

## Termodinámica y cinética de las reacciones de grafeno con H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>.

Andrea M. Oyarzún-Aravena<sup>1</sup>, Ljubisa R. Radovic<sup>2,3</sup>, Ximena García-Carmona<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Depto. de Ingeniería en Química, Universidad de Magallanes, Av. Bulnes 01855, Punta Arenas, Chile

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería en Química, Universidad de Concepción, Barrio Universitario, Concepción, Chile

<sup>3</sup>Department of Energy and Mineral Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, USA

E-mail: andrea.oyarzun@umag.cl

Las reacciones de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> con grafeno son de gran interés en la industria energética como también en aplicaciones relativas al diseño de materiales. Aunque las reacciones parezcan sencillas, sus detalles mecanísticos merecen un estudio en detalle, especialmente respecto de los pasos de adsorción de reactivos y desorción de productos. En efecto, la complejidad de estructuras moleculares que encontramos en los materiales carbonosos, permite que múltiples rutas de reacción puedan coexistir [1].

En este estudio utilizamos la teoría del funcional de densidad como herramienta de la química computacional para determinar mecanismos de reacción. Posteriormente se evalúan propiedades termodinámicas y cinéticas de cada paso del mecanismo reacción hallado. Tales mecanismos establecen una ruta de conversión química partiendo desde sitios activos tipo zigzag en los bordes de una lámina de grafeno, hasta la formación de los productos de cada una de las reacciones. Luego los resultados son comparados con aquellos correspondientes a las reacciones de grafeno con NO y O<sub>2</sub> [1]. Las similitudes y diferencias son revisadas en el marco de las reacciones de transferencia de oxígeno para materiales carbonosos.

El análisis del mecanismo de la reacción de agua resulta ser diferente del mecanismo usualmente aceptado, el cual incluye la adsorción disociativa en lugar de un mecanismo concertado, en el que tanto el paso de

adsorción de H<sub>2</sub>O y la desorción de H<sub>2</sub> ocurren simultáneamente. Adicionalmente, se ha propuesto que el mecanismo incorpora un arreglo superficial anterior a la desorción de productos, el cual explicaría el fenómeno de inhibición que experimenta esta reacción. En el caso del CO<sub>2</sub>, también se analiza el mecanismo de inhibición.

En general, los resultados permiten proponer la participación de la superficie, o bien, la existencia de un efecto del estado o condición del borde de la lámina de grafeno, en el proceso de inhibición. Este efecto de “borde extendido” explicaría el hecho experimental observado cuando ocurre la reacción de grafeno con H<sub>2</sub>O, en la cual se forman agujeros de forma hexagonal, en contraste a los agujeros de tipo circular que se observan cuando ocurre la reacción de grafeno con CO<sub>2</sub> [2].

### Agradecimientos

Esta investigación fue financiada por CONICYT a través del programa de Doctorado Nacional, y además, por medio del proyecto FONDECYT 11170689.

### Referencias

- [1] A. M. Oyarzún, A.J.A. Salgado-Casanova, X. García and L.R. Radovic, Carbon, **99**, 472-484 (2016).
- [2] R. T. Yang and C. Wong, Journal of Catalysis, **82**, 245-251 (1983).