

TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD APLICADA AL ESTUDIO LA ADSORCIÓN Y OXIDACIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO EN LA NANOALEACION PLATINO/IRIDIO

Daniel Córdoba, Graciela B. Díaz, María B. López

Centro de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (CIFTA), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca, Av. Belgrano 300, 4700, Catamarca, Argentina, daniel-cr@outlook.com

Palabras claves: clúster bimetalico, DFT, adsorción, oxidación CO.

Resumen. En este trabajo se presenta un estudio usando técnicas de cálculos basadas en la Teoría del Funcional de la Densidad del sistema bimetalico Platino/Iridio en forma de nanoaleación libre y soportada en una lámina de grafeno y la reactividad química del sistema frente a la adsorción de monóxido de carbono (CO) y su mecanismo de oxidación.

Los cálculos fueron realizados usando el funcional híbrido B3PW91 según el formalismo del programan Gaussian09 y los electrones de los átomos metálicos fueron considerados por pseudopotenciales LANL2DZ y para los átomos de carbono, oxígeno e hidrógeno se usaron las bases 6-31G (d).

El análisis energético de las poblaciones electrónicas y de la transferencia de carga adsorbato-sustrato junto a indicadores de reactividad química permiten concluir que la molécula de CO se adsorbe más débilmente en el sistema Pt₅Ir-grafeno que sobre la nanoaleación Pt₅Ir libre, debido a que el grafeno provoca una modificación en las propiedades electrónicas de los catalizadores, generando alteraciones en la selectividad y promoviendo un mayor debilitamiento en la energía de adsorción de CO lo que favorecerá el mecanismo de oxidación.

1 INTRODUCCIÓN

La presencia del monóxido de carbono (CO) en el ánodo de una celda de combustible tipo PEM (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) constituye un inconveniente en el desarrollo y posterior funcionamiento del dispositivo debido a la rápida pérdida de actividad del catalizador, generalmente platino, debido a su fuerte adsorción sobre la superficie, lo que inhabilita los sitios activos ocasionando un descenso de la eficiencia catalítica (Zhao, et al., 2007). Para lo cual se ha propuesto el uso de electrodos bimetálicos para mejorar la actividad catalítica respecto al platino puro del tipo Pt-M (M=Co, Cu, Pd, etc.) (Min, et al., 2000; Sebetci, 2012; Oezaslan, et al., 2014, Davis, et al., 2014).

Hay dos posibles explicaciones para el hecho de que un metal en la aleación pueda aumentar la tolerancia de CO. Uno de ellos es el efecto del ligando, donde la aleación puede cambiar las propiedades electrónicas de los átomos de Pt en la superficie (Liu and Nørskov, 2001). La otra es el efecto bifuncional, el metal de aleación puede ser mejor que Pt en disociar agua y proporcionar los grupos OH para reaccionar con el CO, disminuyendo su contaminación (Liu, et al., 2003).

Otra estrategia para potenciar su capacidad catalítica es aumentar el área activa del catalizador que se utiliza en la superficie del electrodo. Una forma de lograr esto es mediante el uso de soportes de carbono, en particular los nanoestructurados, tales como nanotubos de carbono y en gran medida Grafeno, que no sólo proporcionan una alta dispersión de nanopartículas de Pt y su aleaciones, sino también facilitan la transferencia de electrones, promoviendo un mejor rendimiento del catalizador (Ramos Sánchez, et al., 2013; Yuan, et al., 2013; Yoo, et al., 2011; Seselj, et al., 2015).

Se han establecido dos mecanismos en la oxidación de CO: Eley-Rideal (ER) Langmuir-Hinshelwood (LH). En el mecanismo de ER, el oxígeno se activa por la transferencia de carga con el sustrato formando un intermediario del producto cuando una molécula de CO libre se acerca. En el mecanismo de LH, el CO y el oxígeno se encuentran pre-adsorbidos antes de reaccionar.

En el presente trabajo, mediante cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, Density Functional Theory), presentamos las propiedades estructurales, electrónicas y reactividad química de las nanoaleaciones binarias Pt_nX_m (X=Ir, n+m=6), libres y soportadas en grafeno, determinando la energía de adsorción de CO y su oxidación a dióxido de carbono (CO₂) como una reacción clave en ánodos de celdas de combustible de baja temperatura.

