



Universidade Federal do ABC  
Centro de Ciências Naturais e Humanas  
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

# **Nanoestruturas para Catálise de Reações de Evolução de Hidrogênio**

**Caique Campos de Oliveira**

**Santo André - SP, Brasil  
Setembro de 2024**



Caique Campos de Oliveira

# **Nanoestruturas para Catálise de Reações de Evolução de Hidrogênio**

*Dissertação de Mestrado* apresentada ao Programa de Pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC como requisito para obtenção do título de Mestre.

Universidade Federal do ABC

Centro de Ciências Naturais e Humanas - CCNH

Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Orientador: Pedro Alves da Silva Autreto

Santo André - SP, Brasil

Setembro de 2024

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC  
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Campos de Oliveira, Caique  
Nanoestruturas para catálise de reações de evolução de hidrogênio /  
Caique Campos de Oliveira. — 2024.

135 fls. : il.

Orientação de: Pedro Alves da Silva Autreto

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de  
Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André,  
2024.

1. Superfícies. 2. Carbono. 3. Hidrogênio verde. 4. Catálise. 5. DFT. I.  
Alves da Silva Autreto, Pedro. II. Programa de Pós-Graduação em  
Nanociências e Materiais Avançados, 2024. III. Título.



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**

**Fundação Universidade Federal do ABC**

Avenida dos Estados, 5001 - Bairro Santa Terezinha - Santo André - SP  
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017

**Ata de Defesa de Dissertação de Mestrado e Folha  
de Assinaturas**

No dia 29 de Agosto de 2024 às 14:30, no local: Auditório 801 no 8º andar do Bloco B do Campus Santo André da Universidade Federal do ABC, realizou-se a Defesa da Dissertação de Mestrado, que constou da apresentação do trabalho intitulado "Nanoestruturas para Catálise de Reações de Evolução de Hidrogênio" de autoria do candidato, CAÍQUE CAMPOS DE OLIVEIRA, RA nº 21202230890, discente do Programa de Pós-Graduação em NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS AVANÇADOS da UFABC, sob orientação do Profº PEDRO ALVES DA SILVA AUTRETO. Concluídos os trabalhos de apresentação e arguição, o candidato foi considerado aprovado pela Banca Examinadora.

E, para constar, foi lavrada a presente ata e folha de assinaturas assinada pelos membros da Banca.

**Dr. PEDRO ALVES DA SILVA AUTRETO, UFABC**

Presidente - Interno ao Programa

**GUSTAVO MARTINI DALPIAN, USP**

Membro Titular - Examinador(a) Interno ao Programa

**Dr. LEANDRO SEIXAS ROCHA, UPM**

Membro Titular - Examinador(a) Externo à Instituição

**Dr. WENDEL ANDRADE ALVES, UFABC**

Membro Suplente - Examinador(a) Interno ao Programa

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com anuência do orientador.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001





*Aos meus pais, que com muito suor pavimentaram o caminho para esta jornada.*



# Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH-ANP) da UFABC (PRH-49.1 - financiado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP) mediante recursos de investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula P, D&I da Resolução ANP *n*º 50/2015) por todo apoio disponibilizado para a realização destes trabalhos. O PRH-ANP foi um elemento divisor de águas durante minha pós-graduação pois fomentou a pesquisa e desenvolvimento no âmbito financeiro e profissional, por meio da disponibilização de recursos computacionais, recursos para participação em congressos científicos, eventos internos que possibilitaram o contato com pesquisadores e profissionais do setor de petróleo, gás natural, biocombustíveis e energia renovável que contribuíram enormemente para minha formação. Além disso, o acompanhamento cuidadoso da coordenação e o contato com os outros bolsistas por meio de reuniões e eventos internos do programa tiveram uma importante contribuição para meu desenvolvimento na comunicação com pesquisadores de outras áreas. Deixo aqui meus mais sinceros agradecimentos à coordenação do PRH.49, aos técnicos administrativos e pesquisadores visitantes por todo o cuidado e orientação durante esta jornada.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), ao Programa de Pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC (UFABC) pela infraestrutura. Agradecemos também à Central Computacional Multiusuário (CCM) da UFABC pela disponibilização de recursos de computação de alto desempenho (HPC) que foram utilizados para a realização de todos os trabalhos apresentados nessa dissertação.

Agradeço também à minha família (meus pais) pelo esforço imensurável para que meus irmãos e eu pudéssemos ter acesso a educação básica e superior. Por todo suporte que tive de minha família durante os duros anos de pandemia onde o sentimento de incerteza dominou. Agradeço por todas as palavras de motivação quando tudo parecia não dar certo.

Agradeço aos meus colegas do Grupo de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Atômica Interdisciplinar (GEEDAI), por todas as discussões frutíferas e proveitosas, pelas risadas, fofocas e bons momentos compartilhados em nosso cotidiano no laboratório.

Por fim, mas não menos importante, agradeço aos meus professores por toda a paciência e orientação, por todas as oportunidades e por acreditarem no meu potencial.



*“Nanoscience is not physics, chemistry, engineering or biology.  
It is all of them...”*  
*(Stuart M. Lindsay, Introduction to Nanoscience, 2010)*



# Resumo

O crescimento populacional, aliado aos avanços tecnológicos e à crescente urbanização intensificam a demanda por energia, pressionando significativamente as cadeias de produção globais. Em paralelo, a exploração em larga escala de combustíveis fósseis para a produção de energia contribui majoritariamente para emissões de  $CO_2$ , fator agravante das mudanças climáticas. Neste cenário, a transição energética é fundamental para reduzir a dependência de fontes não-renováveis na produção de energia. O hidrogênio verde ( $H_2$ ), produzido por eletrólise da água nas reações de evolução de hidrogênio (HER), é uma alternativa promissora devido à sua alta densidade energética e versatilidade na produção e armazenamento de energia renovável. No entanto, seu desenvolvimento é limitado pela necessidade de catalisadores eficientes, abundantes e de baixo custo. Métodos de primeiros princípios como cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) têm sido aplicados com sucesso no estudo de novos materiais e suas propriedades em inúmeras aplicações incluindo a produção e armazenamento de energia. Em particular, tal abordagem contribui na descoberta de novos catalisadores por meio do modelo do eletrodo de hidrogênio computacional (CHE), um método simples e robusto que permite investigar materiais com uma ampla variedade de composições e morfologias. Mais ainda, esta metodologia pode ser utilizada como ferramenta para elucidar resultados experimentais, fornecendo insights sobre suas propriedades catalíticas de uma perspectiva atomística. Neste trabalho, aplicamos esta metodologia para investigar a interação de moléculas e superfícies com aplicação direta na catálise da HER, empregando o modelo CHE. Propomos o uso de Grafenileno (um alótropo bidimensional de carbono) dopado com metais de transição como catalisador para HER e investigamos sua atividade catalítica em termos de modificações na estrutura eletrônica. Adicionalmente, aplicamos esse método para investigar a atividade catalítica do Sulfeto de Bismuto III ( $Bi_2S_3$ ), sintetizado experimentalmente e testado para catálise de HER em condições alcalinas.

**Palavras-chaves:** Superfícies, Estrutura Eletrônica, Carbono, Hidrogênio, DFT, Catálise.





# Abstract

Population growth, along with technological advancements and increasing urbanization intensifies energy demand, significantly stressing global production chains. Moreover, large-scale exploration of fossil fuels for energy production accounts for the majority of  $CO_2$  emissions, aggravating climate changes. In this scenario, energetic transition is of paramount importance to reduce fossil fuels dependence in energy production. Green hydrogen ( $H_2$ ), produced by electrolysis of water in hydrogen evolution reactions (HER), is a promising alternative due to its high energy density and versatility in energy production and storage. However, its development is limited by the need for efficient, abundant, and low-cost catalysts. First-principles methods, such as Density Functional Theory (DFT) based calculations, have been successfully applied in the investigation of novel materials and its properties in numerous applications, including energy production and storage. In particular, such approach contributes to the development of novel catalysts through the computational hydrogen electrode model (CHE), a simple and robust method that allows the investigation of catalysts with diverse compositions and morphologies. Furthermore, this methodology can be applied to support experiments, providing insights into the catalytic activity from the atomic scale perspective. In this work, we apply this methodology for studies of surface-molecule interactions, with direct applications in catalysis employing the CHE model. We propose the use of transition metal doped Graphenylene (a two-dimensional carbon allotrope) as HER catalyst and investigate its catalytic activity in terms of electronic structure modifications. Additionally, we apply this methodology to investigate the catalytic activity of Bismuth Sulfide III ( $Bi_2S_3$ ), experimentally synthesized and tested for HER catalysis in alkaline environments.

**Keywords:** Surfaces, Electronic Structure, Carbon, Hydrogen, DFT, Catalysis.



# Lista de ilustrações

Figura 1 – Produção de energia mundial nas últimas duas décadas por matéria-prima. Dados extraídos de <a href="https://ember-climate.org/data-catalogue/yearly-electricity-data/">https://ember-climate.org/data-catalogue/yearly-electricity-data/</a> . Acesso em: 4 de outubro de 2024. Fonte: Autoria própria. . . . .	4
Figura 2 – Classificação para as diferentes metodologias de produção do hidrogênio segundo por matéria-prima, método, rótulo de cor, emissão de $CO_2$ e pureza do $H_2$ obtido. Adaptado de (QURESHI et al., 2022; LUBBE et al., 2023; ARCOS; SANTOS, 2023; GERMSCHIEDT et al., 2021). . . . .	8
Figura 3 – a) Demanda por $H_2$ em 2021 por setor. b) Produção de $H_2$ por fonte de matéria-prima. Adaptado de (SAFARI; DINCER, 2020; IEA, 2022). . . . .	9
Figura 4 – a) Célula de Eletrólise Alcalina (AEC) b) Membrana Trocadora de Prótons (PEM) e c) Célula de Óxido Sólido (SOC). Para cada tipo de eletrolisador, as espécies químicas de entrada e saída junto com o tipo de íon transportado pela membrana separadora estão representados. Fonte: Autoria própria. . . . .	12
Figura 5 – Mecanismos da evolução de hidrogênio em meio ácido (esquerda) e alcalino (direita) e respectivas espécies intermediárias envolvidas em cada caso. Adaptado de (ZHU et al., 2020) . . . . .	14
Figura 6 – Conceito de gráfico vulcão, onde uma quantidade relacionada a taxa de reação é plotada como função de uma variável relacionada a força de ligação superfície-adsorbato. Adaptado de (MEDFORD et al., 2015). . . . .	17
Figura 7 – Representação do confinamento quântico e seus efeitos nos níveis de energia dos materiais. Adaptado de (EDVINSSON, 2018) . . . . .	19
Figura 8 – Ilustração das diferentes nanoestruturas formadas pelo carbono. Fonte: Autoria Própria. . . . .	21
Figura 9 – a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e (b) Microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos eletrodos de NHC. c) Modelo teórico para o NHC mostrando as cargas nos átomos na vizinhança do N dopante. d) Adsorção de H no modelo do NHC e respectiva distância de ligação. e) Voltametria de varredura linear (LSV) comparando a performance dos diferentes eletrodos testados no trabalho. f) LSV para os eletrodos de NHC após 10000 ciclos de operação. Fonte: Reproduzido de (LIU et al., 2014) . . . . .	22

Figura 10 – a) Modelo estrutural do N,PGr. b) LSV para o N,PGr em solução 0.1 M KOH (correspondendo a $\text{pH} = 13$ ) e c) 0.5 H $\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $\text{pH} = 0$ ). d) LSV das amostras de N,PGr em meio alcalino e ácido antes e depois de 1000 ciclos. e) Diagrama de energia livre para os modelos de grafeno, grafeno dopado com N e P. Reproduzido de (ZHENG et al., 2014a). . . . .	24
Figura 11 – Representação de um sistema de partículas de dois prótons (rotulados pelas coordenadas em índices maiúsculas) e dois elétrons (índices minúsculos) interagentes. Fonte: Autoria Própria. . . . .	32
Figura 12 – Fluxograma do algoritmo para solução auto-consistente das equações de Kohn-Sham. Adaptado de (GIUSTINO, 2014). . . . .	42
Figura 13 – a) Componente radial da função de onda ( $u_{nl}(\vec{r})$ ) calculada para o Si. b) Densidade de carga radial para os elétrons de caroco e valência. Adaptado de (GIUSTINO, 2014) . . . . .	45
Figura 14 – Representação do método de pseudopotencial, ilustrando a região onde a função de onda completa $\psi_{AE}(\vec{r})$ é suavizada e substituída pela pseudo-função de onda $\psi_{PS}(\vec{r})$ . O potencial $V_{eff}^{AE}$ é substituído pelo pseudopotencial $V_{eff}^{PS}$ em $r < r_c$ . Adaptado de (PICKETT, 1989) . . . . .	46
Figura 15 – a) Densidade ( $\rho$ em função da posição ( $\vec{r}$ ) mostrando os desvios em $E_{xc}^{LSDA}[\rho]$ causados pelo uso de uma densidade local constante. Adaptado de (GIUSTINO, 2014). b) Conceito de "Escada de Jacob" proposto por J. Perdew, mostrando os diferentes níveis de aproximações para descrever o termo de correlação e troca. Reproduzido de (LIAO et al., 2022). . . . .	48
Figura 16 – Relação "vulcão" entre corrente de troca ( $j_0$ ) e a interação hidrogênio metal investigada por a) Trasatti como a energia de ligação metal hidrogênio ( $E_{M-H^*}$ ) (TRASATTI, 1972); b) Investigada por Norskov como a variação de energia livre de adsorção do $\text{H}^*$ ( $\Delta G_{H^*}$ ) (NØRSKOV et al., 2005) . . . . .	52
Figura 17 – a) Visão superior e lateral da célula unitária do TPDH-gr. Os sítios de carbono não-equivalentes estão destacados em diferentes cores. b) Sistema utilizado para as simulações de MD. . . . .	63
Figura 18 – a) Curvas de hidrogenação dos sítios não-equivalentes do TPDH para $T = 150, 300, 500$ e $800$ K. b) supercélula 2x2 do TPDH-gr pristino e hidrogenado destacando as faixas de anéis hexagonais formadas pela hidrogenação seletiva. d-e) Estrutura de bandas eletrônicas e densidade de estados para o para o TPDH-gr pristino e hidrogenado, respectivamente. . . . .	66

Figura 19 – Componentes a) x e b) y da condutividade eletrônica ( $\sigma$ ) em função do tempo de relaxação $\tau$ para o TPDH-gr pristino (curvas sólidas) e hidrogenado (curvas tracejadas). Componentes c) x e d) y da contribuição eletrônica para a condutividade térmica ( $\kappa_e$ ) do TPDH-gr pristino (sólido) e hidrogenado (tracejado). . . . .	67
Figura 20 – Representação do modelo da monocamada de $MnSiO_3$ obtida a partir da clivagem do bulk (esquerda) na direção (011). . . . .	69
Figura 21 – Configurações (otimizadas) e diferenças de densidade de carga para moléculas de $H_2S$ adsorvidas nos sítios de a) Mn, b) Si e para moléculas de $CO_2$ adsorvidas nos sítios de $Mn$ e $Si$ . Isosuperfícies amarelas e ciano representam representam regiões com acúmulo e esgotamento de cargas, respectivamente. . . . .	71
Figura 22 – Visão a) superior e b) lateral da supercélula 3x3 de $WS_2$ otimizada destacando o plano (002). c) Visão superior da supercélula 3x3x1 de $WS_2$ destacando os sítios selecionado para adsorção de Na e respectivos labels. Visão d) superior e e) lateral da supercélula 2x1x1 relativa a monolayer (001) do $oWO_3$ terminada em O. f) Visão superior da supercélula 2x1x1 do $oWO_3$ (001) destacando os sítios selecionados para adsorção de Na. . . . .	73
Figura 23 – Densidade de estados projetada (pDOS) para a) monocamada de $WS_2$ e b) monocamada do $oWO_3$ (001) terminada em O, projetada sobre os orbitais s, p e d do W e sobre os estados s e p do S e O. Barreira de energia associada à difusão de Na entre dois sítios Hollow vizinhos para a c) monocamada de $WS_2$ e d) monocamada de $oWO_3$ (001) terminada em O representando os estados iniciais (IS) de transição (TS) e finais (FS). . . . .	75
Figura 24 – a) Representação estrutural da célula unitária do GPY. b) Representação da supercélula (4x4) ilustrando a presença dos anéis dodecagonais que formam a rede porosa do material. c) Representação bidimensional da supercélula ilustrando a rede de carbono ligações conjugadas do GPY. . . . .	78
Figura 25 – a) Célula unitária do GPY. b) Representação da primeira zona de Brillouin da célula unitária do BPC destacando o caminho ao longo dos pontos de alta simetria selecionados. c) Estrutura de bandas e densidade de estados do GPY ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$ . O inset da figura mostra um zoom na região do gap, com o valor obtido para o bandgap de aproximadamente 0.047 eV. . . . .	80

Figura 26 – a) Vista superior e lateral da isosuperfície representando a função de Fukui dual para a supercélula 2x2 do GPY (isosuperfície de $1.3 \times 10^{-4}$ e/Å <sup>3</sup> ). Os sítios eletrofílicos selecionados para a adsorção de H estão destacados na figura. b) Diagrama de energia livre para os sítios eletrofílicos selecionados. . . . .	82
Figura 27 – a) Diferentes sítios disponíveis para adsorção de átomos metálicos na supercélula do GPY. b) Negativo das energias de formação ( $-E_{form}$ ) relativas aos metais selecionados para adsorção no sítio hexagonal (1). .	84
Figura 28 – a) <i>Volcano plot</i> mostrando o sobrepotencial teórico ( $\eta$ ) em função do $\Delta G_H$ para os metais selecionados. A região destacada entre $-0,2 < \Delta G_H < +0,2$ eV representa a faixa ótima para catalise da HER. b) Diagrama de energia livre para os 7 metais sobre a região de $\Delta G_H$ ótima.	87
Figura 29 – a) <i>Volcano plot</i> para Sc, Ti, Mo, Zr, Pt, Co e Ni utilizando Pseudopotenciais da SSSP com PBE (preto), PAW-PBE (azul) e PAW-DFT-D3 (vermelho). b) Diagrama de energia livre para os metais na faixa ótima utilizando PAW-DFT-D3. . . . .	88
Figura 30 – Estrutura de bandas eletrônicas e densidade de estados projetada nos p do carbono, s (para o Mo e Pt) e orbitais d dos metais para as estruturas dopadas com a) Sc, b) Ti, c) Mo, d) Zr, e) Pt, f) Ni e g) Co. As linhas pretas sólidas representam bandas projetadas sobre estados de spin up, enquanto as linhas tracejadas em azul são bandas projetadas em spin down. Para as densidades de estados, as linhas tracejadas representam estados com spin down. . . . .	90
Figura 31 – Densidade de estados projetada sobre os estados p do carbono, d e s do metal (quando aplicável) e s do hidrogênio para a) Sc, b) Ti, c) Zr, d) Mo, e) Pt, f) Co e g) Ni. . . . .	91
Figura 32 – COHP entre os metal e o H e pDOS projetada sobre os orbitais d do metal e s do hidrogênio para a) Sc, b) Ti, c) Zr, d) Mo, e) Pt, f) Co e g) Ni. h) COHP para o H e C e pDOS projetada sobre os estados p do carbono e s do hidrogênio no BPC@Sc+H. . . . .	94
Figura 33 – Dados experimentais de caracterização eletroquímica para o $Bi_2S_3$ 2D mostrando: a) curvas CV para diferentes quantidade do catalisador em meio alcalino. b) LSV antes e apos de 2000 ciclos de CV . . . . .	96

Figura 34 – Representação estrutural do Sulfeto de Bismuto III ( $Bi_2S_3$ ) mostrando (a) a visão frontal do plano (100) da célula unitária destacando as ligações Bi-S que são facilmente quebradas separando os planos (001). b) visão frontal do plano (010). Visão (c) superior e (d) lateral de uma supercélula 3x2 da superfície (001) do $Bi_2S_3$ . Sítios de Bi com geometrias octaédrica e tetraédrica são estão destacados, bem como os sítios de S com coordenações distintas. . . . .	98
Figura 35 – a) Visão lateral e superior da superfície (001) do $Bi_2S_3$ destacando os sítios de Bi e S selecionados para a adsorção de H com seus respectivos rótulos. b) Diagrama de energia livre para condições ácidas com potencial $U = 0$ vs SHE. Diferenças de densidade de carga para o H adsorvido nos sítios a) $B_1$ , b) $B_2$ , c) $B_3$ e d) $B_4$ . As regiões amarelas representam acúmulo de carga enquanto as regiões em ciano representam esgotamento de carga. Foi utilizado o valor de $0,005 e/\text{\AA}$ para todas as isosuperfícies. . . . .	100
Figura 36 – $\Delta G_{H^*}$ em função do potencial (U) para a) $pH = 1$ e b) $pH = 14$ . c) Propagação do $\Delta G_{H^*}$ em função do pH para o potencial de $U = -0,8$ V vs. RHE. A região ótima ( $-0,2 < \Delta G_{H^*} < 0,2$ eV) é destacada em azul. d) Diagrama de energia livre correspondente a $pH = 14$ e $U = -0,8$ V vs. RHE. . . . .	101
Figura 37 – Configurações finais para a adsorção da molécula de $H_2O$ nos sítios a) $B_1$ , b) $B_2$ , c) $S_1$ e $S_2$ . . . . .	104
Figura 38 – Configurações finais para a adsorção da molécula de $OH^-$ nos sítios a) $B_1$ , b) $B_2$ , c) $S_1$ e $S_2$ . . . . .	105
Figura 39 – Visão superior e lateral da geometria final do metal adsorvido sobre o sítio hexagonal e dodecagonal do GPY, mostrando a semelhança de ambas as configurações o que indica a equivalência. . . . .	133
Figura 40 – Visão superior e lateral da geometria final do H adsorvido sobre os metais de transição dopados no GPY para os pseudopotenciais SSSP com GGA-PBE. . . . .	134
Figura 41 – Visão superior e lateral da geometria final do H adsorvido sobre os metais de transição dopados no GPY para os pseudopotenciais PAW com vdW-DF3. . . . .	135





# Lista de tabelas

Tabela 1	– Tabela de Propriedades consideradas para análise de segurança do $H_2$ , metano e gasolina. Adaptado de (NICOLETTI et al., 2015)	6
Tabela 2	– Tabela com os tipos de hidrogênio, métodos e matéria-prima empregados, custo de produção e nível de maturidade tecnológica (TRL). Adaptado de (QURESHI et al., 2022; LUBBE et al., 2023; INCER-VALVERDE et al., 2023; ARCOS; SANTOS, 2023)	10
Tabela 3	– Energias, distâncias e isosuperfícies resultantes da adsorção de moléculas de $H_2S$ e $CO_2$ nos sítios de Mn e Si da monocamada (011) da rodonita.	70
Tabela 4	– Energias de adsorção para íons de Na na monocamada de $WS_2$ e $oWO_3 - 001 - O$ .	76
Tabela 5	– Parâmetros de rede do GPY e comparação com dados da literatura.	81
Tabela 6	– Energias de ligação para os átomos dos elementos metálicos selecionados adsorvidos sobre o anel hexagonal e dodecagonal do GPY. Variação de energia livre para o H adsorvido sobre o anel hexagonal e correspondente distância entre o sítio metálico e o H.	86
Tabela 7	– Variação de energia livre para o H adsorvido nos sítios metálicos selecionados comparando os resultados para pseudopotenciais PAW-SSSP, PAW-PBE, PAW-D3 e respectivas cargas de Bader no átomo de H (com base no cálculo com PAW-D3).	87
Tabela 8	– Energias de adsorção, variação de energia livre e cargas de Bader para a adsorção do H na superfície do $Bi_2S_3$ nos sítios selecionados.	99
Tabela 9	– Energias de adsorção para moléculas de $H_2O$ ( $E_{ads}^{H_2O}$ ) e $OH^-$ ( $E_{ads}^{OH}$ ) e respectivas distâncias entre os sítios até o H mais próximo ( $d_{H_p}$ ) e mais distante ( $d_{H_l}$ ) e o átomo de O ( $d_O$ ), para a molécula de $H_2O$ e átomos da molécula de $OH^-$ .	103



# Lista de abreviaturas e siglas

AEC	Célula Eletrolisadora Alcalina
AIMD	Dinâmica Molecular Ab-initio
BN	Nitreto de Boro
CCS	Captura e Armazenamento de Carbono
CCUS	Captura, Armazenamento e Utilização de Carbono
CHE	Eletrodo de Hidrogênio Computacional
COHP	População de Hamilton do Orbital Cristalino
COOP	População de Overlap do Orbital Cristalino
CMB	Mínimo da Banda de Condução
CV	Voltametria Cíclica
CVD	Deposição Química em Fase de Vapor
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
EDL	Dupla Camada Elétrica
ELF	Função de Localização Eletrônica
ES	Equação de Schrödinger
GC-DFT	Teoria do Funcional da Densidade Grande-canônica
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
GHG	Gases de Efeito Estufa
HEA	Liga de Alta Entropia
HEG	Gás de Elétrons Homogêneo
HER	Reação de Evolução do Hidrogênio
HHV	Valor Calorífero Superior
IEA	Agência Internacional de Energia

LCAO	Combinação Linear de Orbitais Atômicos
LDA	Aproximação de Densidade Local
LHV	Valor Calorífero Inferior
LSDA	Aproximação de Densidade de Spin Local
LSV	Voltametria de Varredura Linear
LIB	Baterias de Íon de Lítio
NIB	Baterias de Íon de Sódio
MD	Dinâmica Molecular
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
NHC	Carbono Hexagonal Dopado com Nitrogênio
NP	Nanopartículas
NVT	Ensemble Termodinâmico Canônico
PEM	Membrana Trocadora de Prótons
PES	Superfície de Energia Potencial
PGM	Metais do Grupo de Platina
RHE	Eletrodo de Hidrogênio Reversível
RRO	Reação de Redução do Oxigênio
SAC	Single Atom Catalyst
SHE	Eletrodo de Hidrogênio Padrão
SOC	Células de Óxido Sólido
TMN	Nitreto de Metal de Transição
TMC	Carbeto de Metal de Transição
TMD	Dicalcogeneto de Metal de Transição
TMP	Fosfeto de Metal de Transição
UE	Eficiência de Utilização

VACNT	Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados
VDW	van der Waals
VBM	Máximo da Banda de Valência
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X



# Sumário

	<b>Prefácio</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>3</b>
	<b>Introdução</b>	<b>3</b>
<b>1.1</b>	<b>Matriz Energética</b>	<b>3</b>
<b>1.2</b>	<b>Hidrogênio</b>	<b>5</b>
<b>1.3</b>	<b>Produção de hidrogênio verde pela eletrólise da água</b>	<b>11</b>
1.3.1	Células Eletrolisadoras Alcalinas	11
1.3.2	Membranas Trocadoras de Prótons	12
1.3.3	Células Eletrolisadoras de Óxido Sólido	13
1.3.4	Mecanismos da Reação de Evolução de Hidrogênio	14
1.3.5	O Papel da Catálise na Eletrólise da Água	15
1.3.6	Visão Geral sobre Catalisadores para HER	18
1.3.7	Materiais baseados em carbono para catálise das HERs	22
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E METODOLOGIA</b>	<b>27</b>
<b>2.1</b>	<b>Dinâmica Molecular</b>	<b>27</b>
2.1.1	Algoritmo de Integração de Verlet	28
2.1.2	Campos de Força Clássicos	29
2.1.3	Campos de Força Reativos: ReaxFF	30
<b>2.2</b>	<b>Métodos <i>Ab initio</i></b>	<b>30</b>
2.2.1	A Equação de Schrödinger para Muitos Corpos	31
2.2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	35
2.2.3	Aproximação dos elétrons independentes	36
2.2.4	Aproximação de campo médio e potencial de troca	38
2.2.5	Potencial de Troca de Fock	38
2.2.6	Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	39
2.2.7	Equações de Kohn-Sham	40
2.2.8	Método Auto-consistente para Solução das Equações de Kohn-Sham	42
<b>2.3</b>	<b>Pseudopotenciais</b>	<b>44</b>
<b>2.4</b>	<b>Aproximações para o Potencial de Troca e Correlação</b>	<b>46</b>
2.4.1	Aproximação da Densidade Local (LDA)	47
2.4.2	Aproximação do Gradiente Generalizado	48
2.4.3	Além do GGA: Funcionais Semi-locais, Não-locais e com Correção de van der Waals	49

<b>2.5</b>	<b>Modelo do Eletrodo de Hidrogênio Computacional</b>	<b>51</b>
<b>2.6</b>	<b>Ferramentas de Análise</b>	<b>56</b>
2.6.1	Funções de Fukui	56
2.6.2	Cargas de Bader	57
2.6.3	Análise da População de Hamilton do Orbital Cristalino	58
<b>3</b>	<b>CASOS DE ESTUDO</b>	<b>61</b>
<b>3.1</b>	<b>Estudo de Interações Entre Moléculas e Superfícies</b>	<b>61</b>
3.1.1	Hidrogenação do Tetra-Penta-Deca-Hexagonal Grafeno	61
3.1.1.1	Detalhes Computacionais	63
3.1.1.2	Resultados	64
3.1.2	Explorando Propriedades e Aplicações do $MnSiO_3$	68
3.1.2.1	Detalhes Computacionais	69
3.1.3	Comparação Entre Sulfeto e Óxido de Tungstênio como Anodo para Baterias de Íons de Na	72
3.1.4	Procedimentos Computacionais	73
<b>3.2</b>	<b>Explorando a Atividade Catalítica de Nanoestruturas</b>	<b>77</b>
3.2.1	Grafenileno Dopado com Metais de Transição para Catálise da HER	77
3.2.2	Detalhes Computacionais	79
3.2.3	Otimização Estrutural e Estrutura Eletrônica do GPY Pristino	80
3.2.4	Atividade catalítica	81
3.2.5	Dopagem com Metais de Transição	82
3.2.6	Estabilidade	83
3.2.7	Atividade Catalítica	85
3.2.8	Propriedades eletrônicas	89
3.2.9	Explorando a Atividade Catalítica do Sulfeto de Bismuto III para HER Alcalina	95
3.2.10	Detalhes Computacionais	97
3.2.11	Otimização estrutural	98
3.2.12	Atividade catalítica	99
3.2.12.1	Efeito do pH e potencial (U)	101
3.2.13	Adsorção de $H_2O$ e $OH$	102
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	<b>107</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>109</b>
	<b>APÊNDICES</b>	<b>131</b>



# Prefácio

O desenvolvimento da nanotecnologia têm revolucionado diversos campos da ciência. Apesar de objetos em escala nanométrica estarem presente na história da humanidade por séculos, só fomos capazes de dominar os meios para produzir, caracterizar e manipular tais objetos recentemente (DOMINGUES et al., 2022). Os fenômenos que ocorrem nos sistemas complexos em escala nanométrica são tratados pelas áreas da física, química, ciência de materiais e a biologia, caracterizando uma área de estudo interdisciplinar (LINDSAY, 2010). Propriedades emergentes com o efeito da redução de escala nos materiais têm revolucionado diversos campos de pesquisa, incluindo produção e armazenamento de energia, aplicações ambientais (sensores para gases tóxicos e outros compostos químicos e biológicos), agricultura e medicina (DOMINGUES et al., 2022). Mais ainda, a nanotecnologia permite explorar novas propriedades de materiais encontrados de forma abundante na natureza, fornecendo uma solução para o desenvolvimento de dispositivos com propriedades otimizadas para as aplicações supracitadas (MAHAPATRA et al., 2023c).

Materiais em escala nanométrica estão envolvidos em processos físicos, reações químicas e biológicos. São sistemas complexos compostos por centenas e até milhares de átomos, número razoável que torna a utilização de métodos computacionais factível (LINDSAY, 2010). Métodos computacionais baseados em mecânica clássica, como a dinâmica molecular reativa, e quântica, como a teoria do funcional da densidade, permitem explorar propriedades estruturais e eletrônicas proporcionando uma ferramenta robusta no estudo de aplicações de materiais e nanoestruturas.

Esta dissertação compreende trabalhos que aplicam métodos computacionais clássicos e quânticos para o estudo das interações entre moléculas com superfícies e nanoestruturas bidimensionais (2D). Os resultados aqui apresentados mostram a versatilidade da metodologia utilizada, com aplicações no estudo da hidrogenação de nanoestruturas de carbono, aplicações ambientais no desenvolvimento de sensores (sub)picomolares para detecção de gases tóxicos utilizando nanoestruturas 2D exfoliadas a partir de materiais minerais abundantes, comparação das propriedades eletrônicas de nanoestruturas de óxidos e metais de transição para aplicação no armazenamento de energia. Contudo, vale ressaltar que o tema principal desta dissertação é a utilização de métodos computacionais baseados em cálculos de primeiros princípios para o estudo de nanoestruturas 2D como catalisadores para produção de hidrogênio por meio da eletrólise da água. Nesse sentido, apresentamos estudos de nanoestruturas de carbono decoradas com metais de transição e nanoestruturas 2D obtidas a partir da exfoliação de materiais minerais para catálise na produção de hidrogênio.



# 1 Introdução

## 1.1 Matriz Energética

O desenvolvimento tecnológico aliado à urbanização tem impulsionado o crescimento populacional exigindo cada vez mais recursos para a manutenção da sociedade. Tal aumento eleva os níveis de consumo, resultando no estresse das cadeias de produção que em última instância pode causar crises de abastecimento de recursos devido à centralização de certos insumos para a produção de energia e alimentos. Atualmente a produção de energia depende majoritariamente de recursos não-renováveis ([RITCHIE; ROSADO, 2020](#)). No setor residencial, a eletricidade utilizada para alimentar dispositivos eletrônicos e para aquecimento é produzida por petróleo, carvão e gás natural; no transporte, onde a maior parte dos veículos são abastecidos com combustíveis fósseis como gasolina e diesel; na indústria, onde energia proveniente de recursos não-renováveis é utilizada para produção de produtos de valor agregado e geração de calor, por exemplo. Nos últimos 20 anos, fontes não-renováveis foram responsáveis pelo fornecimento de mais de dois terços de toda a energia mundial, como mostra a Figura 1. No ano de 2021, cerca de 170 mil TWh de energia foram produzidos, sendo 147 mil TWh distribuídos entre petróleo, carvão e gás natural. Em seguida, a água (hidro) foi responsável pela geração de cerca de 11,2 mil TWh. Energia nuclear produziu um montante de 7 mil TWh sendo o restante distribuído em energia solar (2,7 mil TWh), eólica (4,8 mil TWh), biocombustíveis (1,14 mil TWh) e outros renováveis (2,3 mil TWh) ([RITCHIE; ROSADO, 2020](#)).

Fontes não renováveis apresentam desvantagens como a disponibilidade finita e centralização que potencializam a volatilidade de preços, fragilizando cadeias de produção mundiais. A título de exemplo, estima-se que em 2022 cerca de 75 milhões de pessoas tiveram o acesso a eletricidade interrompido devido a aumento nos preços ocasionados pela inflação e volatilidade impulsionada pela pandemia de COVID-19 e por conflitos geopolíticos ([REN21, 2023](#)). Em paralelo, a exploração de combustíveis fósseis em larga escala corresponde por pelo menos dois terços de todas as emissões de gases de efeito estufa (GHG), em especial  $CO_2$  ([RITCHIE; ROSADO; ROSER, 2020](#)). Em 2019, mais de 33 Gt de  $CO_2$  foram emitidas na atmosfera, em 2020 este número foi reduzido para 31,5 Gt como consequência da desaceleração econômica e políticas de lockdown em resposta à pandemia mundial de COVID-19 ([LIU et al., 2020](#); [QUANG; MILANI; Abu Zahra, 2023](#)). Em 2021, as emissões retornaram a patamares pré-pandêmicos com uma quantidade anual de 33 Gt emitidos ([IEA, 2021](#)). A crescente concentração de  $CO_2$  na atmosfera está relacionada com o avanço das mudanças climáticas com consequências nocivas para as populações e ecossistemas mundiais ([IPCC, 2013](#)). O crescimento das taxas de emissões globais de

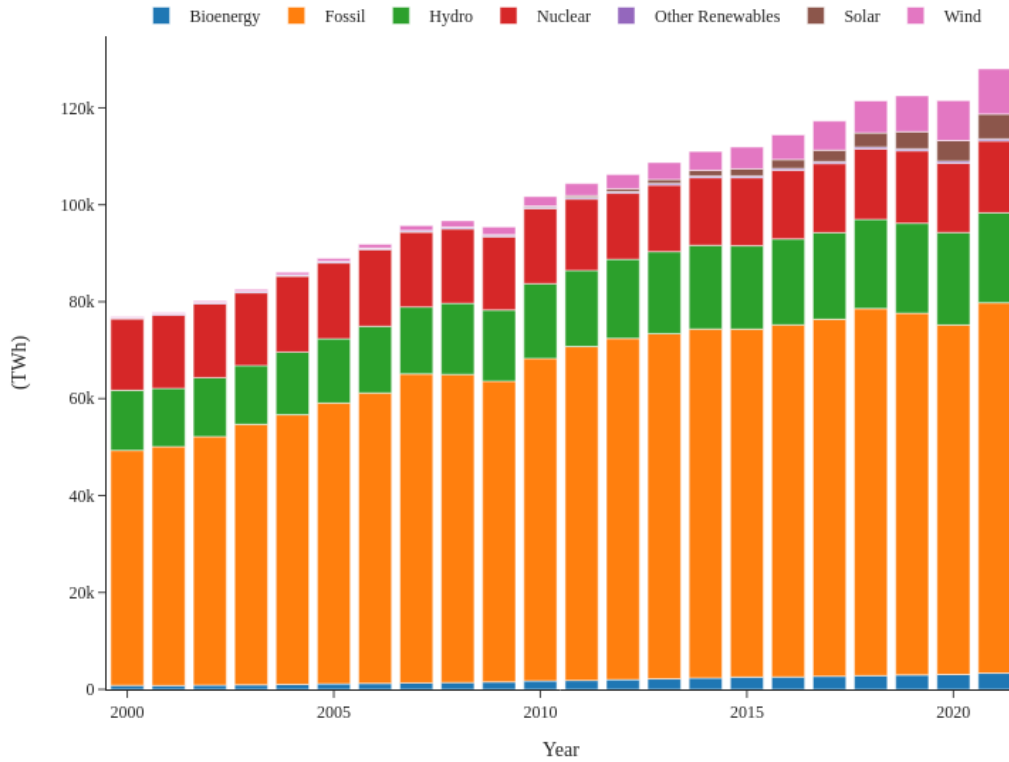


Figura 1 – Produção de energia mundial nas últimas duas décadas por matéria-prima. Dados extraídos de <https://ember-climate.org/data-catalogue/yearly-electricity-data/>. Acesso em: 4 de outubro de 2024. Fonte: Autoria própria.

$CO_2$  pautam a discussão sobre a necessidade de políticas de mitigação dos efeitos das mudanças climáticas. Nesse sentido, a regulamentação sobre a exploração de recursos que emitem GHGs é um debate ativo mundialmente e resulta na elaboração de diversas políticas para redução da emissão de GHG como forma de combate direto aos avanços das mudanças climáticas. O **Acordo de Paris**, por exemplo estabelece um conjunto de metas para manter o aquecimento do planeta abaixo de  $2^\circ C$ , dentro de um cenário onde as emissões serão reduzidas a zero até 2050 (*net-zero emissions*) (UNFCCC, 2015). Com base no relatório do Painel Internacional para Mudanças Climáticas (IPCC, 2018), o **Acordo climático de Glasgow** estabelece metas para limitar o aquecimento da temperatura média do planeta em  $1,5^\circ C$  (MEINSHAUSEN et al., 2022). A viabilidade de tais metas ainda é um tema ativo de discussão e a literatura sobre o tema é vasta fugindo do escopo do presente trabalho.

A mitigação dos avanços das mudanças climáticas e seus efeitos é um tema transversal a vários aspectos políticos e socioeconômicos. Limitando a discussão ao ponto de vista energético, algumas medidas que podem contribuir para atingir as metas de mitigação incluem: (i) aumentar a participação efetiva de fontes renováveis na matriz energética mundial, descarbonizando setores energéticos, (ii) desenvolver tecnologias para a retirada

de GHGs da atmosfera, pela Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (CCUS), focando em setores e aplicações cuja redução das emissões já está otimizada e maximizada (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014). Apesar dos avanços significativos em ambas estratégias, ainda existem muitos desafios para a implementação em escala industrial.

Embora os custos de produção de dispositivos para a geração de energia limpa (e.g. painéis solares) tenha diminuído ao longo dos últimos anos, ainda existem muitos desafios em termos de eficiência e escalabilidade. O desenvolvimento de painéis solares fotovoltaicos, turbinas eólicas, usinas hidrelétricas e biocombustíveis viabiliza a transição para uma matriz energética mais renovável diminuindo a dependência de combustíveis fósseis (IEA, 2022). Porém, apenas a descarbonização de produção de eletricidade não é suficiente para atingir as metas de abatimento de carbono. A descarbonização de outros setores com contribuição significativa para emissões de GHG é muito importante: os setores de transporte e construção civil, por exemplo, também demandam soluções práticas e viáveis como alternativa às tecnologias baseadas em combustíveis fósseis empregadas atualmente. Outro exemplo é a utilização de gás e carvão na produção de calor, onde a descarbonização encontra desafios devido às exigências de escalabilidade e versatilidade das alternativas limpas existentes atualmente e alta demanda sazonal que exige uma grande flexibilidade das redes de fornecimento (STAFFELL et al., 2019). Com a transição energética, espera-se um grande aumento na parcela de energia fornecida por fontes limpas renováveis (solar, eólica, geotérmica, maremotriz). Contudo, tais fontes apresentam uma característica comum de intermitência, que introduz um desafio para a flexibilidade de redes de transmissão e armazenamento. Consequentemente, urge a necessidade por formas eficientes, versáteis e economicamente viáveis para o aproveitamento deste excedente energético. Portanto, a descarbonização é um desafio transversal na sociedade e demanda fontes alternativas eficazes para a produção e armazenamento de energia, com alta versatilidade segurança energética. Nesse contexto, o hidrogênio ( $H_2$ ) é considerado uma das alternativas mais promissoras, cujo potencial será discutido em detalhes na próxima seção.

## 1.2 Hidrogênio

O  $H_2$  é considerado uma das alternativas mais promissoras na geração e armazenamento de energia limpa com grande potencial de abatimento das emissões de  $CO_2$ . Sua versatilidade permite a aplicação direta em diversos setores sociais e industriais incluindo a geração de eletricidade, substituição do gás natural no setor residencial, combustível para veículos civis e pesados, matéria-prima de produtos de valor agregado como amônia e etanol (SAFARI; DINCER, 2020). Outro aspecto importante é sua aplicação direta em tecnologias *power-to-gas*, ou seja, armazenamento de energia intermitente (e.g. solar e eólica) em na forma de produtos químicos. O  $H_2$  produzido pode ser utilizado como

Tabela 1 – Tabela de Propriedades consideradas para análise de segurança do  $H_2$ , metano e gasolina. Adaptado de (NICOLETTI et al., 2015)

Propriedade	Hidrogênio	Metano	Gasolina
Densidade ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	0.84	0.65	4.40
Coefficiente de difusão no ar ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	0.61	0.16	0.05
$C_p$ ( $\text{J}/\text{kg K}$ )	14.89	2.22	1.20
Limite de inflamabilidade no ar (Vol %)	4.00 - 75.00	5.30 - 15.00	1.00 - 7.60
Temperatura de inflamabilidade (K)	858	813	501-744
Lim. de concentração p/ explosão (vol %)	13.0-59.0	6.3-14.0	1.1-3.3

matéria-prima na produção de outros produtos químicos de valor agregado (e.g. amônia  $NH_3$  e metanol  $CH_3OH$  (IEA, 2022)), utilizado diretamente como combustível ou redistribuído como gás (GÖTZ et al., 2016). A versatilidade deste composto o torna ideal na aplicação direta em setores onde as emissões de GHG são difíceis de abater incluindo aviação, transporte marítimo, siderurgia, manufatura química, produção de calor em escala industrial e transporte terrestre de longa duração (IEA, 2019)

Apesar de ser o elemento mais abundante no universo, o  $H_2$  não é facilmente encontrado de forma isolada na natureza. Por outro lado, este elemento é comum em outros compostos químicos como água e hidrocarbonetos. Alguns aspectos do  $H_2$  que merecem destaque são: a alta densidade de energia disponível por unidade de massa (densidade de energia gravimétrica) apresentando um valor calorífero inferior (LHV) e valor calorífero superior (HHV) de 120 e 142  $\text{MJ kg}^{-1}$ , respectivamente (MØLLER et al., 2017; LAO et al., 2022; QURESHI et al., 2022); Do ponto de vista ambiental, a utilização do  $H_2$  na geração de energia é completamente livre de emissões de carbono, uma vez que sua combustão produz apenas água e calor ( $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + \Delta H_{comb}$ )<sup>1</sup>. Para efeitos de comparação, o valor calorífero do  $H_2$  é 2,4, 2,8 e 4 vezes maior do que o do metano, gasolina e carvão, respectivamente (PAGLIARO et al., 2010; SAFARI; DINCER, 2020). Por outro lado, sua densidade é muito menor que a da gasolina ( $\rho_{H_2} = 0,84 \text{ kg}/\text{m}^3$  e  $\rho_{gas} = 4.00 \text{ kg}/\text{m}^3$ ), exigindo grandes volumes de armazenamento.

O  $H_2$  apresenta vantagens em certos aspectos relacionados à segurança quando comparado com combustíveis fósseis. Nicoletti e colaboradores (NICOLETTI et al., 2015) estudaram aspectos de segurança e impacto ambiental do  $H_2$  em relação à alguns combustíveis fósseis considerando algumas de suas propriedades físico-químicas (listadas na Tabela 1) em diferentes aplicações. Para inferir a performance de um combustível em determinadas aplicações, índices ambientais e de segurança como a poluição produzida durante a combustão, sua inflamabilidade e temperatura da chama foram considerados. Do ponto de vista ambiental, o  $H_2$  é mais atrativo pois não é tóxico e sua combustão produz

<sup>1</sup>  $\Delta H_{comb}^{H_2} = 286 \text{ kJ/mol}$  (PAGLIARO et al., 2010)

apenas água e calor; O  $H_2$  apresenta maior coeficiente de difusão em relação ao metano e a gasolina, facilitando sua dispersão em ambientes abertos caracterizando um aspecto positivo em termos de segurança (NICOLETTI et al., 2015). Apesar do risco de inflamabilidade, uma mistura de combustível só entra em combustão quando sua concentração é superior ao limite mínimo conhecido como **limite de inflamabilidade**, com a intensidade variando entre deflagração à detonação. Nesse sentido, o  $H_2$  possui as maiores faixas de limite de inflamabilidade, concentração volumétrica limite para explosão, temperatura de inflamabilidade no ar e menor emissividade quando comparado com o metano e a gasolina. Consequentemente, as chamas alimentadas pelo  $H_2$  radiam menos energia térmica e danificam menos objetos próximos e a baixa emissividade faz com que as chamas se tornem mais deflagrantes com o aumento da concentração volumétrica (NICOLETTI et al., 2015). A partir dessas informações, é possível inferir que o  $H_2$  possui características inflamáveis menos seguras em relação à gasolina e ao metano porém os limites para as condições necessárias para uma possível detonação são mais extremas. Portanto, os riscos só são considerados comparáveis aos dos outros combustíveis em aplicações de produção de energia térmica, por exemplo (NICOLETTI et al., 2015).

O  $H_2$  pode ser produzido como produto principal ou subproduto de reações químicas. A quantidade de energia fornecida, matéria-prima e as emissões de  $CO_2$  durante sua produção afetam a pureza e viabilidade do método de produção em longo prazo (QURESHI et al., 2022). Por outro lado, a regulamentação e criação de políticas acerca da utilização do  $H_2$  como vetor de energia evidencia a necessidade de categorizar os diferentes métodos de produção com relação à sua utilidade na descarbonização e pureza do composto obtido (LUBBE et al., 2023). Na literatura, esta classificação é realizada atribuindo cores para cada metodologia (QURESHI et al., 2022; LUBBE et al., 2023; ARCOS; SANTOS, 2023). Uma classificação mais geral segrega três principais cores para o  $H_2$ : **cinza**, para o  $H_2$  que é produzido a partir de fontes fósseis (e.g. reforma a vapor de metano) com alta emissão de  $CO_2$ ; **azul** para o  $H_2$  produzido a partir de fontes fósseis mas com CCUS; **verde**, para o  $H_2$  produzido a partir da eletrólise da água, empregando eletricidade proveniente de fontes limpas e renováveis (e.g. solar, eólica, hidro ou biomassa) (GERMSCHIEDT et al., 2021). Por outro lado, devido às ramificações de matéria-prima e metodologias utilizadas em cada uma dessas grandes classes, um esquema mais detalhado pode ser estabelecido: O  $H_2$  produzido a partir de gás natural pela reforma a vapor do metano ( $CH_4$ ) recebe o rótulo cinza. O carvão mineral também pode ser empregado como matéria-prima na produção de  $H_2$  por meio do processo de gaseificação. Existem diferentes tipos de carvão mineral, classificados em ordem crescente de teor de carbono: turfa, linhito (*lignite*), hulha (ou carvão betuminoso) e antracito (BRANCO, 2014). Alguns trabalhos classificam a produção do  $H_2$  a partir do carvão de maneira genérica apenas com a cor marrom, sem especificar qual tipo de carvão mineral empregado (INCER-VALVERDE et al., 2023; GERMSCHIEDT et al., 2021). Contudo, existem classificações mais detalhadas que levam













	Matéria-Prima	Método	Rótulo	Emissão de $CO_2$	Pureza
Fóssil	Carvão	Gaseificação	 Preto	Alta	Baixa
	Lignite	Gaseificação	 Marrom	Alta	Baixa
	Gás Natural	Reforma a vapor do Metano	 Cinza	Alta	Baixa
		Reforma com CCUS	 Azul	Média	Média
		Reforma com Captura de carbono Sólido	 Turquesa	Baixa	Média
Eletrólise	Origem da Eletricidade	Nuclear	 Rosa	Nula	Alta
		Mista (Fóssil e Renovável)	 Amarelo	Nula	Alta
		Renovável	 Verde	Nula	Alta
Outro	Origem	Natural	 Branco	Nula	Alta
		Plástico, lixo ou biomassa	 Branco	Média	Média

Figura 2 – Classificação para as diferentes metodologias de produção do hidrogênio segundo por matéria-prima, método, rótulo de cor, emissão de  $CO_2$  e pureza do  $H_2$  obtido. Adaptado de (QURESHI et al., 2022; LUBBE et al., 2023; ARCOS; SANTOS, 2023; GERMSCHIEDT et al., 2021).

em consideração qual o tipo de mineral empregado (ARCOS; SANTOS, 2023; LUBBE et al., 2023). Neste caso, o  $H_2$  produzido pela gaseificação do linhito (carvão de menor teor de carbono) e carvão betuminoso (maior teor de carbono) recebem os rótulos marrom e preto, respectivamente. A produção de  $H_2$  pela pirólise do metano, com o armazenamento de carbono em forma sólida recebe o rótulo turquesa. A captura de carbono pode ser aplicada ao método de reforma a vapor do metano (de alta maturidade comercial) produzindo o  $H_2$  azul (ARCOS; SANTOS, 2023). A eletrólise da água (discutida em detalhes na próxima seção) também é um método comum para a produção de  $H_2$ . Nesse caso, o  $H_2$  geralmente é classificado de acordo com a fonte da energia empregada (QURESHI; YUSUF; ABDULLAH, 2021; GERMSCHIEDT et al., 2021): quando o dispositivo é alimentado por eletricidade de origem mista (renovável e fóssil), o hidrogênio produzido recebe o rótulo amarelo. Quando a eletricidade é fornecida por fontes nucleares, o  $H_2$  é rotulado de rosa.



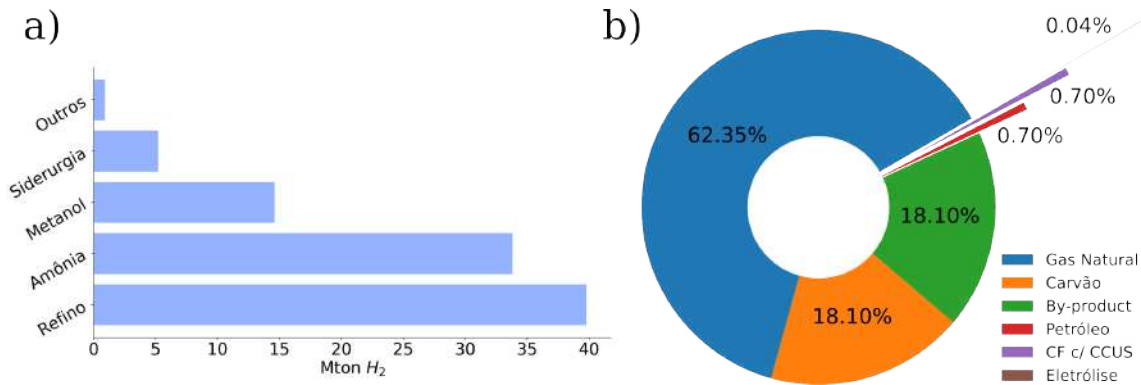


Figura 3 – a) Demanda por  $H_2$  em 2021 por setor. b) Produção de  $H_2$  por fonte de matéria-prima. Adaptado de (SAFARI; DINCER, 2020; IEA, 2022).

Já a eletricidade proveniente de fontes renováveis (e.g. solar e eólica) produz o chamado  $H_2$  verde. Existe ainda uma classificação para o  $H_2$  “alternativo”, que engloba o  $H_2$  natural (muito pouco comum), produzido como subproduto de processos industriais ou até mesmo por biomassa e lixo (LUBBE et al., 2023; GERMSCHIEDT et al., 2021). O esquema de classificação de cores junto das respectivas matéria-prima e método empregado, em conjunto com uma classificação qualitativa da emissão de  $CO_2$  e pureza do  $H_2$  obtido esta sintetizado na Figura 2.

Segundo relatório da Agência Internacional de energia (IEA), a produção total de hidrogênio no ano de 2022 foi de aproximadamente 95 Mt (IEA, 2023), centrada principalmente para aplicações industriais como refino (42 %), produção de compostos químicos de valor agregado como amônia (36 %) e metanol (15,5 %), fornecimento para a indústria siderúrgica na produção de ferro e aço por meio do processo de redução direta (5,5 %) com aproximadamente 1% direcionado a outras aplicações (OLIVEIRA; BESWICK; YAN, 2021). Segundo relatório do *Hydrogen Council*, a demanda por hidrogênio poderá aumentar cerca de 10 vezes até 2025, atingindo uma produção total de quase 80 EJ de energia com o surgimento de novas demandas em setores industriais, residenciais, transporte e na produção de energia (COUNCIL, 2017). Toda essa demanda está alinhada com o esforço para aumentar a parcela de energia renovável na matriz energética mundial e nas metas para abater emissões de GHGs.

