

MODELADO DE SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS COMO CATALIZADORES DE LA REACCIÓN DE LA REDUCCIÓN DE OXIGENO

Víctor M. Aramburu⁽¹⁾, María B. López⁽¹⁾, Héctor J. Fasoli⁽²⁾

⁽¹⁾ *Centro de Investigaciones Fisicoquímicas, Teóricas y Aplicadas (CIFTA), Universidad Nacional de Catamarca, Av. Belgrano 300, 4700, Catamarca, Argentina. vmaramburu@gmail.com*

⁽²⁾ *Convenio Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca y Facultad de Ingeniería, Universidad Católica Argentina.*

Palabras clave: Modelado computacional, Catalizadores, Grafeno, Teoría del Funcional de la Densidad, Modelo Polarizable Continuo.

Resumen. En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades catalíticas de láminas de grafeno dopadas con metales de transición, grafeno/X (X=Fe, Co, Ni), frente a la adsorción y disociación de oxígeno molecular, usando técnicas de modelado y cálculo computacional basados en la Teoría del Funcional de la Densidad. En una primera etapa, se analiza la energía de adsorción y disociación de oxígeno molecular sobre la lámina de grafeno dopada. La incidencia del solvente en el sistema se realiza utilizando el Modelo Polarizable Continuo y determinando las energías de solvatación. Los resultados indican que la barrera de disociación de oxígeno disminuye en los sistemas dopados en presencia de solvente, siendo el sistema dopado con níquel que presenta la menor barrera de energía frente a la disociación de oxígeno. Estos resultados nos permiten inferir que el grafeno dopado con níquel podría considerarse como un posible catalizador catódico de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en celdas de combustible de baja temperatura.

1 INTRODUCCIÓN

La cinética de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) tiene incidencia fundamental en el desempeño de dispositivos tales como las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC) y baterías de Oxígeno/litio. La lenta cinética de la RRO en estos dispositivos, hace necesario el estudio de nuevos catalizadores que aceleren dicho proceso.

En la actualidad los materiales basados en platino son los catalizadores más eficientes pero el platino es muy costoso y escaso lo que limita su uso a escala comercial. ([Holton, O.T. Stevenson J.W. 2013](#)).

Numerosos estudios se enfocan en catalizadores que no contienen metales nobles, entre estos sistemas alternativos se encuentran algunos óxidos de metales de transición, heteropoliácidos, calcogenuros y carburos (nitruros). ([Zhong, H. et al. 2007](#); [Serov, A. Kwak, C. 2009](#)).

Todos estos sistemas, se han utilizado de forma puntual en la reacción catódica de reducción de oxígeno (RRO) y presentan una buena conductividad y actividad aceptable

Muy recientemente materiales de carbono nanoestructurado, sobre todo los basados en grafeno, han sido estudiados como catalizadores prometedores para reemplazar los metales nobles o reducir el uso de ellos ([Wanno, B.; Tabtimsai, C. 2014](#)).

El interés en los materiales basados en grafeno es debido a su funcionalidad química la que implica la modificación de la red de carbonos sp^2 mediante la introducción de heteroátomos, este procedimiento se conoce como dopaje y constituye una herramienta poderosa para dotar al material de nuevas propiedades, tales como, ferromagnetismo, superconductividad y una mejorada actividad catalítica ([Kuila, T. et al. 2012](#)).

El dopaje químico es tal vez la modificación más básica de la red de grafeno, y en su forma más simple consiste en sustituir un átomo de carbono con otro elemento.

Estudios teóricos reportan que el dopaje de grafeno con metales de transición puede modificar la estructura electrónica y aumentar significativamente la reactividad química lo que sugiere potenciales aplicaciones de este material híbrido como catalizador ([Nasehnia F., Seifi, M. 2014](#); [Giovannetti, G. et al. 2008](#)).

Estudios experimentales han demostrado que el dopaje de grafeno con metales nobles afectan significativamente el comportamiento electroquímico y la catálisis de estos sistemas lo que hace prever su potencial aplicación en la producción y almacenamiento de energía ([Giovanni, M. et al. 2012](#); [Li, Y. et al. 2010](#)). Sin embargo, el elevado costo y baja disponibilidad de estos metales, resultan ser factores limitantes a la hora de considerarlos como catalizadores comerciales.

Usando técnicas de microscopía electrónica y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, Toh y colaboradores investigaron grafeno dopado con metales de transición y demostraron que presentan una actividad catalítica mejorada frente a la RRO ([Toh, R.J. et al. 2013](#)).

Hasta la fecha no hay suficientes investigaciones sistemáticas que expliquen la influencia del dopaje de grafeno con metales de transición y los efectos resultantes en su actividad catalítica. No se ha encontrado en la literatura un estudio que aborde los efectos del solvente en este tipo de sistemas.

En la búsqueda de nuevos materiales, con potencial uso en electrodos de celdas de combustible, resulta imprescindible comprender cómo la composición y la estructura afectan sus propiedades como así también su influencia en la actividad catalítica. En este sentido, el diseño racional de nuevos materiales de electrodo contribuirá a mejorar su actividad catalítica y por ende el funcionamiento de las celdas de combustible.

En este contexto, los métodos de cálculo, entre ellos los basados en la Teoría del Funcional

de la Densidad (DFT, del inglés Density Functional Theory) constituyen una herramienta muy útil pues permiten obtener resultados de forma relativamente rápida y reproducir tendencias de forma precisa (Carlton, et al, 2012).

En este trabajo, se analiza la adsorción y disociación de oxígeno molecular sobre una lámina de grafeno dopada con metales de transición (Hierro, Cobalto, Níquel), grafeno/X (X=Fe, Co, Ni), y se compara con una lámina de grafeno puro, analizando de este modo los efectos del dopaje. La presencia de agua como solvente y su incidencia en los procesos de adsorción y disociación de oxígeno se estudian utilizando el Modelo Polarizable Continuo (PCM, del inglés Polarizable Continuum Model). La reactividad química del sistema en estudio se determinó mediante el estudio de indicadores de reactividad globales: potencial químico, dureza química e índice de electrofilicidad. La reactividad localizada se determinó mediante mapas de potencial electrostático molecular.