2 METODOLOGIA

2.1 Antecedentes Teóricos

La teoría funcional de la densidad se ha aplicado con éxito para estudiar las estructuras electrónicas de una amplia variedad de sistemas químicos, en donde la energía puede ser expresada en términos del número de electrones N y el potencial externo v , lo que proporciona una serie de expresiones matemáticas que forman un conjunto de cantidades globales y locales que permiten cuantificar el concepto de reactividad (Geerlings, et al., 2003), Los indicadores de reactividad globales constituyen herramientas muy útiles para comprender la reactividad de moléculas, clúster, fragmentos y sólidos en su estado fundamental, mientras los indicadores locales, explican la selectividad de un sistema a interactuar con otro.

Según los teoremas de Hohenberg y el Kohn (HK) (Hohenberg and Kohn, 1964), el

funcional de la energía del estado fundamental de un sistema N-electrónico con densidad $\rho(r)$ en un potencial externo v , está dada por:

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r) dr \quad (1)$$

Donde $F[\rho(r)]$ es llamado el funcional HK universal que contiene la contribución de la energía cinética (T) y la interacción electrón- electrón (Vee) del sistema. La minimización del funcional de la energía de la ecuación (1) usando el método de multiplicadores de Lagrange, conduce a la ecuación de Euler-Lagrange

$$\mu = [\delta E/\delta \rho]_v = v(r) + \delta F[\rho(r)]/\delta \rho(r) \quad (2)$$

Donde la constante μ se identifica como el potencial químico electrónico (Parr and Yang, 1989), y desde un punto de vista matemático, su valor depende de un valor N. Teniendo en cuenta que E es únicamente función de N y v , se puede reescribir la ecuación (2) según:

$$\mu = [\delta E/\delta N]_v \quad (3)$$

Dentro de la aproximación de diferencias finitas la ecuación (3) se puede escribir en términos del potencial de ionización IP, y la afinidad electrónica EA. De esta manera, el potencial químico se puede asociar con el negativo de la electronegatividad Mulliken (Parr et al., 1978), como:

$$\mu \approx -(IP + EA)/2 = -x \quad (4)$$

El potencial químico se puede considerar como una función de N y v , y describir un cambio en el sistema de $[N, v] \rightarrow [N+dN, v+\delta v]$ de acuerdo con:

$$d\mu = \eta dN + \int \delta v(r) f(r) dr \quad (5)$$

Esta consideración conduce a la definición de otro índice utilizado para estudiar la reactividad química la dureza, que es una propiedad global del sistema y mide la resistencia impuesta por este al cambio en su distribución electrónica. Parr y Pearson (Parr y Pearson, 1983) han definido la dureza como:

$$\eta = \frac{1}{2}(\partial^2 E/\partial N^2)_v \quad (6)$$

La dureza química es una propiedad global del sistema y mide la resistencia impuesta por este al cambio en su distribución electrónica. Utilizando la aproximación de diferencia finita tenemos que:

$$\eta \approx IP - EA \quad (7)$$

En aplicaciones numéricas, μ y η se calculan a través de aproximaciones de las ecuaciones (3) y (6), en base a la aproximación de diferencia finita y teorema de Koopmans (Pearson R.G, 1973),

$$\mu \approx -\frac{1}{2}(IP + EA) \approx \frac{1}{2}(\varepsilon_L + \varepsilon_H) \quad (8)$$

y

$$\eta \approx \frac{1}{2}(IP - EA) \approx \frac{1}{2}(\varepsilon_L - \varepsilon_H) \quad (9)$$

IP es el potencial de ionización, EA es la afinidad electrónica, ε_L y ε_H son las energías del orbital molecular ocupado (HOMO) y el más bajo orbital molecular desocupado (LUMO), respectivamente.

Supongamos un sistema electrofilico definido por μ y η que está inmerso en un mar de electrones con potencial químico igual a cero. El cambio de energía del sistema hasta segundo

orden con potencial externo constante, esta dado por:

$$\Delta E = \mu\Delta N + \frac{1}{2}\eta(\Delta N)^2 \quad (10)$$

Si $\Delta E/\Delta N = 0$ entonces se obtiene que la cantidad máxima de electrones que puede recibir el sistema:

$$\Delta N_{max} = -\frac{\mu}{\eta} \quad (11)$$

Introduciendo la ecuación (11) en la ecuación (10) se encuentra el índice de electrofilicidad es:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (12)$$

El índice de electrofilicidad es entonces una medida de la estabilización energética del sistema cuando se satura de electrones que provienen del medio externo, permitiendo una clasificación cuantitativa del carácter electrófilo global de una molécula dentro de una escala relativa.