Atualmente, o  $H_2$  cinza é o mais barato (0,7 - 1,3 US\$/kg) e consequentemente produzido em maior escala devido à maturidade comercial do processo de reforma a vapor do  $CH_4$ .  $H_2$  marrom e preto vêm em seguida com custos de produção entre 1,3 - 2,5 US\$/kg. Espera-se que a implementação de políticas para redução de emissões de GHG e a criação de taxas relacionadas à produção de  $CO_2$  (*carbon taxes*), esses preços aumentem tornando o hidrogênio produzido com métodos de CCS (azul e turquesa), cujo custo por kg atualmente variam entre 1,4 - 3,4 US\$, mais competitivos. Já os métodos que se baseiam na produção de hidrogênio por eletrólise possuem uma grande variação no

Tabela 2 – Tabela com os tipos de hidrogênio, métodos e matéria-prima empregados, custo de produção e nível de maturidade tecnológica (TRL). Adaptado de (QURESHI et al., 2022; LUBBE et al., 2023; INCER-VALVERDE et al., 2023; ARCOS; SANTOS, 2023)

Cor	Método	Custo (US\$/kg)	TRL
Cinza	Reforma de vapor de metano	0,7 - 2,3	9
Preto	Gaseificação de carvão	1,3 - 2, 5	9
Marrom	Gaseificação de Lignita	1,3 - 2,5	9
Azul	Reforma de Metano + CCS	1,4 - 3,2	8-9
Turquesa	Pirólise de Metano + CCS	3-4	3-4
Amarelo	Eletrólise com PEV	7,9 - 8,4	3-4
Rosa	Eletrólise com energia nuclear	3,8 - 7,0	8-9
Verde	Eletrólise com RES	1,9 - 8,2	8-9

\*CCS - Captura e Armazenamento de Carbono

\*PEV - Célula Fotovoltaica

\*RES - Fontes de Energia Renováveis

preço, uma vez que o custo depende grandemente da maturidade comercial do dispositivo empregado na eletrólise (membranas trocadoras de prótons - PEM, Células eletrolisadores alcalinas - AEC, Células de óxido sólido - SOC) e da procedência da eletricidade utilizada no processo. O hidrogênio verde, pode ser considerado uma tecnologia comercial, uma vez que os dispositivos utilizados são comerciais. Porém, o seu custo possui uma alta variação 1,9 - 8,2 US\$/kg apesar dos avanços necessários para produção em grande escala. Já o hidrogênio rosa possui grande potencial de viabilidade econômica, mas seus custos estão inevitavelmente atrelados às usinas nucleares. Esse fator acaba elevando seu preço, que varia entre 3,8 - 7,0 US\$/kg. Já o hidrogênio amarelo tem seu custo afetado pelo baixo nível de maturidade comercial, associado aos reatores solares e armazenamento térmico e químico, resultando em um preço elevado entre 7,9 - 8,4 US\$/kg (INCER-VALVERDE et al., 2023; ARCOS; SANTOS, 2023). A classificação pelo esquema de cores do hidrogênio, método e matéria-prima, custo por kg e maturidade comercial do processo são sumarizadas na Tabela 2.

A produção do  $H_2$  pela eletrólise tem grande potencial para sustentabilidade, uma vez que ao empregar energia limpa e renovável o processo se torna livre de emissões de carbono (SQUADRITO; MAGGIO; NICITA, 2023). Neste sentido, do ponto de vista de uma transição energética para fontes limpas e renováveis, o  $H_2$  verde é uma alternativas mais promissoras devido à grande densidade energética, versatilidade de atuação na produção e armazenamento de energia, produção sustentável e variedade de aplicações finais (MA et al., 2024). Contudo, a escalabilidade do  $H_2$  verde é um desafio que demanda o desenvolvimento e aprimoramento de dispositivos eletrolisadores, bem como desafios relacionados ao armazenamento de transporte do  $H_2$  (MA et al., 2024). Para entender os

aspectos limitantes relacionados aos eletrolisadores com maior clareza, a próxima seção é dedicada ao entendimento básico do mecanismo de quebra da água por eletrólise.

## 1.3 Produção de hidrogênio verde pela eletrólise da água

A eletrólise é o processo onde moléculas de água ( $H_2O$ ) são dissociadas em hidrogênio ( $H_2$ ) e oxigênio ( $O_2$ ) por meio de sub-reações de oxirredução que ocorrem nos eletrodos de um dispositivo eletrolisador (Figura 4). A reação química global deste processo é dada por:



onde a passagem de uma corrente elétrica pelos eletrodos de um dispositivo eletrolisador alimenta duas sub-reações: no anodo, as **Reações de Evolução de Oxigênio (OER)** produzem o  $O_2$  enquanto que no catodo, as **Reações de Evolução de Hidrogênio (HER)** produzem o  $H_2$ . As reações químicas e espécies envolvidas em cada processo variam de acordo com o tipo de dispositivo eletrolisador e o meio em que as reações acontecem.

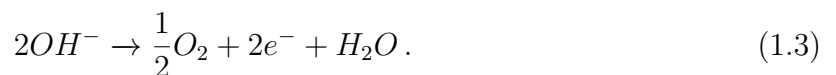
O dispositivo eletrolisador é constituído de dois eletrodos: um cátodo e um anodo separados por um diafragma que permite a passagem de íons. Todo esse sistema é geralmente imerso em um meio eletrólito. Os eletrolisadores mais comuns são as **Células Eletrolisadoras Alcalinas (AEC)**, **Membranas Trocadoras de Prótons (PEM)** e as **Células Eletrolisadoras de Óxido Sólido (SOC)**, cujas principais características são discutidas em mais detalhes a seguir.

### 1.3.1 Células Eletrolisadoras Alcalinas

Os AECs são dispositivos bem estabelecidos e empregados para eletrólise em escala industrial desde 1920 (GERMSCHIEDT et al., 2021). Sua composição compreende os dois eletrodos separados por uma membrana polimérica (WANG; CAO; JIAO, 2022), imerso em uma solução de hidróxido de potássio (KOH) (25 a 30%) garantindo o caráter alcalino. Em meio alcalino, A **HER** consiste na dissociação de moléculas de  $H_2O$ , produzindo  $H_2$  e íons  $OH^-$  pela transferência de 2 elétrons ( $e^-$ ) que fluem a partir do anodo por um circuito externo. O processo pode ser equacionado da seguinte forma:



os íons  $OH^-$  são transportados pela membrana até o anodo, onde são oxidados a moléculas de oxigênio ( $O_2$ ) e  $H_2O$  nas **OER**, produzindo também os elétrons que fluem através de um circuito para o catodo, conforme ilustrado na Figura 4.a. Este processo pode ser entendido pela seguinte reação:



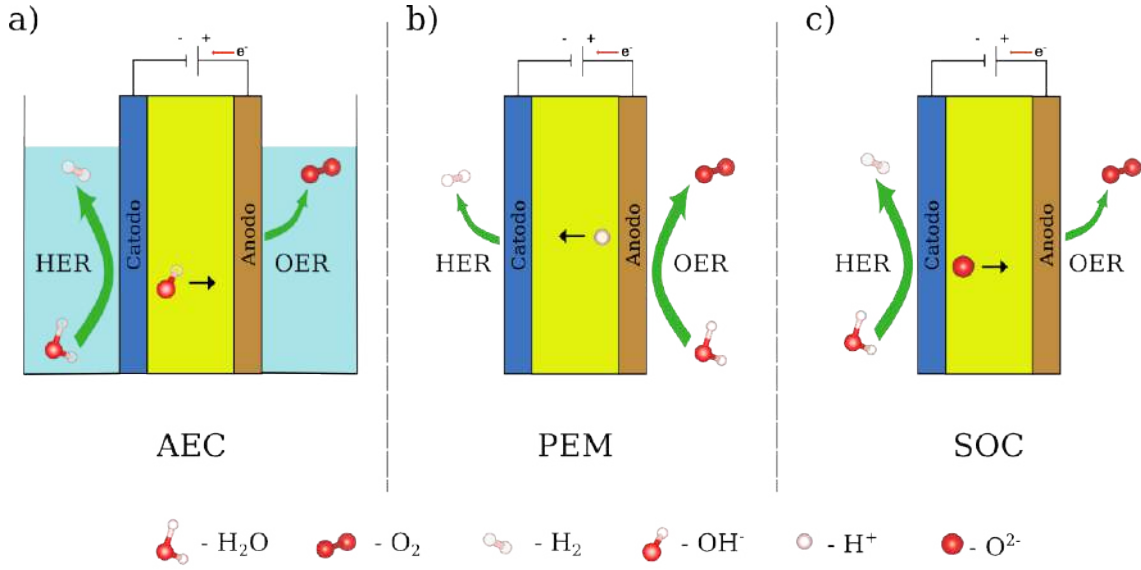


Figura 4 – a) Célula de Eletrólise Alcalina (AEC) b) Membrana Trocadora de Prótons (PEM) e c) Célula de Óxido Sólido (SOC). Para cada tipo de eletrolisador, as espécies químicas de entrada e saída junto com o tipo de íon transportado pela membrana separadora estão representados. Fonte: Autoria própria.

No geral, as AEC possuem alta estabilidade operacional e são usualmente operados em uma faixa mais branda de temperaturas (entre 30 - 90°C), tornando-os atrativos em termos de investimento necessário sua operação (WANG; CAO; JIAO, 2022). Por outro lado, a baixa densidade de corrente (menor que 0,45 A.cm<sup>-2</sup>) com tensão de operação considerada alta (1,8 - 2,4 V), aumenta enormemente os custos de operação (GERMSCHIEDT et al., 2021). Outros pontos negativos comumente citados são a alta taxa de degradação do dispositivo devido as condições de operação (EL-SHAFIE, 2023) e a pressão necessária na membrana entre o cátodo e o ânodo para evitar a penetração do H<sub>2</sub> com risco de explosões (WANG; CAO; JIAO, 2022).

### 1.3.2 Membranas Trocadoras de Prótons

Os dispositivos PEM (Figura 4b) são empregados para eletrólise da água em meio ácido. Neste caso, uma membrana polimérica sólida é empregada como transportadora de íons e eletrólito (WANG; CAO; JIAO, 2022). No processo, água deionizada é adicionada ao dispositivo, sendo oxidada no ânodo pela **OER** produzindo moléculas de O<sub>2</sub>, elétrons e prótons (H<sup>+</sup>) segundo a reação:



os prótons transportados até o cátodo são reduzidos formando as moléculas de H<sub>2</sub> nas HERs, segundo a reação:



PEM são conhecidos pela alta eficiência em relação aos AECs, produzindo maiores densidades de corrente ( $1-2 \text{ A.cm}^{-2}$ ) para a mesma faixa de voltagem (GERMSCHEIDT et al., 2021). A temperatura de operação ( $20-80^\circ\text{C}$ ), manuseio e manutenção são reportadamente atrativos do ponto de vista operacional (WANG; CAO; JIAO, 2022). Contudo, um dos maiores fatores limitantes é a necessidade de metais nobres atuando como catalisadores das sub-reações catódicas e anódicas, limitando grandemente suas aplicações em escalas comerciais (GERMSCHEIDT et al., 2021; EL-SHAFIE, 2023).

### 1.3.3 Células Eletrolisadoras de Óxido Sólido

SOCs são dispositivos com baixa maturidade comercial (escala de laboratório) onde os dois eletrodos são separados por uma membrana de óxido porosa. Moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  são reduzidas nas HERs do cátodo, produzindo o  $\text{H}_2$  e íons  $\text{O}^{2-}$  segundo a reação:

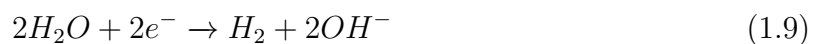


os íons  $\text{O}^{2-}$  são transportados pela membrana oxidada até o anodo, onde são oxidados nas OERs formando  $\text{O}_2$  e produzindo os elétrons que são transportados por um circuito externo até o catodo (Figura 4c). Este processo é dado pela reação:



SOCs são dispositivos que operam em altas temperaturas ( $580-1000^\circ\text{C}$ ), apresentam densidade de corrente moderada ( $0,3 - 1,0 \text{ A.cm}^{-2}$ ) mas operando em tensões mais baixas em relação as AECs e PEMs ( $0,98 - 1,30 \text{ V}$ ). Sua construção emprega materiais de menor custo, com a possibilidade de atuação em modo reverso como uma célula de combustível (GERMSCHEIDT et al., 2021). Podem ter maior eficiência devido a catálise ser realizada em vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  (por causa das altas temperaturas) com a possibilidade de empregar o calor rejeitado de outros processos diminuindo a quantidade de eletricidade necessária para iniciar o processo (DAVID; OCAMPO-MARTÍNEZ; SÁNCHEZ-PEÑA, 2019; EL-SHAFIE, 2023). Por outro lado, a manutenção das altas temperaturas de operação elevam consideravelmente os custos e reduzindo também a vida útil dos componentes (EL-SHAFIE, 2023).

Fica mais claro que as reações químicas envolvidas nas sub-reações da eletrólise e as espécies químicas envolvidas em cada uma delas estão intimamente relacionadas com o pH do ambiente. Restringindo a discussão apenas às HERs, é muito comum discutir as diferentes reações com base no pH. Neste caso, a HER para o meio ácido e alcalino podem ser escritas (respectivamente) como:



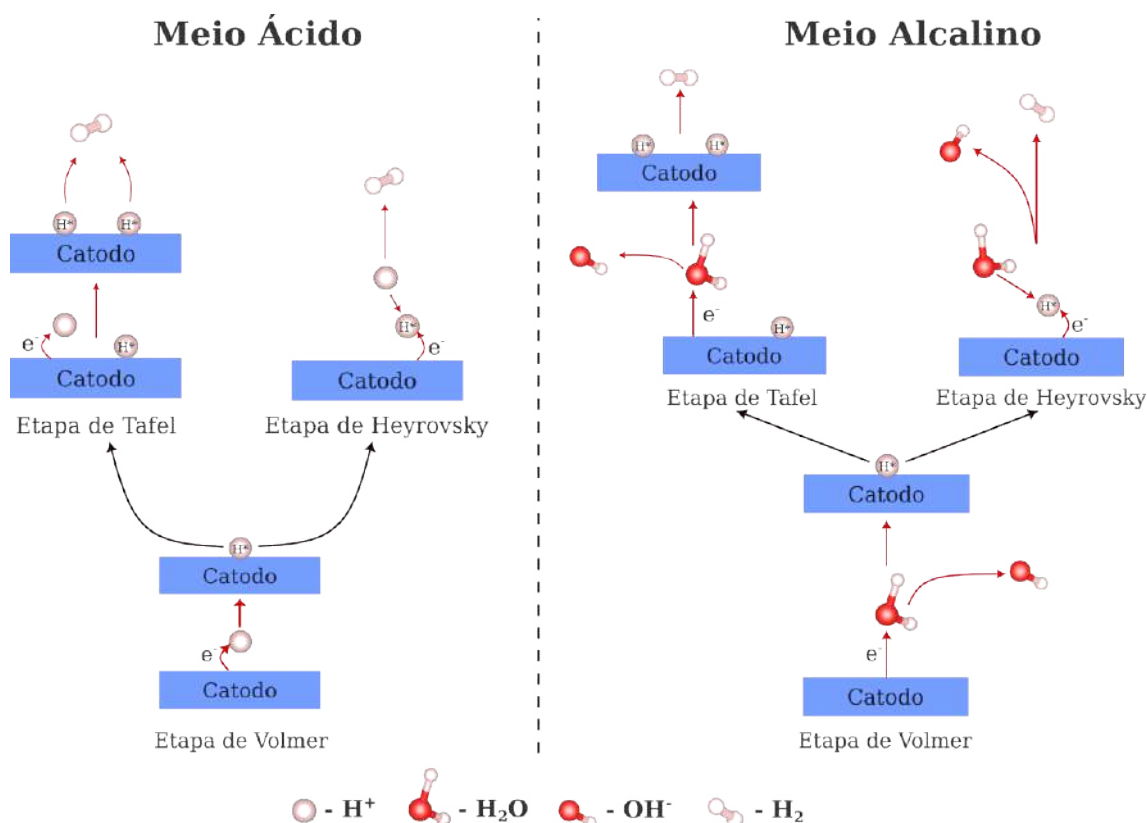


Figura 5 – Mecanismos da evolução de hidrogênio em meio ácido (esquerda) e alcalino (direita) e respectivas espécies intermediárias envolvidas em cada caso. Adaptado de (ZHU et al., 2020)

também é muito comum dizer que os prótons em meio ácido são fornecidos por íons hidrônio ( $H_3O^+$ ) em solução. A seguir, os diferentes mecanismos de formação do  $H_2$  serão discutidos em detalhes.

### 1.3.4 Mecanismos da Reação de Evolução de Hidrogênio

No contexto desse texto, o símbolo  $*$  denota um sítio ativo na superfície do catalisador. O símbolo super-escrito acompanhando uma espécie química  $X$  ( $X^*$ ) denota que esta espécie química está adsorvida na superfície do catalisador.

Como discutido anteriormente, efeitos externos como o pH do meio determinam as espécies químicas envolvidas no processo eletroquímico. Mais especificamente, em ambientes ácidos ( $pH < 7$ ) as espécies químicas reduzidas para formação do  $H_2$  são prótons oriundos de íons  $H_3O^+$  que são transportados a partir do anodo através de uma membrana nas PEMs. Já em meio alcalino ( $pH > 7$ ) a dissociação da molécula de  $H_2O$  fornece um próton formando os intermediários que serão reduzidos para  $H_2$ . Em ambos os casos, a redução ocorre mediante a transferência de dois elétrons. Independente do dispositivo utilizado - e consequentemente do pH do meio onde as reações ocorrem - a formação da

molécula de  $H_2$  compreende pelo menos duas etapas: (i) a adsorção e redução de um próton ( $H^+$ ) na superfície do cátodo mediante a transferência de um elétron, formando o intermediário de reação  $H^*$ :



que é conhecida como a **etapa de Volmer**, e (ii) a evolução do intermediário adsorvido ( $H^*$ ) para a molécula de  $H_2$ . Este processo pode ocorrer de forma eletroquímica: pela interação de um próton em solução com o  $H^*$  que é reduzido mediante a transferência do segundo elétron formando a molécula de  $H_2$  na chamada **etapa de Heyrovsky**:



Concomitantemente, a formação do  $H_2$  também pode ocorrer de forma química, pela **etapa de Tafel** onde dois intermediários  $H^*$  próximos interagem formando uma molécula de  $H_2$ :



onde  $*$  denota um sítio ativo do catalisador. As etapas e intermediários envolvidos para ambas as condições de pH do meio são mostrados na Figura 5.

### 1.3.5 O Papel da Catálise na Eletrólise da Água

A eletrólise da água é um processo não espontâneo (com  $\Delta G > 0$ ) e além disso possui uma barreira cinética elevada que deve ser superada para que a reação aconteça. A cinética de reação lenta caracteriza uma das grandes limitações deste processo eletroquímico (WANG; LU; ZHONG, 2021). Catalisadores são fundamentais para viabilizar o processo da eletrólise. Mais especificamente, eles atuam na alteração de aspectos cinéticos da reação, diminuindo as energias de ativação para a formação de intermediários de reação, interagindo assim com os reagentes mas sem serem consumidos nesse processo (RODUNER, 2014). A performance de um catalisador pode ser caracterizada por meio da sua **atividade**, que é determinada por meio de parâmetros termodinâmicos e cinéticos da reação química. Do ponto de vista termodinâmico, é conhecido que o potencial termodinâmico ( $V^0$ ) da reação de evolução de hidrogênio é de 0 V, enquanto o potencial para a reação de evolução de oxigênio é de 1,23 V (em condições padrões de temperatura e pressão, i.e.  $T = 25^\circ C$ ,  $p = 1 \text{ atm}$  e  $pH = 0$ ) (RAVEENDRAN; CHANDRAN; DHANUSURAMAN, 2023). Na prática, uma tensão maior ( $V$ ) deve ser aplicada para que ambas as reações ocorram devido a barreiras cinéticas. A diferença entre o potencial termodinâmico e o valor real é definida como o sobrepotencial ( $\eta$ ) (ZHOU; LU; GUO, 2021; ELIAZ; GILEADI, 2019):

$$V = V^0 + \eta \quad (1.13)$$



de fato, o sobrepotencial é utilizado como o principal parâmetro termodinâmico para caracterizar a performance do catalisador, tomando como base o valor de sobrepotencial necessário para se obter uma densidade de corrente de 10 m.A.cm<sup>2</sup>. Em geral, o sobrepotencial pode ser medido com relação à escala do eletrodo de hidrogênio padrão (SHE), definida como o eletrodo de referência quando a atividade de íons ( $H^+$ ) é unitária ( $a(H^+) = 1$ ), o potencial ( $E$ ) é igual ao potencial ( $E^0$ ) padrão de redução do par  $H_{(aq)}^+/H_2$  e a pressão do hidrogênio é de 1 atm. Essas condições correspondem a um pH de zero. Por outro lado, se um desses parâmetros é variado, o eletrodo de referência é a escala do eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) (JERKIEWICZ, 2020). A escala RHE considera o pH do eletrólito, sendo utilizada em experimentos. Ambas podem ser relacionadas pela equação:

$$E_{RHE} = E_{SHE} + 0,059 \times pH \quad (1.14)$$

Esse valor corresponde à figura de mérito de um dispositivo fotocatalítico com eficiência de conversão de energia solar para hidrogênio de 12,3% (WALTER et al., 2010). Na prática, busca-se minimizar o sobrepotencial para mais próximo de zero possível. A atividade do catalisador também pode ser caracterizada em termos de parâmetros cinéticos como a inclinação de Tafel e a corrente de troca ( $j_0$ ) (WANG; LU; ZHONG, 2021). Esses dois parâmetros são obtidos diretamente da linearização dos dados de densidade de corrente ( $i_0$ ) em função do sobrepotencial coletados em curvas de polarização experimentais. A linearização dos dados na forma da equação  $\eta = a + b \cdot \log(i_0)$  fornece como coeficiente linear a inclinação de Tafel ( $b$ ), que revela insights do mecanismo de reação catalítico em termos da cinética de transferência de elétrons: quanto menor a inclinação ( $b$ ), maior a variação na densidade de corrente produzida por uma pequena variação no sobrepotencial, o que indica uma cinética de transferência de elétrons mais rápida (RAVEENDRAN; CHANDRAN; DHANUSURAMAN, 2023). Já a densidade de corrente de troca ( $j_0$ ) é obtida pelo coeficiente linear ( $a$ ) representando a transferência de carga intrínseca do catalisador em condições de equilíbrio (quando o sobrepotencial aplicado é nulo). Um  $j_0$  elevado indica uma maior taxa de transferência de carga e uma barreira cinética menor (WANG; LU; ZHONG, 2021).

## Descritores Termodinâmicos

Em geral, o processo de evolução de hidrogênio possui uma dependência das propriedades físico-químicas do catalisador utilizado e também da natureza do eletrólito. Um fato conhecido na literatura é que a performance da HER em meio ácido pode ser até 3 ordens de magnitude maior em relação ao meio alcalino (LAO et al., 2022). A razão desta diferença de atividade é comumente atribuída à etapa adicional de dissociação de água necessária para a produção de prótons em meio alcalino, embora ainda exista muito debate a cerca dos mecanismos e relações específicas entre os intermediários que causam a dependência da atividade em relação ao pH (WANG et al., 2020). Também é relevante



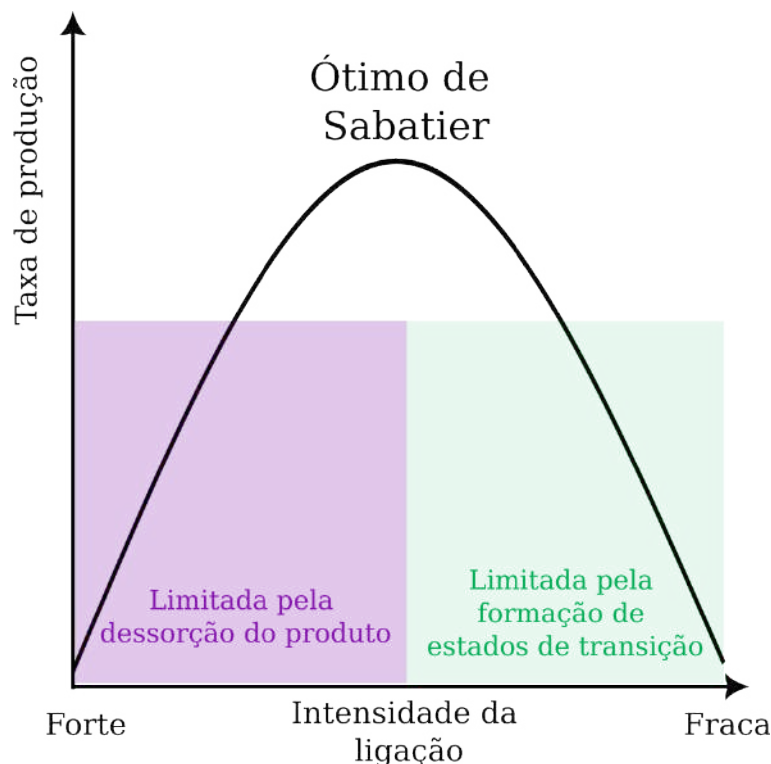


Figura 6 – Conceito de gráfico vulcão, onde uma quantidade relacionada a taxa de reação é plotada como função de uma variável relacionada a força de ligação superfície-adsorbato. Adaptado de (MEDFORD et al., 2015).

ressaltar que as etapas para a evolução do hidrogênio podem ser concorrentes: os processos de adsorção e dessorção dos intermediários competem por sítios ativos, podendo levar a ocupação permanente caso a adsorção de  $H^+$  seja muito forte, prejudicando a ocorrência das etapas subsequentes (Heyrovsky e Tafel). Por outro lado, se a adsorção for muito fraca, a produção de intermediários  $H^*$  será prejudicada limitando a formação de  $H_2$  (ZHOU; LU; GUO, 2021).

A produção de hidrogênio nas HERs também pode ser quantificada a partir dos aspectos termodinâmicos da reação. Como os mecanismos de evolução de  $H_2$  envolvem a adsorção e dessorção de intermediários, a termodinâmica do processo deve estar intimamente relacionada com a natureza de interação entre a superfície com os intermediários. A interação dos intermediários de reação com o catalisador é descrita qualitativamente pelo princípio de Sabatier. Esse princípio determina que as ligações entre a superfície do catalisador e os intermediários devem ser otimizadas. Se as espécies forem adsorvidas muito fortemente, isso pode prejudicar a formação dos produtos e causar a ocupação permanente dos sítios ativos. Por outro lado, se as ligações forem muito fracas, a formação dos intermediários ( $H^*$ ) será prejudicada (PARSONS, 2011). Em seu artigo seminal, Parsons (PARSONS, 1958) discutiu a relação entre a corrente de troca e a intensidade de ligação entre o catalisador e o hidrogênio, introduzindo o resultado de que a corrente de troca seria maximizada quando a variação de energia livre de adsorção do hidrogênio

( $\Delta G_{H^*}$ ) é próxima de zero. Esse resultado é facilmente observado em um volcano plot, onde uma quantidade relacionada a taxa de produção ( $j_0$ ) de hidrogênio é plotada em função de uma variável que mensura a intensidade de ligação adsorbato-superfície (e.g.  $E_{M-H^*}$ ,  $\Delta G_{H^*}$ ). A curva resultante toma a forma de um vulcão (Figura 6) onde o "ótimo de Sabatier" representa o ponto onde a taxa de reação é maximizada em função da intensidade de ligação adsorbato-superfície. O lado esquerdo (destacado em azul na Figura 6) do gráfico representa superfícies onde a interação é muito forte, prejudicando a dessorção dos intermediários. Já o lado direito (destacado em verde) representa superfícies onde a interação é fraca e a formação de intermediários  $H^*$  é limitada (MEDFORD et al., 2015).

### 1.3.6 Visão Geral sobre Catalisadores para HER

O desenvolvimento de métodos avançados para a síntese de materiais e nanoestruturas permitiu um avanço sem precedentes no campo da eletrocatalise. O controle de características morfológicas e estruturais em escala nanométrica possibilita o desenvolvimento de materiais com alta quantidade de sítios ativos e alta estabilidade. A diminuição da escala também possibilita explorar efeitos quânticos que se afloram com a redução de dimensionalidade como o confinamento quântico, relacionado com o comportamento dos níveis de energia dos elétrons quando os graus de liberdade são restringidos (LINDSAY, 2010). Em contraste com o material bulk, em que os níveis de energia dos elétrons são descritos por bandas (famílias de funções contínuas do vetor de onda -  $\epsilon_{n,k}(\mathbf{k})$  - que são autovalores da equação de Schrödinger para um potencial periódico) (Figura 7a) (ASHCROFT; MERMIN, 1976), quando os elétrons são confinados perdendo um ou mais graus de liberdade de movimento, seus níveis de energia começam a se discretizar. O elétron pode estar confinado em uma dimensão (1D), livre para se mover em um plano (poço quântico) onde seus níveis de energia apresentam um padrão de escada (Figura 7b). Quando os graus de liberdade são restringidos em duas dimensões como no caso dos nanofios, a densidade de estados apresenta um padrão quase discreto, onde os níveis de energia se apresentam como picos bem definidos separados entre si (Figura 7c). Já no caso do confinamento em três dimensões (e.g. quantum dots), os níveis de energia são semelhantes aos átomos isolados ou moléculas (Figura 7d) (DIVSAR, 2020).

Catalisadores nanoestruturados têm sido desenvolvidos com diversas morfologias: *quantum dots*, nanofios, nanotubos, estruturas bidimensionais (2D), etc (ZHOU; LU; GUO, 2021) que variam de acordo com o método de síntese. Dadas as influências da morfologia sobre as propriedades eletrônicas do material, o controle da dimensionalidade pode impactar significativamente suas reatividade, seletividade e atividade catalítica. Por exemplo, no caso de nanopartículas (NP), o tamanho, formato e face exposta são três fatores que influenciam na atividade: no caso do tamanho (que geralmente é o fator com maior impacto), a diminuição da NP causa o aumento da razão de aspecto

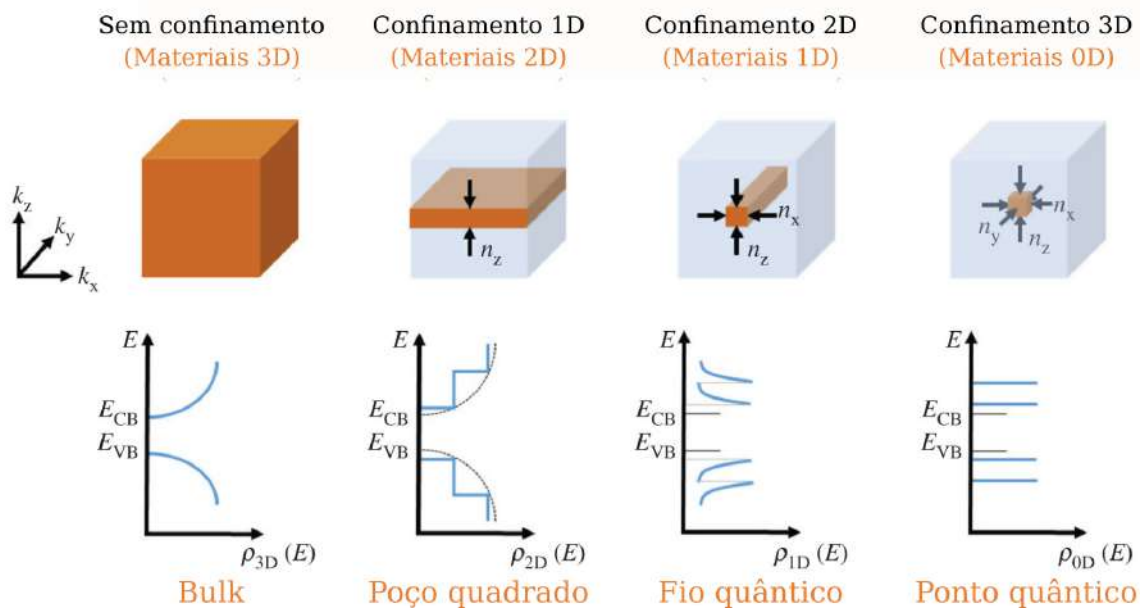


Figura 7 – Representação do confinamento quântico e seus efeitos nos níveis de energia dos materiais. Adaptado de (EDVINSSON, 2018)

(razão área/volume) elevando o número de átomos superficiais atuando como sítios ativos (ZHU et al., 2020). Nanoestruturas unidimensionais (1D) como os nanofios possuem propriedades únicas que promovem sua atividade catalítica. A alta razão de aspecto e área superficial proporcionam um elevado número de potenciais sítios ativos. Mais ainda, esta propriedade também garante estabilidade prevenindo a dissolução, redeposição em cristais maiores (*Ostwald ripening*) e agregação. O transporte eletrônico unidirecional promove a condutividade, consequentemente melhorando a transferência de carga essencial para a eletrocatalise. As nanoestruturas formadas expõem faces de alto índice que atuam como sítios altamente ativos para catálise. A alta razão de aspecto também diminui a quantidade de material necessário em relação a nanoestruturas 2D e 3D (SHAO; LU; HUANG, 2019), maximizando a utilização atômica. Materiais 2D têm sido extensivamente estudados para o desenvolvimento de catalisadores. Com a síntese do grafeno, a busca teórica e experimental por materiais com espessura de algumas ou até mesmo uma única camada atômica experienciou uma grande aumento, resultando na descoberta de diversos materiais com propriedades únicas e em diversas aplicações. Esta classe de materiais em geral exibe elevada área superficial, alta mobilidade intrínseca devido a sua dimensionalidade reduzida em relação a materiais 3D, propriedades eletrônicas exclusivas como a variação na mobilidade de portadores de carga devido a mudança no gap eletrônico dos materiais e propriedades térmicas e ópticas melhoradas em relação ao bulk (BAIG, 2023). No contexto de catálise, a morfologia 2D expõe mais átomos para o contato direto com os reagentes devido à alta área superficial, com moderada energia de adsorção de  $H$  (LI et al., 2023).

Em relação à composição dos catalisadores, inúmeros materiais baseados em metais

nobres e metais de transição foram extensivamente investigados para catálise da HER. Dado as limitações inerentes dos catalisadores metálicos (discutida com mais detalhes a seguir), a utilização de ligas (binárias, ternárias e até mesmo de alta entropia) tem como objetivo combinar elementos químicos buscando estabilidade estrutural, maior condutividade eletrônica e atividade catalítica melhorada no material resultante. Outros compostos baseados em metais de transição como sulfetos, fosfetos, nitretos, carbetos e calcogenetos oferecem uma grande variedade de composições e propriedades interessantes para a catálise. Do ponto de vista ambiental, materiais baseados em carbono oferecem uma alternativa devido ao baixo custo, abundância e flexibilidade para modificações. Nesta seção, alguns materiais utilizados como catalisadores para HER serão discutidos, bem como suas principais características e limitações. Inicialmente serão discutidos os metais nobres, seguido pelos metais de transição e seus compostos. Por fim, serão discutidos os materiais baseados em carbono.

Metais nobres como Pt, Pd, Ru, Ir e Rh (geralmente denominados de "metais do grupo da platina" ou PGM), são considerados como materiais de referência para catálise. Os PGM geralmente estão no topo dos volcano plots (TRASATTI, 1972; NØRSKOV et al., 2005) oferecendo altas taxas de produção de hidrogênio com moderada energia de adsorção. A Pt é um excelente catalisador com energia de adsorção próxima do ótimo de Sabatier para HER ( $\Delta G_{H^*} = -0,09$  eV (NØRSKOV et al., 2005)), e um sobrepotencial próximo de zero ( $\eta_{10} = 38$  mV (ZHOU; LU; GUO, 2021)). O Ru exibe uma atividade comparável e até superior à da Pt, atingindo sobrepotenciais de 22 mV em meio ácido (eletrólito 0,5 M de  $H_2SO_4$ ) de e 17 mV em meio alcalino (solução 1.0 M de  $KOH$ ) (LI; BAEK, 2020). A melhora na atividade no caso do eletrólito alcalino pode ser atribuída à adsorção de  $H_2O$  otimizada, facilitando o transporte de prótons para a formação de  $H_2$  (MAHMOOD et al., 2017). Apesar da ótima atividade catalítica, materiais baseados em PGM possuem grandes problemas que limitam sua utilização para produção de hidrogênio em larga escala. Em primeiro lugar, a escassez desses elementos eleva enormemente os custos de produção uma vez que eles também possuem demandas em outros setores (ZHU et al., 2020). Além disso, PGM possuem problemas de estabilidade devido à corrosão em condições de pH extremo, causando a perda de atividade catalítica ao longo do tempo (LI; BAEK, 2020). Por outro lado, mesmo com tais limitações, pesquisadores têm direcionado esforços para maximizar a eficiência de utilização (UE) reduzindo a quantidade de elemento necessário para se obter materiais e nanoestruturas com atividade competitiva. Nesse sentido, duas estratégias principais consistem em: (i) controlar o tamanho e o formato das estruturas para maximizar a razão de aspecto expondo o máximo de átomos na superfície que participam ativamente no processo catalítico. Dentre as nanoestruturas exploradas dentro deste contexto estão os nanofios e nanopartículas *core-shell* (TAN et al., 2015); A outra estratégia consiste em (ii) utilizar outros materiais como suporte permitindo expor todo o metal nobre para contato direto com os reagentes, minimizando a quantidade de

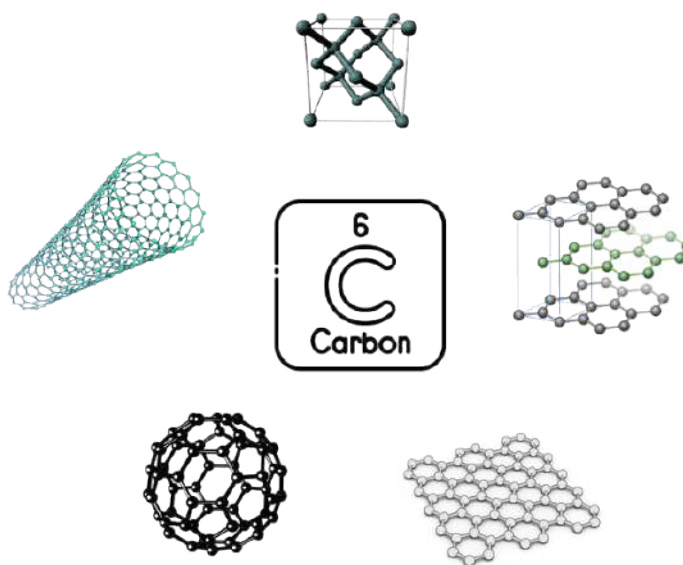


Figura 8 – Ilustração das diferentes nanoestruturas formadas pelo carbono. Fonte: Autoria Própria.

elemento necessária para se obter uma boa eficiência catalítica (ZHU et al., 2020). Alguns avanços nesse sentido compreendem os a dispersão de átomos de PGM em uma matriz de carbono formando os *single atom catalyst* (SAC) (JI et al., 2017).

Visando contornar a limitação imposta pela escassez dos PGM, catalisadores baseados em outros elementos mais abundantes como metais de transição também têm sido extensivamente investigados. A variedade de composições dos metais de transição resulta em uma grande quantidade de materiais com distintas propriedades eletrônicas, estruturais e morfológicas com atividade catalítica atrativa em relação aos PGMs. Ainda, metais (de transição ou nobres) podem ser combinados em ligas utilizando o efeito sinérgico da combinação de vários elementos para estabilização estrutural no caso das ligas de alta entropia (HEA) (HUANG et al., 2022) ou para obtenção de novas propriedades eletrônicas que promovem a atividade catalítica. Outros compostos baseados em metais de transição compreendem óxidos, nitretos (TMN), carbetos (TMC), fosfetos (TMP), (di)calcogenetos de metais de transição (TMD) e MXenes discutidos em detalhes em outros trabalhos (ZHU et al., 2020; ZHOU; LU; GUO, 2021).

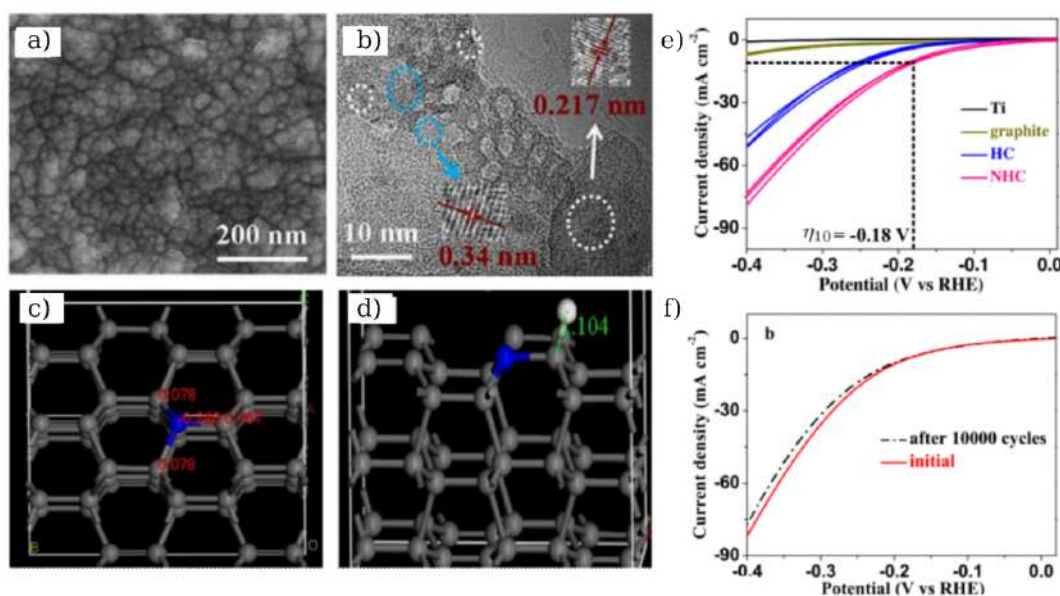


Figura 9 – a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e (b) Microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos eletrodos de NHC. c) Modelo teórico para o NHC mostrando as cargas nos átomos na vizinhança do N dopante. d) Adsorção de H no modelo do NHC e respectiva distância de ligação. e) Voltametria de varredura linear (LSV) comparando a performance dos diferentes eletrodos testados no trabalho. f) LSV para os eletrodos de NHC após 10000 ciclos de operação. Fonte: Reproduzido de (LIU et al., 2014)

### 1.3.7 Materiais baseados em carbono para catálise das HERs

Materiais baseados em carbono oferecem propriedades estruturais e eletrônicas únicas para catálise, como a alta área superficial, boa condutividade eletrônica e estabilidade química em ambientes ácidos e alcalinos. Em geral, materiais carbonáceos são utilizados como substrato ou suporte de outros materiais para catálise devido à boa condutividade eletrônica que evita a aglomeração dos sítios ativos devido ao fenômeno de *Ostwald ripening* (RAO; CHHETRI, 2019). Historicamente, a performance catalítica de materiais carbonáceos não era considerada atrativa fazendo com que essa classe de materiais fosse pouco pesquisada. Contudo, em 2009 Gong e colaboradores obtiveram uma boa performance na catálise de redução de oxigênio (RRO) utilizando nanotubos de carbono dopados com N verticalmente alinhados (VANCNTs), cuja atividade e estabilidade foram comparáveis aos eletrodos de Pt depositada sobre carbono (Pt/C) (GONG et al., 2009). A seletividade para redução de  $O_2$  foi investigada utilizando cálculos de primeiros princípios que revelaram a atividade de átomos de C adjacentes aos dopantes devido ao deslocamento de carga ocasionado pela afinidade eletrônica dos átomos de N. A deslocalização de carga ocasionada na vizinhança do N causa a mudança no modo de adsorção da molécula de  $O_2$ , enfraquecendo a ligação  $O = O$  o que facilita a sua redução (GONG et al., 2009).



Liu e colaboradores estudaram a incorporação de N em nanoestruturas de carbono para a catálise de HERs que sintetizaram eletrodos de carbono hexagonal dopado com N (NHC), composto de nanodiamante (LIU et al., 2014) (Figura 9a, b). Análises de caracterização mostraram que o nitrogênio incorporado na estrutura forma ligações com carbono  $sp^2$  e  $sp^3$ . Análises eletroquímicas mostraram que em solução ácida (0.5 M de  $H_2SO_4$ ), a nanoestrutura exibe um potencial  $\eta_{10}$  de -180 mV (Figura 9e). Ainda, o eletrodo de NHC mostrou o menor sobrepotencial comparado aos eletrodos de carbono hexagonal sem nitrogênio (HC), grafite, carvão de titânio (TiC) e nitreto de titânio (TiN) preparados para comparação (Figura 9f). Essa melhora na atividade catalítica foi atribuída ao aumento na transferência de carga devido à incorporação de N, mostrada pela queda na resistência verificada pelas análises de impedância. Liu e colaboradores mostraram que a introdução do N na rede polariza os átomos de carbono adjacentes que passam a atuar como sítios ativos para a adsorção de H (Figura 9c, d) (LIU et al., 2014). Paralelamente, Zheng e colaboradores estudaram a atividade de folhas de grafeno co-dopados com N e P (N,PGr) (ZHENG et al., 2014a) (Figura 10a). Os resultados das análises eletroquímicas mostraram sobrepotenciais de -500 mV e -420 mV vs. RHE para pH = 0 e 13, respectivamente (Figura 10b,c) com  $\Delta G_{H^*} = -0.06$  eV para a adsorção de H nos sítios de C adjacentes a um átomo de P e também ligado a um N piridínico que corresponde à configuração onde o nitrogênio está coordenado com dois átomos de carbono<sup>2</sup> (Figura 10c). Ainda a estrutura demonstrou ótima estabilidade com perda desprezível de atividade mesmo após 1000 ciclos de operação (ZHENG et al., 2014a)(Figura 10d). Ito e colaboradores estudaram a atividade de folhas de grafeno co-dopadas com N e S cujas amostras preparadas por deposição química em fase de vapor (CVD) (NS500) demonstraram sobrepotencial  $\eta_{10} = -280$  mV vs. RHE, com  $\Delta G_{H^*} = -0,12$  eV). Simulações em conjunto com medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-x (XPS) revelaram que os sítios ativos com melhor atividade catalítica são átomos de carbono coordenados com enxofre ( $-C-S-C-$  ou  $-C=S-$ ) na vizinhança de um nitrogênio grafítico. A excelente atividade catalítica se deve ao efeito sinérgico do nitrogênio e o enxofre, que em conjunto com os defeitos da rede melhoram a transferência eletrônica, aumentando a performance catalítica (ITO et al., 2015).

Os trabalhos citados anteriormente exemplificam como a dopagem pode ser utilizada para promover as propriedades catalíticas do material. Porém, a criação de heteroestruturas possibilita a promoção do transporte eletrônico, melhorando a atividade catalítica. Quiao e colaboradores (ZHENG et al., 2014b) sintetizaram estruturas híbridas de grafeno dopado com nitrogênio (NG) como suporte para nitreto de carbono grafítico ( $g-C_3N_4$ ) resultando em uma nanoestrutura ( $g-C_3N_4@NG$ ) com atividade catalítica melhorada em relação às monocamadas individuais. Cálculos de primeiros princípios mostram que a heteroestrutura possui um comportamento metálico em contraste com a estrutura eletrônica do  $g-C_3N_4$ . As

<sup>2</sup> outras configurações comuns em estruturas de carbono dopadas com N são pirrólico - N coordenado com dois C e um H e grafítico - N coordenado com três C (VESEL et al., 2020).

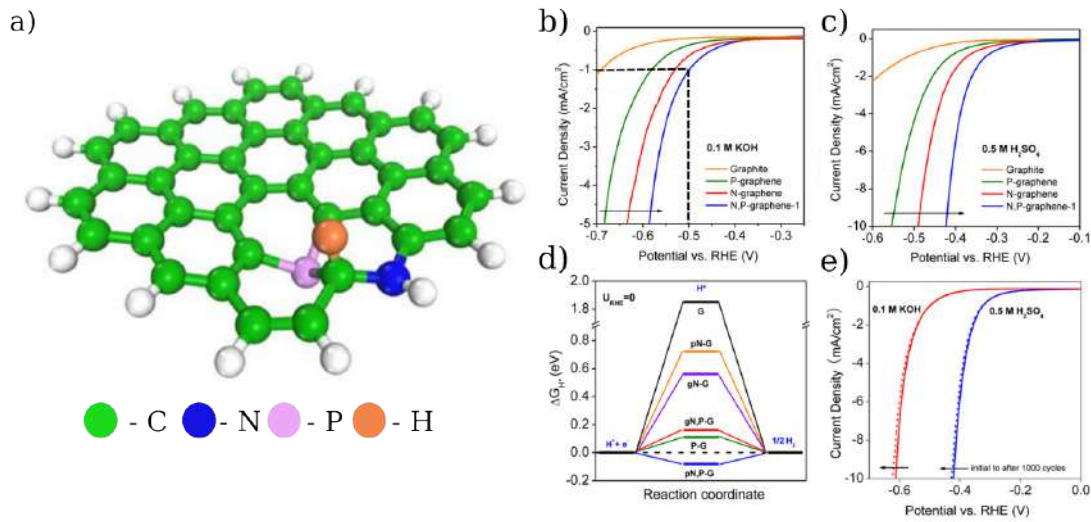


Figura 10 – a) Modelo estrutural do N,PGr. b) LSV para o N,PGr em solução 0.1 M KOH (correspondendo a pH = 13) e c) 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 0). d) LSV das amostras de N,PGr em meio alcalino e ácido antes e depois de 1000 ciclos. e) Diagrama de energia livre para os modelos de grafeno, grafeno dopado com N e P. Reproduzido de (ZHENG et al., 2014a).

análises de voltametria cíclica mostram um sobrepotencial  $\eta_{10}$  -0,24 mV vs. RHE com alta estabilidade em condições ácidas e alcalinas, evidenciada pela perda desprezível de atividade após 1000 ciclos. As análises de impedância mostram a melhora na transferência de carga devido a sinergia de interação entre as duas nanoestruturas: o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> proporciona sítios ativos para a adsorção de H, enquanto o NG favorece a transferência de carga favorecendo a redução do próton. Cálculos de primeiros princípios mostram que a heteroestrutura exibe  $\Delta G_{H^*}$  de -0,19 eV, melhorada em relação às nanoestruturas individuais (-0,54 eV para o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e -0,57 eV para o NG). As simulações ajudaram a elucidar que a adsorção do hidrogênio em 2 nitrogênio piridínicos junto com a transferência de carga do NG acelera a redução para o H<sub>2</sub> e ainda revelam que o mecanismo da HER depende do potencial aplicado, seguindo o mecanismo de Volmer-Heyrovsky para sobrepotenciais baixos e o mecanismo de Volmer-Tafel para sobrepotenciais mais altos (ZHENG et al., 2014b).

Outra forma de utilizar diferentes nanoestruturas de forma sinérgica consiste em criar interfaces pela junção de domínios de heteroestruturas. Nesse sentido, os borocarbonitretos são estruturas compostas por nanoplaquetas de grafeno com domínios de nitreto de boro (BN), com ligações C – C, C – N e B – N. Tais domínios criam interfaces de BN com carbono (BN<sub>x</sub>/C<sub>y</sub>) que atuam como regiões ativas para a adsorção. Ainda, a presença de defeitos proporcionam sítios nucleofílicos para reações de transferência de elétrons. Chhetri e colaboradores propuseram pela primeira vez o uso de borocarbonitretos para catálise de HERs. Dentre as amostras sintetizadas, a composição mais rica em carbono (BC<sub>7</sub>N<sub>2</sub>) se mostrou a mais promissora com um sobrepotencial de  $\eta_{10} = -298$  mV vs. RHE e inclinação de Tafel de 100 mV.dec<sup>-1</sup>. Neste caso, a alta proporção de ligações



$B - C/B - N$  junto com a baixa proporção de domínios de BN em conjunto com a elevada proporção de N piridínico e alta porcentagem de ligações  $C - N$  favorece a transferência de carga, diminuindo a resistência à transferência de carga ([CHHETRI et al., 2016](#)).



## 2 Fundamentação Teórica e Metodologia

O sucesso de abordagens computacionais para o estudo de sistemas físicos, químicos como moléculas e sólidos está relacionado com a qualidade dos modelos desenvolvidos para se obter a energia do sistema em função da sua estrutura. Métodos baseados na Mecânica Quântica (QM) são apropriados para descrever de forma precisa a estrutura eletrônica de moléculas e sólidos. Por outro lado, tal abordagem pode se tornar computacionalmente ineficiente para sistemas com algumas centenas de átomos. Sistemas maiores, com centenas de milhares de átomos, são tratados de forma mais eficiente por métodos clássicos como Dinâmica Molecular (MD). Na seção seguinte deste capítulo, uma breve introdução do método de dinâmica molecular clássica será apresentada. O restante do capítulo será dedicada à discussão do desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade para o tratamento de sistemas de muitos corpos correlacionados.

### 2.1 Dinâmica Molecular

O método de dinâmica molecular clássica (CMD) considera átomos do sistema como esferas rígidas cujas interações são modeladas com potenciais como o de Coulomb e potenciais harmônicos, utilizados na descrição de ligações covalentes. Na CMD, elétrons do sistema não são tratados de forma explícita (RAMACHANDRAN, 2008). As interações físicas do modelo são descritas por potenciais que são derivados da mecânica clássica, conhecidos como campos de força (MELLER, 2001). Tal metodologia é amplamente utilizada em simulações que visam estudar propriedades mecânicas, térmicas bem como propriedades químicas e biológicas de macromoléculas como proteínas (BECKER et al., 2001). A escala de movimentos e os intervalos de tempo são importantes e devem ser cuidadosamente considerados durante a simulação. Em escala atômica (até 1 Å), os intervalos de tempo são da ordem de femto ( $10^{-15}$ ) a pico ( $10^{-12}$ ) segundos. Já sistemas moleculares pequenos (1 a 5 Å) tem movimentos com intervalos de tempo entre nano ( $10^{-9}$ ) e micro ( $\mu$  s ou  $10^{-6}$ ) segundos. Sistemas ainda maiores como macromoléculas e proteínas (da ordem de 10 Å) têm intervalos de tempo da ordem de  $\mu$ s a mili (ms ou  $10^{-3}$ ) segundos. Para sistemas maiores ( $> 10$  Å), os movimentos considerados globais têm intervalos entre ms e horas. O intervalo de tempo é particularmente relevante para o processo de integração das posições e velocidades, discutido mais adiante nesta seção.

O método da CMD consiste na solução das equações de movimento de Newton. As forças atuantes em cada um dos  $N$  átomos de um sistema ( $\vec{F}_i$ ) são derivadas de um

campo de força, representado por um potencial que depende das posições ( $\vec{r}_i$ ):

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.1)$$

da mecânica Newtoniana, a força atuante no  $i$ -ésimo átomo devido à coleção dos outros  $N-1$  átomos pode ser obtida por:

$$\vec{F}_i = -\nabla U|_{\vec{r}=\vec{r}_i} = -\left(\frac{\partial U}{\partial x_i}, \frac{\partial U}{\partial y_i}, \frac{\partial U}{\partial z_i}\right) \quad (2.2)$$

por outro lado, a força atuante em cada átomo é dada pela segunda lei de Newton:

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (2.3)$$

o movimento dos átomos do sistema pode ser propagado com um passo de integração (ou *timestep*  $dt$ ) finito, conhecendo-se as posições ( $\vec{r}_i$ ), velocidades ( $\vec{v}_i$ ) e forças ( $\vec{F}_i$ ) no instante inicial ( $t_0$ ).

