

A química computacional aplicada na otimização de catalisadores para a produção de hidrogênio verde

DOI: 10.5281/zenodo.14776171

Linara Tarusa Damascena Correa^{a*}

The referenced article investigates single-atom catalysts (SACs) composed of transition metal atoms (Fe, Co, Ni, Cu, and Pd) anchored on nitrogen-doped graphene for water electrolysis aimed at green hydrogen production. Using Density Functional Theory (DFT), the researchers analyzed the stability, electronic properties, and catalytic performance of these materials in the hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER). The results indicate that the coordination between nitrogen and transition metals is crucial; catalysts with low coordination (3N-Co) exhibited optimal activity in HER, while high coordination (4N-Co) favored OER. Finally, the study highlights Co and N co-doped graphene as a promising bifunctional catalyst, offering performance comparable to precious metals and providing a theoretical foundation for the development of cost-effective and efficient catalysts.

O artigo em referência investiga catalisadores de átomos únicos (SACs) compostos por átomos de metais de transição (Fe, Co, Ni, Cu e Pd) ancorados em grafeno dopado com nitrogênio para a eletrolise de água visando a produção de hidrogênio verde. Desse modo, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), os pesquisadores analisaram a estabilidade, propriedades eletrônicas e desempenho catalítico desses nas reações de evolução de hidrogênio (HER) e oxigênio (OER). Os resultados mostram que a coordenação entre nitrogênio e metais de transição é crucial, portanto catalisadores com baixa coordenação (3N-Co) exibiram atividade ideal na HER, já a alta coordenação (4N-Co) favoreceu a OER. Por fim, o estudo destaca o grafeno co-dopado com Co e N como catalisador bifuncional promissor, oferecendo desempenho comparável a metais preciosos e uma base teórica para catalisadores econômicos e eficientes.

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: linara.tarusa@gmail.com

Palavras-chave: DFT; hidrogênio verde; SACs; HER; OER.

Recebido em 27 de dezembro de 2024,

Aprovado em 15 de janeiro de 2025,

Publicado em 31 de janeiro de 2025.

Introdução

A transição energética consiste na substituição gradativa das fontes fósseis por alternativas limpas e sustentáveis, proporcionando assim uma transformação nos sistemas de geração e consumo de energia. Assim, o objetivo da mudança é a preservação ambiental, principalmente no que tange o combate as mudanças climáticas e redução das emissões de gases de efeito estufa.

No cenário global, pode-se citar a 26º Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (COP26) ocorrida em Glasgow, no Reino Unido, evento no qual os signatários concordaram em acelerar a descarbonização das cidades e das indústrias, visando manter as temperaturas globais bem abaixo dos 2°C para limitar o aquecimento global. As reduções de emissão seriam em todos os contextos, ou seja, na indústria transformadora, na aviação, no transporte marítimo, no transporte rodoviário pesado e nas indústrias químicas.^{1,3}

A transição energética também está diretamente ligada aos objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU), especialmente

os de número 7 (Energia Limpa e Acessível)⁴ e 13 (Ação Contra a Mudança Global do Clima).⁵ Assim, o primeiro objetivo incentiva o aumento da participação de fontes renováveis na matriz energética global, promovendo o acesso universal à energia moderna e sustentável, enquanto o segundo objetivo enfatiza a necessidade de ações urgentes para combater as mudanças climáticas e seus impactos.

Nesse contexto, o hidrogênio verde emerge como um elemento central na estratégia de descarbonização,² sendo produzido principalmente por meio da eletrólise da água, utilizando eletricidade proveniente de fontes renováveis, como energia solar, eólica e hidrelétrica. É importante ressaltar que a nomenclatura “hidrogênio verde” era atrelada inicialmente a produção totalmente ecológica, pois diferente do hidrogênio tradicional obtido de combustíveis fósseis, o que resulta em altas emissões de CO₂. Assim, o hidrogênio verde é totalmente limpo, liberando apenas oxigênio como subproduto, o que faz dele uma alternativa promissora para substituir combustíveis poluentes em setores intensivos em carbono.³

Agora, a nomenclatura é atrelada à rota de produção. Assim, o hidrogênio verde é aquele produzido totalmente a

partir de fontes renováveis com emissão zero de carbono, o hidrogênio azul é aquele com captura e sequestro de CO₂, aqueles sem captura de gás carbônico recebem a cor cinza, e por fim aqueles produzidos a partir da gaseificação de lenhite recebem a cor marrom, enquanto os de gaseificação de carvão negro recebem a cor preta.⁶