2.2 Método computacional

Todos los cálculos se realizaron en base a la Teoría del Funcional de la Densidad según el código del programa Gaussian09 (Gaussian 09, 2009). Se adoptó el funcional Becke-3 para el intercambio y Perdew-Wang 91 para la correlación (B3PW91) (Becke, 1993), el potencial de core efectivo LANL2DZ para los átomos metálicos (Chiodo, et al., 2006) y el conjunto de bases 6-31G (d) para los átomos de carbono, oxígeno e hidrógeno.

Las nanoaleaciones se obtuvieron por el dopado del nanocluster Pt₆, adoptado del trabajo de Heredia y colaboradores (Heredia, et al., 2012), mediante sustitución de un átomo de platino por átomos de iridio. Se realizaron todas las combinaciones posibles (seis en total) para la estabilidad de la estructura mínima se siguió el criterio de tener frecuencias de vibración no-negativas al mismo nivel de teoría, además se ha considerado diferentes estados electrónicos, es decir, diferentes multiplicidades en las optimizaciones.

Para la adsorción de una molécula de monóxido de carbono se selecciono a la aleación Pt₅Ir que presenta el mayor índice de electrofilicidad. Además, a los efectos de realizar un análisis comparativo también se adsorbió la molécula de CO sobre platino puro.

Para el soporte de grafeno se utilizó una hoja tipo hidrocarburo coroneno constituida por 24 átomos de carbono al que se ha saturado con 12 átomos de hidrógeno respondiendo a la necesidad de evitar los efectos de borde al momento de analizar la adsorción, en consecuencia, las aleaciones son depositadas en el centro de la lámina.

La energía de adsorción de CO se calculó sobre las nanoaleaciones libres y soportadas de acuerdo a las ecuaciones (13) y (14).

$$E_{ads} = E_{Pt_5Ir-CO} - E_{Pt_5Ir} - E_{CO} \quad (13)$$

$$E_{ads} = E_{grafenoPt_5Ir-CO} - E_{grafeno} - E_{CO} \quad (14)$$

Donde, en la ecuación (13):

E_{Pt_5Ir-CO} es la energía total del catalizador con CO adsorbido.

E_{Pt_5Ir} es la energía total del catalizador.

E_{CO} es la energía total de la molécula de CO.

En la ecuación (14):

$E_{grafenoPt_5Ir-CO}$ es la energía del catalizador soportado sobre la lámina de grafeno con CO adsorbido.

$E_{grafeno}$ es la energía del catalizador soportado sobre la lámina de grafeno.

Para la caracterización de las reactividades de los sistemas en estudio se ha utilizado indicadores globales y locales de reactividad tales como el potencial químico (μ), la dureza química (η), y el índice de electrofilicidad (ω).

Para la obtención de la estructura del estado de transición (TS) de reactivo a productos se realizó el cálculo con el método de tránsito cuadrático sincronizado (QST2), realizando el cálculo de frecuencias, bajo el mismo formalismo, para obtener la frecuencia negativa (imaginaria) característica de la vibración del TS, donde el desplazamiento de vectores de los modos de vibración imaginarios se utilizaron luego para identificar la formación de enlaces o ruptura en los estados de transición (Hou and Wang, 2005).

Por otra parte, los estados de transición se comprobaron mediante intrínseca coordenada de reacción (IRC) demostrando que conectaran dos mínimos permitiendo elucidar el mecanismo de reacción (González and Schlegel, 1989).

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis estructural

Los isómeros de las estructuras Pt_nIr_m ($n+m=6$), energéticamente favorables, están representadas en la figura 1. Solamente se reportan las multiplicidades que minimizan la energía total del sistema. Se observa que en todos los casos que las estructuras son tridimensionales (3D), y conservan el mismo grupo de simetría que el Pt_6 , el $C1$.

Un análisis de la variación de las distancias interatómicas promedio en función al agregado de átomos de iridio se muestra en las figura 2, se puede observar que el dopado disminuye la distancia interatómica Pt-Pt hasta llegar a la estructura Pt_3Ir_3 , en la estructura Pt_2Ir_4 los átomos de iridio se agrupan produciendo una segregación y por lo tanto no se observa un enlace Pt-Pt, y es donde aumentan las distancias Ir-Ir hasta Ir_6 , en tanto que las distancias Pt-Ir aumentan hasta llegar a un valor máximo en la estructura $PtIr_5$.