### 2.1.1 Algoritmo de Integração de Verlet

O algoritmo de integração de Verlet consiste na integração das equações de movimento utilizando um passo de integração finito. O método se baseia na expansão da equação de movimento da posição centrada no instante de tempo  $t$  para os instantes posterior ( $t + dt$ ) e anterior ( $t - dt$ ) (VERLET, 1967):

$$\vec{r}(t + dt) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)dt + \frac{1}{2} \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} dt^2 + O(t^4) \quad (2.4)$$

$$\vec{r}(t - dt) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)dt + \frac{1}{2} \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} dt^2 + O(t^4) \quad (2.5)$$

ao somar as duas equações, obtém-se uma equação para a posição em um instante posterior ( $t + dt$ ) que depende apenas das informações (posições, velocidades e forças) no instantes anterior ( $t$ ) e posterior ( $t - dt$ ):

$$\vec{r}(t + dt) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - dt) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} dt^2 + O(t^4) \quad (2.6)$$

já as velocidades são dadas por:

$$\vec{v}(t + dt) = \frac{\vec{r}(t + dt) - \vec{r}(t - dt)}{2dt} - O(t^2) \quad (2.7)$$

nota-se que apesar da boa precisão para a posição ( $O(t^4)$ ), o método possui precisão menor para a velocidade ( $O(t^2)$ ). Nesse sentido, o método *Leap-frog* modifica o cálculo da velocidade de Verlet para melhorar a precisão no cálculo das velocidades. A ideia é atualizar as posições e velocidades a cada passo de integração intercalados, calculando a velocidade entre os passos de integração. A velocidade é calculada com termos da forma:

$$\vec{v}(t + 1/2) = \vec{v}(t - 1/2) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} dt. \quad (2.8)$$

De forma resumida, o método de velocity-Verlet consiste em utilizar o método de Verlet para o cálculo das posições enquanto as velocidades são calculadas entre os passos de integração com o método *Leap-frog* (YOUNG, 2013):

$$\vec{r}(t + dt) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)dt + \frac{1}{2} \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} dt^2 \quad (2.9)$$

$$\vec{v}(t + 1/2) = \vec{v}(t - 1/2) + \frac{1}{2} \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} dt \quad (2.10)$$

O algoritmo pode ser resumido da seguinte maneira: (i) A posição  $\vec{r}(t + dt)$  é calculada pelo método Verlet; (ii) As velocidades entre os passos de integração ( $\vec{v}(t + 1/2)$ ) são calculadas pelo método *Leap-frog*; (iii) As forças  $\vec{F}_i(t + dt)$  são calculadas a partir das posições ( $\vec{F} = -\nabla U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ ); (iv) As velocidades  $\vec{v}(t)$  são calculadas usando a expressão:

$$\vec{v}(t + dt) = \vec{v}(t + 1/2) + \frac{1}{2} \frac{\vec{F}_i(t + dt)}{m_i} dt \quad (2.11)$$

### 2.1.2 Campos de Força Clássicos

A descrição das forças interatômicas atuantes no sistema é feita por meio de conjunto de potenciais que descrevem a energia do sistema como função da posição (BECKER et al., 2001). No geral, a função de energia potencial ( $V_{tot}(\vec{R})$ ) pode ser separada em dois termos mais gerais: um descrevendo a interação de átomos covalentemente ligados ( $V_{int}(\vec{R})$ ) e outro termo descrevendo a interação de átomos que não estão ligados ( $V_{ext}(\vec{R})$ ). Além das posições, esses termos também dependem de parâmetros como a distância de ligação ( $b$ ), ângulos de valência ( $\theta$ ), ângulos de torção ou diedro ( $\chi$ ), distâncias entre os átomos ( $r_{ij}$ ) (BECKER et al., 2001; RAMACHANDRAN, 2008).

O conjunto de parâmetros utilizados para descrever esses potenciais bem como a sua forma funcional é conhecido como campo de força. Em geral, a função de energia potencial contém termos descrevendo a energia de átomos ligados relacionados a vibração ( $V_{lig}(b)$ ), rotação ( $V_{rot}(\theta)$ ), torção ( $V_{tor}(\chi)$ ) e o termo de interação de átomos não-ligados de forma covalente, que pode combinar um potencial do tipo Lennard-Jones e um potencial eletrostático clássico (BECKE, 1993):

$$V_{lig}(b) = \sum_{\text{ligações}} k_{lig}(b - b_0)^2 \quad (2.12)$$

$$V_{vib}(\theta) = \sum_{\text{ângulos}} k_{\theta}(\theta - \theta_0) \quad (2.13)$$

$$V_{tor} = \sum_{\text{diedros}} k_{\chi}[1 + \cos(\eta\chi - \sigma)] \quad (2.14)$$

$$V_{ext} = \sum_{\text{pares nao ligados}} \left( \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{\epsilon_D r_{ij}} \right) \quad (2.15)$$

campos de força são desenvolvidos utilizando as fórmulas matemáticas para as funções de potenciais como base em conjunto com parâmetros (como os valores para  $k$ ,  $b$ ,  $\theta$ ,  $\chi$

e outros) personalizados. Contudo, nesta forma os campos de força não são capazes de descrever a quebra e formação de ligações químicas. Por outro lado, essa limitação pode ser contornada com o desenvolvimento dos chamados campos de força reativos, como o ReaxFF, discutido a seguir.

### 2.1.3 Campos de Força Reativos: ReaxFF

O campo de força ReaxFF é capaz de descrever eventos reativos como a quebra e formação de ligações químicas pois seu formalismo possui uma abordagem de ordem de ligação (*bond-order*, BO), cujas interações eletrônicas são calculadas de forma implícita sem o cálculo quântico (SENFTLE et al., 2016). A função de energia potencial do ReaxFF é escrita como:

$$V_{sistema} = V_{lig} + V_{sobre} + V_{sub} + V_{lp} + V_{ang} + V_{tor} + V_{vdW} + V_{Coulomb} \quad (2.16)$$

onde cada termo corresponde (respectivamente) à energia das ligações, penalidade para átomos com coordenação excedendo ao permitido (sobre-coordenados), penalidade para coordenação menor (sub-coordenados), penalidade para átomos com *lone-pairs*, ângulos de valência ( $\theta$ ) e torção ( $\chi$ ) e as contribuições não-ligantes de van der Waals e Coulomb (RUSSO; van Duin, 2011). A ordem de ligação para o par de átomos  $i$  e  $j$  separados por  $r_{ij}$  é calculada de acordo com a expressão:

$$BO_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} \quad (2.17)$$

$$BO_{ij} = \exp \left[ p_{bo1} \left( \frac{r_{ij}}{r_o^{\sigma}} \right)^{p_{bo2}} \right] + \exp \left[ p_{bo3} \left( \frac{r_{ij}}{r_o^{\pi}} \right)^{p_{bo4}} \right] + \exp \left[ p_{bo5} \left( \frac{r_{ij}}{r_o^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo6}} \right] \quad (2.18)$$

onde  $p_{bo}$  corresponde à um parâmetro empírico e  $r_o$  corresponde à distância de ligação de equilíbrio para ligações com caráter  $\sigma$ ,  $\pi$  e  $\pi\pi$  (RUSSO; van Duin, 2011). A ordem de ligação é uma função contínua da distância interatômica ( $r_{ij}$ , fornecendo uma superfície de energia potencial diferenciável. Além disso, interações covalentes de longo alcance, comuns em estados de transição, permitindo o cálculo de barreiras de reação. Contribuições para átomos que não ligados próximos são eliminadas por correções de ordem de ligação. Mais ainda, o ReaxFF possui um esquema de equilíbrio de cargas para o cálculo de cargas parciais a cada iteração. Por fim, as informações sobre contribuições de átomos que estão ou não ligados são calculadas de forma independente, sem a transferência de informação entre os termos de ordem de ligação e as contribuições não-ligantes (vdW e Coulomb), permitindo o tratamento de compostos covalentes e iônicos (SENFTLE et al., 2016).

## 2.2 Métodos *Ab initio*

O estudo do comportamento dos elétrons em átomos, moléculas e sólidos é de grande importância para compreender a matéria. Elétrons são responsáveis pela identidade

dos elementos químicos e suas propriedades, são responsáveis pela formação de ligações químicas que, em última instância, dão origem à vida como a conhecemos. Contudo, avanços significativos no ramo da estrutura eletrônica só foram feitos com o desenvolvimento da mecânica quântica no começo do século XX. Nomes como Pauli, Fermi, Dirac, Heisenberg e Schrödinger são notoriamente famosos com o desenvolvimento de uma nova física que revolucionaria o entendimento da matéria. Um escrutínio em ordem cronológica dos trabalhos relevantes para esse desenvolvimento fogem do escopo desta dissertação, mas o leitor interessado pode começar pelo prefácio do Capítulo 1 de (MARTIN, 2004a) que sumariza alguns trabalhos fundamentais para o desenvolvimento da mecânica quântica. O restante deste capítulo está particularmente voltado para o desenvolvimento de uma teoria para o tratamento de sistemas multieletrônicos de muitos corpos, partindo da equação fundamental para descrição de sistemas quânticos não-relativísticos incluindo interações eletrônicas. As seções subsequentes se organizam da seguinte forma: inicialmente será feita uma breve introdução à equação de Schrödinger estendendo-a para sistemas de muitos corpos. Posteriormente, serão discutidas algumas aproximações que simplificam a descrição das interações eletrônicas, permitindo obter uma equação fundamental para a estrutura eletrônica em sistemas multieletrônicos. Com isso, os teoremas de Hohenberg e Kohn serão abordados, apresentando a proposta disruptiva da teoria do funcional da densidade (DFT). Em seguida, a proposta de implementação desta teoria por meio das equações de Kohn-Sham e o método auto-consistente será discutida. Por fim, serão discutidas algumas das principais aproximações que tornam a DFT computacionalmente implementável.

### Teoria do Funcional da Densidade

Proposta nos anos 60, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é uma das teorias mais bem sucedidas no tratamento de sistemas multieletrônicos. Ela é construída com base na mecânica quântica não-relativística que parte da equação de Schrödinger para tratar sistemas de muitos corpos. O trunfo da DFT se baseia nos teoremas demonstrados por P. Hohenberg e W. Kohn que mostram como a energia fundamental de um sistema multieletrônico é um funcional de sua densidade eletrônica. Consequentemente, o problema de determinar uma função de onda completa para o sistema é convenientemente substituído pelo desafio de determinar a densidade eletrônica. Com isso o número de variáveis independentes do problema é drasticamente diminuído, otimizando grandemente o uso de recursos computacionais. Em linhas gerais, a DFT é uma teoria que resolve o problema de sistemas de muitos corpos por meio de uma aproximação de campo médio utilizando as funções de onda para um único elétron.

#### 2.2.1 A Equação de Schrödinger para Muitos Corpos

Na mecânica quântica não-relativística, a descrição de um sistema físico é regido pela *Equação de Schrödinger* (ES) (TIPLER; LLEWELLYN, 2003) cujas soluções forne-

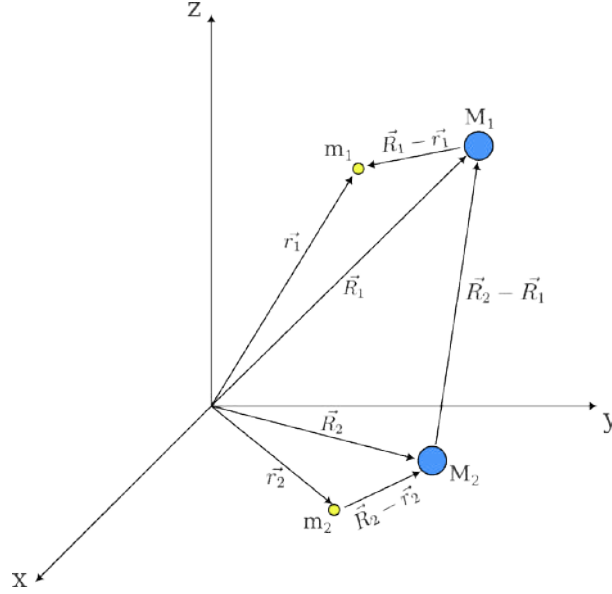


Figura 11 – Representação de um sistema de partículas de dois prótons (rotulados pelas coordenadas em índices maiúsculas) e dois elétrons (índices minúsculos) interagentes. Fonte: Autoria Própria.

com as *funções de onda* que contêm informação sobre posição, momento e energia das partículas satisfazendo o princípio de incerteza (EISBERG, 1979). Em termos do operador Hamiltoniano do sistema  $\mathcal{H}$ , a ES pode ser escrita de forma concisa e elegante:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \mathcal{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.19)$$

onde  $i$  é a unidade imaginária,  $\hbar$  a constante de Planck reduzida e  $\Psi(\vec{r}, t)$  a função de onda do sistema. O operador Hamiltoniano descreve as contribuições cinéticas ( $T$ ) e potenciais ( $U$ ) para a energia do sistema:

$$\mathcal{H} = T + U \quad (2.20)$$

escrevendo de forma explícita, obtém se:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (2.21)$$

sendo  $\nabla^2$  o operador Laplaciano e  $V(\vec{r})$  o potencial. Em muitos sistemas físicos, a energia potencial é uma função apenas da posição. Por esta razão este potencial será tratado como uma função explícita apenas da posição.

Substituindo de volta na ES:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.22)$$

que é conhecida com a Equação de Schrödinger dependente do tempo (lado esquerdo) e descreve a evolução temporal de um sistema quântico. Sua solução envolve a determinação



de duas variáveis: posição ( $\vec{r}$ ) e tempo ( $t$ ). Um método padrão de resolução desta equação consiste na separação de variáveis, escrevendo a função de onda como o produto de uma função dependente apenas do tempo ( $\phi(t)$ ) e outra dependente apenas da posição ( $\psi(\vec{r})$ ):

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\phi(t) \quad (2.23)$$

tal abordagem simplifica a resolução dividindo a equação diferencial parcial original em duas equações ordinárias cujo manuseio é mais simples pois a resolução consiste em determinar uma variável para cada:

$$i\hbar \frac{d\phi(t)}{dt} = E\phi(t) \quad (2.24)$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (2.25)$$

Ao resolver a parte temporal encontra-se que:

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{iE}{\hbar}t\right) \quad (2.26)$$

por outro lado, a solução da parte espacial é mais delicada pois envolve o conhecimento explícito do potencial  $V(\vec{r})$  e suas condições periódicas de contorno. Em sistemas físicos, o cálculos de propriedades relevantes é obtido a partir do valor esperado de **observáveis** independentes do tempo. Neste caso, é fácil mostrar que ao calcular o valor esperado de um observável  $\hat{A}$  utilizando a função  $\Psi(\vec{r}, t)$  a parte temporal resulta em um fator unitário:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \phi(t)\psi(\vec{r}) | \hat{A} | \phi(t)\psi(\vec{r}) \rangle \quad (2.27)$$

$$= \iint \phi^*(t)\psi^*(\vec{r}) A(\vec{r}) \phi(t)\psi(\vec{r}) dt d^3\vec{r} \quad (2.28)$$

$$= \int \phi^*(t)\phi(t) dt \int \psi^*(\vec{r}) A(\vec{r}) \phi(t)\psi(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.29)$$

$$= \int \psi^*(\vec{r}) A(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.30)$$

portanto, no que diz respeito ao cálculo de propriedades do estado fundamental de sistemas físicos como sólidos cristalinos, apenas a parte espacial é relevante.

Em geral,  $\Psi$  é uma função matemática complexa ( $\in \mathbb{C}$ ). Para todos os objetivos deste trabalho, tratar-se-á como um objeto matemático para a solução da equação diferencial, sem um sentido físico por si só. Uma função de onda só adquire um significado físico quando se pensa em termos de **densidades de probabilidade**, ou seja, a probabilidade de que a partícula seja encontrada em uma região do espaço  $dV$  em um instante de tempo  $t$  (EISBERG, 1979). Essas densidades são dadas pelo módulo ao quadrado da função de onda:

$$P(\vec{r}, t) = \int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV = \int_V \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) d^3\vec{r}. \quad (2.31)$$

No contexto de física do estado sólido e matéria condensada, é razoável pensar nos sistemas (e.g. sólidos e moléculas) como uma coleção de átomos que são mantidos coesos por um balanço entre interações entre núcleos e elétrons. A Fig. 11 esquematiza a interação entre um par de núcleos e elétrons. As coordenadas denotadas por letras maiúsculas se referem às posições dos núcleos enquanto as denotadas por letras minúsculas se referem às posições dos elétrons. A princípio, considera-se que: (i) núcleos interagem entre si por meio de uma repulsão eletrostática representada pelo potencial  $V_{nn}(\vec{R}_I, \vec{R}_J)$ ; (ii) elétrons também se repelem devido ao mesmo tipo de interação ( $U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ ); (iii) núcleos e elétrons interagem de forma atrativa (interação eletrostática entre partículas de cargas opostas) ( $V_{en}(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$ ). Matematicamente, esses potenciais são dados pelas equações da eletrostática clássica:

$$V_{nn}(\vec{R}_I, \vec{R}_J) = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.32)$$

$$V_{en}(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (2.33)$$

embora a interação entre elétrons possa ser modelada por meio de um potencial eletrostático clássico, interações quânticas (troca e correlação) dificultam a escrita de um potencial analítico. Por simplicidade, interações eletrônicas serão denotadas pelo potencial  $U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ . Com isso, o Hamiltoniano do sistema será dado por (GIUSTINO, 2014):

$$\mathcal{H} = - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (2.34)$$

é conveniente reescrever essa equação em unidades atômicas (a.u.). Nesse sistema, as energias, distâncias e massas são dadas em termos de valores com ordens de grandeza compatíveis com medidas em escala quântica. A saber, distâncias são dadas em termos do **raio de Bohr** ( $a_0 = 0.529\text{\AA}$ ), energia em termos da energia de Hartree, dada por:

$$E_{Ha} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \approx 27,2144 \text{ eV} \quad (2.35)$$

as massas são dadas em relação à massa do elétron ( $m_e = 9.1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ) e a carga do elétron é convenientemente definida como a unidade ( $e = 1$ ). Dividindo todos os termos em 2.34 por  $E_{Ha}$ :

$$\mathcal{H}_{au} = - \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (2.36)$$

a equação de Schrödinger independente do tempo fica:

$$\mathcal{H}_{au} \Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = \frac{E_{tot}}{E_{au}} \Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \quad (2.37)$$

por simplicidade, os sub-escritos denotando as unidades atômicas serão suprimidos ( $\mathcal{H}_{au} \rightarrow \mathcal{H}$  e  $E_{tot}/E_{au} \rightarrow E_{tot}$ ) mas essas quantidades ainda são dadas em unidades atômicas.

A resolução das equações 2.37 demandam um tremendo esforço, pois o potencial de interação elétron núcleo é uma função das coordenadas iônicas  $\{\vec{R}_I\}$ <sup>1</sup> e eletrônicas  $\{\vec{r}_i\}$ . Além disso, a determinação da função de onda completa  $\Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\})$  exige o conhecimento de todas as coordenadas iônicas e eletrônicas, simultaneamente. Para contornar tais implicações, algumas aproximações, discutidas em sequência, são introduzidas simplificando a descrição do sistema.

### 2.2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

No caso de sólidos, com ou sem ordem de longo alcance (em temperaturas bem abaixo do ponto de fusão e sem pressão), os átomos se arranjam de forma que suas posições médias não se alteram significativamente com o tempo. Por outro lado, os núcleos são muito mais pesados quando comparados com os elétrons. A título de ilustração, a massa do próton é aproximadamente 1836 vezes maior que a do elétron<sup>2</sup>. Dada essa diferença nas massas, é razoável assumir que os elétrons respondem muito mais rapidamente à mudanças e perturbações nas suas vizinhanças quando comparado com núcleos de forma que seus movimentos podem ser desacoplados (SHOLL; STECKEL, 2011). Em outras palavras, as coordenadas iônicas e eletrônicas podem ser separadas na função de onda total do sistema:

$$\Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = \Psi(\{\vec{R}\})\psi(\{\vec{r}\}) \quad (2.38)$$

e o problema pode ser resolvido determinando o estado fundamental para os elétrons dado um conjunto de coordenadas iônicas fixas. Como consequência, a energia do sistema será uma função das coordenadas dos núcleos que atuam como parâmetros:  $E(\{\vec{R}\})$ , conhecida como superfície de energia potencial adiabática (PES) (SHOLL; STECKEL, 2011). Conhecendo essa função, é possível determinar a variação da energia do sistema conforme os íons são movimentados. núcleos

Do ponto de vista matemático, a aproximação de Born-Oppenheimer pode ser implementada tomando o limite  $M_I \rightarrow \infty$  de modo que:

- A energia cinética dos íons vai a zero, de acordo com a suposição de que seu movimento é praticamente nulo;

$$\sum_{I=0}^N \frac{\nabla_I^2}{2} \Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = 0 \quad (2.39)$$

- O termo de energia potencial da interação entre dois núcleos se torna constante e pode ser subtraído da energia total do sistema (GIUSTINO, 2014):

<sup>1</sup>  $\{\vec{R}\}$  denota o conjunto de todas as coordenadas das  $N$  partículas (ou equivalentemente,  $n$  elétrons).  
<sup>2</sup>  $m_p = 1,6726 \times 10^{-27}$  kg e  $m_e = 9,1094 \times 10^{-31}$  kg. Valores retirados de (TIPLER; LLEWELLYN, 2003).

$$E = E_{tot} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.40)$$

- A interação elétron núcleo também pode ser simplificada considerando que cada elétron interage com uma coleção de núcleos fixos, de modo que essa energia só depende das posições eletrônicas:

$$V_{ne}(\vec{R}_I, \vec{r}) \rightarrow V_n(\vec{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}|} . \quad (2.41)$$

Consequentemente, as coordenadas iônicas são completamente desacopladas das equações atuando apenas de forma paramétrica. Separando a dependência de coordenadas iônicas, obtemos um sistema que depende apenas de coordenadas eletrônicas resultando na **equação fundamental para teoria de estrutura eletrônica** (GIUSTINO, 2014):

$$\left[ - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^n V(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi(\{\vec{r}\}) = E \psi(\{\vec{r}\}) \quad (2.42)$$

cujas equações podem se tornar extremamente complexas para sistemas com alguns átomos. Deste modo, diversas aproximações foram propostas para atacar a este problema algumas delas, inclusive pavimentaram o desenvolvimento de métodos bem estabelecidos para calcular propriedades de sólidos e moléculas.

### 2.2.3 Aproximação dos elétrons independentes

O caminho mais trivial para abordar a Eq. 2.42 é considerar que os elétrons não interagem entre si, de modo que o termo de repulsão eletrônica pode ser completamente desconsiderado:

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow 0 \quad (2.43)$$

com essa aproximação, a 2.42 se torna a soma de  $n$  equações para um elétron, com a importante característica de que a função de onda  $\psi(\vec{r})$  é uma função das coordenadas de todos os elétrons do sistema:

$$\sum_{i=1}^n \left[ - \frac{\nabla_i^2}{2} + V(\vec{r}_i) \right] \psi(\{\vec{r}\}) = E \psi(\{\vec{r}\}) \quad (2.44)$$

levando em conta que os elétrons são não-interagentes, é razoável dizer que a probabilidade de encontrar o  $j$ -ésimo elétron na posição  $\vec{r}_j$  independe das posições dos outros  $n - 1$  elétrons. Assim também seria coerente conjecturar que  $\psi(\vec{r})$  pode ser escrita como o produto de funções de onda para um único elétron ( $\phi_i(\vec{r})$ ), sendo estas as soluções da equação de Schrödinger para um único elétron:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (2.45)$$

esta forma de escrever a função de onda eletrônica é conhecida como **produto de Hartree** (GIUSTINO, 2014). Substituindo  $\psi(\vec{r})$  na Eq. 2.44, a atuação do Hamiltoniano ( $\mathcal{H}_0$ ) em cada autoestado de um único elétron com índice  $i$  ( $\phi_i$ ), resulta no respectivo autovalor  $\epsilon_i$  associado ao seu menor estado de energia:

$$\sum_{i=1}^n \left[ -\frac{\nabla_i^2}{2} + V(\vec{r}_i) \right] \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) = E \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (2.46)$$

com:

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_n \quad (2.47)$$

e  $\epsilon_1 < \epsilon_2 < \dots < \epsilon_n$ . Este resultado revela que ao considerar elétrons independentes, a configuração de menor energia é obtida quando os autoestados ( $\phi_i(\vec{r})$ ) são preenchidos com elétrons em ordem crescente de energia.

Por outro lado, essa aproximação não leva em conta a natureza fermiônica dos elétrons e portanto ignora o princípio de exclusão de Pauli que pode ser sumarizado na seguinte frase: "dois elétrons ocupam o mesmo estado quântico". Outra consideração sobre esta aproximação é de que o termo de interação eletrônica desconsiderado tem a mesma ordem de grandeza em relação aos outros termos na equação 2.42, e conseqüentemente não pode ser simplesmente desconsiderado (GIUSTINO, 2014). Para levar em conta o princípio de exclusão, a função de onda eletrônica do sistema deve possuir a propriedade de antissimetria (EISBERG, 1979), ou seja a função deve mudar de sinal quando dois elétrons são intercambiados:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (2.48)$$

para assegurar a antissimetria,  $\psi(\vec{r})$  pode ser escrita na forma do determinante de Slater:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\vec{r}_1) & \phi_n(\vec{r}_2) & \dots & \phi_n(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.49)$$

em que a função de onda eletrônica é escrita como uma combinação linear dos orbitais para um único elétron ( $\phi(\vec{r})$ ), e conseqüentemente, é solução da equação 2.44 (linearidade).

Como consequência da utilização do determinante de Slater, a energia total do sistema continua sendo a soma dos autovalores de menor energia dos orbitais  $\phi(\vec{r})$ . Ainda, exigindo que os orbitais de um único elétron sejam ortogonais entre si, a densidade eletrônica ( $\rho$ ), dada por (GIUSTINO, 2014):

$$\rho(\vec{r}_1 = \vec{r}) = n \int |\psi(\vec{r}_1 = \vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_n \quad (2.50)$$

pode ser escrita como a soma das densidades dos elétrons individuais:

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_{i=0}^n |\phi(\vec{r}_n)|^2 \quad (2.51)$$

### 2.2.4 Aproximação de campo médio e potencial de troca

Considerar que os elétrons são independentes não possui relevância no caso de sistemas reais uma vez que na prática, os elétrons interagem entre si. Um passo importante na resolução do sistema de muitos corpos elétrons interagentes é considerar que a interação entre essas partículas é fraca, de modo que a mesma possa ser modelada de forma clássica: um elétron interage com todos os outros por meio de um potencial eletrostático de repulsão dado pela equação de Poisson (GRIFFITHS, 2017):

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (2.52)$$

onde  $\rho(\vec{r})$  denota a distribuição de densidade de carga. A solução (obtida pelo eletromagnetismo clássico) é dada pelo potencial:

$$V_H(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.53)$$

onde  $V_H(\vec{r})$  é o potencial de Hartree. Com essa interação as equações para um único elétron podem ser aprimoradas adicionando a repulsão elétron-elétron modelada por uma aproximação de campo médio:

$$\left[ -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_n(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \phi(\vec{r}_i) = E\phi(\vec{r}_i) \quad (2.54)$$

a vantagem dessa aproximação de campo médio é que ao invés de determinar uma função de onda com  $3N$  coordenadas, deve-se resolver  $N$  equações diferenciais para um elétron, o que reduz drasticamente a quantidade de recursos computacionais necessários. Ainda assim essa aproximação é limitada pela exigência do uso de métodos computacionais para solução das equações e ainda não descreve interações eletrônicas mais fundamentais como troca e correlação.

### 2.2.5 Potencial de Troca de Fock

a troca é uma interação puramente eletrônica que pode ser interpretada como o potencial que previne dois elétrons de ocupar o mesmo estado quântico. Uma forma analítica desta interação pode ser obtida a partir das equações 2.54, ao minimizar a energia do sistema com relação aos orbitais para um único elétron, exigindo que essas funções sejam ortogonais entre si.

A energia é dada por:

$$E = \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle \quad (2.55)$$

minimizando esta energia com relação as funções de onda ortonormais para um único elétron ( $\phi_i$ ), presentes no determinante de Slater:

$$\frac{\partial E}{\partial \phi_i^*} = 0, \quad (2.56)$$

$$\int d\mathbf{r} \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) = \delta_{ij} \quad (2.57)$$

obtemos as equações para um elétron (GIUSTINO, 2014):

$$\left[ \frac{-\nabla^2}{2} + V_n(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) + \int d\mathbf{r}' V_X(\vec{r}, \vec{r}') \phi_i(\vec{r}') = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.58)$$

essas equações forma a base para o método auto-consistente de Hartree (HARTREE, 1928) no qual as Eqs. 2.51, 2.52 e 2.54 devem ser resolvidas simultaneamente, ou seja, os orbitais  $\phi(\vec{r})$  devem fornecer  $\rho(\vec{r})$  e  $V_H(\vec{r})$ . O potencial  $V_X(\vec{r}, \vec{r}')$  é o potencial de troca de Fock, dado explicitamente por:

$$V_X(\vec{r}, \vec{r}') = - \sum_i \frac{\phi_j^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.59)$$

onde a soma é sobre os índices  $j$  dos outros estados (orbitais para um único elétron) com mesmo spin de  $i$ .

### 2.2.6 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

A proposta da DFT consiste em olhar para a densidade eletrônica como objeto central na determinação de energia do sistema. Com essa mudança, o problema se simplifica em determinar uma função de 3 variáveis (coordenadas espaciais), em contraste com o problema de descobrir a função de onda que envolve a determinação simultânea das coordenadas todos os elétrons do sistema ( $3n$  variáveis). Essa mudança reduz drasticamente a complexidade e custo computacional para a resolução do problema. Essa teoria é construída sobre dois teoremas fundamentais, propostos e demonstrados por Pierre Hohenberg e Walter Kohn na década de 60 (HOHENBERG; KOHN, 1964) discutidos a seguir.

O **primeiro teorema de Hohenberg-Kohn** enuncia que no estado fundamental de um sistema de partículas interagentes descrito pela Equação 2.42, o potencial externo ( $V_n(\vec{r})$ ) é univocamente determinado pela densidade eletrônica do estado fundamental ( $\rho_0$ ). Segue deste resultado que a função de onda do sistema ( $\Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\})$ ) pode ser determinada, fornecendo assim a energia do sistema ( $E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$ ) (HOHENBERG; KOHN, 1964):

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow V_n(\vec{r}) \rightarrow \Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \rightarrow E \quad (2.60)$$

assim a energia do sistema fica determinada se a densidade do estado fundamental é conhecida. Em outras palavras, **a energia do estado fundamental é um funcional da densidade**:

$$E = \mathcal{F}[\rho] \quad (2.61)$$

como corolário desse teorema, uma vez que a Hamiltoniana do sistema fica completamente determinada, todas as propriedades do sistema também estão completamente determinadas e dadas em função da densidade eletrônica do estado fundamental (MARTIN, 2004a).

O **segundo teorema de Hohenberg-Kohn** afirma que, para um potencial externo ( $V_n(\vec{r})$ ), existe um funcional ( $\mathcal{F}[\rho]$ ) cuja minimização global corresponde à energia do estado fundamental do sistema sendo a densidade do estado fundamental ( $\rho_0$ ) aquela que minimiza este funcional. Como corolário, o funcional  $\mathcal{F}[\rho]$  é suficiente para a determinação da energia e densidade do estado fundamental do sistema (MARTIN, 2004a). Para resolver o problema na minimização de  $\mathcal{F}[\rho]$  W. Kohn e L. J. Sham propuseram que para qualquer sistema eletrônico inhomogêneo, a energia pode ser escrita na forma de um funcional geral, dividindo a parcela da energia conhecida e atribuindo as contribuições sem forma analítica conhecida em um único termo (KOHN; SHAM, 1965):

$$E = \mathcal{F}[\rho] \quad (2.62)$$

$$= \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_n(\vec{r}) - \frac{1}{2} \sum_i \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \nabla_i^2 \phi_i(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho] \quad (2.63)$$

neste expressão o primeiro termo representa interação elétron-núcleo já discutida, que é um funcional explícito da densidade. O segundo e terceiro termo representam a forma explícita da energia cinética dos elétrons e do potencial de Hartree, respectivamente. É possível verificar diretamente que nesta forma, apenas o termo representando interações quânticas de troca e correlação ( $E_{xc}[\rho]$ ) é um funcional implícito da densidade. De acordo com o segundo teorema de Hohenberg-Kohn, a energia do estado fundamental pode ser determinada pela minimização de  $\mathcal{F}$ , se a densidade eletrônica correspondente ao estado de menor energia ( $\rho_0$ ) for conhecida. Em outras palavras,  $\rho_0$  pode ser obtida por meio de um princípio variacional, minimizando a energia do sistema em relação a densidade eletrônica (HOHENBERG; KOHN, 1964):

$$\left. \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (2.64)$$

### 2.2.7 Equações de Kohn-Sham

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn (também conhecido como **princípio variacional de Hohenberg-Kohn**, fornece um caminho direto para determinação da densidade eletrônica e energia do sistema no estado fundamental. A propriedade do funcional  $\mathcal{F}$  descrita pela equação 2.64 caracteriza um problema de minimização (GIUSTINO, 2014). Mais ainda, é preciso lembrar que as funções  $\phi_i(\vec{r})$  são utilizadas no cálculo da densidade eletrônica conforme a equação 2.51. Nesse sentido, é conveniente usar a regra da cadeia para obter uma expressão que determine a minimização de  $\mathcal{F}$  em função de  $\phi_i(\vec{r})$ :

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi_i^*} = \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho} \frac{\delta \rho}{\delta \phi_i^*} = \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho} \phi_i \quad (2.65)$$



segue desta relação em conjunto com o segundo teorema de HK que:

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi_i} = 0 \quad (2.66)$$

mais ainda, exigindo que as funções  $\phi_i$  sejam ortogonais entre si ( $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ ), de modo que a densidade eletrônica seja corretamente normalizada para  $N$  elétrons, o problema de minimização pode ser convenientemente resolvido pelo método de multiplicadores de Lagrange (NOFFSINGER et al., 2012), introduzindo o novo funcional  $\mathcal{L}$ :

$$\mathcal{L} = \mathcal{F} - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} [\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}] \quad (2.67)$$

onde  $\lambda_{i,j}$  representam os multiplicadores. Minimizando o novo funcional com relação a  $\phi_i^*$ :

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \phi_i^*} = 0 \quad (2.68)$$

nos leva a seguinte igualdade:

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi_i^*} = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j \quad (2.69)$$

combinando as equações 2.69 e 2.63 e aplicando corretamente as derivadas funcionais, obtém-se um conjunto de equações para um único elétron, cujos autovalores são a soma das linhas da matriz de multiplicadores de Lagrange e os autoestados são os orbitais de um único elétron  $\phi(\vec{r})$ :

$$\left[ \frac{-\nabla^2}{2} + V_n(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (2.70)$$

vê-se que os autoestados do lado direito são uma combinação linear de funções  $\phi_j(\vec{r})$  cujos coeficientes correspondem aos multiplicadores de Lagrange. É conveniente eliminar essa combinação linear pela introdução de funções de onda  $\psi_i(\vec{r})$ , que são determinadas a partir da diagonalização dos multiplicadores de Lagrange:

$$\psi_i = \sum_j S_{ij} \phi_j \quad (2.71)$$

de modo que os novos autovalores  $\epsilon_i$ , são diagonais:

$$\epsilon_i = \sum_{ji} S_{ji} \lambda_{ij} (S^{-1})_{ji} \quad (2.72)$$

nesta nova base, o conjunto de equações fica:

$$\left[ \frac{-\nabla^2}{2} + V_n(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.73)$$

e importante esclarecer que os autoestados  $\psi_i$  não são funções eletrônicas apesar de fornecer uma boa estimativa para  $\rho$ . Da mesma forma, os autovalores  $\epsilon_i$  não devem

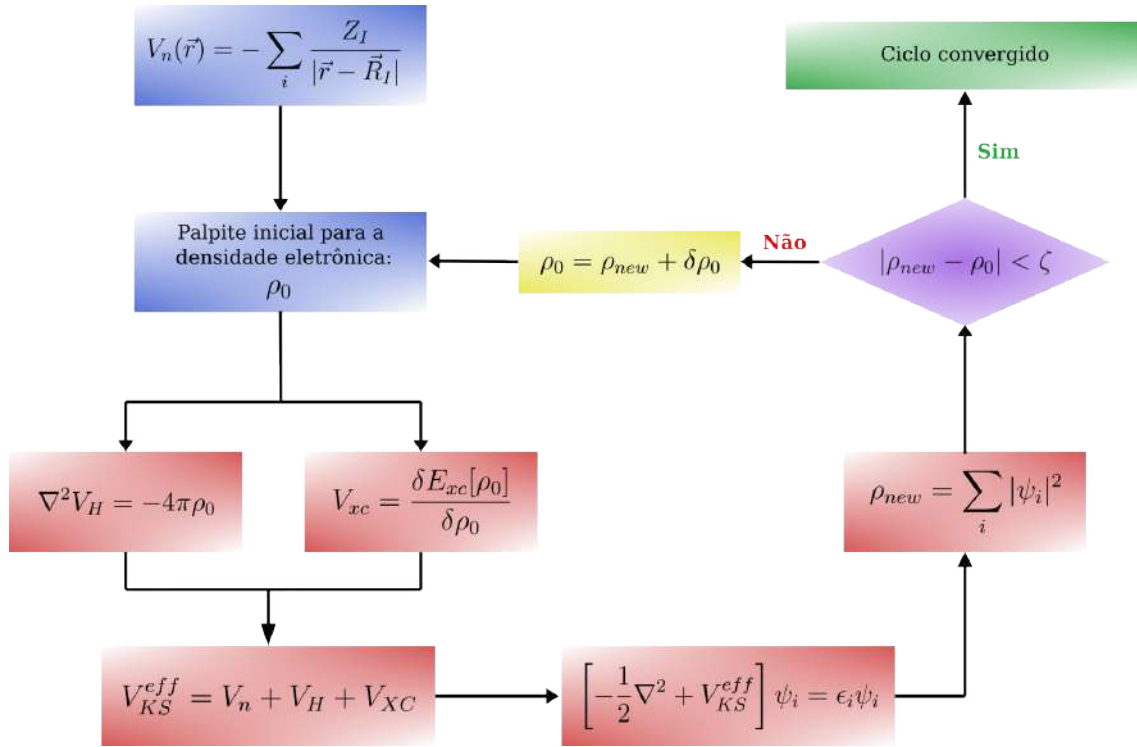


Figura 12 – Fluxograma do algoritmo para solução auto-consistente das equações de Kohn-Sham. Adaptado de (GIUSTINO, 2014).

ser entendidos como energias, apesar de também fornecer uma boa estimativa para esta quantidade (CAPELLE, 2006).

Com este procedimento, obtém-se um sistema de equações para um único elétron auxiliar, construído a partir de aproximações de campo médio conhecido como **equações de Kohn-Sham**, que descrevem analiticamente todas as interações eletrônicas em um sistema multieletrônico por meio de equações para um único elétron (SHOLL; STECKEL, 2011). Tais equações constituem uma ferramenta poderosa que permite a obtenção das propriedades de sistemas de muitos corpos partindo apenas de conceitos fundamentais da mecânica quântica (MARTIN, 2004a; SHOLL; STECKEL, 2011; GIUSTINO, 2014). É importante notar que a energia na Eq. 2.63 é exata. Isso resume uma importante característica da DFT: ela é uma teoria para muitos corpos exata que descreve as interações eletrônicas por meio de equações para um único elétron. Sabendo a energia de troca e correlação, a energia do sistema fica determinada. Utilizando o teorema de HK nas equações de Kohn-Sham (Eq. 2.73), é possível mostrar que:

$$V_{xc} = \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \right|_{\rho_0} \quad (2.74)$$

### 2.2.8 Método Auto-consistente para Solução das Equações de Kohn-Sham

Conhecendo todas as equações que servem de base para o tratamento de sistemas de muitos corpos, a única tarefa restante é a resolução dessas equações para determinar a

energia do sistema. Para entender como resolver essas equações, é preciso organizar a casa: (i) busca-se uma solução para equações de um único elétron (Eq. 2.73). (ii) Para determinar as soluções (orbitais para um elétron  $\psi_i(\vec{r})$  e energias  $\epsilon_i$ ), precisamos determinar o potencial efetivo  $V_n(\vec{r})$  (Eq. 2.41), o potencial de Hartree  $V_H(\vec{r})$  (Eq. 2.52) e o potencial de troca e correlação  $V_{xc}[\rho]$ . Esses dois últimos dependem da densidade eletrônica do sistema  $\rho(\vec{r})$  que por sua vez depende das autofunções  $\psi_i(\vec{r})$ . (iii) Essas autofunções dependem umas das outras, isto é, para determinar  $\psi_i(\vec{r})$ , é necessário saber todos os outros autoestados. Essa dependência entre as autofunções sugere que o problema deve ser resolvido de forma auto-consistente. Resumindo, as equações que precisam ser resolvidas simultaneamente são:

$$\epsilon_i \psi(\vec{r}) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) \quad (2.75)$$

$$V_n(\vec{r}) = - \sum_i \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \quad (2.76)$$

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) \quad (2.77)$$

$$V_{XC}(\vec{r}) = \left. \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \right|_{\rho_0}. \quad (2.78)$$

Numericamente, o procedimento para resolver essas equações consiste em utilizar as coordenadas dos núcleos ( $\{\vec{R}\}$ ) para determinar o potencial  $V_n(\vec{r})$ . A partir disso, um palpite inicial é utilizado para construir a de densidade eletrônica  $\rho_0(\vec{r})$ . Com isso os potenciais de Hartree ( $V_H(\vec{r})$ ) e o potencial de troca e correlação ( $V_{XC}(\vec{r})$ ) podem ser calculados. Dados os potenciais, as equações de Kohn-Sham (Eq. 2.73) são resolvidas, determinando os autoestados ( $\psi_i(\vec{r})$ ) e autovalores ( $\epsilon_i$ ) do sistema que são utilizados para calcular a nova densidade ( $\rho_{new}$ ). Se a densidade calculada for diferente do palpite inicial por um fator  $\zeta$ , o cálculo deve recomeçar utilizando a densidade eletrônica calculada até que o critério de convergência ( $\zeta$ ) seja atingido. Em geral, é comum considerar uma porcentagem ( $\delta$ ) da densidade usada inicialmente em cada passo para o cálculo da nova densidade, auxiliando na convergência da densidade eletrônica.

Em resumo, pode se colocar em linhas gerais que a DFT é uma teoria que trata sistemas de muitas partículas interagentes correlacionadas por meio de sistemas auxiliares de partículas independentes, capturando os efeitos de muitos corpos por meio de uma descrição mais simples de ser implementada (MARTIN, 2004a). Em princípio, trata-se de uma teoria exata, entretanto a falta de uma forma analítico para o termo de troca e correlação torna a utilização de aproximações imprescindível para a sua implementação computacional. Nas próprias palavras de W. Khon: "...o sucesso da teoria está condicionado às aproximações para o termo de correlação e troca ( $E_{xc}$  e  $V_{xc}$ ) que sejam simples e suficientemente precisas." (GIUSTINO, 2014). É muito comum definir três grandes aproximações fundamentais para o desenvolvimento da DFT: a primeira (já discutida) é a aproximação de Born-Oppenheimer, que permite incluir coordenadas dos núcleos atômicos

de forma paramétrica na ES. A segunda aproximação importante diz respeito à forma como elétrons de valência são tratados por meio da abordagem de pseudopotenciais. A terceira e mais importante é a aproximação para o termo  $V_{xc}$ . Nas próximas seções discutiremos a aproximação de pseudopotencial bem como as aproximações mais comuns para o termo  $V_{xc}$ .

## 2.3 Pseudopotenciais

As funções de onda que descrevem elétrons mais próximos do núcleo, denominados de elétrons de caroço, tem o máximo da componente radial ( $u(r)$ ) em valores menores quando comparadas com funções que descrevem elétrons de valência (Figura 13.a). Mais ainda, levando em conta a ortogonalidade das funções de onda, estados de caroço têm um máximo onde as funções de elétrons de valência são mínimas e vice-versa. Tomando como exemplo o caso do Si, as funções de caroço têm densidade maior na região próxima do núcleo, enquanto o máximo da densidade de elétrons de valência estão localizadas mais distantes (Figura 13.b). Dessa discussão, é razoável dizer os elétrons de valência serão mais suscetíveis ao ambiente de ligação química enquanto elétrons de caroço permanecem (até certo grau de aproximação) inalterados, possibilitando o tratamento como se estivessem no átomo isolado. Tal abordagem é conhecida como aproximação de núcleo congelado<sup>3</sup>(SHOLL; STECKEL, 2011). Nesta aproximação, o desafio consiste em descrever os estados de valência sem explicitamente considerar elétrons de caroço, mas mantendo as relações entre ambos: as funções de onda dos estados de caroço ( $\psi_{core}(\vec{r})$ ) oscilam na região próxima do núcleo ( $r \rightarrow 0$ ) para garantir ortogonalidade com funções de onda dos estados de valência ( $\psi_{val}(\vec{r})$ ) (GIUSTINO, 2014).

Uma vez que os elétrons de caroço não têm participação efetiva na formação de ligações químicas, o tratamento dos estados eletrônicos correspondentes pode ser simplificado. Na aproximação de núcleo congelado, a descrição de tais estados é removida o que reduz substancialmente o número de orbitais de KS a serem determinados (SCHWERDTFEGGER, 2011). Contudo, a remoção desses estados deve ser feita com cuidado: primeiro, é preciso avaliar cuidadosamente quais estados serão considerados de valência. Mais ainda, é preciso garantir que a remoção dos estados de caroço não afete propriedades importantes para as funções de onda de valência como por exemplo a estrutura nodal desses estados que sofrem uma mudança de sinal na região próxima do núcleo (GIUSTINO, 2014). Uma das abordagens mais bem-sucedidas na simplificação do tratamento de estados de caroço é a utilização de **pseudopotenciais**. De forma simplificada, um pseudopotencial substitui a densidade eletrônica de um conjunto de elétrons de caroço na região próxima ao núcleo, delimitada por um raio de corte  $r_c$ , por uma função suave que deve reproduzir propriedades da função de onda para todos os elétrons (SHOLL; STECKEL, 2011; GIUSTINO, 2014).

<sup>3</sup> Tradução livre do inglês *Frozen Core Approximation*.

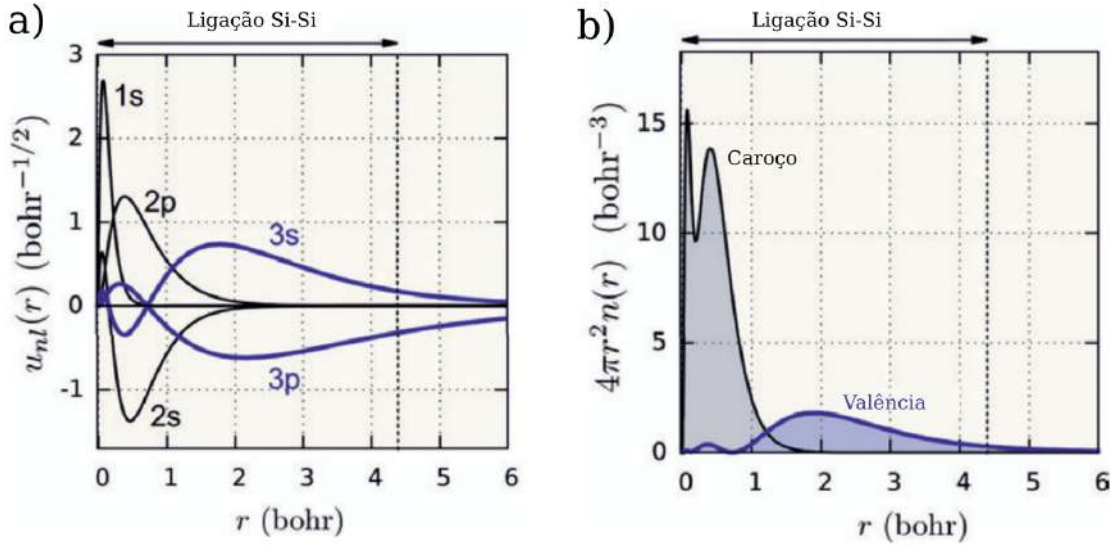


Figura 13 – a) Componente radial da função de onda ( $u_{nl}(\vec{r})$ ) calculada para o Si. b) Densidade de carga radial para os elétrons de caroço e valência. Adaptado de (GIUSTINO, 2014)

Na construção de um pseudopotencial, a função de onda (para todos os elétrons) representando os estados de caroço, por exemplo com numeros quanticos  $n$  e  $l$  ( $\psi_{nl}^{AE}(\vec{r})$ ) são substituídos por uma pseudo-função de onda suave ( $\psi_{nl}^{PS}(\vec{r})$ ) que deve reproduzir certas propriedades da função para todos os elétrons. A pseudo-função de onda é construída a partir de  $\psi_{nl}^{AE}(\vec{r})$ , obtida da solução das equações de KS para todos os elétrons:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}^{AE} \right] \psi_{nl}^{AE}(\vec{r}) = E_{nl} \psi_{nl}^{AE}(\vec{r}) \quad (2.79)$$

onde  $V_{eff}^{AE}$  representa o potencial de KS ( $V_n^{AE} + V_H^{AE} + V_{xc}^{AE}$ ) para todos os elétrons. Conhecendo  $\psi_{nl}^{AE}(\vec{r})$ , é possível determinar uma região onde  $\psi_{nl}^{AE}(\vec{r})$  será suavizada. Isso é feito definindo um raio ( $r_c$ ) abaixo do qual a função de onda para todos os elétrons será substituída por  $\psi_{nl}^{PS}(\vec{r})$ .  $\psi_{nl}^{PS}(\vec{r})$  deve reproduzir o comportamento nodal de  $\psi_{nl}^{AE}(\vec{r})$  na região  $0 < r < r_c$ , e suas derivadas devem ser iguais em  $r = r_c$ . Fora desta região, ambas são iguais (GIUSTINO, 2014). Após determinar  $\psi_{nl}^{PS}(\vec{r})$ , esta função é utilizada para se obter o pseudopotencial ( $V_{eff}^{PS}(\vec{r})$ ), por meio da solução das equações de KS:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}^{PS} \right] \psi_{nl}^{PS}(\vec{r}) = E_{nl} \psi_{nl}^{PS}(\vec{r}) \quad (2.80)$$

$$V_{eff}^{PS} = E_{nl} + \frac{1}{\psi_{nl}^{PS}(\vec{r})} \frac{\nabla^2}{2} \psi_{nl}^{PS}(\vec{r}) \quad (2.81)$$

as funções  $\psi_{nl}^{AE}(\vec{r})$  e  $\psi_{nl}^{PS}(\vec{r})$  devem ter o mesmo espectro de autovalores, além de serem iguais para  $r > r_c$  (GIUSTINO, 2014). Na maioria dos casos, a determinação do pseudopotencial que represente a configuração do núcleo é feita removendo as contribuições para interações de troca de Hartree e de correlação. Esse procedimento assegura que o pseudopotencial

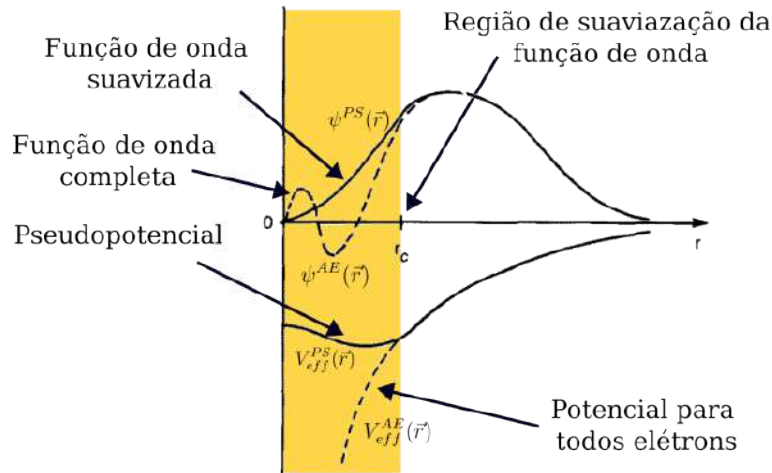


Figura 14 – Representação do método de pseudopotencial, ilustrando a região onde a função de onda completa  $\psi_{AE}(\vec{r})$  é suavizada e substituída pela pseudo-função de onda  $\psi_{PS}(\vec{r})$ . O potencial  $V_{eff}^{AE}$  é substituído pelo pseudopotencial  $V_{eff}^{PS}$  em  $r < r_c$ . Adaptado de (PICKETT, 1989)

obtido tem uma representação precisa dos estados de caroço de determinado elemento, garantindo a transferibilidade.

O raio da região onde a função de onda é suavizada ( $r_c$ ) também define características do pseudopotencial. Em geral, quando ondas planas são empregadas na construção das funções de ondas, pseudopotenciais com  $r_c$  mais baixos necessitam de menos ondas planas caracterizando os pseudopotenciais **ultrasoft** (SHOLL; STECKEL, 2011). Existem tipos de pseudopotenciais distintos. Os de norma-conservada são desenvolvidos com a exigência de que a densidade eletrônica das pseudo-funções de onda reproduza a das funções de onda para todos os elétrons na região  $r < r_c$ . Pseudopotenciais ultrasoft por outro lado, flexibilizam essa condição. O método **Projected Augmented Wave** (PAW) utiliza uma transformação linear para mapear a função de todos os elétrons na pseudo-função, garantindo uma descrição precisa do sistema, uma vez que o método captura características essenciais da função de onda completa (MARTIN, 2004b).

