

RESUMO - CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA - QUÍMICA

**INVESTIGAÇÃO DE MATERIAIS A BASE DE GRAFENO UTILIZADOS
COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS COMBUSTÍVEL DE H₂ -
DOPANTE: NITROGÊNIO PIRIDÍNICO - PARTE 2**

Paulo Felipe Dos Anjos De Castro (paulocastro@ufrj.br)

Gladson De Souza Machado (gladson@ufrj.br)

A busca por materiais alternativos à platina em células a combustível ainda é um desafio importante para tornar o uso do hidrogênio mais viável como fonte de energia. Entre as opções estudadas, materiais de carbono dopados com nitrogênio têm mostrado resultados promissores como catalisador no mecanismo de reações de redução de oxigênio. No trabalho anterior, foram avaliados os primeiros resultados teóricos do grafeno dopado com nitrogênio piridínico, mostrando a possibilidade de atuação em

diferentes mecanismos de reação através do cálculo da diferença de energia em fase isolada em nível PBE/cc-pVDZ. Nesta nova etapa, a pesquisa continua aprofundando a

análise, agora considerando condições mais próximas da aplicação real e avaliando melhor o papel dos sítios ativos e da dopagem na eficiência catalítica. O objetivo é entender de forma mais clara como esse material pode contribuir para o avanço de tecnologias em energia limpa. Nesta etapa do trabalho foram realizados cálculos teóricos de otimização de geometria e frequência vibracional utilizando a Teoria do

Funcional de Densidade (DFT), com o funcional PBE, considerando sistema em fase isolada no programa Orca 5.0.3. Nesta fase foram aplicadas as funções de base cc-pVTZ

e cc-pVQZ, com o objetivo de aumentar a precisão dos resultados e verificar possíveis diferenças nos valores de energia obtidos. A investigação considerou a competitividade

entre dois mecanismos para a reação de redução de oxigênio: o mecanismo de 4 elétrons, que leva à formação de água (H₂O): $* + O_2 \rightarrow O_2^* + e^- + H^+ \rightarrow HO_2^* + e^- + H^+ \rightarrow O^* + e^- + H^+ \rightarrow HO^* + e^- + H^+ \rightarrow H_2O + *$, e o mecanismo de 2 elétrons, que resulta na formação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂): $* + O_2 \rightarrow O_2^* + e^- + H^+ \rightarrow HO_2^* + e^- + H^+ \rightarrow * + H_2O_2$. O eletrocatalisador foi representado por um cluster

bidimensional de grafeno dopado com nitrogênio piridínico ao centro (C₄₂H₁₇N). A adsorção do oxigênio e dos intermediários (HO₂^{*}, O^{*} e HO^{*}) continuou sendo avaliada

nos 4 sítios ativos, C₄, C₉, C₁₁ e C₂₄. As novas funções de base permitiram analisar com mais confiabilidade às diferenças de energia associadas a cada etapa, comparando

os mecanismos de 2 e 4 elétrons e identificando em quais sítios a reação ocorre de forma mais favorável. Observou-se que a etapa competitiva do mecanismo de 4 elétrons

apresentou diferenças de energia entre -10,4 e -10,9 eV, sendo mais exotérmica em alguns sítios de adsorção. Na etapa seguinte, a diferença de energia variou entre -9,3 e

-9,9 eV, que indicam comportamento estável e também exotérmico. Com os novos cálculos realizados, foi possível obter resultados mais confiáveis para a adsorção dos

intermediários envolvidos na reação de redução de oxigênio. Alguns resultados ainda estão em processamento, principalmente referentes ao mecanismo de 2 elétrons e à

última etapa do mecanismo de 4 elétrons. Esses cálculos complementares serão importantes para confirmar as tendências observadas e comparar de forma mais detalhada a viabilidade entre os dois mecanismos. Assim, esta

etapa da pesquisa reforça a relevância do cluster como eletrocatalisador promissor e abre caminho para análises

futuras em condições mais próximas às reais, como em fase solvatada.

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