



GRAFENO DOPADO CON METALES DE TRANSICIÓN COMO CATALIZADOR DE LA REACCIÓN DE LA REDUCCIÓN DE OXIGENO. EFECTOS DEL SOLVENTE

V. M. Aramburu⁽¹⁾; M. B. López⁽¹⁾; H. J. Fasoli⁽²⁾

⁽¹⁾Centro de Investigaciones Físicoquímicas, Teóricas y Aplicadas (CIFTA), Universidad Nacional de Catamarca, Av. Belgrano 300, 4700, Catamarca, Argentina

⁽²⁾Convenio Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca y Facultad de Ingeniería, Universidad Católica Argentina. *Correo Electrónico: vmaramburu@gmail.com

RESUMEN

La cinética de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) tiene incidencia fundamental en el desempeño de dispositivos como las celdas de membrana de intercambio de protones (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC) y baterías de Oxígeno/litio. La lentitud de la RRO en estos dispositivos, hace necesario el estudio de nuevos catalizadores que aceleren dicho proceso. Numerosos estudios establecen que materiales de carbono, especialmente los basados en grafeno, se proyectan como posibles catalizadores capaces de reemplazar a los basados metales nobles, materiales, que si bien son eficientes, son escasos y tienen un elevado costo, como el platino.

Si bien la interacción de metales de transición con electrones 3d con láminas de grafeno cambia sus propiedades físicas y químicas, aun no se ha establecido las razones de la mayor capacidad catalítica de este material frente a la RRO. [1,2]

En este trabajo se realiza un estudio utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad según el código del Programa Gaussian09, de láminas de grafeno dopadas con Fe, Co y Ni, respectivamente. Se adopta el funcional PBE1PBE y los pseudopotenciales LANL2DZ para los átomos metálicos y las bases 6-31G++(d) para los átomos de carbono y oxígeno. Se analiza en una primera etapa la adsorción y disociación de oxígeno molecular sobre la lámina de grafeno dopada y se compara con una lámina de grafeno puro. Además, se emplea el modelo SCRF=PCM (Self-Consistent Reaction Field=Polarizable Continuum Model) para analizar la incidencia del solvente en el grafeno dopado [3].

Los resultados indican que en todos los casos la barrera de disociación de oxígeno disminuye en los sistemas dopados respecto a la lámina de grafeno puro. Los indicadores de reactividad varían por la presencia del solvente. Estos resultados nos permiten inferir que el grafeno dopado puede considerarse como un posible catalizador de la RRO.

ABSTRACT

The kinetic of the oxygen reduction reaction (ORR) has a fundamental impact on the performance of devices such as polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and Oxygen/lithium batteries.

The slow kinetic mechanism of the ORR in these devices necessitates the study of new catalysts to accelerate the process. Numerous studies have established that carbon materials, especially those based on Graphene, are projected as potential catalysts capable of replacing those based noble materials, metals that although they are efficient, are scarce and have a high cost, as platinum.

Although the interaction of 3d electrons transition metal with Graphene sheets changes its physical and chemical properties, it has not yet established the reasons for the higher catalytic ability of this material against ORR kinetic mechanism. [1,2]

In this paper a study is performed using Density Functional Theory as program code Gaussian09, of sheets of Graphene doped with Fe, Co and Ni, respectively. PBE1PBE functional and LANL2DZ pseudopotential

for atoms and metallic ++ 6-31G (d) basis for the oxygen and carbon atoms is adopted. In a first step adsorption and dissociation of molecular oxygen on the doped Graphene sheet is analyzed and compared with a pure Graphene sheet. In addition, the model SCRf = PCM (Self-Consistent Reaction Field = Polarizable Continuum Model) is used to analyze the effect of the solvent in the doped Graphene. [3] The results indicate that in all cases the oxygen dissociation barrier decreases in the doped systems in relation to pure Graphene sheet systems. Indicators of reactivity vary by the presence of the solvent. These results allow us to infer that the doped Graphene can be considered as a possible catalyst for ORR.

REFERENCIAS

1. D.-H. Lim, A.S. Negreira., J. Wilcox “DFT studies on the interaction of defective Graphene-supported Fe and Al nanoparticles” *The Journal Physical Chemistry C* Vol. 115 (2011) p. 8961–8970.
2. D.-H. Lim, J. Wilcox “DFT-based study on oxygen adsorption on defective Graphene-supported Pt nanoparticles” *The Journal Physical Chemistry C* Vol. 115 (2011) p. 22742–22747.
3. Y Jiao, Y Zheng, M Jaroniec, S Zhang Qiao. J. “Origin of the Electrocatalytic Oxygen Reduction Activity of Graphene-Based Catalysts: A Roadmap to Achieve the Best Performance” *Am. Chem. Soc. Vol. 136, (2014), p. 4394–4403*

TÓPICO DEL CONGRESO O SIMPOSIO: *T 22*

PRESENTACIÓN (ORAL O PÓSTER): *P (Poster)*