Além do caráter ambiental, outro aspecto atrativo da utilização de hidrogênio como combustível é o seu conteúdo energético, que é 2 vezes maior que o da gasolina. Assim, utilizando a entalpia de formação padrão da água líquida de -285,82 kJ/mol, é possível determinar o conteúdo energético exato de 1 kg de H₂, que é igual a 141,8 MJ/kg ou 39,38 kWh/kg.⁶

São muitos os benefícios do hidrogênio como fonte energética, contudo essa transição exige a resolução de uma série de problemas relacionados aos elevados custos de produção e controle de resíduos.⁶ Além disso, há uma demanda por investimentos robustos em infraestrutura, como plantas de produção, redes de transporte e sistemas de armazenamento. Nesse sentido, entra a química computacional que pode desempenhar um papel crucial na otimização da produção de hidrogênio verde, oferecendo ferramentas para modelar e simular reações químicas em nível molecular. Assim, com os cálculos teóricos é possível estudar e prever os mecanismos de reação envolvidos na eletrólise da água, aprimorando a eficiência dos catalisadores utilizados nesse processo, visto que grande maioria das rotas de produção utilizam catalisadores.⁶

Além disso, a Química Computacional pode ajudar a desenvolver materiais mais eficientes e estáveis para células de combustível e sistemas de armazenamento de hidrogênio, reduzindo custos e aumentando a viabilidade econômica da produção de hidrogênio verde em larga escala. Dessa forma, ela contribui diretamente para acelerar a transição energética, tornando a produção de hidrogênio mais eficiente e sustentável.

Dessa forma, o artigo referência "*Transition-metal single atoms in nitrogen-doped graphenes as efficient active centers for water splitting: a theoretical study*"⁷ tem como motivação a produção de hidrogênio a partir da eletroquímica da água, explorando à dependência de catalisadores a base de metais, como platina e rutênio que são usados para acelerar as reações e reduzir o consumo energético. Contudo, são caros e escassos portando a química computacional entra como uma alternativa para o estudo e testagem sem o gasto de materiais e com um menor tempo, utilizando a Teoria Funcional da Densidade (DFT).

A divisão eletrocatalítica utiliza a eletricidade para provocar uma reação química. Assim, a água é decomposta em dois eletrodos, sendo que no ânodo ocorre a oxidação, liberando majoritariamente O₂, enquanto no cátodo ocorre a formação de H⁺ que são reduzidos para a formação do H₂.^{7,8} Assim, esse processo é um dos mais importantes para a geração de hidrogênio visto que ele não é encontrado em estado livre na natureza, pois está associado a outros elementos com os quais se combina, o que dificulta sua extração e aplicações tecnológicas.⁸

É importante ressaltar que os catalisadores do artigo são compostos por átomos únicos de metais de transição (SACs), ancorados em grafenos e dopados com nitrogênio. O método explorado tem se mostrando uma alternativa econômica e eficiente para reação de evolução do hidrogênio, do inglês conhecida como HER (*hydrogen evolution reaction*) quanto para a reação de evolução do oxigênio, OER (*oxygen evolution reaction*).

Metodologia

O artigo em referência fez o uso teoria DFT a fim de analisar diferentes configurações de átomos de metais de transição (Fe, Co, Ni, Cu e Pd) ancorados em grafenos dopados com nitrogênio com diferentes níveis de coordenação, desde 1N a 4N, ou seja, a quantidade de átomos de nitrogênio ligados ao metal. Assim, o funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) foi utilizado para modelar a interação de troca-correlação entre elétrons. Para descrever as interações dispersivas, empregou-se o esquema semi-empírico DFT-D2, ajustado para dispersão, conforme a abordagem proposta por Grimme.

É importante ressaltar que foi considerada a polarização de spin em todos os cálculos, bem como uma distância de espaço de vácuo de 20Å. Por fim, as propriedades eletrônicas, estabilidade geométrica e atividades catalíticas foram avaliadas para essas configurações. O modelo incluiu efeitos de solventes usando o método de solvente implícito (VASPsol) para simular condições eletroquímicas reais.

