

**UFRRJ
INSTITUTO QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA**

TESE

**DESCRIÇÃO DA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO
DE OXIGÊNIO NA SUPERFÍCIE (101) E (100)
DO TiO₂.**

**Felipe Marinho Fernandes
2025**



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DESCRIÇÃO DA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO NA SUPERFÍCIE (101) E (100) DO TiO₂.

Felipe Marinho Fernandes

Sob a orientação da Professora
Clarissa Oliveira da Silva

e Coorientação do Professor
Márcio Soares Pereira
e Coorientação do Pesquisador
Neubi Francisco Xavier Jr.

Tese submetida como requisito
parcial para obtenção do grau
de **Doutor em Química**, no
Programa de Pós-Graduação
em Química, Área de
Concentração em Química

Seropédica, RJ
Abril de 2025

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F363d Fernandes, Felipe Marinho, 1994-
 Descrição da Reação de Evolução de Oxigênio na
 Superfície (101) e (100) do TiO₂. / Felipe Marinho
 Fernandes. - Seropédica, 2025.
 92 f.

Orientadora: Clarissa Oliveira da Silva.
Coorientador: Márcio Soares Pereira.
Coorientador: Neubi Fransciso Xavier Júnior.
Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Química,
2025.

1. Eletrocatalise. 2. OER. 3. Teoria do Funcional
de Densidade. 4. Produção de Hidrogênio. 5. TiO₂. I.
da Silva, Clarissa Oliveira, 1970-, orient. II.
Pereira, Márcio Soares, 1979-, coorient. III. Xavier
Júnior, Neubi Fransciso, 1990-, coorient. IV
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
Programa de Pós-Graduação em Química. V. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

FELIPE MARINHO FERNANDES

Tese submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química, no
Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração Química.

TESE APROVADA EM 16/04/2025

**Marcio Soares Pereira Dr. UFRRJ
(Co-orientador)**

Felipe Fantuzzi Soares Dr. University of Kent

Lucas Modesto da Costa Dr. UFRRJ

Carlos Mauricio Rabello de Sant'Anna Dr. UFRRJ

Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior Dr. UFRJ



TERMO N° 263/2025 - PPGQ (12.28.01.00.00.00.60)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 18/04/2025 02:26)
CARLOS MAURICIO RABELLO DE SANT'ANNA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQF (11.39.00.25)
Matrícula: ####20434

(Assinado digitalmente em 17/04/2025 18:37)
LUCAS MODESTO DA COSTA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
Dqef (12.28.01.00.00.62)
Matrícula: ####97287

(Assinado digitalmente em 29/04/2025 14:09)
MARCIO SOARES PEREIRA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQF (11.39.00.25)
Matrícula: ####08284

(Assinado digitalmente em 17/04/2025 15:12)
FELIPE FANTUZZI SOARES
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ####.###.027-##

(Assinado digitalmente em 17/04/2025 18:38)
RICARDO RODRIGUES DE OLIVEIRA JUNIOR
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ####.###.937-##

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número: 263, ano: 2025, tipo: TERMO, data de emissão: 17/04/2025 e o código de verificação: 335680fb16

AGRADECIMENTOS

Nenhum grande feito tem relevância se estamos sozinhos. Ao longo dessa caminhada (difícil!) que foi o doutorado, tive ao meu lado pessoas que gostaria de aproveitar o espaço e momento para agradecer.

Primeiramente, preciso agradecer a minha mãe, maior apoiadora que já tive e, certamente, a pessoa mais importante para o meu crescimento pessoal e profissional. Mãe, eu sou muito orgulhoso e grato de ser seu filho. Eu te amo.

Logo em seguida, gostaria de agradecer à minha esposa, Laís, pela paciência e companhia. Desde o início da graduação estamos juntos e será para sempre assim. Você sempre acreditou em mim e isso me deu forças.

Gostaria, também, de tecer meus agradecimentos a toda minha família, mas, em especial, ao meu núcleo mais próximo: Plínio, Júlia, tio Paulo, tio Zé e “Tchema”. Obrigado pelos momentos de companhia e pelo zelo que têm por mim. Aproveito, também, para agradecer aos meus sogros que me cederam, além de moradia, uma segunda família.

Ao orientador Márcio, pela parceria profissional desde sempre, pelos grandes ensinamentos extraprofissionais e, principalmente, pela paciência em ensinar.

À orientadora Clarissa, por sempre lutar pelos seus. Não teria sido possível concluir sem suas importantes intervenções.

Ao meu coorientador e grande amigo Neubi, por ter resgatado a chama de pesquisa que havia em mim. Mais do que salvar meu doutorado, você me mostrou quão bela é a ciência. Muito obrigado.

Ao prof. Glauco, pelos incontáveis momentos de distração, pela inspiração nos projetos, por sempre estar disponível para ajudar (a todos!). Você é incrível! Esse projeto não teria acontecido sem você.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradeço o acesso aos recursos computacionais do Laboratório Nacional de Computação Científica.

RESUMO

MARINHO FERNANDES, Felipe. **Descrição da Reação de Evolução de Oxigênio Na Superfície (101) e (100) do TiO₂**. 2025. 92p Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2022.

A reação de evolução de oxigênio (OER) é a etapa limitante da eletrólise da água. Neste trabalho, investigamos a OER nas superfícies (101) e (100) do TiO₂ na fase anatase, utilizando cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para determinar perfis termodinâmicos e cinéticos da reação. A análise das energias livres de Gibbs mostrou que a superfície (100) apresenta um menor sobrepotencial termodinâmico (2,32 V), enquanto a superfície (101) exibe um valor superior (2,85 V). Considerar as barreiras de ativação para as etapas elementares da OER, observou-se que a superfície (101) possui menores barreiras energéticas, variando de 0,87 eV a 1,18 eV, enquanto, na superfície (100), essas barreiras são significativamente mais elevadas, atingindo até 2,84 eV. A ausência de uma barreira de ativação na formação do intermediário OOH* na superfície (101) é um dos fatores que favorecem sua maior eficiência catalítica. A relação de escalonamento entre os intermediários OOH* e OH* foi analisada, indicando que a diferença de energia livre entre esses intermediários permanece próxima de 3,2 eV, o que impõe uma limitação intrínseca ao desempenho catalítico. A superestimação da energia do intermediário O₂* nos cálculos DFT foi corrigida adotando-se um ajuste baseado no valor termodinâmico esperado para a formação de oxigênio molecular (4,92 eV), evitando distorções no perfil energético da reação. Os resultados indicam que a avaliação isolada do sobrepotencial termodinâmico pode levar a conclusões imprecisas sobre a eficiência catalítica, reforçando a necessidade de considerar também os aspectos cinéticos da reação. Dessa forma, a superfície (101) do TiO₂ anatase se destaca como a mais eficiente para a OER, fornecendo informações valiosas para o design racional de novos materiais catalíticos visando otimizar a conversão de energia em dispositivos eletroquímicos.

Palavras-chave: Eletrocatalise, TiO₂, OER, Teoria do Funcional da Densidade

ABSTRACT

MARINHO FERNANDES, Felipe. **Descrição da Reação de Evolução de Oxigênio Na Superfície (101) e (100) do TiO₂**. 2025. 92p Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2022.

The oxygen evolution reaction (OER) is the rate-determining step in water electrolysis, playing a key role in sustainable hydrogen production. In this study, we investigate the OER on the (101) and (100) surfaces of anatase TiO₂ using Density Functional Theory (DFT) calculations to determine the thermodynamic and kinetic profiles of the reaction. Gibbs free energy analysis revealed that the (100) surface exhibits a lower thermodynamic overpotential (2.32 V) compared to the (101) surface (2.85 V). When considering the activation barriers for the elementary OER steps, the (101) surface is found to be more favorable, with barriers ranging from 0.87 eV to 1.18 eV, whereas the (100) surface presents higher barriers, reaching up to 2.84 eV. The absence of an activation barrier for the formation of the OOH* intermediate on the (101) surface is one of the key factors contributing to its superior catalytic efficiency. The scaling relationship between the OOH* and OH* intermediates was analyzed, showing that their free energy difference remains close to 3.2 eV, imposing an intrinsic limitation on catalytic performance. The overestimation of the O₂* intermediate energy in DFT calculations was corrected by adopting an adjustment based on the expected thermodynamic value for molecular oxygen formation (4.92 eV), ensuring a more accurate energy profile of the reaction. Our findings highlight that evaluating catalytic efficiency solely based on thermodynamic overpotential may lead to misleading conclusions, emphasizing the importance of considering kinetic aspects as well. Thus, the (101) surface of anatase TiO₂ emerges as the most efficient for OER, providing valuable insights for the rational design of improved catalytic materials for energy conversion applications.

Keywords: Electrocatalysis, TiO₂, OER, Density Functional Theory.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Energias de adsorção para os intermediários na superfície (101) e (100).....	50
Tabela 2 - Comparação dos aspectos geométricos de OH(101) vs. OH(100). Nesta tabela, O_w representa o átomo de oxigênio proveniente do adsorvato e O_s representa o átomo de oxigênio proveniente da superfície do TiO_2	56
Tabela 3 - Comparação dos aspectos geométricos de O(101) vs. O(100). Nesta tabela, O_w representa o átomo de oxigênio proveniente do adsorvato e O_s representa o átomo de oxigênio proveniente da superfície do TiO_2	57
Tabela 4 - Destaques de parâmetros geométricos específicos para as quatro estruturas do composto OOH(101) localizadas.	58
Tabela 5 - Parâmetros geométricos considerando as estruturas mais estáveis localizadas para OOH(101) e OOH(100). Nesta tabela, O_w representa o átomo de oxigênio proveniente do adsorvato e O_s representa o átomo de oxigênio proveniente da superfície do TiO_2	60
Tabela 6 - Comparação dos aspectos geométricos de O_2 (101) vs. O_2 (100). Nesta tabela, O_w representa o átomo de oxigênio proveniente do adsorvato e O_s representa o átomo de oxigênio proveniente da superfície do TiO_2	62
Tabela 7 - Estados de transição para cada uma das quatro etapas da OER, E_a (eV) e ν (cm^{-1}) na superfície (101).....	64
Tabela 8 - Estados de transição para cada uma das quatro etapas da OER, E_a (eV) e ν (cm^{-1}) na superfície (100).....	64
Tabela 9 - Contém todas as energias eletrônicas (E_{DFT}) e Energias de Ponto Zero (ZPE), além da soma $E_{DFT} + ZPE = G$, calculadas em eV no nível PBE para as superfícies (101) e (100). Na tabela, o símbolo * denota a respectiva superfície [(101) ou (100)]......	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matriz energética mundial baseada em diversos combustíveis de origem renovável e não renovável desde 1800 até 2023 (Ritchie; Rosado, 2024).	1
Figura 2 - O consumo de energia a partir de diferentes fontes em TWh analisando o período entre 1800-2023. Fonte: (K Ghosh, 2020).	2
Figura 3 - Ilustração das 4 cores de hidrogênio, associadas diretamente com a forma de produção e fonte de energia utilizada para gerá-las. Fonte: (Bartlett; Krupnick, 2020).	8
Figura 4 - Diagrama de Tafel para um processo eletrocatalítico. Fonte: (BURSTEIN, 2005).	15
Figura 5 - Representação das etapas da HER em (a) meio ácido e (b) meio básico. Fonte: (ZHU et al., 2020).	17
Figura 6 - Etapas da OER em meio ácido (linha roxa), alcalino (linha amarela) e associação direta [2O à O ₂] (linha verde). Fonte: (Suen et al., 2017).	19
Figura 7 - As três apresentações do TiO ₂ , sendo elas, respectivamente, a anatase, o rutilo e a brookita. Na representação, os átomos de titânio são representados por esferas azuis e os átomos de oxigênio, de vermelho. Fonte: (Dambournet; Belharouak; Amine, 2010).	23
Figura 8 - As estruturas de superfície do TiO ₂ hidroxilado do tipo OH1 (superior) / OH2 (inferior) das fases anatase – (101) (à esquerda), rutilo (110) (ao centro) e brookita (210) (à direita), com os sítios ativos para o processo de evolução de oxigênio (OER). Fonte: (WU et al., 2023).	26
Figura 9 - a) Diagrama de ΔG para a etapa completa de oxidação da água em diferentes potenciais U. b) Perfil de energia da primeira etapa de dissociação da água para a anatase-TiO ₂ (101) (PBE0) para as coberturas de uma camada (vermelho), 1/4 de camada (azul – dissociação entre pares e verde – dissociação dentro do par). Fonte: (Petersen; Klüner, 2020).	27
Figura 10 - Vista lateral das superfícies (100) e (101), respectivamente, do TiO ₂ otimizadas em nível PBE. Os átomos de titânio estão representados em azul e os átomos de oxigênio estão representados em vermelho.	31
Figura 11 - A primeira zona de Brillouin em uma rede recíproca a) quadrada, b) hexagonal.	34
Figura 12 - Representação da função de onda original (Ψ) e pseudopotenciais do tipo <i>norm-conserving</i> (Ψ_{nc}) e <i>ultrasoft</i> (Ψ_{us}). Fonte: (PROVOST, 2019).	36
Figura 13 - Energias de adsorção da água para os modos localizados em nível PBE.	45
Figura 14 - Modos de adsorção da molécula de água localizados para a superfície (101) e (100) do TiO ₂ . A figura apresenta a vista superior (direita) e lateral (esquerda).	47
Figura 15 - Modos de adsorção de água e intermediários de reação na superfície (101) (a = H ₂ O, b = OH, c = O, d = OOH e e = O ₂) e modos de adsorção de água e intermediários de reação na superfície (100) (f = H ₂ O, g = OH, h = O, i = OOH e j = O ₂). Os átomos de titânio estão representados em azul, os átomos de oxigênio estão representados em vermelho e os átomos de hidrogênio estão representados em branco. O círculo preto destaca o adsorvato.	49
Figura 16 - (a) ilustra a superfície do TiO ₂ (100) focando no ângulo TiOTi de 102,2° e (b) ilustra a superfície O(100), sendo TiOTi de 126,6°. Os átomos de	

interesse foram coloridos em azul escuro e dourado para os átomos de oxigênio.....	50
Figura 17 - ΔG (eV) calculado para as superfícies (a) (101) apresentando $U = 0,00; 1,23$ e $2,85\text{V}$ e (b) (100) apresentando $U = 0,00; 1,23$ e $2,32\text{V}$	52
Figura 18 - As quatro estruturas $\text{OOH}(101)$ e duas $\text{OOH}(100)$ localizadas. A figura apresenta as vistas superior (esquerda) e lateral (direita).	58
Figura 19 - Perfil de energia para o composto $\text{OOH}(101)$ em relação ao composto 3 mais estável.....	59
Figura 20 - Estruturas de transição localizadas para a superfície (101) - (a) $\text{TS}[\text{H-OH}](101)$, (b) $\text{TS}[\text{H-O}](101)$, (c) $\text{TS}[\text{H-HO}_2](101)$ e (d) $\text{TS}[\text{H-O}_2](101)$ e superfície (100) - (e) $\text{TS}[\text{H-OH}](100)$, (f) $\text{TS}[\text{H-O}](100)$, (g) $\text{TS}[\text{H-HO}_2](100)$ e (h) $\text{TS}[\text{H-O}_2](100)$. Para todas as estruturas, o lado esquerdo apresenta a vista superior, enquanto o direito mostra a vista lateral das estruturas. Os átomos de titânio são representados em azul, os átomos de oxigênio em vermelho e os átomos de hidrogênio em branco. O círculo preto destaca o adsorvato.....	63
Figura 21 - Aspectos termodinâmicos e cinéticos das quatro etapas da produção de oxigênio a partir da água nas duas superfícies (101) e (100) do catalisador TiO_2 . Todos os quatro estados de transição (TS) localizados no nível PBE são mostrados no gráfico.....	65
Figura 22 - CI-NEBs realizados para (a) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H-OH}$ (b) $\text{OH} \rightarrow \text{O-H}$ (c) $\text{O-H}_2\text{O} \rightarrow \text{OOH-H}$ (d) $\text{OOH} \rightarrow \text{O}_2\text{-H}$ para a superfície (101).	71
Figura 23 - CI-NEBs realizados para (a) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H-OH}$ (b) $\text{OH} \rightarrow \text{O-H}$ (c) $\text{O-H}_2\text{O} \rightarrow \text{OOH-H}$ (d) $\text{OOH} \rightarrow \text{O}_2\text{-H}$ para a superfície (100).....	73

LISTA DE ABREVIAÇÕES E SÍMBOLOS

CER	Chlorine Evolution Reactions
CMT	Carbетos de Metais de Transição
CNF	Nanofibras de Carbono
CNT	Nanotubos de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
Cu-A-TiO ₂	TiO ₂ amorfо dopado com cobre
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
e ⁻	elétron
EF	Eficiéncia Farádica
η	Sobrepotencial
H +/e-	Par elétron-buraco (transferéncia de prótons acoplada aos elétons)
HER	Hydrogen Evolution Reaction
i	Densidade de Corrente
MSR	Methane Steam Reforming
OER	Oxygen Evolution Reaction
PEM	Proton Exchange Membrane
PES	Superfície de Energia Potencial
TiO ₂	Dióxido de Titânia

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1	
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5	
2.1	ASPECTOS GERAIS SOBRE O HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL	6
2.2	CLASSIFICAÇÃO DE CORES PARA O HIDROGÊNIO	7
2.3	ESTOCAGEM DE HIDROGÊNIO	8
2.4	REFORMA A VAPOR TRADICIONAL	10
2.5	PERSPECTIVAS SOBRE AS FORMAS ALTERNATIVAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE	11
2.6	ELETROCATÁLISE PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	12
2.7	REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO (HER)	15
2.8	REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO (OER)	18
2.9	DIÓXIDO DE TITÂNIO COMO ELETROCATALISADOR	20
2.10	ESTUDOS TEÓRICOS ENVOLVENDO A ELETROCATÁLISE DA ÁGUA COM O TiO_2 COMO CATALISADOR.....	23
2.11	MODELAGEM DA ETAPA DE EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO	26
3. OBJETIVOS	29	
4. METODOLOGIA	30	
4.1	TEORIA DA MATÉRIA CONDENSADA	32
4.2	MODELO HARMÔNICO PARA PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS CRISTAIS.....	39
4.3	ELETRODO COMPUTACIONAL DE HIDROGÊNIO	40
4.4	DETALHES COMPUTACIONAIS.....	41
5. RESULTADOS	44	
5.1	ETAPA DE FISSORÇÃO DA ÁGUA	46
5.2	AVALIAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS DE REAÇÃO DA OER PARA AS SUPERFÍCIE (101) E (100).....	48
5.2.1	<i>Parâmetros Geométricos para os Intermediários da OER</i>	55
5.3	ANÁLISE CINÉTICA DA OER NA SUPERFÍCIE DO $TiO_2(101)$ E $TiO_2(100)$	62
5.4	DETALHES DE PARÂMETROS GEOMÉTRICOS E ENERGÉTICOS PARA ESTADOS DE TRANSIÇÃO	67
5.4.1	<i>Estados de Transição da Superfície (101)</i>	67
5.4.2	<i>Estados de Transição da Superfície (100)</i>	68
5.5	ANÁLISE DAS BARREIRAS CINÉTICAS	70
6. CONCLUSÃO	75	
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76	

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos grandes desafios enfrentados pela humanidade está relacionado à grande demanda por energia e ao impacto ambiental que dela decorre. A matriz energética atual, largamente baseada em combustíveis fósseis, impacta fortemente o clima em escala mundial, desencadeando diversos problemas à vida (International Energy Agency, 2023). Esse tema vem sendo amplamente investigado e, cada vez mais, fica evidente a necessidade de utilizar fontes de energia independentes do petróleo. Por isso, há uma tendência de redução na utilização de combustíveis fósseis e seus derivados, e, consequentemente, o aumento do consumo de combustíveis ditos renováveis, apesar da baixa representatividade desses na matriz energética atual. A Figura 1 associa o consumo de energia em TWh à matriz energética em escala mundial, considerando diversas fontes, renováveis e não renováveis, até o ano de 2023 (Ritchie; Rosado, 2024).

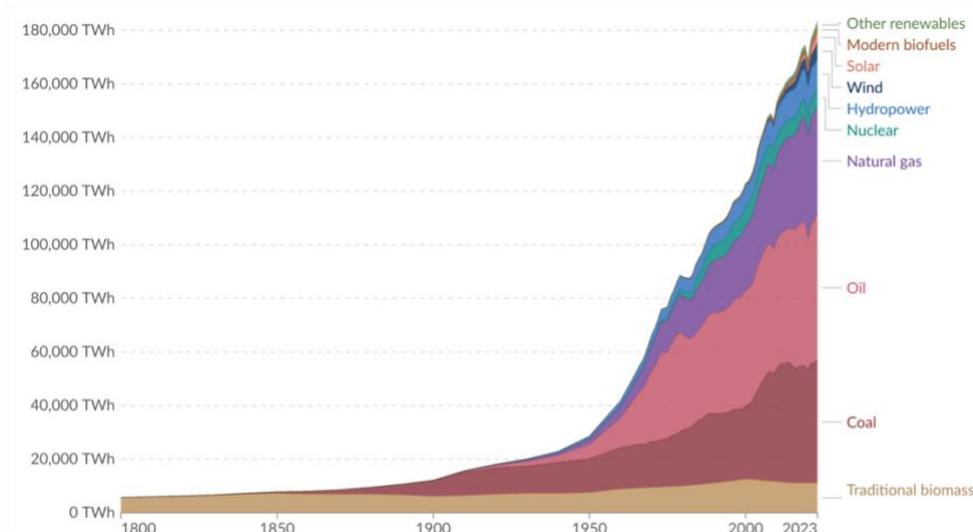


Figura 1 - Matriz energética mundial baseada em diversos combustíveis de origem renovável e não renovável desde 1800 até 2023 (Ritchie; Rosado, 2024).

De maneira semelhante, o mapeamento de aproximadamente 60 anos (1960-2018) da utilização de combustíveis oriundos das mais diversas fontes, percebeu-se uma redução no papel dos combustíveis fósseis. Nesse estudo, mostrou-se que essa redução se deu, principalmente, por conta da adoção, em

maior escala, da energia nuclear e, mais recentemente, de matrizes renováveis, como a energia solar e a eólica. A utilização de energia nuclear partiu de um patamar de menos de 1% de contribuição total na matriz para quase 10%, enquanto as fontes de energia derivadas de petróleo diminuíram de quase 95% de expressão para valores próximos de 85% (K Ghosh, 2020). Apesar de ainda não representarem grande parcela da matriz energética em nível global, as energias solar, eólica e hidrelétrica têm apresentado um crescimento expressivo nos últimos anos, conforme ilustra a

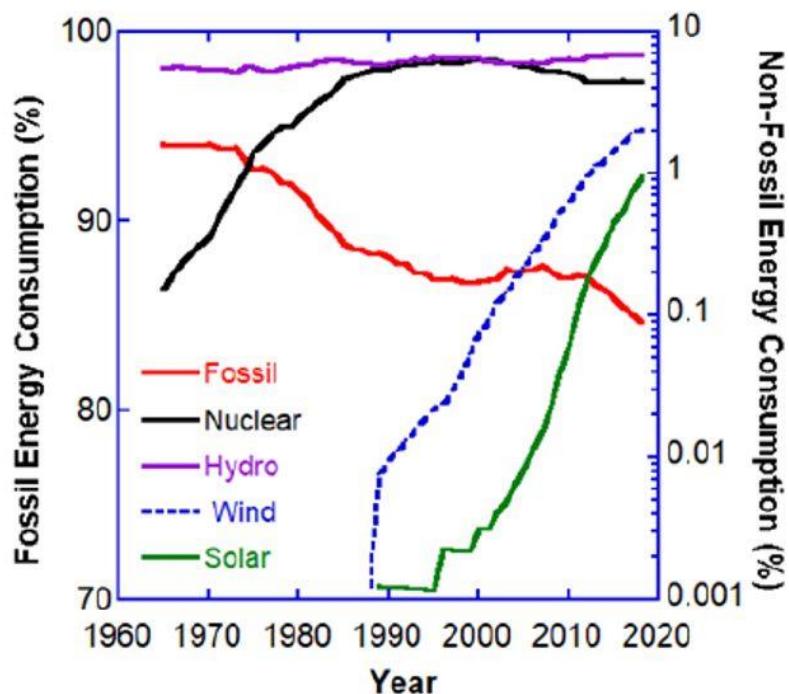


Figura 2.

Figura 2 - O consumo de energia a partir de diferentes fontes em TWh analisando o período entre 1800-2023. Fonte: (K Ghosh, 2020).

Evidencia-se, a partir da

Figura 2, portanto, a característica, ainda que incipiente, de mudança da composição de insumos energéticos utilizados em nível mundial. O gás hidrogênio (H_2) pode desempenhar um papel promissor como vetor de energia para, por exemplo, mitigar os desafios associados à intermitência das fontes renováveis, como a energia solar e eólica, que apresentam flutuações sazonais e diurnas.

Além disso, o hidrogênio se destaca como uma alternativa sustentável para a mobilidade, alimentando veículos a célula de combustível, contribuindo

para a diminuição da pegada de carbono do setor de transporte. Assim, sua integração na matriz energética oferece uma solução plausível para atender às demandas energéticas de forma confiável e ambientalmente amigável (Hassan et al., 2024; Hossain Bhuiyan; Siddique, 2025). O H₂, nesse sentido, possui alto teor energético e, quando utilizado com finalidade energética, num ambiente como a célula a combustível, por exemplo, produz apenas água. Esse produto não é prejudicial ao meio ambiente, sobretudo quando comparado aos subprodutos da combustão tradicional de combustíveis fósseis (Sánchez-Bastardo; Schlägl; Ruland, 2021; The International Renewable Energy Agency (Irena), 2019; Wang; Lu; Zhong, 2021).

Outro aspecto relevante consiste no fato de o hidrogênio ser o elemento químico mais abundante do planeta, encontrado em grande parte dos compostos químicos. Apesar disso, a tarefa de extrair o gás hidrogênio representa, por vezes, um grande desafio. Ainda assim, a grande abundância do elemento na natureza é importante, principalmente, quando se pensa na produção de H₂ em escala mundial (Luo et al., 2018; Mehrpooya; Habibi, 2020; Shiva Kumar; Lim, 2022). Por essa razão, o gás desponta como um forte candidato a insumo para a matriz energética, sendo abundante, não nocivo e com alto potencial energético. Para haver ganhos de sustentabilidade, no entanto, a produção desse insumo precisa ser realizada de forma renovável, sem o uso de combustíveis fósseis ou derivados.

A produção atual de hidrogênio, derivada do metano, será melhor abordada ainda nesta seção, mas não reduz a emissão de óxidos de carbono. As formas ambientalmente amigáveis de produção de hidrogênio em escala industrial, como a eletrólise, ainda gastam mais energia para produzir o H₂ do que a gerado ao queimá-lo (Terlouw et al., 2022).

Sob o ponto de vista ecológico, é possível atender a requisitos ambientais por variados meios, principalmente em escala subindustrial, como a eletrólise da água (Shiva Kumar; Lim, 2022), a reforma de derivados de biomassa para produção de hidrogênio (Chen et al., 2015), a conversão de biomassa por atividade microbiana para produção de hidrogênio (Wang et al., 2021), o *splitting* termoquímico da água (Safari; Dincer, 2020), o *splitting* fotoeletroquímico da água (Yang et al., 2019) e a eletrocatalise para produção de hidrogênio (Wang; Lu; Zhong, 2021a).

Apesar disso, a produção do H₂, atualmente, ainda advém, majoritariamente, da reforma a vapor clássica, que produz, anualmente, milhões de toneladas de dióxido de carbono (CO₂), o maior contribuinte dos gases do efeito estufa, como subproduto (Tong et al., 2022). Isso se dá, principalmente, pela incapacidade de os métodos de produção sustentável de H₂ competirem economicamente com a reforma a vapor clássica (Boretti; Banik, 2021; Di Nardo et al., 2023).

Dentro do prisma da eletrocatalise para produção de hidrogênio, diversos materiais para catalisadores foram testados (Chalgin et al., 2020; Jiao et al., 2023; Lavacchi et al., 2021; Li et al., 2020; Mulder et al., 2017; Shih et al., 2022; Wang; Lu; Zhong, 2021a). Trabalhos recentes, porém, focaram esforços na descrição das propriedades eletrocatalíticas do TiO₂ com foco nas reações de evolução de hidrogênio (*Hydrogen Evolution Reaction* - HER) e evolução de oxigênio (*Oxygen Evolution Reaction* - OER) (Mezni et al., 2018; Wu et al., 2023c; Zhou et al., 2022).

É notória a importância do TiO₂ como um dos principais catalisadores nas etapas fotoquímicas de produção de hidrogênio a partir da água (Damkale et al., 2021; Petersen; Klüner, 2020; Wang et al., 2018). Isso se deve, basicamente, graças ao adequado *bandgap* que o TiO₂ possui, que corresponde à diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução de um material semicondutor, com o valor de $\approx 3,2$ eV. Essa diferença permite a absorção de radiação ultravioleta (UV), fornecendo energia suficiente para excitar elétrons e favorecer a separação de cargas, essencial para a eficiência da OER. Além disso, a posição energética e a contribuição do orbital atômico 2p do átomo de oxigênio correspondente à banda de valência favorecem a OER, principal limitante do processo (Aschauer et al., 2010; Landmann; Rauls; Schmidt, 2012; Luttrell et al., 2015). Essas características possibilitam a absorção de radiação UV, fornecendo energia suficiente para excitar elétrons e favorecer a separação de cargas, essencial para a eficiência da OER.

Para as etapas eletrocatalisadas, no entanto, o material ainda merece ser estudado em mais detalhes. Muito esforço é empregado na síntese de novos materiais à base de TiO₂, como o estudo de dopantes (Chalgin et al., 2020; Selvakumar et al., 2023; Wang et al., 2023; Wu et al., 2023c), nanocompósitos

heteroestruturados (Chen et al., 2021; Gao et al., 2021; Partanen; Murdachaew; Laasonen, 2018) e criação de defeitos (Aschauer et al., 2010).

Esses esforços almejam favorecer a seletividade e o rendimento para produção de hidrogênio. Apesar disso, ainda pairam dúvidas acerca do mecanismo apropriado (Malik et al., 2020) e do valor de sobrepotencial que é necessário aplicar para gerar a eletrólise (Petersen; Klüner, 2019).

O TiO_2 está disponível na natureza em três formas principais: rutilo, brookita e anatase (Landmann; Rauls; Schmidt, 2012; Lim et al., 2021). Em termos de eletrocatalise, estudos teóricos indicam que o processo de oxidação da água pode ser conduzido nas três formas cristalinas do catalisador, havendo uma competição de sobrepotenciais entre anatase e rutilo e, na brookita, requerendo um sobrepotencial maior (Malik et al., 2020).

Este trabalho busca aprimorar a compreensão das reações de oxidação da água, com ênfase na eletrocatalise da água, utilizando o dióxido de titânio (TiO_2) como catalisador. Para atingir esse objetivo, a teoria do funcional de densidade (DFT) foi empregada com o intuito de descrever e detalhar as reações da OER, utilizando, para isso, as superfícies $\text{TiO}_2(101)$ e $\text{TiO}_2(100)$, na forma cristalina da anatase, como eletrocatalisador. Busca-se caracterizar o perfil termodinâmico e cinético, comparando a atividade catalítica de duas superfícies distintas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo detalhará aspectos importantes sobre o trabalho, começando com uma perspectiva acerca do hidrogênio (características do gás, além de formas de produção e estocagem), seguido do estado da arte em termos de produção de hidrogênio e, por fim, descrição da eletrólise da água, focando em etapas importantes para esse processo, além de características envolvendo o catalisador empregado.

