

## Transition Metal-Doped Graphenylene as Single Atom Catalyst for Hydrogen Evolution Reactions

Caique Campos de Oliveira<sup>1</sup>, Pedro Alves da Silva Autreto<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Rua Santa Adélia 166, Bairro Bangu, 09210-170, Santo André – SP, Brasil.

[pedro.autreto@ufabc.edu.br](mailto:pedro.autreto@ufabc.edu.br)

Keywords: Green Hydrogen, Catalysis, Carbon nanostructure, DFT, CHE model.

### Abstract

H<sub>2</sub> production by water electrolysis in the Hydrogen Evolution Reaction (HER) represents an alternative decarbonizing energetic sectors. Carbon-based nanostructures with high surface area, chemical stability are promising alternatives for scarce noble-metal catalysts. Specifically, Single Atom Catalyst (SACs) can effectively promote catalysis while reducing metal load, maximizing atomic efficiency. In this work, we apply first-principles calculations based on Density Functional Theory together with the Computational Hydrogen Electrode (CHE) model to investigate the catalytic activity of Graphenylene-based SAC using Sc, Ti, Mo, Zr, Pt, Ni and Co. Our results show that Sc and Ni are promising catalysts for HER with  $\Delta G_H < 0,1$  eV. The catalytic activity is investigated in terms of charge transfer and the formation of bonding and anti-bonding states between the metal site and the H intermediate.

### Introdução

A produção de hidrogênio pela eletrólise da água nas reações de evolução de hidrogênio (HER) é uma alternativa promissora para a produção e armazenamento de energia limpa. Contudo, tal tecnologia demanda o desenvolvimento de novos catalisadores eficientes e abundantes. Materiais bi-dimensionais baseados em carbono têm sido extensivamente estudados como catalisadores devido a abundância de matéria-prima, alta área superficial, e boa condutividade eletrônica<sup>1</sup>. Além disso, a possibilidade de modificação das propriedades eletrônicas por meio da dopagem fornece uma estratégia para melhorar as atividades eletrocatalíticas dessas nanoestruturas em diferentes procesos eletroquímicos. Em particular, a dopagem com metais de transição permite modificar a estrutura eletrônica do material modificando também suas propriedades catalíticas<sup>2</sup>. Neste trabalho, investigamos as propriedades catalíticas do Grafenileno

(GPY) dopado com Sc, Ti, Mo, Zr, Pt, Co e Ni utilizando cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). Átomos metálicos foram adsorvidos sobre o anel hexagonal da estrutura do GPY (cf. Figura 1), atuando como sítios para a adsorção de H. Os resultados obtidos para a atividade catalítica são estudados em termos de transferência de carga e em termos da formação de ligações químicas entre o sítio metálico e o intermediário de H.

### Metodologia

Cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) foram conduzidos com o pacote computacional Quantum ESPRESSO<sup>3</sup> utilizando a parametrização de Perdew, Burke e Erzerhoff do gradiente generalizado (PBE-GGA)<sup>4</sup>, com inclusão de efeitos de dispersão de longo alcance

## Pirenópolis, Goiás

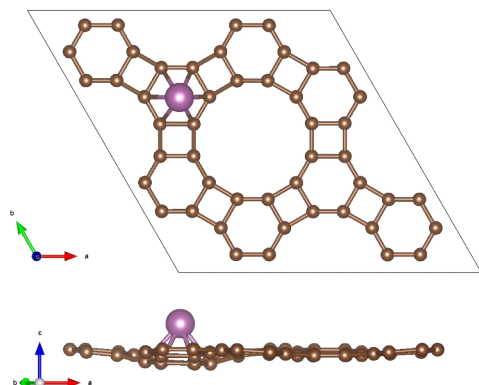


Figura 1: Supercélula 2x2 do GPY dopada com o átomo metálico no sítio hexagonal.

