

Investigação Teórica da Adsorção de Hidrogênio em Sistemas Nanoestruturados de Metais de Transição

Antonio F. O. Santos¹,

Pedro Ivo R. Moraes², Douglas W. D. de Vargas²,

Juarez L. F. Da Silva²

¹Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos, SP, Brasil

²Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, SP, Brasil

antoniofeolsa@usp.br

Objetivos

A transição global para fontes de energia sustentáveis intensificou o foco no hidrogênio verde como vetor energético limpo e renovável. Produzido via eletrólise da água alimentada por energia renovável, oferece um caminho promissor para descarbonizar setores como transporte, indústria e geração de energia. Contudo, a eficiência da produção de hidrogênio depende criticamente do desempenho dos catalisadores utilizados na reação de evolução de hidrogênio (HER). Este trabalho visa investigar teoricamente a adsorção de hidrogênio em agregados subnanométricos de metais de transição como alternativas eficientes e econômicas aos catalisadores de metais preciosos, contribuindo para o desenvolvimento racional de catalisadores sustentáveis para HER[1,2,3,4].

Métodos e Procedimentos

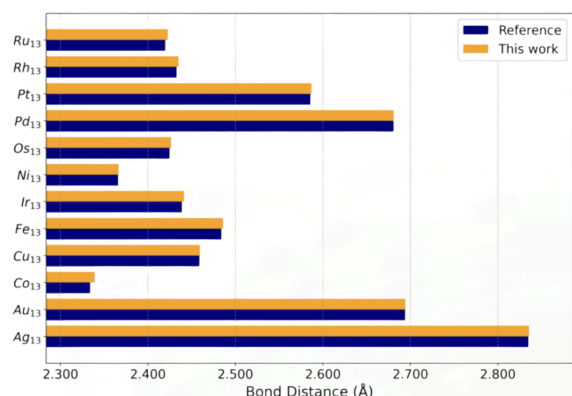
Empregamos cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional de troca-correlação PBE implementado no framework FHI-aims. Otimizamos sistematicamente as estruturas de agregados

de 13 átomos para doze metais de transição: Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Ru, Pd, Ag, Os, Ir, Pt e Au. Validamos as geometrias otimizadas contra dados da literatura, assegurando confiabilidade estrutural. Para investigar o comportamento de adsorção de hidrogênio, utilizamos a ferramenta Cluster Assembler desenvolvida pelo nosso grupo para gerar configurações sistemáticas contendo hidrogênio. Classificamos os sítios de adsorção em três categorias: topo (sobre um átomo metálico), ponte (entre dois átomos metálicos) e cavidade (dentro de três átomos metálicos). Após otimização geométrica completa, agrupamos e selecionamos as estruturas mais estáveis para cada sistema metálico[4].

Resultados

Concluímos com sucesso a otimização estrutural de todos os doze agregados de metais de transição, validando as geometrias com dados da literatura. A ferramenta Cluster Assembler foi efetivamente empregada para gerar configurações sistemáticas de adsorção de hidrogênio para todos os sistemas estudados. Completamos os cálculos de otimização geométrica para agregados metálicos com hidrogênio adsorvido e estamos agrupando as estruturas energeticamente mais

favoráveis para cada sistema metálico. Esta análise estrutural revela preferências distintas de adsorção dependendo do tipo de metal e morfologia do agregado. Os resultados preliminares mostram que os metais da primeira série de transição (Fe, Co, Ni, Cu) apresentam diferentes padrões de adsorção comparados aos metais de transição pesados (Pt, Au, Ir, Os), fornecendo insights valiosos sobre a relação estrutura-atividade catalítica.



Picture 1: Diferença nas distâncias de ligação médias entre este trabalho e a literatura^[5]

Conclusões

A abordagem sistemática desenvolvida fornece uma base sólida para avaliar o potencial catalítico de metais de transição abundantes para aplicações de evolução de hidrogênio. A conclusão dos cálculos de otimização geométrica representa um marco crucial para compreender as relações estrutura eletrônica-atividade nestes sistemas. A seleção das estruturas ótimas permitirá cálculos subsequentes de energias de adsorção e propriedades eletrônicas, identificando os candidatos mais promissores para validação experimental. Os resultados contribuem significativamente para o design racional de catalisadores HER sustentáveis, oferecendo alternativas viáveis aos catalisadores baseados em metais preciosos para a produção de hidrogênio verde.

Os autores declaram não haver conflito de interesses.

Contribuições: A.F.O.S.: conceituação, metodologia, cálculos e redação. P.I.R.M.: desenvolvimento metodológico e análise de dados. D.W.D.V.: implementação computacional e validação. J.L.F.D.S.: supervisão, coordenação e revisão.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da FAPESP (projetos 2017/11631-2, 2018/21401-7 e 2023/12824-0) e Shell, bem como da ANP através do regulamento da taxa de P & D.

Referências

- [1] J. Garcia-Navarro, M. A. Isaacs, M. Favaro, D. Ren, W.-J. Ong, M. Grätzel, P. Jiménez-Calvo. Updates on Hydrogen Value Chain: A Strategic Roadmap. *Global Challenges*, 8(6):2300073, 2024.
- [2] Ayiguzhali TuluHong, Qingpu Chang, Lirong Xie, Zhisen Xu, and Tengfei Song. Current Status of Green Hydrogen Production Technology: A Review. *Sustainability*, 16(20):9070, October 2024.
- [3] M. Karthikeyan, Durga Madhab Mahapatra, Abdul Syukor Abd Razak, Abdulaziz A. M. Abahussain, Baranitharan Ethiraj, and Lakhveer Singh. Machine learning aided synthesis and screening of HER catalyst: Present developments and prospects. *Catal. Rev.*, October 2024.
- [4] Marc O. J. Jäger, Eiaki V. Morooka, Filippo F. C., Lauri Himanen, and Adam S. Foster. Machine learning hydrogen adsorption on nanoclusters through structural descriptors. *npj Comput. Mater.*, 4(37):1–8, July 2018.
- [5] A. S. Chaves, G. G. Rondina, M. J. Piotrowski, P. Tereshchuk, J. L. F. Da Silva. The Role of Charge States in the Atomic Structure of Cu_n and Pt_n (n = 2-14 atoms) Clusters: A DFT Investigation. *J. Phys. Chem. A*, 118(45):10813-10821, 2014.