A organização desse bloco se dará das seções 2.1 – 2.11. Em mais detalhes, serão abordados os tópicos: Aspectos Gerais sobre o Hidrogênio como Combustível, Classificação de Cores para o Hidrogênio, Estocagem de Hidrogênio, Reforma a Vapor Tradicional, Perspectivas sobre as Formas

Alternativas de Produção de Hidrogênio Verde, Eletrocatalise para Produção de Hidrogênio, Reação de Evolução de Hidrogênio (HER), Reação de Evolução de Oxigênio (OER), Dióxido de Titânio como Eletrocatalisador, Estudos Teóricos Envolvendo a Eletrocatalise da Água com o TiO₂ como Catalisador e Modelagem da Etapa de Evolução de Oxigênio e Modelagem da Etapa de Evolução de Oxigênio.

2.1 Aspectos Gerais sobre o Hidrogênio como Combustível

O hidrogênio é um excelente combustível, uma vez que sua queima produz grande quantidade de energia. Para além disso, é considerado ambientalmente amigável, pois gera apenas água como produto. O gás possui um calor de combustão pelo menos três vezes maior que o do petróleo e, ao menos, quatro vezes maior que o do carvão (Jain, 2009). Também se destaca por possuir a melhor relação entre densidade/energia entre os combustíveis (The International Renewable Energy Agency (IRENA), 2019). Comparando-o com outros, como, por exemplo, o metano e isooctano possuem a temperatura de autoignição, responsável por inflamar o combustível sem a presença de centelha, de, respectivamente, 450 e 277 °C. Para o hidrogênio, essa temperatura é de 585 °C, tornando-o mais seguro nesse quesito (Das, 2015). Essa característica o torna adequado para processos que o utilizam na forma de combustão direta (Babayev et al., 2022; Taib; Mansor; Wan Mahmood, 2021; Wang et al., 2022a).

Outro parâmetro relevante é a inflamabilidade, associada à quantidade de combustível requerida em relação ao ar, medida em %v/v, para haver combustão. Então, o hidrogênio apresenta uma inflamabilidade entre 4 e 75%, muito mais ampla do que a gasolina, que varia entre 1,1 e 6% (Diéguez et al., 2014). Essa característica traz vantagens e desvantagens. Esses atributos, por um lado, tornam mais fácil promover a queima do H₂ quando comparado à gasolina, consequentemente tornando motores movidos a hidrogênio mais eficientes, uma vez que minimiza efeitos negativos, como a combustão incompleta (Talibi; Hellier; Ladommato, 2017). Por outro lado, dentro de um

contexto menos controlado, como num carro movido a hidrogênio, isso pode tornar a utilização do gás menos segura que a gasolina, já que o hidrogênio possui uma energia mínima de ignição cerca de 10 vezes menor que a gasolina (Acar; Dincer, 2020).

Ainda assim, no cenário automotivo, a célula a combustível baseada em hidrogênio já é uma realidade (Chakraborty, 2019; Costilla-Reyes et al., 2018; Felseghi et al., 2019). Essa tecnologia representa uma alternativa promissora não apenas aos motores a combustão, pela redução da pegada de carbono, mas também aos modelos elétricos baseados em baterias. Apesar de eficientes em termos de emissões, as baterias apresentam baixa autonomia e longos tempos de recarga. Já as células a combustível a hidrogênio possuem tempos de reabastecimento mais curtos e oferecem densidade energética de até 40 kWh/kg, valor significativamente superior ao das baterias convencionais (Giorgi; Leccese, 2013; Manoharan et al., 2019). Os desafios associados à nova tecnologia centralizam-se, principalmente, nas melhorias necessárias à produção do hidrogênio sustentável e redução de custos das células a combustível.

2.2 Classificação de Cores para o Hidrogênio

A produção de hidrogênio pode ser classificada de diferentes maneiras; uma das mais comuns consiste na atribuição de cores distintas para representar suas rotas de obtenção. Dessa maneira, quatro classificações importantes foram criadas: o hidrogênio verde, azul, cinza e marrom (Ajanovic; Sayer; Haas, 2022). A Figura 3 ilustra esses processos (Bartlett; Krupnick, 2020).

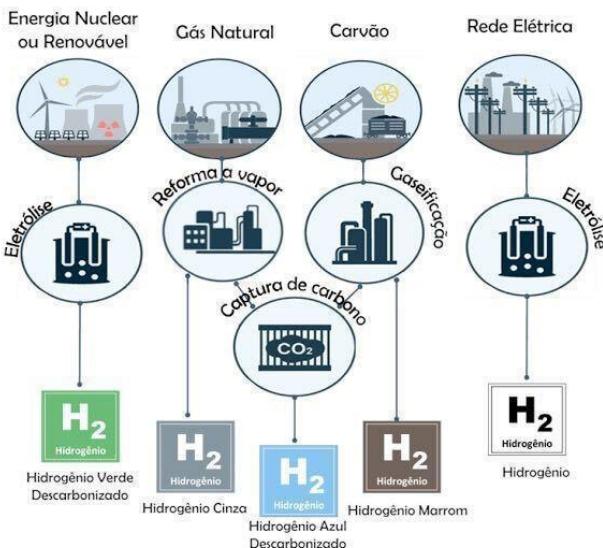


Figura 3 - Ilustração das 4 cores de hidrogênio, associadas diretamente com a forma de produção e fonte de energia utilizada para gerá-las. Fonte: (Bartlett; Krupnick, 2020).

O hidrogênio verde representa aquele oriundo de um processo que combina fontes renováveis de energia, como energia solar ou eólica, para realizar o *splitting* da água em hidrogênio e oxigênio via processos eletroquímicos. O hidrogênio azul é aquele proveniente de processos de reforma a vapor que realizam captura de carbono gerado no processo. O hidrogênio cinza, por sua vez, difere do hidrogênio azul por não realizar a captura do CO₂ emitido no processo. O hidrogênio marrom, no entanto, vem da gaseificação do carvão e não tem captura do CO₂/CO gerado no processo.

2.3 Estocagem de Hidrogênio

Existem duas maneiras diferentes de fazer reservas de hidrogênio, que se distinguem pela forma de armazenamento: via física ou por sorção em material. A via física envolve o hidrogênio na forma gasosa ou líquida, enquanto a sorção o mantém em estado sólido ou líquido (AlZohbi; Almoaikel; AlShuhail, 2023).

Na via física, há três formas de armazenar o H₂, o gás comprimido, o hidrogênio líquido e o gás frio comprimido (AlZohbi; Almoaikel; AlShuhail, 2023). Para o primeiro caso, o hidrogênio estará na forma gasosa e sob alta pressão. Isso é especialmente útil para reduzir o volume do gás (Elberry et al., 2021). No segundo caso, estoca-se o hidrogênio na forma líquida, que é mais seguro que

a forma gasosa, e ocupa menos espaço, porém o processo de liquefação é de alto custo energético. Para grandes volumes desse combustível, essa técnica pode resultar num alto custo de manutenção (Abdin et al., 2021). A terceira proposta tenta mitigar o problema dos volumes expressivos de H₂, já que inclui um método de temperaturas criogênicas. Esse método promete otimizar a estabilização do sistema na fase gasosa resfriada ao longo do tempo, apresentando menor rigor de controle de temperatura, mas possui um custo inicial maior. Essa característica é inherentemente associada às temperaturas criogênicas (Ahluwalia; Peng; Hua, 2015). As tecnologias de sorção de gás hidrogênio em materiais são identificadas como a forma mais segura de trabalhar com estoque do gás combustível, porque permitem trabalhar com grandes quantidades de energia (na forma de H₂) num pequeno espaço, além de utilizarem temperatura e pressão ambiente (Hirscher et al., 2020). Esse processo, resumidamente, ocorre mediante fisssorção de moléculas de H₂ na superfície de um sólido ou mediante quimissorção de átomos de hidrogênio na superfície do sólido com posterior recombinação para formar moléculas de H₂ (AlZohbi; Almoaikel; AlShuhail, 2023). Para a fisssorção, os materiais à base de carbono na escala nanométrica recebem o maior nível de atenção (Mohan et al., 2019). Já para quimissorção, os materiais mais cotados são os hidretos metálicos e químicos, além de líquidos orgânicos carreadores de hidrogênio (Makowski et al., 2009).

As tecnologias de sorção de gás hidrogênio em materiais são identificadas como a forma mais segura de trabalhar com estoque do gás combustível, porque permitem trabalhar com grandes quantidades de energia (na forma de H₂) num pequeno espaço, além de utilizarem temperatura e pressão ambiente (Hirscher et al., 2020). Esse processo, resumidamente, ocorre mediante fisssorção de moléculas de H₂ na superfície de um sólido ou mediante quimissorção de átomos de hidrogênio na superfície do sólido com posterior recombinação para formar moléculas de H₂ (AlZohbi; Almoaikel; AlShuhail, 2023). Para a fisssorção, os materiais à base de carbono na escala nanométrica recebem o maior nível de atenção (Mohan et al., 2019). Já para quimissorção, os materiais mais cotados são os hidretos metálicos e químicos, além de líquidos orgânicos carreadores de hidrogênio (Makowski et al., 2009).

2.4 Reforma a Vapor Tradicional

Atualmente, a reforma a vapor consiste na maneira mais comum - e antiga - de produção de hidrogênio (Settar et al., 2015; Varandas; Oliveira; Borges, 2024). A partir dessa tecnologia, diversos gases podem ser utilizados para produzir o H₂, como metanol, etanol, etano, gás liquefeito de petróleo, nafta e, de forma majoritária, metano (Holladay et al., 2009). Cabe ressaltar que, apesar de ser uma técnica estabelecida, a reforma a vapor de metanol é uma área que ainda atrai desenvolvimento tecnológico, principalmente quanto à ciência de materiais e engenharia (Jazani; Bennett; Liguori, 2023; Khani et al., 2019; Lytkina et al., 2019; Rostami et al., 2023; Shtyka et al., 2018).

Apesar da gama de possibilidades de correntes de entrada para a produção de H₂ via reforma a vapor, o componente mais amplamente utilizado, que corresponde a mais de 60% do mercado mundial, é o metano, um gás derivado da extração de petróleo e produção da gasolina (International Energy Agency, 2021). Isso se deve a muitos fatores, porém a eficiência próxima de 85%, o domínio das condições de operação e a seletividade para a produção de H₂ (ou H₂/CO) estão entre as razões primordiais (Acar; Dincer, 2019, 2020; Li et al., 2024).

A reforma a vapor do metano (MSR, *Methane Steam Reforming*) consiste, basicamente, na combinação do gás metano (CH₄) e da água sob altas temperaturas para produção de gás hidrogênio (Van Hook, 1980). Esse processo possui tecnologia dominada e, ainda na década de 90, já representava quase 50% da produção mundial de H₂ (Saetre, 1998; Weger; Abánades; Butler, 2017). No entanto, ainda há barreiras a serem superadas para torná-lo mais econômico e eficiente. Esforços nesse sentido foram feitos, levando ao desenvolvimento de novos catalisadores e reatores que conseguiram baixar as faixas de temperaturas de operação que variavam de 800 a 1000 °C para 350 a 500 °C, por exemplo, mantendo a eficiência acima de 80% (Anzelmo; Wilcox; Liguori, 2017; Fukuda et al., 2021; Huang et al., 2021).

2.5 Perspectivas sobre as Formas Alternativas de Produção de Hidrogênio Verde

A busca pela produção de hidrogênio verde é um dos pilares da vanguarda tecnológica dentro do prisma de assuntos energéticos (Panchenko et al., 2023; Shiva Kumar; Lim, 2022). A forma mais ecológica de produzir hidrogênio é por meio da eletrólise da água, utilizando, para isso, fontes de energia elétrica oriundas de recursos renováveis (International Renewable Energy Agency, 2020). O grande problema em utilizar meios como esse está, justamente, no custo. A produção de hidrogênio verde, por exemplo, é de 3 a 6 vezes mais cara que a produção de hidrogênio cinza ou marrom (Friedmann; Fan; Tang, 2019).

Além da eletrólise da água, há métodos ainda em desenvolvimento que podem contribuir para a produção de hidrogênio verde no futuro, como a reforma de bioinsumos, a gaseificação da biomassa, a produção direta de hidrogênio a partir de processos biológicos, a fotocatálise da água, entre outros (Rosero-Chasoy et al., 2023). Isso é especialmente relevante, considerando que a capacidade atual de produção de hidrogênio precisaria aumentar em 12 vezes nos próximos cinco anos para atender à demanda projetada (Panchenko et al., 2023).

A reforma a vapor de bioinsumos, por exemplo, possui a vantagem de não necessitar de oxigênio, ter uma alta conversão/eficiência para produzir H₂ e usar uma tecnologia já dominada (Chong et al., 2022). Não obstante, ela é considerada uma técnica de compensação de carbono, aquela em que libera CO₂/CO, mas a fonte é de origem vegetal. Ou seja, houve a captura do carbono emitido (Situmorang et al., 2020).

A gaseificação da biomassa utiliza resíduos orgânicos como insumo, o que é excelente para a geração de gás útil, como o H₂ e também para o tratamento de resíduos (Cormos, 2023). Apesar de ser uma técnica de carbono neutro, ainda há emissão de CO₂/CO e o gás de saída dessa técnica requer tratamento (Valizadeh et al., 2022).

A pirólise da biomassa, por sua vez, possui o benefício de utilizar resíduos secos ou quase secos, além do lixo orgânico, para gerar o gás hidrogênio. Essa técnica também dispensa a utilização de oxigênio (Fahmy et al., 2020). Esse

processo integra o conjunto das técnicas de carbono neutro e necessita de um delicado tratamento do TAR (conjunto de parafinas, olefinas, hidrocarbonetos aromáticos e compostos oxigenados, clorados e sulfurados) (Singh et al., 2023).

Ainda em fase embrionária, valem destaque as tecnologias de produção direta de hidrogênio a partir de processos biológicos (Akhlaghi; Najafpour-Darzi, 2020) e de fotocatálise da água (Li et al., 2015a; Yang et al., 2019). Essas técnicas, no entanto, ainda apresentam diversos problemas. Por exemplo, para a produção direta de hidrogênio, ocorre a necessidade extensiva de pré-tratamento de insumo, o cuidado com o controle de micro-organismos e a melhoria da eficiência do processo (Dincer, 2012). Para a fotocatálise, ainda existe a necessidade de viabilizar o escalonamento e melhorar a eficiência de produção de H₂ (Joy; Mathew; George, 2018; Kumar et al., 2022; Yilmaz et al., 2017; Zhuang et al., 2020).

Apesar disso, essas técnicas são relevantes pelo grande potencial de contribuir para o meio ambiente. Para a produção direta de H₂ a partir de processos biológicos, permite-se utilizar uma grande variedade de descartes orgânicos, utilizar CO₂ como matéria-prima e possibilitar a produção de uma variedade de produtos, além da própria geração do H₂ (Debabrata Das; T. Nejat Veziroglu, 2001). Já para a fotocatálise, a utilização da energia solar, extremamente limpa, é uma grande aliada para reduzir o impacto ambiental associado à produção de H₂ (Budama et al., 2023; Xu et al., 2014).

2.6 Eletrocatalise para Produção de Hidrogênio

A eletrólise associada à utilização de combustíveis renováveis é o “padrão ouro” em termos de produção de hidrogênio livre de pegadas de carbono. De maneira geral, a técnica consiste em utilizar corrente contínua como força motriz para realizar uma reação não espontânea H₂O à H₂ + ½ O₂ (Grigoriev et al., 2020).

Esse processo eletroquímico é amplamente conhecido e será abordado aqui como uma introdução a termos importantes para este trabalho. Na eletrólise da água, o H₂ será produzido no cátodo, com suas etapas denominadas de Reação de Evolução de Hidrogênio (HER) e o O₂, no ânodo, denominando-se Reação de Evolução de Oxigênio (OER). O processo completo possui uma

barreira termodinâmica de 1,23 eV nas condições do eletrodo-padrão (solução aquosa 1M a 25 °C e 1 atm). Porém, um dos motivos que torna a eletrólise da água desafiadora são as altas barreiras cinéticas para realizar as etapas da HER e, especialmente, da OER. Por isso, faz-se necessária a aplicação de energia extra para que a reação, de fato, ocorra. Essa energia é chamada de sobrepotencial, que se traduz como uma voltagem, acima do potencial teórico, necessária para favorecer cineticamente a reação (Suen et al., 2017).

Nesse sentido, a eletrocatalise é colocada como uma forma de realizar os processos da OER/HER e produzir hidrogênio. Vale dizer que se busca realizar essa tarefa com o menor sobrepotencial possível. Existem três principais formas de realizar o processo eletroquímico catalisado: eletrólise com membrana trocadora de prótons (PEM, *Proton Exchange Membrane*), eletrólise alcalina e a eletrólise de alta temperatura (You; Sun, 2018).

Cada tecnologia possui vantagens e desvantagens que devem ser avaliadas. Por exemplo, a eletrólise de alta temperatura requer um meio ácido para produção de hidrogênio. Por um lado, isso favorece a HER em até três vezes em comparação ao processo realizado em meio básico. Por outro lado, o meio ácido demanda um metal nobre para o processo, que o torna mais caro (Sardar et al., 2014). A eletrólise alcalina, por sua vez, apesar de possuir uma HER desfavorecida frente à eletrólise de alta temperatura, permite a utilização de um catalisador à base de metal comum ou óxidos metálicos (WANG; LU; ZHONG, 2021). A eletrólise com PEM também requer condições ácidas, a qual favorece uma baixa permeabilidade gasosa e uma alta condutividade de prótons, características que se traduzem numa produção mais veloz de hidrogênio (Wang; Cao; Jiao, 2022).

Em termos práticos, para avaliar a capacidade de um eletrocatalisador, dois parâmetros são frequentemente estudados: a inclinação de Tafel e a corrente de troca. Para começar, esses dois parâmetros se interrelacionam por meio da expressão $\eta = a + b \log i$, onde η representa o sobrepotencial, i a densidade de corrente. Essa equação é, na verdade, uma aproximação da equação de Butler-Volmer, que descreve a relação entre densidade de corrente e sobrepotencial em processos de transferência de carga, considerando toda a faixa de sobrepotenciais. A equação de Butler-Volmer é dada por $i = i_0 [e^{(\frac{\alpha nF\eta}{RT})} -$

$e^{\left(\frac{-(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right)}$, em que i_0 é a corrente de troca, α é o coeficiente de transferência de carga, n é o número de elétrons envolvidos, F é a constante de Faraday, R é a constante dos gases e T é a temperatura. Em condições de sobrepotenciais elevados (positivos ou negativos), um dos termos exponenciais predomina, simplificando a equação de Butler-Volmer e levando à relação linear entre η e $\log i$ observada na equação de Tafel (Berry; Rice; Ross, 2001).

Na equação de Tafel, os termos a e b são os coeficientes da equação, que representam, respectivamente, o intercepto, relacionado a fatores cinéticos da reação eletroquímica, e o coeficiente de Tafel (*Tafel slope*), capaz de descrever quão intensamente a densidade de corrente varia com o sobrepotencial. A equação de $\eta \propto i$ indica que o aumento da densidade de corrente está atrelado a um aumento do sobrepotencial. A densidade de corrente representa uma medida da velocidade da reação eletroquímica. Portanto, diminuir a energia de ativação e, consequentemente, aumentar a velocidade de reação pode acontecer por meio do aumento do sobrepotencial (Berry; Rice; Ross, 2001). No entanto, devido ao custo energético associado, aumentar o potencial para viabilizar a reação do ponto de vista cinético é indesejado. Alternativamente, pode-se recorrer a eletrocatalisadores para diminuir a energia de ativação sem, necessariamente, aumentar o sobrepotencial (Eliaz; Gileadi, 2018).

A inclinação da reta da equação $\eta \propto \log i$, chamada de inclinação de Tafel, relaciona-se com a cinética de transferência de elétrons num mecanismo eletrocatalítico. Sendo assim, uma pequena inclinação de Tafel é algo favorável ao sistema, uma vez que, aumentando-se minimamente o sobrepotencial, a densidade de corrente aumentará expressivamente. A corrente de troca (i_0), por sua vez, é localizada ao se extrapolar o gráfico de $\eta \propto \log i$, quando $\eta = 0$. Por isso, espera-se que a corrente de troca tenha um valor elevado, já que ela está associada à transferência de carga inerente ao sistema em equilíbrio ($\eta = 0$) (Shinagawa; Garcia-Esparza; Takanabe, 2015).

A Figura 4 ilustra um diagrama de Tafel com a região linear representando a inclinação de Tafel e a extrapolação para $\eta = 0$ como sendo a corrente de troca (Burstein, 2005).

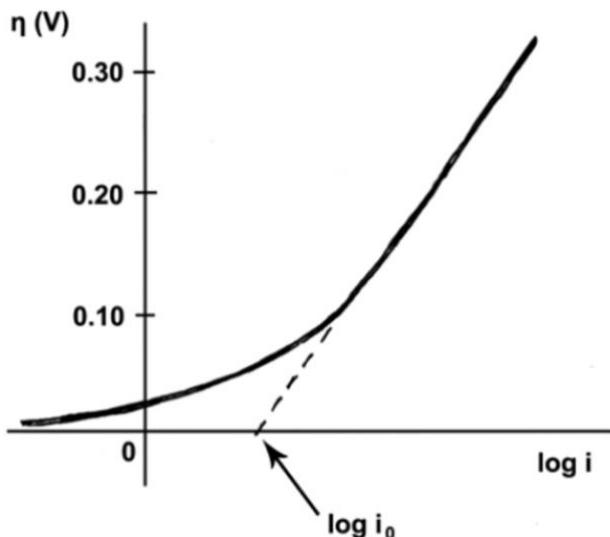


Figura 4 - Diagrama de Tafel para um processo eletrocatalítico. Fonte: (BURSTEIN, 2005).

Sob o prisma da eficiência, é possível medi-la, quantitativamente, a partir da Eficiência Farádica (EF) cujo cálculo se dá pela razão entre a quantidade detectada de H_2 ou O_2 e a quantidade esperada de H_2 ou O_2 . Esse parâmetro, de maneira simplificada, está correlacionado com a capacidade de um sistema transformar energia elétrica em energia química num sistema eletrolítico (Kempler; Nielander, 2023).

O processo de eletrocatalise da água é didaticamente dividido em duas etapas: a reação de evolução de hidrogênio (HER) e a reação de evolução de oxigênio (OER). Na HER, realiza-se a redução da água em gás hidrogênio, enquanto na OER, produz-se o gás oxigênio pela oxidação da água. As etapas da HER e OER serão detalhadas, respectivamente, na seção 2.7 e 2.8.

2.7 Reação de Evolução de Hidrogênio (HER)

Os catalisadores para a redução da água são, basicamente, divididos entre metais nobres e não nobres (Wang; Lu; Zhong, 2021b). Para os metais nobres, compostos à base de platina são os mais comuns na literatura (Li et al., 2022; Oener; Foster; Boettcher, 2020; Sun et al., 2023; Xie et al., 2018, 2019; Zhao et al., 2018). Apesar de apresentarem boa performance para produção de hidrogênio, catalisadores à base de metais nobres costumam ser caros. Com o intuito de resolver esse problema e melhorar a eficiência do catalisador, procura-se por ligas com metais não nobres (Hanprerakriengkrai et al., 2019; Zhang et al.,

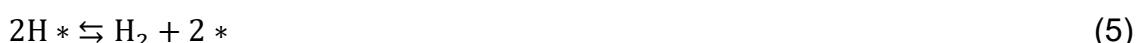
2017), além de outros materiais, como fibras de carbono (Zhang; Lu; Chen, 2015). Idealmente, ao mesmo tempo que eles tornam o catalisador mais econômico, podem auxiliar na melhoria da eficiência do processo (Yu et al., 2020).

Os catalisadores à base de metais não nobres, por sua vez, possuem uma abordagem mais alinhada à economia de recursos financeiros e ambientais, uma vez que são consideravelmente mais baratos e de extração/síntese e pós-utilização menos perigosa ao meio ambiente (Chen; Muckerman; Fujita, 2013). Nessa classe, destacam-se os carbetas de metais de transição (CMT) (Zhang et al., 2021), pois possuem alta condutividade elétrica, exibem boa atividade na adsorção de hidrogênio e possuem uma estrutura de bandas eletrônicas similar à platina (Levy; Boudart, 1973).

Independentemente do tipo de catalisador, as reações principais associadas à evolução do hidrogênio na superfície do catalisador são as mesmas. Para descrevê-las, denotaremos H^+ (na reação em meio ácido) como o próton não adsorvido e o * significa o número de sítios ativos na superfície do catalisador (notação empregada ao longo deste trabalho).



A equação 1 é conhecida como reação de Volmer e consiste na adsorção do próton na superfície do catalisador. Depois, há duas possibilidades de geração de gás hidrogênio que competem. Ou ocorre a reação do próton com o hidrogênio adsorvido diretamente, conhecida como reação de Heyrovsky (equação 2), ou pode ocorrer de dois hidrogênios adsorvidos combinarem-se (equação 5), denominada a reação de Tafel (Skúlason et al., 2007). Em meio alcalino, há algumas mudanças (Markovic et al., 1996).



Em meio básico, as reações (3 e (4) recebem a denominação de reação de Volmer e reação de Heyrovsky, respectivamente. Por último, comum aos meios ácido e básico, existe a reação de combinação de hidrogênios adsorvidos representada pela já indicada equação 5, também chamada de reação de Tafel.

Uma representação generalizada das etapas da HER está disponível na Figura 5.

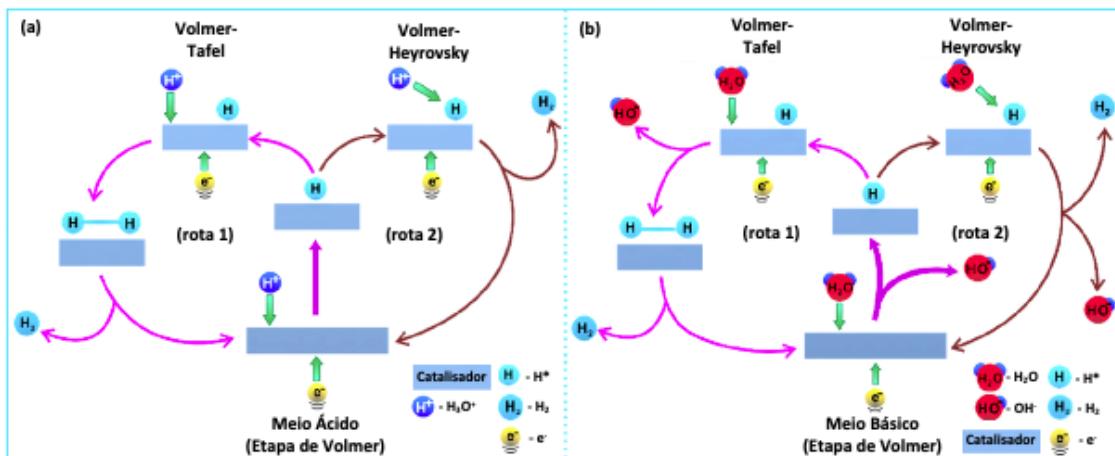


Figura 5 - Representação das etapas da HER em (a) meio ácido e (b) meio básico. Fonte: (ZHU et al., 2020).

Em meio ácido, representado pela Figura 5 (a), a rota 1 representa a interação do par $H^+ + e^-$ com a superfície do catalisador, formando o H^* (e água), (reação de Volmer). Se esse processo ocorre duas vezes, geram-se $2H^*$, e isso possibilita a combinação deles para formar o H_2 , (reação de Tafel). Seguindo a rota 2 da Figura 5 (a), o hidrogênio adsorvido (produto da reação de Volmer) poderá reagir com o $H^+ + e^-$ para formar, diretamente, o gás hidrogênio (reação de Heyrovsky).

Já em meio alcalino, Figura 5 (b), na rota 1, o par $H_2O + e^-$ interage com a superfície para formar H^* (e OH^-) (reação de Volmer). Posteriormente, um segundo par $H_2O + e^-$ interage com a superfície formando $2H^*$ (e OH^-), que, a partir do segundo ciclo da reação, possibilitará a combinação deles para formar H_2 , (reação de Tafel). Na rota 2 da Figura 5 (b), a partir do produto de Volmer, o par $H_2O + e^-$ interage diretamente com H^* formando o H_2 (e OH^-) (reação de Heyrovsky).

Experimentalmente, sabe-se que as reações de Volmer, associadas à adsorção do primeiro hidrogênio à superfície do catalisador (equação 1 e 3), determinam a cinética de produção de hidrogênio, tanto em meio ácido como em meio alcalino, sendo essas limitantes para a eficiência do processo (Li et al., 2011; Zhou et al., 2014). Apesar disso, vale dizer que, comparando a OER e a

HER, a OER é a etapa limitante do processo de eletrocatalise da água (Anwar et al., 2021; Hu et al., 2020; Man et al., 2019; Prats; Chan, 2021).

2.8 Reação de Evolução de Oxigênio (OER)

A semirreação de oxidação da água ocorre via um processo de transferência de 4 elétrons e requer um alto sobrepotencial, usualmente sendo reconhecido como o “gargalo” de eficiência geral dos processos eletroquímicos de dissociação da água (Wang; Lu; Zhong, 2021b). Para superar esse desafio, é necessário que sejam desenvolvidos catalisadores eficientes em diminuir a barreira cinética associada à conversão de água em oxigênio. Além disso, o mecanismo de reação para essa etapa segue em ampla discussão teórico-experimental. As equações 6 - 13 indicam os mecanismos associados ao processo da OER em meio ácido (6 – 9) e alcalino (10 – 13) (Malik et al., 2020; Nørskov et al., 2009b; Skúlason et al., 2007; Suen et al., 2017; Valdés et al., 2008).

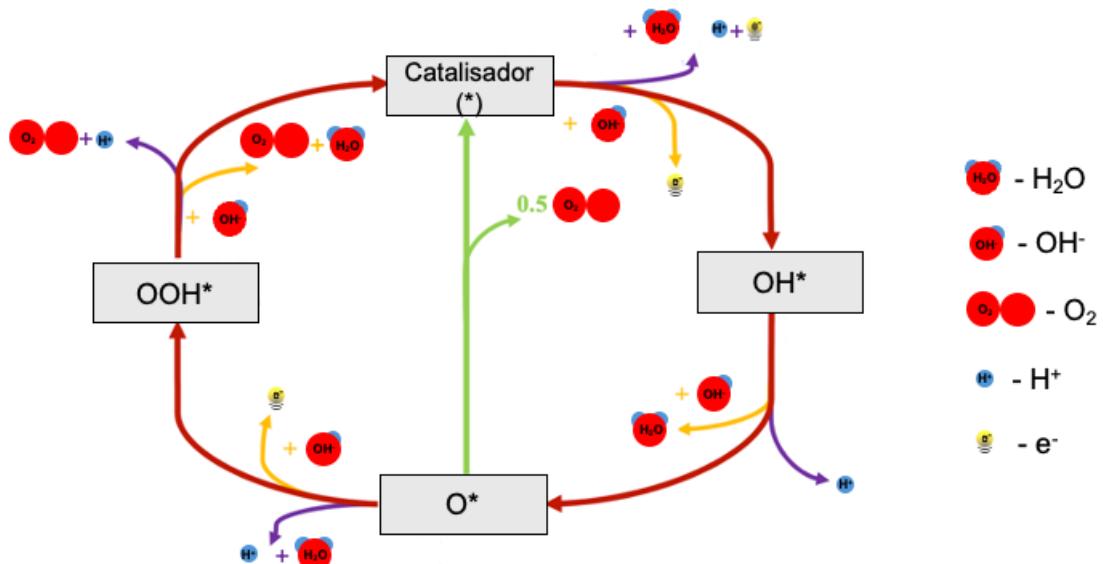


Assim como a HER, a OER é dependente do pH. A principal diferença, no entanto, está na presença do radical OH^- no meio alcalino. Em meio ácido, a reação começa com a abstração do átomo de hidrogênio da água formando o

par H^+/e^- e o OH^* . Depois, ocorre mais uma abstração do hidrogênio, agora do OH^* , formando o segundo par H^+/e^- e O^* . A partir desse momento, a segunda molécula de água interage com o O^* , gerando o OOH^* e o terceiro par H^+/e^- . Por último, o átomo de hidrogênio do OOH^* é, então, abstraído, formando o quarto par H^+/e^- e o O_2^* .

