

**ESTUDO DE GRAFENO MODIFICADO VIA DOPAGEM DUAL COM
NITROGÊNIO PIRIDÍNICO E ENXOFRE PARA ELETROCATÁLISE**

Isys Maciel Soares (isyssoares@gmail.com)

Gladson De Souza Machado (gladson@ufrj.br)

A transição para uma matriz energética descarbonizada coloca o hidrogênio como um vetor energético promissor. Um dos principais obstáculos para sua aplicação em células combustíveis é a cinética lenta do mecanismo de Reações de Redução de Oxigênio (RRO) no cátodo, que requer o uso de catalisadores eficientes. A platina, o catalisador de referência, enfrenta limitações devido ao seu custo e escassez, impulsionando a busca por alternativas baseadas em materiais sustentáveis e de baixo custo. Este trabalho investiga um material catalítico baseado em grafeno co-dopado com enxofre e nitrogênio piridínico, com o objetivo de analisar as diferenças de energia envolvidas nos mecanismos de redução do oxigênio. O estudo foi realizado teoricamente utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), através do funcional PBE e utilizando as funções de base cc-pVDZ. O catalisador foi modelado como um cluster bidimensional de fórmula $C_{40}H_{19}NS$, e os cálculos foram realizados considerando sistema isolado. O funcional PBE foi selecionado por oferecer um equilíbrio ideal entre custo computacional e precisão para sistemas de carbono, descrevendo adequadamente energias de ligação, geometrias moleculares e propriedades de adsorção cruciais para este estudo de catálise. A redução de oxigênio pode ocorrer por dois mecanismos competitivos: a via de 4 elétrons

($4e^-$), que produz água como produto final, e a via de 2 elétrons ($2e^-$), que resulta na formação de peróxido de hidrogênio. As etapas são, respectivamente: mecanismo de $4e^-$: $* + O_2 \rightarrow O_2^* + e^- + H^+ \rightarrow HO_2^* + e^- + H^+ \rightarrow O^* + H_2O \rightarrow HO^* + e^- + H^+ \rightarrow H_2O + *$. Mecanismo de $2e^-$: $* + O_2 \rightarrow O_2^* + e^- + H^+ \rightarrow HO_2^* + e^- + H^+ \rightarrow * + H_2O_2$ (O asterisco $*$ denota um sítio de adsorção no catalisador). A primeira etapa foi a adsorção do O_2 no sítio ativo ($* + O_2 \rightarrow O_2^*$), que se mostrou endotérmica com uma variação energética de +1,62 eV em ambos os mecanismos. Esta é a única etapa endotérmica do processo, indicando que a formação do complexo adsorvido O_2^* requer energia para ocorrer. A otimização geométrica mostrou que a perda de planaridade do cluster dopado é acentuada principalmente pela adsorção de O_2 e intermediários da RRO. A presença dos dopantes N e S já introduz uma leve distorção inicial devido às suas propriedades eletrônicas, mas a interação com as espécies adsorvidas amplifica essa não planaridade. Esse efeito é facilitado pela modulação eletrônica dos dopantes, que torna os carbonos vizinhos mais eletrofílicos e receptivos à adsorção. A distorção final resulta, assim, de um efeito combinado entre a preparação do sítio ativo pelos dopantes e as fortes interações com os adsorbatos. A análise de cargas parciais, confirmou que o átomo de nitrogênio apresenta a carga parcial mais negativa -0.246. O enxofre apresentou carga de -0.088, enquanto os carbonos ligados ao nitrogênio exibiram as cargas parciais mais positivas em torno de +0.08. A energia para a formação de HO_2^* é a mesma em ambas as vias -9,43 eV, mas a conversão de HO_2^* é mais favorável na via de $4e^-$ -10,38 eV em comparação com a via de $2e^-$ -9,50 eV. Isso indica que a via de $4e^-$ é termodinamicamente preferida a partir deste intermediário. Na via de $4e^-$, a etapa final de liberação de água é altamente exoérgica -9,80 eV, corroborando a robustez do mecanismo de 4 elétrons para a produção de água, pois as energias mais exotérmicas indicam maior estabilidade dos intermediários e produtos finais. Este plano de trabalho terá continuidade com a localização dos estados de transição, cálculos em fase solvatada, determinação de coeficientes de velocidade e uma avaliação mais abrangente da atividade catalítica.

Palavras-chave: dft; cluster; redução de oxigênio.