

## Introducción

El platino es ampliamente conocido por su alta actividad catalítica en reacciones de interés tecnológico y científico como HER, OER, water splitting, water-gas shift, entre otras. Sin embargo, se trata de un material precioso y sumamente caro, por lo cual es imperante reducir su utilización. Una de las maneras de lograrlo es mediante la síntesis de nuevos compuestos con bajas proporciones de Pt que mantengan las características deseables del mismo. En este sentido, los nanotubos de carbono (CNTs) han mostrado interesantes y únicas propiedades físicas y químicas (estructura tubular, alta estabilidad química, baja resistividad, alta conductividad térmica y eléctrica, y una enorme área superficial) que les permiten ser considerados excelentes materiales de electrodo, tanto individualmente como modificados con otro tipo de átomos, moléculas o iones conformando nuevos compuestos híbridos. Aunque la modificación de CNTs con Pt ha sido estudiada en diversos trabajos teóricos, ninguno presenta un análisis de la inserción gradual y sistemática de pocos átomos de platino sobre el nanotubo.

## Metodología

En el presente trabajo fueron utilizados métodos computacionales *ab-initio* para modelar la adsorción de átomos, dímeros y trímeros de Pt sobre la superficie externa de nanotubos de carbono de quiralidad (5,5) (*armchair*), con el objeto de estudiar la estabilidad energética, geometría y magnetización total de estos sistemas híbridos. Los cálculos, basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT), fueron llevados a cabo utilizando el método de onda plana provisto por el código VASP, y considerando los siguientes parámetros de corrida:

- Energía de corte de 500 eV
- Malla de puntos *k* de 1x1x3
- Pseudopotenciales GGA/PBE
- Polarización de espín
- Corrección de fuerzas de Van der Waals (DFT-D3)

Las estabildades de las estructuras propuestas fueron analizadas a través de las energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) de átomos ó clústeres relajados de átomos de Pt ( $Pt_n$ ,  $n=1,2,3$ ) sobre la superficie externa del CNT, expresadas por átomo de platino, definida según la ecuación:

$$E_{ads} = \frac{E_{CNT+Pt_n} - E_{CNT} - E_{Pt_n}}{n}$$

Las inserciones de los átomos de platino fueron consideradas en posiciones de alta simetría de la superficie del nanotubo de carbono: *Bridge horizontal (Bh)*, *Bridge diagonal (Bd)*, *Top (Tp)*, *Hollow (Hw)* y *quasiTop (qTp)*, listadas e ilustradas en la Fig. 1.