Esta investigación constituye una primera etapa en el estudio del mecanismo de RRO y los resultados obtenidos pretenden aportar nuevos conocimientos de las propiedades de materiales alternativos pasibles de ser utilizados para la construcción de catalizadores con potencial uso en celdas de combustible.

2 METODOLOGÍA

2.1-Modelo matemático

En este trabajo utilizamos métodos de cálculo basados en la Teoría del Funcional de la Densidad. La DFT, fundamentada en los teoremas de Hohenberg y Kohn (Hohenberg, et al. 1964) es de gran utilidad para estudiar la reactividad de los sistemas químicos a nivel atómico y molecular. Para obtener expresiones matemáticas que representen los parámetros de reactividad y permitan su clara interpretación partiremos del funcional de energía de la densidad electrónica $E(\rho)$.

La energía del estado fundamental de un sistema electrónico puede ser expresada en términos de la densidad electrónica (ρ) y del potencial externo $v(r)$:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int dr \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \quad (1)$$

donde $F(\rho)$ es el funcional universal de Hohenberg y Kohn y está descrito como:

$$F(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (2)$$

donde, $T(\rho)$ representa el funcional de la energía cinética mientras $V_{ee}(\rho)$ es el funcional de la energía de interacción electrón-electrón. La minimización de la ecuación para la energía considerando fijo el número total de electrones permite establecer una ecuación de Euler-Lagrange, la cual tiene la siguiente forma, (Geelings, et al. 2003; Parr, et al., 1978)

$$\mu \equiv \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(r)} \right)_{v(r)} = v(r) + \frac{\delta F}{\delta \rho(r)} \quad (3)$$

donde μ es un multiplicador indeterminado de Lagrange, asociado a la condición de normalización de la densidad electrónica y es posteriormente definido como el potencial químico electrónico. La solución de la Ecuación (1) conduce a la densidad del estado fundamental, que permite determinar la energía del estado fundamental. La interpretación del multiplicador indeterminado de Lagrange (μ) es central en la DFT, ya que ha sido identificado como el negativo de la electronegatividad (χ), a través de la siguiente relación:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = -\chi \quad (4)$$

la segunda igualdad corresponde a la definición de electronegatividad dada por Iczkowski y Margrave (Iczkowski, et al. 1961), como una generalización de la definición de la electronegatividad de Mulliken (Mulliken, 1934); la primera igualdad fue establecida por Parr y colaboradores (Parr, et al. 1978), y corresponde a la definición del potencial químico electrónico como la derivada de la energía respecto al número de electrones. Para dar significado físico a μ , es necesario considerar el cambio de energía, dE , de un estado fundamental a otro de un sistema atómico o molecular. Como la energía puede ser expresada como una funcional del número de electrones y el potencial externo, $E[\rho(\mathbf{r})] \equiv E[N, v(\mathbf{r})]$, según lo establecido por Hohenberg y Kohn (Geelings, et al. 2003; Chermette, et al. 1999; Parr, et al. 1989), se tiene:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} dN + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N \delta v(\mathbf{r}) dr \quad (5)$$

Por otro lado, la energía puede expresarse como un funcional de la densidad electrónica y del potencial externo, $E(\rho(\mathbf{r})) \equiv E(\rho(\mathbf{r}), v(\mathbf{r}))$, luego:

$$dE = \int \left(\frac{\partial E}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}) dr + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N \delta v(\mathbf{r}) dr \quad (6)$$

esta ecuación es aproximada ya que $\rho(\mathbf{r})$ y $v(\mathbf{r})$ son independientes, dado que los teoremas de Hohenberg y Kohn (Hohenberg, et al. 1964) demostraron que $v(\mathbf{r})$ determina completamente la densidad del estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$. Comparando ambas expresiones anteriores, se obtiene para μ :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (7)$$

Esta última expresión indica cómo cambia la energía cuando el número de electrones varía. Es decir, μ describe la medida de la tendencia de escape de los electrones desde una distribución en equilibrio (Geelings, et al. 2003; Chermette, et al. 1999; Parr, et al. 1989).

La segunda función de respuesta a la energía es conocida como la dureza química, η , establecida por Parr y Pearson (Parr, et al. 1983):

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (8)$$

Esta propiedad global, consistente con el principio duro-blando de ácidos y bases (HSAB), (Pearson, 1997), para la comprensión de las reacciones ácido-bases, es redefinida mediante la DFT (Geelings, et al. 2003).

La dureza química puede ser interpretada como la resistencia de un sistema a transferir carga y depende de N y $v(\mathbf{r})$ y cumple un papel importante en la estabilidad y reactividad química (Geelings, et al. 2003; Parr, et al. 1989): una mayor estabilidad está asociada a una dureza máxima tal como establece el principio de máxima dureza (Pearson, 1997).

Tanto μ como η puede determinarse numéricamente utilizando la aproximación de diferencias finitas, en donde ambas propiedades quedan asociadas al potencial de ionización (PI) y afinidad electrónica (AE). Como la determinación de potencial de ionización y afinidades electrónicas no siempre es posible, se puede obtener μ y η utilizando el teorema de Koopmans (Koopmans, 1933), que establece que para una molécula de capa cerrada, cada energía de un orbital ocupado es una buena aproximación del negativo de la energía necesaria para arrancar un electrón de ese orbital (energía de ionización). Esto es válido, en DFT, para el orbital más alto ocupado (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital), que es igual al negativo de la energía de ionización molecular. De modo similar, la afinidad electrónica está

dada por la energía del primer orbital desocupado (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital), de la especie neutra.

