

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Leandro Moreira de Campos Pinto

**Estudo teórico das reações de hidrogênio e
do monóxido de carbono sobre fases
intermetálicas**

Bauru

2013

Leandro Moreira de Campos Pinto

**Estudo teórico das reações de hidrogênio e
do monóxido de carbono sobre fases
intermetálicas**

Tese apresentada como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Doutor Antonio Carlos Dias Ângelo.

Este trabalho foi financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP através da concessão da bolsa de Doutorado e pelo Deutscher Akademischer Austausch Dienst – DAAD através da concessão da bolsa de Doutorado-Sanduíche

Bauru

2013

Pinto, Leandro Moreira de Campos.

Estudo teórico das reações de hidrogênio e do monóxido de carbono sobre fases intermetálicas / Leandro Moreira de Campos Pinto, 2013

144 p. : il.

Orientador: Antonio Carlos Dias Ângelo

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2013

1. eletrocatalise. 2. fases intermetálicas. 3. teoria do funcional da densidade. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE LEANDRO MOREIRA DE CAMPOS PINTO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.


Aos 26 dias do mês de setembro do ano de 2013, às 14:00 horas, no(a) Sala 01 da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DIAS ANGELO do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. GILBERTO MAIA do(a) Departamento de Química / Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Profa. Dra. HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS do(a) Departamento de Físico-Química / Instituto de Química de Araraquara, Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. ALEXANDRE DE OLIVEIRA LEGENDRE do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de LEANDRO MOREIRA DE CAMPOS PINTO, intitulado "ESTUDO TEORICO DAS REAÇÕES DE HIDROGENIO E DO MONÓXIDO DE CARBONO SOBRE FASES INTERMETÁLICAS". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DIAS ANGELO



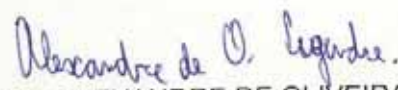
Prof. Dr. GILBERTO MAIA



Profa. Dra. HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS



Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO



Prof. Dr. ALEXANDRE DE OLIVEIRA LEGENDRE

A minha amada, Karla

Agradecimentos

A conclusão de uma etapa exige de fato uma grande dedicação pessoal, porém esta só é possível com a participação de muitas pessoas que contribuem de alguma forma, direta ou indiretamente, para a realização do trabalho como um todo. E aqui quero deixar o meu sincero agradecimento a essas pessoas que acreditaram.

Com a benção de Deus desfrutei de momentos muito bons durante este período do meu doutoramento, com excelentes oportunidades, vividas intensamente.

Tenho muito, muito a agradecer a minha esposa, Karla, que se aventurou comigo nesta caminhada. Minha grande companheira.

É inestimável todo o apoio por parte dos meus amados pais, Mauricio e Elma, e do meu irmão, Lucas. Agradeço também a toda a minha família (meus avós, tios, primos, sogros e cunhados). E, ao mesmo tempo, peço desculpas a todos pela ausência.

Agradeço aos meus amigos pelos momentos de descontração, alegria e pelas conversas nos tempos livres. Em especial aos queridos André Luís Pereira, Rodrigo Tabone, Tatiane Scachetti, Cássio dos Santos, Renata Abdallah, Marcilene Gomes. Tatiane S., obrigado pela ajuda na revisão da tese.

Por todo o período em que estive na Universidade de Ulm, sou muito grato pela excelente orientação e pleno suporte por parte do Prof. Doutor Wolfgang Schmickler, meu *Doktorvater* durante o estágio de Doutorado-Sanduiche, que merece todo o meu respeito pela seriedade e dedicação com que conduz a sua pesquisa científica.

Eu também gostaria de agradecer aos membros e ex-membros do Instituto de Química Teórica (U Ulm) com os quais pude discutir diversas ideias e compartilhar de momentos muito agradáveis ao longo desse tempo em que fiz parte do grupo: Elisa-

beth Santos, Noelia Luque, Fernanda Juárez, Germán Soldano, Nicolás Schulz, Andrés Ruderman, Tanglaw Roman, Luís Mancera, Duygu Yilmazer.

Reitero o meu obrigado ao Prof. Doutor Antonio Carlos Dias Ângelo, que me orientou nos primeiros passos na pesquisa ainda na iniciação científica.

Sou grato ao importante apoio financeiro das agências de fomento: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processo n°. 2009/10668–3) – e Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico – DAAD (Processo n°. A/10/70957) – as quais concederam bolsas de estudos de Doutorado e de Doutorado–Sanduíche, respectivamente. Além da assistência por parte da equipe do DAAD na Alemanha, em particular da Senhora Maria Salgado, responsável pelos alunos brasileiros.

Também agradeço ao grande e valioso tempo computacional disponibilizado pelo bw–GRID, Ulm, Alemanha.

PINTO, L. M. C. **Estudo teórico das reações de hidrogênio e do monóxido de carbono sobre fases intermetálicas**. 2013. 144 p. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais)– UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2013.

Resumo

Devido aos significativos avanços em catálise heterogênea, alcançados na segunda metade do século XX, foi possível o desenvolvimento científico e tecnológico em diversas áreas da química, tal como na eletrocatalise de reações envolvidas em células a combustível. As células a combustível são dispositivos que podem ser utilizados como fontes alternativas de produção de energia que, além de atenderem à crescente demanda no setor energético mundial, emitem uma baixa quantidade de poluentes, sendo este um fator importante nas questões ambientais. No entanto, a sua vasta implementação ainda está limitada pelo desenvolvimento de catalisadores eficientes e economicamente viáveis. Não menos importante, existe uma falta de conhecimento aprofundado a respeito de muitos processos que ocorrem na superfície desses materiais. Neste trabalho são apresentados os resultados da investigação teórica da eletrocatalise da reação de oxidação de hidrogênio sobre as fases intermetálicas ordenadas de estanho com alguns metais de transição (Au, Pd e Pt). Além disso, outras características desses materiais, como a susceptibilidade ao envenenamento por monóxido de carbono, são abordadas neste estudo. A metodologia empregada consiste na realização de uma extensa série de cálculos baseados na teoria do funcional da densidade e, para os processos que envolvem a transferência eletrônica, na aplicação da teoria da eletrocatalise desenvolvida por Santos e Schmickler. Os cálculos DFT foram utilizados tanto na caracterização da estrutura geométrica e eletrônica dos materiais e na determinação das energias de adsorção das espécies em algumas superfícies selecionadas dos intermetálicos quanto para a obtenção dos parâmetros necessários na avaliação das etapas eletrocatalíticas. Com a formação dos intermetálicos, a banda d do metal nobre fica preenchida e passa a se localizar completamente abaixo do nível de Fermi e, como

consequência, a energia de adsorção se torna fraca. Na realidade, em alguns desses materiais isso prejudica a eficiência do catalisador, o que é evidente nas fases PdSn e PtSn₂. Por outro lado, outros fatores, como o forte acoplamento dos orbitais superfície–reagente, compensam a posição da banda *d* conferindo características de um bom eletrocatalisador, como é notado para PtSn. Já a adsorção do CO deve ocorrer com menor intensidade sobre as fases intermetálicas ordenadas do que nos metais nobres puros. Ainda, de acordo com as análises feitas para PtSn(11 $\bar{2}$ 0), espera-se que o mecanismo bifuncional seja favorecido, uma vez que foi verificada uma forte tendência dessa superfície em adsorver espécies oxigenadas. E o fato mais interessante é que essa adsorção tem maior preferência de acontecer em sítios relacionados ao Sn, contrário ao que é observado para H e CO. Portanto, a presença dessas espécies não compete com o processo principal. Uma comparação do conjunto de propriedades das superfícies investigadas leva à conclusão de que PtSn é o material mais promissor para ser usado na catálise de reações com potencial tecnológico. De um modo geral, PtSn exhibe desempenho semelhante à platina pura para a catálise de hidrogênio e uma melhor resistência contra o monóxido de carbono.

Palavras-chave: oxidação de hidrogênio; monóxido de carbono; fases intermetálicas; teoria do funcional da densidade.

PINTO, L. M. C. **Theoretical study of hydrogen reactions and carbon monoxide on intermetallic phases.** 2013. 144 p. Thesis (Doctor in Science and Technology of Materials)– UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2013.

Abstract

Significant progresses in heterogeneous catalysis achieved in the second half of the 20th century has allowed scientific and technological development in several areas of chemistry, such as in the electrocatalysis of fuel cells related reactions. In addition to meeting the growing demand in global energy services, the fuel cells are devices that can be used as alternative sources of energy production and take the low-emission of pollutants into account, which is an important factor in environmental issues. However, its wide implementation is still limited by the development of efficient and cheaper catalysts. No less important, there is a lack of detailed knowledge about many processes occurring on the surface of these materials. In this work the results of a theoretical investigation of the electrocatalysis of hydrogen on ordered intermetallic phases of tin with some transition metals (Au, Pd, and Pt) are presented. Furthermore, other features of these materials such as its susceptibility to be poisoned by carbon monoxide are addressed in this study. The methodology employed here consists of performing an extensive series of calculations based on the density functional theory and for those processes involving the electron transfer the theory of electrocatalysis developed by Santos and Schmickler is also applied. DFT calculations were carried out both to characterize the geometric and electronic structure of the materials and to determine the adsorption energies of species over selected surfaces of the intermetallics, as well as to obtain the parameters required in the evaluation of electrocatalytic steps. In the formation of the intermetallics the noble metal *d* band gets filled and lies completely beneath the Fermi level, as a consequence the adsorption energy of the species becomes weaker. Actually, over some of these materials it affects the efficiency of the catalyst, clearly evident for PdSn and PtSn₂ phases. On the other

hand, some other factors as the strong and long-ranged coupling of the surface-reactant orbitals compensate the position of the d band giving characteristics of a good electrocatalyst, as observed for PtSn. Now the adsorption of CO should take place with less intensity on the ordered intermetallic phases than on their pure components. Moreover, according to the analyzes for PtSn(11 $\bar{2}$ 0) it is expected that the bifunctional mechanism is going to be favoured, since a strong trend to adsorb oxygenated species on this surface was noticed. And the most important point is this adsorption has greater preference to happen at Sn related sites, the opposite of what is observed for H and CO. Therefore, the presence of such species does not compete with the main process. A comparison of the overall surface properties here investigated leads to the conclusion that PtSn is the most promising material for use as catalyst for reactions of technological interest. Generally speaking, it exhibits similar performance as platinum to catalyse hydrogen reactions and with improved resistance against carbon monoxide.

Keywords: hydrogen oxidation; carbon monoxide; intermetallic phases; density functional theory.

Lista de Figuras

Figura 1.1	Representação esquemática de uma célula a combustível.	26
Figura 1.2	Diagrama de fases hipotético.	32
Figura 1.3	Representação esquemática da transferência eletrônica. M simboliza o metal eletrodo.	36
Figura 1.4	Ilustração de uma superfície de energia potencial para uma reação genérica. Em destaque as posições das espécies após normalização da coordenada da reação. X marca o ponto do estado de transição. .	38
Figura 4.1	Variação da energia total do sistema com relação (A) à energia de corte e (B) ao número de pontos- k . Platina.	61
Figura 4.2	Variação da energia total do sistema com relação (A) à energia de corte e (B) ao número de pontos- k . Intermetálico PtSn.	62
Figura 4.3	Representação (A) de uma célula unitária para a estrutura hexagonal e (B) de uma célula hexagonal completa (vista de cima). Cor bronze: metais nobres. Cor amarela: átomos de estanho.	63
Figura 4.4	Representação bidimensional dos modelos utilizados no processo de relaxação das camadas. A cor marrom indica os átomos fixos e a cor amarela indica os átomos que permaneceram livres para se moverem.	65
Figura 4.5	Variação da energia do sistema com relação ao número de camadas. Pt e intermetálicos PtSn e PtSn ₂	66
Figura 4.6	Vista lateral da superfície (11 $\bar{2}$ 0) da fase intermetálica ordenada PtSn.	67
Figura 4.7	Representação dos planos cristalográficos para uma célula cúbica. . .	68

Figura 4.8	Densidade de estados para as fases intermetálicas ordenadas com proporção 1:1 e dos metais nobres puros.	70
Figura 4.9	Densidade de estados para as fases intermetálicas Pt–Sn. Resultado para a Pt também foi inserido para comparação.	71
Figura 4.10	Diagrama de potencial eletrostático obtido para a fase intermetálica PtSn(11 $\bar{2}$ 0).	72
Figura 4.11	Representação dos sítios de adsorção do átomo de hidrogênio sobre a superfície (11 $\bar{2}$ 0). M = Au, Pd ou Pt.	76
Figura 4.12	Representação dos sítios avaliados para a adsorção de H em PtSn(0001).	77
Figura 4.13	Representação dos sítios avaliados para a adsorção do átomo de H em Pt ₃ Sn(111).	78
Figura 4.14	Representação dos sítios para a adsorção de H sobre PtSn ₂ (100).	78
Figura 4.15	Representação dos sítios para a adsorção do átomo de hidrogênio sobre os metais nobres. Superfície (111).	79
Figura 4.16	Constantes de acoplamento ao átomo de hidrogênio como uma função da distância; para cada superfície o acoplamento dominante é apresentado.	81
Figura 4.17	Superfícies de energia potencial para a reação de Volmer em AuSn(11 $\bar{2}$ 0), PdSn(11 $\bar{2}$ 0), PtSn(11 $\bar{2}$ 0) e PtSn ₂ (100) em relação ao SHE.	82
Figura 4.18	Ilustração para a trajetória da molécula de hidrogênio na etapa de Tafel.	84
Figura 4.19	Energia de adsorção da molécula de H ₂ em função da distância da superfície.	85
Figura 4.20	Variação de energia mostrando a ruptura da ligação na molécula de H ₂	87
Figura 4.21	Densidade de estados no momento que antecede à quebra da ligação H–H (painel superior). Densidade de estados quando o átomo H _a está adsorvido e o átomo H _b se localiza distante da superfície (painel inferior).	88

Figura 4.22	Constantes de acoplamento em função da distância para o átomo H_b . PtSn(11 $\bar{2}$ 0).	89
Figura 4.23	Superfície de energia potencial para a etapa de Heyrovsky sobre PtSn(11 $\bar{2}$ 0) em relação ao SHE.	90
Figura 4.24	Representação dos sítios avaliados para a adsorção de monóxido de carbono sobre uma superfície (11 $\bar{2}$ 0).	93
Figura 4.25	Representação esquemática de uma molécula de CO adsorvida em uma superfície (11 $\bar{2}$ 0). Vista lateral.	94
Figura 4.26	Densidade de estados projetada sobre os orbitais d do Au (linha preta), orbitais sp do Sn (linha laranja) e orbitais p da molécula de monóxido de carbono (linha violeta), para a superfície de AuSn(11 $\bar{2}$ 0).	97
Figura 4.27	Densidade de estados projetada sobre os orbitais d do metal nobre (li- nha preta), orbitais sp do Sn (linha laranja) e orbitais p da molécula de monóxido de carbono (linha violeta). Painel superior: PdSn(11 $\bar{2}$ 0); painel inferior: PtSn(11 $\bar{2}$ 0).	98
Figura 5.1	Perfil de distribuição das moléculas de água na ausência de outras espécies ao longo da coordenada z e potencial de força média para o cátion de Zundel (H_5O_2) ⁺ . Superfície Ag(100).	111

Lista de Tabelas

Tabela 4.I	Estrutura geométrica das fases intermetálicas ordenadas e dos metais puros.	63
Tabela 4.II	Parâmetros de rede das fases intermetálicas ordenadas.	64
Tabela 4.III	Distância interplanos das superfícies.	67
Tabela 4.IV	Distância interatômica nas superfícies. M indica os metais nobres. . .	67
Tabela 4.V	Energia requerida para a formação das superfícies.	68
Tabela 4.VI	Função trabalho e centro da banda d^f das superfícies estudadas. . . .	72
Tabela 4.VII	Distância d entre a superfície do metal e o átomo de hidrogênio e a energia livre de adsorção em AuSn(11 $\bar{2}$ 0), PdSn(11 $\bar{2}$ 0) e PtSn(11 $\bar{2}$ 0). . .	75
Tabela 4.VIII	Distância d entre a superfície do metal e o átomo de hidrogênio e a energia livre de adsorção em PtSn(0001).	77
Tabela 4.IX	Distância d entre a superfície do metal e o átomo de hidrogênio e a energia livre de adsorção em Pt ₃ Sn(111).	77
Tabela 4.X	Distância d entre a superfície do metal e o átomo de hidrogênio e a energia livre de adsorção em PtSn ₂ (100).	78
Tabela 4.XI	Distância d entre a superfície e o átomo de hidrogênio e a energia livre de adsorção sobre os metais nobres. Superfície (111).	79
Tabela 4.XII	Valores da energia de ativação para a etapa de Volmer.	83
Tabela 4.XIII	Energia de ativação para a etapa de Tafel.	86

Tabela 4.XIV	Distâncias d_{M-C} calculadas entre a superfície do metal e o átomo de carbono, distância interna d_{C-O} da molécula de monóxido de carbono, ângulo de inclinação \angle e energia livre de adsorção do CO em: A: AuSn(11 $\bar{2}$ 0), B: PdSn(11 $\bar{2}$ 0) e C: PtSn(11 $\bar{2}$ 0).	93
Tabela 4.XV	Energias de adsorção do radical OH e entalpias de formação do CO ₂ sobre PtSn(11 $\bar{2}$ 0).	99

Lista de Abreviaturas e Siglas

CaC – células a combustível

DFT – teoria do funcional da densidade

DOS – densidade de estados

EDX – detector de energia dispersiva de raios-X

GGA – aproximação generalizada de gradiente

GPL – licença pública geral

HER – reação de desprendimento de hidrogênio

HF – método Hartree-Fock

HOR – reação de oxidação de hidrogênio

KS – Kohn-Sham

LCAO – combinação linear de orbitais atômicos

LDA – aproximação de densidade local

neb – nudged elastic band

PEM – membrana de troca protônica

pes – superfície de energia potencial

PW – ondas planas

scf – self-consistent field

SEM – microscópio eletrônico de varredura

SHE – eletrodo padrão de hidrogênio

upd – depositado em subpotencial

XPS – espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

XRD – difratometria de raios-X

Sumário

1	Introdução	23
1.1	Eletrocatalise	23
1.1.1	Células a combustível	24
1.1.2	Material do eletrodo	27
1.2	As fases intermetálicas ordenadas	29
1.2.1	Obtenção e caracterização	30
1.2.2	Aplicação de métodos teóricos no estudo de materiais	33
1.3	Teoria da eletrocatalise de Santos e Schmickler	34
1.3.1	O modelo hamiltoniano	35
1.3.2	Constantes de interação	40
1.3.3	Energia de reorganização	42
2	Objetivos	45
3	Detalhes computacionais	47
3.1	Infraestrutura computacional	47
3.2	Metodologia	48
3.2.1	Modelagem dos materiais	49
3.2.2	Propriedades eletrônicas	51
3.2.3	Hidrogênio	53
3.2.4	Adsorção do monóxido de carbono	56
4	Resultados e Discussão	59

4.1	Materiais e superfícies	59
4.1.1	Pré-processamento	60
4.1.2	Estrutura geométrica	61
4.1.3	Superfícies	64
4.1.4	Estrutura eletrônica	69
4.2	Reações de hidrogênio	73
4.2.1	Etapa de Volmer	74
4.2.2	Etapa de Tafel	83
4.2.3	Etapa de Heyrovsky	86
4.3	Monóxido de carbono	91
4.3.1	Adsorção do CO	91
4.3.2	Oxidação a CO ₂	98
5	 Conclusões	101
	Produção bibliográfica	105
	Perspectivas	109
	Referências Bibliográficas	113
	APÊNDICES	131
A	 Fundamentos teóricos	133
A.1	Estudo teórico em materiais	133
A.2	A teoria do funcional da densidade	135
A.3	Os teoremas de Hohenberg–Kohn	136
A.4	As equações de Kohn–Sham	138
A.5	Funcionais de troca e correlação eletrônica	140
A.6	Os pseudo-potenciais	143

Capítulo 1

Introdução

1.1 Eletrocatalise

Muitas reações de interesse tecnológico são viáveis do ponto de vista prático devido aos diversos estudos realizados e aos avanços obtidos na área de catálise heterogênea. Os processos envolvidos nestas reações ocorrem na região da interface, onde a maioria dos catalisadores empregados são sólidos, embora algumas variações sejam possíveis, como é o caso da interface líquido-líquido, formada a partir de líquidos imiscíveis. Entre os inúmeros exemplos existentes em catálise heterogênea, pode-se citar: a produção de amônia (processo de Haber-Bosch), a produção de hidrogênio e a oxidação de monóxido de carbono a CO_2 (MA; ZAERA, 2006). Esses processos são de grande importância em muitos seguimentos da química e têm recebido bastante atenção nas últimas décadas (GROß, 2009; SOMORJAI; LI, 2011), levando, inclusive, Gerhard Ertl a receber o Prêmio Nobel de Química de 2007 por seus estudos sobre processos químicos em superfícies sólidas (NOBEL PRIZE, 2007).

A ocorrência de uma dada reação pode se dar com diferentes velocidades e isso vai depender, entre outros fatores, das características do material usado na catálise desta reação. Quando o catalisador desempenha também as funções de doar e receber elétrons, que vão além de apenas disponibilizar sítios para a adsorção das espécies, este é chamado de eletrocatalisador. O eletrocatalisador é utilizado para diminuir a energia de

ativação nas reações eletroquímicas, favorecendo a transferência de carga entre o reagente e o material do eletrodo. Ao efeito causado pelas propriedades deste material na cinética de uma reação eletroquímica é dado o nome de eletrocatalise (TICIANELLI; CAMARA; SANTOS, 2005).

Dois fatores são considerados como principais responsáveis pela eletrocatalise das reações de oxidação/redução das moléculas reagentes: i) a estrutura geométrica da superfície, a qual depende da sua composição e do arranjo dos sítios atômicos; e ii) a densidade eletrônica dos sítios envolvidos na adsorção, a qual promove as interações entre a superfície do eletrocatalisador e os átomos das moléculas. Durante a interação, a densidade eletrônica do material do eletrodo deve proporcionar um equilíbrio energético, de tal forma que leve à ocorrência da transferência eletrônica e, ao mesmo tempo, evite o bloqueio da superfície por intermediários e/ou produtos da reação (ADAMSON; GAST, 1997).

Um bom exemplo da aplicação do conhecimento adquirido com o estudo da eletrocatalise de algumas reações de interesse tecnológico são as células a combustível, as quais tem despertado grande interesse pela possibilidade de serem utilizadas como fontes alternativas de produção de energia amigáveis ao meio ambiente.

1.1.1 Células a combustível

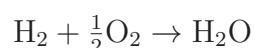
As células a combustível são dispositivos capazes de converter a energia proveniente de uma reação química em energia elétrica. Os elementos necessários para o seu funcionamento – combustível e comburente – são fornecidos constantemente, o que difere estes dispositivos das baterias e outras pilhas, nas quais normalmente as espécies reagentes são limitadas. Um breve histórico sobre a criação e aprimoramento das CaC pode ser encontrado na obra de Linardi (2010, Capítulo 4).

Alguns dos destaques que tornam as células a combustível atrativas são: a baixa (ou nula) emissão de poluentes, a sua portabilidade, uma operação silenciosa e o fato de que podem ser empregadas em uma variedade de locais – hospitais, escolas, bases militares e em outras localidades de difícil acesso, como as regiões de fronteira (VIELSTICH,

1970; KORDESCH; SIMADER, 1996).

O modelo mais básico de CaC e, talvez, um dos mais estudados até o momento utiliza o gás hidrogênio como combustível. Existem diferentes tipos de células a combustível e a nomenclatura para cada um dos tipos é dada de acordo com o eletrólito utilizado (VIELSTICH; LAMM; GASTEIGER, 2003). Os principais exemplos são (WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000; WENDT; LINARDI; ARICÓ, 2002): alcalinas, de membrana de troca protônica (PEM), a ácido fosfórico, de carbonato fundido e de óxido sólido. As três primeiras fazem parte do grupo de CaC que operam em temperaturas consideradas baixas e as demais integram o grupo de células que funcionam em temperaturas mais elevadas (acima de 473 K). Uma descrição mais detalhada, bem como as possíveis aplicações para cada uma dessas células é apresentada por Wendt, Götz e Linardi (2000) e Linardi (2010).

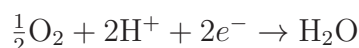
A Figura 1.1 apresenta um desenho esquemático das partes que compõem uma célula a combustível, alimentada no ânodo com o gás hidrogênio como combustível, enquanto o comburente, em geral, o gás oxigênio do ar, é introduzido pelo lado do cátodo. No final do processo ocorre meramente a formação de vapor d'água como produto da reação. Assim, pode-se escrever a reação global para o que sucede nesse sistema da seguinte forma:



No caso das CaC de hidrogênio nenhum poluente é emitido na atmosfera. As moléculas de H_2 se aproximam do ânodo (pólo negativo da célula) onde são oxidadas, gerando dois prótons H^+ e dois elétrons



Esses dois elétrons percorrem um circuito externo e realizam trabalho elétrico, produzido pelo fluxo de corrente. Quando chegam no cátodo (pólo positivo) reduzem o O_2 formando ânions O^{2-} , que se combinam com os prótons, os quais são difundidos através do eletrólito devido ao gradiente de concentração. Há a formação de água, de acordo com a reação catódica:



Nas células do tipo PEM, o eletrólito, ou seja, a membrana que separa o cátodo do ânodo é composta por um polímero condutor protônico e não permite a passagem dos elétrons por seu meio, forçando estes a um único caminho: o circuito externo. A membrana comumente utilizada em estudos com células a combustível é o Nafion[®]. No processo global existe também uma perda de eficiência da célula na forma de calor, mas este pode ter outra finalidade de interesse.

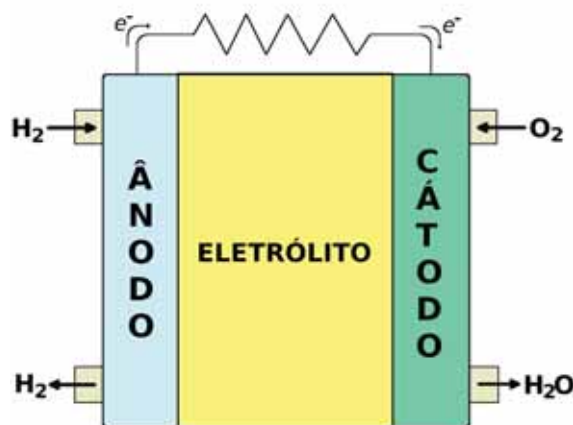


Figura 1.1: Representação esquemática de uma célula a combustível.

Ainda que as células a combustível sejam bastante interessantes como fontes alternativas para a geração de energia elétrica, a sua ampla utilização é limitada por muitos fatores. Existem problemas que afetam tanto o cátodo quanto o ânodo desses dispositivos. No cátodo, a principal questão envolvida é a redução do oxigênio, que se processa de maneira muito lenta. No entanto, neste trabalho, o objetivo é estudar algumas reações e interações que ocorrem no ânodo, como forma de compreender como as propriedades dos materiais interferem na eletrocatalise dessas reações.

As CaC de hidrogênio são as mais desenvolvidas do ponto de vista tecnológico, porém, o uso deste combustível é controverso. O problema reside na sua obtenção, uma vez que não é encontrado livre na natureza – embora abundante –, no seu armazenamento e no transporte (GONZÁLEZ, 2000). Os dois últimos devido ao fato de ser um combustível altamente inflamável e pela necessidade de investimento de altos valores em tecnologias para esta finalidade. E justamente por estes motivos, uma das alternativas

viáveis – economicamente e, principalmente, em termos de segurança – para se obter o hidrogênio é extraí-lo de uma fonte primária de energia no momento de sua utilização. Em alguns casos, a reforma catalítica de hidrocarbonetos poderia ser realizada através de um reformador acoplado à célula a combustível. No entanto, quando este é o método escolhido para o fornecimento do hidrogênio, pequenas quantidades traço de monóxido de carbono são encontradas misturadas aos gás em concentrações muito baixas, da ordem de 10 ppm (SANTOS-ÁLVAREZ et al., 2009). Embora essa concentração possa parecer irrisória, ela é suficiente para bloquear a superfície dos eletrocatalisadores, devido à forte energia de interação que é estabelecida entre a molécula de CO e esses materiais, resultando no baixo rendimento da célula quando o combustível utilizado não for extremamente puro. Assim, o monóxido de carbono desempenha muitas vezes o papel de um veneno bastante inconveniente para diversos eletrocatalisadores utilizados em células a combustível que operam em baixas temperaturas, uma vez que a adsorção dessa espécie pode ser irreversível, dificultando a sua remoção.

Uma situação ideal seria que o material utilizado evitasse a adsorção estável do CO na sua superfície, ou que de certa maneira catalisasse a oxidação do CO a dióxido de carbono (CO_2) em uma faixa de potenciais aceitável. Dentro desta perspectiva, determinar a energia de adsorção do CO é um parâmetro chave e, na tentativa de lidar com esta questão do envenenamento do material do eletrodo, muitos estudos vêm sendo realizados no sentido de desenvolver novos materiais, que possam ser menos susceptíveis à ação de espécies, as quais atuam nos sítios superficiais bloqueando-os. E, além disso, esses estudos ajudam na compreensão de como as propriedades dos materiais interferem na ocorrência da reação.

1.1.2 Material do eletrodo

Variados tipos de materiais vêm sendo avaliados como eletrocatalisadores para serem empregados em reações eletródicas de interesse tecnológico, tal como aquelas que ocorrem nas células a combustível. Neste caso, a busca por novos materiais se dá com o intuito de substituir a platina, comumente utilizada no ânodo e no cátodo destes dispositi-

tivos. No entanto, encontrar um substituto não tem sido uma tarefa fácil para os grupos de pesquisas que atuam nessa área. Até o momento, a platina é o eletrocatalisador que apresenta um dos melhores desempenhos frente às reações envolvidas nas CaC e também é o mais estudado. Apesar da incontestável eficiência da platina quando o hidrogênio de alta pureza é usado como combustível, esse material tem suas desvantagens: o custo do metal é demasiado alto e a sua superfície pode sofrer passivação com o uso de outros combustíveis (orgânicos), causada por intermediários e/ou produtos da reação, como o monóxido de carbono (IWASITA, 2002; JI; LI, 2006).

Além da estabilidade físico-química do material, o que se espera de um bom eletrocatalisador é que este seja de baixo custo de produção e que apresente um desempenho pelo menos comparável aos eletrodos feitos de platina, para que possa ser utilizado como uma alternativa. Outros elementos químicos e inúmeras ligas metálicas foram estudados ao longo dos anos, porém, nenhum que preenchesse plenamente os requisitos acima ainda foi encontrado para ser aplicado de forma viável em um dispositivo real. A proposta dos ad-átomos – deposição de elementos metálicos na superfície de platina – permitiu que significativos avanços científicos na área fossem alcançados (PLETCHER; SOLIS, 1982; ADŽIĆ, 1984; CLAVILIER; FELIU; ALDAZ, 1988; CLAVILIER et al., 1989; CHANG; HO; WEAVER, 1992; HERRERO; CHRZANOWSKI; WIECKOWSKI, 1995; HERRERO et al., 1995; LEIVA et al., 1997; CLIMENT; HERRERO; FELIU, 1998; SMITH; ABRUÑA, 1999; SMITH; BEN-DOR; ABRUÑA, 1999; ADŽIĆ, 2007). Verificou-se que nesses materiais, a densidade eletrônica da superfície é modificada (CLAVILIER et al., 1989; CHANG; HO; WEAVER, 1992; HERRERO et al., 1995; LEIVA et al., 1997; SMITH; BEN-DOR; ABRUÑA, 1999; SCHMIDT et al., 2000, 2001), existe a formação de espécies oxigenadas, o que favorece a posterior oxidação das espécies adsorvidas, através do mecanismo bifuncional (HAMM et al., 1998; SMITH; ABRUÑA, 1998; WITTSTOCK et al., 1998), e há a atuação de um efeito de terceiro corpo, diminuindo as chances de uma adsorção estável de espécies indesejadas (WITTSTOCK et al., 1998; SMITH; ABRUÑA, 1999; ADŽIĆ, 2007). No entanto, reproduzir as suas propriedades por todo o corpo do material não tem sido possível e, como consequência, suas características são inconstantes, tornando-os materiais impróprios para a utilização prática. Uma outra

categoria de materiais, conhecidos como fases intermetálicas ordenadas, vem sendo considerada promissora na catálise de diversas reações de oxidação (CASADO-RIVERA et al., 2003, 2004; JIANG et al., 2004; ZHU; SUN; XIN, 2009; GONZÁLEZ; TICIANELLI; ANTOLINI, 2011; ZHANG; XIA, 2006; ANTOLINI; GONZÁLEZ, 2010; INNOCENTE; ÂNGELO, 2006, 2008; SCACHETTI, 2012). Uma visão geral sobre essa classe de materiais é apresentada na próxima Seção.

1.2 As fases intermetálicas ordenadas

As fases intermetálicas são compostos homogêneos formados por dois ou mais elementos metálicos e são classificadas como estequiométricas (composição fixa) e não-estequiométricas (existem em uma faixa de composições) (ASKELAND; PHULÉ, 2003). Embora o interesse nesse tipo de material para o uso na eletrocatalise de reações de oxidação de moléculas combustíveis tenha surgido há apenas alguns anos, a denominação para essa classe especial de ligas metálicas surgiu inicialmente na década de 50 por Hume-Rothery (1955). Esses compostos intermetálicos também possuem outras aplicações, tais como: materiais estruturais (NAKA; THOMAS; KHAN, 1992), magnéticos (KIRCHMAYR et al., 1979), supercondutores (BUZEA; YAMASHITA, 2001), armazenadores de hidrogênio (SCHLAPBACH; ZÜTTEL, 2001) etc.