(van der Waals) por meio do termo de dispersão de energia implementado no funcional DFT-D3<sup>5</sup>. Orbitais de Kohn-Sham foram expandidos utilizando uma base de ondas planas com corte de 60 Ry e 480 Ry para a energia cinética e a densidade, respectivamente. A zona de Brillouin foi aproximada por um grid uniforme de (4x4x1) pontos k, conforme o esquema proposto por Monkhorst e Pack<sup>6</sup>. A atividade catalítica foi estudada por meio do modelo do eletrodo de hidrogênio computacional (CHE)<sup>7</sup>, calculando a variação de energia livre para a adsorção do hidrogênio ( $\Delta G_H$ ):

$$\Delta G_H = E_{ads} + \Delta E_{ZPE} - T \Delta S$$

onde  $E_{ads}$  é a energia de adsorção do intermediário, calculada com base na molécula de hidrogênio em fase gasosa ( $E_{H_2}$ ):

$$E_{ads} = E_{surf+H} - (E_{surf} + \frac{1}{2} E_{H_2})$$

$E_{ZPE}$  é a variação de energia de ponto zero, relacionada com vibrações do intermediário adsorvido.  $S$  é a entropia, calculada em relação ao hidrogênio em fase gasosa. Tais contribuições são aproximadas por +0,24 eV, de acordo com trabalhos anteriores<sup>8</sup>. Em geral, bons catalisadores para a HER apresentam  $\Delta G_H$  próximos de zero<sup>2,6</sup>.

## Resultados

O diagrama de energia livre para os metais selecionados é mostrado na Figura 2. Sc

mostra a melhor atividade com  $\Delta G_H = -0,04$  eV, seguido por Ni (-0,07 eV). Ti, Mo, Zr e Co apresentam adsorção forte ( $\Delta G_H \ll 0$  eV) com valores de 0,32 Para os outros metais: Pt (+0,21eV), Zr (-0,23 eV), Ti (-0,32 eV), Mo (-0,35 eV), Co (-0,45eV).

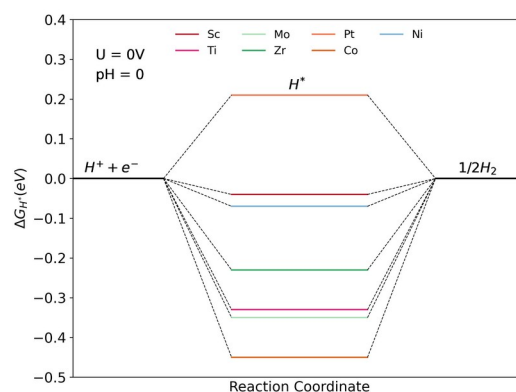


Figura 2: Diagrama de energia livre para o GPY dopado com metais de transição.

Para compreender a origem da atividade catalítica, as cargas de Bader do intermediário de H após adsorção foram calculadas utilizando o software do grupo de Henkelman<sup>9</sup>.

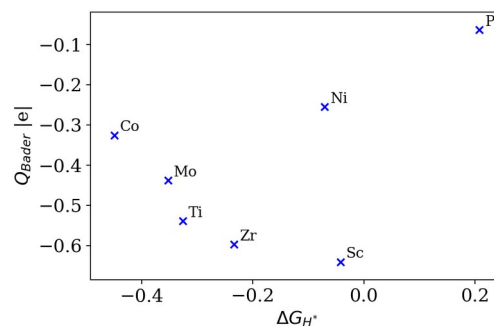


Figura 3: Gráfico de dispersão da carga de Bader transferida para o intermediário de H e o dG.

Os resultados são mostrados na Figura 2. Com exceção do Ni e Pt, observa-se que  $\Delta G_H$  diminui a medida que a carga de Bader transferida para o H aumenta (o valor de  $Q_{Bader}$  fica mais negativo). No caso da Pt, a baixa transferência de carga pode explicar a fraca interação com o intermediário de H, resultando no  $\Delta G_H$  positivo. Curiosamente, para o Ni observa-se um excelente  $\Delta G_H$  apesar da baixa transferência de carga. Para

entender tais resultados, a intensidade de ligação entre o intermediário de H e o metal foi calculada por meio da análise da população de Hamilton do orbital cristalino (COHP)<sup>10</sup>, realizada com o software LOBSTER<sup>11</sup>. Nesta análise, estados ligantes (-COHP > 0) e anti-ligantes (-COPH < 0) são facilmente visualizados em função da energia.