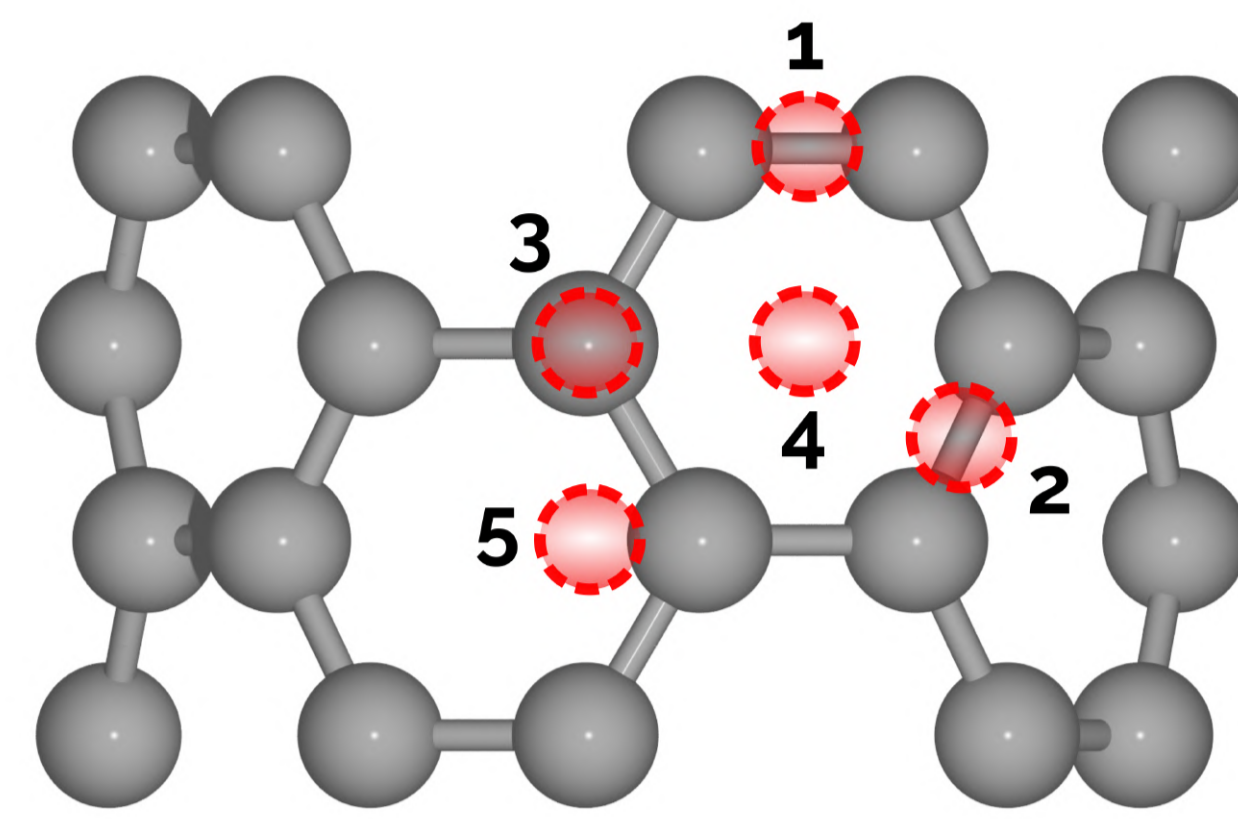


Fig. 1: Sitios de inserción de Pt. Referencias: 1) Bh, 2) Bd, 3) Tp, 4) Hw, 5) qTp.

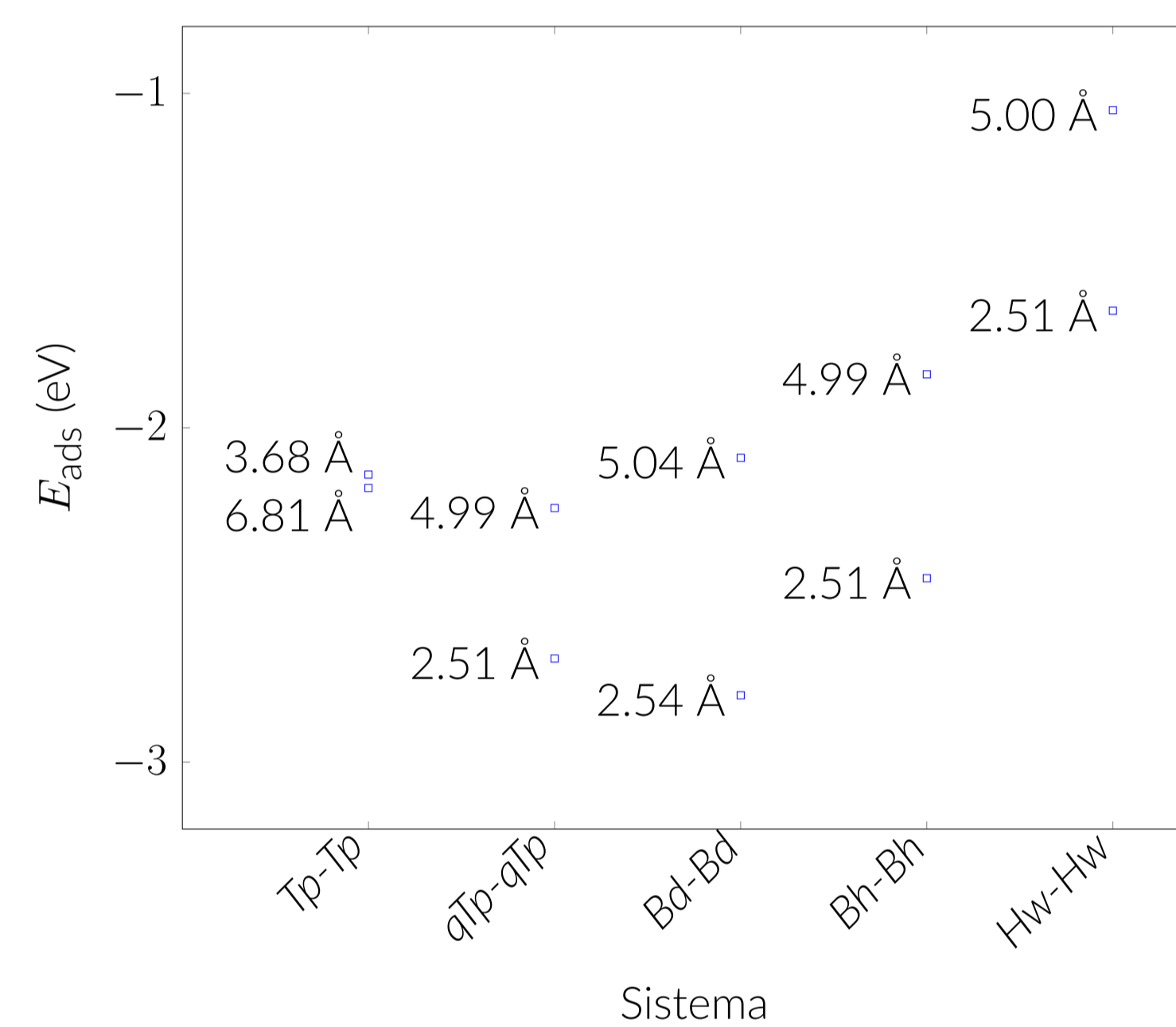


Fig. 2: Energías de adsorción y distancias Pt-Pt (junto a cada punto) de sistemas CNT+Pt<sub>2</sub>.