Para aplicação como material catalisador o maior interesse está concentrado nas fases intermetálicas estequiométricas de estrutura cristalina ordenada; os átomos ocupam posições bem definidas dentro do retículo cristalino. A principal diferença entre esses materiais e as ligas metálicas comuns é que estas últimas são quaisquer soluções sólidas simples que podem ser obtidas pela mistura de elementos metálicos dentro de uma infinidade de proporções estequiométricas. Normalmente, o que ocorre é a substituição desordenada e não controlada de alguns sítios atômicos no retículo cristalino de um elemento químico por outro, levando à formação de pequenas regiões na amostra com predominância de um desses elementos e até mesmo ao surgimento de diferentes fases em um mesmo material. Já as fases intermetálicas possuem uma estrutura bastante ordenada, a

qual é obtida através de um tratamento térmico adequado, e, além disso, esta pode ser totalmente distinta daquela encontrada nos metais puros que as compõem (SAUTHOFF, 1995).

Devido às modificações na estrutura geométrica, as propriedades eletrônicas são alteradas, o que torna esses materiais bastante atrativos, não só por sua eficiência, como também pela reprodutibilidade e estabilidade de suas propriedades, possibilitando a compreensão de como ocorre a catálise de algumas reações nessas superfícies.

1.2.1 Obtenção e caracterização

A obtenção das fases intermetálicas ordenadas, levando em consideração apenas aquelas que são avaliadas em processos eletrocatalíticos, é realizada a partir da fusão dos metais puros (CASADO-RIVERA et al., 2003; VOLPE et al., 2004; PINTO et al., 2008; SANTOS-ÁLVAREZ et al., 2009) ou através da redução dos sais dos precursores metálicos, conhecido por método do poliol (CABLE; SCHAAK, 2005, 2006; BAUER et al., 2008; LIU; JACKSON; EICHHORN, 2010; SILVA; ÂNGELO, 2010; SCACHETTI, 2012). Ambos os métodos são amplamente discutidos na literatura e algumas particularidades a respeito de cada uma dessas duas técnicas para a preparação dos intermetálicos ordenados são apresentadas resumidamente a seguir.

O primeiro método citado acima utiliza a fusão dos componentes metálicos (rigorosamente pesados nas devidas proporções) em um forno a arco-voltaico, seguida da refusão das amostras em um forno de indução de calor para produzir os lingotes maciços. Para garantir o ordenamento atômico, um forno resistivo é utilizado para tratar termicamente esses materiais na temperatura de manutenção da fase, prevista nos diagramas de fases (MASSALSKI, 1990). Este último procedimento tem duração de 24 horas e é finalizado por um resfriamento brusco (têmpera) para preservar as propriedades no material. Todo o processo de fusão, refusão e tratamento térmico é realizado em atmosfera inerte de argônio para evitar a formação de óxidos ou outras impurezas que modifiquem as características desejadas das amostras. Os lingotes são cortados em forma de pequenos cilindros para confeccionar os eletrodos de trabalho, que são depois embutidos em

Teflon[®]. Essa técnica permite a obtenção de eletrocatalisadores maciços das fases intermetálicas ordenadas, os quais são avaliados eletroquimicamente perante à oxidação dos combustíveis de interesse. Contudo, a aplicação como ânodo em sistemas reais requer o uso de catalisadores na forma de nanopartículas suportadas, com elevada área ativa.

Neste contexto, o método do poliálcool tem sido empregado com êxito para sintetizar nanopartículas das fases intermetálicas (CABLE; SCHAAK, 2005). Inicialmente, os sais de cada um dos metais precursores são dissolvidos, em geral em um solvente de alto ponto de ebulição, na presença de agentes tensoativos e redutores, sendo o etileno glicol um poliálcool comumente utilizado neste tipo de síntese. A solução resultante é acondicionada em um balão de fundo redondo acoplado a um condensador, formando um sistema em refluxo, que é submetido ao aquecimento em uma manta térmica. Após esse procedimento há a formação das nanopartículas e estas são coletadas, lavadas e secas em estufa. Um tratamento térmico também é realizado para remover os demais traços de impurezas gerados pelas espécies orgânicas. As amostras das nanopartículas suportadas em carbono são depositadas sobre um eletrodo de carbono vítreo para a realização dos ensaios eletroquímicos. Uma das grandes pretensões no uso dessa técnica é controlar o tamanho, o formato e a composição das nanopartículas, que são fatores imprescindíveis para a preparação de um bom catalisador que possa ter potencial aplicação prática (JI et al., 2010). Modificações no método, recentemente sugeridas por Ghosh et al. (2010) e Chen et al. (2012), permitem a obtenção de nanopartículas de intermetálicos sem o uso de um agente tensoativo – o qual inviabiliza a aproximação das espécies reagentes com a superfície do material do eletrodo, caso não seja totalmente removido após a síntese.

Independentemente da técnica, a formação das fases intermetálicas ocorre apenas em algumas proporções estequiométricas, que são bastante definidas e são selecionadas a partir dos respectivos diagramas de fases (ver ilustração da Figura 1.2).

O diagrama de fases hipotético apresentado na Figura 1.2 mostra duas fases, caracterizadas pelas linhas verticais do diagrama, que são de compostos intermetálicos estequiométricos. Qualquer outra composição acarreta na formação de soluções sólidas simples, que podem produzir ligas contendo uma mistura das diferentes fases.

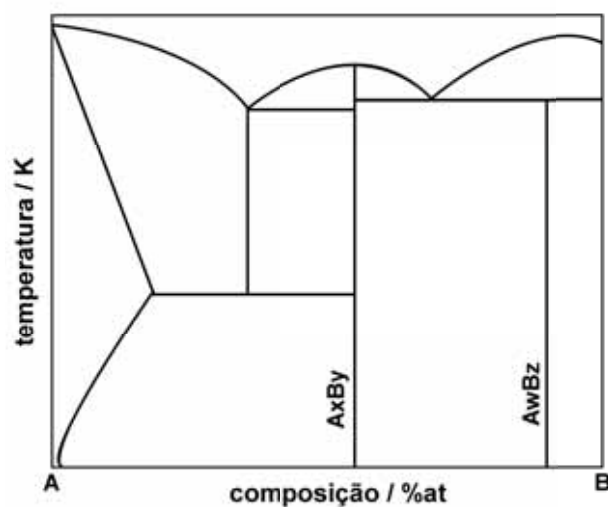


Figura 1.2: Diagrama de fases hipotético.

Antes da confecção dos eletrodos e da avaliação eletroquímica das fases intermetálicas ordenadas é feita uma criteriosa caracterização das estruturas geométrica e eletrônica desses materiais. Embora encontrar um eletrocatalisador ideal seja o grande objetivo, conhecer profundamente as suas características é fundamental.

A cristalinidade e a identidade dos materiais é atestada pela técnica de difratometria de raios-X (XRD) e os resultados são comparados àqueles depositados nos bancos de dados disponíveis, de onde são extraídos os dados do grupo espacial, parâmetros de rede e posições atômicas dos sítios. Um microscópio eletrônico de varredura (SEM), geralmente acoplado com um detector de energia dispersiva de raios-X (EDX), mostra o grau de homogeneidade e a composição atômica da amostra. Ensaios de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) permitem avaliar as modificações na estrutura eletrônica, causadas pela formação desses novos compostos, em comparação aos metais puros de partida.

As informações fornecidas por essas técnicas são importantes e garantem que os materiais almejados foram obtidos dentro dos padrões requeridos – cristalinos e homogêneos – e estão prontos para serem testados. Depois da caracterização física dos materiais, os eletrodos de trabalho são adequadamente preparados e são realizados os ensaios eletroquímicos através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria

para análise do desempenho. Todavia, um conhecimento mais detalhado das propriedades das fases intermetálicas ordenadas pode ser alcançado com o uso de métodos teóricos de modelagem computacional. Esses métodos vêm sendo cada vez mais aplicados, o que em boa parte é atribuído ao rápido desenvolvimento e aprimoramento dos computadores, e têm proporcionado resultados expressivos em muitas áreas, entre elas a eletroquímica.

1.2.2 Aplicação de métodos teóricos no estudo de materiais

Os métodos teóricos de modelagem e simulação computacional estão sendo utilizados como uma ferramenta essencial no estudo das propriedades geométricas e eletrônicas de materiais, favorecendo um conhecimento bastante aprofundado do ponto de vista atômico/molecular, o que nem sempre é acessível através das técnicas experimentais de caracterização. Outra vantagem desses métodos é a possibilidade de aplicação em uma grande variedade de materiais e suas superfícies, uma vez que não existe a necessidade de utilização e preparo de um grande número de amostras, como ocorre no caso de estudos experimentais (GREELEY; NØRSKOV; MAVRIKAKIS, 2002).

Muitos autores reportaram na literatura sobre a eficiência dos métodos teóricos em diversas aplicações, tanto na caracterização dos materiais quanto na avaliação destes como materiais com potencial emprego em catálise (HAMMER; NØRSKOV, 1995; KOKALJ; CAUSÀ, 1999; KOKALJ et al., 1999; HAMMER; NØRSKOV, 2000; GREELEY; NØRSKOV; MAVRIKAKIS, 2002; JI; LI, 2006; TAYLOR et al., 2006; NØRSKOV et al., 2009; BRAUNCHWEIG et al., 2013; BANDARENKA; KOPER, 2013). Além disso, em um estudo anterior, cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) foram utilizados para caracterizar uma série de compostos intermetálicos ordenados (PINTO, 2009). Os resultados obtidos confirmam as mudanças estruturais e eletrônicas observadas pelas técnicas experimentais. De um modo geral, a caracterização de materiais por cálculos teóricos deve ser considerada de grande importância e como passo inicial neste tipo de estudo, o que permite a elaboração de um modelo que possa ser utilizado posteriormente na investigação das propriedades eletrocatalíticas destes materiais.

Na Seção 4.1 são apresentados os resultados para a caracterização, por meio

de cálculos DFT, de algumas superfícies das fases intermetálicas ordenadas, as quais são utilizadas na sequência para o estudo central deste trabalho: as interações entre estes materiais com o hidrogênio e o monóxido de carbono. A metodologia empregada (descrita na Seção 3.2.1 e Seção 3.2.2) engloba desde a otimização geométrica do retículo cristalino até uma discussão sobre a estrutura eletrônica das superfícies escolhidas.

Apesar de se encontrarem dentro de um campo bastante desenvolvido da mecânica quântica, sendo geralmente empregados no estudo de materiais em estado sólido, os métodos teóricos disponíveis ainda necessitam aprimoramento para serem utilizados em estudos mais complexos. Diversas estratégias devem ser adotadas para abordar, por exemplo, as etapas de transferência eletrônica envolvidas em reações eletroquímicas. As dificuldades apresentadas pelos cálculos DFT residem no tratamento das espécies carregadas e na inclusão explícita do solvente, que vai desempenhar um papel fundamental nestes tipos de reações. A seguir é apresentada a teoria desenvolvida por Santos e Schmickler para investigar a eletrocatalise de reações simples, como é o caso da oxidação/redução de hidrogênio.

1.3 Teoria da eletrocatalise de Santos e Schmickler

Cálculos de primeiros princípios são comumente utilizados para estudar as propriedades eletrônicas de átomos, moléculas e sólidos. Contudo, ainda não são satisfatórios para modelar a interface eletrodo–eletrólito. Dentro desta perspectiva, algumas abordagens teóricas baseadas nesses métodos computacionais foram propostas na tentativa de explicar processos eletrocatalíticos (TAYLOR et al., 2006; ROSSMEISL et al., 2008; SKÚLASON et al., 2010; KEITH; JACOB, 2010; ANDERSON, 2012; BANDARENKA; KOPER, 2013). De um modo geral, esses autores utilizam artifícios extras para lidar com a complexidade do sistema, que não pode ser tratado exclusivamente por estes cálculos de primeiros princípios. Todas as metodologias apresentadas consistem em diferentes formas de como ajustar a carga entre os estados inicial e final, ou seja, determinar os estados de transição, que são dependentes do ambiente químico. Além dessa dificuldade, os métodos teóricos

falham por não incorporar os efeitos causados pela presença do solvente e não considerar o potencial do eletrodo, que são parâmetros chave neste estudo.

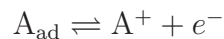
Há alguns anos, Santos e Schmickler vêm desenvolvendo uma teoria da eletrocatalise que permite compreender o processo de transferência eletrônica que ocorre na superfície do eletrodo (SCHMICKLER, 1986, 1995; SANTOS; SCHMICKLER, 2006, 2007b; SANTOS; KOPER; SCHMICKLER, 2006, 2008; QUAINO et al., 2011; SANTOS; PÖTTING; SCHMICKLER, 2009; SANTOS; QUAINO; SCHMICKLER, 2012). Informações quantitativas podem ser obtidas para uma dada reação através de um modelo hamiltoniano e, além disso, considerações qualitativas são fornecidas pela teoria, possibilitando a caracterização do que se julga ser um bom catalisador. Essa teoria agrega elementos das teorias de Marcus (1956) e Hush (1958) com o modelo descrito por Anderson (1961) e Newns (1969), os quais são combinados com resultados obtidos por cálculos DFT. Outras vantagens obtidas com a aplicação dessa teoria é a possibilidade de incluir nos cálculos, de modo explícito, o solvente e que, a mesma, permite utilizar um potencial de eletrodo específico (SANTOS et al., 2009b), que é uma abordagem distinta dos outros métodos disponíveis.

Nesta Seção são introduzidos os elementos matemáticos e os principais fundamentos que compõem a teoria da eletrocatalise desenvolvida por Santos e Schmickler, a qual tem sido aplicada com êxito em diversos estudos da oxidação/desprendimento de hidrogênio sobre metais puros (SANTOS et al., 2010, 2011b), ad-átomos (SANTOS et al., 2010; SOLDANO et al., 2011) e nanoestruturas (SANTOS et al., 2011a), como também pode ser estendida para outras aplicações onde ocorre a transferência de carga (SCHMICKLER, 1985; PINTO et al., 2013a, 2013b). Agora, essa teoria da eletrocatalise está sendo utilizada na realização deste trabalho para estudar a reação de oxidação de hidrogênio sobre as fases intermetálicas ordenadas, que são discutidas na Seção 4.2. O formalismo referente à teoria DFT é abordado no Apêndice A.

1.3.1 O modelo hamiltoniano

Considerando uma reação genérica que ocorre sobre a superfície de um catalisador qualquer e que envolve a transferência de apenas um elétron, pode-se escrevê-la

como



No estado inicial a espécie A_{ad} neutra encontra-se adsorvida, em uma interação com a superfície do material, praticamente livre de uma camada de solvatação e está com o seu orbital de valência preenchido; no estado final a espécie A^+ está carregada positivamente e situa-se no seio da solução fortemente solvatada, com o seu orbital vazio, ver esquema da Figura 1.3. Para investigar o processo envolvido nessa reação emprega-se o modelo hamiltoniano apresentado na equação (1.1), que consiste basicamente de dois termos: i) $\mathcal{H}_{\text{eletrônico}}$ que engloba as contribuições eletrônicas do adsorvato e do eletrodo; e ii) uma parte que leva em conta os parâmetros intrínsecos ao solvente, $\mathcal{H}_{\text{solvente}}$.

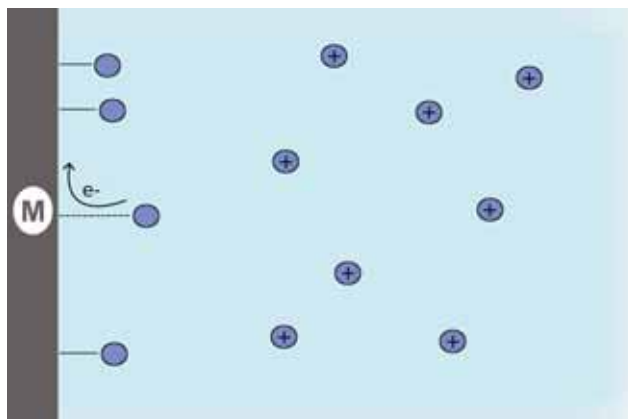


Figura 1.3: Representação esquemática da transferência eletrônica. M simboliza o metal eletrodo.

$$\mathcal{H}_{\text{total}} = \mathcal{H}_{\text{eletrônico}} + \mathcal{H}_{\text{solvente}} \quad (1.1)$$

O primeiro termo que contribui para $\mathcal{H}_{\text{total}}$ é descrito na equação abaixo e compreende os estados eletrônicos do adsorvato e do eletrodo, que são indicados pelos índices a e k , respectivamente. Nos casos onde mais átomos participam da transferência eletrônica um novo item deve ser adicionado na equação para cada uma das espécies suplementares. Ainda, processos que abrangem a ruptura/formação da ligação de uma molécula reagente podem ser investigados com essa teoria, por um método similar conhecido como SKS (SANTOS; SCHMICKLER, 2006; SANTOS; KOPER; SCHMICKLER, 2006; SANTOS; SCHMICKLER, 2007b, 2007c; SANTOS; KOPER; SCHMICKLER, 2008).

$$\mathcal{H}_{\text{eletr\~{o}nico}} = \epsilon_a n_a + \sum_k \epsilon_k n_k + \sum_k [V_k c_k^+ c_k + V_k^* c_a^+ c_k] \quad (1.2)$$

Na equa\~{c}\~{o} (1.2), ϵ refere-se \~{a} energia do orbital e n \~{e} um operador num\~{e}rico. No terceiro termo dessa equa\~{c}\~{o} (de troca eletr\~{o}nica que ocorre entre a superf\~{i}cie e a esp\~{e}cie adsorvida) os operadores c^+ e c correspondem \~{a} cria\~{c}\~{o} e aniquila\~{c}\~{o}. Os spins n\~{a}o influenciam na rea\~{c}\~{o}, uma vez que apenas estados n\~{a}o-magn\~{e}ticos participam desta. Isso ocorre devido \~{a} proximidade entre o reagente e a superf\~{i}cie met\~{a}lica e, como reportado por Mizielinski et al. (2005), a polariza\~{c}\~{o} por spin deve acontecer a partir de uma dist\~{a}ncia de 2,4 \AA para o caso da adsor\~{c}\~{o} de hidrog\~{e}nio.

Na superf\~{i}cie do eletrocatalisador, quando uma esp\~{e}cie est\~{a} adsorvida, a sua carga \~{e} neutra e a intera\~{c}\~{o} desta com solvente \~{e} de fraca intensidade, comparada \~{a} situa\~{c}\~{o} encontrada para a esp\~{e}cie carregada no seio da solu\~{c}\~{o}, na qual a intera\~{c}\~{o} entre o solvente e o reagente \~{e} bastante intensa (SANTOS et al., 2009b). Portanto, a maior influ\~{e}ncia do solvente neste processo est\~{a} relacionada com a solvata\~{c}\~{o} da esp\~{e}cie carregada e o transporte desta ao longo da dupla camada. A rea\~{c}\~{o} dever\~{a} ocorrer a partir de uma flutua\~{c}\~{o} de carga provocada pelo solvente que desloca o orbital de val\~{e}ncia do reagente para o n\~{i}vel de Fermi, onde a transfer\~{e}ncia eletr\~{o}nica vai se suceder, de acordo como proposto na teoria de Marcus e Hush. Assim, o termo do hamiltoniano para o solvente pode ser descrito como apresentado a seguir:

$$\mathcal{H}_{\text{solvente}} = \frac{1}{2} \sum_v \hbar \omega_v (q_v^2 + p_v^2) + (Z_a - n_a) \sum_v \hbar \omega_v g_v q_v \quad (1.3)$$

Na equa\~{c}\~{o} acima, g_v \~{e} uma constante de intera\~{c}\~{o} entre a carga e os modos de f\~{o}non, denotados por v . Para simplificar a equa\~{c}\~{o} (1.3) e levando em conta que neste estudo a aplica\~{c}\~{o} desta teoria da eletrocatalise \~{e} voltada para a rea\~{c}\~{o} de hidrog\~{e}nio, considera-se $Z_a = 1$, assumindo que a transfer\~{e}ncia eletr\~{o}nica envolva apenas um el\~{e}tron (esp\~{e}cies univalentes). Feitos este e outros rearranjos matem\~{a}ticos, esta equa\~{c}\~{o} passa a ter a seguinte forma:

$$\mathcal{H}_{solvente} = \lambda(q^2 + p^2) + (1 - n_a)2\lambda q \quad (1.4)$$

onde $q = q_v/g_v$ e $\lambda = \frac{1}{2} \sum_v \hbar \omega_v g_v^2$. Sendo λ a energia de reorganização e q a coordenada da reação, com um respectivo momento p . A energia de reorganização é discutida logo em seguida na Seção 1.3.3. A coordenada da reação, q , tal como estabelecida na teoria de Marcus indica o estado do solvente e é normalizada de forma que este esteja em equilíbrio com uma carga $-q$ do reagente. Após feita a normalização, $q = 0$ indica o átomo neutro adsorvido e $q = -1$ corresponde à espécie solvatada em solução, ambos estados são representados na Figura 1.4.

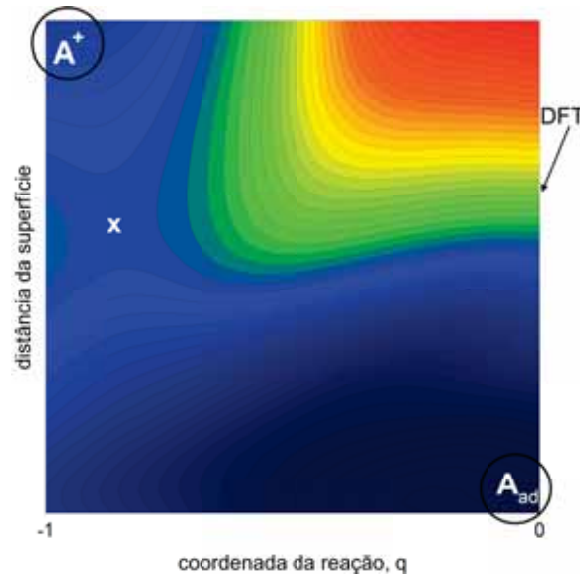


Figura 1.4: Ilustração de uma superfície de energia potencial para uma reação genérica. Em destaque as posições das espécies após normalização da coordenada da reação. X marca o ponto do estado de transição.

Conhecidas as interações da espécie reagente com a superfície do material e com o solvente, pode-se escrever a densidade de estados para o orbital de valência do reagente como uma função da coordenada q , da seguinte forma:

$$\rho_a(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta(\epsilon)}{\{\epsilon - [\epsilon_a + \Lambda(\epsilon) - 2\lambda q]\}^2 + \Delta(\epsilon)^2} \quad (1.5)$$

Nesta equação, a largura dos orbitais, $\Delta(\epsilon)$, e o seu deslocamento com respeito à energia, $\Lambda(\epsilon)$, são denominadas de funções de quimissorção. A equação geral para cada

função possui um dos respectivos formatos abaixo:

$$\Delta(\epsilon) = \sum_k |V_k|^2 \pi \delta(\epsilon - \epsilon_k), \quad \Lambda(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int \frac{\Delta(\epsilon')}{\epsilon - \epsilon'} d\epsilon' \quad (1.6)$$

O papel dessas funções de quimissorção, bem como os demais parâmetros nelas envolvidos são discutidos com mais detalhes na Seção 1.3.2.

Determinada uma resolução para a equação (1.5), a energia total para o sistema é calculada a partir da equação (1.7). Esta última consiste nas contribuições da energia referente à parte eletrônica (primeiro termo da equação), obtida a partir da densidade de estados do reagente, e da energia do solvente (segundo e terceiro termos da equação). De acordo com os termos que dizem respeito ao solvente, o mínimo de energia é encontrado quando $q = -1$ e possui um valor de $-\lambda$, o qual corresponde à espécie carregada, presente no seio da solução.

$$E(q) = \int_{-\infty}^0 \rho_a(\epsilon) \epsilon d\epsilon + \lambda q^2 + 2\lambda q \quad (1.7)$$

Embora a equação (1.7) seja suficiente para fornecer informações qualitativas de grande interesse sobre a eletrocatalise de uma dada reação (SANTOS; SCHMICKLER, 2007b, 2008), até esse ponto ainda não é possível que resultados quantitativos possam ser obtidos. Isso porque falta a energia de troca e correlação entre o adsorvato e o metal, que não é considerada pelo modelo de Anderson–Newns.

Para contornar esse problema, dados dos cálculos DFT são utilizados e combinados com essa teoria. Desta maneira, além da energia determinada a partir do primeiro termo da equação (1.7), esta também é obtida pelos cálculos DFT, que são aplicados quando a espécie A_{ad} descarregada está adsorvida, ou seja, quando refere-se ao eixo $q = 0$ na Figura 1.4. Então, a diferença entre as energias, $\Delta E(q)$, corresponde ao valor de troca e correlação eletrônica. Essa correção pode ser obtida para valores arbitrários de q , assumindo que esta seja proporcional à ocupação do orbital, o que leva a uma interpolação linear dos valores e fornece a energia da espécie com o meio ao longo de toda a coordenada q .

$$\Delta E(q) = \Delta E(q = 0)\langle n_a \rangle \quad (1.8)$$

A ocupação do orbital de valência do adsorvato, ou ainda, a densidade de probabilidade de encontrar um elétron nesse orbital pode ser obtida ao integrar a densidade de estados (calculada por DFT) até o nível de Fermi e é dada por:

$$\langle n_a \rangle = \int_{-\infty}^0 \rho_a(\epsilon) d\epsilon \quad (1.9)$$

Para tornar mais conveniente, a energia do nível de Fermi é normalizada em todos os cálculos para corresponder a 0 eV, sendo este um procedimento frequente nos estudos de estrutura eletrônica.

Em suma, a função dos cálculos DFT, utilizados em conjunto com este modelo hamiltoniano exposto acima, é fornecer a parte eletrônica necessária e, igualmente, auxiliar na determinação das constantes de interação entre os orbitais atômicos, contribuindo com as informações acerca do sistema de muitos corpos.

1.3.2 Constantes de interação

À medida que o reagente se aproxima da superfície do catalisador, os orbitais de ambas as espécies passam a se modificar para favorecer as interações. Durante esta aproximação, os orbitais de valência do reagente entram em contato com os orbitais do metal e a intensidade dessa interação expressa a espontaneidade do processo ocorrer. Diferentes superfícies de diferentes elementos químicos (ou de suas ligas) podem conferir certas afinidades características com o adsorvato.

Em geral, pode-se considerar que todos os metais possuem uma banda d relativamente mais estreita do que a sua banda sp e, portanto, duas partes distintas contribuem para $\Delta(\epsilon)$ na interação: a banda d e a banda sp do metal, equação (1.10). As particularidades sobre a estrutura eletrônica dos metais são descritas por Schmickler e Santos (2008).

$$\Delta(\epsilon) = \Delta_d(\epsilon) + \Delta_{sp}(\epsilon) \quad (1.10)$$

Existe um certo consenso de que a banda d é a maior responsável pela catálise durante a transferência eletrônica, de acordo com o modelo da banda d proposto por Hammer e Nørskov (2000) e Nørskov et al. (2009). No entanto, a presença de orbitais d semi-preenchidos tornam os materiais muito mais eficientes do que aqueles que contêm todas as camadas completadas. Um bom exemplo prático que ilustra essa diferença são os eletrodos feitos de platina e ouro, enquanto o primeiro é considerado um excelente catalisador para a oxidação de hidrogênio o último possui atividade modesta para a mesma reação, apesar de ambos serem metais nobres com apenas um elétron de diferença em suas camadas. A contribuição da banda d é apresentada na seguinte equação

$$\Delta_d(\epsilon) = |V|^2 \pi \rho_d(\epsilon) \quad (1.11)$$

onde $|V|^2$ é uma constante de interação, que serve para medir a sua intensidade e é dependente da distância, e $\rho_d(\epsilon)$ é a densidade de estados do metal. No caso da banda sp as interações podem ser interpretadas na forma de uma banda semi-elíptica, equação (1.12), de acordo com o que foi sugerido por Newns (1969), e essa aproximação é satisfatória para a circunstância à qual foi aplicada neste trabalho.

$$\Delta_{sp}(\epsilon) = \Delta_0 \left\{ 1 - \left[\frac{(\epsilon - \epsilon_c)}{w_0} \right]^2 \right\}^{1/2} \theta(w_0^2 - \epsilon^2) \quad (1.12)$$

Na equação (1.12), Δ_0 é a largura característica da banda sp na ausência de espécies adsorvidas, ϵ_c remete ao centro da banda e w_0 à sua meia largura. A princípio, a banda sp , pela sua longa extensão e pouca estrutura (baixa intensidade), exerce a mesma função em todos os metais (HAMMER; NØRSKOV, 1995; GROß, 2009) e, assim, pode ser tratada como uma constante, o que de fato não vai afetar na qualidade dos resultados obtidos a partir desta teoria, como já foi discutido na literatura (SANTOS et al., 2009b, 2009a, 2010).

A outra função de quimissorção – presente na segunda parte da equação (1.6) – refere-se exclusivamente ao deslocamento de energia na posição da banda, imposto pela interação adsorvato–superfície e esta depende de $\Delta(\epsilon)$ e da energia eletrônica, ϵ . Quando ϵ estiver localizada na banda de condução, o termo $\Lambda(\epsilon)$ pode ser desconsiderado, uma vez que a banda de condução é muito maior que $\Delta(\epsilon)$ e o seu deslocamento se torna insignificante (SCHMICKLER, 1995). O fator pré-exponencial \mathcal{P} indica o valor principal da equação.

Essas funções são dependentes da energia e podem ser facilmente obtidas por cálculos DFT para $q = 0$. Para distintos valores de q , fora da posição de adsorção e onde não é possível o uso da DFT, é preciso estabelecer a energia de reorganização do solvente, a qual se modifica gradativamente ao passo que o reagente varia a sua localização ao longo da distância entre a superfície do eletrodo e o seio da solução.

1.3.3 Energia de reorganização

Um dos principais conceitos nesse modelo hamiltoniano é o da energia de reorganização, que não pode ser ajustada simplesmente por meio dos cálculos DFT. De fato, a inclusão explícita de um solvente nesses cálculos não é praticável, devido ao limitado número de átomos que os programas computacionais mais sofisticados de hoje em dia podem tratar, não mais que algumas dezenas. Como já foi apontado anteriormente, a interação entre a espécie adsorvida na superfície do eletrocatalisador e o solvente é fraca e, desse modo, vai apresentar pouca influência sobre λ .

O ponto chave é o papel do solvente no transporte do íon. Assim, a primeira preocupação está em determinar como varia λ entre os estados inicial e final da reação. A relação empregada para esta finalidade é expressa na equação (1.13) e foi definida por Schmickler (1995) e Santos e Schmickler (2007a). Nestes trabalhos foi observado que λ aumenta da superfície até o seio da solução e bastante próximo da superfície este parâmetro possui metade do seu valor no outro lado.

$$\lambda(d) = \lambda_{\infty} \frac{1 + p(d/L)}{2}, \quad p(x) = \begin{cases} 0 & \text{for } 0 > x \\ (3 - 2x)x^2 & \text{for } 0 \leq x \leq 1 \\ 1 & \text{for } 1 < x \end{cases} \quad (1.13)$$

Na equação (1.13), λ_{∞} é a energia de reorganização no seio da solução e L é a distância da superfície onde a densidade do solvente passa a ser constante, ambos parâmetros podem ser determinados por dinâmica molecular. De acordo com Schmickler (1995) este polinômio foi escolhido por satisfazer certas condições de simetria e ser o de menor grau.

A reorganização do solvente desempenha uma função essencial ao longo da coordenada de reação. No seio da solução o íon está efetivamente solvatado e, à medida que este é transportado na direção da superfície, a estrutura do solvente é modificada para se adequar ao novo ambiente, até que a transferência eletrônica ocorra e a espécie se adsorva. A transferência eletrônica pode ocorrer de duas maneiras distintas, o que depende da intensidade de interação adsorvato–superfície: i) diretamente do interior da camada de solvatação; ou ii) através da perda parcial dessa camada. Isso vai depender fundamentalmente de $|V|^2$ e da posição da banda d do metal.

A dimensão da energia de reorganização já foi explorada e encontra-se reportada na literatura por Santos et al. (2009b). Neste trabalho os autores calcularam a energia de ativação, E_a , para a reação de desprendimento de hidrogênio sobre diversos metais puros, utilizando valores de λ obtidos pela equação (1.13) e valores constantes de λ . A mesma tendência é observada em ambos os casos, a diferença reside em que E_a é um pouco maior quando λ é variável. Entretanto, estima-se que essa discordância seja muito menor do que os erros embutidos nos resultados experimentais.

Na Seção 4.2 são apresentados os resultados obtidos no estudo da reação de oxidação de hidrogênio. A aplicação da teoria acima foi para investigar as etapas que envolvem a transferência eletrônica: Volmer e Heyrovsky.

