

# **Investigação da estrutura eletrônica de catalisadores para hidrogênio verde por espectroscopia de raios X no Sirius**

**Pesquisador responsável:** Tulio Costa Rizuti da Rocha (LNLS/CNPEM)

## **1) Introdução**

A crescente demanda por fontes de energia sustentáveis tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias voltadas à produção de hidrogênio verde por eletrólise da água. Nesse contexto, a reação de evolução de oxigênio (Oxygen Evolution Reaction – OER) representa uma das principais limitações para a eficiência global do processo, devido à sua cinética lenta e à complexidade envolvendo múltiplas etapas de transferência de carga e formação de intermediários [1,2]. Como consequência, há grande interesse no desenvolvimento de catalisadores eficientes, estáveis e compostos por elementos abundantes, capazes de aumentar a eficiência da reação.

Entre os materiais promissores para aplicações em OER, os análogos de Azul da Prússia (Prussian Blue Analogues – PBAs) têm se destacado devido à sua elevada versatilidade estrutural, estabilidade química e possibilidade de ajuste fino de composição e densidade de defeitos estruturais [3]. Em particular, vacâncias de metais de transição e grupos cianeto podem modificar significativamente a coordenação local e a distribuição eletrônica dos íons metálicos, influenciando propriedades como transferência de carga, condutividade e atividade catalítica [4]. Estudos recentes demonstram que alterações na rota de síntese desses materiais podem levar a aumentos expressivos na atividade catalítica, embora os mecanismos microscópicos responsáveis por esse comportamento ainda não sejam completamente compreendidos [4,7].

De forma geral, a composição química e a estrutura cristalina determinam a estrutura eletrônica dos materiais, que por sua vez governa propriedades macroscópicas como a atividade catalítica. Em compostos de metais de transição, parâmetros como ocupação dos orbitais 3d, hibridização metal–ligante e transferência de carga desempenham papel central nos mecanismos associados à OER [2]. Nesse cenário, técnicas de luz síncrotron como a espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e o espalhamento inelástico ressonante de raios X (RIXS) permitem investigar a estrutura eletrônica de forma elemento-específica e sensível ao ambiente químico local [5,6]. Em conjunto com simulações computacionais, essas técnicas possibilitam correlacionar assinaturas espectroscópicas com propriedades eletrônicas e desempenho catalítico, contribuindo para o entendimento dos mecanismos fundamentais que governam a eficiência catalítica em PBAs.

## 2) Estado da arte

Estudos recentes têm demonstrado o potencial de PBAs como catalisadores eficientes para a reação de evolução de oxigênio, especialmente devido à possibilidade de engenharia de defeitos e controle de estados de oxidação em metais de transição [4,7]. Em particular, vacâncias de Fe e grupos CN têm sido associadas a melhorias significativas na atividade catalítica, atribuídas a modificações na estrutura eletrônica e nos mecanismos de transferência de carga [4]. Trabalhos recentes utilizando espectroscopias de raios X têm mostrado que técnicas como XPS e XAS permitem investigar de forma detalhada a especiação  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  nesses materiais [5,7]. Entretanto, ainda permanece em aberto a compreensão de como modificações eletrônicas como hibridização metal-ligante e efeitos de covalência influenciam a eficiência catalítica na OER [6].

## 3) Objetivos Gerais

Investigar a correlação entre defeitos estruturais, estrutura eletrônica e atividade catalítica em PBA utilizados em OER, por meio da análise de espectros de XAS e RIXS e de simulações computacionais.

## 4) Objetivos específicos

- Analisar dados experimentais de XAS e RIXS obtidos para filmes de análogos de Azul da Prússia sintetizados por diferentes rotas de preparação;
- Identificar assinaturas espectroscópicas associadas à composição química, especiação  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  e modificações do ambiente eletrônico local;
- Estudar os fundamentos da Teoria de multipletos com campo ligante (LFMT) aplicada à descrição da estrutura eletrônica de compostos de metais de transição;
- Realizar simulações computacionais de espectros LMFT para atribuição dos picos nos espectros experimentais de XAS e RIXS;
- Correlacionar parâmetros espectroscópicos e eletrônicos com o desempenho catalítico dos materiais na reação de evolução de oxigênio.