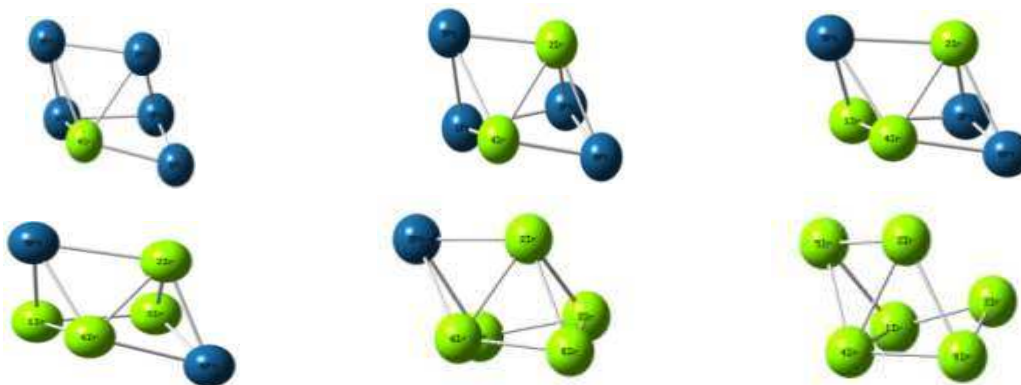


Figura 1: Estructuras energéticamente más estables del sistema Pt_nIr_m ($n+m=6$) Pt (azul) Iridio (verde).

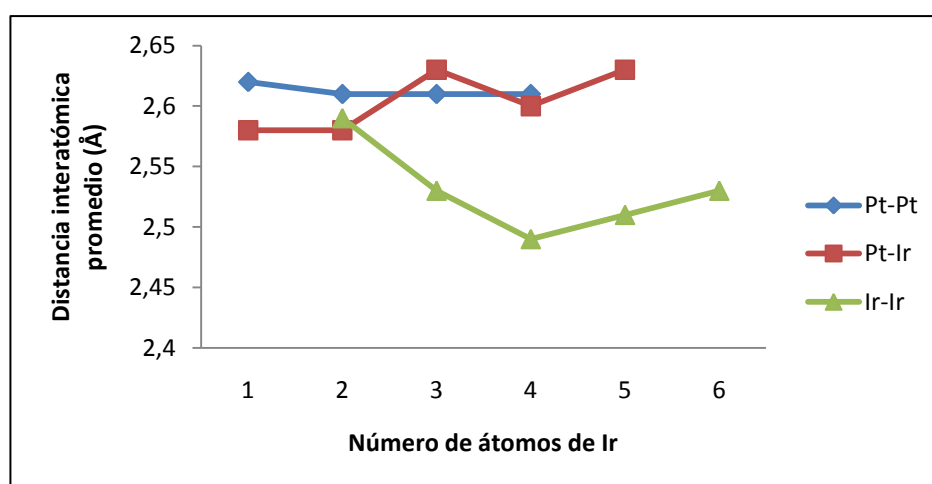


Figura 2: Distancias promedio en la aleación Pt_nIr_m en función del agregado de átomos de iridio

3.2 Propiedades electrónicas

Una de las propiedades electrónicas más importantes de los sistemas en estudio es la energía de los orbitales HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), puesto que son sumamente susceptibles a cambios inducidos por transferencia de cargas. El agregado de impurezas provocará un cambio en las propiedades electrónicas del sistema que puede ser analizado por medio de los orbitales de fronteras y el gap de energía entre ambos niveles. La Tabla 1 muestra que el sistema que presenta mayor gap es Ir_6 y le siguen Pt_3Ir_3 y Pt_2Ir_4 . Los sistemas que presentan menor gap y consecuentemente serán los más reactivos son $PtIr_5$ y Pt_5Ir .

Sistema	E_H (eV)	E_L (eV)	ΔE (eV)
Pt_6	-5,52	-4,11	1,41
Pt_5Ir	-5,56	-4,12	1,44
Pt_4Ir_2	-5,55	-4,00	1,55
Pt_3Ir_3	-5,61	-4,01	1,60
Pt_2Ir_4	-5,46	-3,87	1,59
$PtIr_5$	-5,32	-3,91	1,41
Ir_6	-5,42	-3,74	1,68

Tabla 1: Energía de los orbitales frontera HOMO -LUMO y Gap de energía (ΔE).

3.3 Reactividad global

La cuantificación de descriptores globales de reactividad tales como, potencial químico (μ), dureza química (η) y el índice de electrofilicidad (ω), permite caracterizar la reactividad química de los sistemas en estudio. En la Tabla 2 se muestran los valores de estos indicadores de reactividad para los sistemas en estudio.