Com relação ao QuiArtigo escrito, as contribuições por parte da autora foram feitas com base em pesquisas em plataformas científicas a fim de trazer mais explicações teóricas a metodologia e aos resultados apresentados pelo artigo em referência.

Resultados e discussão

Muitas pesquisas têm sido realizadas para desenvolver catalisadores alternativos à platina e ao rutênio, em geral utilizando metais não preciosos, como por exemplo, óxidos de metais não preciosos, carbonetos, boretos, nitretos, sulfetos e fosfetos.⁷

Nesse sentido, os SACs explorados no artigo em referência foram escolhidos visando a dispersão atômica de metais individuais nas superfícies dos suportes permite maximizar a eficiência dos metais, resultando em uma boa atividade catalítica. Além disso, às configurações atômicas dessas estruturas são bem definidas, o que auxilia na identificação dos sítios ativos, permitindo a compreensão mais fácil e rápida dos mecanismos intrínsecos de reação.^{7,9}

Outra vantagem é que os SACs juntam qualidades de catalisador homogêneo quanto do heterogêneo. Em geral, o primeiro grupo possui atividade e/ou seletividade superiores em comparação com catalisadores heterogêneos, o grande empecilho no seu uso é a separação ao final da produção da matéria prima, o que limita a aplicação em aplicações industriais. Em contrapartida, os catalisadores heterogêneos tradicionais são geralmente estáveis e podem ser facilmente separados de uma mistura de reação, contudo possuem eficiência reduzida.⁹ Portanto, o SACs é comparável ao de análogos homogêneos, mas com vantagens de alta estabilidade e reutilização que vêm de catalisadores heterogêneos.

Assim, os resultados do artigo em referência apresentaram uma maior estabilidade estrutural com o aumento do número de nitrogênios, ou seja, os cálculos teóricos mostraram forte interação entre os átomos metálicos e o grafeno dopado. Esse resultado é essencial para evitar a agregação dos átomos metálicos, um desafio comum em catalisadores de átomos únicos.

Além disso, a dispersão atômica dos metais resulta em uma alta área de superfície, otimizando o número de sítios catalíticos disponíveis para as reações químicas, como as de evolução de hidrogênio (HER) e oxigênio (OER). Portanto, o aumento do número de nitrogênio foi de fato muito importante.^{9,10}

Outro ponto que é importante é a escolha do grafeno como suporte. Sabe-se que esse material é amplamente reconhecido como um material promissor em aplicações eletroquímicas devido às suas propriedades físicas e químicas. Com relação às propriedades físicas, pode-se citar a sua estrutura é composta de átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal o que resulta uma alta área de superfície

específica, que é ideal para a dispersão de partículas catalíticas. Assim, a forma de disposição dos átomos também reflete no aumento significativo significativamente o número de sítios ativos disponíveis, favorecendo reações químicas.^{11,12}

Com relação as propriedades químicas, um exemplo a ser citado é a elevada condutividade elétrica do grafeno, resultante da conjugação de seus elétrons π , permitindo assim uma transferência de elétrons eficiente, fator crítico em processos eletroquímicos. Por fim, ele é amplamente utilizado como suporte para catalisadores devido à sua versatilidade, visto que ele pode ser facilmente combinado com metais e óxidos metálicos, aprimorando ainda mais suas propriedades catalíticas. O artigo em referência apresentou essa característica ao dopar esse material com nitrogênio, o que pode alterar as características eletrônicas, melhorando a interação com moléculas alvo e aumentando sua eficiência em diversas reações.^{11,12}

Com relação a eficiência da produção de hidrogênio, foi observado nos resultados que HER depende de uma adsorção equilibrada do hidrogênio. Assim, o catalisador 3N–Co se destacou com uma energia de ligação $\Delta G_H = -0,01$ eV, um valor próximo do ideal (0 eV). Em contrapartida observou-se que os catalisadores produzidos com números de coordenação mais altos, ou seja, 4N mostraram interações mais fracas com o hidrogênio.