Entonces las ecuaciones para μ y η , quedan del siguiente modo:

$$\mu \cong -\frac{1}{2}(PI + EA) \approx \frac{1}{2}(\varepsilon_L + \varepsilon_H) \quad (9)$$

$$\eta \cong \frac{1}{2}(PI + EA) \approx \frac{1}{2}(\varepsilon_L - \varepsilon_H) \quad (10)$$

Cuando la dureza química, representada por la diferencia energética entre HOMO y LUMO, es grande, los sistemas son más estables y pocos reactivos, como es el caso de los sistemas de capa cerrada. En sistemas de capa abierta, ésta diferencia de energía es pequeña lo que indica que el sistema es poco estable y altamente reactivo.

Otro indicador de la reactividad global es el índice de electrofilicidad ω , que representa la capacidad de un sistema para aceptar un electrón, y puede expresarse en función del potencial químico electrónico y la dureza química:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (11)$$

El índice de electrofilicidad es una medida de la estabilidad energética de un sistema al adquirir cargas electrónicas externas y comprende tanto la tendencia del electrófilo a recibir una carga electrónica adicional (μ^2), como la resistencia del sistema a intercambiar electrones con el entorno (η).

El estudio de la reactividad localizada y las interacciones entre moléculas puede visualizarse mediante la construcción mapas de potencial electrostático molecular (MEP, molecular electrostatic potential), (Nalewajski, 2003).

El potencial electrostático es una propiedad física que se genera en el espacio que rodea a la distribución de carga y permite identificar regiones de potencial en reacciones electrofílicas y nucleofílicas. El potencial electrostático está relacionado con la densidad de carga total $\rho(r)$ a través de la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 V(r) = -4\pi\rho(r) \quad (12)$$

A los diferentes valores del MEP se le asignan colores según el signo del mismo. Convencionalmente, el color rojo identifica los potenciales más negativos y azul, los más positivos.

Un valor de potencial de especial interés es el mínimo alrededor de la molécula ya que puede indicar la dirección de un posible ataque electrofílico.

2.2 Modelado del sistema y cálculo computacional

La Teoría del Funcional de la Densidad se implementó según el código del Programa Gaussian09 (Gaussian 09, Frisch, et al. 2009). Se adopta el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof, 1996 + Hartree-Fock intercambio, Perdew-Burke-Ernzerhof 1996 no local (1.0) + Perdew-Wang 1991, (PBE1PBE) y los pseudopotenciales de núcleo efectivo (LANL2DZ) para los átomos metálicos y las bases de George Petersson y colaboradores (6-31G++(d)) para los átomos de carbono y oxígeno.

El grafeno fue modelado utilizando una lámina constituida por 42 átomos de carbono. El dopado con átomos metálicos se obtuvo por sustitución de un átomo de carbono por un átomo de metal (Fe, Co, Ni), [Figura 1](#).

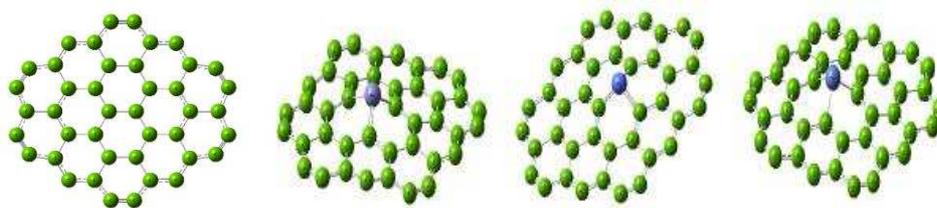


Figura 1: Modelado de la lámina de grafeno puro C_{42} y dopada con átomos metálicos. $C_{41}Fe$, $C_{41}Co$ y $C_{41}Ni$, respectivamente.

Los efectos del solvente son incluidos usando el modelo Polarizable continuo (PCM). Al analizar la incidencia de un solvente en el sistema en estudio cobra importancia el concepto de energía de solvatación (ΔG_{solv}).

La ΔG_{solv} se define como el trabajo reversible necesario para transferir al soluto desde el vacío hacia la solución y puede obtenerse como la suma de varias contribuciones. La expresión más general:

$$\Delta G_{solv} = \Delta G_{elec} + \Delta G_{dr} + \Delta G_{cav} \quad (13)$$

El término electrostático, ΔG_{elec} , tiene en cuenta el trabajo necesario para la redistribución de cargas del soluto en solución y considera, a su vez, el trabajo requerido para crear la distribución de cargas del soluto en el vacío, ahora en el solvente y el trabajo requerido para polarizar la distribución de cargas del soluto por la presencia del solvente.

El término de cavitación, ΔG_{cav} considera la energía requerida para formar una cavidad de tamaño suficiente para contener al soluto. Al ser positivo, es desfavorable a la solvatación ya que implica la ruptura de las fuerzas cohesivas entre las moléculas del solvente.

En el modelo polarizable continuo (PCM) que se utiliza en este trabajo, la energía libre de solvatación se expresa como:

$$\Delta G_{solv} = \Delta G_{el} + \Delta G_{cav} + \Delta G_{rep} + \Delta G_{dis} + \Delta G_{tm} \quad (14)$$

Donde la diferencia entre la energía electrónica del soluto en fase gaseosa y en solución está dada por ΔG_{el} ; ΔG_{rep} se conoce como la contribución esférica o energía de repulsión y se calcula simulando una distribución de cargas en la superficie externa de la cavidad como:

$$\Delta G_{rep} = k\rho_S \frac{n_{val}^S}{M_S} \sum_{r \neq c} \rho_M(\vec{r}) d^3r \quad (15)$$

Donde ρ_M es la densidad electrónica del soluto, ρ_S es la densidad del solvente relativa a la del agua a 298 K. M_S es el peso molecular del solvente y n_{val}^S es el número de electrones de valencia del solvente.

