

## OXIDAÇÃO DO CO SOBRE CLUSTERS BIMETÁLICOS DE PLATINA E MOLIBDÊNIO ESTUDADA POR MÉTODOS COMPUTACIONAIS (DFT)

Rafael Carvalho Santi (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Rodrigo Meneghetti Pontes (Orientador). E-mail: [mpontes@uem.br](mailto:mpontes@uem.br)

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Maringá, PR.

**Química, Físico-Química/Química Teórica.**

**Palavras-chave:** Oxidação de CO; Platina-Molibdênio; Química computacional

### RESUMO

A platina tem sido utilizada como metal de referência para a oxidação de CO. Entretanto, o alto custo desse material nobre tem estimulado uma busca por sistemas com metais alternativos ou mesmo ligas com Pt. Com esse propósito, foi realizado o estudo computacional do mecanismo reacional para a oxidação do CO a CO<sub>2</sub> sobre *clusters* bimetálicos de Pt e Mo. Para tanto, foi primeiramente conduzida uma pesquisa configuracional para se encontrar a geometria de menor energia do *cluster* bimetalico. Foram realizados cálculos para duas propostas de mecanismo: sequencial e coadsorção. Em ambos os casos, os produtos são favorecidos termodinamicamente em relação aos reagentes. O mecanismo de coadsorção, entretanto, é favorecido cineticamente.

### INTRODUÇÃO

Um grande problema que se enfrenta quando da utilização de catalisadores metálicos para reações de oxidação é o envenenamento por monóxido de carbono (BASCHUK & LI, 2001). Esse processo consiste na acumulação de CO na maior parte dos sítios ativos de uma partícula de Pt, por exemplo, saturando a partícula e impossibilitando a adsorção de outros reagentes relevantes. Uma abordagem possível para esse problema é a dopagem de catalisadores de Pt com pequenas quantidades de outros metais (FERRARI *et al.*, 2020). Esse tipo de solução tem sido extensivamente estudada para grandes partículas, mas pouco se sabe sobre a influência de dopantes nas propriedades catalíticas de pequenos *clusters* de Pt<sub>n</sub> ( $n = 13-23$ ). Esse conhecimento é extremamente relevante, tendo em vista a tendência atual no desenvolvimento de sistemas catalíticos baseados em nanopartículas cada

vez menores e, em muitos casos, em *clusters* depositados sobre suportes. Sendo assim, o presente projeto propõe-se ao estudo do mecanismo reacional para a oxidação do CO a CO<sub>2</sub> sobre clusters de Pt-Mo. A ideia central é estabelecer se esse processo seria viável sobre esse tipo de material do ponto de vista cinético e termodinâmico, o que poderia representar uma economia significativa ao se combinar a Pt com um metal mais barato. Além disso, o conhecimento detalhado do mecanismo reacional é fundamental para o futuro desenvolvimento de catalisadores para o processo em questão.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Um *cluster* de Pt<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub> foi submetido à rotina ABC (artificial bee colony) para a geração de 2000 estruturas diferentes, sendo essas otimizadas com o método GFN1-xTB. As 10 estruturas de menor energia foram submetidas a cálculos DFT com o método B97-3c para a determinação mais precisa de suas energias totais e a classificação correta da ordem de energias. A estrutura de menor energia desse último processo foi selecionada como mínimo putativo e utilizada para os cálculos de mecanismo reacional.

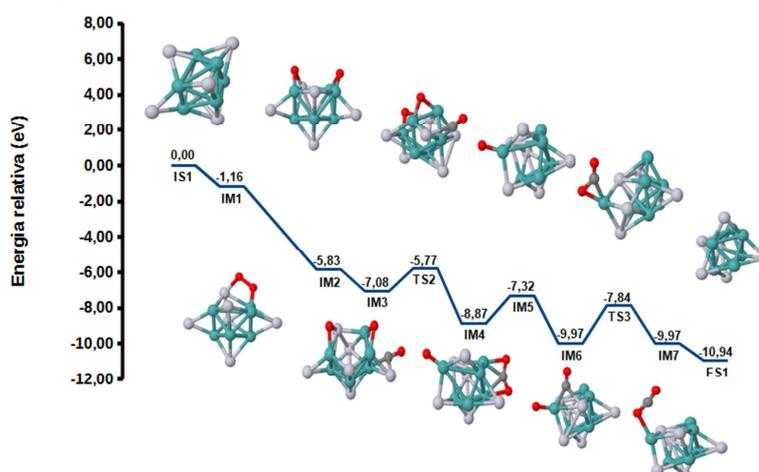
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Fig. 1 e 2 apresentam, respectivamente, os diagramas de energia para os mecanismos sequencial e de coadsorção. Os produtos possuem menor energia total do que os reagentes, mostrando que o processo é favorecido termodinamicamente. Não consideraremos aqui as diferenças entre as energias finais dos produtos de cada mecanismo, uma vez que são influenciadas pela configuração final do *cluster*. Nos ateremos apenas aos aspectos cinéticos.