Em meio básico, os mesmos grupos intermediários (OH^* , O^* , OOH^* e O_2^*) são formados (Eidsvåg et al., 2021; Fazil; Ahmad, 2023b; Li et al., 2015b; Wang et al., 2022b; Zhang et al., 2020). No entanto, para esse caso, o ânion OH^- é o reagente em vez da água. A

Figura 6 ilustra esse mecanismo em meio ácido e básico para um



catalisador genérico.

Figura 6- Etapas da OER em meio ácido (linha roxa), alcalino (linha amarela) e associação direta [2O à O₂] (linha verde). Fonte: (Suen et al., 2017).

Observa-se, ainda, a depender da força de interação do catalisador com o oxigênio atômico, a associação de dois grupos oxo (2O*) para formar O₂, regenerando o catalisador (linha verde da

Figura 6) (Mao et al., 2015). Para a OER, os catalisadores clássicos são aqueles metálicos à base de irídio e rutênio, com alta capacidade de produção de oxigênio, apresentando um sobrepotencial relativamente baixo (JIN et al.,

2023; NAITO et al., 2021). Utiliza-se, principalmente, a forma dos óxidos desses metais devido à maior resistência à corrosão que possuem em relação aos metais isolados. Dessa maneira, essas formas óxidas são preferidas por apresentarem, principalmente, menor degradação e permitirem contato com os eletrólitos empregados na eletrocatalise por tempo prolongado (Cao et al., 2019; Jin et al., 2023; Naito et al., 2021; She et al., 2022; Sun; Jung, 2021).

Busca-se, no entanto, materiais mais econômicos, que possam viabilizar a realização da OER em escala industrial. Para isso, materiais porosos, como as pastilhas inorgânicas/poliméricas (poliestireno e polimetilmacrilato) metálicas, são amplamente estudados. Eles são interessantes, pois aumentam a eficiência da catalise e diminuem a quantidade do catalisador metálico empregado (Cherevko et al., 2016; Li et al., 2017; Pi et al., 2016).

Outra questão importante é o efeito da nanocatalise em comparação à escala não nanométrica, na qual aquela permite aumentar a performance da eletrocatalise. Estudos foram realizados com nanocatalisadores heteroestruturados ($\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$) depositados na superfície de carbono e verificou-se uma cinética de dessorção mais eficiente, apresentando uma eficaz transferência de elétrons no processo da OER (ESCALERA-LÓPEZ et al., 2021; MISHRA; BISWAL; TRIPATHI, 2024; NGUYEN et al., 2020; WU et al., 2023).

A reação de evolução de oxigênio (OER) é amplamente estudada por representar um gargalo em processos eletroquímicos essenciais, como a eletrólise da água. Devido à sua cinética lenta e alto sobrepotencial, a eficiência desses sistemas depende de catalisadores capazes de reduzir as perdas energéticas e aumentar a estabilidade em condições oxidantes. Materiais como óxidos de metais de transição têm sido investigados para substituir catalisadores baseados em metais nobres, tentando tornar a OER mais viável para aplicações em energia renovável.

2.9 Dióxido de Titânio como Eletrocatalisador

O TiO_2 é amplamente conhecido como um fotocatalisador da etapa de *splitting* da água. Isso ocorre uma vez que esse óxido de metal de transição

apresenta um *bandgap* adequado que, a partir da excitação do catalisador pela luz solar, é capaz de fornecer um par H^+/e^- necessário para realizar a reação de decomposição da água (Meng'Wa et al., 2018; Valdés et al., 2008; Zhao et al., 2012).

Apesar disso, o TiO_2 vem sendo reconhecido como um eletrocatalisador viável para produção de hidrogênio a partir da água sob condições específicas. O TiO_2 amorfado dopado com cobre, por exemplo, apresentou uma excelente performance para promover a HER, com alta estabilidade ao longo dos ciclos, e um baixo sobrepotencial de 92 mV a 10 mA/cm² em meio alcalino (menor até mesmo que o próprio CuO , de 146 mV a 10 mA/cm²) (Sun et al., 2019). Igualmente, foi observada, para o TiO_2 dopado com Pd (Pd/TiO_2), uma excelente atividade catalítica, quando comparada com o TiO_2 não dopado, apresentando um sobrepotencial menor em, pelo menos, 98 mV (Nie et al., 2021).

A presença da nanotecnologia tornou possível a criação de compósitos à base de nanotubos de carbono (CNT) ou nanofibras de carbono (CNF) e TiO_2 (Santangelo et al., 2013). O TiO_2 pode ser sintetizado na superfície do CNT usando técnicas por camadas, que mimetizam a deposição de camadas atômicas. Os CNTs contribuem com a OER, uma vez que favorecem o transporte de elétrons. Além disso, esse material possui o papel de tornar o nanocomposto à base de carbono resistente às condições corrosivas do processo eletroquímico (Kim et al., 2022).

Também, as heterojunções, que representam a interface formada entre dois materiais semicondutores diferentes, cada um com propriedades eletrônicas distintas, são outra classe de compostos que surgem para aumentar a eficiência de eletrocatalise da água, utilizando o TiO_2 e outros materiais como catalisador. Demonstrou-se, por exemplo, que o $NiCo_2O_4/TiO_2$ pode ser usado tanto como ânodo quanto como cátodo para a eletrólise da água ($H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$), requerendo apenas 1,64 V para atingir 10mA/cm² e exibindo excelente durabilidade por 12h (Vadakkekara; Illathvalappil; Kurungot, 2018). Também, nanocompósitos de Ni/NiO- TiO_2 /r-GO suportados por CNF foram avaliados no contexto da eletrólise da água. Eles apresentaram regularidade da estrutura cristalina e composição, além de propriedades eletrônicas adequadas para HER e OER em solução ácida. Dessa forma, consagraram-se como eletrocatalisadores bifuncionais para a eletrocatalise de água. Esses compostos

mostraram excelente atividade eletrocatalítica em relação à HER com sobrepotencial de 1,30 V.

Recentemente, autores demonstraram que o TiO₂ praticamente puro (1% de dopagem de Sr) é, quando comparado com o TiO₂ dopado com Sr 5% e TiO₂ puro, mais ativo para promover a eletrocatalise da água tanto nos processos da HER como para OER. Esse catalisador apresentou densidade de corrente máxima para HER (≈ 10 mA/cm²) e OER ($\approx 2,49$ mA/cm²), apresentando, respectivamente, η de 0,96 V e 1,55 V, além da inclinação de tafel de 84,09 e 91,60 mV/dec (Fazil; Ahmad, 2023a).

Observa-se, então, o grande esforço da comunidade científica em promover a eletrocatalise, utilizando, para isso, catalisadores à base de TiO₂. Esse esforço se justifica, possivelmente, quando se pensa na possível combinação de dois processos em um: a fotoeletrocatalise da água. Vale ressaltar, no entanto, que, mesmo quando avaliados isoladamente, nenhum dos dois processos está completamente esclarecido, havendo lacunas de conhecimento importantes a serem superadas. Apesar disso, a possibilidade de realizar a eletrólise da água utilizando a luz do sol como energia necessária para promover a eletrocatalise parece estar perfeitamente alinhada ao que preconizam as boas práticas ambientais (Dong et al., 2024).

Salienta-se que o cristal de TiO₂ possui três formas de apresentação: o rutilo, a anatase e a brookita. O rutilo tem estrutura tetragonal e representa a fase mais estável do dióxido de titânio em altas temperaturas. A fase menos comum do óxido de metal de transição é a brookita, de estrutura ortorrômbica. Em baixas temperaturas, também de estrutura tetragonal, há a predominância da anatase (Dambournet; Belharouak; Amine, 2010). Há, ainda, estruturas amorfas do TiO₂ que conferem propriedades únicas a esse material (Sun et al., 2019; Vargas; Rodríguez-Páez, 2017). As apresentações mais usuais do cristal de TiO₂ estão dispostas na Figura 7 (Dambournet; Belharouak; Amine, 2010).

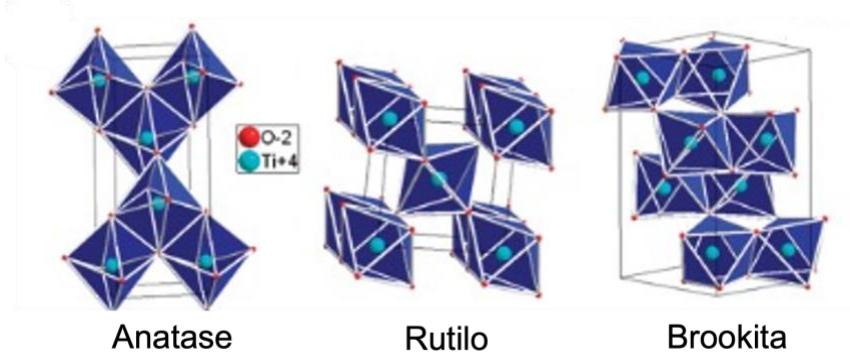


Figura 7 - As três apresentações do TiO_2 , sendo elas, respectivamente, a anatase, o rutilo e a brookita. Na representação, os átomos de titânio são representados por esferas azuis e os átomos de oxigênio, de vermelho. Fonte: (Dambournet; Belharouak; Amine, 2010).

Em todas as três formas, os números de oxidação para os átomos de titânio e oxigênio são +4 e -2, respectivamente. Esses cristais já foram sintetizados, inclusive, em escala nanométrica, a partir de estruturas amorfas de TiO_2 . Nesse estudo, mostrou-se, por meio dos padrões de difração de raios X, que a orientação preferencial na síntese das nanopartículas de anatase, rutilo e brookita são, respectivamente, (101), (110) e (121), ou seja, são os planos predominantes na síntese do cristal (Reyes-Coronado et al., 2008).

2.10 Estudos Teóricos Envolvendo a Eletrocatalise da Água com o TiO_2 como Catalisador

O referencial teórico para tratar o sistema $\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ é, majoritariamente, feito por meio do formalismo do DFT. Nesse caso, a abordagem via ondas planas representa o estado da arte no assunto, e, devido à própria natureza do sistema, que envolve a reação na superfície de um catalisador, justifica-se plenamente.

Trabalhos com *clusters* de TiO_2 , no entanto, também podem ser encontrados na literatura. Por exemplo, *clusters* correspondentes ao monômero (TiO_2) e ao dímero (Ti_2O_4) para modelar as superfícies (110) do rutilo e (001) da anatase foram investigados ao nível de teoria B3LYP/TZV (Rodríguez-Hernández et al., 2016). Esse estudo propôs um mecanismo para a eletrólise da água no cluster $\text{Ti}(\text{OH})_4$, cujo balanço atômico é equivalente ao de duas moléculas de água interagindo com o monômero de TiO_2 . O trabalho aprimora significativamente a concordância entre o sobrepotencial calculado e os valores

experimentais e teóricos relatados para superfícies estendidas. Os resultados indicam um sobrepotencial de 1,5V (Rodríguez-Hernández et al., 2016).

Cálculos *Coupled Cluster* CCSD(T) e DFT foram realizados, para a adição da água a $(MO_2)_n$, com $n = 1 - 3$ e M = Ti, Zr e Hf, produzindo H_2 e O_2 , considerando a superfície de energia potencial (PES, *Potential Energy Surface*) com multiplicidades singlet e triplet (Fang; Dixon, 2013). Os resultados desse estudo mostraram que a produção de gás hidrogênio depende da formação do intermediário M–H (etapa limitante, com reação de transferência de elétrons acopladas a prótons, 1 ou 2 e^-). Em seguida, é necessário haver a recombinação H–H e dessorção de H_2 . Já a formação de O_2 ocorre pela quebra de duas ligações M–O fracas, a partir de um intermediário $M_nO_{2n}O_2$ (óxido metálico saturado). As energias de dessorção da molécula de O_2 quando ancorada a átomos de Ti são menores que o Zr e Hf, na PES com multiplicidade singlet e triplet, além de serem independentes do tamanho do cluster (Fang; Dixon, 2013).

Dentre os cálculos DFT periódico com ondas planas, pode-se destacar um estudo, utilizando o funcional RPBE (*Revised Perdew-Burke-Ernzerhof*), que realiza uma triagem com 38 dopantes, como As, Bi, Co, Ir, Mn, Pd, Ru ou V, para elucidar as propriedades eletrocatalíticas do rutilo– TiO_2 , com foco, principalmente, nas etapas da OER e reações de evolução de cloro (*Chlorine Evolution Reactions*, CER) (Karlsson; Cornell; Pettersson, 2015). Assim, focando na OER, etapa importante para reação global da eletrólise da água que ocorre no ânodo, as propriedades eletrocatalíticas do TiO_2 podem ser controladas por dopagem com cátions de metais de transição, principalmente o molibdênio e rênio. Além disso, a combinação desses cátions na superfície do TiO_2 , formando óxidos ternários, também parece ser excelente para a OER e CER (Karlsson; Cornell; Pettersson, 2015).

Além da OER, a eletrocatalise da água se processa por meio, também, da segunda semirreação, proveniente da etapa catódica. Com o objetivo de promover essas reações envolvidas na HER, estudos teórico-experimentais indicam que TiO_2 amorfado dopado com cobre (Cu–A– TiO_2) é uma opção que apresenta excelente desempenho. Em princípio, a energia livre de Gibbs de adsorção do átomo de hidrogênio na superfície ΔG_{H^*} deve ser próxima de zero para que ocorra uma rápida transferência. O Cu–A– TiO_2 foi comparado, quanto

ao desempenho, com o TiO_2 nas fases cristalinas brookita, rutilo e anatase, indicando um ΔG_{H^*} de 0,04 eV. Apesar disso, o ΔG_{H^*} da anatase foi de apenas 0,10 eV, apresentando uma diferença de 0,06 em relação ao Cu–A– TiO_2 (Ren et al., 2020).

Várias são as formas de ativar o TiO_2 para se tornar um eletrocatalisador eficiente. O *spillover* de hidrogênio em óxidos de metais de transição é uma das vanguardas na melhoria de desempenho de eletrocatalisadores. Essa técnica consiste no processo pelo qual átomos de hidrogênio adsorvidos em um material, geralmente um metal ou um catalisador, migram para a superfície de um material adjacente, que não seria capaz de adsorver hidrogênio de forma eficiente por si só (Li et al., 2021).

Estudos teórico-experimentais utilizaram o DFT periódico para investigar as propriedades do TiO_2 na HER (Liu et al., 2024). Esses estudos calcularam as coordenadas de reação e a densidade parcial de estados (pDOS) dos orbitais do Ti e H. Os resultados indicaram a transição de fase parcial de TiO_2 anatase para TiO_2 rutilo induzida por codopagem de N e F ($\text{AR}-\text{TiO}_2|(\text{N},\text{F})$). Essa característica justifica o aumento observado na eficiência da HER. Segundo os autores, a modulação do centro das posições da banda d ocorre a partir da dopagem com átomos de nitrogênio e flúor. Assim, a modulação dos orbitais d dos átomos de titânio ocorre devido a uma transição de fase incompleta (anatase à rutilo), tornando a estrutura eletrônica do catalisador mais eficiente para a HER, equilibrando assim o balanço entre a adsorção de prótons e a dessorção de hidrogênio, permitindo um *spillover* de hidrogênio energeticamente favorável durante o processo de HER. Nesse estudo, o $\text{AR} - \text{TiO}_2|(\text{N},\text{F})$ exibiu um desempenho excepcional para promover a HER independente do pH, superando, inclusive, o catalisador de referência Pt/C, com η de apenas 74,80 mV e 142 mV, para alcançar uma densidade de corrente de 10 mA/cm², em eletrólitos alcalinos e ácidos ou neutros, respectivamente, além de uma notável estabilidade de mais de 200 horas (Liu et al., 2024).

A adição de radicais hidroxila à superfície do catalisador $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$, pode gerar um aumento do seu desempenho (Akyürek et al., 2024; Yang et al., 2024). Cálculos DFT demonstraram que o papel da hidroxila é acelerar a formação da ligação O–O, reduzindo assim a energia livre de adsorção dos intermediários da

OER e impulsionando a cinética dessa etapa. Apesar disso, pouco se sabe, ainda, sobre os mecanismos envolvidos nesse processo.

Estudos utilizando o funcional PBE (*Perdew-Burke-Ernzerhof*) em sistemas periódicos foram realizados para TiO_2 no contexto da OER. Eles indicaram, para as superfícies de anatase (101), rutilo (110) e brookita (210), duas possibilidades de sítio para a formação do grupo hidroxila (OH1 e OH2), como indica a Figura 8 (WU et al., 2023).

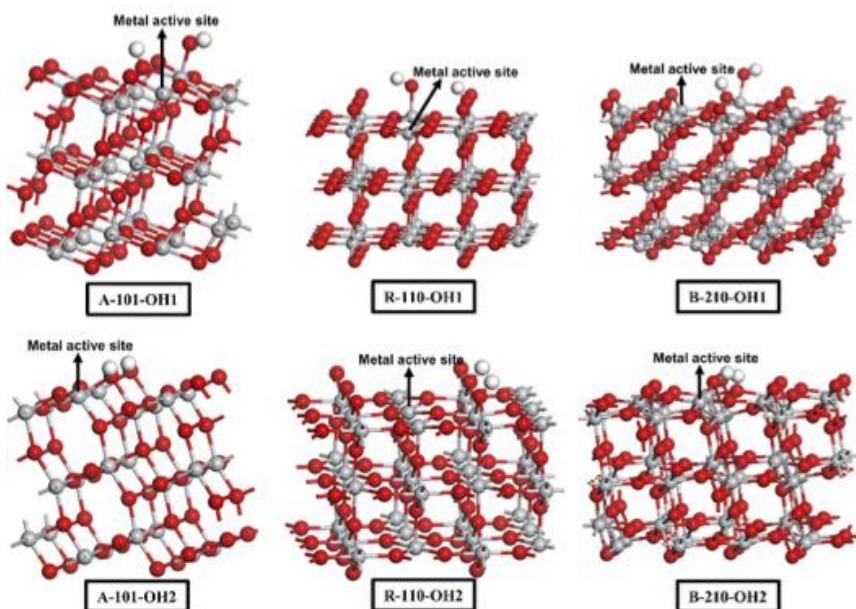


Figura 8 – As estruturas de superfície do TiO_2 hidroxilado do tipo OH1 (superior) / OH2 (inferior) das fases anatase – (101) (à esquerda), rutilo (110) (ao centro) e brookita (210) (à direita), com os sítios ativos para o processo de evolução de oxigênio (OER). Fonte: (WU et al., 2023).

Também, mostraram que o rutilo (110) OH1 apresentou o menor sobrepotencial, de 53 mV, enquanto o sobrepotencial mais alto foi de 149 mV para a brookita (210) OH2. Os sobrepotenciais da anatase para OH1 e OH2 foram próximos ao do rutilo (WU et al., 2023).

2.11 Modelagem da Etapa de Evolução de Oxigênio

A modelagem de produção de oxigênio por meio da eletrocatalise com o TiO_2 , em termos termodinâmicos e cinéticos, ainda apresenta muitas lacunas e precisa ser melhor desenvolvida. Ainda assim, alguns trabalhos se destacam. Por exemplo, a descrição do perfil termodinâmico para a etapa da OER no TiO_2 (101) foi realizada e revelou um η de 171 mV em meio ácido (Petersen; Klüner,

2020). Além disso, nesse mesmo estudo, as possibilidades de adsorção molecular e dissociativa da água foram avaliadas. Segundo os autores, a forma molecular é preferida em todas as ocasiões, apresentando energia de adsorção mais favorável, além de um estado de transição entre a forma molecular e a dissociada de, pelo menos, 0,7 eV (Petersen; Klüner, 2020).

O perfil termodinâmico das etapas da OER, em termos de ΔG (eV), e as energias da reação (eV) de conversão da adsorção da água nas formas molecular e dissociada estão disponíveis na Figura 9.

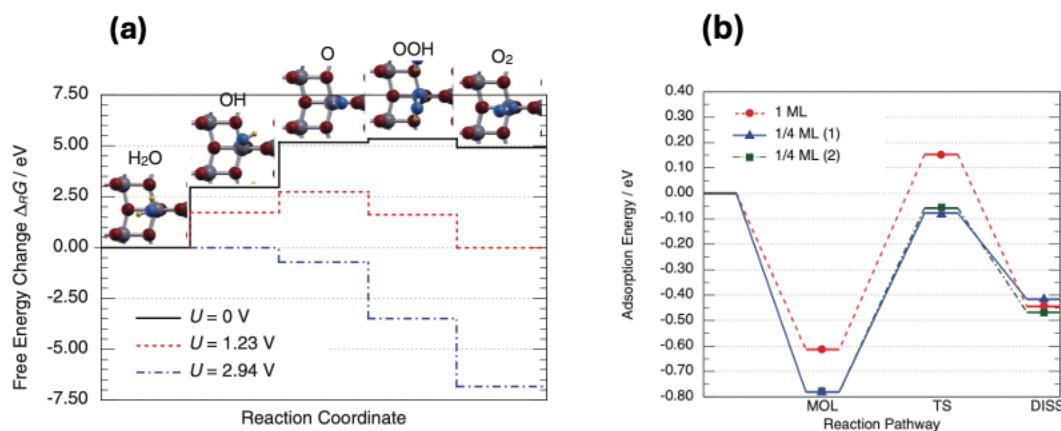


Figura 9 - a) Diagrama de ΔG para a etapa completa de oxidação da água em diferentes potenciais U. b) Perfil de energia da primeira etapa de dissociação da água para a anatase-TiO₂(101) (PBE0) para as coberturas de uma camada (vermelho), 1/4 de camada (azul – dissociação entre pares e verde – dissociação dentro do par). Fonte: (Petersen; Klüner, 2020).

Para calcular o ΔG de reação da Figura 9a, é necessário adotar como referência para as condições do sistema o eletrodo padrão de hidrogênio (pH = 0, p = 1013 hPa e T = 298,15 K), sendo possível admitir, nessas condições, para cada par H⁺/e⁻, metade da energia do H₂ (essa aproximação, conhecida como eletrodo computacional de hidrogênio, será discutida com mais detalhes na seção 4.3).

Os cálculos realizados nesse trabalho consideraram um *slab* (representação de um cristal que imita uma superfície, sendo modelada por uma fatia de material contendo várias camadas de átomos) de 4 camadas de átomos de titânio, sendo a última delas mantida rígida (relaxamento de geometria não permitido). Ainda, nesse mesmo trabalho, os autores utilizaram o valor experimental de energia livre de Gibbs para o O₂(101). Isso foi necessário, uma vez que o caráter paramagnético da molécula de gás oxigênio leva a um valor de energia superestimado no nível DFT, usado no trabalho. Assim, os autores

propuseram, para a OER promovida na superfície do TiO₂(101), foi obtido um η de 1,71 V.

Estudos analisaram a produção de oxigênio na superfície do TiO₂, nas três formas cristalinas (anatase, rutilo e brookita). Os cálculos foram realizados com o funcional PBE a partir de *slabs* com 4 camadas de titânio, sendo a última mantida fixa (Malik et al., 2020). Nesse trabalho, estudou-se a possibilidade de produção de O₂ a partir da água considerando as três possibilidades de transferência de prótons acoplada aos elétrons: 1e⁻, 2e⁻ e 4e⁻, sob a forma das equações 14, 15 e 16, respectivamente (Malik et al., 2020).



Observou-se, no entanto, que, tanto em meio ácido, quanto em meio alcalino, os três polimorfos do óxido de titânio apresentam uma termodinâmica favorável à produção de H₂O₂, confirmando a necessidade da aplicação do sobrepotencial para favorecer a produção de O₂.

3. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho se concentraram na descrição das reações de evolução de oxigênio nas superfícies (101) e (100) do TiO_2 sob a apresentação da estrutura cristalina da anatase, visando especificamente:

- Descrever as etapas de reação com avaliação dos reagentes, intermediários e produto da reação de evolução de oxigênio e compará-los nas duas superfícies (101) e (100) da anatase– TiO_2 , avaliadas;
- Obter o perfil termodinâmico para a reação de evolução de oxigênio, considerando $T = 298\text{K}$ e $\text{pH} = 0$, e estimar o sobrepotencial necessário para as superfícies (101) e (100) do anatase– TiO_2 ;
- Avaliar aspectos cinéticos envolvendo a reação de evolução de oxigênio nas duas superfícies, envolvendo condições de potencial nulo, e compará-las.

4. METODOLOGIA

A descrição das etapas da evolução de oxigênio, utilizando o TiO₂ na fase anatase como eletrocatalisador, foi realizada por meio de cálculos de primeiros princípios baseados em DFT, com base de ondas planas. Essa fase foi escolhida devido à sua elevada estabilidade nas temperaturas empregadas e à mais alta atividade eletrocatalítica comparada às outras formas de apresentação do TiO₂ (Moriau et al., 2025; Shabana et al., 2025). A superfície (101), majoritária em cristais de anatase, apresenta sítios de coordenação incompleta que podem atuar na adsorção de intermediários, enquanto a (100) possui uma densidade maior de estados eletrônicos e uma geometria que favorece processos de oxidação (Ahmed et al., 2012; Moatti; Bayati; Narayan, 2016; Wei et al., 2020). No contexto específico da OER, este trabalho representa, ao melhor do nosso conhecimento, o primeiro a realizar uma análise mecanística detalhada — tanto termodinâmica quanto cinética — nessas duas superfícies da anatase, oferecendo subsídios inéditos para a compreensão do papel da estrutura superficial na atividade catalítica do TiO₂.

A construção das supercélulas para as superfícies TiO₂ (101) e (100) foi realizada para garantir que o adsorvato não interagisse com sua imagem periódica, mantendo-os a uma distância mínima de 10 Å. Para ambos os casos, foram propostos *slabs* com dimensões (3x1). Vale ressaltar que o *slab* (3x1) é um modelo estrutural utilizado para representar uma superfície cristalina. Ele consiste em uma célula unitária expandida três vezes em uma direção (ao longo de um eixo cristalográfico) e uma vez na outra direção, formando uma superfície retangular. As dimensões das células periódicas para a superfície (100) foram: $a = 11,35 \text{ \AA}$, $b = 9,51 \text{ \AA}$ e $c = 23,78 \text{ \AA}$, contendo um total de 54 átomos de titânio e oxigênio. Para a superfície (101), as dimensões da célula foram $a = 11,35 \text{ \AA}$, $b = 10,23 \text{ \AA}$ e $c = 47,89 \text{ \AA}$, compreendendo 144 átomos no total.

Foram utilizadas três camadas de átomos de titânio para a superfície (100), enquanto quatro camadas de átomos de titânio foram empregadas para a superfície (101), conforme sugerido por estudos anteriores (MEHRING; KLÜNER, 2011; PETERSEN; KLÜNER, 2019). Em ambas as superfícies, a última camada teve sua geometria “congelada” para representar as

características do *bulk*. Nesse sentido, ambas as superfícies otimizadas estão representadas na Figura 10.

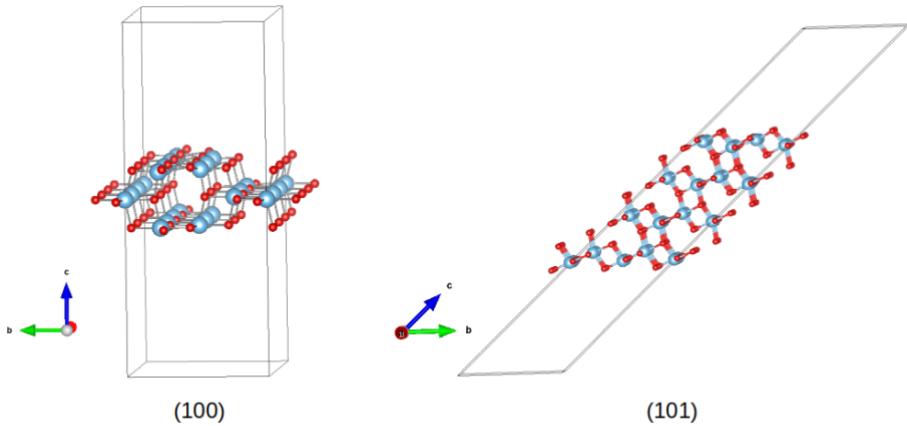
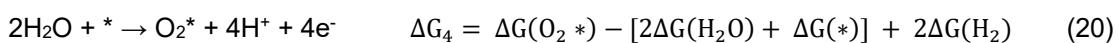
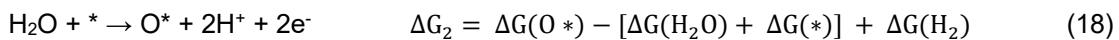
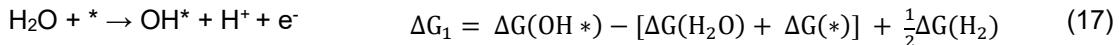


Figura 10 – Vista lateral das superfícies (100) e (101), respectivamente, do TiO_2 otimizadas em nível PBE. Os átomos de titânio estão representados em azul e os átomos de oxigênio estão representados em vermelho.

A oxidação da água na superfície do TiO_2 depende da quantidade de elétrons envolvidos no processo, impactando diretamente os tipos de produtos gerados (Malik et al., 2020). Conforme mencionado, a oxidação da água pode envolver 1e^- , 2e^- e 4e^- , produzindo, respectivamente, OH^* , H_2O_2^* e O_2^* .

Este trabalho concentra-se em descrever a oxidação via 4e^- em duas superfícies de anatase, produzindo O_2^* , conforme representado pelas equações 17 - 20. Espera-se uma etapa de fisissorção de água na superfície do catalisador antes das etapas químicas representadas pelas equações 17 - 20. Nessas equações, o ΔG de cada par $\text{H}^+ + \text{e}^-$ é tratado como $\frac{1}{2}\Delta G(\text{H}_2)$, seguindo a aproximação do eletrodo computacional de hidrogênio, abordada em detalhes na seção 4.3 (Valdés et al., 2008).



Neste trabalho, adotaremos o símbolo * como representação para a superfície, e, por exemplo, OH * representa o grupo hidroxila adsorvido na superfície. A mesma lógica foi utilizada para todos os demais compostos deste trabalho.

4.1 Teoria da Matéria Condensada

O teorema de Bloch preconiza que a solução da equação de Schrödinger para um elétron submetido a um potencial periódico é dada pela equação 21.

$$\psi_k(r) = u_k(r)e^{ik \cdot r} \quad (21)$$

Nessa equação, $\psi_k(r)$ é a função de onda para um elétron no teorema de Bloch. Já $u_k(r)$ representa a função periódica da rede cristalina. Ainda, k e r são, respectivamente, os vetores de onda do cristal e o de posição. Para esses sistemas, adota-se, comumente, as bases de ondas planas para expandir a função de Bloch nos cristais (Charles Kittel, 2005).