ΔG_{dis} es la energía dispersiva y se obtiene utilizando integrales bioelectrónicas en el espacio de orbitales moleculares. La integración se realiza sobre la superficie de la cavidad utilizando el potencial y los componentes normales del campo eléctrico calculados en los mismos puntos de la superficie. Este término depende además del índice refractivo del solvente y de primer potencial de ionización. Es el término más complejo de calcular y el que más depende del conjunto de funciones de base empleado.

ΔG_{tm} es la energía térmica del movimiento nuclear, calculada según:

$$\Delta G_{tm} = RT \left[\ln \left(\frac{q_{r,gas}}{q_{r,sol}} \right) + \ln \left(\frac{q_{v,gas}}{q_{v,sol}} \right) \right] \quad (16)$$

Y ΔG_{cav} se calcula como:

$$\Delta G_{cav} = RT \left\{ -\ln(1-y) + \frac{3y}{1-y} \left(\frac{R_M}{R_S} \right) + \left[\frac{3y}{1-y} + \frac{9}{2} \left(\frac{y}{1-y} \right)^3 \left(\frac{R_M}{R_S} \right)^3 \right] \right\} \quad (17)$$

Donde R_M es el radio del soluto, R_S es el radio del solvente, e y se obtiene según:

$$y = \frac{\pi}{6} (2R_S)^3 \frac{N_A}{V_S} \quad (18)$$

Donde N_A es el número de Avogadro y V_S es el volumen molar del solvente.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1-Análisis energético y electrónico

Las estructuras de grafeno puro (C_{42}) y dopado ($C_{41}X$, $X=Fe, Co, Ni$) han sido optimizadas hasta encontrar la geometría de mínima energía y la estabilidad termodinámica de esas estructuras se determinó calculando la Energía de unión por átomo ($E_{u/at}$), utilizando la siguiente expresión: $E_{u/at} = (E_{C_{41}X} - 41E_C - E_X)/42$, donde $E_{C_{41}X}$, E_C y E_X son las energías de grafeno dopado, átomo de Carbono y átomo dopante (en este caso Fe, Co y Ni), respectivamente. Para el grafeno puro se usó la misma expresión sin tener en cuenta la impureza. Ambas energías se calcularon con y sin la presencia del solvente, [Tabla 1](#).

Se observa en la [Tabla 1](#) que grafeno, en el vacío, es el sistema que presenta mayor estabilidad energética con un valor de energía de unión por átomo de 7,85 eV. El agregado de impurezas provoca una disminución en la estabilidad energética respecto al grafeno puro, siendo el sistema dopado con níquel el que presenta la menor estabilidad, 7,60 eV, con una diferencia de 0,25 eV respecto al grafeno. El agregado del solvente promueve una mayor disminución de la estabilidad en el sistema puro y dopado, observándose la misma tendencia que el sistema en el vacío.

La estabilidad electrónica se determinó calculando el gap de energía (ΔE) entre los orbitales frontera HOMO (E_H) y LUMO (E_L). Los sistemas que presentan menor valor de gap son los más reactivos, mientras que los que tiene mayor gap son más estables. En la [Tabla 1](#) se observa que en el vacío, el mayor gap de energía corresponde al sistema dopado con cobalto ($C_{41}Co$), con un valor de 1,91 eV, y el menor valor lo presenta el sistema dopado con níquel ($C_{41}Ni$) con 0,42 eV. La presencia del solvente modifica considerablemente el gap de energía del sistema $C_{41}Co$ disminuyendo 0,91 eV mientras que para los sistemas dopados con hierro y níquel no se produce ninguna modificación y para el grafeno puro es muy pequeña la disminución. De acuerdo a estos resultados, en el vacío el sistema más estable es el sistema dopado con cobalto y para este sistema el agregado de solvente promueve una disminución del gap de energía y consecuentemente una mayor reactividad.

Sistema	En Vacío				En Solvente			
	$E_{u/at}$	E_H	E_L	ΔE	$E_{u/at}$	E_H	E_L	ΔE
C_{42}	7,85	-5,79	-5,21	0,58	7,50	-5,72	-5,15	0,57
$C_{41}Fe$	7,63	-5,64	-5,09	0,55	7,42	-5,40	-4,85	0,55
$C_{41}Co$	7,64	-5,88	-3,97	1,91	7,42	-4,66	-3,74	0,92
$C_{41}Ni$	7,60	-5,76	-5,34	0,42	7,26	-5,55	-5,13	0,42

Tabla 1. Energía de unión por átomo ($E_{u/at}$) para los sistemas $C_{41}X$ ($X=Fe, Co, Ni$) en vacío y en solvente, Energía de los orbitales HOMO (E_H) y LUMO (E_L) y gap de energía (ΔE). Los valores se expresan en eV.

3.2-Reactividad global y localizada

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](#) presentan los indicadores globales de reactividad en el vacío y en presencia de solvente.

Sistema	En Vacío			En Solvente		
	μ	η	ω	μ	η	ω
C_{42}	-5,50	0,29	51,88	-5,43	0,29	51,05
$C_{41}Fe$	-5,37	0,28	52,13	-5,14	0,29	45,56
$C_{41}Co$	-4,93	0,96	12,65	-4,20	0,46	19,10
$C_{41}Ni$	-5,55	0,21	73,29	-5,34	0,21	68,49

Tabla 2. Indicadores de reactividad: potencial químico (μ), dureza química (η) e índice de electrofilicidad (ω) para los sistemas C_{42} y $C_{41}X$ ($X=Fe, Co, Ni$) en vacío y en solvente. Todos los valores se expresan en eV.