Capítulo 2

Objetivos

Realizar um estudo teórico sobre as fases intermetálicas ordenadas AuSn, PdSn e PtSn, PtSn₂ e Pt₃Sn como materiais com potencial uso na eletrocatalise de reações de interesse tecnológico, como a reação de oxidação de hidrogênio. Além disso, buscou-se avaliar as etapas que envolvem a transferência de carga na oxidação de hidrogênio, sendo utilizado, neste trabalho, a teoria do funcional da densidade (DFT) e o modelo hamiltoniano desenvolvido por Santos e Schmickler. E, ainda, investigar alguns aspectos das interações do monóxido de carbono com a superfície desses materiais.

Capítulo 3

Detalhes computacionais

3.1 Infraestrutura computacional

Todos os cálculos DFT apresentados nesta Tese de Doutorado foram realizados no bw-GRID (<http://www.bw-grid.de>), disponibilizado na Universidade de Ulm, durante o período de estágio de Doutorado-Sanduiche (Abril/2011–Julho/2013). O bw-GRID é operado por oito Universidades no estado de Baden–Württemberg, na Alemanha, e conta com uma grande quantidade de recursos computacionais através de uma plataforma simples de operação, que oferece diversas ferramentas para cálculos científicos com diferentes níveis de formalismo nas áreas de química, física e biologia.

O pós-processamento dos dados obtidos foi realizado em um computador de mesa da marca Intel® Core™ i5-3470 CPU de 3,20 GHz, 4 Gb de memória ram e 500 Gb de espaço em disco para armazenamento. Um sistema baseado em linux foi utilizado como sistema operacional.

Os principais programas computacionais utilizados nos cálculos e nas análises dos resultados foram:

- Cálculos DFT: Dacapo (HAMMER; HANSEN; NØRSKOV, 1999).
- Visualização: VMD (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996) e XCrySDen (KOKALJ, 1999, 2003).
- Plotagem de gráficos: gnuplot (WILLIAMS; KELLEY; many others, 2010) e Grace (TUR-

NER, 2012).

Pequenas rotinas de programação em *bash* também foram criadas para facilitar no pós-processamento das informações obtidas. Detalhes da metodologia empregada neste trabalho para os cálculos DFT são abordados na sequência na Seção 3.2. Os fundamentos da teoria DFT são detalhados no Apêndice A.

3.2 Metodologia

Em todos os cálculos DFT foi utilizado o pacote computacional Dacapo (HAMMER; HANSEN; NØRSKOV, 1999). Dacapo é um programa de cálculo de energia total que usa bases de ondas planas para expandir as funções de onda dos estados eletrônicos de valência e descreve as interações núcleo-elétron a partir de pseudo-potenciais de Vanderbilt (VANDERBILT, 1990). Neste programa, um esquema iterativo é usado para a resolução das equações de Kohn-Sham de modo autoconsistente.

As interações de troca e correlação eletrônica foram tratadas pela aproximação generalizada de gradiente (GGA) com o funcional desenvolvido por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Este é um funcional adequado para os cálculos realizados neste trabalho. Em praticamente todo o trabalho foi utilizado o funcional PBE, na utilização de um outro funcional em algum cálculo específico é mencionado explicitamente no texto. Alguns cálculos, que não são apresentados no presente trabalho, foram realizados com o uso do funcional PW91 (PERDEW; WANG, 1992; PERDEW et al., 1992), para comparar os resultados com aqueles obtidos com o funcional PBE. Os resultados mostraram uma boa concordância entre esses dois funcionais, uma vez que o grande interesse está na determinação da diferença de energia dos sistemas investigados, e, assim, optou-se por utilizar o funcional PBE por este ser mais recente e se ajustar melhor nos propósitos desta pesquisa.

As unidades utilizadas neste trabalho são eV para energia e Å para comprimentos. Uma precisão de $1,0 \times 10^{-5}$ eV foi utilizada para a convergência da energia nos ciclos scf.

Antes da realização dos cálculos das interações e reações de hidrogênio e do monóxido de carbono foi feita uma criteriosa preparação das superfícies dos materiais estudados. Esse preparo consiste na otimização da geometria para os parâmetros de rede dos retículos cristalinos e relaxação das camadas metálicas para criar o modelo ideal da superfície, ou seja, um conjunto característico de todos os elementos necessários para representar o sistema em estudo.

3.2.1 Modelagem dos materiais

Inicialmente foi determinado um conjunto de rede de pontos- k e energia de corte para as ondas planas que melhor descreve os materiais investigados em suas propriedades (que é avaliada com base na energia total do sistema) e que, além disso, deve apresentar um baixo custo computacional com relação aos demais valores (sob a condição de que não haja prejuízo na qualidade dos resultados finais). Um procedimento semelhante foi utilizado por Pinto (2009) em um trabalho anterior, no qual a teoria DFT foi empregada para a caracterização de fases intermetálicas ordenadas.

Para a determinação da dimensão da rede de pontos- k os seguintes valores foram considerados neste estudo: 1, 2, 4, 6, 8, 12 e 16. A amostragem é realizada seguindo o esquema de Monkhorst-Pack, $(k \times k \times k)$ (MONKHORST; PACK, 1976), para descrever a integração da zona de Brillouin, referente a uma célula de dimensões $(1 \times 1 \times 1)$. Este parâmetro, bastante regular, implica na forma com que são descritas as propriedades do material (primeira zona de Brillouin) e é considerado para os cálculos posteriores os valores que tenham alcançado uma convergência de energia. Para uma superfície utiliza-se $(k \times k \times 1)$. É importante notar que quanto mais alto os valores utilizados na rede de pontos- k mais elevado o custo computacional.

Em programas computacionais que utilizam a metodologia de ondas planas, quanto maior for o número de ondas planas utilizadas no cálculo melhor precisão/exatidão será encontrada nos resultados. No entanto, o tempo computacional cresce demasiadamente à medida que esse valor aumenta, sendo necessário estabelecer uma energia de corte para essas ondas planas, de forma que seja alcançado um balanço entre a qualidade no

resultado e o seu custo computacional. A partir de certo valor para a energia de corte as variações na energia total do sistema passam a ter pouca significância. A determinação da energia de corte para as ondas planas foi realizada a partir dos seguintes valores: 100, 200, 300, 350, 400, 450 e 500 eV. Uma energia de 550 eV é utilizada nesse teste como corte para a densidade.

Esse procedimento preliminar citado acima é realizado com a célula unitária de cada um dos retículos cristalinos dos materiais. A otimização da geometria para obtenção dos parâmetros de rede do modelo teórico, a ser utilizado no restante do trabalho, está relacionado com o estabelecimento de um sistema de menor energia. Para os metais puros, que possuem uma estrutura do tipo cúbica, a otimização da estrutura geométrica foi realizada com diversos valores possíveis para o parâmetro de rede a em torno do valor experimental (em média 10 pontos são utilizados). Um ajuste desses dados foi feito para se obter o valor de mínima energia. Os intermetálicos ordenados, de estrutura hexagonal, possuem parâmetros de rede a e c que precisam ser variados durante o cálculo. Neste caso (e também para outros casos mais complexos), para a otimização da estrutura geométrica, foi utilizado um algoritmo de minimização, o QuasiNewton, que determina os parâmetros de rede (a e c) com mínimo de energia. O algoritmo realiza diversos cálculos para diferentes valores dos parâmetros de rede próximo ao parâmetro inicialmente estabelecido (o parâmetro de rede experimental é fornecido como estimativa inicial) até que a minimização da energia total seja obtida. A convergência é alcançada quando a força máxima em cada átomo for menor que 0,01 eV/Å.

A partir dos parâmetros de rede otimizados, algumas superfícies foram modeladas para esses materiais. A espessura da superfície é o primeiro fator que deve ser avaliado nesses modelos. Foram realizados cálculos DFT para essa superfície com diversos números de camadas, N (em que $N = 2, 3, 4, 5$ e 6). Nos cálculos com superfícies, uma camada de vácuo entre as superfícies adjacentes é adicionada para que não se tenha interferência entre estas (devido às condições periódicas de contorno utilizadas), e mesmo para evitar que a superfície seja considerada como um retículo maciço do material durante o cálculo. Aqui, é considerada como camada de vácuo uma região vazia, onde não estão

presentes espécies que possam interagir com os átomos do sistema em estudo. A espessura da região utilizada como vácuo foi equivalente a quatro camadas metálicas para os casos das superfícies livres de espécies adsorvidas. Correções de dipolo também foram utilizadas para impedir as interações superfície–superfície (BENGTSSON, 1999). Durante esses cálculos apenas as duas camadas da parte superior da superfície foram permitidas relaxar, enquanto as demais camadas permaneceram fixas em suas posições iniciais. A avaliação é feita com base na energia de superfície, σ_s , em relação ao número de camadas. Em uma situação ideal, o número de camadas favorável apresenta uma diferença de energia abaixo de 0,03 eV em relação aos valores vizinhos.

3.2.2 Propriedades eletrônicas

Para que uma dada reação ocorra, as condições do meio devem ser favoráveis. O conhecimento das propriedades eletrônicas do material a ser utilizado como eletrodo para catalisar uma reação é preponderante. Assim, a ocorrência desta reação será dependente destas propriedades. Um ponto chave na caracterização das superfícies está relacionado com a densidade de estados, DOS, dos materiais. A partir dos diagramas de DOS é possível analisar quais orbitais estão disponíveis para interagir com as espécies e conduzir uma transferência eletrônica. A DOS é uma representação dos estados que podem ser ocupados por elétrons em uma determinada faixa de energia. A reação irá ocorrer com velocidade e eficiência satisfatória sempre que orbitais semi–preenchidos ou vazios e de baixa energia forem acessíveis pelas moléculas reagentes. Neste trabalho os diagramas de DOS são apresentados em números de estados disponíveis por energia (eV^{-1}).

Via de regra, materiais considerados bons eletrocatalisadores apresentam orbitais d semi–preenchidos que podem se acoplar de modo eficaz aos orbitais das espécies, permitindo a transferência eletrônica. Esses materiais seguem o modelo da banda d proposto por Hammer e Nørskov (2000), que é o modelo mais aceito na atualidade para explicar a ocorrência de processos eletrônicos sobre a superfície de um eletrocatalisador. Definitivamente, os orbitais s e p isolados têm pouca influência para que as reações ocorram. Mas, em alguns casos específicos, uma hibridização sp apresenta uma forte interação

com as moléculas.

Uma normalização da energia nos diagramas de DOS é realizada tomando a energia de Fermi centrada em zero. Então, o centro da banda d foi obtido para cada um dos materiais em relação ao nível de Fermi; para determinar o centro da banda d toda a faixa de energia que compreende os estados d no diagrama de DOS é considerada, mesmo a parte dos estados não ocupados, aquela que ultrapassa o nível de Fermi. Segundo o modelo da banda d , quanto mais próximo o centro da banda d estiver do nível de Fermi, melhor é o desempenho do eletrocatalisador. Um exemplo clássico é a banda d da platina, a qual atravessa o nível de Fermi, com orbitais passando da camada de valência (orbitais completamente preenchidos) para a camada de condução (parte dos orbitais livres).

A função trabalho para cada uma das superfícies estudadas também foi determinada. Com esse parâmetro foi possível analisar os efeitos causados pela formação do intermetálico. A função trabalho é uma característica intrínseca das superfícies, que depende de vários fatores (energia de coesão, dipolos, orientação cristalográfica etc) e é definida como a menor energia necessária para remover um elétron do material e colocá-lo em um ponto no vácuo.

Acima foi descrita a metodologia utilizada para os cálculos DFT das principais propriedades (geométricas e eletrônicas) dos materiais, na ausência de qualquer espécie adsorvida sobre uma de suas superfícies. O objetivo principal na realização deste trabalho, no entanto, é estudar as interações de duas pequenas moléculas – hidrogênio e monóxido de carbono – com a superfície desses materiais. Um grau de recobrimento $\theta = 1/2$, com relação à quantidade de sítios de metal nobre presente na superfície foi utilizado em todos os cálculos de adsorção realizados; se forem contabilizados todos os átomos da superfície, os do metal nobre juntamente com os de estanho, $\theta = 1/4$, no entanto, tanto o hidrogênio quanto o monóxido de carbono tem pouca atração pelo estanho e, portanto, não foi levado em conta como sítio ativo. A dependência do grau de recobrimento na energia de adsorção das espécies não foi levado em consideração, uma vez que o enfoque neste trabalho é, sobretudo, a interação adsorvato-superfície e, deste modo, um baixo grau de recobrimento foi utilizado, o que exclui qualquer efeito resultante da interação

lateral entre as espécies.

3.2.3 Hidrogênio

Os métodos baseados na teoria DFT são bastante eficientes na resolução de muitos problemas nas áreas de química, física e ciência de materiais e têm permitido que bons resultados fossem alcançados, com alguns exemplos reportados por Koper, Shubina e Santen (2002), Liu, Logadóttir e Nørskov (2003), Nørskov et al. (2005), Ji e Li (2006), Wang e Johnson (2008) e Huang e Lee (2010). Porém, é reconhecido que existe uma certa deficiência desses métodos quando se deseja estudar processos eletrocatalíticos, que são considerados sistemas com um certo grau de complexidade. A teoria DFT falha no tratamento do potencial de eletrodo, que não é considerado durante os cálculos, e na parte que se refere ao eletrólito, que está ausente. Além disso, uma limitação dos métodos DFT implementados no programa Dacapo é o pequeno número de átomos que este código computacional pode tratar. Outros métodos teóricos e algumas aproximações devem ser aplicadas para suprir as faltas apresentadas.

Dentro desta perspectiva, uma teoria da eletrocatalise vem sendo desenvolvida por Santos e Schmickler (SANTOS; SCHMICKLER, 2006, 2007b; SANTOS; KOPER; SCHMICKLER, 2006, 2008; SANTOS et al., 2011a; SANTOS; PÖTTING; SCHMICKLER, 2009; SANTOS; QUAINO; SCHMICKLER, 2012) para o estudo de processos eletroquímicos. Essa teoria se apresenta como uma importante ferramenta e permite algumas correlações entre o modelo do centro de bandas d (HAMMER; NØRSKOV, 2000) e as tendências catalíticas de superfícies. Uma descrição detalhada dessa teoria é apresentada na Seção 1.3. Além disso, essa teoria permite levar em consideração alguns dos parâmetros eletroquímicos imprescindíveis e que não são abordados pela teoria DFT. A teoria da eletrocatalise de Santos e Schmickler foi utilizada neste trabalho combinada com a teoria DFT para investigar as reações de hidrogênio que envolvem a transferência de carga.

A primeira reação de hidrogênio avaliada foi a etapa de Volmer. Como ponto de partida, as energias para a etapa de adsorção do átomo de hidrogênio sobre as superfícies das fases intermetálicas ordenadas foram obtidas diretamente a partir dos cálculos de

campo autoconsistente, scf, baseados na teoria DFT. Diferentes possíveis sítios de adsorção foram testados para cada uma das superfícies. As superfícies que foram previamente relaxadas foram utilizadas nesta etapa e os átomos metálicos mantidos fixos em suas posições iniciais. As principais razões para manter fixas as camadas metálicas durante esse procedimento são: i) em certas superfícies, alguns dos átomos do eletrodo tendem a acompanhar o átomo da espécie adsorvida, podendo estes se distanciarem muito dos demais, o que não tem sentido físico; ii) comparando as energias determinadas para um mesmo sistema, utilizando as camadas fixas ou livres, não existe uma diferença significativa; e iii) em virtude do aumento do grau de liberdade no sistema, há um aumento considerável do custo computacional. Nestes cálculos permite-se que o átomo de hidrogênio relaxe ao longo do eixo perpendicular à superfície para determinar a distância energeticamente favorável para que ocorra a adsorção. Para realizar a minimização da energia o algoritmo QuasiNewton foi utilizado. A adsorção de hidrogênio sobre os metais nobres que compõem as fases intermetálicas também foi estudada para comparação.

No estudo da etapa de Volmer, extraiu-se o átomo de H a partir da sua posição mais estável, determinada no procedimento anterior, até uma distância de 2,4 Å da superfície, usando um passo de 0,1 Å (seguindo o modelo descrito por Santos et al. (2009b)) e em cada um desses passos foram obtidos os diagramas de densidade de estados. Os diagramas de DOS foram projetados sobre os orbitais d do metal nobre, orbitais sp do Sn e orbital $1s$ do hidrogênio. A polarização por spin é considerada nesses cálculos.

Os dados de energia de adsorção e dos diagramas de DOS foram analisados de acordo com a teoria sugerida por Santos e Schmickler e as constantes de interação/acoplamento superfície-adsorvato foram determinadas e, então, utilizadas para calcular a energia de ativação do processo. Além disso, um diagrama para a superfície de energia potencial, pes , foi obtido para esta reação. A pes mostra o caminho de menor energia a ser percorrido pelo átomo ao deixar a superfície até o seio da solução. Uma aplicação deste procedimento, que foi empregado anteriormente para estudar a reação de desprendimento de hidrogênio sobre a superfície de metais simples puros, é reportado por Santos et al. (2009b). A mesma metodologia foi empregada no presente trabalho para investigar

a oxidação de hidrogênio.

Nos cálculos para a próxima reação de hidrogênio estudada, na etapa de Tafel, uma molécula de H_2 foi colocada inicialmente a uma distância de $3,0 \text{ \AA}$ da superfície. A ligação H–H é disposta paralelamente à superfície e, então, foram executados diversos cálculos, a cada passo de $0,1 \text{ \AA}$, fazendo uma aproximação dessa molécula no sentido a colidir com a superfície e permitindo que os átomos relaxem durante o procedimento. Os cálculos foram realizados até a posição de equilíbrio dos átomos adsorvidos na superfície. Para esta etapa a energia de ativação do processo também foi calculada e neste caso foram obtidas de imediato por cálculos DFT. Em alguns casos em particular a barreira de ativação para esta reação foi obtida por um outro método, conhecido por *nudged elastic band, neb*, (HENKELMAN; UBERUAGA; JÓNSSON, 2000; HENKELMAN; JÓNSSON, 2000). O método neb traça uma trajetória de mínima energia para o sistema a partir dos estados inicial e final preestabelecidos. Por não envolver a transferência eletrônica, a etapa de Tafel é a menos complicada em termos dos cálculos efetuados e não requer um tratamento especial.

A etapa de Heyrovsky foi a outra reação de hidrogênio avaliada neste trabalho e pode ser igualmente estudada a partir da integração dos cálculos baseados na teoria DFT com a teoria proposta por Santos e Schmickler (SANTOS et al., 2011b). Para a etapa de Heyrovsky, as informações obtidas para a etapa de Volmer são levadas em consideração, em que um átomo de hidrogênio está adsorvido na superfície e essa configuração é usada como estado final para esta etapa. A primeira análise foi feita com base na quebra da ligação da molécula de hidrogênio, onde, após a ruptura da ligação, um segundo átomo de H foi colocado a uma distância de $3,0 \text{ \AA}$ da superfície. Primeiramente, a molécula foi colocada numa região próxima da superfície e a cada passo de $0,1 \text{ \AA}$ os átomos foram deslocados no sentido oposto desta, até que, em certo ponto, ambos se distanciam abruptamente, rompendo a ligação entre os átomos da molécula de H_2 . Quando o procedimento foi feito, o hidrogênio que ficaria posteriormente adsorvido encontrava-se livre para se mover em todas as direções, enquanto que o outro átomo estava fixo apenas na direção z . Em cada um dos passos realizados foram obtidos os diagramas de DOS proje-

tado sobre o orbital $1s$ para ambos os átomos. Em seguida, para estudar a transferência eletrônica, uma série de cálculos foi realizada com o átomo adsorvido fixo em sua posição de equilíbrio e fazendo um deslocamento apenas do segundo átomo de H. Em cada um dos passos, as constantes de interação/acoplamento foram calculadas, possibilitando que a energia de ativação para esta etapa fosse determinada. Uma pes também foi obtida para representar o caminho de reação, com as energias iniciais de cada um dos átomos em suas respectivas posições. O processo foi repetido deslocando e fixando o átomo adsorvido em $0,5 \text{ \AA}$ da sua posição inicial, como sugerido por Santos et al. (2011b).

3.2.4 Adsorção do monóxido de carbono

O estudo teórico da adsorção de monóxido de carbono é realizado de forma idêntica como descrito para o átomo de hidrogênio. Uma molécula de CO é disposta com orientação perpendicular à superfície (a mesma superfície que foi anteriormente relaxada), com o átomo de oxigênio localizado no sentido oposto desta. Durante esses cálculos foi utilizado um grau de recobrimento $\theta = 1/2$, em relação ao número de sítios de metal nobre. Um maior grau de recobrimento não foi testado para eliminar os efeitos provocados pela repulsão lateral das espécies, pois o grande interesse neste trabalho está na descrição da interação adsorvato–superfície, e o esperado é que a adsorção seja mais favorável em baixas concentrações.

Durante os cálculos DFT para a adsorção da molécula de CO, os átomos de carbono e oxigênio e das duas camadas superiores da superfície foram permitidos relaxar, enquanto que os demais átomos da superfície (nas duas camadas inferiores) foram mantidos completamente fixos em suas posições iniciais. Os cálculos foram realizados para diversos sítios sobre as superfícies dos materiais e a energia de adsorção foi obtida para a posição de equilíbrio (a mais favorável energeticamente para a adsorção). Os sítios mais apropriados para que a molécula de monóxido de carbono venha a se adsorver foram então selecionados para a obtenção dos diagramas de densidade de estados. Os diagramas de DOS foram projetados sobre os orbitais relevantes: orbital d do metal nobre, orbitais sp do Sn e orbital p da molécula de CO.

Além da adsorção do CO, a sua provável oxidação também foi investigada. A oxidação do monóxido de carbono a CO₂ depende da existência de espécies oxigenadas na superfície, o que deve ser proporcionada por algum dos sítios metálicos. Para verificar a possibilidade de formação de tais espécies, as energias de adsorção do radical OH foram calculadas em vários sítios de modo semelhante como realizado para o CO, neste caso com o átomo de hidrogênio situado na direção oposta da superfície. Selecionados os sítios mais favoráveis para a adsorção de ambas espécies, calculou-se então a entalpia de formação do dióxido de carbono, tornando possível avaliar a condição do material em propiciar o mecanismo bifuncional.

No desenvolvimento deste trabalho foi considerada a polarização por spin para obter a energia de adsorção em todos os cálculos DFT realizados, mesmo que essa polarização deva ocorrer apenas quando a molécula está localizada a grandes distâncias da superfície. De fato, deve-se certificar que na distância onde se localiza a espécie durante os processos que envolvam a transferência de carga, não existam efeitos magnéticos atuando sobre o sistema, os quais possam interferir no resultado final.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Materiais e superfícies

Os resultados da preparação das superfícies para o estudo das reações de oxidação de hidrogênio e interações do monóxido de carbono são apresentados nesta Seção. As superfícies preparadas são utilizadas posteriormente como ponto de partida para a adsorção das espécies, abordada nas próximas Seções.

Os materiais usados são divididos basicamente em dois grupos: i) as fases intermetálicas ordenadas; e ii) os metais puros. No grupo das fases intermetálicas estão AuSn, PdSn, PtSn, PtSn₂ e Pt₃Sn. No outro grupo fazem parte os metais puros: Au, Pd, Pt e Sn; componentes nos intermetálicos.

Essas fases intermetálicas foram escolhidas para que fosse possível avaliar a influência da natureza do metal nobre que as compõem. E, no caso das fases intermetálicas de Pt-Sn, diferentes proporções foram selecionadas para analisar a forma como a quantidade do metal nobre utilizada atua sobre a formação cristalina do material e modifica as suas principais propriedades estruturais e eletrônicas. Os metais puros foram investigados, em algumas das situações propostas, com o simples intuito de comparação. A platina, principalmente, tem sido alvo de muitos estudos, tanto experimentais (IWASITA; PASTOR, 1994; HERRERO; CHRZANOWSKI; WIECKOWSKI, 1995; MELLO; TICIANELLI, 1997; MARKOVIĆ; GRGUR; ROSS, 1997; SCHMIDT et al., 2000) quanto teóricos

(KOKALJ; CAUSÀ, 1999; KOKALJ et al., 1999; WATWE et al., 2001; DAVIES et al., 2004; JI; LI, 2006; SANTOS et al., 2009b; KEITH; JACOB, 2010; BRAUNCHWEIG et al., 2013). E dentre as fases intermetálicas, Pt_3Sn é a fase mais estudada (GASTEIGER; MARKOVIĆ; ROSS, 1995; STAMENKOVIĆ et al., 2003; WATWE et al., 2001; LIU; LOGADÓTTIR; NØRSKOV, 2003; DUPONT; JUGNET; LOFFREDA, 2006; SÜMER; AKSOYLU, 2008; XU; WANG, 2011). Além disso, as fases intermetálicas de Sn têm despertado o interesse devido as suas características na eletrocatalise de oxidação de hidrogênio (ANTOLINI; GONZÁLEZ, 2010; INNOCENTE; ÂNGELO, 2006, 2008).

A descrição da metodologia utilizada para realização dos cálculos DFT, bem como todos os demais detalhes computacionais empregados neste trabalho foram abordados no Capítulo 3.

4.1.1 Pré-processamento

Antes da otimização dos parâmetros de rede dos retículos cristalinos e da relaxação das camadas atômicas das superfícies, uma série de cálculos DFT foi realizada para determinar as dimensões da rede de pontos- k e o valor da energia de corte para as ondas planas. Estes cálculos foram feitos partindo-se dos parâmetros de rede experimentais de cada um dos materiais.

Valores de $k = 1$ foram usados apenas para comparação, pois leva à obtenção de energias bastante divergentes e, de fato, não reproduz a situação real. A Figura 4.1 apresenta os resultados obtidos para a platina que foram utilizados de forma representativa para os demais metais puros. Para a rede de pontos- k , nota-se que uma rede de $(4 \times 4 \times 4)$ foi satisfatória para representar uma célula de dimensões $(1 \times 1 \times 1)$. A convergência para a energia total do sistema ao variar a energia de corte foi observada já a partir de uma energia de 300 eV. Para impor uma margem de segurança razoável e por não se tratarem de cálculos de grande custo computacional, nos demais cálculos para os metais puros foram utilizadas uma rede de pontos- k bem maior, $(16 \times 16 \times 16)$, e uma energia de corte no valor de 400 eV. Com isso foi assegurada uma boa precisão/exatidão dos resultados sem um alto custo de computação.

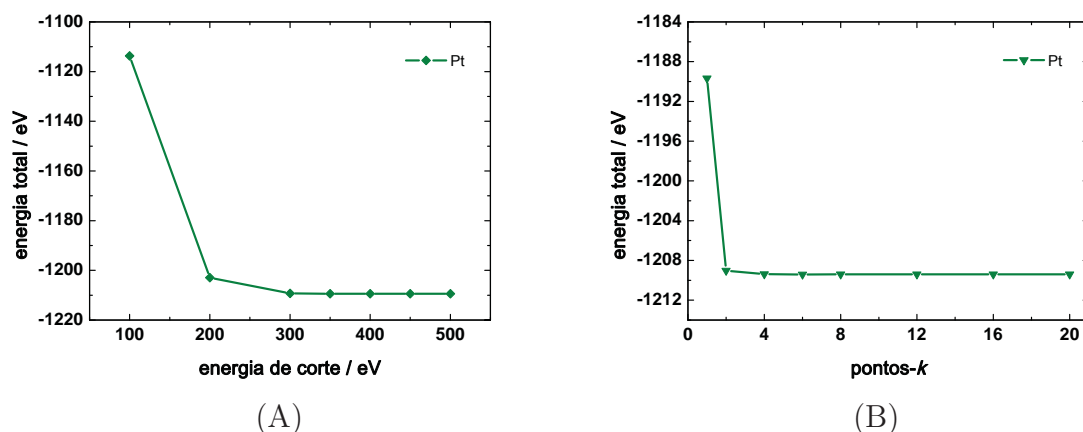


Figura 4.1: Variação da energia total do sistema com relação (A) à energia de corte e (B) ao número de pontos- k . Platina.

Para as fases intermetálicas ordenadas, também de forma representativa para as demais, são mostrados os resultados para o intermetálico PtSn, Figura 4.2. Como no caso dos metais puros, uma rede de $(4 \times 4 \times 4)$ já seria satisfatória e o mesmo comportamento foi observado por Pinto (2009) num estudo anterior. Também, com o uso de uma energia de corte de 300 eV já é alcançada a convergência de energia. Para os cálculos DFT de otimização da geometria das fases intermetálicas ordenadas são empregadas uma rede de pontos- k de $(8 \times 8 \times 8)$, para uma célula de $(2 \times 2 \times 2)$, e uma energia de corte para as ondas planas de 350 eV nos cálculos de otimização geométrica e 400 eV no estudo da adsorção das espécies. O uso de uma rede de pontos- k maior para estes intermetálicos leva a um considerável aumento do custo computacional, não praticável para a realização deste estudo. Ao mesmo tempo que a energia total varia muito pouco a partir desse ponto, não justificando a necessidade de valores maiores para estes parâmetros.

Definidos inicialmente esses dois parâmetros – a rede de pontos- k e a energia de corte para os sistemas – deu-se prosseguimento aos cálculos com a otimização dos parâmetros de rede do retículo cristalino.

4.1.2 Estrutura geométrica

Os dados cristalográficos de cada um dos materiais estudados são apresentados na Tabela 4.I, com informações retiradas do banco de dados CRYSTMET (WHITE;

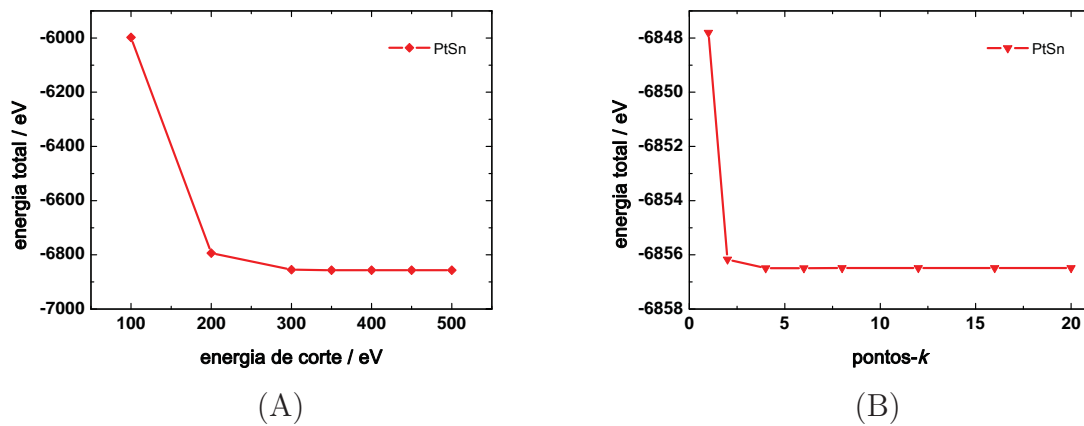


Figura 4.2: Variação da energia total do sistema com relação (A) à energia de corte e (B) ao número de pontos- k . Intermetálico PtSn.

RODGERS; PAGE, 2002) e da literatura (NIAL, 1945). Os três metais nobres apresentam a mesma estrutura cúbica de face centrada. Já o estanho possui uma estrutura tetragonal. E todas as fases intermetálicas ordenadas na proporção estequiométrica de 1:1 pertencem a um sistema cristalino hexagonal, que é uma estrutura totalmente diferente dos metais puros que as compõem. A Figura 4.3 apresenta o esquema de uma célula unitária para a estrutura hexagonal desses materiais e o desenho de uma célula hexagonal completa, formada por três células unitárias. As demais fases intermetálicas, PtSn_2 e Pt_3Sn , são cúbicas de face centrada. Em consequência das mudanças estruturais, mesmo que em pequenas proporções em alguns dos casos, há uma expectativa na modificação das propriedades eletrônicas das fases intermetálicas ordenadas, que também devem diferir dos respectivos metais de partida.

A possibilidade de manipular as propriedades dos materiais pela escolha da natureza dos átomos que os compõem e da quantidade de cada espécie utilizada seria bastante vantajosa na elaboração de novos materiais para um determinado uso em específico. Para isso é necessário um conhecimento detalhado dos fatores que provocam essas alterações e a estrutura homogênea e ordenada das fases intermetálicas permite a correlação entre suas propriedades e a atividade desempenhada por esses materiais.

Os métodos teóricos são complementos fundamentais que podem ser utilizados em conjunto com as técnicas experimentais e vêm ganhando cada vez mais espaço nas

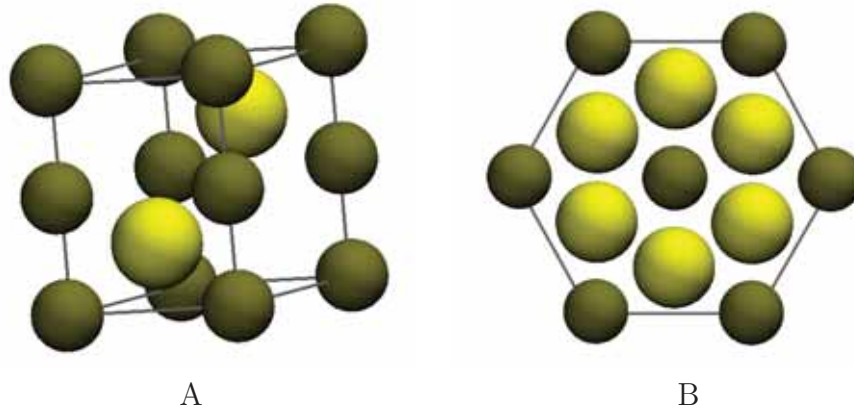


Figura 4.3: Representação (A) de uma célula unitária para a estrutura hexagonal e (B) de uma célula hexagonal completa (vista de cima). Cor bronze: metais nobres. Cor amarela: átomos de estanho.