El potencial químico representa la capacidad de un sistema de transferir electrones, de acuerdo a nuestros resultados el sistema que presenta el mayor potencial químico es Ir_6 y le sigue en orden de magnitud la estructura $PtIr_5$. Esta tendencia se confirma con los valores de dureza química de 0,71eV igual a la del Pt_6 , que mide la resistencia de un sistema a un cambio en su distribución electrónica por lo tanto los sistemas menos duros son los más reactivos.

El índice de electrofilicidad (ω), es un indicador de la estabilidad energética de un sistema cuando se encuentra saturado de electrones provenientes del exterior. Es decir que, permite

distinguir los sistemas más susceptibles a aceptar electrones, llamados electrófilos. La información que aporta el índice de electrofilicidad es fundamental para la posterior elección de un buen catalizador. Sin dudas el más electrófilo de la serie es el platino puro, muy conocido por sus propiedades como catalizador, y de los sistemas bimetálicos es el Pt₅Ir.

Sistema	μ (eV)	η (eV)	ω (eV)
Pt ₆	-4,81	0,71	16,39
Pt ₅ Ir	-4,85	0,72	16,31
Pt ₄ Ir ₂	-4,78	0,78	14,68
Pt ₃ Ir ₃	-4,81	0,80	14,41
Pt ₂ Ir ₄	-4,67	0,80	13,66
PtIr ₅	-4,62	0,71	15,06
Ir ₆	-4,59	0,84	12,55

Tabla 2: Índices globales de reactividad de los sistemas en estudio, potencial químico (μ), dureza química (η) e índice de electrofilicidad (ω).

3.4 Adsorción de monóxido de carbono

Se seleccionó para la adsorción de una molécula de CO la aleación Pt₅Ir ya que es la de mayor índice de electrofilicidad, adsorbiéndose a través del átomo de carbono con el eje internuclear perpendicular al sitio de adsorción monocordinado. Además, a los efectos de realizar un análisis comparativo también se adsorbió sobre platino puro.

En la [figura 3](#), se muestran los resultados obtenidos de la energía de adsorción de CO sobre el sistema puro y dopado, observándose que la energía de adsorción de CO sobre Pt₆ es más fuerte -2,30 eV, en razonable acuerdo con anteriores valores teóricos (-2,73 eV) ([Zhou, et al., 2008](#)) y menor en la aleación -2,09 eV.

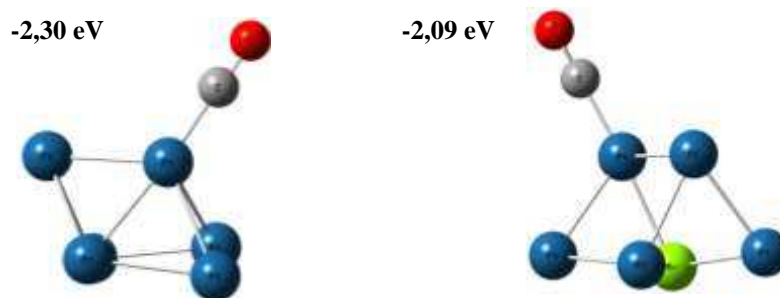


Figura 3: Adsorción de CO sobre los sitios energéticamente más favorables para las especies Pt₆ y Pt₅Ir y sus respectivas energías.

Con la idea de analizar los efectos que puede promover la presencia de un soporte carbonoso se procedió a adsorber la molécula de CO en las dos estructuras en estudio soportadas sobre una lámina de grafeno tipo Zig-Zag, los resultados se muestran en la [figura 4](#)

Para los sistemas en estudio se observa que la presencia del grafeno como soporte promueve una disminución en la energía de adsorción respecto del sistema libre y la aleación con el soporte es la que presenta la menor energía de adsorción.

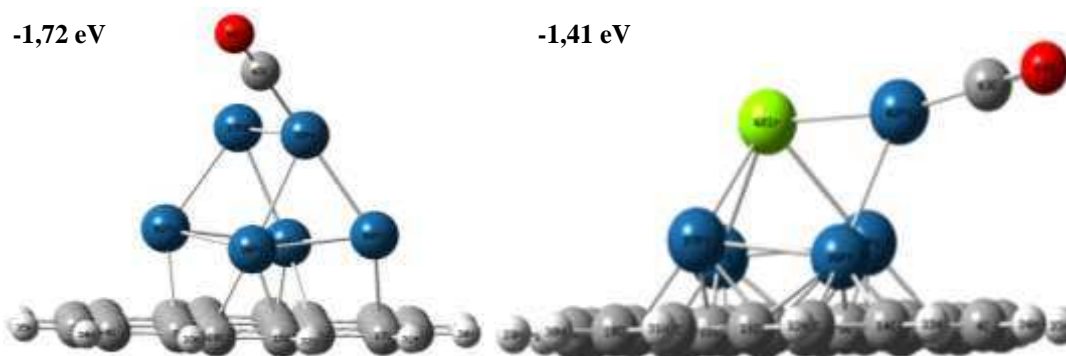


Figura 4: Adsorción de CO sobre el platino puro y la aleación soportados en la lámina de grafeno, Pt₅Ir.