## 2.4 Aproximações para o Potencial de Troca e Correlação

O potencial de troca e correlação ( $V_{xc}[\rho]$ ) pode ser interpretado como o termo que descreve a diminuição da probabilidade de encontrar um elétron na vizinhança de outro, devido ao princípio de exclusão de Pauli e à correlação causada pela interação de Coulomb. Essa diminuição também é conhecida como "buraco" de troca e correlação (MARTIN, 2004a). Em diversos casos,  $E_{xc}[\rho]$  pode ser aproximada por um funcional local, isto é, o valor do funcional em um ponto  $\vec{r}$  do espaço depende somente do valor da densidade eletrônica neste mesmo ponto. Porém, existem os casos onde esta aproximação não é

adequada como em sistemas com interações de van der Waals ou sistemas fortemente correlacionados (MARTIN, 2004a). Neste sentido, existem diferentes abordagens para funcionais: locais, funcionais com descrição da interação de troca não-locais, funcionais com correções para interações de van der Waals não-locais e funcionais híbridos (LIAO et al., 2022). Para entender a construção de funcionais, é útil escrever o termo  $E_{xc}[\rho]$  em termos da energia de troca e correlação de um elétron ( $\epsilon_{xc}([\rho], \vec{r})$ ) em um ponto do espaço  $\vec{r}$  e do valor da densidade em alguma vizinhança deste ponto:

$$E_{xc}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}([\rho], \vec{r}). \quad (2.82)$$

### 2.4.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A forma mais simples de aproximar o termo  $E_{xc}[\rho]$  consiste em utilizar a energia de troca de um gás de elétrons homogêneo (HEG) com densidade  $\rho$ . Tal energia é dada pela fórmula de Dirac (GIUSTINO, 2014; BASEDEN; TYE, 2014):

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int_V \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad (2.83)$$

pode se mostrar que no caso do gás de elétrons homogêneo com densidade constante ( $\rho(\vec{r}) = \rho$ ), a energia de troca do sistema é dada por:

$$E_x^{HEG}[\rho] = \frac{-3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\vec{r})^{4/3} V \quad (2.84)$$

já o termo de correlação  $E_c$  não possui uma forma analítica simples, apesar da possibilidade de se estimar os casos limites ( $\rho \rightarrow 0$  e  $\rho \rightarrow \infty$ ). Em 1980 Ceperley e Alder utilizaram métodos de Monte Carlo Quântico para estimar o termo de correlação para densidade intermediárias ( $0 < \rho < \infty$ ). A partir desses dados é possível estimar a correlação subtraindo as contribuições relacionadas a parte cinética, ao termo de Hartree e à troca (conhecidas) (GIUSTINO, 2014). Esses dados foram parametrizados por Perdew e Zunger em 1981, obtendo uma expressão para  $E_c^{HEG}$  (PERDEW; ZUNGER, 1981):

$$E_C = nV \cdot \begin{cases} 0.0311 \ln r_s - 0.0480 + 0.002 r_s \ln r_s - 0.0116 r_s & \text{if } r_s < 1, \\ \frac{-0.1423}{1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.3334 r_s} & \text{if } r_s \geq 1. \end{cases} \quad (2.85)$$

onde  $r_s$  é o raio de Wigner-Seitz, que corresponde ao raio de uma esfera cujo volume é igual ao volume médio por átomo em um sólido. A energia de troca e correlação na LDA fica determinada como  $E_{xc}^{HEG} = E_x^{HEG} + E_c^{HEG}$ . A princípio, tal formulação não leva em conta efeitos de polarização de spin embora eles possam ser incorporados tomando estados com diferentes densidades de spin, de modo que a densidade eletrônica pode ser escrita como:

$$\rho = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (2.86)$$



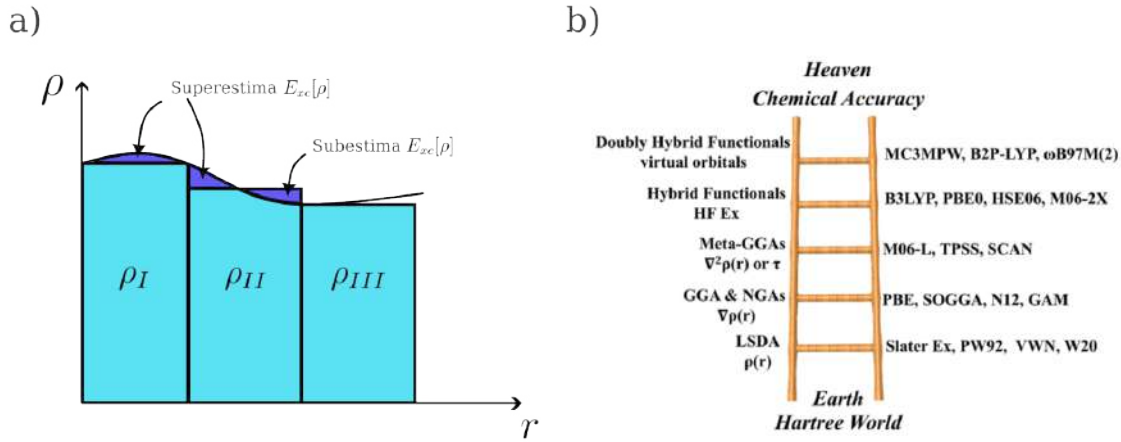


Figura 15 – a) Densidade ( $\rho$  em função da posição ( $\vec{r}$ ) mostrando os desvios em  $E_{xc}^{LSDA}[\rho]$  causados pelo uso de uma densidade local constante. Adaptado de (GIUSTINO, 2014). b) Conceito de "Escada de Jacob" proposto por J. Perdew, mostrando os diferentes níveis de aproximações para descrever o termo de correlação e troca. Reproduzido de (LIAO et al., 2022).

de modo que as energias de troca e correlação para um único elétron dependeram das densidades de spin e da polarização  $\zeta$ :

$$\zeta = \frac{\rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})}{\rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})} \quad (2.87)$$

quando efeitos de polarização de spin são incluídos, a aproximação do gás de elétrons livres recebe o nome de Aproximação de Densidade de Spin Local (LSDA) (MARTIN, 2004a; GIUSTINO, 2014; LIAO et al., 2022):

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho] = \int d\vec{r} [\epsilon_x(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \zeta) + \epsilon_c(r_s, \zeta)] \quad (2.88)$$

a LSDA é uma boa aproximação para sistemas (ou partes dele) em que a densidade eletrônica tem pouca variação, podendo ser aproximada por uma densidade constante (GIUSTINO, 2014).

## 2.4.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

A aproximação LSDA não é eficaz em sistemas onde a densidade eletrônica varia rapidamente em função da posição, resultando em pontos onde o termo de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$  é (sub)superestimado (Figura 15a). Consequentemente, isso leva a grandes desvios em parâmetros de rede, distâncias de ligação e outros parâmetros em relação à valores experimentais (LIAO et al., 2022). Nesses casos, a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) é mais eficiente no tratamento de sistemas como moléculas e sólidos que apresentam densidade eletrônica com grandes variações. O método GGA descreve uma família de funções utilizadas para modificar o comportamento de gradientes de densidade ( $\nabla\rho(\vec{r})$ )



preservando propriedades desejadas (MARTIN, 2004a). Nesta abordagem, o termo de troca e correlação possui dependência da densidade eletrônica em um ponto do espaço bem como da magnitude do gradiente na vizinhança do mesmo ponto (funcionais semi-locais):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int d\vec{r} \epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), |\rho_{\uparrow}(\vec{r})|, |\rho_{\downarrow}(\vec{r})|, \dots). \quad (2.89)$$

Em contraste com a LSDA, diferentes tipos de funcionais podem ser obtidos dependendo da forma como o termo  $\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\rho(\vec{r})|)$  é escrito. Na área de química quântica, tais funcionais geralmente são parametrizados com base em conjuntos de teste contendo informações de diversas moléculas, enquanto que em aplicações mais voltadas para física de estado sólido, a parametrização é realizada utilizando vínculos e condições de contorno mais exatas (CAPELLE, 2006). A família de funcionais GGA é extensa (MARDIROSIAN; HEAD-GORDON, 2017), sendo a parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) uma das mais populares no estudo de sistemas periódicos como sólidos cristalinos. Este funcional oferece um balanço razoável entre performance e precisão, sem a necessidade de parâmetros empíricos. Por outro lado, funcionais parametrizados em conjunto de moléculas podem fornecer resultados mais precisos para sistemas específicos. Nesse sentido, a parametrização de Becke, Lee Yang e Parr (BLYP) (BECKE, 1988; LEE; YANG; PARR, 1988a) é conhecida pela precisão na predição de propriedades em sistemas moleculares.

### 2.4.3 Além do GGA: Funcionais Semi-locais, Não-locais e com Correção de van der Waals

Apesar do grande sucesso de funcionais GGA na descrição de sistemas com ligações iônicas, covalente e metálicas, tal abordagem para a descrição do termo de troca e correlação não resolve dois problemas muito relevantes: o erro de auto-interação de correlação (SIC) e a descrição de interações de dispersão de longo alcance (van der Waals - vdW) (MARTIN, 2004a). Mais ainda, a utilização de funcionais GGA para a descrição da estrutura eletrônica de materiais semicondutores e isolantes sistematicamente subestima o valor de bandgaps (BORLIDO et al., 2020). Neste caso, a origem dessa discrepância pode ser entendida (de forma qualitativa) com base na forma como a aproximação GGA trata sistemas inomogêneos utilizando a densidade local do gás de elétrons homogêneo, descrevendo sistemas com interações eletrônicas de longo alcance (e. g. elétrons da camada d e f) de forma imprecisa (BEIRANVAND, 2021). Nesse sentido, o desenvolvimento de funcionais é uma das áreas ativas de pesquisa buscando obter aproximações que sejam eficientes, precisas descrevam as mais diversas propriedades dos sistemas. Para incorporar aspectos relevantes do sistemas, diversas abordagens são possíveis: funcionais meta-GGA incorporam a energia cinética de Kohn-Sham ( $\tau(\vec{r})$ ) de modo que o termo de troca e correlação seja semi-local ( $E_{xc}[\rho, \nabla\rho, \tau(\vec{r})]$ ). O termo de energia cinética ajuda a corrigir problemas de

auto-interação na correlação, recupera expansões de ordens superiores na interação de troca para o limite de densidades que variam de forma lenta além de garantir que o potencial de troca seja finito na região do núcleo (CAPELLE, 2006). Um exemplo de funcional meta-GGA é o *Strongly Correlated and Appropriately Normed Semilocal Density Functional* ou SCAN (SUN; RUZSINSZKY; PERDEW, 2015).

Já os funcionais híbridos são construídos misturando uma porcentagem do termo de troca não-local de Hartree-Fock para descrever  $E_{xc}$ :

$$E_{xc} = \left(\frac{X}{100}\right) E_x^{DFT} + \left(\frac{1-X}{100}\right) E_x^{HF} + E_c^{DFT} \quad (2.90)$$

tais funcionais são comumente empregados na descrição da estrutura eletrônica, fornecendo valores mais precisos para o bandgap. Alguns exemplos de funcionais híbridos são o B3LYP (BECKE, 1993; LEE; YANG; PARR, 1988b) e o HSE06 (KRUKAU et al., 2006).

Outra abordagem no desenvolvimento de funcionais consiste na inclusão da descrição de interações não-locais de dispersão de longo alcance (vdW). Em geral, tais interações são induzidas pelas das flutuações de dipolos de átomos e moléculas (MARTIN, 2004a). Este tipo de interação pode ser modelada com potenciais cujo termo de longo alcance decai com  $r^6$ . A construção de funcionais com correções de vdW consiste em incorporar efeitos de longo alcance, sem prejudicar a descrição de interações de curto e médio alcance. Uma forma de descrever correções de vdW adicionando um termo de correlação não-local ( $E_c^{nl}[\rho]$ ) ao termo de troca e correlação (LIAO et al., 2022):

$$E_{xc+vdW}[\rho] = E_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' d\vec{r}'' \rho(\vec{r}) \Phi(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}') \quad (2.91)$$

onde  $\Phi(\vec{r}, \vec{r}')$  é um kernel de correlação não-local. Alguns exemplos de funcionais que implementam esta abordagem são: VV10, BEEF (GGA +  $E_{xc}^{nl}$ ) e a família de funcionais vdW-DF. Outra abordagem para incluir correções de van der Waals consiste em corrigir a energia da DFT utilizando um termo de energia de dispersão de mecânica molecular (LIAO et al., 2022):

$$E_{DFT+D} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (2.92)$$

onde o termo de dispersão  $E_{disp}$  é calculado por meio de da energia de interação entre dois e três corpos ( $E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)}$ ):

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}) \quad (2.93)$$

onde  $s_n$  é um fator de escala ajustável,  $C_n^{AB}$  um coeficiente de dispersão empírico,  $r_{AB}$  a distância entre o par de átomos A e B e  $f_{d,n}$  uma função responsável pelo damping da energia de dispersão em curtas distâncias. Já o termo de dispersão para três corpos A, B e C pode ser aproximado:

$$E^{(3)} = \frac{C_9^{ABC} (3\cos(\theta_a)\cos(\theta_b)\cos(\theta_c) + 1)}{(r_{AB}r_{BC}r_{CA})^3} \quad (2.94)$$

onde  $C_9^{ABC}$  é o coeficiente de efeitos de tripolo-dipolo,  $\theta_a$ ,  $\theta_b$  e  $\theta_c$  são os ângulos formados pelos vetores  $r_{AB}$ ,  $r_{BC}$  e  $r_{CA}$ , respectivamente (LIAO et al., 2022). Os funcionais que implementam este tipo de correção são conhecidos como DFT-D. Alguns exemplos são PBE-D3 (GRIMME, 2006) e B3LYP-D3 (GRIMME; EHRLICH; GOERIGK, 2011). As diferentes propostas de melhorias no funcional são sintetizadas no que Perdew chamou de escada de Jacob. O conceito é partir de aproximações mais simples para o termo  $E_{xc}$  com menor precisão até funcionais sofisticados de maior complexidade mas com melhor precisão na descrição das propriedades dos materiais, conforme ilustrado na Figura 15b.

## 2.5 Modelo do Eletrodo de Hidrogênio Computacional

O design de novos catalisadores demanda a identificação de novos materiais e nanoestruturas e seus sítios ativos, junto com o entendimento detalhado dos mecanismos de reação. Contudo, os processos que ocorrem na interface eletrólito-catalisador como a formação dos intermediários envolvidos nas reações ocorrem em escalas de comprimento e tempo de difícil acesso experimental. O avanço do poder computacional aliado com o amadurecimento dos métodos de química quântica, em especial cálculos de primeiros princípios baseados em DFT, permitem investigar estruturas em escala atômica, desvendando suas propriedades eletrônicas e tendências energéticas dos processos de adsorção e dessorção de espécies químicas que finalmente fornecem insights sobre a atividade e mecanismos das reações (LI et al., 2020; LAO et al., 2022).

Como mencionado anteriormente, bons catalisadores devem interagir com os intermediários de reação (neste caso o H) de tal maneira que a adsorção e dessorção sejam facilitadas e a termodinâmica da reação seja próximo do **ótimo de Sabatier**. Nesse sentido, a identificação de parâmetros que quantifiquem a intensidade de interação do adsorbato com o catalisador se torna crucial para determinar atividade catalítica do material. Como um dos pioneiros nesses estudos, Trasatti investigou a relação entre as taxas de reação e a energia de ligação entre sítios metálicos com o hidrogênio (M-H) para vários metais de transição e metais nobres. Seus resultados mostraram que as maiores taxas de reações correspondem à uma interação M-H se aproxima de um valor ótimo (60 kcal/mol) no topo do *volcano plot* (TRASATTI, 1972) (Figura 16.a). Décadas mais tarde, Norskov seguiu a mesma linha de raciocínio utilizando como parâmetro experimental a densidade de corrente de troca ( $j_0$ ), uma variável cinética que representa a transferência de carga implícita do catalisador em condições de equilíbrio (RAVEENDRAN; CHANDRAN; DHANUSURAMAN, 2023), e a variação da energia livre de adsorção do hidrogênio atômico ( $\Delta G_{H^*}$ ) como descritor da interação catalisador com o adsorbato. Novamente, os metais mais eficientes na catálise se localizam no topo do vulcão (Figura 16.b), com um  $\Delta G_{H^*}$  próximo de zero (NØRSKOV et al., 2005). Esses resultados evidenciam a relação entre a atividade catalítica - medida em termos da produção de hidrogênio pela corrente - e

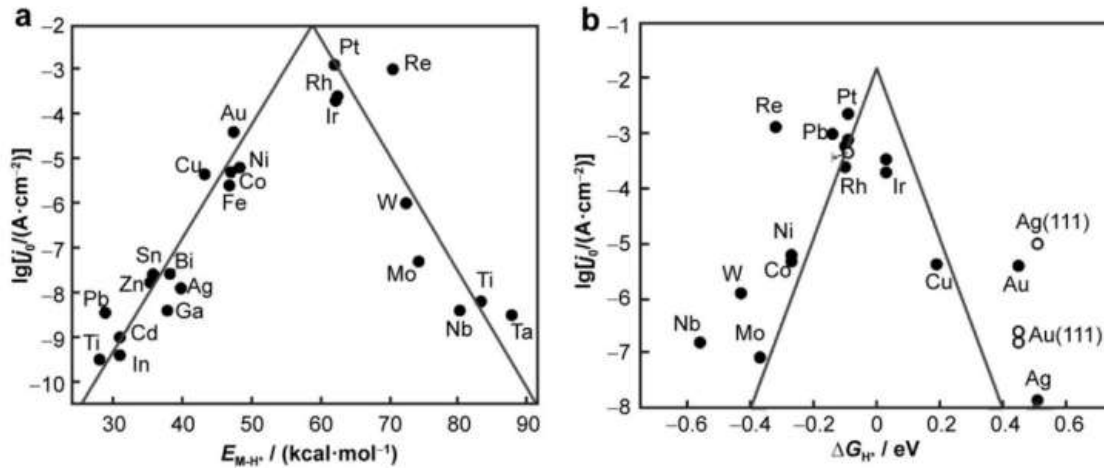


Figura 16 – Relação "vulcão" entre corrente de troca ( $j_0$ ) e a interação hidrogênio metal investigada por a) Trasatti como a energia de ligação metal hidrogênio ( $E_{M-H^*}$ ) (TRASATTI, 1972); b) Investigada por Norskov como a variação de energia livre de adsorção do  $H^*$  ( $\Delta G_{H^*}$ ) (NØRSKOV et al., 2005)

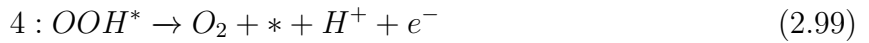
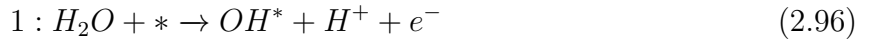
a energia de adsorção do hidrogênio. Com esta clara relação demonstrada, o parâmetro  $\Delta G_{H^*}$  se consolidou como descritor de atividade no design de novos catalisadores para HER.

Os primeiros modelos computacionais para sistemas eletrocatalíticos utilizando química quântica datam da década de 70, com a introdução de modelos semi-empíricos por Anderson (ANDERSON, 1978) e cálculos utilizando o método de Hartree-Fock por Nakatsuji (NAKATSUJI, 1987). Contudo, a utilização de métodos de primeiros princípios obteve notórios avanços no final da década de 90 com a introdução da Teoria do Funcional da Densidade Grande-canônica (GC-DFT) por Bureau e Lecayon (BUREAU; LÉCAYON, 1997) e outros. Com relação à simulação de catálise heterogênea em sistemas periódicos, Anderson introduziu em 1998 um modelo para processos eletroquímicos por meio de ciclos termodinâmicos relacionando cálculos de primeiros princípios com potenciais eletroquímicos dos intermediários. Nesta abordagem, as etapas intermediárias são entendidas em termos da adição/remoção de elétrons em função de um potencial ( $U$ ) (ANDERSON; KANG, 1998). Dentro deste modelo, a evolução de hidrogênio, por exemplo, seria dada por:



Alguns anos depois, Norskov e colaboradores propuseram o **modelo do eletrodo de hidrogênio computacional** que é, essencialmente, igual ao modelo de Anderson em termos de abordagem porém foca na modelagem de processos eletroquímicos em interfaces sólido-líquido. A proposta de Norskov captura as tendências termodinâmicas com moderado custo computacional devido a sua simplicidade e se consolidou como principal ferramenta para o estudo computacional de catálise heterogênea sendo indiscutivelmente o mais utilizado atualmente (ABIDI et al., 2021).

O **modelo do eletrodo de hidrogênio computacional** (CHE) (Nørskov et al., 2004) permite estudar processos eletrocatalíticos de um ponto de vista termodinâmico, fornecendo informações sobre as variações de energia nos processos de adsorção e os mecanismos de reação. A variável central deste modelo é a variação de energia livre dos intermediários de reação ( $\Delta G$ ), com base no princípio de Sabatier. A origem desta relação pode ser entendida do ponto de vista dos mecanismos da HER: independente do meio no qual a reação ocorre, sempre há a adsorção e dessorção de H na superfície do catalisador. Portanto, a forma como os adsorbatos interagem com a superfície possui uma grande influência na taxa de formação dos produtos. Dentro do modelo CHE, as variações de energia livre para etapas intermediárias das reações são modeladas como a adição ou remoção das espécies ativas próton ( $H^+$ ) e elétron ( $e^-$ ). A título de exemplo, consideramos o mecanismo de 4 elétrons para a reação de oxidação da água:



onde  $*$  denota um sítio ativo do catalisador e  $X^*$  uma espécie intermediária adsorvida na superfície. A cada etapa, o par ( $H^+ + e^-$ ) é retirado dos adsorbatos, representando a transferência de elétrons. As variações de energia livre ( $\Delta G$ ) são dadas pela diferença da energia livre dos produtos e reagentes e o potencial químico dos prótons e elétrons ( $\mu_{H^+}$  e  $\mu_{e^-}$ , respectivamente):

$$\Delta G_1 = G_{OH^*} - G_* - G_{H_2O} + \mu_{H^+} + \mu_{e^-} \quad (2.100)$$

$$\Delta G_2 = G_{O^*} - G_{OH^*} + \mu_{H^+} + \mu_{e^-} \quad (2.101)$$

$$\Delta G_3 = G_{OOH^*} - G_{H_2O} - G_{O^*} + \mu_{H^+} + \mu_{e^-} \quad (2.102)$$

$$\Delta G_4 = G_{O_2} + G_* - G_{OOH^*} + \mu_{H^+} + \mu_{e^-} \quad (2.103)$$

$$(2.104)$$

para um determinado adsorbato (i), a energia livre pode ser calculada por:

$$G_i = H_i - T\Delta S \quad (2.105)$$

onde  $H_i$  representa a entalpia do intermediário,  $T$  a temperatura e  $\Delta S$  a variação de entropia. Em particular,  $H_i$  é essencial pois incorpora os resultados de cálculos de estrutura eletrônica (e.g. DFT). Para cada etapa da reação de formação de cada intermediário, a energia eletrônica ( $E_{el}$ ), a energia de solvatação ( $E_{solv}$ ), contribuições quânticas vibracionais ( $E_{ZPE}$ ) e a energia térmica ( $E_{Termica}$ ) são consideradas:

$$H_i = E_{el} + E_{solv} + E_{ZPE} + E_{Termica} + PV \quad (2.106)$$

a energia de solvatação essencialmente considera as interações das espécies intermediárias com o solvente e pode ser obtida pela modelagem direta, através da inclusão de camadas de água, por meio de modelos de solvente implícito ou modelos híbridos (BASDOGAN; MALDONADO; KEITH, 2020; RINGE et al., 2022).  $E_{ZPE}$  a energia de ponto zero vibracional relacionada com as contribuições quânticas é obtida por meio do cálculo (de primeiros princípios) dos modos vibracionais do adsorbato:

$$E_{ZPE} = \frac{1}{2} \sum_j h\nu_j \quad (2.107)$$

sendo  $\nu_j$  as frequências de vibração do intermediário adsorvido ( $H^*$ ).  $E_{Termica}$  a energia térmica,  $P$  a pressão e  $V$  o volume do sistema. Já  $E_{el}$  representa a energia do estado fundamental do sistema, obtida da solução da Equação 2.42 por meio de cálculos de DFT (ALFONSO; TAFEN; KAUFFMANN, 2018). Em particular, quando modelos de solvente (implícitos, explícitos ou híbridos) são utilizados, a energia eletrônica já carrega o termo de solvatação. O termo  $PV$  é desconsiderado em se tratando de adsorbatos solvatados, de modo que  $G_i$  é dado por: sendo  $\nu_j$  as frequências de vibração do intermediário adsorvido ( $H^*$ ).  $E_{Termica}$  a energia térmica,  $P$  a pressão e  $V$  o volume do sistema. Já  $E_{el}$  representa a energia do estado fundamental do sistema, obtida da solução da Equação 2.42 por meio de cálculos de DFT (ALFONSO; TAFEN; KAUFFMANN, 2018). Em particular, quando modelos de solvente (implícitos, explícitos ou híbridos (RINGE et al., 2022)) são utilizados, a energia eletrônica já carrega o termo de solvatação. O termo  $PV$  é desconsiderado em se tratando de adsorbatos solvatados, de modo que  $G_i$  é dado por:

$$G_i = E_{el} + E_{ZPE} - T\Delta S \quad (2.108)$$

já  $\mu_{H^+}$  e  $\mu_{e^-}$ , os potenciais químicos do próton e elétron trocados, não são diretamente determinados utilizando DFT. A simplicidade do modelo CHE reside em utilizar o equilíbrio entre prótons e elétrons com o hidrogênio gasoso em condições padrões ( $T = 298$  K,  $p = 1$  bar e  $pH = 0$ ) como referencial. Nessas condições, as energias livre das reações em um eletrodo com potencial aplicado nulo ( $U = 0$  V) são iguais ao eletrodo de hidrogênio padrão (SHE) definido como referência ( $U = 0$  vs. SHE) (NØRSKOV et al., 2004; NØRSKOV et al., 2014):

$$\frac{1}{2}H_{2(g)} \rightleftharpoons H^+ + e^-(U), \quad \Delta G = 0 \quad (U = 0 \text{ vs. SHE}) \quad (2.109)$$

utilizando a condição de equilíbrio, o potencial químico dos prótons e elétrons pode ser calculado de forma simples utilizando a fase gasosa como referência:

$$\mu_{H^+} + \mu_{e^-} = G(H^+ + e^-(U)) = \frac{1}{2}G_{H_2}. \quad (2.110)$$

O efeito de um potencial ( $U$  vs. SHE) atuando sobre todos os estados que envolvem  $n$  elétrons no eletrodo é incluído subtraindo o termo  $neU$  de  $\Delta G$ . O modelo também permite

incorporar correções energéticas quando o pH é diferente de zero, por meio do seguinte termo:

$$G(pH) = k_B T \ln(10) \times pH \quad (2.111)$$

dessa forma, a variação de energia livre dos intermediários será dada por:

$$\Delta G_i = \Delta E_{el} + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S - neU + k_B T \cdot pH \cdot \ln(10) \quad (2.112)$$

um ponto importantíssimo que deve ser levado em consideração é que o modelo CHE é concebido para condições de equilíbrio (i.e.,  $pH = 0$ ,  $p_{H_2} = 1$  bar e  $T = 298$  K) tendo como referência o eletrodo de hidrogênio padrão (SHE). Quando as correções de pH são incorporadas, essas condições não são mais válidas e a escala de referência muda para o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) (ABIDI et al., 2021).

Na equação 2.112, a variação de energia eletrônica é calculada como a energia de adsorção  $E_{ads}$  da espécie intermediária ( $i$ ) sobre um sítio ativo (\*) na superfície do catalisador:

$$E_{ads} = E_{i*} - (E_* + E_i) \quad (2.113)$$

com  $E_{i*}$  a energia da superfície com o intermediário adsorvido,  $E_*$  a energia apenas da superfície e  $E_i$  a energia do intermediário.

Considerando agora a etapa de Volmer para a HER em meio ácido, teremos:



a variação de energia livre pelo modelo CHE, para  $U = 0$  V vs. SHE e  $pH = 0$ , será determinada por:

$$\Delta G_H = \Delta E_{ads}(H) + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S(H) \quad (2.115)$$

o termo entrópico ( $\Delta S(H)$ ) é calculado como a variação de entropia do H adsorvido em relação ao H na molécula de  $H_2$ . Dado que a entropia vibracional do hidrogênio adsorvido ( $H^*$ ) é pequena, este termo pode ser aproximado para (NØRSKOV et al., 2005):

$$\Delta S(H) = -\frac{1}{2} S_{H_2}^0 \quad (2.116)$$

sendo  $S_{H_2}^0$  a entropia do  $H_2$  em condições padrões de temperatura ( $T = 300$  K) e pressão ( $p = 1$  bar). Aqui, é comum utilizar os valores das tabelas termodinâmicas de NIST-JANAF (CHASE, 1998)  $S_{H_2}^0 = 114,845$  J/mol.K (ou  $1,19028 \times 10^{-3}$  eV/K). Estudos anteriores investigaram as contribuições vibracionais da energia de ponto zero e do termo entrópico estabelecendo que, para uma ampla faixa de materiais,  $\Delta E_{ZPE} - T\Delta S(H)$  pode ser aproximado por +0,24 eV (NØRSKOV et al., 2004; FIGUEIREDO; SEIXAS, 2022), sendo este o valor utilizado neste trabalho.



## 2.6 Ferramentas de Análise

### 2.6.1 Funções de Fukui

Funções de Fukui ( $F(\vec{r})$ ) são objetos matemáticos que podem ser utilizados para medir a reatividade de um sítio (PARR; YANG, 1984). Tais funções são definidas como a mudança no potencial químico ( $\mu$ ) em resposta a variação no potencial externo ( $V_{ext}$ ), avaliado para um determinado número de elétrons fixos (N) (FUENTEALBA; FLOREZ; TIZNADO, 2010):

$$F(\vec{r}) = \left. \frac{\partial \mu}{\partial V_{ext}} \right|_N \quad (2.117)$$

dentro da abordagem da DFT para a teoria do orbital de fronteira, as funções de Fukui podem ser redefinidas em termos da variação na densidade eletrônica em relação a variação no número de elétrons para um potencial fixo (PARR; YANG, 1984):

$$f(\vec{r}) = \left. \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right|_{V_{ext}} \quad (2.118)$$

descontinuidades surgem quando a energia é calculada para um número inteiro de elétrons, o potencial químico sofre uma variação descontínua mudando de sinal, sendo interpretado como a situação onde carga é perdida ( $\mu^-$  sendo a derivada pelo lado esquerdo da descontinuidade) e a situação onde carga é adquirida ( $\mu^+$  a derivada pelo lado direito da descontinuidade). No limite quando a temperatura vai a zero ( $T \rightarrow 0$ ),  $\mu^-$  e  $\mu^+$  correspondem a energia de ionização (I) e a eletronegatividade (A), respectivamente (FUENTEALBA; FLOREZ; TIZNADO, 2010). Escrevendo essas quantidades em termos da energia em função do número de elétrons (N) ( $I = E(N) - E(N-1)$  e  $A = E(N+1) - E(N)$ ), pode ser mostrado que:

$$f^-(\vec{r}) = \rho_N(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r}) \quad (2.119)$$

$$f^+(\vec{r}) = \rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_N(\vec{r}) \quad (2.120)$$

$$(2.121)$$

$f^-(\vec{r})$  representa a capacidade do sistema doar um elétron, enquanto  $f^+(\vec{r})$  representa a capacidade do sistema ganhar um elétron. Contudo, Funções de Fukui não descrevem regiões de ataque eletrofílico e nucleofílico de forma unívoca (MORELL; GRAND; TORO-LABBÉ, 2004; MARTÍNEZ-ARAYA, 2014). Contudo, tal limitação pode ser circulada empregando o descritor de atividade dual ( $f^2(\vec{r})$ ) de forma que ambas regiões possam ser visualizadas de forma simultânea. A função  $f^2(\vec{r})$  é definida como a variação da dureza em relação ao potencial externo para um número fixo de elétrons (MORELL; GRAND; TORO-LABBÉ, 2004), que se traduz na variação da função de Fukui em relação ao número



de elétrons para um potencial fixo:

$$f^2(\vec{r}) = f^+(\vec{r}) - f^-(\vec{r}) \quad (2.122)$$

$$f^2(\vec{r}) = \rho_{N+1}(\vec{r}) - 2\rho_N(\vec{r}) + \rho_{N-1}(\vec{r}) \quad (2.123)$$

### 2.6.2 Cargas de Bader

O método de Bader para analisar cargas consiste na divisão de átomos com base na densidade eletrônica. Nesta abordagem, os átomos de um sistema são definidos pelos chamados volumes da Bader, que são regiões do espaço onde a densidade eletrônica assume apenas um máximo. Tais volumes são separados por **superfícies de fluxo zero**, nas quais a densidade eletrônica assume um mínimo na direção normal à superfície. Em geral, cada centro atômico tem um máximo da densidade eletrônica e define um volume de Bader (TANG; SANVILLE; HENKELMAN, 2009a). Essa metodologia é robusta devido ao fato de ser baseada apenas na densidade eletrônica, uma quantidade que pode ser medida experimentalmente ou calculada. Mais ainda, densidades eletrônicas calculadas por meio de métodos auto-consistentes não variam de acordo com o conjunto de bases utilizado. Os detalhes do método e de sua implementação são discutidos com mais detalhes em (BADER; BADER, 1990; HENKELMAN; ARNALDSSON; JÓNSSON, 2006; SANVILLE et al., 2007; TANG; SANVILLE; HENKELMAN, 2009a). Aqui discutimos apenas o procedimento computacional para obtenção das cargas de Bader.

A determinação da carga de Bader para um sítio atômico envolve o cálculo da densidade eletrônica de valência para todo o sistema. O código de Bader desenvolvido pelo grupo de Henckelmann (HENKELMAN; ARNALDSSON; JÓNSSON, 2006; SANVILLE et al., 2007; TANG; SANVILLE; HENKELMAN, 2009a) permite obter a carga atômica relativa a densidade eletrônica de valência para cada sítio atômico do sistema. Esta densidade é integrada nos volumes da Bader ( $\Theta$ ), fornecendo assim a carga atômica de valência auto-consistente ( $Q_{val}^{scf}$ ). Contudo, esse valor não representa a carga total do átomo, uma vez que a contribuição dos elétrons fixos pela aproximação de núcleo congelado ( $Q_{core}$ ) precisa ser incluída. Isso é feito contabilizando o número de elétrons de caroço, definidos na configuração do pseudopotencial utilizado. A carga total no átomo será dada por:

$$Q_{atom} = Q_{val}^{scf} + Q_{core} \quad (2.124)$$

$$= \int_{\Theta} d\vec{r} \rho(\vec{r}) + Q_{core} \quad (2.125)$$

onde  $\rho(\vec{r})$  é a densidade de carga auto-consistente, que pode ser obtida com pacotes de DFT. A seguir, a carga de Bader é calculada pela diferença da carga do átomo obtida ( $Q_{atom}$ ) em relação ao átomo neutro. O código de Bader desenvolvido pelo grupo de Henckelmann fornece o valor de  $Q_{val}^{scf}$  em unidades de carga do elétron  $|e|$ , de modo que a

carga de Bader do átomo e obtida com:

$$Q_{Bader} = Z - Q_{atom} \quad (2.126)$$

o método das cargas de Bader é muito útil para calcular a transferência de carga em adsorbatos, tendo sido aplicado de forma bem-sucedida na catálise computacional.

### 2.6.3 Análise da População de Hamilton do Orbital Cristalino

O método da População de Hamilton do Orbital Cristalino (COHP) (DRONSKOWSKI; BLOECHL, 1993) permite extrair informação sobre ligações químicas a partir de cálculos de estrutura eletrônica particionando as energias obtidas das bandas eletrônicas em contribuições de pares de átomos ou orbitais do sistema (STEINBERG; DRONSKOWSKI, 2018). Tal abordagem é semelhante ao método da população de *overlap* do orbital cristalino (COOP) baseada em *Tight-binding* mas ao contrário desta, não possui dependência explícita da base local utilizada (DRONSKOWSKI; BLOECHL, 1993). Além da independência do conjunto de bases localizadas utilizado, as contribuições ligantes, não-ligantes e anti-ligantes são visualizadas de forma simples, uma vez que a multiplicação dos elementos da matriz de densidade de estados pelos elementos de matriz do Hamiltoniano aumentam ou diminuem as energias das bandas, caracterizando contribuições anti-ligantes ou ligantes, respectivamente (DERINGER; TCHOUGRÉEFF; DRONSKOWSKI, 2011).

O particionamento é realizado calculando as populações de *overlap* de cada função de onda para um elétron descrevendo a  $i$ -ésima banda no vetor  $\vec{k}$  do espaço recíproco ( $\psi_i(\vec{k})$ ) com a função de onda para um único elétron descrevendo um orbital localizado ( $\phi(\vec{r})$ ). Para isso, as funções  $\psi_i(\vec{k})$  são expandidas com uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO):

$$\psi_i(\vec{k}) = \sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \quad (2.127)$$

em princípio, a escolha da base  $\phi_{\mu}(\vec{r})$  é arbitrária (DERINGER; TCHOUGRÉEFF; DRONSKOWSKI, 2011). Calculando a matriz de *overlap* ( $T$ ) é possível quantificar o quão bem a base localizada descreve a função de onda no espaço recíproco:

$$T_{i\mu} = \langle \psi_i(\vec{k}) | \phi_{\mu} \rangle \quad (2.128)$$

a informação química obtida com ondas planas pode obtida a partir da matriz de densidade:

$$P_{\mu\nu} = \sum_i f_i T_{\mu i}^* T_{\nu i} \quad (2.129)$$

onde  $f_i$  é a função de número de ocupação. A partir desta, obtém-se a matriz de densidade de estados pela derivação em relação à energia:

$$P_{\mu\nu}(E) = \sum_i f_i T_{\mu i}^* T_{\nu i} \delta(E - \epsilon_i). \quad (2.130)$$

Para se obter a COHP, é preciso reescrever os elementos de matriz do Hamiltoniano na base localizada:

$$\mathcal{H}_{\mu\nu}^{proj} = \langle \phi_\mu | \mathcal{H} | \phi_\nu \rangle \quad (2.131)$$

$$= \sum_i \epsilon_i \langle \phi_\mu | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \phi_\nu \rangle \quad (2.132)$$

$$= \sum_i \epsilon_i T_{i\mu}^* T_{i\nu} \quad (2.133)$$

finalmente, obtemos a COHP em função da energia:

$$COHP(E) = \mathcal{H}_{\mu\nu}^{proj} P_{\mu\nu}(E) \quad (2.134)$$

$$= \mathcal{H}_{\mu\nu}^{proj} \sum_i f_i T_{\mu i}^* T_{i\nu} \delta(E - \epsilon_i) \quad (2.135)$$

o gráfico da COHP em função da energia fornece uma visualização simples dos estados ligantes (COHP < 0), não-ligantes (COHP = 0) e anti-ligantes (COHP > 0) (STEINBERG; DRONSKOWSKI, 2018). Usualmente, utiliza-se o negativo da COHP (-COHP) para visualiza estados ligantes ao lado positivo e estados anti-ligantes do lado negativo.



## 3 Casos de Estudo

Com o avanço do poder computacional, métodos numéricos para a resolução da Equação de Schrödinger para muitos corpos obtiveram um grande avanço. Cálculos de primeiros princípios baseados na DFT permitem elucidar propriedades estruturais e eletrônicas de materiais com diferentes morfologias e composições. Tal abordagem permite investigar interações como adsorção de átomos e moléculas em superfícies, proporcionando também uma ferramenta de suporte para resultados experimentais por meio da elaboração de modelos que permitem investigar processos e interações de forma isolada, promovendo a integração dos modelos teóricos com resultados experimentais e avançando no entendimento de características fundamentais para o desenvolvimento de novos materiais para aplicações ambientais e tecnológicas.

Nesta seção, serão apresentados resultados que exploram a aplicação das metodologias discutidas para estudar a interação de átomos e moléculas com nanoestruturas bidimensionais com composições variadas. O intuito é mostrar como essa abordagem é versátil e pode ser utilizada para explorar propriedades e de novos materiais ou contribuir para o entendimento de resultados experimentais em diversas aplicações como armazenamento de hidrogênio, sensoriamento de gases tóxicos, desenvolvimento de materiais para armazenamento de energia em baterias e no design de novos catalisadores para a produção de hidrogênio verde. O restante desse capítulo está dividido em duas partes: a primeira é dedicada à discussão de alguns trabalhos relacionados à interação de átomos de moléculas com superfícies. A segunda é dedicada a aplicação do modelo CHE para investigar a atividade catalítica de novas nanoestruturas baseadas em carbono e também a utilização das metodologias apresentadas para investigar as propriedades catalíticas de nanoestruturas experimentalmente empregadas como catalisadores para a HER alcalina.

### 3.1 Estudo de Interações Entre Moléculas e Superfícies

#### 3.1.1 Hidrogenação do Tetra-Penta-Deca-Hexagonal Grafeno

Átomos de carbono possuem uma versatilidade distinta na formação de ligações químicas devido às diferentes hibridizações possíveis (DIEDERICH; KIVALA, 2010). Tal característica possibilita a existência de vários alótropos com morfologias distintas, como nanotubos (IJIMA, 1991), fulerenos (KROTO et al., 1985) e o grafeno (NOVOSELOV et al., 2004). Este último em particular, é um alótropo bidimensional formado pela exfoliação de folhas de grafite e consiste em uma rede de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  que se arranjam em uma rede cristalina hexagonal que se assemelha a um favo de mel. O

grafeno possui propriedades excepcionais como a alta mobilidade de carregadores ( $5000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (NOVOSELOV et al., 2004; SCHEDIN et al., 2007), alta condutividade térmica ( $5000 \text{ W mK}^{-1}$ ) (BALANDIN et al., 2008), e módulo de Young de 1 TPa (LEE et al., 2008), um dos valores mais elevados já medidos. Com a síntese experimental do grafeno em 2004 (NOVOSELOV et al., 2004), o interesse em nanoestruturas bidimensionais foi renovado, especialmente aquelas formadas por carbono. Alguns exemplos incluem a família de grafinos, formado por anéis de carbono hexagonais conectados por ligações triplas, originando uma rede de carbono  $sp$  e  $sp^2$  (BAUGHMAN; ECKHARDT; KERTESZ, 1987). Os grafidinos são uma família de estruturas onde anéis de carbono são ligados por duas ligações triplas consecutivas (HALEY; BRAND; PAK, 1997). Tais estruturas podem ter comportamento metálicos ou semicondutor (NARITA et al., 1998) e têm sido exploradas para diversas aplicações tecnológicas (PENG et al., 2014). Outra família de alótropos são os bifenilenos, nanoestruturas porosas compostas pela junção de anéis de carbono com 5, 6, 7 e até 8 átomos (BAUGHMAN; ECKHARDT; KERTESZ, 1987; LUO et al., 2021; BRUNETTO et al., 2012). A variedade de propriedades eletrônicas dessas nanoestruturas, que variam de semicondutores a metais as tornam propícias para aplicações como catálise (LUO et al., 2021), sensoriamento de gases (HOSSEINI et al., 2020) e no armazenamento de energia (YU, 2013; HUSSAIN; HANKEL; SEARLES, 2017). Recentemente, novas rotas de síntese para grafinos (Y.; C.; AL., 2022; DESYATKIN et al., 2022) e bifenilenos (FAN et al., 2021) foram propostas, aumentando o interesse de pesquisa nesses materiais.

A combinação de anéis de carbono com número de átomos diferentes origina novos alótropos. Utilizando esta estratégia, Bhattacharya e Jana propuseram um novo alótropo bidimensional composto pela junção de anéis com 4, 5, 10 e 6 átomos de carbono, denominado Tetra-penta-deca-hexagonal grafeno (TPDH-gr) (BHATTACHARYA; JANA, 2021), cuja estrutura é mostrada na Figura 17.a. A topologia distinta produzida por este arranjo resulta em um material com estabilidade estrutural e térmica, anisotropia em suas propriedades mecânicas levando à um módulo de Young maior que o do grafeno em determinada direção. O TPDH-gr possui comportamento metálico resultante da deslocalização dos orbitais  $\pi$ . De forma similar ao grafeno, a ausência de um bandgap eletrônico limita as aplicações eletrônicas deste material. Por outro lado, a funcionalização química, como a hidrogenação, pode ser utilizada como estratégia para modificar característica estruturais e eletrônicas (SOFO; CHAUDHARI; BARBER, 2007; MARINHO; da Silva Autreto, 2021; LEE; SINGH; LEE, 2021). A modificação das propriedades eletrônicas do TPDH-gr foi enfatizada por Bhattacharya e Jana, que destacaram a presença de cones de Dirac na estrutura eletrônica do material pristino, demandando novos estudos.

Além das modificações nas propriedades eletrônicas, a funcionalização química pode ser utilizada para explorar propriedades anisotrópicas em sistemas de baixa simetria. Em geral, materiais com estrutura cristalina ortorrômbica, monoclinica e triclínica tendem a exibir propriedades que variam ao longo de diferentes direções (anisotropia) devido

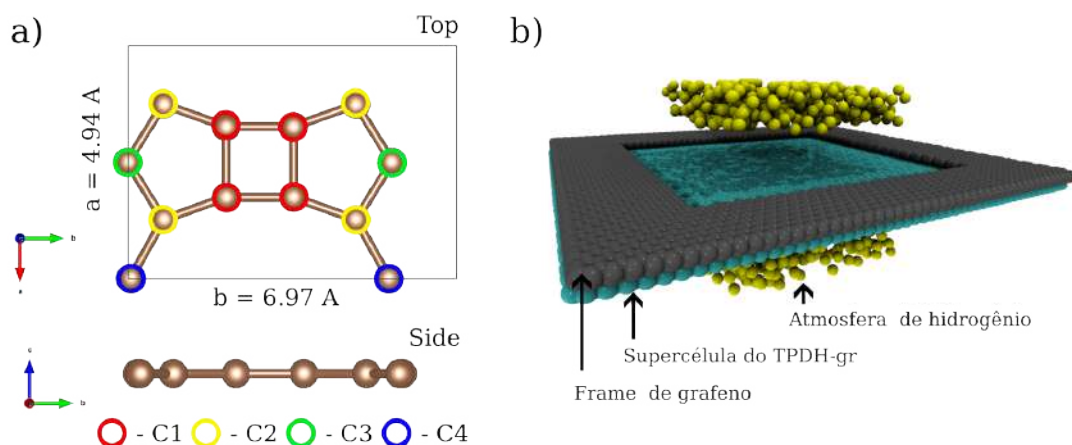


Figura 17 – a) Visão superior e lateral da célula unitária do TPDH-gr. Os sítios de carbono não-equivalentes estão destacados em diferentes cores. b) Sistema utilizado para as simulações de MD.

ao ambiente químico não-simétrico dos átomos nessas estruturas (ZHAO et al., 2020a). Exemplos de materiais com tais características incluem calcogenetos de baixa simetria como o  $ReS_2$  e  $ReSe_2$  (ECHEVERRY; GERBER, 2018),  $NbS$  e  $NbAs$  (ZHOU et al., 2019), black-phosphorous (XIA; WANG; JIA, 2014) e borofenos (ZHANG et al., 2017; ZHOU et al., 2017). Propriedades anisotrópicas são desejáveis em aplicações energéticas incluindo o aproveitamento de energia térmico por meio do efeito Seebeck ou Peltier (BURKOV; HEINRICH; VEDERNIKOV, 1994; CHAKRABORTY et al., 2018; YUN; CHOI; IM, 2021). O aprimoramento das propriedades termoelétricas dos materiais demanda o ajuste da condutividade elétrica e térmica (WOLF; HINTERDING; FELDHOFF, 2019), que pode ser obtido por meio da nanoestruturação, dopagem ou engenharia de defeitos (AMOLLO et al., 2017) e funcionalização (WU et al., 2016; LI; TANG; FU, 2019a). Nesta seção, discutiremos dois trabalhos centrados que consistem na combinação de métodos de dinâmica molecular reativa e cálculos de primeiros princípios baseados na DFT para investigar a dinâmica de hidrogenação do TPDH-gr e seus efeitos nas propriedades eletrônicas e termoelétricas deste material.

### 3.1.1.1 Detalhes Computacionais

Cálculos de dinâmica molecular reativa (MD) foram feitos utilizando o código *Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator* (LAMMPS) (PLIMPTON, 1995). Tal abordagem permite investigar os efeitos da temperatura na hidrogenação em sistemas com milhares de átomos, que seria muito custoso para métodos de primeiros princípios. Interações atômicas foram modeladas com um campo de força reativo (ReaxFF) (DUIN et al., 2001), com parâmetros de interação entre átomos de carbono desenvolvidos por Chenoweth e colaboradores (CHENOWETH; DUIN; GODDARD, 2008). Todas as

simulações de MD foram realizadas no ensemble termodinâmico canônico (NVT), em temperaturas de 150, 300, 500 e 800 K, com um timestep de integração de 0,25 femtosegundos (fs ou  $10^{-15}$  s) durante 200 picosegundos (ps), utilizando um termostato de Nosé-Hoover (HOOVER, 1985). Simulações de hidrogenação foram conduzidas considerando uma folha de TPDH-gr, construída como uma supercélula com dimensões 24x15, depositada sobre um frame de grafeno (Figura 17b) expondo uma superfície equivalente a uma supercélula 16x11 do TPDH-gr. Tal arranjo resulta em um total de 2112 sítios para adsorção de hidrogênio. Por outro lado, uma atmosfera de hidrogênio foi construída com 500 átomos de cada lado da membrana em um volume total de  $60 \times 10^3 \text{ \AA}^3$ . Essa abordagem tem sido aplicada de forma bem-sucedida para investigar a hidrogenação de outros sistemas como o Me-grafeno (MARINHO; da Silva Autreto, 2021) e o grafeno (WOELLNER; AUTRETO; GALVAO, 2016).

Para investigar o processo de adsorção de hidrogênio em menor escala e também explorar as mudanças nas propriedades eletrônicas do TPDH-gr sob hidrogenação, cálculos de primeiros princípios baseados em DFT foram realizados utilizando o pacote computacional Quantum ESPRESSO (GIANNOZZI et al., 2009; GIANNOZZI et al., 2017). Elétrons de caroço foram tratados dentro da aproximação de núcleo fixo por meio de pseudopotenciais, obtidos da biblioteca Standard Solid-state Pseudopotentials (SSSP) (PRANDINI et al., 2018). A parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof para o gradiente generalizado (GGA-PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) foi utilizada para aproximar o funcional de troca e correlação. Orbitais de Kohn-Sham para descrever elétrons de valência foram expandidos utilizando uma base de ondas planas com um corte de energia cinética de 50 Ry. O critério de convergência para o ciclo auto-consistente foi definido como  $10^{-7}$  Ry. Para os cálculos de relaxação iônica, energias e forças foram minimizadas até que as diferenças entre dois passos consecutivos fossem menores que  $10^{-4}$  Ry e  $10^{-3}$  Ry/Bohr. A zona de Brillouin foi aproximada por um grid uniforme conforme o esquema proposto por Monkhorst e Pack (MONKHORST; PACK, 1976) com um mesh de 12x12x1 e 16x16x1 pontos k nos cálculos auto-consistentes e de estrutura eletrônica, respectivamente.

### 3.1.1.2 Resultados

Os resultados para as taxas de adsorção de hidrogênio em função do tempo para os diferentes sítios não equivalentes (C1, C2, C3 e C4) para as temperaturas de 150, 300, 500 e 800 K simuladas são mostradas na Figura 18. Tais resultados mostram que o hidrogênio é incorporado primariamente nos sítios C1 (pertencentes ao anel tetragonal), para todas as temperaturas simuladas. Altas taxas de hidrogenação desse sítio ilustram a alta reatividade deste sítio. Em baixas temperaturas ( $T = 150 \text{ K}$ ), os demais sítios demonstram taxas de hidrogenação insignificantes em relação à C1. Por outro lado, com o aumento da temperatura, observa-se o aumento nas taxas de ocupação dos demais sítios sendo o sítio C4 (azul) o segundo mais ocupado, seguido do sítio C2 (amarelo) e por fim o



sítio C4 (verde).

Os sítios mais favoráveis para a hidrogenação foram investigados com DFT por meio do cálculo da energia de adsorção em função do número de hidrogênios adsorvidos ( $E_b(n)$ ), por meio da expressão:

$$E_b(n) = - \left[ \frac{E_{TPDH+nH} - (E_{TPDH} + nE_H)}{n} \right] \quad (3.1)$$

onde  $E_{TPDH+nH}$  representa a energia total da célula unitária de TPDH-gr com  $n$  hidrogênios adsorvidos (devidamente otimizada),  $E_{TPDH}$  a energia da célula unitária do TPDH-gr e  $E_H$  a energia de um átomo de H isolado. O sinal negativo é usado de forma conveniente para indicar que energias maiores indicam a adsorção mais favoráveis. Para investigar a dinâmica de hidrogenação com DFT o seguinte procedimento foi realizado: começando pelo TPDH-gr pristino, um átomo de hidrogênio é adsorvido em todos os sítios não-equivalentes. O sítio com maior  $E_b$  é considerado o mais favorável. Com este sítio ocupado, realiza-se a adsorção de um segundo átomo de hidrogênio, calculando qual o segundo sítio mais favorável de acordo com  $E_b$ . Tal procedimento é repetido até que todos os sítios do anel tetragonal sejam completamente preenchidos. As energias de adsorção e geometrias correspondentes são mostradas na Figura 18. Começando com a estrutura não hidrogenada, observa-se que o sítio C1 é o mais favorável para adsorção do primeiro hidrogênio com  $E_b = 3,35$  eV por átomo. Com C1 ocupado, a adsorção é mais favorável no sítio C7' é mais favorável com  $E_b = 3,75$  eV por átomo. Com esses dois sítios ocupados, a adsorção do terceiro hidrogênio possui praticamente energia nos sítios C5 e C6' ( $E_b = 3,65$  eV por átomo). Escolhendo a configuração com os sítios C1, C7' e C5 ocupados, a adsorção do quarto hidrogênio em C6' é extremamente favorável ( $E_b = 4.0$  eV por átomo). Este resultados levam a ocupação completa do anel tetragonal, revelando o surgimento de um padrão de hidrogenação que consiste em duas linhas de átomos de hidrogênio em lados opostos da folha de TPDH-gr, isolando os anéis hexagonais ao longo da direção do vetor cristalino  $a$ , como mostrado na Figura 18.

Do ponto de vista eletrônico, o TPDH-gr pristino apresenta comportamento semimetálico, onde a banda de valência e condução interceptam a energia de Fermi, como mostrado em sua estrutura de bandas eletrônicas (Figura 18.d). A hidrogenação seletiva dos anéis tetragonais do TPDH-gr que levam à formação de anéis hexagonais (destacado na Figura 18.c) muda o comportamento eletrônico do material, originando um padrão de Dirac entre os pontos de alta simetria  $X$  e  $\Gamma$ . Em ambos os casos, observa-se a simetria dos estados com spin up e down que indicam a ausência de um momento magnético resultante na estrutura antes e após a hidrogenação. Os resultados sobre a dinâmica de hidrogenação e seus efeitos nas propriedades eletrônicas do TPDH-gr são discutidos em maiores detalhes no trabalho publicado em (OLIVEIRA et al., 2023).