Tabela 4.I: Estrutura geométrica das fases intermetálicas ordenadas e dos metais puros.

material	sistema cristalino	grupo espacial	estrutura
Sn	tetragonal	$I4_1/amd$ (141)	β -Sn (A5)
Au	cúbico de face centrada	$Fm\bar{3}m$ (225)	Cu (A1)
AuSn	hexagonal	$P6_3/mmc$ (194)	NiAs (B8 ₁)
Pd	cúbico de face centrada	$Fm\bar{3}m$ (225)	Cu (A1)
PdSn	hexagonal	$P6_3/mmc$ (194)	NiAs (B8 ₁)
Pt	cúbico de face centrada	$Fm\bar{3}m$ (225)	Cu (A1)
PtSn	hexagonal	$P6_3/mmc$ (194)	NiAs (B8 ₁)
PtSn ₂	cúbico de face centrada	$Fm\bar{3}m$ (225)	CaF ₂ (C1)
Pt ₃ Sn	cúbico de face centrada	$Pm\bar{3}m$ (221)	Cu ₃ Au (L1 ₂)

discussões, o que tem ajudado na compreensão de alguns fenômenos observados (CAO et al., 2005; ALCALA et al., 2005; SANTOS et al., 2013). Uma investigação experimental para a obtenção e caracterização das fases intermetálicas ordenadas foi realizada e descrita por Pinto et al. (2008). Posteriormente, cálculos DFT foram utilizados para complementar a caracterização desses materiais (PINTO, 2009). Essas fases intermetálicas têm sido avaliadas para aplicações como ânodo na oxidação de combustíveis orgânicos (metanol, etanol, etilenoglicol) e de hidrogênio.

Como procedimento inicial, em qualquer cálculo teórico, a otimização dos parâmetros de rede é realizada para determinar uma estrutura do sistema que exiba a menor energia. A Tabela 4.II apresenta os valores dos parâmetros de rede dos intermetálicos ordenados, experimentais (WHITE; RODGERS; PAGE, 2002; NIAL, 1945) e calculados neste trabalho. Os detalhes da configuração dos cálculos DFT foram discutidos na Seção 3.2.

Tabela 4.II: Parâmetros de rede das fases intermetálicas ordenadas.

material	parâmetro de rede experimental / Å			parâmetro de rede calculado / Å		
	a	c	c/a	a	c	c/a
AuSn	4,322	5,522	1,28	4,72(9)	6,04(2)	1,28
PdSn	4,378	5,627	1,28	4,38(2)	5,63(3)	1,28
PtSn	4,101	5,440	1,33	4,11(1)	5,58(5)	1,36
PtSn ₂	6,430	6,430	1,00	6,56(0)	6,56(0)	1,00
Pt ₃ Sn	4,000	4,000	1,00	4,08(0)	4,08(0)	1,00

Como resultado da otimização dos parâmetros de rede para os metais puros, os seguintes valores foram obtidos: Sn $a = 5,85$ Å (5,820 Å) e $c = 3,23$ Å (3,175 Å), Au $a = 4,18$ Å (4,078 Å), Pd $a = 3,99$ Å (3,890 Å) e Pt $a = 4,00$ Å (3,924 Å). Os números entre parênteses são dos correspondentes valores experimentais.

Os resultados obtidos estão em razoável concordância se forem comparados aos dados experimentais, levando-se em conta os erros intrínsecos da metodologia empregada. É preciso sempre ter em mente que os métodos teóricos utilizam diversas aproximações para representar um sistema e, por esta razão, surgem algumas diferenças entre os valores obtidos por ambas as técnicas. Além disso, o material real possui imperfeições no seu retículo cristalino, os quais não são constantemente levados em consideração nos cálculos teóricos, à exceção de estudos onde o maior interesse está em explorar o efeito dessas imperfeições na constituição e nas propriedades do material. Os parâmetros de rede calculados foram utilizados na elaboração dos modelos das superfícies utilizadas em seguida no estudo da adsorção de hidrogênio e do monóxido de carbono.

4.1.3 Superfícies

Após a otimização dos parâmetros de rede do retículo cristalino dos materiais, as superfícies para as fases intermetálicas ordenadas e para os metais nobres foram modeladas de acordo com a orientação cristalográfica desejada. Novamente, um processo de otimização/relaxação atômica foi realizado para estabelecer um modelo de menor energia que represente o sistema em questão. As superfícies foram modeladas com diferentes números de camadas metálicas, N , para verificar a convergência com relação ao número de camadas do sistema e a sua energia total. Neste procedimento as duas camadas da

parte de baixo da superfície foram mantidas fixas enquanto que as demais camadas foram relaxadas ao longo das três coordenadas, (x, y, z) , conforme esquema representativo na Figura 4.4. Uma variação é utilizada quando o número de camadas é 2, onde ambas camadas foram relaxadas durante o procedimento e quando $N = 3$, em que apenas uma camada permaneceu em sua posição inicial e as outras camadas puderam se mover, como ilustrado na Figura 4.4.

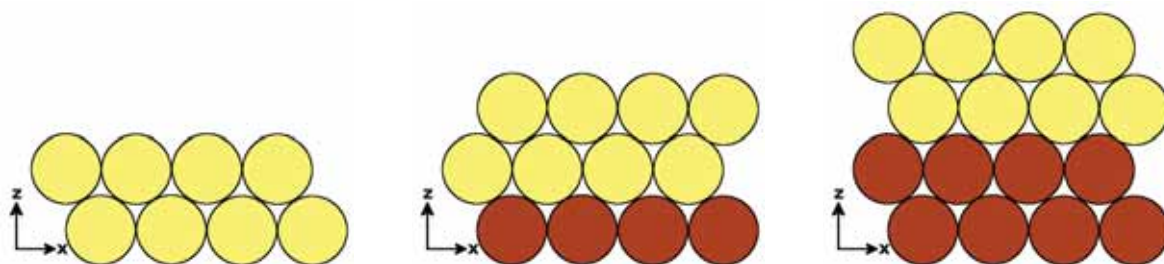


Figura 4.4: Representação bidimensional dos modelos utilizados no processo de relaxação das camadas. A cor marrom indica os átomos fixos e a cor amarela indica os átomos que permaneceram livres para se moverem.

Para os intermetálicos ordenados estudados neste trabalho, em grande parte encontrados com uma estrutura hexagonal (quando na proporção estequiométrica de 1:1), os cálculos foram realizados para a superfície $(11\bar{2}0)$. Este modelo apresenta uma superfície com cada uma de suas camadas formada por quatro átomos, dois do metal nobre e dois de estanho. Para o intermetálico PtSn uma outra superfície também foi modelada para comparação das energias de formação, o que permite avaliar se a formação de uma dada superfície é mais ou menos favorável do que a outra. A superfície (0001) da fase PtSn foi utilizada nessa comparação e esta é uma superfície em que exclusivamente os átomos do metal nobre estão expostos, com o outro metal situado na camada inferior. Para o intermetálico PtSn₂ foi utilizada a superfície (100) e para Pt₃Sn a superfície (111) , ambos são materiais cúbicos. A Figura 4.5 apresenta o resultado da variação de energia para diferentes números de camadas, $N = 2, 3, 4, 5$ e 6 , para as fases intermetálicas PtSn e PtSn₂. Nos cálculos com os metais nobres a superfície (111) foi empregada com os mesmos valores de N e o resultado para a platina também é apresentado na Figura 4.5. O que se observa é que quatro camadas são suficientes para compor a superfície, após esse número a variação de energia passa a ser praticamente constante. O uso de um

maior número de camadas é desnecessário para a finalidade deste trabalho (não existe uma variação significativa de energia), além de configurar um aumento significativo no custo computacional.

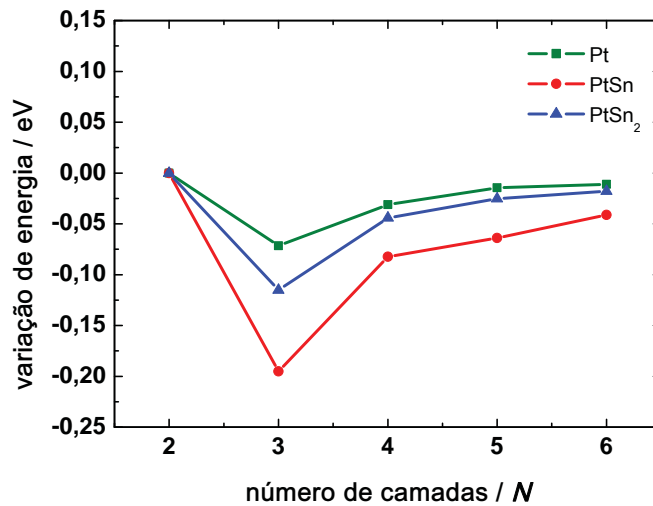


Figura 4.5: Variação da energia do sistema com relação ao número de camadas. Pt e intermetálicos PtSn e PtSn₂.

As distâncias interplanares nas superfícies com quatro camadas das fases intermetálicas ordenadas e dos metais nobres, após a relaxação, são dispostas na Tabela 4.III (ver esquema na Figura 4.6). O valor de d_{3-4} representa a distância entre a terceira e a quarta camada, as quais permaneceram fixas, portanto, conservando os valores iniciais determinados para os retículos cristalinos. Em geral, nas fases intermetálicas há uma contração da camada mais externa, evidenciada pela menor distância em d_{1-2} . Uma exceção ocorre para a superfície PtSn(0001), onde as distâncias se mantêm praticamente inalteradas, seguindo a mesma tendência encontrada nos metais nobres. Quanto maior a quantidade de estanho na superfície do material maiores são as distorções causadas no modelo.

Para complementar os dados referentes às superfícies investigadas com mais informações, as distâncias interatômicas nestas superfícies foram medidas e estão dispostas na Tabela 4.IV.

A Figura 4.7 mostra de forma esquemática os planos que cortam as superfícies estudadas, com a notação cristalográfica tridimensional conhecida por índices de Miller,

Tabela 4.III: Distância interplanos das superfícies.

superfície	$d_{1-2} / \text{Å}$	$d_{2-3} / \text{Å}$	$d_{3-4} / \text{Å}$
AuSn(11 $\bar{2}$ 0)	1,97	2,25	2,16
PdSn(11 $\bar{2}$ 0)	1,87	2,00	2,19
PtSn(11 $\bar{2}$ 0)	1,92	2,12	2,04
PtSn(0001)	2,81	2,84	2,80
Pt ₃ Sn(111)	2,31	2,36	2,36
PtSn ₂ (100)	2,89	3,23	3,28
Au(111)	2,43	2,39	2,41
Pd(111)	2,30	2,28	2,30
Pt(111)	2,32	2,29	2,31

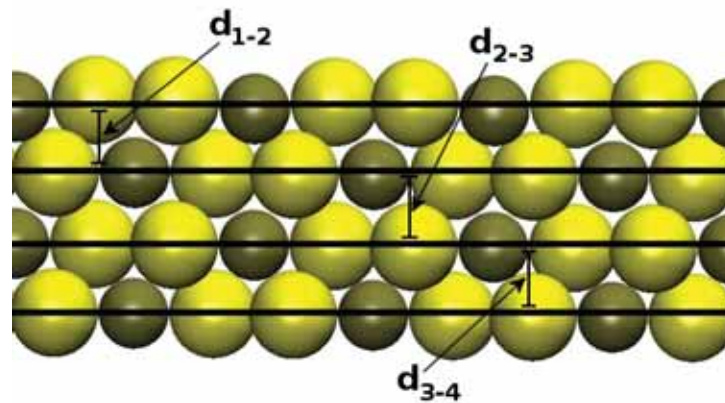
Figura 4.6: Vista lateral da superfície (11 $\bar{2}$ 0) da fase intermetálica ordenada PtSn.

Tabela 4.IV: Distância interatômica nas superfícies. M indica os metais nobres.

superfície	$d(M-M) / \text{Å}$	$d(M-Sn) / \text{Å}$	$d(Sn-Sn) / \text{Å}$
AuSn(11 $\bar{2}$ 0)	2,96	2,91	3,88
PdSn(11 $\bar{2}$ 0)	2,82	2,90	3,66
PtSn(11 $\bar{2}$ 0)	2,80	2,75	3,67
PtSn(0001)	4,09	2,64*	4,09*
Pt ₃ Sn(111)	2,89	2,88	5,77
PtSn ₂ (100)	4,64	2,63*	4,64*
Au(111)	2,96	-	-
Pd(111)	2,82	-	-
Pt(111)	2,83	-	-

*O estanho se encontra apenas na segunda camada.

(hkl). Estas superfícies foram escolhidas por apresentarem grande densidade atômica no plano. A representação do plano (11 $\bar{2}$ 0) de um sistema hexagonal de quatro índices ($hkil$) é análoga a do plano (110) na Figura 4.7 e o plano (0001) é análogo ao plano (001). A energia de formação da superfície, σ_s , foi calculada pela equação (4.1) e os resultados são mostrados na Tabela 4.V.

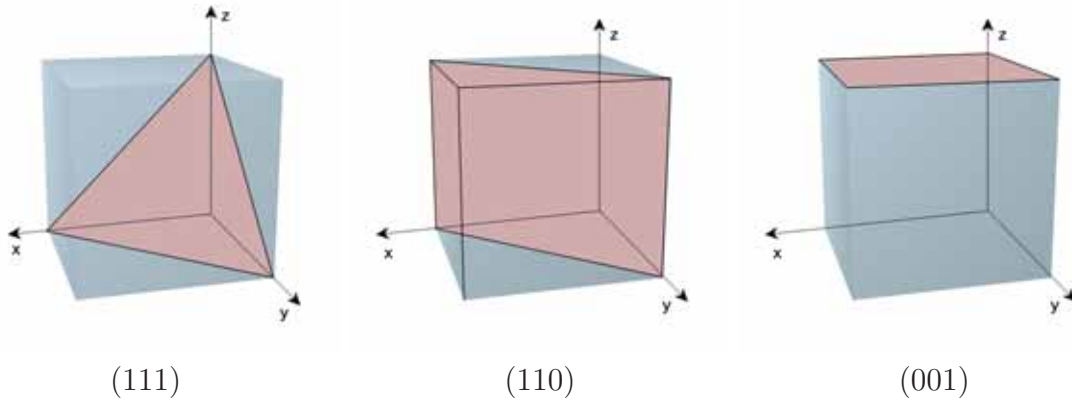


Figura 4.7: Representação dos planos cristalográficos para uma célula cúbica.

$$\sigma_s = \frac{1}{2A} \left(E_{superfície} - \frac{N_{superfície}}{N_{bulk}} E_{bulk} \right) \quad (4.1)$$

Nesta equação $E_{superfície}$ é a energia total das camadas, E_{bulk} é a energia da célula unitária do retículo cristalino, $N_{superfície}$ é o número de átomos na superfície modelada, N_{bulk} é o número de átomos na célula unitária e A é a área do plano formado pelos átomos da superfície.

Tabela 4.V: Energia requerida para a formação das superfícies.

superfície	energia de formação, $\sigma_s / \text{eV}/\text{Å}^2$
AuSn(11 $\bar{2}$ 0)	0,04
PdSn(11 $\bar{2}$ 0)	0,05
PtSn(11 $\bar{2}$ 0)	0,05
PtSn(0001)	0,08
Pt ₃ Sn(111)	0,16
PtSn ₂ (100)	0,05
Au(111)	0,09
Pd(111)	0,16
Pt(111)	0,18

Muitas orientações cristalográficas são encontradas nos materiais policristalinos, como pode ser detectado pela técnica de difratometria de raios-X, mas acredita-se que os materiais se cristalizam preferencialmente em uma determinada orientação e as superfícies com menor energia de formação tem maior probabilidade de serem encontradas em sistemas reais. Neste estudo, são utilizados monocristais e superfícies perfeitas, onde a presença de defeitos cristalinos (como vacâncias) e outras imperfeições (como degraus,

por exemplo) são desconsideradas.

Nos cálculos subsequentes da estrutura eletrônica e de adsorção das espécies foram utilizadas quatro camadas metálicas para modelar a superfície. O equivalente a quatro camadas, representando uma camada de vácuo (um espaço na ausência de qualquer espécie), também foi usado entre as superfícies adjacentes.

4.1.4 Estrutura eletrônica

A eletrocatalise das reações – seja de hidrogênio ou outras moléculas – é governada essencialmente pela banda d do catalisador e seu acoplamento com os orbitais das espécies. O modelo da banda d proposto por Hammer e Nørskov (2000) é um dos mais aceitos na atualidade para explicar a eficiência de certos materiais na catálise de algumas das reações de interesse tecnológico, tal como aquelas envolvidas em células a combustível, por exemplo na oxidação/desprendimento de hidrogênio e na redução de oxigênio (NØRSKOV et al., 2009).

Deste modo, foram calculadas a estrutura da banda d do metal nobre para todas as fases intermetálicas investigadas e comparadas aos respectivos metais puros. A Figura 4.8 mostra a densidade de estados (DOS) para o átomo do metal nobre nas respectivas superfícies estudadas, nos metais puros e nas fases intermetálicas ordenadas na proporção de 1:1. Como pode-se notar, a banda d das fases intermetálicas encontram-se abaixo do nível de Fermi, indicando que os átomos dos metais nobres receberam os elétrons provenientes do estanho quando houve a formação destas fases e, portanto, sugere que a banda d esteja completamente preenchida. No caso dos metais nobres puros, platina e paládio, que possuem orbitais d semi-preenchidos, os elétrons estão livres para sofrer interação com as espécies reagentes, enquanto que o ouro tem sua banda d localizada abaixo do nível de Fermi, com o subnível $5d$ ocupado. O modelo da banda d sugere que há um deslocamento dos estados anti-ligantes para os níveis de energia acima do nível de Fermi, tornando-os vazios, e um deslocamento dos estados ligantes para os níveis de energia abaixo do nível de Fermi, que ficam ocupados. Como consequência, o acoplamento entre os orbitais das espécies reagentes e os orbitais d da superfície passa a ser intenso,

aumentando a força da interação (NØRSKOV et al., 2009). A configuração eletrônica de cada um dos elementos puros é a seguinte: Au ($[\text{Xe}+4f] 5d^{10} 6s^1$), Pd ($[\text{Kr}] 4d^8 5s^2$), Pt ($[\text{Xe}+4f] 5d^9 6s^1$) e Sn ($[\text{Kr}+4d] 5s^2 5p^2$).

A banda sp dos metais nas proximidades do nível de Fermi é bastante larga, espalhada e de baixa intensidade, o que faz com que seja pouco aproveitada durante os processos de transferência eletrônica onde a banda d é imperativa. Os metais que apresentam unicamente a banda sp na vizinhança do nível de Fermi são considerados catalisadores de baixa qualidade, o que pode ser observado no famoso diagrama de vulcão publicado por Trasatti (1972). O formato da banda sp é o mesmo em todos os metais e a sua função pode ser considerada praticamente constante.

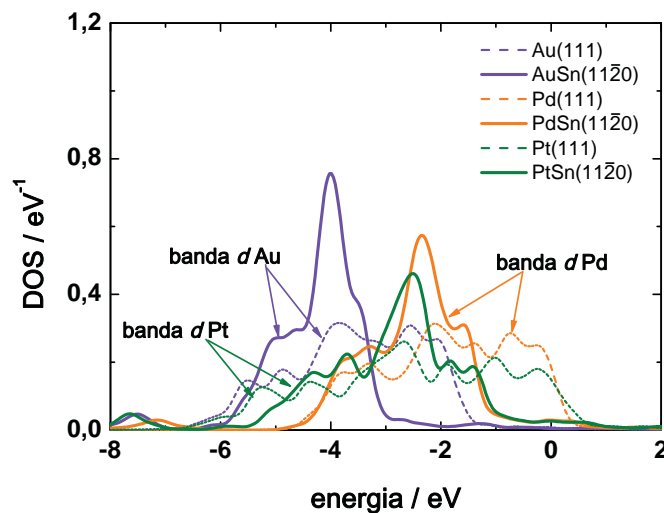


Figura 4.8: Densidade de estados para as fases intermetálicas ordenadas com proporção 1:1 e dos metais nobres puros.

Nas fases intermetálicas de Pt–Sn, a banda d fica mais estreita à medida que a concentração de Sn é aumentada, o que é sugerido pela menor sobreposição que ocorre entre os orbitais d dos átomos de platina, ver na Figura 4.9. Outra observação que deve ser feita é com relação à posição do centro da banda d de PtSn_2 , que encontra-se muito abaixo do nível de Fermi comparado às demais superfícies de Pt–Sn, que se mantêm aproximadamente na mesma posição, ver Tabela 4.VI. Isso implica na atividade do eletrocatalisador, como será apresentada na Seção 4.2.

De modo a caracterizar as fases intermetálicas ordenadas foram calculadas

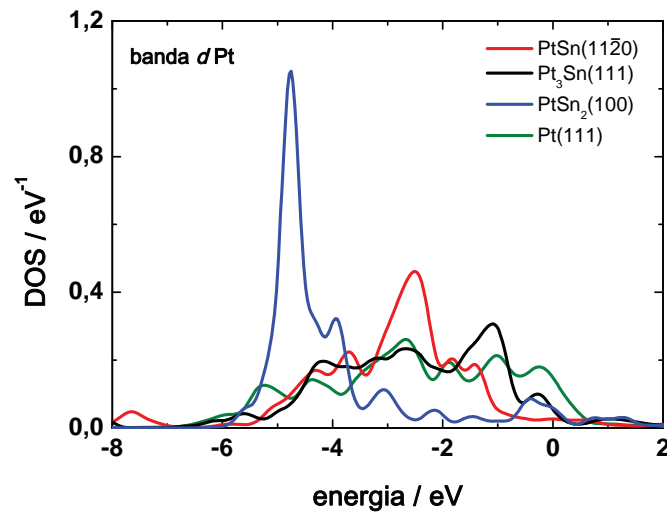


Figura 4.9: Densidade de estados para as fases intermetálicas Pt–Sn. Resultado para a Pt também foi inserido para comparação.

as funções trabalho, Φ , bem como as respectivas posições do centro da banda d nas superfícies investigadas; os resultados são apresentados na Tabela 4.VI. Para efeito de comparação, também são mostrados os valores para os metais nobres correspondentes, na superfície (111). Como esperado, os valores da função trabalho para os metais nobres são mais altos do que aqueles encontrados para os intermetálicos. E ainda pode-se dizer que a ligação dos metais nobres com Sn provoca uma diminuição da energia onde é encontrado o centro da banda d . Como já foi mencionado acima, em todas as fases intermetálicas avaliadas neste estudo a banda d está localizada abaixo do nível de Fermi e está completamente preenchida, fato ocasionado pela transferência de elétrons do estanho para os metais nobres. A função trabalho é determinada a partir de um diagrama de potencial eletrostático, representado na Figura 4.10 para a superfície PtSn(11̄20), após feita a correção de dipolo (BENGTSSON, 1999).

Esse comportamento apresentado pela formação dos intermetálicos ordenados indica uma reorganização dos elétrons nos materiais e está de acordo com as mudanças na densidade eletrônica observadas com a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (PINTO et al., 2008).

É importante enfatizar que os resultados para todos os cálculos apresentados neste trabalho devem ser comparados apenas a materiais sólidos maciços. Uma extra-

Tabela 4.VI: Função trabalho e centro da banda d^\dagger das superfícies estudadas.

superfície	função trabalho, Φ / eV	centro da banda d / eV
AuSn(11 $\bar{2}$ 0)	4,32	-4,13
PdSn(11 $\bar{2}$ 0)	4,35	-2,46
PtSn(11 $\bar{2}$ 0)	4,63	-2,84
PtSn(0001)	5,06	-2,51
Pt ₃ Sn(111)	5,22	-2,62
PtSn ₂ (100)	4,65	-3,15
Au(111)	5,18	-3,45
Pd(111)	5,28	-1,78
Pt(111)	5,69	-2,40

[†]Calculado a partir do nível de Fermi.

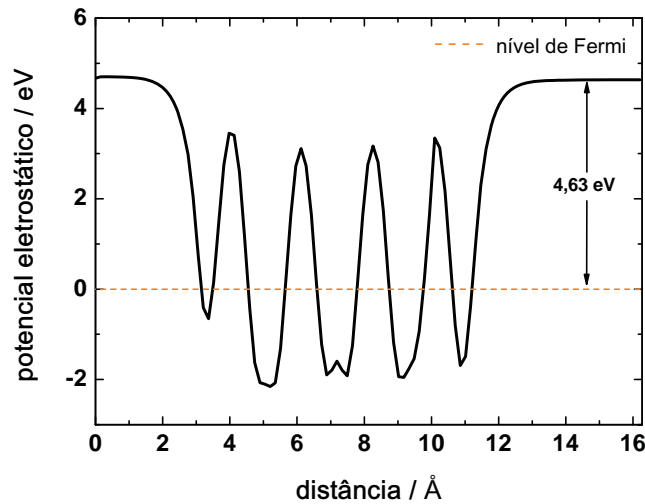


Figura 4.10: Diagrama de potencial eletrostático obtido para a fase intermetálica PtSn(11 $\bar{2}$ 0).

polação para estabelecer um paralelo entre estas propriedades com as de nanopartículas pode levar a conclusões errôneas. As nanopartículas são tratadas computacionalmente de forma distinta da proposta aqui por serem consideradas um outro material e outras aproximações devem ser empregadas. Nos cálculos com nanopartículas devem ser considerados pequenos *clusters* para limitar as dimensões do sistema e tornar possível a inclusão dos efeitos de borda, o que não foi feito neste trabalho.

4.2 Reações de hidrogênio

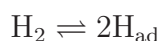
O estudo das reações de hidrogênio tem sido amplamente reportado na literatura (TRASATTI, 1972; CARRETTE; FRIEDRICH; STIMMING, 2001; QUAINO; CHIALVO; CHIALVO, 2004; NØRSKOV et al., 2005; INNOCENTE; ÂNGELO, 2006; KARLBERG et al., 2007; SKÚLASON et al., 2010; SANTOS; SCHMICKLER, 2007b; QUAINO et al., 2011; FRIEDL; STIMMING, 2013) e desempenha um papel muito importante, entre outras áreas, no desenvolvimento das células a combustível que operam em baixa temperatura, sendo uma reação simples que ocorre com elevada velocidade no ânodo das células do tipo PEM. O foco dado neste trabalho diz respeito às reações de hidrogênio que ocorrem em meio ácido. O desprendimento/oxidação de hidrogênio sobre as superfícies de materiais eletrocatalisadores possui um mecanismo de fácil compreensão e a eficiência com que esta se processa depende da natureza do material (TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2005; LINARDI, 2010; SCHMICKLER; SANTOS, 2010).

Sobre um eletrodo qualquer, em meio ácido, a reação eletroquímica global do processo possui a seguinte forma:

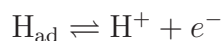


A reação global para a oxidação de hidrogênio é dividida em três possíveis etapas – Tafel, Volmer e Heyrovsky – que podem suceder. Estas etapas são apresentadas logo na sequência.

Etapas de Tafel:



Etapas de Volmer:



Etapas de Heyrovsky:



O mecanismo da reação pode ocorrer por apenas dois caminhos, em que cada um destes passa por apenas duas das etapas sugeridas acima: i) mecanismo de Tafel–Volmer; e ii) mecanismo de Heyrovsky–Volmer. No primeiro existe a dissociação da

molécula de H_2 (processo unicamente químico), seguido pela transferência eletrônica e hidratação do próton. No outro, ambas etapas envolvem a transferência de carga. O mecanismo a ser seguido depende da natureza do material eletrocatalisador, havendo a possibilidade de que haja uma mistura dos dois (SCHMICKLER; SANTOS, 2010).

Como produto dessas reações há a formação do próton H^+ que é liberado para a solução após deixar a superfície, já na dupla camada. Esse próton não permanece isolado em solução e, juntamente com as moléculas de água, forma íons hidrônio $(H_3O)^+$, ou complexos mais estáveis, como cátions de Zundel $(H_5O_2)^+$, ou cátions de Eigen $(H_9O_4)^+$.

A seguir são discutidas cada uma das etapas e são apresentados os resultados obtidos neste estudo para a oxidação de hidrogênio sobre as fases intermetálicas ordenadas.

A etapa de fisissorção, em que a molécula de hidrogênio se adsorve na superfície do material com uma fraca força de van der Waals e não se dissocia (JERKIEWICZ; ZOLFAGHARI, 1996), não foi considerada neste estudo. As forças de van der Waals são interações de longo alcance e neste caso a molécula ainda preserva suas características. Em um processo de relaxação atômica por meio de cálculos DFT a ligação entre os átomos de hidrogênio deve ser conservada e a molécula será deslocada no sentido oposto da superfície.

4.2.1 Etapa de Volmer

Como a etapa de Volmer está envolvida em ambos os caminhos de reação, esta é discutida em primeiro lugar. O intermediário da reação de oxidação de hidrogênio é um átomo de hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo. Desta forma, a sua energia de adsorção é um dos fatores importantes para avaliar a reação. Inicialmente foram calculadas as energias livres de adsorção, ΔG_{ad} , do átomo de hidrogênio em vários sítios das superfícies selecionadas dos intermetálicos e dos metais nobres, obtidas pela equação (4.2). Os valores de ΔG_{ad} são determinados com base no eletrodo padrão de hidrogênio, SHE, que é utilizado como referência. O SHE serve como referência para a determinação dos potenciais redox padrão dos elementos, com um potencial arbitrário estipulado como 0 V. As energias, ΔE_{ad} , computadas a partir da equação (4.3), foram obtidas diretamente

pelos cálculos DFT e convertidas posteriormente em energias livres adicionando o valor de 0,2 eV (0,41 eV para H–H) – que corresponde à contribuição da entropia, $T\Delta S$, para o hidrogênio (KARLBERG et al., 2007; SANTOS et al., 2009b). Para um outro grau de recobrimento qualquer deve-se ajustar a equação com o termo $kT \ln(\theta/(1-\theta))$. A energia total calculada para a molécula de H₂ no estado gasoso é de 31,71 eV.

$$\Delta G_{ad} = \Delta E_{ad} + 0,2 \text{ eV} \quad (4.2)$$

$$\Delta E_{ad} = E_{H_{ad}} - \left(E_{superfície} + \frac{E_{H_2}}{2} \right) \quad (4.3)$$

Os resultados apresentados na Tabela 4.VII descrevem a termodinâmica da reação de Volmer sobre as fases intermetálicas AuSn, PdSn e PtSn, todas em sua superfície (11 $\bar{2}$ 0). Na Figura 4.11 estão representados os sítios de adsorção avaliados para essa superfície. Esses resultados do processo de adsorção também são utilizados em um segundo momento como parâmetros na avaliação da etapa de Heyrovsky.

Tabela 4.VII: Distância d entre a superfície do metal e o átomo de hidrogênio e a energia livre de adsorção em AuSn(11 $\bar{2}$ 0), PdSn(11 $\bar{2}$ 0) e PtSn(11 $\bar{2}$ 0).

legenda	sítio	AuSn		PdSn		PtSn	
		$d / \text{Å}$	$\Delta G_{ad} / \text{eV}$	$d / \text{Å}$	$\Delta G_{ad} / \text{eV}$	$d / \text{Å}$	$\Delta G_{ad} / \text{eV}$
A	on top M	1,71	0,70	1,12	0,69	1,66	0,33
B	on top Sn	1,72	0,79	1,36	0,52	1,87	0,61
C	hollow M ₂ –Sn	1,10	1,04	0,49	0,45	1,14	0,74
D	bridge M–M	1,09	0,70	0,57	0,08	1,11	0,03
E	bridge Sn–Sn	0,80	0,62	0,50	0,55	1,08	0,62

De acordo com os resultados apresentados, as energias livres de adsorção em relação ao SHE são sempre positivas nas três superfícies estudadas: AuSn(11 $\bar{2}$ 0), PdSn(11 $\bar{2}$ 0) e PtSn(11 $\bar{2}$ 0). Portanto, nestes casos não deve existir hidrogênio depositado em subpotencial, upd, como sugerido recentemente por Santos et al. (2013). Como já era esperado, devido à localização da banda d em energias muito abaixo do nível de Fermi, o intermetálico AuSn é um catalisador ruim para a adsorção de hidrogênio; no sítio mais favorável nesta superfície, situado sobre uma ponte (*bridge*) Sn–Sn (sítio E), a energia

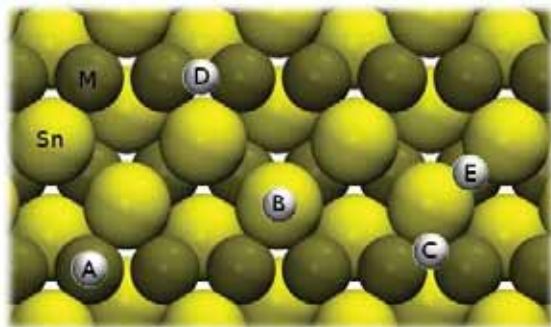


Figura 4.11: Representação dos sítios de adsorção do átomo de hidrogênio sobre a superfície $(11\bar{2}0)$. $M = \text{Au, Pd ou Pt}$.

livre é de 0,62 eV e, além disso, todas as demais energias livres calculadas para a adsorção de hidrogênio sobre este material são muito elevadas. Desta maneira, no SHE, nem mesmo à $T = 0 \text{ K}$, como determinado diretamente por cálculos DFT e onde a entropia não desempenha papel algum, espera-se que o hidrogênio se adsorva. O intermetálico PdSn possui apenas um sítio, uma ponte entre dois átomos de paládio (sítio D), sobre o qual a energia livre é 0,08 eV. O mesmo sítio foi considerado o mais propício para a adsorção de H em PtSn, com uma energia livre de 0,03 eV. De um modo geral, nessas três superfícies apenas esses dois últimos sítios referidos apresentam ΔG_{ad} próximo de 0 eV. Logo, estes têm a maior probabilidade de serem utilizados pelo hidrogênio durante a reação, enquanto que nos demais sítios em PdSn e PtSn e sobre o intermetálico AuSn a adsorção de H deve ser pouco provável.