Vale salientar que, apesar da periodicidade de $\psi_k(r)$ estar relacionada com o espaço recíproco, uma vez que o termo de fase $e^{ik \cdot r}$ pertence ao espaço recíproco, a periodicidade de $u_k(r)$ se dá no espaço direto. A equação 22 demonstra essa relação de reciprocidade.

$$u_k(r + R) = u_k(r) \quad (22)$$

Pode-se expandir, por isso, $u_k(r)$ e então expressá-la em termos de um número finito de ondas planas com vetores expressos no espaço recíproco, como mostram as equações 23 e 24.

$$u_k(r) = \sum_G c_{i,G} e^{iG \cdot r} \quad (23)$$

$$\psi_k(r) = \sum_G c_{i,(G+k)} e^{i(G+k) \cdot r} \quad (24)$$

Nessas equações, G representa o conjunto de vetores da rede recíproca do sólido cristalino, sendo eles termos permitidos da série de Fourier, que possuem a mesma periodicidade tridimensional do cristal. Por isso, na equação 24, os termos $c_{i,(G+k)}$ representam os coeficientes da combinação linear da base de ondas planas.

O Hamiltoniano da equação de Kohn-Sham, que inclui, explicitamente, termos como a energia cinética, o potencial externo e os potenciais de Hartree e de troca-correlação, permitindo descrever a energia de um sistema polieletônico de forma aproximada, está indicado na equação 25 (Kohn; Sham, 1965).

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (25)$$

Os termos $V_{ext}(r)$, $V_H(r)$ e $V_{xc}(r)$ significam os potenciais externo, de Hartree e de troca-correlação, respectivamente. É possível combinar as equações 24 e 25, em termos da transformada de Fourier, permitindo uma transição do espaço real (variáveis de posição) e espaço de vetores k (no qual funções de onda e potenciais são representados por ondas planas), gerando a equação 26.

$$\sum_{G'} \left[\frac{1}{2} |k + G|^2 \delta_{GG'} + (V_{ext} + V_H + V_{xc})(G - G') \right] \times c_{i,(G'+k)} = E_i c_{i,(G+k)} \quad (26)$$

A aplicação do Teorema de Bloch permite reformular o problema eletrônico em um sólido cristalino periódico, reduzindo-o à consideração de funções de onda periódicas moduladas por uma fase, que dependem de um vetor de onda k . Dessa forma, mesmo que o sistema contenha um número macroscópico de elétrons, é possível tratar o problema em uma célula unitária representativa do potencial periódico. A expansão das funções de onda de Bloch em uma base de ondas planas leva à expressão da energia cinética associada a cada termo da série como $\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2$ onde G são os vetores da rede recíproca. Para tornar o problema computacionalmente viável, introduz-se uma energia de corte E_{corte} , admitindo que apenas os termos cuja energia cinética satisfazem a relação $\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 < E_{corte}$, sejam incluídos na expansão. Ou seja, apenas ondas planas com contribuição energética inferior ao limite estabelecido são consideradas (Charles Kittel, 2005).

A soma sobre todos os vetores de onda k em um sistema com simetria translacional (como um cristal) pode ser aproximada por uma integral, considerando a alta densidade de estados nesses pontos dentro da primeira zona de Brillouin (1^a ZB), conforme indica a Figura 11.

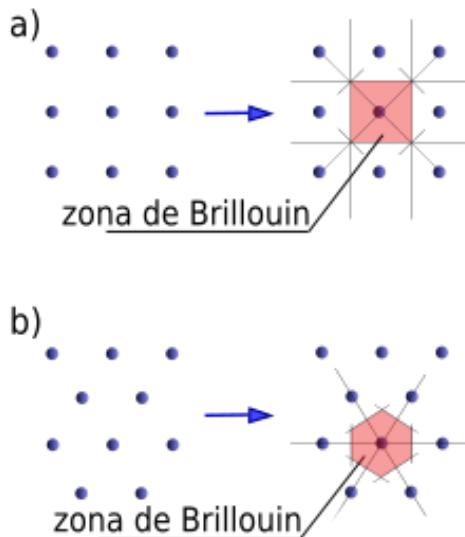


Figura 11 - A primeira zona de Brillouin em uma rede recíproca a) quadrada, b) hexagonal.

A 1^a ZB desempenha um papel central na física de estados sólidos. Ela é definida como o domínio de Wigner-Seitz da rede recíproca, ou mesmo o conjunto de pontos no espaço recíproco, que estão mais próximos do ponto- Γ (centro da 1^a ZB) do que de qualquer outro ponto da rede recíproca. Assim, essa abordagem é essencial na física do estado sólido para tratar propriedades macroscópicas de materiais, já que facilita o cálculo de grandezas físicas. Geometricamente, essa zona delimita a região não redundante do espaço recíproco. Assim, todas as propriedades periódicas de um cristal podem ser representadas dentro dela. A densidade de estados no espaço k é alta o suficiente para que a soma sobre todos os vetores de onda k em um cristal possa ser aproximada por uma integral contínua sobre a 1^a ZB, como mostra a equação 27.

$$\sum_k A(k) \approx \frac{V}{(2\pi)^3} \int A(k) d^3k \quad (27)$$

Nessa equação, $A(k)$ representa a propriedade física avaliada, e a integral é realizada sobre toda a primeira zona de Brillouin, que corresponde à célula unitária no espaço recíproco. O fator V representa o volume da célula unitária no espaço real, associada à rede direta do cristal. Essa correspondência entre os dois espaços — direto e recíproco — é fundamental para a formulação de propriedades físicas em sistemas periódicos.

Adotar, para a equação 27, uma perspectiva discretizada para a integral permite solucionar o problema de encontrar, por exemplo, a densidade de energia total de um sistema, já que o problema de se integrar sobre todo o espaço da 1^a ZB pode ser encarada como mostra a equação 28.

$$A(k) = \sum_k [w(k) \cdot f(k)] \quad (28)$$

Dessa forma, a equação 28 representa a forma discretizada do espaço de pontos k , realizada para um número restrito de vetores. Por isso, uma amostragem de pontos k deve ser realizada, sendo ela responsável por modelar um conjunto infinito de pontos. Ainda, $w(k)$ representa o peso associado a cada ponto de amostragem no espaço recíproco, que reflete o volume efetivo que cada ponto contribui para a integral sobre a 1^a ZB. Já $f(k)$ corresponde à propriedade física avaliada no ponto k específico.

A convergência de uma propriedade de referência, como a energia total do sistema, pode ser atingida uma vez que um aumento na quantidade de pontos k do sistema alteram pouco o valor dessa propriedade de referência. A fim de obter os valores de densidade eletrônica para a resolução das equações de Kohn-Sham, considerando o formalismo DFT, o método de Monkhorst-Pack é usualmente adotado (Monkhorst; Pack, 1976). Nesse modelo, as bandas de energia ocupadas são analisadas por meio de uma integração sobre os vetores k da primeira 1^a ZB.

As funções de ondas planas são naturalmente compatíveis com as condições de contorno periódicas e a expansão com base nelas irá tratar o cristal de maneira uniforme, independentemente do tipo de cristal. Em regiões onde a função de onda apresenta alta oscilação, sendo ela bem localizada, como no caso dos elétrons das camadas internas, utiliza-se um potencial suavizado, conhecido como pseudopotencial, que substitui o potencial real.

Da mesma forma, a função de onda original é substituída por uma pseudofunção de onda suavizada, considerando um raio de corte (R_c). Para distâncias menores que R_c , os pseudopotenciais e os potenciais reais devem ser suaves, enquanto para distâncias maiores que R_c , eles devem coincidir, além de manterem os autovalores de energia para os estados de valência. Enquanto o potencial real apresenta uma forte atração na região próxima ao núcleo, gerando funções de onda altamente oscilatórias, o pseudopotencial substitui

essa parte interna por uma descrição suavizada, sem eliminar as informações relevantes para os elétrons de valência. Fora de R_c , o pseudopotencial coincide com o potencial real. Essa abordagem reduz a complexidade matemática do problema, uma vez que elimina a necessidade de representar explicitamente as oscilações rápidas das funções de onda perto do núcleo. O uso de pseudopotenciais proporciona, portanto, uma redução significativa no custo computacional, pois diminui o número de elétrons tratados explicitamente e permite o uso de uma função de base menor. A Figura 12 descreve a relação entre a função de onda (Ψ) e os pseudopotenciais do tipo *norm-conserving* (nc) e *ultrasoft* (us) em relação ao R_c (Provost, 2019).

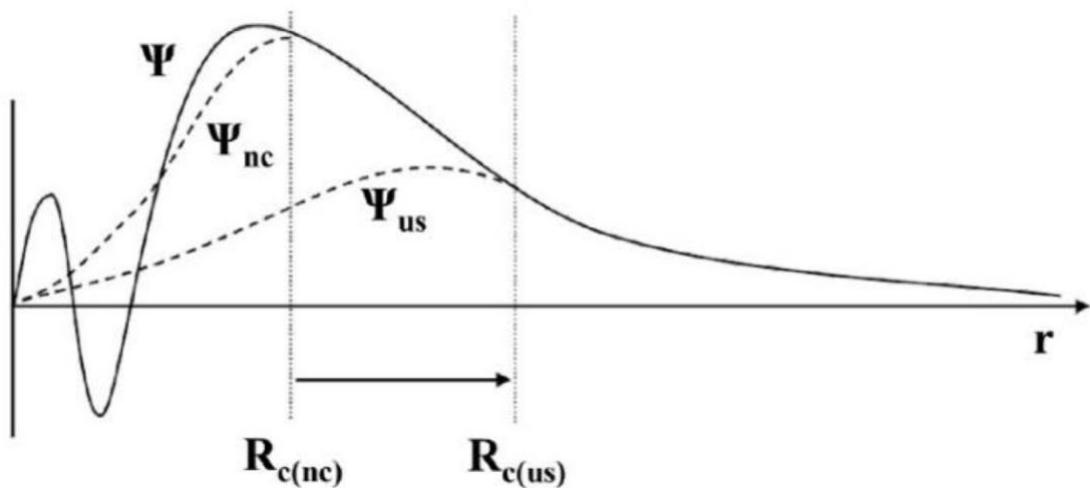


Figura 12 - Representação da função de onda original (Ψ) e pseudopotenciais do tipo *norm-conserving* (Ψ_{nc}) e *ultrasoft* (Ψ_{us}). Fonte: (PROVOST, 2019).

Os pseudopotenciais *norm-conserving* (nc) mantêm a norma da função de onda da valência, sendo mais precisos, mas exigem um maior R_c e maior custo computacional. Já os pseudopotenciais *ultrasoft* (us) permitem uma aproximação mais suave da função de onda, permitindo usar um R_c menor e reduzindo o custo computacional, mas com menor precisão, especialmente para núcleos pesados.

As propriedades vibracionais dos cristais foram obtidas por meio dos cálculos dos fônonos dos cristais. Um fônon é uma quasipartícula que representa as vibrações dos átomos em um cristal, ou seja, quantiza a energia vibracional da rede cristalina. Em paralelo, o fóton é a partícula associada à quantização da

energia das ondas eletromagnéticas. Essas vibrações podem ser representadas pela frequência dos fônonos em relação ao vetor de onda (Baroni et al., 2001).

Assim como o vetor de onda k descreve o momento dos elétrons em um cristal, o vetor q representa o vetor de onda associado a uma vibração coletiva da rede, por exemplo, o fônon. Ambos estão contidos na 1^a ZB e estão relacionados a diferentes excitações do sistema: k para elétrons e q para fônonos. Já o vetor G é um vetor da rede recíproca e aparece, por exemplo, na expansão das funções de onda de Bloch em uma base de ondas planas. O estudo das vibrações no sólido pode envolver o modelo harmônico, que considera os átomos como massas ligadas por molas (osciladores harmônicos). Sendo esse modelo amplamente utilizado tanto para moléculas quanto para sólidos.

As matrizes dinâmicas $D(q)$ são construídas no contexto do modelo harmônico, no qual átomos são tratados como massas conectadas por mola, a partir das constantes de força que descrevem as interações relevantes entre os átomos em uma rede cristalina. A matriz dinâmica permite calcular as frequências e os modos normais de vibração da rede cristalina, sendo fundamental para a obtenção do espectro de fônonos. Ela é construída a partir das constantes de força entre os átomos e depende do vetor de onda q . As matrizes dinâmicas ($D_{\mu\nu}(q)$) são representadas pela equação 29 (Charles Kittel, 2005; Erba et al., 2015).

$$D_{\mu\nu}(q) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} \sum_\nu H_{\mu\nu}(q) e^{iq(R_\mu - R_\nu)} \quad (29)$$

Na equação 29, M_μ e M_ν são as massas dos átomos μ e ν na célula unitária, compondo a matriz diagonal M , que normaliza essa equação. A matriz $H_{\mu\nu}$ representa a matriz Hessiana, composta pelas derivadas segundas da energia em relação às posições dos átomos μ e ν , ou seja, as constantes de força. Os vetores R_μ e R_ν indicam as posições dos átomos em diferentes células unitárias do cristal. A diagonalização de $D(q)$ fornece os autovalores correspondentes às frequências vibracionais, ou fônonos, para cada vetor de onda q , e os autovetores associados descrevem os modos normais.

A partir de um vetor fixo q , pertencente à primeira zona de Brillouin, os elementos da matriz dinâmica são determinados de forma autoconsistente para

todas as coordenadas atômicas dos átomos da célula unitária. O vetor q representa a periodicidade da vibração coletiva dos átomos na rede e é fundamental na construção do espectro vibracional. Esse procedimento é diretamente derivado da Teoria da Perturbação do Funcional de Densidade (Baroni et al., 2001).

Existem $3 \times N_{at}$ frequências vibracionais (ω_q) que correspondem aos modos normais de vibração da rede cristalina, sendo três modos para cada átomo na célula unitária, intrinsecamente relacionados às três direções espaciais. Essas frequências são resolvidas a partir da diagonalização da matriz dinâmica resultante ($D_{\mu\nu}(q)$). Variando-se q ao longo da zona de Brillouin, obtém-se a função de dispersão dos fônon, que descreve como as frequências ω_q variam em função do vetor de onda q , refletindo o comportamento coletivo das vibrações no cristal. Os fônon são divididos em acústicos e ópticos, sendo o primeiro associado aos movimentos simétricos de vibração e o segundo aos assimétricos (Charles Kittel, 2005).

Os fônon em ponto- Γ ($q = 0$) que induzem um momento de dipolo diferente de zero, isto é, com vibrações assimétricas, correspondem aos modos ativos no IR. Para as $3 \times N_{at}$ frequências vibracionais de um sistema cristalino, 3 delas são modos acústico e $(3 \times N_{at} - 3)$ são ópticos (Baroni et al., 2001; Baroni; Giannozzi; Testa, 1987; Erba et al., 2015). É possível calcular o nível de energia (ε) para cada ponto q na primeira zona de Brillouin, como se observa na equação 30.

$$\varepsilon_m^{p,q} = (m + \frac{1}{2})\omega_{qp} \quad (30)$$

Nessa equação, p se refere ao índice de cada fônon ($p = 1, 2, \dots, 3 \times N_{at}$) e m é o número quântico vibracional. Essa equação é fundamental para o cálculo da energia vibracional em um sistema cristalino e para a descrição do comportamento quântico das vibrações no cristal, permitindo obter a distribuição das energias dos modos de fônon, o que é essencial para entender as propriedades térmicas e espectroscópicas do material.

4.2 Modelo Harmônico para Propriedades Termodinâmicas dos Cristais

As equações referentes à entropia vibracional, $S(T)$, e às contribuições térmicas para a energia interna, $E_t(T)$, em sistemas no estado sólido, são dadas por expressões de contribuição vibracional, conforme as equações 31 e 32 (Cramer, 2004; Laurendeau, 2005).

$$S(T) = k_b \sum_{i=1} \left\{ \frac{\hbar\omega_i}{k_b T} \left(e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_b T}} - 1 \right)^{-1} - \ln \left(1 - e^{\frac{-\hbar\omega_i}{k_b T}} \right) \right\} \quad (31)$$

$$E_t(T) = \sum_{i=1} \hbar\omega_i \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_b T}} - 1} \right] \quad (32)$$

Nas equações 31 e 32, k_b é a constante de Boltzmann e $\hbar\omega_i$ representa a energia do modo vibracional i , que pode ser calculada para todos os pontos q na zona de Brillouin, não se limitando ao ponto- Γ ($q = 0$). A energia livre de Helmholtz, por sua vez, possui a mesma forma da expressão harmônica, porém com uma dependência explícita do volume. A equação 33 indica a energia livre de Helmholtz no modelo harmônico.

$$F(T, V) = U_0(V) + E_{ZPE} + k_b T \sum_{i=1} \ln \left[1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{k_b T}} \right] \quad (33)$$

Para a equação 33, $U_0(V)$ representa a energia eletrônica do cristal a 0 K, e E_{ZPE} indica a energia de ponto zero do sistema. A soma de E_{ZPE} com o somatório explícito em $F(T, V)$ representa a contribuição vibracional térmica à energia livre de Helmholtz do sistema cristalino. Ainda, a equação 34 indica a expressão para E_{ZPE} (Baroni et al., 2001; Laurendeau, 2005).

$$E_{ZPE} = \frac{1}{2} \sum_i \hbar\omega_i \quad (34)$$

Adota-se, por fim, para o cálculo da energia livre de Gibbs (G), a expressão $G = F + PV$. Ao calcular a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), tem-se $\Delta G = \Delta F + \Delta PV$. No entanto, para sistemas no estado sólido, adota-se $\Delta PV \approx 0$, e, portanto, $\Delta G \approx \Delta F$.

4.3 Eletrodo Computacional de Hidrogênio

O eletrodo computacional de hidrogênio (CHE, *Computational Hydrogen Electrode*) é uma abordagem teórica amplamente utilizada para modelar reações eletroquímicas com base em cálculos de energia livre obtidos via teoria do funcional da densidade (DFT) (Nørskov et al., 2009b). Ele foi proposto como uma alternativa eficiente para contornar a complexidade envolvida na descrição explícita do eletrodo de referência e da interface sólido-líquido, aspectos que representam desafios consideráveis para os métodos *ab initio* tradicionais.

A principal ideia do CHE é utilizar a meia-reação do hidrogênio como referência universal para calcular os potenciais eletroquímicos de outras reações. Isso é feito assumindo que o potencial eletroquímico do próton H⁺ em solução aquosa pode ser relacionado diretamente ao H₂ por meio da reação expressa na equação 35.



Com essa aproximação, os potenciais eletroquímicos podem ser derivados diretamente das diferenças de energia livre de Gibbs, sem a necessidade de modelar explicitamente o eletrodo de referência e os efeitos do meio líquido. Assim, pode-se considerar que $\Delta G(\text{H}^+ + \text{e}^-) \approx \frac{1}{2}\Delta G(\text{H}_2)$ (Valdés et al., 2008; Vorontsov; Smirniotis, 2023). Essa abordagem simplifica significativamente a avaliação de mecanismos eletroquímicos, permitindo construir diagramas de energia livre para etapas como adsorção de espécies reativas e formação de intermediários, sendo particularmente útil na análise da etapa limitante em reações como HER e OER.

O modelo CHE considera, em geral, condições padrão (1 atm, 298 K) e alinha os potenciais ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE, *Standard Hydrogen Electrode*) (Nørskov et al., 2009b). Apesar de desconsiderar explicitamente efeitos de solvatação, campo elétrico e outras interações da interface, o modelo CHE tem se mostrado suficientemente preciso para triagem e comparação de

materiais candidatos a eletrocatalisadores. Diversos estudos aplicaram esse modelo com sucesso na identificação de materiais ativos para reações eletroquímicas no contexto de energias renováveis e armazenamento de energia (Calle-Vallejo; Koper, 2015; Nørskov et al., 2004, 2009a).

Embora possua ampla aceitação e utilidade, o modelo CHE apresenta limitações importantes que devem ser levadas em conta na análise dos resultados. Em primeiro lugar, o CHE desconsidera explicitamente a presença do eletrólito e a estrutura da dupla camada elétrica na interface eletrodo/solução, o que pode afetar significativamente a estabilidade de espécies adsorvidas e os perfis de energia livre em meio aquoso (Chan; Nørskov, 2016; Gauthier et al., 2019). Além disso, o CHE não incorpora diretamente os efeitos de campo elétrico induzidos pela aplicação de um potencial. Em experimentos, a presença de campo elétrico pode alterar a estrutura eletrônica da superfície e a orientação de moléculas adsorvidas. Esses fatores, por sua vez, são ignorados na aproximação padrão do CHE (Melander et al., 2016). Outro ponto a ser considerado é que o CHE fornece uma descrição puramente termodinâmica, isto é, calcula variações de energia livre (ΔG), mas não fornece informações cinéticas, como barreiras de ativação. Dessa forma, para uma caracterização completa do mecanismo, torna-se necessário empregar métodos adicionais, como a teoria do estado de transição ou cálculos *nudged elastic band* (NEB) (Kastlunger et al., 2022). Por fim, o modelo é normalmente aplicado a condições de pH = 0, e, embora possa ser ajustado via a equação de Nernst para outros valores de pH, não considera explicitamente o efeito do pH na estrutura interfacial, o que pode ser relevante para reações que dependam da especiação do meio (Sundararaman; Goddard; Arias, 2017). Ainda assim, mesmo com essas simplificações, o CHE permanece uma ferramenta poderosa e amplamente utilizada na triagem de catalisadores e na construção de diagramas de energia livre para reações eletroquímicas complexas.

4.4 Detalhes Computacionais

Cálculos de ondas planas baseados na teoria do funcional de densidade (DFT/PBC) foram empregados por meio do programa QuantumESPRESSO v.6.3 (Giannozzi et al., 2009). A energia de corte foi testada e convergiu para um

valor de 90 Ry, adotando esse valor para tratar os elétrons de valência, enquanto os elétrons mais internos foram tratados por meio da utilização dos pseudopotenciais *ultrasoft* (Vanderbilt, 1990). Para além disso, o funcional de troca e correlação parametrizado por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew; Burke; Ernzerhof, 1996) foi utilizado com a correção de dispersão do tipo DFT-D3 (Grimme et al., 2010). O funcional de PBE, pertencente à classe dos funcionais de gradiente generalizado (GGA), foi escolhido nesta tese devido à sua ampla aceitação na modelagem de materiais e superfícies, especialmente em sistemas óxidos como o TiO_2 . O PBE oferece um bom equilíbrio entre acurácia e custo computacional, sendo particularmente vantajoso em estudos envolvendo superfícies e reações de adsorção, como a reação de evolução de oxigênio (OER) (Malik et al., 2020; Mehring; Klüner, 2011; Mitschker; Klüner, 2015; Petersen; Klüner, 2020). Para aumentar a precisão na descrição das interações de van der Waals, relevantes em processos de adsorção de intermediários moleculares, foi incorporada a correção de dispersão D3(Grimme, 2006; Grimme et al., 2010; Nong et al., 2018). Essa abordagem melhora significativamente a descrição das energias de adsorção e das barreiras energéticas sem o aumento substancial do custo computacional que ocorre com funcionais híbridos, como o HSE06 (Nishiwaki; Fujiwara, 2020; Saßnick; Cocchi, 2021).

Cálculos de fônons foram realizados para todos os pontos estacionários para fornecer propriedades vibracionais no ponto- Γ , adotando a análise vibracional parcial da Hessiana (Li; Jensen, 2002). Devido à alta demanda computacional para cálculos de fônons, apenas o adsorvato foi considerado para ambas as superfícies, enquanto os outros átomos foram mantidos congelados. As propriedades termodinâmicas para as espécies de superfície foram estimadas seguindo a abordagem do gás de rede (Campbell; Sprowl; Árnadóttir, 2016).

Os valores da energia livre de Gibbs foram calculados usando a equação fundamental, $G = H - TS$, onde S é a entropia, e H é a entalpia, compreendendo a energia DFT, a correção de energia do ponto zero e as contribuições térmicas a uma temperatura de 298K. Para a molécula em fase gasosa, foram consideradas funções de participação translacionais, rotacionais e vibracionais de acordo com as expressões da termodinâmica estatística. Além disso, a energia

livre de Gibbs de reação para cada etapa elementar foi estimada segundo a equação 36.

$$\Delta G_i = \Delta E + \Delta E_{ZPE} - T \Delta S \quad (36)$$

Nessa equação, ΔG_i representa a variação da energia livre de Gibbs para cada etapa de reação avaliada, ΔE é a variação da energia eletrônica calculada pelo DFT, ΔE_{ZPE} é a mudança na energia de ponto zero, T é a temperatura e ΔS é a mudança na entropia. A partir do modelo do CHE, a introdução do potencial U modifica a equação de ΔG , que permite o cálculo das variações nas energias livres de Gibbs das etapas de formação de OH^* , O^* , OOH^* e O_2^* para valores de potencial diferente de 0, conforme a equação 37.

$$\Delta G_i^U = \Delta G_i - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - nU + k_B T \ln a_{\text{H}^+} \quad (37)$$

Observa-se, na equação 37, que o n corresponde ao número de elétrons envolvidos na etapa da reação i (1-4) que faz referência às equações 17 a 20 e U denota o potencial eletroquímico. O termo $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$ representa a diferença de energia livre associada à adsorção de água. Além disso, $k_B T \ln a_{\text{H}^+}$ é usado como correção para a energia livre dos íons H^+ , onde a_{H^+} é a atividade do próton. Neste estudo, as condições padrão para cálculos de energia livre de Gibbs foram consideradas, ou seja, $T = 298\text{K}$ e $\text{pH} = 0$, tornando $k_B T \ln a_{\text{H}^+} = 0$ (Valdés et al., 2008). Do ponto de vista termodinâmico, as energias livres ΔG_i são calculadas a partir das energias eletrônicas obtidas via teoria do funcional da densidade (DFT), conforme descrito pela equação 36. Contudo, em um sistema eletroquímico operando sob um potencial U , é necessário incluir o trabalho realizado pelo campo elétrico externo. Esse trabalho é representado pelo termo $-nU$. Assim, a energia livre de Gibbs efetiva da reação é reduzida em nU , refletindo a energia fornecida pelo eletrodo. Adicionalmente, a presença do termo $k_B T \ln a_{\text{H}^+}$ permite levar em consideração a atividade dos prótons (a_{H^+}) na interface eletrodo/eletrólito, que é especialmente relevante em reações acopladas à transferência de prótons, como a evolução de oxigênio (OER) e a formação de espécies adsorvidas como OH^* , O^* , OOH^* e O_2^* . Dessa forma, a equação 37 sintetiza o efeito combinado do campo elétrico aplicado e da concentração de prótons sobre a energia livre de cada etapa reacional, permitindo a avaliação do perfil de energia em função do potencial aplicado.

Os caminhos de reação e os estados de transição foram estimados por meio de cálculos de CI-NEB (*Climbing Image Nudged Elastic Band*) (Henkelman; Uberuaga; Jónsson, 2000). As barreiras da reação são definidas como $E_i = E_{TS} - E_R$. O termo E_i refere-se à energia de ativação da etapa i , E_{TS} corresponde à energia do estado de transição (TS) da etapa i , e E_R denota a energia do reagente da etapa i , com i variando de 1 a 4, relacionado a cada etapa da OER representadas nas equações 17 a 20. Essa abordagem permite realizar uma análise do perfil cinético em condição de potencial $U = 0$ V.

A energia de adsorção de um composto específico foi obtida conforme a equação 38.

$$E_{ads}X * = E_{X*} - E_* - E_X \quad (38)$$

Na equação 38, X representa a espécie adsorvida (H_2O , OH , O , OOH e O_2), E_{X*} é a energia DFT da espécie X adsorvida na superfície e E_* é a energia DFT da superfície sem adsorventes.

5. RESULTADOS

A reação de evolução de oxigênio se inicia com a etapa de fisissorção da molécula de água na superfície do catalisador. A fim de iniciar a modelagem da OER, faz-se necessário estudar a superfície de energia potencial a partir dessa etapa. Para isso, foram realizados cálculos de otimização de geometria que localizaram quatro mínimos diferentes para os recortes de superfície (101), enumerados de 1 a 4 para a superfície (101), e três mínimos diferentes, enumerados de 1 a 3 para a superfície (100). O perfil de energia de fisissorção da molécula de água, comparando às quatro estruturas, está disposto na Figura 13. Informações adicionais acerca de aspectos geométricos estão disponíveis na Figura 14 da seção 5.1.

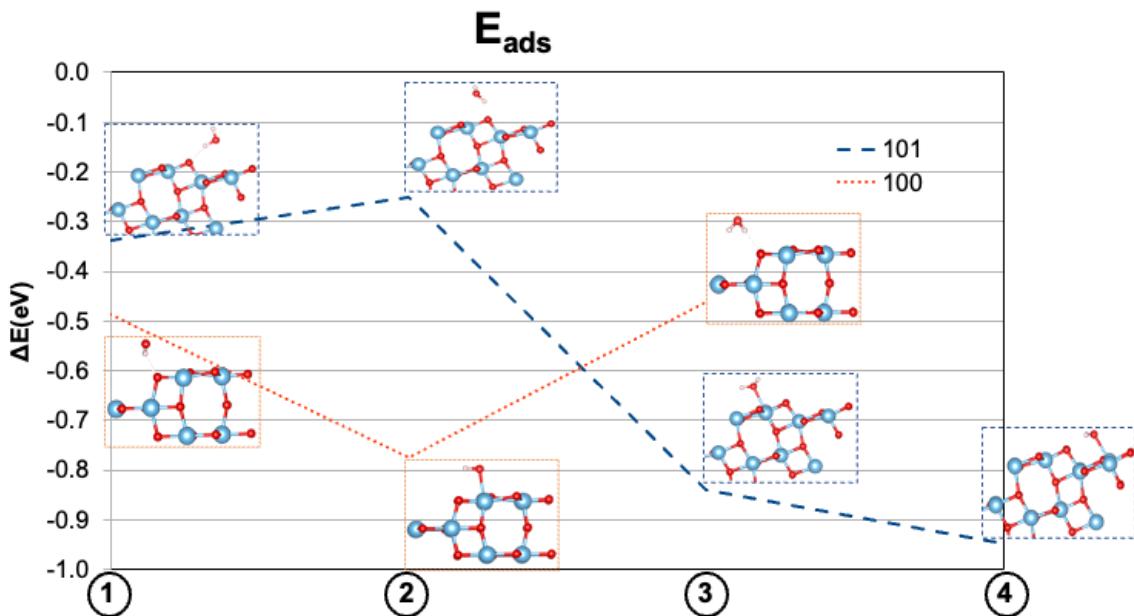


Figura 13 – Energias de adsorção da água para os modos localizados em nível PBE.

Conforme observado na Figura 13, há uma diferença de, no mínimo, 0,1 eV entre a estrutura mais estável e as demais no recorte (101) e 0,25 eV para o (100), quando são avaliados os modos de adsorção em cada superfície. Os modos 1 e 2 da etapa de adsorção da água do recorte (101) foram desconsiderados, já que apresentaram uma diferença de, pelo menos, 0,5 eV em relação às energias de adsorção dos modos 3 e 4. Simplificação semelhante ocorreu para o recorte (100), uma vez que os modos de adsorção 1 e 3 se mostraram, no mínimo, 0,25 eV menos estáveis que o modo 2. Por essa razão, analisando os resultados dos cálculos de energia, a estrutura 3 (100) e as estruturas 3 e 4 (101) devem ser os sítios preferenciais de fisssorção.