El potencial químico, μ , representa la capacidad de un sistema de transferir electrones, de acuerdo a la [Tabla 2](#), el sistema que presenta el mayor potencial químico en el vacío es el sistema $C_{41}Co$ con un valor de $-4,93 eV$, en consecuencia este sistema será muy reactivo frente a un ataque nucleofílico.

Por otra parte, de los sistemas dopados el que presenta menor potencial químico es el sistema $C_{41}Ni$ con $-5,55 eV$ y consecuentemente este sistema será el más susceptible a ataques electrofílicos.

La dureza química, η , es un indicador que mide la resistencia de un sistema a un cambio en su distribución electrónica por lo tanto los sistemas más duros son los menos reactivos.

De acuerdo a nuestros resultados la estructura más dura o menos reactiva es de $C_{41}Co$ con un valor de dureza de $0,96 eV$, coincidiendo la menor reactividad con el mayor gap de energía encontrado para esta estructura.

Con respecto al índice de electrofilicidad global (ω), que mide la capacidad de un sistema para recibir electrones provenientes de los alrededores, [Tabla 2](#). Se puede observar que el sistema que presenta mayor índice de electrofilicidad será el $C_{41}Ni$ con un valor de $73,29 eV$, en consecuencia, este sistema es el más propenso a recibir electrones.

La presencia del solvente disminuye notablemente la dureza química del sistema $C_{41}Co$ ya que presenta un valor $0,5 eV$ menor respecto al sistema en el vacío, sin embargo, sigue siendo el sistema más duro o menos reactivo de la serie en estudio. Para los otros sistemas el solvente no modifica la dureza química.

El índice de electrofilicidad disminuye ante la presencia de solvente para los sistemas en estudio, excepto para el sistema $C_{41}Co$, que aumenta en $6,45 eV$ respecto al sistema en el vacío.

Finalmente, un análisis de los potenciales electrostáticos moleculares (MEP), [Figura 2](#), permite corroborar la reactividad localizada.

El potencial electrostático es una superposición de potencial generado por los núcleos y los electrones, y diverge en las posiciones atómicas debido a la contribución positiva de los núcleos. Para los átomos más electronegativos donde se producen fuertes acumulaciones de electrones, el exceso de carga negativa hace que el potencial decaiga por debajo de cero y tome signo negativo.

Un mapa de potencial electrostático permite visualizar la manera en la que se distribuyen

los electrones en una molécula utilizando los colores del arco iris. El color rojo indica las regiones donde la densidad electrónica es mayor (potencial negativo), mientras que las regiones en azul indican una menor población electrónica (potencial positivo), el color amarillo o verde indica un balance electrónico homogéneo, como el que se espera esté presente en un enlace covalente. A partir de esto podemos localizar las regiones más susceptible a ataques electrófilos y a ataques nucleófilos.

De acuerdo a los MEPs de las estructuras en estudio, tanto en vacío como en solvente, las zonas con mayor densidad de cargas positivas (color azul) se presentan en el centro por lo tanto serán más reactivas frente a ataques electrofílicos, es decir, se puede especular que serán las zonas más susceptibles para la adsorción de oxígeno.

Los bordes de coloración rojo son productos de los efectos de borde provocado por los orbitales colgantes.

