

Estudo Teórico da Adsorção do Etanol sobre superfícies de PtPb

Edison Franco-Junior^{1,2}(PG), Ana Carolina G. Lopes^{1,2}(IC), Hugo B. Suffredini¹(PQ),
Paula Homem-de-Mello^{1,2}(PQ)*

¹ Universidade Federal do ABC, Santo André, SP, Brasil

² ABCSim - Grupo de Simulação de Modelagem de Átomos, Moléculas e Matéria Condensada, SP, Brasil

*paula.mello@ufabc.edu.br

Palavras Chave: DFT, DAM, Cluster, Eletrodos, Células Combustíveis.

Introdução

Estudos experimentais para catalisadores heterogêneos baseados em Pt, PbOx e outros óxidos metálicos apresentaram um excelente desempenho frente à oxidação do etanol.^{1,2}

O comportamento do etanol sobre a superfície de Pt pura e composições de Pt e Pb foi investigado através da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), com a abordagem baseada no modelo proposto por H. Nakatsuji: *dipped adcluster model* (DAM)³. Neste modelo um pequeno cluster do metal é construído e permite-se a troca de elétrons entre o adsorbato e o metal acrescido de elétrons (que no sistema experimental seriam provenientes dos átomos *bulk*, átomos internos do eletrodo que participam da reação fornecendo elétrons para a superfície).

Resultados e Discussão

Usando DAM para estudar o mecanismo de oxidação do etanol, foram adotados os clusters Pt₄/C₇ e (PtPb)₂/C₇ como modelos de catalisadores. Os átomos de carbono foram saturados com hidrogênio.

Todos os cálculos foram realizados com o programa Gaussian03, usando os funcionais M05-2X e B3LYP. As geometrias dos clusters e dos adclusters (molécula adsorvida mais cluster) foram totalmente otimizadas. Partiu-se de diferentes conformações variando-se a posição do etanol no adcluster, dentre elas, algumas foram selecionadas com energia total mínima.

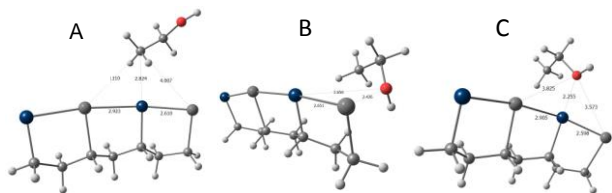


Figura 1: Adclusters em várias conformações

A ausência de frequências imaginárias foi utilizada como critério para garantir que as estruturas otimizadas (Fig 1) representam um mínimo da superfície de energia potencial.

Tabela 1: Comparativo energético dos adclusters

	E _{tot} (ua)	ΔE* (kcal/mol)
A	-673.8932	14,4
B	-673.9159	0,2
C	-673.9162	0

Método: DAM/M05-2x/LANL2DZ

* Em relação ao mais estável

A energia de adsorção do etanol no eletrodo na presença do chumbo é maior do que quando o eletrodo contém apenas platina. As conformações mais estáveis são aquelas em que o grupo OH está apontado para o eletrodo (Tabela 1). O chumbo faz com que a molécula de etanol se posicione de maneira diferenciada durante a adsorção se comparado à platina pura.

Conclusões

Cálculos para o estado de transição ainda estão em andamento, mas os resultados obtidos já nos fornecem indícios das diferenças dos mecanismos de reação quando chumbo é adicionado à platina.

No geral, a concordância entre os resultados de cálculos DFT e os dados experimentais é muito boa. Entretanto, alguns desafios persistem, dentre eles destacam-se, a inclusão de interações de dispersão e a escolha do termo de troca e correlação eletrônica.

Agradecimentos

Fapesp, CNPq e UFABC

¹ (a) H.B. Suffredini et al., *Electrochem. Comm.* 2004, **6**, 1025; (b) H.B. Suffredini et al., *J. Power Sources* 2006, **158**, 124.

² (a) E. Casado-Rivera et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 4043;

(b) L.R. Alden et al., *Chem. Mater.* 2006, **18**, 5591.

³ H. Nakatsuji, *Progress in Surface Science* 1997, **54**, 1.