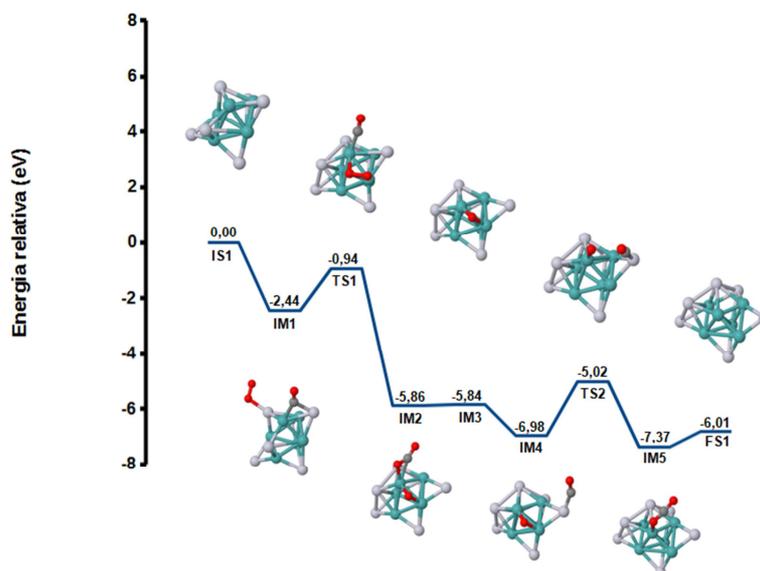
No mecanismo sequencial, Fig. 1, primeiramente ocorre a adsorção de uma molécula de O<sub>2</sub> gerando o intermediário IM1, com energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) de -1.16 eV. A etapa seguinte é a dissociação de O<sub>2</sub> para gerar o intermediário IM2. Essa etapa deve ocorrer com energia de ativação ( $E_a$ ) próxima de zero. Entretanto, a etapa em questão precisa ser melhor investigada. A etapa determinante para o caminho sequencial corresponde à formação da ligação C-O para gerar CO<sub>2</sub> (IM6 → IM7) com  $E_a = 2.13$  eV (49,12 kcal/mol).

No caso do mecanismo de coadsorção, Fig. 2, primeiramente O<sub>2</sub> e CO são simultaneamente adsorvidos, com  $E_{ads} = -2.44$  eV. Em seguida, ocorre a formação de uma ligação CO (gerando CO<sub>2</sub>) com a simultânea quebra da ligação do O<sub>2</sub>. Esse processo se dá com  $E_a = 1.5$  eV. A etapa determinante para o mecanismo de

coadsorção é a formação de uma ligação C-O para gerar uma segunda molécula de CO<sub>2</sub> (IM4 → IM5), o que ocorre com  $E_a = 1.96$  eV (45,20 kcal/mol).



**Figura 1** – Diagrama de energia para mecanismo sequencial. Pt(cinza claro), Mo(verde), C(cinza escuro, O(vermelho).



**Figura 2** – Diagrama de energia para o mecanismo de coadsorção. Pt(cinza claro), Mo(verde), C(cinza escuro, O(vermelho)

Tomando como base a etapa limitante de cada mecanismo, podemos apontar uma preferência pelo mecanismo de coadsorção. Essa preferência pelo mecanismo de coadsorção é relatada para outros sistemas catalíticos. Entretanto, a diferença entre as energias de ativação das duas etapas limitantes não é tão significativa quanto a relatada para outros sistemas, indicando poder haver competição entre os dois caminhos.

As etapas determinantes em cada caminho envolvem a formação de ligação C-O para formar CO<sub>2</sub>, a partir de CO e O atômico adsorvidos sobre o *cluster*. A diferença básica entre TS3 do mecanismo sequencial e TS2 do mecanismo de coadsorção é a conexão do CO ao *cluster*. No caso do mecanismo de coadsorção, a participação direta de um átomo de Pt com densidade eletrônica bastante flexível contribui para estabilizar o TS2 mais do que o TS3 do mecanismo sequencial (em relação ao reagente da etapa).

## CONCLUSÕES

O mecanismo reacional para a oxidação do CO a CO<sub>2</sub> sobre um cluster de Pt<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub> foi determinado por cálculos DFT. Nossos resultados sugerem uma preferência pelo caminho de coadsorção com base em critérios cinéticos, mas com possibilidade de competição em condições experimentais entre os dois mecanismos (sequencial e coadsorção).

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao programa de bolsas PIBIC/CNPq-FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA-UEM. Agradecemos, também, à Universidade Estadual de Maringá (UEM) e ao Departamento de Química (DQI-UEM) pelo fornecimento de infraestrutura.

## REFERÊNCIAS

BASCHUK, J. J.; LI, X. Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Energy Research**, vol. 25, p. 695-713, 2001.

FERRARI, P.; LIBEERT, G.; TAM, N. M.; JANSSENS, E. Interaction of carbon monoxide with doped metal clusters. **CrystEngComm**, vol. 22, p. 4807-4815, 2020.