Para investigar os efeitos da hidrogenação nas propriedades eletrônicas do TPDH-gr,

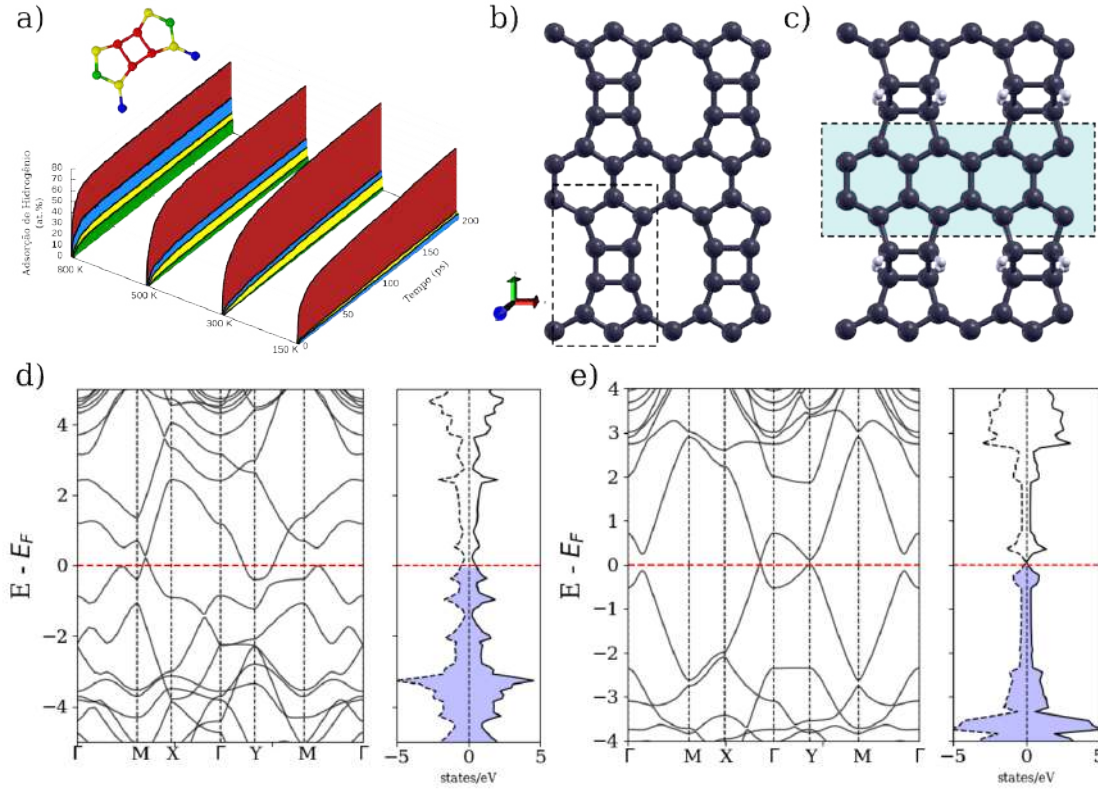


Figura 18 – a) Curvas de hidrogenação dos sítios não-equivalentes do TPDH para  $T = 150, 300, 500$  e  $800$  K. b) supercélula  $2 \times 2$  do TPDH-gr pristino e hidrogenado destacando as faixas de anéis hexagonais formadas pela hidrogenação seletiva. d-e) Estrutura de bandas eletrônicas e densidade de estados para o para o TPDH-gr pristino e hidrogenado, respectivamente.

uma abordagem baseada na DFT em conjunto com a teoria de transporte semiclássico de Boltzmann foi utilizada com o auxílio do código BoltzTraP (MADSEN; SINGH, 2006), que utiliza as energias das bandas eletrônicas calculadas com pacotes de DFT como o QE para interpolar funções analíticas que são usadas no cálculo de coeficientes relacionados ao transporte eletrônico e térmico, em particular, a condutividade eletrônica ( $\sigma$ ) e a contribuição eletrônica para a condutividade térmica ( $\kappa$ ) em função do tempo de relaxação ( $\tau$ ). Tais coeficientes são calculados dentro da aproximação de banda rígida, assumindo que a estrutura de bandas eletrônicas do material não se altera significativamente para diferentes níveis de dopagem (MADSEN; SINGH, 2006; LI; TANG; FU, 2019b; TROMER et al., 2021).

Os resultados para  $\sigma$  e  $\kappa_e$  em função da temperatura ( $T$ ) para as estruturas pristina e hidrogenada são mostrados na Figura 19. Aqui a anisotropia nas propriedades de transporte eletrônico do TPDH-gr ficam evidenciadas de forma mais clara. Para o TPDH-gr pristino, a condutividade ao longo da direção do vetor cristalino  $a$  (daqui em diante referido como direção  $x$ ) é quase constante (aproximadamente  $1 \times 10^{19} (\Omega.m.s)^{-1}$ ), como mostrado na Figura 19.a. Por outro lado, a componente na direção do vetor cristalino  $b$  (direção

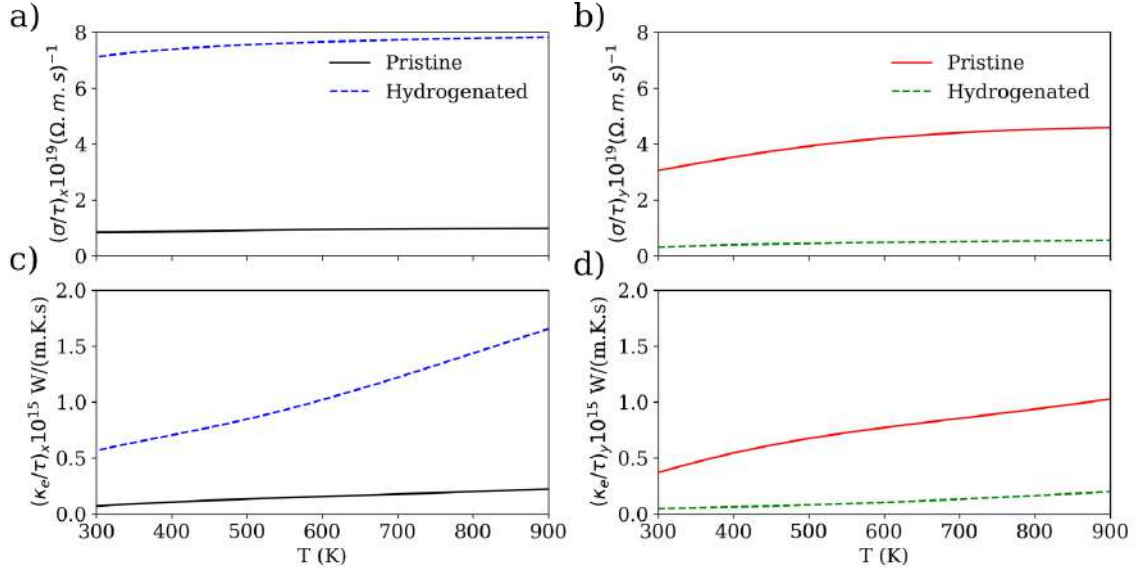


Figura 19 – Componentes a) x e b) y da condutividade eletrônica ( $\sigma$ ) em função do tempo de relaxação  $\tau$  para o TPDH-gr pristino (curvas sólidas) e hidrogenado (curvas tracejadas). Componentes c) x e d) y da contribuição eletrônica para a condutividade térmica ( $\kappa_e$ ) do TPDH-gr pristino (sólido) e hidrogenado (tracejado).

y) aumenta com a temperatura, partindo de  $\sigma_y \approx 3 \times 10^{19} (\Omega.m.s)^{-1}$  em  $T = 300K$  até  $\sigma_y = 4.5 \times 10^{19} (\Omega.m.s)^{-1}$  para  $T > 700 K$  (Figura 19.b). Um comportamento similar é observado para  $\kappa_e$ , evidenciando também a anisotropia. O aumento com a temperatura é esperado uma vez que a energia térmica aumenta com o grau de agitação molecular. Após a hidrogenação, este comportamento muda completamente: a condutividade na direção x aumenta quase oito vezes em relação à estrutura pristina, variando entre  $\sigma_x = 7.0 \times 10^{19} (T = 300 K)$  até  $\sigma_x = 8.0 \times 10^{19} (\Omega.m.s)^{-1}$  at  $T = 900 K$ .  $\sigma_y$ . Por outro lado,  $\sigma_y$  é substancialmente reduzida, com um valor praticamente constante de  $0.5 \times 10^{19} (\Omega.m.s)^{-1}$ . Tal mudança nas propriedades eletrônicas do material ocasionam uma mudança na condutividade: a condutividade eletrônica do material na direção x é grandemente aumentada, enquanto a condutividade na direção y é enormemente suprimida, como mostrado na Figura 19.c e d. Tal comportamento pode ser entendido em termos da estrutura eletrônica do material hidrogenado (Figura 19.b), onde o material apresenta um gap estreito na direção  $\Gamma \rightarrow Y$ , relacionada com a direção Y no espaço real. Por outro lado, na direção  $\Gamma \rightarrow Y$  observa-se a ocorrência de um cone de Dirac. Neste ponto, o transporte eletrônico é grandemente favorecido explicando portanto o aumento de quase oito vezes na condutividade ao longo desta direção. Em ambos os casos, as componentes de  $\sigma$  e  $\kappa$  exibem comportamentos similares, como esperado uma vez que essas quantidades se relacionam pela lei de Wiedemann-Franz (ALAVI-RAD et al., 2020). Os resultados dos efeitos da hidrogenação nas propriedades termoelétricas do TPDH-gr são discutidos em detalhes no trabalho publicado em (OLIVEIRA; GALVÃO; AUTRETO, 2024).

### 3.1.2 Explorando Propriedades e Aplicações do $MnSiO_3$

O sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) é um gás comumente encontrado em refinarias de petróleo (JIANWEN; DA; WENXING, 2014), estações de tratamento de esgoto (GUIDOTTI, 2010) e também como resíduo da decomposição de matéria orgânica por bactérias. Mais ainda, esse gás tem propriedades corrosivas podendo danificar tubulações metálicas em sistemas de drenagem, containers e tanques de armazenamento. Além de ser ambientalmente tóxico, o  $H_2S$  pode irritar o sistema nervoso, sendo letal em concentrações acima de 100 ppm. A emissão desse gás pode ser evitada por meio de tecnologias de absorção utilizando filtros com propriedades de dessulfuração de óxidos, zeólitas e sílicas mesoporosas (KHABAZIPOUR; ANBIA, 2019). Nesse sentido, o sensoriamento ultra-sensível deste gás é de extrema importância para garantir o funcionamento eficaz de unidades de dessulfuração. Recentemente, materiais óxidos têm sido explorados para o desenvolvimento de sensores e detectores, devido a estabilidade, alta área superficial e a possibilidade de ajustar as propriedades desses materiais por meio da engenharia de defeitos (GUI et al., 2013; ZHAO et al., 2020b). A redução da temperatura de operação e o aprimoramento da seletividade de sensores é um dos focos no desenvolvimento de sensores baseados em óxidos.

Silicatos naturais são uma classe de materiais emergentes com propriedades únicas que os tornam interessantes para diversas aplicações. Em particular, a estabilidade ambiental e a presença de dopantes naturais nessas estruturas conferem propriedades únicas no sensoriamento de gases como a ultra-sensibilidade e seletividade. Contudo, tais materiais são comumente encontrados na forma de cristais (bulk) na natureza, forma na qual a área superficial é baixa para a confecção de bons sensores. Por outro lado, a esfoliação em estruturas de espessura quase atômica pode ser uma alternativa para explorar as propriedades sensoriais desses materiais (MAHAPATRA et al., 2022; MAHAPATRA et al., 2023d). O grupo dos silicatos piroxenóides (CATLOW; PARKER, 1982) são minerais com fórmula química geral  $X_nSi_nO_{3n}$ , onde  $X$  geralmente é um cátion divalente com grande raio atômico como Ca, Mn ou Fe (RIED; KOREKAWA, 1980). Em geral, a presença de cátions octaédricos resulta na anisotropia das ligações químicas, que pode ser aproveitada para exfoliar camadas de espessura atômica a partir do cristal bulk.

Esta seção é dedicada à discussão da aplicação de cálculos de primeiros princípios para investigar as propriedades sensoriais de nanoestruturas bidimensionais do mineral  $MnSiO_3$ . Os resultados apresentados são fruto de uma colaboração com o grupo experimental Nano-engineering Research Group, onde sensores a base de nanoestruturas bidimensionais, obtidas a partir da esfoliação do mineral Rodonita ( $Mn_4(MgFeCa)_{\Sigma=1}(SiO_3)_5$ ), foram construídos. Os dispositivos mostraram alta sensibilidade e estabilidade para detecção de  $H_2S$ . Mais detalhes sobre a síntese, caracterização das nanoestruturas bem como os detalhes sobre a construção dos sensores e medidas de detecção são discutidas em detalhes

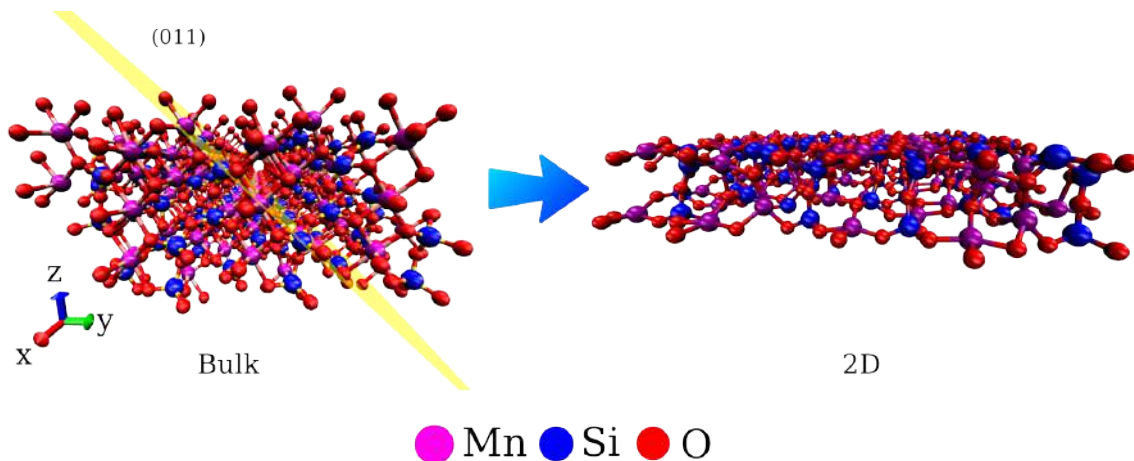


Figura 20 – Representação do modelo da monocamada de  $MnSiO_3$  obtida a partir da clivagem do bulk (esquerda) na direção (011).

no trabalho publicado em (MAHAPATRA et al., 2023b). A contribuição teórica para este trabalho envolveu a investigação da interação de moléculas de  $H_2S$  e  $CO_2$  com um modelo simplificado da nanoestrutura, discutido em maiores detalhes a seguir.

### 3.1.2.1 Detalhes Computacionais

Cálculos de DFT foram realizados utilizando o pacote computacional Quantum ESPRESSO (GIANNOZZI et al., 2017) empregando o funcional GGA-PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) para descrever interações de troca e correlação. Elétrons de caroço foram tratados com a aproximação de pseudopotenciais, obtidos da biblioteca SSSP (PRANDINI et al., 2018). A zona de Brillouin foi aproximada pelo método de grid uniforme proposto por Monkhorst e Pack (MONKHORST; PACK, 1976) utilizando um mesh com (2x2x1) pontos k. O critério para auto-consistência foi definido como  $10^{-7}$  eV. Em cálculos de otimização geométrica, energias e forças foram minimizadas até que a diferença entre dois passos iônicos consecutivos fosse menores que  $10^{-3}$  eV e  $0,025$  eV/Å<sup>-1</sup>, respectivamente.

Por simplicidade, apenas a estrutura da monocamada simplificada foi considerada, uma vez que a estequiometria obtida por meio da caracterização experimental ( $Mn_{0,702}Fe_{0,207}Ca_{0,085}Mg_{0,006}Na_{0,001}(Si_{0,999}Al_{0,001})O_3$ ) demanda uma supercélula com tamanho e número de átomos proibitiva para a DFT. Além disso, vê-se que apenas Mn, Si e O têm as concentrações mais relevantes no composto. Portanto, para os cálculos computacionais, consideramos apenas a estrutura simplificada do  $MnSiO_3$ . Seguindo os resultados dos experimentos de caracterização experimentais, a monocamada de  $MnSiO_3$  foi modelada clivando o bulk na direção (011), conforme ilustrado na Figura 20.

Para investigar a seletividade da monocamada e o mecanismo de adsorção das moléculas de  $H_2S$  e  $CO_2$ , cálculos de adsorção foram conduzidos para os sítios de Mn e Si.



Tabela 3 – Energias, distâncias e isosuperfícies resultantes da adsorção de moléculas de  $H_2S$  e  $CO_2$  nos sítios de Mn e Si da monocamada (011) da rodonita.

Molécula	sítio	$E_{ads}$ (eV)	d (Å)	Isosuperfície (eV Å <sup>-3</sup> )
$CO_2$	Mn	-0,84	3,26	$2,5 \times 10^{-4}$
$CO_2$	Si	-0,79	4,18	$2,5 \times 10^{-5}$
$H_2S$	Mn	-0,93	2,68	$1,0 \times 10^{-3}$
$H_2S$	Si	-0,81	3,38	$5,0 \times 10^{-4}$

A energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) foi utilizada como parâmetro de estabilidade das moléculas adsorvidas sobre a monocamada, calculada como:

$$E_{ads}(mol) = E_{011+mol} - (E_{011} + E_{mol}) \quad (3.2)$$

onde  $E_{011+mol}$  representa a energia da monocamada com a molécula adsorvida (sistema otimizado),  $E_{011}$  a energia da monocamada (011) da rodonita e  $E_{mol}$  a energia de uma molécula de  $H_2S$  ou  $CO_2$  isolada. As energias e distâncias resultantes da adsorção das moléculas de  $H_2S$  e  $CO_2$  sobre a monocamada para os sítios de Mn e Si estudados são mostradas na Tabela 3.

Considerando o mesmo sítio (Mn ou Si), observa-se que as energias de adsorção são mais negativas para as moléculas de  $H_2S$  em relação às de  $CO_2$ , o que indica a preferência de adsorção da primeira. Esses resultados também são corroborados pelas distâncias entre os sítios e as moléculas. As distâncias encontradas para as moléculas de  $H_2S$  mais curtas em relação às do  $CO_2$  quando o mesmo sítio é considerado. Por outro lado, quando se compara a adsorção da mesma molécula em sítios diferentes, observa-se que a adsorção é mais intensa nos sítios de Mn, dado que  $E_{ads}$  nesses sítios são mais negativos em relação aos valores encontrados para o sítio de Si. Novamente, considerando a mesma molécula as distâncias finais são mais curtas para os sítios de Mn em relação aos de Si, de acordo com os resultados de  $E_{ads}$  discutidos anteriormente.

Para auxiliar a investigação das moléculas de  $H_2S$  e  $CO_2$  com a monocamada do  $MnSiO_3$  as densidades de carga para o sistema antes e depois da adsorção das moléculas foi comparada. Tal abordagem permite obter uma analisar o rearranjo das cargas no processo de interação entre espécies químicas, fornecendo informações sobre a reatividade de sítios na estrutura, por exemplo. O procedimento computacional é simples e consiste no cálculo da densidade eletrônica do sistema com as moléculas adsorvidas, ( $\rho_{X^*}$ , onde  $X$  representa uma molécula de  $CO_2$  ou  $H_2S$ ), a densidades da superfície ( $\rho_{surf}$ ) e do adsorbato isolado ( $\rho_X$ ). É importante notar todos esses cálculos devem ser realizados na mesma caixa de simulação, isto é, a célula periódica deve ser a mesma. Em geral, tais cálculos são feitos obtendo as coordenadas do sistema (superfície mais adsorbato) e para os cálculos de  $\rho_{surf}$  e  $\rho_X$ , as coordenadas dos átomos referentes ao adsorbato e da superfície,

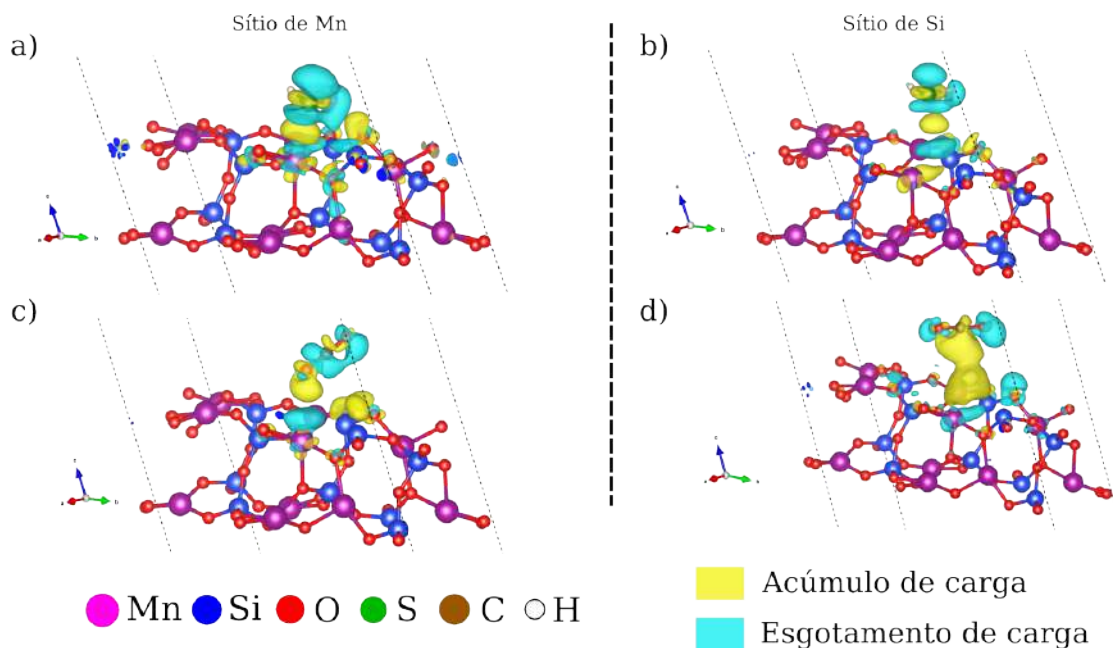


Figura 21 – Configurações (otimizadas) e diferenças de densidade de carga para moléculas de  $H_2S$  adsorvidas nos sítios de a) Mn, b) Si e para moléculas de  $CO_2$  adsorvidas nos sítios de Mn e Si. Isosuperfícies amarelas e ciano representam regiões com acúmulo e esgotamento de cargas, respectivamente.

respectivamente, são excluídas. Em seguida, calcula-se a diferença entre as densidades segundo a equação:

$$\Delta\rho = \rho_{X^*} - (\rho_{surf} + \rho_X) \quad (3.3)$$

A visualização desta diferença é feita com o auxílio de **isosuperfícies**, que são representam a carga concentrada em uma região do espaço. Em geral,  $\Delta\rho$  positivo indica o acúmulo de carga em uma região do espaço, enquanto regiões em que as densidades sofrem rearranjos (esgotamento de carga) são denotadas por  $\Delta\rho$  negativo. Ao comparar a distribuição de carga antes e depois da adsorção é possível entender a interação entre as moléculas com a monocamada. Mais ainda, as isosuperfícies permitem analisar qualitativamente as interações das moléculas com a superfície: quanto menor a carga contida em uma região, menor o volume necessário para se obter uma isosuperfície que represente as densidades de carga de forma clara. Consequentemente, quanto menor o valor de isosuperfície, mais fraca a interação entre as espécies químicas. Os resultados obtidos na Figura 21 mostram maiores isosuperfícies para as moléculas de  $H_2S$  em relação às de  $CO_2$ , indicando maior interação da monocamada com o sulfeto de hidrogênio. Comparando a mesma molécula em sítios diferentes, observa-se também que as isosuperfícies são maiores para os sítios de Mn em relação aos de Si, em concordância com os resultados previamente discutidos.

Os resultados obtidos pela aplicação de metodologias computacionais permitem obter informações sobre a interação entre as moléculas e a nanoestrutura de forma isolada, compreendendo aspectos relacionados a seletividade e à natureza da interação a partir de

uma perspectiva atomística. Tal essa abordagem complementa resultados experimentais enriquecendo as discussões sobre as propriedades sensoriais do material.

### 3.1.3 Comparação Entre Sulfeto e Óxido de Tungstênio como Anodo para Baterias de Íons de Na

No contexto da transição energética, existe uma grande necessidade por tecnologias eficientes para o armazenamento eficiente de energia. Baterias são dispositivos promissores devido à densidade de energia e alta quantidade de ciclos de carga e descarga, que possibilita a reutilização dos dispositivos. Atualmente, dispositivos baseados em íons de lítio (baterias de íon de lítio, LIB) são amplamente utilizados para baterias recarregáveis. Contudo, a disponibilidade limitada de reservas de Li elevam custos de produção (LIU et al., 2010). Baterias de íons de sódio (NIB) têm se mostrado como uma alternativa promissora devido à abundância do sódio (Na), sendo mais atrativo do ponto de vista econômico (PRAMANIK et al., 2018). Contudo, maiores desenvolvimento em materiais adequados para os anodos com boa performance eletroquímica, densidade energética e menor expansão volumétrica são necessários.

Em geral, sulfetos de metais de transição têm melhor performance em relação aos óxidos correspondentes. Mais especificamente, os sulfetos apresentam maior condutividade iônica em relação aos óxidos e também melhor condutividade eletrônica, que promove a transferência de carga (LI et al., 2018). Mais ainda, a distância entre camadas dos sulfetos facilitam o acesso de íons de Na durante o processo de sódioação, resultando em maior capacidade e estabilidade cíclica em relação aos óxidos. A estrutura mais estável e flexível dos sulfetos contribui para reações eletroquímicas reversíveis com íons de  $Na^+$  (WANG et al., 2023; IQBAL; ASHIQ; ZHANG, 2021), evitando a quebra, pulverização e perda de material ativo do eletrodo melhorando sua estabilidade geral.

Materiais binários e ternários de metais de transição têm sido extensivamente estudados como anodo em LIBs e supercapacitores (IQBAL; ASHIQ; ZHANG, 2021). Por outro lado, compostos binários como o  $MoS_2$ ,  $Co_2S$ ,  $FeS$ ,  $VS_2$ ,  $TiS_2$  e  $SnS_2$  têm sido estudados como anodos em NIBs (YANG et al., 2020; REHMAN et al., 2023). Contudo, análises detalhadas sobre sulfetos e os óxidos correspondentes como anodo em NIBs ainda não existem na literatura. Nesta seção, discutiremos um trabalho desenvolvido em colaboração com pesquisadores experimentais do Ajayan Research Group da RICE University (Texas, EUA), onde cálculos de primeiros princípios foram conduzidos para estudar sistematicamente a aplicação do sulfeto de tungstênio ( $WS_2$ ) e do trióxido de tungstênio ortorrômbico ( $oWO_3$ ) como anodo em NIBs. O objetivo é elucidar os motivos por trás da performance melhorada do  $WS_2$  em relação ao  $oWO_3$ , observada experimentalmente.



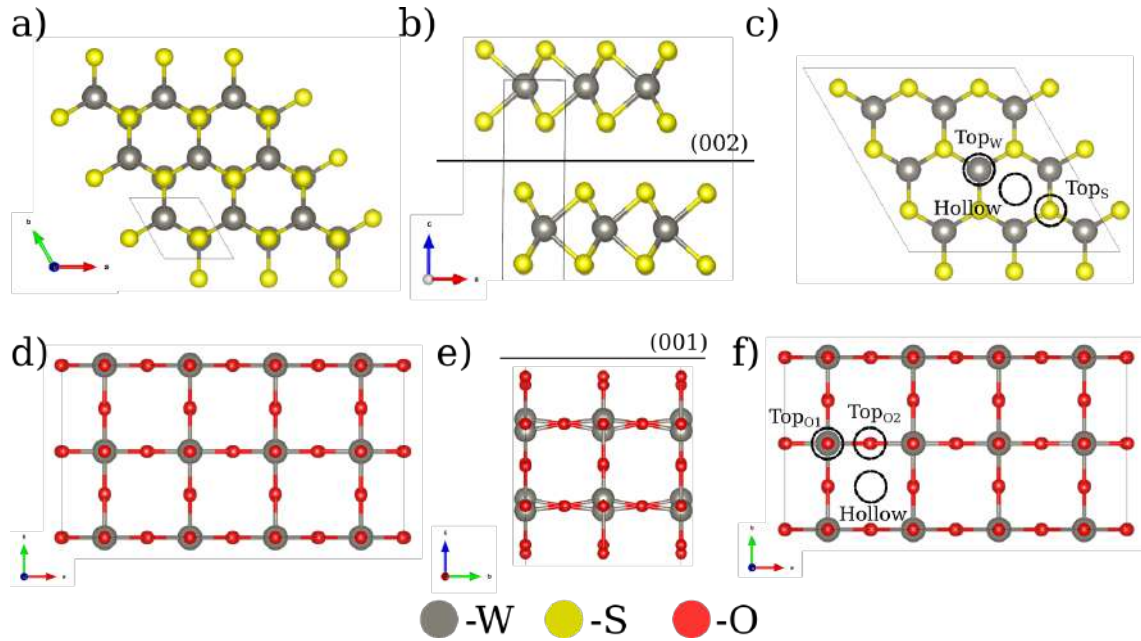


Figura 22 – Visão a) superior e b) lateral da supercélula 3x3 de  $WS_2$  otimizada destacando o plano (002). c) Visão superior da supercélula 3x3x1 de  $WS_2$  destacando os sítios selecionado para adsorção de Na e respectivos labels. Visão d) superior e e) lateral da supercélula 2x1x1 relativa a monolayer (001) do  $oWO_3$  terminada em O. f) Visão superior da supercélula 2x1x1 do  $oWO_3$  (001) destacando os sítios selecionados para adsorção de Na.

### 3.1.4 Procedimentos Computacionais

Cálculos de primeiros princípios baseados na DFT foram realizados com o pacote Quantum ESPRESSO (GIANNOZZI et al., 2017), utilizando a aproximação de pseudopotenciais obtidos da biblioteca SSPP (PRANDINI et al., 2018). Interações de troca e correlação foram aproximadas pela parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof do gradiente generalizado (GGA-PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Forças de dispersão de longo alcance foram incluídas por meio do termo de correção de energia implementado no funcional vdW-D3 (GRIMME et al., 2010). A zona de Brillouin foi aproximada por um grid homogêneo conforme o esquema de Monkhorst e Pack (MONKHORST; PACK, 1976). Orbitais de Kohn-Sham para descrever elétrons de valência foram expandidos usando uma base de ondas planas com corte de função de onda de 50 Ry para o  $WS_2$  e 60 Ry para o  $oWO_3$ . Para cálculos envolvendo cristais do bulk, meshes de 2x2x2 e 8x8x8 pontos k foram utilizados para otimização estrutural e cálculos de estrutura eletrônica, respectivamente. Já para as monocamadas estudadas, os mesh utilizados foram de 2x2x1 e 8x8x1. O critério para auto-consistência foi definido em  $10^{-7}$  Ry. Em cálculos de otimização estrutural, energias e forças foram minimizadas até que a diferença entre dois passos consecutivos fossem menores que  $10^{-4}$  Ry e  $10^{-3}$  Ry/Bohr, respectivamente.

Para capturar a correlação dos estados 5d dos átomos de W, a correção de Hubbard

foi aplicada conforme o método DFT+U (ANISIMOV; GUNNARSSON, 1991). Para o  $WS_2$ , o valor de 5.0 eV foi aplicado para os estados 5d do W. Já no  $oWO_3$ , os valores de 7.0 e 8.0 foram utilizados para corrigir estados 5d do W e 2p do O, respectivamente. Esses valores estão baseados em cálculos de estrutura eletrônica para o  $WO_3$  monoclinico e hexagonal (HURTADO-AULAR; AÑEZ; SIERRAALTA, 2021), fornecendo uma boa estimativa para o *bandgap* eletrônico do  $oWO_3$ .

Para estudar a interação das nanoestruturas de  $WS_2$  e  $oWO_3$  com íons de Na, as energias de adsorção foram calculadas segundo a equação:

$$E_{ads} = E_{WX+Na} - (E_{WX} + E_{Na}) \quad (3.4)$$

onde  $E_{WX+Na}$  é a energia do  $WS_2$  ou  $oWO_3$  com Na adsorvido,  $E_{WX}$  a energia da monocamada do composto correspondente ( $WS_2$  ou  $WO_3$ ) e  $E_{Na}$  a energia de um átomo de Na, tomada como a energia por unidade de átomo na estrutura bulk do Na BCC (IPAVES; JUSTO; ASSALI, 2023). Para explorar os aspectos cinéticos envolvidos na mobilidade de íons de Na sobre as nanoestruturas, as barreiras de energia para difusão foram calculadas com o método *Nudged Elastic Band* (MILLS; JÓNSSON; SCHENTER, 1995), conforme implementado no Quantum ESPRESSO. Devido às diferentes formas de interação dos íons de Na com as nanoestruturas, os sítios onde a adsorção e a mobilidade são mais prováveis foram selecionados como estados iniciais e finais para os cálculos de NEB, considerando sete imagens ao longo do caminho de mínima energia (MEP).

Baseado nos experimentos de caracterização, as nanoestruturas sintetizadas podem ser pensadas como monocamadas de  $WS_2$  isoladas correspondendo à direção (002), enquanto as nanoestruturas de  $oWO_3$  são obtidas da esfoliação do bulk na direção (001). Os modelos teóricos construídos para estudos de estrutura eletrônica e interação com íons de Na são mostrados na Figura 22. No caso da monocamada de  $oWO_3$  (Figura 22.b), consideramos a terminação em O. Do ponto de vista eletrônico, o  $WS_2$  bulk é um semiconductor de gap indireto estimado em 1,17 eV. O máximo da banda de valência (VBM) está localizado sobre o ponto  $\Gamma$  da BZ enquanto o mínimo da banda de condução (CBM) se localiza entre os pontos K e  $\Gamma$  de acordo com estudos anteriores (KAHNOUJI; KRATZER; HASHEMIFAR, 2019; OLIVA et al., 2022). Já o  $oWO_3$  bulk exibe um gap indireto de 1,5 eV com VBM e CBM localizados sobre os pontos R e  $\Gamma$ , respectivamente, em concordância com resultados reportados por Meraska e colaboradores (MERAZKA et al., 2023). Os resultados para a estrutura eletrônica das monocamadas de  $WS_2$  e  $oWO_3$  são discutidos em termos das densidades de estados projetadas sobre os orbitais s, p e d do W e sobre os orbitais s e p do S e O, como mostrado na Figura 23. Ambas as nanoestruturas apresentam um gap maior em relação ao bulk. No caso do  $WS_2$ , a monocamada tem um gap de 1,9 eV a simetria dos estados com população de spin up e down indica a ausência de momento magnético da estrutura. A região de valência é dominada por estados d do W seguida por estados p do S, tal comportamento também é observada na região da banda de condução.

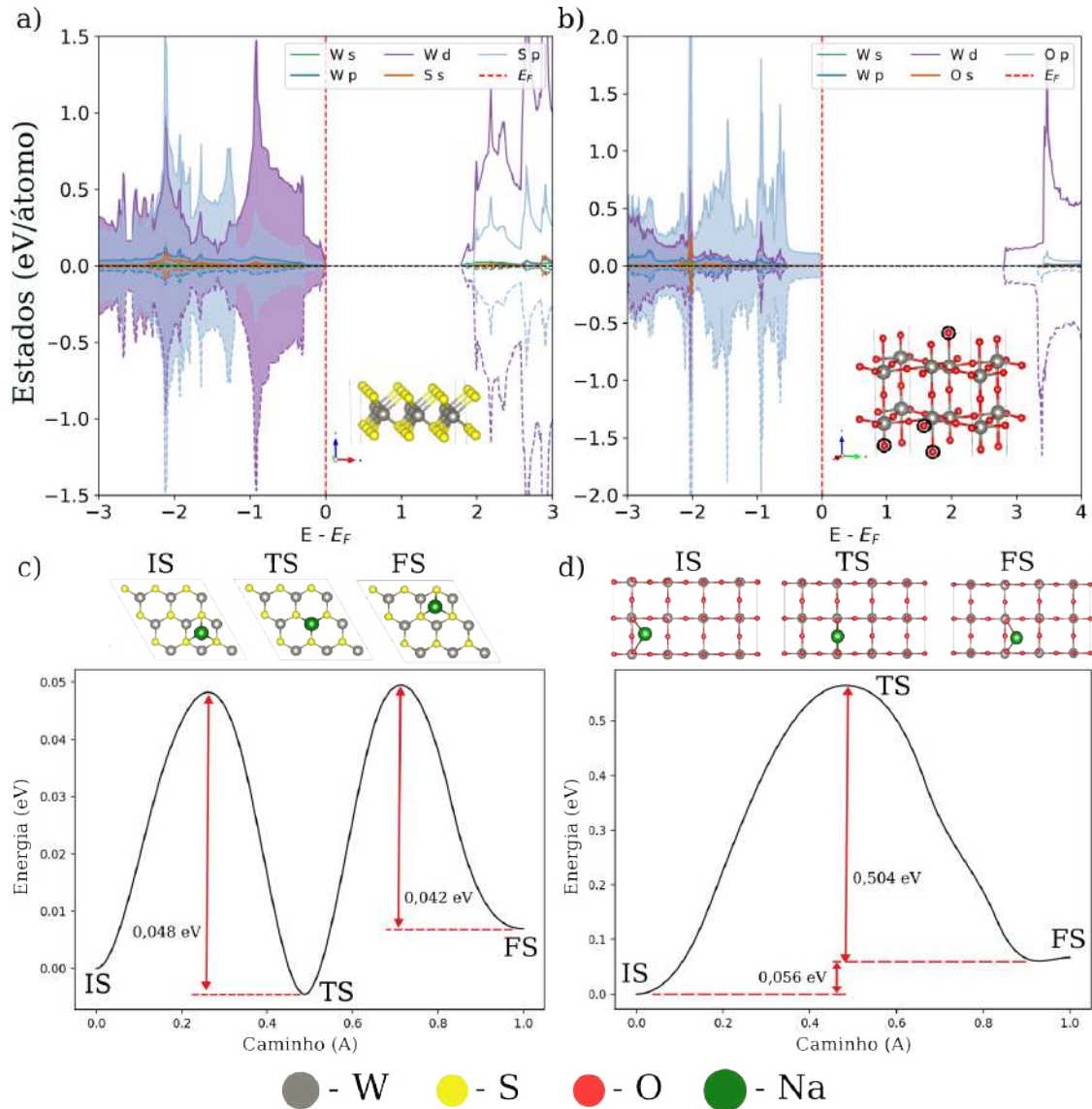


Figura 23 – Densidade de estados projetada (pDOS) para a) monocamada de  $WS_2$  e b) monocamada do  $oWO_3$  (001) terminada em O, projetada sobre os orbitais s, p e d do W e sobre os estados s e p do S e O. Barreira de energia associada à difusão de Na entre dois sítios Hollow vizinhos para a c) monocamada de  $WS_2$  e d) monocamada de  $oWO_3$  (001) terminada em O representando os estados iniciais (IS) de transição (TS) e finais (FS).

Já a monocamada do  $oWO_3$  apresenta um gap de aproximadamente 2,9 eV. Observa-se uma pequena assimetria entre os estados com populações up e down, indicando a presença de um momento magnético resultante na estrutura, resultado esperado devido à presença de átomos de O sub-coordenados na superfície da nanoestrutura. Tal resultado é corroborado pelo momento magnético de  $\mu = 1,47\mu_B$  encontrado para os átomos de O destacados na Figura 23.b (inset). Neste caso, estados de valência são dominados pelos orbitais p do O com contribuição menor dos estados d do W. Já a banda de condução apresenta comportamento inverso, com dominância de estados d do W com baixa contribuição dos

Tabela 4 – Energias de adsorção para íons de Na na monocamada de  $WS_2$  e  $oWO_3 - 001 - O$ .

Estrutura	Sítio	$E_{ads}$ (eV)
$oWO_3$	$Top_{O_1}$	-1,963
	$Top_{O_2}$	-2,334
	Hollow	-1,099
$WS_2$	$Top_W$	+0,729
	$Top_S$	+0,465
	Hollow	+0,469

estados p do O.

A interação das nanoestruturas de  $WS_2$  e  $oWO_3$  com íons de Na foi investigada por meio do cálculo das energias de adsorção. Para o  $WS_2$ , três sítios foram considerados: adsorção sobre o átomo de W ( $Top_W$ ), sobre o átomo de S ( $Top_S$ ) e sobre o anel hexagonal (Hollow), conforme ilustrado na Figura 22.c. Na nanoestrutura de  $oWO_3$ , a adsorção foi estudada no sítio localizado sobre o O superior ( $Top_{O_1}$ ), sobre o O inferior que liga dois átomos de W ( $Top_{O_2}$ ) e sobre a região tetragonal formada por quatro átomos de W (Hollow), conforme mostrado na Figura 22.f.

As energias de adsorção para cada um dos sítios é apresentada na Tabela 4. Verifica-se o Na interage fracamente com a monocamada de  $WS_2$ , indicado pelas energias de adsorção positivas para todos os sítios considerados. A adsorção seria mais provável no sítio Hollow ou  $Top_S$ , que têm energias de adsorção próximas de 0,469 e 0,465 eV, respectivamente. Por outro lado, a interação do Na com o  $oWO_3$  é mais intensa e a adsorção é provável em todos os sítios considerados, como indicado pelas energias de adsorção negativas. Por outro lado, a fixação mais intensa nos sítios  $Top_{O_2}$  e  $Top_{O_1}$  (nessa ordem) deve dificultar a mobilidade desses íons sobre a superfície da nanoestrutura. Nesse sentido a difusão provavelmente tem mais probabilidade de ocorrer entre os sítios Hollow. Os resultados para adsorção de Na nas duas nanoestruturas sugere que a mobilidade desses íons deve ser menor no  $oWO_3$  em relação ao  $WS_2$ . Em particular, a maior interação na primeira pode estar relacionada com a presença de átomos de O sub-coordenados na superfície, que podem atuar como sítios reativos para fixação dos íons prejudicando a mobilidade. No caso do  $WS_2$ , as monocamadas esfoliadas apresentam átomos de W e S com coordenações iguais às do bulk e a interação com os íons pode ocorrer apenas devido a forças de longo alcance o que explicaria a menor interação e maior mobilidade.

Discutimos agora os aspectos cinéticos relacionados a interação dos íons de Na com as nanoestruturas por meio de cálculos das barreiras de difusão utilizando o método NEB. Dada a fraca interação do Na com o  $WS_2$ , consideramos como estados iniciais (IS) e finais (FS) os sítios com maior probabilidade de fixação ou seja, os sítios Hollow. Já para

o estado de transição (TS) propomos o sítio  $Top_S$ , uma vez que a diferença na energia de adsorção em relação aos sítios Hollow é baixa. Por outro lado, no  $oWO_3$  consideramos os sítios Hollow são considerados como IS e FS, dado que esses sítios têm a menor energia de adsorção e portanto a probabilidade de difusão do Na é maior. Para o TS, selecionamos o sítio  $Top_{O_1}$  que tem a energia de adsorção mais próxima. Os *snapshots* para IS, TS e FS bem como os resultados para as barreiras de energia de difusão para as duas nanoestruturas são mostradas na Figura 23.c e d. Os resultados mostram baixas barreiras energética para a difusão do Na no  $WS_2$  com 0,05 eV entre os sítios Hollow. Por outro lado, a barreira energética encontrada para o  $oWO_3$  é de aproximadamente 0,5 eV. Nesse sentido, a alta mobilidade dos íons de Na no  $WS_2$  pode ser explicada pela baixa barreira de difusão que se origina na fraca adesão desses íons na superfície da nanoestrutura. Por outro lado, no  $oWO_3$ , a forte fixação de Na em virtude da presença de átomos de O insaturados dificulta a mobilidade dos íons, resultando na baixa mobilidade observada. Tais resultados estão de acordo com experimentos de caracterização eletroquímica que mostram uma capacidade específica notável para as nanoestruturas de  $WS_2$ , quase três vezes maior que a do  $oWO_3$ . Mais detalhes sobre a síntese, caracterização estrutural e eletroquímica são discutidos em detalhes no artigo (SENGUPTA et al., 2024).

## 3.2 Explorando a Atividade Catalítica de Nanoestruturas

### 3.2.1 Grafenileno Dopado com Metais de Transição para Catálise da HER

Nesta seção, investigamos a atividade catalítica do grafenileno (GPY), um alótropo 2D de carbono com hibridização  $sp^2$  cuja célula unitária é formada pela junção de dois anéis fenílicos (hexagonais) por um anel tetragonal, conforme ilustrado na Figura 24.a. Tal arranjo da origem a uma rede de carbono porosa com anéis de 4, 6 e 12 átomos (Figura 24.b, c). O grafenileno (GPY) pertence a família dos [n]fenílicos. Trata-se de uma estrutura cuja proposta teórica data da década de 60, com os trabalhos de Balaban em 1968 (BALABAN; RENTIA; CIUPITU, 1968). Em 1987, Baughman e Eckhardt discutiram a possibilidade da obtenção do GPY a partir da isomeração do grafino, que seria um processo termodinamicamente desfavorável (BAUGHMAN; ECKHARDT; KERTESZ, 1987). Outros trabalhos posteriores discutiram a estrutura do GPY do ponto de vista do rearranjo de anéis regulares de carbono (BALABAN, 2011). As propriedades eletrônicas e estruturais do GPY (e outros alótropos de carbono) foram investigadas por Enyashin e Ivanovskii (ENYASHIN; IVANOVSKII, 2011) utilizando uma abordagem Tight-Binding do DFT (DF-TB) porém este trabalho não discutiu aplicações específicas da estrutura. Mais tarde, Brunetto e colaboradores utilizaram DFT, DFTB e Dinâmica Molecular Ab-initio (AIMD) para investigar a possibilidade de síntese do GPY a partir da desidrogenação do grafeno poroso (BRUNETTO et al., 2012). Song e colaboradores utilizaram DFT (GGA-



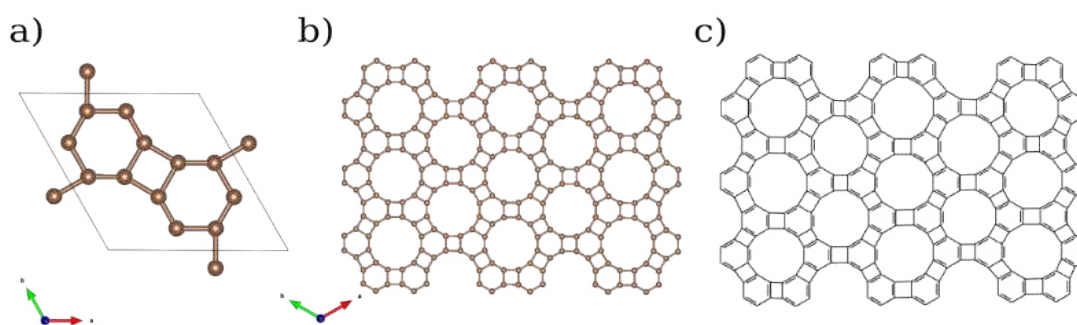


Figura 24 – a) Representação estrutural da célula unitária do GPY. b) Representação da supercélula (4x4) ilustrando a presença dos anéis dodecagonais que formam a rede porosa do material. c) Representação bidimensional da supercélula ilustrando a rede de carbono ligações conjugadas do GPY.

PBE) para investigar as propriedades estruturais e eletrônicas do GPY e suas nanofitas com extremidades em formato zig-zag e arm-chair passivadas com hidrogênio, propondo inclusive a aplicação destas nanoestruturas no armazenamento e separação de hidrogênio (SONG et al., 2013). Yu (YU, 2013) e Hanckel e Searles (HANKEL; SEARLES, 2016) investigaram a intercalação de íons de Li em folhas de GPY para aplicações como anodo em baterias. Em 2017, Du e colaboradores realizaram a síntese experimental do GPY a partir de um método *bottom-up* polimerizando unidades de 1,3,5-trihidroxibenzeno utilizando a desidratação dessas moléculas com óxido de alumínio ( $\gamma - Al_2O_3$ ). O composto formado (4-6 carbofeno, nome dado pelos autores) exibe exatamente a estrutura do GPY, inclusive com dimensões semelhantes dos anéis dodecagonais (5.8 Å experimentalmente) (DU et al., 2017). No mesmo ano, Hussain e colaboradores estudaram a intercalação de metais alcalinos (Li, Na, K) e alcalinos terrosos (Mg e Ca) no GPY para aplicações de armazenamento de hidrogênio molecular (HUSSAIN; HANKEL; SEARLES, 2017). Meftakhutdinov e colaboradores estudaram as propriedades ópticas, eletrônicas e termoelétricas de nanofitas de GPY (MEFTAKHUTDINOV; SIBATOV; KOCHAEV, 2020) e as propriedades de heteroestruturas de van der Waals formadas pela junção do GPY com  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$  e  $MoTe_2$  para aplicações optoeletrônicas (MEFTAKHUTDINOV et al., 2021). Boezar e colaboradores utilizaram cálculos de primeiros princípios baseados em DFT para investigar as propriedades eletrônicas do GPY decorado com metais de transição Sc, Ti e Fe e a capacidade de armazenamento de hidrogênio molecular dessas nanoestruturas (BOEZAR; REISI-VANANI; DEHKHODAEI, 2021). Na catálise, Tang e colaboradores investigaram ancoragem de metais de transição (Mn, Co, Ni e Cu) no GPY para catalisar a oxidação de monóxido de carbono (CO) e de nitrogênio (NO) (TANG et al., 2020).

Ao que consta aos autores, um estudo sobre as propriedades catalíticas do GPY para HERs ainda não foi reportado na literatura. Por outro lado, suas propriedades estruturais como a presença de poros e a elevada área superficial são atrativas para catálise, oferecendo

uma grande quantidade de potenciais sítios ativos. Mais ainda, a funcionalização do GPY com átomos de metais de transição altera suas propriedades eletrônicas e magnéticas com impacto significativo nas propriedades catalíticas da nanoestrutura (TANG et al., 2020). Neste trabalho, investigamos a atividade catalítica do GPY nas HERs utilizando uma metodologia dividida em duas etapas: primeiro, investigaremos a atividade catalítica do GPY decorado com os seguintes metais de transição: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Pd, W e Pt. A performance será acessada por uma abordagem termodinâmica, utilizando o modelo CHE para descrever a atividade do GPY@M a partir da variação de energia livre para adsorção do H ( $\Delta G_{H^*}$ ). Em um primeiro momento, os cálculos serão feitos utilizando uma abordagem focada em eficiência, utilizando os pseudopotenciais da biblioteca SSSP Efficiency (SSSP-EFF), com parâmetros de convergência menos rígidos. Ao final deste *screening*, serão selecionados os melhores elementos (aqueles dentro da região "ótima", definida como  $-0,2 < \Delta G_{H^*} < 0,2$  eV) para uma análise mais rígida utilizando pseudopotenciais PAW, incluindo efeitos de interações de longo alcance (van der Waals - vdW). Nesta etapa, analisaremos também aspectos da estrutura eletrônica e da natureza da ligação metal-adsorbato para investigar possíveis relações com a atividade catalítica.

### 3.2.2 Detalhes Computacionais

Todos os cálculos de primeiros princípios baseados na DFT foram realizados utilizando o pacote computacional QUANTUM ESPRESSO (QE) (GIANNOZZI et al., 2009; GIANNOZZI et al., 2017) utilizando também a versão habilitada para GPU (GIANNOZZI et al., 2020). Os "elétrons de caroço" foram tratados dentro da aproximação de núcleo fixo (*frozen core approximation*) por meio do método de pseudopotenciais. Na primeira etapa, foram utilizados os pseudopotenciais obtidos da biblioteca "Standard Solid State Pseudopotentials" Efficiency (SSSP-EFF) (PRANDINI et al., 2018). Na segunda etapa, empregamos pseudopotenciais PAW (Projected Augmented Wave) obtidos da biblioteca PSLIBRARY 1.0 (Dal Corso, 2014). Os elétrons de valência, descritos pelos orbitais de KS, foram expandidos utilizando uma base de funções planas com um corte de 50 Ry (80 Ry) para a energia cinética ( $E_{cutoff}^{wfc}$ ) e 400 Ry (500 Ry) para a densidade eletrônica ( $E_{cutoff}^{\rho}$ ), para os pseudopotenciais SSSP-EFF (PAW-PSLIBRARY). O funcional de troca e correlação foi aproximado pela parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof do gradiente generalizado (GGA-PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Na segunda etapa deste estudo, interações de longo alcance (vdW) são incluídas segundo a proposta de Grimme implementada no funcional DFT-D3 (GRIMME, 2006). A zona de Brillouin foi aproximada por um grid uniforme conforme o esquema proposto por Monkhorst e Pack (MONKHORST; PACK, 1976) utilizando uma amostragem de  $2 \times 2 \times 1$  pontos k para cálculos auto consistentes (SCF) e de  $12 \times 12 \times 1$  pontos k para os cálculos não auto consistentes (NSCF), utilizados nos cálculos de estrutura eletrônica. O critério de convergência usado para a densidade eletrônica foi de  $10^{-6}$  Ry (SSSP-EFF)  $10^{-7}$  Ry

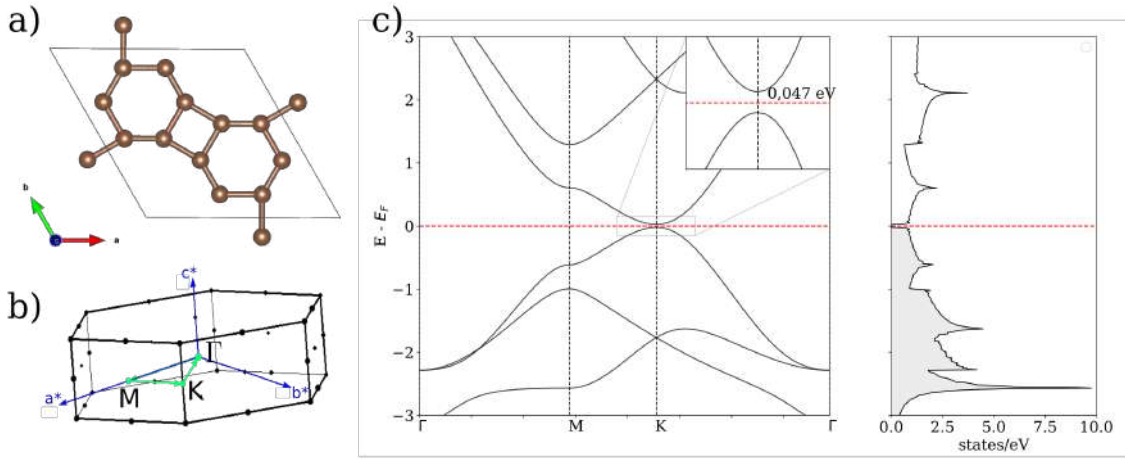


Figura 25 – a) Célula unitária do GPY. b) Representação da primeira zona de Brillouin da célula unitária do BPC destacando o caminho ao longo dos pontos de alta simetria selecionados. c) Estrutura de bandas e densidade de estados do GPY ao longo do caminho  $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$ . O inset da figura mostra um zoom na região do gap, com o valor obtido para o bandgap de aproximadamente 0.047 eV.

(PSLIBRARY). Em cálculos de otimização estrutural e cálculos de adsorção (do metal ou do H), as energias e forças foram minimizadas até que a diferença entre os valores de dois passos iônicos consecutivos fossem menor que  $10^{-4}$  Ry e  $10^{-3}$  Ry/Bohr, respectivamente.

### 3.2.3 Otimização Estrutural e Estrutura Eletrônica do GPY Pristino

Os parâmetros de rede do GPY após a otimização estrutural são apresentados na Tabela 5 em conjunto com alguns valores reportados na literatura e os respectivos métodos utilizados em cada trabalho. Em geral, os resultados obtidos neste trabalho estão em boa concordância com estudos anteriores, com uma variação entre 0,2% e 0,25% para os parâmetros de rede. Tal diferença pode ser atribuída às diferenças nas metodologias utilizadas (que variam entre DFT e DFTB), ao conjunto de bases, pseudopotenciais e funcionais utilizados em cada trabalho. Nesta etapa, empregamos apenas pseudopotenciais da SSSP-EFF com funcional PBE uma vez que os resultados apresentam pouco desvio em relação à literatura, como apresentado na Tabela 5.