Nesse ponto, o artigo em referência traz um termo muito importante que é o de “adição equilibrada” que remete diretamente a eficiência do processo. Assim, se interação do catalisador com o hidrogênio for muito forte, o hidrogênio ficará preso ao catalisador, prejudicando a continuidade da reação. Por outro lado, se a interação for muito fraca, o hidrogênio não será adsorvido adequadamente, o que também compromete a eficiência da reação. Então, no caso de 3N–Co ser o melhor catalisador do estudo quer dizer o hidrogênio apresentou ligação equilibrada com o catalisador, ou seja, a, nem tão forte nem muito fraca.¹³

No caso da produção do oxigênio, o catalisador 4N–Co apresentou o menor sobrepotencial (0,38 V), comparável ao desempenho de catalisadores baseados em metais preciosos, como o rutênio. É importante ressaltar que o sobrepotencial é a diferença entre o potencial real necessário para uma reação ocorrer e o potencial teórico da reação, portanto o sobrepotencial está diretamente relacionado à eficiência do catalisador, ou seja, quanto menor o sobrepotencial, mais eficiente é o catalisador.¹⁴

Com a relação ao nível teórico de tratamento utilizado, pode-se comentar também que a correção DFT-D2 foi importante visto que as interações de van der Waals são fracas e não são bem descritas pela DFT padrão. Assim, esse método proposto por Grimme adiciona uma correção empírica para modelar essas interações, que são importantes, especialmente quando se lida com materiais com superfícies grandes, como o grafeno.¹⁵

Deve-se ressaltar também que os autores levaram em conta a polarização do spin visto que isso é muito relevante para sistemas magnéticos ou onde há interação spin-órbita.¹⁶ Por fim, a consideração de espaço de vácuo de 20 Å também é um destaque visto que quando o sistema é modelado em uma célula unitária que se repete periodicamente é importante garantir que os cálculos não sejam contaminados por interações com cópias do sistema em direções periódicas.^{17,18}

Por fim, falando da DFT tem-se que a teoria foi fruto de muitas contribuições científicas. No início do século XX, a mecânica clássica mostrou limitações em explicar certos fenômenos, levando ao desenvolvimento da mecânica quântica. Uma das principais contribuições surgiu de Louis de Broglie, que em sua tese de doutorado propôs a teoria das ondas de matéria, afirmando que partículas materiais podem ter propriedades ondulatórias, assim como Einstein havia proposto a natureza corpuscular da luz. Essa teoria foi importante de Broglie recebeu o Nobel de Física em 1929 pela descoberta, e sua teoria inspirou Erwin Schrödinger a formular a função de onda, descrita pela equação que leva seu nome.

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1)$$

em que, \hat{H} é o operador Hamiltoniano molecular, dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,A} \frac{Z_i e^2}{|r_i - R_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq I} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_A - R_B|}, \quad (2)$$

A função de onda $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ depende das coordenadas eletrônicas \vec{r} e nucleares \vec{R} e E é o autovalor (energia) do auto-estado $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$. Desta forma, a equação acima descreve o estado quântico de um conjunto de partículas em um sistema isolado.³⁷ No operador Hamiltoniano, Eq. (2), o termo $-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2$ consiste no operador energia cinética dos elétrons, $-\sum_{i,I} \frac{Z_i e^2}{|r_i - R_I|}$ consiste na atração Coulombiana entre elétrons e

núcleos, o termo $+\frac{1}{2} \sum_{i \neq I} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$ consiste na interação de Coulomb entre elétrons, $-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$ é o operador energia cinética dos núcleos. Por fim, $+\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_A - R_B|}$ representa a interação Coulombiana entre núcleos.¹⁹

Assim, a DFT depende da equação de Schrödinger, contudo em sua forma original ela é muito custosa de ser resolvida, assim a utiliza a Teoria Funcional da Densidade também faz o uso da aproximação de Born-Oppenheimer, que considera os núcleos fixos na investigação quântica, desacoplando os movimentos eletrônicos e nucleares. Isso simplifica a equação de Schrödinger ao desconsiderar a energia cinética dos núcleos e a interação Coulombiana internuclear, já que os núcleos, sendo muito mais massivos que os elétrons, movem-se significativamente mais devagar. Assim, os elétrons interagem com um potencial externo gerado por núcleos estáticos.