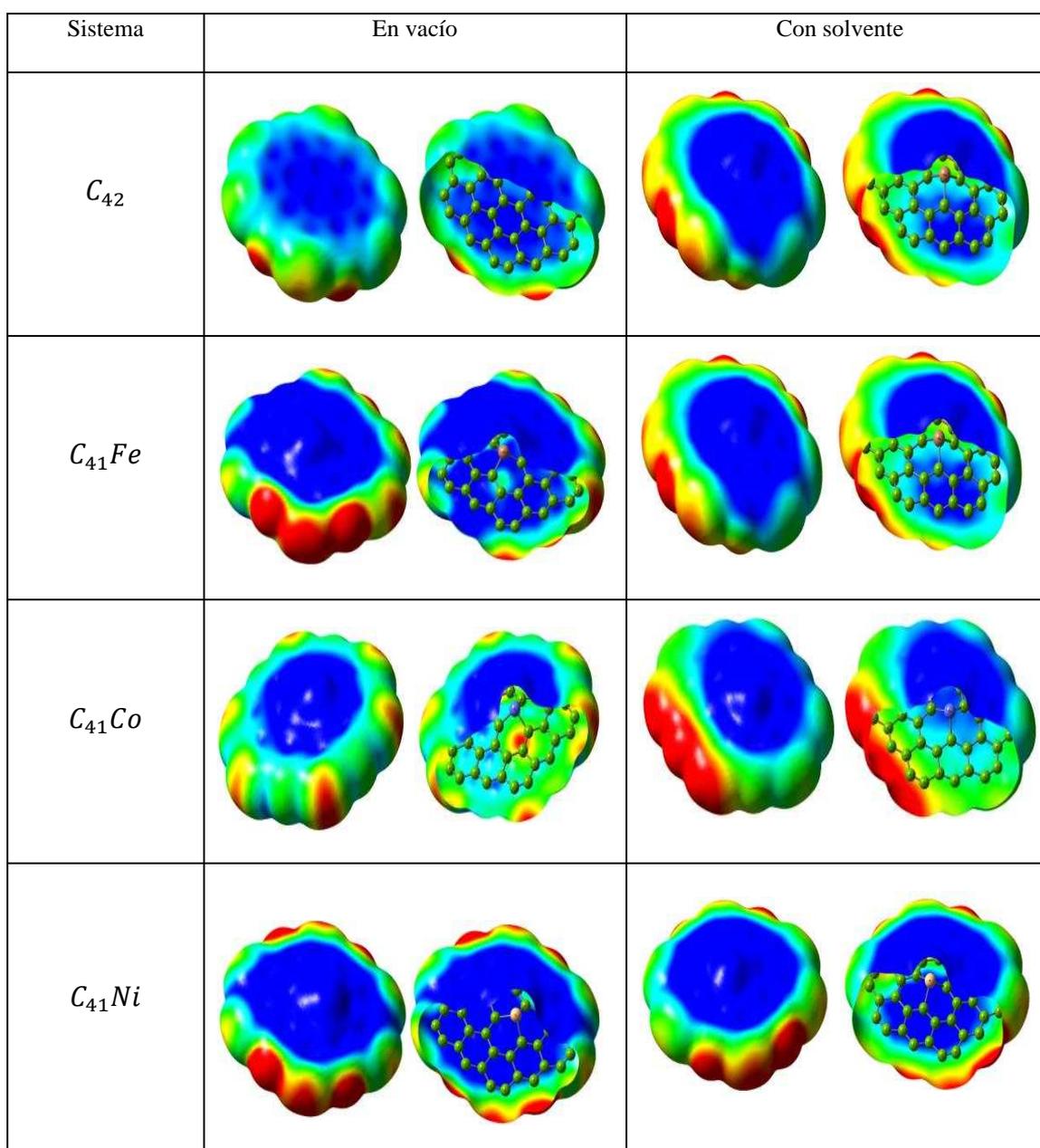


Figura 2: mapas de potenciales electrostáticos de los sistemas en estudio, en vacío y en presencia de solvente.

3.3-Energía de adsorción y disociación de oxígeno

La energía de adsorción se determinó utilizando la expresión: $E_{ad} = E_{C_{41}XO_2} - E_{C_{41}X} - E_{O_2}$, con $X \equiv Fe, Co$ y Ni . Un valor negativo de E_{ad} significa la adsorción favorable de O_2 y un valor positivo significa la desorción del mismo.

El oxígeno adsorbe en todos los casos con el eje internuclear horizontal a la superficie. Los resultados se muestran en la [Tabla 3](#). Se observa que el sistema dopado que presenta mayor energía de adsorción (en valor absoluto) es el sistema $C_{41}Co$ con un valor de 8,08 eV y el sistema que presenta menor energía de adsorción es $C_{41}Ni$, con un valor de 6,42 eV.

La presencia del solvente, en todos los casos, disminuye la energía de formación, siendo el sistema $C_{41}NiO_2$ con la a menor energía, 0,87 eV, en consecuencia, este sistema es el que presenta mayor posibilidad de disociación de la molécula de oxígeno y posterior reducción.

Por otra parte, la energía libre de solvatación, ΔG_{solv} , es una medida de la interacción entre el soluto y el solvente en relación con la estabilización de las especies del soluto en la solución y se calculó realizando la diferencia entre la energía libre del sistema en solución y la energía del sistema en vacío. Los valores obtenidos se presentan en la [Tabla 3](#).

Se observa que la mayor energía de solvatación la presenta el sistema dopado con níquel ($C_{41}NiO_2$) con un valor absoluto de 0,23 eV, en consecuencia, este sistema será el más favorecido frente a la reacción de disociación de oxígeno.

Sistema	E_{ad} (eV)		ΔG_{solv} (eV)
	En Vacío	En Solvente	
$C_{41}FeO_2$	-2,12	-1,83	0,19
$C_{41}CoO_2$	-2,83	-2,84	0,15
$C_{41}NiO_2$	-1,38	-0,87	-0,23

Tabla 3. Energía de adsorción del oxígeno molecular sobre grafeno dopado $C_{41}X$ ($X=Fe, Co, Ni$), E_{ad} y energía de solvatación, ΔG_{solv}

A los efectos de corroborar las barreras energéticas involucradas en la disociación del oxígeno se analizó las coordenadas de reacción para los tres sistemas dopados en presencia de solvente, [Figura 3](#).

Se observa que el sistema que presenta la menor barrera energética es el sistema dopado con níquel, 0,23 eV, y el sistema dopado con cobalto es el que tiene la mayor barrera de energía, 0,23 eV.

Esto implica que el sistema $C_{41}Ni$ es el que presenta las mejores propiedades catalíticas frente a la reacción de disociación de oxígeno.

Dado que la disociación de oxígeno constituye la primera etapa en el proceso de reacción de reducción de oxígeno se puede especular que el sistema dopado con níquel es el catalizador más recomendable para esta reacción.