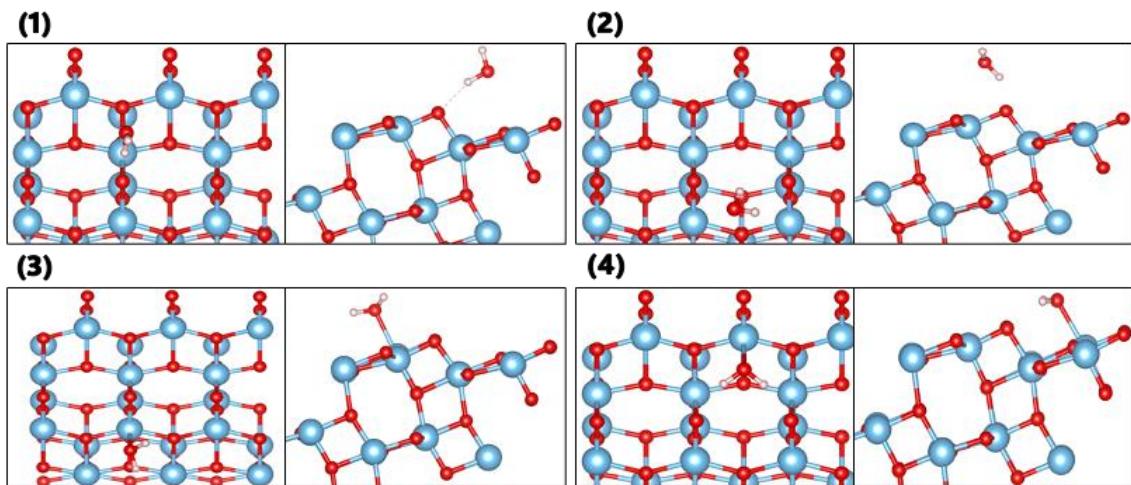
Em termos geométricos, a principal diferença entre os modos de adsorção da água nas superfícies (101) e (100) está na forma como ela interage com cada superfície. Na superfície (101), os dois átomos de hidrogênios da água interagem com a superfície, assim como indica a Figura 14 – estrutura (4). Já na superfície (100), apenas um átomo de hidrogênio interage com a superfície, Figura 14 – estrutura (2). Em ambas as superfícies, no entanto, a interação Ti_s-O_w é crucial para tornar o modo de adsorção favorável termodinamicamente nas superfícies (101) e (100). Neste trabalho, a notação com o subscrito s se refere a um átomo

da superfície do TiO_2 , enquanto o subscrito w se refere a um átomo proveniente da molécula de água (*water*).

5.1 Etapa de Fissão da Água

Nessa seção, aborda-se em mais detalhes os parâmetros geométricos da etapa de fissão da água. De forma geral, a etapa de fissão envolve interações fracas, como forças de van der Waals, sem a formação de ligações químicas. Por isso, a Figura 14 apresenta, em mais detalhes, os modos de adsorção da molécula de água localizados nas superfícies (101) e (100). Vale dizer que essas estruturas foram consideradas fissorvidas, uma vez que apresentaram, em geral, energias de adsorção com módulo inferior a 0,95 eV, ou seja, são fracamente negativas. Ainda, as distâncias de ligação entre a água e a superfície são maiores que 2,20 Å para ambas as superfícies analisadas.

101



100

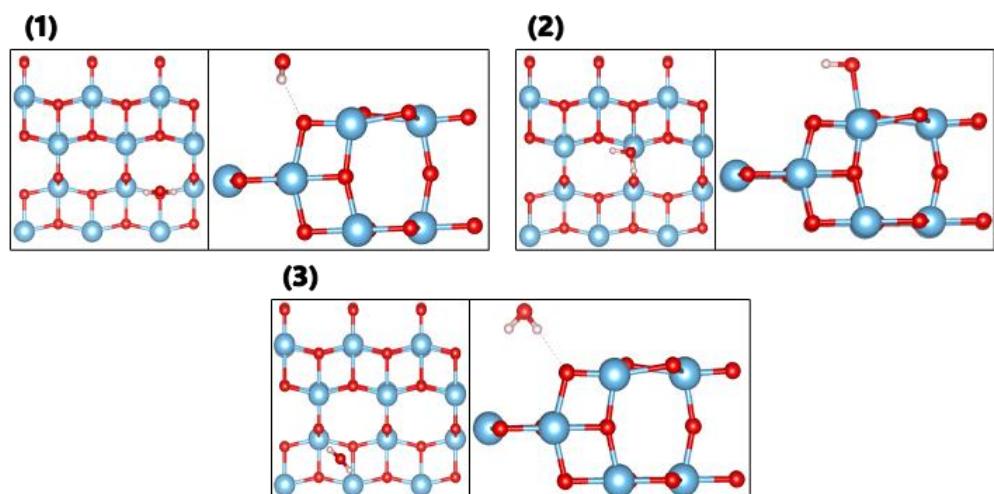


Figura 14 - Modos de adsorção da molécula de água localizados para a superfície (101) e (100) do TiO_2 . A figura apresenta a vista superior (direita) e lateral (esquerda).

A comparação mais relevante entre os modos 3 e 4 (101) (Figura 14) é a torção do ângulo diedro $\text{O}_s\text{--Ti--O}_w\text{--H}$, que vale $14,7^\circ$ para o modo 4 (101) e $57,0^\circ$ para o modo 3 (101). Essa diferença merece destaque, pois contribui para explicar a menor energia do modo 4 em comparação com o modo 3, na Figura 13, para a superfície (101). No modo 3, há apenas a interação de um átomo de hidrogênio com um átomo de oxigênio, enquanto no modo 4 ocorre uma interação frontal entre dois átomos de hidrogênio da água e dois átomos de oxigênio da superfície, garantindo maior estabilidade ao modo 4. Para o modo 3 (101), as distâncias interatômicas Ti--O variam de 1,78 a 2,30 Å, enquanto o

comprimento das ligações O–H é de 0,97 e 0,98 Å. Para o modo 4 (101), as distâncias interatômicas Ti–O variam de 1,78 a 2,29 Å, enquanto as distâncias das duas ligações O–H são aproximadamente iguais, em torno de 0,98 Å. O fato de as duas distâncias O–H serem iguais na água do modo 4 é consistente com a interação do adsorvato com a superfície, onde cada átomo de hidrogênio está orientado em direção a um oxigênio da superfície, característica que não é claramente observada no modo 3.

Para a superfície (100), no entanto, o único modo de adsorção selecionado com base em critérios de estabilidade, o modo 2, apresenta uma interação ligeiramente diferente entre a água e a superfície em comparação com os dois modos da superfície (101). Nesse caso, cada átomo de hidrogênio da água interage lateralmente com um oxigênio da superfície. Aqui, as distâncias interatômicas Ti–O variam de 1,75 a 2,27 Å. As distâncias de ambas as ligações O–H da água são de 0,97 Å cada. Apesar de a menor distância O_s–H ser 2,27 Å e a maior ser 2,37 Å, a orientação da água em relação à superfície resulta em ângulos H–O_w–Ti de 99° (para a maior distância O–H) e 96,5° (para a menor).

5.2 Avaliação dos Intermediários de Reação da OER para as Superfície (101) e (100)

A partir dos modos de fissão localizados para a água, foi encontrado, para as superfícies (101) e (100), um modo distinto de quimissorção para cada intermediário (OH, O, OOH e O₂). Detalhes a respeito dos parâmetros geométricos estão disponíveis na seção 5.2.1. As estruturas mais estáveis localizadas para cada um desses compostos nas superfícies (101) e (100) estão disponíveis na Figura 15.

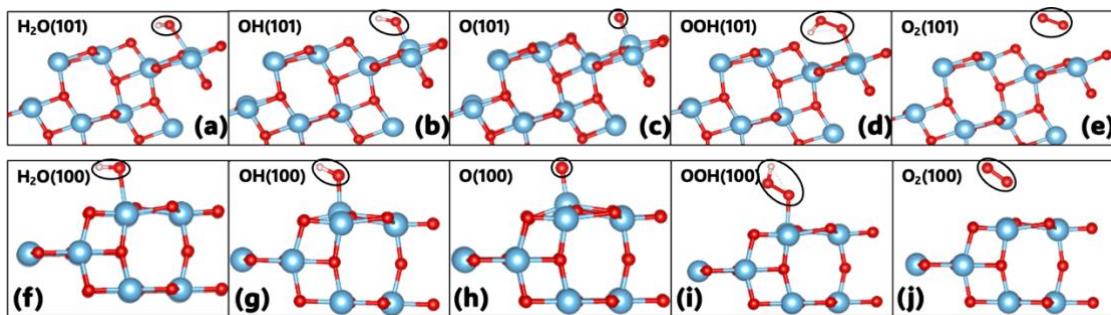


Figura 15 - Modos de adsorção de água e intermediários de reação na superfície (101) (a = H_2O , b = OH, c = O, d = OOH e e = O_2) e modos de adsorção de água e intermediários de reação na superfície (100) (f = H_2O , g = OH, h = O, i = OOH e j = O_2). Os átomos de titânio estão representados em azul, os átomos de oxigênio estão representados em vermelho e os átomos de hidrogênio estão representados em branco. O círculo preto destaca o adsorvado.

Vale explicitar que, de forma geral, a disposição dos resultados neste parágrafo (e em todo o trabalho) destacará as estruturas de menor energia localizadas. Ou seja, para um mesmo intermediário, por exemplo, algumas possibilidades diferentes foram localizadas, mas apenas uma delas possui a menor energia. Neste trabalho, as estruturas de menor energia foram consideradas e, para modelar as etapas subsequentes, tomou-se apenas o intermediário mais estável da etapa anterior.

Na superfície (101), a etapa descrita pela equação 17 refere-se à abstração do primeiro átomo de hidrogênio, resultando na formação do OH(101) descrito pela Figura 15 (b). A equação 18 indica a formação do intermediário O(101), única estrutura localizada para essa superfície, como indicado pela Figura 15 (c). Na etapa seguinte, forma-se a estrutura hidroperoxila OOH(101), indicada pela Figura 15 (d), a partir da interação do O(101) com uma segunda molécula de água, conforme descrito na equação 19. Para essa estrutura, no entanto, quatro possibilidades foram localizadas. Para finalizar, o último intermediário localizado é o próprio O_2 adsorvido na superfície do catalisador, equação 20. Apenas um intermediário $\text{O}_2(101)$ foi localizado, indicado pela Figura 15 (e).

Procedimento muito similar foi realizado na superfície (100), com os intermediários mais estáveis OH(100), O(100), OOH(100) e $\text{O}_2(100)$ indicados, respectivamente, pela Figura 15 (f) a (j).

A formação do radical OOH(101) e OOH(100), conforme já mencionado, advém da interação do O(101) e O(100) com a segunda molécula de água. Essa etapa é concertada, ou seja, simultânea. Por isso, forma-se a ligação entre o

átomo de oxigênio da segunda molécula de água e o átomo de oxigênio já adsorvido na superfície, ao mesmo tempo que se abstrai o átomo de hidrogênio da segunda molécula de água.

Vale ressaltar que, de forma geral, os parâmetros geométricos envolvidos nas duas superfícies são muito parecidos e há poucas mudanças de geometria consideráveis quando se compara cada intermediário com a superfície de TiO_2 pura. No entanto, um parâmetro geométrico se destaca na comparação entre o intermediário O(100) e a superfície pura, ou seja, sem adsorvato. O ângulo TiOTi formado na superfície (100) pura e no intermediário O(100) apresenta valores consideravelmente diferentes. A superfície (100) pura apresenta $102,2^\circ$, enquanto o O(100) mostra o ângulo TiOTi de $126,6^\circ$. Essa diferença está ilustrada na Figura 16.

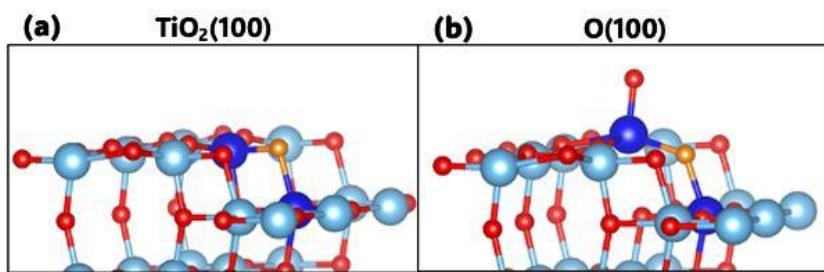


Figura 16 - (a) ilustra a superfície do $\text{TiO}_2(100)$ focando no ângulo TiOTi de $102,2^\circ$ e (b) ilustra a superfície O(100), sendo TiOTi de $126,6^\circ$. Os átomos de interesse foram coloridos em azul escuro e dourado para os átomos de oxigênio.

A Tabela 1 indica a energia de adsorção para os três intermediários (OH, O e OOH) para as superfícies (101) e (100).

Tabela 1 - Energias de adsorção para os intermediários na superfície (101) e (100).

Intermediário	E_{ads}^{101} (eV)	E_{ads}^{100} (eV)
OH*	-1,15	-1,40
O*	-3,21	-3,69
OOH*	-0,62	-0,29

Observa-se, a partir da Tabela 1, que, para a superfície (100), os intermediários OH(100) e O(100) apresentam maior interação com a superfície do que os mesmos intermediários na superfície (101). O oposto é observado para o composto OOH(100), que é menos estabilizado nessa superfície do que o OOH na superfície (101).

Como já mencionado, o potencial termodinâmico (U) mínimo necessário para promover o processo não espontâneo de eletrólise é de 1,23 V (Man et al., 2011), valor que corresponde ao trabalho elétrico por unidade de carga. Nas condições de $U = 0$ V e $U = 1,23$ V, observa-se que, tanto para (101), quanto para (100), a reação é cineticamente desfavorável. A Figura 17 ilustra o perfil de energia de formação dos intermediários nas superfícies (101) - Figura 17 (a) e (100) - Figura 17 (b), sob as condições de $U = 0$ V e $U = 1,23$ V e, também, o valor de U necessário para tornar todas as etapas de formação de intermediário favoráveis. Consideram-se, nesse gráfico, os intermediários mais estáveis localizados em cada etapa.

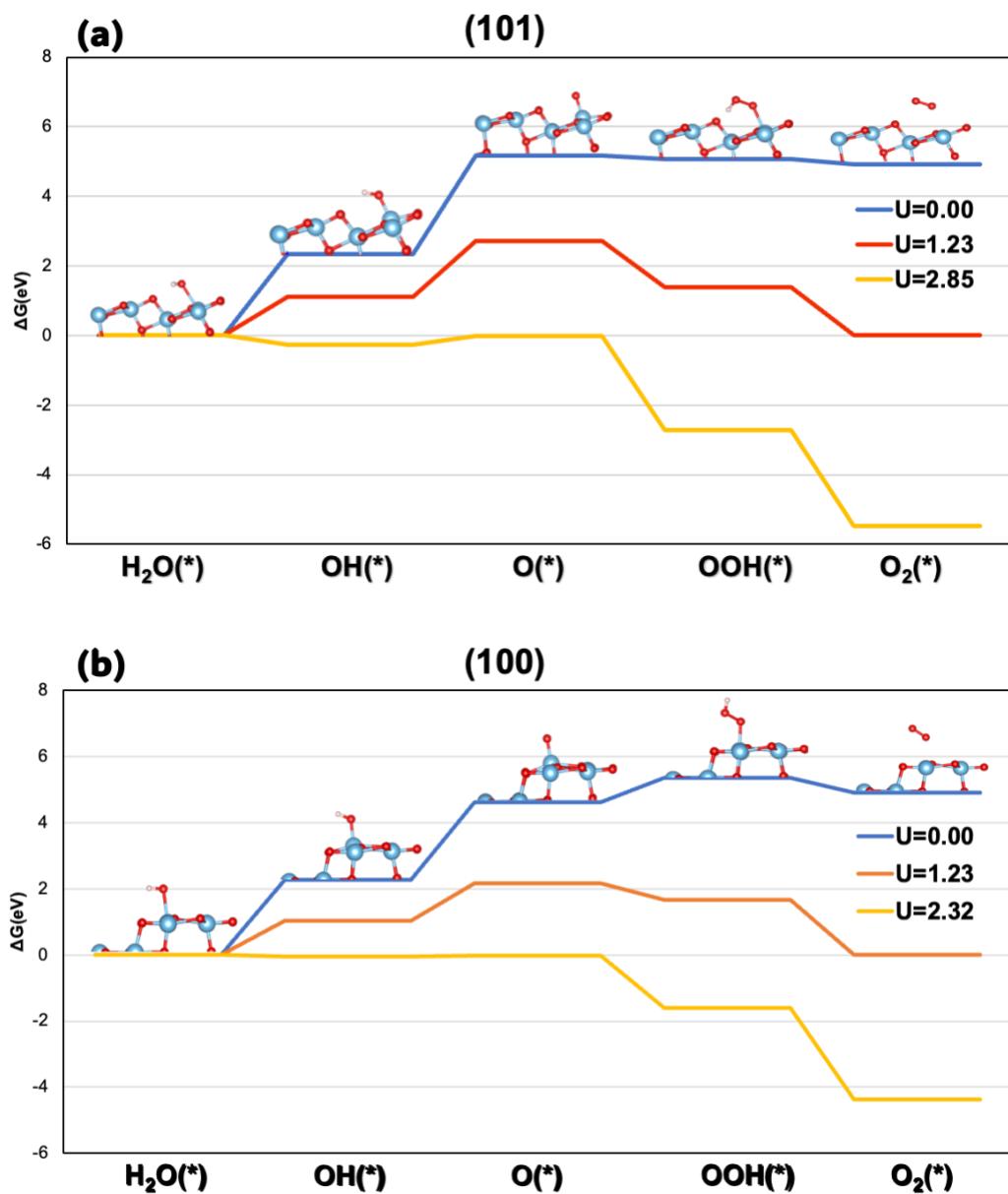
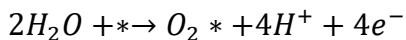


Figura 17 - ΔG (eV) calculado para as superfícies (a) (101) apresentando $U = 0,00; 1,23$ e $2,85$ V e (b) (100) apresentando $U = 0,00; 1,23$ e $2,32$ V.

As etapas da OER na superfície (101) apresentaram energias relativas de 2,34 eV; 5,18 eV; 5,07 eV e 6,04 eV, respectivamente para a formação de OH(101), O(101), OOH(101) e O₂(101). Essas energias estão retratadas na Figura 17 (a), com exceção da última etapa, que envolve a espécie O₂. Apesar dos melhores esforços, o patamar de energia para o O₂ é sabidamente superestimado pelo cálculo DFT, devido ao aspecto multiconfiguracional inerente ao O₂ (Nørskov et al., 2009b). Para contornar esse problema, o valor de 4,92 eV ($4 \times 1,23$ eV, devido à formação dos quatro pares H⁺/e⁻) foi adotado nas superfícies (101) e (100) (Petersen; Klüner, 2020). A substituição desse valor decorre da equação global da reação de evolução do oxigênio, conforme indica a equação 20, da seção 4:



onde o termo ΔG_4 é definido como:

$$\Delta G_4 = \Delta G(O_2) - [2\Delta G(H_2O) + \Delta G(*)] + 2\Delta G(H_2)$$

Sabendo que a energia livre teórica para a reação global é de $4 \times 1,23$ eV, esse valor representa o limite termodinâmico esperado para a formação de O₂ a partir da água. Assim, para evitar o cálculo DFT do O₂, que tende a superestimar sua energia, aplicou-se uma correção, subtraindo-se 1,14 eV na descrição do perfil energético do O₂(101) e 1,08 eV do O₂(100), garantindo assim uma avaliação mais consistente dos perfis de energia da OER.

Na literatura, para a mesma superfície (101), observam-se os valores de 2,27 eV; 4,82 eV; 4,71 eV e 4,92 eV (Malik et al., 2020), assim como 3,0 eV; 5,0 eV; 5,5 eV e 4,9 eV (Petersen; Klüner, 2019b). Cabe ressaltar que os autores dos dois trabalhos também utilizaram o valor esperado de produção do O₂* em vez do valor calculado. Ainda, avalia-se que esses valores se aproximam muito dos valores encontrados para o presente trabalho na superfície (101).

Na superfície (101), aplicando-se o potencial de 1,23 V, é possível reduzir os dois primeiros passos para 1,11 eV e 2,72 eV, respectivamente, no entanto eles permanecem acima do patamar de 0,00 eV. Para tornar todos os patamares da superfície (101) termodinamicamente e cineticamente favoráveis, no entanto, é necessário um potencial de 2,85 V ($\eta = 1,62$ V). Esse resultado é próximo do valor sugerido por meio de cálculos PBE+U de 2,94 eV ($\eta = 1,71$ V) (Petersen;

Klüner, 2019b) e 2,62 eV ($\eta = 1,39$ V) (Meng'Wa et al., 2018). É importante salientar que o objetivo desse valor de sobrepotencial é tornar cada uma das etapas subsequentes mais estável que a precedente.

O perfil de energia da OER na superfície do $\text{TiO}_2(100)$ foi também avaliado e está indicado pela Figura 17 (b). A OER, na superfície (100), quando em condição de $U = 0$, mostrou apenas etapas endergônicas, exceto pela etapa de produção de $\text{O}_2(100)$, que recebeu o valor de 4,92 eV. As duas etapas iniciais ($\text{OH}(100)$ e $\text{O}(100)$), associadas às abstrações dos dois átomos de hidrogênio da primeira molécula de água, foram avaliadas. Nelas, os maiores degraus de energia a serem superados foram de, aproximadamente, 2 eV para cada. Ainda, nessa superfície, um sobrepotencial de 1,09 V é necessário para tornar a etapa de OER em $\text{TiO}_2(100)$ termodinamicamente e cineticamente favorável.

Comparando-se as superfícies (101) e (100), o sobrepotencial necessário para tornar a etapa da OER cineticamente favorável é 0,53 V menor para a superfície (100). Isso sugere que, considerando-se o aspecto termodinâmico, a superfície (100) parece facilitar a etapa de conversão de água em oxigênio.

Também vale ressaltar que, em alguns casos, o sobrepotencial exigido para o TiO_2 puro, considerando os cortes de superfície (101) e (100), foi menor que alguns valores reportados para diferentes heteroestruturas. Algumas heteroestruturas baseadas em $\text{MO}_2/\text{r-TiO}_2$, onde MO_2 representa um óxido de metal de transição, com $\text{M} = \text{Mn, V, Sn, Ta, Nb, Pt e Os}$ e r-TiO_2 representa a forma cristalina do rutilo foram reportadas na literatura (Lim et al., 2021).

Quando se compara o sobrepotencial do $\text{TaO}_2/\text{r-TiO}_2$, $\text{PtO}_2/\text{r-TiO}_2$, $\text{SnO}_2/\text{r-TiO}_2$ e $\text{NbO}_2/\text{r-TiO}_2$, todas essas combinações de eletrocatalisadores apresentaram um η superior ao sobrepotencial calculado neste trabalho para a superfície (101) de 1,62 V. Outras heteroestruturas, como $\text{VO}_2/\text{r-TiO}_2$, $\text{MnO}_2/\text{r-TiO}_2$ e $\text{OsO}_2/\text{r-TiO}_2$, no entanto, apresentaram $1,0 \text{ V} < \eta < 1,5 \text{ V}$ (Lim et al., 2021). Isso sugere uma provável competição entre as heteroestruturas e a superfície do TiO_2 pura.

Ainda, autores indicam, por meio de cálculos DFT, que o processo de OER via $4e^-$ requer um $\Delta G_0 < 2,73$ eV e um $\Delta G_{\text{OOH}} < 3,5$ eV, considerando $U = 0$ V e $\text{pH}=0$ (Malik et al., 2020). Essas condições de ΔG , no entanto, não foram encontradas nas superfícies (101) e (100) estudadas neste trabalho. Os autores, no entanto, não possuem dados para condições de $U \neq 0$ V. A aplicação de

sobrepotenciais pode contribuir para alterar as condições de geração de intermediários para a etapa da OER (Duan; Xiao, 2021).

A relação de escalonamento na reação de evolução de oxigênio (OER) consiste na correlação linear entre as energias livres de adsorção dos intermediários (OH^* , O^* e OOH^*) na superfície do catalisador. Essa correlação surge porque a interação do catalisador com os intermediários oxigenados é quimicamente interdependente, impossibilitando a otimização individual de cada etapa da reação. Ou seja, devido ao fato de os intermediários oxigenados compartilharem características eletrônicas e estruturais semelhantes, existe uma dependência sistemática entre suas energias de adsorção. Como resultado, a introdução de uma mudança na energia de adsorção de um intermediário inevitavelmente afeta os demais, restringindo a flexibilidade na otimização das etapas individuais da reação (Craig et al., 2019; Man et al., 2011). Desse modo, a diferença de energia livre de Gibbs entre OOH^* e OH^* é quase constante em muitos catalisadores, com valores típicos próximos de 3,2 eV (Man et al., 2011). Esse limite, derivado de dados experimentais e teóricos, reflete barreiras intrínsecas na cinética da OER e define o sobrepotencial necessário para superar etapas críticas da reação.

Fisicamente, a relação de escalonamento indica que catalisadores com ligações muito fortes ou muito fracas com os intermediários apresentam desempenho limitado. Ligações muito fortes dificultam a liberação de OOH^* , enquanto ligações fracas impedem a formação de OH^* . Por isso, valores menores de $\Delta G_{\text{OOH}^*} - \Delta G_{\text{OH}^*}$ implicam barreiras energéticas mais equilibradas entre as etapas da reação, melhorando a cinética e reduzindo o sobrepotencial. O valor de 3,20 eV é 0,74 eV superior ao valor ideal de 2,46 eV, associado às duas transferências de prótons acoplados a elétrons, $2 \times 1,23$ eV, correspondentes a $\text{OH}^* \rightarrow \text{O}^* \rightarrow \text{OOH}^*$, para a OER, o que reflete a cinética lenta observada para a reação. Essa discrepância entre as relações de escala real (3,20 eV) e ideal (2,43 eV) ajuda a explicar a baixa eficiência dos catalisadores para as etapas da OER (Sokolov; Exner, 2024).

Para as superfícies (101) e (100) do TiO_2 , a diferença entre $\Delta G(\text{OOH}^*)$ e $\Delta G(\text{OH}^*)$ localizada neste trabalho é de 2,73 eV e 3,07 eV, respectivamente, conforme se observa na Figura 17, sob a condição de $U = 0,00$ V. No estudo de

Sokolov et al. (2024), que investigaram as etapas da OER no catalisador SrTiO_3 (STO), a diferença encontrada para esse catalisador foi de 2,54 eV, indicando valores relativamente próximos entre o catalisador STO e as superfícies (101) e (100) analisadas, sobretudo, a superfície (101) (Sokolov et al., 2024).

Além disso, ao analisar a formação dos intermediários OH^* , O^* e OOH^* no STO, Sokolov et al. (2024) identificaram valores de $\Delta G(\text{OH}^*) \approx 1,1$ eV, $\Delta G(\text{O}^*) \approx 2,1$ eV e $\Delta G(\text{OOH}^*) \approx 3,6$ eV (Sokolov et al., 2024). No entanto, esses valores diferem significativamente dos encontrados para os intermediários OH^* , O^* e OOH^* localizados nas superfícies (101) e (100) deste trabalho, que são 2,34; 5,18 e 5,07 eV (para a superfície (101)) e 2,27; 4,63 e 5,35 eV (para a superfície (100)), conforme observado na Figura 17. A comparação entre os dois eletrocatalisadores (TiO_2 e SrTiO_3) ressalta a importância de promover modificações na superfície do TiO_2 para melhorar sua atividade catalítica na OER.

5.2.1 Parâmetros Geométricos para os Intermediários da OER

A reação de evolução de oxigênio apresenta quatro intermediários distintos. Tanto na superfície (101), quanto na superfície (100), avaliou-se, nessa seção, parâmetros de geometria dos intermediários OH^* , O^* , OOH^* e O_2^* . Para fins didáticos e de organização, essa seção será composta das subseções 5.2.1.1 $\text{OH}(101)$ vs. $\text{OH}(100)$, 5.2.1.2 $\text{O}(101)$ vs. $\text{O}(100)$, 5.2.1.3 $\text{OOH}(101)$ vs. $\text{OOH}(100)$ e 5.2.1.4 $\text{O}_2(101)$ vs. $\text{O}_2(100)$, que comparam os aspectos geométricos de cada intermediário (OH^* , O^* , OOH^* e O_2^*) entre as duas superfícies avaliadas.

5.2.1.1 $\text{OH}(101)$ vs. $\text{OH}(100)$

O composto $\text{OH}(101)$ possui distâncias interatômicas $\text{Ti}-\text{O}$ que variam de 1,78 a 2,24 Å, apresentando um valor médio de 1,96 Å. Em termos dessa ligação, considerando o modo 4 da $\text{H}_2\text{O}(101)$ como referência, que apresentou variação de 1,78 a 2,29 Å para as distâncias $\text{Ti}-\text{O}$, a estrutura $\text{OH}(101)$ mostrou uma variação semelhante da referida distância. A ligação $\text{O}_\text{w}-\text{H}$ do $\text{OH}(101)$ mede 0,97 Å, indicando que não há diferença significativa para ela, em relação ao modo 4 da $\text{H}_2\text{O}(101)$, que apresenta ambas as distâncias $\text{O}-\text{H}$ da água com

valor de 0,98 Å. Adicionalmente, para o OH(101), é importante destacar a distância Ti–O_w de 1,81 Å e a distância O_s–H, considerando o átomo de oxigênio da superfície mais próximo, de 2,72 Å.

Analizando alguns ângulos relevantes, o ângulo O_wTiO_s da estrutura OH(101) é de 99°. Para isso, foi realizada a média dos ângulos O_wTiO_s considerando os quatro oxigênios vizinhos localizados no mesmo plano da superfície que o átomo de titânio. Já o ângulo HO_wTi é de 126,2°. No nível dos ângulos diedros, o ângulo HO_wTiO_s da estrutura OH(101), considerando o átomo de oxigênio da superfície mais próximo ao átomo de hidrogênio, é de 21,0°.

Para o composto OH(100), é possível identificar parâmetros geométricos relevantes. A distância Ti–O_w de OH(100), nesse caso, é de 1,83 Å. Além disso, a distância Ti–O_s dessa mesma estrutura varia de 1,77 a 2,30 Å, com um valor médio de 1,96 Å. A menor distância O_s–H da referida estrutura é de 2,69 Å. Ainda em relação às distâncias, vale destacar a distância O_w–H de OH(100), que é de 0,97 Å. O ângulo médio O_wTiO_s para a hidroxila, em relação à superfície (100), é de 96,7°. Esse ângulo é a média de quatro ângulos formados pelos átomos de oxigênio vizinhos ao átomo de titânio. O ângulo HO_wTi é de 116,1° para OH(100). Adicionalmente, o ângulo diedro HO_wTiO_s de OH(100), considerando o átomo de oxigênio da superfície mais próximo ao átomo de hidrogênio, é de 4,3°.

Comparativamente, as superfícies (101) e (100), em relação à hidroxila adsorvida, apresentam algumas semelhanças, conforme indicado na Tabela 2.

Tabela 2 - Comparação dos aspectos geométricos de OH(101) vs. OH(100). Nesta tabela, O_w representa o átomo de oxigênio proveniente do adsorvado e O_s representa o átomo de oxigênio proveniente da superfície do TiO₂.

Parâmetros Geométricos	(101)	(100)
O _w –H	0,97 Å	0,97 Å
Ti–O _w	1,81 Å	1,83 Å
Ti–O _s	1,96 Å	1,96 Å
O _s –H	2,72 Å	2,69 Å
HO _w Ti	126,2°	116,1°
O _w TiO _s	96,6°	96,7°
HO _w TiO _s	21,0°	4,3°

Na Tabela 2, vale destacar que o parâmetro Ti–O_s representa a distância média de todas as ligações presentes, e o ângulo O_wTiO_s foi calculado como a média dos ângulos formados pelos quatro átomos de oxigênio no mesmo plano que o átomo de titânio.

Pode-se observar que, em termos de distâncias de ligação, praticamente, não há mudanças, mantendo a distância média Ti–O nas superfícies (101) e (100). Há uma leve diferença com um alongamento de 0,02 Å na ligação Ti–O_w e um encurtamento de 0,03 Å na ligação O_s–H para a superfície (100) em comparação com a superfície (101).