Para comparação, as energias de adsorção de H sobre a superfície de PtSn(0001) foi calculada (ver Tabela 4.VIII e Figura 4.12) e foi determinado um único sítio – o sítio linear (*on top*) sobre a Pt (sítio A) – com energia livre de adsorção negativa ($\Delta G_{ad} = -0,38 \text{ eV}$), o que indicaria a presença de algum hidrogênio upd (SANTOS et al., 2013). Entretanto, deve-se lembrar que a energia de formação da superfície PtSn(0001) é um pouco maior do que a energia de formação da superfície PtSn($11\bar{2}0$), discutida na Seção 4.1, e, assim, deve ser formada com menor frequência nos sistemas reais.

Para a fase intermetálica Pt_3Sn , que possui uma maior quantidade de platina, já era esperado que esta apresentasse uma elevada afinidade para a adsorção de hidrogênio. De fato, a superfície escolhida, (111), oferece uma infinidade de sítios para que a adsorção

Tabela 4.VIII: Distância d entre a superfície do metal e o átomo de hidrogênio e a energia livre de adsorção em PtSn(0001).

legenda	sítio	$d / \text{Å}$	$\Delta G_{ad} / \text{eV}$
A	on top Pt	1,69	-0,38
B	hollow hcp	0,74	0,68
C	bridge Pt–Pt	0,53	0,28
D	hollow fcc	0,41	0,46

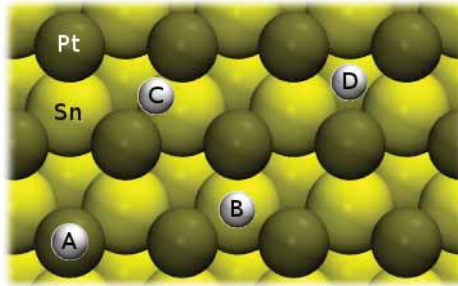


Figura 4.12: Representação dos sítios avaliados para a adsorção de H em PtSn(0001).

ocorra e vários deles apresentam valores de $\Delta G_{ad} < 0 \text{ eV}$ – ver Tabela 4.IX e Figura 4.13. Isto implica que, tal como na Pt pura, a adsorção de hidrogênio acontece antes do desprendimento de hidrogênio. Neste caso, existe a ocorrência de hidrogênio upd. Em dois dos sítios, *hollow hcp* e uma ponte entre dois átomos de Pt (respectivamente, sítios C e G na Tabela 4.IX), a energia de adsorção é ainda mais negativa do que em Pt(111) (Tabela 4.XI). Além disso, existem vários sítios com $\Delta G_{ad} \approx 0 \text{ eV}$, os quais são, portanto, energeticamente favoráveis como estados intermediários para a reação.

Tabela 4.IX: Distância d entre a superfície do metal e o átomo de hidrogênio e a energia livre de adsorção em Pt₃Sn(111).

legenda	sítio	$d / \text{Å}$	$\Delta G_{ad} / \text{eV}$
A	on top Sn	2,24	1,04
B	on top Pt	1,63	-0,21
C	hollow hcp Pt	0,91	-0,56
D	hollow fcc Pt ₂ –Sn	1,03	0,29
E	hollow hcp Pt ₂ –Sn	1,01	0,26
F	bridge Pt–Sn	1,26	0,68
G	bridge Pt–Pt sobre Sn	1,09	-0,40
H	bridge Pt–Pt sobre Pt	1,05	0,02
I	hollow fcc Pt	0,78	-0,22

Em contraste à situação anterior, a adsorção de hidrogênio sobre PtSn₂(100) é endergônica em todos os sítios investigados – ver Tabela 4.X. Consequentemente, esta

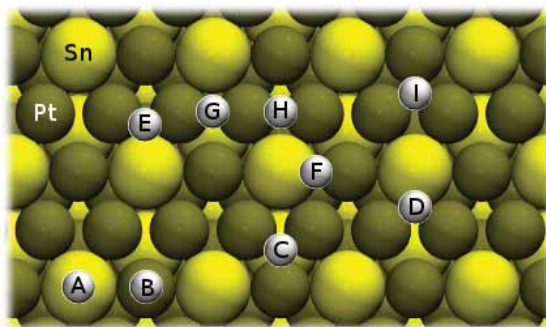


Figura 4.13: Representação dos sítios avaliados para a adsorção do átomo de H em Pt₃Sn(111).

fase intermetálica é considerada basicamente inativa e o material não deve ser um bom eletrocatalisador para o hidrogênio. A Figura 4.14 apresenta os três sítios de adsorção que foram avaliados para esta superfície. Nesta superfície a distância entre os sítios vizinhos de Pt é maior do que nas demais superfícies estudadas (ver Tabela 4.IV) e, desta forma, quando o átomo de H é colocado na posição *hollow* este é atraído pelo átomo de Pt que está localizado na terceira camada, o que leva a um valor negativo de d , pois a distância entre o átomo de H e a superfície foi medida com relação ao plano que passa pela primeira camada metálica. Ainda, o hidrogênio sofre grande repulsão pelos quatro átomos de estanho da segunda camada metálica, elevando consideravelmente a energia.

Tabela 4.X: Distância d entre a superfície do metal e o átomo de hidrogênio e a energia livre de adsorção em PtSn₂(100).

legenda	sítio	$d / \text{Å}$	$\Delta G_{ad} / \text{eV}$
A	on top Pt	1,28	0,40
B	bridge Pt-Pt	0,26	0,92
C	hollow	-1,71	1,22

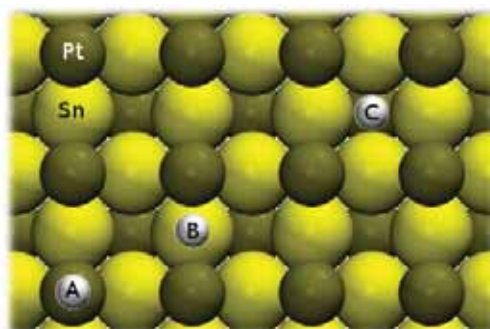


Figura 4.14: Representação dos sítios para a adsorção de H sobre PtSn₂(100).

A tabela 4.XI agrupa os valores de energia livre calculados para os metais nobres e as distâncias entre a superfície metálica e o átomo de hidrogênio; a representação dos sítios avaliados é encontrada na Figura 4.15. Pode-se constatar que paládio e platina interagem de forma bastante intensa com H, ao passo que o hidrogênio não sofre interação com o ouro nas condições empregadas. Essas observações estão em conformidade com o modelo da banda d (HAMMER; NØRSKOV, 2000). Pd e Pt possuem orbitais da banda d semi-preenchidos, enquanto que os orbitais de Au estão todos ocupados, como mostrado na Figura 4.8, e com isto o custo energético para a interação entre os orbitais é maior neste último caso.

Tabela 4.XI: Distância d entre a superfície e o átomo de hidrogênio e a energia livre de adsorção sobre os metais nobres. Superfície (111).

legenda	sítio	Au		Pd		Pt	
		$d / \text{Å}$	$\Delta G_{ad} / \text{eV}$	$d / \text{Å}$	$\Delta G_{ad} / \text{eV}$	$d / \text{Å}$	$\Delta G_{ad} / \text{eV}$
A	on top	1,64	0,74	1,62	0,22	1,62	-0,17
B	bridge	1,10	0,49	1,05	-0,21	1,12	-0,19
C	hollow fcc	0,94	0,86	-0,42	0,95	-0,28	
D	hollow hcp	0,96	0,41	0,87	-0,36	0,99	-0,22

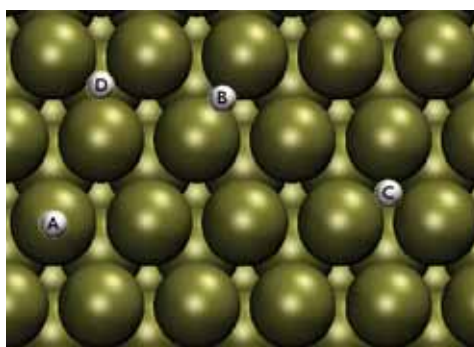


Figura 4.15: Representação dos sítios para a adsorção do átomo de hidrogênio sobre os metais nobres. Superfície (111).

As tendências apresentadas para a atividade dos metais nobres estão claras, são governadas pelo modelo da banda d . O fato de Pt_3Sn ter um comportamento semelhante à platina pode ser facilmente explicado pela sua composição e pela estrutura da superfície estudada. Este intermetálico é constituído por uma maior quantidade de platina (3:1) e na superfície (111) possui um átomo de Sn rodeado por seis átomos de Pt. Porém, para as outras fases intermetálicas estudadas neste trabalho não é possível, pelo menos

até este ponto, fazer conclusões apenas baseando-se nos resultados para a adsorção de hidrogênio apresentados acima que julguem definitivamente a qualidade destes materiais, considerando-os como bons ou maus eletrocatalisadores.

Conforme a teoria da eletrocatalise proposta por Santos e Schmickler (SANTOS; SCHMICKLER, 2006, 2007b; SANTOS et al., 2011a; SANTOS; QUAINO; SCHMICKLER, 2012), detalhada na Seção 1.3, um bom catalisador para as reações de desprendimento/oxidação de hidrogênio deve satisfazer três condições básicas: i) apresentar a banda d nas proximidades do nível de Fermi, para que catalise a transferência eletrônica; ii) possuir uma energia livre de adsorção $\Delta G_{ad} \approx 0$ eV referente ao SHE (princípio de Sabatier (SABATIER, 1920; GERISCHER, 1956; PARSONS, 1958; TRASATTI, 1972; NØRSKOV et al., 2005; SCHMICKLER; TRASATTI, 2006)); e iii) ter um acoplamento forte e de longo alcance com o orbital $1s$ do hidrogênio, que é importante, pois a transferência eletrônica ocorre a uma certa distância da superfície.

Considerando as condições expostas acima, uma análise mais aprofundada foi conduzida para as fases intermetálicas AuSn, PdSn, PtSn e PtSn₂. Em cada uma dessas superfícies foram selecionados os sítios com as energias mais favoráveis para a adsorção de hidrogênio – uma ponte Sn–Sn para o AuSn, uma ponte entre os átomos do metal nobre em PdSn e PtSn, e o sítio linear sobre o átomo de Pt em PtSn₂ – e foi calculada a interação com o orbital $1s$ do hidrogênio em função da distância de separação eletrodo–átomo. As constantes de acoplamento, $|V|^2$, obtidas são mostradas na Figura 4.16.

Quando o hidrogênio se aproxima da superfície de AuSn, sua interação com a banda d do ouro é muito fraca, no entanto, a interação com a banda sp do Sn é bastante intensa e pode-se dizer que esta última é a que desempenha o papel mais importante neste caso. No intermetálico PdSn, devido ao menor tamanho atômico do Pd, o acoplamento dos orbitais de Pd ao orbital $1s$ do átomo de hidrogênio é muito mais fraco do que nos casos da Pt pura e da Pt na fase intermetálica PtSn, o qual é excepcionalmente alto. Em ambos os intermetálicos de platina o acoplamento é um tanto mais forte do que na platina pura. Este fato é atribuído à presença da banda d que está preenchida e devido à menor interação entre os átomos Pt–Pt. Desta forma, a interação dos orbitais da superfície com

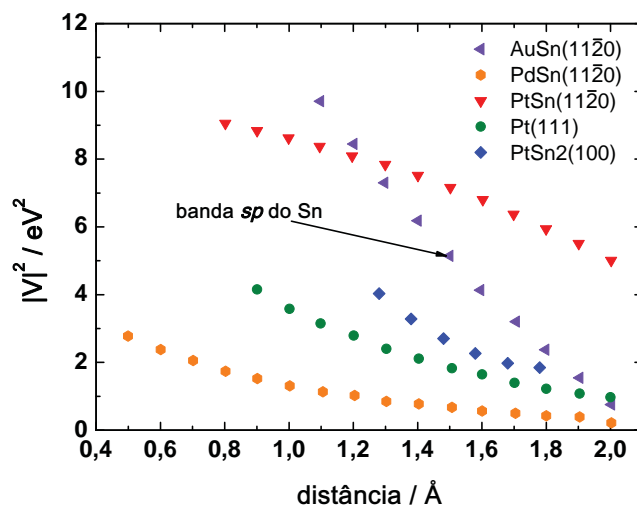


Figura 4.16: Constantes de acoplamento ao átomo de hidrogênio como uma função da distância; para cada superfície o acoplamento dominante é apresentado.

o orbital $1s$ do hidrogênio é mais forte nestes dois casos e de longo alcance como na platina pura.

Na intenção de determinar a cinética do processo em questão (para a etapa de Volmer), a teoria da eletrocatalise referida acima foi utilizada para calcular as correspondentes superfícies de energia potencial, pes. As pes foram obtidas para as fases intermetálicas AuSn, PdSn, PtSn e PtSn₂, ver Figura 4.17.

Como parâmetros para determinar as pes, empregou-se valores constantes para a energia de reorganização, $\lambda = 3$ eV, e para a largura da banda sp , $\Delta_{sp} = 0,7$ eV, que foi considerada na forma de uma banda semielíptica (NEWNS, 1969); as razões para estas escolhas foram discutidas na Seção 1.3 e o uso de valores constantes para esses dois parâmetros não deve afetar na qualidade dos resultados (SANTOS et al., 2009b). Todos os demais parâmetros foram previamente ajustados para satisfazer a equação (1.5) e obter as constantes de acoplamento.

Em AuSn, uma ponte entre dois átomos de estanho foi considerado o sítio mais favorável energeticamente para a adsorção de hidrogênio. Como resultado, a energia de ativação é de aproximadamente 0,73 eV, quando o átomo está distante a 1,3 Å da superfície e, portanto, de acordo com o modelo de Santos e Schmickler, possui uma energia semelhante a de Au(111) (SANTOS et al., 2009b), onde foi determinada uma interação fraca

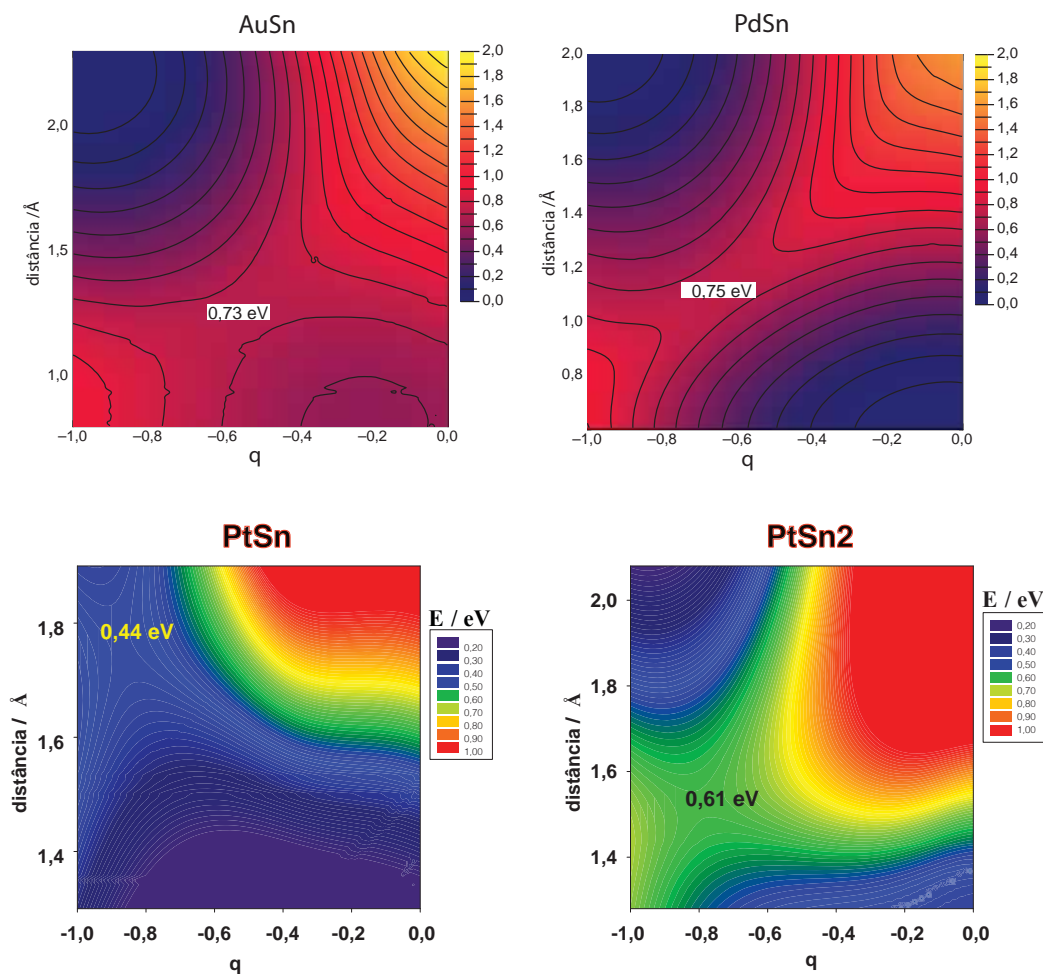


Figura 4.17: Superfícies de energia potencial para a reação de Volmer em AuSn(11 $\bar{2}$ 0), PdSn(11 $\bar{2}$ 0), PtSn(11 $\bar{2}$ 0) e PtSn₂(100) em relação ao SHE.

com a banda d e forte com a banda sp , o mesmo comportamento observado neste trabalho.

Uma situação surpreendente foi encontrada para o intermetálico PdSn, onde foi obtida praticamente a mesma energia de ativação comparado ao AuSn, $E_a = 0,75$ eV e $d = 1,1$ Å. Este fato é atribuído a sua constante de acoplamento, que é menor do que aquela para Pt(111), e a sua banda d , que está situada em energias muito mais distantes do nível de Fermi. Como resultado tem-se um catalisador de baixo rendimento e que não deve ser melhor do que o ouro puro.

De certa forma, no caso do PtSn, o forte acoplamento entre os reagentes compensa a posição da banda d , que é menos favorável do que em Pt(111). A energia de ativação calculada é de aproximadamente 0,44 eV para PtSn, que é um tanto maior do que aquela que se obtém para a platina pura. Porém, dentro do erro considerado para os

cálculos realizados, esta reação têm aproximadamente a mesma energia de ativação em ambas superfícies. No intermetálico PtSn a distância entre a superfície e a espécie onde deve ocorrer a transferência eletrônica é de $\sim 1,8$ Å.

Vale ressaltar que, com o aumento do sobrepotencial, a reação de Volmer deve se processar de maneira mais rápida. Contudo, uma comparação com Pt(111) (considerado o eletrocatalisador mais eficiente para a eletrocatalise de hidrogênio) é difícil, pois neste metal há duas espécies diferentes de hidrogênio adsorvidas, um deles chamado de fortemente adsorvido (upd), H_s , e o outro de adsorvido fracamente, H_w . Ambas as espécies competem entre si e afetam também a energia de ativação para a etapa de Tafel; os detalhes teóricos são discutidos por Santos et al. (2011a) e uma análise cinética é dada por Quaino, Chialvo e Chialvo (2007).

A energia de ativação para a ocorrência da etapa de Volmer em PtSn₂ também foi calculada sobre o sítio mais favorável neste material e obteve-se um valor aproximado de 0,61 eV, que é maior do que em PtSn, e neste caso $d \approx 1,5$ Å.

A Tabela 4.XII reúne os valores da energia de ativação determinados para a transferência eletrônica na etapa de Volmer. Esta etapa é mais propícia de ocorrer sobre a superfície PtSn(11 $\bar{2}$ 0). Para uma comparação, a energia de ativação determinada para a etapa de Volmer em Pt(111) é menor do que 0,1 eV e esta deve acontecer a uma distância de aproximadamente 1,6 Å da superfície (SANTOS et al., 2009a).

Tabela 4.XII: Valores da energia de ativação para a etapa de Volmer.

material	E_a / eV
AuSn(11 $\bar{2}$ 0)	0,73
PdSn(11 $\bar{2}$ 0)	0,75
PtSn(11 $\bar{2}$ 0)	0,44
PtSn ₂ (100)	0,61

4.2.2 Etapa de Tafel

A etapa de Tafel é uma reação puramente química, que envolve a ruptura da ligação H–H, com a consequente adsorção dos átomos de hidrogênio na superfície do eletrodo e esta reação deve ser independente do potencial. Portanto, a energia de ativação

para esta etapa pode ser obtida diretamente por meio dos cálculos DFT, não exigindo um tratamento especial como para os casos em que a transferência eletrônica está envolvida. Gohda, Schnur e Groß (2009) mostraram que esta reação sofre pouca influência da água como solvente e, desta forma, a pequena interação sofrida não provocaria alterações significativas nos resultados. Apenas para comparação, a energia necessária para a quebra da ligação entre os átomos de hidrogênio no estado gasoso e na ausência de um catalisador é da ordem de 4,5 eV (LINARDI, 2010; SCHMICKLER; SANTOS, 2010). A Figura 4.18 mostra uma ilustração com a trajetória dos dois átomos de hidrogênio na etapa de Tafel. No início os átomos de hidrogênio estão ligados e se localizam a uma distância de 0,79 Å um do outro e estão a 3,0 Å da superfície; à medida que a molécula se aproxima do material a ligação H–H se enfraquece, os átomos passam a se distanciar até que a ligação seja totalmente rompida e, no estágio final, cada átomo permanece adsorvido em um sítio da superfície do eletrodo. A quebra da ligação entre os átomos de hidrogênio ocorre devido a uma interação entre os orbitais dos átomos metálicos e o orbital molecular de H_2 , de tal forma que, nas proximidades da superfície, os elétrons provenientes do metal podem ocupar o orbital antiligante σ^*1s da molécula, ocasionando a diminuição da ordem de ligação.

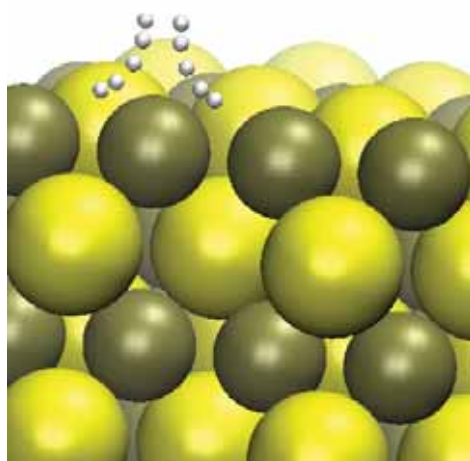


Figura 4.18: Ilustração para a trajetória da molécula de hidrogênio na etapa de Tafel.

As barreiras energéticas para a etapa de Tafel em quatro das fases intermetálicas estudadas foram determinadas por cálculos DFT e os resultados obtidos foram

usados para gerar a Figura 4.19, a qual dispõe os gráficos que mostram a variação da energia de adsorção em função da distância percorrida pela molécula até a posição de equilíbrio de adsorção dos átomos próxima à superfície. Foram determinados os valores de 1,14 eV em AuSn e de 0,51 eV em PdSn como as energias de ativação para a reação de Tafel. Para esta mesma reação, em PtSn foi obtida uma energia de ativação de cerca de 0,32 eV sobre este intermetálico. Já o cálculo realizado para a reação de Tafel em PtSn₂ indica uma energia de ativação de cerca de 0,72 eV, que é mais elevada do que em PtSn e PdSn e apenas mais baixa do que em AuSn. A Tabela 4.XIII apresenta os valores obtidos da energia de ativação calculados para a etapa de Tafel nas fases intermetálicas. Para os intermetálicos AuSn e PtSn₂ foi utilizado o método neb (HENKELMAN; UBERUAGA; JÓNSSON, 2000; HENKELMAN; JÓNSSON, 2000) para determinar a energia de ativação.

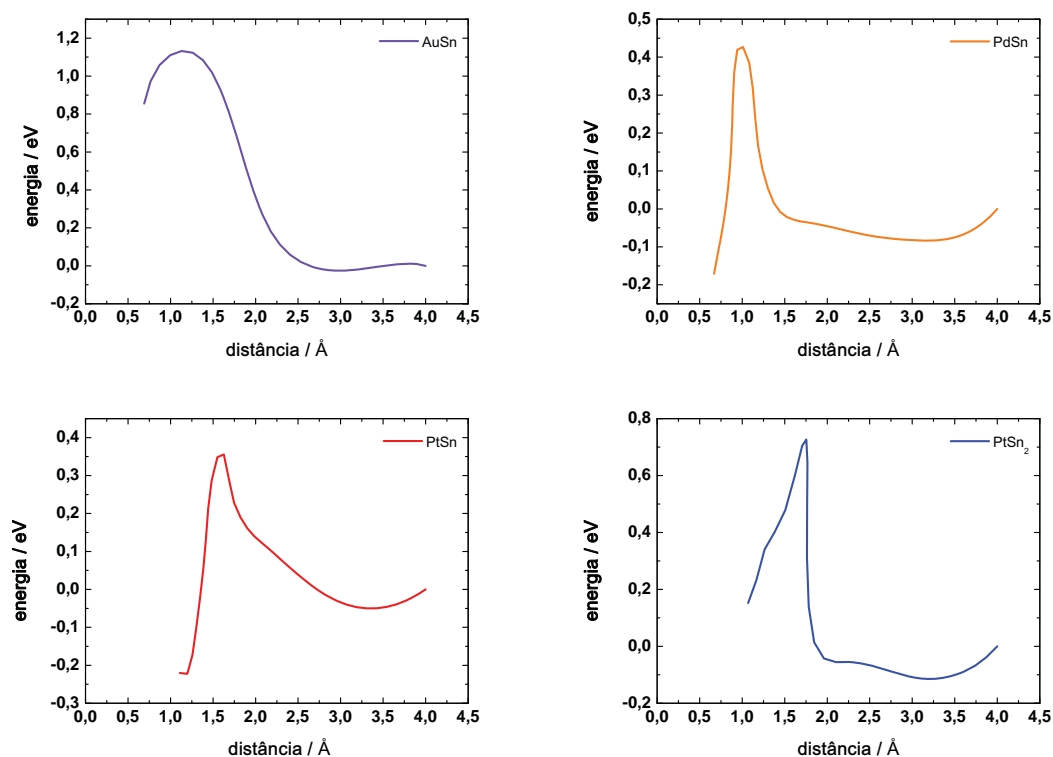


Figura 4.19: Energia de adsorção da molécula de H₂ em função da distância da superfície.

Para a platina, a reação de Tafel determina a taxa global da reação e de acordo com alguns cálculos realizados a sua energia de ativação é da ordem de 0,3–0,5 eV, no entanto, o seu valor exato depende do grau de recobrimento da superfície com H_s, que varia proporcionalmente com o potencial de eletrodo (SANTOS et al., 2011a) e a distância entre a

Tabela 4.XIII: Energia de ativação para a etapa de Tafel.

material	E_a / eV
AuSn(11 $\bar{2}$ 0)	1,14
PdSn(11 $\bar{2}$ 0)	0,51
PtSn(11 $\bar{2}$ 0)	0,32
PtSn ₂ (100)	0,72

molécula e a superfície onde deve ocorrer a ruptura da ligação H–H é de aproximadamente 1,4 Å. A mesma variação na energia pode ser esperada para Pt₃Sn, uma vez que neste intermetálico também existem fortes indícios da ocorrência de hidrogênio upd (ver Tabela 4.IX).

4.2.3 Etapa de Heyrovsky

Uma segunda possibilidade como primeira etapa na oxidação de hidrogênio é através da reação de Heyrovsky. Esta é uma reação eletroquímica como a etapa de Volmer, ou seja, envolve a transferência de carga de um dos átomos de H e, além disso, implica na adsorção do outro átomo. O que ocorre é a aproximação da molécula de H₂ da superfície do eletrodo, onde em certo ponto a ligação é enfraquecida e, no momento em que há a ruptura desta, um dos átomos transfere um elétron e vai para o seio da solução na forma de um próton H⁺, e o outro se adsorve na superfície do eletrodo.

O modelo para a etapa de Heyrovsky utilizando a teoria da eletrocatalise de Santos e Schmickler foi estudado inicialmente sobre a superfície de Ag(111), cujos resultados são relatados por Santos et al. (2011b). Este mesmo procedimento descrito na literatura foi aplicado no estudo realizado neste trabalho sobre a superfície de PtSn(11 $\bar{2}$ 0). Outro grupo também tem realizado alguns estudos acerca desta reação utilizando apenas cálculos DFT (SKÚLASON et al., 2007, 2010). No entanto, a aproximação utilizada para modelar a dupla camada não permite a obtenção de resultados precisos e diferentes valores para um mesmo sistema foram calculados.

A primeira avaliação para esta etapa foi feita com base na determinação da distância da superfície em que a ligação da molécula de hidrogênio se rompe. Após esse ponto, um dos átomos se afasta do plano superficial enquanto o outro se adsorve; supõe-se

que este último vai para a posição de equilíbrio (de menor energia), estipulada previamente nos cálculos iniciais da etapa de adsorção para a reação de Volmer. A diferença de energia em função da distância dos átomos é mostrada na Figura 4.20. Para distinguir entre esses átomos, o átomo adsorvido é chamado de H_a e, o que se desloca, de H_b . A uma distância de 2,7 Å da superfície a energia da molécula é mínima, logo em seguida a ligação H–H se enfraquece e neste momento há um aumento considerável da energia, elevando-se em aproximadamente 2,0 eV, provocado pelo distanciamento imediato entre os átomos. Nestes cálculos a molécula de H_2 foi disposta intencionalmente com a sua ligação perpendicular ao plano da superfície e posicionada sobre o sítio de interesse (sítio D na Figura 4.11).

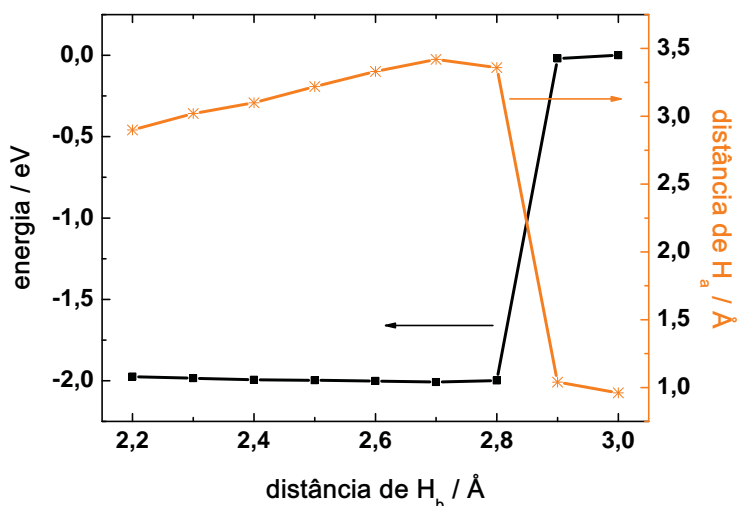


Figura 4.20: Variação de energia mostrando a ruptura da ligação na molécula de H_2 .

A densidade de estados para dois pontos de maior interesse do processo descrito acima é mostrada na Figura 4.21. No painel superior, os orbitais de ambos os átomos estão sobrepostos, exibindo um pico de grande intensidade em torno de -6 eV e a distância entre o átomo H_b e a superfície é de 2,8 Å, neste ponto os átomos de hidrogênio estão ligados e a interação com o metal é muito fraca. Após a ruptura da ligação, o átomo H_a se adsorve e H_b se distancia da superfície; projeções sobre o orbital 1s dos átomos representadas no painel inferior da Figura 4.21. O orbital 1s do átomo adsorvido está localizado em uma energia de 7 eV abaixo do nível de Fermi e, neste momento, um pequeno ombro é formado por volta de $-7,8$ eV devido a uma interação com os orbitais d e, principalmente, sp do

metal. Já um pequeno pico aparece em -9 eV originado pela interação com o orbital sp do estanho. Para o átomo H_b , distante a $3,0$ Å da superfície, o orbital sofre polarização por spin, onde um dos spin orbital permanece antes do nível de Fermi e o outro acima deste. No entanto, a transferência eletrônica deve ocorrer muito mais próximo da superfície, onde a polarização por spin não vai influenciar na reação. O fato mais importante nesta avaliação é que, mesmo havendo uma certa distância entre os átomos de hidrogênio, os orbitais de ambos apresentam uma sobreposição entre si e também com a banda d da platina do intermetálico.