A estrutura de bandas eletrônicas do GPY ao longo do caminho de alta simetria da rede hexagonal (Figura 25.b) e sua densidade de estados são mostradas na Figura 25.c. No geral, a relação de dispersão apresenta boa concordância com resultados de trabalhos anteriores (BRUNETTO et al., 2012; SONG et al., 2013; MEFTAKHUTDINOV; SIBATOV; KOCHAEV, 2020). O GPY apresenta um comportamento semicondutor de gap estreito e direto, com o máximo da banda de valência (VBM) e o mínimo da banda de condução (CBM) localizados sobre o ponto de alta simetria K. A densidade de estados



Tabela 5 – Parâmetros de rede do GPY e comparação com dados da literatura.

Trabalho	a (Å)	b (Å)	Método
Este Trabalho	6,76	6,76	(GGA-PBE)
(HUSSAIN; HANKEL; SEARLES, 2017)	6,75	6,75	(GGA-PBE DFT-D2)
(SONG et al., 2013)	6,76	6,76	(GGA-PBE, PBESol)
(BRUNETTO et al., 2012)	6,78	6,69	(GGA-B3LYP), DFTB+
(YU, 2013)	6,76	6,76	(GGA-PBE)

confirma a ausência de estados na região da energia de Fermi. Segundos os resultados obtidos, estima-se um gap de 0,047 eV (inset da Figura 25c). Para comparação, trabalhos anteriores que empregaram DFT GGA-PBE reportaram um gap de 0,025 eV (SONG et al., 2013), enquanto trabalhos que empregaram GGA-PBESol reportaram gap de 0,051 eV (MEFTAKHUTDINOV; SIBATOV; KOCHAEV, 2020). Contudo, é bem conhecido que o método GGA subestima o valor do gap em semicondutores em pelo menos 30%. Nesse sentido, os resultados aqui obtidos estão bem abaixo do valor obtido por Brunetto e colaboradores, que utilizaram uma abordagem tight-binding (DFTB+) para calcular a estrutura eletrônica do GPY, encontrando um gap de 0,80 eV (BRUNETTO et al., 2012).

### 3.2.4 Atividade catalítica

Para investigar as propriedades catalíticas do GPY, estudamos a formação dos intermediários ( $H^*$ ) na estrutura pristina (GPY puro, sem qualquer modificação estrutural ou eletrônica). Contudo, devido ao arranjo regular dos átomos na nanoestrutura a quantidade de sítios não-equivalentes é reduzida. A fim de direcionar os sítios selecionados para adsorção de H, utilizou-se a função de Fukui dual ( $f^2(\vec{r})$ ) que fornece uma representação visual de regiões reativas suscetíveis a ataques de espécies químicas nucleofílicas e eletrofílicas. No contexto da HER, as espécies químicas são prótons que retiram elétrons do catalisador (ou para onde o catalisador cede elétrons) caracterizando um ataque eletrofílico. Nesse sentido, analisamos as regiões suscetíveis à ataques eletrofílicos (onde  $f^2(\vec{r}) < 0$ ) em uma supercélula do GPY cujo resultado é mostrado na Figura 26.a. As regiões eletrofílicas são representadas pelas isosuperfícies (regiões de densidade de carga) amarelas, e as regiões nucleofílicas são representadas pelas isosuperfícies azuis (ciano). É possível observar que as regiões eletrofílicas se localizam sobre os anéis tetragonais, com a maior reatividade localizada exatamente sobre topo e abaixo dessas ligações. Por outro lado, os anéis hexagonais mostram uma suscetibilidade a ataques nucleofílicos também com maior reatividade localizada acima e abaixo das ligações químicas. Um olhar mais atento para a vista lateral da estrutura revela as ligações em si exibem tendências opostas, ou seja, as ligações dos anéis tetragonais são nucleofílicas enquanto as ligações dos anéis hexagonais são eletrofílicas.

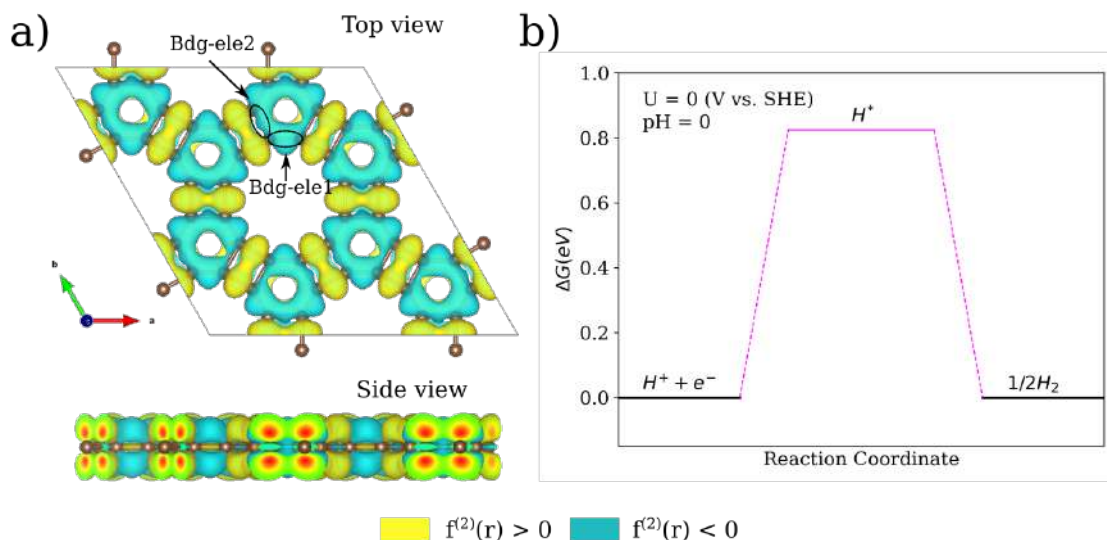


Figura 26 – a) Vista superior e lateral da isosuperfície representando a função de Fukui dual para a supercélula 2x2 do GPY (isosuperfície de  $1.3 \times 10^{-4} \text{ e}/\text{\AA}^3$ ). Os sítios eletrofílicos selecionados para a adsorção de H estão destacados na figura. b) Diagrama de energia livre para os sítios eletrofílicos selecionados.

Para finalmente investigar a atividade catalítica do GPY pristino, dois sítios eletrofílicos pertencendo ao anel hexagonal (destacados na Figura 26.a) foram selecionados. Tal escolha é baseada nos seguintes fatos: (i) como já mencionado anteriormente, a estrutura exibe um padrão regular de átomos, de forma que os sítios selecionados serão equivalentes aos dos outros anéis por uma operação de simetria. (ii) O sítio bridge sobre a ligação entre dois carbonos na fronteira do anel hexagonal com o dodecagonal (Bdg-ele1) é uma região com susceptibilidade a ataques eletrofílicos. (iii) O sítio bridge localizado na fronteira entre o anel tetragonal e o anel hexagonal (Bdg-ele2) compartilha regiões nucleofílicas e eletrofílicas e é distinto do sítio Bdg-ele1. É possível verificar que a adsorção é fraca com  $\Delta G_{H^*} \approx 0,83 \text{ eV}$  para ambos os sítios nucleofílicos selecionados. Este resultado sugere que o GPY pristino possui baixa atividade catalítica e a fraca interação com o H limita a formação de intermediários prejudicando assim a evolução para a molécula de  $H_2$ .

### 3.2.5 Dopagem com Metais de Transição

Como discutido anteriormente, a introdução de átomos metálicos em nanoestruturas de carbono permite modificar suas propriedades eletrônicas e consequentemente ajustar as propriedades catalíticas. Mais ainda, os single-atom catalysts (SACs) permitem maximizar a utilização atômica desses elementos desenvolvendo materiais com eficiência competitiva e baixo custo em relação aos catalisadores baseados em metais nobres.

Nesta etapa, serão investigadas as propriedades catalíticas de dezesseis metais de transição ancorados sobre o GPY sendo eles: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn,

Zr, Nb, Mo, Pd, W e Pt. A justificativa para tal escolha inclui os elementos comumente utilizados em estudos teóricos de SACs baseados em carbono (elementos do primeiro período do bloco d: Sc a Zn), elementos reconhecidos como estado da arte para catálise (Pd e Pt) bem como elementos menos comuns cujo estudo ainda não foi reportado na literatura, como é o caso dos metais Zr, Nb, W e Mo. A seguir, investigamos inicialmente a possibilidade de adsorção dos metais nos diferentes anéis do GPY. A estabilidade deste processo será discutida em termos da energia de adsorção do metal. A seguir, estudaremos os resultados para a atividade catalítica do GPY@M em termos da variação de energia livre de Gibbs para a adsorção do H ( $\Delta G_{H^*}$ ), verificando quais desses elementos são possíveis candidatos para uma análise mais pormenorizada. Uma vez que a catálise está relacionada com a termodinâmica de adsorção, isto é, há interesse apenas pelas energias, correções eletrônicas para os orbitais d dos metais, feitas por meio de métodos como o DFT+U que introduzem um custo computacional considerável, são desconsideradas uma vez que trabalhos anteriores demonstram que tais correções resultam em pequenas variações em  $\Delta G$  (QIN et al., 2021; GUO; JI; CUI, 2022).

### 3.2.6 Estabilidade

A Figura 27a mostra os possíveis sítios para a adsorção de átomos metálicos em uma supercélula 2x2 do GPY. Há sítios localizados sobre os anéis hexagonais da rede (rotulados como 1), sítios sobre os anéis tetragonais (2) e sítios sobre o anel dodecagonal (3). Para avaliar a estabilidade dos átomos metálicos selecionados, utilizamos a energia de ligação do metal definida como:

$$E_b(X) = E_{GPY@M}(X) - (E_{GPY} + E_M) \quad (3.5)$$

onde  $E_{GPY@M}(X)$  representa a energia do complexo GPY com o átomo metálico adsorvido no sítio X (1, 2, ou 3),  $E_{GPY}$  a energia da supercélula 2x2 do GPY pristino e  $E_M$  a energia do átomo do elemento metálico isolado, calculado como a energia total de um átomo em uma caixa cúbica de 20Å de lado. Segundo este parâmetro, quanto mais negativa for a energia de ligação, mais favorável a adsorção do metal. Os resultados para as energias de adsorção nos diferentes sítios são mostrados na Tabela 6 e na Figura 27.b.

Analisando inicialmente os anéis dodecagonais (3), cujas geometrias otimizadas para alguns metais adsorvidos é mostrada na Figura 39 a adsorção de átomos metálicos se mostra desfavorável: após a otimização estrutural, a maioria dos metais tendem a passar direto pelo anel com Pd, Pt, Mo, W, V e Zr sendo os únicos metais que adsorvem na estrutura. Contudo, os átomos de cada elemento apresentam comportamentos distintos: Zr e V se movem para o anel hexagonal porém do lado de baixo da folha de GPY. O mesmo acontece para Pd e Pt. A semelhança na configuração final para a adsorção no sítio (3) com a do sítio (1) se reflete na energia de ligação que é igual para o Pd e Pt e bem próxima

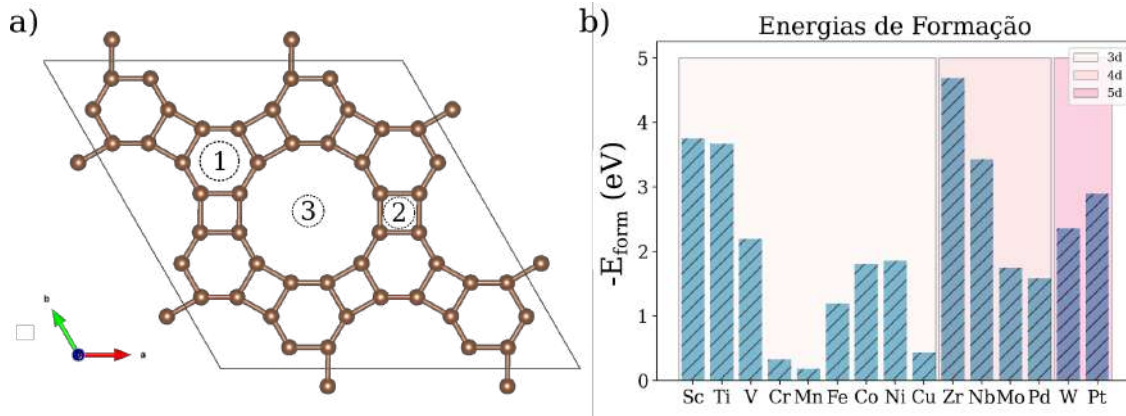


Figura 27 – a) Diferentes sítios disponíveis para adsorção de átomos metálicos na supercélula do GPY. b) Negativo das energias de formação ( $-E_{form}$ ) relativas aos metais selecionados para adsorção no sítio hexagonal (1).

para o Zr. O V é o único caso onde  $E_b(3) > E_b(1)$ . Mo e W são os únicos elementos em que o átomo metálico permanece no anel dodecagonal, a custo de quebrar a ligação entre dois átomos de carbono do anel tetragonal. Isso resulta em energias de ligação para o sítio (3) ( $E_b(3)$ ) menores em relação à do anel hexagonal  $E_b(1)$ . Tais resultados podem ser entendidos levando em conta a função de localização eletrônica (ELF) calculada por Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2023) mostrando que não há localização de elétrons na região central do anel dodecagonal e portanto a interação com átomos seria prejudicada. Mais ainda, o maior diâmetro desse anel é de aproximadamente 5,50 Å, quase o dobro do elemento com maior raio de vdW (Zr) o que ajuda a explicar a ausência de interação com os metais estudados. Neste sentido, os resultados indicam que os sítios localizados sobre os anéis dodecagonais (3) são desfavoráveis para a adsorção de átomos metálicos e portanto serão desconsiderados. Para os sítios localizados sobre os anéis tetragonais (2), a otimização estrutural mostra que o átomo metálico migra para o anel hexagonal adjacente, indicando também que estes sítios são desfavoráveis para adsorção. Tais resultados estão de acordo com estudos anteriores mostrando que os sítios (1) são os mais favoráveis para adsorção átomos metálicos (BOEZAR; REISI-VANANI; DEHKHODAEI, 2021). Portanto, para os cálculos de adsorção de H, serão considerados apenas os sítios sobre os anéis hexagonais (1).

Em relação aos resultados obtidos para a adsorção dos átomos metálicos no sítio (1), os resultados mostram que a energia de ligação é negativa para todos os metais selecionados, indicando que o sistema é mais energeticamente favorável em relação às partes separadas. Tais resultados são mostrados na Figura 27b, onde os elementos foram convenientemente organizados em ordem crescente de número atômico. Os elementos com as menores energias de ligação são (em ordem crescente) o Zr (-4,69 eV), Sc (-3,75 eV), Ti (-3,67 eV), Nb (-3,42 eV) e Pt (-2,89 eV). Por outro lado, Cr, Mn e Cu são os metais com as energias de ligação mais próximas de zero com  $E_b$  de -0,33, -0,17 e -0,43 eV, respectivamente. Os elementos

restantes possuem energias de ligação intermediárias entre -1.0 e -3.0 eV.

Na Figura 27b, há três blocos principais que separam elementos cuja camada de valência são 3d, 4d e 5d. Olhando isoladamente para cada uma delas, observam-se tendências em relação à energia de formação ( $E_{form}$ ) e o número atômico (Z). Para os elementos do bloco 3d Sc, Ti e V, observa-se alta  $E_{form}$  que diminui com o aumento de Z. Esse resultado pode estar relacionado com a baixa ocupação parcial do subnível 3d nesses elementos ( $< 3d^5$ ). Mais ainda, nessa família ocorre uma diminuição do raio de van der Waals ( $r_{vdW}$ ) no sentido do Sc para o Cu (conforme mostrado na Tabela 6). A diminuição de  $E_{form}$  com o aumento de Z pode ser entendida em termos da ocupação dos subníveis do orbital d. Para Sc, Ti e V o orbital 3d tem ocupação menor que, ou seja, todos os subníveis ( $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$  e  $3d_{z^2}$ ) estão parcialmente preenchidos. Conforme Z aumenta, a quantidade de subníveis desocupados diminui, acarretando na diminuição de  $E_{form}$ . Cr e Mn são casos interessantes onde os subníveis do orbital d estão todos parcialmente preenchidos com um elétron ( $3d^5$ ), neste caso é compreensível que  $E_{form}$  seja menor. Mais ainda, Cr possui um elétron no orbital 4s, enquanto Mn possui este orbital completamente preenchido. Neste caso, o subnível parcialmente preenchido na camada 4s aumenta a energia de interação deve ter energia elevada, diminuindo  $E_{form}$ . Ainda na família 3d os elementos Fe, Co e Ni possuem o orbital d parcialmente preenchidos (todos os subníveis d têm 1 elétron). Nesse caso, observa-se a tendência oposta, onde  $E_{form}$  aumenta com Z. Já o Cu possui baixa  $E_{form}$ , de forma similar ao Cr e Mn. Em particular o Cu possui o nível 3d completamente preenchido, sendo que o nível 4s possui um elétron desemparelhado. Os elementos do bloco 4d possuem comportamento similar à primeira metade do bloco 3d, onde  $E_{form}$  diminui com Z. Contudo, observa-se que as interações são mais fortes em relação aos elementos do bloco 3d em virtude dos raios de van der Waals maiores, conforme mostrado na Tabela 6. Para W e Pt (bloco 5d),  $E_{form}$  aumenta com Z, de forma similar a segunda metade do bloco 3d, em que os níveis d estão parcialmente preenchidos. Novamente, as interações são mais fortes em relação aos elementos do primeiro período em virtude dos raios de van der Waals maiores. Em particular, o Zn é um caso particular onde a interação com o GPY não foi observada. Neste caso, a camada de valência completamente preenchida ( $3d^{10} 4s^2$ ) do elemento explica a ausência de interação com a matriz de carbono.

### 3.2.7 Atividade Catalítica

Investigamos agora as propriedades catalíticas do GPY@M para todos os átomos metálicos adsorvidos no sítio (1). Aqui, a proposta é considerar o átomo metálico como sítio ativo para adsorção de H. As configurações geométricas otimizadas para a adsorção do H em todos os metais estudados é mostrada na Figura 40 do Apêndice 1. Em relação à atividade catalítica, os resultados são apresentados em termos do sobrepotencial teórico

Tabela 6 – Energias de ligação para os átomos dos elementos metálicos selecionados adsorvidos sobre o anel hexagonal e dodecagonal do GPY. Variação de energia livre para o H adsorvido sobre o anel hexagonal e correspondente distância entre o sítio metálico e o H.

Metal	$E_b(1)$ (eV)	$E_b(3)$ (eV)	$E_{ads}(H)$ (eV)	$\Delta G_{H^*}$ (eV)	$d_{M-H}$ (Å)	$r_{vdW}$ (Å)
Sc	-3,75	-	-0,23	+0,01	1,85	2,15
Ti	-3,67	-	-0,41	-0,17	1,75	2,11
V	-2,19	-2,21	-0,81	-0,57	1,68	2,07
Cr	-0,33	-	-0,74	-0,50	1,65	2,06
Mn	-0,17	-	-1,34	-1,10	1,63	2,05
Fe	-1,19	-	-0,97	-0,73	1,59	2,04
Co	-1,80	-	-0,31	-0,07	1,50	2,00
Ni	-1,85	-	-0,28	-0,04	1,50	1,97
Cu	-0,43	-	-1,20	-0,96	1,50	1,96
Zr	-4,69	-4,69	-0,33	-0,09	1,91	2,23
Nb	-3,42	-	-1,08	-0,84	1,81	2,18
Mo	-1,73	+0,27	-0,35	-0,11	1,79	2,17
Pd	-1,58	-1,58	0,45	+0,69	1,60	2,10
W	-2,35	-0,75	-1,29	-1,05	1,77	2,18
Pt	-2,89	-2,89	-0,12	+0,12	1,59	2,13

( $\eta$ ), calculado de acordo com a equação (GUO; JI; CUI, 2022):

$$\eta = -\frac{|\Delta G_{H^*}|}{e} \quad (3.6)$$

o gráfico desses valores em função do  $\Delta G_{H^*}$ , obtém-se o *volcano plot* mostrado na Figura 28.a. A faixa  $-0.2 < \Delta G_{H^*} < 0.2$  eV destaca a região considerada como ótimo para a catálise das HERs (LIU et al., 2023). É possível observar que os metais de transição W, Cu, Nb, V e Cr apresentam  $\Delta G_{H^*} < -0.3$  eV, indicando a forte adsorção do H nessas estruturas que potencialmente irá prejudicar a evolução para  $H_2$ . O Pd apresenta um  $\Delta G_{H^*}$  positivo de +0,69 eV, sendo comparável com a estrutura pristina em termos da capacidade para adsorver e formar intermediários. Pt, Sc, Ni, Co, Zr, Mo e Ti apresentam  $\Delta G_{H^*}$  adequado com valores de +0,12, +0,01, -0,04, -0,07, -0,09, -0,11 e -0,17 eV, respectivamente. O diagrama de energia livre para os metais dentro da faixa de valores ótimos é apresentado na Figura 28.b. Tais resultados são apresentados na Tabela 6, junto com as distâncias entre o átomo metálico e o H adsorvido ( $d_{M-H}$ ) e os respectivos raios de van der Waals dos metais, obtidos da biblioteca Mendeleev. É possível observar uma clara tendência de diminuição em  $d_{M-H}$  conforme o raio de van der Waals ( $r_{vdW}$ ) diminui para os elementos 3d, 4d e 5d. Esse resultado é similar ao encontrado para distâncias calculadas entre grupos funcionais de O, OOH, OH e metais de transição dopados no grafino (GY) (GUO; JI; CUI, 2022). Apesar disso, não há uma tendência clara em relação às distâncias obtidas e o  $\Delta G_{H^*}$ .



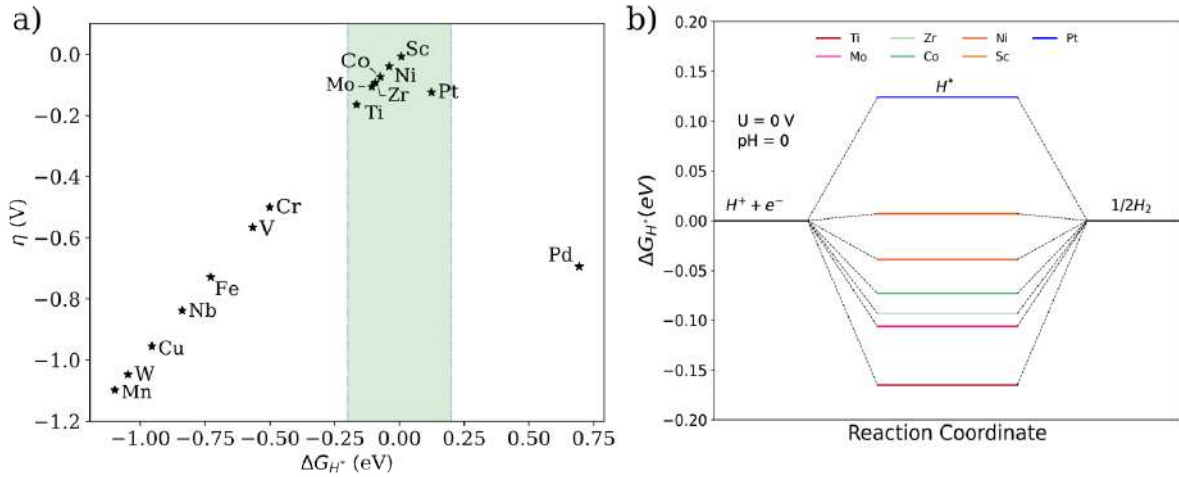


Figura 28 – a) *Volcano plot* mostrando o sobrepotencial teórico ( $\eta$ ) em função do  $\Delta G_H$  para os metais selecionados. A região destacada entre  $-0,2 < \Delta G_H < +0,2$  eV representa a faixa ótima para catalise da HER. b) Diagrama de energia livre para os 7 metais sobre a região de  $\Delta G_H$  ótima.

Para entender os efeitos por trás da melhora na atividade dos metais na faixa ótima (Sc, Ti, Zr, Mo, Pt, Co e Ni), uma investigação mais detalhada foi conduzida. Nesta etapa, o objetivo é investigar as propriedades eletrônicas na busca por possíveis relações com a atividade catalítica. Para este estudo, pseudopotenciais PAW foram utilizados incluindo interações de vdW por meio do funcional DFT-D3 (GRIMME, 2006). Além dos cálculos de  $\Delta G_H$ , a transferência de carga para o H adsorvido foi investigada utilizando análise de cargas de Bader ( $Q_{bader}$ ) (TANG; SANVILLE; HENKELMAN, 2009b; YU; TRINKLE, 2011). Os resultados obtidos para os pseudopotenciais PAW com os funcionais PBE e DFT-D3, bem como as distâncias entre os átomos metálicos e o H são apresentados na Tabela 7. As configurações geométricas otimizadas para os metais investigados com o funcional DFT-D3 são mostradas na Figura 41.

Tabela 7 – Variação de energia livre para o H adsorvido nos sítios metálicos selecionados comparando os resultados para pseudopotenciais PAW-SSSP, PAW-PBE, PAW-D3 e respectivas cargas de Bader no átomo de H (com base no cálculo com PAW-D3).

Metal	$\Delta G_{H^*}^{PAW-PBE}$ (eV)	$\Delta G_{H^*}^{PAW-D3}$ (eV)	$Q_{Bader}$ ( e )	$d_{M-H}$ (Å)
Sc	-0,07	-0,04	-0,64	1,85
Ti	-0,34	-0,33	-0,54	1,76
Co	-0,45	-0,45	-0,33	1,54
Ni	-0,08	-0,07	-0,26	1,50
Zr	-0,26	-0,23	-0,60	1,79
Mo	-0,33	-0,35	-0,44	1,91
Pt	+0,09	+0,21	-0,06	1,59

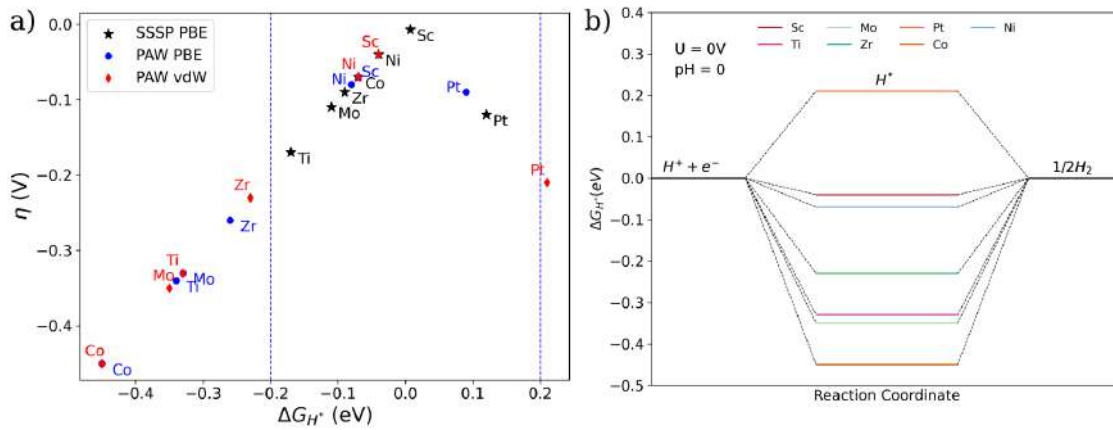


Figura 29 – a) *Volcano plot* para Sc, Ti, Mo, Zr, Pt, Co e Ni utilizando Pseudopotenciais da SSSP com PBE (preto), PAW-PBE (azul) e PAW-DFT-D3 (vermelho). b) Diagrama de energia livre para os metais na faixa ótima utilizando PAW-DFT-D3.

Como esperado, ao mudar o tipo de pseudopotencial os valores obtidos para  $\Delta G_{H^*}$  em si se alteram significativamente. Para os pseudopotenciais obtidos da SSSP-EFF, os metais se classificam (em ordem crescente de  $|\Delta G_{H^*}|$ ): Sc < Ni < Co < Zr < Mo < Pt < Ti. Já para os pseudopotenciais PAW com funcional PBE, a classificação fica: Sc < Ni < Pt < Zr < Mo < Ti < Co. Destaca-se o Co e o Mo que têm a maior variação de  $\Delta G_{H^*}$  ao modificar o pseudopotencial. No geral, é possível constatar que a mudança no pseudopotencial utilizado resulta na diminuição do  $\Delta G_{H^*}$  para todos os metais considerados, ou seja, tais valores ficam mais negativos. Os motivos por trás dessas variações podem estar relacionados valores utilizados para corte de energia cinética das funções de onda, e instabilidades numéricas no caso dos pseudopotenciais SSSP, uma vez que esta biblioteca reúne classes de pseudopotenciais distintas (ultra-soft, PAW etc).

Por outro lado, comparando dois funcionais (PBE vs. DFT-D3 com pseudopotencial PAW), vê-se que a inclusão de interações de longo alcance causa pequenas variações para os valores de  $\Delta G_{H^*}$ , indicando que forças de longo alcance têm pouca contribuição para a interação entre o metal e o adsorbato. Contudo, a Pt é uma exceção: a inclusão de interações de longo alcance praticamente dobra o valor de  $\Delta G_{H^*}$  o que mostra que a inclusão de forças de vdW capturam a fraca interação com o adsorbato. Mesmo assim, verifica-se que a inclusão de interações de longo alcance quase não altera as tendências termodinâmicas. Vê-se que no geral, independente do tipo de funcional utilizado as tendências para os pseudopotenciais PAW são praticamente as mesmas: Sc e Ni apresentam excelentes valores de  $\Delta G_{H^*}$  com  $|\Delta G_{H^*}| < 0,10$  eV. No caso da Pt, a inclusão de interações de longo alcance tendem a corrigir a energia de adsorção posicionando este elemento no limite da faixa considerada ótima para catálise da HER com  $\Delta G_{H^*} = +0,21$  eV. O caso mais interessante é o do Co, cujo valor do  $\Delta G_{H^*}$  varia significativamente, o colocando em



último na classificação geral dos metais selecionados. A Figura 29.a resume as alterações encontradas ao modificar o tipo de pseudopotencial e funcional utilizado, mostrando o *Volcano plot* para Sc, Ti, Mo, Zr, Pt, Co e Ni utilizando os pseudopotenciais SSSP com PBE, PAW-PBE e PAW-DFT-D3 bem como o diagrama de energia livre para esses elementos utilizando o funcional DFT-D3 (Figura 29.b). Analisando  $Q_{Bader}$ , é possível ver que  $Q_{Bader}$  e  $d_{M-H}$  diminuem em função do aumento no número atômico para os elementos na mesma família da tabela periódica, tendência observada para os quatro elementos 3d (Sc, Ti, Co e Ni) e 4d (Zr e Mo). Em particular, a diminuição em  $d_{M-H}$  está de acordo com os resultados obtidos com os pseudopotenciais SSSP. Os parâmetros  $Q_{Bader}$  e  $\Delta G_{H^*}$  parecem se relacionar para Sc, Zr, Ti, Mo e Co de forma que a diminuição de  $Q_{Bader}$  (o que implica em uma maior transferência de carga) resulta no aumento de  $\Delta G_{H^*}$  em direção à zero. Contudo, Ni e Pt não seguem essa tendência. No caso do Ni, mesmo com baixa transferência de carga em relação aos metais supracitados, o elemento ainda exibe performance excelente ( $\Delta G_{H^*} = -0,07$  eV). Já no caso da Pt, praticamente não se observa transferência de carga ( $Q_{Bader} = -0,06$  |e|). A baixa interação do H com o sítio metálico se reflete no  $\Delta G_{H^*}$  positivo (+0,21 eV).

### 3.2.8 Propriedades eletrônicas

Nesta seção, analisamos as propriedades eletrônicas do GPY@M antes e após a adsorção do H para buscar insights sobre os efeitos por trás das mudanças na atividade catalítica da nanoestrutura. A estrutura de bandas eletrônicas e densidade de estados projetada (pDOS) sobre os orbitais p do carbono, d e s (quando aplicável) do metal obtida com pseudopotencial PAW e funcional DFT-D3 é mostrada na Figura 30. Do ponto de vista eletrônico, Sc, Ni e Co apresentam uma densidade de estados não-nula em  $E_F$ , mostrando a mudança de um semiconductor de gap estreito (GPY pristino) para um comportamento metálico. Por outro lado, Ti, Zr e Pt apresentam comportamento semiconductor. Mo é um caso interessante com a emergência de uma banda sobre a energia de Fermi. A pDOS simétrica para Sc, Ti, Mo, Zr, Pt e Ni indicam a ausência de um momento magnético resultante na estrutura, fato corroborado pelo momento magnético final nulo para as nanoestruturas dopadas com esses elementos, conforme mostrado na Tabela ??.

Para o Sc, os estados do metal estão presentes de forma mais expressiva acima de  $E_F$ . O topo da banda de valência é composto por estados *p* do carbono e *d* do metal que se sobrepõem, indicando a hibridização destes orbitais. A simetria dos estados com spin up e down sugere a ausência de um momento magnético resultante. Já no caso do Ti, observa-se um bandgap indireto com o VBM localizado entre os pontos *M* e *K* e o CBM localizado sobre o ponto K da zona da Brillouin, cujo valor é estimado em 0,30. Observa-se também uma banda flat localizada 0,3 eV acima de  $E_F$ . Ao analisar a pDOS, verifica-se que esta banda tem contribuição majoritária do Ti. Para o Mo, surge uma banda flat sobre  $E_F$ ,

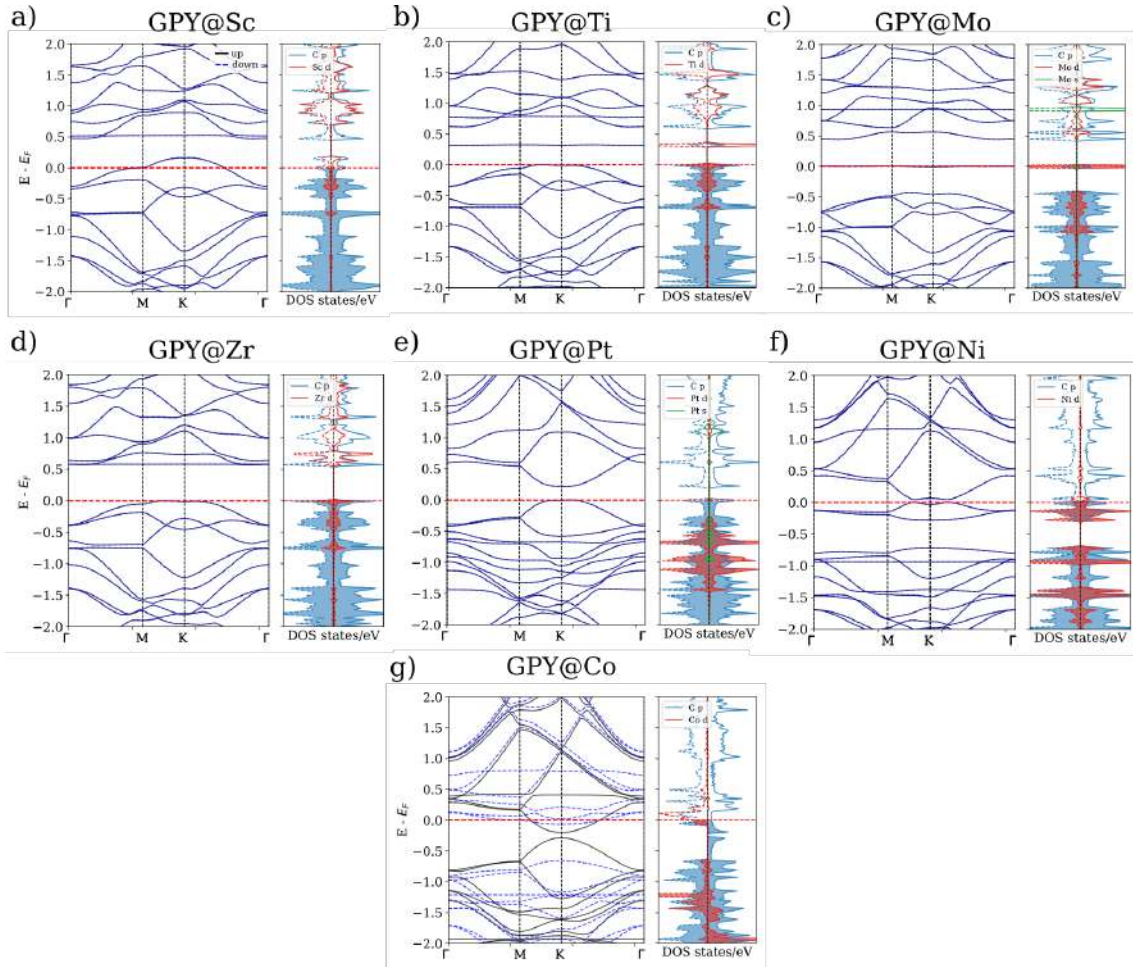


Figura 30 – Estrutura de bandas eletrônicas e densidade de estados projetada nos p do carbono, s (para o Mo e Pt) e orbitais d dos metais para as estruturas dopadas com a) Sc, b) Ti, c) Mo, d) Zr, e) Pt, f) Ni e g) Co. As linhas pretas sólidas representam bandas projetadas sobre estados de spin up, enquanto as linhas tracejadas em azul são bandas projetadas em spin down. Para as densidades de estados, as linhas tracejadas representam estados com spin down.

totalmente atribuída aos estados  $d$  do metal. Além disso, observa-se outra banda cerca de 1,0 eV acima de  $E_F$  associada aos estados  $s$  do Mo. Para o Zr, também se observa um bandgap indireto, novamente com o VBM entre os pontos  $M$  e  $K$ . Para esse elemento, uma banda flat surge 0,60 eV acima de  $E_F$ , contudo a pDOS mostra contribuição majoritária dos estados  $p$  do carbono. Para a Pt se observa um bandgap direto e mais estreito (cerca de 0,25 eV), com o VBM e CBM localizados sobre o ponto  $K$ . O topo da banda de valência tem maior contribuição dos estados  $p$  do carbono, enquanto estados  $d$  e  $s$  do metal se localizam majoritariamente cerca de 0,6 eV abaixo de  $E_F$ . O Ni é um caso distinto onde se observa um comportamento metálico com a emergência de um padrão que se assemelha a um "chapéu mexicano" nas proximidades do ponto  $K$ . Estados  $d$  do metal estão bem distribuídos abaixo de  $E_F$ , com pouca contribuição de estados  $p$  do carbono no topo da banda de valência. Em particular, o GPY@Co exibe assimetria entre estados com spin

*up* e *down*, evidenciando a existência de um momento magnético resultante ( $\mu = 1\mu_B$ ). Analisando cuidadosamente a pDOS para o Co, verifica-se a assimetria dos estados p do carbono, que dominam a vizinhança da energia de Fermi. Já os estados com spin down do orbital d do Co possuem uma pequena contribuição logo abaixo de  $E_F$ .

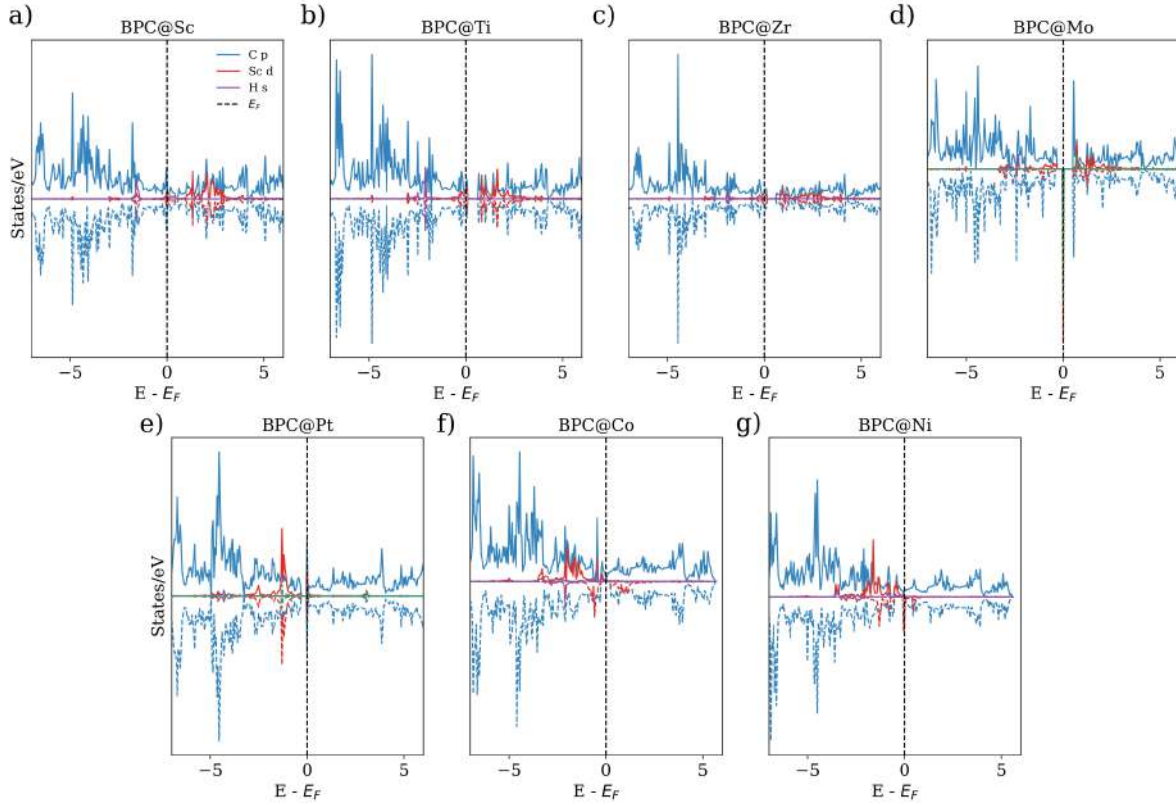


Figura 31 – Densidade de estados projetada sobre os estados p do carbono, d e s do metal (quando aplicável) e s do hidrogênio para a) Sc, b) Ti, c) Zr, d) Mo, e) Pt, f) Co e g) Ni.

Para investigar as variações nas propriedades eletrônicas e suas relação com as mudanças na atividade catalítica, investigamos a densidade de estados projetada sobre os estados d e s do metal (quando aplicável), e sobre os estados 1s do H (Figura 31). A interação do H com o sítio metálico resulta na hibridização dos orbitais, observada pela sobreposição parcial dos picos dos orbitais *s* (quando aplicável) e *d* dos metais com o orbital *s* do hidrogênio. A correspondências nas energias dos estados relativos ao metal a ao H é um indicativo da formação de novos orbitais moleculares. Para estudar a formação de orbitais ligantes e anti-ligantes, calculamos as populações do orbital cristalino de Hamilton (COHP) foram conduzidas utilizando o software LOBSTER (MAINTZ et al., 2016). Tal análise fornece uma medida da intensidade de ligação entre dois átomos. Para entender a formação de orbitais moleculares e quais as contribuições para a sua formação a pDOS para o GPY@M pós adsorção do H e a COHP são mostradas na Figura 32. As energias são transladadas de forma que a energia de Fermi coincida com zero. Os estados ligantes e

anti-ligantes são representados pelos valores negativos e positivos no eixo vertical. As curvas sólidas e tracejadas representam as populações para spin up e down, respectivamente.

Os resultados mostram que o Sc, Ti, Zr e Pt apresentam simetria completa para as curvas representando as populações dos estados com spin up e down. A interação do H com o sítio metálico resulta na hibridização dos orbitais, observada pela sobreposição parcial dos picos dos orbitais  $s$  (quando aplicável) e  $d$  dos metais com o orbital  $s$  do hidrogênio. A correspondências nas energias dos estados relativos ao metal a ao H corresponde com os picos dos estados ligantes em  $-2$  eV para o Sc, Ti e Zr. Já no caso da Pt, apesar da formação de um estado ligante em  $-4$  eV, observa-se também um estado ligante sobre  $E_F$ . Tal resultado indica que a interação do H com o metal deve ser fraca, corroborando os resultados da transferência de carga praticamente nula o que explica o  $\Delta G_{H^*}$  positivo. Por outro lado, Mo, Co e Ni apresentam assimetria nas populações de spin up e down. Nessas estruturas, os momentos magnéticos finais para os átomos metálicos são 0,12, 1.09 e 0,44  $\mu_B$ , respectivamente. A assimetria nesses elementos pode estar correlacionada com a presença de elétrons desemparelhados nos orbitais  $d$  após a adsorção de H, produzindo o momento magnético resultante. Em particular, no caso do Mo a adsorção do H resulta na quebra de simetria dos estados up e down, resultando em um pico intenso sobre  $E_F$ , resultado da hibridização dos orbitais  $s$  e  $d$  do Mo com o orbital  $s$  do H. Ni e Co apresentam comportamentos similares, ambos com dois picos relacionados a estados ligantes com spin up entre  $-4$  e  $-2$  eV e com spin down entre  $-3$  e  $-2$  eV ambos resultantes da hibridização de orbitais  $d$  do metal com o orbital  $s$  do H. Interessantemente, os picos associados a spin up são menores em relação aos de spin down no Co, enquanto que no Ni tais picos são próximos.

A população de Hamilton do orbital cristalino integrada (ICOHP) fornece um valor numérico para quantificar a intensidade de ligação entre dois átomos. Quanto mais negativo ICOHP, mais intensa é a interação (ZHAO et al., 2023). Os valores de ICOHP para o Sc, Ti, Zr, Mo, Pt, Co e Ni são -1,57 (-1,57), -1,69 (-1,69), -1,73 (-1,73), -1,88 (-1,81), -2,12 (-2,12), -1,40 (-1,39) e -1,41 (-1,39) para as populações de spin up (down). Para os elementos mais a esquerda da tabela periódica (Sc, Ti, Zr e Mo) e no mesmo período, a diminuição da ICOHP resulta no aumento da interação metal hidrogênio, diminuindo o  $\Delta G_{H^*}$ : no caso do Sc e Ti (adjacentes na tabela periódica), a ICOHP muda de -1,57 para -1,69 e os respectivos valores para  $\Delta G_{H^*}$  são -0,04 e -0,33 eV. O mesmo ocorre para Zr e Mo (mesmo período) onde as ICOHP são -1,73 e -1,88 com  $\Delta G_{H^*}$  de -0,23 e -0,35 eV, respectivamente. No entanto, Pt, Co e Ni parecem fugir dessa tendência: apesar de possuir a menor ICOHP (-2,12) a Pt tem o maior  $\Delta G_{H^*}$  (+0,21 eV). Co e Ni são casos interessantes onde os metais possuem praticamente as mesmas ICOHP (-1,40 (-1,39) para Co e -1,41 (-1,39) para Ni) mas valores de  $\Delta G_{H^*}$  completamente diferentes (-0,45 e -0,07 eV, respectivamente). Mais ainda, as semelhanças para os dois metais tornam a diferença na performance catalítica mais curiosa: os raios atômicos são semelhantes ( $\approx 1,35$  Å) bem

como as distâncias de ligação com o H (1,54 Å). Contudo, no caso do Ni há a formação de estados não-ligantes em  $-0.5$  eV, resultantes da hibridização dos orbitais  $p$  do carbono e  $s$  do hidrogênio, que resulta em uma ICOHP de  $-0,00125$  ( $-0,01568$ ) como mostrado na Figura 32. Tal interação indica o enfraquecimento das ligações com o metal, modulando o  $\Delta G_{H^*}$  para próximo de zero.



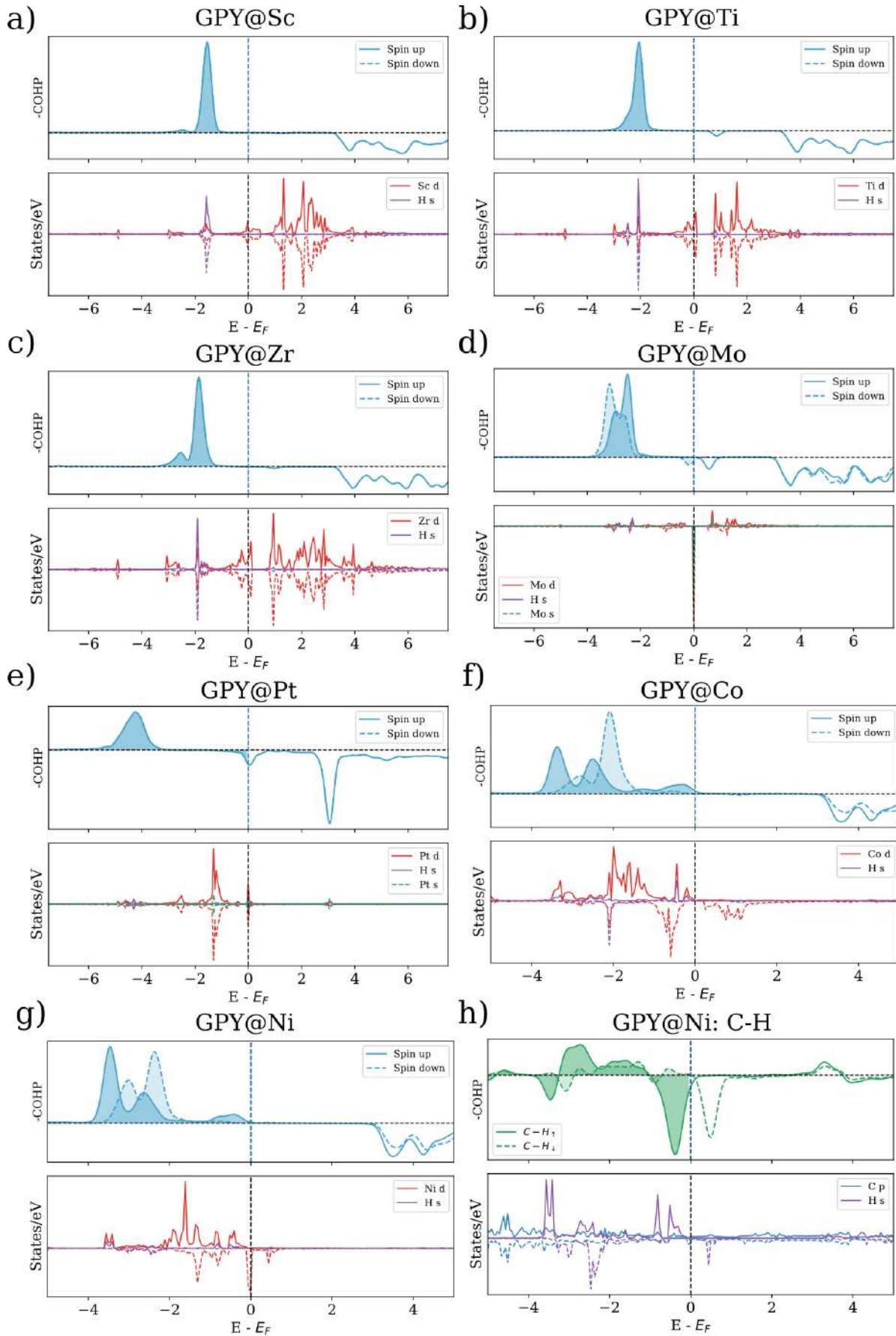


Figura 32 – COHP entre os metal e o H e pDOS projetada sobre os orbitais d do metal e s do hidrogênio para a) Sc, b) Ti, c) Zr, d) Mo, e) Pt, f) Co e g) Ni. h) COHP para o H e C e pDOS projetada sobre os estados p do carbono e s do hidrogênio no BPC@Sc+H.

### 3.2.9 Explorando a Atividade Catalítica do Sulfeto de Bismuto III para HER Alcalina

Como já mencionado anteriormente, é um fato bem conhecido que a performance das HERs em eletrólitos ácidos é cerca de duas a três vezes maior quando comparado com eletrólitos alcalinos (LAO et al., 2022). Embora essa diferença de performance seja comumente atribuída à barreira energética adicional envolvida na etapa de dissociação de molécula de  $H_2O$  (Equação 1.2), ainda existem outros debates ativos sobre a influência do pH na atividade catalítica das HERs (WANG et al., 2020). Nesse sentido, a elucidação dos mecanismos de reação, os efeitos da interação dos intermediários ( $H^*$ ,  $H_2O$  e  $OH$ ) e do eletrólito com a superfície do catalisador ainda caracterizam um enorme desafio para decifrar a relação entre o pH e a atividade catalítica. Devido a esses motivos, atualmente o desenvolvimento de eletrocatalisadores para HER alcalina se baseia em uma abordagem de tentativa e erro (WANG et al., 2020; LAO et al., 2022). Do ponto de vista econômico e prático, o desenvolvimento de AECs é atrativo possuem alta maturidade comercial. Outro ponto importante esta relacionado com a vida útil das AECs que é consideravelmente maior em relação aos dispositivos PEM. Em um levantamento feito por David e colaboradores (DAVID; OCAMPO-MARTÍNEZ; SÁNCHEZ-PEÑA, 2019) a maior desvantagem dos PEM em relação as AECs está relacionada com o tempo de vida dos dispositivos: enquanto PEM possuem cerca de 10 – 20 anos, AECs podem operar por em média 20 – 30 anos. A alta degradação dos componentes dos PEM em conjunto com os custos elevados dos catalisadores de referência tornam o desenvolvimento de AECs atrativo, embora a performance seja reconhecidamente menor. Outro aspecto vantajoso no desenvolvimento de AECs está relacionado com a maior flexibilidade de materiais que podem ser empregados como catalisadores (MAHMOOD et al., 2018; LAO et al., 2022).

De uma perspectiva teórico-computacional, a investigação da atividade catalítica de materiais em meio alcalino é consideravelmente mais complexa. Em meio ácido as espécies  $H^+$  são produzidas a partir do  $H_3O^+$  em solução. A presença direta dessas espécies em solução promovem a formação de intermediários adsorvidos, facilitando a etapa de Volmer. Em meio alcalino, os prótons são produzidos exclusivamente pela dissociação de moléculas de água. Portanto, a energia adicional para tal dissociação resulta na redução de performance (WANG et al., 2020). Tais aspectos do processo eletroquímico são incorporados nos modelos computacionais da seguinte forma: em meio ácido, a atividade pode ser univocamente descrita pela termodinâmica do processo de adsorção do  $H^+$ , calculando a variação de energia livre para a etapa de Volmer ( $\Delta G_{H^*}$ ). Por outro lado, em meio alcalino a descrição da atividade catalítica deve levar em conta a barreira energética para a dissociação da água. Além disso, após a dissociação os íons  $OH^-$  produzidos competem com  $H^+$  por sítios ativos. Portanto, também é importante estudar a interação desses intermediários com a superfície do material para determinar a seletividade em

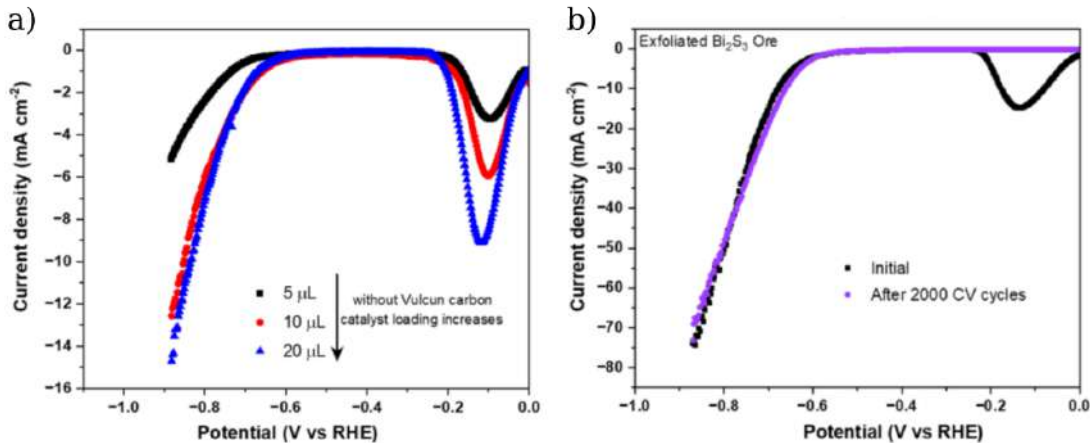


Figura 33 – Dados experimentais de caracterização eletroquímica para o  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  2D mostrando: a) curvas CV para diferentes quantidade do catalisador em meio alcalino. b) LSV antes e apos de 2000 ciclos de CV

relação a evolução do hidrogênio ou a formação de radicais com grupos  $\text{OH}$ . A elucidação dos mecanismos da HER em meio alcalino ainda é um tópico de discussão bem relevante na literatura. Embora o modelo CHE implemente correções para pH e potenciais na forma de contribuições energéticas lineares para a variação de energia livre, é importante ressaltar que existe uma limitação inerente à DFT dado que todo o modelo considera o equilíbrio de cargas (MAO; WANG; LI, 2024). Nesse sentido, existem propostas mais refinadas para o estudo dos efeitos de pH em processos catalíticos (ABIDI et al., 2021). Dadas as considerações acima, abordaremos os efeitos do pH e potencial por meio das correções lineares do modelo CHE como uma primeira abordagem para estudar os efeitos dessas variáveis na atividade catalítica.