Quanto aos ângulos e aos ângulos diedros, ocorrem pequenas alterações para ambas as superfícies; no entanto, elas não representam diferenças significativas no aspecto geométrico geral do grupo OH*. Pode-se concluir que, sob a perspectiva geométrica, há poucas diferenças entre as duas superfícies.

5.2.1.2 O(101) vs. O(100)

A comparação entre as estruturas O(101) e O(100) também foi realizada. Para isso, a Tabela 3 apresenta alguns parâmetros geométricos de relevância.

Tabela 3 - Comparação dos aspectos geométricos de O(101) vs. O(100). Nesta tabela, O_w representa o átomo de oxigênio proveniente do adsorvato e O_s representa o átomo de oxigênio proveniente da superfície do TiO₂.

Parâmetros Geométricos	(101)	(100)
Ti–O _w	1,71 Å	1,70 Å
Ti–O _s	1,96 Å	1,95 Å
O _w TiO _s	98,7°	101,5°

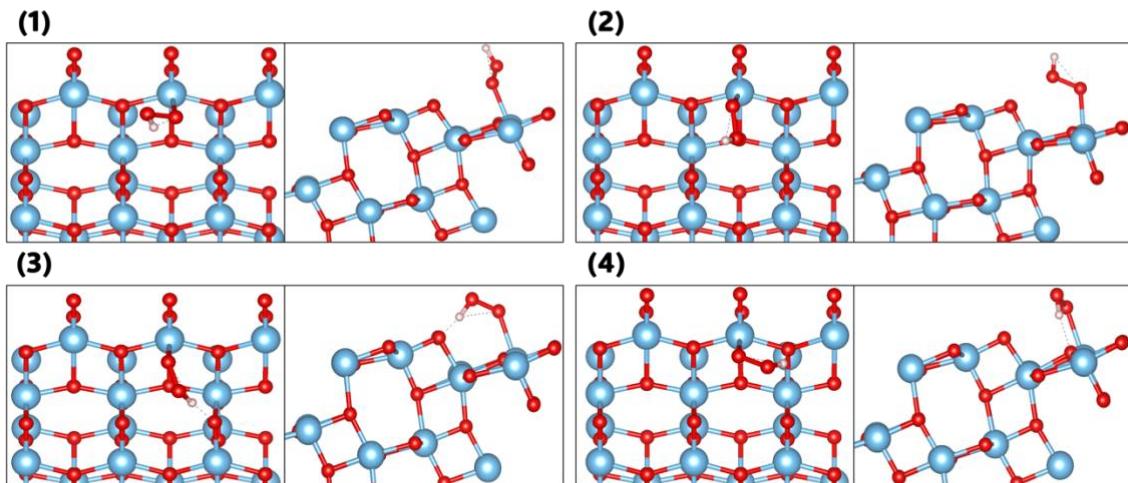
É importante observar que a distância Ti–O_s na Tabela 3 também representa a média calculada de todas as ligações presentes nos compostos O(101) e O(100). De modo semelhante, o ângulo O_wTiO_s, na mesma tabela, corresponde à média dos ângulos formados pelos quatro átomos de oxigênio vizinhos ao átomo de titânio em ambas as superfícies.

Pode-se observar que há poucas alterações nos parâmetros geométricos relevantes entre o O* localizado nas duas superfícies. Em termos de distâncias de ligação, praticamente, não há diferenças, enquanto, ao avaliar o ângulo O_wTiO_s, há uma leve variação entre os ângulos nas duas superfícies, o que é justificável devido a uma leve distorção causada pelo adsorvato sobre a superfície.

5.2.1.3 OOH(101) vs. OOH(100)

Todos os compostos OOH localizados para as superfícies (101) e (100) estão indicados na Figura 18.

101



100

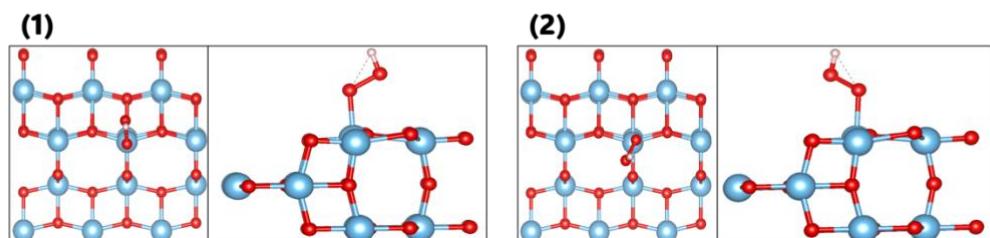


Figura 18 - As quatro estruturas OOH(101) e duas OOH(100) localizadas. A figura apresenta as vistas superior (esquerda) e lateral (direita).

Com base na Figura 18, é notável que a diferença entre os compostos OOH(101) reside, principalmente, na posição do radical hidroperoxila em relação à superfície, evidenciada principalmente pelo ângulo diedro TiOOH.

A Tabela 4 apresenta o ângulo diedro TiOOH, a distância de ligação (em angstroms) entre o átomo de titânio e o átomo de oxigênio do grupo Ti-OOH, bem como a distância de ligação (em angstroms) entre o átomo de hidrogênio e o átomo de oxigênio mais próximo da superfície (101).

Tabela 4 - Destaques de parâmetros geométricos específicos para as quatro estruturas do composto OOH(101) localizadas.

	Diedro TiOOH($^{\circ}$)	Distância Ti–OOH(Å)	Distância OOH–O (Å)
Modo 1	176,3	2,18	3,74
Modo 2	162,2	2,20	3,25
Modo 3	8,3	2,20	1,52
Modo 4	3,4	2,23	1,65

Combinando a Tabela 4 e a Figura 18 (101), observa-se que os modos 1 e 2 apresentam ângulos diedros TiOOH próximos de 180° , enquanto os modos 3 e 4 possuem ângulos diedros TiOOH próximos de 0° . Consequentemente, o efeito da torção do ângulo diedro TiOOH nos modos 1 e 2 torna o átomo de hidrogênio do radical hidroperoxila menos disponível para processos de abstração. Além disso, a distância OOH–O também corrobora essa análise, conforme mostrado na Tabela 4. Em média, nos modos 1 e 2, o átomo de hidrogênio do radical hidroperoxila está mais distante dos átomos de oxigênio da superfície em, pelo menos, o dobro da distância observada nos modos 3 e 4. Entretanto, a distância entre o átomo de titânio, que ancora o radical OOH à superfície, não parece ser influenciada pela torção do ângulo diedro TiOOH.

Além dos aspectos geométricos, as energias relativas de adsorção dos quatro modos de adsorção do radical hidroperoxila na superfície (101) estão disponíveis na Figura 19.

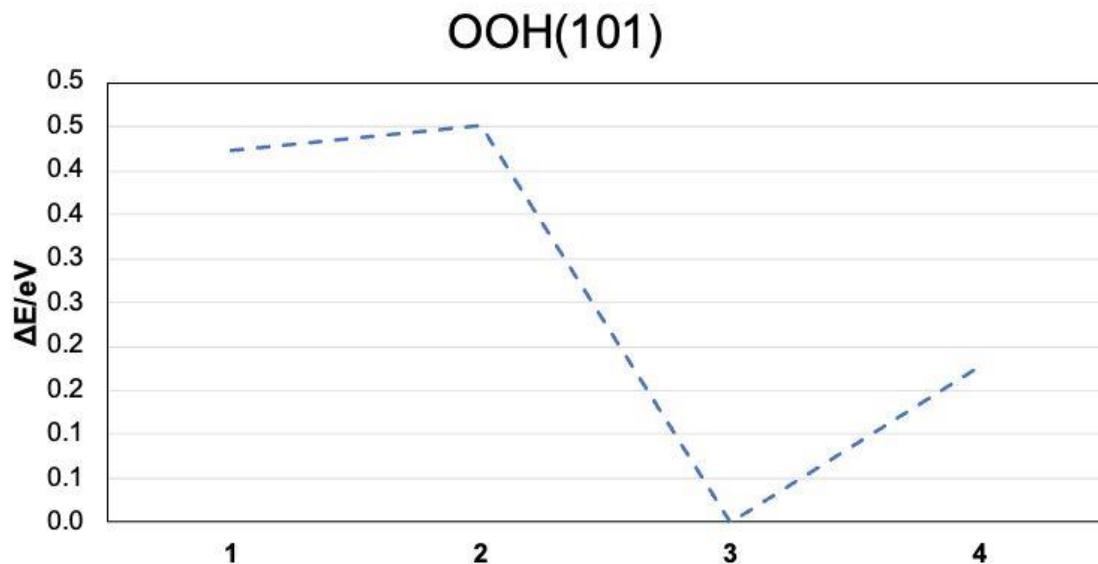


Figura 19 - Perfil de energia para o composto OOH(101) em relação ao composto 3 mais estável.

De acordo com a Figura 19, pode-se confirmar que os modos 3 e 4 de adsorção são mais estáveis do que os modos 1 e 2. Vale ressaltar novamente que esses modos apresentam hidrogênios livres, enquanto os modos 3 e 4 possuem o átomo de hidrogênio do radical OOH interagindo com átomos de oxigênio da superfície, sugerindo interações estabilizadoras de ligação de hidrogênio intramolecular. Assim, os modos 1 e 2 foram descartados para as

etapas subsequentes, devido à diferença considerável de energia em relação ao OOH(101) mais estável, de pelo menos 0,4 eV.

Para o OOH(100), a diferença de energia entre os modos 1 e 2 é inferior a 0,1 eV. Portanto, pode-se observar que a torção do ângulo diedro do grupo hidroperoxila em relação ao átomo de titânio que o ancora não afeta significativamente a energia do composto. Além disso, cabe ressaltar que, apesar de esperado que o ângulo de diedro TiOOH da estrutura mais estável do OOH(100) fosse ser similar ao OOH(101), o que se observa, na verdade, é o contrário. Durante o processo de otimização de geometria, não foram localizados mínimos de energia com ângulo de diedro TiOOH semelhante aos modos 3 e 4 de OOH(101) para o OOH(100).

Tomando o modo 1 como referência para a superfície (100), a ligação Ti–O_w mede 2,11 Å, enquanto as distâncias Ti–O, considerando todas as ligações no composto, variam de 1,75 a 2,25 Å, com um valor médio de 1,96 Å. A distância O–O no radical hidroperoxila é de 1,38 Å, e a distância O–H é de 0,98 Å. Adicionalmente, considerando a menor distância entre o hidrogênio do grupo OOH e o oxigênio da superfície, obtém-se uma distância H_w–O_s de 3,91 Å. O ângulo TiO_wO_w para este modo é de 113,7°, e o ângulo diedro TiOOH é de 175,4°.

Além disso, uma comparação entre os modos mais estáveis localizados nas superfícies (101) e (100) é apresentada na Tabela 5, destacando as seguintes distâncias: Ti–OOH, calculada entre o átomo de titânio que ancora o grupo hidroperoxila e o próprio grupo; OOH–O_s, representando a distância entre o átomo de oxigênio da superfície mais próximo do grupo hidroperoxila; Ti–O_s, o valor médio de todas as ligações Ti–O localizadas em cada superfície; ângulo TiO_wO_w; e ângulo diedro TiOOH.

Tabela 5 - Parâmetros geométricos considerando as estruturas mais estáveis localizadas para OOH(101) e OOH(100). Nesta tabela, O_w representa o átomo de oxigênio proveniente do adsorvado e O_s representa o átomo de oxigênio proveniente da superfície do TiO₂.

Parâmetros Geométricos	(101)	(100)
Ti–OOH	2,20 Å	2,11 Å
OOH–O _s	1,52 Å	3,91 Å
Ti–O _s	1,96 Å	1,96 Å
TiO _w O _w	116,3°	113,7°
TiOOH	8,3°	175,4°

Ao comparar todas essas estruturas (Figura 18) com a Tabela 5, a diferença mais significativa entre os modos de adsorção do radical OOH(101) e OOH(100) reside, principalmente, na torção do ângulo diedro TiOOH. Na superfície (101), o adsorvato apresenta o átomo de hidrogênio do radical OOH direcionado para a superfície (101), resultando em um ângulo diedro de 8,3°. Em contraste, na superfície (100), o grupo OOH está posicionado de forma invertida em relação ao corte (101), de modo que o grupo apresenta o átomo de hidrogênio posicionado contra a superfície, exibindo um ângulo diedro de 175,4°. Por essa razão, a distância entre o átomo de hidrogênio do intermediário OOH e o átomo de oxigênio da superfície mais próximo é de apenas 1,52 Å para a superfície (101) e de 3,91 Å para a superfície (100).

5.2.1.4 $O_2(101)$ vs. $O_2(100)$

Avaliando o intermediário O_2 , o composto $O_2(101)$ apresenta distâncias de ligação Ti– O_s variando de 1,78 a 2,12 Å, com um valor médio de 1,96 Å. No entanto, é importante destacar a distância Ti– O_w , que é de 2,64 Å, indicando um aumento significativo de 20% nesse parâmetro em comparação com o OOH(101) mais estável cuja distância Ti– O_w de 2,20 Å.

A distância O–O no O_2 é de 1,23 Å, próxima aos valores experimentais de 1,21 Å para moléculas de O_2 isoladas (Malik et al., 2020; Vaska, 1976). O grupo O_2 está ligeiramente inclinado em direção a um dos oxigênios da superfície, sendo a menor distância O_w – O_s de 2,95 Å, enquanto a segunda menor distância é de 3,19 Å.

Considerando os ângulos, no $O_2(101)$, vale destacar que o ângulo O_w – O_w –Ti é de 127,5°. No mesmo contexto, considerando os quatro átomos de oxigênio vizinhos ao átomo de titânio que liga a molécula de oxigênio, a média dos quatro ângulos O_w –Ti– O_s é de 82,3°. Em termos de ângulo diedro, o ângulo O_w – O_w –Ti– O_s é de 7,4°, considerando o átomo de oxigênio adjacente ao átomo de titânio que ancora a molécula de O_2 mais próxima.

É possível analisar as ligações envolvidas no $O_2(100)$. As distâncias Ti– O_s variam de aproximadamente 1,75 a 2,41 Å. Além disso, o valor médio para essa ligação é de 1,96 Å. Destaca-se a distância Ti– O_w , que é de 2,41 Å, um valor superior à média dessa ligação, indicando uma distância significativa entre o O_2 e a superfície nesse caso também.

Nesse contexto, é igualmente relevante observar que a distância O_w-O_w é de 1,24 Å, muito próxima do comprimento da ligação O–O de 1,21 Å em uma molécula de O_2 livre. Assim, há evidências de que, para ambas as superfícies (101) e (100), uma vez formado o O_2 na superfície do catalisador, ele terá relativa facilidade para dessorver. Deve-se também destacar que a distância O_w-O_s , considerando o átomo de oxigênio da superfície mais próximo à molécula de O_2 , é de 3,16 Å.

Ao avaliar os ângulos para o oxigênio adsorvido na superfície (100), enfatiza-se o ângulo O_wO_wTi de 124,8°. Além disso, considerando os quatro átomos de oxigênio adjacentes ao átomo de titânio que anora o O_2 , a média do ângulo O_wTiO_s é de aproximadamente 84,4°. Para o ângulo diedro $O_wO_wTiO_s$, o átomo de oxigênio da superfície considerado foi o mais próximo do átomo de oxigênio da molécula de O_2 , e este ângulo recebeu o valor de 1,7°.

Também é possível realizar comparações entre os compostos $O_2(101)$ e $O_2(100)$ localizados. Assim, a Tabela 6 apresenta os principais aspectos geométricos associados a esses dois compostos.

Tabela 6 - Comparação dos aspectos geométricos de $O_2(101)$ vs. $O_2(100)$. Nesta tabela, O_w representa o átomo de oxigênio proveniente do adsorvato e O_s representa o átomo de oxigênio proveniente da superfície do TiO_2 .

Parâmetros Geométricos	(101)	(100)
$Ti-O_w$	2,64 Å	2,41 Å
O_w-O_w	1,23 Å	1,24 Å
$Ti-O_s$	1,96 Å	1,96 Å
O_2-O_s	2,95 Å	3,16 Å
O_wO_wTi	127,5°	124,8°
$O_wO_wTiO_s$	7,4°	1,7°

Não há diferença significativa entre o intermediário O_2 localizado em ambas as superfícies estudadas.

5.3 Análise Cinética da OER na Superfície do $TiO_2(101)$ e $TiO_2(100)$

O entendimento acerca da cinética da reação permite a identificação de gargalos associados à etapa de produção de gás oxigênio a partir da água. Por exemplo, foi observado que, na etapa da OER realizada na superfície de $Pt(111)$, a formação e estabilização da ligação O–O sobre o catalisador, quando em contato com um solvente altamente polarizado, é o fator limitante da cinética

para a formação de moléculas de O₂ (Fortunelli et al., 2015). Para avaliar esses aspectos cinéticos, cálculos CI-NEB foram realizados a fim de localizar os estados de transição e identificar as barreiras cinéticas associadas às etapas de formação dos intermediários para a OER. Detalhes acerca dos cálculos CI-NEB realizados estão disponíveis na seção 5.5.

A Figura 20 ilustra os estados de transição localizados para as superfícies (101) e (100). Todos os estados de transição foram confirmados por meio da localização da frequência imaginária no cálculo de fônons. Informações adicionais acerca de aspectos geométricos e energéticos dos estados de transição estão disponíveis na seção 5.4.

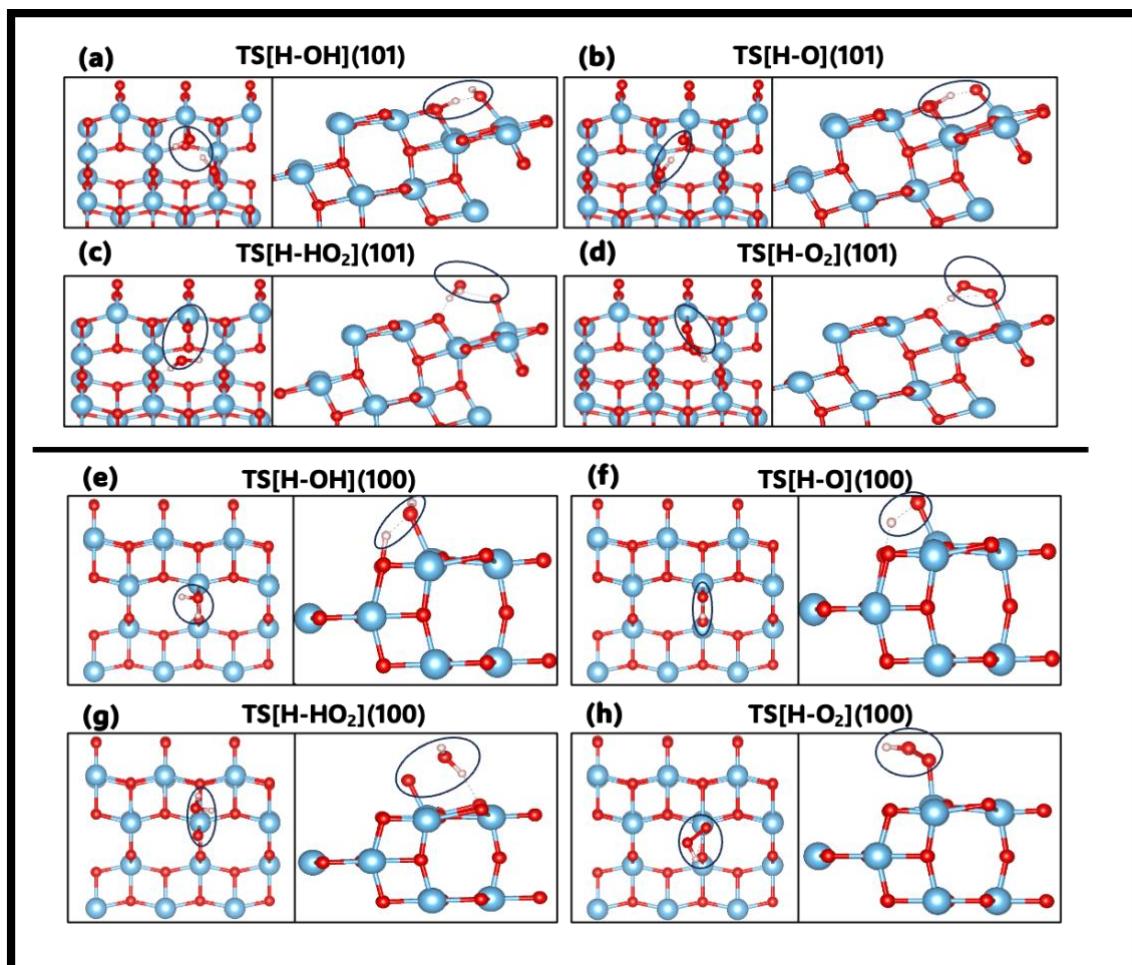


Figura 20 - Estruturas de transição localizadas para a superfície (101) - (a) TS[H-OH](101), (b) TS[H-O] (101), (c) TS[H-HO₂](101) e (d) TS[H-O₂](101) e superfície (100) - (e) TS[H-OH](100), (f) TS[H-O](100), (g) TS[H-HO₂](100) e (h) TS[H-O₂](100). Para todas as estruturas, o lado esquerdo apresenta a vista superior, enquanto o direito mostra a vista lateral das estruturas. Os átomos de titânio são representados em azul, os átomos de oxigênio em vermelho e os átomos de hidrogênio em branco. O círculo preto destaca o adsorvado.

A Tabela 7 relaciona os valores E_a^i (eV), variando $i = 1-4$, associando a energia de ativação e a frequência imaginária ν (cm⁻¹) de cada um dos quatro estados de transição localizados na superfície (101).

Tabela 7 - Estados de transição para cada uma das quatro etapas da OER, E_a (eV) e ν (cm⁻¹) na superfície (101).

i	TS	E_a (eV)	ν (cm ⁻¹)
1	TS[H-OH](101)	0,51	-1417,2
2	TS[H-O](101)	0,75	-1376,8
3	TS[H-HO ₂](101)	0,06	-581,9
4	TS[H-O ₂](101)	0,02	-748,1

Avaliando a Tabela 7, as frequências imaginárias (ν) para as etapas 1, 2 e 4 estão diretamente associadas à abstração de um átomo de hidrogênio. A etapa 3, por sua vez, indica o mecanismo concertado de abstração de um átomo de hidrogênio e formação da ligação O–O entre O(101) e a segunda molécula de água. Para essa superfície, a etapa 2, indicando a abstração do segundo átomo de hidrogênio da primeira molécula de água, é a etapa limitante, apresentando $E_a = 0,75$ eV. As duas últimas etapas, associadas à interação da segunda molécula de água com o O(101), apresentam energias de ativação praticamente nulas. Os caminhos de reação para a superfície (101) e (100) estão disponíveis na seção 5.5.

A Tabela 8 relaciona os valores E_a^i (eV), variando $i = 1-4$, associando a energia de ativação e a frequência imaginária ν (cm⁻¹) de cada um dos quatro estados de transição localizados na superfície (100).

Tabela 8 - Estados de transição para cada uma das quatro etapas da OER, E_a (eV) e ν (cm⁻¹) na superfície (100).

i	TS	E_a (eV)	ν (cm ⁻¹)
1	TS[H-OH](100)	0,41	-1079,2
2	TS[H-O](100)	0,83	-1406,3
3	TS[H-HO ₂](100)	1,27	-721,4
4	TS[H-O ₂](100)	0,09	-694,0

Para a superfície (100), há algumas diferenças em termos de energia de ativação quando comparada com a superfície (101). Na superfície (100), a

interação da segunda molécula de água com o O(100), tendo a consequente formação da ligação O–O e, consequentemente, do OOH(100) apresenta a maior energia, sendo essa a etapa limitante. Em termos da análise dos movimentos associados às frequências ν , elas se apresentam de forma muito similar em ambos os recortes de superfície avaliados.

Mesmo sob condição de $U = 0$ V, é possível identificar importantes detalhes no processo de produção de O_2 a partir da água. Por isso, a Figura 21 indica o perfil de energia combinado às E_a relativas a todo o processo da OER em ambas as superfícies (101) e (100) em condição de $U = 0$ V.

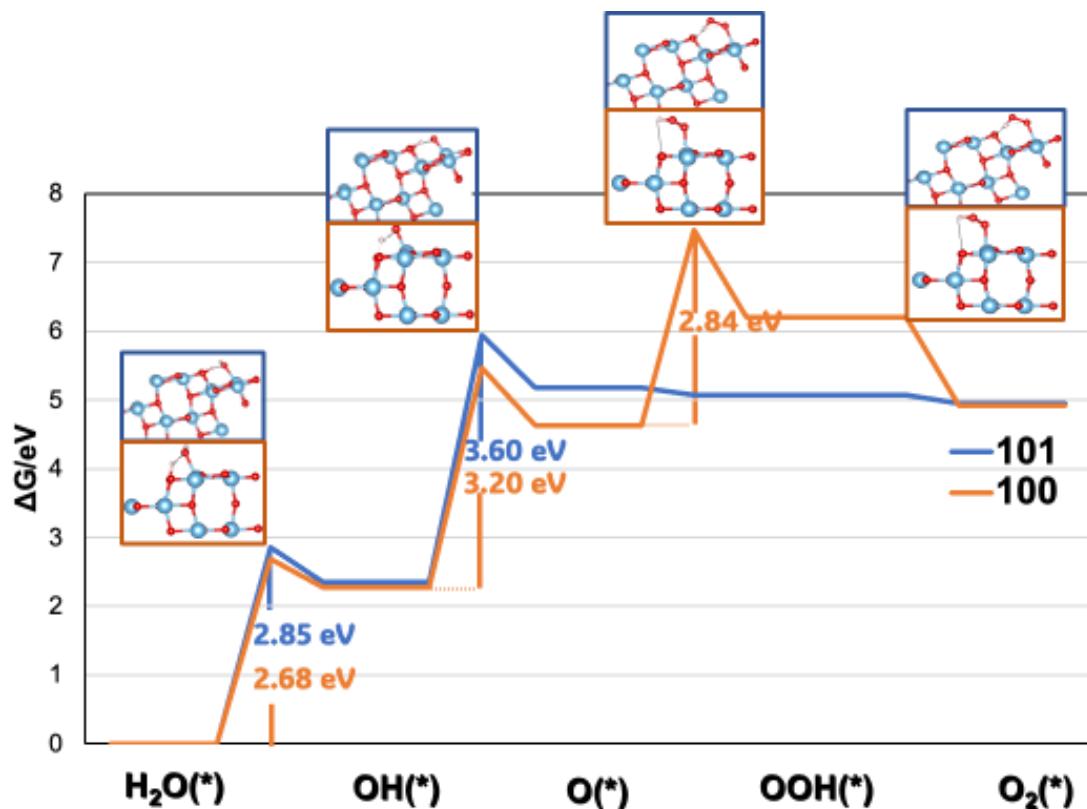


Figura 21 - Aspectos termodinâmicos e cinéticos das quatro etapas da produção de oxigênio a partir da água nas duas superfícies (101) e (100) do catalisador TiO_2 . Todos os quatro estados de transição (TS) localizados no nível PBE são mostrados no gráfico.

A partir da Figura 21, percebe-se que o processo é majoritariamente dependente da termodinâmica para todas as quatro etapas reacionais nas duas superfícies. Pode-se observar que as duas primeiras etapas são muito semelhantes para ambas as superfícies, tanto em termos de termodinâmica das reações quanto de altura das barreiras.

Na comparação das superfícies (101) e (100), as diferenças de 0,17 eV e 0,4 eV na altura das E_a da etapa referente às conversões $\text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{OH}^*$ e $\text{OH}^* \rightarrow \text{O}^*$, respectivamente, não são suficientes para justificar uma preferência cinética da superfície (100) em relação à (101).

No entanto, a adição da segunda molécula de água com a formação do intermediário $\text{OOH}(101)$ não apresenta barreira nessa superfície, enquanto uma barreira de 2,84 eV é encontrada na superfície (100). Conforme discutido na seção 5.2, a análise dos intermediários sugere que a superfície (100) apresenta o menor sobrepotencial, indicando uma maior eficiência catalítica em comparação à superfície (101). Porém, ao incluir o estudo das barreiras de reação, verifica-se que a superfície (101) é, na verdade, mais eficiente para a catálise, e, por isso, deve ser preferida para promover as etapas da OER. Isso evidencia que a análise isolada dos intermediários pode ser insuficiente para compreender a cinética real, sendo essencial considerar as barreiras. Embora esperado, esse resultado tem implicações significativas no entendimento do mecanismo catalítico.

De fato, estudos recentes enfatizam que a eficiência catalítica da OER não deve ser avaliada apenas com base nas energias livres dos intermediários, mas também levando em conta as barreiras de ativação das etapas elementares, que podem ser decisivas na determinação do desempenho do catalisador (Ooka; Huang; Exner, 2021). Esse aspecto é particularmente relevante porque, em muitos casos, mesmo que um material apresente um sobrepotencial termodinâmico baixo, sua aplicabilidade real pode ser limitada por altas barreiras de ativação, que reduzem a taxa global da reação. Ou seja, recomenda-se uma avaliação sempre combinada do importante parâmetro puramente termodinâmico que é o sobrepotencial com os efeitos trazidos pela análise das barreiras cinéticas de energia. Isso ocorre, uma vez que a OER será avaliada em uma determinada densidade de corrente não nula e, portanto, é sempre influenciada pela cinética. Assim, a abordagem combinada de análise dos intermediários num contexto de $U \neq 0 \text{ V}$ e das barreiras permite uma avaliação mais completa da atividade catalítica, alinhando-se às abordagens mais recentes no estudo da OER (Ooka; Huang; Exner, 2021).

5.4 Detalhes de Parâmetros Geométricos e Energéticos para Estados de Transição

Nessa seção, serão apresentadas algumas discussões envolvendo parâmetros geométricos e de energia dos 4 estados de transição localizados, para as superfícies (101) e (100). A organização desta seção se dará a partir das duas superfícies, sendo os detalhes dos estados de transição da superfície (101) dispostos na seção 5.4.1 e, para a superfície (100), dispostos na 5.4.2.

5.4.1 Estados de Transição da Superfície (101)

Para confirmar o primeiro estado de transição (TS[H-OH]), foi realizado um cálculo de fônons, que, para a estrutura TS[H-OH], gerou uma frequência imaginária de $-1417,2\text{ cm}^{-1}$ associada ao estiramento da ligação O–H da água em relação ao átomo de oxigênio na superfície que abstrai o átomo de hidrogênio da água.

Em termos de aspectos geométricos, cinco parâmetros são relevantes. Neste momento, adota-se H_{abs} como forma de se referir ao átomo de hidrogênio que foi abstraído pela superfície. A distância até o átomo de hidrogênio abstraído pela superfície é de 1,35 Å (O_w-H_{abs}), e para o átomo de hidrogênio que permanece como radical hidroxila de 0,98 Å (O_w-H). Além disso, a distância entre o átomo de hidrogênio da hidroxila e o átomo de oxigênio da superfície que abstrai o hidrogênio é de 1,16 Å (O_s-H). A distância do átomo de oxigênio da água até o átomo de titânio na superfície é de 2,03 Å (O_s-Ti_s). O ângulo entre os átomos de hidrogênio e o oxigênio da molécula de água é de 103,8°.

Para a estrutura TS[H-O], o cálculo de fônons confirmou o estado de transição, indicando uma frequência imaginária de $-1376,8\text{ cm}^{-1}$ relacionada ao estiramento do átomo de hidrogênio no radical OH em direção ao átomo de oxigênio na superfície.