Los mapas de potenciales electrostáticos se calculan y se muestran en la [figura 5](#) la densidad electrónica negativa concentrado en el átomo de platino está marcado con zonas rojas en la aleación, como posible resultado de la transferencia electrónica del átomo de iridio, obteniéndose una correlación entre la estructura electrónica y el rendimiento catalítico.

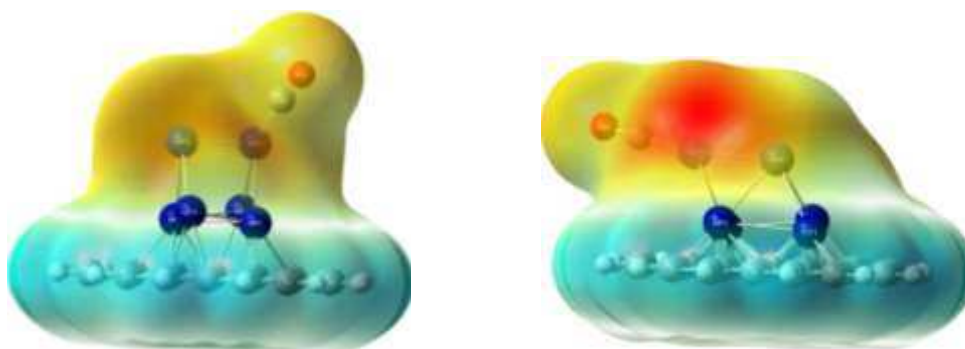


Figura 5: Mapas de potenciales electrostáticos de los sistemas soportados.

3.5 Oxidación de CO

Para la oxidación de CO en la aleación Pt₅Ir soportada en grafeno, se investigó un mecanismo bimolecular Langmuir-Hinshelwood (LH), según la reacción $O_{ads} + CO_{ads} \rightarrow CO_2$. Donde el camino de mínima energía con las estructuras optimizadas para el estado inicial (EI), estado de transición (ET) y el estado final (EF) de la reacción de oxidación de CO calculada se muestran en la [figura 6](#). Para llegar al EI todos los probables sitios de adsorción se revisaron para encontrar la configuración más estable del sistema donde el CO y el oxígeno atómico (O) se encuentran co-adsorbidos perpendiculares a la superficie. En el ET, un enlace Ir-O se rompe y se forma un nuevo enlace C-O, formando el complejo O-CO. Esta reacción continúa con la formación de una molécula de CO₂ a partir de esta configuración al superar una barrera energética de 5,7 eV.

Este mecanismo es el que se reporta en la literatura como más probable para este tipo de sistemas ([Gao, et al., 2011](#); [Negreiro, et al., 2012](#); [Wang, et al., 2010](#)) sin embargo, en la [figura 6](#) se observa que la reacción global (Energía de productos menos energía de reactivos) no es termodinámicamente favorable, ya que resulta una energía endotérmica de 1,62 eV. En estudios posteriores analizaremos el mecanismo de reacción de Eley-Rideal.