## Resultados

### Sistemas CNT+Pt

En la **Tabla 1** se presentan en detalle los resultados obtenidos para sistemas CNT+Pt. La adsorción de un átomo de platino resultó energéticamente favorable en todos los casos analizados, y ninguno de ellos presentó magnetización total. El átomo metálico se ubicó a distancias comprendidas entre 2.0 y 2.8 Å con respecto a los carbonos de la superficie, coordinando de diferentes maneras en cada sistema. No se observó una relación directa entre el número de coordinación del Pt y la energética de adsorción.

### Sistemas CNT+Pt<sub>2</sub>

Con el objeto de analizar la inserción de un átomo adicional de Pt sobre sistemas CNT+Pt, fueron estudiados múltiples sistemas CNT+Pt<sub>2</sub> con átomos de Pt insertos en posiciones de alta simetría del CNT y ubicados a diferentes distancias relativas. La gráfica de la **Fig. 2** resume los resultados obtenidos en este análisis. Se observa una energética de formación más favorable para aquellos sistemas en donde los átomos de Pt forman dímeros, ubicados a una distancia de 2.5 Å sobre el nanotubo.

Adicionalmente, en la **Tabla 2** se muestran los resultados obtenidos para sistemas híbridos CNT+Pt<sub>2</sub> de mayor interés. Los dímeros Pt<sub>2</sub> presentaron distancias de enlace Pt-Pt comprendidas entre las distancias correspondientes al dímico Pt<sub>2</sub> aislado (2.32 Å, optimizado) y la de Pt en su forma cristalina FCC (2.77 Å, experimental).

### Sistemas CNT+Pt<sub>3</sub>

Los resultados obtenidos para estos modelos se presentan en la **Tabla 3**. Dentro de estos sistemas fue analizada la adsorción de dos tipos de clústeres de Pt: triangulares y lineales. Ambos casos devolvieron energéticas de adsorción favorables. Los triangulares presentaron una magnetización total significativa entre 1,14 μB y 1,40 μB, mientras que los clústeres lineales mostraron magnetización nula. Las distancias Pt-Pt observadas resultaron menores a las correspondientes a Pt cristalino, pero mayores a las obtenidas de la optimización de los trímeros triangulares (2.5 Å) y lineales (2.3 Å).

## Conclusiones

- La adsorción de átomos, dímeros y trímeros de Pt sobre la superficie del CNT (5,5) es energéticamente favorable en todos los casos analizados.
- Se produce una respuesta magnética en función de la geometría de los Pt adsorbidos, de magnitud considerable en algunos de estos sistemas.
- La aglomeración de átomos de Pt se ve favorecida frente a su dispersión sobre la superficie carbonosa.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la adsorción de Pt sobre CNT es factible y genera estructuras interesantes para un posterior análisis de la reactividad química de estos sistemas híbridos en reacciones de interés tanto académico como tecnológico.

## CNT+Pt

Tabla 1

Sistema	$E_{ads}$ (eV)	mag ( $\mu_B$ )	Configuraciones
Bd	-2.29	0.00	
Bh	-2.16	0.00	
Hw	-1.15	0.00	
Tp	-1.74	0.00	

## CNT+Pt<sub>2</sub>

Tabla 2

Sistema	$E_{ads}$ (eV)	mag ( $\mu_B$ )	Configuraciones
Bd-Bd horiz	-0.84	0.21	
Bd-Bd diag	-0.74	0.00	
Bd-Bd down	-1.00	0.00	
Tp-Tp down	-0.89	0.00	
Bh-Bh down	-0.65	1.02	
Hw-Hw down	+0.14	1.21	

## CNT+Pt<sub>3</sub>

Tabla 3

Sistema	$E_{ads}$ (eV)	mag ( $\mu_B$ )	Configuraciones
Tp-Tp-Tp	-0.43	1.40	
Tp-Tp-Bh	-0.49	1.30	
qTp-qTp-out <sup>h</sup>	-0.76	1.33	
qTp-qTp-out <sup>v</sup>	-0.79	1.33	
Bd-Bd-out	-0.82	1.14	
lin diag	-0.59	0.00	
lin vert	-0.76	0.01	