Para avaliar os aspectos geométricos de TS[H-O], as distâncias do átomo de hidrogênio ao átomo de oxigênio na água (O_w-H 1,34 Å) e do átomo de hidrogênio ao átomo de oxigênio na superfície que abstrai o hidrogênio (O_s-H 1,18 Å) são importantes.

É importante notar que o mecanismo para abstrair o primeiro hidrogênio da segunda molécula de água e formar o radical hidroperoxila parece ser concertado, ocorrendo com uma barreira de energia cinética muito pequena, possivelmente indicando um radical favorecido pelo produto, como confirmado pela frequência imaginária de $-581,9\text{ cm}^{-1}$.

Vale ressaltar que a distância entre cada átomo de hidrogênio da segunda molécula de água e o respectivo átomo de oxigênio da superfície mais próximo é de $1,78\text{ \AA}$ e $3,61\text{ \AA}$. Por isso, ocorre a abstração do hidrogênio mais próximo da superfície. Além disso, também é importante destacar outros parâmetros geométricos, como as duas distâncias O–H para a segunda molécula de água, que são $0,99\text{ \AA}$ e $0,98\text{ \AA}$. Além disso, a distância O–O entre os átomos de oxigênio das duas moléculas de água é de $2,34\text{ \AA}$. Em termos de ângulos, o ângulo H–O–H para a segunda molécula de água é de $105,8^\circ$.

A estrutura TS[H–O₂] também foi avaliada por cálculos de fônon e indicou uma frequência imaginária de $-748,1\text{ cm}^{-1}$, confirmando-o como o estado de transição, uma vez que essa frequência está associada ao movimento de abstração do hidrogênio do radical hidroperoxila pelo átomo de oxigênio na superfície.

Para o TS[H–O₂], é importante destacar a distância H–O_s, considerando o átomo de oxigênio da superfície mais próximo ao átomo de hidrogênio, que, nesse caso, é de $1,23\text{ \AA}$. Além disso, a distância entre o átomo de hidrogênio e o átomo de oxigênio (do radical hidroperoxila) mais próximo ao hidrogênio é de $1,21\text{ \AA}$.

5.4.2 Estados de Transição da Superfície (100)

A estrutura TS[H–OH] foi investigada por cálculos de fônon, que indicaram uma frequência associada ao estiramento da ligação O–H da água em direção ao oxigênio mais próximo na superfície de aproximadamente $-1059,5\text{ cm}^{-1}$, confirmando-o como um estado de transição.

Alguns parâmetros geométricos são essenciais para interpretar o movimento de abstração de hidrogênio, como a distância O–H da molécula de água até o átomo de oxigênio mais próximo na superfície, que é $1,25\text{ \AA}$. Além disso, a distância entre o átomo de hidrogênio a ser abstraído e o átomo de

oxigênio mais próximo na superfície é 1,20 Å. Destaca-se também o ângulo H-O-H para TS[H-OH], de 109,5°.

Para o TS[H-O], a distância O-H, considerando o oxigênio da água, é um parâmetro relevante, medindo 1,20 Å. Além disso, a distância entre o átomo de hidrogênio e o átomo de oxigênio mais próximo na superfície constitui outro parâmetro importante, medindo também 1,20 Å neste caso.

Para confirmar se a estrutura TS[H-O] é, de fato, um estado de transição, foi realizado um cálculo de fônon, que indicou uma frequência imaginária de -1366,6 cm⁻¹ associada ao estiramento da ligação O-H no radical hidroxila em direção ao átomo de oxigênio mais próximo na superfície.

Considerando a estrutura do TS[H-HO₂], os cálculos de fônon foram empregados para confirmar o estado de transição dessa etapa para a superfície (100). A partir disso, foi encontrada uma frequência imaginária de -641,2 cm⁻¹, que correlaciona a aproximação entre os átomos de oxigênio da segunda molécula de água e O(100), assim como o estiramento associado à abstração do átomo de hidrogênio da molécula de água pelo oxigênio mais próximo na superfície. Assim, evidencia-se que, para a superfície (100), o mecanismo de formação do radical hidroperoxila também é concertado, envolvendo a formação, em um único passo, do radical OOH e a abstração do primeiro átomo de hidrogênio da segunda molécula de água.

Em termos de parâmetros geométricos, vale ressaltar a distância O-O entre os dois átomos de oxigênio (da segunda molécula de água e O(100)), de 1,83 Å, assim como as distâncias O-H entre o átomo de oxigênio da água e os dois átomos de hidrogênio, que são 1,04 Å e 0,98 Å, respectivamente. Também é importante destacar a distância de 1,61 Å entre o átomo de hidrogênio da segunda molécula de água e o átomo de oxigênio mais próximo na superfície. Além disso, para o TS[H-HO₂], o ângulo H-O-H é de 106,9°.

Para confirmar a qualidade do estado de transição para a estrutura TS[H-O₂], foi realizado um cálculo de fônon. Nesse cálculo, foi encontrada uma frequência imaginária de -662,1 cm⁻¹, indicando o movimento de estiramento do átomo de hidrogênio do radical OOH em direção ao átomo de oxigênio mais próximo na superfície (100).

Vale mencionar alguns parâmetros geométricos que ajudam a entender o processo de abstração do segundo átomo de hidrogênio da água, como a

distância entre o átomo de hidrogênio do radical hidroperoxila e o átomo de oxigênio mais próximo na superfície (100), que é 2,75 Å. A distância entre os dois átomos de oxigênio no radical é 1,39 Å, e a distância entre o átomo de oxigênio do hidroperóxido e o átomo de titânio que o está adsorvendo é 2,05 Å.

As energias DFT e as Energias de Ponto Zero (ZPE) calculadas para todas as estruturas nas duas superfícies estudadas estão disponíveis na Tabela 9. Vale ressaltar, no entanto, que a energia livre de Gibbs, utilizada na descrição da OER, para O₂(101) e O₂(100) foi fixada a partir da formação de duas moléculas de água (ou 4e⁻), 4 × 1,23 = 4,92 eV, para evitar o cálculo da energia de ligação do O₂, que é difícil de determinar com precisão dentro do GGA-DFT.

Tabela 9 - Contém todas as energias eletrônicas (E_{DFT}) e Energias de Ponto Zero (ZPE), além da soma E_{DFT} + ZPE = G, calculadas em eV no nível PBE para as superfícies (101) e (100). Na tabela, o símbolo * denota a respectiva superfície [(101) ou (100)].

	101			100		
	E _{DFT} (eV)	ZPE(eV)	G(eV)	Eelet(eV)	ZPE(eV)	G(eV)
*	-120789,99	0,79	-120789,20	-45283,76	1,06	-45282,70
H ₂ O*	-121264,19	0,74	-121263,44	-45757,79	0,64	-45757,15
OH*	-121245,46	0,39	-121245,07	-45739,48	0,63	-45738,85
O*	-121226,28	0,08	-121226,20	-45720,52	0,06	-45720,46
OOH*	-121684,46	0,47	-121684,00	-46177,91	0,47	-46177,43
O ₂ *	-121667,14	0,14	-121667,00	-46160,91	0,16	-46160,75
TS[H-OH]	-121263,67	0,67	-121263,01	-45757,37	0,66	-45756,72
TS[H-O]	-121244,70	0,29	-121244,41	-45738,64	0,25	-45738,40
TS[H-HO ₂]	-121700,15	0,69	-121699,46	-46194,16	0,75	-46193,41
TS[H-O ₂]	-121684,44	0,59	-121683,85	-46177,82	0,45	-46177,37

5.5 Análise das Barreiras Cinéticas

Os cálculos de CI-NEB indicam um caminho de reação interpolado quando uma estrutura é fornecida como reagente e outra como produto. A partir desses cálculos, é possível localizar os estados de transição entre reagentes e produtos, bem como os valores de energia de ativação associados às barreiras cinéticas da reação, definidos como $E_a^i = E_i^{TS} - E_i^R$, onde E_a^i se refere à energia de ativação do passo i , E_i^{TS} à energia do estado de transição do passo i e E_i^R à energia do reagente do passo i , com i variando de 1 a 4. Todos os CI-NEBs relacionados à superfície (101) no nível PBE estão disponíveis na

Figura 22.

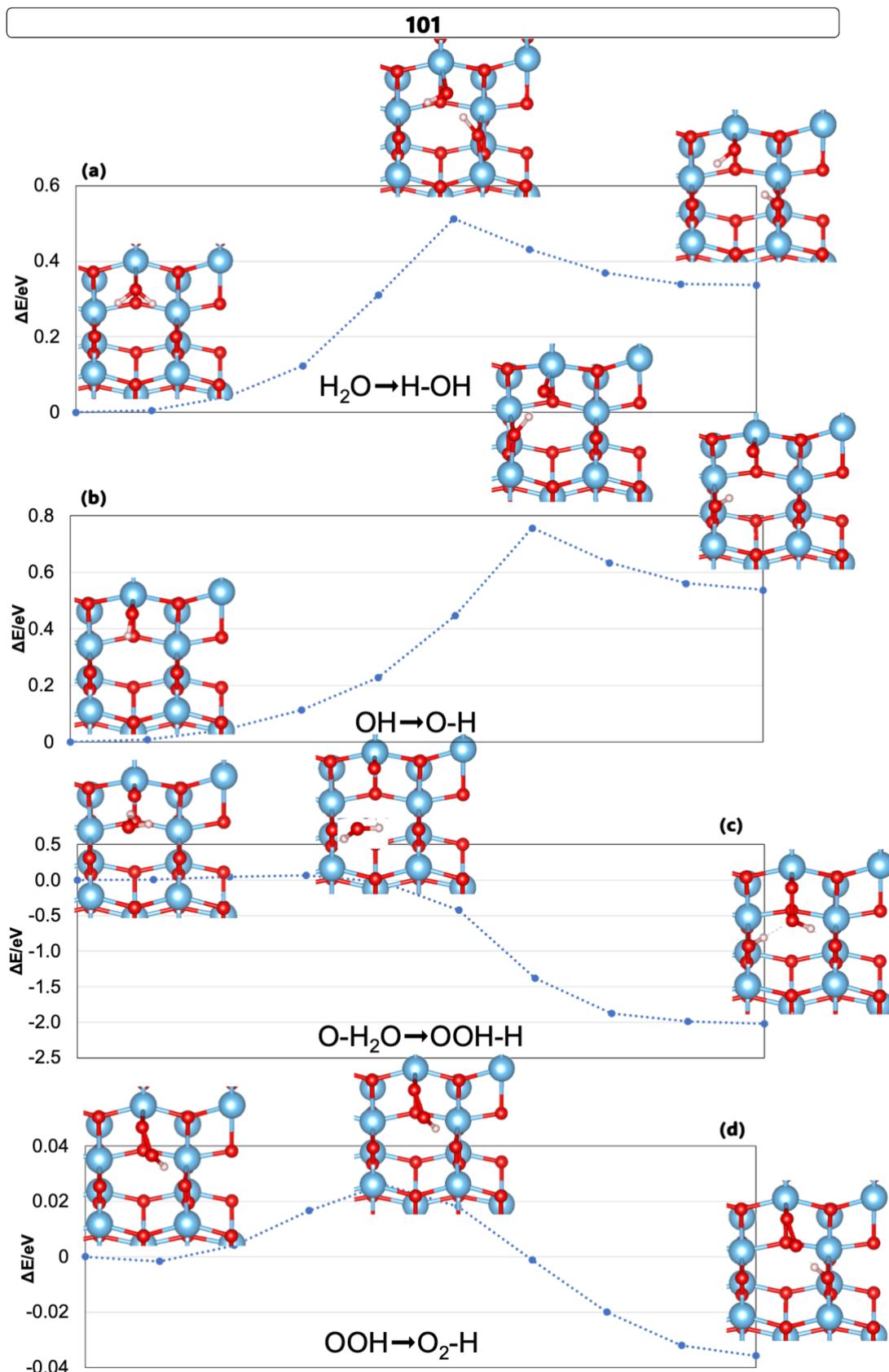


Figura 22 - CI-NEBs realizados para (a) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H-OH}$ (b) $\text{OH} \rightarrow \text{O-H}$ (c) $\text{O-H}_2\text{O} \rightarrow \text{OOH-H}$ (d) $\text{OOH} \rightarrow \text{O}_2\text{-H}$ para a superfície (101).

A primeira reação apresenta uma energia de ativação (E_a^1) de aproximadamente 0,5 eV. Além disso, o passo de conversão de reagentes em produtos possui um ΔE de cerca de +0,35 eV. A segunda energia de ativação (E_a^2) para a abstração do segundo hidrogênio da água é de aproximadamente 0,75 eV. Para esse passo, ΔE é +0,55 eV. Na etapa de interação da segunda molécula de água, o processo ocorre praticamente sem barreira, com um E_a^3 inferior a 0,01 eV. Além disso, vale destacar que, nesse passo, há a presença de um valor exotérmico de ΔE , com valor aproximado de -2,0 eV. A abstração do último hidrogênio requer um $E_a^4 = 0,03\text{eV}$, indicando que o processo também ocorre praticamente sem barreira. Ademais, para essa reação, o cálculo CI-NEB indicou um $\Delta E = -0,04\text{ eV}$, o que significa que é ligeiramente exotérmico.

Para a superfície (100), um procedimento semelhante foi realizado. Todos os cálculos CI-NEBs estão disponíveis na Figura 23.

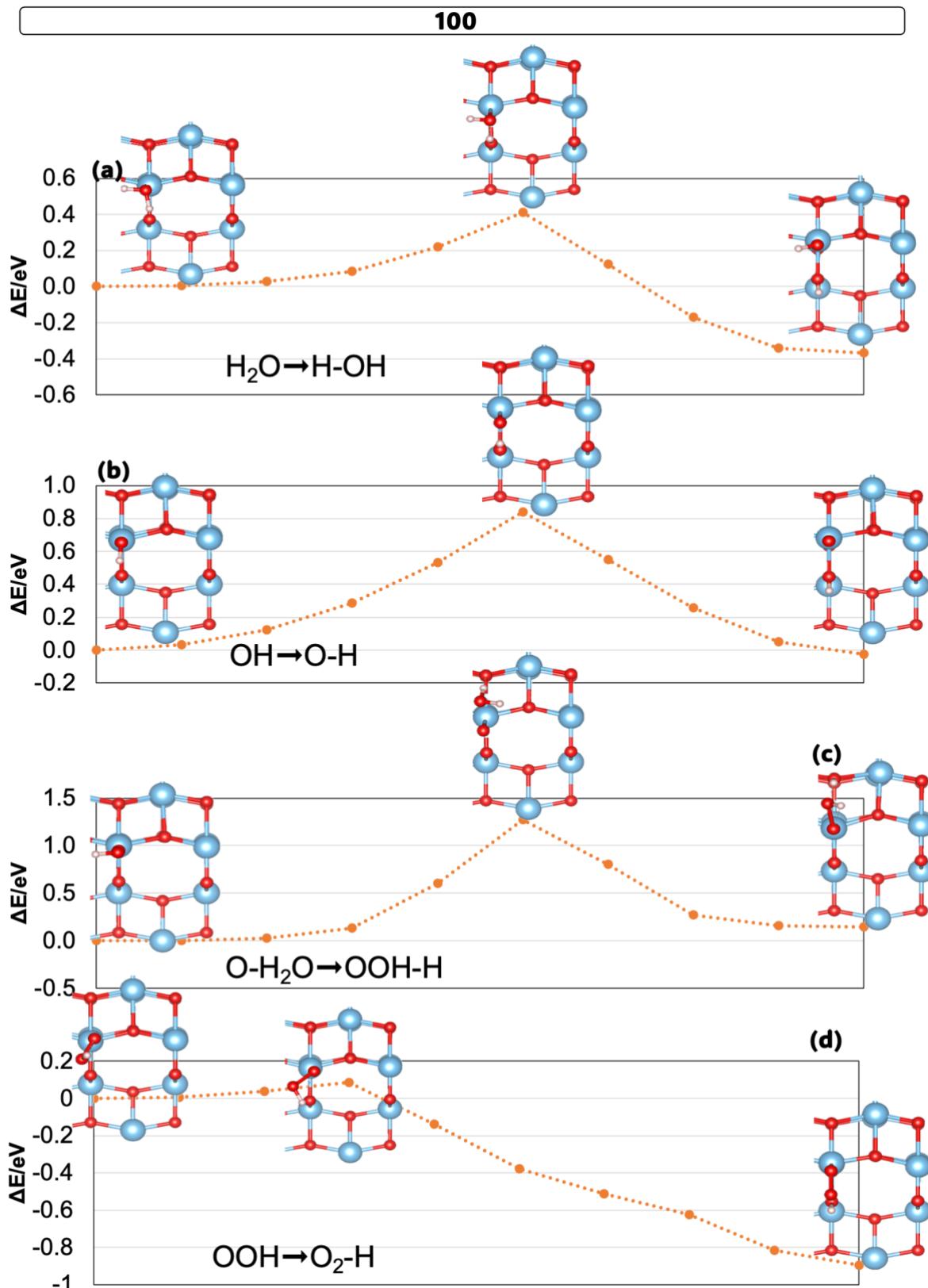


Figura 23 - CI-NEBs realizados para (a) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H-OH}$ (b) $\text{OH} \rightarrow \text{O-H}$ (c) $\text{O-H}_2\text{O} \rightarrow \text{OOH-H}$ (d) $\text{OOH} \rightarrow \text{O}_2\text{-H}$ para a superfície (100).

Pode-se observar que, ao avaliar na Figura 23, a energia de R_1 e TS_1 , a barreira de energia (E_a^1) para a abstração do primeiro hidrogênio é de 0,4 eV. Além disso, comparando as energias do reagente R_1 e do produto P_1 , o ΔE é de aproximadamente -0,4 eV. A análise da Figura 23 permite concluir que o E_a^2 para essa etapa é de cerca de 0,8 eV. Além disso, esse processo possui uma diferença de energia desprezível entre R_2 e P_2 . Ao observar o composto R_3 , é evidente que a adsorção da segunda molécula de água prefere o sítio do mesmo átomo de titânio que ancora o oxigênio da água. Também é importante notar que E_a^3 é de 1,3 eV, e o ΔE é de aproximadamente +0,15 eV. Observa-se, ao analisar conjuntamente a

Figura 22 e a Figura 23, que a terceira etapa, conversão $O-H_2O$ à $OOH-H$, é aquela que apresenta um perfil distinto entre as superfícies (101) e (100). Enquanto a superfície (101) indica um processo praticamente sem barreira e exotérmico, a superfície (100) é ligeiramente endotérmica e possui a maior barreira dentre todas as etapas avaliadas nas duas superfícies. Essa característica corrobora a análise feita em 5.3, indicando a necessidade de avaliar conjuntamente o perfil termodinâmico, o sobrepotencial e a cinética reacional. Ademais, observa-se que a abstração do átomo de hidrogênio do radical hidroperoxila é um processo com uma barreira muito pequena, próxima de E_a^4 de 0,1 eV. Além disso, essa é uma etapa que apresenta um ΔE de aproximadamente -0,9 eV.

6. CONCLUSÃO

A Teoria do Funcional da Densidade foi utilizada para descrever a conversão eletrocatalítica durante as etapas da OER nas superfícies (101) e (100) do TiO_2 . Foi empregado o funcional PBE com a correção de dispersão D3. Para ambas as superfícies (101) e (100), várias semelhanças foram observadas. O átomo de oxigênio da molécula de água tende a se ligar aos sítios de titânio, enquanto a abstração dos átomos de hidrogênio ocorre, preferencialmente, nos sítios de oxigênio das superfícies.

Destaca-se que, para cada superfície, houve, pelo menos, uma etapa sem barreiras relacionadas à formação de O_2 . A maior barreira reacional identificada foi de 3,60 eV (101) e 3,20 eV (100), ambas associadas à abstração do segundo átomo de hidrogênio da primeira molécula de água.

Em relação à formação de $\text{OOH}(101)$, embora a formação de ligação O-O seja identificada como uma das barreiras para o avanço da OER na superfície de catalisadores à base de Pt, esse aspecto não foi evidente para a superfície (101), embora uma barreira de 2,84 eV tenha sido observada para essa etapa reacional na superfície (100).

Deve-se observar que os sobrepotenciais necessários para as superfícies (101) e (100) são de 1,62 eV e 1,09 eV, respectivamente, o que pode sugerir uma preferência termodinâmica pela superfície (100). No entanto, ao avaliar as barreiras de energia nas duas superfícies, em especial a menor barreira para a formação da estrutura OOH (101), essa superfície revela-se cineticamente preferida, sendo mais adequada para o processo da OER.

Este trabalho avança significativamente na compreensão dos aspectos termodinâmicos e, sobretudo, cinéticos do OER em ambas as superfícies (101) e (100). O presente estudo contribui com fortes evidências teóricas que explicam por que o sítio (101) é preferido para promover a divisão da água em relação ao sítio (100). Além disso, ressalta a importância para a análise combinada do perfil termodinâmico e cinético ao decidir acerca de eletrocatalisadores. Para avaliar melhor a OER nas superfícies (101) e (100), no entanto, ainda são necessários estudos mais aprofundados sobre as barreiras energéticas em condição de potencial não nulo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDIN, Zainul *et al.* Large-scale stationary hydrogen storage via liquid organic hydrogen carriers. *iScience*, v. 24, n. 9, 2021.
- ACAR, Canan; DINCER, Ibrahim. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. *Journal of Cleaner Production*, v. 218, p. 835–849, 2019.
- ACAR, Canan; DINCER, Ibrahim. The potential role of hydrogen as a sustainable transportation fuel to combat global warming. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 5, p. 3396–3406, 29 jan. 2020.
- AHLUWALIA, R. K.; PENG, J. K.; HUA, T. Q. Cryo-compressed hydrogen storage. In: *Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Storage, Distribution and Infrastructure: Volume 2. [S.l.]: Elsevier*, 2015. p. 119–145.
- AHMED, Amira Y. *et al.* Comparison of the photoelectrochemical oxidation of methanol on rutile TiO₂ (001) and (100) single crystal faces studied by intensity modulated photocurrent spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, n. 8, p. 2774–2783, 2012.
- AJANOVIC, A.; SAYER, M.; HAAS, R. The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 57, p. 24136–24154, 5 jul. 2022.
- AKHLAGHI, Neda; NAJAFPOUR-DARZI, Ghasem. A comprehensive review on biological hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* Elsevier Ltd, , 3 set. 2020.
- AKYÜREK, Ekin *et al.* Efficient photoelectrochemical H₂ generation via electrochemically modified TiO₂/electrochemically reduced graphene oxide photoelectrode with Ti³⁺ defects and Mg(OH)₂ nanoplates. *Materials Research Bulletin*, v. 180, p. 113014, 2024.
- ALZOHBBI, G.; ALMOAIKEL, A.; ALSHUHAIL, L. An overview on the technologies used to store hydrogen. *Energy Reports*, v. 9, p. 28–34, 1 out. 2023.
- ANWAR, Shams *et al.* Recent Development in Electrocatalysts for Hydrogen Production through Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, 25 jun. 2021.
- ANZELMO, Bryce; WILCOX, Jennifer; LIGUORI, Simona. Natural gas steam reforming reaction at low temperature and pressure conditions for hydrogen production via Pd/PSS membrane reactor. *Journal of Membrane Science*, v. 522, p. 343–350, 15 jan. 2017.
- ASCHAUER, Ulrich *et al.* Influence of subsurface defects on the surface reactivity of TiO₂: Water on anatase (101). *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 2, p. 1278–1284, 21 jan. 2010.

BABAYEV, Rafiq *et al.* Hydrogen double compression-expansion engine (H2DCEE): A sustainable internal combustion engine with 60%+ brake thermal efficiency potential at 45 bar BMEP. *Energy Conversion and Management*, v. 264, 15 jul. 2022.

BARONI, Stefano *et al.* Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, v. 73, n. 2, p. 515–562, 6 jul. 2001.

BARONI, Stefano; GIANNOZZI, Paolo; TESTA, Andrea. Green's-function approach to linear response in solids. *Physical Review Letters*, v. 58, n. 18, p. 1861–1864, 4 maio 1987.

BARTLETT, Jay; KRUPNICK, Alan. Investment Tax Credits for Hydrogen Storage. *Resources for the Future*, n. 20–03, p. 1–4, fev. 2020.

BERRY, R. Stephen; RICE, Stuart A. ;; ROSS, John. *Physical and Chemical Kinetics (Topics in Physical Chemistry)* . 2. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2001.

BORETTI, Alberto; BANIK, Bimal K. Advances in Hydrogen Production from Natural Gas Reforming. *Advanced Energy and Sustainability Research* John Wiley and Sons Inc, , 1 nov. 2021.

BUDAMA, Vishnu Kumar *et al.* Potential of solar thermochemical water-splitting cycles: A review. *Solar Energy*, v. 249, p. 353–366, 1 jan. 2023.

BURSTEIN, G. T. A hundred years of Tafel's Equation: 1905-2005. *Corrosion Science* Elsevier Ltd, , 2005.

CALLE-VALLEJO, F.; KOPER, M. T. M. Theoretical Considerations on the Electroreduction of CO to C₂ Species on Cu(100) Electrodes. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, p. 577–581, 2015.

CAMPBELL, Charles T.; SPROWL, Lynza H.; ÁRNADÓTTIR, Líney. Equilibrium Constants and Rate Constants for Adsorbates: Two-Dimensional (2D) Ideal Gas, 2D Ideal Lattice Gas, and Ideal Hindered Translator Models. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 19, p. 10283–10297, 19 maio 2016.

CAO, Linlin *et al.* Dynamic oxygen adsorption on single-atomic Ruthenium catalyst with high performance for acidic oxygen evolution reaction. *Nature Communications*, v. 10, n. 1, p. 4849, 2019.

CHAKRABORTY, Uday K. A new model for constant fuel utilization and constant fuel flow in fuel cells. *Applied Sciences* (Switzerland), v. 9, n. 6, 2019.

CHALGIN, Aleksei *et al.* Manipulation of Electron Transfer between Pd and TiO₂ for Improved Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction Performance. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 12, n. 24, p. 27037–27044, 17 jun. 2020.

CHAN, K.; NØRSKOV, J. K. Electrochemical Barriers Made Simple. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 7, p. 1686–1690, 2016.

CHARLES KITTEL. Introduction to Solid State Physics. 8th. ed. [S.l.]: Wiley, 2005.

CHEN, Guan yi *et al.* Progress in the aqueous-phase reforming of different biomass-derived alcohols for hydrogen production. Journal of Zhejiang University: Science AZhejiang University, , 15 jun. 2015.

CHEN, Li Na *et al.* Ru nanoparticles supported on partially reduced TiO₂ as highly efficient catalyst for hydrogen evolution. Nano Energy, v. 88, 1 out. 2021.

CHEN, Wei Fu; MUCKERMAN, James T.; FUJITA, Etsuko. Recent developments in transition metal carbides and nitrides as hydrogen evolution electrocatalysts. Chemical Communications, v. 49, n. 79, p. 8896–8909, 10 set. 2013.

CHEREVKO, Serhiy *et al.* Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability. Catalysis Today, v. 262, p. 170–180, 2016.

CHONG, Chi Cheng *et al.* Bio-hydrogen production from steam reforming of liquid biomass wastes and biomass-derived oxygenates: A review. Fuel, v. 311, 1 mar. 2022.

CORMOS, Calin Cristian. Green hydrogen production from decarbonized biomass gasification: An integrated techno-economic and environmental analysis. Energy, v. 270, 1 maio 2023.

COSTILLA-REYES, Alfredo *et al.* A time-interleave-based Power Management System with maximum power extraction and health protection algorithm for multiple Microbial Fuel Cells for Internet of Things smart nodes. Applied Sciences (Switzerland), v. 8, n. 12, 27 nov. 2018.

CRAIG, Michael John *et al.* Universal scaling relations for the rational design of molecular water oxidation catalysts with near-zero overpotential. Nature Communications, v. 10, n. 1, p. 4993, 2019.

CRAMER, Christopher J. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. 2th. ed. [S.l.]: Wiley, 2004.

DAMBOURNET, Damien; BELHAROUAK, Ilias; AMINE, Khalil. Tailored Preparation Methods of TiO₂ Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties. Chemistry of Materials, v. 22, n. 3, p. 1173–1179, 9 fev. 2010.

DAMKALE, Shubhangi R. *et al.* Highly crystalline anatase TiO₂nanocuboids as an efficient photocatalyst for hydrogen generation. RSC Advances, v. 11, n. 13, p. 7587–7599, 2021.

DAS, L. M. Hydrogen-fueled internal combustion engines. In: Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Energy Conversion: Volume 3. [S.l.]: Elsevier, 2015. v. 3 p. 177–217.

DEBABRATA DAS; T. NEJAT VEZIROGLU. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *Hydrogen Energy*, p. 13–18, 2001.

DI NARDO, Alessandra *et al.* Hydrogen production via steam reforming of different fuels: thermodynamic comparison. *International Journal of Hydrogen Energy*, 15 fev. 2023.

DIÉGUEZ, P. M. *et al.* Experimental study of the performance and emission characteristics of an adapted commercial four-cylinder spark ignition engine running on hydrogen-methane mixtures. *Applied Energy*, v. 113, p. 1068–1076, 2014.

DINCER, Ibrahim. Green methods for hydrogen production. *In: jan.* 2012.

DONG, Zhenbiao *et al.* Recent advances and perspective of modified TiO₂-based photoanodes toward photoelectrochemical water splitting. *Fuel*, v. 373, p. 132366, 2024.

DUAN, Zhiyao; XIAO, Penghao. Simulation of Potential-Dependent Activation Energies in Electrocatalysis: Mechanism of O-O Bond Formation on RuO₂. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 125, n. 28, p. 15243–15250, 22 jul. 2021.

EIDSVÅG, Håkon *et al.* TiO₂ as a photocatalyst for water splitting—an experimental and theoretical review. *Molecules* MDPI AG, , 2021.

ELBERRY, Ahmed M. *et al.* Large-scale compressed hydrogen storage as part of renewable electricity storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy* Elsevier Ltd, , 26 abr. 2021.

ELIAZ, Noam; GILEADI, Eliezer. *Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques, and Applications.* [S.l.]: Wiley, 2018.

ERBA, A. *et al.* On how differently the quasi-harmonic approximation works for two isostructural crystals: Thermal properties of periclase and lime. *The Journal of Chemical Physics*, v. 142, n. 4, p. 044114, 29 jan. 2015.

ESCALERA-LÓPEZ, Daniel *et al.* Phase- and Surface Composition-Dependent Electrochemical Stability of Ir-Ru Nanoparticles during Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catalysis*, v. 11, n. 15, p. 9300–9316, 6 ago. 2021.

FAHMY, Tamer Y. A. *et al.* Biomass pyrolysis: past, present, and future Environment, Development and Sustainability. [S.l.]: Springer, 1 jan. 2020.

FANG, Zongtang; DIXON, David A. Computational Study of H₂ and O₂ Production from Water Splitting by Small (MO₂)_n Clusters (M = Ti, Zr, Hf). *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 117, n. 16, p. 3539–3555, 25 abr. 2013.

FAZIL, Mohd; AHMAD, Tokeer. Pristine TiO₂ and Sr-Doped TiO₂ Nanostructures for Enhanced Photocatalytic and Electrocatalytic Water Splitting Applications. *Catalysts*, v. 13, n. 1, 2023a.

FAZIL, Mohd; AHMAD, Tokeer. Pristine TiO₂ and Sr-Doped TiO₂ Nanostructures for Enhanced Photocatalytic and Electrocatalytic Water Splitting Applications. *Catalysts*, v. 13, n. 1, 1 jan. 2023b.

FELSEGHI, Raluca Andreea *et al.* Hydrogen fuel cell technology for the sustainable future of stationary applications. *Energies* MDPI AG, , 3 dez. 2019.