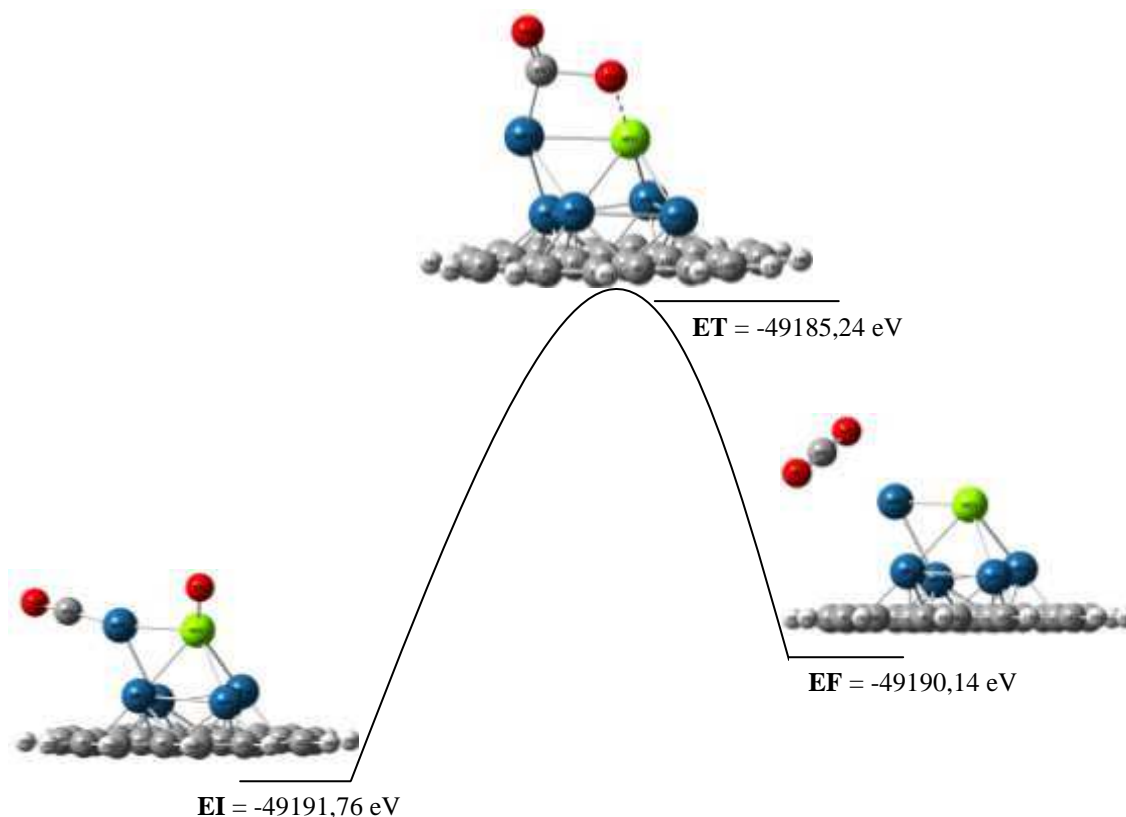


Figura 6: Esquema de la ruta de reacción de la oxidación de CO por el mecanismo de LH, en la nanoaleación soportada.

4 CONCLUSIÓN

El estudio de las propiedades estructurales, energéticas, electrónicas y reactividad química de los sistemas Pt_6 y Pt_nIr_m ($n+m=6$), libres y soportados sobre una lamina de grafeno, frente a la adsorción de una molécula de monóxido de carbono y su posterior oxidación, utilizando cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad, nos permite arribar a las siguientes conclusiones:

El análisis de las propiedades electrónicas a través de la diferencia de energía entre los orbitales frontera HOMO/LUMO permite identificar a las estructuras Pt_5Ir y $PtIr_5$ como las más reactivas y las estructuras menos reactivas o más estables Ir_6 y le siguen Pt_3Ir_3 y Pt_2Ir_4 .

El estudio de la reactividad química a través de los indicadores globales de reactividad permite confirmar que la aleación $PtIr_5$ presenta menor potencial químico (en valor absoluto) y menor dureza química y la de mayor índice de electrofilicidad es Pt_5Ir .

En todas las subnanoestructuras estudiadas, la molécula de CO se adsorbe a través del átomo de carbono con el eje internuclear perpendicular a la superficie del sustrato y los sitios monocoordinado resultan ser energéticamente más favorables para la adsorción de CO, observándose la menor energía de adsorción en Pt_5Ir .

La presencia de grafeno como soporte del catalizador provoca un mayor debilitamiento en la energía de adsorción de CO, se atribuye este efecto a un cambio de estructura electrónica que sufren las nanoestructuras en presencia del soporte.

El estudio de la reacción de oxidación de monóxido de carbono, usando el mecanismo de reacción de LH, sobre la nanoaleación Pt₅Ir soportada en grafeno tiene una actividad catalítica no favorecida termodinámicamente.

