

Investigação Ab initio da Estrutura Molecular de Nanocatalisadores de Irídio

Gabriel C. Bueno, Carina S. T. Peraça, Juarez L. F. Da Silva

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, caixa postal 780, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil.

gabrielchbueno@usp.br

Objetivos

Devido a busca por novas fontes energéticas, a geração de hidrogênio por *electrochemical water splitting* é dada como um método extremamente promissor. Contudo, para a produção ser viável, o uso de catalisadores é essencial devido ao alto overpotential da reação de evolução de oxigênio (OER – *Oxygen Evolution Reaction*). Para catalisar esta reação, os eletrodos que utilizam metais raros, como irídio e rutênio, são necessários, porém encarecem o processo. Assim, para permitir o uso deste processo em larga escala e substituir a produção via combustíveis fósseis, o desenvolvimento de novos materiais para os catalisadores é fundamental. Como alternativa aos catalisadores de metais raros, surgem os catalisadores baseados em *single-atoms catalysts* (SACs) de irídio suportados por materiais bidimensionais, também chamados de materiais 2D. Um exemplo destes materiais é o grafeno, um alótropo cristalino do carbono, possuindo o formato de folhas com um átomo de espessura. Estes materiais são sólidos cristalinos formados por uma fina camada de átomos. Esta associação é muito visada para catalisar o *electrochemical water splitting* por reduzir a quantidade de metal utilizada, devido a sua alta eficiência. Contudo, as interações destes SACs com o substrato 2D foram pouco exploradas na literatura. Portanto, este trabalho objetiva o estudo computacional das propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais de sistemas provenientes da deposição de átomos de Ir sobre materiais 2D.

Métodos e Procedimentos

Neste trabalho, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) será empregada, utilizando-se o funcional PBE em cálculos spin-polarizados, conforme implementados no pacote computacional *Vienna Ab-Initio Simulation Package* (VASP). A partir dos cálculos de estrutura eletrônica, podemos obter propriedades de interesse que permitem o cálculo das propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais do sistema.

A realização de cálculos computacionais, com base na DFT, resultam em um conjunto de dados, cujo tratamento será feito por meio de técnicas de análises embasadas na interpretação das propriedades do sistema, conforme listadas abaixo:

- Propriedades estruturais: A fim de verificar efeitos de distorção, causados pela interação dos átomos de irídio com os seus respectivos substratos, os sistemas serão submetidos à análises com base no conceito de comprimento médio de ligação (d_{av}) e número de coordenação efetivo (ECN).
- Propriedades eletrônicas: Para a investigação dos efeitos de adsorção destes sistemas e buscando entender a magnitude das interações, serão empregados os conceitos de energia de adsorção E_{ad} , energia de interação E_{int} energia de ligação E_b referentes aos conjuntos de estruturas estudados. Ainda, a reatividade dos materiais será investigada a partir do gap de energia, dado pela diferença

entre os orbitais HOMO e LUMO dos mesmos.

Resultados: Revisão da Literatura

Houve uma revisão bibliográfica sobre sistemas compostos por *single-atoms* de irídio depositados sobre materiais 2D objetivando catalisar o processo de *electrochemical water splitting*. Nesta revisão diversos materiais foram discutidos, os que mais se destacam se encontram listados abaixo:

- O substrato de nanofolhas de sulfeto de níquel-ferro é altamente poroso, possui uma elevada durabilidade, uma elevada *turnover frequency* e um *overpotential* para a reação de 170 mV (para a densidade atômica de 10 mA.cm⁻²).
- O substrato de oxihidróxido de níquel-ferro possui uma alta estabilidade, mantendo uma densidade constante por, aproximadamente, 100 horas e um *overpotential* de 184 mV (para a densidade atômica de 10 mA.cm⁻²).
- O uso de tetracianquinodimetano possui uma elevada durabilidade, uma excelente performance para uma transferência rápida de elétrons para processos catalíticos e um *overpotential* de 330 mV (para a densidade atômica de 10 mA.cm⁻²).
- WO₃ é um potente fotoanodo devido às suas características intrínsecas, dopado com metais de transição reduz o *gap* de banda.

Conclusões

Este trabalho de iniciação científica está em fase inicial. Até o momento foi realizada uma revisão bibliográfica e um levantamento dos materiais utilizados para a deposição do irídio.

Referências Bibliográficas

Zhanwu Lei, Wenbin Cai, Yifei Rao, Kuan Wang, Yuyuan Jiang, Yang Liu, Xu Jin, Jianming Li, Zhengxing Lv, Shuhong Jiao, Wenhua Zhang, Pengfei Yan, Shuo Zhang, and Ruiguo Cao. Coordination modulation of iridium single-atom catalyst maximizing water oxidation activity. *Nat. Commun.*, 13(1), January 2022.

Xueli Zheng, Jing Tang, Alessandro Gallo, Jose A. Garrido Torres, Xiaoyun Yu, Constantine J. Athanitis, Emily May Been, Peter Ercius, Haiyan Mao, Sirine C. Fakra, Chengyu Song, Ryan C. Davis, Jeffrey A. Reimer, John Vinson, Michal Bajdich, and Yi Cui. Origin of enhanced water oxidation activity in an iridium single atom anchored on NiFe oxyhydroxide catalyst. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 118(36), August 2021.

Qingming Deng, Jiong Zhao, Tiantian Wu, Guibin Chen, Heine Anton Hansen, and Tejs Vegge. 2d transition metal-TCNQ sheets as bifunctional single atom catalysts for oxygen reduction and evolution reaction (ORR/OER). *J. Catal.*, 370:378–384, February 2019.

Magno B. Costa, Moisés A. de Araújo, Marcos V. de Lima Tinoco, Juliana F. de Brito, and Lucia H. Mascaro. Current trending and beyond for solar-driven water splitting reaction on WO₃ photoanodes. *Journal of Energy Chemistry*, 73:88–113, October 2022.