FORTUNELLI, Alessandro *et al.* Optimizing the oxygen evolution reaction for electrochemical water oxidation by tuning solvent properties. *Nanoscale*, v. 7, n. 10, p. 4514–4521, 14 mar. 2015.

FRIEDMANN, S. Julio; FAN, Zhiyuan; TANG, K. E. LOW-CARBON HEAT SOLUTIONS FOR HEAVY INDUSTRY: SOURCES, OPTIONS, AND COSTS TODAY. *[S.l.: S.n.]* Disponível em: <www.sipa.columbia.edu>.

FUKUDA, Takashi *et al.* Double-layered catalytic wall-plate microreactor for process intensification of dry reforming of methane: Reaction activity improvement and coking suppression. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 164, 1 jul. 2021.

GAO, Shiyuan *et al.* Nickel Phosphides Electrodeposited on TiO₂Nanotube Arrays as Electrocatalysts for Hydrogen Evolution. *ACS Applied Nano Materials*, v. 4, n. 5, p. 4542–4551, 28 maio 2021.

GAUTHIER, J. A. *et al.* Challenges in Modeling Electrochemical Reaction Energetics with Polarizable Continuum Models. *ACS Catalysis*, v. 9, p. 920–931, 2019.

GIANNOZZI, Paolo *et al.* QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 21, n. 39, 2009.

GIORGIO, Leonardo; LECCESE, Fabio. Fuel Cells: Technologies and Applications. *[S.l.: S.n.]*.

GRIGORIEV, S. A. *et al.* Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 49, p. 26036–26058, 2 out. 2020.

GRIMME, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.*, v. 27, p. 1787, 2006.

GRIMME, Stefan *et al.* A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *Journal of Chemical Physics*, v. 132, n. 15, 21 abr. 2010.

HANPRERAKRIENGKRAI, Supanat *et al.* Preparation of carbon supported Pt-Ni alloy nanoparticle catalyst with high metal loading using cation exchange resin and its application for hydrogen production. *Chemical Engineering Journal*, v. 377, p. 120276, 2019.

HASSAN, Qusay *et al.* Green hydrogen: A pathway to a sustainable energy future. International Journal of Hydrogen Energy, v. 50, p. 310–333, 2024.

HENKELMAN, Graeme; UBERUAGA, Blas P.; JÓNSSON, Hannes. 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, 8 dez. 2000.

HIRSCHER, Michael *et al.* Materials for hydrogen-based energy storage – past, recent progress and future outlook. Journal of Alloys and Compounds, v. 827, 25 jun. 2020.

HOLLADAY, J. D. *et al.* An overview of hydrogen production technologies. Catalysis Today, 30 jan. 2009.

HOSSAIN BHUIYAN, Md Monjur; SIDDIQUE, Zahed. Hydrogen as an alternative fuel: A comprehensive review of challenges and opportunities in production, storage, and transportation. International Journal of Hydrogen Energy, v. 102, p. 1026–1044, 2025.

HU, Shengnan *et al.* Synthesis of N doped NiZnCu-layered double hydroxides with reduced graphene oxide on nickel foam as versatile electrocatalysts for hydrogen production in hybrid-water electrolysis. Journal of Power Sources, v. 453, p. 227872, 2020.

HUANG, Yong *et al.* Experimental study on characteristics of hydrogen production from exhaust gas-fuel reforming in a catalytic fixed-bed reactor. Fuel, v. 290, 15 abr. 2021.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Global Energy Review 2021. Global Energy Review 2020, p. 1–36, 2021.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. World Energy Outlook 2023. 2023.

INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY. Green hydrogen : a guide to policy making. [S.l.: S.n.].

JAIN, I. P. Hydrogen the fuel for 21st century. International Journal of Hydrogen Energy, v. 34, n. 17, p. 7368–7378, 2009.

JAZANI, Omid; BENNETT, Julia; LIGUORI, Simona. Carbon-low, renewable hydrogen production from methanol steam reforming in membrane reactors – a review. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, v. 189, 1 jul. 2023.

JIAO, Yan Qing *et al.* Structure Engineering and Electronic Modulation of Transition Metal Interstitial Compounds for Electrocatalytic Water Splitting. Accounts of Materials Research, v. 4, n. 1, p. 42–56, 27 jan. 2023.

JIN, Huanyu *et al.* Dynamic rhenium dopant boosts ruthenium oxide for durable oxygen evolution. Nature Communications, v. 14, n. 1, p. 354, 2023.

JOY, Josny; MATHEW, Jinu; GEORGE, Soney C. Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting – review. International Journal of Hydrogen Energy Elsevier Ltd, , 8 mar. 2018.

K GHOSH, Swapan. Fossil Fuel Consumption Trend and Global Warming Scenario: Energy Overview. *Global Journal of Engineering Sciences*, v. 5, n. 2, 17 abr. 2020.

KARLSSON, Rasmus K. B.; CORNELL, Ann; PETTERSSON, Lars G. M. The electrocatalytic properties of doped TiO₂. *Electrochimica Acta*, v. 180, p. 514–527, 2015.

KASTLUNGER, G. *et al.* Controlled-potential simulation of elementary electrochemical reactions: Proton discharge on metal surfaces. *Chemical Reviews*, v. 122, p. 13922–13962, 2022.

KEMPLER, Paul A.; NIELANDER, Adam C. Reliable reporting of Faradaic efficiencies for electrocatalysis research. *Nature Communications* Nature Research, , 1 dez. 2023.

KHANI, Yasin *et al.* Hydrogen production from steam reforming of methanol over Cu-based catalysts: The behavior of ZnxLaxAl1-xO₄ and ZnO/La₂O₃/Al₂O₃ lined on cordierite monolith reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 23, p. 11824–11837, 3 maio 2019.

KIM, Eom Ji *et al.* Carbon nanotube-titanium dioxide nanocomposite support for improved activity and stability of an iridium catalyst toward the oxygen evolution reaction. *RSC Advances*, v. 12, n. 55, p. 35943–35949, 15 dez. 2022.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 15 nov. 1965.

KUMAR, Mohit *et al.* Recent trends in photoelectrochemical water splitting: the role of cocatalysts. *NPG Asia Materials*, v. 14, n. 1, p. 88, 2022.

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 24, n. 19, 2012.

LAURENDEAU, Normand. *Statistical Thermodynamics: Fundamentals and Applications. [S.l.]: Cambridge University Press, 2005.*

LAVACCHI, Alessandro *et al.* Titanium dioxide nanomaterials in electrocatalysis for energy. *Current Opinion in Electrochemistry* Elsevier B.V., , 1 ago. 2021.

LEVY, R. B.; BOUDART, M. Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis. *Science*, v. 181, n. 4099, p. 547–549, 10 ago. 1973.

LI, Fan *et al.* Towards a Future Hydrogen Supply Chain: A Review of Technologies and Challenges. *Sustainability*, v. 16, n. 5, p. 1890, 25 fev. 2024.

LI, Guoqiang *et al.* Discontinuously covered IrO₂–RuO₂@Ru electrocatalysts for the oxygen evolution reaction: how high activity and long-term durability can be simultaneously realized in the synergistic and hybrid nano-structure. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 33, p. 17221–17229, 2017.

LI, Hui; JENSEN, Jan H. Partial Hessian vibrational analysis: The localization of the molecular vibrational energy and entropy. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 107, n. 4, p. 211–219, 2002.

LI, Jiayuan *et al.* A fundamental viewpoint on the hydrogen spillover phenomenon of electrocatalytic hydrogen evolution. *Nature Communications*, v. 12, n. 1, p. 3502, 2021.

LI, Peng *et al.* Hydrogen bond network connectivity in the electric double layer dominates the kinetic pH effect in hydrogen electrocatalysis on Pt. *Nature Catalysis*, v. 5, n. 10, p. 900–911, 2022.

LI, Rengui *et al.* Achieving overall water splitting using titanium dioxide-based photocatalysts of different phases. *Energy and Environmental Science*, v. 8, n. 8, p. 2377–2382, 2015a.

LI, Rengui *et al.* Achieving overall water splitting using titanium dioxide-based photocatalysts of different phases. *Energy & Environmental Science*, v. 8, n. 8, p. 2377–2382, 2015b.

LI, Xiao *et al.* Water Splitting: From Electrode to Green Energy System. *Nano-Micro Letters* Springer, , 1 jun. 2020.

LI, Yanguang *et al.* MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 19, p. 7296–7299, 18 maio 2011.

LIM, Hyeong Yong *et al.* First-Principles Design of Rutile Oxide Heterostructures for Oxygen Evolution Reactions. *Frontiers in Energy Research*, v. 9, 11 fev. 2021.

LIU, Jieyan *et al.* Activating TiO₂ through the Phase Transition-Mediated Hydrogen Spillover to Outperform Pt for Electrocatalytic pH-Universal Hydrogen Evolution. *Small*, v. n/a, n. n/a, p. 2400783, 4 abr. 2024.

LUO, Ming *et al.* Review of hydrogen production using chemical-looping technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Elsevier Ltd, , 1 jan. 2018.

LUTTRELL, Tim *et al.* Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific Reports*, v. 4, p. 1–8, 2015.

LYTKINA, A. A. *et al.* Ru[sbnd]Rh based catalysts for hydrogen production via methanol steam reforming in conventional and membrane reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 26, p. 13310–13322, 21 maio 2019.

MAKOWSKI, Philippe *et al.* Organic materials for hydrogen storage applications: from physisorption on organic solids to chemisorption in organic molecules. *Energy & Environmental Science*, v. 2, n. 5, p. 480–490, 2009.

MALIK, Anum Shahid *et al.* Water Oxidation on TiO₂: A Comparative DFT Study of 1e-, 2e-, and 4e- Processes on Rutile, Anatase, and Brookite. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 124, n. 15, p. 8094–8100, 16 abr. 2020.

MAN, Ho-Wing *et al.* Transition metal-doped nickel phosphide nanoparticles as electro- and photocatalysts for hydrogen generation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 242, p. 186–193, 2019.

MAN, Isabela C. *et al.* Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces. *ChemCatChem*, v. 3, n. 7, p. 1159–1165, 11 jul. 2011.

MANOHARAN, Yogesh *et al.* Hydrogen fuel cell vehicles; Current status and future prospect. *Applied Sciences (Switzerland)* MDPI AG, , 1 jun. 2019.

MAO, Yu *et al.* Catalyst screening: Refinement of the origin of the volcano curve and its implication in heterogeneous catalysis. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 36, n. 9, p. 1596–1605, 2015.

MARKOVIC, Nenad M. *et al.* Hydrogen electrochemistry on platinum low-index single-crystal surfaces in alkaline solution. *[S.l.: S.n.]*.

MEHRING, Matthias; KLÜNER, Thorsten. Understanding surface photochemistry from first principles: The case of CO-TiO₂(1 1 0). *Chemical Physics Letters*, v. 513, n. 4–6, p. 212–217, 15 set. 2011.

MEHRPOOYA, Mehdi; HABIBI, Roghayeh. A review on hydrogen production thermochemical water-splitting cycles. *Journal of Cleaner Production* Elsevier Ltd, , 1 dez. 2020.

MELANDER, M. M. *et al.* Grand-canonical approach to density functional theory of electrocatalytic systems: Thermodynamics of solid–liquid interfaces at constant ion and electrode potentials. *The Journal of Chemical Physics*, v. 145, p. 204702, 2016.

MENG’WA, Victor *et al.* Density Functional Theory Study of Water Photo-Oxidation at Copper Oxide Nanostructures on the Anatase (101) Surface. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 29, p. 16765–16771, 26 jul. 2018.

MEZNI, Amine *et al.* Cathodically activated Au/TiO₂ nanocomposite synthesized by a new facile solvothermal method: An efficient electrocatalyst with Pt-like activity for hydrogen generation. *Electrochimica Acta*, v. 290, p. 404–418, 10 nov. 2018.

MISHRA, Biswajit; BISWAL, Swayamprakash; TRIPATHI, Bijay P. Ultrasmall Ruthenium Nanoclusters Anchored on Thiol-Functionalized Metal–Organic Framework as a Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *ACS Applied Nano Materials*, v. 7, n. 5, p. 5317–5328, 8 mar. 2024.

MITSCHKER, Jan; KLÜNER, Thorsten. Photodesorption of water from rutile(110): Ab initio calculation of five-dimensional potential energy surfaces of ground and excited electronic states and wave packet studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 1, p. 268–275, 7 jan. 2015.

MOATTI, A.; BAYATI, R.; NARAYAN, J. Epitaxial growth of rutile TiO₂ thin films by oxidation of TiN/Si{100} heterostructure. *Acta Materialia*, v. 103, p. 502–511, 2016.

MOHAN, Man *et al.* Hydrogen storage in carbon materials—A review. *Energy Storage*, v. 1, n. 2, p. e35, 1 abr. 2019.

MONKHORST, Hendrik J.; PACK, James D. Special points for Brillouin-zone integrations*NUMBER. *[S.l.: S.n.]*.

MORIAU, Leonard *et al.* Iridium nanoparticles for oxygen evolution reaction on carbon and TiO₂ supports from a Raman perspective. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 100, p. 214–221, 2025.

MULDER, David W. *et al.* Identification of a catalytic iron-hydride at the H-Cluster of [FeFe]-Hydrogenase. *Journal of the American Chemical Society*, v. 139, n. 1, p. 83–86, 2017.

NAITO, Takahiro *et al.* Recent advances in understanding oxygen evolution reaction mechanisms over iridium oxide. *Inorganic Chemistry Frontiers*, v. 8, n. 11, p. 2900–2917, 2021.

NGUYEN, Tam D. *et al.* Activity and stability optimization of Ru_xIr_{1-x}O₂ nanocatalyst for the oxygen evolution reaction by tuning the synthetic process. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 1, p. 46–55, 2020.

NIE, Ming *et al.* Study on the catalytic performance of Pd/TiO₂ electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 9, p. 6441–6447, 2021.

NISHIWAKI, Mitsutoshi; FUJIWARA, Hiroyuki. Highly accurate prediction of material optical properties based on density functional theory. *Computational Materials Science*, v. 172, p. 109315, 2020.

NONG, Shuying *et al.* Well-dispersed Ruthenium in Mesoporous Crystal TiO₂ as an Advanced Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, Just Accepted Manuscript • Publication Date. *[S.l.: S.n.]*. Disponível em: <<http://pubs.acs.org>>.

NØRSKOV, J. K. *et al.* Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 17886–17892, 2004.

NØRSKOV, J. K. *et al.* Towards the computational design of solid catalysts. *Nature Chemistry*, v. 1, p. 37–46, 2009a.

NØRSKOV, J. K. *et al.* Towards the computational design of solid catalysts. *Nature Chemistry*, abr. 2009b.

OENER, Sebastian Z.; FOSTER, Marc J.; BOETTCHER, Shannon W. Accelerating water dissociation in bipolar membranes and for electrocatalysis. *Science*. *[S.l.: S.n.]*. Disponível em: <<https://www.science.org>>.

OOKA, Hideshi; HUANG, Jun; EXNER, Kai S. The Sabatier Principle in Electrocatalysis: Basics, Limitations, and Extensions. *Frontiers in Energy Research* Frontiers Media S.A., , 4 maio 2021.

PANCHENKO, V. A. *et al.* Prospects for the production of green hydrogen: Review of countries with high potential. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 48, n. 12, p. 4551–4571, 8 fev. 2023.

PARTANEN, Lauri; MURDACHAEW, Garold; LAASONEN, Kari. Oxygen Evolution Reaction Kinetic Barriers on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 24, p. 12892–12899, 21 jun. 2018.

PERDEW, John P.; BURKE, Kieron; ERNZERHOF, Matthias. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *[S.l.: S.n.]*.

PETERSEN, Thorben; KLÜNER, Thorsten. Embedded Cluster Model for Accurate Adsorption Energetics and Excited State Properties 1 Introduction. *Z.Phys.Chem.*, v. 2, n. 101, p. 1–11, 2019a.

PETERSEN, Thorben; KLÜNER, Thorsten. Embedded Cluster Model for Accurate Adsorption Energetics and Excited State Properties 1 Introduction. *Z.Phys.Chem.*, v. 2, n. 101, p. 1–11, 2019b.

PETERSEN, Thorben; KLÜNER, Thorsten. Water Adsorption on Ideal Anatase-TiO₂(101) - An Embedded Cluster Model for Accurate Adsorption Energetics and Excited State Properties. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, v. 234, n. 5, p. 813–834, 1 maio 2020.

PI, Yecan *et al.* Ultrathin Laminar Ir Superstructure as Highly Efficient Oxygen Evolution Electrocatalyst in Broad pH Range. *Nano Letters*, v. 16, n. 7, p. 4424–4430, 13 jul. 2016.

PRATS, Hector; CHAN, Karen. The determination of the HOR/HER reaction mechanism from experimental kinetic data. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 23, n. 48, p. 27150–27158, 2021.

PROVOST, Bianca. Density Functional Theory Study of Aromatic Adsorption on Iron Surfaces. Cambridge: University of Cambridge, 2019.

REN, Bowen *et al.* Activating Titanium Dioxide as a New Efficient Electrocatalyst: From Theory to Experiment. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 12, n. 10, p. 11607–11615, 11 mar. 2020.

REYES-CORONADO, D. *et al.* Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, v. 19, n. 14, p. 145605, 2008.

RITCHIE, Hannah; ROSADO, Pablo. Global primary energy consumption by source. *Our World in Data*, 2024.

RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, F. *et al.* Water Splitting on TiO₂-Based Electrochemical Cells: A Small Cluster Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 1, p. 437–449, 14 jan. 2016.

ROSERO-CHASOY, Gilver *et al.* Chapter 27 - Green hydrogen production: a critical review. *In: SHAH, Maulin P. (Org.). Green Approach to Alternative Fuel for a Sustainable Future. [S.l.]: Elsevier, 2023. p. 381–390.*

ROSTAMI, Mohsen *et al.* A review study on methanol steam reforming catalysts: Evaluation of the catalytic performance, characterizations, and operational parameters. *AIP Advances* American Institute of Physics Inc., , 1 mar. 2023.

SAETRE, T. O. *Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions.* [S.l.]: Springer Netherlands, 1998.

SAFARI, Farid; DINCER, Ibrahim. A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production. *Energy Conversion and Management* Elsevier Ltd, , 1 fev. 2020.

SÁNCHEZ-BASTARDO, Nuria; SCHLÖGL, Robert; RULAND, Holger. Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 60, n. 32, p. 11855–11881, 18 ago. 2021.

SANTANGELO, S. *et al.* On the hydrogen sensing mechanism of Pt/TiO₂/CNTs based devices. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 178, p. 473–484, 2013.

SARDAR, Kripasindhu *et al.* Water-splitting electrocatalysis in acid conditions using ruthenate-iridate pyrochlores. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 53, n. 41, p. 10960–10964, 6 out. 2014.

SASSNICK, Holger-Dietrich; COCCHI, Caterina. Electronic structure of cesium-based photocathode materials from density functional theory: performance of PBE, SCAN, and HSE06 functionals. *Electronic Structure*, v. 3, n. 2, p. 027001, 2021.

SELVAKUMAR, Karuppaiah *et al.* Construction of single tungsten/copper atom oxide supported on the surface of TiO₂ for the higher activity of electrocatalytic water splitting and photodegradation of organic pollutant. *Chemosphere*, v. 314, p. 137694, 2023.

SETTAR, Abdelhakim *et al.* Numerical Study on the Wall-Coated Steam Methane Reformer Improvement: Effects of the Catalyst Layer Configuration. *Research Gate*, p. 1–14, 2015.

SHABANA, Neermunda *et al.* Anatase-Rutile TiO₂@V4C₃Tx MXene for Omnidirectional Electrocatalytic Water Splitting. *Advanced Materials Interfaces*, v. 12, n. 5, p. 2400597, 1 mar. 2025.

SHE, Liaona *et al.* On the Durability of Iridium-Based Electrocatalysts toward the Oxygen Evolution Reaction under Acid Environment. *Advanced Functional Materials*, v. 32, n. 5, p. 2108465, 1 jan. 2022.

SHIH, Arthur J. *et al.* Water electrolysis. *Nature Reviews Methods Primers*, v. 2, n. 1, p. 84, 2022.

SHINAGAWA, Tatsuya; GARCIA-ESPARZA, Angel T.; TAKANABE, Kazuhiro. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Scientific Reports*, v. 5, 8 set. 2015.

SHIVA KUMAR, S.; LIM, Hankwon. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy Reports* Elsevier Ltd, , 1 nov. 2022.

SHTYKA, O. *et al.* Monometallic Ru, Au, and Pt Catalysts Deposited on Carbon Nanotubes for Oxidative Steam Reforming of Methanol. *Fibre Chemistry*, v. 50, n. 4, p. 301–305, 15 nov. 2018.

SINGH, Piyush Pratap *et al.* From Waste to Clean Energy: An Integrated Pyrolysis and Catalytic Steam Reforming Process for Green Hydrogen Production from Agricultural Crop Residues. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5 fev. 2023.

SITUMORANG, Yohanes Andre *et al.* A novel system of biomass-based hydrogen production by combining steam bio-oil reforming and chemical looping process. *Applied Energy*, v. 268, 15 jun. 2020.

SKÚLASON, Egill *et al.* 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, n. 25, p. 3241–3250, 2007.

SOKOLOV, Maksim *et al.* Computational study of oxygen evolution reaction on flat and stepped surfaces of strontium titanate. *Catalysis Today*, v. 432, p. 114609, 2024.

SOKOLOV, Maksim; EXNER, Kai S. Is the *O vs. *OH scaling relation intercept more relevant than the *OOH vs. *OH intercept to capture trends in the oxygen evolution reaction? *Chem Catalysis*, v. 4, n. 7, p. 1–15, 18 jul. 2024.

SUEN, Nian Tzu *et al.* Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews Royal Society of Chemistry*, , 21 jan. 2017.

SUN, Hainan; JUNG, WooChul. Recent advances in doped ruthenium oxides as high-efficiency electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 9, n. 28, p. 15506–15521, 2021.

SUN, Qiang *et al.* Understanding hydrogen electrocatalysis by probing the hydrogen-bond network of water at the electrified Pt–solution interface. *Nature Energy*, v. 8, n. 8, p. 859–869, 2023.

SUN, Shaodong *et al.* Amorphous TiO₂ nanostructures: synthesis, fundamental properties and photocatalytic applications. *Catalysis Science & Technology*, v. 9, n. 16, p. 4198–4215, 2019.

SUNDARARAMAN, R.; GODDARD, W. A.; ARIAS, T. A. Grand canonical electronic density-functional theory: Algorithms and applications to electrochemistry. *The Journal of Chemical Physics*, v. 146, p. 114104, 2017.

TAIB, Norhidayah Mat; MANSOR, Mohd Radzi Abu; WAN MAHMOOD, Wan Mohd Faizal. Combustion characteristics of hydrogen in a noble gas compression ignition engine. *Energy Reports*, v. 7, p. 200–218, 1 nov. 2021.

TALIBI, Midhat; HELLIER, Paul; LADOMMATOS, Nicos. The effect of varying EGR and intake air boost on hydrogen-diesel co-combustion in CI engines. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 9, p. 6369–6383, 2 mar. 2017.

TERLOUW, Tom *et al.* Large-scale hydrogen production via water electrolysis: a techno-economic and environmental assessment. *Energy & Environmental Science*, v. 15, n. 9, p. 3583–3602, 2022.

THE INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY (IRENA). Hydrogen: a Renewable Energy Perspective. *[S.l.: S.n.]*.

TONG, Sirui *et al.* Decarbonizing Natural Gas: A Review of Catalytic Decomposition and Carbon Formation Mechanisms. *Energies* MDPI, , 1 abr. 2022.

VADAKKEKARA, Raji; ILLATHVALAPPIL, Rajith; KURUNGOT, Sreekumar. Layered TiO₂ Nanosheet-Supported NiCo₂O₄ Nanoparticles as Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting. *ChemElectroChem*, v. 5, n. 24, p. 4000–4007, 10 dez. 2018.

VALDÉS, Á. *et al.* Oxidation and photo-oxidation of water on TiO₂ surface. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 26, p. 9872–9879, 3 jul. 2008.

VALIZADEH, Soheil *et al.* Valorization of biomass through gasification for green hydrogen generation: A comprehensive review. *Bioresource Technology*, v. 365, 1 dez. 2022.

VAN HOOK, James P. Methane-Steam Reforming. *Catalysis Reviews*, v. 21, n. 1, p. 1–51, 1 jan. 1980.

VANDERBILT, David. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *PHYSICAL REVIEW B*. *[S.l.: S.n.]*.

VARANDAS, Bruno; OLIVEIRA, Miguel; BORGES, Amadeu. Analytical and Numerical Thermodynamic Equilibrium Simulations of Steam Methane Reforming: A Comparison Study. *Reactions*, v. 5, n. 1, p. 246–259, 8 mar. 2024.

VARGAS, Mónica Andrea; RODRÍGUEZ-PÁEZ, Jorge E. Amorphous TiO₂ nanoparticles: Synthesis and antibacterial capacity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 459, p. 192–205, 2017.

VASKA, Lauri. Dioxygen-metal complexes: toward a unified view. *Accounts of Chemical Research*, v. 9, n. 5, p. 175–183, 1 maio 1976.

VORONTSOV, Alexander V; SMIRNIOTIS, Panagiotis G. Advancements in hydrogen energy research with the assistance of computational chemistry. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 48, n. 40, p. 14978–14999, 2023.

WANG, Dong *et al.* Identifying the key obstacle in photocatalytic oxygen evolution on rutile TiO₂. *Nature Catalysis*, v. 1, n. 4, p. 291–299, 1 abr. 2018.

WANG, Lijun *et al.* Review on blended hydrogen-fuel internal combustion engines: A case study for China. *Energy Reports* Elsevier Ltd, , 1 nov. 2022a.

WANG, Shan; LU, Aolin; ZHONG, Chuan Jian. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano ConvergenceKorea Nano Technology Research Society*, , 1 dez. 2021a.

WANG, Shan; LU, Aolin; ZHONG, Chuan Jian. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano ConvergenceKorea Nano Technology Research Society*, , 1 dez. 2021b.

WANG, Tongzhou; CAO, Xuejie; JIAO, Lifang. PEM water electrolysis for hydrogen production: fundamentals, advances, and prospects. *Carbon Neutrality* Springer, , 1 dez. 2022.

WANG, Yacheng *et al.* Progress in microbial biomass conversion into green energy. *Chemosphere*, v. 281, 1 out. 2021.

WANG, Yingying *et al.* Oxygen vacancy-based metal oxides photoanodes in photoelectrochemical water splitting. *Materials Today Sustainability*, v. 18, p. 100118, 2022b.

WANG, Zhaolei *et al.* Single atomic Ru in TiO₂ boost efficient electrocatalytic water oxidation to hydrogen peroxide. *Science Bulletin*, v. 68, n. 6, p. 613–621, 2023.

WEGER, Lindsey; ABÁNADES, Alberto; BUTLER, Tim. Methane cracking as a bridge technology to the hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 1, p. 720–731, 5 jan. 2017.

WEI, Zhigang *et al.* How anatase TiO₂ with {101} {001} and {100} surfaces affect the photooxidation process of roxithromycin. *Water Science and Technology*, v. 82, n. 12, p. 2877–2888, 9 nov. 2020.

WU, Lu *et al.* Tuning the water-splitting mechanism on titanium dioxide surfaces through hydroxylation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 25, n. 13, p. 9264–9272, 2023a.

WU, Xiao *et al.* Bi-directional strains increase the performance of iridium oxide nanoparticles towards the acidic oxygen evolution reaction in proton exchange membrane electrolyzers. *Inorganic Chemistry Frontiers*, v. 10, n. 23, p. 6892–6900, 2023b.

WU, Zexing *et al.* Microwave Synthesis of Pt Clusters on Black TiO₂ with Abundant Oxygen Vacancies for Efficient Acidic Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 62, n. 14, p. 1–8, 27 mar. 2023c.

XIE, Lisi *et al.* Superior alkaline hydrogen evolution electrocatalysis enabled by an ultrafine PtNi nanoparticle-decorated Ni nanoarray with ultralow Pt loading. *Inorganic Chemistry Frontiers*, v. 5, n. 6, p. 1365–1369, 1 jun. 2018.

XIE, Yufang *et al.* Boosting Water Dissociation Kinetics on Pt–Ni Nanowires by N-Induced Orbital Tuning. *Advanced Materials*, v. 31, n. 16, 19 abr. 2019.

XU, Jinlei *et al.* Rice-like brookite titania as an efficient scattering layer for nanosized anatase titania film-based dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, v. 260, p. 233–242, 15 ago. 2014.

YANG, Chenlu *et al.* Surface hydroxylation engineering to boost oxygen evolution reaction on IrO₂/TiO₂ for PEM water electrolyzer. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, v. 358, p. 124462, 2024.

YANG, Wooseok *et al.* Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting. *Chemical Society Reviews* Royal Society of Chemistry, , 7 out. 2019.

YILMAZ, Pelin *et al.* Photoelectrocatalysis of Rhodamine B and Solar Hydrogen Production by TiO₂ and Pd/TiO₂ Catalyst Systems. *Electrochimica Acta*, v. 231, p. 641–649, 20 mar. 2017.

YOU, Bo; SUN, Yujie. Innovative Strategies for Electrocatalytic Water Splitting. *Accounts of Chemical Research*, v. 51, n. 7, p. 1571–1580, 17 jul. 2018.

YU, Jie *et al.* Robust non-Pt noble metal-based nanomaterials for electrocatalytic hydrogen generation. *Applied Physics Reviews*, v. 7, n. 4, p. 041304, 16 out. 2020.

ZHANG, Han *et al.* Transition-Metal Carbides as Hydrogen Evolution Reduction Electrocatalysts: Synthetic Methods and Optimization Strategies. *Chemistry - A European Journal* John Wiley and Sons Inc, , 17 mar. 2021.

ZHANG, Qian *et al.* Superaerophobic Ultrathin Ni–Mo Alloy Nanosheet Array from In Situ Topotactic Reduction for Hydrogen Evolution Reaction. *Small*, v. 13, n. 41, 6 nov. 2017.

ZHANG, Yuyuan *et al.* Enhancing hydrogen evolution by photoelectrocatalysis of water splitting over a CdS flowers-loaded TiO₂ nanotube array film on the Ti foil substrate. *Ceramics International*, v. 46, n. 11, p. 17606–17613, 1 ago. 2020.

ZHANG, Zhujun; LU, Zhang Hui; CHEN, Xiangshu. Ultrafine Ni–Pt alloy nanoparticles grown on graphene as highly efficient catalyst for complete hydrogen generation from hydrazine borane. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 3, n. 6, p. 1255–1261, 1 jun. 2015.

ZHAO, Shanshan *et al.* g-C₃N₄/TiO₂ hybrid photocatalyst with wide absorption wavelength range and effective photogenerated charge separation. *Separation and Purification Technology*, v. 99, p. 50–54, 2012.

ZHAO, Zipeng *et al.* Surface-Engineered PtNi-O Nanostructure with Record-High Performance for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 140, n. 29, p. 9046–9050, 25 jul. 2018.

ZHOU, Shizheng *et al.* Boosting Hydrogen Evolution Reaction by Phase Engineering and Phosphorus Doping on Ru/P-TiO₂. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 61, n. 47, p. 1–9, 21 nov. 2022.

ZHOU, Weijia *et al.* MoO₂ nanobelts@nitrogen self-doped MoS₂ nanosheets as effective electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 29, p. 11358–11364, 2014.

ZHU, Jing *et al.* Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. *Chemical Reviews* American Chemical Society, , 22 jan. 2020.

ZHUANG, Changwan *et al.* Photoelectrochemical Performance of TiO₂ Nanotube Arrays Modified with Ni₂P Co-catalyst. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319920342385>>.