5 REFERENCIAS

- Becke, A., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, *Journal Chemical Physics*, 98: 5648-5652, 1993.
- Chiodo, S., N. Russo & Sicilia, E., LANL2DZ basis sets recontracted in the framework of density functional theory”, *Journal Chemical Physics*, 125: 104-107, 2006.
- Davis, J. B. A, Johnston, R. L., Rubinovich, L and Polak, M., Comparative modelling of chemical ordering in palladium-iridium nanoalloy, *The Journal of Chemical Physics*, 141: 224-307, 2014.
- Gao, Y. Shao, N., Pei, Y., Chen, Z., Zeng, X. C., Catalytic activities of subnanometer gold clusters (Au₁₆-Au₁₈, Au₂₀, and Au₂₇-Au₃₅) for CO oxidation, *ACS Nano*, 5: 7818-7829, 2011.
- Gaussian 09, Revision A.1, Frisch, M. J. et al, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- Geerlings, P., De Proft, F., Langenaeker, W., *Chem. Rev.*, 103: 1793-1873.
- González C., Schlegel HB, An improved algorithm for reaction path following, *J Chem Phys* 90:2154–2161, 1989.
- Heredia, C. L., Ferraresi Curotto, V. AND López, M. B., Characterization of Pt_n (n = 2–12) clusters through global reactivity descriptors and vibrational spectroscopy, a theoretical study, *Computational Materials Science*, 53:18-24, 2012.
- Hohenberg, P., Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136:B864-71, 1964.
- Hou, H., Wang, B., A Systematic computational study on the reactions of HO₂ with RO₂: the HO₂+CH₃O₂(CD₃O₂) and HO₂+CH₂FO₂ reactions, *J Phys Chem, A* 109:451–460, 2005.
- Liu, P., Logadottir, Nørskov, J.K., Modeling the electro-oxidation of CO and H₂/CO on Pt, Ru, PtRu and Pt₃Sn, *Electrochimica*, 48: 3731- 3742, 2003.
- Liu, P., Nørskov, J. K., Ligand and ensemble effects in adsorption on alloy surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3: 3814-3818, 2001.
- Min, M., Cho, J., Cho, K., Kim, H., Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications, *Electrochimica* 45: 4211–4217, 2000.
- Negreiros, F. R., Sementa, L., Barcaro, G., Vajda, S., Aprá, E., Fortunelli, , Co oxidation by subnanometer Ag_xAu₃-X supported clusters via density Functional Theory simulation, *ACS Catalysis*, 2: 1860-1864, 2012.
- Oezaslan, M., Hasché, F, Strasser, P., PtCu₃, PtCu and Pt₃Cu Alloy Nanoparticle Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline and Acidic Media, *Journal of The Electrochemical Society*, 159: 444-452, 2012.
- Parr, R. G., Donnelly, R.A., Levy, M., Palke, W.E., Electronegativity – density functional viewpoint. *Journal of Chemical Physics*, 68: 3801-3807, 1978.
- Parr, R. G., Yang, W., Density-functional theory, Oxford University Press, New York, 1989.
- Parr, R., Pearson, R.G., Absolute hardness: com Parrion parameter to absolute electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.*, 105: 7512-7516, 1983.
- Pearson, R.G., *Introduction to Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinson, Ross, Stroudsburg (Editors), 1973.
- Ramos Sánchez, G., Balbuena, P. B., CO adsorption on Pt clusters supported on graphite, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1-8, 2013.

- Sebetci, A, Interaction of carbon monoxide with bimetallic Co–Pt clusters: A density functional theory study, *Computational Materials Science*, 58: 77–86, 2012.
- Seselj, N., Engelbrekt, C., Zhang, J., Graphene-supported platinum catalysts for fuel cells, *Sci. Bull.*, 60: 864-876, 2015.
- Wang, F., Zhang, D., Ding, Y., DFT Study on CO Oxidation Catalyzed by Pt_mAu_n (m + n = 4) Clusters: Catalytic Mechanism, Active Component, and the Configuration of Ideal Catalysts, *J. Phys. Chem.*, 114: 14076-14082, 2010.
- Yoo, E., Okada, T., Kohyama, A. M., Honmab, J. N., Sub-nano-Pt cluster supported on graphene nanosheets for CO tolerant catalysts in polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, 196:110-115, 2011.
- Yuan, D. W., Liu, C., Liu, Z. R., Structures and catalytic properties of Pd_mAu_n (m+n=7) bimetallic clusters supported on grapheme by first-principles studies”, *Physics Letters A*, 1-8, 2013.
- Zhao, T. S., Kreuer, K-D., Van Nguyen, T., *Advances in Fuel Cells*, 1 ed. Elsevier, 2007.
- Zhou, C., Cheng, H., Forrey, R. Influence of CO poisoning on hydrogen chemisorption onto a Pt₆ cluster, *J. Phys. Chem.*, 112: 13937- 13942, 2008.