Mesmo com a aproximação de Born-Oppenheimer, a equação de Schrödinger permanece complexa, portanto o trunfo da DFT é utilizar a densidade eletrônica para determinar a energia do sistema. Nesse modelo, os elétrons são tratados como cargas pontuais em interação, e a densidade eletrônica total é expressa em termos das funções de onda individuais de todos os elétrons. Hohenberg e Kohn demonstraram que, para qualquer sistema sob um potencial externo, a energia do estado fundamental pode ser calculada a partir da densidade eletrônica $N(r)$, tornando a energia um funcional dessa densidade, o que dá nome à teoria.

$$E = E[N(r)] \quad (3)$$

Os pesquisadores também concluíram que a densidade eletrônica que minimiza o funcional é a que corresponde ao estado fundamental do sistema. Assim, o funcional de densidade é dividido em duas partes: uma conhecida, relacionada às interações eletrostáticas e energia cinética, e outra desconhecida, chamada de "potencial de troca-correlação", que descreve as interações quânticas entre os elétrons.

Conclusões

A transição energética para o hidrogênio verde representa um passo essencial para alcançar um modelo energético mais sustentável. Contudo, os avanços tecnológicos

ainda não são capazes de tornar esses alternativas mais acessível. Portanto, a química computacional faz-se necessária para estudar rotas de otimização de parâmetros da produção sem custos elevados e de forma mais rápida.

Este trabalho representa um avanço significativo no *design* de catalisadores para aplicações em tecnologias de energia limpa. Assim, a descoberta de que grafenos dopados com Co e N podem alcançar desempenho comparável ao de metais preciosos é um marco na transição para sistemas de energia sustentável.

Além disso, a correlação entre as propriedades eletrônicas (níveis de energia dos orbitais d) e a atividade catalítica oferece diretrizes claras para o desenvolvimento de novos materiais. Portanto, os resultados fornecem uma base teórica sólida para futuras investigações experimentais, potencialmente levando à produção em escala de catalisadores de baixo custo e alto desempenho.

Contribuições por Autor

A resenha sobre o artigo em referência e a inclusão de algumas observações são de Linara Tarusa Damascena Correa.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

Agradecimentos

Agradeço ao grupo PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) pelo apoio ao Programa de Educação Tutorial pela bolsa concedida. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos.

Notas e referências

- 1 Nationalgrid. COP26 - Coming together to tackle climate change. National Grid Group 2021, <https://www.nationalgrid.com/responsibility/environment/cop26>, (accessed 26 December 2024).
- 2 Why Hydrogen, <https://hydrogencouncil.com/en/why-hydrogen/>, (accessed 26 December 2024).

- 3 M.-K. Kazi and F. Eljack, Practicality of Green H₂ Economy for Industry and Maritime Sector Decarbonization through Multiobjective Optimization and RNN-LSTM Model Analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2022, **61**, 6173–6189.
- 4 Martin, Energy, <https://www.un.org/sustainabledevelopment/energy/>, (accessed 27 December 2024).
- 5 Martin, Climate Change, <https://www.un.org/sustainabledevelopment/climate-change/>, (accessed 27 December 2024).
- 6 A. V. Vorontsov and P. G. Smirniotis, Advancements in hydrogen energy research with the assistance of computational chemistry, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48**, 14978–14999.
- 7 Y. Zhou, G. Gao, Y. Li, W. Chu and L.-W. Wang, Transition-metal single atoms in nitrogen-doped graphenes as efficient active centers for water splitting: a theoretical study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 3024–3032.
- 8 C. F. D. Silva, F. M. T. Lima and L. A. P. Cavalcanti, Produção de hidrogênio a partir do tratamento de efluente residual da produção de biodiesel, *Rev. Bras. Gest. Amb. Sustent.*, 2019, **6**, 299–307.
- 9 H. Zhang, G. Liu, L. Shi and J. Ye, Single-Atom Catalysts: Emerging Multifunctional Materials in Heterogeneous Catalysis, *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**, 1701343.
- 10 A. Wang, J. Li and T. Zhang, Heterogeneous single-atom catalysis, *Nat Rev Chem*, 2018, **2**, 65–81.
- 11 A. K. Geim and K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Mater*, 2007, **6**, 183–191.
- 12 H. Wang, T. Maiyalagan and X. Wang, Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 781–794.
- 13 Z. Chen, X. Duan, W. Wei, S. Wang and B.-J. Ni, Recent advances in transition metal-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 14971–15005.

- 14 M. Risch, Upgrading the Detection of Electrocatalyst Degradation During the Oxygen Evolution Reaction, 2022.
- 15 S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *The Journal of Chemical Physics*, 2010, **132**, 154104.
- 16 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 17 G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 11169–11186.
- 18 G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 11169–11186.