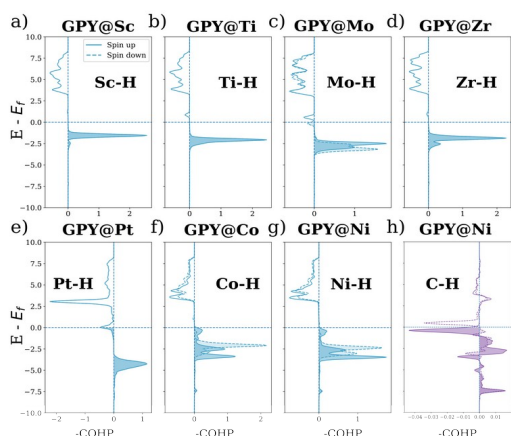


Figura 4: Análise da População de Hamilton do orbital cristalino (COHP) relativa ao a) Sc, b) Ti, c) Mo, d) Zr, e) Pt, f) Co, g) Ni e o intermediário de H. h) COHP relativa ao H e o C da matriz do GPY.

Os resultados para a COHP são mostrados na Figura 4. Sc, Ti, Mo e Zr, apresentam a formação de estados ligantes em -2 eV abaixo da energia de Fermi ( $E_{\text{Fermi}}$ ), com a formação de estados anti-ligantes entre 3 e 8 eV acima de  $E_{\text{fermi}}$  (cf. Figura 4a-d). No caso da Pt observa-se um pico relacionado à estados anti-ligantes em 3 eV acima de  $E_{\text{Fermi}}$  e também um pico anti-ligante sobre  $E_{\text{Fermi}}$ . A maior contribuição dos estados anti-ligantes em conjunto com a baixa transferência de carga explicam a fraca interação com o intermediário de H, resultando no  $\Delta G_{\text{H}}$  positivo. Co e Ni apresentam resultados similares, com a formação de mais estados ligantes entre -2 e -4 eV abaixo de  $E_{\text{fermi}}$ . Contudo, no caso do Ni observa-se também a formação de estados anti-ligantes relacionados à interação do intermediário de H com o C da matriz do GPY (Figura 4h). Tal interação (anti-ligante) pode estar relacionada com a modulação do  $\Delta G_{\text{H}}$  para próximo de zero.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH.49 (PRH-ANP UFABC pelo financiamento e à Central Computacional Multiusuário (CCM) da UFABC pelos recursos computacionais disponibilizados para a realização deste trabalho.

## Referências

1. Chhetri M.; Ramachandra C. N.; Adv. Mater. 2019, 31 (13), 1803668.
2. Cui W.; Guo M.; Ji M.; Appl. Surf. Sci. 2022, 592, 153237.
3. Gianozzi P. et al.; J. Phys. Condens. Matter. 2017, 29(46), 465901.
4. Burke K.; Ernzerhof M.; Perdew J. P.; Phys. Rev. Lett. 1996, 18, 3865.
5. Antony J.; Ehrlich S.; Grimme S.; Helge K.; J. Chem. Phys. 2010, 132, 154104.
6. Monkhorst H. J.; Pack J. D.; Phys. Rev. B. 13 (12), 5188;
7. Bligaard T.; Jonsson H.; Kitchin J. R.; Lindqvist L.; Logadottir A.; Norskov J. K.; Rossmeisl J.; J. Phys. Chem. B. 2004, 108(46) 17886.
8. Bligaard T.; Chen J. G.; Kitchin J. R.; Logadottir A.; Norskov J. K.; Pandelov S.; Stimming U.; J. Electrochem. Soc. 2005, 152, J23.
9. Henkelman G.; Sanville E.; Tang W.; J. Phys. Condens. Matter. 2009, 21, 084204.
10. Bloechl P. E.; Dronskowski R.; J. Phys. Chem. 1993, 97 (33), 8617.
11. Deringer V. L.; Dronskowski R.; Maintz S.; Tchougreeff A. L. J. Comp. Chem. 2016 37 (11), 1030.