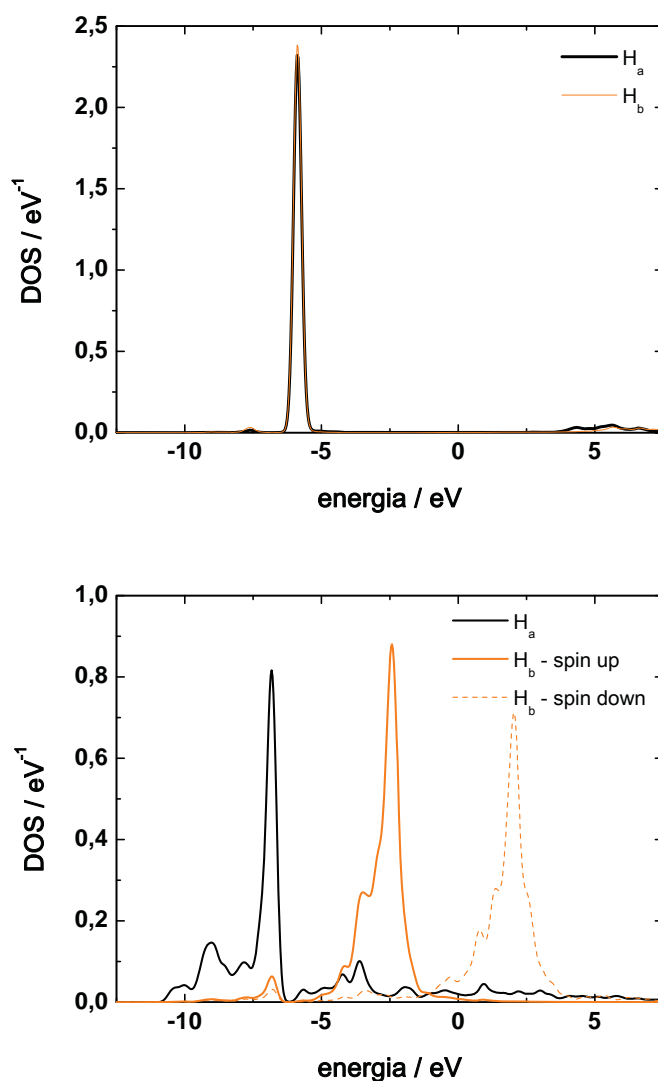


Figura 4.21: Densidade de estados no momento que antecede à quebra da ligação H–H (painel superior). Densidade de estados quando o átomo H_a está adsorvido e o átomo H_b se localiza distante da superfície (painel inferior).

A partir dos diagramas de DOS, obtidos para várias distâncias de separação entre o átomo H_b e a superfície do material, foram calculados os parâmetros para as constantes de interação, $|V_b|^2$ e ϵ_b , em função da distância e estes são apresentados na Figura 4.22. Como esperado, o parâmetro $|V_b|^2$ – que mede a força de interação entre os orbitais – é mais forte nas proximidades da superfície e do átomo adsorvido. Já o outro parâmetro, ϵ_b , indica a energia do orbital e varia linearmente com a distância, com a mesma tendência observada para o caso de Ag(111), disponível na literatura (SANTOS et al., 2011b). Como nesse procedimento o átomo H_a permanece fixo em uma posição, enquanto o outro átomo é deslocado, foram utilizados os mesmos parâmetros de $|V_a|^2$ e de ϵ_a determinados previamente na etapa de Volmer.

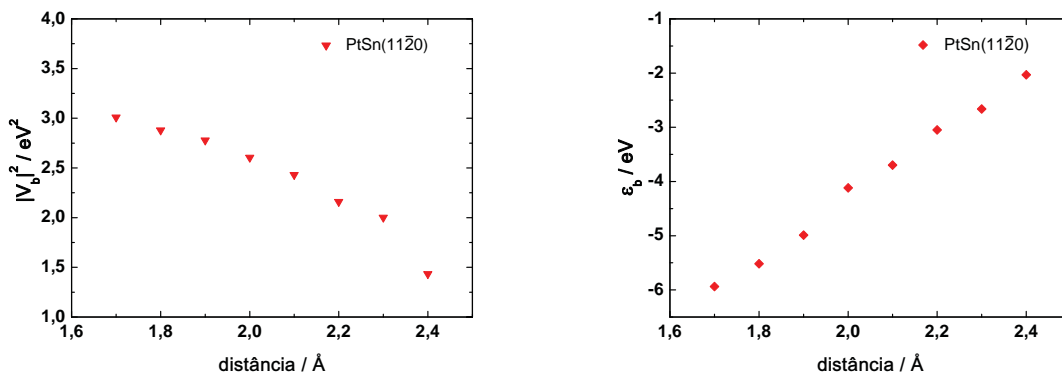


Figura 4.22: Constantes de acoplamento em função da distância para o átomo H_b . PtSn(1120).

Determinadas as constantes de acoplamento, as energias dos orbitais e a energia de adsorção dos átomos – todas em função da distância – a teoria da eletrocatalise de Santos e Schmickler foi utilizada para obter a superfície de energia potencial para a etapa de Heyrovsky, a qual é apresentada na Figura 4.23. Para que essa reação possa ocorrer, foi determinada uma energia de ativação de 0,65 eV com relação ao SHE, em torno de $q = -0,4$. Para a superfície de Ag(111), Santos et al. (2011b) obtiveram uma energia de ativação da ordem de 0,7 eV, o que, comparado ao valor calculado neste estudo, pode-se dizer que em ambas as superfícies a barreira de energia para esta reação é praticamente a mesma. No entanto, a reação pode ser processada com maior velocidade se for aplicado um sobrepotencial.

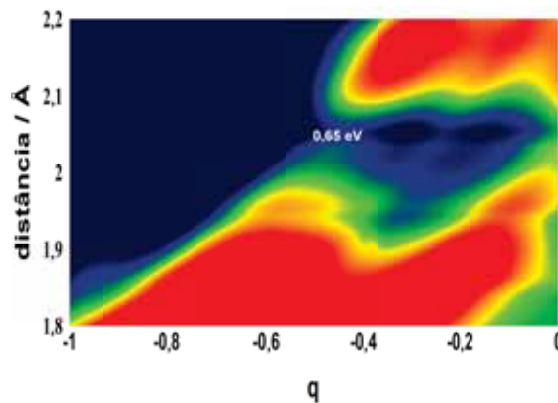


Figura 4.23: Superfície de energia potencial para a etapa de Heyrovsky sobre PtSn(11 $\bar{2}$ 0) em relação ao SHE.

As três etapas para a oxidação de hidrogênio foram investigadas sobre a superfície PtSn(11 $\bar{2}$ 0) e a maior barreira energética encontrada foi para a reação de Heyrovsky. Essa energia é razoavelmente alta e, portanto, deve ser a etapa determinante se for seguido o mecanismo de Heyrovsky–Volmer na reação de oxidação de hidrogênio. Porém, o mecanismo principal que deve ser favorecido nessa superfície estudada é o de Tafel–Volmer, sendo a etapa de Volmer a etapa determinante da taxa global do processo.

No geral, os resultados teóricos obtidos estão em acordo com as observações experimentais de que em Pt(111) e em PtSn a oxidação de hidrogênio ocorre com aproximadamente a mesma taxa, como reportado por Santos et al. (2013). A fase Pt₃Sn também é esperada ser um bom catalisador para as reações de hidrogênio e isso é atribuído à grande proporção de Pt que constitui este material, enquanto que os intermetálicos AuSn e PtSn₂ são basicamente inativos para a reação de oxidação de hidrogênio. Já o material PdSn possui uma baixa atividade e não se deve esperar que este seja um bom eletrocatalisador. As fases intermetálicas são reconhecidamente mais tolerantes ao envenenamento por monóxido de carbono (SANTOS-ÁLVAREZ et al., 2009; LIU; JACKSON; EICHHORN, 2010), o que representa uma vantagem dessa classe de materiais sobre a platina pura. A seguir, na Seção 4.3, é abordada a adsorção de CO sobre algumas das superfícies das fases intermetálicas ordenadas estudadas neste trabalho.

4.3 Monóxido de carbono

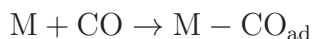
A platina é um dos materiais mais estudados quando a questão envolve o monóxido de carbono, com o escopo de se compreender a natureza da interação $M\text{-CO}_{ad}$. Cálculos teóricos apontam que o CO se adsorve fortemente na platina, com uma energia livre de adsorção que é da ordem de $-1,0$ eV (SHUBINA; KOPER, 2002; HUANG; LEE, 2010). Por outro lado, há algum tempo foi sugerido que compostos intermetálicos de Sn e Sb com metais de transição seriam materiais mais tolerantes ao CO (SANTOS-ÁLVAREZ et al., 2009; LIU; JACKSON; EICHHORN, 2010). Para comparação, a energia livre de adsorção do CO sobre a superfície de ouro puro é de aproximadamente $0,4$ eV e sobre Pd puro essa energia é bastante favorável, $-1,3$ eV (SHUBINA; KOPER, 2002). Em todos esses casos foi considerado para o cálculo da energia de adsorção um baixo grau de recobrimento da superfície pelas moléculas. Outros trabalhos também reportam acerca da oxidação do monóxido de carbono nesses dois metais nobres (LOFFREDA; SIMON; SAUTET, 1999; RODRIGUEZ et al., 2010). Já para os intermetálicos são poucos os trabalhos com uma investigação teórica sobre o assunto e, no geral, alguns estudos têm sido realizados com o Pt_3Sn (LIU; LOGADÓTTIR; NØRSKOV, 2003; DUPONT; JUGNET; LOFFREDA, 2006; SÜMER; AKSOYLU, 2008). Isso ocorre pelo fato de a fase Pt_3Sn se assemelhar mais à platina, inclusive apresentando um sistema cristalino cúbico, o que não é o caso da maioria das fases intermetálicas ordenadas na proporção estequiométrica 1:1.

Neste estudo foram calculadas as energias livres de adsorção do monóxido de carbono em três dos compostos intermetálicos ordenados investigados: AuSn , PdSn e PtSn . Além disso, alguns aspectos da oxidação de CO a CO_2 sobre a fase PtSn são discutidos mais adiante.

4.3.1 Adsorção do CO

A presença de monóxido de carbono é responsável por causar a passivação de algumas superfícies metálicas, utilizadas, por exemplo, na eletrocatalise de oxidação das moléculas de combustível, através do bloqueio dos seus sítios ativos, como demonstrado

na reação abaixo. Com os sítios ativos ocupados pelo CO não haverá espaço para que as reações de interesse ocorram. Essa situação indesejada, em que o CO se adsorve fortemente (às vezes de forma irreversível) na superfície, tem sido o objeto de diversos estudos para a formulação de novos eletrocatalisadores menos susceptíveis ao envenenamento por esta espécie.



As energias livres de adsorção, ΔG_{ad} , do CO sobre AuSn(11 $\bar{2}$ 0), PdSn(11 $\bar{2}$ 0) e PtSn(11 $\bar{2}$ 0) foram calculadas para os diferentes sítios, retratados na Figura 4.24, usando a equação (4.4). Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.XIV. As energias de adsorção, ΔE_{ad} , foram determinadas diretamente por cálculos DFT e pela equação (4.5) e, posteriormente, convertidas nas respectivas energias livres pela adição de 0,58 eV, correspondente à contribuição da entropia, termo $T\Delta S$, do gás monóxido de carbono na fase gasosa (DAVIES et al., 2004), para $T = 298$ K. A distância entre a molécula e a superfície dos intermetálicos, bem como o comprimento da ligação C–O e o ângulo de inclinação da molécula com relação à superfície também são apresentados na Tabela 4.XIV. A distância da ligação carbono–oxigênio na fase gasosa é de 1,15 Å e no momento em que a molécula está próxima da superfície os átomos sofrem um pequeno distanciamento, provocado pela reorganização dos orbitais para interagir com os sítios do material. Entretanto, a variação no comprimento da ligação na molécula, quando próxima da superfície, é insignificante para promover a sua ruptura, sugerindo a adsorção não dissociativa da molécula de CO. A energia da molécula de monóxido de carbono é de aproximadamente 591 eV, muito maior do que a energia de ~ 32 eV para a molécula de hidrogênio. Após o procedimento de relaxação da molécula sobre a superfície dos materiais, observa-se que, sobre alguns dos sítios investigados, a ligação do CO não permanece perpendicular, formando um ângulo menor do que 90°, como esquematizado na Figura 4.25, que representa a adsorção do monóxido de carbono sobre uma ponte entre dois átomos do metal nobre em uma fase intermetálica. Para outros sítios, a molécula ainda continua com a ligação na posição perpendicular à superfície – ver os valores do ângulo de inclinação na Tabela 4.XIV.

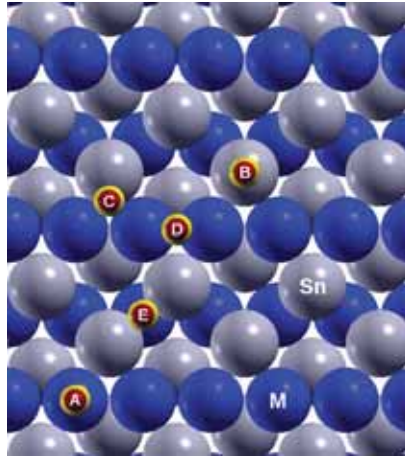


Figura 4.24: Representação dos sítios avaliados para a adsorção de monóxido de carbono sobre uma superfície $(11\bar{2}0)$.

Tabela 4.XIV: Distâncias d_{M-C} calculadas entre a superfície do metal e o átomo de carbono, distância interna d_{C-O} da molécula de monóxido de carbono, ângulo de inclinação \angle e energia livre de adsorção do CO em: **A**: AuSn($11\bar{2}0$), **B**: PdSn($11\bar{2}0$) e **C**: PtSn($11\bar{2}0$).

A		CO em AuSn($11\bar{2}0$)			
legenda	sítio	$d_{M-C} / \text{Å}$	$d_{C-O} / \text{Å}$	$\angle / ^\circ$	$\Delta G_{ad} / \text{eV}$
A	on top Au	2,06	1,17	90,0	0,37
B	on top Sn	3,54	1,16	43,3	0,55
C	hollow Au ₂ -Sn	3,94	1,16	77,1	0,57
D	bridge Au-Au	3,39	1,16	38,7	0,55
E	bridge Sn-Sn	1,62	1,18	90,0	0,41
B		CO em PdSn($11\bar{2}0$)			
legenda	sítio	$d_{M-C} / \text{Å}$	$d_{C-O} / \text{Å}$	$\angle / ^\circ$	$\Delta G_{ad} / \text{eV}$
A	on top Pd	1,98	1,17	90,0	-0,46
B	on top Sn	2,42	1,16	48,5	0,11
C	hollow Pd ₂ -Sn		não estável		
D	bridge Pd-Pd	1,44	1,18	78,6	-0,57
E	bridge Sn-Sn	1,70	1,18	90,0	-0,04
C		CO em PtSn($11\bar{2}0$)			
legenda	sítio	$d_{M-C} / \text{Å}$	$d_{C-O} / \text{Å}$	$\angle / ^\circ$	$\Delta G_{ad} / \text{eV}$
A	on top Pt	1,92	1,17	90,0	-0,31
B	on top Sn	3,61	1,16	42,2	0,55
C	hollow Pt ₂ -Sn		não estável		
D	bridge Pt-Pt	1,40	1,19	72,7	-0,44
E	bridge Sn-Sn	1,68	1,18	90,0	0,39

$$\Delta G_{ad} = \Delta E_{ad} + 0,58 \text{ eV} \quad (4.4)$$

$$\Delta E_{ad} = E_{\text{CO}_{ad}} - (E_{\text{superfície}} + E_{\text{CO}}) \quad (4.5)$$

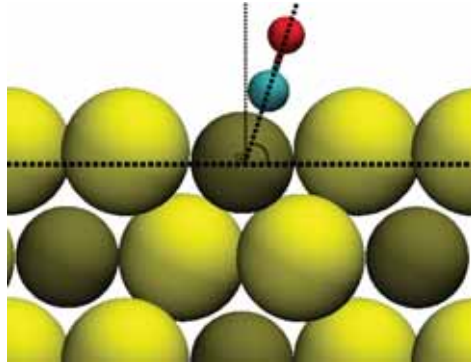


Figura 4.25: Representação esquemática de uma molécula de CO adsorvida em uma superfície (11 $\bar{2}$ 0). Vista lateral.

O valor utilizado como termo entrópico neste estudo ignora a entropia do adsorvente, bem como quaisquer vibrações dos átomos da superfície e o seu efetivo valor está relacionado na equação (4.6), sendo dependente do grau de recobrimento da superfície, θ , da pressão parcial do gás, p , e de p_0 (pressão padrão).

$$kT \ln \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) + kT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (4.6)$$

Quando valores de $\Delta G_{ad} < 0$ eV são obtidos, estes indicam uma maior afinidade da molécula em se adsorver na superfície do material. Pode-se notar que, no intermetálico AuSn, em todos os sítios investigados as energias livres de adsorção são positivas. Já nas outras duas superfícies intermetálicas esta energia é negativa sobre alguns dos sítios testados. Todavia, a interação M-CO não deve ocorrer de forma tão intensa em uma temperatura de 298 K, se forem comparadas estas energias àsquelas determinadas para Pd puro e platina pura.

No geral, a formação dos intermetálicos ordenados provoca um enfraquecimento na interação molécula-superfície, confrontando as energias livres de adsorção nos sítios mais estáveis com os valores obtidos para os metais nobres puros. No caso do ouro e da fase AuSn a energia é quase a mesma nos diversos sítios avaliados. Para as fases intermetálicas PdSn e PtSn existe uma relativa diferença na interação com a molécula

entre os sítios do metal nobre (A e D) e os sítios de Sn (B, C e E), sendo muito mais pronunciada em PtSn.

Sobre um dos sítios investigados (sítio C na Figura 4.24) nas superfícies de PdSn e PtSn a adsorção de CO é considerada instável, uma vez que durante o procedimento de relaxação atômica a molécula se move na direção do sítio vizinho (em configuração de ponte), forçada pelo volumoso átomo de estanho. Para AuSn o mesmo sítio C apresenta uma certa estabilidade, no entanto, com alto valor de ΔG_{ad} e a uma grande distância da superfície.

O sítio mais favorável para a adsorção de CO sobre estes materiais é encontrado na superfície de PdSn(11 $\bar{2}$ 0), em uma configuração de ponte entre dois átomos de Pd, sítio D. Também, no caso do intermetálico PtSn(11 $\bar{2}$ 0) o sítio sobre uma ponte Pt–Pt é o mais estável, porém, com uma energia de 0,13 eV maior do que aquela encontrada para o mesmo sítio em PdSn. De fato, em $T = 0$ K, como calculado diretamente pelos cálculos DFT, estes sítios sobre todas as superfícies são relativamente estáveis; em temperatura ambiente a maioria destes é instável devido à grande contribuição da entropia na energia livre.

Sobre a superfície de AuSn(11 $\bar{2}$ 0) o CO não deve se adsorver facilmente, onde as energias livres de adsorção são maiores que 0,37 eV, sendo o sítio de menor energia encontrado onde a molécula está adsorvida de forma linear sobre um átomo de Sn, sítio A na Figura 4.24. Desta forma, com o grau de recobrimento utilizado neste estudo, CO não deve se adsorver nesta superfície em $T = 298$ K. E, ainda, pode-se dizer que todos os sítios investigados para a fase AuSn são equivalentes em energia. De um modo geral, todas as três superfícies são menos susceptíveis ao envenenamento por CO do que o paládio puro ou a Pt pura, comparados aos respectivos valores reportados na literatura (SHUBINA; KOPER, 2002; KOPER; SHUBINA; SANTEN, 2002; LOFFREDA; SIMON; SAUTET, 1999).

Esta maior tolerância ao monóxido de carbono, evidenciada pelos cálculos DFT pode ser atribuída a dois efeitos: i) estrutural (arranjo dos sítios atômicos da superfície); e ii) eletrônico (acoplamento dos orbitais). Com relação ao primeiro efeito a disponibilidade de sítios ativos para a adsorção do monóxido de carbono nestas fases intermetálicas é menor do que na Pt pura, uma vez que o CO não apresenta grande afinidade em se

ligar ao Sn; além do mais, a distância entre estes sítios é muito maior, o que torna uma interação estável entre a molécula e a superfície mais difícil de ocorrer. O segundo efeito é discutido logo em seguida em termos das propriedades eletrônicas das fases intermetálicas ordenadas.

Como a adsorção de CO sobre AuSn é muito mais fraca do que nos outros dois casos esta será discutida separadamente. As contribuições mais importantes para a densidade de estados são apresentadas na Figura 4.26. Os orbitais da banda d dos átomos de Au nesta superfície se localizam muito abaixo do nível de Fermi, fato discutido na Seção 4.1 (ver Figura 4.8), e estes orbitais são mais estreitos do que nos outros dois intermetálicos. Existe uma pequena sobreposição com a banda sp do Sn, como é evidenciado por um pequeno pico em torno de -8 eV, que também está presente na ausência do CO adsorvido. Os estados p do CO dão origem a um orbital $2\pi^*$ antiligante por volta de 2 eV acima do nível de Fermi, o qual não interage com a banda d do ouro. Abaixo do nível de Fermi, os estados p geram os orbitais 5σ e π , os quais são ainda mais complexos devido à sobreposição com os estados $2s$. O orbital $2s$ não é apresentado nesses diagramas de DOS para proporcionar uma melhor visualização – de fato, o pequeno pico próximo a -10 eV é basicamente referente ao orbital $2s$. O ponto mais importante é que estes orbitais interagem apenas com a banda sp do estanho. E esta fraca interação compete com a repulsão de Pauli. Uma vez que a energia total de adsorção é alta, a repulsão de Pauli atuando sobre os orbitais será muito mais forte.

A Figura 4.27 mostra os diagramas de DOS para as fases intermetálicas PdSn e PtSn. Em ambos os casos o CO está adsorvido em uma configuração de ponte entre dois átomos dos metais nobres. As bandas d para Pd e Pt nestas fases também estão localizadas abaixo do nível de Fermi (Seção 4.1, Figura 4.8), uma vez que receberam elétrons provenientes da banda sp do Sn e uma sobreposição semelhante entre essas bandas pode ser observada em baixas energias, o que ocorre em torno de $-7,5$ eV. A interação dos orbitais do monóxido de carbono com a banda sp do Sn nestes dois casos é análogo ao apresentado acima para o AuSn. A principal diferença é a posição do centro da banda d , que nestas circunstâncias são encontrados em posições mais próximas do nível de Fermi.

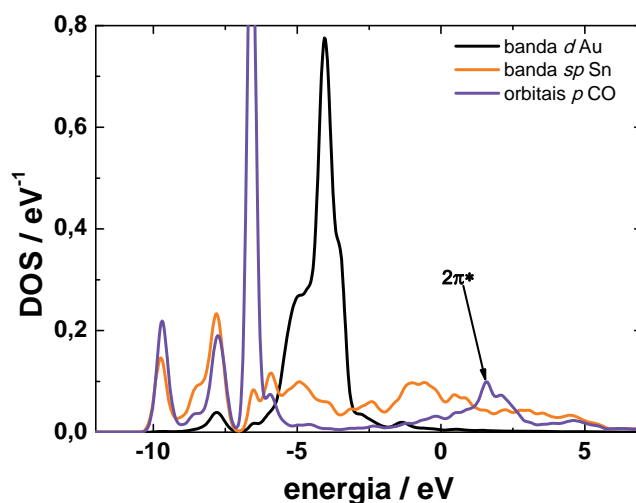


Figura 4.26: Densidade de estados projetada sobre os orbitais d do Au (linha preta), orbitais sp do Sn (linha laranja) e orbitais p da molécula de monóxido de carbono (linha violeta), para a superfície de AuSn(11 $\bar{2}$ 0).

Conseqüentemente, os estados p da molécula de CO interagem com a banda d do Pd e da Pt e formam uma fraca ligação, de tal forma que a energia livre de adsorção é um pouco mais intensa em alguns dos sítios avaliados.

As tendências para que ocorra a interação do CO com uma série de superfícies metálicas e sobrecamadas foram investigadas em detalhes por Hammer, Morikawa e Nørskov (1996) e os resultados reportados são equivalentes ao modelo descrito por Blyholder (1964), o qual é baseado em uma simples descrição dos orbitais. Em especial, outros estudos teóricos foram realizados para investigar a adsorção do CO na superfície de Pt(111) e os resultados também estão em concordância com o modelo de Blyholder (ILLAS et al., 1995, 1997). Segundo as interpretações de Blyholder existe uma transferência de elétrons oriundos do orbital 5σ do CO para a superfície metálica e uma retro-doação dos elétrons em excesso, do metal para o orbital $2\pi^*$ da molécula, o que ocasiona a forte interação Pt-CO observada. No entanto, em PdSn e PtSn o centro da banda d aparece situado em energias consideravelmente menores do que em Pt pura (ver Tabela 4.VI) e eles formam uma ligação muito mais fraca com o CO, por envolver o intercâmbio de elétrons de orbitais com energia mais alta. Já a interação com AuSn é praticamente nula.

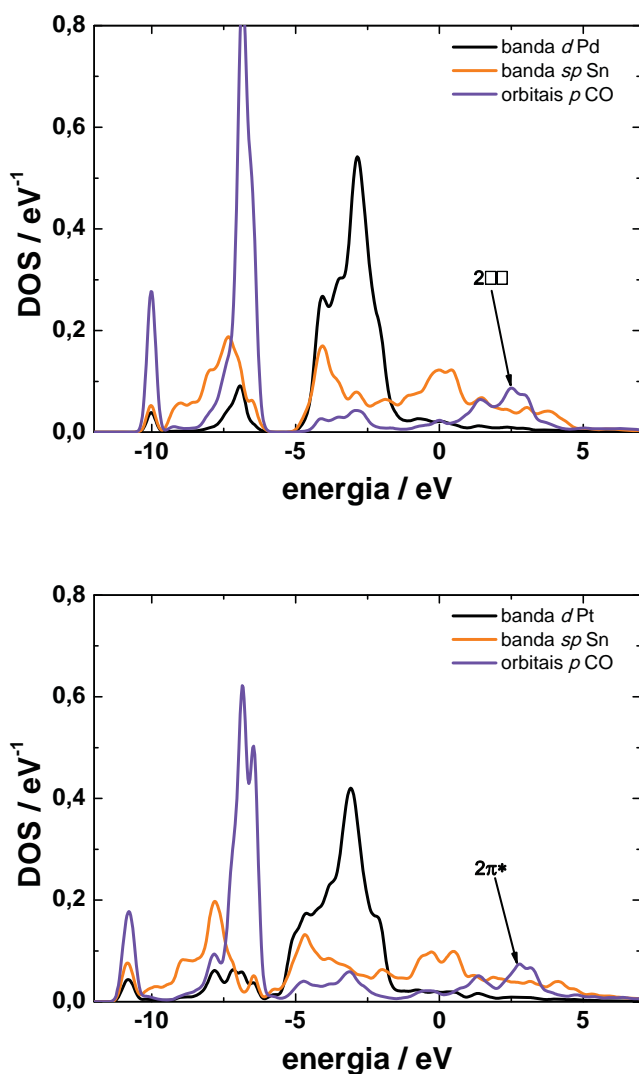
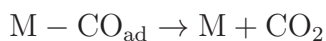


Figura 4.27: Densidade de estados projetada sobre os orbitais d do metal nobre (linha preta), orbitais sp do Sn (linha laranja) e orbitais p da molécula de monóxido de carbono (linha violeta). Painel superior: PdSn(11 $\bar{2}$ 0); painel inferior: PtSn(11 $\bar{2}$ 0).

4.3.2 Oxidação a CO₂

Uma das formas para que o monóxido de carbono deixe a superfície do eletrodo e libere os sítios ativos para que outras moléculas sofram o processo de adsorção e a transferência eletrônica é promover a formação de espécies oxigenadas na superfície do material, o que provocaria a sua oxidação a CO₂ segundo a reação exposta abaixo.



De modo a avaliar a formação de espécies oxigenadas, a interação do radical OH com uma superfície de PtSn(11 $\bar{2}$ 0) foi investigada e os valores para a energia de

adsorção são exibidos na Tabela 4.XV. Como pode ser observado, este radical interage fortemente com a superfície do material, apresentando energias negativas para todos os sítios testados. O radical OH se adsorve com maior intensidade sobre uma ponte Sn–Sn e linearmente sobre um átomo de Sn. Com esses resultados pode-se esperar que a fase intermetálica PtSn seja um bom catalisador para a oxidação do CO, seguindo o mecanismo bifuncional. A adsorção do radical OH é mais favorável sobre os átomos de Sn, enquanto que o CO tem preferência pelos sítios do metal nobre.

Shubina e Koper (2002) reportaram um comportamento semelhante para a adsorção de OH em metais com predominância da banda *sp*. Esses autores também chamam a atenção para o fato de que uma forte interação M–OH pode ocasionar a segregação da superfície, formando fases secundárias. Eventualmente isso pode afetar materiais formados por ligas comuns ou ad-átomos, onde as interações entre os átomos metálicos devem ser menos intensas. No entanto, não se espera que o mesmo ocorra para as fases intermetálicas ordenadas, as quais apresentam uma acentuada estabilidade de suas propriedades físico-químicas.

Tabela 4.XV: Energias de adsorção do radical OH e entalpias de formação do CO₂ sobre PtSn(11 $\bar{2}$ 0).

sítio	ΔE_{ad} OH / eV	ΔH_f CO ₂ / eV
on top Pt	-1,85	-0,20
on top Sn	-2,91	-0,99
hollow Pt ₂ –Sn	-2,39	-0,83
bridge Pt–Pt	-2,21	-0,19
bridge Sn–Sn	-3,64	-0,82

Com ambas espécies adsorvidas, estas podem se combinar formando o dióxido de carbono que é liberado na forma gasosa no sistema. Esta condição é bastante favorável, pois além de sítios ativos livres, um próton H⁺ também é formado, gerando ganho de energia no processo global. A Tabela 4.XV reúne as entalpias de formação do CO₂ envolvidas no processo, considerando todas as espécies adsorvidas sobre o correspondente local de menor energia. Como pode ser observado, o sítio que apresenta maior resistência na formação do dióxido de carbono é aquele formado por uma ponte entre Pt–Pt, justamente por ser o sítio mais estável energeticamente para o CO, com uma interação de

maior intensidade. No entanto, de acordo com os resultados dos cálculos DFT e contando que haja espécies oxigenadas na superfície, a oxidação do monóxido de carbono será espontânea. Nestes cálculos, presume-se que o átomo de hidrogênio do radical OH fica adsorvido, portanto, mais energia será liberada quando este átomo deixar a superfície para formar um próton H^+ .

Essas afirmações são baseadas exclusivamente na interpretação dos cálculos DFT, sem considerar a presença de um solvente (por motivos discutidos na Seção 1.2.2 e Seção 1.3). Contudo, esses resultados podem e devem ser utilizados para estabelecer tendências entre as diferentes superfícies, embora possam diferir em alguns aspectos quando em um sistema real.

Capítulo 5

Conclusões

A partir dos resultados obtidos com o desenvolvimento desta pesquisa de Doutorado, algumas conclusões podem ser feitas e espera-se que este trabalho possa contribuir em alguns aspectos para uma fundamentação teórica na área de eletrocatalise. Neste trabalho foi apresentada uma investigação completa da eletrocatalise de oxidação de hidrogênio sobre as fases intermetálicas ordenadas de Sn com três metais de transição (Au, Pd e Pt). Ainda, a interação entre o monóxido de carbono e as superfícies dessas fases e a sua posterior oxidação foi discutida com base nas energias de adsorção das espécies (CO e radicais OH) e na entalpia de formação do CO₂, obtidas diretamente por cálculos DFT.

A metodologia empregada na caracterização da estrutura geométrica dos materiais está bem estabelecida e permite que resultados bastante aceitáveis sejam alcançados, sendo que os parâmetros de rede calculados estão coerentes com os dados experimentais disponibilizados na literatura. Através da análise dos diagramas de DOS projetados sobre os orbitais *d* dos metais nobres (nos componentes puros e nos compostos intermetálicos ordenados) é facilmente notável que há uma transferência de elétrons do Sn para esses elementos na formação das fases intermetálicas, caracterizado pela localização do centro da banda *d*, que foi deslocado para valores mais negativos. A banda *d* fica preenchida e se encontra totalmente abaixo do nível de Fermi.

De acordo com os cálculos realizados, as fases intermetálicas Pt₃Sn e PtSn

apresentam uma boa atividade para a oxidação de hidrogênio em comparação à Pt pura, onde as reações devem ocorrer a uma taxa semelhante. No entanto, a fase PtSn_2 é praticamente inativa para esta reação. A atividade de AuSn na oxidação de hidrogênio pode ser considerada nula e PdSn não exibe melhor qualidade do que PtSn_2 . Examinando os diversos fatores investigados, pode-se considerar que PtSn é um promissor candidato para a catálise de hidrogênio e dois pontos são os maiores responsáveis para essa afirmação: i) ausência de hidrogênio fortemente adsorvido; e ii) forte constante de acoplamento com o orbital $1s$ do hidrogênio. Neste último ponto, a força de interação entre os orbitais compensa a posição da banda d , não tão favorável, provocando o equilíbrio de propriedades, as quais conferem uma certa eficiência a este material. Pt_3Sn possui uma grande quantidade de platina em sua estrutura e, portanto, a sua eficiência está relacionada com as suas características parecidas.

As superfícies testadas das fases intermetálicas ordenadas foram consideradas tolerantes ao CO e esta observação está em concordância com os trabalhos experimentais reportados por Santos-Álvarez et al. (2009) e Liu, Jackson e Eichhorn (2010). Em todos os sítios, as energias de adsorção são negativas, mas apenas quando em 0 K (como obtidos pelos cálculos DFT), onde a entropia não desempenha papel algum. Quando os resultados são ajustados para a temperatura ambiente, as energias livres de adsorção obtidas são na maioria dos casos endergônicas. Na prática, mesmo nas situações em que $\Delta G_{ad} < 0$ eV – observadas em alguns sítios para PdSn e PtSn – deve haver um menor envenenamento por CO das fases intermetálicas do que do paládio puro ou da platina pura. Pelos diagramas de DOS fica evidente que a interação entre os orbitais do intermetálico e da molécula é praticamente nula. A posição da banda d é um dos fatores que contribui para essa fraca interação.

