai, S. B. Yoon, J. Yu, J. Choi and Y. Sung, *Dep. Chem. Hannam Univ. Daejeon, Repub. Korea*, 2004, **108**, 7074–7079.
- [31] J. S. Z. Benabithe, D. Rodríguez, E. Castiblanco, F. Janna, C. Giraldo, *Dyna*, 2005, **147**, 47–56.
- [32] W. Arias, *Univ. Nac. Autónoma México*, 2010, **1**, 1–51.
- [33] R. Camacho, *Univ. Autónoma San Luis Potosí*, 2015, **1**, 1–88.
- [34] R. A. Hernández, *Univ. Autónoma Nuevo León*, 2012, **1**, 1–110.
- [35] Y. A. Cengel, *Univ. Nevada, Reno*, 1996, **18**, 1419–1422.
- [36] R. Terres, *Univ. Nac. Ingeniería*, 2012, **1**, 1–94.
- [37] J. A. A. Castañeda and M. H. Rivera, *Ingenierías*, 2013, **16**, 9–18.
- [38] E. Blanquel, *Inst. Politécnico Nac.*, 2012, **1**, 1–92.
- [39] J. A. G. Chapela, S. Casas, *Mol. Phys.*, 1984, **53**, 139–159.
- [40] H. Soto, *Univ. Nac. Colomb.*, 2015, **1**, 1–60.
- [41] J. Alejandro, J. W. Emsley, D. J. Tildesley and P. Carlson, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 7027–7036.
- [42] M. P. Allen, N. Attig, K. Binder, H. Grubm and K. K. Eds, *Comput. Soft Matter From Synth. Polym. to Proteins*, 2004, **23**, 1–28.
- [43] A. Sierraalta, O. Lisboa and L. Rodriguez, *J. Mol. Struct. Theochem*, 2005, **729**, 91–97.
- [44] H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.*, 1982, **3**, 214–218.

- [45] J. Baker, D. Kinghorn and P. Pulay, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 4986–4991.
- [46] G. Fogarasi, X. Zhou, P. W. Taylor and P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 8191–8201.
- [47] M. E. J. Perdew, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **77**, 3865–3868.
- [48] C. Lee, C. Hill and N. Carolina, *Phys. Rev.*, 1988, **37**, 785–788.
- [49] B. Hammer, L. B. Hansen and J. K. No, *J. Chem. Phys.*, 1999, **59**, 1–9.
- [50] A. D. Boese and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 5497–5503.
- [51] D. T. Atoms, M. R. G. Parr and W. Yang, *Journal. Quantum Chem.*, 1993, **47**, 10101.
- [52] R. G. Parr, L. V. Szentpály and S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1922–1924.
- [53] B. S. Kulkarni, A. Tanwar and S. Pal, *J. Chem. Sci.*, 2007, **119**, 489–499.
- [54] L. G. Calvo, *Rev. la Soc. Química del Perú*, 2015, **81**, 14–23.
- [55] K. Fukui, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1982, **21**, 155–173.
- [56] P. Pérez, L. R. Domingo, A. Aizman and R. Contreras, 2007, **19**, 139–201.
- [57] L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Pérez and R. Contreras, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 4417–4423.
- [58] R. G. Parr, *J. Chem. Inf. Model.*, 2013, **53**, 1689–1699.
- [59] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy and W. E. Palke, *J. Chem. Phys.*, 2003, **68**, 3801–3807.
- [60] R. G. Parr and R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 7512–7516.
- [61] P. Geerlings, F. De Proft and W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 1793–1874.
- [62] A. T. Maynard, M. Huang, W. G. Rice and D. G. Covell, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2002, **95**, 11578–11583.
- [63] P. W. Ayers and R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 2010–2018.
- [64] J. I. Martínez-Araya, G. Salgado-Morán and D. Glossman-Mitnik, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 6339–6351.
- [65] J. L. Moncada and G. S. Morán, *Quim. Nova*, 2008, **31**, 1255–1258.
- [66] D. Glossman-Mitnik, *Procedia Comput. Sci.*, 2013, **18**, 816–825.
- [67] R. A. P. Ribeiro and S. R. De Lázaro, *Quim. Nova*, 2014, **37**, 1165–1170.
- [68] B. Delley, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 7756–7764.
- [69] B. Delley, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 508–517.
- [70] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.

- [71] F. Hassani and H. Tavakol, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2014, **196**, 624–630.
- [72] D. S. Sabirov, S. L. Khursan and R. G. Bulgakov, *Russ. Chem. Bull.*, 2008, **57**, 2520–2525.
- [73] A. Dawid, K. Górny and Z. Gburski, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2015, **136**, 1993–1997.
- [74] S. Peng and X. J. Li, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2009, **73**, 67–71.
- [75] R. Vargas, J. Garza and A. Cedillo, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 8880–8892.
- [76] L. A. Desales Guzmán, J. H. Pacheco Sánchez, G. García Rosales and F. J. Isidro Ortega, *Rev. Mex. Fis.*, 2018, **64**, 634–641.
- [77] B. Huron, J. P. Malrieu and P. Rancurel, *J. Chem. Phys.*, 1973, **5745**, 5745–5759.
- [78] H. O. Pierson, *Handb. Carbon, Graph. Diamonds Fullerenes*, 2014, 356–373.
- [79] V. Kumar and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **77**, 1–10.
- [80] Q. Qi, H. Liu, W. Feng, H. Tian, H. Xu and X. Huang, *Comput. Mater. Sci.*, 2015, **96**, 268–276.
- [81] J. H. Pacheco-Sánchez, *Am. J. Biomed. Sci. Res.*, 2019, **2**, 98–102.
- [82] X. Chen, J. Chang and Q. Ke, *Carbon N. Y.*, 2018, **126**, 53–57.
- [83] P. J. F. Harris, Z. Liu and K. Suenaga, *Condens. Matter*, 2008, 1–12.
- [84] P. J. F. Harris, *J. Mater. Sci.*, 2013, **48**, 565–577.
- [85] E. Antolini, *Appl. Catal. B Environ.*, 2009, **88**, 1–24.
- [86] E. Antolini, J. R. C. Salgado, M. J. Giz and E. R. Gonzalez, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2005, **30**, 1213–1220.
- [87] T. Yumura, T. Awano, H. Kobayashi and T. Yamabe, *Molecules*, 2012, **17**, 7941–7960.
- [88] K.P Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, 1385.
- [89] Y. Luo, A. Ti and V. Al, 65–98.
- [90] W. R. A. Grisales, *Univ. Tecnol. Pereira*, 2016, **1**, 31–48.
- [91] S. Acevedo, *Univ. Nac. Colomb.*, 2014, **1**, 129.
- [92] V. Ospina, R. Buitrago and D. López, *Redalyc*, 2014, **17**, 75–84.
- [93] J. Barquero, *Carbón activado*, 2006, vol. 29.