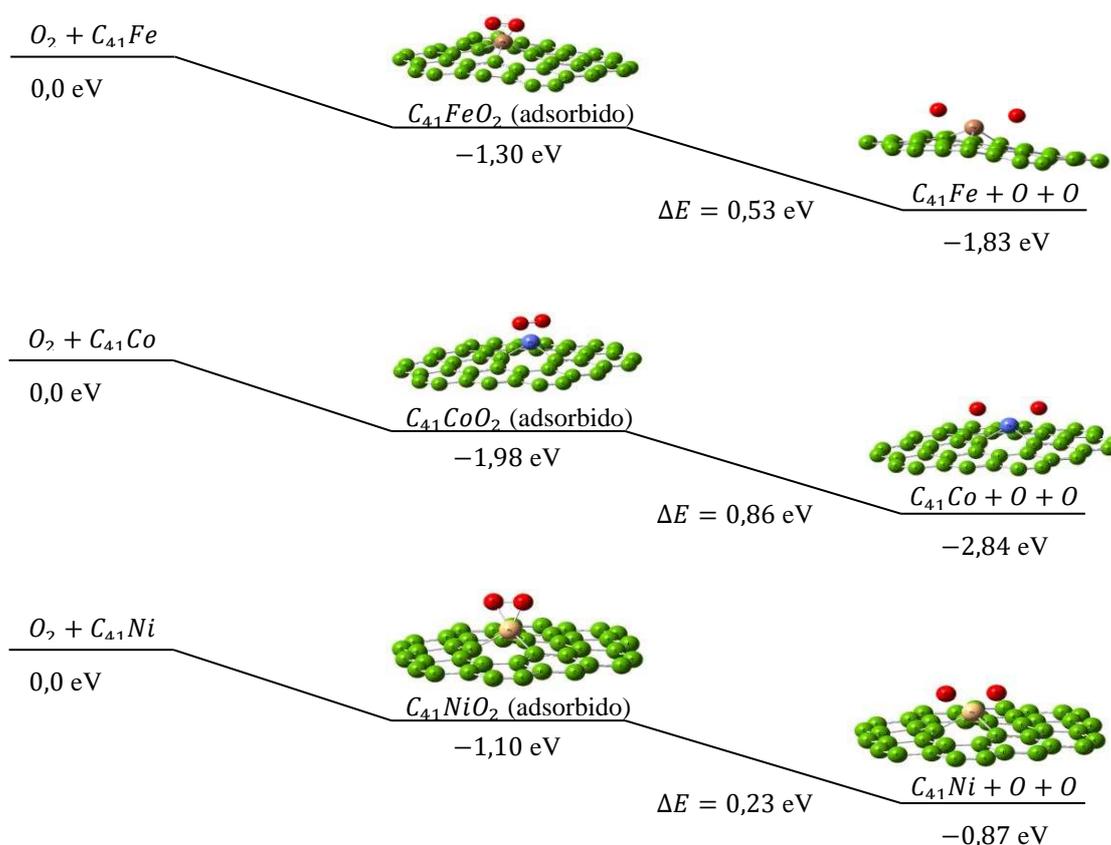


Figura 3. Coordenadas de reacción de la disociación de oxígeno para los sistemas dopados

CONCLUSIONES

La adsorción y disociación de oxígeno molecular sobre una lámina de Grafeno dopado con átomos metálicos del grupo 3d (Fe, Co, Ni) fue estudiada usando cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad. La incidencia del solvente en los distintos sistemas fue simulada utilizando el modelo polarizable continuo. Nuestros resultados nos permiten arribar a las siguientes conclusiones:

-El análisis energético, electrónico y la reactividad química mediante indicadores globales de reactividad nos permite concluir que el sistema más reactivo es el $C_{41}Ni$ y el menos reactivo o más estable es el sistema $C_{41}Co$.

-La reactividad localizada permite identificar las zonas más susceptibles a ataques electrofílicos, que para todos los sistemas en estudio se ubica en el centro del sistema puro y dopado.

-La presencia del solvente, en todos los casos, promueve un debilitamiento en la energía de adsorción de oxígeno, siendo el sistema dopado con níquel el que presenta el mayor debilitamiento.

-La disociación de oxígeno en presencia del solvente, primera etapa en el proceso de reacción de reducción catódica en una celda de combustible, presenta la menor barrera energética en el sistema $C_{41}Ni$, siendo este sistema el más recomendable como catalizador para la RRO.

REFERENCIAS

- Araki, K., Dovidauskas, S., Winnischofe, S. Alexiou, A.D.P., Toma, H.E. *J. Electroanal Chem.*, 498, 152 (2001).
- Becke, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, Vol. 98, pp. 1372–1377, 1993.
- Becke, A. D. Density-functional exchange energy approximation with corrected asymptotic behavior”, *Phys. Rev. A*, Vol. 38, pp. 3098-3100, 1988.
- Burke, K. y Co. *The ABC of DFT*. Department of Chemistry of California; April 10, pp. 1-82 2007.
- Carlton, C., Chen, S., Ferreira, P., Allard, L., Shao-Horn, Y. Sub-Nanometer-Resolution elemental mapping of Pt₃Co nanoparticle catalyst degradation in proton-exchange membrane fuel cells, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3, pp 161-166, 2012.
- Chang, C.J., Loh, Z.H., Shi, C., Anson, F.C., Nocera, DG. *J Am Chem Soc.*, 126, (32): 10013-20. (2004)
- Chermette, H. Chemical reactivity indexes in density functional theory. *Comput. Chem.*, Vol. 20, pp. 129-154, 1999.
- Cuevas, J.C. *Introduction to Density Functional Theory*. Institute für Theoretische Festkörperphysik Universität Karlsruhe (Germany), pp. 1-50, 2011.
- Feng, L., Gao, Huang, P., Wang, X., Zhang, C., Zhang, J., Guo, S., Cui, D. Preparation of Pt Ag alloy nanoisland/grapheme hybrid composites and its high stability and catalytic activity in methanol electro-oxidation. *Nanoscale Research Letters* , 6:551, pp 1-10. 2011.
- Gaussian 09, revision, Frisch, M.J.; Camiones, G. ; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A. ; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.P.; Izmaylov, A.F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J.L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T., Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J.A.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V.N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. ; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J.M.; Klene, M.; Knox, J.E.; Cruz, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C. ; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Martin, R.L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.G. ; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Farkas, Ö.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford C. T., 2009.
- GaussView, Wallingford C. T., USA, 2006.
- Geelings, P., De Proft, F. and Langenaeker, W. Conceptual density functional theory. *Chem. Rev.*, Vol. 103, pp. 1793-1873, 2003.
- Ghosh, S., Sahu, R., Raj, C. Pt–Pd alloy nanoparticle-decorated carbon nanotubes: a durable and methanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst. *Nanotechnology* 23, 3856022, pp 1-8, 2012.
- Giovannetti, G., Khomyakov, P.A., Brocks, G., Karpan, V.M. Van den Brink, J., Kelly, P.J. Doping Graphene with Metal Contacts, *Phys. Rev. Lett.* 101, (2), 0268031-4. 2008.
- Giovanni, M., Poh, H.L., Ambrosi, A., Zhao, G., Sofer, Z., Šaněk, F., Khezri, B., Webster, R.D., Pumera, M. Noble metal (Pd, Ru, Rh, Pt, Au, Ag) doped graphene hybrids for electrocatalysis, *Nanoscale*, 4(16), 5002-8. 2012.
- Hohenberg, P. y Kohn, W., Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B*, Vol. 136, pp. 864-971, 1964.
- Holton, O.T. Stevenson, J. W. The role of platinum in proton exchange membrane fuel cells,