Na busca por novos catalisadores, a utilização de materiais abundantes é fundamental para garantir a escalabilidade na produção de  $\text{H}_2$ . Minerais abundantes na natureza oferecem uma alternativa em diversas aplicações ambientais e tecnológicas (MAHAPATRA et al., 2023b; MAHAPATRA et al., 2023a). O desenvolvimento de metodologias que permitem obter nanoestruturas a partir de materiais minerais proporciona uma ferramenta para explorar uma grande variedade de novos materiais e suas propriedades bem como aplicações, em particular na catálise. O Sulfeto de Bismuto III ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) é um mineral encontrado na natureza na forma do minério *Bismuthnita*. A exfoliação do  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  em nanoestruturas 2D utilizando a técnica de fase líquida produz nanoestruturas com boa atividade catalítica em meio alcalino (solução 1M de KOH, correspondendo a um pH de 14). Resultados experimentais (gentilmente cedido por colaboradores) mostram que a nanoestrutura exibe um sobrepotencial  $\eta_{10}$  de 800 mV (Figura 33a) com excelente estabilidade, indicada pela mínima degradação após 2000 ciclos de CV (Figura 33b). Contudo, a razão por trás da atividade catalítica em meio alcalino permanecem elusivas.



Nesta seção, utilizamos as metodologias apresentadas para investigar os efeitos do pH e potencial na atividade catalítica do  $Bi_2S_3$ , bem como as interações deste material com os intermediários de reação em meio alcalino. O restante dessa seção está organizada da seguinte forma: primeiro, discutiremos os resultados da otimização estrutural do  $Bi_2S_3$  e sua estrutura 2D. Em seguida, o modelo CHE será empregado pra investigar a atividade da superfície (001) de  $Bi_2S_3$  em meio ácido e também os efeitos do pH e do potencial (U) no  $\Delta G_{H^*}$ . Como discutido anteriormente, a ausência de um descritor teórico unívoco para a atividade catalítica em meio alcalino dificulta a investigação computacional. Por outro lado, como uma abordagem inicial pode-se investigar os diferentes processos que acontecem durante a reação. Por exemplo, Maslovara e colaboradores utilizaram a energia de adsorção de moléculas de água ( $E_{ads}(H_2O)$ ) em conjunto com a energia de adsorção de intermediários  $H$  ( $E_{ads}(H^*)$ ) como descritor de atividade para ligas ternárias de Co, Cu e Mo determinando os sítios mais prováveis para a dissociação de água e revelando que tais descritores são afetados pela proporção de moléculas (de  $H_2O$  e  $H$ ) adsorvidas na superfície (MASLOVARA et al., 2019). Kou e colaboradores utilizaram diagramas de Pourbaix para determinar as fases mais estáveis do sulfeto de Níquel ( $NiS_2$ ) dopado com N em condições alcalinas (pH = 14) dentro da faixa de valores de potenciais estudados (-0.5 a 0.1 V vs. RHE) e consideraram apenas o  $\Delta G_{H^*}$  como descritor de atividade catalítica para diferentes superfícies do  $NiS_2$  em meio alcalino (KOU et al., 2018). Seguindo estes trabalhos, iniciaremos a investigação determinando o  $\Delta G_{H^*}$  em meio ácido. Em sequência, utilizaremos as correções do modelo CHE para estudar os efeitos de diferentes valores de pH na variação de energia livre, considerando os diferentes potenciais estudados experimentalmente (-1.0 a -0.15 V vs. RHE). Dada a importância da etapa de dissociação da  $H_2O$ , calculamos a energia de adsorção dessas moléculas, bem como a energia de adsorção de espécies  $OH$  para entender como a superfície se comporta quando em contato com tais moléculas.

### 3.2.10 Detalhes Computacionais

Cálculos de primeiros princípios baseados na DFT desenvolvidos nesta seção foram realizados com o Pacote Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996) bem como sua versão habilitada para GPU. O funcional de troca e correlação foi aproximado pela parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhoff do gradiente generalizado (GGA-PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) com correções de interações de longo alcance propostas por Grimme e implementadas no funcional DFT-D3 (GRIMME, 2006). A descrição dos elétrons mais internos (de caroço) foi feita com a aproximação de núcleo fixo utilizando o método de pseudopotenciais Projected Augmented Wave (PAW) (KRESSE; JOUBERT, 1999). Para os orbitais de KS, uma base de ondas planas foi utilizada (como implementado no VASP) utilizando um corte de energia cinética de 260 eV (500 eV) para cálculos envolvendo espécies de H (O). Para a zona de Brillouin,

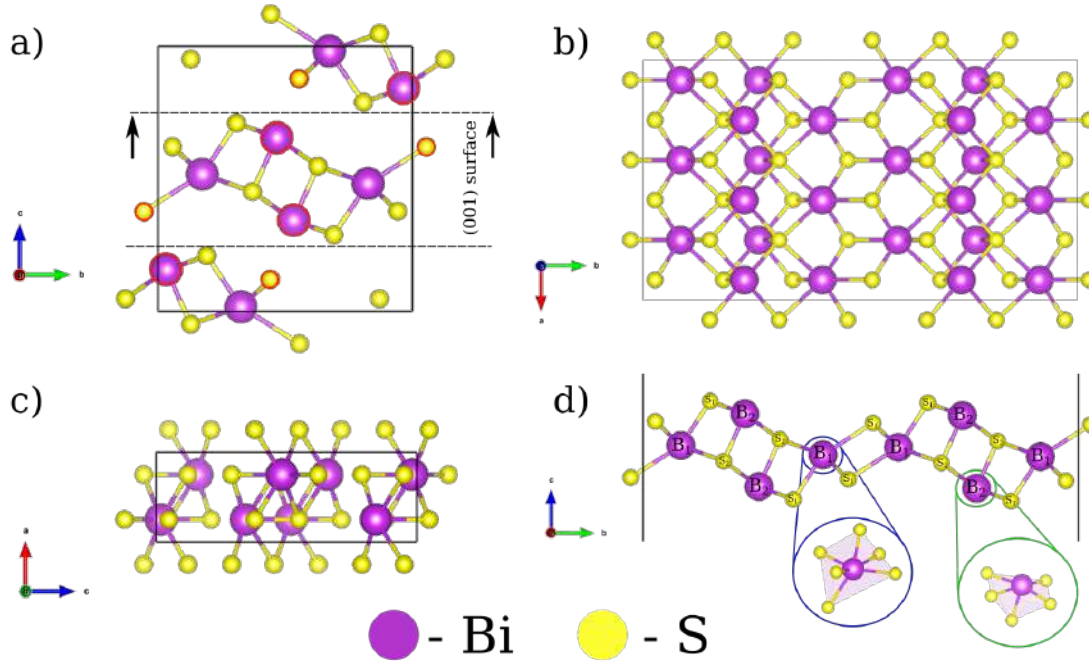


Figura 34 – Representação estrutural do Sulfeto de Bismuto III ( $Bi_2S_3$ ) mostrando (a) a visão frontal do plano (100) da célula unitária destacando as ligações Bi-S que são facilmente quebradas separando os planos (001). b) visão frontal do plano (010). Visão (c) superior e (d) lateral de uma supercélula 3x2 da superfície (001) do  $Bi_2S_3$ . Sítios de Bi com geometrias octaédrica e tetraédrica são estão destacados, bem como os sítios de S com coordenações distintas.

um grid uniforme de Monkhorst-Pack foi utilizado com uma amostragem de  $8 \times 8 \times 8$  pontos  $k$  para o bulk e  $3 \times 4 \times 1$  para a supercélula 2D. O critério de convergência para cálculos auto-consistentes foi definido como  $10^{-7}$  eV. Para os cálculos de otimização estrutural, as energias e forças foram minimizadas até que a diferença entre dois passos iônicos consecutivos fosse menor do que  $10^{-4}$  eV e  $0,02$  eV/Å, respectivamente.

### 3.2.11 Otimização estrutural

O Sulfeto de Bismuto (III) ( $Bi_2S_3$ ) possui estrutura ortorrômbica com simetria  $Pbma$ . Os parâmetros de rede otimizados são  $a = 4,013$ ,  $b = 11,167$  e  $c = 11,651$  Å, com  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Tais parâmetros são próximos dos valores reportados por Ajiboye e colaboradores (AJIBOYE; ONWUDIWE, 2021). A superfícies (100) e (010) da célula unitária são mostradas na Figura 34.a e 34.c, respectivamente. O material apresenta uma estrutura lamelar onde as folhas são mantidas coesas por ligações fracas entre o Bi e o S (AJIBOYE; ONWUDIWE, 2021), facilitando a sua exfoliação na direção (001) como representado na Figura 34.a. A vista superior e lateral da supercélula 3x2 da monocamada 2D de  $Bi_2S_3$  são mostradas na Figura 35.b e 35.d. A estrutura 2D expõe sítios de Bi e S com diferentes geometrias e coordenações: é possível observar a presença de átomos de Bi com coordenação octaédrica ( $Bi_1$ ) e tetraédrica ( $Bi_2$ ). Já os átomos de S estão

Tabela 8 – Energias de adsorção, variação de energia livre e cargas de Bader para a adsorção do H na superfície do  $Bi_2S_3$  nos sítios selecionados.

Sítio	$E_{ads}(H^*)$ (eV)	$\Delta G_{H^*}$ (eV)	$Q_{Bader}$ ( $ e $ )	$d_H$ (Å)
B1	1,62	1,86	-0,22	1,87
B2*	1,22	1,46	-1,31	1,37
S1	0,48	0,72	-1,24	1,34
S2	0,76	1,00	-1,23	1,37

\* Migração do H para o sítio de S adjacente à B2

coordenados com 3 (sítios  $S_1$ ) ou 5 ( $S_2$ ) átomos, conforme destacados na Figura 34.d.

### 3.2.12 Atividade catalítica

Para investigar a atividade catalítica da superfície de  $Bi_2S_3$ , os sítios não-equivalentes de cada elemento ( $B_1$ ,  $B_2$ ,  $S_1$  e  $S_2$ ) foram selecionados, como representado na Figura 35.a. Os resultados para  $\Delta G_{H^*}$  são mostrados na Tabela 8. Os cálculos mostram que o H interage fracamente com todos os sítios considerados, visto pelas energias de adsorção e  $\Delta G_{H^*}$  positivos. No caso do sítios  $B_1$ , observa-se um valor elevado para  $\Delta G_{H^*}$  maior que 1,0 eV, indicando a ineficiência desse sítio para fixar intermediários de H, o que certamente irá prejudicar a formação da molécula de  $H_2$ . O resultado da otimização estrutural para o sítio  $B_2$  mostra que o átomo de H migra para o sítio de S vizinho ( $S_1$ ), destorcendo a estrutura. Portanto este sítio será desconsiderado nos cálculos seguintes. Por outro lado, os sítios de S têm valores de  $\Delta G_{H^*}$  mais promissores, com +0,72 para o sítio  $S_1$  que pode ser considerado como o sítio com maior probabilidade de adsorver e formar intermediários  $H^*$ . O sítio  $S_3$  apresenta  $\Delta G_{H^*}$  de 1,00 eV, indicando baixa possibilidade de fixação dos intermediários.

Para compreender a diferença nos resultados para os sítios de Bi e S, foram calculadas as cargas de Bader ( $Q_{Bader}$ ) e distâncias entre o sítio e o H (mostradas na Tabela 8), bem como a diferença de densidade de carga para o H adsorvido nos diferentes sítios, mostrada na Figura 35. Observa-se baixa transferência de carga com  $-0,22 |e|$  com uma distância de 1,87 Å entre o Sítio  $B_1$  e o H. Os sítios  $S_1$  e  $S_2$  apresentam  $Q_{Bader}$  de 1,24 e 1,23  $|e|$ , respectivamente, com distâncias de 1,34 e 1,37 Å para os sítios  $S_1$  e  $S_2$ , respectivamente. A proximidade dos valores para as distâncias e carga transferidas indicam que a diferença nas energias de adsorção e consequentemente em  $\Delta G_{H^*}$  podem estar relacionadas com a coordenação distinta dos dois sítios de S. O sítio  $B_2$  em particular, cuja a adsorção resulta na migração do H para o sítio  $S_1$  (Figura 35.b), possui a maior transferência de carga ( $Q_{Bader} = 1,31 |e|$ ), com a distância para o H próxima aos outros sítios de S estudados.

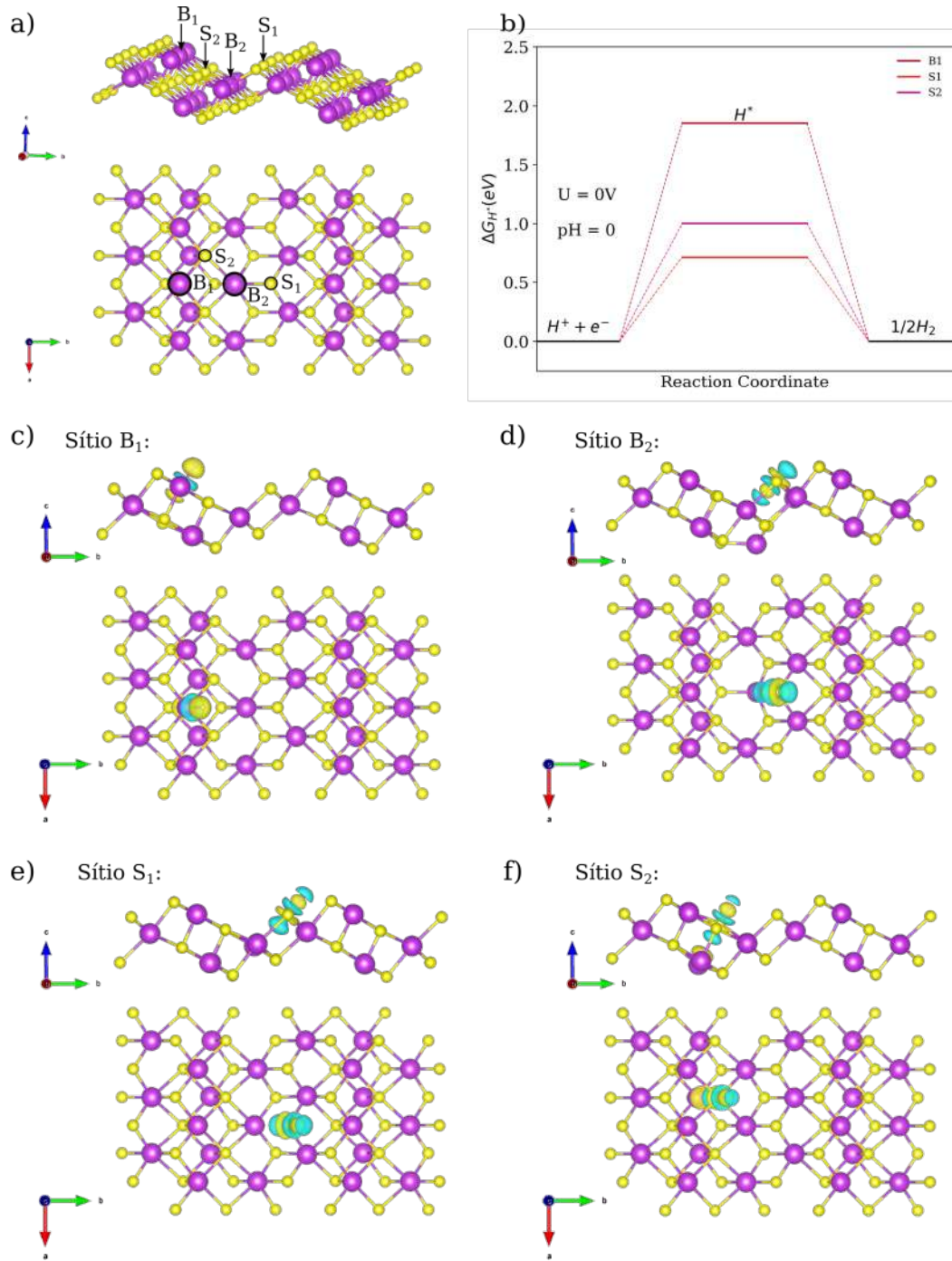


Figura 35 – a) Visão lateral e superior da superfície (001) do  $Bi_2S_3$  destacando os sítios de Bi e S selecionados para a adsorção de H com seus respectivos rótulos. b) Diagrama de energia livre para condições ácidas com potencial  $U = 0$  vs SHE. Diferenças de densidade de carga para o H adsorvido nos sítios a)  $B_1$ , b)  $B_2$ , c)  $B_3$  e d)  $B_4$ . As regiões amarelas representam acúmulo de carga enquanto as regiões em ciano representam esgotamento de carga. Foi utilizado o valor de  $0,005 \text{ e}/\text{\AA}$  para todas as isosuperfícies.

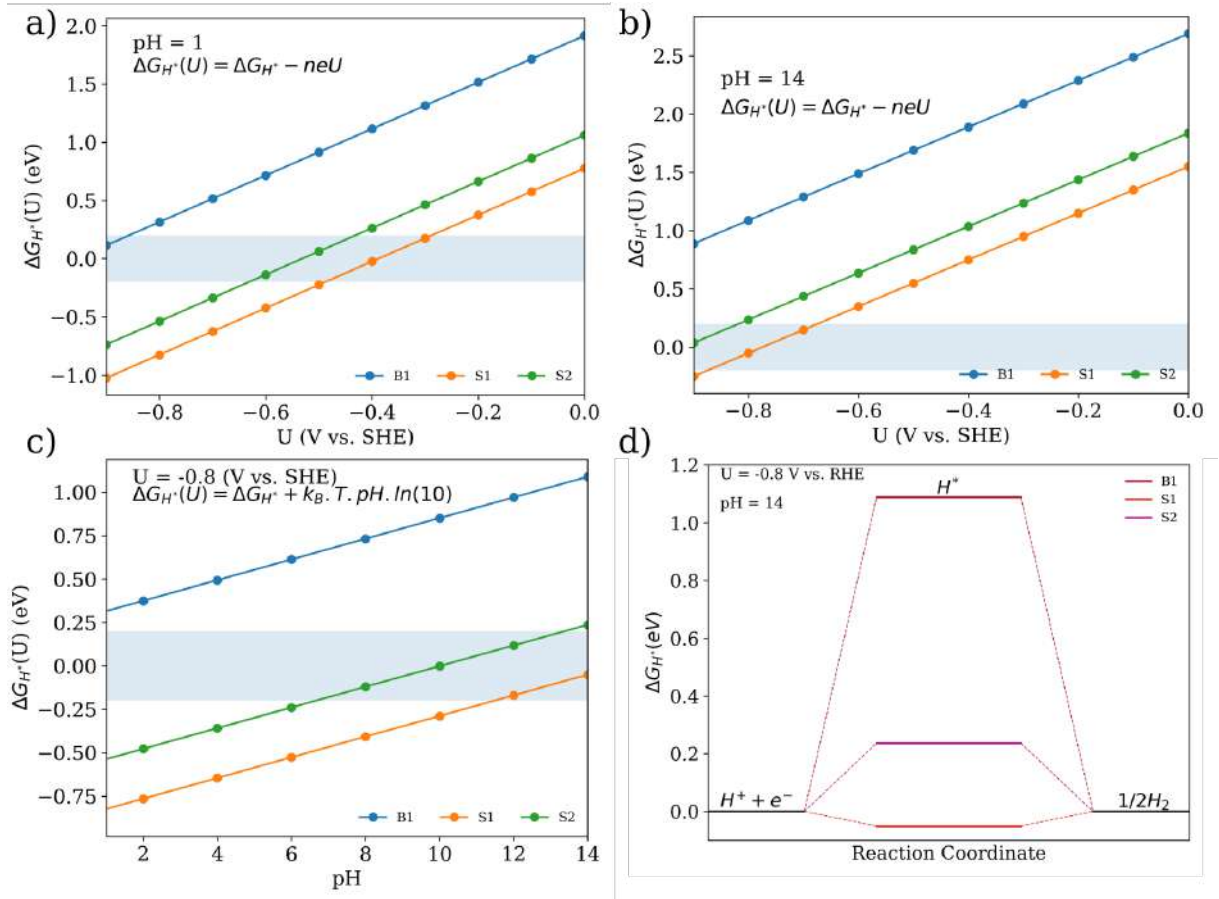


Figura 36 –  $\Delta G_{H^*}$  em função do potencial ( $U$ ) para a)  $\text{pH} = 1$  e b)  $\text{pH} = 14$ . c) Propagação do  $\Delta G_{H^*}$  em função do  $\text{pH}$  para o potencial de  $U = -0,8$  V vs. RHE. A região ótima ( $-0,2 < \Delta G_{H^*} < 0,2$  eV) é destacada em azul. d) Diagrama de energia livre correspondente a  $\text{pH} = 14$  e  $U = -0,8$  V vs. RHE.

### 3.2.12.1 Efeito do pH e potencial ( $U$ )

Para estudar os efeitos do pH e potencial ( $U$ ) na variação de energia livre para adsorção do hidrogênio ( $\Delta G_{H^*}$ ), serão utilizadas as correções lineares de acordo com a equação 2.112. Nesse sentido, os valores de encontrados para condições ácidas (Tabela 8) foram propagados primeiro mantendo um pH constante de 1 e 14 e estudando a variação de  $\Delta G_{H^*}$  em função do potencial aplicado na faixa de  $-0,9$  a  $-0,1$  V vs. RHE. Em seguida, mantendo o potencial constante ( $-0,8$  V vs. RHE) os valores de  $\Delta G_{H^*}$  são propagados em função do pH na faixa de 1 a 14. Para o pH fixo em 1, o  $\Delta G_{H^*}$  dos sítios de S passam pela região ótima na faixa de potenciais entre  $-0,6$  a  $-0,3$  V vs. RHE, por outro lado o sítio de Bi só parece adentrar essa faixa para  $U < -0,9$  V vs. RHE. Já para o pH fixo em 14, o  $\Delta G_{H^*}$  dos sítios de S passam pela região de adsorção ótima ( $-0,2 \leq \Delta G_{H^*} \leq 0,2$ ) na faixa de potenciais entre  $-0,9$  à  $-0,7$  V vs. RHE (Figura 36.b), indicando que a atividade desses sítios pode ser melhorada ao modificar o pH do meio. Por outro lado, a atividade dos sítios de Bi continuam fora da faixa ótima para todos os valores de potencial considerados. Os resultados para o potencial fixo de  $U = -0,8$  V vs. RHE em função do pH são mostrados



na Figura 36.c. Já quando o potencial é fixado em -0,8 V vs. SHE, vê-se que o  $\Delta G_{H^*}$  dos sítios de S passam pela faixa ótima para valores de pH entre 11 até 14. Novamente, observa-se que os sítios de Bi ficam de fora da região ótima indicando que apenas os sítios de S na superfície podem ser ativados para adsorção de H pelo ajuste do pH e potencial, evidenciando o papel dessas variáveis na atividade catalítica do material.

### 3.2.13 Adsorção de $H_2O$ e $OH$

No caso da HER em meio alcalino, a etapa de dissociação de moléculas de água é responsável por fornecer os prótons que serão reduzidos à  $H_2$ . Nesse sentido é fundamental entender a interação das moléculas de água com a superfície do catalisador, para verificar se o processo de adsorção dessas moléculas na superfície é ou não favorável. Além disso, quando as moléculas de água são dissociadas, íons  $OH^-$  também são produzidos. Essas espécies químicas provavelmente irão competir com  $H^+$  por sítios ativos do catalisador. Em alguns casos, a forte adsorção de íons  $OH^-$  pode causar a ocupação permanente dos sítios ativos levando a perda de atividade catalítica do material. Por outro lado, sítios com afinidade para íons  $OH^-$  (também chamados de oxofílicos), têm papel crucial em reações de oxidação do hidrogênio (HOR) em células de combustível (STRMCNIK et al., 2013). Dessa forma, também é importante compreender os mecanismos de interação do catalisador com espécies  $OH^-$ . Nesta seção, estudamos a interação dessas duas espécies químicas com a superfície do catalisador calculando a energia de adsorção de moléculas de  $H_2O$  e íons  $OH^-$ , usando como referência as moléculas de  $H_2O$  e  $H_2$  (KELLY et al., 2022) de acordo com as seguintes equações:

$$E_{ads}(H_2O) = E_{*H_2O} - (E_* + E_{H_2O}) \quad (3.7)$$

$$E_{ads}(OH) = E_{*OH} - \left( E_* + \left[ E_{H_2O} - \frac{1}{2} E_{H_2} \right] \right) \quad (3.8)$$

onde  $E_{H_2O}$  e  $E_{H_2}$  representam a energia de uma molécula isolada de água e  $H_2$ , respectivamente.

Os resultados para as energias de adsorção das moléculas de  $H_2O$  são mostrados na Tabela 9 junto as distâncias entre os sítios e os átomos relativos a cada um dos intermediários. As configurações finais das moléculas adsorvidas são mostradas na Figura 37. Em todos os casos, as energias de adsorção são negativas, indicando a maior probabilidade de interação da molécula com a superfície. A adsorção de  $H_2O$  no sítio  $B_1$  resulta em uma energia de adsorção de -0,36 eV. A molécula de  $H_2O$  possui configuração final com o átomo de O apontando em direção ao sítio  $B_1$ , o que é esperado devido a diferença de eletronegatividade entre esses átomos. As distâncias finais do sítio  $B_1$  até o átomo de hidrogênio mais próximo ( $d(H_p)$ ), oxigênio ( $d(O)$ ) e o átomo de hidrogênio mais distante ( $d(H_l)$ ) com valores de 3,37, 2,88 e 3,54 Å, respectivamente. Curiosamente, a adsorção no sítio  $B_2$  resulta na migração aparente da molécula em direção ao sítio de S adjacente à

Tabela 9 – Energias de adsorção para moléculas de  $H_2O$  ( $E_{ads}^{H_2O}$ ) e  $OH^-$  ( $E_{ads}^{OH}$ ) e respectivas distâncias entre os sítios até o H mais próximo ( $d_{H_p}$ ) e mais distante ( $d_{H_l}$ ) e o átomo de O ( $d_O$ ), para a molécula de  $H_2O$  e átomos da molécula de  $OH^-$ .

Sítio	$E_{ads}^{H_2O}$ (eV)	$d_{H_p}$ (Å)	$d_O$ (Å)	$d_{H_l}$ (Å)	$E_{ads}^{OH}$ (eV)	$d_H$ (Å)	$d_O$ (Å)
$B_1$	-0,36	3,37	2,88	3,54	1,50	2,64	2,15
$B_2^*$	-0,26	3,38	3,84	4,20	1,88	2,80	2,28
$S_1$	-0,25	2,49	3,43	3,55	1,84	2,17	1,66
$S_2^{**}$	-0,38	3,02	3,29	4,26	1,50	3,23	3,61

\* Migração da molécula de  $H_2O$  para o sítio de S adjacente à  $S_2$

\*\* Migração da molécula de  $OH^-$  para o sítio de Bi adjacente à  $B_1$

$S_2$  (Figura 37.b). Tal configuração fornece uma energia de adsorção de  $-0,26\text{eV}$ . Nesta configuração as distâncias até o sítio de  $B_2$  são  $d(H_p) = 3,38$ ,  $d(O) = 3,84$  e  $d(H_l) = 4,20$  Å. A distância entre até o átomo de O é quase 1 Å maior quando comparada com o sítio  $B_1$ . Por outro lado, as distâncias para o sítio de S adjacente à  $S_2$  são 3,37, 3,42 e 3,76 Å para  $d(H_p)$ ,  $d(O)$  e  $d(H_l)$ , respectivamente.

Já a adsorção de  $H_2O$  no sítio  $S_1$  possui energia de  $-0,25\text{ eV}$ , valor próximo à configuração descrita anteriormente. Neste caso, a molécula apresenta uma configuração com o átomo de H apontando para o sítio, o que também é esperado levando em conta que a diferença de eletronegatividade entre átomos de S e H é maior. A distância entre o sítio e o átomo pertencente à molécula mais próximo é de 2,49 Å, consideravelmente menor do que os valores encontrado anteriormente e que pode estar relacionado com tamanhos menores desses átomos em conjunto com a grande diferença de eletronegatividade entre o S e H. Para o sítio  $S_2$ , a molécula de  $H_2O$  tem configuração final com um H apontando para o sítio  $S_2$  enquanto o átomo de O aponta para o Bi adjacente à  $B_1$ . As distâncias relativas ao sítio  $S_2$  são de 3,02, 3,29 e 4,26 Å para  $d(H_p)$ ,  $d(O)$  e  $d(H_l)$ , respectivamente. Esta configuração possui a energia de adsorção mais negativa com  $-0,38\text{ eV}$  que provavelmente está relacionada com a interação da molécula com o sítio de Bi e S, fortalecendo a fixação da molécula.

De forma similar, para o  $OH^-$  os resultados para energias de adsorção ( $E_{ads}^{OH}$ ) e respectivas distâncias entre os sítios e os átomos de O e H da molécula também são mostrados na Tabela 9. As configurações finais são mostradas na Figura 38. Em contraste com os resultados para a molécula de  $H_2O$ , todas as energias de adsorção são positivas e maiores que 1,00 eV o que indica a baixa afinidade da superfície para a adsorção de intermediários de  $OH^-$ . Para o sítio  $B_1$ , a energia de adsorção é de 1,50 eV. A molécula tem sua configuração com o átomo de O apontando para o sítio, o que é observado em todos os outros casos (Figura 38). A distância do sítio para o átomo de O próximo ( $d_O$ ) é de 2,15 Å enquanto a distância do sítio até o H ( $d_H$ ) é de 2,64 Å. No caso do sítio  $B_2$ , a interação

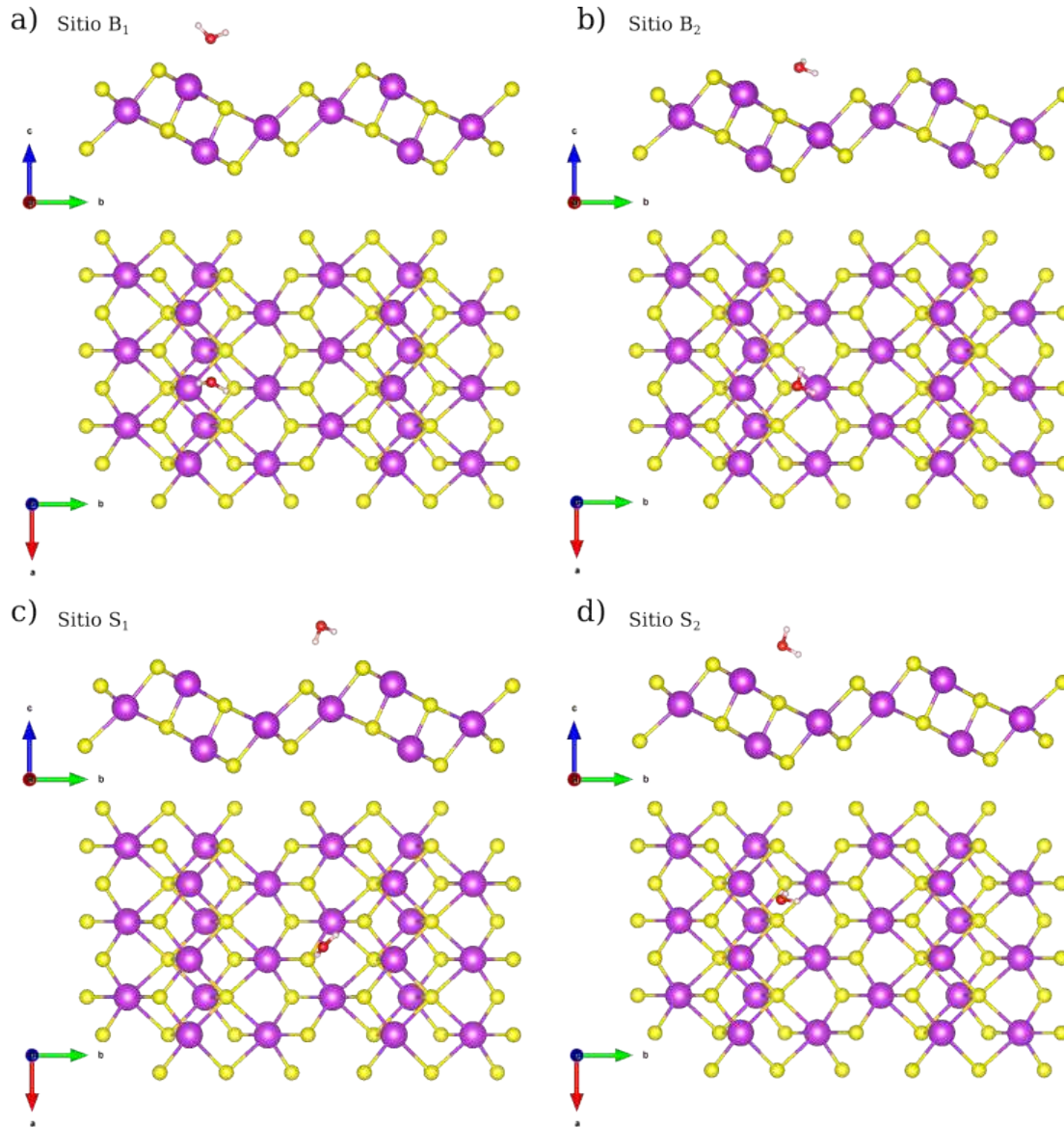


Figura 37 – Configurações finais para a adsorção da molécula de  $H_2O$  nos sítios a)  $B_1$ , b)  $B_2$ , c)  $S_1$  e  $S_2$ .

é mais fraca, como indicada pela energia de adsorção mais positiva ( $E_{ads}^{OH} = 1,88$  eV). As distâncias até os átomos da molécula também são maiores com 2,28 e 2,80 para  $d_O$  e  $d_H$ , respectivamente. Para o sítio  $S_1$  ocorre algo similar ao caso da adsorção de  $H_2O$ , onde a molécula de  $OH^-$  fica com o átomo de O apontado para o sítio de S, enquanto o átomo de H aponta para o átomo de S, conforme mostrado na Figura 38.c. Tal configuração resulta em uma energia de adsorção de 1,84 eV (próxima da encontrada para  $B_2$ ) e distâncias mais curtas de 2,17 e 1,66 para os átomos de H e O, respectivamente. De forma similar à adsorção de  $H_2O$ , os valores menores para as distâncias provavelmente estão relacionados o raio atômico menor do S em relação ao Bi. Para o sítio  $S_2$  observa-se um resultado peculiar, onde a molécula de  $OH^-$  migra para o átomo de Bi adjacente ao sítio  $B_1$ , conforme mostrado na Figura 38.d. A energia de adsorção desta configuração é de 1,50



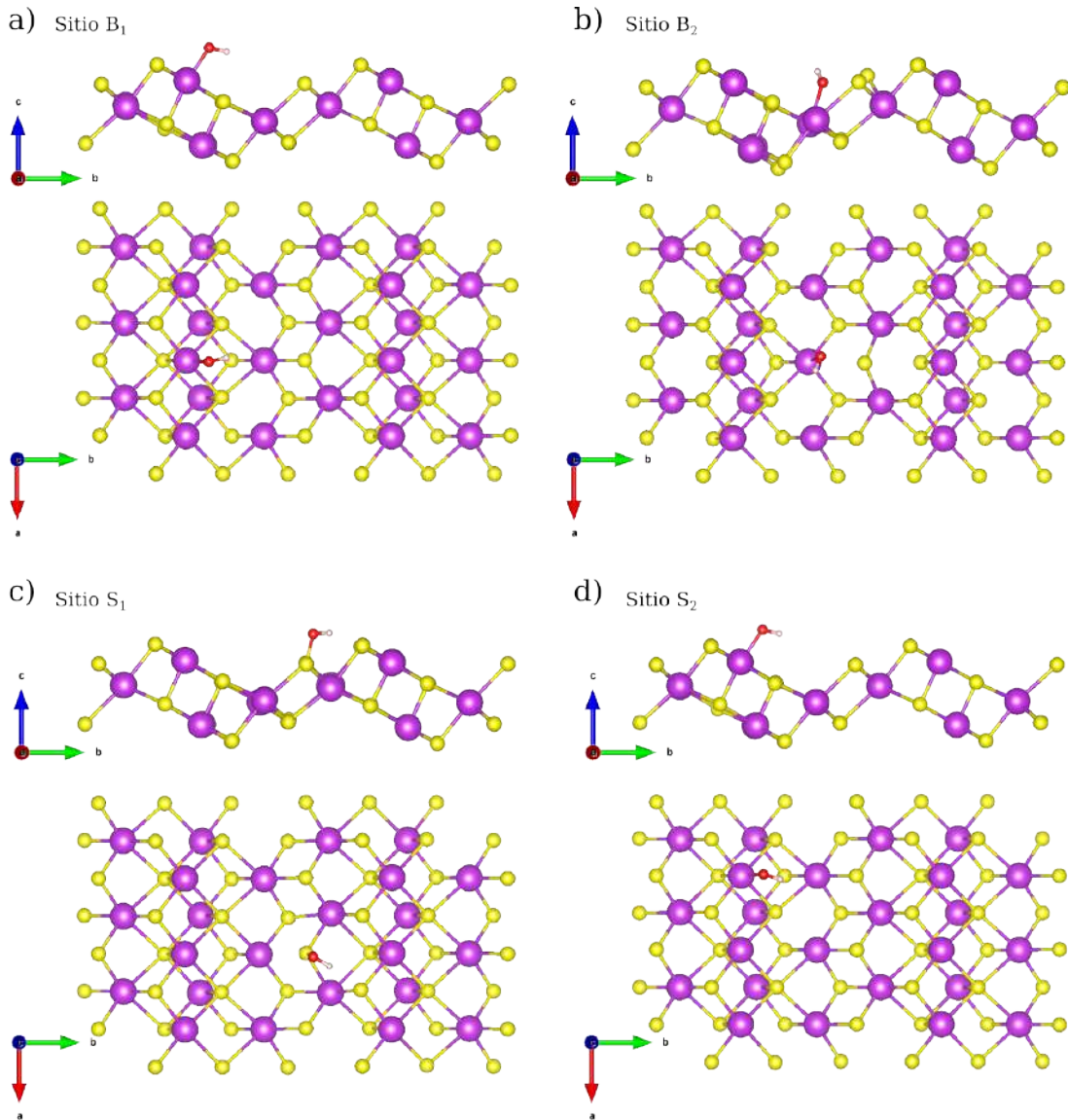


Figura 38 – Configurações finais para a adsorção da molécula de  $OH^-$  nos sítios a)  $B_1$ , b)  $B_2$ , c)  $S_1$  e  $S_2$ .

eV e as distâncias relativas ao sítio  $S_2$  são de 3,23 e 3,61 Å para  $d_H$  e  $d_O$ , respectivamente. Já para o sítio de Bi adjacente à  $B_1$ , os valores são de 2,64 e 2,15 Å, respectivamente. Curiosamente, as migrações das moléculas observadas ocorrem justamente nos sítios que têm coordenações mais elevadas ( $B_2$  coordenação octaédrica e  $S_2$ , coordenação octaédrica). Dessa forma, é esperado que estes átomos estejam mais próximos da saturação e interajam menos com as moléculas, uma vez que para se ligar à elas, seria necessário a quebra de ligações químicas que pode ter custo energético elevado.

Os resultados aqui apresentados mostram que o pH e o potencial são fundamentais para regular o  $\Delta G_{H^*}$  dos sítios de S e Bi, ajustando seus valores para a região considerada ótima (−0,2 a 0,2 eV) para um potencial de −0,8 V vs. RHE na faixa de pH alcalino (entre 11 e 14). Por outro lado, a investigação da adsorção de moléculas de  $H_2O$  e  $OH^-$

mostra que os sítios da superfície são propensos à adsorção de água, fundamental para o processo de dissociação. Por outro lado, a monocamada de  $Bi_2S_3$  apresenta uma baixa probabilidade de interagir com espécies  $OH^-$ , dadas as energias de adsorção positivas. Tal resultado indica que esses intermediários terão baixa competição por sítios ativos, prevenindo a ocupação permanente dos mesmos. Consequentemente, esses sítios ficarão livres para a interagir com íons  $H^+$ , favorecendo a evolução da molécula de  $H_2$ .

Os resultados aqui apresentados são apenas uma abordagem inicial para investigar a atividade catalítica deste material em um ambiente eletroquímico mais complexo. Para determinar a influência do potencial com maior precisão, métodos mais avançados que permitem simular a interface carregada entre o eletrodo e o eletrólito, conhecida como região da dupla camada elétrica, EDL) são necessários. Mais ainda, as investigações da interação da monocamada com moléculas de  $H_2O$  podem se beneficiar de cálculos para determinar a barreira energética de dissociação de moléculas de água. Apesar das limitações evidentes na abordagem utilizada aqui, tais resultados servem como um direcionamento inicial para trabalhos futuros que vão exigir metodologias mais sofisticadas.

## 4 Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, utilizamos métodos computacionais baseados na DFT para estudar processos de interação de átomos e moléculas com superfícies, com aplicações diversas incluindo hidrogenação e seus efeitos nas propriedades eletrônicas de nanoestruturas, bem como no sensoriamento de gases tóxicos, no armazenamento de energia e na catálise das HERs. Como discutido no início, o intuito era a investigação de diferentes nanoestruturas tanto do ponto de vista computacional – propondo a utilização de materiais que ainda não foram experimentalmente testados como catalisadores para HER – quanto do ponto de vista de suporte a resultados experimentais, estudando os fatores que impactam na atividade catalítica de materiais que já são aplicados como catalisadores experimentalmente.

Com relação ao primeiro objetivo, investigamos a atividade catalítica do GPY para a catálise da HER. Nossos resultados mostraram que a performance deste material em sua forma pristina (sem nenhuma modificação) não é satisfatória, com  $\Delta G_H = +0,83$  eV, indicando fraca interação da superfície com o adsorbato, fator que limita a formação de intermediários necessários para a produção de  $H_2$ . Por outro lado, quando o material é modificado com metais de transição, a atividade catalítica é significativamente promovida. Dos 16 metais inicialmente investigados, 7 (Sc, Ti, Mo, Zr, Pt, Co e Ni) se mostraram promissores, com  $-0,2 < \Delta G_H < +0,2$  eV. Um estudo mais aprofundado com esses metais mostra que, ao levar em conta interações de vdW, não há alteração significativa no  $\Delta G_H$ , com exceção da Pt, cuja inclusão das interações de longo alcance causa uma diminuição na interação do adsorbato com o sítio ativo. A melhora na atividade catalítica foi explorada em termos da transferência de carga, estudada por meio da análise de cargas de Bader. Os resultados mostram que, em todos os casos, o H recebe carga (carga de Bader negativa), sendo que no caso do Sc ( $\Delta G_H = -0,04$  eV), ocorre a maior transferência de carga ( $-0,64 |e|$ ). Por outro lado, a Pt ( $\Delta G_H = -0,21$  eV) tem a menor transferência de carga, evidenciando a baixa interação com o sítio metálico. Cálculos de COHP revelam a intensidade da interação do adsorbato com o metal, mostrando que para todos os casos onde  $\Delta G_H < 0$ , a densidade de estados ligantes é maior do que a de estados não-ligantes. Novamente, no caso da Pt, a maior densidade de estados não-ligantes acima da energia de Fermi auxilia na explicação do  $\Delta G_H$  positivo. Tais resultados mostram que as metodologias aqui empregadas são efetivas para estudar a atividade catalítica por meio de aspectos relacionados à estrutura eletrônica do material.

Com relação ao segundo objetivo, aplicamos as metodologias apresentadas neste trabalho como ferramenta para estudar as origens da atividade catalítica do  $Bi_2S_3$  em meio alcalino. O material, que foi experimentalmente sintetizado utilizando o método de exfoliação de fase líquida a partir do mineral *Bismuthinite*, apresenta boa performance

em meio alcalino (1M KOH) com alta estabilidade. Do ponto de vista computacional, o material foi modelado como uma superfície 2D. Utilizando as correções de pH e potencial mais simples para o modelo CHE, foi possível mostrar que o  $\Delta G_H$  é promovido para a faixa ótima quando um pH alcalino ( $\text{pH} > 7$ ) é aplicado para um potencial de  $U = -0.8$  V vs. RHE, em boa concordância com resultados experimentais. Além disso, estudamos os aspectos relacionados à dissociação de moléculas de água, fundamental para a HER em meio alcalino. Nossos resultados mostram que o material possui afinidade para adsorção de moléculas de  $H_2O$  (energias de adsorção negativas) e baixa adesão de espécies  $OH^-$ . Esses resultados indicam que os fatores envolvidos na dissociação de água são favoráveis, promovendo a produção de  $H_2$ .

Os resultados apresentados neste trabalho ilustram a simplicidade e robustez da metodologia e como ela é versátil no estudo de materiais com diversas composições e morfologias. Em resumo, tal abordagem pode ser empregada de forma simples para o design racional de novos materiais para catálise de processos eletroquímicos que são fundamentais para o desenvolvimento de tecnologias associadas à transição energética.

Os casos de estudo de catálise apresentados caracterizam uma aplicação da metodologia padrão para estudo de processos catalíticos. Mesmo no caso do estudo da atividade do  $Bi_2S_3$  em meio alcalino, todas as abordagens utilizadas para a investigação da atividade catalítica contam com correções simples do modelo CHE. Por outro lado, é fundamental compreender os efeitos originados pela natureza intrínseca da interface carregada com o solvente e sua potencial ação na estabilização de espécies intermediárias com efeito direto na atividade catalítica dos materiais (ABIDI et al., 2021). Tais aspectos precisam ser incorporados na metodologia aqui apresentada por meio de métodos mais avançados. Nesse sentido, o próximo passo do presente estudo envolve a utilização de abordagens mais sofisticadas para descrever a interface do catalisador com o solvente, suas interações e os (possíveis) efeitos na adsorção/dessorção de espécies químicas intermediárias.

## Referências

- ABIDI, N. et al. Atomistic modeling of electrocatalysis: Are we there yet? *WIREs Computational Molecular Science*, v. 11, n. 3, p. e1499, 2021. Disponível em: <https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.1499>. Citado 4 vezes nas páginas 52, 55, 96 e 108.
- AJIBOYE, T. O.; ONWUDIWE, D. C. Bismuth sulfide based compounds: Properties, synthesis and applications. *Results in Chemistry*, v. 3, p. 100151, 2021. ISSN 2211-7156. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211715621000564>. Citado na página 98.
- ALAVI-RAD, H. et al. Investigation of the electronic and thermoelectric properties of hydrogenated monolayer germanene under biaxial tensile and compressive strains by dft approach. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 124, p. 114339, 2020. ISSN 1386-9477. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947719317357>. Citado na página 67.
- ALFONSO, D. R.; TAFEN, D. N.; KAUFFMANN, D. R. First-principles modeling in heterogeneous electrocatalysis. *Catalysts*, v. 8, n. 10, 2018. ISSN 2073-4344. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/8/10/424>. Citado na página 54.
- AMOLLO, T. A. et al. Graphene for thermoelectric applications: Prospects and challenges. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Informa UK Limited, v. 43, n. 2, p. 133–157, may 2017. ISSN 1547-6561. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/10408436.2017.1300871>. Citado na página 63.
- ANDERSON, A. B. Molecular orbital theory for catalysis. Structures, energy levels, and reactions of acetylene with  $\text{Ni}_2(\text{COD})_2(\text{RC.tplbond.CR})$ ,  $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{RC.tplbond.CR})$ , and the nickel(111) surface. *Journal of the American Chemical Society*, v. 100, n. 4, p. 1153–1159, 1978. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00472a019>. Citado na página 52.
- ANDERSON, A. B.; KANG, D. B. Quantum Chemical Approach to Redox Reactions Including Potential Dependence: Application to a Model for Hydrogen Evolution from Diamond. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 102, n. 29, p. 5993–5996, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp9810926>. Citado na página 52.
- ANISIMOV, V. I.; GUNNARSSON, O. Density-functional calculation of effective coulomb interactions in metals. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 43, n. 10, p. 7570–7574, abr. 1991. ISSN 1095-3795. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.43.7570>. Citado na página 74.
- ARCOS, J. M. M.; SANTOS, D. M. F. The hydrogen color spectrum: Techno-economic analysis of the available technologies for hydrogen production. *Gases*, v. 3, n. 1, p. 25–46, 2023. ISSN 2673-5628. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2673-5628/3/1/2>. Citado 5 vezes nas páginas 17, 23, 7, 8 e 10.

- ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976. (HRW international editions). ISBN 9780030493461. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=FRZRAAAAMAAJ>>. Citado na página 18.
- BADER, R.; BADER, R. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Clarendon Press, 1990. (International series of monographs on chemistry). ISBN 9780198551683. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=up1pQgAACAAJ>>. Citado na página 57.
- BAIG, N. Two-dimensional nanomaterials: A critical review of recent progress, properties, applications, and future directions. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 165, p. 107362, 2023. ISSN 1359-835X. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X22005437>>. Citado na página 19.
- BALABAN, A.; RENTIA, C. C.; CIUPITU, E. Chemical graphs. 6. estimation of relative stability of several planar and tridimensional lattices for elementary carbon. *Rev. Roum. Chim*, v. 13, n. 2, p. 231–247, 1968. Citado na página 77.
- BALABAN, A. T. Heliphenes and Related Structures. *The Open Organic Chemistry Journal*, v. 5, n. 1, p. 117–126, 2011. ISSN 18740952. Citado na página 77.
- BALANDIN, A. A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, American Chemical Society, v. 8, n. 3, p. 902–907, mar 2008. ISSN 1530-6984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl0731872>>. Citado na página 62.
- BASDOGAN, Y.; MALDONADO, A. M.; KEITH, J. A. Advances and challenges in modeling solvated reaction mechanisms for renewable fuels and chemicals. *WIREs Computational Molecular Science*, v. 10, n. 2, p. e1446, 2020. Disponível em: <<https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.1446>>. Citado na página 54.
- BASEDEN, K. A.; TYE, J. W. Introduction to density functional theory: Calculations by hand on the helium atom. *Journal of Chemical Education*, v. 91, n. 12, p. 2116–2123, 2014. Citado na página 47.
- BAUGHMAN, R. H.; ECKHARDT, H.; KERTESZ, M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp<sup>2</sup> and sp atoms. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 87, n. 11, p. 6687–6699, dec 1987. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.453405>>. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 77.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 38, p. 3098–3100, Sep 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098>>. Citado na página 49.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 04 1993. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.464913>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 50.
- BECKER, O. et al. *Computational Biochemistry and Biophysics*. [S.l.]: CRC Press, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 29.

BEIRANVAND, R. Hybrid exchange–correlation energy functionals for accurate prediction of the electronic and optical properties of alkaline-earth metal oxides. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier BV, v. 135, p. 106092, nov. 2021. ISSN 1369-8001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106092>>. Citado na página 49.

BHATTACHARYA, D.; JANA, D. Tpdh-graphene: A new two dimensional metallic carbon with ndr behaviour of its one dimensional derivatives. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier BV, v. 127, p. 114569, mar. 2021. ISSN 1386-9477. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2020.114569>>. Citado na página 62.

BOEZAR, K.; REISI-VANANI, A.; DEHKHODAEI, M. Modification of graphenylene nanostructure with transition metals (fe, sc and ti) to promote hydrogen storage ability: A dft-d3 study. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 77, p. 38370–38380, 2021. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319921036089>>. Citado 2 vezes nas páginas 78 e 84.

BORLIDO, P. et al. Exchange-correlation functionals for band gaps of solids: benchmark, reparametrization and machine learning. *npj Computational Materials*, v. 6, n. 1, p. 96, Jul 2020. ISSN 2057-3960. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41524-020-00360-0>>. Citado na página 49.

BRANCO, P. d. M. *Carvão Mineral*. 2014. Acesso em: 25 de Maio de 2024. Disponível em: <[https://www.sgb.gov.br/publique/SGB-Divulga/Canal-Escola/Carvao-Mineral-2558.html#:~:text=Do%20ponto%20de%20vista%20qu%C3%ADmico,ou%20carv%C3%A3o%20betuminoso\)%20e%20antracito.](https://www.sgb.gov.br/publique/SGB-Divulga/Canal-Escola/Carvao-Mineral-2558.html#:~:text=Do%20ponto%20de%20vista%20qu%C3%ADmico,ou%20carv%C3%A3o%20betuminoso)%20e%20antracito.)> Citado na página 7.

BRUNETTO, G. et al. Nonzero gap two-dimensional carbon allotrope from porous graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 23, p. 12810–12813, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp211300n>>. Citado 4 vezes nas páginas 62, 77, 80 e 81.

BUREAU, C.; LÉCAYON, G. On a modeling of voltage-application to metallic electrodes using density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 106, n. 21, p. 8821–8829, 06 1997. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.473947>>. Citado na página 52.

BURKOV, A. T.; HEINRICH, A.; VEDERNIKOV, M. V. Anisotropic thermoelectric materials, properties and applications. In: *AIP Conference Proceedings*. AIP, 1994. ISSN 0094-243X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.46838>>. Citado na página 63.

CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, Sociedade Brasileira de Física, v. 36, n. 4a, p. 1318–1343, Dec 2006. ISSN 0103-9733. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0103-97332006000700035>>. Citado 3 vezes nas páginas 42, 49 e 50.

CATLOW, C. R. A.; PARKER, S. C. Simulating silicate structures and structural chemistry of pyroxenoids (reply). *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 300, n. 5888, p. 199–199, nov 1982. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/300199b0>>. Citado na página 68.



CHAKRABORTY, P. et al. Carbon-based materials for thermoelectrics. *Advances in Condensed Matter Physics*, Hindawi Limited, v. 2018, p. 1–29, jul 2018. ISSN 1687-8124. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2018/3898479>>. Citado na página 63.

CHASE, M. *NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition*. [S.l.]: American Institute of Physics, -1, 1998. Citado na página 55.

CHENOWETH, K.; DUIN, A. C. V.; GODDARD, W. A. Reaxff reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 112, n. 5, p. 1040–1053, 2008. Citado na página 63.