## 5) Metodologia;

O projeto será desenvolvido a partir da análise de dados espectroscópicos previamente obtidos para filmes de análogos de Azul da Prússia sintetizados por diferentes rotas de preparação, apresentando distintas atividades catalíticas para a reação de evolução de oxigênio.

A etapa de análise experimental envolverá o processamento e interpretação de espectros de absorção de raios X (XAS) e espalhamento inelástico ressonante de raios X (RIXS). Os espectros serão utilizados para investigar composição química, especiação  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , modificações do ambiente eletrônico local e excitações eletrônicas associadas aos íons de ferro nos materiais estudados.

Para auxiliar a interpretação dos resultados experimentais, serão realizadas simulações espectroscópicas utilizando a Ligand Field Multiplet Theory (LFMT), um método computacional que combina a teoria de campo ligante com efeitos de multipletos associados às interações elétron-elétron, permitindo calcular propriedades do estado fundamental e espectros de absorção e emissão de raios X em compostos de metais de

transição. Os cálculos serão utilizados para investigar o efeito de parâmetros como campo cristalino, estados de oxidação, transferência de carga e hibridização metal–ligante sobre as assinaturas espectroscópicas observadas experimentalmente.

Por fim, os resultados espectroscópicos e os parâmetros obtidos nas simulações serão correlacionados com a atividade catalítica dos filmes, buscando compreender como vacâncias estruturais e modificações na estrutura eletrônica influenciam os mecanismos associados à OER. O projeto também contribuirá para a formação do estudante em técnicas avançadas de espectroscopia com luz síncrotron e métodos computacionais aplicados ao estudo de materiais funcionais.

## 6) Cronograma de atividades

Período	Atividade
1º trimestre	Revisão bibliográfica, treinamento em processamento dados de espectroscopia de raios-X e introdução aos fundamentos de LFMT
2º trimestre	Análise de espectros de XAS dos filmes catalíticos. Identificação de assinaturas associadas à composição química e especiação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Simulação computacional espectros XAS com MLFT
3º trimestre	Análise de espectros RIXS para identificação das excitações de campo cristalino e transferência de carga. Simulações de espectros RIXS com MLFT
4º trimestre	Refinamento das simulações MLFT. Correlação entre estrutura eletrônica e atividade catalítica dos materiais. Organização dos resultados, redação do relatório final e preparação de apresentação científica

## Referências

- [1] I. Roger, M. A. Shipman, M. D. Symes, “Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting”, *Nature Reviews Chemistry* **1**, 0003 (2017).
- [2] H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, “The mechanism of water oxidation: from electrolysis via homogeneous to biological catalysis”, *ChemCatChem* **2**, 724–761 (2010).
- [3] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, “The crystal structure of Prussian Blue:  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ”, *Inorganic Chemistry* **16**, 2704–2710 (1977).
- [4] Z.-Y. Yu et al., “Unconventional CN vacancies suppress iron-leaching in Prussian blue analogue pre-catalyst for boosted oxygen evolution catalysis”, *Nature Communications* **10**, 2799 (2019).
- [5] F. de Groot, A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids*, CRC Press (2008).
- [6] L. J. P. Ament et al., “Resonant inelastic x-ray scattering studies of elementary excitations”, *Reviews of Modern Physics* **83**, 705–767 (2011).
- [7] R. L. Germscheidt, D. S. Francischini, M. B. Silva, M. A. Z. Arruda, A. L. B. Formiga, T. C. R. da Rocha, J. A. Bonacin, “Water Oxidation Performance Enhanced by Electrochemically Designed Vacancies on a Prussian Blue Catalyst”, *ACS Applied Energy Materials* **5**(8) (2022).