A oxidação do monóxido de carbono a CO_2 sobre as fases intermetálicas ordenadas provavelmente será favorecida nesses materiais pelo mecanismo bifuncional. As distâncias entre os sítios é maior do que nas superfícies dos metais nobres puros e os cálculos realizados indicam que a formação de espécies oxigenadas é favorável. Foi determinado que os radicais OH possuem forte atração pelos sítios de estanho, embora esses radicais

possam estar em qualquer um dos sítios da superfície, por apresentar energia de adsorção bastante forte. Além disso, as entalpias de formação de dióxido de carbono indicam uma espontaneidade de a reação ocorrer sobre a superfície em que esta foi estudada.

Em um artigo científico publicado recentemente por Santos et al. (2013) foi mostrado que os resultados teóricos apresentados neste trabalho, referentes à oxidação de hidrogênio sobre as fases intermetálicas Pt–Sn, em diferentes proporções estequiométricas, estão em boa concordância com os resultados alcançados experimentalmente. Essa correlação teoria–experimento é muito satisfatória, mas cabe ressaltar a dificuldade encontrada em se confrontar os resultados: estes cálculos teóricos foram realizados para superfícies monocristalinas, baseados na orientação preferencial de crescimento dos materiais. As fases intermetálicas preparadas pelos métodos experimentais são materiais policristalinos, portanto, há presença de diversas orientações cristalográficas e algumas propriedades devem ser dependentes da orientação, o que requer uma certa prudência quando for feita a comparação entre o que foi modelado e o sistema real. O estudo teórico de reações eletrocatalíticas não deve ser feito exclusivamente a partir de cálculos DFT, como já mencionado anteriormente no texto, sendo necessário o uso de outras técnicas, tal como o modelo hamiltoniano desenvolvido por Santos e Schmickler, que permitem incluir parâmetros importantes e essenciais para a compreensão dessas reações.

Apesar da necessidade de aprimoramento em certos pontos dos métodos teóricos, não há dúvidas de que esses métodos devam ser utilizados como uma ferramenta para auxiliar na interpretação de fenômenos observados experimentalmente, ou ainda possam ser aplicados para antever a viabilidade de um processo. Mais do que encontrar um bom catalisador, os estudos teóricos devem ser aliados na compreensão de como ocorrem dadas reações de interesse tecnológico.

Produção bibliográfica

Alguns dos resultados obtidos a partir do desenvolvimento desta pesquisa de Doutorado encontram-se publicados ou foram aceitos para publicação em periódicos especializados:

- SANTOS, E.; PINTO, L. M. C.; SOLDANO, G.; INNOCENTE, A. F.; ÂNGELO, A. C. D.; SCHMICKLER, W. Hydrogen oxidation on ordered intermetallic phases of platinum and tin – A combined experimental and theoretical study. *Catalysis Today*, v. 202, p. 191 – 196, 2013.
- PINTO, L. M. C.; JUÁREZ, M. F.; ÂNGELO, A. C. D.; SCHMICKLER, W. Some properties of intermetallic compounds of Sn with noble metals relevant for hydrogen electrocatalysis. *Electrochimica Acta*, 5 p., *in press*, 2013.

Espera-se que outros manuscritos, ainda em fase de preparação, sejam submetidos para publicação no momento oportuno.

Além dos artigos referidos acima, também foram feitas contribuições em congressos e eventos científicos nacionais e internacionais da área:

- PINTO, L. M. C.; ÂNGELO, A. C. D. DFT calculations on Pt–M intermetallic phases. CAMD Summer School. Danmarks Tekniske Universitet (DTU), Copenhagen, Dinamarca. 2010. Pôster.
- PINTO, L. M. C.; LIMA, V. B.; ÂNGELO, A. C. D. First-principles calculations on PtSn and AuSn intermetallic phases surfaces. 61st Annual Meeting of the

International Society of Electrochemistry. Nice, França. 2010. Pôster.

- PINTO, L. M. C.; SCHMICKLER, W.; ÂNGELO, A. C. D. Cálculos DFT para superfície intermetálica PtSn(11 $\bar{2}$ 0). 3ª Reunião Técnica do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT). Bauru, Brasil. 2011. Pôster.
- PINTO, L. M. C.; SANTOS, E.; SOLDANO, G.; ÂNGELO, A. C. D.; SCHMICKLER, W. Hydrogen oxidation on Pt–Sn intermetallic phases. 11th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry. Washington/DC, Estados Unidos da América. 2012. Pôster.
- BORTOLOTTI, F.; PINTO, L. M. C.; SANTOS, E.; SCHMICKLER, W.; ÂNGELO, A. C. D. Hydrogen oxidation reaction on ordered intermetallic phases in alkaline media. 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Praga, República Tcheca. 2012. Pôster.
- PINTO, L. M. C. Intermetallic compounds for hydrogen catalysis. Workshop of the DFG Research Unit FOR1376. Reimsburg, Alemanha. 2012. Apresentação oral.
- PINTO, L. M. C. Estudo teórico da catálise de hidrogênio em materiais bimetálicos ordenados. Seminários Gerais em Química, Pós-Graduação em Química – UFMS. Campo Grande, Brasil. 2012. Apresentação oral.

Outros trabalhos que foram realizados durante o período, mas que não estão diretamente relacionados com esta pesquisa de Doutorado são listados abaixo.

Artigos científicos:

- PINTO, L. M. C.; SPOHR, E.; QUAINO, P.; SANTOS, E.; SCHMICKLER, W. Why silver deposition is so fast: solving the enigma of metal deposition. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 52, n. 30, p. 7883 – 7885, 2013.
- NOGUEIRA, R. A.; PINTO, L. M. C.; ÂNGELO, A. C. D.; CLARO, A. P. R. A.; GRANDINI, C. R. Interstitial oxygen's influence on the corrosion behavior of

Ti–9Mo alloys. *Materials Research*, 6 p., *in press*, 2013.

- PINTO, L. M. C.; QUAINO, P.; SANTOS, E.; SCHMICKLER W. On the electrochemical deposition and dissolution of divalent metal ions. *ChemPhysChem*, *in press*, 2013.

Anais de congressos:

- RUIZ, S. L. M.; CLARO, A. P. R. A.; PINTO, L. M. C.; ÂNGELO, A. C. D.; GRANDINI, C. R. Processing, structural and electrochemical characterization of alloys of the Ti–Ta system. IX Meeting of the Brazilian Materials Research Society (SBPMat). Ouro Preto, Brasil. 2010. Pôster.
- LIMA, V. B.; ÂNGELO, A. C. D.; PINTO, L. M. C. Methanol adsorption on Pt and PtSb surface: a DFT study. XI Meeting of the Brazilian Materials Research Society (SBPMat). Florianópolis, Brasil. 2012. Pôster.
- PINTO, L. M. C.; SCHMICKLER, W. Theoretical investigation on the metal deposition. XII Meeting of the Brazilian Materials Research Society (SBPMat). Campos do Jordão, Brasil. 2013. Apresentação oral.

Perspectivas

Como se pode observar ao longo do texto, ainda há muito trabalho a se realizar no sentido de estabelecer uma teoria sólida para a eletrocatalise de reações sobre superfícies metálicas. Vale ressaltar também a dificuldade encontrada na modelagem de sistemas eletrocatalíticos que reproduzam todas as características de um sistema real. Isso devido aos métodos computacionais disponíveis até o momento que não incluem todos os parâmetros que são observados experimentalmente, os quais desempenham um papel muito importante na ocorrência de uma dada reação.

Neste trabalho em particular foi apresentado um estudo acerca da reação de oxidação de hidrogênio e das interações do monóxido de carbono, realizado através de cálculos DFT integrados ao modelo hamiltoniano desenvolvido por Santos e Schmickler (SANTOS et al., 2009b; SANTOS; QUAINO; SCHMICKLER, 2012). O conhecimento sobre esses dois sistemas, considerados os mais fundamentais em eletrocatalise, é muito importante para que outros sistemas possam ser estudados em seguida. Desta maneira, o desenvolvimento deste trabalho deixa algumas portas abertas para que sistemas mais complexos (tal como é o caso da oxidação de álcoois) venham a ser avaliados por meio da metodologia aqui aplicada.

Com este propósito, enquadra-se uma investigação da oxidação do etanol e um dos fatores essenciais nesta reação é avaliar por métodos teóricos como se sucede a ruptura da ligação carbono-carbono. Outros pontos que devem ser analisados são: a forma de adsorção da molécula na superfície e a sua posterior desidrogenação. Alguns cálculos DFT estão em andamento para estimar a energia envolvida para romper a ligação C-C no molécula de etanol. Mais uma vez, um dos problemas reside na ineficiência dos

cálculos de primeiros princípios em introduzir o efeito do solvente, imprescindível para correlacionar os resultados com as observações em sistemas reais.

Além disso, as reações que acontecem no cátodo das CaC configuram uma situação complicada e ainda não estão completamente compreendidas, tanto do ponto de vista experimental quanto da parte teórica. A redução do oxigênio ocorre lentamente, o que leva a uma eficiência restrita dos dispositivos, e, então, surge a necessidade de desenvolver novos materiais catalíticos para o cátodo; mais vantajosos pela capacidade de promover as reações de um modo desejável e também motivada por questões econômicas. Devido à complexidade do processo de redução, o que se sabe a respeito desse tópico é limitado, básico e precisa de melhores fundamentos em um nível molecular (KEITH; JACOB, 2010).

De modo a complementar o que foi desenvolvido nesta pesquisa, não está descartado que outros métodos teóricos possam ser utilizados para dar prosseguimento a este trabalho. A inclusão de um solvente ou mesmo variações no ambiente químico, através do pH ou da temperatura, são elementos importantes que devem ser explorados. Um dos métodos que pode ser aplicado futuramente com esta finalidade é a simulação por dinâmica molecular, a qual permite que o processo seja analisado em função do tempo e também que um solvente seja utilizado no sistema de forma explícita. Uma outra vantagem da dinâmica molecular é a possibilidade de simular um grande número de espécies, milhões ou até mesmo bilhões de átomos.

A combinação de cálculos DFT com a dinâmica molecular é bastante interessante. Se, por um lado, os processos eletrônicos que ocorrem diretamente sobre a superfície do eletrocatalisador podem ser estudados com os cálculos DFT, por outro lado, com a simulação por dinâmica molecular é possível descrever a trajetória das espécies desde o seio da solução até essa superfície, aproximando um pouco mais o modelo de um sistema real.

Como um breve exemplo da integração dessas técnicas, pode-se citar uma simulação bastante simples para o cátion de Zundel, $(H_5O_2)^+$, em uma superfície de Ag(100) usando água como solvente. Na Figura 5.1 é apresentada a distribuição das

moléculas do solvente ao longo da coordenada z (perpendicular à superfície). A interação superfície–solvente mantém uma densa quantidade de moléculas de água em $\sim 3,0$ Å. Já a longas distâncias essa distribuição tende a aproximadamente 1,0, a densidade da água no centro da solução. O potencial de força média é uma medida importante da interação de uma espécie com o meio. De um modo geral, mostra a contribuição do solvente ao longo da coordenada de reação. O cátion deixa o seio da solução e avança no sentido da superfície a um potencial praticamente constante e, em seguida, passa por dois mínimos: o primeiro, em 3,7 Å, logo ao penetrar a camada densa de água e o segundo um pouco antes de deixar a forte camada de solvatação, em 2,7 Å, (ver Figura 5.1). Os mínimos indicam uma situação de estabilidade para o íon, preso de forma efetiva ao solvente. A partir deste ponto o próton deve se livrar de sua camada de solvatação (total ou pelo menos parcialmente) para que ocorra a transferência eletrônica, e essa transferência pode ser investigada por cálculos DFT da mesma forma como apresentado neste trabalho.

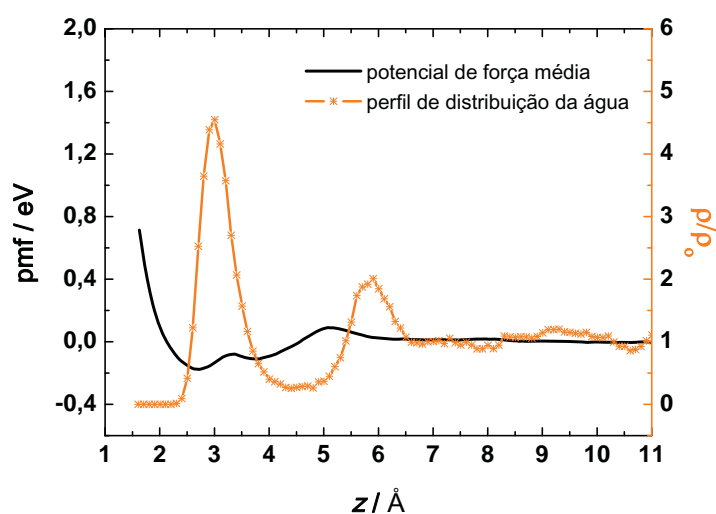


Figura 5.1: Perfil de distribuição das moléculas de água na ausência de outras espécies ao longo da coordenada z e potencial de força média para o cátion de Zundel ($H_5O_2^+$). Superfície Ag(100).

Existem inúmeras situações na área de química/eletroquímica (e outras mais) que podem ser tratadas com a junção desses dois métodos computacionais. Recentemente, uma metodologia constituída de cálculos DFT, simulação por dinâmica molecular e a teoria da eletrocatalise desenvolvida por Santos e Schmickler foi utilizada para explicar os

fenômenos envolvidos na deposição/dissolução metálica de íons prata (PINTO et al., 2013a). Essa mesma metodologia foi empregada no estudo da deposição de metais divalentes para mostrar como deve ocorrer a perda desses elétrons antes da incorporação do átomo metálico ao eletrodo (PINTO et al., 2013b).

Referências Bibliográficas

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. 6^a. ed. Nova Iorque: Wiley-Interscience, 1997. 808 p.

ADŽIĆ, R. R. Electrocatalytic properties of the surfaces modified by foreign metal adatoms. In: GERISCHER, H.; TOBIAS, C. W. (Ed.). **Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering**. 1^a. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, Inc., 1984. v. 13, p. 159 – 260.

_____. Electrocatalysis on surfaces modified by metal monolayers deposited at underpotentials. In: BARD, A.; STRATMANN, M. (Ed.). **Encyclopedia of Electrochemistry**. 1^a. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2007. v. 1, p. 561 – 600.

ALCALA, R.; SHABAKER, J. W.; HUBER, G. W.; SANCHEZ-CASTILLO, M. A.; DUMESIC, J. A. Experimental and DFT studies of the conversion of ethanol and acetic acid on PtSn-based catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 6, p. 2074 – 2085, 2005.

ANDERSON, A. B. Insights into electrocatalysis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 1330 – 1338, 2012.

ANDERSON, P. W. Localized magnetic states in metals. **Physical Review**, v. 124, n. 1, p. 41 – 53, 1961.

ANTOLINI, E.; GONZÁLEZ, E. R. The electro-oxidation of carbon monoxide, hydrogen/carbon monoxide and methanol in acid medium on Pt-Sn catalysts for low-temperature fuel cells: A comparative review of the effect of Pt-Sn structural characteristics. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 1, p. 1 – 14, 2010.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **The Science and Engineering of Materials**. 4^a.

ed. Pacific Grove: Thomson Learning, Inc. – Brooks/Cole, 2003. 1004 p.

BANDARENKA, A. S.; KOPER, M. T. M. Structural and electronic effects in heterogeneous electrocatalysis: Toward a rational design of electrocatalysts. **Journal of Catalysis**, v. 308, p. 11 – 24, 2013.

BAUER, J. C.; CHEN, X.; LIU, Q.; PHAN, T.-H.; SCHAAK, R. E. Converting nanocrystalline metals into alloys and intermetallic compounds for applications in catalysis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 275 – 282, 2008.

BECKE, A. D. Density–functional exchange–energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, p. 3098 – 3100, 1988.

_____. Density–functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648 – 5652, 1993.

BENGTSSON, L. Dipole correction for surface supercell calculations. **Physical Review B**, v. 59, p. 12301 – 12304, 1999.

BLYHOLDER, G. Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide. **Journal of Physical Chemistry**, v. 68, n. 10, p. 2772 – 2777, 1964.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457 – 484, 1927.

BRAUNCHWEIG, B.; HIBBITTS, D.; NEUROCK, M.; WIECKOWSKI, A. Electrocatalysis: A direct alcohol fuel cell and surface science perspective. **Catalysis Today**, v. 202, p. 197 – 209, 2013.

BUZEA, C.; YAMASHITA, T. Review of the superconducting properties of MgB₂. **Superconductor Science and Technology**, v. 14, n. 11, p. R115, 2001.

CABLE, R. E.; SCHAAK, R. E. Low–temperature solution synthesis of nanocrystalline binary intermetallic compounds using the polyol process. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 26, p. 6835 – 6841, 2005.

_____. Reacting the unreactive: A toolbox of low–temperature solution–mediated reactions for the facile interconversion of nanocrystalline intermetallic compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 30, p. 9588 – 9589, 2006.

- CAO, D.; LU, G.-Q.; WIECKOWSKI, A.; WASILESKI, S. A.; NEUROCK, M. Mechanisms of methanol decomposition on platinum: A combined experimental and ab initio approach. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 23, p. 11622 – 11633, 2005.
- CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, p. 1318 – 1343, 2006.
- CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel cells – Fundamentals and applications. **Fuel Cells**, v. 1, n. 1, p. 5 – 39, 2001.
- CASADO-RIVERA, E.; GÁL, Z.; ÂNGELO, A. C. D.; LIND, C.; DISALVO, F. J.; ABRUÑA, H. D. Electrocatalytic oxidation of formic acid at an ordered intermetallic PtBi surface. **ChemPhysChem**, v. 4, n. 2, p. 193 – 199, 2003.
- CASADO-RIVERA, E.; VOLPE, D. J.; ALDEN, L.; LIND, C.; DOWNIE, C.; VÁZQUEZ-ALVAREZ, T.; ÂNGELO, A. C. D.; DISALVO, F. J.; ABRUÑA, H. D. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic phases for fuel cell applications. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 12, p. 4043 – 4049, 2004.
- CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, v. 45, p. 566 – 569, 1980.
- CHANG, S.-C.; HO, Y.; WEAVER, M. J. Applications of real-time infrared spectroscopy to electrocatalysis at bimetallic surfaces: I. Electrooxidation of formic acid and methanol on bismuth-modified Pt(111) and Pt(100). **Surface Science**, v. 265, n. 1–3, p. 81 – 94, 1992.
- CHEN, H.; WANG, D.; YU, Y.; NEWTON, K. A.; MULLER, D. A.; ABRUÑA, H.; DISALVO, F. J. A surfactant-free strategy for synthesizing and processing intermetallic platinum-based nanoparticle catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 44, p. 18453 – 18459, 2012.
- CLAVILIER, J.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. An irreversible structure sensitive adsorption step in bismuth underpotential deposition at platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 243, n. 2, p. 419 – 433, 1988.
- CLAVILIER, J.; FERNANDEZ-VEGA, A.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. Heterogeneous electrocatalysis on well defined platinum surfaces modified by controlled amounts of irreversibly adsorbed adatoms: Part I. Formic acid oxidation on the Pt (111)–Bi system.

Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, v. 258, n. 1, p. 89 – 100, 1989.

CLIMENT, V.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Electrocatalysis of formic acid and CO oxidation on antimony–modified Pt(111) electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 8–9, p. 1403 – 1414, 1998.

DAVIES, J. C.; NIELSEN, R. M.; THOMSEN, L. B.; CHORKENDORFF, I.; LOGADÓTTIR, Á.; LODZIANA, Z.; NØRSKOV, J. K.; LI, W. X.; HAMMER, B.; LONGWITZ, S. R.; SCHNADT, J.; VESTERGAARD, E. K.; VANG, R. T.; BESENBACHER, F. CO desorption rate dependence on CO partial pressure over platinum fuel cell catalysts. **Fuel Cells**, v. 4, n. 4, p. 309 – 319, 2004.

DIRAC, P. A. M. Quantum mechanics of many–electron systems. **Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 123, n. 792, p. 714 – 733, 1929.

DUPONT, C.; JUGNET, Y.; LOFFREDA, D. Theoretical evidence of PtSn alloy efficiency for CO oxidation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 28, p. 9129 – 9136, 2006.

FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo. **Rendiconti della Accademia Nazionale dei Lincei**, v. 6, p. 602 – 607, 1927.

FRIEDL, J.; STIMMING, U. Model catalyst studies on hydrogen and ethanol oxidation for fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 101, p. 41 – 58, 2013.

GASTEIGER, H. A.; MARKOVIĆ, N. M.; ROSS, P. N. Electrooxidation of CO and H₂/CO mixtures on a well–characterized Pt₃Sn electrode surface. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 22, p. 8945 – 8949, 1995.

GERISCHER, H. Über den Zusammenhang zwischen dem Mechanismus der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung und der Adsorptionsenergie des atomaren Wasserstoffs an verschiedenen Metallen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 8, p. 137 – 153, 1956.

GHOSH, T.; LEONARD, B. M.; ZHOU, Q.; DISALVO, F. J. Pt alloy and intermetallic phases with V, Cr, Mn, Ni, and Cu: Synthesis as nanomaterials and possible applications as fuel cell catalysts. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 7, p. 2190 – 2202, 2010.

GOHDA, Y.; SCHNUR, S.; GROß, A. Influence of water on elementary reaction steps in electrocatalysis. **Faraday Discussions**, v. 140, p. 233 – 244, 2009.

GONZÁLEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262 – 266, 2000.

GONZÁLEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A.; ANTOLINI, E. Platinum-based supported nanocatalysts for oxidation of methanol and ethanol. In: SCHMICKLER, W.; SANTOS, E. (Ed.). **Catalysis in Electrochemistry: From Fundamental to Strategies for Fuel Cell Development**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2011. p. 453 – 485.

GREELEY, J.; NØRSKOV, J. K.; MAVRIKAKIS, M. Electronic structure and catalysis on metal surfaces. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 53, n. 1, p. 319 – 348, 2002.

GROß, A. **Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective**. 2^a. ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2009. 342 p.

HAMM, U. W.; KRAMER, D.; ZHAI, R. S.; KOLB, D. M. On the valence state of bismuth adsorbed on a Pt(111) electrode: an electrochemistry, LEED and XPS study. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 19-20, p. 2969 – 2978, 1998.

HAMMER, B.; HANSEN, L. B.; NØRSKOV, J. K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. **Physical Review B**, v. 59, n. 11, p. 7413 – 7421, 1999.

HAMMER, B.; MORIKAWA, Y.; NØRSKOV, J. K. CO chemisorption at metal surfaces and overlayers. **Physical Review Letters**, v. 76, p. 2141 – 2144, 1996.

HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. **Surface Science**, v. 343, n. 3, p. 211 – 220, 1995.

_____. Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. In: GATES, B. C.; KNÖZINGER, H. (Ed.). **Impact of Surface Science on Catalysis**. San Diego: Academic Press, 2000, (Advances in Catalysis, v. 45). p. 71 – 129.

HENKELMAN, G.; JÓNSSON, H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. **Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 22, p. 9978 – 9985, 2000.

HENKELMAN, G.; UBERUAGA, B. P.; JÓNSSON, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. **Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 22, p. 9901 – 9904, 2000.

HERRERO, E.; CHRZANOWSKI, W.; WIECKOWSKI, A. Dual path mechanism in methanol electrooxidation on a platinum electrode. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 25, p. 10423 – 10424, 1995.

HERRERO, E.; LLORCA, M. J.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. Oxidation of formic acid on Pt(100) electrodes modified by irreversibly adsorbed tellurium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 383, n. 1–2, p. 145 – 154, 1995.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, p. B864 – B871, 1964.

HUANG, Y.-W.; LEE, S.-L. Hybrid DFT and hyper-GGA DFT studies of the CO adsorption on Pt nanoclusters: Effects of the cluster size and better CO LUMO description. **Chemical Physics Letters**, v. 492, n. 1–3, p. 98 – 102, 2010.

HUME-ROTHERY, W. **Electrons, atoms, metals and alloys**. 1^a. ed. Londres: The Louis Cassier Co., 1955. 387 p.

HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD – Visual Molecular Dynamics. **Journal of Molecular Graphics**, v. 14, p. 33 – 38, 1996.

HUSH, N. S. Adiabatic rate processes at electrodes. I. Energy–charge relationships. **Journal of Chemical Physics**, v. 28, n. 5, p. 962 – 972, 1958.

ILLAS, F.; ZURITA, S.; MÁRQUEZ, A. M.; RUBIO, J. On the bonding mechanism of CO to Pt(111) and its effect on the vibrational frequency of chemisorbed CO. **Surface Science**, v. 376, p. 279 – 296, 1997.

ILLAS, F.; ZURITA, S.; RUBIO, J.; MÁRQUEZ, A. M. Origin of the vibrational shift of CO chemisorbed on Pt(111). **Physical Review B**, v. 52, p. 12372 – 12379, 1995.

INNOCENTE, A. F.; ÂNGELO, A. C. D. Electrocatalysis of oxidation of hydrogen on platinum ordered intermetallic phases: Kinetic and mechanistic studies. **Journal of Power Sources**, v. 162, n. 1, p. 151 – 159, 2006.

_____. Hydrogen oxidation on ordered intermetallic electrodes covered with CO. **Journal of Power Sources**, v. 175, n. 2, p. 779 – 783, 2008.

IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22–23, p. 3663 – 3674, 2002.

IWASITA, T.; PASTOR, E. A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 4, p. 531 – 537, 1994.

JERKIEWICZ, G.; ZOLFAGHARI, A. Comparison of hydrogen electroadsorption from the electrolyte with hydrogen adsorption from the gas phase. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, n. 4, p. 1240 – 1248, 1996.

JI, X.; LEE, K. T.; HOLDEN, R.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; BOTTON, G. A.; COUILLARD, M.; NAZAR, L. F. Nanocrystalline intermetallics on mesoporous carbon for direct formic acid fuel cell anodes. **Nature Chemistry**, v. 2, p. 286 – 293, 2010.

JI, Z.; LI, J.-Q. Density functional study of CO oxidation on Pt and PtMo. **Chemical Physics Letters**, v. 424, n. 1–3, p. 111 – 114, 2006.

JIANG, L.; SUN, G.; ZHOU, Z.; ZHOU, W.; XIN, Q. Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell. **Catalysis Today**, v. 93–95, p. 665 – 670, 2004.

KARLBERG, G. S.; JARAMILLO, T. F.; SKÚLASON, E.; ROSSMEISL, J.; BLIGAARD, T.; NØRSKOV, J. K. Cyclic voltammograms for H on Pt(111) and Pt(100) from first principles. **Physical Review Letters**, v. 99, p. 126101–1 – 126101–4, 2007.

KEITH, J. A.; JACOB, T. Theoretical studies of potential-dependent and competing mechanisms of the electrocatalytic oxygen reduction reaction on Pt(111). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 49, p. 9521 – 9525, 2010.

KIRCHMAYR, H. R.; POLDY, C. A.; GROESSINGER, R.; HAFERL, R.; HILSCHER, G.; STEINER, W.; WIESINGER, G. Magnetic properties of intermetallic compounds of rare earth metals. In: GSCHNEIDNER, J. K. A.; EYRING, L. (Ed.). **Alloys and Intermetallics**. [S.l.]: Elsevier, 1979, (Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, v. 2). p. 55 – 230.

KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious form for model pseudopotentials.

Physical Review Letters, v. 48, p. 1425 – 1428, 1982.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133 – A1138, 1965.

KOKALJ, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics & Modelling**, v. 17, n. 3–4, p. 176 – 179, 1999.

_____. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. **Computational Materials Science**, v. 28, n. 2, p. 155 – 168, 2003.

KOKALJ, A.; CAUSÀ, M. Periodic density functional theory study of Pt(111): surface features of slabs of different thicknesses. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 11, n. 39, p. 7463 – 7480, 1999.

KOKALJ, A.; LESAR, A.; HODOŠČEK, M.; CAUSÀ, M. Periodic dft study of the Pt(111): A p(1x1) atomic oxygen interaction with the surface. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 34, p. 7222 – 7232, 1999.

KOPER, M. T. M.; SHUBINA, T. E.; SANTEN, R. A. van. Periodic density functional study of CO and OH adsorption on Pt–Ru alloy surfaces: Implications for CO tolerant fuel cell catalyts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 3, p. 686 – 692, 2002.

KORDESCH, K. V.; SIMADER, G. R. **Fuel Cells: And Their Applications**. 1^a. ed. Weinheim: VCH, 1996. 375 p.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle–Salvetti correlation–energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, p. 785 – 789, 1988.

LEIVA, E.; IWASITA, T.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Effect of adatoms in the electrocatalysis of HCOOH oxidation. A theoretical model. **Langmuir**, v. 13, n. 23, p. 6287 – 6293, 1997.

LINARDI, M. **Introdução a ciência e tecnologia de células a combustível**. 1^a. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2010. 152 p.

LIU, P.; LOGADÓTTIR, Á.; NØRSKOV, J. K. Modeling the electro-oxidation of CO and H₂/CO on Pt, Ru, PtRu and Pt₃Sn. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 25–26, p. 3731 – 3742, 2003.

LIU, Z.; JACKSON, G.; EICHHORN, B. PtSn intermetallic, core-shell, and alloy nanoparticles as CO-tolerant electrocatalysts for H₂ oxidation. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 18, p. 3173 – 3176, 2010.

LOFFREDA, D.; SIMON, D.; SAUTET, P. Dependence of stretching frequency on surface coverage and adsorbate-adsorbate interactions: a density-functional theory approach of CO on Pd (111). **Surface Science**, v. 425, n. 1, p. 68 – 80, 1999.

MA, Z.; ZAERA, F. Heterogeneous catalysis by metals. In: _____. **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**. 2^a. ed. Weinheim: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. III, p. 1768 – 1784.

MARCUS, R. A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer .1. **Journal of Chemical Physics**, v. 24, n. 5, p. 966 – 978, 1956.

MARKOVIĆ, N. M.; GRGUR, B. N.; ROSS, P. N. Temperature-dependent hydrogen electrochemistry on platinum low-index single-crystal surfaces in acid solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 27, p. 5405 – 5413, 1997.

MARTIN, R. M. **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods**. 1^a. ed. Nova Iorque: Cambridge University Press, 2004. 650 p.

MASSALSKI, T. B. **Binary Alloy Phase Diagrams**. 2^a. ed. Ohio: ASM International, 1990. (The Materials Information Society, v. 3).

MELLO, R. M. Q.; TICIANELLI, E. A. Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and nafion[®] covered platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 6, p. 1031 – 1039, 1997.

MIZIELINSKI, M. S.; BIRD, D. M.; PERSSON, M.; HOLLOWAY, S. Electronic nonadiabatic effects in the adsorption of hydrogen atoms on metals. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 8, p. 084710, 2005.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188 – 5192, 1976.

NAKA, S.; THOMAS, M.; KHAN, T. Potential and prospects of some intermetallic compounds for structural applications. In: LIU, C.; CAHN, R.; SAUTHOFF, G. (Ed.). **Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour**. [S.l.]: Springer Netherlands, 1992, (NATO ASI Series E. Applied Sciences, v. 213). p. 645 – 662.

NEWS, D. M. Self-consistent model of hydrogen chemisorption. **Physical Review**, v. 178, n. 3, p. 1123 – 1135, 1969.

NIAL, O. **X-ray studies on binary alloys of tin with transition metals**. 1945. 106 f. Tese (Doutor em Ciências) — Scientific Faculty of the University of Stockholm, Estocolmo, Suécia, 1945.

NOBEL PRIZE. **The Nobel Prize in Chemistry 1998**. 1998. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998. Acesso em: 22 de Novembro de 2013.

_____. **The Nobel Prize in Chemistry 2007**. 2007. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007. Acesso em: 22 de Novembro de 2013.

NØRSKOV, J. K.; BLIGAARD, T.; LOGADÓTTIR, Á.; KITCHIN, J. R.; CHEN, J. G.; PANDELOV, S.; STIMMING, U. Trends in the exchange current for hydrogen evolution. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 3, p. J23 – J26, 2005.

NØRSKOV, J. K.; ROSSMEISL, J.; BLIGAARD, T.; CHRISTENSEN, C. H. Towards the computational design of solid catalysts. **Nature Chemistry**, v. 1, p. 37 – 46, 2009.

PARSONS, R. The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen. **Transactions of the Faraday Society**, v. 54, p. 1053 – 1063, 1958.

PAYNE, M. C.; TETER, M. P.; ALLAN, D. C.; ARIAS, T. A.; JOANNOPOULOS, J. D. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. **Reviews of Modern Physics**, v. 64, p. 1045 – 1097, 1992.

PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 33, p. 8822 – 8824, 1986.

_____. Errata: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas [Phys. Rev. B 33 (1986) 8822 – 8824]. **Physical Review B**,

v. 34, p. 7406 – 7406, 1986.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865 – 3868, 1996.

_____. Errata: Generalized gradient approximation made simple [Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865 – 3868]. **Physical Review Letters**, v. 78, p. 1396 – 1396, 1997.

PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLHAIS, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Physical Review B**, v. 46, p. 6671 – 6687, 1992.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Physical Review B**, v. 33, p. 8800 – 8802, 1986.

_____. Accurate and simple analytic representation of the electron–gas correlation energy. **Physical Review B**, v. 45, p. 13244 – 13249, 1992.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self–interaction correction to density–functional approximations for many–electron systems. **Physical Review B**, v. 23, p. 5048 – 5079, 1981.

PINTO, L. M. C. **A teoria do funcional da densidade na caracterização de fases intermetálicas ordenadas**. 2009. 102 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) — Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, São Paulo, 2009.

PINTO, L. M. C.; QUAINO, P.; SANTOS, E.; SCHMICKLER, W. On the electrochemical deposition and dissolution of divalent metal ions. **ChemPhysChem**, 2013b. *in press*.

PINTO, L. M. C.; SILVA, E. R.; CARAM, R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; ÂNGELO, A. C. D. Preparation and characterization of ordered intermetallic platinum phases for electrocatalytic applications. **Intermetallics**, v. 16, n. 2, p. 246 – 254, 2008.

PINTO, L. M. C.; SPORH, E.; QUAINO, P.; SANTOS, E.; SCHMICKLER, W. Why silver deposition is so fast: solving the enigma of metal deposition. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, p. 7883 – 7885, 2013a.

PLETCHER, D.; SOLIS, V. A further investigation of the catalysis by lead ad-atoms of formic acid oxidation at a platinum anode. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 131, p. 309 – 323, 1982.

QUAINO, P.; SANTOS, E.; SOLDANO, G.; SCHMICKLER, W. Recent progress in hydrogen electrocatalysis. **Advances in Physical Chemistry**, v. 2011, n. 17, p. 851640–1 – 851640–14, 2011.

QUAINO, P. M.; CHIALVO, M. R. Gennero de; CHIALVO, A. C. Hydrogen diffusion effects on the kinetics of the hydrogen electrode reaction part II. Evaluation of kinetic parameters. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, n. 18, p. 4450 – 4455, 2004.

_____. Hydrogen electrode reaction: A complete kinetic description. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 25, p. 7396 – 7403, 2007.

RODRIGUEZ, P.; GARCIA-ARAEZ, N.; KOVERGA, A.; FRANK, S.; KOPER, M. T. M. CO electrooxidation on gold in alkaline media: A combined electrochemical, spectroscopic, and DFT study. **Langmuir**, v. 26, n. 14, p. 12425 – 12432, 2010.

ROSSMEISL, J.; SKÚLASON, E.; BJÖRKETUN, M. E.; TRIPKOVIC, V.; NØRSKOV, J. K. Modeling the electrified solid–liquid interface. **Chemical Physics Letters**, v. 466, n. 1, p. 68 – 71, 2008.

SABATIER, P. **La catalyse en chimie organique**. 2^a. ed. Paris: C. Béranger, 1920. 388 p. (Encyclopédie de science chimique appliquée aux arts industriels).

SANTOS-ÁLVAREZ, N. de los; ALDEN, L. R.; RUS, E.; WANG, H.; DISALVO, F. J.; ABRUÑA, H. D. CO tolerance of ordered intermetallic phases. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 626, n. 1–2, p. 14 – 22, 2009.

SANTOS, E.; HINDELANG, P.; QUAINO, P.; SCHULZ, E. N.; SOLDANO, G.; SCHMICKLER, W. Hydrogen electrocatalysis on single crystals and on nanostructured electrodes. **ChemPhysChem**, v. 12, n. 12, p. 2274 – 2279, 2011.

SANTOS, E.; HINDELANG, P.; QUAINO, P.; SCHMICKLER, W. A model for the Heyrovsky reaction as the second step in hydrogen evolution. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 6992 – 7000, 2011.

SANTOS, E.; KOPER, M. T. M.; SCHMICKLER, W. A model for bond–breaking electron transfer at metal electrodes. **Chemical Physics Letters**, v. 419, n. 4–6, p. 421

– 425, 2006.

_____. Bond-breaking electron transfer of diatomic reactants at metal electrodes. **Chemical Physics**, v. 344, n. 1–2, p. 195 – 201, 2008.

SANTOS, E.; LUNDIN, A.; PÖTTING, K.; QUAINO, P.; SCHMICKLER, W. Hydrogen evolution and oxidation—a prototype for an electrocatalytic reaction. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 13, n. 7, p. 1101 – 1109, 2009.

_____. Model for the electrocatalysis of hydrogen evolution. **Physical Review B**, v. 79, p. 235436–1 – 235436–10, 2009.

SANTOS, E.; PINTO, L. M. C.; SOLDANO, G.; INNOCENTE, A. F.; ÂNGELO, A. C. D.; SCHMICKLER, W. Hydrogen oxidation on ordered intermetallic phases of platinum and tin – A combined experimental and theoretical study. **Catalysis Today**, v. 202, p. 191 – 196, 2013.

SANTOS, E.; PÖTTING, K.; LUNDIN, A.; QUAINO, P.; SCHMICKLER, W. Hydrogen evolution on single-crystal copper and silver: A theoretical study. **ChemPhysChem**, v. 11, n. 7, p. 1491 – 1495, 2010.

SANTOS, E.; PÖTTING, K.; SCHMICKLER, W. On the catalysis of the hydrogen oxidation. **Faraday Discussions**, v. 140, p. 209 – 218, 2009.

SANTOS, E.; QUAINO, P.; HINDELANG, P.; SCHMICKLER, W. Hydrogen evolution on a pseudomorphic Cu-layer on Ni(111) – A theoretical study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 649, n. 1–2, p. 149 – 152, 2010.

SANTOS, E.; QUAINO, P.; SCHMICKLER, W. Theory of electrocatalysis: Hydrogen evolution and more. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 11224 – 11233, 2012.

SANTOS, E.; SCHMICKLER, W. d-band catalysis in electrochemistry. **ChemPhys-Chem**, v. 7, n. 11, p. 2282 – 2285, 2006.

_____. Catalyzed bond-breaking electron transfer: Effect of the separation of the reactant from the electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 607, n. 1–2, p. 101 – 106, 2007.

_____. Electrocatalysis of hydrogen oxidation—theoretical foundations. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 43, p. 8262 – 8265, 2007.

_____. Fundamental aspects of electrocatalysis. **Chemical Physics**, v. 332, n. 1, p. 39 – 47, 2007.

_____. Electronic interactions decreasing the activation barrier for the hydrogen electro-oxidation reaction. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 21, p. 6149 – 6156, 2008.

SAUTHOFF, G. **Intermetallics**. 1^a. ed. Weinheim: VCH, 1995. 165 p.

SCACHETTI, T. P. **Estudo das reações de oxidação de etileno glicol e glicerol sobre nanopartículas intermetálicas de PtSb/C e PdSb/C**. 2012. 121 f. Tese (Doutora em Ciência e Tecnologia de Materiais) — Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, São Paulo, 2012.

SCHLAPBACH, L.; ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, v. 414, p. 353 – 358, 2001.

SCHMICKLER, W. Charge transitions in metal adsorbates on foreign metal substrates. **Chemical Physics Letters**, v. 115, n. 2, p. 216 – 220, 1985.

_____. A theory of adiabatic electron-transfer reactions. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 204, n. 1–2, p. 31 – 43, 1986.

_____. A unified model for electrochemical electron and ion transfer reactions. **Chemical Physics Letters**, v. 237, n. 1–2, p. 152 – 160, 1995.

SCHMICKLER, W.; SANTOS, E. Electrochemical electron transfer: From Marcus theory to electrocatalysis. In: KOPER, M. T. M. (Ed.). **Fuel Cells Catalysis: A Surface Science Approach**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2008. p. 31 – 56.

_____. **Interfacial Electrochemistry**. 2^a. ed. Nova Iorque: Springer, 2010. 270 p.

SCHMICKLER, W.; TRASATTI, S. Comment on “Trends in the exchange current for hydrogen evolution” [J. Electrochem. Soc. 152 (2005) J23 – J26]. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 12, p. L31 – L32, 2006.

SCHMIDT, T. J.; GRGUR, B. N.; BEHM, R. J.; MARKOVIĆ, N. M.; JR., P. N. R. Bi

adsorption on Pt(111) in perchloric acid solution: A rotating ring–disk electrode and XPS study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, p. 4379 – 4386, 2000.

SCHMIDT, T. J.; STAMENKOVIĆ, V. R.; LUCAS, C. A.; MARKOVIĆ, N. M.; JR., P. N. R. Surface processes and electrocatalysis on the Pt(hkl)/Bi–solution interface. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, p. 3879 – 3890, 2001.

SHUBINA, T. E.; KOPER, M. T. M. Quantum–chemical calculations of CO and OH interacting with bimetallic surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22–23, p. 3621 – 3628, 2002.

SILVA, M. R. da; ÂNGELO, A. C. D. Synthesis and characterization of ordered intermetallic nanostructured PtSn/C and PtSb/C and evaluation as electrodes for alcohol oxidation. **Electrocatalysis**, v. 1, p. 95 – 103, 2010.

SKÚLASON, E.; KARLBERG, G. S.; ROSSMEISL, J.; BLIGAARD, T.; GREELEY, J.; JÓNSSON, H.; NØRSKOV, J. K. Density functional theory calculations for the hydrogen evolution reaction in an electrochemical double layer on the Pt(111) electrode. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p. 3241 – 3250, 2007.

SKÚLASON, E.; TRIPKOVIC, V.; BJÖRKETUN, M. E.; GUDMUNDSDÓTTIR, S.; KARLBERG, G.; ROSSMEISL, J.; BLIGAARD, T.; JÓNSSON, H.; NØRSKOV, J. K. Modeling the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reactions on the basis of density functional theory calculations. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 42, p. 18182 – 18197, 2010.

SMITH, S. P. E.; ABRUÑA, H. D. Effects of the electrolyte identity and the presence of anions on the redox behavior of irreversibly adsorbed bismuth on Pt(111). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 18, p. 3506 – 3511, 1998.

_____. Structural effects on the oxidation of HCOOH by bismuth modified Pt(111) electrodes with (110) monatomic steps. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 467, n. 1–2, p. 43 – 49, 1999.

SMITH, S. P. E.; BEN-DOR, K. F.; ABRUÑA, H. D. Structural effects on the oxidation of HCOOH by bismuth–modified Pt(111) electrodes with (100) monatomic steps. **Langmuir**, v. 15, n. 21, p. 7325 – 7332, 1999.

SOLDANO, G.; SCHULZ, E. N.; SALINAS, D. R.; SANTOS, E.; SCHMICKLER, W. Hydrogen electrocatalysis on overlayers of rhodium over gold and palladium substrates–more active than platinum? **Physical Chemistry Chemical Physics**,

v. 13, p. 16437 – 16443, 2011.

SOMORJAI, G. A.; LI, Y. Impact of surface chemistry. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 108, n. 3, p. 917 – 924, 2011.

STAMENKOVIĆ, V. R.; ARENZ, M.; LUCAS, C. A.; GALLAGHER, M. E.; ROSS, P. N.; MARKOVIĆ, N. M. Surface chemistry on bimetallic alloy surfaces: Adsorption of anions and oxidation of CO on Pt₃Sn(111). **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 9, p. 2736 – 2745, 2003.

SÜMER, A.; AKSOYLU, A. E. CO and O coadsorption on Pt₃Sn studied by DFT: Changes in the adsorptive properties of the surface with alloying and coverage. **Surface Science**, v. 602, n. 9, p. 1636 – 1642, 2008.

SZABÓ, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. 1^a. ed. Nova Iorque: Dover Publications, 1989. 466 p.

TAYLOR, C. D.; WASILESKI, S. A.; FILHOL, J.-S.; NEUROCK, M. First principles reaction modeling of the electrochemical interface: Consideration and calculation of a tunable surface potential from atomic and electronic structure. **Physical Review B**, v. 73, p. 165402–1 – 165402–16, 2006.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 5, p. 542 – 548, 1927.

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 664 – 669, 2005.

TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2^a. ed. São Paulo: EDUSP, 2005. 224 p.

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.

TURNER, P. J. **Grace plotting tool**. 2012. <http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Gace>. Acesso em: 22 de Novembro de 2013.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892 – 7895, 1990.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional**. 1^a. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004. 330 p.

VIELSTICH, W. **Fuel cells: modern processes for the electrochemical production of energy**. 1^a. ed. Londres: John Wiley & Sons, Inc., 1970. 524 p.

VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications**. 1^a. ed. Londres: John Wiley & Sons, Inc., 2003. 3826 p.

VOLPE, D.; CASADO-RIVERA, E.; ALDEN, L.; LIND, C.; HAGERDON, K.; DOWNIE, C.; KORZENIEWSKI, C.; DISALVO, F. J.; ABRUÑA, H. D. Surface treatment effects on the electrocatalytic activity and characterization of intermetallic phases. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, n. 7, p. A971 – A977, 2004.

WANG, L.-L.; JOHNSON, D. D. Electrocatalytic properties of PtBi and PtPb intermetallic line compounds via DFT: CO and H adsorption. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 22, p. 8266 – 8275, 2008.

WATWE, R. M.; CORTRIGHT, R. D.; MAVRIKAKIS, M.; NØRSKOV, J. K.; DUMESIC, J. A. Density functional theory studies of the adsorption of ethylene and oxygen on Pt(111) and Pt₃Sn(111). **Journal of Chemical Physics**, v. 114, n. 10, p. 4663 – 4668, 2001.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, p. 538 – 546, 2000.

WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v. 25, p. 470 – 476, 2002.

WHITE, P. S.; RODGERS, J. R.; PAGE, Y. L. CRYSTMET: a database of the structures and powder patterns of metals and intermetallics. **Acta Crystallographica, Section B**, v. 58, n. 3 parte 1, p. 343 – 348, 2002.

WILLIAMS, T.; KELLEY, C.; many others. **Gnuplot 4.4: an interactive plotting program**. 2010. <http://www.gnuplot.info>. Acesso em: 22 de Novembro de 2013.

WITTSTOCK, G.; STRÜBING, A.; SZARGAN, R.; WERNER, G. Glucose oxidation at bismuth-modified platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, n. 1, p. 61 – 73, 1998.

XU, Z.-F.; WANG, Y. Effects of alloyed metal on the catalysis activity of Pt for ethanol partial oxidation: Adsorption and dehydrogenation on Pt₃M (M = Pt, Ru, Sn, Re, Rh, and Pd). **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 42, p. 20565 – 20571, 2011.

ZHANG, L.; XIA, D. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic PtSb for methanol electro-oxidation. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 6, p. 2191 – 2195, 2006.

ZHU, M.; SUN, G.; XIN, Q. Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 5, p. 1511 – 1518, 2009.

APÊNDICES

Apêndice A

Fundamentos teóricos

Para deixar este texto autossuficiente e evitar que o leitor tenha a necessidade de buscar diversas informações em outras obras da literatura, uma parte do texto escrito por Pinto (2009), referente ao formalismo envolvido na teoria do funcional da densidade, encontra-se adaptada neste apêndice.

A teoria do funcional da densidade foi empregada nos cálculos de estrutura eletrônica tanto na parte do estudo das superfícies dos materiais quanto na investigação da adsorção de hidrogênio e do monóxido de carbono sobre essas superfícies. Além disso, essa teoria fornece os elementos necessários para a avaliação de reações que envolvem a transferência eletrônica. A metodologia computacional aplicada neste trabalho é apresentada no Capítulo 3.

A.1 Estudo teórico em materiais

O problema central no estudo teórico da estrutura eletrônica de qualquer tipo de espécie – átomos, moléculas, sólidos – consiste em resolver a célebre equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema em seu estado fundamental:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{A.1}$$

Esta equação possui uma solução apenas para poucos problemas que são reco-

nhucedamente simples, como é o caso do átomo de hidrogênio. No entanto, para o estudo de materiais sólidos, constituídos por um grande número de partículas, ou até mesmo de átomos mais pesados, o tratamento matemático para resolver esta equação, a princípio, pode parecer impossível. Esses sólidos são constituídos por muitas partículas (núcleos e uma grande quantidade de elétrons) que estão em constante interação entre si. E a descrição da estrutura eletrônica desses sistemas cristalinos é bastante importante, uma vez que confere uma série de propriedades a estes materiais.

O hamiltoniano \hat{H} para o sólido pode ser descrito da seguinte maneira:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \quad (\text{A.2})$$

onde: \hat{T}_n é a energia cinética dos núcleos; \hat{T}_e é a energia cinética dos elétrons; \hat{V}_{ee} é a energia potencial de repulsão elétron–elétron; \hat{V}_{ne} é a energia potencial de atração núcleo–elétron; \hat{V}_{nn} é a energia potencial de repulsão núcleo–núcleo.

A resolução da equação (A.1) para um sólido, através do hamiltoniano (A.2), é tão complexa que é impraticável. De fato, aproximações devem ser utilizadas para permitir uma explicação dos diversos aspectos que atuam sobre o sistema sem que haja a necessidade de empregar equações tão complicadas (DIRAC, 1929).

Desta forma, algumas suposições devem ser feitas para tornar o problema acessível, viabilizando a resolução do hamiltoniano (A.2). A primeira grande consideração utilizada neste sentido é a aproximação de Born–Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Na aproximação de Born–Oppenheimer o que se faz é uma separação da dinâmica do núcleo da dinâmica dos elétrons. Considera-se que a massa do núcleo é muito maior que a massa dos elétrons e, assim, que os núcleos encontram-se estáticos e que os elétrons se movem a uma velocidade apreciável no campo destes núcleos fixos. Desta forma, o hamiltoniano (A.2) passa a ter a seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (\text{A.3})$$

que é conhecido como hamiltonio eletrônico, onde, na equação (A.2), o termo \hat{T}_n tende a

zero e \hat{V}_{nm} passa a ser uma constante.

Embora a equação (A.3) possua uma forma mais simplificada a sua resolução ainda exige muito esforço. Para que esses sistemas sólidos possam ser tratados computacionalmente outras aproximações devem ser levadas em consideração. Um dos métodos bastante utilizado foi apresentado por Hartree e Fock, HF, e busca uma solução para o problema transformando a função de onda de muitas partículas em várias funções de onda de partículas únicas. Para isso, cálculos de campo autoconsistente são empregados, minimizando a energia total do sistema ao determinar o que se acredita ser uma função de onda ideal. O método HF é detalhado por Szabó e Ostlund (1989). No método HF leva-se em consideração o princípio de exclusão de Pauli, além de assumir a função de onda como sendo um determinante de Slater (SZABÓ; OSTLUND, 1989). A interação de troca entre os elétrons é levada em conta neste método, uma vez que o potencial efetivo vai depender também dos spins-orbital. O método HF, no entanto, despreza a correlação eletrônica. Correções no método HF conduzem a altos custos computacionais e para superar este obstáculo outros métodos e aproximações têm sido desenvolvidos com o passar do tempo. A teoria do funcional da densidade, DFT, aparece como um dos métodos mais utilizados na atualidade para o estudo de sistemas sólidos, implementado em uma infinidade de programas computacionais, tanto comerciais quanto com licenças livres (GPL).

A.2 A teoria do funcional da densidade

Na década de 60 Walter Kohn propôs um outro método para o estudo teórico de materiais: a teoria do funcional da densidade, DFT. Em 1998 Walter Kohn foi laureado com o Prêmio Nobel de Química juntamente com John Anthony Pople por suas contribuições no desenvolvimento de métodos computacionais aplicados em química quântica (NOBEL PRIZE, 1998). Na teoria DFT, os termos das equações (A.1) e (A.3) passam a ser definidos como uma função da densidade eletrônica das partículas, ρ , e assumem o seguinte formato:

$$E(\rho) = \hat{T}_e(\rho) + \hat{U}_{ee}(\rho) + \hat{V}_{ne}(\rho) \quad (\text{A.4})$$

onde \hat{U}_{ee} é a energia de interação elétron–elétron.

A idéia inicial da descrição da energia total do sistema como uma função da densidade eletrônica já havia sido elaborada muito tempo antes, independentemente, por Thomas (1927) e por Fermi (1927). Contudo, a aproximação feita por Thomas–Fermi falha na descrição das camadas atômicas e como no método HF também não inclui a interação de correlação eletrônica.

Apenas em 1964, Hohenberg e Kohn (1964) publicaram dois teoremas que demonstram formalmente que a energia total do sistema é uma função da densidade eletrônica no seu estado fundamental.

A.3 Os teoremas de Hohenberg–Kohn

O alicerce para toda a teoria DFT foi estabelecido por Hohenberg e Kohn (1964) quando propuseram os seguintes teoremas:

Teorema 1: *O potencial externo, v , que é sentido pelos elétrons é uma função exclusiva da densidade eletrônica, ρ .*

Teorema 2: *A energia no estado fundamental, $E(\rho^\circ)$, será mínima para a densidade eletrônica, ρ , exata.*

Ambos os teoremas propostos podem ser facilmente deduzidos, assim como descrito por Hohenberg e Kohn (1964) no trabalho original. De forma resumida, para provar o teorema 1 assume-se uma função de onda, Ψ , para o estado fundamental de um dado sistema, que é composto por um hamiltoniano, \hat{H} , e um potencial externo, v . Imaginando uma outra situação distinta com outro potencial externo, v' , que possui um hamiltoniano, \hat{H}' , e uma função de onda, Ψ' . De modo hipotético, esses dois potenciais diferentes possuem a mesma densidade eletrônica, ρ . Se a equação (A.4) for resolvida para ambos os potenciais externos, a seguinte expressão é obtida:

$$E + E' < E' + E \quad (\text{A.5})$$

Este resultado apresenta uma contradição e leva à conclusão de que para se considerar a mesma densidade eletrônica para estados diferentes as funções de onda devem ser equivalentes, $\Psi = \Psi'$. E assim, o potencial externo é único para uma dada densidade eletrônica.

No caso do teorema 2, na equação (A.4) o termo $\hat{T}_e(\rho) + \hat{U}_{ee}(\rho)$ é chamado de funcional universal, ou também conhecido como funcional de Hohenberg–Kohn, F_{HK} , que é válido para qualquer sistema de muitas partículas, então:

$$F_{HK} = \hat{T}_e(\rho) + \hat{U}_{ee}(\rho) \quad (\text{A.6})$$

$$\hat{V}_{ne}(\rho) = \int \rho(r)v(r)d^3r \quad (\text{A.7})$$

Com isso a equação (A.4) assume a seguinte forma:

$$E(\rho) = F_{HK} + \int \rho(r)v(r)d^3r \quad (\text{A.8})$$

Como todo ρ determina uma função de onda, Ψ , e todos esses ρ são determinados por um potencial externo único, v , a seguinte equação pode ser escrita:

$$E(\Psi^\circ) < E(\Psi) \quad (\text{A.9})$$

Aplicando a equação (A.8) na equação (A.9) e resolvendo-a obtém-se:

$$E(\rho^\circ) < E(\rho) \quad (\text{A.10})$$

Que é restrita ao vínculo

$$N(\rho) \equiv \int \rho(r) d^3r = N \quad (\text{A.11})$$

A restrição é condicionada à aplicação sobre as N variáveis do sistema como sendo uma constante. E isto mostra que a energia no estado fundamental, $E(\rho^\circ)$, sempre será menor com relação à energia de um sistema que não esteja no estado fundamental, ou seja, em um estado excitado qualquer.

Os teoremas de Hohenberg e Kohn (1964) provam que a energia total de um sistema pode ser obtida como uma função da densidade eletrônica, ρ . Entretanto, apenas estes dois teoremas não eram suficientes para explicar de forma exata como essa dependência ocorre e como a energia é calculada. E para esta solução, no ano seguinte Kohn e Sham (1965) estabeleceram um novo método.

A.4 As equações de Kohn–Sham

Uma estratégia para a realização dos cálculos de estrutura eletrônica de sistemas constituídos de muitas partículas pela resolução de $E(\rho)$ no estado em que os elétrons não sofrem interação entre si foi proposta por Kohn e Sham (1965), o método KS. Além da interação de troca entre os elétrons, as equações do método KS levam em consideração a correlação eletrônica, que até então não era considerada pelos outros métodos disponíveis na época. Assim, a equação (A.8) passa a ter seguinte forma:

$$E(\rho) = \int \rho(r)v(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G(\rho) \quad (\text{A.12})$$

A expressão $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G(\rho)$ refere-se à interação Coulombiana clássica entre os elétrons. O termo $G(\rho)$ também é um funcional universal e pode ser escrito como se segue:

$$G(\rho) \equiv T_o(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (\text{A.13})$$

em que o termo $T_o(\rho)$ refere-se à energia cinética de um sistema de elétrons que não sofrem interação e $E_{xc}(\rho)$ é o termo definido como o funcional de troca e correlação eletrônica para um sistema de elétrons que interagem, ambos os termos em função da densidade eletrônica, ρ .

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) d^3r \quad (\text{A.14})$$

ε_{xc} é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneos. A forma exata do funcional $E_{xc}(\rho)$ não é conhecida. Reescrevendo a equação (A.12) obtém-se:

$$E(\rho) = \int \rho(r) v(r) d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + T_o(\rho) + \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) d^3r \quad (\text{A.15})$$

Ao estabelecer a condição de extremo $\delta(E(\rho) - \mu[\rho(r)d^3r - N]) = 0$ para a minimização de $E(\rho)$, que inclui a restrição imposta na equação (A.11) e os multiplicadores de Lagrange, μ , a equação (A.15) chega à seguinte forma:

$$\int \delta\rho(r) \left[\frac{\delta T_o}{\delta\rho} + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}(\rho) - \mu \right] d^3r = 0 \quad (\text{A.16})$$

onde $v_{xc}(\rho)$ é o potencial de troca e correlação, expresso por

$$v_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \quad (\text{A.17})$$

A partir de $T_o(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3r$, satisfazendo a restrição (A.11) e dada a densidade de carga auxiliar, $\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2$, a solução para a equação (A.16) pode ser obtida a partir da resolução da equação de Schrödinger para uma partícula, onde tem-se:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}(\rho) \right] \right\} \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{A.18})$$

ou

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}(\rho) \right\} \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{A.19})$$

sendo $v^{KS}(\rho)$ o termo do potencial efetivo de KS. E a equação (A.19) pode ser reescrita como:

$$\hat{h}^{KS} \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{A.20})$$

A equação (A.20) é conhecida como equação de KS e \hat{h}^{KS} passa a ser chamado de hamiltoniano de KS. A resolução para a equação de KS é obtida de maneira parecida com a resolução para o método de HF, a partir de cálculos de campo autoconsistente, porém, com o uso da correlação eletrônica, que foi introduzida no método mais recente.

Como foi referido anteriormente, a forma exata do funcional de troca e correlação eletrônica, $E_{xc}(\rho)$, não é conhecida. E por este motivo, para se obter $v^{KS}(\rho)$ é necessário utilizar algumas aproximações na tentativa de se alcançar um funcional adequado, que são discutidas a seguir.

A.5 Funcionais de troca e correlação eletrônica

Os cálculos de estrutura eletrônica, como sugerido no método KS, envolvem a resolução de uma série de equações consideravelmente simples comparadas às equações que se tinham conhecimento até então. As equações desse método permitem substituir uma função de onda de um sistema composto de muitas partículas correlacionadas por funções de onda de partículas que não interagem entre si. Contudo, o método KS possui uma complexidade para estabelecer com exatidão a forma do funcional de troca e correlação

eletrônica. Desta maneira, para a realização dos cálculos de estrutura eletrônica, algumas aproximações são propostas na tentativa de se obter o funcional, $E_{xc}(\rho)$, que melhor atenda às necessidades do sistema a ser estudado.

Dentre as aproximações mais utilizadas para os funcionais de troca e correlação estão a aproximação de densidade local (LDA) e a aproximação generalizada de gradiente (GGA), também conhecida como de gradiente corrigido.

Na aproximação LDA (CEPERLEY; ALDER, 1980; PERDEW; ZUNGER, 1981) supõe-se que a energia de um sistema eletrônico seja a energia de troca e correlação por elétron em um gás homogêneo de elétrons, ε_{xc}^h , no ponto r , com a densidade, $\rho(r)$, iguais para ambos e variando ligeiramente nas proximidades deste ponto. Assim,

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^h(\rho(r)) d^3r \quad (\text{A.21})$$

De modo análogo a (A.17) tem-se a seguinte equação para o potencial de troca e correlação eletrônica:

$$v_{xc}(\rho) = \frac{d\rho(r) \varepsilon_{xc}^h(\rho(r))}{d\rho(r)} \quad (\text{A.22})$$

E desta forma, na aproximação LDA o termo de $E_{xc}(\rho)$ passa a ser escrito como se segue:

$$E_{xc}(\rho) \cong E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) [\varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r))] d^3r \quad (\text{A.23})$$

A equação (A.23) separa o termo de troca, ε_x , do termo de correlação, ε_c . O termo ε_x pode ser facilmente obtido por um operador de troca de HF, como descrito por Vianna, Fazzio e Canuto (2004). Já o termo ε_c não pode ser estabelecido exatamente, mesmo que em sistemas totalmente homogêneos. Assim, para sistemas reais, que possuem uma densidade eletrônica intensa e não homogênea, não é possível utilizar a aproximação LDA para calcular com exatidão a energia de troca e correlação eletrônica e, conseqüentemente, essa aproximação falha na reprodução das propriedades de materiais.

Por outro lado, o uso da aproximação GGA permite obter uma boa descrição de sistemas reais (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), em que $E_{xc}(\rho)$ pode ser expresso em função do gradiente da densidade eletrônica total, diferente do caso apresentado na aproximação LDA, que leva em conta apenas a densidade no ponto r . O termo de troca e correlação na aproximação GGA é escrito como:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{A.24})$$

A aproximação GGA leva em conta, além da densidade local no ponto r , o gradiente de densidade eletrônica, $\nabla\rho$, onde é calculada a energia de troca e correlação $E_{xc}^{GGA}(\rho)$.

Muitos funcionais $E_{xc}^{GGA}(\rho)$ têm sido propostos e dentre os mais utilizados pode-se citar: Perdew–Burke–Ernzerhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996, 1997), revised–PBE (HAMMER; HANSEN; NØRSKOV, 1999), Lee–Yang–Parr–Becke (LEE; YANG; PARR, 1988; BECKE, 1993), Perdew e Wang (PERDEW; WANG, 1986), Perdew (PERDEW, 1986a, 1986b) e Becke (BECKE, 1988). Além destes funcionais, existem outros funcionais chamados de híbridos, que trazem uma mistura do termo de troca utilizado no método HF no termo de troca utilizado na teoria DFT (CAPELLE, 2006).

Após a escolha de um funcional de troca e correlação é necessário que seja determinado, então, o formalismo para descrição das camadas eletrônicas dos átomos, que é feita através das funções de ondas e que cada programa computacional fornece as suas próprias opções. Uma forma bastante conveniente, a qual foi aplicada na realização deste trabalho, é o uso de pseudo–potenciais para representar as funções de base do sistema. Este é um método prático que possibilita o aprimoramento dos cálculos DFT, melhorando no desempenho e diminuindo o custo computacional no processamento destes. Para cada sistema um outro tipo de formalismo pode ser explorado e deve ser selecionado de acordo com os objetivos específicos.

É importante observar que, com o propósito de gerar os pseudo–potenciais, um funcional de troca e correlação é empregado para tal finalidade. Desta forma, o funcional

a ser utilizado nos cálculos DFT deve ser obrigatoriamente o mesmo usado para gerar os pseudo-potenciais. O mesmo cuidado deve ser tomado quando mais de um elemento químico é usado, os funcionais devem ser os mesmos para cada um desses elementos.

A.6 Os pseudo-potenciais

Uma questão que envolve cálculos baseados na teoria DFT aplicados sobre materiais cristalinos diz respeito ao formalismo a ser aplicado na descrição da estrutura eletrônica. Essa descrição deve ser feita usando-se funções de ondas para os elétrons que sejam ortogonais às funções de onda do núcleo. Este quesito pode ser resolvido pela expansão da função de onda em um número muito grande de ondas planas (PW), o que levará a uma boa descrição do material. Contudo, isto também acarreta em um aumento considerável do custo computacional para os cálculos a serem realizados. A solução, então, para contornar esse problema é aplicar um método que permita reduzir o número de PW a ser utilizado durante o cálculo, sem que haja uma perda na precisão/exatidão dos resultados (PAYNE et al., 1992).

Um método muito utilizado para reduzir o número de PW é a aplicação de pseudo-potenciais como funções de base para os cálculos de estrutura eletrônica. Isto faz com que um grande número de funções de onda utilizadas para descrever o núcleo e os elétrons mais internos, parte às vezes chamada de caroço, seja eliminado. Este método baseia-se no fato de que as propriedades físicas e químicas dos materiais são estabelecidas quase que exclusivamente pelos elétrons da camada de valência (PAYNE et al., 1992). Assim, a descrição das interações caroço-elétrons é feita através de pseudo-potenciais que propõem uma sobreposição entre as ondas planas para as camadas externas e os estados eletrônicos do caroço, que reduz o número de PW a ser empregado e diminui consideravelmente o custo computacional. Uma energia cinética de corte é convenientemente utilizada para limitar a expansão de uma função de onda.

Existem diversos métodos para se obter os pseudo-potenciais (MARTIN, 2004) e dentre os mais utilizados estão o método de Kleinman-Bylander (KLEINMAN; BYLANDER,

1982) e o método de Vanderbilt (VANDERBILT, 1990), este último também conhecido por pseudo-potenciais ultra-suaves. Neste trabalho foram empregados os pseudo-potenciais de Vanderbilt.