- Platinum *Metals Rev.*, **57**, (4),259. 2013,
- Iczkowski, R., y Margrave, J. L., Electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 83, pp. 3547-3551, 1961.
- Ishihara, A., Sibata, Y., Mitsushima, S., Ota, K. *Electrochem Soc.*, B400, 155(2008).
- Koopmans, T. A. The distribution of wave function and characteristic value among the individual electrons. *Physica*, Vol. 1, 104, 1933.
- Kuila, T., Bose, S., Mishra, A.K., Khanra, P., Kim, N.H., Lee, J.H. Chemical functionalization of graphene and its applications, *Progress in Materials Science* 57 (7), 1061-1105. 2012.
- Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, Vol. 37, 785, 1988.
- Levine, I.N. *Química Cuántica*. 5° Edición. Madrid: Prentice Hall, pp, 201-248, 2001.
- Li, Y, Fan, X., Qi, J., Ji, J. Wang, S., Zhang, G., Zhang, F. Palladium nanoparticle-graphene hybrids as active catalysts for the Suzuki reaction. *Nano Research*, 3(6), 429-437. 2010.
- Liang, Y., Li, Y., Wang, H., Zhou, J., Wang, J., Regier, T., Dai, H. *Nature Materials*, 10, 780 (211). 33-D.
- Lim, D. H., Negreira, A.S., and Wilcox, J. DFT studies on the interaction of defective Graphene-supported Fe and Al nanoparticles. *The Journal Physical Chemistry C* 115 8961–8970, 2011.
- Lim, D. H., Wilcox, J. DFT-based study on oxygen adsorption on defective Graphene-supported Pt nanoparticles. *The Journal Physical Chemistry C* 115 22742–22747, 2011
- Min, M. Cho, J., Cho, K., Kim, H. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications, *Electrochimica Acta* 45. pp 4211–4217, 2000.
- Montero Cabrera, L.A. La teoría de los Funcionales de la Densidad; *Universidad de la Habana; Cuba*, pp. 5-60, 2009.
- Mulliken, R. S. A new electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities. *J. Chem. Phys.*, Vol. 2, pp. 782-793, 1934.
- Nalewajski, R. F. Electronic structure and chemical reactivity: density functional and information-theoretic perspectives. *Adv. Quantum Chem.*, Vol. 43, pp. 119-184, 2003.
- Nasehnia, F., Seifi, M. Adsorption of molecular oxygen on VIII B transition metal-doped graphene: A DFT study, *Modern Physics Letters B*, Vol. 28, No. 30 1450237. 2014.
- Oezaslan, M., Hasché, F., Strasser, P. Oxygen electroreduction on PtCo₃, PtCo and Pt₃Co alloy nanoparticles for alkaline and acidic PEM fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (4), pp 394-405, 2012a.
- 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 (4), pp 444-452, 2012.
- Parr, R. G., Donnelly, R. A., Levy, M., y Palke, W. E. Electronegativity: The density functional viewpoint. *J. Chem. Phys.*, Vol. 68, pp. 3801-3807, 1978.
- Parr, R., y Pearson, R. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 105, pp. 7512-7516, 1983.
- Parr, R., y Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press and Clarendon Press: New York and Oxford, 1989.
- Pearson, R. *Chemical Hardness: Applications from molecules to solids*. New York. Wiley-VCH, 1997.
- Perdew, J. P. and Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, Vol. 45, pp. 13244-13249, 1992.
- Perdew, J. P. Unified Theory of exchange and correlation beyond the local density

- approximation. *Electronic Structure of Solids '91*. Ziesche, P., Eschig, H., Eds.; Akademie Verlag: Berlin, Germany, 1991.
- Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. and Fiolhais, C. Atoms, molecules, solids and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, Vol. 46, pp. 6671-6687, 1992.
- Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Letter*, Vol. 77, 3865, 1996.
- Phillips, J. C. y Kleinman, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, Vol. 116, 287, 1959.
- Sanderson, R. Partial charges on atoms in organic compounds. *Science*, Vol. 122, pp. 207-208, 1955.
- Serov, A., Kwak, C., Review of non-platinum anode catalysts for DMFC and PEMFC application, *Applied Catalysis B: Environmental* 90 313–320. 2009.
- Sousa, S. F., Fernandes, P. A., Ramos, M. J. General performance of density functional. *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 111, pp. 10439-10452, 2007.
- Suárez-Alcántara, K., Solorza-Feria, O. *Electrochim Acta*, 53, 4981 (2008).
- Susac, A. Sode, L. Zhu, P.C.Wong, M. Teo, D. Bizzotto J. *Phys Chem B*, 10, 10762 (2006).
- Szabo, A. y Ostlund, N. *Modern Quantum Chemistry*, Ed. McGraw Hill. New York, 1989.
- Toh, R.J., Poh, H.L., Sofer, Z.K., Pumera, M. Transition Metal (Mn, Fe, Co, Ni)-Doped Graphene Hybrids for Electrocatalysis *Chem. Asian J.* 8, 1295 – 1300. 2013.
- Wanno, B., Tabtimsai, C. A DFT investigation of CO adsorption on VIIIIB transition metal-doped graphene sheets, *Superlattices and Microstructures* 67 110–117. 2014.
- Zhong, H., Zhang, H., Liang, Y., Zhang, J., Wang, M. Wang, X. A novel non-noble electrocatalyst for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 164 572–577. 2007.
- Zhong, H., Zhang, H., Liu, G., Liang, Y., Hu, J. and Yi, B.. *Electrochem Comm*, 8, 707 (2006).