CHHETRI, M. et al. Superior performance of borocarbonitrides{,} BxCyNz{,} as stable{,} low-cost metal-free electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Energy Environ. Sci.*, The Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 1, p. 95–101, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5EE02521D>>. Citado na página 25.

COUNCIL, H. Hydrogen scaling up: a sustainable pathway for the global energy transition. Hydrogen Knowledge Centre, 2017. Citado na página 9.

Dal Corso, A. Pseudopotentials periodic table: From h to pu. *Computational Materials Science*, v. 95, p. 337–350, 2014. ISSN 0927-0256. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025614005187>>. Citado na página 79.

DAVID, M.; OCAMPO-MARTÍNEZ, C.; SÁNCHEZ-PEÑA, R. Advances in alkaline water electrolyzers: A review. *Journal of Energy Storage*, Elsevier, v. 23, p. 392–403, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 95.

DERINGER, V. L.; TCHOUGRÉEFF, A. L.; DRONSKOWSKI, R. Crystal orbital hamilton population (cohp) analysis as projected from plane-wave basis sets. *The Journal of Physical Chemistry A*, American Chemical Society (ACS), v. 115, n. 21, p. 5461–5466, maio 2011. ISSN 1520-5215. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp202489s>>. Citado na página 58.

DESYATKIN, V. G. et al. Scalable synthesis and characterization of multilayer gamma-graphyne, new carbon crystals with a small direct band gap. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 144, n. 39, p. 17999–18008, 2022. Citado na página 62.

DIEDERICH, F.; KIVALA, M. All-Carbon Scaffolds by Rational Design. *Advanced Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, v. 22, n. 7, p. 803–812, feb 2010. ISSN 0935-9648. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.200902623>>. Citado na página 61.

DIVSAR, F. *Quantum Dots: Fundamental and Applications*. IntechOpen, 2020. ISBN 9781838809188. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=jEv9DwAAQBAJ>>. Citado na página 18.

DOMINGUES, C. et al. Where is nano today and where is it headed? a review of nanomedicine and the dilemma of nanotoxicology. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 16, n. 7, p. 9994–10041, jun. 2022. ISSN 1936-086X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.2c00128>>. Citado na página 1.



- DRONSKOWSKI, R.; BLOECHL, P. E. Crystal orbital hamilton populations (cohp): energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations. *The Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 97, n. 33, p. 8617–8624, ago. 1993. ISSN 1541-5740. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/j100135a014>>. Citado na página 58.
- DU, Q. S. et al. A new type of two-dimensional carbon crystal prepared from 1,3,5-trihydroxybenzene. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 2, p. 1–11, 2017. ISSN 20452322. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep40796>>. Citado na página 78.
- DUIN, A. C. V. et al. Reaxff: a reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, 2001. Citado na página 63.
- ECHEVERRY, J. P.; GERBER, I. C. Theoretical investigations of the anisotropic optical properties of distorted 1t res2 and rese2 monolayers, bilayers, and in the bulk limit. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 97, n. 7, feb 2018. ISSN 2469-9969. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.97.075123>>. Citado na página 63.
- EDVINSSON, T. Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-, one- and zero-dimensional nanostructures. *Royal Society Open Science*, v. 5, n. 9, p. 180387, 2018. Disponível em: <<https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsos.180387>>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 19.
- EISBERG, R. *Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. GEN LTC, 1979. ISBN 9788570013095. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=5tBIPgAACAAJ>>. Citado 3 vezes nas páginas 32, 33 e 37.
- EL-SHAFIE, M. Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review. *Results in Engineering*, v. 20, p. 101426, 2023. ISSN 2590-1230. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590123023005534>>. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 13.
- ELIAZ, N.; GILEADI, E. *Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques, and Applications*. Wiley, 2019. ISBN 9783527341399. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=I3BuDwAAQBAJ>>. Citado na página 15.
- ENYASHIN, A. N.; IVANOVSKII, A. L. Graphene allotropes. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, v. 248, n. 8, p. 1879–1883, 2011. ISSN 03701972. Citado na página 77.
- FAN, Q. et al. Biphenylene network: A nonbenzenoid carbon allotrope. *Science*, v. 372, n. 6544, p. 852–856, 2021. Citado na página 62.
- FIGUEIREDO, R. O.; SEIXAS, L. Hydrogen-Evolution Reaction in Two-Dimensional Pd S2 by Phase and Defect Engineering. *Physical Review Applied*, American Physical Society, v. 17, n. 3, mar 2022. ISSN 23317019. Citado na página 55.
- FUENTEALBA, P.; FLOREZ, E.; TIZNADO, W. Topological analysis of the fukui function. *Journal of Chemical Theory and Computation*, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 5, p. 1470–1478, abr. 2010. ISSN 1549-9626. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ct100022w>>. Citado na página 56.

GERMSCHEIDT, R. L. et al. Hydrogen environmental benefits depend on the way of production: An overview of the main processes production and challenges by 2050. *Advanced Energy and Sustainability Research*, v. 2, n. 10, p. 2100093, 2021. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aesr.202100093>>. Citado 7 vezes nas páginas 17, 7, 8, 9, 11, 12 e 13.

GIANNOZZI, P. et al. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 29, n. 46, p. 465901, oct 2017. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>>. Citado 4 vezes nas páginas 64, 69, 73 e 79.

GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 39, p. 395502, sep 2009. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>>. Citado 2 vezes nas páginas 64 e 79.

GIANNOZZI, P. et al. Quantum ESPRESSO toward the exascale. *The Journal of Chemical Physics*, v. 152, n. 15, p. 154105, 04 2020. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0005082>>. Citado na página 79.

GIUSTINO, F. *Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. Oxford University Press, 2014. ISBN 9780199662449. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=FzOTAwAAQBAJ>>. Citado 13 vezes nas páginas 18, 34, 35, 36, 37, 39, 40, 42, 43, 44, 45, 47 e 48.

GONG, K. et al. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. *Science*, v. 323, n. 5915, p. 760–764, 2009. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1168049>>. Citado na página 22.

GRIFFITHS, D. *Introduction to Electrodynamics*. Cambridge University Press, 2017. ISBN 9781108420419. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=ndAoDwAAQBAJ>>. Citado na página 38.

GRIMME, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.20495>>. Citado 4 vezes nas páginas 51, 79, 87 e 97.

GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 132, n. 15, abr. 2010. ISSN 1089-7690. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3382344>>. Citado na página 73.

GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, v. 32, n. 7, p. 1456–1465, 2011. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.21759>>. Citado na página 51.

GUI, Y. et al. Preparation and gas sensitivity of  $\text{WO}_3$  hollow microspheres and  $\text{SnO}_2$  doped heterojunction sensors. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier BV, v. 16, n. 6, p. 1531–1537, dez. 2013. ISSN 1369-8001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2013.05.012>>. Citado na página 68.

GUIDOTTI, T. L. Hydrogen sulfide: Advances in understanding human toxicity. *International Journal of Toxicology*, SAGE Publications, v. 29, n. 6, p. 569–581, nov 2010. ISSN 1092-874X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1177/1091581810384882>>. Citado na página 68.

GUO, M.; JI, M.; CUI, W. Theoretical investigation of her/oer/orr catalytic activity of single atom-decorated graphyne by dft and comparative dos analyses. *Applied Surface Science*, Elsevier BV, v. 592, p. 153237, aug 2022. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153237>>. Citado 2 vezes nas páginas 83 e 86.

GÖTZ, M. et al. Renewable power-to-gas: A technological and economic review. *Renewable Energy*, v. 85, p. 1371–1390, 2016. ISSN 0960-1481. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148115301610>>. Citado na página 6.

HALEY, M. M.; BRAND, S. C.; PAK, J. J. Carbon Networks Based on Dehydrobenzoannulenes: Synthesis of Graphdiyne Substructures. *Angewandte Chemie International Edition in English*, John Wiley & Sons, Ltd, v. 36, n. 8, p. 836–838, may 1997. ISSN 0570-0833. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.199708361>>. Citado na página 62.

HANKEL, M.; SEARLES, D. J. Lithium storage on carbon nitride, graphenylene and inorganic graphenylene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 18, p. 14205–14215, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5CP07356A>>. Citado na página 78.

HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, v. 24, n. 1, p. 89–110, 1928. Citado na página 39.

HENKELMAN, G.; ARNALDSSON, A.; JÓNSSON, H. A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, Elsevier BV, v. 36, n. 3, p. 354–360, jun. 2006. ISSN 0927-0256. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.04.010>>. Citado na página 57.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.

HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, APS, v. 31, n. 3, p. 1695, 1985. Citado na página 64.

HOSSEINI, M. R. et al. Theoretical study on the Al-doped biphenylene nanosheets as NO sensors. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 754, n. June, p. 137712, 2020. ISSN 00092614. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137712>>. Citado na página 62.

HUANG, X. et al. Noble-metal-based high-entropy-alloy nanoparticles for electrocatalysis. *Journal of Energy Chemistry*, v. 68, p. 721–751, 2022. ISSN 2095-4956. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095495621006884>>. Citado na página 21.

HURTADO-AULAR, O.; AÑEZ, R.; SIERRAALTA, A. Dft+u study of the electronic structure changes of wo3 monoclinic and hexagonal surfaces upon cu, ag, and au adsorption. applications for co adsorption. *Surface Science*, Elsevier BV, v. 714, p. 121907, dez. 2021. ISSN 0039-6028. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2021.121907>>. Citado na página 74.

HUSSAIN, T.; HANKEL, M.; SEARLES, D. J. Graphenylene Monolayers Doped with Alkali or Alkaline Earth Metals: Promising Materials for Clean Energy Storage. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 27, p. 14393–14400, 2017. ISSN 19327455. Citado 3 vezes nas páginas 62, 78 e 81.

IEA. *The Future of Hydrogen*. [S.l.], 2019. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>>. Citado na página 6.

IEA. *Global Energy Review 2021*. [S.l.], 2021. Citado na página 3.

IEA. *Global Hydrogen Review 2022*. [S.l.], 2022. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>>. Citado 4 vezes nas páginas 17, 5, 6 e 9.

IEA. *Global Hydrogen Review 2023*. [S.l.], 2023. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>>. Citado na página 9.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/354056a0>>. Citado na página 61.

INCER-VALVERDE, J. et al. “colors” of hydrogen: Definitions and carbon intensity. *Energy Conversion and Management*, v. 291, p. 117294, 2023. ISSN 0196-8904. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890423006404>>. Citado 3 vezes nas páginas 23, 7 e 10.

IPAVES, B.; JUSTO, J. F.; ASSALI, L. V. C. Aluminum functionalized few-layer silicene as anode material for alkali metal ion batteries. *Molecular Systems Design and Engineering*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 8, n. 3, p. 379–387, 2023. ISSN 2058-9689. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D2ME00172A>>. Citado na página 74.

IPCC. *AR5 Climate CHange 2013: The Physical Science Basis*. [S.l.], 2013. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>>. Citado na página 3.

IPCC. *Global Warming of 1.5°C An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*. [S.l.], 2018. Disponível em: <[https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2022/06/SR15\\_Full\\_Report\\_HR.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2022/06/SR15_Full_Report_HR.pdf)>. Citado na página 4.

IQBAL, M. F.; ASHIQ, M. N.; ZHANG, M. Design of metals sulfides with carbon materials for supercapacitor applications: A review. *Energy Technology*, Wiley, v. 9, n. 4, mar 2021. ISSN 2194-4296. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/ente.202000987>>. Citado na página 72.

- ITO, Y. et al. High Catalytic Activity of Nitrogen and Sulfur Co-Doped Nanoporous Graphene in the Hydrogen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, n. 7, p. 2131–2136, 2015. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201410050>>. Citado na página 23.
- JERKIEWICZ, G. Standard and reversible hydrogen electrodes: Theory, design, operation, and applications. *ACS Catalysis*, v. 10, n. 15, p. 8409–8417, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02046>>. Citado na página 16.
- JI, L. et al. In Situ Preparation of Pt Nanoparticles Supported on N-Doped Carbon as Highly Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Production. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 16, p. 8923–8930, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01447>>. Citado na página 21.
- JIANWEN, Z.; DA, L.; WENXING, F. An approach for estimating toxic releases of h2s-containing natural gas. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier BV, v. 264, p. 350–362, jan 2014. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.070>>. Citado na página 68.
- KAHNOUJI, H.; KRATZER, P.; HASHEMIFAR, S. J. Abinitio simulation of the structure and transport properties of zirconium and ferromagnetic cobalt contacts on the two-dimensional semiconductor ws2. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 99, n. 3, jan. 2019. ISSN 2469-9969. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.99.035418>>. Citado na página 74.
- KELLY, S. R. et al. Oh binding energy as a universal descriptor of the potential of zero charge on transition metal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 126, n. 12, p. 5521–5528, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c10362>>. Citado na página 102.
- KHABAZIPOUR, M.; ANBIA, M. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using porous materials: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society (ACS), v. 58, n. 49, p. 22133–22164, nov 2019. ISSN 1520-5045. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03800>>. Citado na página 68.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado na página 40.
- KOU, T. et al. Theoretical and experimental insight into the effect of nitrogen doping on hydrogen evolution activity of ni3s2 in alkaline medium. *Advanced Energy Materials*, v. 8, n. 19, p. 1703538, 2018. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201703538>>. Citado na página 97.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 54, p. 11169–11186, Oct 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>>. Citado na página 97.
- KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 59, p. 1758–1775,



Jan 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758>>. Citado na página 97.

KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/318162a0>>. Citado na página 61.

KRUKAU, A. V. et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 125, n. 22, p. 224106, 12 2006. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2404663>>. Citado na página 50.

LAO, M. et al. From fundamentals and theories to heterostructured electrocatalyst design: An in-depth understanding of alkaline hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*, v. 98, p. 107231, 2022. ISSN 2211-2855. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285522003111>>. Citado 4 vezes nas páginas 6, 16, 51 e 95.

LEE, C. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5887, p. 385–388, jul 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.1157996>>. Citado na página 62.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 37, p. 785–789, Jan 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>>. Citado na página 49.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 37, p. 785–789, Jan 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>>. Citado na página 50.

LEE, S.; SINGH, A.; LEE, H. Band gap engineering of 2D biphenylene carbon sheets with hydrogenation. *Journal of the Korean Physical Society*, The Korean Physical Society, v. 79, n. 9, p. 846–850, 2021. ISSN 19768524. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40042-021-00312-x>>. Citado na página 62.

LEUNG, D. Y.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 39, p. 426–443, 2014. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114005450>>. Citado na página 5.

LI, C.; BAEK, J.-B. Recent Advances in Noble Metal (Pt, Ru, and Ir)-Based Electrocatalysts for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Omega*, v. 5, n. 1, p. 31–40, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03550>>. Citado na página 20.

LI, L. et al. Recent progress on sodium ion batteries: potential high-performance anodes. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 11, n. 9, p. 2310–2340, 2018. ISSN 1754-5706. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8EE01023D>>. Citado na página 72.

LI, Q. et al. Perspective on theoretical methods and modeling relating to electro-catalysis processes. *Chem. Commun.*, The Royal Society of Chemistry, v. 56, p. 9937–9949, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D0CC02998J>>. Citado na página 51.

LI, Y. F.; TANG, G. H.; FU, B. Hydrogenation: An effective strategy to improve the thermoelectric properties of multilayer silicene. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 99, p. 235428, Jun 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.235428>>. Citado na página 63.

LI, Y. F.; TANG, G. H.; FU, B. Hydrogenation: An effective strategy to improve the thermoelectric properties of multilayer silicene. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 99, p. 235428, Jun 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.235428>>. Citado na página 66.

LI, Z. et al. Phase engineering two-dimensional nanostructures for electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Chinese Chemical Letters*, v. 34, n. 1, p. 107119, 2023. ISSN 1001-8417. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001841722000286>>. Citado na página 19.

LIAO, X. et al. Density functional theory for electrocatalysis. *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*, v. 5, n. 1, p. 157–185, 2022. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/eem2.12204>>. Citado 5 vezes nas páginas 18, 47, 48, 50 e 51.

LINDSAY, S. *Introduction to nanoscience*. [S.l.]: American Chemical Society, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 18.

LIU, C. et al. Advanced materials for energy storage. *Advanced Materials*, Wiley, v. 22, n. 8, feb 2010. ISSN 1521-4095. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.200903328>>. Citado na página 72.

LIU, T. et al. Understanding the hydrogen evolution reaction activity of doped single-atom catalysts on two-dimensional gaps4 by dft and machine learning. *Journal of Energy Chemistry*, v. 81, p. 93–100, 2023. ISSN 2095-4956. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095495623000943>>. Citado na página 86.

LIU, Y. et al. Efficient and durable hydrogen evolution electrocatalyst based on nonmetallic nitrogen doped hexagonal carbon. *Scientific Reports*, v. 4, n. 1, p. 6843, Oct 2014. ISSN 2045-2322. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep06843>>. Citado 3 vezes nas páginas 17, 22 e 23.

LIU, Z. et al. Near-real-time monitoring of global co2 emissions reveals the effects of the covid-19 pandemic. *Nature Communications*, Springer Science and Business Media LLC, v. 11, n. 1, out. 2020. ISSN 2041-1723. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-020-18922-7>>. Citado na página 3.

LUBBE, F. et al. Golden hydrogen. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 39, p. 100732, 2023. ISSN 2452-2236. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452223622001444>>. Citado 6 vezes nas páginas 17, 23, 7, 8, 9 e 10.



- LUO, Y. et al. A first principles investigation on the structural, mechanical, electronic, and catalytic properties of biphenylene. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group UK, v. 11, n. 1, p. 1–6, 2021. ISSN 20452322. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-98261-9>. Citado na página 62.
- MA, N. et al. Large scale of green hydrogen storage: Opportunities and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 50, p. 379–396, 2024. ISSN 0360-3199. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319923045883>. Citado na página 10.
- MADSEN, G. K.; SINGH, D. J. Boltztrap. a code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, v. 175, n. 1, p. 67–71, 2006. ISSN 0010-4655. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465506001305>. Citado na página 66.
- MAHAPATRA, P. L. et al. Paramagnetic two-dimensional silicon-oxide from natural silicates. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 11, n. 1, p. 015019, dec 2023. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/ad10b9>. Citado na página 96.
- MAHAPATRA, P. L. et al. Hydrogen sulfide gas detection using two-dimensional rhodonite silicate. *Chemistry of Materials*, v. 35, n. 19, p. 8135–8144, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01593>. Citado 2 vezes nas páginas 69 e 96.
- MAHAPATRA, P. L. et al. Energy harvesting using two-dimensional (2d) d-silicates from abundant natural minerals. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 11, n. 6, p. 2098–2106, 2023. ISSN 2050-7534. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/D2TC04605A>. Citado na página 1.
- MAHAPATRA, P. L. et al. Energy harvesting using two-dimensional (2d) d-silicates from abundant natural minerals. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 11, n. 6, p. 2098–2106, 2023. ISSN 2050-7534. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/D2TC04605A>. Citado na página 68.
- MAHAPATRA, P. L. et al. Synthesis and characterization of biotene: A new 2d natural oxide from biotite. *Small*, Wiley, v. 18, n. 27, jun 2022. ISSN 1613-6829. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/sml.202201667>. Citado na página 68.
- MAHMOOD, J. et al. An efficient and ph-universal ruthenium-based catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Nature Nanotechnology*, v. 12, n. 5, p. 441–446, May 2017. ISSN 1748-3395. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.304>. Citado na página 20.
- MAHMOOD, N. et al. Electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline electrolytes: Mechanisms, challenges, and prospective solutions. *Advanced Science*, v. 5, n. 2, p. 1700464, 2018. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/advs.201700464>. Citado na página 95.
- MAINTZ, S. et al. Lobster: A tool to extract chemical bonding from plane-wave based dft. *Journal of Computational Chemistry*, v. 37, n. 11, p. 1030–1035, 2016. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.24300>. Citado na página 91.

MAO, X.; WANG, L.; LI, Y. Understanding ph-dependent oxygen reduction reaction on metal alloy catalysts. *ACS Catalysis*, v. 14, n. 7, p. 5429–5435, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acscatal.4c00461>>. Citado na página 96.

MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Molecular Physics*, Informa UK Limited, v. 115, n. 19, p. 2315–2372, jun 2017. ISSN 1362-3028. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2017.1333644>>. Citado na página 49.

MARINHO, E.; da Silva Autreto, P. A. Me-graphane: tailoring the structural and electronic properties of Me-graphene via hydrogenation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 23, n. 15, p. 9483–9491, 2021. ISSN 1463-9076. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=D0CP06684B>>. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 64.

MARTIN, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004. Citado 9 vezes nas páginas 31, 40, 42, 43, 46, 47, 48, 49 e 50.

MARTIN, R. M. Pseudopotentials. In: \_\_\_\_\_. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004. p. 204–232. Citado na página 46.

MARTÍNEZ-ARAYA, J. I. Why is the dual descriptor a more accurate local reactivity descriptor than fukui functions? *Journal of Mathematical Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 53, n. 2, p. 451–465, nov. 2014. ISSN 1572-8897. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10910-014-0437-7>>. Citado na página 56.

MASLOVARA, S. et al. Experimental and dft study of cocumo ternary ionic activator for alkaline her on ni cathode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 839, p. 224–230, 2019. ISSN 1572-6657. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S157266571930205X>>. Citado na página 97.

MEDFORD, A. J. et al. From the sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis*, v. 328, p. 36–42, 2015. ISSN 0021-9517. Special Issue: The Impact of Haldor Topsøe on Catalysis. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951714003686>>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.

MEFTAKHUTDINOV, R. M.; SIBATOV, R. T.; KOCHAEV, A. I. Graphenylene nanoribbons: Electronic, optical and thermoelectric properties from first-principles calculations. *Journal of Physics Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 32, n. 34, 2020. ISSN 1361648X. Citado 3 vezes nas páginas 78, 80 e 81.

MEFTAKHUTDINOV, R. M. et al. First-principles study of graphenylene/MoX<sub>2</sub> (X = S, Te, and Se) van der Waals heterostructures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 23, n. 26, p. 14315–14324, 2021. ISSN 14639076. Citado na página 78.

MEINSHAUSEN, M. et al. Realization of paris agreement pledges may limit warming just below 2 °c. *Nature*, v. 604, n. 7905, p. 304–309, Apr 2022. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41586-022-04553-z>>. Citado na página 4.

- MELLER, J. Molecular dynamics. In: \_\_\_\_\_. *eLS*. John Wiley & Sons, Ltd, 2001. ISBN 9780470015902. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1038/npg.els.0003048>>. Citado na página 27.
- MERAZKA, S. et al. Experimental and theoretical study of novel germanium tungstates compounds  $\text{Ge}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x = 1/4, 1/2$ ) and  $\text{Ge}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  ( $x = 0.2$ ). *Journal of Molecular Structure*, Elsevier BV, v. 1285, p. 135486, ago. 2023. ISSN 0022-2860. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135486>>. Citado na página 74.
- MILLS, G.; JÓNSSON, H.; SCHENTER, G. K. Reversible work transition state theory: application to dissociative adsorption of hydrogen. *Surface Science*, Elsevier BV, v. 324, n. 2–3, p. 305–337, fev. 1995. ISSN 0039-6028. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)00731-4](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(94)00731-4)>. Citado na página 74.
- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 13, p. 5188–5192, Jun 1976. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>>. Citado 4 vezes nas páginas 64, 69, 73 e 79.
- MORELL, C.; GRAND, A.; TORO-LABBÉ, A. New dual descriptor for chemical reactivity. *The Journal of Physical Chemistry A*, American Chemical Society (ACS), v. 109, n. 1, p. 205–212, dez. 2004. ISSN 1520-5215. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp046577a>>. Citado na página 56.
- MØLLER, K. T. et al. Hydrogen - a sustainable energy carrier. *Progress in Natural Science: Materials International*, v. 27, n. 1, p. 34–40, 2017. ISSN 1002-0071. SI-HYDROGEN STORAGE MATERIALS. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002007116303240>>. Citado na página 6.
- NAKATSUJI, H. Dipped adcluster model for chemisorptions and catalytic reactions on a metal surface. *The Journal of Chemical Physics*, v. 87, n. 8, p. 4995–5001, 10 1987. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.452814>>. Citado na página 52.
- NARITA, N. et al. Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 58, n. 16, p. 11009–11014, 1998. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.11009>>. Citado na página 62.
- NICOLETTI, G. et al. A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels. *Energy Conversion and Management*, v. 89, p. 205–213, 2015. ISSN 0196-8904. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890414008589>>. Citado 3 vezes nas páginas 23, 6 e 7.
- NOFFSINGER, J. et al. Phonon-assisted optical absorption in silicon from first principles. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 108, p. 167402, Apr 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.167402>>. Citado na página 41.
- NØRSKOV, J. et al. *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*. Wiley, 2014. ISBN 9781118892022. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=BiZeBAAQBAJ>>. Citado na página 54.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, oct 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.1102896>>. Citado 2 vezes nas páginas 61 e 62.

NØRSKOV, J. K. et al. Trends in the exchange current for hydrogen evolution. *Journal of The Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, Inc., v. 152, n. 3, p. J23, jan 2005. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1149/1.1856988>>. Citado 5 vezes nas páginas 18, 20, 51, 52 e 55.

NØRSKOV, J. K. et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 46, p. 17886–17892, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp047349j>>. Citado 3 vezes nas páginas 53, 54 e 55.

OLIVA, R. et al. Strong substrate strain effects in multilayered ws2 revealed by high-pressure optical measurements. *ACS Applied Materials amp; Interfaces*, American Chemical Society (ACS), v. 14, n. 17, p. 19857–19868, abr. 2022. ISSN 1944-8252. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acsami.2c01726>>. Citado na página 74.

OLIVEIRA, A. M.; BESWICK, R. R.; YAN, Y. A green hydrogen economy for a renewable energy society. *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 33, p. 100701, 2021. ISSN 2211-3398. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211339821000332>>. Citado na página 9.

OLIVEIRA, C. C.; GALVÃO, D. S.; AUTRETO, P. A. S. Selective hydrogenation promotes the anisotropic thermoelectric properties of tpdh-graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 128, n. 15, p. 6206–6212, mar. 2024. ISSN 1932-7455. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c00175>>. Citado na página 67.

OLIVEIRA, C. C. et al. Tetra-penta-deca-hexagonal-graphene (tpdh-graphene) hydrogenation patterns: dynamics and electronic structure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 25, n. 18, p. 13088–13093, 2023. ISSN 1463-9084. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D3CP00186E>>. Citado na página 65.

PAGLIARO, M. et al. Solar hydrogen: fuel of the near future. *Energy Environ. Sci.*, The Royal Society of Chemistry, v. 3, p. 279–287, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B923793N>>. Citado na página 6.

PARR, R. G.; YANG, W. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 106, n. 14, p. 4049–4050, jul. 1984. ISSN 1520-5126. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja00326a036>>. Citado na página 56.

PARSONS, R. The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen. *Trans. Faraday Soc.*, The Royal Society of Chemistry, v. 54, p. 1053–1063, 1958. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/TF9585401053>>. Citado na página 17.

PARSONS, R. Volcano curves in electrochemistry. In: \_\_\_\_\_. *Catalysis in Electrochemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2011. cap. 1, p. 1–15. ISBN 9780470929421. Disponível em:

<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470929421.ch1>>. Citado na página 17.

PENG, Q. et al. New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: Review of properties, synthesis, and application in nanotechnology. *Nanotechnology, Science and Applications*, v. 7, n. 2, p. 1–29, 2014. ISSN 11778903. Citado na página 62.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>. Citado 6 vezes nas páginas 49, 64, 69, 73, 79 e 97.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 23, p. 5048–5079, May 1981. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.5048>>. Citado na página 47.

PICKETT, W. E. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, Elsevier BV, v. 9, n. 3, p. 115–197, abr. 1989. ISSN 0167-7977. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0167-7977\(89\)90002-6](http://dx.doi.org/10.1016/0167-7977(89)90002-6)>. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 46.

PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, Elsevier, v. 117, n. 1, p. 1–19, 1995. Citado na página 63.

PRAMANIK, A. et al. High faradaic charge storage in znco2s4 film on ni-foam with a hetero-dimensional microstructure for hybrid supercapacitor. *Materials Today Energy*, Elsevier BV, v. 9, p. 416–427, sep 2018. ISSN 2468-6069. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mtener.2018.07.007>>. Citado na página 72.

PRANDINI, G. et al. Precision and efficiency in solid-state pseudopotential calculations. *npj Computational Materials*, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 1, p. 72, 2018. ISSN 2057-3960. <http://materialscloud.org/sssp>. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/s41524-018-0127-2>>. Citado 4 vezes nas páginas 64, 69, 73 e 79.

QIN, Y. et al. Theoretical insight into single rh atoms anchored on n-doped -graphyne as an excellent bifunctional electrocatalyst for the oer and orr: electronic regulation of graphitic nitrogen. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 13, n. 11, p. 5800–5808, 2021. ISSN 2040-3372. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D0NR07513B>>. Citado na página 83.

QUANG, D. V.; MILANI, D.; Abu Zahra, M. A review of potential routes to zero and negative emission technologies via the integration of renewable energies with co2 capture processes. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 124, p. 103862, 2023. ISSN 1750-5836. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1750583623000324>>. Citado na página 3.

QURESHI, F.; YUSUF, M.; ABDULLAH, B. A brief review on hydrogen production to utilization techniques. In: *2021 Third International Sustainability and Resilience Conference: Climate Change*. [S.l.: s.n.], 2021. p. 66–71. Citado na página 8.



QURESHI, F. et al. Latest eco-friendly avenues on hydrogen production towards a circular bioeconomy: Currents challenges, innovative insights, and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 168, p. 112916, 2022. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032122007973>>. Citado 6 vezes nas páginas 17, 23, 6, 7, 8 e 10.

RAMACHANDRAN, K. I. 2008. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2008. ISBN 9783540773047. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 29.

RAO, C. N. R.; CHHETRI, M. Borocarbonitrides as metal-free catalysts for the hydrogen evolution reaction. *Advanced Materials*, v. 31, n. 13, p. 1803668, 2019. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201803668>>. Citado na página 22.

RAVEENDRAN, A.; CHANDRAN, M.; DHANUSURAMAN, R. A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 6, p. 3843–3876, 2023. Citado 3 vezes nas páginas 15, 16 e 51.

REHMAN, J. et al. An overview of 2d metal sulfides and carbides as na host materials for na-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier BV, v. 461, p. 141924, apr 2023. ISSN 1385-8947. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2023.141924>>. Citado na página 72.

REN21. *Renewables 2023 Global Status Report Collection, Global Overview*. [S.l.], 2023. Disponível em: <<https://www.ren21.net/gsr-2023/>>. Citado na página 3.

RIED, H.; KOREKAWA, M. Transmission electron microscopy of synthetic and natural fnferketten and siebenerketten pyroxenoids. *Physics and Chemistry of Minerals*, Springer Science and Business Media LLC, v. 5, n. 4, p. 351–365, apr 1980. ISSN 1432-2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF00307544>>. Citado na página 68.

RINGE, S. et al. Implicit Solvation Methods for Catalysis at Electrified Interfaces. *Chemical Reviews*, v. 122, n. 12, p. 10777–10820, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00675>>. Citado na página 54.

RITCHIE, H.; ROSADO, P. Energy mix. *Our World in Data*, 2020. <https://ourworldindata.org/energy-mix>. Citado na página 3.

RITCHIE, H.; ROSADO, P.; ROSER, M. Emissions by sector: where do greenhouse gases come from? *Our World in Data*, 2020. <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector>. Citado na página 3.

RODUNER, E. Understanding catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 43, p. 8226–8239, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4CS00210E>>. Citado na página 15.

RUSSO, M. F.; van Duin, A. C. Atomistic-scale simulations of chemical reactions: Bridging from quantum chemistry to engineering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 269, n. 14, p. 1549–1554, 2011. ISSN 0168-583X. Computer Simulations of Radiation Effects in Solids. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X10009869>>. Citado na página 30.

- SAFARI, F.; DINCER, I. A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production. *Energy Conversion and Management*, v. 205, p. 112182, 2020. ISSN 0196-8904. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890419311884>>. Citado 4 vezes nas páginas 17, 5, 6 e 9.
- SANVILLE, E. et al. Improved grid-based algorithm for bader charge allocation. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley, v. 28, n. 5, p. 899–908, jan. 2007. ISSN 1096-987X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20575>>. Citado na página 57.
- SCHEDIN, F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, v. 6, n. 9, p. 652–655, 2007. ISSN 1476-4660. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nmat1967>>. Citado na página 62.
- SCHWERTFEGGER, P. The pseudopotential approximation in electronic structure theory. *ChemPhysChem*, Wiley, v. 12, n. 17, p. 3143–3155, ago. 2011. ISSN 1439-7641. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201100387>>. Citado na página 44.
- SENFTLE, T. P. et al. The reaxff reactive force-field: development, applications and future directions. *npj Computational Materials*, v. 2, n. 1, p. 15011, Mar 2016. ISSN 2057-3960. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11>>. Citado na página 30.
- SENGUPTA, S. et al. Deciphering sodium-ion storage: 2d-sulfide versus oxide through experimental and computational analyses. *Small*, Wiley, jun. 2024. ISSN 1613-6829. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/smll.202403321>>. Citado na página 77.
- SHAO, Q.; LU, K.; HUANG, X. Platinum group nanowires for efficient electrocatalysis. *Small Methods*, v. 3, n. 5, p. 1800545, 2019. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/smt.201800545>>. Citado na página 19.
- SHOLL, D.; STECKEL, J. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Wiley, 2011. ISBN 9781118211045. Disponível em: <[https://books.google.com.br/books?id=\\\_f994dmAdv0C](https://books.google.com.br/books?id=\_f994dmAdv0C)>. Citado 4 vezes nas páginas 35, 42, 44 e 46.
- SOFO, J. O.; CHAUDHARI, A. S.; BARBER, G. D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 75, n. 15, p. 153401, 2007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.153401>>. Citado na página 62.
- SONG, Q. et al. Graphenylene, a unique two-dimensional carbon network with nondelocalized cyclohexatriene units. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 1, n. 1, p. 38–41, 2013. ISSN 20507534. Citado 3 vezes nas páginas 78, 80 e 81.
- SQUADRITO, G.; MAGGIO, G.; NICITA, A. The green hydrogen revolution. *Renewable Energy*, v. 216, p. 119041, 2023. ISSN 0960-1481. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148123009552>>. Citado na página 10.
- STAFFELL, I. et al. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy Environ. Sci.*, The Royal Society of Chemistry, v. 12, p. 463–491, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8EE01157E>>. Citado na página 5.



STEINBERG, S.; DRONSKOWSKI, R. The crystal orbital hamilton population (cohp) method as a tool to visualize and analyze chemical bonding in intermetallic compounds. *Crystals*, MDPI AG, v. 8, n. 5, p. 225, maio 2018. ISSN 2073-4352. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/cryst8050225>>. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 59.

STRMCNIK, D. et al. Improving the hydrogen oxidation reaction rate by promotion of hydroxyl adsorption. *Nature Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 5, n. 4, p. 300–306, feb 2013. ISSN 1755-4349. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nchem.1574>>. Citado na página 102.

SUN, J.; RUZSINSZKY, A.; PERDEW, J. P. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 115, p. 036402, Jul 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.115.036402>>. Citado na página 50.

TAN, T. L. et al. Platinum Nanoparticle During Electrochemical Hydrogen Evolution: Adsorbate Distribution, Active Reaction Species, and Size Effect. *ACS Catalysis*, v. 5, n. 4, p. 2376–2383, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cs501840c>>. Citado na página 20.

TANG, W.; SANVILLE, E.; HENKELMAN, G. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 8, p. 084204, jan. 2009. ISSN 1361-648X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/8/084204>>. Citado na página 57.

TANG, W.; SANVILLE, E.; HENKELMAN, G. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 8, p. 084204, jan 2009. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/8/084204>>. Citado na página 87.

TANG, Y. et al. Single-atom metal-modified graphenylene as a high-activity catalyst for CO and NO oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 28, p. 16224–16235, 2020. ISSN 14639076. Citado 2 vezes nas páginas 78 e 79.

TIPLER, P.; LLEWELLYN, R. *Modern Physics*. W. H. Freeman, 2003. ISBN 9780716743453. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=tpU18JqcSNkC>>. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 35.

TRASATTI, S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: Iii. electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 39, n. 1, p. 163–184, 1972. ISSN 0022-0728. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072872804856>>. Citado 4 vezes nas páginas 18, 20, 51 e 52.

TROMER, R. M. et al. A dft investigation of the electronic, optical, and thermoelectric properties of pentadiamond. *Chemical Physics Letters*, v. 763, p. 138210, 2021. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261420311143>>. Citado na página 66.

UNFCCC. *Paris Agreement*. [S.l.], 2015. Disponível em: <[https://unfccc.int/sites/default/files/english\\_paris\\_agreement.pdf](https://unfccc.int/sites/default/files/english_paris_agreement.pdf)>. Citado na página 4.

VERLET, L. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 159, p. 98–103, Jul 1967. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.159.98>>. Citado na página 28.

VESEL, A. et al. A review of strategies for the synthesis of n-doped graphene-like materials. *Nanomaterials*, v. 10, n. 11, 2020. ISSN 2079-4991. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2079-4991/10/11/2286>>. Citado na página 23.

WALTER, M. G. et al. Solar water splitting cells. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 11, p. 6446–6473, 2010. PMID: 21062097. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr1002326>>. Citado na página 16.

WANG, S.; LU, A.; ZHONG, C.-J. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Convergence*, v. 8, n. 1, p. 4, Feb 2021. ISSN 2196-5404. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s40580-021-00254-x>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.

WANG, S. et al. Progress of transition metal sulfides used as lithium-ion battery anodes. *Materials Chemistry Frontiers*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 7, n. 14, p. 2779–2808, 2023. ISSN 2052-1537. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D2QM01200F>>. Citado na página 72.

WANG, T.; CAO, X.; JIAO, L. Pem water electrolysis for hydrogen production: fundamentals, advances, and prospects. *Carbon Neutrality*, Springer, v. 1, n. 1, p. 21, 2022. Citado 3 vezes nas páginas 11, 12 e 13.

WANG, X. et al. Strategies for design of electrocatalysts for hydrogen evolution under alkaline conditions. *Materials Today*, v. 36, p. 125–138, 2020. ISSN 1369-7021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702119308764>>. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 95.

WOELLNER, C. F.; AUTRETO, P. A. d. S.; GALVAO, D. S. One side-graphene hydrogenation (graphone): Substrate effects. *MRS Advances*, Materials Research Society, v. 1, n. 20, p. 1429–1434, 2016. Citado na página 64.

WOLF, M.; HINTERDING, R.; FELDHOFF, A. High power factor vs. high zt—a review of thermoelectric materials for high-temperature application. *Entropy*, MDPI AG, v. 21, n. 11, p. 1058, oct 2019. ISSN 1099-4300. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/e21111058>>. Citado na página 63.

WU, X. et al. Hydrogenation of penta-graphene leads to unexpected large improvement in thermal conductivity. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 16, n. 6, p. 3925–3935, may 2016. ISSN 1530-6992. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01536>>. Citado na página 63.

XIA, F.; WANG, H.; JIA, Y. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nature Communications*, Springer Science and Business Media LLC, v. 5, n. 1, jul 2014. ISSN 2041-1723. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms5458>>. Citado na página 63.

Y., H.; C., W.; AL., P. Q. et. Synthesis of  $\gamma$ -graphyne using dynamic covalent chemistry. *Nature Synthesis*, v. 1, n. 1, p. 449–454, 2022. Citado na página 62.

- YANG, X. et al. Recent progresses and challenges of metal sulfides as advanced anode materials in rechargeable sodium-ion batteries. *Journal of Physics: Materials*, IOP Publishing, v. 3, n. 4, p. 042004, oct 2020. ISSN 2515-7639. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/2515-7639/abb440>>. Citado na página 72.
- YOUNG, P. The leapfrog method and other “ symplectic ” algorithms for integrating newton ’ s laws of motion. In: . [s.n.], 2013. Disponível em: <<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:36029703>>. Citado na página 29.
- YU, M.; TRINKLE, D. R. Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration. *The Journal of Chemical Physics*, v. 134, n. 6, p. 064111, 02 2011. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3553716>>. Citado na página 87.
- YU, Y. X. Graphenylene: A promising anode material for lithium-ion batteries with high mobility and storage. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 43, p. 13559–13566, 2013. ISSN 20507496. Citado 3 vezes nas páginas 62, 78 e 81.
- YUN, J.; CHOI, S.; IM, S. H. Advances in carbon-based thermoelectric materials for high-performance, flexible thermoelectric devices. *Carbon Energy*, Wiley, v. 3, n. 5, p. 667–708, jul 2021. ISSN 2637-9368. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/cey2.121>>. Citado na página 63.
- ZHANG, C. et al. Thermal and electrical transport properties of two-dimensional dirac graphenylene: a first-principles study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 25, p. 31301–31311, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D3CP04512A>>. Citado na página 84.
- ZHANG, Z. et al. Elasticity, flexibility, and ideal strength of borophenes. *Advanced Functional Materials*, Wiley, v. 27, n. 9, jan 2017. ISSN 1616-3028. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201605059>>. Citado na página 63.
- ZHAO, J. et al. Recent advances in anisotropic two-dimensional materials and device applications. *Nano Research*, Springer Science and Business Media LLC, v. 14, n. 4, p. 897–919, out. 2020. ISSN 1998-0000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12274-020-3018-z>>. Citado na página 63.
- ZHAO, T. et al. Confined interfacial micelle aggregating assembly of ordered macro–mesoporous tungsten oxides for h2s sensing. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 12, n. 40, p. 20811–20819, 2020. ISSN 2040-3372. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D0NR06428A>>. Citado na página 68.
- ZHAO, Z. et al. Transition metal embedded in nonmetal-doped t-carbon [110]: A superior synergistic trifunctional electrocatalyst for her, oer and orr. *Journal of Energy Chemistry*, Elsevier BV, v. 83, p. 79–89, aug 2023. ISSN 2095-4956. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jechem.2023.04.003>>. Citado na página 92.
- ZHENG, Y. et al. Toward Design of Synergistically Active Carbon-Based Catalysts for Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Nano*, v. 8, n. 5, p. 5290–5296, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nn501434a>>. Citado 3 vezes nas páginas 18, 23 e 24.
- ZHENG, Y. et al. Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst. *Nature Communications*, v. 5, n. 1, p. 3783, Apr 2014. ISSN 2041-1723. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/ncomms4783>>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.

ZHOU, H. et al. Superior lattice thermal conductance of single-layer borophene. *npj 2D Materials and Applications*, Springer Science and Business Media LLC, v. 1, n. 1, jun 2017. ISSN 2397-7132. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41699-017-0018-2>>. Citado na página 63.

ZHOU, L.; LU, S.-Y.; GUO, S. Recent progress on precious metal single atom materials for water splitting catalysis. *SusMat*, v. 1, n. 2, p. 194–210, 2021. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sus2.15>>. Citado 5 vezes nas páginas 15, 17, 18, 20 e 21.

ZHOU, Y. et al. Anisotropic thermoelectric properties of weyl semimetal nbx (x = p and as): a potential thermoelectric material. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 21, n. 27, p. 15167–15176, 2019. ISSN 1463-9084. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C9CP02020A>>. Citado na página 63.

ZHU, J. et al. Recent advances in electrocatalytic hydrogen evolution using nanoparticles. *Chemical Reviews*, v. 120, n. 2, p. 851–918, 2020. PMID: 31657904. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00248>>. Citado 5 vezes nas páginas 17, 14, 19, 20 e 21.

## Apêndices



## Apêndice D: Dados Extras GPY Dopado com Metais de Transição

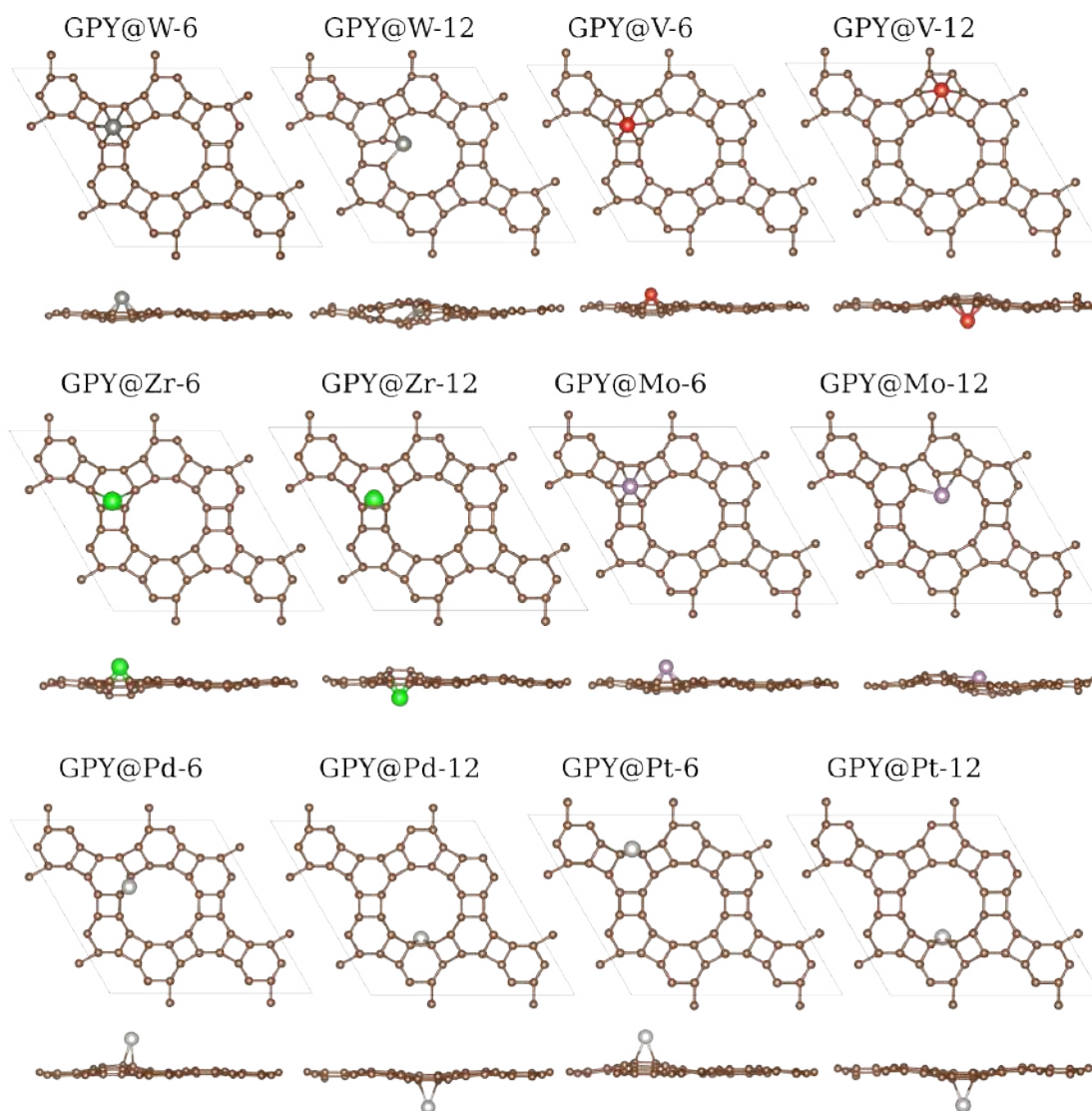


Figura 39 – Visão superior e lateral da geometria final do metal adsorvido sobre o sítio hexagonal e dodecagonal do GPY, mostrando a semelhança de ambas as configurações o que indica a equivalência.



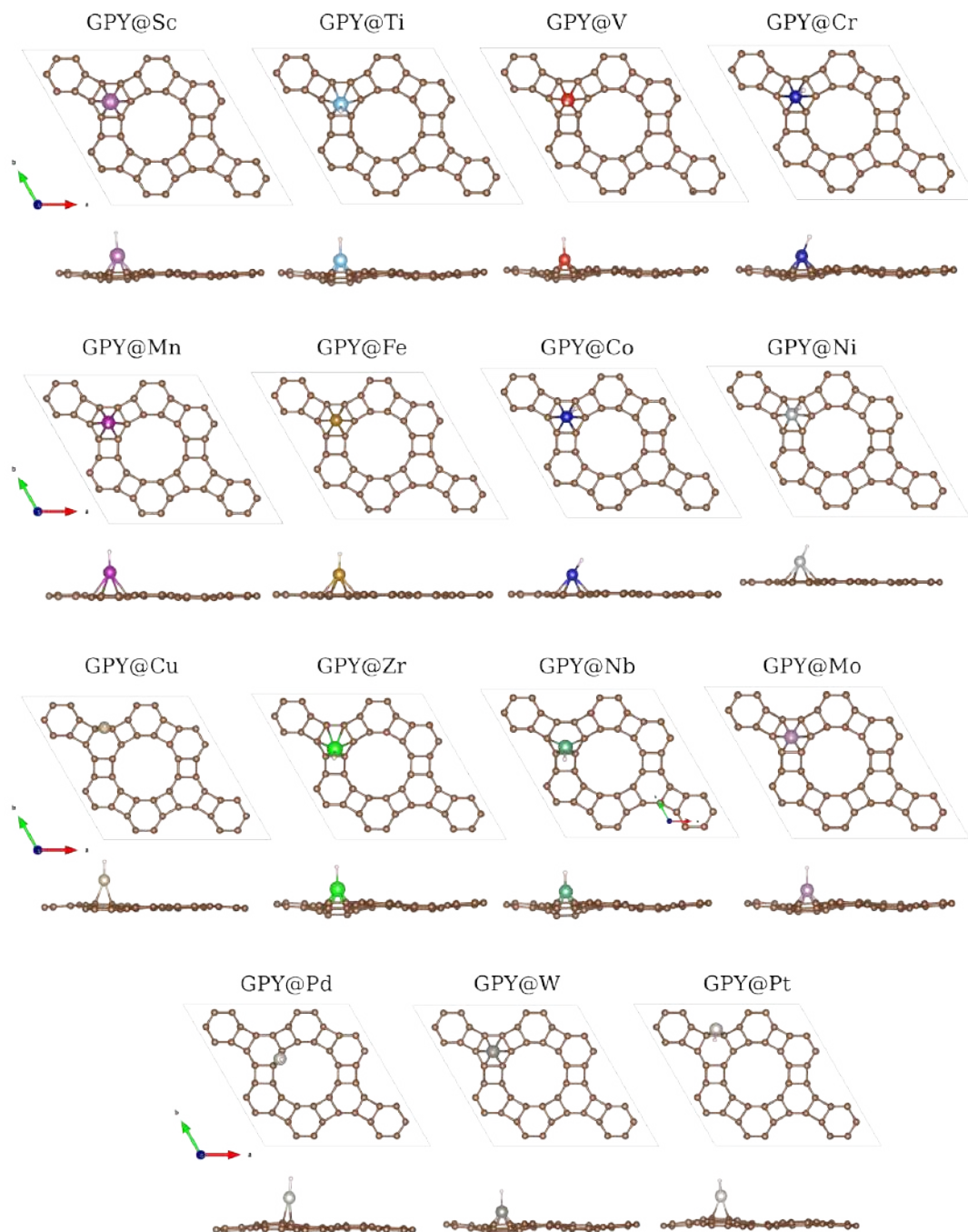


Figura 40 – Visão superior e lateral da geometria final do H adsorvido sobre os metais de transição dopados no GPY para os pseudopotenciais SSSP com GGA-PBE.

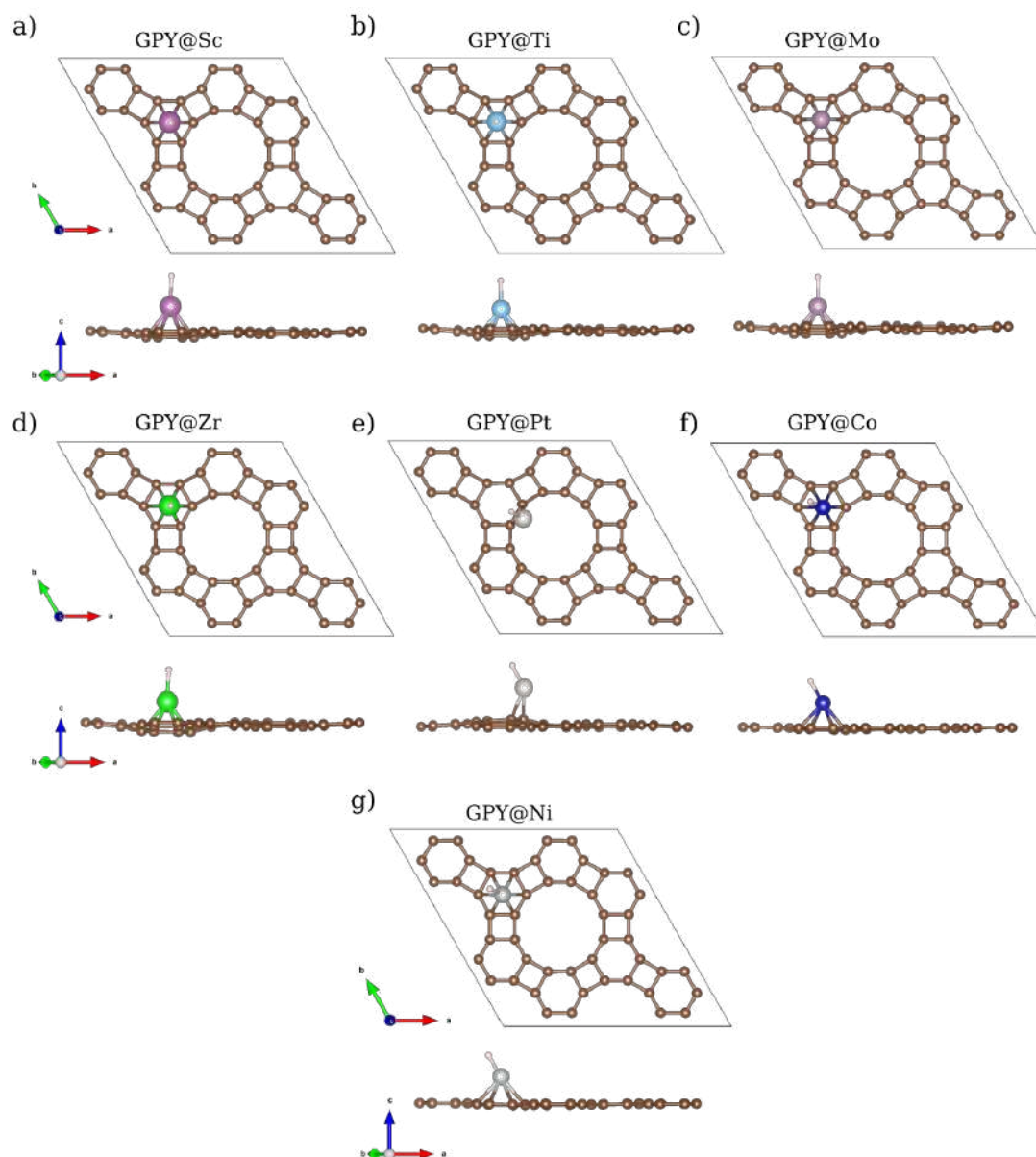


Figura 41 – Visão superior e lateral da geometria final do H adsorvido sobre os metais de transição dopados no GPY para os pseudopotenciais PAW com vdW-DF3.