

Simulação, utilizando DAM/DFT, do mecanismo de eletrooxidação do ácido fórmico.

Ana Carolina G. Lopes¹ (IC)*, Hugo B. Suffredini¹ (PQ), Edison Franco-Junior¹ (PG), Paula Homem de Mello¹ (PQ).

*e-mail: ana.lopes@ufabc.edu.br

¹ Centro de Ciências Naturais e Humanas (CCNH), Universidade Federal do ABC, Santo André/SP – Brasil

Palavras Chave: DFT, DAM, eletrocatalisadores, mecanismos de oxidação, Pt, adclusters.

Introdução

Estudos experimentais mostraram que materiais baseados em Pt e Pb metálicos e alguns óxidos são bastante eficientes na oxidação de alcoóis e pequenas moléculas orgânicas (como ácido fórmico), em células a combustível avançadas.¹

Dentro deste contexto, este trabalho teve como objetivo estudar, por meio de métodos de Química-Quântica, o mecanismo de oxidação de ácido fórmico em eletrodos de Pt e esclarecer o papel de outros metais (como Pb) nesse mecanismo.

Resultados e Discussão

Os cálculos necessários para o desenvolvimento deste trabalho foram realizados com o programa Gaussian03 e Gaussian09 a partir do método DFT, usando os funcionais M05-2X e M06 (escolhido por calcular barreiras de reações com um desempenho melhor do que o B3LYP) e a base LANL2DZ. A ausência de frequências imaginárias foi o critério para assegurar que a estrutura obtida representasse um mínimo.

Com base na teoria DAM² (*dipped adcluster model*) foram propostos três modelos para em seguida estudar a interação das moléculas orgânicas com os eletrodos. Em trabalho anterior³, o cluster de PtPb-intercalados na proporção de 1:1 (Fig. 1) apresentou maior energia de interação entre o adsorbato e o eletrodo frente aos outros modelos estudados. Partiu-se, então, para uma análise conformacional mais aprofundada, a fim de encontrar posições mais favoráveis para o ácido fórmico sofrer a oxidação.

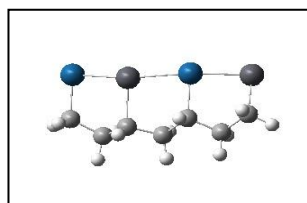


Figura 1. Adcluster PtPb_{int}.

Quatro dos sistemas calculados corresponderam a mínimos da superfície de energia potencial, destacando aquele que possuía a hidroxila do ácido fórmico apontada para o cluster com a energia de interação no valor de 19,88 kcal/mol (Tabela 1).

Tabela 1. Energia de interação dos adclusters.

	E int (kcal/mol)
Ácido fórmico - Pt pura	11,93
Carbonila apontada - PtPb	16,42
Hidrogênio apontado - PtPb	16,54
Hidroxila apontada - PtPb	19,88
Carboxila apontada - PtPb	19,58

Para simular o processo de oxidação, além dos cálculos feitos para o ácido fórmico na forma neutra, analisou-se também as formas oxidadas, carga +1 e +2. Nesta última, a conformação do ácido fórmico resultante (Fig. 2) é bastante diferente da inicial: os átomos de hidrogênio se afastaram e começa a se formar o dióxido de carbono, um dos produtos esperados da oxidação. A forma com carga +2 caracteriza o estado de transição, apresentando uma única frequência imaginária.

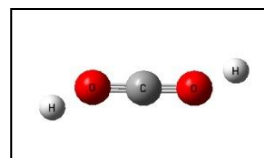


Figura 2. Ácido fórmico com carga +2.

Conclusões

Os resultados indicam que a presença do Pb aumenta a energia de adsorção da molécula de ácido fórmico em relação à Pt pura. Embora estudos para comparação com outras metodologias estejam em andamento, a metodologia DAM/DFT mostrou-se adequada para o estudo do mecanismo de oxidação do ácido fórmico.

Agradecimentos

PIC/UFABC, CNPq e FAPESP.

¹Teixeira-Neto, E.; Buzzo, G. S.; Suffredini, H. B. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114* (2010), 9227–9233.

²Watanabe, T. et al. *Surface Science* **603** (2009) 641–646.

³Homem-de-Mello, P., Suffredini, H.B., Lopes, A.C.G., *Resumo 33^a Reunião Anual da SBQ*, 2010.